

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
(Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ)**



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Εποχική μελέτη της κατανομής των συγκεντρώσεων βαρέων
μετάλλων στην ηπειρωτική υφαλοκρηπίδα του κόλπου του
Ηρακλείου, Κρήτη, Ανατολική Μεσόγειος**

ΕΛΕΥΘΕΡΙΑ ΧΡΥΣΟΥ

Υπεύθυνος Καθηγητής: ΠΕΡΓΑΝΤΗΣ ΣΠΥΡΙΔΩΝ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2022

**UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY**

**POSTGRADUATE PROGRAM
ENVIRONMENTAL SCIENCES AND ENGINEERING**

**ENVIRONMENTAL CHEMICAL PROCESSES LABORATORY
(ECPL)**



Master Thesis

**Seasonal Study of Heavy Metal Concentrations in the Continental
Shelf Sediments of Heraklion Bay, Crete Island, Eastern
Mediterranean**

ELEFThERIA CHRYSOU

Master Thesis Supervisor: SPIROS A. PERGANTIS

HERAKLION 2022

*Αν θέλεις να λήγεις άνθρωπος
δεν θα πάψεις ούτε στιγμή ν' αγωνίζεσαι για την ειρήνη και για το δίκιο...*

Εξεταστική Επιτροπή

Περγαντής Σπυρίδων

Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης (Επιβλέπων)

Κανακίδου Μαρία

Καθηγήτρια, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Δρ Ντούνας Κωνσταντίνος

Διευθυντής Ερευνών, Ινστιτούτο Θαλάσσιας Βιολογίας Βιοτεχνολογίας & Υδατοκαλλιεργειών (ΙΘΑΒΒΥΚ), Ελληνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών (ΕΛΚΕΘΕ).

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Φτάνοντας στο τέλος μιας μεγάλης πορείας για την ολοκλήρωση αυτού του Μεταπτυχιακού Προγράμματος και της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής, αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε όλους όσους μου προσέφεραν βοήθεια με κάθε τρόπο.

Καταρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας, για τη δυνατότητα που μου έδωσε να συμμετάσχω σε ένα υψηλού επιστημονικού επιπέδου Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα, δίνοντας μου την ευκαιρία να διευρύνω τις γνώσεις μου και να αναπτύξω νέες εμπειρίες. Επίσης για την υλικοτεχνική υποδομή που μου προσέφερε προκειμένου να καταστεί δυνατή η αποπεράτωση της συγκεκριμένης εργασίας.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Σπύρο Περγαντή για την ευκαιρία που μου έδωσε να συμμετάσχω σε αυτό το Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα, αλλά και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε για την ανάθεση αυτής της εργασίας και φυσικά για τις πολύτιμες συμβουλές και την επίβλεψη του. Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω θερμά την καθηγήτρια κα Μαρία Κανακίδου η οποία με δέχτηκε με θερμότητα από την αρχή του Προγράμματος και μου έκανε την τιμή να συμμετάσχει στην τριμελή επιτροπή μου, δίνοντας μου χρήσιμες συμβουλές.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ επίσης οφείλω στους Ερευνητές του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. Δρ. Κωνσταντίνο Ντούνα και Δρ. Παναγιώτα Κουλούρη για την ενθάρρυνση τους να ξεκινήσω το Πρόγραμμα αυτό, αλλά και για την πολύτιμη βοήθεια τους κατά τη φάση συγγραφής αυτής της εργασίας, η οποία ήταν καταλυτική για την ολοκλήρωση και την τελική μορφή της. Επίσης τους ευχαριστώ για την παραχώρηση του πλούσιου υλικού δειγμάτων ιζήματος. Επιπλέον ευχαριστώ ιδιαίτερα την ερευνήτρια Δρ. Ιωάννα Καλαντζή, για την τόσο σημαντική βοήθεια τόσο κατά τη φάση προσδιορισμού των συγκεντρώσεων στο ICP-MS, όσο και κατά τη φάση επεξεργασίας των αποτελεσμάτων μου.

Στο σημείο αυτό δε θα μπορούσα να μην ευχαριστήσω για την τόσο πολύτιμη για μένα βοήθεια όλους εκείνους τους συναδέλφους μου, χωρίς την οποία δε θα έφτανα ως εδώ. Ευχαριστώ τους Γιώργο Κανακαράκη, Εύη Γιαννακάκη, Πόπη Ταβερναράκη, Άννα-Μαρία Νερολαδάκη, Κυριακή Παπουτσιδάκη, που ήταν εκεί για μένα όποτε χρειάστηκε και μου έδωσαν απλόχερα, όλες τις «χημικές συμβουλές» και όχι μόνο.

Επίσης θέλω να ευχαριστήσω τους συναδέλφους μου από το εργαστήριο περιβαλλοντικών χημικών διεργασιών, Μάνο Μαυράκη και Τζορτζίνα Πανάγου για τις πολύτιμες συμβουλές τους και τον χρόνο που μου αφιέρωσαν.

Τέλος αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω τους δικούς μου ανθρώπους που βρέθηκαν δίπλα μου με κάθε τρόπο, με περίσσια υπομονή, κατανόηση και αγάπη, δίνοντας μου δύναμη και κουράγιο και χρόνο για να ολοκληρώσω αυτό το Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα. Τους ευχαριστώ που υπάρχουν στη ζωή μου.

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Ελευθερία Χρυσού

Ημερομηνία γέννησης: 11 Ιανουαρίου 1984

Email: chrel@hotmail.com

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

2019-2022

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης στις Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Θέμα Διπλωματικής Εργασίας : Εποχική μελέτη της κατανομής των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στην ηπειρωτική υφαλοκρηπίδα του κόλπου του Ηρακλείου, Κρήτη, Ανατολική Μεσόγειος

2002-2007

Τμήμα Φυσικών Πόρων και Περιβάλλοντος, ΑΤΕΙ Κρήτης

Θέμα Πτυχιακής Εργασίας : «Επιβάρυνση με βαρέα μέταλλα εδαφών της υδρολογικής λεκάνης Κερίτη Ν. Χανίων»

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

2008 έως Σήμερα

Μηχανικός Περιβάλλοντος Τ.Ε.

Στέλεχος Κατασκευαστικών Εταιρειών με δραστηριότητα στα δημόσια και ιδιωτικά έργα

2006

Πρακτική Άσκηση-Τμήμα Βιοποικιλότητας & Διαχείρισης Παράκτιων Οικοσυστημάτων, ΕΛΚΕΘΕ

Εργασίες πεδίου: χρήση οργάνων συνεχούς καταμέτρησης περιβαλλοντικών παραμέτρων, χρήση δειγματοληπτών στήλης νερού και ιζήματος. Γνώση τεχνικών και μεθόδων για την αναγνώριση και τον συστηματικό προσδιορισμό θαλάσσιων οργανισμών του ιζήματος. Συμμετοχή σε δειγματοληπτικές εργασίες πεδίου στον κόλπο Ηρακλείου και Ελούντας με ωκεανογραφικό σκάφος. Μετρήσεις-αναλύσεις υδρογραφικών, φυσικοχημικών και βιολογικών παραμέτρων του οικοσυστήματος. Μικροβιολογική ανάλυση υδάτων.

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΙΣ

- Αγγλικά: 1999 First Certificate in English, University of Michigan

- Γερμανικά: Βασικές γνώσεις

ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΙΚΑΝΟΤΗΤΕΣ

- Άριστη γνώση Ηλεκτρονικών Υπολογιστών

- Γνώσεις σχεδιαστικών προγραμμάτων & προγραμμάτων διαχείρισης έργων

**ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ-
ΗΜΕΡΙΔΕΣ**

2008

Παρακολούθηση περιβαλλοντικής ημερίδας

Το περιβάλλον εκπέμπει SOS με ανάλυση γύρω από τις ανθρωπογενείς παρεμβάσεις που προκαλούν βλαπτικές μεταβολές στο περιβάλλον και τις συνέπειες τους.

2007

**Μεσογειακό Αγρονομικό Ινστιτούτο Χανίων -Επιχειρησιακό Πρόγραμμα
«Εκπαίδευση & Αρχική Επαγγελματική Κατάρτιση (Ε.Π.Ε.Α.Ε.Κ.)**

Δημοσίευση εργασίας με τίτλο: «Οικολογία και Βιολογία της Μειοπανίδας»

CURRICULUM VITAE

Eleftheria Chrysou

D.O.B: 11.01.1984

Email: chrel@hotmail.com

EDUCATION

2019-2022

MSc in Science and Environmental Engineering , Department of Chemistry of University of Crete

Dissertation: Seasonal Study of Heavy Metal Concentrations in the Continental Shelf Sediments of Heraklion Bay, Crete Island, Eastern Mediterranean

2002-2007

BSc in Engineering and Natural Resources, in the Higher Technological Education Institute of Crete

Dissertation: «Soil pollution by heavy metals in Keritis water catchment basin, Chania Prefecture»

PROFESSIONAL EXPERIENCE

2008-Currently

Environmental Engineer

Environmental Engineer in Construction Companies, which undertake projects from the public and private sector

2006

Training course - Department of Biodiversity & Management of Coastal Ecosystems, IMBBC, HCMR

Field work onboard of R/V "PHILIA": use of CTD - SEABIRD device for the continuous record of environmental and hydrographic parameters (salinity, temperature, transparency etc.), deployment of sediment (Smith Mc Intyre crab) and water (NISKIN bottles) samplers. Research experience in methodologies for the identification and taxonomic classification of sediment marine macrofauna. Participation in research cruise in Heraklion Bay with the R/V PHILIA for the study of processed wastewater outfall area in Heraklion Bay. Measurements - analyses of physicochemical, hydrographic and biological benthic ecosystem parameters. Microbiological analysis of water samples.

FOREIGN LANGUAGES

- English: First Certificate in English, University of Michigan

- German: Basic Knowledge

OTHER SKILLS

-Excellent Knowledge of Computer Use

-Knowledge of Computer Design Programs and Project Management Programs

PUBLICATIONS-
CONFERENCES

2008

Attendance in the Environmental Conference held by the Municipality of Chersonnisos of Crete

"The Environment calls for SOS. The Consequences of the Human Interventions"

2007

Mediterranean Agronomic Institute of Chania-Participation in the Business Program "Education and First Professional Specialization"

Publication of the Project Report «Ecology and Biology of Soil Meifauna»

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα διατριβή παρουσιάζεται η εποχική κατανομή των βαρέων μετάλλων, καθώς και άλλων χημικών στοιχείων, στα θαλάσσια ιζήματα της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας του κόλπου του Ηρακλείου Κρήτης. Γίνεται παρουσίαση και σύγκριση των συγκεντρώσεων τόσο μεταξύ των εποχών Χειμώνας-Καλοκαίρι (Δεκέμβριος 2014-Ιούνιος 2015), όσο και η κατανομή των συγκεντρώσεων τους στα βάθη από 10 έως 200m, ακολουθώντας τη βαθυμετρία του κόλπου.

Επιλέχθηκε να γίνει η μελέτη αυτή στα ιζήματα του πυθμένα ακριβώς γιατί αποτελούν τον τελικό αποδέκτη των εισερχόμενων ρύπων στο θαλάσσιο περιβάλλον, με αποτέλεσμα ο πυθμένας του κόλπου του Ηρακλείου να αποτελεί έναν δείκτη του βαθμού ρύπανσης, ο οποίος αντικατοπτρίζει την κατάσταση ρύπανσης ενός υδάτινου συστήματος ως αποτέλεσμα της έντονης ανθρώπινης δραστηριότητας. Η συγκεκριμένη εργασία έρχεται να προσθέσει δεδομένα και να συγκρίνει συγκεντρώσεις των στοιχείων για τον κόλπο του Ηρακλείου, με στοιχεία από παλιότερες δημοσιεύσεις που υπάρχουν από τη δεκαετία του 90', δίνοντας έτσι μια εικόνα της εξέλιξης του κόλπου με την πάροδο του χρόνου.

Για την δειγματοληψία χρησιμοποιήθηκε το Ερευνητικό Σκάφος του ΕΛΚΕΘΕ "ΦΙΛΙΑ", όπου τα δείγματα συλλέχθηκαν με κατεύθυνση από Νότο προς Βορρά, από τα ρηχότερα στα βαθύτερα, ενώ σε κάθε σταθμό λαμβάνονταν 3 υποδείγματα επιφανειακού ιζήματος και επομένως ο συνολικός αριθμός των δειγμάτων που συλλέχθηκαν για την ανάλυση των βαρέων μετάλλων ανέρχεται στα 96 (16 βάθη X 3 υποδείγματα X 2 εποχές).

Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των στοιχείων έγινε με τη χρήση Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry; ICP-MS). Στη συνέχεια έγινε μια σύγκριση των συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων με τις Κατευθυντήριες οδηγίες εκτίμησης περιβαλλοντικής ποιότητας ιζημάτων που υπάρχουν παγκοσμίως, για τον χαρακτηρισμό και το διαχωρισμό τους ως ρυπασμένα ή μη. Η σύγκριση αυτή έγινε χωρίζοντας τις μετρήσεις των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε δύο ομάδες σταθμών δειγματοληψίας και συγκεκριμένα στις διακριτές ζώνες της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας σε βάθη από 10 έως 40 μέτρα (υποπαραλιακή οικολογική ζώνη – infralittoral zone) και σε βάθη από 50 έως 200 μέτρα (περιπαραλιακή ζώνη – circalittoral zone), προκειμένου να επιτευχθεί η οικολογική ερμηνεία της βαθυμετρικής και εποχικής κατανομής τους στον κόλπο του Ηρακλείου.

Λέξεις κλειδιά: Βαρέα μέταλλα, θαλάσσια ιζήματα, ηπειρωτική υφαλοκρηπίδα, κόλπος Ηρακλείου, Νήσος Κρήτη, Ανατολική Μεσόγειος, ατομική φασματομετρία μάζας.

ABSTRACT

In this study the seasonal distribution of heavy metal and other relevant chemical substances from surface sediments collected from Heraklion Bay continental shelf is presented. Results comprise heavy metals concentration measurements from a north-south direction transect of 16 sampling stations located from 10 to 200 meters following the bathymetry of the Bay. Additionally, a comparison of seasonal results between winter – summer sampling periods (December 2014 – June 2015) is also performed.

It is well known that surface sediments present the final sink for many anthropogenic pollutants that enter into the environment from various land based resources. Accordingly, the continental shelf of Heraklion Bay is expected to be impacted by chemical pollution derived mainly by Heraklion city with more than 200.000 inhabitants and the surrounding industrial, tourism as well as agricultural activities. The aims of this study were to study the levels, bathymetric distribution and ecological risks of heavy metals in surface sediments from Heraklion Bay and also to compare the current status of pollution in the area with older records based on literature since the beginning of the 90s decade hoping to provide useful information to help with the environmental management and assessment of this bay area.

For sampling the research vessel of HCMR “PHILIA” was used. Sediment samples were collected from 16 sampling stations located along a transect having a north – south direction following the bathymetric gradient of the bay. In each station three samples of surface sediments for the analysis of heavy metals were collected by using a benthic quantitative sampler (Smith Mc Intyre crab). In total 96 samples were collected and analysed for their heavy metal content (16 depths * 3 samples X * seasons).

Heavy metal sediment concentration measurements were performed by using Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry; ICP-MS. Results were compared with various worldwide applied sediment quality guidelines with the aim to characterize and discriminate seabed areas as polluted or non polluted. This comparison was performed in two groups of Heraklion Bay continental shelf stations, one at depths between 10 and 40 meters (infralittoral zone) and a second in comprising deeper stations between 50 and 200 meters (circalittoral zone) in order to proceed in a more accurate ecological interpretation of our results.

Keywords: heavy metals, marine sediments, continental shelf, Heraklion Gulf, Crete Island Eastern Mediterranean, atomic mass spectrometry.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Οριοθέτηση της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας με βάση οικολογικά, γεωλογικά και υδροδυναμικά κριτήρια	1
1.2. Υδροδυναμικά φαινόμενα στην παράκτια ζώνη.....	3
1.2.1. Κύματα	3
1.2.2. Ρεύματα	3
1.2.3. Μετακίνηση των επιφανειακών ιζημάτων	4
2. ΤΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ	6
2.1 Χαρακτηριστικά των βαρέων μετάλλων (τοξικότητα, περιβαλλοντικές επιπτώσεις, επιπτώσεις στη δημόσια υγεία).....	6
2.2 Είσοδος - κατανομή βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Τρόποι μεταφοράς στα θαλάσσια ιζήματα.....	11
2.3. Διεργασίες σύνδεσης με το ίζημα - συνθήκες που την ευνοούν. Επαναδιαλυτοποίηση - γεωχημεία των βαρέων μετάλλων	16
2.4 Μεταβολές στα ιζήματα μετά την απόθεση – διαγένεση	19
2.5 Επίδραση των βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο οικοσύστημα -Βιοσυσσώρευση.	21
2.6 Κατευθυντήριες οδηγίες εκτίμησης περιβαλλοντικής ποιότητας ιζημάτων.....	24
2.7 Βαρέα μέταλλα που έχουν επιλεγεί προς ανάλυση στα πλαίσια της συγκεκριμένης μελέτης	27
3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	36
3.1 Εισαγωγή – Παρουσίαση περιοχής έρευνας	36
3.1.1.Γενικά κοινωνικο-οικονομικά δεδομένα για την πόλη του Ηρακλείου (πληθυσμός, βιομηχανική & αστική δραστηριότητα, γεωργικές καλλιέργειες, θαλάσσια ενδιαίτηματα κλπ)..	36
3.1.2. Γεωλογία - Πετρολογία – Στρωματογραφία.....	38
3.1.3. Τεκτονική Γεωλογία.....	40
3.1.4. Χερσαίοι υδρολιθολογικοί Σχηματισμοί.....	40
3.1.5. Θαλάσσια Γεωμορφολογία.....	41
3.1.6. Ιζηματολογία	42
3.1.7. Κλιματικά δεδομένα.....	44
3.1.8. Ωκεανογραφικά δεδομένα περιοχής κόλπου Ηρακλείου	49
3.1.9. Κύριες πηγές ρύπανσης περιοχής μελέτης. Παρουσίαση του Σταθμού Βιολογικού Καθαρισμού Αστικών Λυμάτων Δήμου Ηρακλείου (ΔΕΥΑΗ) - Βασική ανάλυση λειτουργίας..	51
3.1.10 Παρουσίαση του σταθμού Βιολογικού Καθαρισμού του Ηρακλείου (ΔΕΥΑΗ) - Βασική περιγραφή λειτουργίας	53
3.2. Αναλύσεις βαρέων μετάλλων - Πειραματικό μέρος.....	58
3.2.1. Δειγματοληψία-Οργανολογία.....	58

3.2.2. Προετοιμασία δειγμάτων.....	61
3.2.3. Ατομική φασματομετρία μάζας: Αρχές λειτουργίας. Οργανολογία μεθόδου - Ανάλυση δειγμάτων στον ICP-MS	63
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	67
5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	85
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ	97
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	99

ΣΥΝΤΟΜΟΓΡΑΦΙΕΣ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

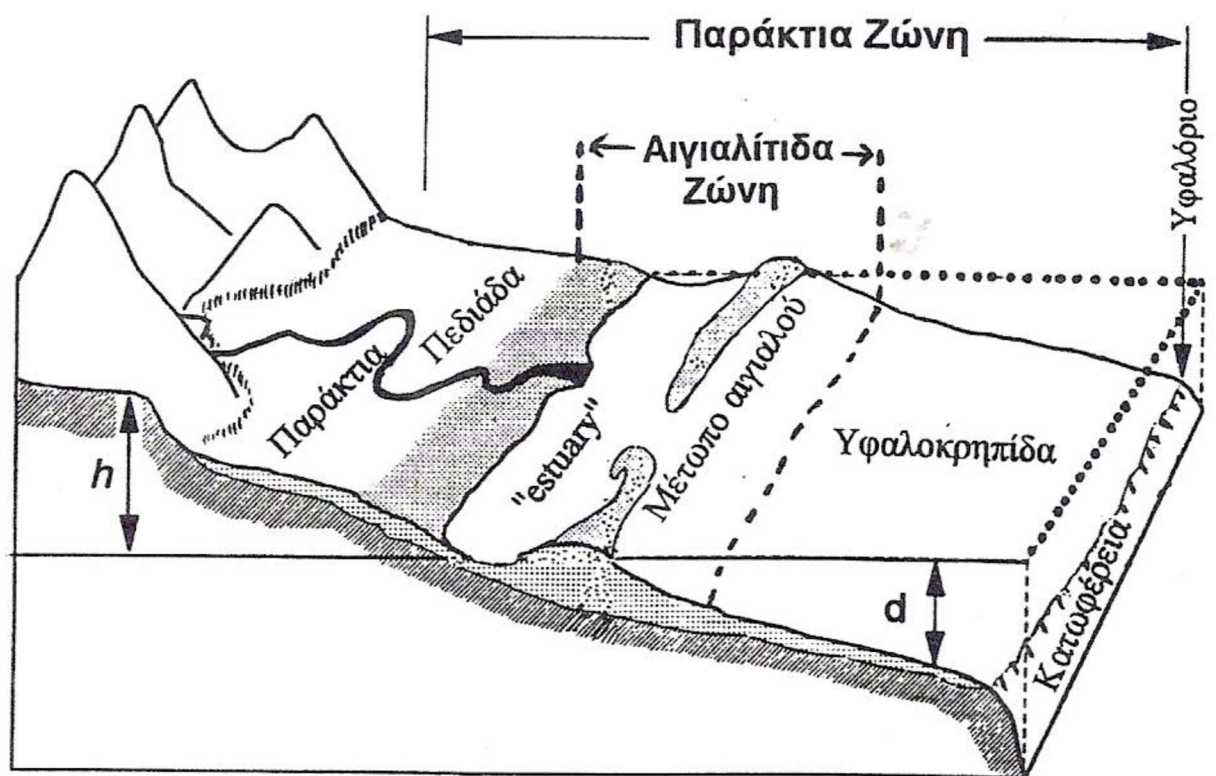
1.1 Οριοθέτηση της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας με βάση οικολογικά, γεωλογικά και υδροδυναμικά κριτήρια

Ο ευρύτερος παράκτιος χώρος περιλαμβάνει ένα χερσαίο τμήμα το οποίο επηρεάζεται από την παρουσία της παρακείμενης θάλασσας όσο και ένα αμιγώς θαλάσσιο τμήμα. Φυσιογραφικά, η παράκτια ζώνη (coastal zone) συνίσταται από διάφορες χερσαίες γεωμορφολογικές ενότητες με διαφορετική δυναμική ιζηματολογική εξέλιξη (π.χ. τα εκβολικά συστήματα των ποταμών, τα δέλτα, τα τενάγη, οι αλλουβιακές πεδιάδες, οι αμμοθίνες, τα νησιωτικά φράγματα, οι αμμώδεις υπερπαραλιακές ακτές, οι διαπαλιρροιακές ζώνες, κτλ.). Αντίστοιχα, το υποθαλάσσιο τμήμα της διακρίνεται από την υποπαραλιακή ζώνη (sublittoral zone), η οποία από ιζηματολογική και οικολογική σκοπιά διαχωρίζεται σε ένα δυναμικό παράκτιο εσωτερικό (inshore) τμήμα (infralittoral zone) και σε ένα εξωτερικό (offshore) περιπαραλιακό τμήμα με σχετικά ηπιότερο υδροδυναμικό και ιζηματολογικό καθεστώς (circalittoral zone). Το μεταξύ τους όριο εντοπίζεται σε εκείνο το βάθος του πυθμένα το οποίο δεν επηρεάζεται από την κυματική ενέργεια, καθώς ο κυματισμός δεν συμμετέχει άμεσα στην διαμόρφωση της ιζηματολογικής και βενθικής σύστασης του (Πούλος & Καρδitsά, 2017). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι στη Μεσόγειο θάλασσα και από οικολογική άποψη, το όριο αυτό συμπίπτει με το κατώτερο βαθυμετρικό όριο εξάπλωσης του θαλάσσιου φανερόγαμου *Posidonia oceanica*. Τέλος, οι δύο υποθαλάσσιες ζώνες μαζί οριοθετούν την ηπειρωτική υφαλοκρηπίδα (continental shelf), που σε γενικές γραμμές ορίζεται από την ακτογραμμή έως την ισοβαθή των 200 μέτρων.

Από ιζηματολογική άποψη εντός της παράκτιας ζώνης οριοθετείται η παράλια ή παραλιακή ζώνη (shore zone), που αποτελεί συνήθως μια ζώνη ομαλού ανάγλυφου το πλάτος της οποίας εξαρτάται από τις επικρατούσες τοπικά και χρονικά υδροδυναμικές συνθήκες, όπως ο κυματισμός, η παλίρροια, και τα ρεύματα και συνίσταται από ασύνδετα υλικά, κυρίως χαλαρά ιζήματα, όπως, άμμοι, κροκάλες και λατύπες. Η ζώνη αυτή οριοθετείται από τη ζώνη θραύσης των κυμάτων στην ακτογραμμή (break zone), έως το μέγιστο βάθος στο οποίο είναι δυνατή η μετακίνηση των ιζημάτων του πυθμένα από υδροδυναμικά αίτια. Τα όρια αυτά μεταβάλλονται δυναμικά και κατά περίπτωση από το μέγιστο βάθος κινητικότητας του ιζήματος (closure depth) μέχρι κάποιο χαρακτηριστικό φυσιογραφικό σημείο, όπως η έναρξη της ζώνης χερσαίας βλάστησης ή ένα πεδίο παράκτιων αμμοθινών. Βαθύτερα, η ζώνη της ανοιχτής θάλασσας (offshore zone) ακολουθεί την παράλια ζώνη αποτελώντας χωρικά το εξωτερικό τμήμα της

ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας. Στην εικόνα 1 δίνονται σχηματικά τα όρια των επί μέρους περιοχών της ευρύτερης παράκτιας ζώνης στην Μεσόγειο Θάλασσα.

Η παράκτια δυναμική ιζηματολογία ως επιστήμη περιλαμβάνει την μελέτη των μηχανισμών και τις διεργασίες παροχής, μεταφοράς, απόθεσης αλλά και διάβρωσης των ιζημάτων που πραγματοποιούνται μέσα στο ευρύτερο περιβάλλον της παράκτιας ζώνης (Inman & Nordstrom, 1971), (IGBP, 1993), (Cadee et al., 1994). Η παράκτια ζώνη αναγνωρίζεται σήμερα ως το πλέον πολύπλοκο και δυναμικά εξελισσόμενο τμήμα του γήινου οικοσυστήματος καθώς στη ζώνη αυτή συναντώνται και αλληλοεπιδρούν άμεσα και τα τρία κύρια φυσικά περιβάλλοντα: η στεριά, η θάλασσα και η ατμόσφαιρα. Η σύγχρονη μορφολογία της παράκτιας ζώνης, είναι το δυναμικό αποτέλεσμα της ταυτόχρονης εμπλοκής χερσαίων (κυρίως προσφορά μεταφορά ιζήματος), θαλάσσιων (κύματα, ρεύματα, παλίρροια) και ατμοσφαιρικών (κλίμα, κύκλος του νερού) διεργασιών (Carter, 1988).



Εικόνα 1 Σχηματική απεικόνιση των ορίων της μεσογειακής παράκτιας ζώνης σύμφωνα με τους Πούλος & Καρδισά, 2017.

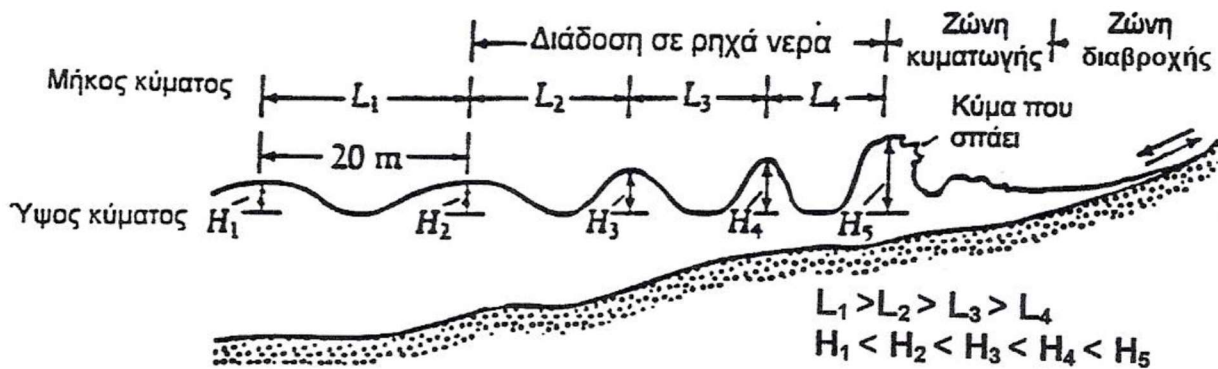
Πέραν της αιγιαλίτιδας ζώνης στα εξωτερικά όρια της υφαλοκρηπίδας, πραγματοποιείται η τελική μεταφορά και απόθεση ιζημάτων χερσαίας προέλευσης (σύγχρονη ιζηματογένεση) μέσω της ανάπτυξης επιφανειακών και ενδιάμεσων νεφελοειδών στρώσεων αιωρούμενων υλικών των οποίων η κατανομή και διασπορά εξαρτάται από την επίδραση

ρευμάτων ανοικτής θαλάσσης, εσωτερικών κυμάτων και τη διαστρωμάτωση των θαλάσσιων μαζών (παρουσία πυκνοκλινούς). Παράλληλα και όσο απομακρυνόμαστε από την αιγιαλίτιδα ζώνη αρχίζει να αυξάνει η προσφορά αυτόχθονου βιογενούς υλικού εξαιτίας της αυξημένης πρωτογενούς φυτοπλαγκτονικής παραγωγικότητας του νερτικού περιβάλλοντος (Πούλος & Καρδitsά, 2017).

1.2. Υδροδυναμικά φαινόμενα στην παράκτια ζώνη

1.2.1. Κύματα

Οι Μεσογειακές ακτές χαρακτηρίζονται από επιφανειακά θαλάσσια κύματα ανεμογενούς προέλευσης, τα οποία εξαρτώνται κυρίως από τη ταχύτητα του ανέμου καθώς και τη διάρκεια πνοής του, την αρχική κατάσταση της θαλάσσιας επιφάνειας αλλά και την απόσταση (fetch) εντός της οποίας αναπτύσσεται ο κυματισμός. Τα κύματα καθώς προσεγγίζουν την ακτογραμμή και κινούνται σε μικρότερα βάθη, υφίστανται μείωση της ταχύτητας και του μήκους τους, αύξηση του ύψους, ενώ η περίοδός τους παραμένει αμετάβλητη (Εικ. 2).



Εικόνα 2 Γραφική απεικόνιση της μεταβολής των χαρακτηριστικών των κυμάτων κατά την διάδοσή τους σε ενδιάμεσα και σε μικρού βάθους νερά σύμφωνα με τους Πούλος & Καρδitsά, 2017.

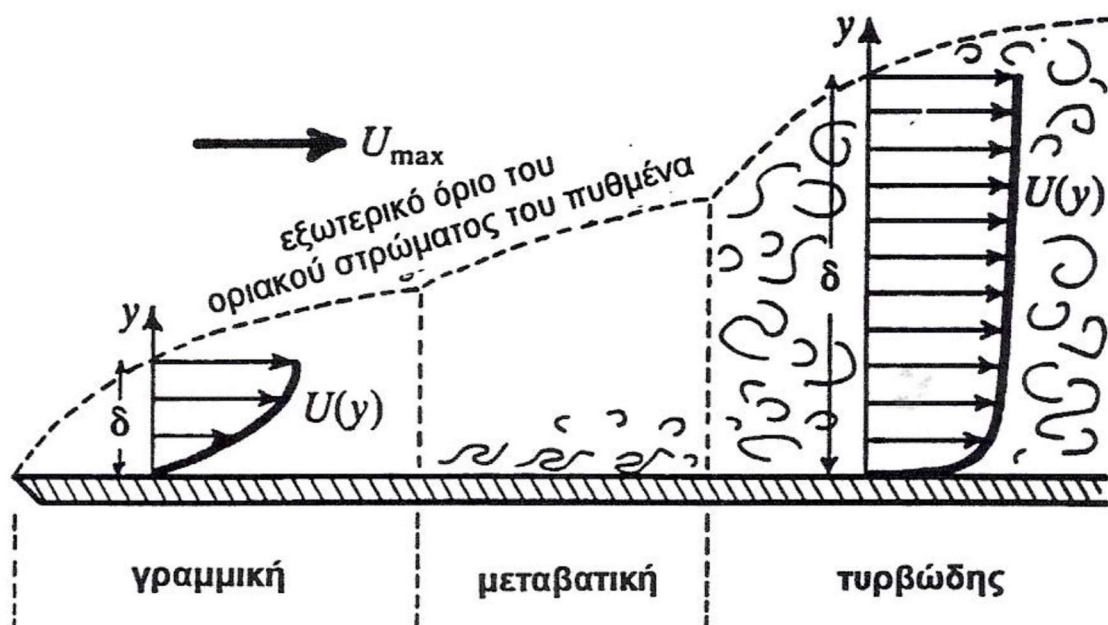
1.2.2. Ρεύματα

Με τη συνεχή προσέλευση και θραύση των κυμάτων στην παράκτια ζώνη, πραγματοποιείται συσσώρευση μάζας νερού που «παγιδεύεται» στην ζώνη κυματωγής (braker or surf zone). Η εκτόνωση της επιτυγχάνεται μέσω ρευμάτων τα οποία κινούνται είτε

παράλληλα της ακτογραμμής (επίμηκες παράκτιο ρεύμα - longshore currents) ή με κατεύθυνση προς την ανοικτή θάλασσα (ρεύματα διαφυγής, - rip-currents). Στις περιπτώσεις όπου τα κύματα έχουν κάθετη ως προς την ακτογραμμή κατεύθυνση, αναπτύσσεται μια κλειστού τύπου κυκλοφορία (cell circulation) που είναι αποτέλεσμα ενός συνδυασμού από επιμήκη παράκτια ρεύματα και ρεύματα διαφυγής. Στις περιπτώσεις όπου τα κύματα προσεγγίζουν την ακτογραμμή υπό γωνία, η κυκλοφορία διαμορφώνεται μέσω της δράσης των επιμήκων παράκτιων ρευμάτων που δρουν μπροστά από την ζώνη θραύσης και εντός της ζώνης κυματωγής. Η ταχύτητα των επιμήκων παράκτιων ρευμάτων κυμαίνεται από μερικές δεκάδες εκατοστά του μέτρου ανά δευτερόλεπτο μέχρι και ένα μέτρο ανά δευτερόλεπτο, ενώ τα ρεύματα διαφυγής τα οποία εμφανίζουν μικρό πλάτος, έχουν συνήθως ταχύτητες μεγαλύτερες των 50 εκατοστών ανά δευτερόλεπτο ξεπερνώντας συχνά ακόμη και τα 2 μέτρα ανά δευτερόλεπτο (Πούλος & Καρδισιά, 2017).

1.2.3. Μετακίνηση των επιφανειακών ιζημάτων

Τα φαινόμενα διάβρωσης και επαναπόθεσης των ιζημάτων στον πυθμένα αλλά και κατά μήκος της παραλίας κινητού υποστρώματος, συνεπάγονται την μετακίνηση των ιζημάτων στον ευρύτερο χώρο της παράκτιας ζώνης, όπου η κινούμενη μάζα του νερού εξαιτίας των κυμάτων και των ρευμάτων αναδεύει και μεταφέρει τους κόκκους των επιφανειακών στρωμάτων του ιζήματος. Η ένταση αυτής της μεταφοράς εξαρτάται από την ταχύτητα και το ιξώδες του νερού που κινείται πάνω από το πυθμένα. Διακρίνουμε δύο τύπους ροής: την γραμμική ροή στην οποία τα επί μέρους στρώματα του ρευστού κινούνται παράλληλα μεταξύ τους και την τυρβώδη ροή όπου τα σωματίδια του νερού κινούνται σε τυχαίους στροβίλους (Εικ. 3).



Εικόνα 3 Τα χαρακτηριστικά της ροής μέσα στο οριακό στρώμα του πυθμένα α) για γραμμική ροή -laminar flow, β) μεταβατική ροή και γ) τουρβώδη ροή -turbulent flow σύμφωνα με τους Πούλος & Καρδitsά, 2017.

Κάτω από την επίδραση της υδροδυναμικής ενέργειας των ρευμάτων και των κυμάτων δημιουργείται μια βαθμιαία αποσταθεροποίηση των ιζημάτων του πυθμένα και όταν αυτή ξεπεράσει ένα συγκεκριμένο «κατώφλι» (threshold) αρχίζει η μετακίνηση των κόκκων ιζήματος. Με βάση το μέγεθος των κόκκων, τα παράκτια ιζήματα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- τα λεπτόκοκκα ιζήματα, με διάμετρο σωματιδίων μικρότερη των 63 μm που υποδιαιρούνται σε ιλύ και άργιλο και
- τα χονδρόκοκκα ή αδρόκοκκα ιζήματα, με διάμετρο σωματιδίων μεγαλύτερη των 63 μm που υποδιαιρούνται σε άμμο και χαλίκια (Salomons & Förstner, 1984)

Τα ιζήματα, είτε είναι ανόργανης ή οργανικής προέλευσης, καθιζάνουν στην υδάτινη στήλη και σχηματίζουν στο πέρασμα του γεωλογικού χρόνου διαστρωματώσεις στον πυθμένα. Ανάλογα με το περιβάλλον απόθεσης, διακρίνονται σε νεριτικά και σε πελαγικά. Τα ιζήματα νεριτικής προέλευσης είναι κατά βάση χερσογενή, αποτίθενται κυρίως στην παράκτια ζώνη και μπορούν να δημιουργήσουν αποθέσεις μεγάλου πάχους. Αντίθετα, τα πελαγικά ιζήματα τα οποία είναι κυρίως λεπτόκοκκα, απαντώνται σε πολύ μεγαλύτερα βάθη και σε μεγάλες αποστάσεις από την ακτή (Riley & Chester, 1971).

2. ΤΑ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ

2.1 Χαρακτηριστικά των βαρέων μετάλλων (τοξικότητα, περιβαλλοντικές επιπτώσεις, επιπτώσεις στη δημόσια υγεία)

Σύμφωνα με τους (Forstner & Wittman, 1980) και (Mason, 1991) ως βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται, τα χημικά στοιχεία των οποίων η πυκνότητα είναι μεγαλύτερη από $5,0 \text{ g/cm}^3$ και έχουν ατομικό βάρος μεγαλύτερο από το ατομικό βάρος του Ca. Επίσης, ως βαρέα, χαρακτηρίζονται τα μέταλλα με ειδικό βάρος βαρύτερο από αυτό του σιδήρου όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο, το χρώμιο, ο χαλκός και ο υδράργυρος. Στον Περιοδικό Πίνακα των στοιχείων συγκροτούν μία ομάδα μεταξύ χαλκού και υδραργύρου, με ατομική μάζα μεταξύ $60,546 \text{ amu}$ (*atomic mass unit*) και $200,590 \text{ amu}$ και ειδικό βάρος βαρύτερο από $4,0 \text{ g/cm}^3$. Από την ομάδα αυτή εξαιρούνται τα αλκάλια, οι αλκαλικές γαίες, οι λανθανίδες και οι ακτινίδες. Με βάση την πυκνότητα τους, μπορούν να οριστούν ως πιο πυκνά από άλλα στοιχεία και συγκεκριμένα πέντε φορές πιο πυκνά από το νερό και είναι λιγότερο συνηθισμένα από τα ελαφρά μέταλλα στο φλοιό της γης. Ωστόσο, σύμφωνα με μελέτες σχετικές με την περιβαλλοντική τους διάσταση, ο όρος βαρέα μέταλλα υπονοεί συχνά τα στοιχεία που σχετίζονται με προβλήματα τοξικότητας του περιβάλλοντος και για τον λόγο αυτό στην συγκεκριμένη ομάδα συμπεριλαμβάνονται και στοιχεία που δεν ικανοποιούν αυστηρά τον χημικό ορισμό, όπως πχ. το ελαφρύτερο μέταλλο Al αλλά και κάποια μεταλλοειδή όπως τα As, Se ή Sb (Stephenson, 1987) (Campbell et al., 1988). Τα βαρέα μέταλλα, που αποτελούν φυσικά συστατικά του στερεού φλοιού της γης, μαζί με πολυάριθμες συνθετικές οργανικές ενώσεις, συνιστούν τις δύο κύριες ομάδες συντηρητικών ρύπων του περιβάλλοντος.

Τα βαρέα μέταλλα ενώ σε συγκεκριμένες συγκεντρώσεις θεωρούνται απαραίτητα για την ανάπτυξη των βιολογικών οργανισμών καθώς συμμετέχουν στην παραγωγή και δράση ενζύμων, σε περίπτωση αύξησης της συγκέντρωσης τους αναστέλλεται, και μάλιστα σε βαθμό που όταν υπερβούν κάποια όρια, να προκαλούν σοβαρές δυσλειτουργίες ή και θάνατο των οργανισμών, γεγονός που χαρακτηρίζει τη μεγάλη περιβαλλοντική σημασία τους (Forstner & Wittman, 1980). Από την άλλη, υπάρχουν μέταλλα που θεωρείται ότι παρεμποδίζουν μόνο τη δράση των ενζύμων όπως Hg, Cd, Pb, Al, Be, As και δεν έχει μέχρι σήμερα αποδειχθεί ότι συμμετέχουν σε κάποια βιολογική δράση.

Παρά τις ιδιαίτερα χαμηλές τους συγκεντρώσεις στο περιβάλλον, τα βαρέα μέταλλα διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην ζωή των οργανισμών, στους οποίους μπορούν να επιδράσουν είτε θετικά είτε αρνητικά. Με στόχο την προστασία του περιβάλλοντος από την

ρύπανση, οι επιστήμονες μελετούν συστηματικά την συγκέντρωση και κατανομή της οργανικής ύλης και των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα και στο νερό, τον τρόπο ενσωμάτωσης των μετάλλων στα ιζήματα, την προέλευση και την τύχη τους μετά την είσοδο τους στο θαλάσσιο περιβάλλον, καθώς και τις επιδράσεις τους στους ζωντανούς οργανισμούς. Τα βαρέα μέταλλα παρεμβαίνουν στις βιοχημικές λειτουργίες με ποικίλους τρόπους, συμμετέχοντας έτσι στις μεταβολικές διεργασίες και επηρεάζοντας σημαντικά τη φυσιολογία των οργανισμών (Cotton and Wilkinson, 1981), (van Loon, 1985). Καλύπτουν από άποψη αφθονίας ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων με ορισμένα, όπως ο σίδηρος και το αργίλλιο, να συγκαταλέγονται στα αφθονότερα στοιχεία της λιθόσφαιρας, με συγκεντρώσεις εκφραζόμενες % κατά βάρος. Στα φυσικά συστήματα τα περισσότερα και πλέον τοξικά βαρέα μέταλλα απαντώνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις και χαρακτηρίζονται ως ιχνοστοιχεία. Ειδικότερα, ως ιχνοστοιχεία αναφέρονται τα στοιχεία με συγκέντρωση μικρότερη του 0,1 %, της λιθόσφαιρας (Forstner & Wittman, 1980), ή με συγκέντρωση μικρότερη του 1 ppm στο θαλασσινό νερό (Riley & Chester, 1971), (Brewer, 1975), (Millero & Sohn, 1992). Για τον χαρακτηρισμό ορισμένων βαρέων μετάλλων ως ιχνοστοιχεία έχει προταθεί η περιογή συγκεντρώσεων από 0,05 έως 50nM (Bruland, 1983).

Ανεξάρτητα από το αν ένα μέταλλο είναι απαραίτητο ή μη-απαραίτητο στοιχείο για τη διατήρηση της ζωής, η τοξικότητα του εξαρτάται από τη συγκέντρωσή του στο περιβάλλον και τους οργανισμούς. Έτσι, ακόμη και για τα στοιχεία, όπως τα Co, Cu, Fe και Zn που έχει τεκμηριωθεί ερευνητικά ότι είναι απαραίτητα για τον οργανισμό, η παρουσία τους σε ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις τα καθιστά τοξικά. Άλλα, όπως το νικέλιο, το βανάδιο και το σελήνιο τα οποία είναι επίσης απαραίτητα ενώ άλλα εμφανίζουν τοξικότητα σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Τέλος, υπάρχουν μέταλλα τα οποία είναι τοξικά και μη απαραίτητα, όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος και το κάδμιο (Forstner & Wittman, 1980), (van Loon, 1985).

Από βιοχημική άποψη και με βάση την ισχυρή σχέση που παρουσιάζουν τα μεταλλικά κατιόντα με το θείο προκύπτει ο μηχανισμός τοξικότητάς τους. Οι σουλφυδρικές ομάδες, -SH, οι οποίες υπάρχουν στα ένζυμα ελέγχοντας κρίσιμες μεταβολικές αντιδράσεις στο ανθρώπινο σώμα, όταν αντιδρούν με μεταλλικά κατιόντα απενεργοποιούνται. Η τοξικότητα των περισσότερων βαρέων μετάλλων εξαρτάται τελικά από τη χημική δομή των ενώσεων κάθε στοιχείου. Οι ενώσεις του υδραργύρου, όπως και εν γένει οι οργανομεταλλικές ενώσεις, θεωρούνται ως περισσότερο τοξικές, καθώς διαλύονται ευκολότερα στους λιπώδεις ιστούς και μπορούν να περάσουν από τις κυτταρικές μεμβράνες. Αντίθετα, οι αδιάλυτες δομές δεν προκαλούν σημαντικές βλάβες καθώς δεν μπορούν να εισχωρήσουν εντός του σώματος. (Γκαραγκούνη, 2005).

Η τοξικότητα αλλά και η βιοδιαθεσιμότητα, η οποία καθορίζει την ευκολία με την οποία προσλαμβάνονται από τους οργανισμούς, είναι δύο παράγοντες που έχουν ιδιαίτερη σημασία για την ταξινόμηση των βαρέων μετάλλων από περιβαλλοντική άποψη. Ο χημικός τύπος των μετάλλων μπορεί να επηρεαστεί σημαντικά από την ποιότητα του νερού, ειδικά από τη σκληρότητά του και το pH (Borgmann, 1983). Ανάλογα δηλαδή με τις φυσικοχημικές συνθήκες που επικρατούν στο νερό, τα βαρέα μέταλλα σχηματίζουν διαφορετικές ενώσεις ή βρίσκονται σε διαφορετικές μορφές (οργανική ή ανόργανη, ελεύθερο ιόν ή ως σύμπλοκο κλπ). Με βάση αυτά τα κριτήρια, μπορούν να ταξινομηθούν σε (α) μη επικίνδυνα, (β) τοξικά αλλά πολύ δυσδιάλυτα ή πολύ σπάνια και (γ) πολύ τοξικά και διαθέσιμα (Wood, 1974).

Σύμφωνα με τους (Nieboer & Richardson, 1980) οι οποίοι επεκτείνουν την προηγούμενη ταξινόμηση περιλαμβάνοντας και τα ιόντα των στοιχείων, διακρίνονται επίσης σε τρεις κατηγορίες:

1. πολύ τοξικά: Au^+ , Ag^+ , Tl^+ , Cu^+ , Pd^{+2} , Pt^{+2} , Hg^{+2} , Pb^{+4} , Bi^{+3}
2. 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}
3. χαμηλής τοξικότητας: Ba^{+2} , Sr^{+2} , Mg^{+2} , Sc^{+3} , σπάνιες γαίες

Η διαθεσιμότητα και η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων στους οργανισμούς εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ιόντων τους, το δυναμικό οξειδοαναγωγής του υδατικού περιβάλλοντος, το pH, την αλατότητα του νερού, τα διαθέσιμα οργανικά και ανόργανα υποκατάστατα (συνδέτες, δηλαδή παράγοντες συμπλοκοποίησης), τη θερμοκρασία, την παρουσία διαφόρων ενώσεων καθώς και στελεχών μικροβίων που δρουν με ανταγωνιστικό τρόπο καθώς μειώνουν ή εμποδίζουν τις τοξικές επιδράσεις τους (Christoforidis & Stamatis, 2009). Ειδικότερα στα υδατικά οικοσυστήματα σύμφωνα με τον (Bryan, 1976), τους (Campbell et al., 1988) και τους (Brezonik et al., 1991) διάφοροι παράγοντες επηρεάζουν τον βαθμό τοξικότητας τους όπως:

1. Η μορφή του μετάλλου, δηλαδή αν είναι σε οργανική ή ανόργανη μορφή, αν είναι ελεύθερο ιόν ή αν βρίσκεται υπό μορφή σύμπλοκου στα ιζήματα
2. Το είδος του ιόντος του μετάλλου και το κατά πόσο έχει την τάση να δημιουργεί σύμπλοκα με άλλα μέταλλα ή όχι
3. Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη φυσιολογία των οργανισμών, όπως η θερμοκρασία, το φως, το pH, η αλατότητα, και η σκληρότητα του νερού

4. Το είδος, το φύλο, η ηλικία, η διατροφή, η θέση που καταλαμβάνει ο οργανισμός στην τροφική αλυσίδα, ο αναπαραγωγικός κύκλος, ο κύκλος ζωής, καθώς και επιμέρους ιδιαιτερότητες κάθε είδους ή ακόμη και του κάθε ατόμου ξεχωριστά, και τέλος
5. Το είδος της επίδρασης του μετάλλου (οξεία ή χρόνια) (Campbell et al., 1988), (Ζωτιάδης, 2004), (Miri et al., 2017), (Gruszecka-Kosowska et al., 2018).

Η τοξική επίδραση ενός μετάλλου, εκδηλώνεται συνήθως με οξεία ή χρόνια συμπτώματα. Υψηλή δόση στην πρόσληψη ενός μετάλλου μπορεί να προκαλέσει αναπάντεχα συμπτώματα, συχνά οφειλόμενα σε μη αντιστρεπτή βλάβη εξαιτίας οξείας τοξικότητας. Η μακροχρόνια έκθεση σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις ενός μετάλλου, η οποία συχνά μπορεί να προληφθεί με διακοπή της έκθεσης, έχει ως αποτέλεσμα μια σωρευτική αρνητική επίδραση ή/και χρόνια δηλητηρίαση (van Loon, 1985).

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε υδρόβιους οργανισμούς, μπορούν να θέσουν τη δημόσια υγεία σε κίνδυνο. Τα βαρέα μέταλλα έχουν την ικανότητα να προκαλέσουν στον άνθρωπο μορφολογικές δυσμορφίες, τερατογενέσεις, μεταλλάξεις, νευροφυσιολογικές διαταραχές, καρκινογενέσεις (Bubb & Lester, 1991), (Idris et al., 2007), (Vejrup et al., 2018), αλλά και εγκεφαλικές διαταραχές (Παπαδημητρίου, 2005), (Hamida et al., 2018). Στη συνέχεια δίνονται ορισμένα παραδείγματα επίδρασης των βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο. Ο χαλκός (Cu) αποτελεί ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα βασικού συστατικού σύνθεσης της αιμοσφαιρίνης, αλλά και αρκετών ενζύμων, (Sivaperumal et al., 2007), η βιοσυσώρευση του οποίου συνδέεται με το σύνδρομο Menkes (πολυδυστροφία). Το σύνδρομο αυτό αποτελεί μια γενετική πάθηση ανεπάρκειας χαλκού, που περιγράφηκε για πρώτη φορά από τον Δρ. John Menkes το 1962. Πρόκειται για μια σπάνια φυλοσύνδετη διαταραχή, που επηρεάζει περίπου μία ανά 200.000 γεννήσεις και κυρίως τα αγόρια. Το ήπαρ σε αυτή την ασθένεια δεν μπορεί να απορροφήσει την σημαντική ποσότητα χαλκού που απαιτείται για την επιβίωση. Ο θάνατος επέρχεται συνήθως στην πρώιμη παιδική ηλικία: τα περισσότερα προσβεβλημένα άτομα πεθαίνουν πριν από την ηλικία των 10 ετών, (αρκετοί ασθενείς επιβιώνουν μέχρι την εφηβεία και τις αρχές των 20 ετών). Το σύνδρομο οφείλεται στην κληρονομική δυσαπορρόφηση χαλκού από το λεπτό έντερο. Τα συμπτώματα της νόσου περιλαμβάνουν εύθραυστα αποχρωματισμένα μαλλιά και άλλα νεογνικά προβλήματα, συμπεριλαμβανομένης της ανικανότητας ελέγχου της θερμοκρασίας του σώματος, νοητική υστέρηση, σκελετικές ανωμαλίες και ανώμαλη αύξηση του συνδετικού ιστού (Kaler, 1998), (Lutsenko et al., 2007), (Grossel & Wood, 2012), ενώ ευθύνεται και για διάφορες γενετικές ανωμαλίες (Παπαδημητρίου, 2005). Επίσης, είναι ένα οξειδωτικό συστατικό, στο σώμα όμως

έχει αντιοξειδωτική δράση αποτελώντας συστατικό του ενζύμου υπεροξειδική δισμουτάση (SOD). Σχετίζεται με το σημαντικότερο αντιοξειδωτικό του ανθρώπου, τη γλουταθειόνη (GSH), (Banci et al., 2010), ενώ προκαλεί κι αλλεργικές δερματίτιδες (Παπαδημητρίου, 2005). Ο χαλκός είναι απαραίτητος για τον ανθρώπινο οργανισμό, είτε με τη μορφή μονοσθενούς (Cu^{+1}) είτε με τη μορφή δισθενούς χαλκού (Cu^{+2}). Έχει την ιδιότητα να παίρνει και να δίνει εύκολα ηλεκτρόνια γεγονός που ερμηνεύει το σημαντικό του ρόλο στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και τη δέσμευση ελεύθερων ριζών.

Το χρώμιο (Cr) έχει συσχετισθεί και με την αύξηση των επιπέδων καρκίνου στους πνεύμονες (Andrew et al., 2003), (Reid, 2012) ενώ μπορεί να επηρεάσει τη λειτουργία των κυττάρων (Knoll & Fromm, 1960). Αναστέλλει την απορρόφηση του σιδήρου (Fe) και του (Cu) από το στομάχι (Stefanidou et al., 2005), (Hogstrand, 2012) και επιδρά στις αιματολογικές παραμέτρους. Ταυτόχρονα έχει αναφερθεί ότι προκαλεί παραμορφώσεις εμβρύων (Hogstrand, 2012).

Όσον αφορά το κάδμιο (Cd), πρόσφατες έρευνες παρουσίασαν σύνδεση του με τον καρκίνο του μαστού και του προστάτη (Pan et al., 2010), (McGeer, 2012). Επιπρόσθετα, μια σειρά οργάνων, όπως τα νεφρά, η καρδιά και οι πνεύμονες, επηρεάζονται (Houston, 2007), (Kaya & Türkoğlu, 2017) καθώς και ο εγκέφαλος, το σκελετικό και αναπαραγωγικό σύστημα, αλλά ακόμα και το κεντρικό νευρικό σύστημα του ανθρώπου (ATSDR, 2003). Επιπρόσθετα, αναφέρονται αυξημένες συγκεντρώσεις στα νεφρά και στους μύες (ATSDR, 2003) ενώ είναι ικανό να προκαλέσει εμφύσημα, πνευμονοπάθειες, καρδιαγγειακές, νεφρικές και μυοσκελετικές βλάβες (Castro-González & Méndez-Armenta, 2008).

Με δεδομένο ότι η βιοσυγκέντρωση βαρέων μετάλλων στους ιστούς των ιχθύων αποτελεί μία πηγή πιθανού κινδύνου για τον άνθρωπο, σήμερα θεωρείται απαραίτητος ο υπολογισμός της Μέγιστης Ασφαλούς Κατανάλωσης για τους καταναλωτές καθώς επίσης και η Ανάλυση Κινδύνου του αποτελέσματος από μια ενδεχόμενη ανθρώπινη κατανάλωση (Campbell, 1994), (Akoto et al., 2014), (Yabanli & Alparslan, 2015), (Afonso et al., 2018). Η κύρια οδός εισόδου των βαρέων μετάλλων στον οργανισμό για την πλειοψηφία των ανθρώπων είναι η διατροφή (> 90%), σε σύγκριση με άλλες οδούς εισόδου, πχ. μέσω της αναπνοής ή της δερματικής επαφής (Loutfy et al., 2006), (Saha & Zaman, 2013).

2.2 Είσοδος - κατανομή βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Τρόποι μεταφοράς στα θαλάσσια ιζήματα

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν αναπόσπαστο τμήμα τόσο του βιοτικού όσο και του αβιοτικού περιβάλλοντος. Στο βιοτικό περιβάλλον είναι απαραίτητα ή μη στοιχεία και ιχνοστοιχεία των ζωντανών οργανισμών, ενώ στο αβιοτικό περιβάλλον αποτελούν θεμελιώδη ή δευτερεύοντα συστατικά των πετρωμάτων. Στο θαλάσσιο περιβάλλον εισάγονται είτε μέσω φυσικών διεργασιών είτε μέσω ανθρωπογενών πηγών, που αποτελούν και τις κύριες πηγές ρύπανσης του θαλάσσιου οικοσυστήματος. Η στήλη του νερού και ειδικά ο πυθμένας της θάλασσας είναι οι τελικοί αποδέκτες των βαρέων μετάλλων, όπως εξάλλου συμβαίνει και για πολλούς άλλους ρύπους.

Οι φυσικές διεργασίες μεταφοράς βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο σύστημα διακρίνονται σε:

1. Εξωγενείς διεργασίες, όπως η διάβρωση της παράκτιας ζώνης από τα κύματα και τους παγετώνες, η αποσάθρωση και η διάβρωση της γης μέσω των ποταμών και των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων, με το διαβρωμένο υλικό να καταλήγει στο θαλάσσιο σύστημα.

2. Ενδογενείς διεργασίες, όπως η υποθαλάσσια και η υπέργεια ηφαιστειακή δράση που μπορούν να μεταφέρουν άμεσα βαρέα μέταλλα στο περιβάλλον. Η εισαγωγή τους στο θαλάσσιο σύστημα ως ατμοσφαιρικοί ρύποι γίνεται μέσω της ξηρής απόθεσης, δηλαδή με την άμεση εναπόθεση των αιωρούμενων σωματιδίων στην επιφάνεια της θάλασσας, ή έμμεσα σε υγρή μορφή, δηλαδή με την απομάκρυνσή τους από την ατμόσφαιρα μέσω κατακρημνίσεων.

Η χημική και ορυκτολογική σύσταση των ιζημάτων εξαρτάται από το είδος και την συγκέντρωση των ιόντων που βρίσκονται στο περιβάλλον απόθεσης τους, από την θερμοκρασία, την βιολογική δραστηριότητα, την ατμοσφαιρική πίεση, το δυναμικό οξειδοαναγωγής και το pH. Επομένως είναι δυνατόν να αντλήσουμε πληροφορίες σχετικά με το περιβάλλον απόθεσης τους μέσα από τη μελέτη της κατανομής των στοιχείων στα ιζήματα καθώς και από τον προσδιορισμό της ορυκτολογικής σύστασης των ιζημάτων.

Οι φυσικές διεργασίες δημιουργούν το επίπεδο αναφοράς της συγκέντρωσης υποβάθρου των βαρέων μετάλλων. Η βασική αυτή συγκέντρωση ή συγκέντρωση υποβάθρου σε κάθε περιοχή (baseline/background concentration) διαμορφώνεται από τη συσσώρευση των μετάλλων στα ιζήματα του πυθμένα (Forstner & Wittman, 1980). Όσον αφορά τις πηγές των μετάλλων ανθρωπογενούς προελεύσεως, που εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον, τα

ιζήματα και τους οργανισμούς, το μεγαλύτερο ποσοστό σχετίζεται με τις μεταλλευτικές δραστηριότητες στις βιομηχανίες, τα αστικά λύματα, τις εκπομπές αερίων των αυτοκινήτων (Forstner & Wittman, 1980), (Salomons & Gerritse, 1981), (Bubb & Lester, 1991), με τις λιμενικές δραστηριότητες, αλλά και με την ανεξέλεγκτη χρήση χημικών ουσιών για τον έλεγχο της βιοεπίστρωσης (antifouling) στα ύφαλα των σκαφών και τις υδατοκαλλιέργειες (Burrige, 1999), (Marcovecchio, 2004), (Dalman et al., 2006). Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης από βαρέα μέταλλα περιλαμβάνουν:

1) Μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα: Επιβαρύνουν το περιβάλλον είτε λόγω της απευθείας διάθεσης των αποβλήτων που δημιουργούνται κατά την επεξεργασία ορυκτών που περιέχουν βαρέα μέταλλα, είτε έμμεσα εξαιτίας της έκλυσης βαρέων μετάλλων μέσω φυσικών διεργασιών.

2) Βιομηχανικά απόβλητα: Εξαιτίας της χρήσης των μετάλλων και των ενώσεων τους στη βιομηχανία, σε διάφορους τομείς όπως χαλυβουργία, πετροχημικά εργοστάσια, παραγωγή λιπασμάτων, βιομηχανία υφασμάτων, βυρσοδεψία, εργοστάσια ηλεκτροπαραγωγής, διυλιστήρια πετρελαίου. Οι βιομηχανικές δραστηριότητες και εγκαταστάσεις κοντά σε αστικά κέντρα αποτελούν επίσης σημαντική πηγή εισόδου βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον.

3) Αστικά απόβλητα και απόπλυση όμβριων υδάτων: Οι πυκνοκατοικημένες παράκτιες περιοχές αποτελούν σταθερή πηγή εισόδου βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον, είτε μέσω των αστικών αποβλήτων, τα οποία εισέρχονται στους τελικούς αποδέκτες μέσω υποθαλάσσιων αγωγών, είτε μέσα από την απόπλυση τεράστιων αστικών επιφανειών όμβρια ύδατα (μη σημειακές πηγές), όπως το νερό της βροχής που ξεπλένει το οδικό δίκτυο και περιέχει μεγάλες ποσότητες μετάλλων και ιδιαίτερα Pb.

4) Γεωργικές δραστηριότητες: Οι δραστηριότητες αυτές, συχνά συνοδεύονται από αλλαγές στις χρήσεις της γης που μεταβάλλουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες των εδαφών και διαταράσσουν τους βιογεωχημικούς κύκλους των στοιχείων. Η αυξημένη διάβρωση των εδαφών, η εντατική χρήση λιπασμάτων, παρασιτοκτόνων και μυκητοκτόνων που περιέχουν τοξικά ιχνοστοιχεία (Friberg, 1990) αλλά και η χρησιμοποίηση σταθεροποιημένης ιλύος στη γεωργία από τις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, οδηγούν στην απελευθέρωση μετάλλων όπως τα Cd, Fe, Mn, Zn, Cu, Ni, Hg, Co (Connell and Miller, 1984).

5) Η λειτουργία των λιμανιών και άλλων σχετικών θαλάσσιων δραστηριοτήτων (Μιχαηλίδου, 1999) όπως: α) Η κίνηση και αγκυροβόληση πλοίων, η συντήρησή τους

(σκουριές, χρώματα, χημικά κ.λπ.) καθώς και ο ανεφοδιασμός τους, β) η χύδην μεταφορά και αποθήκευση ξηρών ή υγρών φορτίων, όπως κάρβουνο, σίδηρος, πετρέλαιο κλπ., γ) η συντήρηση και ανάπτυξη των λιμενικών εγκαταστάσεων, όπως βυθοκορήσεις, αναβάθμισης λιμενικών υποδομών, συντήρηση υπερκατασκευών μεταφοράς εμπορευμάτων κλπ.

Τα βαρέα μέταλλα που παράγονται από τις παραπάνω πηγές και διακινούνται στο περιβάλλον μέσω των βιογεωχημικών κύκλων, που αποτελούν το σύνολο των φυσικοχημικών και βιολογικών μηχανισμών μεταφοράς, χημικής μετατροπής και κατανομής τους μεταξύ των φάσεων της ύλης, ανόργανης και οργανικής, αβιοτικής και έμβιας. Η ομαλή λειτουργία των φυσικών μηχανισμών αυτορρύθμισης που πραγματοποιείται εδώ και εκατομμύρια χρόνια και έχει διαταραχθεί σημαντικά εξαιτίας των τεράστιων μεταβολών στο ισοζύγιο ορισμένων χημικών ενώσεων στην επιφάνεια της Γης κατά την Ανθρωπόκαινο εποχή που διανύουμε (Wood & Wang, 1983).

Σημαντικός παράγοντας μεταφοράς των ιχνοστοιχείων στον υδρολογικό κύκλο είναι τα ιζήματα. Τα βαρέα μέταλλα καταλήγουν στα θαλάσσια παράκτια ιζήματα είτε μέσω αλλόχθονων επιδράσεων είτε μέσω αυτοχθόνων διαδικασιών, οι οποίες αντανακλώνται και στις διάφορες μορφές που απαντούν στο ίζημα. Τα βαρέα μέταλλα ανακυκλώνονται μέσω βιολογικών και χημικών διεργασιών και δεν είναι μόνιμα δεσμευμένα από τα ιζήματα.

Ο τρόπος με τον οποίο εμπλουτίζονται τα ιζήματα με μέταλλα, ανεξαρτήτως της προέλευσης τους, φαίνεται να επηρεάζεται από τις φυσικές ιδιότητες των ιζημάτων (διαπερατότητα, μέγεθος κόκκων κ.α.) αλλά και από το βαθμό βιοαναάδευσης (bioturbation) (Skei & Paus, 1979). Τα μέταλλα είναι ανομοιογενώς κατανεμημένα στα διάφορα κλάσματα του ιζήματος. Ο βαθμός σύνδεσης των μετάλλων στα ιζήματα επηρεάζεται από την κοκκομετρική σύνθεση του ιζήματος και την επιφάνεια που συνολικά προσφέρουν ανά μονάδα όγκου. Είναι γνωστό ότι η συνολική επιφάνεια που προσφέρουν οι κόκκοι του ιζήματος ανά μονάδα επιφάνειας του βυθού αυξάνεται λογαριθμικά όσο μειώνεται το μέσο μέγεθος τους (Mayer & Rossi, 1982), με αποτέλεσμα το λεπτόκοκκο οξειδωμένο επιφανειακό τμήμα των ιζημάτων στον πυθμένα, να συνιστά την πιο σημαντική πηγή διαθεσιμότητας των μετάλλων (Bryan & Langston, 1992). Σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων βρίσκονται στο λεπτόκοκκο κλάσμα, το οποίο αποτελείται κυρίως από αργιλικά ορυκτά. Αντίστοιχα, στο κλάσμα της ιλύος και της λεπτόκοκκης άμμου, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων γενικά ελαττώνονται. Παραδόξως, σε χονδρόκοκκα κλάσματα έχουν αναφερθεί αυξημένες

συγκεντρώσεις μετάλλων, πιθανότατα εξαιτίας της ορυκτολογικής προέλευσης των συγκεκριμένων υλικών (Salomons and Forstner, 1984).

Σύμφωνα με τον (Raudkivi, 1976), τα τοπικά υδρολογικά και γεωμορφολογικά χαρακτηριστικά διαμορφώνουν τις συνθήκες μεταφοράς των ιζημάτων. Η στερεομεταφορά ιζημάτων περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια: α) την φυσική ή τεχνητή διατάραξη των ιζημάτων του πυθμένα, β) την επαναιώρηση των κόκκων (particles) κατακόρυφα μέσα στη στήλη του νερού, γ) την οριζόντια μεταφορά τους κατά την διεύθυνση της ροής, δ) την απόθεση στον πυθμένα και ε) την συμπαγοποίηση (διαγέννεση) των αποθέσεων.

Σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα χονδρόκοκκα και στα λεπτόκοκκα υλικά παρατηρούνται στους μηχανισμούς μεταφοράς των ιζημάτων. Τα χονδρόκοκκα, μεταφέρονται σε λεπτά επιφανειακά στρώματα κατά μήκος του πυθμένα, τα οποία καλούνται "bed loads". Οι κατακόρυφες μετακινήσεις τους είναι σχετικά μικρές και οι κόκκοι μετακινούνται σχετικά γρήγορα. Υπό τις ίδιες συνθήκες, τα λεπτόκοκκα υλικά, όπως η ιλύς και η άργιλος, τίθενται σε επαναιώρηση στη στήλη του νερού και μετακινούνται στην διεύθυνση του ρεύματος του νερού. Παραμένουν σε αιώρηση για μεγάλο χρονικό διάστημα, διανύοντας μεγάλες αποστάσεις από την αρχική περιοχή διάβρωσης και οι κόκκοι μετακινούνται ταχύτατα καθιζάνοντας στις ζώνες μειωμένης υδροδυναμικής ενέργειας (Ferentinos et al., 1985), Varnavas et al., 1986).

Τα λεπτόκοκκα ιζήματα με μέγεθος κόκκων μικρότερο από 50μm υποδιαιρούνται σε ιλύ και άργιλο. Τα υλικά αυτά είναι ηλεκτρικά φορτισμένα και αποτελούνται κυρίως από αργιλικά ορυκτά, οργανικό υλικό, λεπτόκοκκο χαλαζία, ασβεστίτη και αστρίους (Εικ. 4). Η φόρτιση τους εξαρτάται από επιφανειακές επικαλύψεις και από την γενικότερη ιοντική ισχύ (ionic strength). Στο νερό λόγω της επίδρασης της βαρύτητας οι κόκκοι τείνουν να αποτεθούν στον πυθμένα. Η ταχύτητα καθίζησής τους εξαρτάται από την παρουσία των επιφανειακών επικαλύψεων, το διαλυμένο οργανικό υλικό και την παρουσία ηλεκτρολυτών (Chase, 1979). Σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα το αργιλικό υλικό σχηματίζει συσσωματώματα, των οποίων το μέγεθος εξαρτάται από τον τύπο του ορυκτού, την ιοντική ισχύ διαλύματος και τις υδροδυναμικές συνθήκες (Einstein & Krone, 1962). Τα χονδρόκοκκα ιζήματα, που υποδιαιρούνται σε άμμο και χάλικες, έχουν εξ' ορισμού μέγεθος κόκκων μεγαλύτερο από 50μm. Τα ιζήματα αυτά αποτελούνται κυρίως από αστρίους, χαλαζία και θραύσματα πετρωμάτων (Εικ. 4).

Millimeters (mm)	Micrometers (μm)	Phi (ϕ)	Wentworth size class
4096		-12.0	Boulder
256		-8.0	Gravel
64		-6.0	
4		-2.0	
2.00		-1.0	
1.00		0.0	Very coarse sand
1/2	500	1.0	Coarse sand
1/4	250	2.0	Medium sand
1/8	125	3.0	Fine sand
1/16	63	4.0	Very fine sand
1/32	31	5.0	Coarse silt
1/64	15.6	6.0	Medium silt
1/128	7.8	7.0	Fine silt
1/256	3.9	8.0	Very fine silt
0.00006	0.06	14.0	Clay

Εικόνα 4 Χαρακτηρισμός ιζημάτων με βάση παραμέτρους κοκκομετρίας όπως έχουν καθοριστεί από τον (Wentworth, 1922) (κλίμακα Wentworth)

Μέσω της προσρόφησης των ιχνοστοιχείων στην επιφάνεια των ορυκτών επιτυγχάνεται η ενσωμάτωση τους στο πλέγμα των αργιλικών ορυκτών και εν τέλει η μετακίνησή τους από το θαλάσσιο νερό στα ιζήματα. Επίσης προσροφώνται από διάφορες ουσίες που βρίσκονται υπό μορφή εναιωρήματος στο νερό. Μέσω της διαδικασίας καθίζησης των ουσιών αυτών επιτυγχάνεται η τελική ενσωμάτωση των ιχνοστοιχείων στα επιφανειακά ιζήματα. Η ποσότητα των ιχνοστοιχείων που μεταφέρονται με αυτόν τον τρόπο εξαρτάται από τις εξής παραμέτρους: 1) από τη συγκέντρωση των ιχνοστοιχείων που βρίσκονται διαλυμένα στο νερό 2) από την επιφάνεια των ουσιών που βρίσκονται στο εναιώρημα και 3) τον χρόνο παραμονής των εναιωρημάτων στο νερό πριν από την τελική τους καθίζηση.

Η εκτίμηση της έντασης και της έκτασης των ανθρωπογενών επιδράσεων στο θαλάσσιο περιβάλλον απαιτεί τον προσδιορισμό των φυσικών συγκεντρώσεων των μετάλλων στα θαλάσσια ιζήματα. Σημαντική πρόκληση στις μελέτες θαλάσσιας ρύπανσης από βαρέα μέταλλα, αποτελεί η διάκριση των ανθρωπογενών από τις φυσικές συγκεντρώσεις τους

(background). Σε ορισμένα ευαίσθητα οικοσυστήματα κρίνονται από βιολογική άποψη ως σημαντικές ακόμη και μικρές διαφορές στον βαθμό εμπλουτισμού των ιζημάτων από ανθρωπογενή μέταλλα (Luoma, 1989). Θα πρέπει να τονισθεί επίσης ότι οι φυσικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στα θαλάσσια ιζήματα δεν είναι στατικές και μπορούν να μεταβάλλονται σε μακροχρόνια κλίμακα ανάλογα με τους φυσικούς και βιογεωχημικούς παράγοντες που χαρακτηρίζουν μια θαλάσσια περιοχή (ιζηματοπόθεση, μεταφορά μέσω ρευμάτων, γεωχημικές διεργασίες, κ.α.).

2.3. Διεργασίες σύνδεσης με το ίζημα - συνθήκες που την ευνοούν. Επαναδιαλυτοποίηση - γεωχημεία των βαρέων μετάλλων

Μετά την είσοδο των βαρέων μετάλλων στη θάλασσα, ανεξάρτητα από την πηγή προέλευσης, η κατανομή τους γίνεται στην διαλυτή, την κolloειδή και τη σωματιδιακή φάση. Πρακτικά όμως τα διαχωρίζουμε σε 2 κατηγορίες με μεταξύ τους όριο τα 0,45μm. Έτσι η διαλυτή φάση περιλαμβάνει τα κolloειδή μικρότερα από 0,45μm καθώς και τις διαλυτές χημικές ουσίες, ενώ η σωματιδιακή φάση ή αλλιώς το αιωρούμενο ίζημα, περιλαμβάνει τα κolloειδή και τα σωματίδια μεγαλύτερα από 0,45μm.

Τόσο η διαλυτή όσο και η σωματιδιακή φάση περιλαμβάνουν από πλευράς χημικής μορφής ένα μεγάλο αριθμό χημικών ουσιών. Η ακριβής γνώση της χημικής μορφής των βαρέων μετάλλων, αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για την εκτίμηση της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς, αλλά και του βαθμού διαθεσιμότητας τους στους βιολογικούς οργανισμούς. Η περιβαλλοντική συμπεριφορά ενός συγκεκριμένου χημικού ρυπαντή, είναι συχνά πιο σημαντική από την ολική συγκέντρωση του.

Στη διαλυτή φάση, τα βαρέα μέταλλα απαντώνται υπό μορφή μικρών κolloειδών, ελεύθερων ενυδατωμένων ιόντων, ανόργανων ιοντικών ζευγών και συμπλόκων, οργανικών συμπλόκων και χημικών ενώσεων, ιοντικών ριζών, ενωμένα με οργανικές ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους ή προσροφημένα σε διαλυτά κolloειδή (Stumm and Brauner, 1975). Η κατάληξη των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η καταβύθιση, με αποτέλεσμα να αποτελούν μέρος των ιζημάτων στο βυθό της θάλασσας. Στους θαλάσσιους αποδέκτες η κατανομή των βαρέων μετάλλων στις διάφορες φάσεις ρυθμίζεται από:

- 1) φυσικές διεργασίες, όπως η διασπορά και η αραίωση,
- 2) χημικές διεργασίες, όπως η απορρόφηση, η καθίζηση, η συγκαταβύθιση και η κροκίδωση
και

3) βιολογικές διεργασίες, στις οποίες συμπεριλαμβάνεται η πρόσληψη και ο μεταβολισμός των μετάλλων από υδρόβιους οργανισμούς.

Με τη συμμετοχή μιας σειράς παραγόντων μπορεί να επιτευχθεί η ποικιλία των παραπάνω διεργασιών, ώστε η λειτουργία τους να αυτορυθμίζεται σε κάθε επί μέρους σύστημα. Στους παράγοντες αυτούς περιλαμβάνεται το τοπικό υδροδυναμικό καθεστώς, οι φυσικοχημικές συνθήκες, όπως το pH ή η ιοντική ισχύς και η αλατότητα, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση θρεπτικών αλάτων, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, η συνολική ποσότητα και η σύσταση της οργανικής ύλης καθώς και η ύπαρξη ανόργανων υποκατάστατων, που μπορούν να μεταβάλλουν το θαλάσσιο περιβάλλον και κατά συνέπεια την τύχη των βαρέων μετάλλων που διακινούνται σε αυτό. Οι διαδικασίες κατανομής των μετάλλων σε μια περιοχή επηρεάζονται σημαντικά, ιδιαίτερα όταν παρατηρούνται έντονες μεταβολές των παραπάνω συνθηκών (Forstner & Wittman, 1983). Χαρακτηριστικές παρόμοιες περιοχές είναι οι ζώνες ανάμειξης γλυκού και θαλασσινού νερού, όπως οι εκβολές ποταμών αγωγών αστικών λυμάτων και βιομηχανικών αποβλήτων καθώς και η διάθεση των όμβριων υδάτων στους τελικούς αποδέκτες.

Με βάση τους προηγούμενους μηχανισμούς επιτυγχάνεται τελικά η συσσώρευση των ιχνοστοιχείων στη σωματιδιακή φάση και μέσω της διαρκούς καταβύθισης των δημιουργούμενων σωματιδίων πραγματοποιείται η απομάκρυνση τους από την υδάτινη στήλη και η συσσώρευσή τους στα επιφανειακά ιζήματα. Με τον τρόπο αυτό οι συγκεντρώσεις τους διαμορφώνονται και διατηρούνται διαχρονικά σε επίπεδα πολύ χαμηλότερα από τα υπολογιζόμενα με βάση το γινόμενο διαλυτότητας των λιγότερο διαλυτών ενώσεων (Krauskopf, 1956).

Γενικά, τα βαρέα μέταλλα στο θαλάσσιο περιβάλλον βρίσκονται δεσμευμένα στις εξής φάσεις (γεωχημικά υποστρώματα) των ιζημάτων (Forstner & Wittman, 1983), (Horowitz, 1991), (Campbell et al., 1988), (Campbell & Tessier, 1991):

- 1) Προσροφημένα: απλή ιονταλλαγή στην επιφάνεια λεπτόκοκκων ή κολλοειδών υλικών με μεγάλη ειδική επιφάνεια (αργιλικά ορυκτά, οργανική ύλη και οξειδία σιδήρου και μαγγανίου) ή συνδεδεμένα με διάφορα στερεά συστατικά.
- 2) Ενωμένα με πυρίτιο εντός του κρυσταλλικού πλέγματος των κόκκων των ιζημάτων, το οποίο είναι χημικό συστατικό του μητρικού πετρώματος.
- 3) Ενωμένα με οξειδία σιδήρου και μαγγανίου. Τα σωματίδια και οι επιστρώσεις οξειδίων Fe και Mn προέρχονται από ανθεκτικά στη διάβρωση πρωτογενή ορυκτά, όπως πχ. ο

μαγνητίτης και εντοπίζονται σε περιοχές καθίζησης, κυρίως κοντά στη διεπιφάνεια ιζήματος – νερού και σε περιοχές όπου φυσικές πηγές γλυκού ή επαναχρησιμοποιούμενου νερού συναντούν πιο οξειδωτικές συνθήκες, καθώς και σε επιστρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην στήλη του νερού.

- 4) Ενωμένα με ανθρακικά άλατα τα οποία μεταφέρονται στα ιζήματα, μέσω χημικής ή βιοχημικής καθίζησης καθώς και ως ασβεστολιθικά θρύμματα, γεγονός που θεωρείται ότι προκαλεί μία «αραίωση» των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα αυτόχθονα ιζήματα (Förstner & Stoffers, 1981), (Horowitz, 1991).
- 5) Ενωμένα με οργανική ύλη. Η οργανική ύλη στα ιζήματα αποτελείται από ένα σύνθετο μίγμα φυτικών και ζωικών υπολειμμάτων, σε διάφορα στάδια αποικοδόμησης, και σε μεγέθη που κυμαίνονται από κολλοειδή έως μεγάλα τμήματα ή απαντάται με τη μορφή επιστρώσεων ή προσροφημένη σε άλλα υποστρώματα (Tipping, 1981).
- 6) Σουλφίδια. Τα σουλφίδια βρίσκονται στα ιζήματα είτε σαν προϊόντα διαγένεσης της οργανικής ύλης, είτε σαν υπολειμματικά σωματίδια, όπου και στη μια περίπτωση και στην άλλη, ο σιδηροπυρίτης (FeS_2) είναι η πιο άφθονη μορφή.

Οι τελικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα θαλάσσια ιζήματα επηρεάζονται και από δευτερεύουσες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια των εισερχόμενων σωματιδίων, καθώς και από οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και δεν καθορίζονται μόνο από την είσοδο των μεταλλικών ενώσεων (Luoma, 1990). Σε καθαρά θαλάσσιες συνθήκες το σημαντικότερο από βιολογική άποψη μέρος του ιζήματος είναι το επιφανειακό στρώμα, στο οποίο διαβιούν και τρέφονται πολλοί βενθικοί οργανισμοί και επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες, παρά στο υποκείμενο ανοξικό στρώμα, όπου αντίστοιχα επικρατούν οι θειούχες ενώσεις (Bryan, 1984). Στα θαλάσσια ιζήματα λαμβάνει χώρα επίσης η διαγένεση, που είναι η διαδικασία με την οποία ένα χαλαρό ίζημα μετατρέπεται σε πραγματικό ιζηματογενές πέτρωμα. Η διαγένεση των ιζημάτων επιτυγχάνεται με μία σειρά φυσικοχημικών και μηχανικών μηχανισμών.

Κατά τη διαδικασία της διαγένεσης, που συμβαίνει στα ανώτερα στρώματα των ιζημάτων, παράγονται υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων στο ενδιάμεσο μεταξύ των πόρων του ιζήματος νερό (interstitial water), μέσω ενός ενεργού κύκλου που πραγματοποιείται μεταξύ στερεάς και διαλυμένης φάσης, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση μετάλλων στην υπερκείμενη στήλη του νερού στη διαλυτή τους μορφή (Dean et al., 2007). Τελικά, οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα συνήθως υπερβαίνουν κατά τρεις έως πέντε φορές εκείνες που υπάρχουν στην υπερκείμενη στήλη του νερού (Bryan & Langston, 1992).

Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα μέταλλα που μεταφέρονται από παράκτιες πηγές ρύπανσης και άλλες ανθρωπογενείς δραστηριότητες, να μπορούν τις περισσότερες φορές να ανιχνευθούν πιο εύκολα και πιο αποτελεσματικά μέσα από την ανάλυση του ιζήματος η οποία παράλληλα μπορεί να προσφέρει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τις εποχιακές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων σε μία περιοχή (Forstner & Wittman, 1983).

2.4 Μεταβολές στα ιζήματα μετά την απόθεση – διαγένεση

Τα σωματίδια που αποτίθενται στο βυθό των λιμνών ή των θαλασσών σχηματίζουν νέα ιζήματα, διαδικασία γνωστή ως ιζηματογένεση που συνήθως χαρακτηρίζεται από το ύψος της απόθεσης νέων υλικών στη μονάδα του χρόνου. Οι ρυθμοί ιζηματογένεσης εξαρτώνται από το περιβάλλον απόθεσης και συγκεκριμένα πραγματοποιούνται σε εκατοστά του μέτρου/έτος σε περιοχές δέλτα (Schell & Nevissi, 1977), χιλιοστά/έτος σε λίμνες (Krishnaswamy et al., 1971), και εκατοστά /1000 έτη στην ανοικτή θάλασσα (Turekian, 1977).

Η διαρκής συσσώρευση νέων στρωμάτων υλικών συνοδεύεται από μια σειρά διαγενετικών διεργασιών που συντελούνται στο σύνολο της μάζας. Στις διεργασίες αυτές περιλαμβάνεται καταρχάς η διαδικασία της αποικοδόμησης της οργανικής ύλης, με τη βοήθεια μικροοργανισμών, προς διάφορα προϊόντα που εξαρτώνται από τον οξειδωτικό παράγοντα. Η οξείδωση της οργανικής ύλης, ακολουθείται από μια σειρά φαινομένων όπως η κατανάλωση του οξυγόνου, αναγωγή των νιτρικών και των θεικών ιόντων και ο σχηματισμός μεθανίου. Μέσω των χημικών αυτών μεταβολών δημιουργούνται έντονες διαβαθμίσεις στις φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες του ιζήματος, που έχουν ως αποτέλεσμα την ανακατανομή των γεωχημικών υποστρωμάτων και των δεσμευμένων σε αυτά μετάλλων (Forstner & Wittman, 1983).

Στα ρυπασμένα ιζήματα, η διαγένεση οδηγεί στη δημιουργία τριών ζωνών:

- 1) μια πρώτη οξειδωτική ζώνη, πάχους μερικών εκατοστών κοντά στην διεπιφάνεια ιζήματος/υπερκείμενης στήλης του νερού,
- 2) μια ενδιάμεση μεταβατική ζώνη, πάχους μερικών εκατοστών, που χαρακτηρίζεται από αναγωγική διαλυτοποίηση των οξειδίων σιδήρου και μαγγανίου, και τέλος
- 3) μια βαθύτερη αναγωγική ζώνη, στην οποία κυριαρχούν τόσο στο ενδιάμεσο των κόκκων νερό όσο και στη στερεή φάση τα σουλφίδια σιδήρου και, δευτερευόντως, του μαγγανίου (Nembrini et al., 1982).

Σημαντικό ρόλο στη κατά βάθος κατανομή των βαρέων μετάλλων στο ίζημα έχει το πάχος αυτών των ζωνών, που ελέγχει τη συγκέντρωσή τους στο ενδιάμεσο νερό (interstitial water) και επομένως προσδιορίζει και τη δυνατότητα μιας εκ νέου διάλυσης τους στην υπερκείμενη υδάτινη μάζα.

Τα μέταλλα που ενσωματώνονται στα ιζήματα δεν παραμένουν στατικά αλλά αντίθετα κάτω από ευνοϊκές συνθήκες και μέσω φυσικών, χημικών και βιολογικών διεργασιών που δρουν ανεξάρτητα ή σε συνδυασμό μεταξύ τους, μπορούν να διαλυθούν και επομένως να μετακινηθούν στην υπερκείμενη υδάτινη μάζα.

Στις διεργασίες αυτές, σύμφωνα με τους (Forstner & Wittman, 1983) περιλαμβάνονται:

1) η αύξηση της αλατότητας, όπου τα κύρια κατιόντα του νερού τείνουν να καταλάβουν τις θέσεις των βαρέων μετάλλων στα σωματίδια του ιζήματος, οδηγώντας στην απομάκρυνσή τους

2) με μεταβολή των οξειδοαναγωγικών συνθηκών μέσα στο ίζημα, που έχει ως αποτέλεσμα τη διαλυτοποίηση των οξειδίων του σιδήρου και του μαγγανίου και τελικά την απελευθέρωση των ενσωματωμένων ή προσροφημένων στα ιζήματα μετάλλων

3) με τη μείωση του pH, που προκαλεί τη διάλυση των ανθρακικών και των υδροξειδίων αλλά και την εκρόφιση μεταλλικών κατιόντων λόγω αυξημένου ανταγωνισμού με τα ιόντα υδρογόνου (H^+) που δημιουργούνται λόγω της μείωσης του pH

4) με την αύξηση της συγκέντρωσης φυσικών και συνθετικών οργανικών συμπλοκοποιητών, οι οποίοι μπορούν να σχηματίζουν ευδιάλυτα σύμπλοκα με μεταλλικά ιόντα

Στις φυσικές διεργασίες που προκαλούν τη μαζική μεταφορά νερού των πόρων ιζήματος στην στήλη του νερού περιλαμβάνεται η δράση των κυμάτων, η παλίρροια, τα ατμοσφαιρικά φαινόμενα, τα θαλάσσια ρεύματα και η βιοαναμόχλευση κυρίως από βενθικούς και βενθοπελαγικούς οργανισμούς (Burgess & Scott, 1992).

Οι βιολογικές διεργασίες επιταχύνουν τις διαδικασίες επαναφοράς βαρέων μετάλλων στην στήλη του νερού, συνεργώντας με τις φυσικές και τις χημικές διεργασίες. Εδώ περιλαμβάνονται μικροβενθικές διεργασίες κατά τις οποίες η δράση μικροοργανισμών, προκαλεί μεταβολές στη χημική μορφή των μετάλλων άλλα και στο χημικό περιβάλλον του ιζήματος. Συγκεκριμένα, οι μικροοργανισμοί απελευθερώνουν τα δεσμευμένα μέταλλα, μεταβολίζοντας οργανικά σύμπλοκα μέσω βιοχημικής οξείδωσης και σχηματίζουν κολλοειδή μικρού μοριακού βάρους, που έχουν μεγάλη δεσμευτική ικανότητα μεταλλικών ιόντων. Επίσης, προκαλούν το σχηματισμό οργανικών μεταλλικών συμπλόκων μέσω των ενζυμικών

μεταβολικών συστημάτων που διαθέτουν. Παράλληλα, επηρεάζουν τις χημικές διεργασίες μέσω της διαμόρφωσης του οξειδοαναγωγικού δυναμικού και του pH του ιζήματος. Τέλος, διευκολύνεται η κατακόρυφη μεταφορά μετάλλων μέσω του νερού των πόρων μέσω του σχηματισμού φυσαλλίδων αζώτου και μεθανίου που δημιουργούνται εξαιτίας της βακτηριακής δραστηριότητας. Αντίθετα, οι μεγαλύτεροι σε μέγεθος μειο-, μάκρο- και μεγαβενθικοί οργανισμοί, επιτυγχάνουν τον αερισμό, την αναμόχλευση και την μηχανική επαναίωση του ιζήματος, μέσω της κίνησης και της διατροφής τους, διευκολύνοντας τις φυσικές διεργασίες (Forstner & Wittman, 1983), (Campbell et al., 1988), (Burgess & Scott, 1992).

Μέσω των παραπάνω διεργασιών, τα ιζήματα μπορούν να απελευθερώνουν στο νερό ποσότητες συσσωρευμένων ρύπων, με αργούς ρυθμούς και λειτουργούν ως δευτερογενής πηγή ρύπανσης ακόμη και μετά την διακοπή του αιτίου που προκάλεσε την αρχική περιβαλλοντική επιβάρυνση τους. Δεν έχει αποσαφηνισθεί πλήρως το μέγεθος της επίδρασης των ιζημάτων στα υδατικά οικοσυστήματα, φαίνεται όμως ότι οι επικρατούσες υδροδυναμικές συνθήκες της κάθε περιοχής επηρεάζουν σημαντικά την εκδήλωση τοξικών φαινομένων (Burgess & Scott, 1992).

2.5 Επίδραση των βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο οικοσύστημα -Βιοσυσσώρευση.

Πολλά βαρέα μέταλλα και ιχνοστοιχεία είναι απαραίτητα για την διατήρηση των βασικών λειτουργιών και του μεταβολισμού των κυττάρων στους οργανισμούς, αλλά όταν υπερβαίνουν συγκεκριμένες τιμές καθίστανται τοξικά, προκαλώντας έτσι προβλήματα στην υγεία των οργανισμών αλλά και των ανθρώπων (Mayor & Solan, 2011), (Prego & Cobelo-García, 2003).

Μετά το περιστατικό δηλητηρίασης του νερού από υδράργυρο της Μινάματα κατά τη δεκαετία του '70, η προστασία της δημόσιας υγείας από τοξικά μέταλλα και ιχνοστοιχεία στα θαλάσσια οικοσυστήματα τράβηξε το ενδιαφέρον της παγκόσμιας κοινότητας και ελήφθησαν για πρώτη φορά μέτρα αυστηρά μέτρα προστασίας της δημόσιας υγείας (McIntyre, 1995). Τα βαρέα μέταλλα παραμένουν ανέπαφα στο περιβάλλον καθώς δεν είναι βιοδιασπώμενα και επομένως συγκαταλέγονται σήμερα μεταξύ των πλέον επικίνδυνων ρύπων στο θαλάσσιο περιβάλλον (McIntyre, 1995) και μπορούν να ασκήσουν μακροχρόνιες περιβαλλοντικές διαταραχές, ανάλογα με τη βιοδιαθεσιμότητά και τη χημική τους μορφή (Cukrov et al., 2011). Για παράδειγμα, τα κατιόντα πολλών μετάλλων θεωρούνται ως οι περισσότερο τοξικές και επικίνδυνες χημικών στοιχείων ιδιαίτερα όταν συνδέονται με μικρές ανθρακικές αλυσίδες.

Ταυτόχρονα, βρίσκονται σε φυσική μορφή στο νερό, τον αέρα, τα πετρώματα και μέσω της βιολογικής πρόσληψης καταλήγουν στους οργανισμούς (Lane & Morel, 2000).

Η μεταφορά των βαρέων μετάλλων μέσω της τροφικής αλυσίδας μπορεί να γίνει τόσο εντός του ίδιου τροφικού επιπέδου, όσο και μεταξύ διαφορετικών τροφικών επιπέδων (Jara-Marini et al., 2009). Η αύξηση των συγκεντρώσεων τους που παρατηρείται από τα κατώτερα προς τα ανώτερα επίπεδα μιας τροφικής αλυσίδας, ονομάζεται βιομεγέθυνση (Μπόμπορη, 1996), (Barron, 2003). Η βιομεγέθυνση είναι ο συνδυασμός των φαινομένων της βιοσυγκέντρωσης και της βιοσυσσώρευσης (Macek et al., 1979). Η βιοσυγκέντρωση αφορά την πρόσληψη βαρέων μετάλλων μόνο μέσω του νερού (Spacie et al., 2003), ενώ η βιοσυσσώρευση αφορά την πρόσληψη βαρέων μετάλλων από τους οργανισμούς με οποιονδήποτε τρόπο, είτε άμεσα με την πρόσληψη αυτών μέσω του ιζήματος ή του νερού, είτε έμμεσα με την τροφή (Μπόμπορη, 1996), (Barron, 2003), (Spacie et al., 2003).

Γενικά, τα μέταλλα και οι ενώσεις τους συσσωρεύονται σε ζωντανούς οργανισμούς σχηματίζοντας οργανομεταλλικές ενώσεις, οι οποίες αφενός αποθηκεύονται πιο γρήγορα από ότι αποσυντίθενται και συνήθως έχουν αυξημένη τοξικότητα. Μέσω της τροφικής αλυσίδας, μέρος τους καταλήγει στον άνθρωπο, προκαλώντας χρόνιες ή και οξείες βλάβες. Σημαντικό ρόλο στην αποτοξίνωση των οργανισμών παίζει η σύνθεση των μεταλλοθειονεϊνών στη ρύθμιση των συγκεντρώσεων των μετάλλων εντός του οργανισμού. Ωστόσο, αν ξεπεραστεί ένα κατώφλι κορεσμού μπορούν να προκληθούν σοβαρές κυτταρικές βλάβες, (Engel & Fowler, 1979).

Ο μηχανισμός της τοξικής τους δράσης, οφείλεται στη στενή σχέση των μεταλλικών κατιόντων με το θείο, το οποίο επιδρά στα ένζυμα που ελέγχουν την ταχύτητα κρίσιμων μεταβολικών αντιδράσεων στο ανθρώπινο σώμα. Τα πιο επικίνδυνα μέταλλα είναι: Hg, Ni, Pb, Cu, As, Cd, Cr, , Zn, Co. Η τοξικότητα τους βασίζεται στον ανταγωνισμό με άλλα βασικά στοιχεία για συμμετοχή σε ενεργά ένζυμα, στην αντίδρασή τους με βιολογικά ενεργές ομάδες, στην παρέμβασή τους στις φωτοσυνθετικές διαδικασίες καθώς και στην επίδρασή τους στη σύνθεση των πλαγκτονικών κοινοτήτων (Christoforidis & Stamatis, 2009).

Η πρόσληψη και τοξικότητα των μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς ρυθμίζονται από βιοχημικές διαδικασίες που περιλαμβάνουν αντιδράσεις των μεταλλικών ιόντων με διάφορες λειτουργικές ομάδες (σουλφυδρυλικές, καρβοξυλικές, αμινομάδες, υδροξύλια, οξο-ομάδες) των βιολογικών επιφανειών (κυτταρικές επιφάνειες, μεμβράνες, κυτταρικές ή εξωκυτταρικές πρωτεΐνες, ένζυμα κλπ.) (Campbell et al., 1988), (Brezonik et al., 1991). Η αρχική προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων στις κυτταρικές επιφάνειες, έχει ως επακόλουθο τη διάχυση ή και την ενεργή μεταφορά τους στο εσωτερικό των κυττάρων, με συμμετοχή μιας

πρωτεΐνης-φορέα, όπου τα ιόντα αντιδρούν τελικά με τις κυτταρικές ενώσεις. Αυτό έχει ως συνέπεια την πρόκληση μιας σειράς βιοχημικών μεταβολών, οι οποίες εκδηλώνονται υπό μορφή αλυσιδωτών επιπτώσεων σε όλα τα επίπεδα οργάνωσης των υδρόβιων οργανισμών, δηλ. φυσιολογία, κυτταρικό επίπεδο, πληθυσμό και βιοκοινωνία. Φαίνεται ότι τόσο τα ψάρια όσο και οι βενθικοί (σπονδυλωτοί και ασπόνδυλοι) οργανισμοί εμφανίζουν μεταβολές στη μορφολογία και φυσιολογία τους, που κυμαίνονται από μείωση των ρυθμών ανάπτυξης και διαταραχές στην ιοντική/οσμωτική ρύθμιση, μέχρι τερατογενέσεις και θάνατο, καθώς και σημαντικές μεταβολές στη συμπεριφορά τους (κίνηση, αναζήτηση τροφής, κοινωνική οργάνωση, αναπαραγωγή και αδυναμία αποφυγής θηρευτών). Οι επιπτώσεις αυτές μπορούν να οδηγήσουν στην εξαφάνιση πληθυσμών ειδών και στην υποβάθμιση ολόκληρων κοινοτήτων ακόμα και οικοσυστημάτων (Henry & Atchison, 1991), (Weis & Weis, 1991), (Luoma & Carter, 1991).

Η χρόνια έκθεση σε βαρέα μέταλλα μπορεί να προκαλέσει αρνητικές επιδράσεις στη βιοποικιλότητα, την αφθονία και τη βιομάζα των οργανισμών ενός υδάτινου οικοσυστήματος (Greig et al., 2010), (Bachouche et al., 2017), (Khallaf et al., 2018). Η μελέτη αυτών των οργανισμών μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την παρουσία ρύπων στο υπό εξέταση υδάτινο οικοσύστημα και θεωρούνται δείκτες ρύπανσης (Rashed, 2001), (Has-Schön et al., 2006), (Sunlu, 2006), (Alibabić et al., 2007). Οι οργανισμοί συσσωρεύουν τελικά μόνο τις βιολογικά διαθέσιμες μορφές των ρύπων (Marcovecchio, 2004) και αντανakλούν κάποια προηγούμενη ή και σύγχρονη έκθεσή τους σε ρυπογόνους παράγοντες (Yilmaz, 2003), (Henry et al., 2004). Επίσης, οι υδρόβιοι οργανισμοί δίνουν χρήσιμα συμπεράσματα για τον τρόπο με τον οποίο μεταφέρονται τα μέταλλα από τα κατώτερα στα ανώτερα στρώματα της τροφικής αλυσίδας (Μπόμπορη 1996, Marcovecchio 2004). Για παράδειγμα η εξέταση των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στους ιστούς και τα όργανα των ψαριών, επιτρέπουν την καλύτερη κατανόηση του τρόπου διασποράς των ρυπαντών στους πληθυσμούς ενός είδους (Catsiki & Strogyloudi, 1999). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη των βενθικών και ιδιαίτερα των ιζηματοφάγων οργανισμών, που ζουν κυρίως μέσα στο ίζημα και επομένως εκτίθενται τόσο στη διαλυτή φάση των ρύπων όσο σε αυτούς που είναι δεσμευμένοι στο ίζημα (Dallinger et al., 1987), (Καλαντζή, 2013), (Korkmaz et al., 2017), (Khallaf et al., 2018).

2.6 Κατευθυντήριες οδηγίες εκτίμησης περιβαλλοντικής ποιότητας ιζημάτων

Η εκτίμηση των αποτελεσμάτων των μελετών που αναφέρονται στις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα ιζήματα διάφορων περιοχών, θα ήταν αδύνατον να διεξαχθεί χωρίς την χάραξη κατευθυντήριων ορίων τιμών με βάση τις πιθανές τοξικολογικές επιπτώσεις που μπορεί δυνητικά να προκαλέσουν στους υδρόβιους οργανισμούς. Ως εκ τούτου, αναπτύχθηκαν αριθμητικές κατευθυντήριες οδηγίες για την ποιότητα των ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines - SQG), οι οποίες δεν έχουν αυστηρά νομοθετική ισχύ, αλλά χρησιμοποιούνται σήμερα ευρέως για τον χαρακτηρισμό και διάκριση των χημικών δεδομένων που προκύπτουν από την ανάλυση ιζημάτων (NOAA 1999, Καναδικό Συμβούλιο Υπουργών Περιβάλλοντος 2001). Οι κατευθυντήριες οδηγίες της US National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) καταρτίστηκαν σύμφωνα με τα αποτελέσματα μιας βάσης δεδομένων από 350 έρευνες, στις οποίες μελετήθηκαν οι επιδράσεις των βαρέων μετάλλων σε βενθικούς και επιβενθικούς οργανισμούς, από δείγματα ιζημάτων σε ξηρά μορφή σε διάφορες περιοχές της βόρειας Αμερικής. Οι συγκεντρώσεις κάτω από το όριο ERL (Effects-Range-Low), αντιπροσωπεύουν ένα εύρος τιμών όπου οι βιολογικές επιδράσεις είναι σπάνιες. Οι συγκεντρώσεις πάνω από το όριο ERL και κάτω από το όριο ERM (Effects-Range-Median), αντιπροσωπεύουν ένα εύρος όπου οι βιολογικές επιδράσεις χαρακτηρίζονται ως περιστασιακές ενώ, οι συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν το όριο ERM, χαρακτηρίζουν μια περιοχή τιμών όπου οι αρνητικές βιολογικές επιδράσεις είναι συχνές.

Σύμφωνα με τις παραπάνω μελέτες υπολογίστηκαν επίσης από τις περιβαλλοντικές κρατικές υπηρεσίες του Καναδά οι κατευθυντήριες οδηγίες TEL (Threshold Effect Limit) και PEL (Probable Effect Limit). Οι συγκεκριμένες κατευθυντήριες οδηγίες αναφέρονται σε «ψευδο-ολικές» συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα σε επεξεργασία με χωνεύσεις με νιτρικό και υδροχλωρικό οξύ και όχι σε «πραγματικές» ολικές συγκεντρώσεις. Για συγκεντρώσεις κάτω από το όριο TEL, το ποσοστό αρνητικής επίδρασης στους οργανισμούς υπολογίζεται ότι είναι χαμηλότερο από 25%. Αντίστοιχα για συγκεντρώσεις πάνω από το όριο PEL, οι αρνητικές βιολογικές επιδράσεις εμφανίζονται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 50% των περιπτώσεων. Για συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων μεταξύ των δύο επιπέδων θεωρείται πιθανό να συμβούν ορισμένες επιμέρους αρνητικές βιολογικές επιπτώσεις.

Το διεθνές κριτήριο ποιότητας ISQC (International Standard on Quality Control) προσδιορίζει συνδυαστικά τη χαμηλότερη τιμή συγκέντρωσης που προτείνεται από τις 2 προσεγγίσεις (Canadian Council of Ministers of the Environment 2001). Στη συνέχεια δίνονται

Πίνακες με τα κριτήρια ποιότητας των ιζημάτων καθώς και ο χαρακτηρισμός των ιζημάτων ως προς τα επίπεδα της ρύπανσης από βαρέα μέταλλα.

Πίνακας 1 Χαρακτηρισμός ιζημάτων ως προς τη ρύπανση από βαρέα μέταλλα με βάση τις συγκεντρώσεις τους σε mg/kg σύμφωνα με τις οδηγίες US-EPA

US EPA Guidelines			
Element	Non-polluted	Moderately polluted	Heavily polluted
As	<3	3-8	>8
Cd	-	-	>6
Cr	<25	25-75	>75
Cu	<25	25-50	>50
Pb	<40	40-60	>60
Zn	<90	90-200	>200
Fe	<17000	17000-25000	>25000
Mn	<300	300-500	>500

Πίνακας 2 Κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ERL και ERM (σε mg/kg) σύμφωνα με την NOAA και ποσοστά εμφάνισης αρνητικών βιολογικών επιπτώσεων από βαρέα μέταλλα.

Στοιχείο	ERL	ERM	Ποσοστά εμφάνισης επιπτώσεων		
			<ERL	ERL-ERM	>ERM
As	8,2	70	5,0	11,1	63,0
Cd	1,2	9,6	6,6	36,6	65,7
Cr	81	370	2,9	21,1	95,0
Cu	34	270	9,4	29,1	83,7
Pb	46,7	218	8,0	35,8	90,2
Hg	0,15	0,71	8,3	23,5	42,3
Ni	20,9	51,6	1,9	16,7	16,9
Zn	150	410	6,1	47,0	69,8

Πίνακας 3 Κριτήρια ποιότητας ιζημάτων ISQG και PEL (σε mg/kg) και ποσοστά εμφάνισης αρνητικών βιολογικών επιπτώσεων.

Στοιχείο	ISQG	PEL	% = ISQG	ISQG<%<PEL	% = PEL
As	7,24	41,6	3	13	47
Cd	0,7	4,2	6	20	71
Cr	52,3	160	4	15	53
Cu	18,7	108	9	22	56
Pb	30,2	112	6	26	58
Hg	0,13	0,70	8	24	37
Zn	124	271	4	27	65

Πίνακας 4 Συνολικές κατευθυντήριες γραμμές για την ποιότητα των ιζημάτων (SQG) των στοιχείων (mg/kg) στα θαλάσσια ιζήματα, από τους (Burton & Allen, 2002), (Bjorgesæter & Gray, 2008), (Καλαντζή, 2013).

Effect	SQG	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Zn	Ag	Fe%	Mn
Threshold	NOAA - ERL	8.2	1.2	81	34	46.7	150	1	-	-
	EC - TEL	7.2	0.7	52	19	30	124	0.7	-	-
	SQO Netherlands - Target	2.9	0.8	-	36	85	140	-	-	-
	Hong Kong - ISQV-low	8.2	1.5	80	65	75	200	1	-	-
	ANZECC - ERL	20	1.2	81	34	47	200	-	-	-
	ANZECC - ISQG-low	20	1.5	80	65	50	200	-	-	-
	OME-SLG - Lowest Effect Level	6	0.6	26	16	31	120	-	2	460
Midrange	NOAA - ERM	70	9.6	370	270	218	410	3.7	-	-
	EC - PEL	42	4.2	160	108	112	271	1.8	-	-
	SQO Netherlands - Limit	55	2	-	36	530	480	-	-	-
	Hong Kong - ISQV-high	70	9.6	370	270	218	410	-	-	-
	Norwegian Moderate	80	1	300	150	120	700	-	-	-
Extreme	OME-SLG - SEL	33	10	110	110	250	820	-	4	1100
	SQO Netherlands - Intervention	55	12	-	190	530	720	-	-	-

ERL: επίπεδο χαμηλών επιπτώσεων (effects range low), TEL: επίπεδο οριακών επιπτώσεων (threshold effect level), ISQG: προσωρινές κατευθυντήριες γραμμές για την ποιότητα των ιζημάτων (interim sediment quality guidelines), ISQV: προσωρινές τιμές για την ποιότητα των ιζημάτων (interim sediment quality value), SQO: ποιότητα ιζήματος στόχος (sediment quality objective), LEL: χαμηλότερο επίπεδο επιπτώσεων (lowest effect level), ERM: ενδιάμεσο επίπεδο επιπτώσεων (effect range median), PEL: επίπεδο πιθανών επιπτώσεων (probable effect level), SEL: επίπεδο σοβαρών επιπτώσεων (severe effect level), NOAA: Εθνική Υπηρεσία Ωκεανών και Ατμόσφαιρας (National Oceanic and Atmospheric Administration), EC: Περιβάλλον Καναδά (Environment Canada), ANZECC: Συμβούλιο Περιβάλλοντος Αυστραλίας και Νέας Ζηλανδίας και Διατήρησης του (Australian and New Zealand Environment and Conservation Council), OME-SLG: Υπουργείο Περιβαλλοντικού Ελέγχου Κατευθυντήριων Γραμμών του Οντάριο (Ontario Ministry of Environmental Screening Level Guidelines)

Συμπερασματικά, με βάση τις παραπάνω κατευθυντήριες γραμμές σχετικά με την ποιότητα των ιζημάτων, είναι δυνατό να εντοπιστούν και να ταυτοποιηθούν σημεία αναφοράς και σημεία έντονης ρύπανσης «hot spots». Πιο συγκεκριμένα σαν σημεία αναφοράς θεωρούνται περιοχές όπου οι συγκεντρώσεις όλων των ουσιών για τις οποίες υπάρχουν κριτήρια είναι μικρότερες από τα κριτήρια ERM και PEL και η μέση τιμή των λόγων (μετρηθείσα συγκέντρωση)/ERM για όλες τις χημικές ουσίες είναι μικρή (έχει βρεθεί, ότι για μέση τιμή $< 0,3$ η πιθανότητα εμφάνισης τοξικών επιπτώσεων είναι $< 25\%$, ενώ για μέση τιμή > 1 η πιθανότητα είναι 75%). Επιπλέον σε σημεία αναφοράς θα πρέπει η αφθονία των βενθικών οργανισμών να είναι καλή.

Τα κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines –SQGs) ERM ERL (Long & Morgan, 1990), PEL-TEL (Smith et al., 1996) και LEL-SEL (Persaud et al., 1993) δεν περιλαμβάνουν το κοβάλτιο ως περιβαλλοντικά διαβαθμισμένο μέταλλο.

2.7 Βαρέα μέταλλα που έχουν επιλεγεί προς ανάλυση στα πλαίσια της συγκεκριμένης μελέτης

Βασικά χαρακτηριστικά, προέλευση, επιδράσεις στο τροφικό πλέγμα και τον άνθρωπο

Σύμφωνα με τους (Δασενάκης, 1997) και (Ταπεινός, 2005) οι κυριότεροι οδοί εισόδου των βαρέων μετάλλων (ανά στοιχείο) στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι:

- Μόλυβδος (Pb) : Απόπλυση από τα νερά της βροχής, βιομηχανικές εγκαταστάσεις, καύσιμα σκαφών (μολυβδούχος βενζίνη) κατά τον ανεφοδιασμό, είσοδος από την ατμόσφαιρα.
- Ψευδάργυρος (Zn) : Αστικά απόβλητα που καταλήγουν στη θάλασσα από πυκνοκατοικημένες περιοχές, μηχανολογικά μέρη των σκαφών
- Κάδμιο (Cd) : Απόβλητα βιομηχανιών (μεταλλουργία, μηχανολογικός εξοπλισμός, μπαταρίες), απόπλυση από τα νερά της βροχής
- Χαλκός (Cu) : Αστικά λύματα, απόβλητα βιομηχανιών (ηλεκτρική βιομηχανία, μεταλλουργία, συντηρητικά ξυλείας), υφαλοχρώματα.
- Νικέλιο (Ni) : Βιομηχανικά απόβλητα (μεταλλουργία, καταλύτες), καύσιμα που περιέχουν Ni (πετρέλαια)
- Σίδηρος (Fe) : Φυσικές πηγές διάβρωσης πετρωμάτων, βιομηχανίες παραγωγής αλουμινίου/χάλυβα, χυτοσιδήρου, σιδηροκραμάτων (απόρριψη ερυθράς ιλύος, όξινων αποβλήτων σιδήρου, κλπ.)

- Μαγγάνιο (Mn) : Φυσικές πηγές (ηφαιστειακή δραστηριότητα, διάβρωση πετρωμάτων), αστικά και βιομηχανικά λύματα

Η τοξικότητα των παραπάνω μετάλλων έχει διαπιστωθεί σε μελέτες με διάφορα είδη ψαριών όπως το είδος *Pimephales promelas* (Couture et al., 2008), (Rickwood et al., 2008), καθώς και με διάφορα υδροχαρή φυτά και βενθικά ασπόνδυλα (Wilson et al., 2005). Έχει αναφερθεί ότι ο ψευδάργυρος μπορεί να καθυστερήσει την αναπαραγωγή και την ωρίμανση ορισμένων ειδών ψαριών, ενώ ο χαλκός σε αυξημένες συγκεντρώσεις είναι τοξικός για ορισμένα είδη μακροφυκών αλλά και ορισμένους άλλους θαλάσσιους οργανισμούς και ειδικότερα στα εμβρυϊκά και προνυμφικά στάδια πολλών ασπόνδυλων οργανισμών. Ο μόλυβδος αντίστοιχα μπορεί να προκαλέσει προβλήματα στην υγεία των οστρακοειδών ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (Jaysankar et al., 2009). Τα βαρέα μέταλλα που μπορούν να εισέλθουν στο σώμα μέσω της αναπνοής, του νερού και της τροφής είναι γνωστό ότι ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις δρουν συνεργατικά και κατά συνέπεια μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις, ειδικότερα όταν οι συγκεντρώσεις τους υπερβαίνουν τα επίπεδα υποβάθρου (Bradl, 2005), (Gopalakrishnan et al., 2008), (Couture et al., 2008).

Στην συνέχεια γίνεται αναφορά σε κάποια από τα σημαντικότερα βαρέα μέταλλα, με ανάλυση των χαρακτηριστικών τους, τις πηγές προέλευσης τους, τη συμπεριφορά και τη σύνδεση τους με το ίζημα, καθώς και τις επιπτώσεις τους στο θαλάσσιο περιβάλλον αλλά και στον άνθρωπο:

Χαλκός (Cu)

Ο χαλκός αποτελεί στοιχείο της πρώτης δευτερεύουσας ομάδας του Περιοδικού Συστήματος και εμφανίζει αριθμούς οξείδωσης +1 και +2. Στο φυσικό περιβάλλον απαντάται κυρίως ενσωματωμένος σε ορυκτά αλλά και ως μεταλλικός «αυτοφυής». Οι φυσικές πηγές του, τροφοδοτούν με χαλκό το θαλάσσιο περιβάλλον μέσω της απόπλυσης του εδάφους των ποταμών και της ατμοσφαιρικής απόθεσης. Η ανθρωπογενής προσθήκη του στο περιβάλλον γίνεται με διάφορες βιομηχανικές διεργασίες όπως διάφορες επιμεταλλώσεις, γαλβανοποιήσεις καθώς και τα απόβλητα διυλιστηρίων πετρελαίου και βιομηχανιών χημικών προϊόντων, με την κυριότερη να προέρχεται από την εξόρυξη και τη διαδικασία μεταλλουργίας του.

Η τελική κατάληξη του στο θαλάσσιο περιβάλλον γίνεται με τη φυσική του μεταφορά μέσω των ποταμών κυρίως σε σωματιδιακή μορφή, όπου καταβυθίζεται σχετικά κοντά στο σημείο εκβολής του. Στα ιζήματα εμφανίζεται στο μεγαλύτερο ποσοστό του ενωμένος με οργανικούς υποκατάστατες και αυθιγενή σουλφίδια, εκτός κρυσταλλικού πλέγματος.

Ο χαλκός έχει ενεργότατη συμμετοχή σε διάφορους βιοχημικούς κύκλους και είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τη διατήρηση της ζωής. Παρουσιάζει τοξικότητα σε συγκεντρώσεις πάνω από τις απαραίτητες, ενώ σε μεγάλες συγκεντρώσεις επιδρά αρνητικά στην ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού και κατά συνέπεια σε ολόκληρο το τροφικό πλέγμα μιας περιοχής. Ο μηχανισμός της τοξικής του δράσης, βασίζεται στην καταστροφή-εκείνων των ενζύμων που είναι αναγκαία για την πρόσληψη και αφομοίωση άλλων απαραίτητων ιχνοστοιχείων για τη διατήρηση της ζωής, όπως ο ψευδάργυρος και το μαγγάνιο. Επιπλέον ο χαλκός μπορεί να επηρεάσει τη λειτουργία της κυτταρικής μεμβράνης καθώς και τον μηχανισμό φωτοσύνθεσης του φυτοπλαγκτού.

Ο χαλκός όταν προσληφθεί από τον άνθρωπο σε μεγάλες συγκεντρώσεις, προκαλεί νεφρικές και ηπατικές βλάβες καθώς και διαταραχές στο κεντρικό νευρικό σύστημα. Εμφανίζονται επίσης γαστρεντερικοί ερεθισμοί και προβλήματα στο συκώτι (Παρίνος, 2010).

Μόλυβδος (Pb)

Ο μόλυβδος ανήκει στην τέταρτη ομάδα (IVa) του Περιοδικού Συστήματος με αριθμούς οξειδωσης +2 και +4. Η μικρή σκληρότητα, το χαμηλό σημείο τήξης και η αντίσταση στη διάβρωση, είναι οι ιδιότητες που το καθιστούν ιδιαίτερα χρήσιμο σε ποικίλες βιομηχανικές εφαρμογές με κυριότερη τη χρήση του στην κατασκευή των συσσωρευτών μολύβδου των αυτοκινήτων. Η ατμόσφαιρα αποτελεί το βασικότερο μέσο μεταφοράς του στο περιβάλλον, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μέταλλα. Ωστόσο, η είσοδος του στο θαλάσσιο περιβάλλον, ακολουθεί τους γνωστούς μηχανισμούς μεταφοράς των υπολοίπων. Ο μόλυβδος κατά την είσοδο του στα παράκτια ύδατα βρίσκεται στο μεγαλύτερο μέρος του σε σωματιδιακή μορφή και καταβυθίζεται μέχρι την ενσωμάτωσή του στα επιφανειακά ιζήματα. Ένα μικρότερο μέρος του φθάνει σε διαλυτή μορφή στην ανοιχτή θάλασσα μέσω της χαλαρής προσκόλλησής του σε σωματίδια βιολογικής προέλευσης. Στα θαλάσσια ιζήματα το μεγαλύτερο ποσοστό τους απαντάται ενωμένο με οργανικούς υποκαταστάτες και σουλφίδια, ενώ ένα σημαντικό ποσοστό του είναι συνδεδεμένο με ανθρακικά ορυκτά, καθώς και με υδροξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου.

Ο μόλυβδος, ως ένα ιδιαίτερα τοξικό μέταλλο, δρα στους οργανισμούς επενεργώντας στο μοριακό επίπεδο καθώς αναστέλλει τη δράση πολλών ενζύμων. Σε σύγκριση με τα παράγωγα του υδραργύρου και του χαλκού θεωρείται λιγότερο τοξικός. Εξαιτίας του ανταγωνισμού του με άλλα τοξικά βαρέα μέταλλα για την κατάληψη ενεργών κέντρων των ενζύμων, έχει αναφερθεί ότι αντισταθμίζει ως ένα βαθμό τις αρνητικές διαταραχές που προκαλούνται ιδίως από το μαγνήσιο και τον χαλκό.

Ο ανθρώπινος οργανισμός μπορεί να προσλάβει τον μόλυβδο μέσω της αναπνοής και της τροφής, δημιουργώντας πολλαπλές αρνητικές επιδράσεις όπως: προβλήματα ακοής, βλάβες στο κεντρικό νευρικό σύστημα, νεφροπάθειες, στειρότητα, αναιμία, αλλαγές στη σύνθεση της αιμοσφαιρίνης, εγκεφαλοπάθειες, και σε μικρές ηλικίες μπορεί να επιφέρει μέχρι και θάνατο (Παρίνος, 2010).

Κάδμιο (Cd)

Το κάδμιο αποτελεί ένα σπάνιο στοιχείο του γεωφλοιού και ανήκει στη δεύτερη δευτερεύουσα ομάδα του Περιοδικού Πίνακα. Τα ορυκτά του είναι σπάνια και συνήθως απαντάται ως παραπροϊόν της εξόρυξης άλλων ορυκτών (π.χ του ψευδαργύρου) ή σε προσμίξεις του με άλλα στοιχεία χωρίς να είναι κύριο προϊόν κάποιας εξόρυξης.

Οι προσθήκες του στο περιβάλλον μέσω ανθρωπογενών πηγών συνδέονται με διάφορες δραστηριότητες όπως: την παραγωγή χρωστικών και σταθεροποιητικών ενώσεων για πλαστικά, τις συγκολλήσεις και τα κράματα, τη χρήση του στις μπαταρίες νικελίου-καδμίου, τις επιμεταλλώσεις, την παραγωγή και χρήση ψευδαργύρου, χάλυβα, λιπασμάτων, τσιμέντου, κάρβουνου και πετρελαίου για παραγωγή ενέργειας και μεταφορές. Επιπλέον ρύπανση από κάδμιο προκαλείται, κατά την επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων καθώς και κατά την αποτέφρωση στερεών αποβλήτων.

Οι κύριες μορφές του στο θαλάσσιο περιβάλλον βρίσκονται υπό ιονική μορφή ή με τη μορφή συμπλόκων σε διαλυτή φάση, έχοντας ταυτόχρονα την τάση να δεσμεύεται ισχυρά με οργανικούς υποκαταστάτες. Στα ιζήματα φτάνει μέσω της καταβύθισης με οξειδία του σιδήρου στα οποία προσροφάται, αλλά ταυτόχρονα συσσωρεύεται ως αδιάλυτο θειούχο κάδμιο (CdS).

Το κάδμιο, μαζί με το κοβάλτιο και τον ψευδάργυρο, παίζουν έναν παρόμοιο βιολογικό ρόλο για το θαλάσσιο φυτοπλαγκτόν. αντικαθιστώντας εν μέρει το ένα με το άλλο, ως μεταλλικά κέντρα. Σε υψηλές όμως συγκεντρώσεις, κυρίως λόγω αλληλεπίδρασής του καδμίου στο μεταβολισμό άλλων ιχθυομετάλλων όπως π.χ. του ασβεστίου, επιδρά δυσμενώς σε ζωτικές βιολογικές λειτουργίες όπως η πρωτεϊνοσύνθεση, η ιονανταλλαγή, και η παραγωγή ενέργειας του κυττάρου. Στα ασπόνδυλα η τοξικότητα είναι ανάλογη με το είδος του οργανισμού, ενώ παράλληλα εξαρτάται από παράγοντες όπως το διαλυμένο οξυγόνο, η αλατότητα, και η θερμοκρασία του νερού. Στα θαλάσσια φυτά έχει παρατηρηθεί αντίστοιχη τοξικότητα με εκείνη του νικελίου, του μόλυβδου, και του τρισθενούς χρωμίου (Παρίνος, 2010).

Ο άνθρωπος εκτίθεται στο κάδμιο μέσω της τροφής και ιδίως με την πρόσληψη του μέσω του νερού καθώς και με τη λειτουργία της αναπνοής και ιδιαίτερα με το κάπνισμα. Στις

περιπτώσεις αυτές ο ανθρώπινος οργανισμός μπορεί να εκδηλώσει διάφορα σύνδρομα και επιδράσεις όπως ρινικές δυσλειτουργίες, πνευμονικές, ηπατικές και αναπαραγωγικές βλάβες, υπέρταση, τερατογενέσεις, ατέλειες στα οστά και διάφορες μορφές καρκίνου.

Ψευδάργυρος (Zn)

Ο ψευδάργυρος παρουσιάζει μεγάλη συγγένεια ιδιοτήτων με το κάδμιο, όπως ο σχηματισμός ιοντικών ενώσεων και ανήκει στη δεύτερη δευτερεύουσα ομάδα του Περιοδικού Συστήματος με αριθμό οξείδωσης +2. Η ποσότητα του στο φλοιό της γης θεωρείται μέτρια με τα θειούχα ορυκτά να αποτελούν τις κυριότερες γεωλογικές του πηγές. Η είσοδος του στο θαλάσσιο περιβάλλον, γίνεται μέσω της απόπλυσης των εδαφών, της μεταφοράς του μέσω ποταμών αλλά και μέσω ατμοσφαιρικής απόθεσης.

Επιπλέον προσθήκες στις παραπάνω φυσικές ποσότητες ψευδαργύρου στο περιβάλλον, έχουμε εξαιτίας ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, όπως η εξόρυξη και επεξεργασία μεταλλευμάτων καθώς και η χρήση και διάθεση διάφορων μεταλλικών προϊόντων. Στη θάλασσα εισέρχεται με σωματιδιακή ή διαλυτή μορφή, ενώ σε ρυπασμένα ύδατα, μέσω των μηχανισμών απλής προσρόφησης, συμπλοκοποίησης και συγκαταβύθισης, βρίσκεται στο κύριο μέρος του, συνδεδεμένος με οργανικούς και ανόργανους υποκαταστάτες. Επιπλέον ο ψευδάργυρος στο θαλασσινό νερό, τείνει να απελευθερώνεται από τη σωματιδιακή ύλη σε αερόβιες συνθήκες που δημιουργούνται λόγω της οξείδωσης της οργανικής ύλης και των σουλφιδίων του.

Ο ψευδάργυρος λόγω της συμμετοχής του ως καταλύτης σε συγκεκριμένες βιοχημικές διεργασίες, θεωρείται ένα ιδιαίτερα σημαντικό μέταλλο για τον ανθρώπινο οργανισμό. Στις λειτουργίες αυτές συγκαταλέγονται ενζυμικές αντιδράσεις κατάλυσης λειτουργιών ενυδάτωσης-αφυδάτωσης και κατάλυσης διαλυμάτων οξέων-βάσεων, καθώς επίσης η δράση του ως καταλύτης στον πολυμερισμό των οξέων DNA και RNA, καθώς και στην υδρόλυση οργανικών πολυμερών κατά τη διάρκεια της πέψης.

Ο ψευδάργυρος παίζει έναν σημαντικό βιολογικό ρόλο λόγω του μεγάλου αριθμού των μεταλλοπρωτεϊνών στις οποίες συμμετέχει. Αποκτά τοξική δράση σε υψηλές συγκεντρώσεις για τους θαλάσσιους οργανισμούς και παρουσιάζει την τάση για βιομεγέθυνση και βιοσυσώρευση στους ιστούς. Η επίδραση του στους θαλάσσιους οργανισμούς ως αποτέλεσμα οξείας τοξικής δράσης, προκαλεί την άμεση καταστροφή των βραγχιακών τους κυττάρων. Σε περιπτώσεις χρόνιας τοξικότητας παρατηρείται επιβράδυνση του ρυθμού ανάπτυξης καθώς και ιστολογικές αλλοιώσεις πολλών οργάνων τους. Η μεταφορά του στους οργανισμούς γίνεται κυρίως μέσω της τροφικής αλυσίδας.

Στον άνθρωπο η κύρια πρόσληψη του γίνεται μέσω της κατανάλωσης θαλασσινών (πχ. μύδια, στρείδια κλπ) και σε υψηλές συγκεντρώσεις προκαλεί σωρεία προβλημάτων όπως μυϊκή δυσκαμψία και πόνο, ερεθισμούς, ναυτία, απώλεια της όρεξης, πεπτικά έλκη καθώς και σημαντικά προβλήματα στο συκώτι.

Μαγγάνιο (Mn)

Το μαγγάνιο είναι ένα σχετικά άφθονο μέταλλο που συναντάται συχνά σε πυριτικά ορυκτά και χρησιμοποιείται ως κύριο συστατικό του χάλυβα. Στα φυσικά νερά εμφανίζεται σε μικρές συγκεντρώσεις, οι οποίες αυξάνονται υπό ανοξικές συνθήκες, ενώ η μετατροπή των ορυκτών του σε διαλυτά ή και μερικώς διαλυτά ορυκτά, αυξάνει τις συγκεντρώσεις του στα ποτάμια και τη θάλασσα. Οι ανθρωπογενείς πηγές που προστίθενται στις φυσικές εισροές οφείλονται κυρίως στην βιομηχανία επεξεργασίας του σιδήρου, ενώ η χρήση του είναι διαδεδομένη ως μέταλλο σε μη σιδηρούχα κράματα όπως σε κράματα του χαλκού, στη βιομηχανία ηλεκτρικών, σε λιπάσματα, μπαταρίες, καταλύτες, βαφές, αλλά και στην κατασκευή γυαλιού και κεραμικών.

Στα επιφανειακά νερά λόγω της έμμεσης φωτοχημικής αναγωγικής διαλυτοποίησης των οξειδίων του, συχνά παρουσιάζει ένα μέγιστο στη συγκέντρωση διαλυτού μαγγανίου. Μια από τις σημαντικότερες παραμέτρους του βιογεωχημικού κύκλου του μαγγανίου αποτελεί η βακτηριακή οξειδωση του, η οποία καταλύεται από ειδικά ένζυμα. Εξαιτίας φωτοαναστολής της συγκεκριμένης διαδικασίας οξειδωσης στις παράκτιες περιοχές, αυξάνεται ο χρόνος παραμονής του παραγόμενου δισθενούς μαγγανίου στα επιφανειακά θαλάσσια ύδατα.

Το μαγγάνιο είναι ιχνοστοιχείο το οποίο εξαιτίας της συμμετοχής στη διαδικασία της φωτοσύνθεσης είναι απαραίτητο για τη ζωή, ενώ παράλληλα αποτελεί βασικό συστατικό πολλών ενζύμων. Στους οργανισμούς απορροφάται σε ένα μικρό ποσοστό μέσω της αναπνοής και έχει βρεθεί ότι σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει μείωση της πίεσης του αίματος. Παράλληλα, έχουν αναφερθεί αρνητικές επιδράσεις στο κεντρικό νευρικό σύστημα, αλλά και κάποια συσχέτιση του με την ασθένεια Πάρκινσον.

Σίδηρος (Fe)

Ο σίδηρος αποτελεί το τέταρτο σε αφθονία μέταλλο του φλοιού της γης με το μεγαλύτερο μέρος του να βρίσκεται υπό μορφή δισθενών ιόντων. Συχνά απαντάται σε σημαντικές ποσότητες στον πυρίτη και άλλα πυριτικά ορυκτά. Δε θεωρείται σημαντικός

ρυπαντής για τα θαλάσσια συστήματα αλλά συμβάλλει στη δημιουργία τοπικών περιβαλλοντικών προβλημάτων ιδιαίτερα κατά τις διεργασίες εξαγωγής αλουμίνας από το βωξίτη και την παραγωγή οξειδίων του τιτανίου. Τα δισθενή ιόντα σιδήρου, τα οποία οξειδώνονται γρήγορα προς τρισθενή, παρουσιάζουν μικρή διαλυτότητα που συνεπάγεται χαμηλή συγκέντρωση του στα υδάτινα συστήματα.

Στο θαλάσσιο νερό ο σίδηρος εμφανίζεται στο μεγαλύτερο ποσοστό του υπό μορφή λεπτών κolloειδών αιωρημάτων του τύπου $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ή άλλων υδροξυσυμπλόκων. Επίσης, βρίσκεται υπό διαλυτές μορφές και μορφές οργανικών συμπλόκων, διαδραματίζοντας έτσι ένα σημαντικό βιογεωχημικό ρόλο. Οι κατά βάθος συγκεντρώσεις του σιδήρου στα ιζήματα, είναι ανάλογες των οξειδοαναγωγικών συνθηκών που επικρατούν. Σε περιπτώσεις μεταβολών των συνθηκών αυτών προκαλείται διαλυτοποίηση του σιδήρου και μεταφορά του σε ζώνες πλουσιότερες σε οξυγόνο, στις οποίες δημιουργούνται περιοχές πλούσιες σε μέταλλα, ιδιαίτερα κοντά στη διεπιφάνεια νερού και ιζήματος.

Στα εκβολικά συστήματα των ποταμών παρατηρείται απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του στη ζώνη χαμηλής αλατότητας της εκβολής (0-5%), ενώ απομακρύνεται σχεδόν εξ' ολοκλήρου μέχρι η αλατότητα να προσεγγίσει το όριο του 15%.

Ο σίδηρος ως ιχνοστοιχείο θεωρείται απαραίτητος για τον οργανισμό εξαιτίας της συμμετοχής του σε πολλά ενεργά κέντρα ένζυμων καθώς και στις πρωτεΐνες που μεταφέρουν το οξυγόνο στο αίμα. Έχει αντίστοιχα εξαιρετικά σημαντικό ρόλο στις βιοχημικές διεργασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων που πραγματοποιούνται κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης και της ανοργανοποίησης του οργανικού υλικού προς διοξείδιο του άνθρακα. Επομένως μπορεί να δράσει ως περιοριστικός παράγοντας ανάπτυξης των θαλάσσιων οργανισμών εξαιτίας της μικρής περιεκτικότητας του στην ανοιχτή θάλασσα.

Χρώμιο (Cr)

Το χρώμιο είναι το έβδομο σε αφθονία στοιχείο στη γη με τη μεγαλύτερη ποσότητά του να βρίσκεται στον πυρήνα και το μανδύα της γης. Θεωρείται απαραίτητο για τις βιολογικές λειτουργίες, όπως ο μεταβολισμός των λιπών και των υδατανθράκων στα θηλαστικά, αλλά και ως ιχνοστοιχείο για τον άνθρωπο όπου συμμετέχει στον έλεγχο μεταβολισμού της γλυκόζης.

Δεν αποτελεί συσσωρευτικό στοιχείο με δεδομένο ότι αποβάλλεται γρήγορα, παρόλα αυτά σε ποσότητες υψηλότερες από ίχνη μπορεί να γίνει πολύ τοξικό για οργανισμούς όπως και για τον άνθρωπο. Η τοξικότητα, η κινητικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα του χρωμίου, εξαρτώνται ουσιαστικά από τη χημική μορφή του. Συγκεκριμένα η έκθεση του ανθρώπου στο χρώμιο μπορεί να γίνει μέσω της τροφής, της εισπνοής από ατμόσφαιρες με υψηλές

συγκεντρώσεις, αλλά και της δερματικής επαφής σε έναν επιβαρυσμένο χώρο εργασίας ή λόγω διαβίωσης κοντά σε ανεξέλεγκτους χώρους αποβλήτων και απορριμμάτων που περιέχουν χρώμιο ή σε βιομηχανίες που χρησιμοποιούν το χρώμιο (Allen, 2003).

Το χρώμιο εισέρχεται φυσικά στο θαλάσσιο περιβάλλον μέσω της αποσάθρωσης των πετρωμάτων, των εκπλύσεων των εδαφών, αλλά και μέσω των κατακρημνίσεων από την ατμόσφαιρα ή του ξηρού νέφους. Ως κύρια πηγή του θεωρούνται οι ανθρωπογενείς πηγές, καθώς το χρώμιο και οι ενώσεις του, βρίσκουν σωρεία εφαρμογών στην χημική βιομηχανία, τη μεταλλουργία, τη βυρσοδεψία, την κλωστοϋφαντουργία, τις βιομηχανίες χρωμάτων κ.α..

Η χημική του μορφή στα ύδατα εξαρτάται και ελέγχεται από τις οξειδοαναγωγικές συνθήκες που επικρατούν, οι οποίες επηρεάζουν τους χημικούς και φωτοχημικούς οξειδοαναγωγικούς μετασχηματισμούς και τις αντιδράσεις προσρόφησης / εκρόφησης και καταβύθισης / διαλυτοποίησης που συντελούνται (Παρασκευοπούλου, 2005).

Η επαφή του ανθρώπου με ορισμένες μορφές του χρωμίου μπορεί να προκαλέσει ποικίλους ερεθισμούς στο δέρμα, ενώ μέσω της κατανάλωσης υψηλών ποσοτήτων του μπορεί να προκαλέσει σπασμούς, προβλήματα στους νεφρούς και το ήπαρ, καρκίνο και τελικά το θάνατο (Allen, 2003).

Κοβάλτιο (Co)

Το χημικό στοιχείο Κοβάλτιο είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 27 με το μεγαλύτερο ποσοστό του να βρίσκεται στον πυρήνα της γης (Hamilton & Gopper, 1987). Είναι ένα φυσικό στοιχείο με παρόμοιες φυσικές και χημικές ιδιότητες με εκείνες του νικελίου και του σιδήρου. Στο περιβάλλον συναντάται συνήθως ενωμένο με στοιχεία όπως το οξυγόνο, το αρσενικό και το θείο, ενώ ως μεταβατικό μέταλλο υπάρχει σε πολλά ορυκτά και σχηματίζει διάφορα κράματα ως αποτέλεσμα της σύνδεσης του με άλλα μέταλλα. Το κοβάλτιο έχει ως χαρακτηριστικό του να μην καταστρέφεται κατά την είσοδο του στο περιβάλλον, αλλά αντίθετα αντιδράει με άλλα στοιχεία ή προσροφάται σε εδαφολογικά υλικά και σε θαλάσσια ιζήματα. Οι συγκεντρώσεις στα εδάφη ποικίλλουν ανάλογα με το μητρικό υλικό, αλλά συνήθως δεν ξεπερνούν τα 5 ppm (MPCA 1998). Η μέση τιμή του για τα εδάφη είναι 8 ppm (Bowen, 1966), (Schrauzer, 1991) και για τα ποτάμια ύδατα 0,2 ppm (Wedepohl, 1991).

Η είσοδος του μέσω φυσικών πηγών στα ύδατα γίνεται μέσω της κατακρημνίσης σωματιδίων του που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα προερχόμενα από εδάφη, αλλά και μέσω των υδάτων που έρχονται σε επαφή με πετρώματα που περιέχουν κοβάλτιο (Ahmed & Evans, 1960). Επιπλέον εμπλουτισμός της ατμόσφαιρας με συγκεντρώσεις του γίνεται μέσω της καύσης και της εξόρυξης άνθρακα, μέσω της επεξεργασίας μεταλλευμάτων στα οποία

περιέχεται, αλλά και λόγω της χρήσης των χημικών ενώσεων του (Lobinski, 2001). Επιπλέον μέσω των διεργασιών πυρηνικής ενέργειας, απελευθερώνονται τα ραδιενεργά ισότοπα του. Είναι διαδεδομένη η χρήση του στην παραγωγή μελανιών και χρωμάτων, ενώ λόγω της ανθεκτικότητας των κραμάτων του σε υψηλές θερμοκρασίες, χρησιμοποιείται στη βιομηχανία κατασκευής αεροπλάνων και κινητήρων.

Η παρουσία του στη βιταμίνη B12 το καθιστά σημαντικό βιολογικά για τον άνθρωπο (Chandra & Brown, 2008), ενώ η πρόσληψη του από αυτόν γίνεται κυρίως μέσω της τροφής και πιο συγκεκριμένα από τα στρείδια, το κόκκινο κρέας, τα πουλερικά, τα μύδια, το πλήρες γάλα καθώς και από διάφορα πράσινα λαχανικά και φρούτα (Hamilton & Gorper, 1987). Παρόλα αυτά το πολύ υψηλό περιεχόμενο του μπορεί να επιφέρει τα αντίθετα αποτελέσματα (Beyersmann & Hartwig, 1992), όπως έμετο και ναυτία, καρδιακά προβλήματα, προβλήματα όρασης, αναπνευστικά προβλήματα και βλάβη του θυρεοειδούς. Αντίστοιχα αρνητικές επιπτώσεις μπορούν να προκληθούν και μέσω της έκθεσης του ανθρώπου στην ακτινοβολία των ραδιενεργών ισotόπων του, όπου μπορεί να προκληθεί τριχόπτωση, εμετός, στείριότητα, διάρροια, αιμορραγία, κόμα, ακόμη και θάνατος.

Αρσενικό (As)

Το αρσενικό ανήκει στα μεταλλοειδή αλλά λόγω του ότι θεωρείται από τα πλέον επικίνδυνα και τοξικά στοιχεία συγκαταλέγεται στα βαρέα μέταλλα, με την παρουσία του να έχει συνδεθεί άμεσα με κρούσματα καρκινογένεσης. Στα υδάτινα αλλά και στα χερσαία συστήματα, απαντάται και διαχωρίζεται σε οργανικές και ανόργανες ενώσεις. Η κατάσταση σθένους του, καθορίζει το βαθμό τοξικότητας του, με την αρσίνη (AsH_3) (-3) να αποτελεί την τοξικότερη μορφή του (U.S. Environmental Protection Agency (EPA), 2001).

Στην ελεύθερη του κατάσταση είναι γκρίζο (χαλυβδόφαιο) στερεό, εύθραυστο με χαμηλή θερμική και χημική αγωγιμότητα. Εξαχνώνεται στους 613 °C και ο ατμός του αποτελείται από μόρια As_4 που διατηρούνται μέχρι τους 800 °C πέραν των οποίων αποσυντίθενται σε As_2 , η δε αποσύνθεσή του ολοκληρώνεται στους 1700 °C. Πολύ μικρό ποσοστό του βρίσκεται σε καθαρή φυσική κατάσταση (αυτοφύες), ενώ το μεγαλύτερο μέρος του είναι ενωμένο με διάφορα ορυκτά (πάνω από 150) κυρίως θειούχα, αρσενικούχα, ή προσμίξεις τους με τα λεγόμενα αρσενικά. Γενικά, το αρσενικό τόσο στον αρσενοπυρίτη όσο και σε προσμίξεις του με άλλα ορυκτά, όταν θερμανθούν στον αέρα, ενώνεται εύκολα με το οξυγόνο δημιουργώντας το οξειδίο As_4O_6 γνωστό και ως "λευκό αρσενικό".

Η παρουσία του στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι άμεσα συνδεδεμένη με τη χρήση του στις διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες, όπου χρησιμοποιείται λόγω των ιδιοτήτων του σε

κράμα στην παραγωγή μολύβδινων σφαιρών και σε μολύβδινους τριβείς, καθώς και σε μπαταρίες και περικαλύμματα καλωδίων, ενώ σε υψηλότερη καθαρότητα χρησιμοποιείται μαζί με το πυρίτιο και το γερμάνιο σε κατασκευές ημιαγωγών, καθώς και σε μορφή αρσενικούχου γαλλίου σε διόδους για λέιζερ, και σε τρανζίστορες. Επιπλέον έχει βρεθεί ότι καταναλώνονται ετησίως στη γεωργία χιλιάδες τόνοι πλείστων χημικών ενώσεων του αρσενικού, ως εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, ξηραντικά αλλά και απολυμαντικά προϊόντα. Επίσης, γνωστή είναι η χρήση του ως κύρια ύλη στην υαλουργία, την κατασκευή φακών αλλά και στον αποχρωματισμό γυαλιών. Η τοξικότητά του στον άνθρωπο εξαρτάται από τη συγκέντρωση και το μέγεθος της έκθεσης σε αυτό. Για αυτό έχει τεθεί τόσο από την Ευρωπαϊκή Ένωση όσο και από τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας ως ανώτατο όριο συγκέντρωσης για το πόσιμο νερό, τα 10 μg/l (Ανθεμίδης et al., 2002). Γενικά οι συγκεντρώσεις του Αρσενικού σπανίως ξεπερνούν τα 10 ppb στα γλυκά επιφανειακά και υπόγεια νερά και τα 20 ppb στα θαλάσσια.

Τα υψηλά ποσοστά του μπορούν να προκαλέσουν καρκίνο των πνευμόνων, καρκίνο του δέρματος, καθώς και μια σπάνια μορφή καρκίνου στο συκώτι, περιφερειακή νευροπάθεια, παράλυση, κώφωση, προβλήματα στο γαστρεντερικό σύστημα κ.ά. (Fergusson, 1990).

3. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

3.1 Εισαγωγή – Παρουσίαση περιοχή έρευνας

3.1.1. Γενικά κοινωνικο-οικονομικά δεδομένα για την πόλη του Ηρακλείου (πληθυσμός, βιομηχανική & αστική δραστηριότητα, γεωργικές καλλιέργειες, θαλάσσια ενδιαίτηματα κλπ)

Το Ηράκλειο αποτελεί τη μεγαλύτερη πόλη της Κρήτης και έχει εκτεταμένη οικιστική ανάπτυξη με τη γύρω περιοχή του να λειτουργεί ως προαστιακός υποδοχέας. Η ευρύτερη περιοχή της πόλης χαρακτηρίζεται γενικά ως αστική παρουσιάζοντας διάσπαρτες προαστιακές συγκεντρώσεις, ιδιαίτερα στην παράκτια ζώνη, διάφορους μεσόγειους οικισμούς αλλά και αγροτική γη. Συνιστά μια τυπική παράκτια πόλη που παρουσιάζει κοινά χαρακτηριστικά και προκλήσεις με άλλες αντίστοιχες παραθαλάσσιες πόλεις του μεσογειακού νότου, όπως η εκτεταμένη και άναρχη αστικοποίηση, ο εντατικός τουρισμός και η πληθυσμιακή υπερσυγκέντρωση που δημιουργούν συγκρούσεις για χρήσεις γης ιδιαίτερα στα τμήματα της

παράκτιας ζώνης. Το Ηράκλειο βρίσκεται στο βόρειο παραλιακό μέτωπο της Αντιπεριφέρειας Ηρακλείου της Περιφέρειας Κρήτης, αποτελεί με διαφορά το μεγαλύτερο σε πληθυσμό Δήμο του νησιού και παράλληλα εμφανίζει ως περιοχή τη μεγαλύτερη δημογραφική αύξηση σε επίπεδο Κρήτης (Πίνακας 5).

Πίνακας 5 Συγκριτικά πληθυσμιακά δεδομένα Ηρακλείου (<https://www.statistics.gr>, 2011)

Περιοχή	Απογραφή 2001	Απογραφή 2011	μεταβολή πληθυσμού μεταξύ 2001-2011 (%)
Περιφέρεια Κρήτης	594.368	623.065	4,8
Αντιπεριφέρεια Ηρακλείου	291.225	305.490	4,9
Δήμος Ηρακλείου	163.115	173.993	6,7

Το Ηράκλειο, ως αστικός ιστός, αναπτύσσεται κατά μήκος του βόρειου οδικού άξονα κυκλοφορίας της Κρήτης (ΒΟΑΚ), που το συνδέει με τις μεγαλύτερες πόλεις του νησιού: Χανιά, Ρέθυμνο, Άγιο Νικόλαο – Σητεία και χαρακτηρίζεται από έντονες ανθρωπογενείς παρεμβάσεις και μεγάλες υποδομές, με το λιμάνι του να αποτελεί το τρίτο σε εμπορική σημασία για τη χώρα. Επιπλέον, στα δυτικά παράκτια τμήματα της πόλης, στα Λινοπεράματα, είναι εγκαταστημένος ο κύριος ηλεκτροπαραγωγικός σταθμός της ΔΕΗ και δεξαμενές καυσίμων καθώς και ο κύριος αγωγός απόρριψης επεξεργασμένων αστικών λυμάτων που προέρχονται από τον Σταθμό Βιολογικού Καθαρισμού της ΔΕΥΑΗ στη θέση Φοινικιά. Παράλληλα συγκεντρώνει πλήθος εμπορικών, βιοτεχνικών, βιομηχανικών, στρατιωτικών και γεωργικών δραστηριοτήτων και εγκαταστάσεων και μια εκτεταμένη Βιομηχανική Περιοχή (ΒΙ.ΠΕ.) στην περιοχή της Νέας Αλικαρνασσού η οποία παράλληλα φιλοξενεί και τον μεγαλύτερο πολιτικό αερολιμένα του νησιού.

Ο κόλπος του Ηρακλείου αποτελεί μια ανοιχτή θαλάσσια περιοχή με υψηλή αλατότητα και oligοτροφικό χαρακτήρα. Η έκταση που καταλαμβάνει η ηπειρωτική υφαλοκρηπίδα του κόλπου, που έχει πλάτος 7 περίπου χιλιόμετρα, είναι μικρή συγκριτικά με άλλες βορειότερες ανάλογες περιοχές του Αιγαίου. Μέχρι περίπου τα 40 μέτρα ο βυθός καλύπτεται από κινητό υπόστρωμα με συνήθη βενθικά ενδιαίτηματα την κοινότητα της λεπτής καλά ταξινομημένης άμμου, την κοινότητα των λιβαδιών του θαλάσσιου φανερόγαμου *Posidonia oceanica*, εκτεταμένους λειμώνες του φανερόγαμου είδους *Cymodocea nodosa*, φυτικοί οργανισμοί που προστατεύεται από την εθνική και ευρωπαϊκή νομοθεσία. Σε βάθη από 20 μέχρι 70 μέτρα το υπόστρωμα από αμμώδες μεταβάλλεται σταδιακά από ιλυο-αμμώδες σε αμμο-ιλυώδες που καλύπτεται από το αυτόχθον μεσογειακό μακροχλωροφύκος *Caulerpa prolifera*. Σε

μεγαλύτερα βάθη ξεκινώντας από τα 70 μέτρα, αυξάνονται τα ποσοστά ιλύος-αργίλου στο επιφανειακό ίζημα και η βενθική πανίδα χαρακτηρίζεται από την παρουσία ειδών οφιουροειδών εχινόδερμων (*Amphiura chiajei* και *A. filiformis*) (Βλαχώνης, 1997). Οι ομάδες βενθικών ασπόνδυλων που κυριαρχούν είναι οι Πολύχαιτοι, τα Καρκινοειδή, τα Μαλάκια, τα Σιπουνκουλοειδή και τα Εχινόδερμα (Eleftheriou & Smith, 1993). Θα πρέπει να τονισθεί ότι στην περιοχή του κόλπου, που χαρακτηρίζεται ως ένα από τα παραγωγικότερα πεδία άσκησης της μέσης αλιείας με μηχανότρατα του νησιού, έχουν καταγραφεί πάνω από 130 είδη βενθικών και βενθοπελαγικών ψαριών (Tsimenides et al., 1992).

3.1.2. Γεωλογία - Πετρολογία – Στρωματογραφία.

Η γεωλογική δομή της νήσου Κρήτης είναι ιδιαίτερα πολύπλοκη, λόγω της ιδιαίτερης θέσης της στην γενική τεκτονική διαζώνωση του ελληνικού χώρου. Βασικά, η Κρήτη περιλαμβάνεται στην γεωτεκτονική μετάβαση από τις Ελληνίδες προς τις Ταυρίδες οροσειρές της Μ. Ασίας. Βρίσκεται στο νότιο κλάδο του αλπικού γεωσύγκλινου και συγκεκριμένα στο τμήμα όπου ο γενικός άξονας της πτύχωσης δεν ακολουθεί την γενική διεύθυνση των Δειναρίδων και εν συνεχεία των Ελληνίδων οροσειρών (BBD-NNA), αλλά αρκετά νοτιότερες διευθύνσεις που κυμαίνονται μεταξύ ΔΒΔ-ΑΝΑ στο ύψος της δυτικής Κρήτης και ΔΑ στο ανατολικό τμήμα της νήσου (Πρωϊμάκης, 1993).

Το Κρητικό Πέλαγος αποτελεί ουσιαστικά την οπισθοταφρική λεκάνη της ευρύτερης Ελληνικής Τάφρου που τοποθετείται παράλληλα με τη βόρεια ακτογραμμή της Κρήτης και σχετίζεται με την ζώνη καταβύθισης της Αφρικανικής τεκτονικής πλάκας κάτω από την Ευρασιατική. Η γεωλογική δομή της Κρητικής λεκάνης είναι το τελικό αποτέλεσμα της πρόσφατης Αλπικής ορογένεσης που ολοκληρώθηκε κατά το Μειόκαινο (24,6-5,1 million years ago - Ma) (Mercier et al., 1979), (Pichon & Angelier, 1979), (Mckenzie, 1978), (Papazachos & Papazachos, 2001). Όπως επισημαίνεται από τις καταγραφές της σεισμικότητας της ευρύτερης περιοχής μέχρι και σήμερα, παρατηρείται τοπικά η συνεχής επίδραση ενός έντονου τεκτονισμού (Mckenzie, 1978) που οφείλεται ακριβώς στην καταβύθιση της Αφρικανικής τεκτονικής πλάκας. Η Κρήτη, που αποτελεί την προμετωπίδα της αντίστοιχης αφρικανικής πλάκας, ανήκει στο καθαυτό ορογενετικό τμήμα του ελληνικού νησιωτικού τόξου του Νοτίου Αιγαίου, ενώ παράλληλα το Κρητικό Πέλαγος συνθέτει ουσιαστικά την οπισθοταφρική λεκάνη της ευρύτερης Ελληνικής Τάφρου (Παπανικολάου & Σίδερης, 2007). Η ευρύτερη περιοχή μελέτης περιέχει πετρώματα από διαφορετικές ζώνες στα οποία

αναμιγνύονται με την προαλπική σειρά και μετατεκτονικά ιζήματα. Ο Νομός Ηρακλείου από άποψη τεκτονο-στρωματογραφίας, ανήκει στο πεδίο που συμπεριλαμβάνει προαλπικά πετρώματα υποβάθρου καθώς και αλπικά καλύμματα (Ραρανίκολαου, 1989). Ολόκληρη η ενότητα είναι γεωλογικά μεταμορφωμένη. Η απουσία χαρακτηριστικών διαγνωστικών ορυκτών, λόγω της επικράτησης των ανθρακικών πετρωμάτων, καθιστά δύσκολη την κατανόηση του τύπου και του βαθμού αυτής της μεταμόρφωσης.

Τα μετατεκτονικά ιζήματα, κυριαρχούν τόσο παράκτια όσο και συνολικά στον νομό. Στα βόρεια του νομού, βρίσκονται η μεγαλύτερης έκτασης θαλάσσιες αποθέσεις του Ανώτ.Μειοκαίνου-Πλειοκαίνου (μάργες, ψαμμίτες, άμμοι, κροκαλοπαγή, μαργαϊκοί ασβεστόλιθοι, άργιλοι, ενώ στα κεντρικά και τα νότια απαντώνται λιμναίες αποθέσεις (μάργες, κροκαλοπαγή, ψαμμίτες, άργιλοι και ενίοτε στρώματα λιγνιτών) του Ανώτ.Μειοκαίνου. Στα παράκτια, εμφανίζονται θαλάσσιες Πλειοκαινικές αποθέσεις, ενίοτε γύψοι και ιζήματα υφάλμυρης φάσης καθώς και σύγχρονες προσχώσεις κοιλάδων, πεδιάδων και παράκτιες αποθέσεις του Νεογενούς.

Η στρωματογραφική δομή της Κρήτης είναι πολύπλοκη. Σήμερα διακρίνονται οι παρακάτω στρωματογραφικές και τεκτονικές ενότητες :

1. Ενότητα Κρήτης-Μάνης (στρωματολιθικό δολομίτη & πλακώδεις ασβεστόλιθοι). (Αποτελεί την "σχετικά" αυτόχθονη γεωλογική ενότητα της Κρήτης και αποτελείται από τη σειρά "στρωμάτων Φόδελε" και τη σειρά "στρωμάτων Σισών" στην κεντρική Κρήτη)
2. Ενότητα Τρυπαλίου (πρώτο ή κατώτερο τεκτονικό κάλυμμα- αποτελείται από παχυστρωματώδεις, βιτουμενιούχους ασβεστόλιθους και δολομίτες)
3. Ενότητα Φυλλιτών-Χαλαζιτών (δεύτερο τεκτονικό κάλυμμα- περιλαμβάνει και κροκαλοπαγή, σιπολίνες και γύψους)
4. Ενότητα Τριπόλεως (τρίτο τεκτονικό κάλυμμα) (μια σύνθεση στρωματογραφικών σειρών από αργιλλοσχιστολιθική-ανθρακική "σειρά Ραβδούχα", ασβεστόλιθους Τριπόλεως και φλύσχη)
5. Ενότητα Ωλονού-Πίνδου (τέταρτο τεκτονικό κάλυμμα) (κερατόλιθους, κερατολιθικούς και ωολιθικούς ασβεστόλιθους, και πρώτο και δεύτερο φλύσχη)
6. Ενότητα οφιολίθων και κρυσταλλοσχιστωδών (ανώτατο σύνθετο πολύμεικτο τεκτονικό κάλυμμα- αποτελούσε πιθανότατα ωκεάνιο πυθμένα, από Β. (Αιγαίο) προς Ν. ασκώντας μεγάλες πιέσεις και παρασύροντας τα υποκείμενα πετρώματα) (Πρωϊμάκης, 1993).

3.1.3. Τεκτονική Γεωλογία

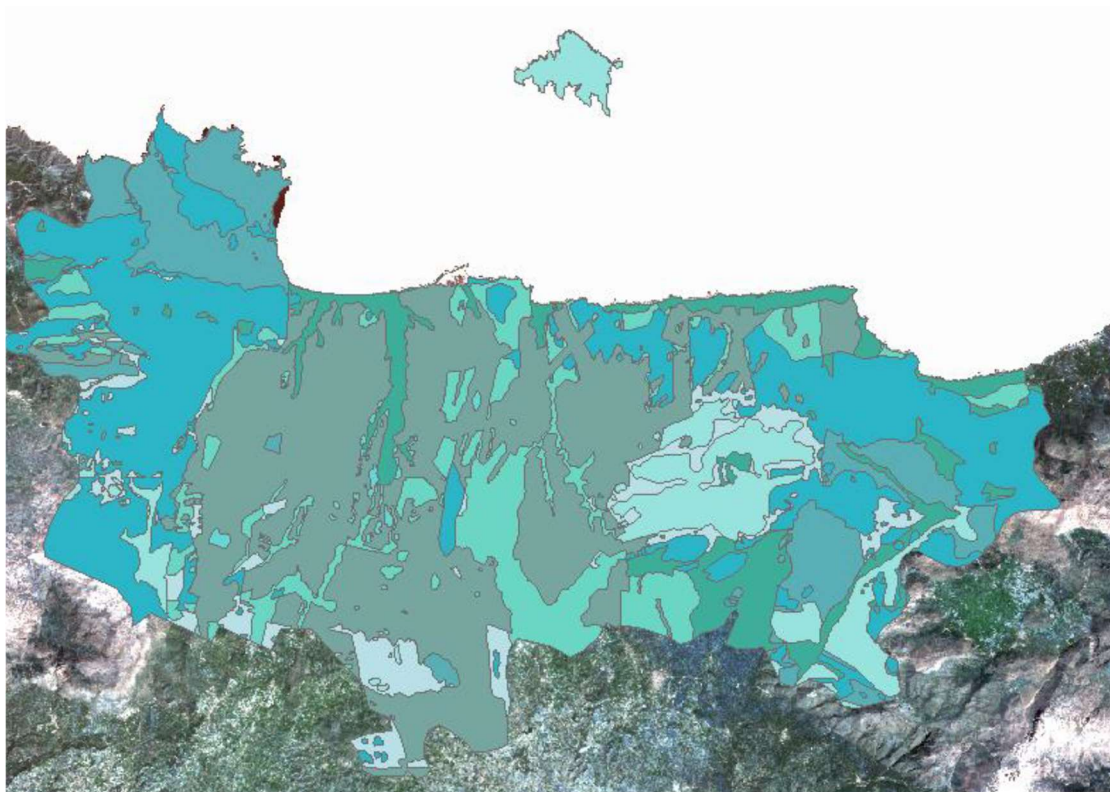
Η ευρύτερη περιοχή της Κρήτης περιλαμβάνεται στις περιοχές με έντονη σεισμική δραστηριότητα και σεισμική επικινδυνότητα, με βασικό αίτιο τη σύγκρουση της Αφρικανικής πλάκας με την Ευρωπαϊκή Νότια της Κρήτης με αποτέλεσμα τη δημιουργία πολλών επιφανειακών σεισμών και μεσαίου βάθους στην περιοχή. Κατά τους τελευταίους δύο αιώνες, σε όλο το Κρητικό πέλαγος έχουμε σεισμούς μεσαίου εστιακού βάθους (70-100Km) μεγέθους 6-8.2 βαθμούς της κλίμακας *Richter* (Papazachos, 1990). Στον αντισεισμικό κανονισμό του Υ.ΠΕ.ΧΩ.Δ.Ε. το 1984, η περιοχή του Ηρακλείου κατατάσσεται στις "ισχυρώς σεισμόπληκτες περιοχές", ενώ σύμφωνα με παλαιότερες καταγραφές στα αρχεία της Δημοτικής Βιβλιοθήκης Χανίων, φαίνεται ότι το Ηράκλειο κατά τη διάρκεια της Τουρκοκρατίας έχει καταστραφεί δύο φορές εξαιτίας ισχυρών σεισμών.

Με βάση πρόσφατες τεκτονικές μελέτες που έχουν διεξαχθεί στην περιοχή της κεντρικής Κρήτης, αποδεικνύεται ότι η τεκτονική εξέλιξη της Κρήτης από το μέσο Μειόκαινο μέχρι και σήμερα, είναι αποτέλεσμα διαδοχικών εφελκυστικών περιόδων που έχουν δημιουργήσει τουλάχιστον τρεις γενεές ρηγμάτων (Fassoulas, 2001): Η πρώτη γενεά αποτελείται από ρήγματα με διεύθυνση Α-Δ. Την περίοδο αυτή που διήρκεσε από το μέσο-άνω Μειόκαινο μέχρι τις αρχές του Μεσσηνίου, η ζώνη καταβύθισης της αφρικανικής πλάκας οπισθοχώρησε νότια ενεργοποιώντας εφελκυστικές τάσεις κατά την διεύθυνση Β-N δημιουργώντας τις πρώτες λεκάνες της Κρήτης. Από το τέλος του Μεσσηνίου μέχρι το μέσο του Πλειόκαινου, δημιουργήθηκαν τα ρήγματα δεύτερης γενεάς με διεύθυνση Β-N, τα οποία προκάλεσαν σημαντική ανύψωση ορισμένων περιοχών και ταυτόχρονα δημιούργησαν τις λεκάνες του Ηρακλείου, της Ιεράπετρας και του Καστελλίου Χανίων. Οι κύριες ανυψώσεις και καταβυθίσεις της Κρήτης οφείλονται σε αυτά τα δεύτερης γενεάς ρήγματα. Η σταθεροποίηση του πεδίου των τεκτονικών τάσεων στο τέλος του Πλειόκαινου είχε ως αποτέλεσμα την δημιουργία των ρηγμάτων τρίτης γενεάς.

3.1.4. Χερσαίοι υδρολιθολογικοί Σχηματισμοί

Η καρστική αποσάθρωση των ανθρακικών πετρωμάτων στην Κρήτη, αποτέλεσμα της τεκτονικής ανύψωσης από το τέλος του Μειοκαίνου, είναι η βασική αιτία για το σχηματισμό των πολυάριθμων φαραγγιών, οροπεδίων και σπηλαίων που χαρακτηρίζουν σήμερα την γεωμορφολογία του νησιού. Το μεγαλύτερο μέρος των εδαφών στην ευρύτερη περιοχή του Ηρακλείου, χαρακτηρίζεται από μικρή έως πολύ μικρή διαπερατότητα (Π3) και συνίσταται από

τις θαλάσσιες, μη-προσχωματικές αποθέσεις κυμαινόμενης υδατοπερατότητας οι οποίες ταυτίζονται με τις αλλουβιακές (κοκκώδεις-προσχωματικές) αποθέσεις (Π1) (εικ. 5). Στο βόρειο τμήμα, επικρατούν έντονα καρστικοποιημένοι σχηματισμοί, μέτριας έως υψηλής διαπερατότητας (Κ1).



- Γύψοι
- Καρστικοί σχηματισμοί μέτριας έως μικρής υδροπερατότητας, Κ2
- Καρστικοί σχηματισμοί μέτριας έως μικρής υδροπερατότητας, κ2
- Καρστικοί σχηματισμοί υψηλής έως μέτριας υδροπερατότητας, Κ1
- Κοκκώδεις μη προσχωματικές αποθέσεις μικρής έως πολύ μικρής υδροπερατότητας, Π3
- Κοκκώδεις προσχωματικές κυρίως αποθέσεις κυμαινόμενης υδροπερατότητας, Π1
- Μειοκαινικά ασβεστολιθικά λατυποκροκαλοπαγή Τοπολίων, μέτριας έως υψηλής υδροπερατότητας, Κ3
- Μειοκαινικές και πλειοκαινικές αποθέσεις μέτριας έως μικρής υδροπερατότητας, Π2
- Πρακτικά αδιαπερατοί ή εκλεκτικής κυκλοφορίας σχηματισμοί μικρής έως πολύ μικρής διαπερατότητας, Α2
- Πρακτικά αδιαπερατοί σχηματισμοί μικρής έως πολύ μικρής υδροπερατότητας, Α1

Εικόνα 5 Χερσαίοι υδρολιθολογικοί σχηματισμοί στην ευρύτερη περιοχή του Ηρακλείου (<http://emeric.ims.forth.gr>, 2006)

3.1.5. Θαλάσσια Γεωμορφολογία

Ο κόλπος του Ηρακλείου καλύπτει τμήμα της βόρειας ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας της Κρήτης η οποία είναι σχετικά στενή (<10km), ομαλή και παρουσιάζει μεγαλύτερο εύρος προς τα ανατολικά εμφανίζοντας κλίσεις της τάξης των 1,5°. Στην περιοχή από την Νέα Αλικαρνασσό έως το αεροδρόμιο, οι ακτές του κόλπου του λιμένα του Ηρακλείου είναι βραχώδεις και χαρακτηρίζονται ως σχετικά απότομες.

Μεταξύ των ισοβαθών των 150 και 200 μέτρων εμφανίζεται το υφαλόριο, με την ηπειρωτική κατωφέρεια που ακολουθεί να είναι σχετικά ομοιόμορφη μέχρι περίπου τα 950 μέτρα έχοντας μια μέση κλίση της τάξης των 2°. Η κλίση αυτή αυξάνεται στις 3-4° ενώ στα βάθη μεταξύ 950-1700 m φτάνει και τις 5-6°. Από τα βάθη αυτά και μετά ξεκινά η αβυσσική πεδιάδα με χαμηλή γενικά κλίση (0,5°) (Chronis et al., 2000).

Από το ΝΔ άκρο του κόλπου (Λινοπεράματα) μέχρι την πόλη του Ηρακλείου, σχηματίζονται αμμώδεις παραλίες κυρίως από μεσόκοκκη άμμο με παρουσία κροκάλων στις εκβολές του Αλμυρού ποταμού. Η θάλασσα είναι αβαθής κοντά στην παραλία, με τα βάθη να αυξάνονται γενικά ομαλά προς βόρεια φθάνοντας τα 300 μέτρα στο ύψος της νήσου Δία περιοχή που αποτελεί το φυσικό όριο του κόλπου.

Στο ΒΔ τμήμα του κόλπου Ηρακλείου παρατηρούνται τέσσερα ακρωτήρια (ακρ. Σταυρός, ακρ. Παναγίας, ακρ. Δίας, ακρ. Τρυπητή), μεταξύ των οποίων σχηματίζονται οι όρμοι Αλυκή δυτικά και της Αγ.Πελαγίας ανατολικά, με αμμώδεις παραλίες και σχετικά απότομα βάθη (Πρωϊμάκης, 1993). Οι ακτές στο ΝΔ άκρο του κόλπου είναι απότομες και ασβεστολιθικές, ενώ αντίθετα στο ΒΔ και δυτικό άκρο του αποτελούνται από μαλακά μεταμορφωμένα πετρώματα. Η δυτική ακτή του κόλπου ταυτίζεται με ρηξιγενή ζώνη ενώ ανοιχτά του όρμου Αλυκή και του ακρωτηρίου Δίας μέχρι την ισοβαθή των 200 μέτρων, σχηματίζονται δύο υποθαλάσσια φαράγγια (canyons) και ο βυθός τοπικά εμφανίζει μεγαλύτερες κλίσεις.

3.1.6. Ιζηματολογία

Τα επιφανειακά υποστρώματα του βυθού του κόλπου αποτελούνται από προϊόντα αποσάθρωσης - διάβρωσης διαφόρων χερσαίων πετρωμάτων και μεταφοράς των φερτών υλικών διαδοχικά σε χαμηλότερα σημεία. Η αποσάθρωση των πετρωμάτων είναι κυρίως χημική και οφείλεται στο εύκρατο μεσογειακό κλίμα το οποίο εμφανίζει μικρές διαφορές θερμοκρασίας μεταξύ ημέρας και νύχτας που μεταβάλλονται ομαλά από εποχή σε εποχή, αλλά και λίγες σχετικά βροχοπτώσεις. Λόγω της αποσάθρωσης των αβεστολίθων και των φυλλιτικών εδαφών, τα παράκτια συστήματα τροφοδοτούνται με αργιλικά, αμμώδη και μαργαϊκά υλικά και κοκκινοχώματα (Πρωϊμάκης, 1993).

Ο κόλπος του Ηρακλείου και η ευρύτερη θαλάσσια περιοχή τροφοδοτείται με κλαστικά ιζήματα, που προέρχονται κυρίως από χερσαίες περιοχές της κεντρικής Κρήτης (Ηρακλείου και Ρεθύμνου). Οι νεογενείς αυτές αποθέσεις καλύπτουν μεγάλες παράκτιες εκτάσεις και

αποτελούνται από μειοπλειοκαινικά θαλάσσια ιζήματα αποτελούμενα από κροκαλοπαγή, άμμους, αργίλους, κοκκινοχώματα, μάργες, μαργαικούς ασβεστόλιθους καθώς και από εμφανίσεις γύψου και λιγνίτη καθώς και πλειοκαινικές θαλάσσιες αποθέσεις.

Επιπλέον των παραπάνω στην περιοχή μελέτης προστίθενται και σύγχρονες αποθέσεις (αλλούβια) που είναι γενικά ποτάμιοι προσχώσεις (άμμοι, κροκάλες, άργιλοι, χάλικες, λατύπες). Οι αποθέσεις αυτές καλύπτουν μικρές παράκτιες ζώνες του κόλπου και βρίσκονται σε μικρή απόσταση και εκατέρωθεν των μικρών ποταμών και χειμάρρων που εκβάλλουν στον κόλπο του Ηρακλείου. Συγκεκριμένα εμφανίζονται από τα δυτικά προς τα ανατολικά:

1. Ο Αλμυρός ποταμός που εκβάλλει στο μυχό του κόλπου με μεγάλη παροχή νερού, το οποίο είναι ελαφρά υφάλμυρο κοντά στις εκβολές του. Η πλούσια παροχή του οφείλεται στην εκφόρτιση προς τη θάλασσα του παρακείμενου μεγάλου ασβεστολιθικού όγκου από καρστικούς ασβεστόλιθους Τριπόλεως.

2. Ο Γαζάνος ποταμός, χείμαρρος με ακανόνιστη παροχή και τροφοδοτεί τον κόλπο με λεπτόκοκκα κυρίως υλικά, καθώς διασχίζει αργιλο-αμμώδεις μειοπλειοκαινικές αποθέσεις καθώς και τα αλλούβια υλικά στην ευρύτερη χερσαία περιοχή.

3. Ο Ξεροπόταμος, χείμαρρος που εκβάλλει δίπλα στο Παγκρήτιο Στάδιο Ηρακλείου.

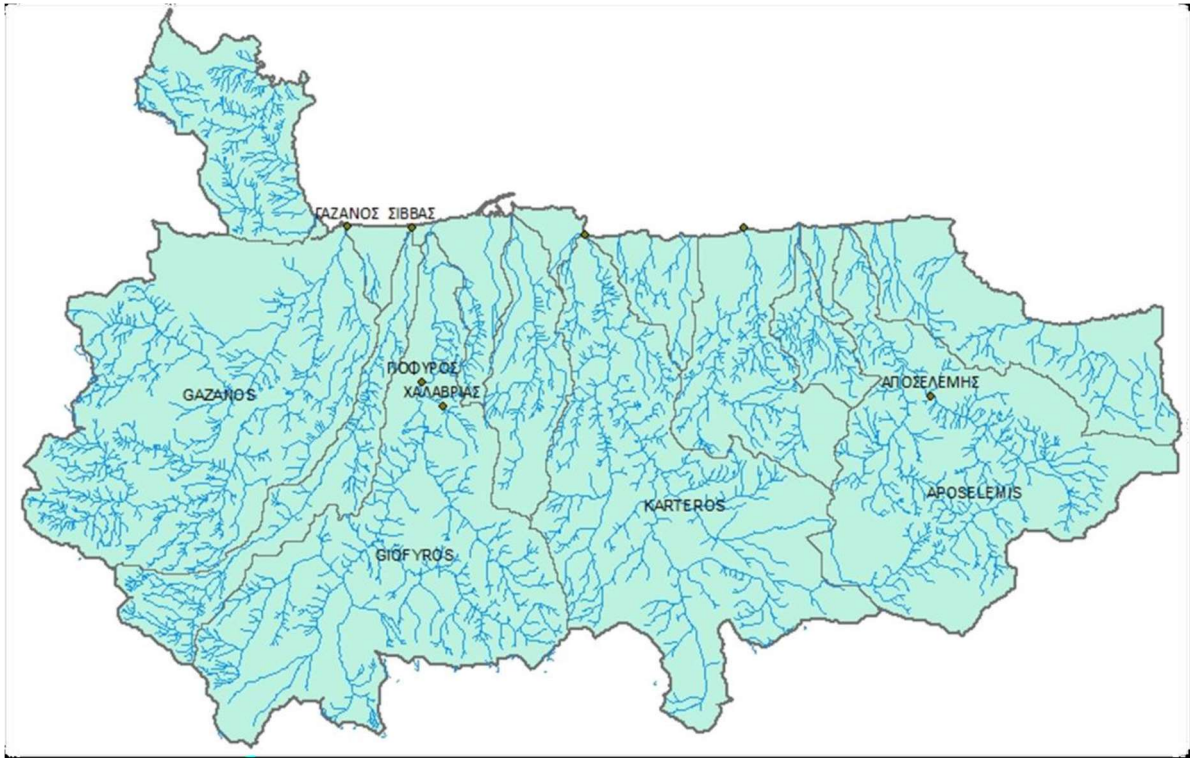
4. Ο Γιόφυρος ποταμός, που εκβάλλει στην δυτική είσοδο της πόλης του Ηρακλείου, ρέει όλο το χρόνο και μεταφέρει μεγάλες ποσότητες φερτών υλικών.

5. Ο Καρτερός ποταμός, χείμαρρος του οποίου η κοίτη διασχίζει τους ασβεστόλιθους Τριπόλεως και τους φυλλίτες και εκβάλλει στον ομώνυμο όρμο ανατολικά του αεροδρομίου (Πρωϊμάκης, 1993).

Πίνακας 6 Επιφάνεια που καλύπτουν οι λεκάνες απορροής στα βόρεια του Νομού Ηρακλείου (Poulos et al., 2009)

<u>Λεκάνη αποροής</u>	<u>Επιφάνεια (km²)</u>
Γαζάνος	192,0
Ξηροπόταμος	35,0
Γιόφυρος	279,0
Καρτερός	208,3
Αποσελέμης	120,5
Διάφορα ρέματα	835,8
Σύνολο	1.670,40

Οι υδρολογικές λεκάνες απορροής που καταλήγουν στον κόλπο του Ηρακλείου καλύπτουν μια συνολική έκταση που ξεπερνά τα 1.600 τετραγωνικά χιλιόμετρα (Πινάκας 6). Στο σχήμα που ακολουθεί δίνεται ο χάρτης κατανομής των κυριότερων υδρολογικών λεκανών και το υδρολογικό δίκτυο των κύριων ποταμών και χειμάρρων της ευρύτερης περιοχής μελέτης (Εικ. 6).



Εικόνα 6 Οι βασικές λεκάνες απορροής με τους κύριους ποταμούς του Βορείου Ηρακλείου μαζί με το υδρογραφικό δίκτυό τους. Στον πίνακα σημειώνεται η εκτιμώμενη επιφάνεια που καταλαμβάνουν. (Poulos et al., 2009)

Ο τύπος των ιζημάτων στον θαλάσσιο πυθμένα της περιοχής μελέτης αποτελείται στην συντριπτική του πλειοψηφία από ιζήματα χερσογενούς προέλευσης (Poulos et al., 2009). Στην παράκτια ζώνη κυριαρχούν τα αμμώδη υποστρώματα (0-30 μέτρα) ενώ στα βαθύτερα τμήματα κυριαρχούν τα λεπτότερα κλάσματα της άμμου και κυρίως λιθογενής ιλύς και σε μικρότερο βαθμό η άργιλος.

3.1.7. Κλιματικά δεδομένα

Ο παράγοντας "κλίμα" παίζει σημαντικό ρόλο, τόσο ποιοτικό όσο και ποσοτικό, στους μηχανισμούς αποσάθρωσης των μητρικών πετρωμάτων καθώς καθορίζει τελικά το είδος και

την ένταση της ιζηματογένεσης. Συγκεκριμένα συντελεί στη διαδικασία της διάβρωσης που ακολουθεί την αποσάθρωση και αποτελεί το βασικό μηχανισμό μεταφοράς των φερτών υλικών. Στα θερμά και ξηρά κλίματα κυριαρχεί η χημική αποσάθρωση και σε μικρότερο βαθμό η μηχανική. Μέσω των μηχανισμών αυτών τα προϊόντα της διάβρωσης μεταφέρονται και αποτίθενται στις λεκάνες ιζηματογένεσης ως κλαστικά ιζήματα, με τον κόλπο του Ηρακλείου να αποτελεί έναν παρόμοιο τελικό αποδέκτη.

Ο τύπος κλίματος της Κρήτης, είναι ένας ενδιάμεσος τύπος μεταξύ του χερσαίου και του ερημοειδούς μεσογειακού, στο οποίο σημειωτέο υπάγεται κυρίως η νοτιοανατολική Κρήτη και αυτό οφείλεται κυρίως στην ιδιαίτερη γεωμορφολογία της που έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μεγάλων διακυμάνσεων των κλιματικών παραμέτρων στο νησί από τα δυτικά προς τα ανατολικά και από τα πεδινά προς τα ορεινά. Ωστόσο, σε γενικές γραμμές η Κρήτη χαρακτηρίζεται από ένα εύκρατο Μεσογειακό κλίμα με ήπιους χειμώνες και δροσερά καλοκαίρια. Κατά τον Gorczynski, χαρακτηρίζεται ως κλίμα θαλάσσιο μεταβατικό.

Ο κόλπος του Ηρακλείου είναι ένας ανοικτός κόλπος στη βόρεια ακτή της Κρήτης με σχήμα περίπου ορθής γωνίας που "βλέπει" το Κρητικό Πέλαγος. Ως θαλάσσια περιοχή του νοτίου Αιγαίου βρίσκεται υπό την επίδραση των παρακάτω κέντρων υψηλών ή χαμηλών πιέσεων:

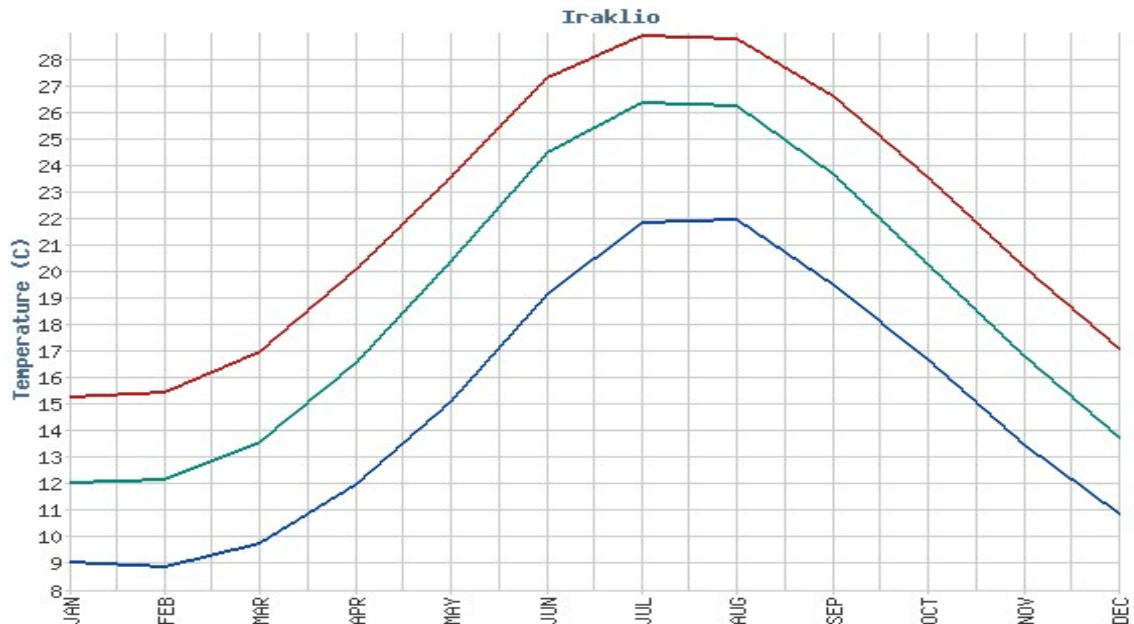
1) Κατά τη ψυχρή περίοδο (Οκτώβριος - Μάρτιος). Εμφανίζεται ο Σιβηρικός αντικυκλώνας με ψυχρές αέριες μάζες, ο αντί κυκλώνας των Αζορών που καλύπτει τα παράλια της Βόρειας Αφρικής και μια οικογένεια υφέσεων που μετακινείται από δυσμάς προς ανατολάς κατά μήκος της Μεσογείου.

2) Κατά τη θερμή περίοδο (Απρίλιος - Σεπτέμβριος). Εμφανίζεται η ζώνη χαμηλών πιέσεων της κεντρικής Ασίας που μετακινείται προς δυσμάς μέχρι την Κύπρο και ο αντικυκλώνας των Αζορών που βασικά καλύπτει τη δυτική Ευρώπη.

3) Καθόλη τη διάρκεια του έτους. Εμφανίζονται οι αντικυκλώνες της βόρειο-δυτικής Ευρώπης που επηρεάζουν την Ελληνική χερσόνησο με «σφήνες» υψηλών πιέσεων και ομάδες κινητών αντικυκλώνων που κινούνται παράλληλα προς την βόρειο-αφρικανική ακτή.

Η επίδραση της θάλασσας στη διαμόρφωση του κλίματος είναι σημαντική κατά την εναλλαγή των εποχών, εξαιτίας της μεγάλης θερμοχωρητικότητάς της θαλάσσιας μάζας που συντελεί στην ομαλή διακύμανση της θερμοκρασίας. Η μέση ετήσια θερμοκρασία στο Ηράκλειο σύμφωνα με την (<http://www.emy.gr/emyl/el/>, 2022) είναι 18,90 °C με τις μέσες θερμοκρασίες να κυμαίνονται από 14,80 έως 22,00 °C (Εικ. 6) Η ηλιοφάνεια είναι μεγάλη (2.838 ώρες ετησίως) με φαινόμενα ομίχλης να είναι εξαιρετικά σπάνια και τις χιονοπτώσεις να αποτελούν ένα εξαιρετικά σπάνιο φαινόμενο.

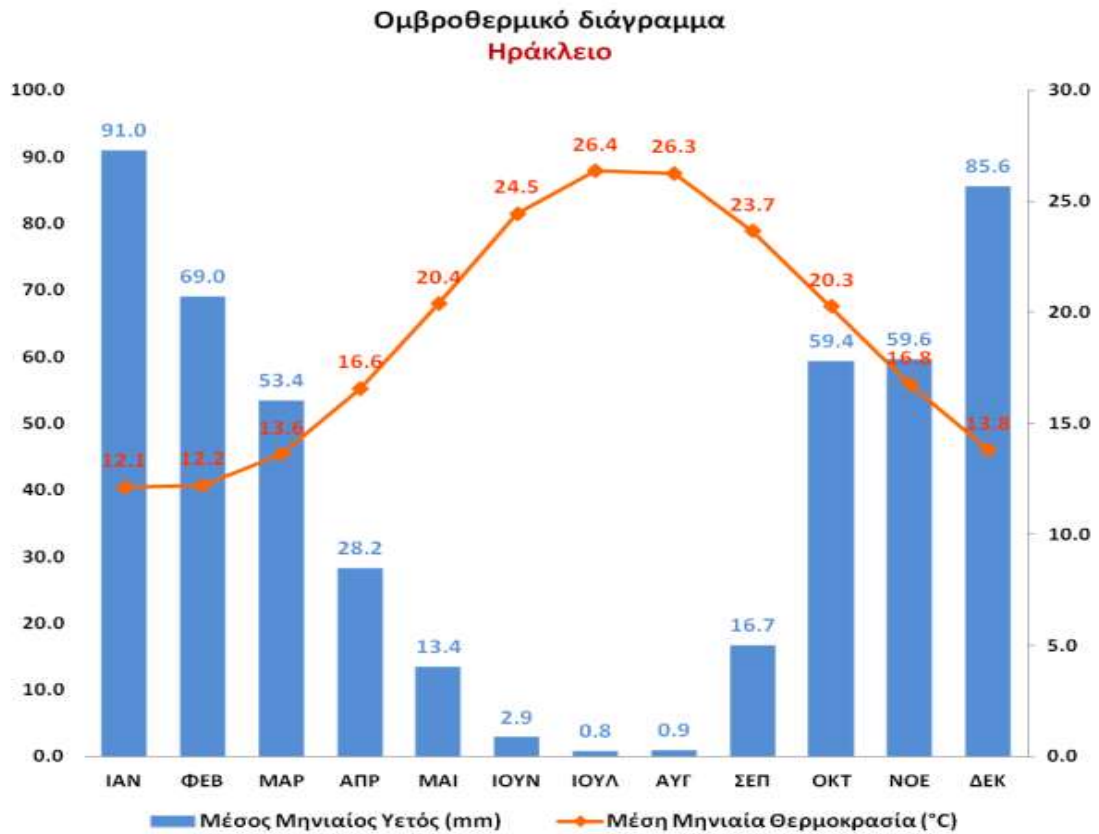
Για το νομό του Ηρακλείου η μέση ετήσια βροχόπτωση φθάνει στα 750 mm με το 53% περίπου των ετήσιων βροχοπτώσεων να σημειώνονται το χειμώνα, το 23% το φθινόπωρο και το 20% την άνοιξη (Εικ. 7, 8). Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού παρατηρούνται αμελητέες βροχοπτώσεις (Naoum & Tsanis, 2004).



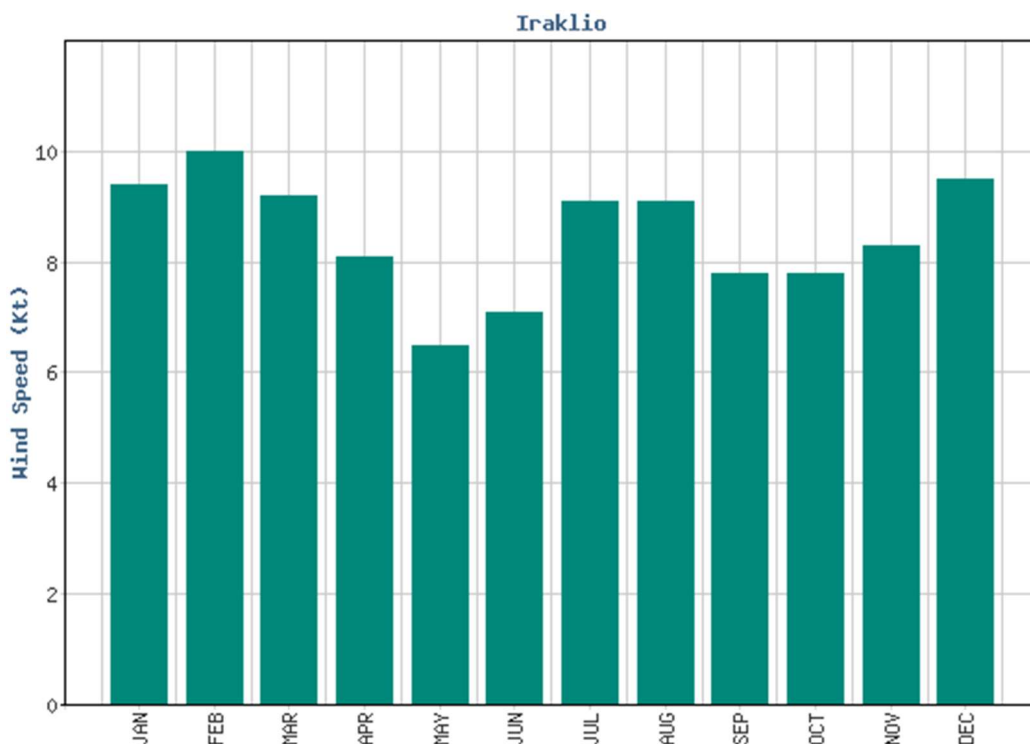
Εικόνα 7 Μέση θερμοκρασία του αέρα στην περιοχή της πόλης του Ηρακλείου (με κόκκινη γραμμή οι μέγιστες και με μπλέ οι ελάχιστες θερμοκρασίες)- Περίοδος Κλιματικών Δεδομένων: 1955-2010.



Εικόνα 8 Μέση βροχόπτωση στην περιοχή της πόλης του Ηρακλείου- Περίοδος Κλιματικών Δεδομένων: 1955-2010.



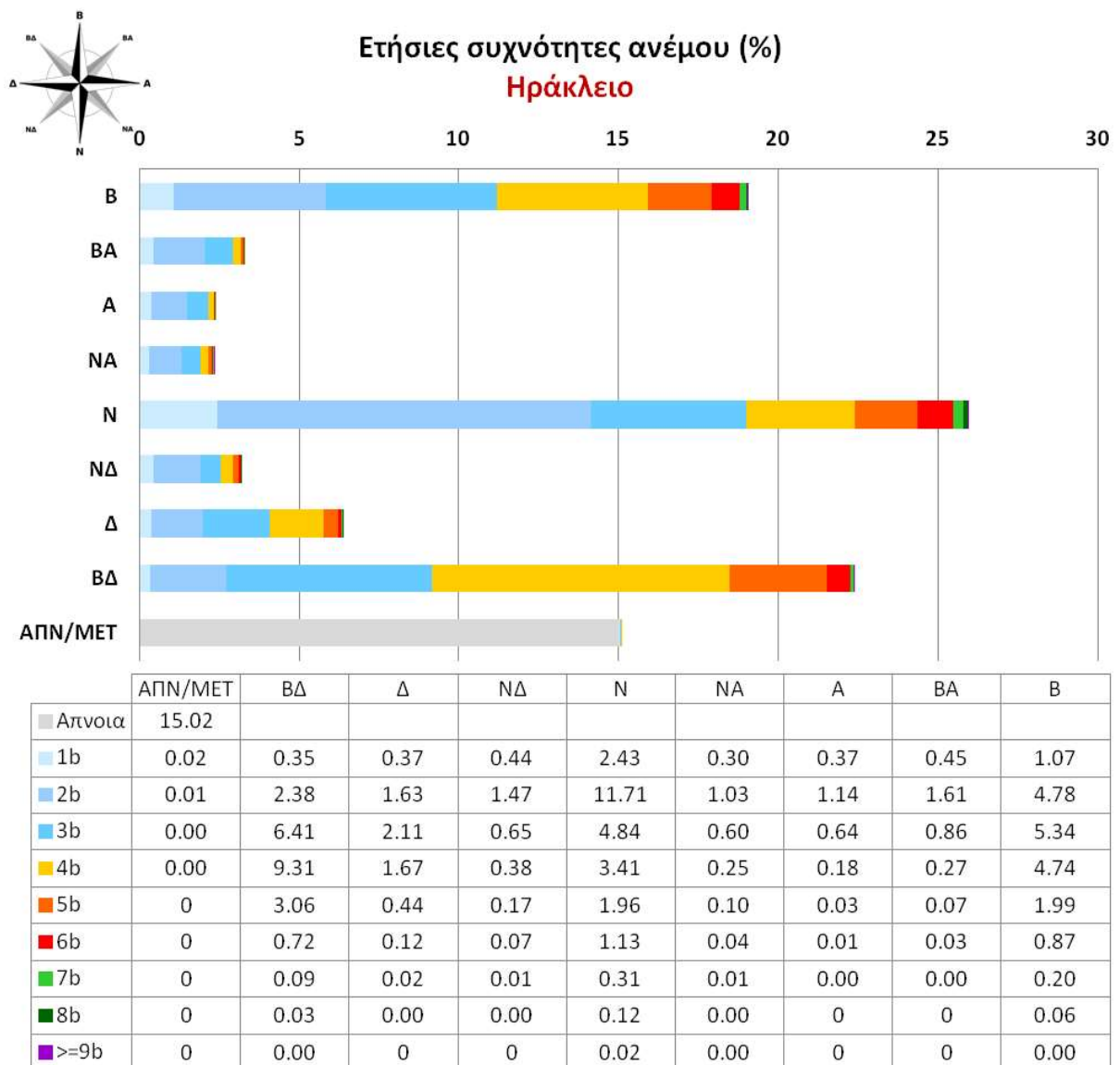
Εικόνα 9 Ομβροθερμικό διάγραμμα για την ευρύτερη περιοχή της πόλης του Ηρακλείου- Περίοδος Κλιματικών Δεδομένων: 1955-2010.



Εικόνα 10 Μέσες ταχύτητες του ανέμου στην θαλάσσια περιοχή του κόλπου του Ηρακλείου- Περίοδος Κλιματικών Δεδομένων: 1955-2010.

Η ετήσια πορεία της σχετικής υγρασίας παρουσιάζει απλή ετήσια διακύμανση, με μέγιστο τον Ιανουάριο και ελάχιστο τον Ιούλιο. Οι μήνες από τον Νοέμβριο έως τον Φεβρουάριο παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές (71-84% τον Ιανουάριο, 51-66% τον Ιούλιο).

Όσον αφορά στους ανέμους, κατά τη χειμερινή περίοδο (Οκτώβριος-Μάιος) επικρατούν οι μέτριοι έως ισχυροί νότιοι άνεμοι, ενώ οι θυελλώδεις είναι σπάνιοι. Τους υπόλοιπους μήνες του έτους κυριαρχούν οι ετήσιοι βόρειοι και βορειοδυτικοί άνεμοι, συνήθως μέτριοι έως ισχυροί, που είναι γνωστοί και ως μελτέμια (Εικ. 9, 10).

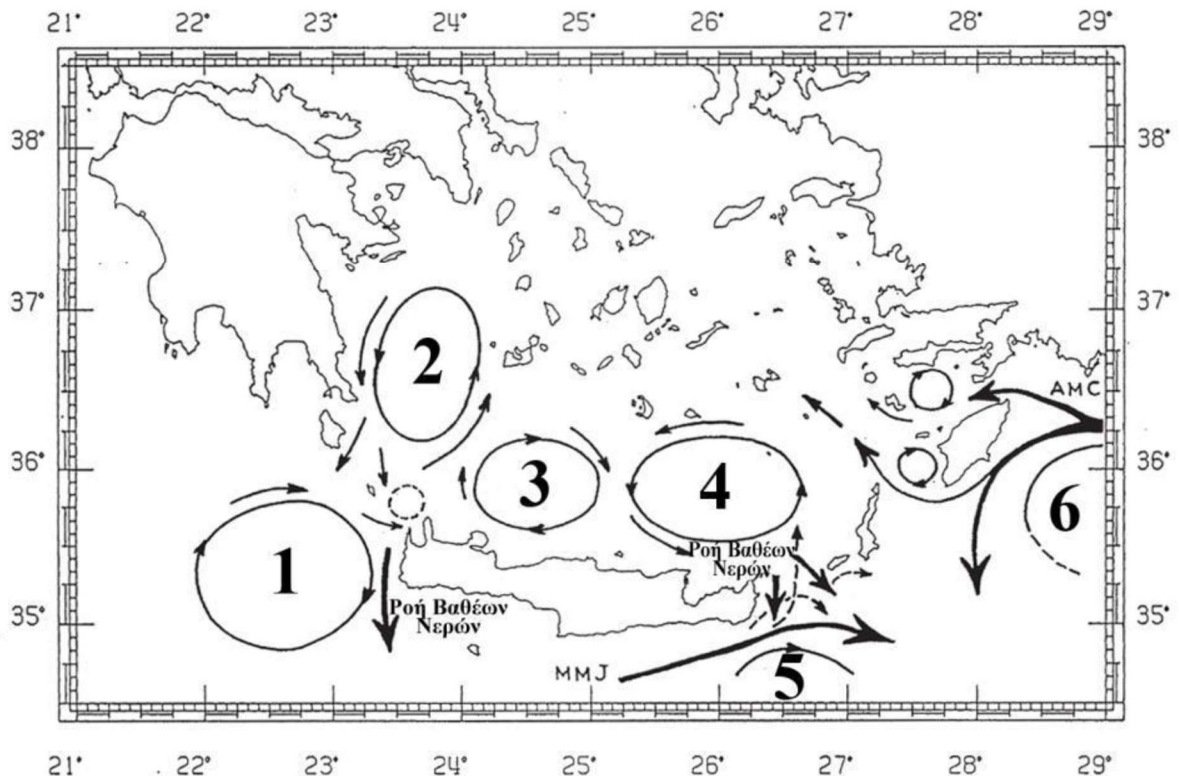


Εικόνα 11 Μέσες ετήσιες συχνότητες και διευθύνσεις του ανέμου στην θαλάσσια περιοχή του κόλπου του Ηρακλείου- Περίοδος Κλιματικών Δεδομένων: 1955-2010.

3.1.8. Ωκεανογραφικά δεδομένα περιοχής κόλπου Ηρακλείου

- Κύματα και παλίρροιες

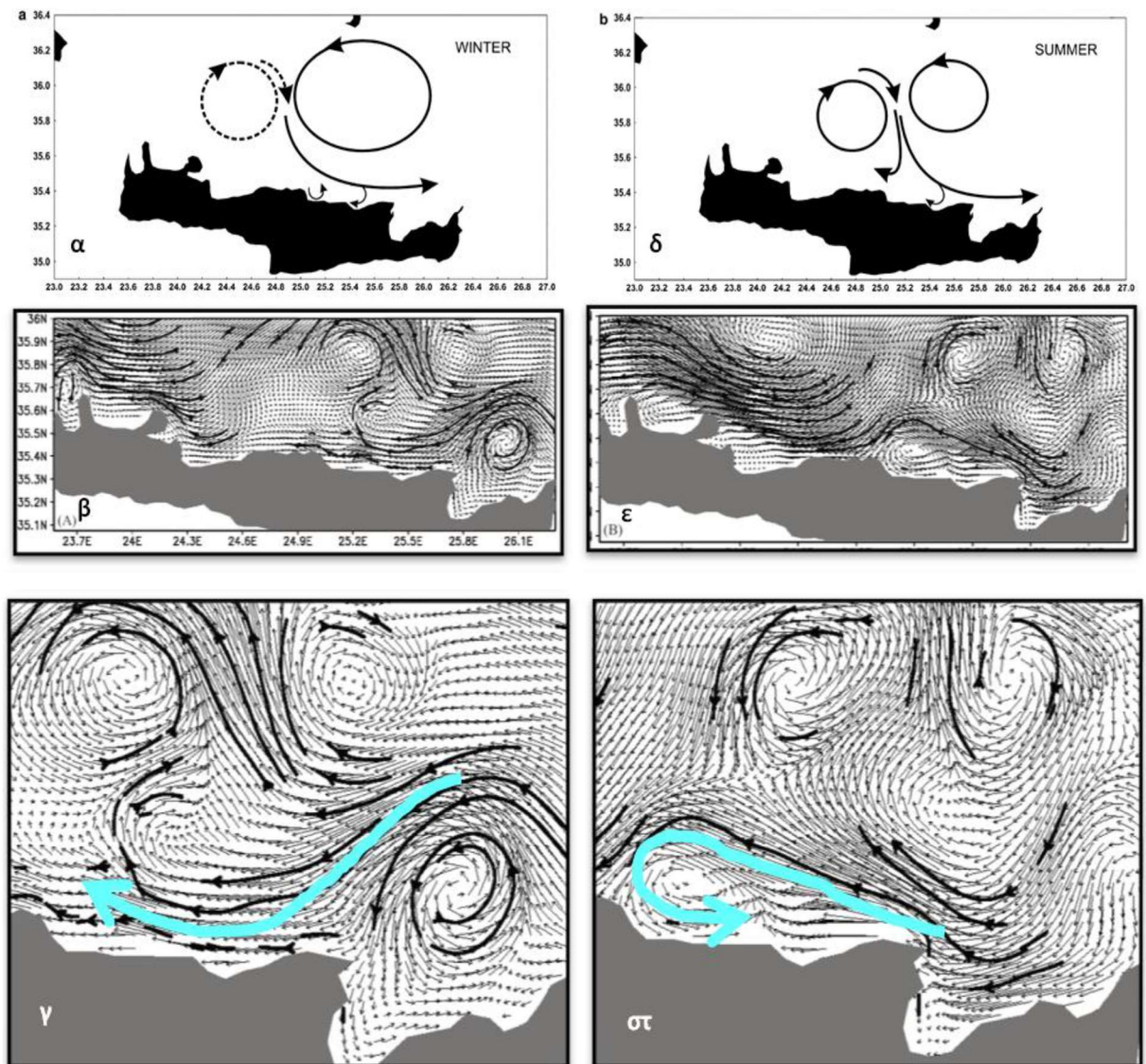
Οι βόρειες ακτές της Κρήτης, δεν φαίνεται να επηρεάζονται σημαντικά ως θαλάσσιο περιβάλλον από τις παλίρροιες που σε ετήσια βάση προσεγγίζουν ένα μέσο παλιρροιακό εύρος <10 cm (Tsimplis, 1994). Ωστόσο, παρατηρούνται περιπτώσεις κατά τις οποίες παρατηρείται μια σημαντική αύξηση της θαλάσσιας στάθμης, που σχετίζεται με την επικράτηση ισχυρών βορείων ανέμων η οποία μπορεί να υπερβεί το 0,5m (Ghionis, 2004), φτάνοντας ένα μέγιστο της τάξης του ενός μέτρου ((HNHS), 2005). Η περιοχή μελέτης επηρεάζεται κυρίως από ανεμογενείς κυματισμούς με Β, ΒΑ και ΒΔ διεύθυνση λόγω της επικράτησης ανέμων βόρειας κατεύθυνσης. Εξαιρέση αποτελεί η χειμερινή περίοδος κατά την οποία (Νοέμβριος-Ιανουάριος), η κυματική ενέργεια εντός του κόλπου εξασθενεί καθώς επικρατούν περίοδοι με ανέμους από νότιες διευθύνσεις. Τα ανεμογενή κύματα που συνήθως αναπτύσσονται στον κόλπο είναι ΒΔ και ΒΑ προέλευσης με μέγιστο ύψος κύματος <1m και περίοδο <5sec (Ghionis, 2004). Για καθαρά συγκριτικούς λόγους θα πρέπει να σημειωθεί ότι ο αντίστοιχος μέγιστος για τον υπόλοιπο Ελλαδικό θαλάσσιο χώρο είναι της τάξης των 6m με αντίστοιχη περίοδο τα 11s.



Εικόνα 12 Απεικόνιση των κύριων κυκλοφοριών των επιφανειακών ρευμάτων και της ροής βαθέων νερών στην ευρύτερη περιοχή του Ν. Αιγαίου. 1: Αντικυκλώνας του Πέλοπα, 2: Κυκλώνας Μυρτώου – Δ. Κρήτης, 3: Αντικυκλώνας Δ. Κρήτης, 4: Κυκλώνας Κρήτης, 5: Αντικυκλώνας Ιεράπετρας, 6: Κυκλώνας Ρόδου (τροποποιημένο από (Theocharis et al., 1999).

- Θαλάσσια κυκλοφορία

Το Κρητικό πέλαγος αποτελεί τη μεγαλύτερη θαλάσσια λεκάνη του Αιγαίου πελάγους με βάθη που αγγίζουν τα 2.500 μέτρα. Η τεράστια αυτή θαλάσσια μάζα διαδραματίζει ένα σημαντικό ρόλο στην υδάτινη κυκλοφορία της ανατολικής Μεσογείου καθώς αποτελεί περιοχή σχηματισμού ενδιάμεσων και βαθιών νερών (Zervakis et al., 1998) (Roether et al., 1996), (Lampadariou et al., 2000).



Εικόνα 13 Εφαρμογές μοντέλων κυκλοφορίας των επιφανειακών θαλάσσιων ρευμάτων στην περιοχή του Κρητικού πελάγους κατά την διάρκεια του χειμώνα (α,β,γ) και κατά την διάρκεια του καλοκαιριού (δ,ε,στ) σύμφωνα με (Theocharis et al., 1999) και (Triantafyllou et al., 2003).

Όπως φαίνεται στα διαγράμματα της εικόνας 13 οι βόρειες ακτές της Κρήτης επηρεάζονται από δύο κυκλώνες (gyres), δύο αντικυκλωνικούς στροβίλους (eddies), καθώς και από άλλες μικρότερης κλίμακας υδροδυναμικές δομές, που αλληλεπιδρούν και διαφοροποιούνται χωρικά καθ' όλη τη διάρκεια του έτους. Η επιφανειακή κίνηση των μαζών του νερού στην εσωτερική ηπειρωτική υφαλοκρηπίδα που περιλαμβάνει τον κόλπο του Ηρακλείου, καθορίζεται από τους επικρατούντες ανέμους (B, ΒΔ, Ν) και κατά κύριο λόγο εναλλάσσεται στην διεύθυνση δύση – ανατολή παράλληλα προς την ακτογραμμή. Κατά τη χειμερινή περίοδο, λόγω της ήπιας δράσης του αντικυκλώνα της Κρήτης επικρατεί ένα παράκτιο ρεύμα προς τα ανατολικά, ενώ κατά τη θερινή περίοδο παρατηρείται αύξηση της ταχύτητας που έχει ως αποτέλεσμα την διακλάδωση της ροής του νερού τόσο σε Α όσο και Δ διευθύνσεις (Theocharis et al., 1999). Με βάση τις αναφορές που δίνουν οι (Dounas & Papadopoulou, 1993) και ο (Karakassis, 1994) διακρίνονται τοπικά δύο -εποχικές δίνες και συγκεκριμένα ένα κυκλωνικό eddy στο δυτικό μέρος του κόλπου του Ηρακλείου και ένα μικρότερης ισχύος αντικυκλώνας ανατολικά στον κόλπο των Μαλίων.

3.1.9. Κύριες πηγές ρύπανσης περιοχής μελέτης. Παρουσίαση του Σταθμού Βιολογικού Καθαρισμού Αστικών Λυμάτων Δήμου Ηρακλείου (ΔΕΥΑΗ) - Βασική ανάλυση λειτουργίας

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, οι ποταμοί και τα ρέματα που διέρχονται μέσω των παράκτιων περιοχών, αποτελούν την κύρια δίοδο μεταφοράς βαρέων μετάλλων προς τον θαλάσσιο αποδέκτη. Τα μέταλλα μεταφέρονται κυρίως από την αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη καθώς και με κολλοειδή που περιέχονται στο νερό των ποταμών (Forstner & Wittman, 1983). Σε γενικές γραμμές ο κόλπος του Ηρακλείου χαρακτηρίζεται ως αποδέκτης των φερτών υλικών και ρύπων που προέρχονται:

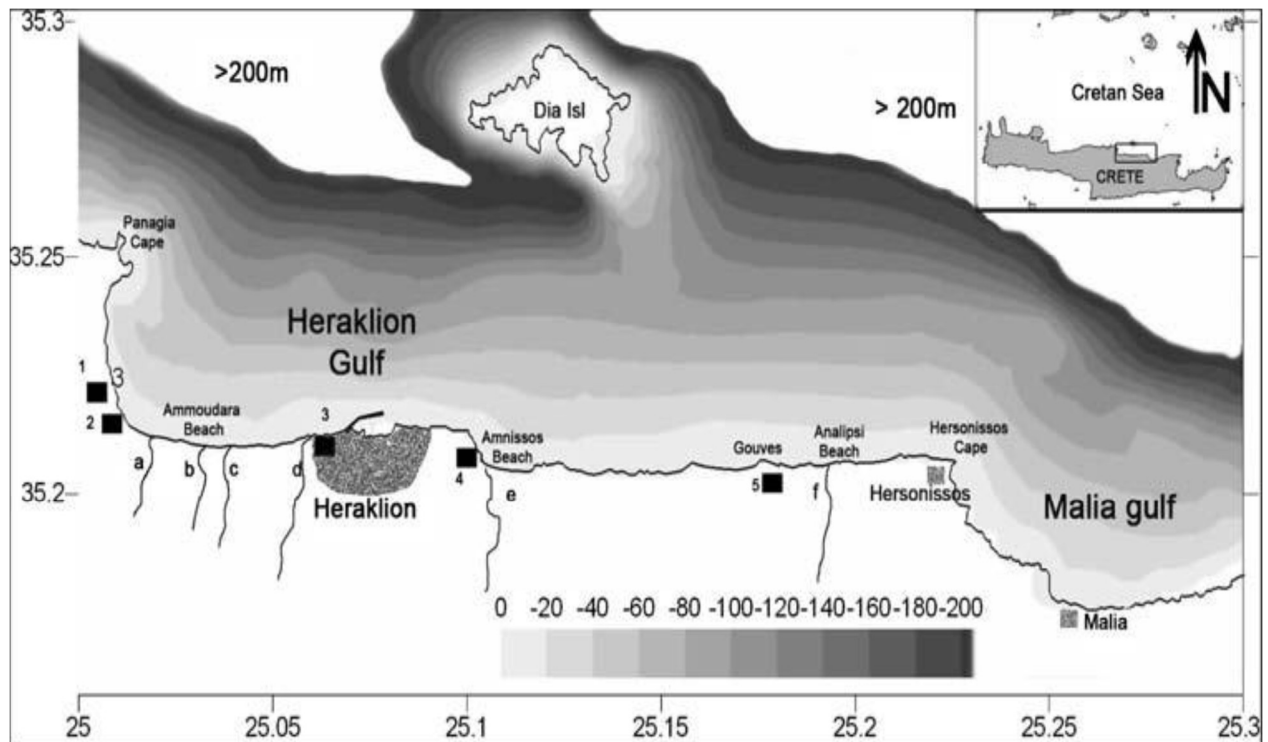
- Από την αποσάθρωση, μεταφορά και απόθεση υλικών των γεωλογικών χερσογενών στρωμάτων.
- Από τα αστικά λύματα της πόλης του Ηρακλείου και των άλλων συναφών εκροών (ξενοδοχεία, εξοχικές κατοικίες κτλ.).
- Από τα βιομηχανικά απόβλητα (μέταλλα, χρώματα κ.α.).
- Από τα απόβλητα των γεωργικών δραστηριοτήτων (λιπάσματα, φυτοφάρμακα κ.α.)
- Από οργανικά απόβλητα (πετρελαιοειδή κ.α.).

Ειδικότερα στη περιοχή μελέτης, έχουν καταγραφεί αρκετές ρυπογόνες ανθρώπινες δραστηριότητες-υποδομές που επηρεάζουν τα νερά και τα ιζήματα της παράκτιας ζώνης. Ξεκινώντας από δυτικά προς ανατολικά οι κύριες πηγές ρύπανσης του κόλπου του Ηρακλείου είναι:

- Οι δεξαμενές αποθήκευσης καυσίμων και η λειτουργία του υποθαλάσσιου αγωγού για την εκφόρτωση αργού πετρελαιοειδών από μικρά δεξαμενόπλοια στην περιοχή των Λινοπεραμάτων.
- Ο ηλεκτροπαραγωγικός σταθμός Λινοπεραμάτων της ΔΕΗ στο δυτικό τμήμα του κόλπου, ο οποίος παράλληλα χρησιμοποιεί μια σημαντική ποσότητα του νερού του γειτονικού Αλμυρού ποταμού για την ψύξη των στροβίλων. Το νερό της ψύξης εκβάλλει απευθείας στον θαλάσσιο αποδέκτη.
- Ο υποθαλάσσιος αγωγός μεταφοράς επεξεργασμένων αστικών λυμάτων των Εγκαταστάσεων Επεξεργασίας Λυμάτων της πόλης του Ηρακλείου (ΕΕΛ-ΔΕΥΑΗ) μήκους 1.000 περίπου μέτρων που εκβάλλει σε βάθος 10 μέτρων βόρεια της εκβολής του ποταμού Γιόφυρος. Μέχρι πρόσφατα στην περιοχή του παράκτιου μετώπου της πόλης και κατά μήκος της κοίτης του ποταμού Γιόφυρου υπήρχαν παράνομοι αγωγοί μεταφοράς ανεπεξέργαστων λυμάτων και βιοτεχνικών χημικών αποβλήτων. Οι συγκεκριμένες πηγές ρύπανσης του κόλπου σχεδόν στο σύνολό τους απάγονται σήμερα προς τον Σταθμό Βιολογικού Καθαρισμού μέσω ενός σύγχρονου αποχετευτικού δικτύου και αντλιοστασίων συλλογής μεταφοράς αστικών λυμάτων.
- Το λιμάνι του Ηρακλείου που είναι το τρίτο σημαντικότερο λιμάνι της Ελλάδας και ένα από τα μεγαλύτερα της ανατολικής Μεσογείου. Παρατηρείται μικρής έκτασης ρύπανση των νερών τοπικού χαρακτήρα εξαιτίας της λειτουργίας του λιμένα και συντήρησης των σκαφών με διαρροές πετρελαιοειδών, εκροές βαφών, υφαλοχρωμάτων κλπ.
- Η πρώην αμερικάνικη στρατιωτική βάση των Γουρνών στα ανατολικά όπου παλαιότερα (αρχές δεκαετίας 1990) είχε αναφερθεί σημαντική επιβάρυνση του θαλάσσιου περιβάλλοντος εξαιτίας της απόρριψης επικίνδυνων χημικών αποβλήτων και συγκεκριμένα σημαντικών συγκεντρώσεων μολύβδου και υδραργύρου (Poulos et al., 2009).
- Η αποχέτευση αστικών αποβλήτων και νερού κολυμβητικών δεξαμενών απευθείας στη θάλασσα χωρίς καμία επεξεργασία από κυρίως μικρές ξενοδοχειακές μονάδες και οικιστικές

περιοχές τοποθετημένες σε όλο το μήκος της παράκτιας ζώνης από το εργοστάσιο της ΔΕΗ στα Λινοπεράματα μέχρι την τουριστικά αναπτυγμένη περιοχή Γουρνών – Γουβών.

- Η απορροή των πέντε μικρών ποταμών και χειμάρρων που έχουν ήδη αναφερθεί και οι οποίοι μεταφέρουν στη θάλασσα προϊόντα ρυπασμένων εδαφών ή λιπάσματα και αγροχημικά γεωργικής παραγωγής, καθώς και απόβλητα κτηνοτροφικών μονάδων.



Εικόνα 14 Χάρτης με τις θέσεις των κυριότερων ποταμών και χειμάρρων που εκβάλλουν στον κόλπο του Ηρακλείου (a. Αλμυρός, b. Γαζανός, c. Ξηροποτάμος, d. Γιόφυρος, e. Καρτερός, f. Αποσελέμης) καθώς και των σημαντικότερων υποδομών που θεωρούνται ως πιθανές πηγές ρύπανσης του θαλάσσιου περιβάλλοντος (1. Δεξαμενές αποθήκευσης πετρελαιοειδών, 2. Ηλεκτροπαραγωγικός σταθμός Λινοπεραμάτων, 3 - 4. Αγωγοί επεξεργασμένων αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων, 5. πρώην στρατιωτική βάση στην περιοχή Γουβών) σύμφωνα με τους (Roulos et al., 2009).

3.1.10 Παρουσίαση του σταθμού Βιολογικού Καθαρισμού του Ηρακλείου (ΔΕΥΑΗ) - Βασική περιγραφή λειτουργίας

Οι Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων (ΕΕΛ) γενικά, έχουν ως στόχο τη μείωση ή το μηδενισμό των βλαπτικών συνεπειών των αστικών λυμάτων στο περιβάλλον (βιολογικός καθαρισμός), την επανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση του νερού (τριτοβάθμια επεξεργασία) καθώς και τη διαχείριση της παραγόμενης κατά την επεξεργασία των λυμάτων ενεργού ιλύος. Τα κυριότερα στάδια στην επεξεργασία υγρών αποβλήτων με συμβατικές μονάδες βιολογικού

καθαρισμού συνοψίζονται στα εξής: υποδομές υποδοχής και καταμέτρησης εισερχόμενων ανεπεξέργαστων λυμάτων, εσχάρωση, αμμοσυλλογή, λιποσυλλογή, απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών, βιολογική αποικοδόμηση, δευτεροβάθμιος διαχωρισμός στερεών, τριτοβάθμιος καθαρισμός του παραγόμενου νερού.

Η ΕΕΛ Ηρακλείου λειτουργεί από το 1996 και διαχειρίζεται τα οικιακά-αστικά, τα βιομηχανικά και τα γεωργικά υγρά απόβλητα της πόλης του Ηρακλείου (πληροφορίες: (<http://astikalimata.ypeka.gr/>, 2022). Παραλαμβάνει και επεξεργάζεται ημερησίως περίπου 35.000 κυβικά μέτρα λυμάτων, προερχόμενα από το ευρύτερο πολεοδομικό συγκρότημα του Ηρακλείου, που περιλαμβάνει εκτός από τον Δήμο Ηρακλείου, τους Δήμους της Νέας Αλικαρνασσού και του Γαζίου. Για το λόγο αυτό έχει αναπτύξει ένα σύγχρονο δίκτυο συλλογής και μεταφοράς λυμάτων εκατοντάδων χιλιομέτρων, που μεταφέρουν κατά κύριο λόγο με βαρύτητα τα λύματα στην μονάδα Βιολογικού Καθαρισμού. Στα χαμηλότερα σημεία των εξυπηρετούμενων Δήμων στα οποία συγκαταλέγεται το σύνολο των οικισμών της παράκτιας ζώνης, χρησιμοποιούνται αντλιοστάσια τα οποία χρησιμοποιούνται για την επιμέρους συγκέντρωση και τελική μεταφορά των λυμάτων σε κεντρικούς αποχετευτικούς αγωγούς και εν συνεχεία στην Φοινικιά, στις εγκαταστάσεις του Βιολογικού Καθαρισμού. Παράλληλα λειτουργεί το δίκτυο των όμβριων υδάτων, το οποίο συλλέγει και απάγει με ένα επιφανειακό σύστημα αγωγών αποχέτευσης τα ύδατα των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων στον θαλάσσιο αποδέκτη.



Εικόνα 15 Διαδρομή και σημείο εκβολής στην θάλασσα του αγωγού επεξεργασμένων αστικών λυμάτων της ΕΕΛ Ηρακλείου



Εικόνα 16 Άποψη του θαλάσσιου αποδέκτη επεξεργασμένων αστικών λυμάτων της ΔΕΥΑΗ ανοιχτά της εκβολής του ποταμού Γιόφυρος.

Η ΕΕΛ της ΔΕΥΑΗ έχει την υποχρέωση συμμόρφωσης με τις ισχύουσες προδιαγραφές λειτουργίας που περιλαμβάνονται στην ισχύουσα Κοινοτική Οδηγία 91/271/ΕΟΚ που αφορά την διαχείριση και επαναχρησιμοποίηση των υγρών αστικών αποβλήτων στις χώρες της ΕΕ. Η τελική διάθεση των επεξεργασμένων αστικών λυμάτων πραγματοποιείται με έναν υποθαλάσσιο αγωγό ο οποίος ξεκινάει από το ύψος των εκβολών του ποταμού Γιόφυρου και έχει μήκος ενός χλμ μέσα στη θάλασσα καταλήγοντας σε ένα βάθος περίπου 12 μέτρων στην θαλάσσια περιοχή που έχει χαρακτηριστεί ως τελικός αποδέκτης (εικ. 15, 16).

Οι διεργασίες επεξεργασίας των λυμάτων οι οποίες πραγματοποιούνται στις εγκαταστάσεις του Βιολογικού της ΔΕΥΑΗ, διακρίνονται σε αερόβιες και αναερόβιες και περιλαμβάνουν τα εξής στάδια:

Α. Γραμμή επεξεργασίας υγρών αποβλήτων:

1. Περιλαμβάνει προκαταρκτική επεξεργασία των εισερχόμενων αστικών λυμάτων, κατά την οποία πραγματοποιείται απομάκρυνση των μεγαλύτερων και βαρύτερων

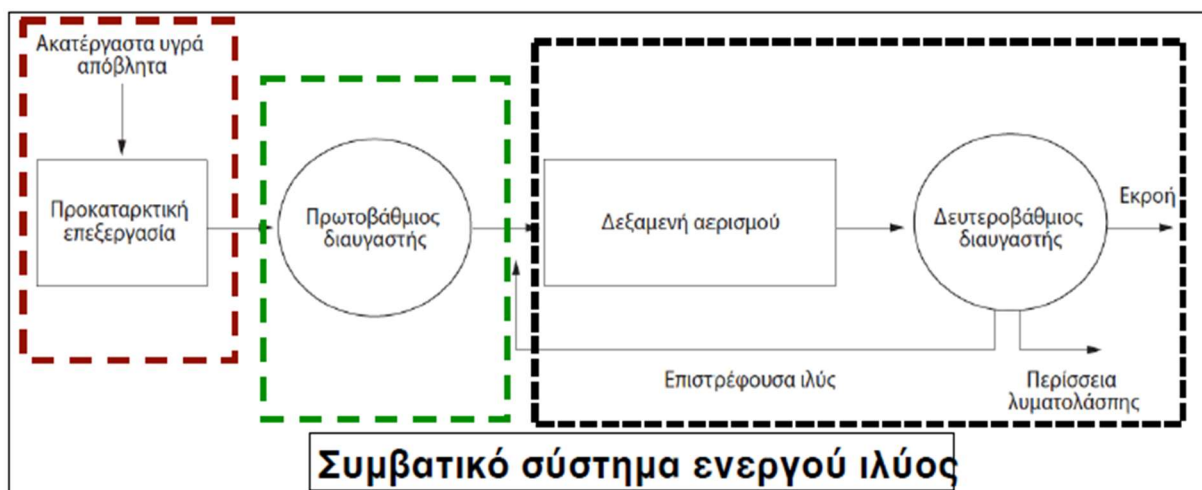
στερεών απορριμμάτων και μικρότερων σωματιδίων με χρησιμοποίηση ειδικών περιστρεφόμενων σχαρών.

2. Πρωτοβάθμια επεξεργασία σε μεγάλες δεξαμενές καθίζησης με μηχανική απομάκρυνση της ιλύος.

3. Δευτεροβάθμια επεξεργασία με απομάκρυνση της κολλοειδούς και της διαλυμένης βιοδιασπώμενης οργανικής ύλης, μέσω της ανάπτυξης μικρο-οργανισμών που την αποικοδομούν.

4. Τριτοβάθμια επεξεργασία, κατά την οποία πραγματοποιείται απομάκρυνση του συνόλου των αιωρούμενων κολλοειδών με φυσικές ή χημικές διεργασίες.

5. Απολύμανση κατά την οποία καταστρέφονται παθογόνοι και άλλοι μικροοργανισμοί, όπως ιοί, βακτήρια, μύκητες, με φυσικά και χημικά μέσα (χλωρίωση, υπεριώδης ακτινοβολία, όζον).



Εικόνα 17 Γενικό διάγραμμα σταδίων επεξεργασίας ενός συμβατικού τύπου συστήματος βιολογικού καθαρισμού αστικών λυμάτων.

Β. Γραμμή επεξεργασίας ιλύος:

Η επεξεργασία της ενεργού ιλύος (λυματολάσσης) επιτυγχάνεται με την πλήρη απομάκρυνση της υδατικής φάσης. Στις περιπτώσεις κατά τις οποίες είναι επιθυμητή η χρησιμοποίηση της λυματολάσσης ως λίπασμα, ακολουθείται μια ειδική διαδικασία γνωστή ως κομποστοποίηση. Στο σταθμό βιολογικού καθαρισμού της ΔΕΥΑΗ η διάθεση της παραγόμενης λυματολάσσης γίνεται σε απευθείας στον ΧΥΤΑ Πέρα Γαληνών (Χώρος

Υγειονομικής Ταφής Απορριμμάτων Δήμου Ηρακλείου). Ακολουθούνται τα παρακάτω στάδια επεξεργασίας:

Βήματα που ακολουθούνται στη μονάδα: Πάχυνση → Σταθεροποίηση (Αναερόβια) → Αφυδάτωση

Μετά την πρωτοβάθμια επεξεργασία τα υγρά απόβλητα εισάγονται σε ειδικές δεξαμενές εφοδιασμένες με σύστημα φυσαλίδων αέρα, στις οποίες έχουν εισαχθεί υψηλές συγκεντρώσεις σαπροφάγων οργανισμών. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα τη δραστική μείωση της οργανικής ύλης και την κροκίδωση/συσσωμάτωση των αιωρούμενων σωματιδίων. Στην συνέχεια τα επεξεργασμένα λύματα διοχετεύονται στον δευτεροβάθμιο διαυγαστή, στον οποίο επιτυγχάνεται η τελική καθίζηση των κροκίδων προς δημιουργία της ενεργού ιλύος. Κυρίαρχο ρόλο στην συνέχεια έχει η αναερόβια επεξεργασία της υγρής φάσης των αποβλήτων, με στόχο τη χρήση φυσικών οργανισμών για τη βελτιστοποίηση της ταχύτητας και της έντασης των φυσικών αντιδράσεων για την εξουδετέρωση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων προς δημιουργία βιοαερίου. Στην μονάδα Βιολογικού Καθαρισμού της ΔΕΥΑΗ υπάρχουν δεξαμενές αποθήκευσης του υδροθείου και του διοξειδίου του άνθρακος καθώς και εγκατάσταση παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με τη καύση του βιοαερίου που παράγεται από την ίδια την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων του Σταθμού. Είναι ενδιαφέρον το ότι η μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από βιοαέριο καλύπτει σήμερα το 40% της συνολικά απαιτούμενης ενέργειας των εγκαταστάσεων της ΔΕΥΑΗ στην περιοχή της Φοινικιάς (εικ. 18).

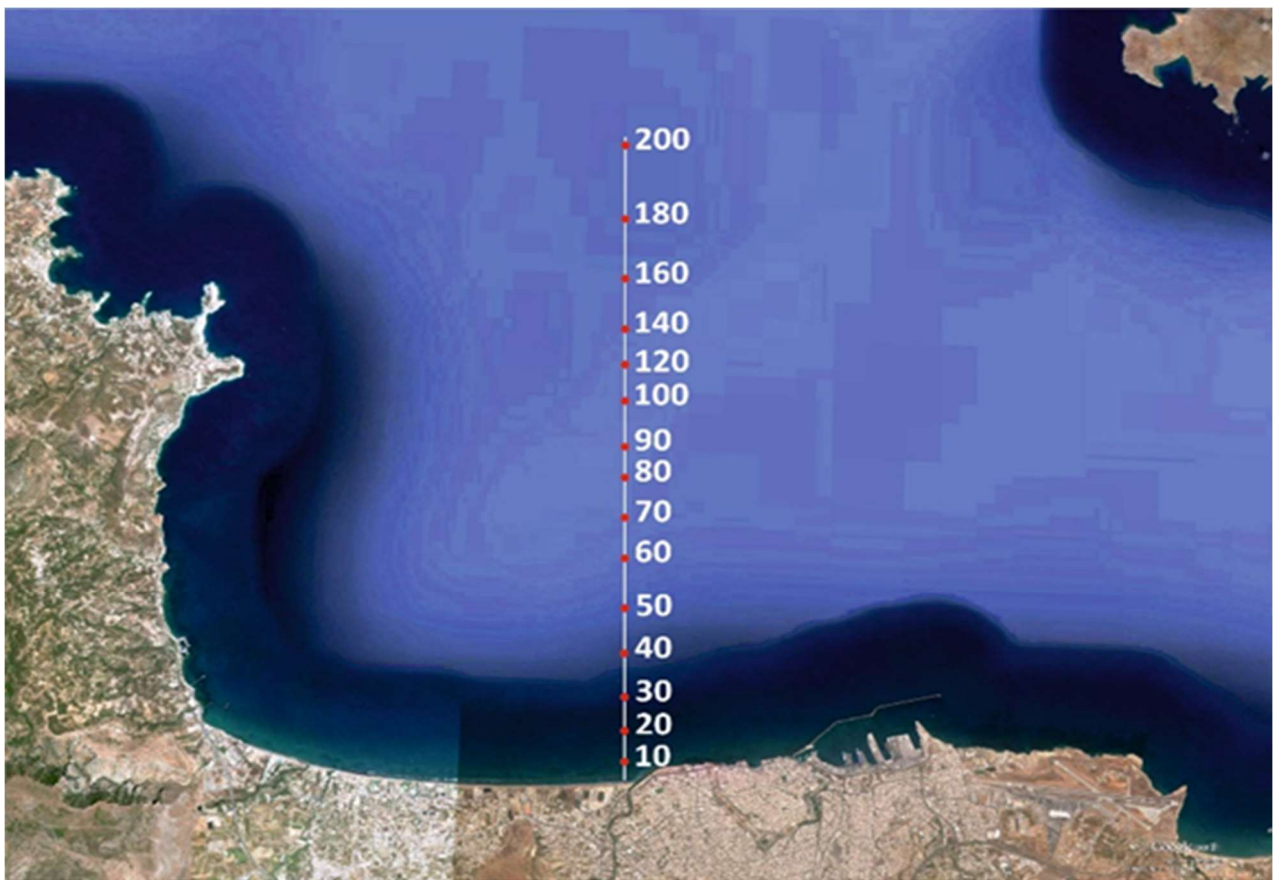


Εικόνα 18 Γενική άποψη των εγκαταστάσεων του Σταθμού Βιολογικού Καθαρισμού αστικών λυμάτων της ΔΕΥΑΗ στην περιοχή Φοινικιά.

3.2. Αναλύσεις βαρέων μετάλλων - Πειραματικό μέρος

3.2.1. Δειγματοληψία-Οργανολογία

Οι δειγματοληψίες επιφανειακών ιζημάτων στον κόλπο του Ηρακλείου πραγματοποιήθηκαν από το Ελληνικό Κέντρο Θαλασσίων Ερευνών (ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε.) σε 2 δειγματοληπτικές περιόδους (Δεκέμβριος 2014, Ιούνιος 2015). Για την δειγματοληψία χρησιμοποιήθηκε το Ερευνητικό Σκάφος του ΕΛΚΕΘΕ "ΦΙΛΙΑ". Η συλλογή των δειγμάτων επιφανειακού ιζήματος έγινε με χρήση ποσοτικού δειγματολήπτη τύπου Smith McIntyre (επιφάνεια δειγματοληψίας 0,1 m²). Οι θέσεις των σταθμών δειγματοληψίας, επιλέχθηκαν με τρόπο ώστε να είναι τοποθετημένοι πάνω σε μία διατομή (transect) με διεύθυνση βορά - νότο.



Εικόνα 19 Χάρτης με τις θέσεις των σταθμών δειγματοληψίας επιφανειακών ιζημάτων που πραγματοποιηθήκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης μελέτης. Οι σταθμοί είναι διευθετημένοι σε μία κάθετη διατομή της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας του κόλπου του Ηρακλείου. Η κωδικοποίηση/αρίθμηση των σταθμών αντιστοιχεί στα πραγματικά βάθη από τα οποία εξήχθησαν τα δείγματα επιφανειακού ιζήματος.

Τα βάθη των σταθμών ακολουθούσαν την βαθυμετρία του κόλπου. Συγκεκριμένα, δείγματα ιζήματος ελήφθησαν επί της διατομής στα βάθη: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 140, 160, 180 και 200 μέτρα. Σε κάθε σταθμό λαμβάνονταν 3 υποδείγματα επιφανειακού ιζήματος και επομένως ο συνολικός αριθμός των δειγμάτων που συλλέχθηκαν

για την ανάλυση των βαρέων μετάλλων ανέρχεται στα 96 (16 βάθη X 3 υποδείγματα X 2 εποχές). Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ποσοτικού δειγματολήπτη επιφανειακού ιζήματος τύπου “Smith Mc Intyre”.



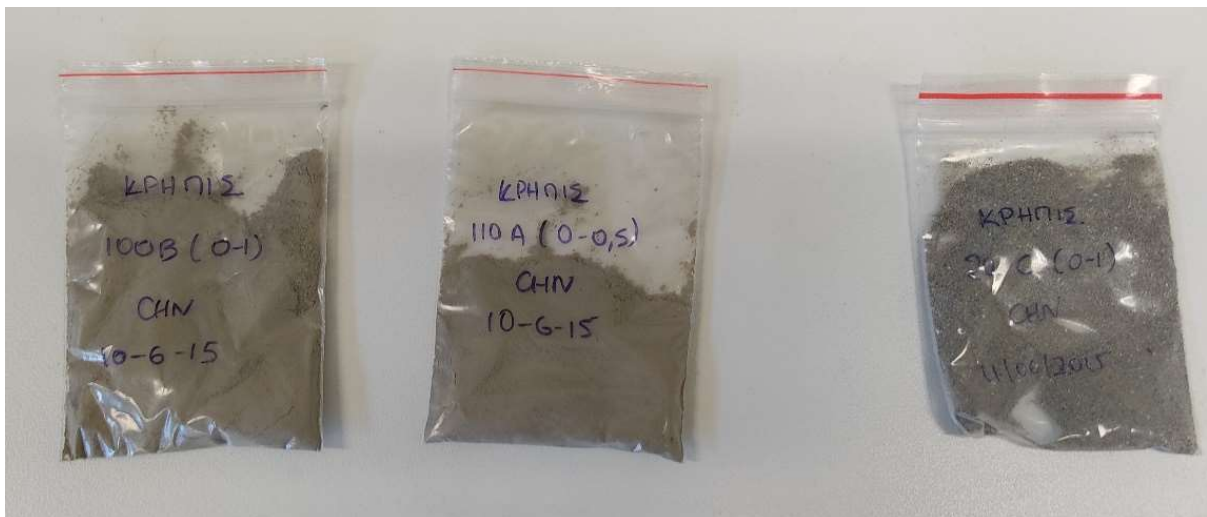
Εικόνα 20 Χρησιμοποίηση του δειγματολήπτη τύπου Smith Mc Intyre για την συλλογή των δειγμάτων επιφανειακού ιζήματος (α), δείγμα αμμοιλύος με ριζοειδή μακροφυκών και νεκρά μαλάκια (β), επιφάνεια δείγματος ιζήματος καλυμμένη από μακροφύκη (*Caulerpa prolifera*) και Φανερόγαμα (*Cyrtodoclea nodosa*) (γ), λήψη υποδείγματος ιζήματος με χρήση ειδικού πυρηνοδειγματολήπτη (δ).

Τα δείγματα επιφανειακού ιζήματος που συλλέγονται σε βάθος 2cm από την επιφάνεια του πυθμένα τοποθετούνται σε ειδικά σημασμένα με τον κωδικό του σταθμού και την ημερομηνία πλαστικά σακουλάκια, μεταφέρονται στο εργαστήριο και αποθηκεύονται στους -20°C μέχρι την τελική τους ανάλυση (Εικ. 21). Σε κάθε σταθμό λαμβάνονται επίσης συμπληρωματικά δείγματα τόσο για τη κοκκομετρική ανάλυση όσο και για τη μέτρηση φυσικοχημικών παραμέτρων όπως το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh), η θερμοκρασία, ο σωματιδιακός οργανικός άνθρακας, χρωστικές κλπ.. Ο χειρισμός των δειγμάτων γίνεται

προσεκτικά ώστε να αποφευχθεί η επιμόλυνση τους από άλλα δείγματα ή εξωτερικούς παράγοντες.

Η επεξεργασία των δειγμάτων ιζήματος που πραγματοποιήθηκε στα εργαστήρια του ΕΛΚΕΘΕ περιλάμβανε τον προσδιορισμό μιας σειράς κοκκομετρικών και φυσικοχημικών παραμέτρων. Ταυτόχρονα πραγματοποιήθηκε η διαδικασία προετοιμασίας των ιζημάτων που είχαν επιλεγεί για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων. Η επεξεργασία και η ξήρανση των δειγμάτων έγινε με χρήση συσκευής Freeze Dryer, όπου απομακρύνεται το περιεχόμενο νερό με εξάχνωση από τα παγωμένα δείγματα υπό κενό, ώστε να περιοριστούν οι απώλειες πτητικών οργανικών ενώσεων και επιπλέον να μην επιτραπούν σημαντικές μεταβολές στις διάφορες μορφές αρχικής δέσμευσης των μετάλλων στα δείγματα.

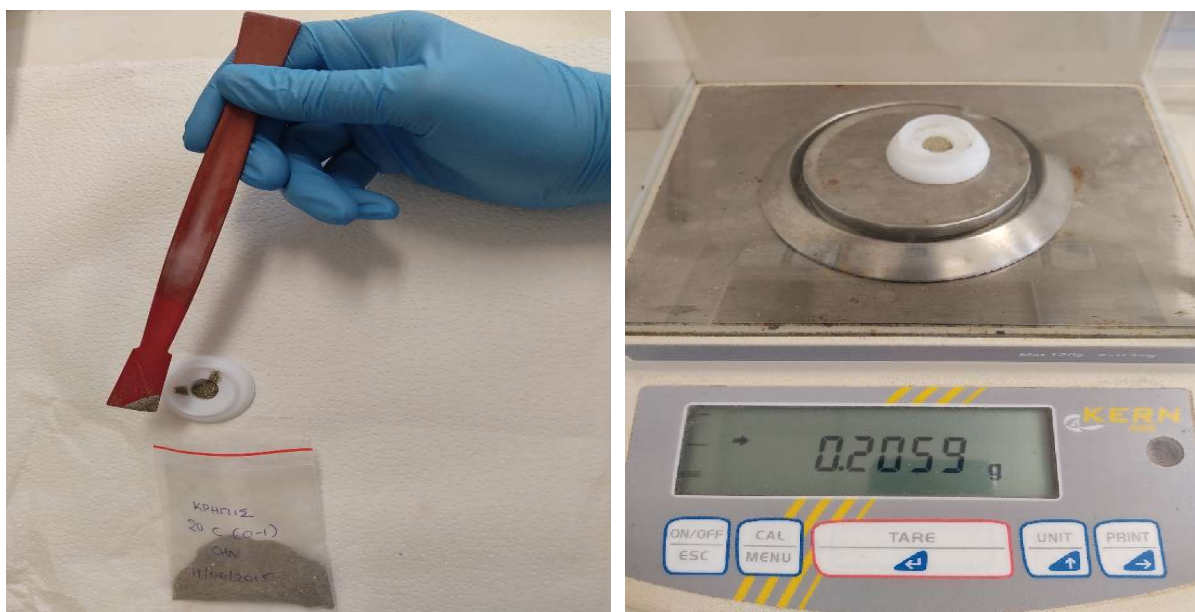
Στη συνέχεια έγινε το κοσκίνισμα ώστε να διαχωριστεί το κλάσμα του ιζήματος που είναι μικρότερο των 63 μm και μετά το κοσκίνισμα τα δείγματα ιζήματος ομογενοποιήθηκαν με ελαφριά λειοτρίβιση με γουδί από αχάτη (Loring & Rantala, 1992), (Tanner & Leong, 1995). Η τελική υφή του υλικού που προκύπτει μετά από αυτή τη διαδικασία επιτρέπει την ομοιόμορφη επίδραση του διαλύτη σε όλη τη μάζα του δείγματος και βοηθά στην αποτελεσματικότερη διαλυτοποίηση.



Εικόνα 21 Κωδικοποίηση των δειγμάτων ιζήματος κατά τη διατήρησή τους σε βαθιά κατάψυξη- Τελική μορφή δειγμάτων προς ανάλυση. Κωδικοποίηση των δειγμάτων ιζήματος κατά τη διατήρησή τους σε βαθιά κατάψυξη- Τελική μορφή δειγμάτων προς ανάλυση.

3.2.2. Προετοιμασία δειγμάτων

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων και των ιχνοστοιχείων προσδιορίστηκαν με τη χρήση τροποποιημένης μεθόδου (USEPA 3052, 1996) με χρήση όξινης χώνευσης με μικροκύματα (Microwave Digestion) που θεωρείται κατάλληλη για δείγματα που περιέχουν πυριτικές και οργανικές μήτρες. Για τη χώνευση χρησιμοποιήθηκαν δοχεία από Teflon με θέρμανση των δειγμάτων μέσω χρήσης συστήματος μικροκυμάτων (Microwave Digestion). Συγκεκριμένα, ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό 200mg ιζήματος από το κάθε δείγμα και προστέθηκαν 5 ml πυκνού νιτρικού οξέος (HNO_3) (Εικ. 22).



Εικόνα 22 Διαδικασία λήψης δείγματος προς ζύγιση (αριστερά). Ζύγιση των δειγμάτων σε ζυγό ακριβείας (δεξιά).

Ο φούρνος μικροκυμάτων Berghof MWS – 2, που επιλέχθηκε για τη χώνευση, αποτελείται από τη γεννήτρια (magnetron), τον οδηγό κυμάτων (waveguide), την κοιλότητα των μικροκυμάτων (microwave cavity), τον αναδευτήρα (mode stirrer), τον κυκλοφορητή (circulator) που προωθεί τα μικροκύματα και ένα περιστρεφόμενο δίσκο (turntable) με τον οποίο επιτυγχάνεται ομοιομορφία στην επεξεργασία κάθε δείγματος (Εικ. 23). Τα δοχεία χώνευσης που χρησιμοποιήθηκαν (digestion bomb DAP – 60K, 60ml/40bar) είναι φτιαγμένα από τεφλόν, όπως και το αντίστοιχο πώμα των δοχείων (vessel cap). Μεταξύ δοχείου χώνευσης και του πώματος υπάρχει μια ασφαλιστική δικλείδα (safety valve, rupture disc, 40bar) φτιαγμένη από αλουμίνιο για την εκτόνωση ενδεχόμενων πιέσεων (λόγω παραγωγής αέριων

προϊόντων) που θα μπορούσαν να δημιουργηθούν στο εσωτερικό του δοχείου κατά την διάρκεια της όλης διαδικασίας.



Εικόνα 23 Ο φούρνος μικροκυμάτων τύπου Berghof MWS – 2, που χρησιμοποιήθηκε για την χώνευση των δειγμάτων ιζήματος.

Τα δοχεία χώνευσης σφραγίσθηκαν με την ειδική ασφαλιστική δικλείδα και με το πώμα τους και αναδεύτηκαν ελαφρά ώστε να μεταφερθούν τυχόν υπολείμματα ιζήματος από τα τοιχώματα και το πώμα στον πάτο του δοχείου και να επιτευχθεί η χώνευση στο σύνολο της ποσότητας ιζήματος. Στη συνέχεια μεταφέρθηκαν στη συσκευή μικροκυμάτων όπου παρέμειναν σε θερμοκρασία $>180\text{ }^{\circ}\text{C}$ για περίπου 80 min. Μετά τη χώνευση, τα δείγματα παρέμειναν στον απαγωγό σε θερμοκρασία δωματίου για τουλάχιστον 20min ώστε να κρυσώσουν με φυσικό τρόπο. Τα διαλύματα οξέος και ιζήματος μεταφέρθηκαν σε ογκομετρικές φιάλες FALCON των 50 ml και με τη χρήση με υπερκάθαρου νερού (nanopure) έγινε πλύση του δοχείου για να συλλεχθεί το υπόλειμμα ιζήματος-οξέος. Έπειτα έγινε αραιώση του διαλύματος και πάλι με υπερκάθαρο νερό μέχρι τα 45ml. Οι ογκομετρικές φιάλες ζυγίστηκαν σε αναλυτικό ζυγό τόσο ως κενές όσο και μετά την αραιώση των δειγμάτων και αποθηκεύτηκαν.

Μετά την ολοκλήρωση της παραπάνω διαδικασίας για όλα τα δείγματα, τα δοχεία ζυγίστηκαν και χωρίστηκαν σε ζεύγη για την φυγοκέντρισή τους, ώστε να επιτευχθεί ο

διαχωρισμός υγρού-στερεού. Μετά από δοκιμές που έγιναν σε δείγματα, αποφασίστηκε η φυγοκέντριση να πραγματοποιηθεί στις 6.000 στροφές ανά λεπτό (rpm) σε διάρκεια 10min.

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων και των ιχνοστοιχείων στα χωνευμένα δείγματα μετρήθηκαν με τη χρήση Φασματομετρίας Μάζας – Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometer, ICP–MS)

3.2.3. Ατομική φασματομετρία μάζας: Αρχές λειτουργίας. Οργανολογία μεθόδου - Ανάλυση δειγμάτων στον ICP-MS

- Αρχή λειτουργίας ICP-MS

Η Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS) αποτελεί μια σύγχρονη τεχνική στοιχειακής ανάλυσης η οποία χρησιμοποιείται σήμερα ευρέως. Παρά το υψηλό κόστος λειτουργίας του συστήματος, η συγκεκριμένη τεχνική επιλέγεται εξαιτίας των σημαντικών πλεονεκτημάτων που προσφέρει, τα κυριότερα εκ των οποίων είναι: α) τα ιδιαίτερα χαμηλά όρια ανίχνευσης ($< \text{ppt}$), β) η ταυτόχρονη με μεγάλη ταχύτητα ανάλυση πολλών στοιχείων, γ) η υψηλού βαθμού εκλεκτικότητα, δ) η καλή επαναληψιμότητα, ε) η ακρίβεια και στ) η μεγάλη ευαισθησία. Ένα επίσης πλεονέκτημα της είναι η απλότητα των φασμάτων που παρέχει, που ωστόσο αυξάνει την πιθανότητα δημιουργίας φασματοσκοπικών παρεμποδίσεων. Γενικά ισχύει ότι κατά την εφαρμογή της τεχνικής ICP-MS, τα όρια ανίχνευσης είναι τόσο χαμηλά ώστε ουσιαστικά οι μετρήσεις να επηρεάζονται ως έναν βαθμό από την καθαρότητα των αντιδραστηρίων και των γυάλινων σκευών. Η τεχνική ICP-MS είναι μια συζευγμένη τεχνική η οποία περιλαμβάνει τα εξής στάδια:

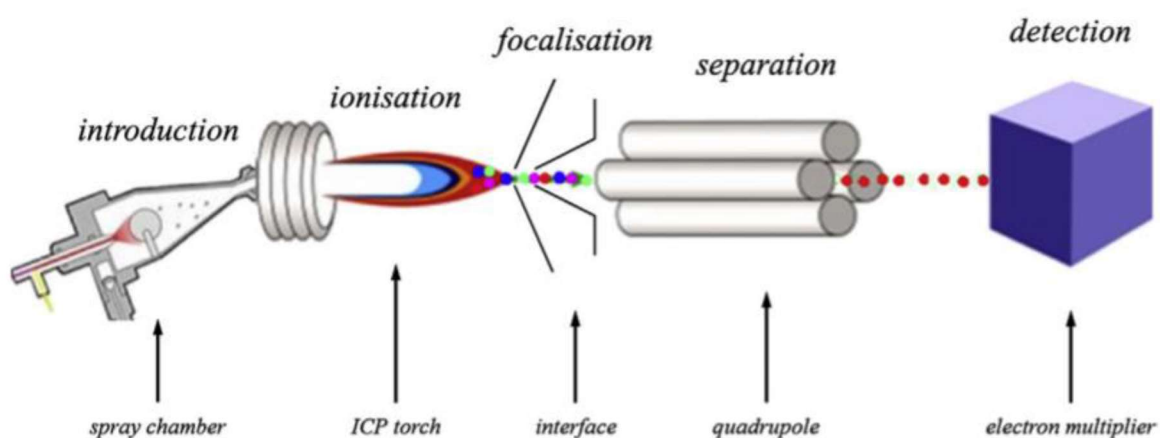
- Ατομοποίηση (ICP)
- Ιοντισμός, παραγωγή δέσμης μονοφορισμένων θετικών ιόντων (ICP)
- Διαχωρισμός των ιόντων με βάση το λόγο m/z (MS) σε τετραπολικό αναλυτή μάζας
- Απαρίθμηση ιόντων ή μέτρηση του ρεύματος κατάλληλου μεταλλάκτη (ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής)

Η ένταση μιας κορυφής στο φάσμα μάζας είναι ανάλογη με την ποσότητα του ισοτόπου στο δείγμα.

- Οργανολογία

Η τυπική διάταξη ενός φασματομέτρου μάζας με διέγερση επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.7. Τα βασικά στοιχεία του συνοψίζονται ως εξής:

1. Σύστημα εισαγωγής δείγματος
2. Πηγή ιόντων
3. Αναλυτής μαζών
4. Ανιχνευτής ιόντων



Εικόνα 24 Σχηματική παράσταση συστοιχίας ICP-MS (Aceto, 2016)

Σύστημα εισαγωγής δείγματος: Το δείγμα διέρχεται μέσα από ένα τριχοειδή σωλήνα και μεταφέρεται μέσω περισταλτικής αντλίας στον εκνεφωτή, όπου υπό την επίδραση ροής αργού (Ar) μετατρέπεται σε αερόλυμα. Στη συνέχεια μέσα στο θάλαμο εκνέφωσης μειώνεται σταδιακά το μέγεθος των σταγονιδίων ώστε να εισέλθουν στο πλάσμα σταγονίδια διαμέτρου 5-10 μm .

1) Πηγή ιόντων: Το βασικό στοιχείο της πηγής ιόντων είναι το πλάσμα αργού (η ενέργεια ιοντισμού του Ar είναι 15,8 eV), για τη δημιουργία του οποίου απαιτείται ένας πυρσός, ένα σπείραμα ραδιοσυχνότητας (RF coil) και μια γεννήτρια ραδιοσυχνότητας (RF power). Η έναρξη του πλάσματος γίνεται με σπινθήρα προερχόμενο από πηνίο Tesla. Τα σχηματιζόμενα ιόντα και τα αντίστοιχα ηλεκτρόνια αλληλοεπιδρούν στη συνέχεια με το μεταβαλλόμενο μαγνητικό πεδίο. Τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται μέσα από το μαγνητικό πεδίο και συγκρούονται με άτομα αργού, προκαλώντας επιπλέον απομάκρυνση ηλεκτρονίων. Η διαδικασία μετατροπής του ατόμου του στοιχείου σε ιόν επιτυγχάνεται κυρίως μέσω των συγκρούσεων των ουδέτερων ατόμων του στοιχείου με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια, καθώς και με τα κατιόντα αργού. Έπειτα τα

δημιουργούμενα ατομικά ιόντα, διέρχονται στον αναλυτή μαζών μέσω φακών εστίασης ιόντων, για να επιτευχθεί η μεταφορά του μέγιστου αριθμού ιόντων του αναλυτή από τη περιοχή σύζευξης στο φασματοόμετρο μάζας.

2) Αναλυτής μαζών: Αποτελεί το τμήμα του οργάνου όπου φιλτράρονται τα ιόντα με βάση την τιμή του λόγου m/z τους. Σε αυτή τη διαδικασία χρησιμοποιείται ο τετραπολικός αναλυτής μαζών ο οποίος έχει σταθερή διακριτική ικανότητα. Με τη μεταβολή της έντασης της συχνότητας του ηλεκτρικού πεδίου που υπάρχει εκεί, αλλάζει και το είδος του ιόντος το οποίο φτάνει στον ανιχνευτή.

3) Ανιχνευτής ιόντων: Ο συνηθέστερος τύπος ανιχνευτή στο ICP-MS είναι ο ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής όπου με την παρουσία μιας σειράς διόδων, πολλαπλασιάζεται ο αριθμός των ηλεκτρονίων κατά 10^5 - 10^6 περίπου πριν φτάσουν στην άνοδο όπου και καταμετρούνται. Το φάσμα μάζας τελικά δείχνει το ρεύμα του ανιχνευτή ως προς τον λόγο m/z που έχει επιλεγεί από τον τετραπολικό αναλυτή μαζών (Harris, 2010).

- Ανάλυση δειγμάτων στον ICP-MS

Αρχικά λαμβάνεται 1 ml κάθε δείγματος που μεταφέρεται σε test tubes στα οποία περιλαμβάνονται 80μL εσωτερικού πρότυπου που περιέχει Ίνδιο (In) και Βισμούθιο (Bi) (10ppb) και προστίθενται 5,92 mL αραιωμένου HNO_3 (2%).

Το όργανο βαθμονομείται χρησιμοποιώντας καμπύλη αναφοράς έξι σημείων που προετοιμάστηκε με αραιώση πιστοποιημένων πρωτογενών προτύπων διαλυμάτων (S_0 έως S_5) σε 2% διάλυμα HNO_3 υψηλής καθαρότητας. Καθ' όλη τη διάρκεια της ανάλυσης και μετά την ανάλυση 10 δειγμάτων αναλύεται ένα πρότυπο. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων και των ιχνοστοιχείων εκφράζονται σε mg/kg ξηρού βάρους (dry weight, d.w.). Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για τη χώνευση, τα «τυφλά» δείγματα και τα πρότυπα της καμπύλης βαθμονόμησης είναι αναλυτικού βαθμού (Analytical grade reagents).

Για τη διασφάλιση της ποιότητας του συνόλου των μετρήσεων χρησιμοποιείται ένα «τυφλό» δείγμα και ένα πιστοποιημένο υλικό αναφοράς (θαλάσσια ιζήματα, NCS DC75305 και NCS DC75301 από το κέντρο Εθνικών Αναλύσεων της Κίνας) τα οποία συμπεριλήφθηκαν στην τελική χώνευση των δειγμάτων. Ο μέσος όρος της ανάκτησης όλων των μετάλλων και ιχνοστοιχείων που έγιναν αποδεκτά για το NCS DC75305 υλικό αναφοράς ήταν 100.29 ± 19.33 % ($n=1$) και για το NCS DC75301 ήταν 91.71 ± 19.1 % ($n=2$). Σημειώνεται ότι οι αντίστοιχοι μέσοι όροι για το Cr ήταν 48,72% για το NCS DC75301 και 59,31% για το NCS DC75305,

αλλά παρόλα αυτά το εξετάζουμε για λόγους σύγκρισης του στοιχείου με αναφορές προηγούμενων ετών στο συγκεκριμένο κόλπο. Για την ακρίβεια της μεθόδου, αναλύθηκαν τρία διαφορετικά δείγματα ιζήματος για τον κάθε σταθμό και λήφθηκε ως αποτέλεσμα ο μέσος όρος των μετρήσεων. Στους σταθμούς που υπήρξε μεγάλη απόκλιση της μιας συγκέντρωσης, υπολογίστηκε ο μέσος όρος των υπόλοιπων συγκεντρώσεων. Εδώ να σημειωθεί ότι στα δείγματα της χειμερινής περιόδου και ειδικά στο σταθμό δειγματοληψίας 180m, υπήρξε μόνο ένα δείγμα του οποίου οι συγκεντρώσεις λήφθηκαν υπόψη. Επίσης αφαιρέθηκαν από τις συγκεντρώσεις των δειγμάτων μας, οι συγκεντρώσεις των στοιχείων στα τυφλά δείγματα που χωνεύτηκαν, οι οποίες ήταν κατά κανόνα πολύ χαμηλές. Παράλληλα, υπολογίστηκαν τα όρια ανίχνευσης (limits of detection, LOD) της διαδικασίας. Συγκεκριμένα, η τυπική απόκλιση (standard deviation) των τυφλών δειγμάτων (n=24) πολλαπλασιάζεται επί τρία και υπολογίζεται ως εξής: 0.09 (Li), 38.11 (P), 408.56 (Ca), 0.12 (Mn), 67.70 (Fe), 0.56 (Co), 1.16 (Ni), 1.15 (Cu), 1.30 (Zn), 0.33 (As), 0.01 (Cd), 0.28 (Pb), 0.01 (Th), 0.36 (Cr) mg/kg για τα δείγματα ιζήματος.

4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στους Πίνακες 7 και 8 δίνονται τα συνολικά αποτελέσματα των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα επιφανειακών ιζημάτων, που ελήφθησαν από σταθμούς δειγματοληψίας βάθη 10, 20, 30, 40,50, 60, 70 80, 90, 100, 120, 140, 160, 180 και 200 μέτρα καλύπτοντας βαθυμετρικά το πλάτος της υφαλοκρηπίδας του κόλπου του Ηρακλείου στην Κρήτη. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν με χρήση του Ερευνητικού Σκάφους του Ελληνικού Κέντρου Θαλασσιών Ερευνών (ΕΛΚΕΘΕ) κατά την διάρκεια δύο δειγματοληπτικών περιόδων: τον Δεκέμβριο 2014 (Πίνακας 7, χειμερινή περίοδος) και τον Ιούνιο του 2015 (Πίνακας 8, θερινή περίοδος).

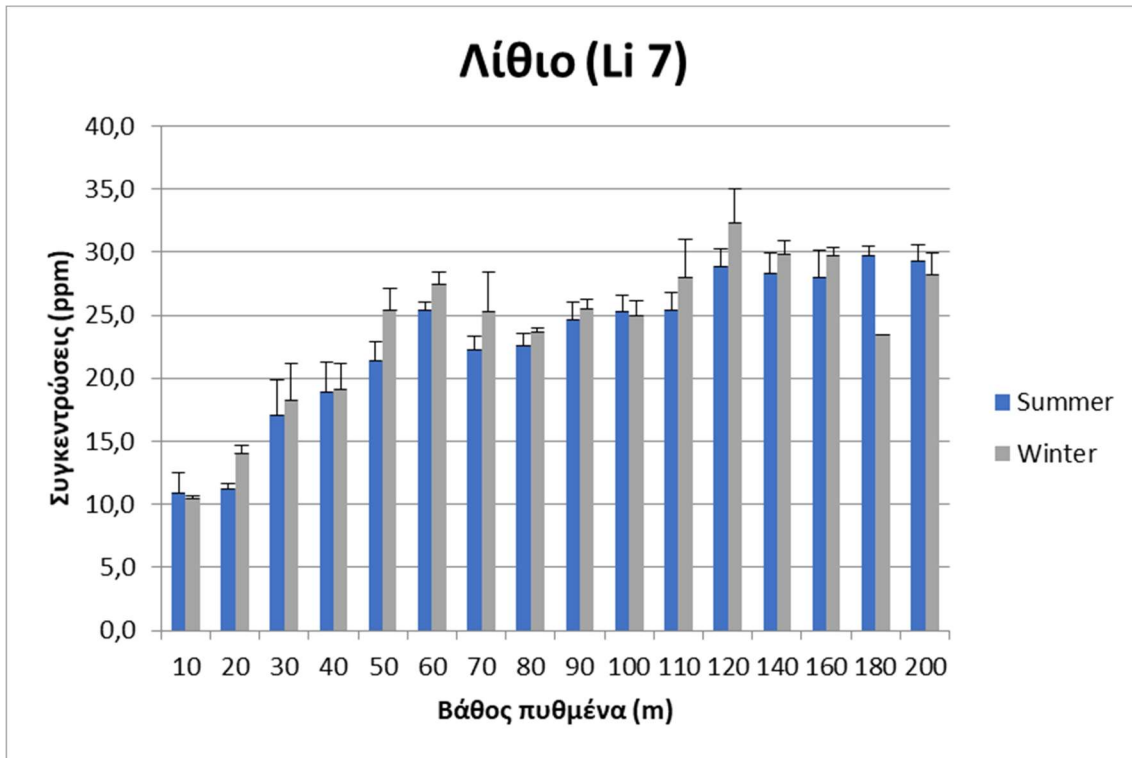
Πίνακας 7 Δεκέμβριος 2014. Μέσες τιμές και τυπική απόκλιση των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου.

Σταθμοί Δειγμ.	Li 7 (ppm)	P 31 (ppm)	Ca 44 (%)	Th 232 (ppm)	Mn 55 (ppm)	Fe 56 (ppm)	Co 59 (ppm)	Ni 60 (ppm)	Cu 65 (ppm)	Zn 66 (ppm)	As 75 (ppm)	Cd 112 (ppm)	Pb 206 (ppm)	Cr 53 (ppm)
St 10	10 ±0,3	205 ±35,0	9,6 ±0,1	1,7 ±0,3	331 ±10,0	9.059 ±120	6,2 ±0,1	48,1 ±3,4	5,1 ±0,2	23,5 ±4,7	7,3 ±0,7	0,2 ±0,1	3,9 ±0,7	123,1 ±2,9
St 20	14 ±0,7	311 ±28,4	15,6 ±0,6	2,0 ±0,2	430 ±39,2	12.145 ±737	8,4 ±0,4	71,3 ±3,0	6,9 ±0,3	25,3 ±2,2	8,4 ±0,1	0,2 ±0,1	5,2 ±0,2	91,8 ±5,9
St 30	18 ±2,9	337 ±74,8	13,9 ±3,3	2,6 ±0,4	367 ±85,2	16.143 ±3.958	10,0 ±1,6	91,0 ±16,9	12,4 ±2,3	30,5 ±6,3	9,5 ±2,3	0,2 ±0,0	7,7 ±1,2	105,8 ±10,8
St 40	19 ±2,1	313 ±10,8	11,3 ±0,3	2,7 ±0,1	288 ±14,3	15.095 ±1.438	9,2 ±0,9	90,3 ±10,9	13,1 ±1,4	34,1 ±4,3	9,4 ±0,7	0,2 ±0,0	9,4 ±0,3	99,1 ±2,2
St 50	25 ±1,8	490 ±19,2	15,6 ±0,5	3,7 ±0,3	425 ±8,5	23.934 ±812	13,6 ±0,5	132,0 ±3,3	20,5 ±1,4	49,9 ±2,6	13,1 ±1,7	0,2 ±0,0	12,7 ±0,4	92,9 ±4,4
St 60	25 ±0,9	479 ±23,5	14,5 ±1,0	3,7 ±0,2	411 ±16,4	23.976 ±2.476	13,9 ±1,4	132,9 ±14,2	20,4 ±2,6	48,8 ±4,9	13,8 ±1,5	0,2 ±0,0	13,0 ±0,5	99,2 ±4,6
St 70	25 ±3,2	420 ±61,9	11,1 ±1,7	3,5 ±0,6	347 ±57,0	19.968 ±3.359	12,1 ±1,8	113,1 ±17,6	17,4 ±2,5	45,0 ±6,9	9,7 ±1,7	0,2 ±0,0	12,0 ±1,3	89,0 ±12,3
St 80	24 ±0,3	359 ±11,0	9,6 ±0,3	3,4 ±0,2	310 ±2,0	18.343 ±665	11,1 ±0,4	105,5 ±2,3	16,3 ±0,2	40,5 ±1,8	8,8 ±0,1	0,2 ±0,0	12,1 ±0,8	89,0 ±12,6
St 90	25 ±0,8	383 ±5,3	9,8 ±0,2	3,6 ±0,0	334 ±3,9	19.968 ±760	12,1 ±0,4	110,3 ±3,9	17,8 ±0,5	60,5 ±15,4	9,2 ±0,3	0,3 ±0,1	13,0 ±0,3	102,3 ±9,3
St 100	25 ±1,2	359 ±22,2	9,7 ±0,3	3,7 ±0,2	332 ±14,8	19.475 (1.023	11,5 ±0,6	103,1 ±0,6	16,5 ±0,5	42,4 ±2,3	9,6 ±0,7	0,2 ±0,0	12,6 ±0,4	77,2 ±0,0
St 110	28 ±3,0	413 ±70,0	10,7 ±1,7	4,2 ±0,4	380 ±50,9	23.303 ±3.232	13,0 ±1,7	115,2 ±13,4	19,2 ±2,2	50,3 ±5,8	11,6 ±2,4	0,2 ±0,0	14,2 ±1,3	121,8 ±0,3
St 120	32 ±2,7	470 ±75,9	11,2 ±1,7	4,8 ±0,4	383 ±57,8	26.916 ±3.494	14,6 ±1,5	130,3 ±13,9	22,9 ±2,6	59,0 ±8,2	13,9 ±3,5	0,3 ±0,0	17,4 ±1,9	110,2 ±11,9
St 140	30 ±1,0	401 ±12,0	10,1 ±0,5	4,4 ±0,1	361 ±55,6	24.186 ±1.013	13,2 ±0,6	112,2 ±5,1	21,0 ±0,6	54,0 ±0,7	13,1 ±3,2	0,2 ±0,0	16,4 ±0,5	101,1 ±5,2
St 160	30 ±0,6	381 ±6,3	9,4 ±0,1	4,7 ±0,2	324 ±20,4	24.074 ±360	12,5 ±0,3	106,9 ±1,7	21,0 ±0,5	52,4 ±1,2	16,0 ±0,8	0,2 ±0,0	17,0 ±0,3	96,2 ±7,9
St 180	23 -	359 -	10,0 -	3,4 -	337 -	18.069 -	10,8 -	102,7 -	15,5 -	38,9 -	9,1 -	0,2 -	11,3 -	130,3 -
St 200	28 ±1,8	346 ±16,1	9,6 ±0,2	4,9 ±0,2	452 ±72,0	22.542 ±714	12,7 ±1,1	89,4 ±2,0	19,4 ±0,3	51,7 ±2,7	15,5 ±2,5	0,2 ±0,0	17,3 ±0,8	91,6 ±10,7

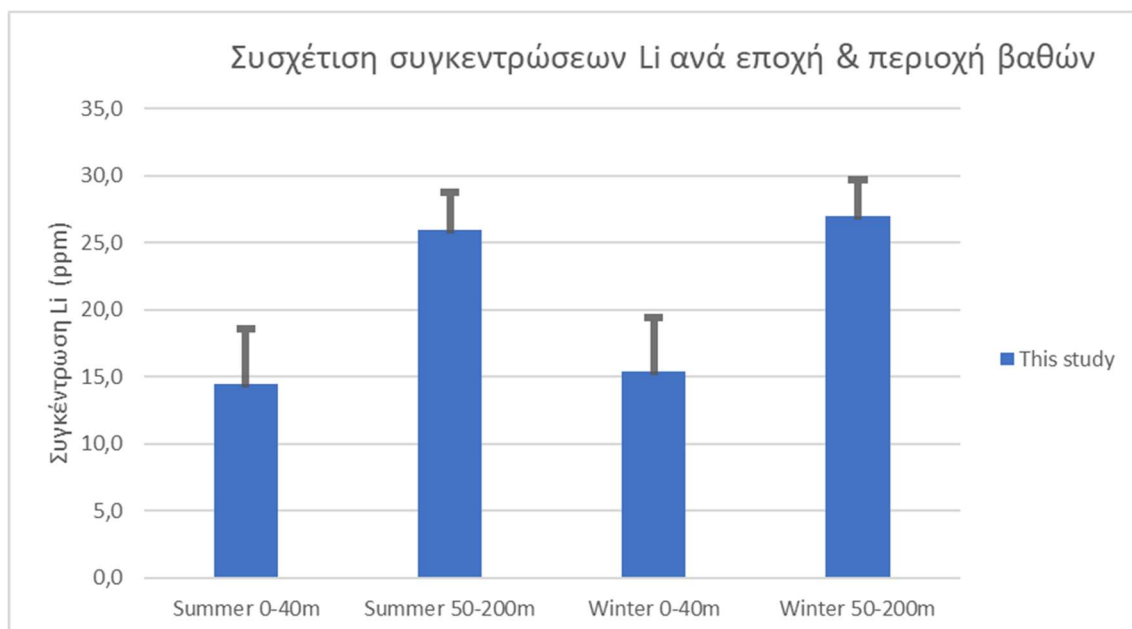
Πίνακας 8 Ιούνιος 2015. Μέσες τιμές των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου

Σταθμοί Δειγμ.	Li 7 (ppm)	P 31 (ppm)	Ca 44 (%)	Th 232 (ppm)	Mn 55 (ppm)	Fe 56 (ppm)	Co 59 (ppm)	Ni 60 (ppm)	Cu 65 (ppm)	Zn 66 (ppm)	As 75 (ppm)	Cd 112 (ppm)	Pb 206 (ppm)	Cr 53 (ppm)
St 10	11 ±1,6	253 ±68,3	12,3 ±2,9	1,8 ±0,2	434 ±87,6	11.667 ±2.825	7,7 ±1,5	60,0 ±12,9	5,7 ±1,0	24,1 ±4,9	10,4 ±2,7	0,1 ±0,0	3,9 ±0,4	88,5 ±0,8
St 20	11 ±0,4	234 ±47,4	12,4 ±1,9	1,6 ±0,1	344 ±48,8	9.687 ±1.683	7,3 ±0,6	59,8 ±6,9	6,1 ±0,1	19,2 ±2,8	7,2 ±1,2	0,1 ±0,0	4,3 ±0,3	91,8 ±3,2
St 30	17 ±2,9	234 ±13,0	11,6 ±1,3	2,2 ±0,4	295 ±22,5	13.021 ±1.729	8,8 ±1,0	79,7 ±14,8	11,2 ±1,7	26,5 ±4,9	8,1 ±0,8	0,2 ±0,0	6,5 ±0,9	95,3 ±10,6
St 40	19 ±2,4	290 ±9,1	10,8 ±0,5	2,6 ±0,2	274 ±22,1	14.031 ±1.654	9,1 ±0,8	88,4 ±11,0	13,2 ±1,4	30,4 ±3,7	8,4 ±0,0	0,2 ±0,0	8,7 ±1,0	91,9 ±1,2
St 50	21 ±1,5	303 ±14,3	9,6 ±0,2	3,0 ±0,1	287 ±19,1	15.936 ±1.036	9,9 ±0,8	94,6 ±7,1	14,6 ±1,1	34,7 ±1,5	8,9 ±0,4	0,2 ±0,0	9,8 ±0,3	98,3 ±13,9
St 60	22 ±0,7	310 ±8,8	9,7 ±0,2	3,1 ±0,1	300 ±6,2	16.680 ±614	10,2 ±0,2	95,6 ±4,6	15,1 ±0,9	35,6 ±0,6	10,5 ±0,2	0,2 ±0,0	10,3 ±0,3	101,5 ±4,8
St 70	22 ±1,0	360 ±28,6	9,7 ±0,2	3,5 ±0,5	327 ±39,6	19.286 ±4.113	10,7 ±0,5	101,7 ±3,3	15,6 ±0,7	37,7 ±0,1	8,7 ±0,7	0,2 ±0,0	11,8 ±1,1	80,0 ±15,7
St 80	23 ±0,9	336 ±16,2	8,8 ±0,3	3,3 ±0,1	280 ±6,5	16.501 ±646	10,5 ±0,4	98,2 ±5,1	15,5 ±0,5	37,2 ±2,1	8,1 ±0,5	0,2 ±0,0	11,7 ±0,2	78,7 ±11,7
St 90	25 ±1,4	352 ±6,6	8,5 ±0,3	3,7 ±0,1	291 ±7,1	17.988 ±730	11,3 ±0,4	103,0 ±2,5	17,1 ±0,9	41,4 ±1,4	8,5 ±0,1	0,2 ±0,0	13,1 ±0,4	88,9 ±6,2
St 100	25 ±1,2	354 ±20,2	9,8 ±1,7	3,8 ±0,1	308 ±32,9	22.110 ±4.832	13,4 ±2,0	122,4 ±20,7	20,0 ±3,2	47,7 ±7,5	9,3 ±0,9	0,2 ±0,0	13,2 ±0,6	93,8 ±0,3
St 110	25 ±1,4	353 ±8,0	10,0 ±1,8	3,9 ±0,5	317 ±19,6	21.610 ±2.842	12,2 ±0,9	108,2 ±8,8	18,5 ±1,4	49,4 ±3,6	10,5 ±1,2	0,2 ±0,0	13,8 ±0,7	82,0 ±0,9
St 120	29 ±1,4	355 ±5,9	8,4 ±0,4	4,3 ±0,1	309 ±46,1	20.934 ±718	12,6 ±0,5	107,4 ±8,5	19,8 ±1,1	48,7 ±1,8	12,0 ±0,7	0,2 ±0,0	15,9 ±0,6	76,5 ±6,5
St 140	28 ±1,6	351 ±11,4	8,3 ±0,3	4,5 ±0,1	310 ±26,0	21.553 ±542	12,3 ±0,4	104,8 ±5,7	19,5 ±0,7	48,9 ±1,1	14,0 ±2,5	0,2 ±0,0	16,3 ±0,3	95,5 ±5,6
St 160	28 ±2,2	333 ±10,0	8,5 ±0,3	4,6 ±0,2	326 ±29,5	20.752 ±1.266	11,8 ±0,6	96,8 ±7,4	19,0 ±0,7	48,5 ±3,3	12,7 ±0,8	0,2 ±0,0	16,7 ±0,6	87,8 ±5,5
St 180	30 ±0,8	364 ±32,5	9,3 ±0,9	5,4 ±0,9	415 ±142,7	23.431 ±2.707	13,2 ±1,5	101,4 ±9,6	21,0 ±2,4	53,4 ±5,6	15,6 ±4,2	0,2 ±0,0	20,0 ±3,4	88,7 ±5,5
St 200	29 ±1,3	336 ±20,4	8,5 ±0,2	5,1 ±0,2	375 ±68,3	21.386 ±1.782	11,9 ±0,5	92,4 ±6,0	19,8 ±0,9	48,9 ±3,5	15,3 ±3,6	0,2 ±0,0	18,1 ±1,2	93,9 ±4,8

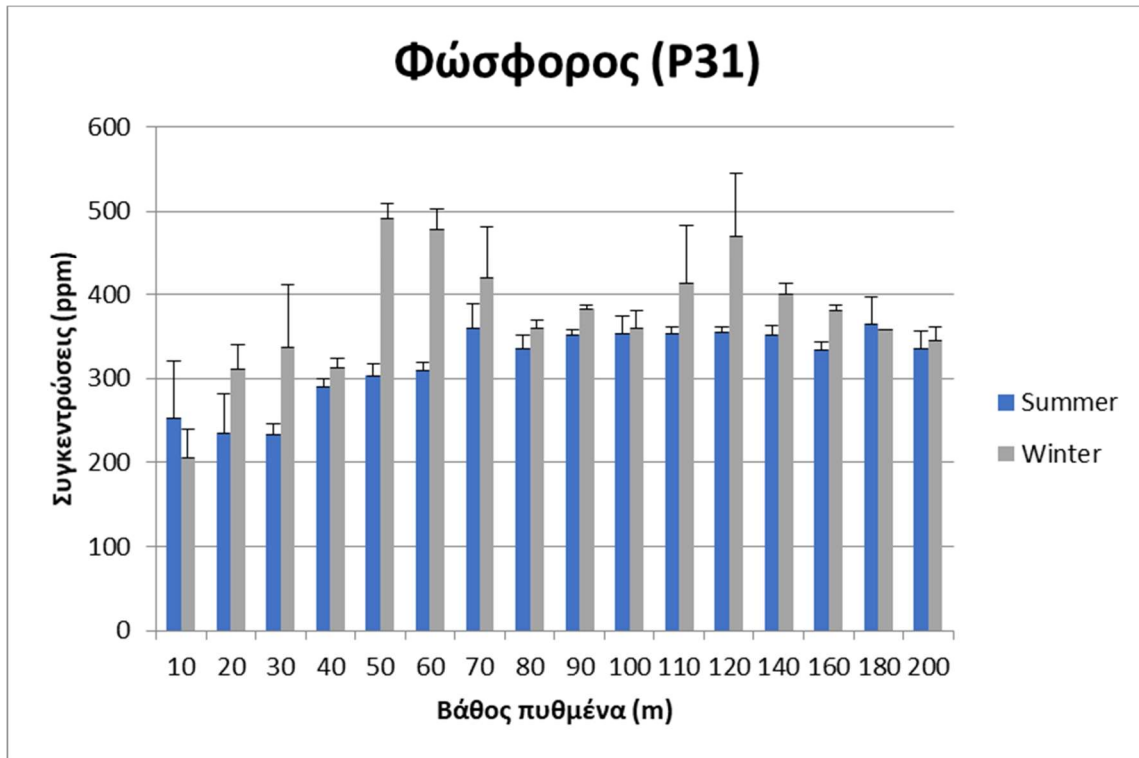
Στα διαγράμματα των εικόνων 25, 27, 29, 31, 33, 35, 37, 39, 41, 43, 45, 47, 49, 51 και 53 που ακολουθούν δίνονται για κάθε χημικό στοιχείο από την ανάλυση των δειγμάτων επιφανειακών ιζημάτων που πραγματοποιήθηκε στους 16 διαφορετικούς σταθμούς δειγματοληψίας, οι μέσες τιμές και η τυπική απόκλιση των συγκεντρώσεων τους στις δύο εποχές δειγματοληψίας (χειμώνας 2014, καλοκαίρι 2015). Αντίστοιχα, στα διαγράμματα των εικόνων 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38, 40, 42, 44, 46, 48, 50, 52 και 54 δίνονται χωριστά για κάθε εποχή και για κάθε διαφορετική οικολογική ζώνη της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας του κόλπου του Ηρακλείου και συγκεκριμένα την υποπαραλιακή ζώνη (infralittoral zone, βάθη 10, 20, 30, 40 μέτρα) και την περιπαραλιακή ζώνη (circalittoral zone, βάθη 50, 60, 70, 80,90, 100, 120, 140, 160, 180, 200 μέτρα), οι μέσες τιμές και η τυπική απόκλιση των συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων των επιφανειακών ιζημάτων του κόλπου. Στις περιπτώσεις στις οποίες παρατηρήθηκε κάποια υπέρβαση των μέσων τιμών συγκεντρώσεων των στοιχείων, ερευνήθηκαν οι υπερβάσεις μέσω της σύγκρισης τους με τους ισχύοντες πίνακες κατευθυντήριων διεθνών ορίων τιμών (Sediment Quality Guidelines - SQG), που χαρακτηρίζουν τις πιθανές τοξικολογικές επιπτώσεις των διάφορων επιπέδων των υπερβάσεων των τιμών στους θαλάσσιους οργανισμούς και κατ' επέκταση την ποιότητα των επιφανειακών ιζημάτων και γενικότερα του θαλάσσιου περιβάλλοντος. Χρησιμοποιήθηκαν οι κατευθυντήριες οδηγίες του US National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA) με δύο περιοχές τιμών (ERL και EPM) καθώς και οι αντίστοιχες της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών (U.S. Environmental Protection Agency). Ειδικά για τις συγκεντρώσεις κοβαλτίου ελήφθησαν υπόψη τα όρια που αναφέρονται σε σχετικές βιβλιογραφικές πηγές.



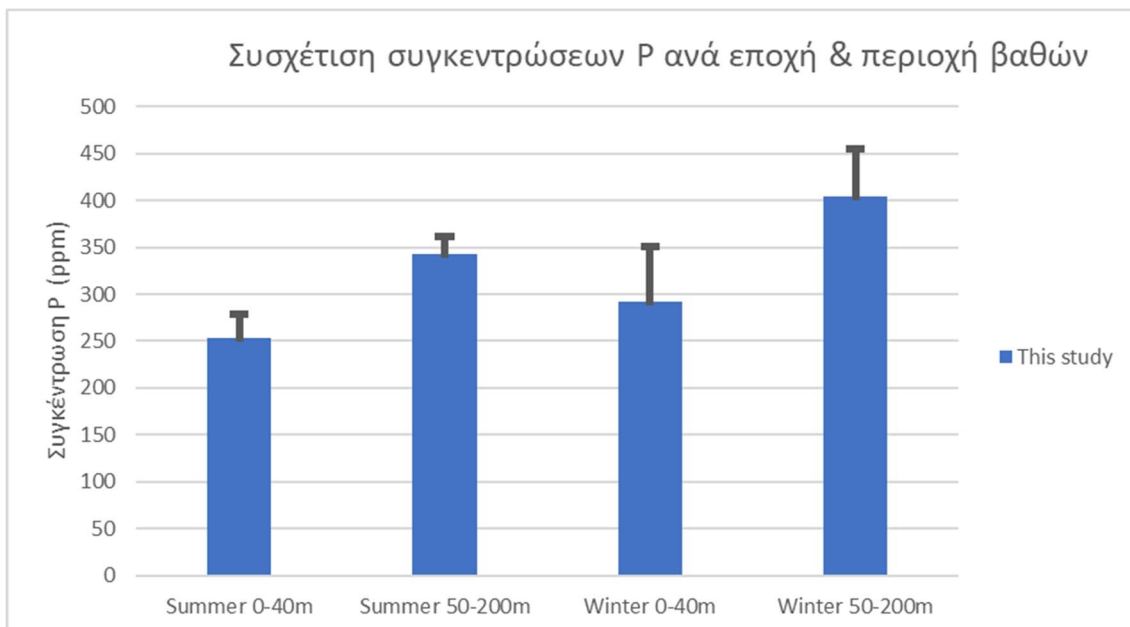
Εικόνα 25 Σύγκριση της κατά βάθος κατανομής των μέσων τιμών συγκεντρώσεων Λιθίου στα επιφανειακά ιζήματα της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας του κόλπου του Ηρακλείου κατά την Καλοκαιρινή και τη Χειμερινή περίοδο.



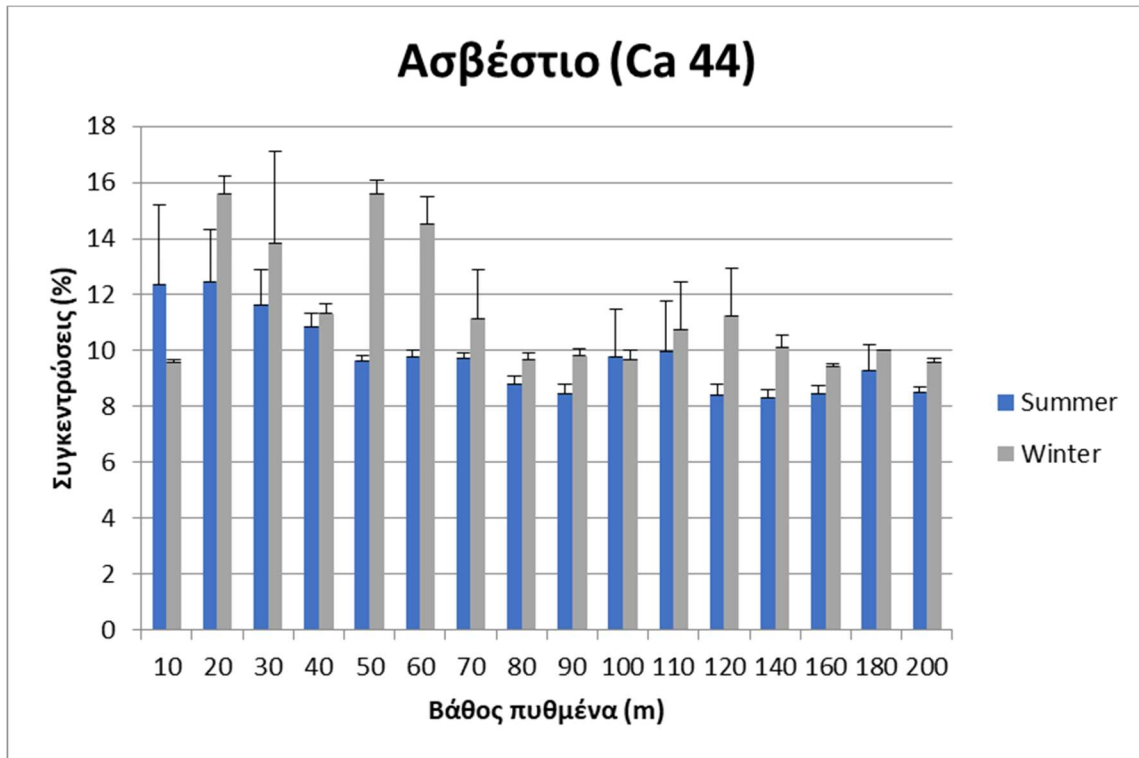
Εικόνα 26 Μέσες τιμές συγκεντρώσεων Λιθίου στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου ανά εποχή (Χειμώνας – Καλοκαίρι) και περιοχή βαθών (0-40 μέτρα: υποπαραλιακή ζώνη – infralittoral zone; 50- 200 μέτρα: περιπαραλιακή ζώνη – circalittoral zone)



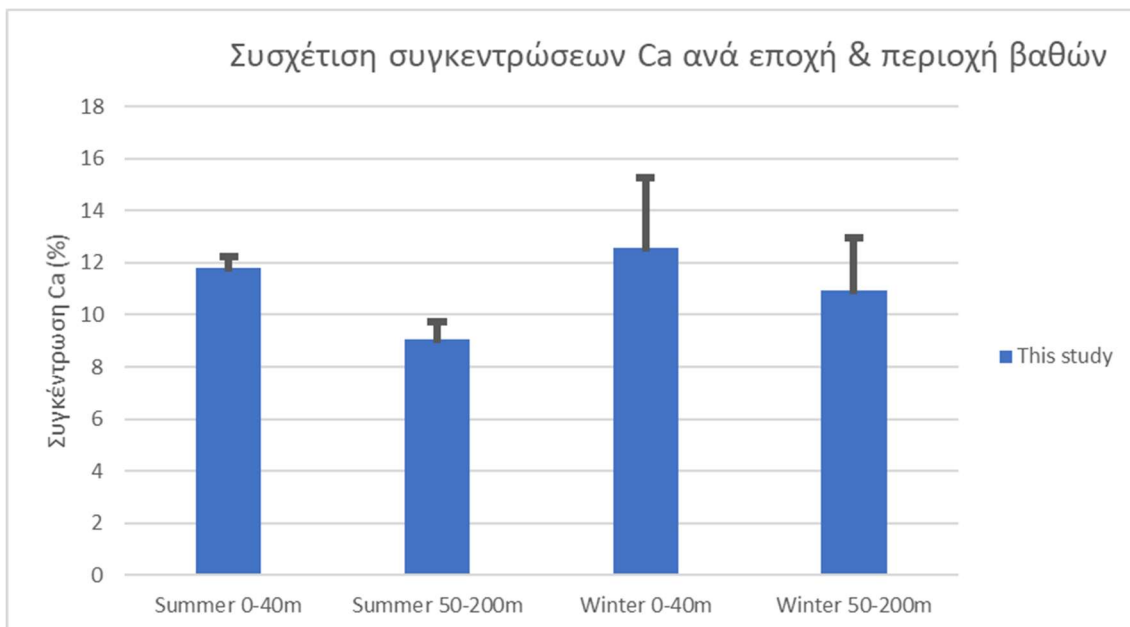
Εικόνα 27 Σύγκριση της κατά βάθος κατανομής των μέσων τιμών συγκεντρώσεων Φωσφόρου στα επιφανειακά ιζήματα της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας του κόλπου του Ηρακλείου κατά την Καλοκαιρινή και τη Χειμερινή περίοδο.



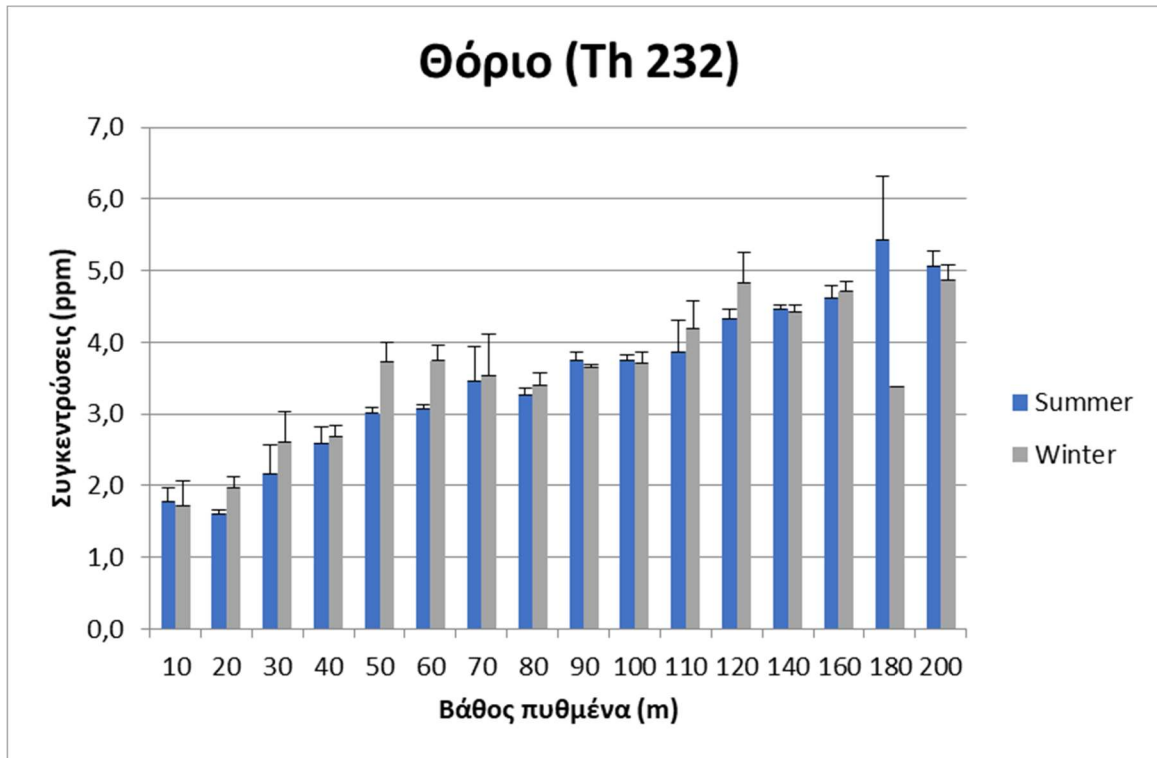
Εικόνα 28 Μέσες τιμές συγκεντρώσεων Φωσφόρου στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου ανά εποχή (Χειμώνας – Καλοκαίρι) και περιοχή βαθών (0-40 μέτρα: υποπαραλιακή ζώνη – infralittoral zone; 50-200 μέτρα: περιπαραλιακή ζώνη – circalittoral zone)



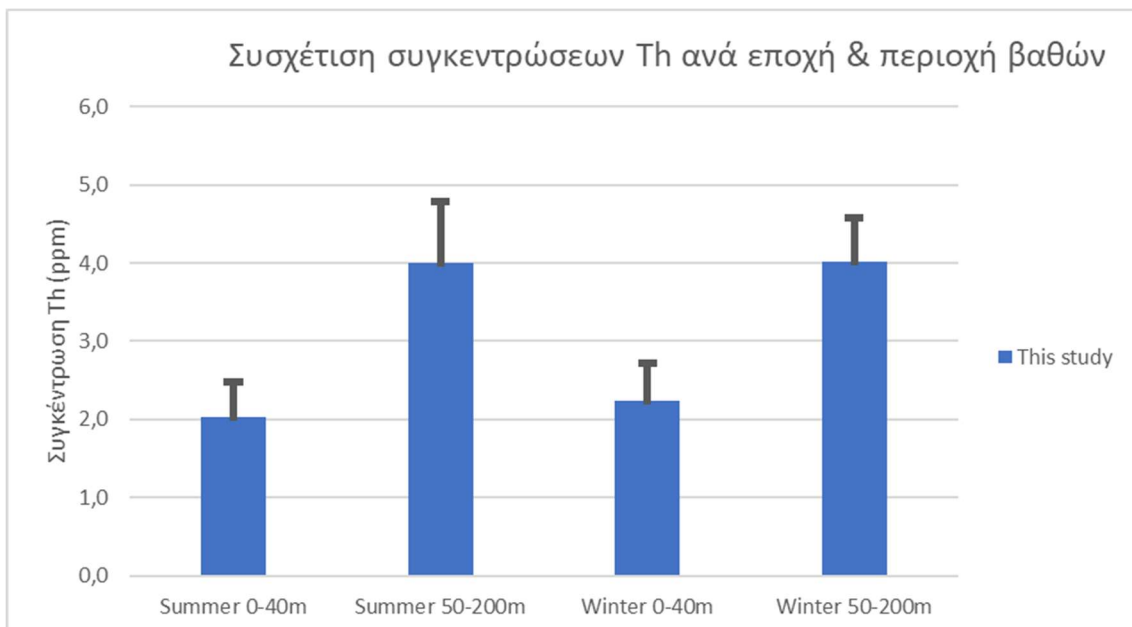
Εικόνα 29 Σύγκριση της κατά βάθος κατανομής των μέσων τιμών συγκεντρώσεων Ασβεστίου στα επιφανειακά ιζήματα της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας του κόλπου του Ηρακλείου κατά την Καλοκαιρινή και τη Χειμερινή περίοδο.



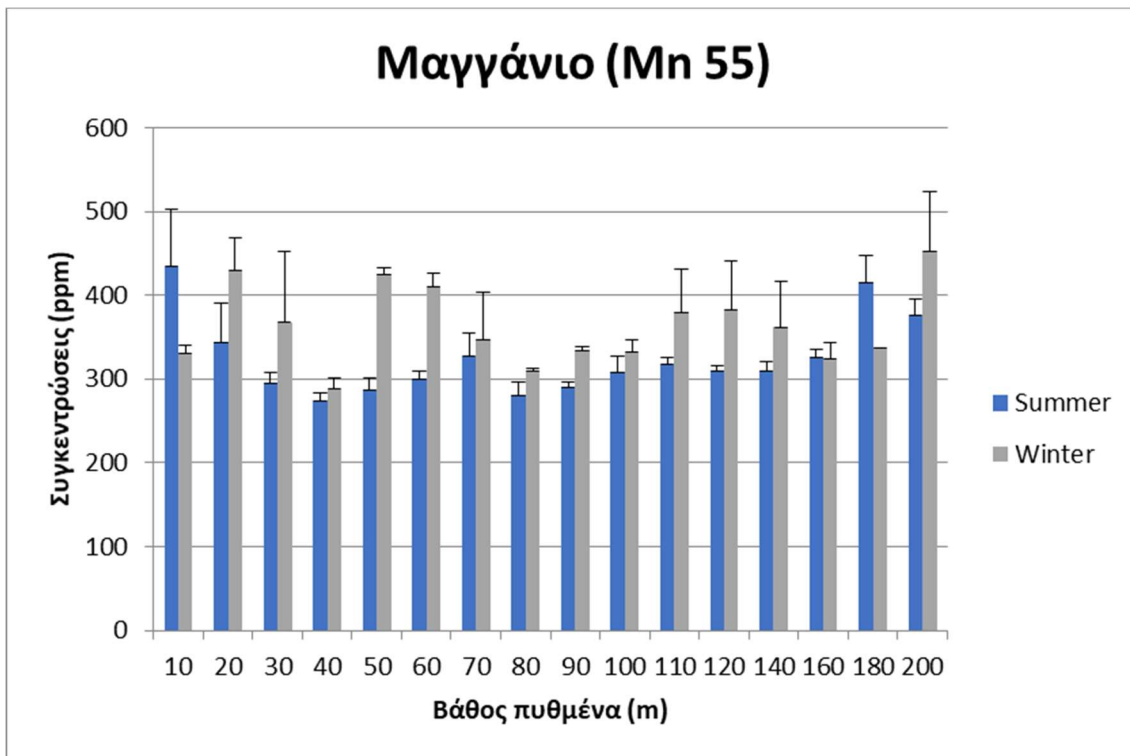
Εικόνα 30 Μέσες τιμές συγκεντρώσεων Ασβεστίου στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου ανά εποχή (Χειμώνας – Καλοκαίρι) και περιοχή βαθών (0-40 μέτρα: υποπαραλιακή ζώνη – infralittoral zone; 50- 200 μέτρα: περιπαραλιακή ζώνη – circalittoral zone)



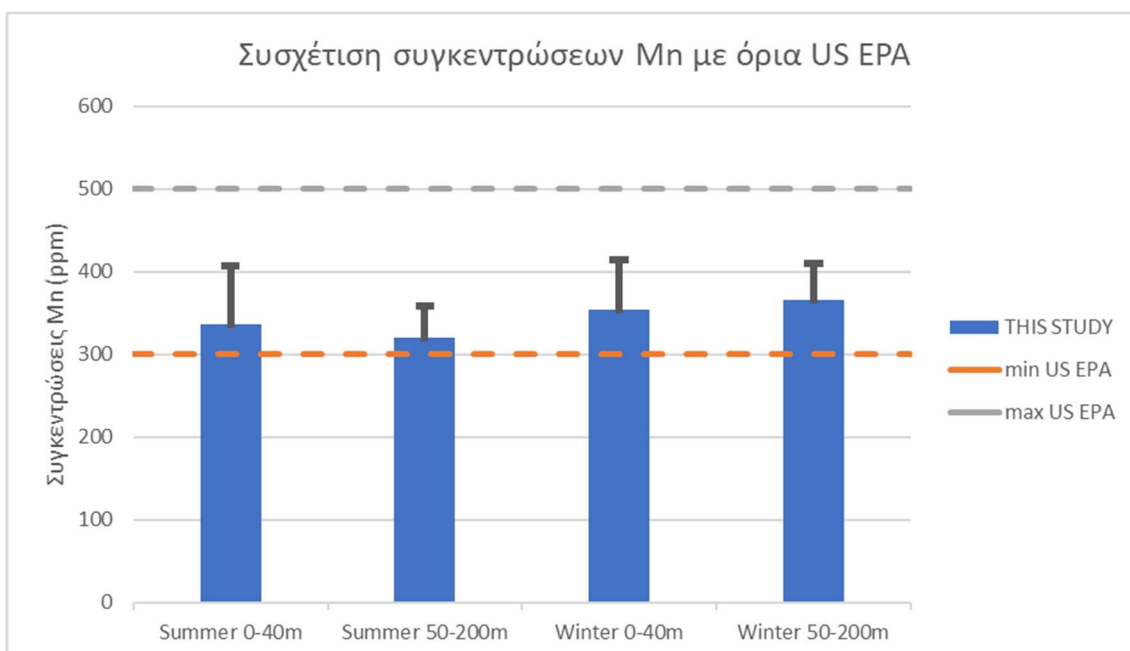
Εικόνα 31 Σύγκριση της κατά βάθος κατανομής των μέσων τιμών συγκεντρώσεων Θορίου στα επιφανειακά ιζήματα της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας του κόλπου του Ηρακλείου κατά την Καλοκαιρινή και τη Χειμερινή περίοδο.



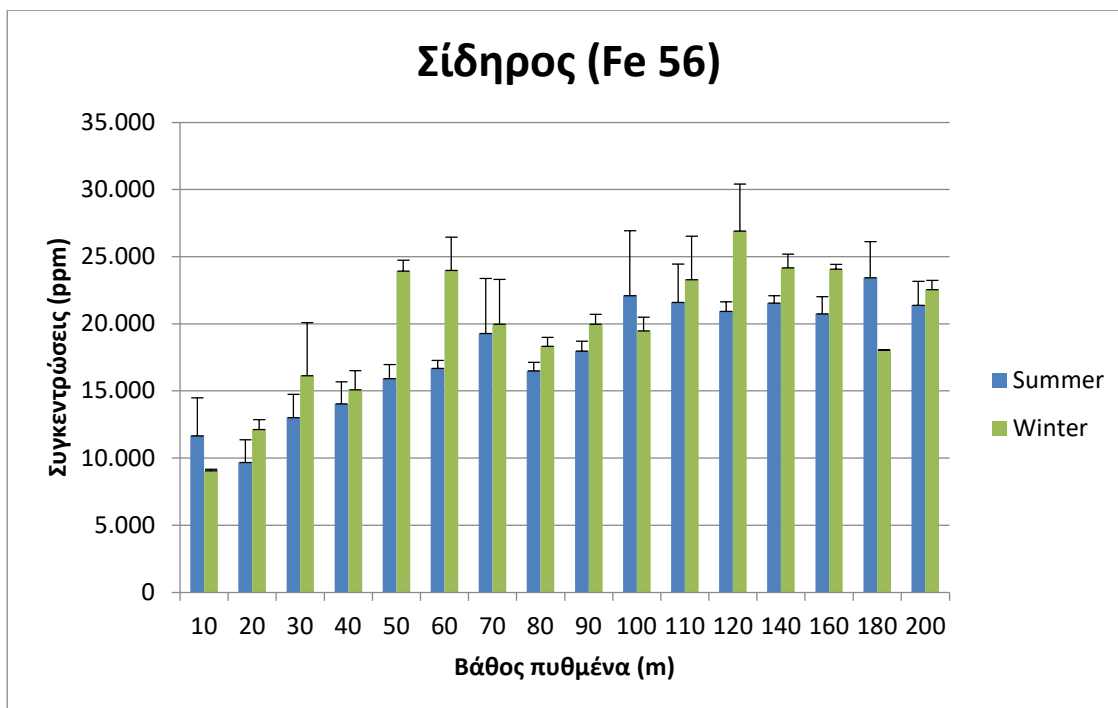
Εικόνα 32 Μέσες τιμές συγκεντρώσεων Θορίου στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου ανά εποχή (Χειμώνας – Καλοκαίρι) και περιοχή βαθών (0-40 μέτρα: υποπααραλιακή ζώνη – infralittoral zone; 50- 200 μέτρα: περιπααραλιακή ζώνη – circalittoral zone)



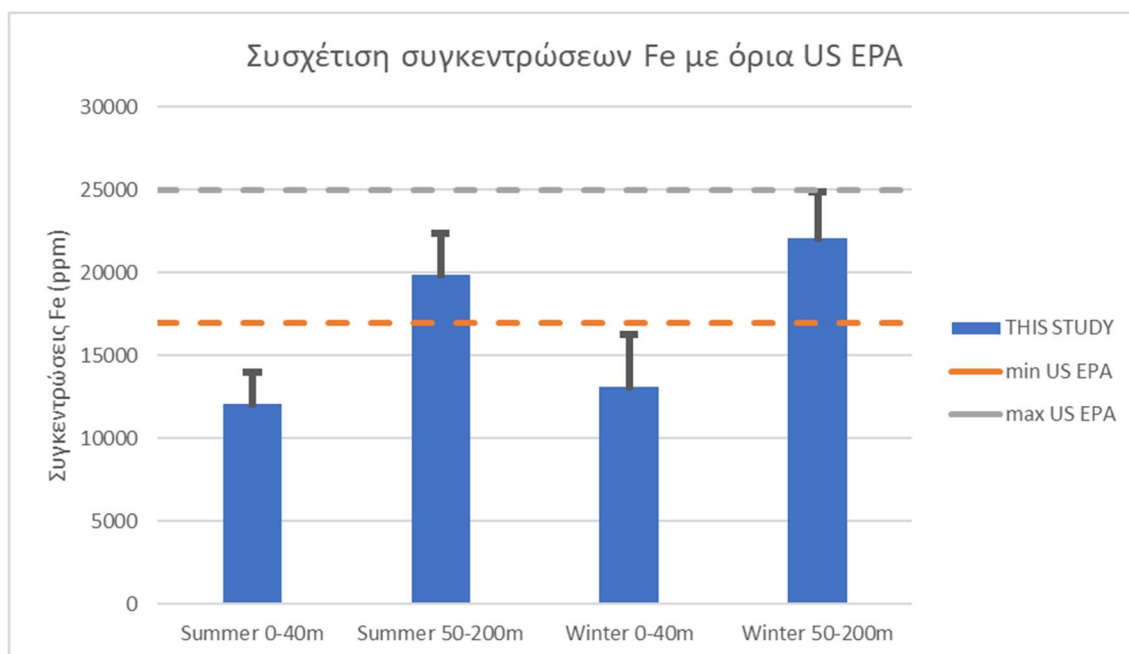
Εικόνα 33 Σύγκριση της κατά βάθος κατανομής των μέσων τιμών συγκεντρώσεων Μαγγανίου στα επιφανειακά ιζήματα της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας του κόλπου του Ηρακλείου κατά την Καλοκαιρινή και τη Χειμερινή περίοδο.



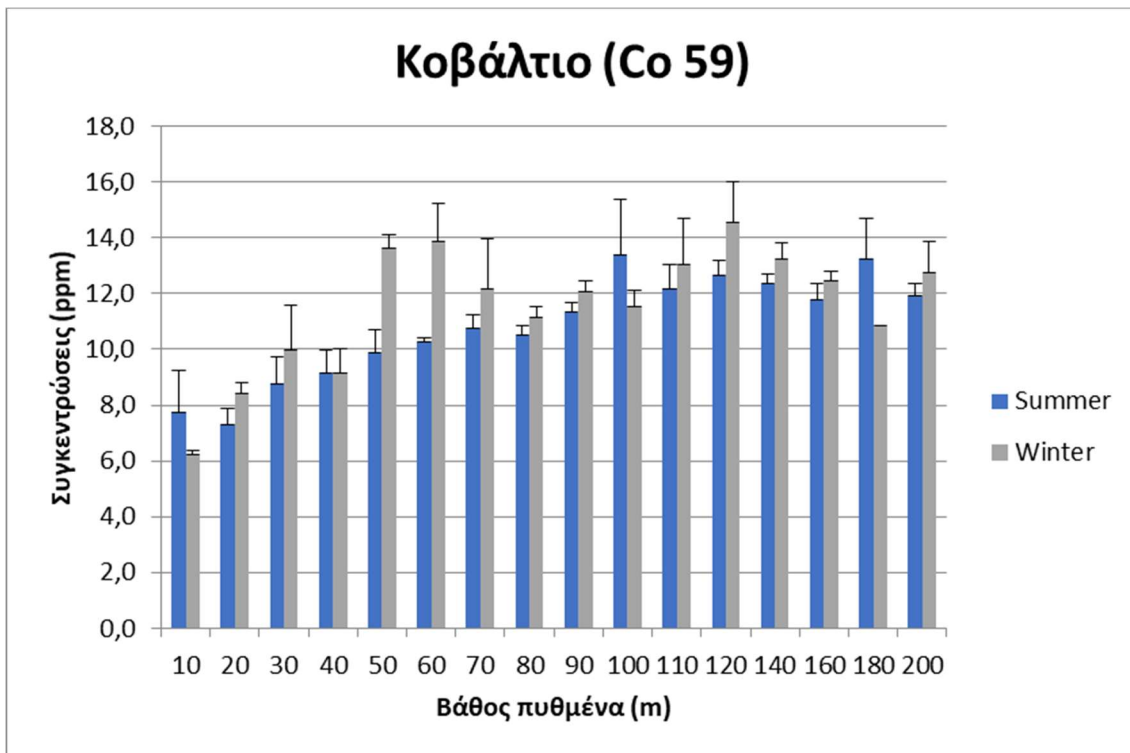
Εικόνα 34 Μέσες τιμές συγκεντρώσεων Μαγγανίου στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου ανά εποχή (Χειμώνας – Καλοκαίρι) και περιοχή βαθών (0-40 μέτρα: υποπαραλιακή ζώνη – infralittoral zone; 50-200 μέτρα: περιπαραλιακή ζώνη – circalittoral zone). Εφαρμογή ορίων US EPA.



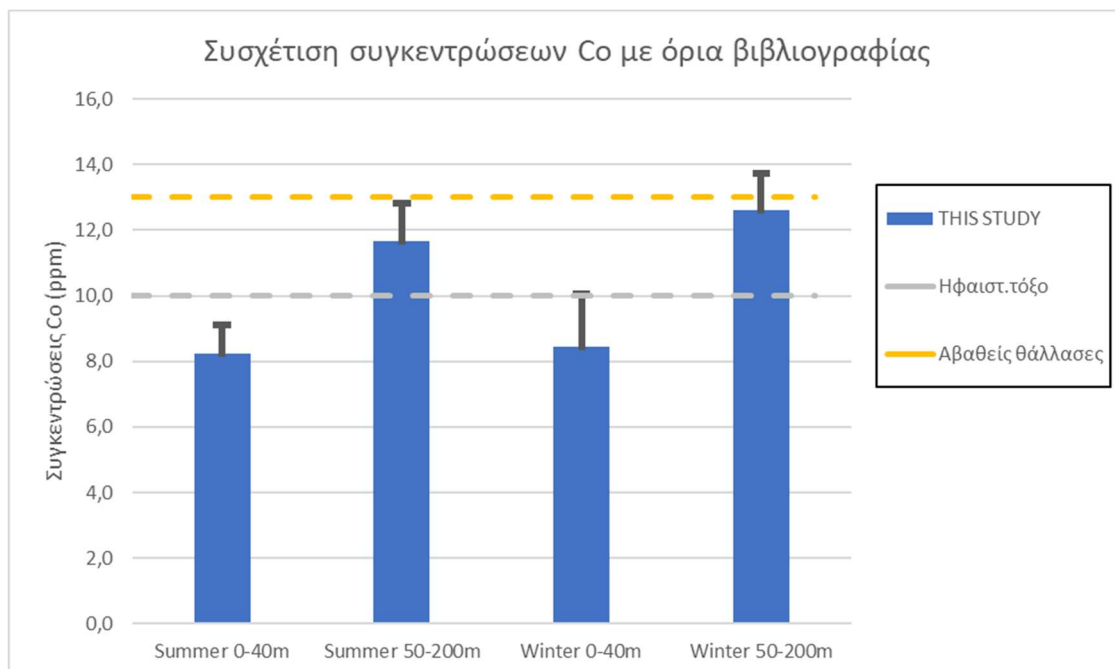
Εικόνα 35 Σύγκριση της κατά βάθος κατανομής των μέσων τιμών συγκεντρώσεων Σιδήρου στα επιφανειακά ιζήματα της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας του κόλπου του Ηρακλείου κατά την Καλοκαιρινή και τη Χειμερινή περίοδο.



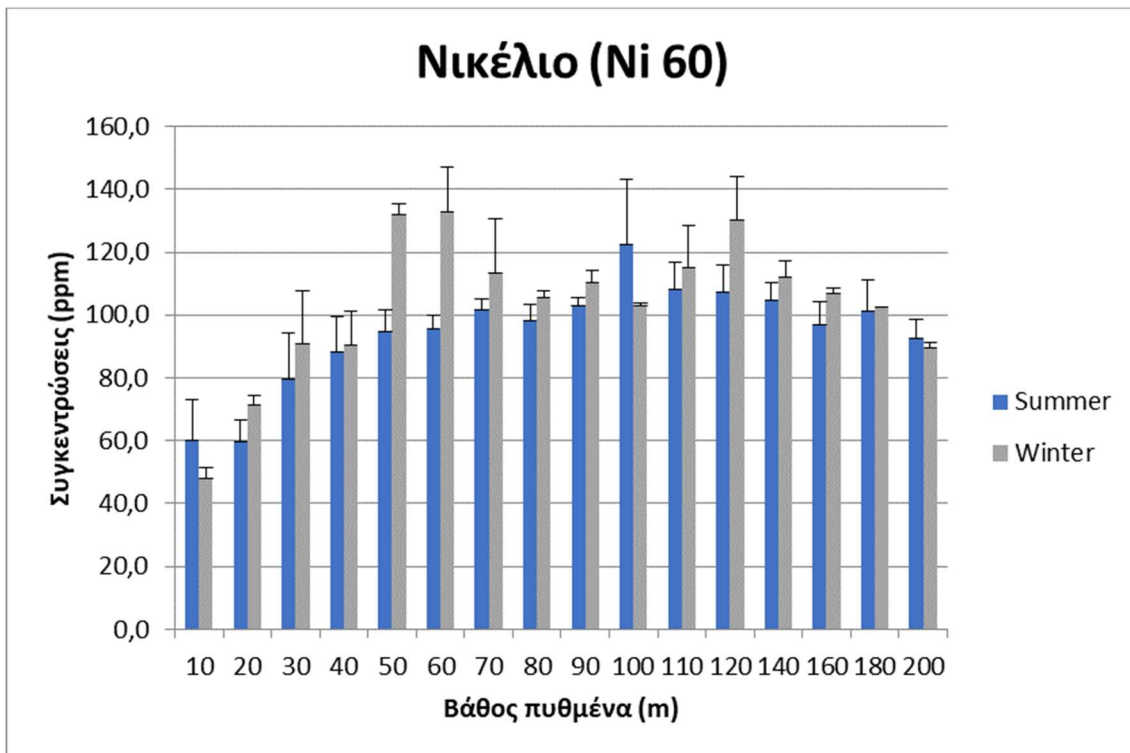
Εικόνα 36 Μέσες τιμές συγκεντρώσεων Σιδήρου στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου ανά εποχή (Χειμώνας – Καλοκαίρι) και περιοχή βαθών (0-40 μέτρα: υποπαραλιακή ζώνη – infralittoral zone; 50- 200 μέτρα: περιπαραλιακή ζώνη – circalittoral zone). Εφαρμογή ορίων US EPA (min και max τα όρια τιμών του εύρους των μέτρια ρυπασμένων ιζημάτων κατά US EPA).



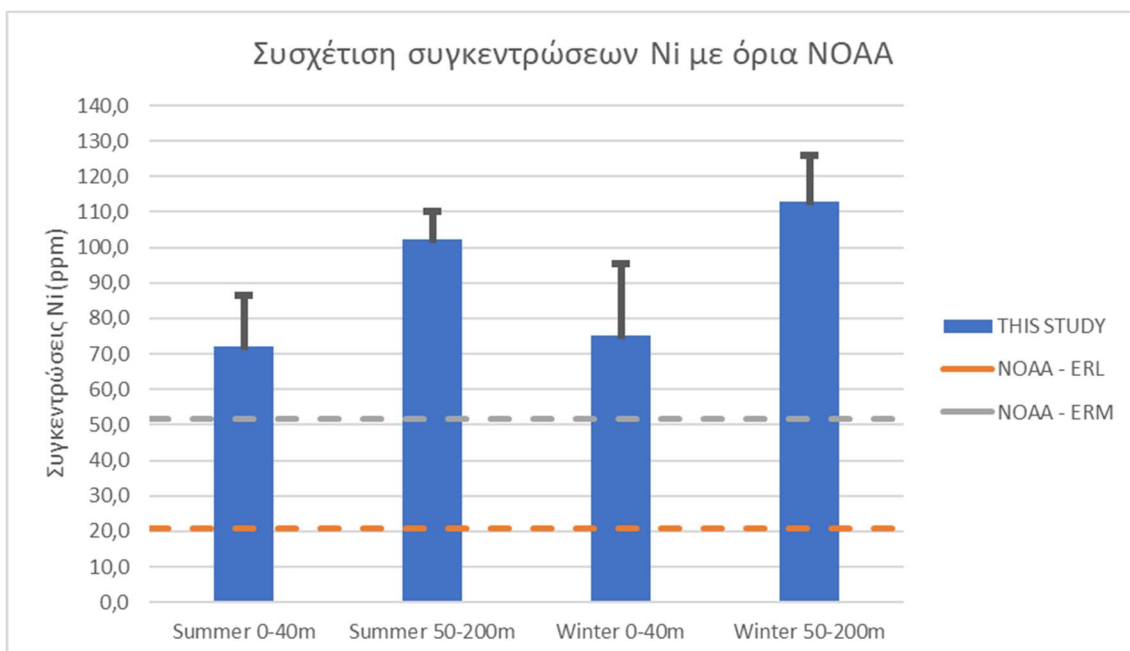
Εικόνα 37 Σύγκριση της κατά βάθος κατανομής των μέσων τιμών συγκεντρώσεων Κοβαλτίου στα επιφανειακά ιζήματα της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας του κόλπου του Ηρακλείου κατά την Καλοκαιρινή και τη Χειμερινή περίοδο.



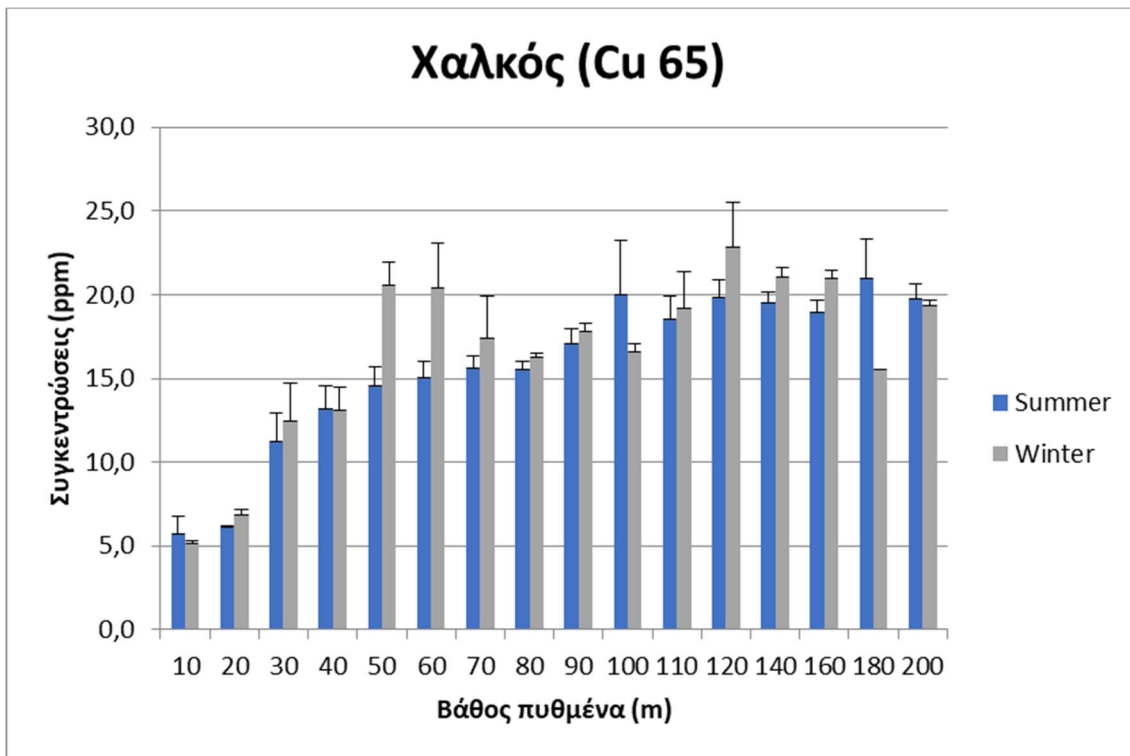
Εικόνα 38 Μέσες τιμές συγκεντρώσεων Κοβαλτίου στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου ανά εποχή (Χειμώνας – Καλοκαίρι) και περιοχή βαθών (0-40 μέτρα: υποπαραλιακή ζώνη – infralittoral zone; 50-200 μέτρα: περιπαραλιακή ζώνη – circalittoral zone) Σύγκριση με τιμές βιβλιογραφίας (Ιζήματα αβαθών θαλασσών βλέπε: Wederohl, 1978, Ελληνικό ηφαιστειακό τόξο, βλέπε: Hodkinson et al., 1994)



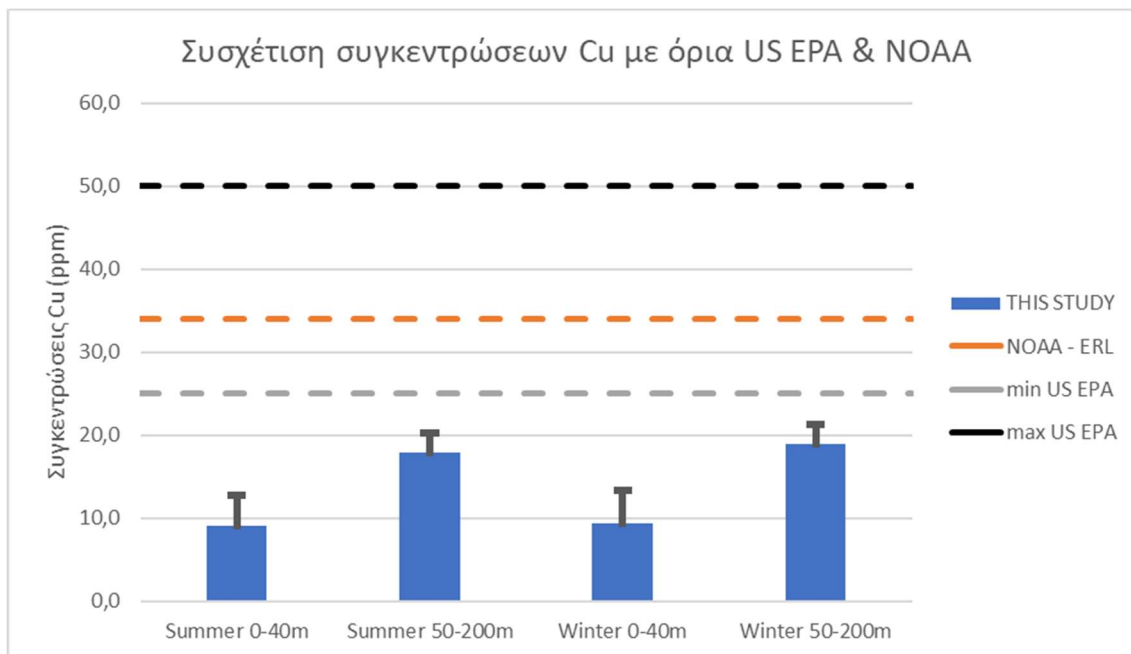
Εικόνα 39 Σύγκριση της κατά βάθος κατανομής των μέσων τιμών συγκεντρώσεων Νικελίου στα επιφανειακά ιζήματα της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας του κόλπου του Ηρακλείου κατά την Καλοκαιρινή και τη Χειμερινή περίοδο.



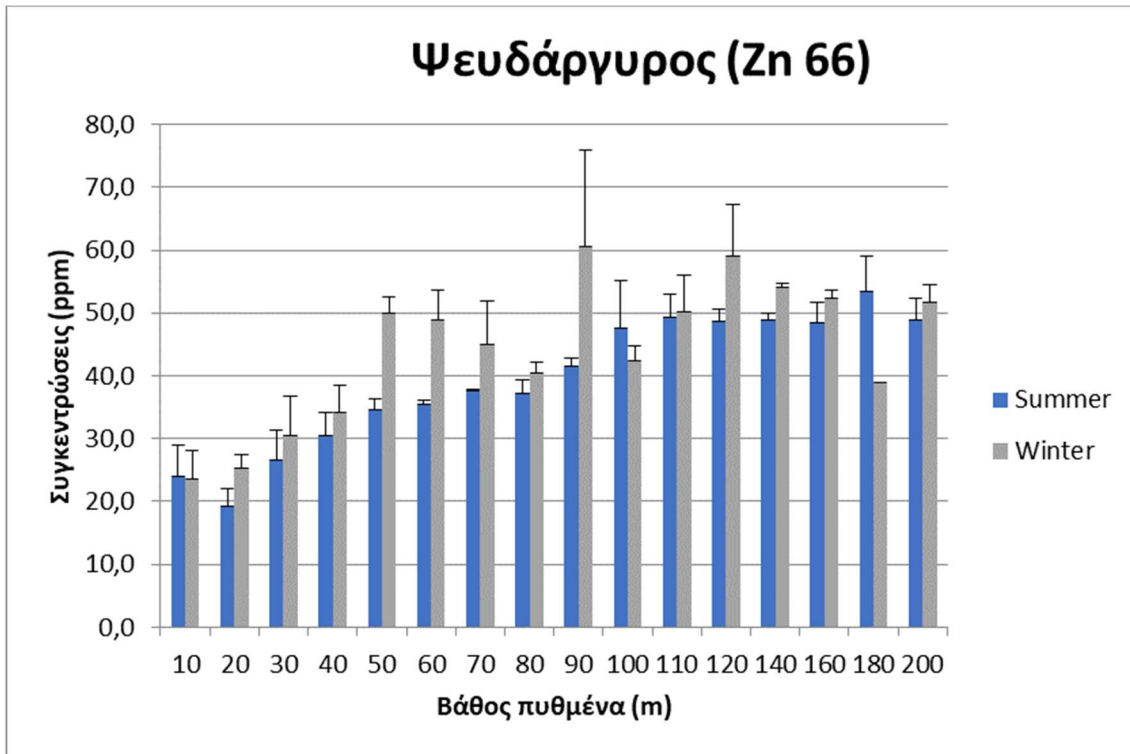
Εικόνα 40 Μέσες τιμές συγκεντρώσεων Νικελίου στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου ανά εποχή (Χειμώνας – Καλοκαίρι) και περιοχή βαθών (0-40 μέτρα: υποπαραλιακή ζώνη – infralittoral zone; 50- 200 μέτρα: περιπαραλιακή ζώνη – circalittoral zone) Εφαρμογή ορίων NOAA.



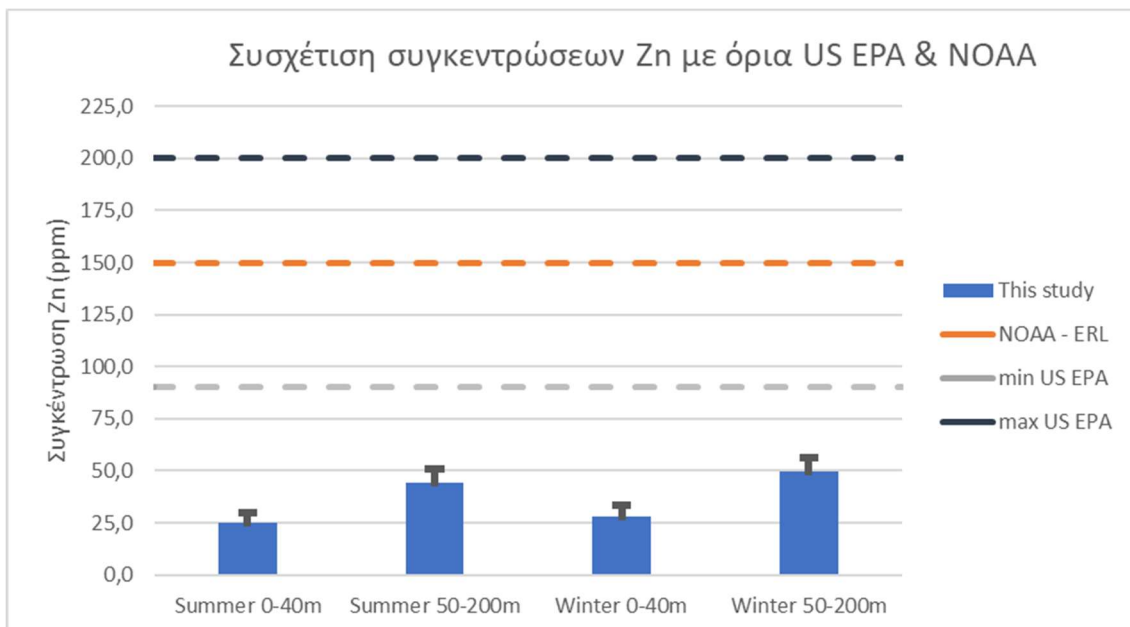
Εικόνα 41 Σύγκριση της κατά βάθος κατανομής των μέσων τιμών συγκεντρώσεων Χαλκού στα επιφανειακά ιζήματα της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας του κόλπου του Ηρακλείου κατά την Καλοκαιρινή και τη Χειμερινή περίοδο.



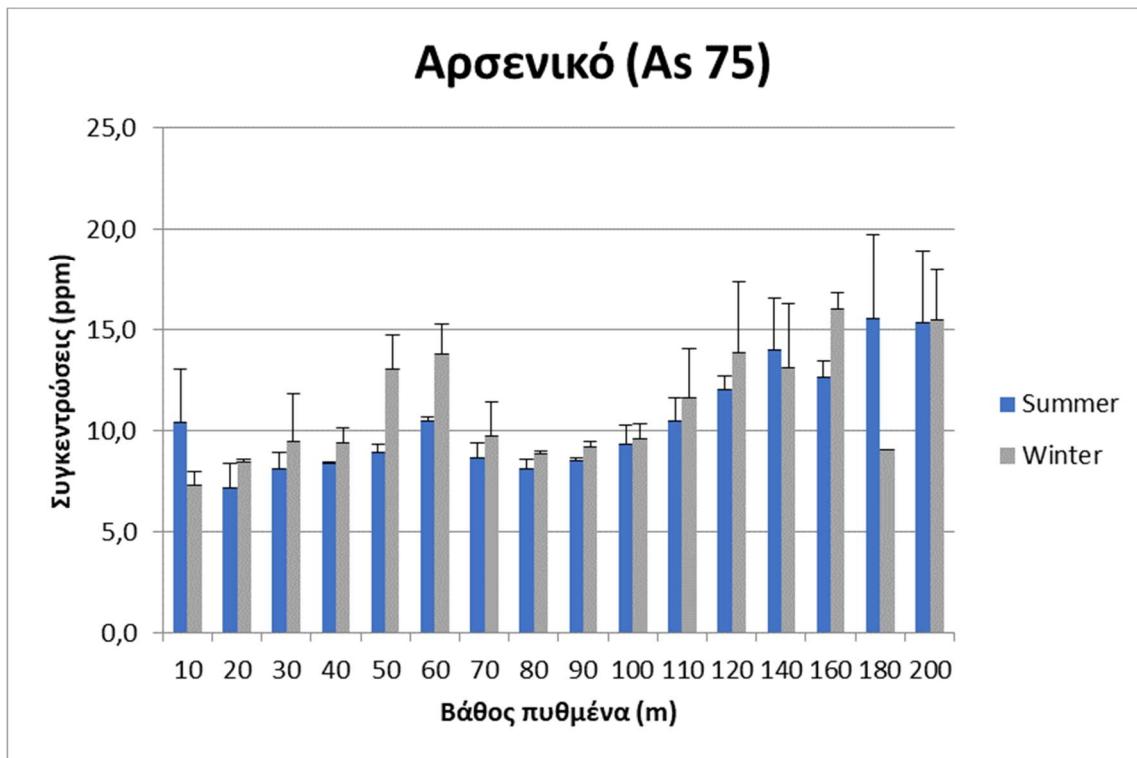
Εικόνα 42 Μέσες τιμές συγκεντρώσεων Χαλκού στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου ανά εποχή (Χειμώνας – Καλοκαίρι) και περιοχή βαθών (0-40 μέτρα: υποπαραλιακή ζώνη – infralittoral zone; 50-200 μέτρα: περιπαραλιακή ζώνη – circalittoral zone). Εφαρμογή ορίων NOAA και US EPA (min, max)



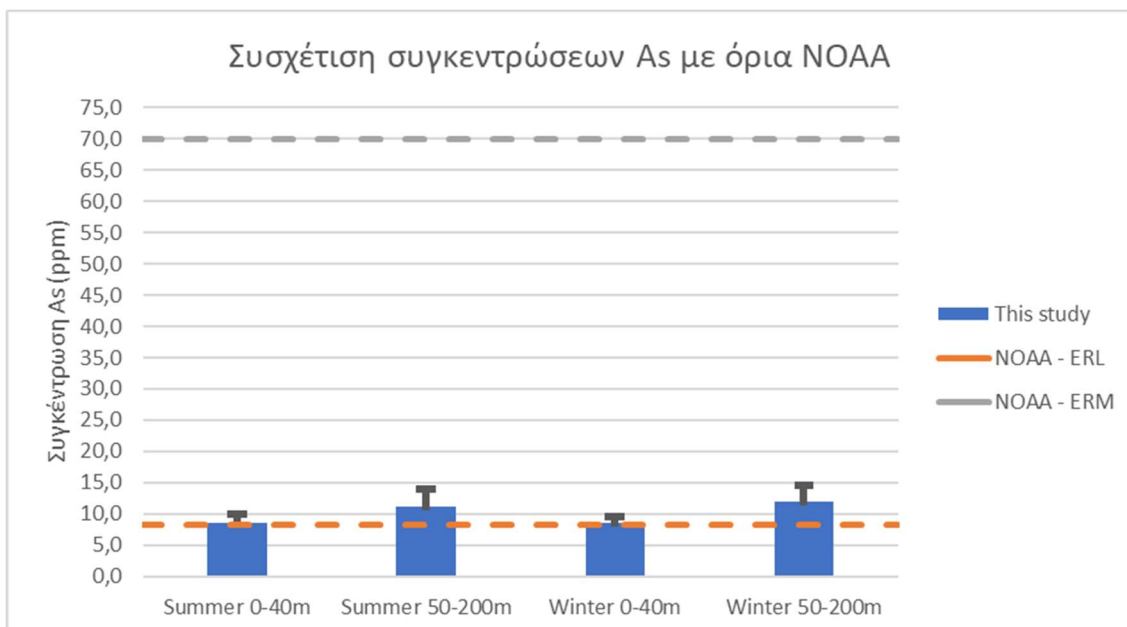
Εικόνα 43 Σύγκριση της κατά βάθος κατανομής των μέσων τιμών συγκεντρώσεων Ψευδαργύρου στα επιφανειακά ιζήματα της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας του κόλπου του Ηρακλείου κατά την Καλοκαιρινή και τη Χειμερινή περίοδο.



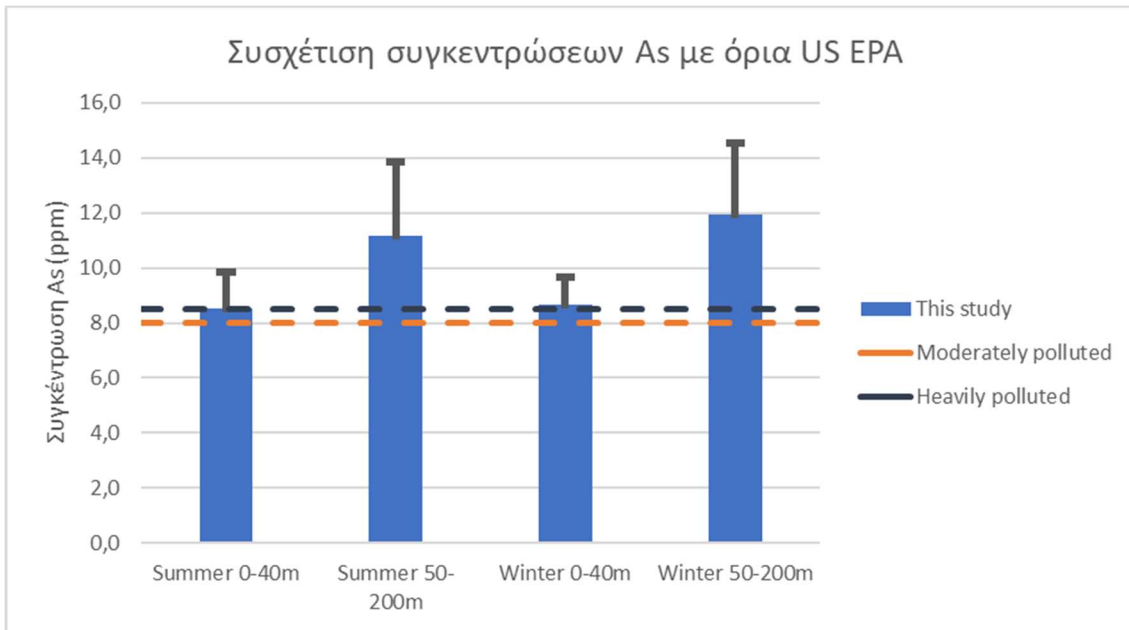
Εικόνα 44 Μέσες τιμές συγκεντρώσεων Ψευδαργύρου στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου ανά εποχή (Χειμώνας – Καλοκαίρι) και περιοχή βαθών (0-40 μέτρα: υποπαραλιακή ζώνη – infralittoral zone; 50-200 μέτρα: περιπαραλιακή ζώνη – circalittoral zone). Εφαρμογή ορίων NOAA και US EPA (min, max)



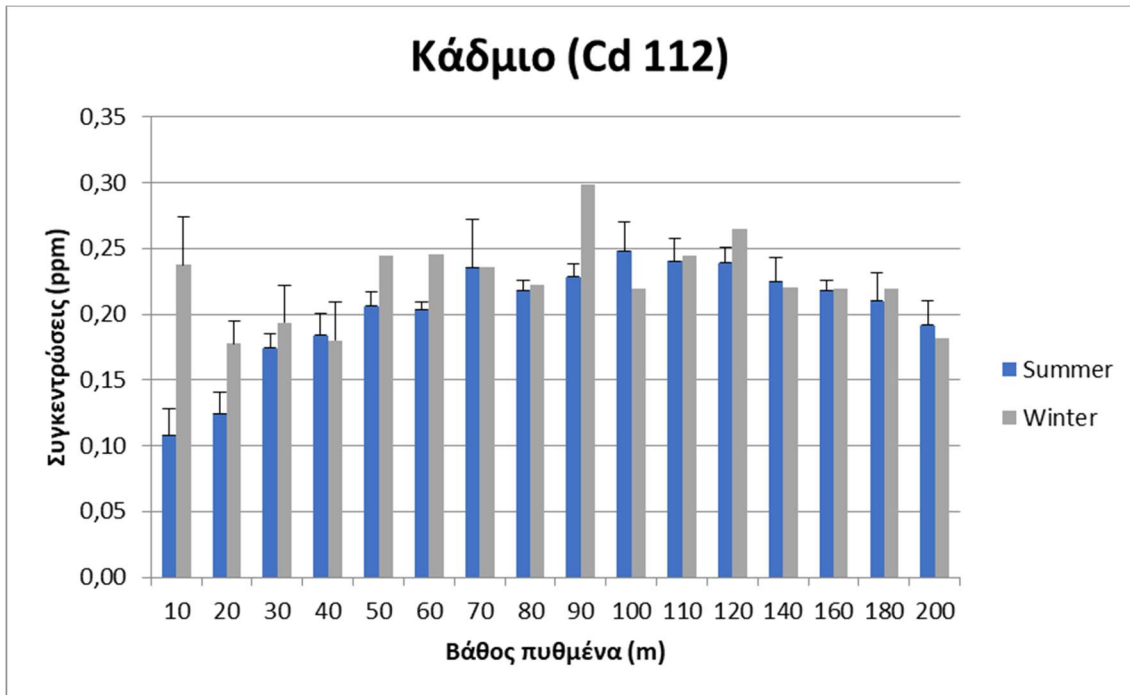
Εικόνα 45 Σύγκριση της κατά βάθος κατανομής των μέσων τιμών συγκεντρώσεων Αρσενικού στα επιφανειακά ιζήματα της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας του κόλπου του Ηρακλείου κατά την Καλοκαιρινή και τη Χειμερινή περίοδο.



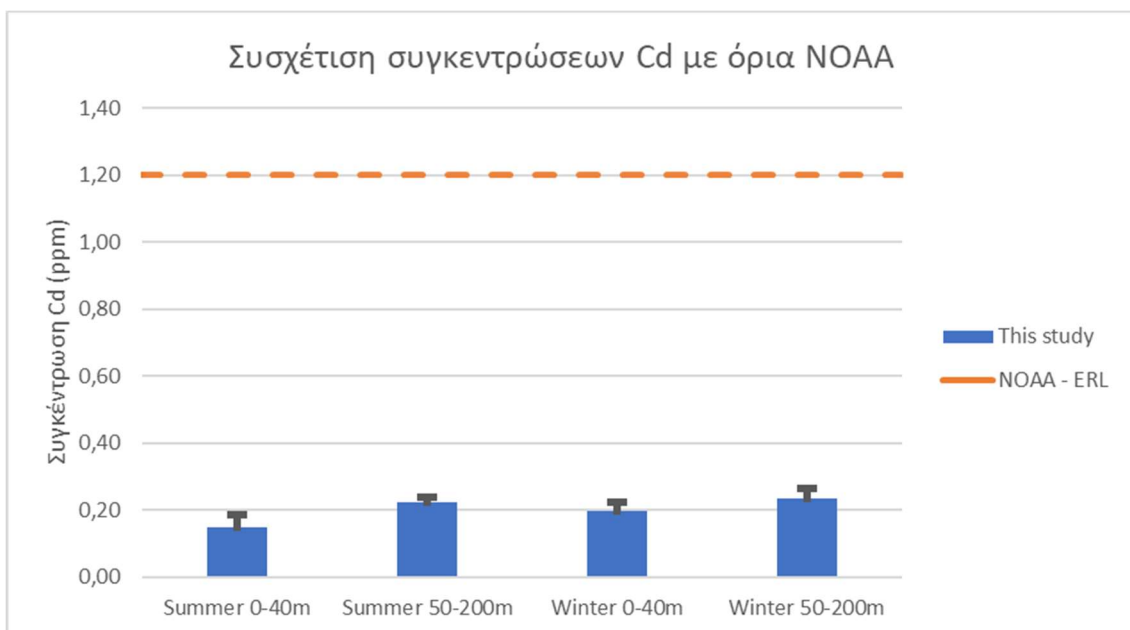
Εικόνα 46 Μέσες τιμές συγκεντρώσεων Αρσενικού στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου ανά εποχή (Χειμώνας – Καλοκαίρι) και περιοχή βαθών (0-40 μέτρα: υποπαραλιακή ζώνη – infralittoral zone; 50-200 μέτρα: περιπαραλιακή ζώνη – circalittoral zone). Εφαρμογή ορίων NOAA



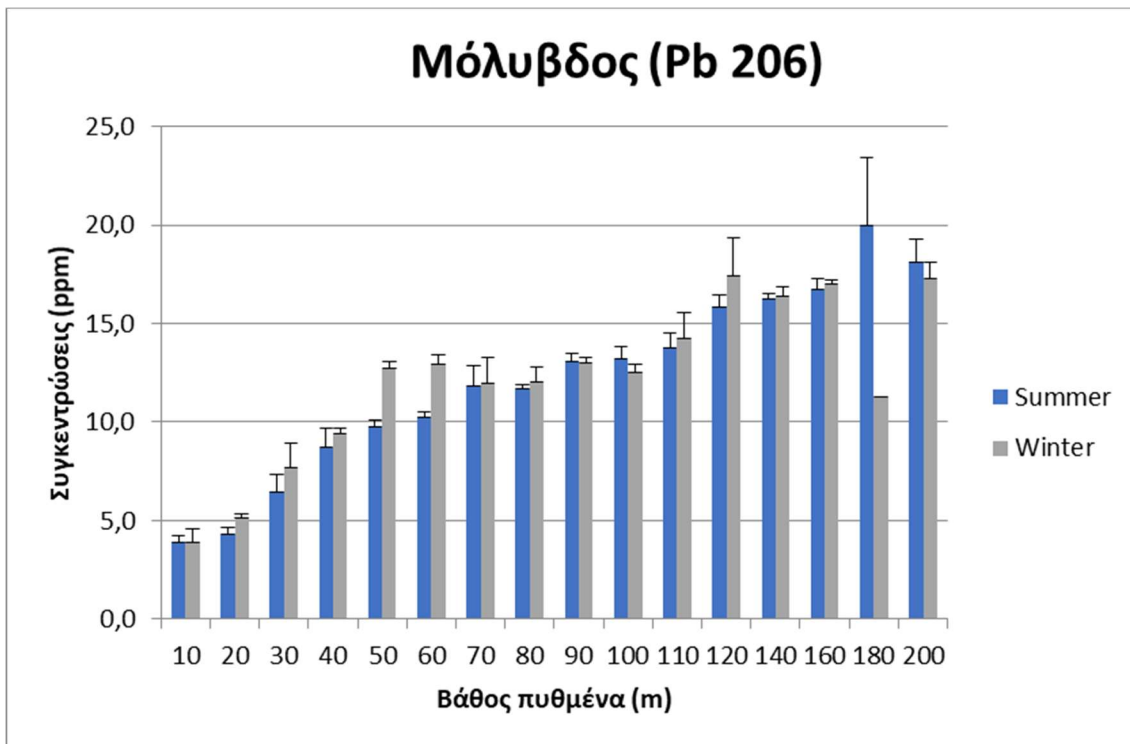
***Εικόνα 47** Μέσες τιμές συγκεντρώσεων Αρσενικού στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου ανά εποχή (Χειμώνας – Καλοκαίρι) και περιοχή βαθών (0-40 μέτρα: υποπαραλιακή ζώνη – infralittoral zone; 50-200 μέτρα: περιπαραλιακή ζώνη – circalittoral zone). Εφαρμογή ορίων US EPA.*



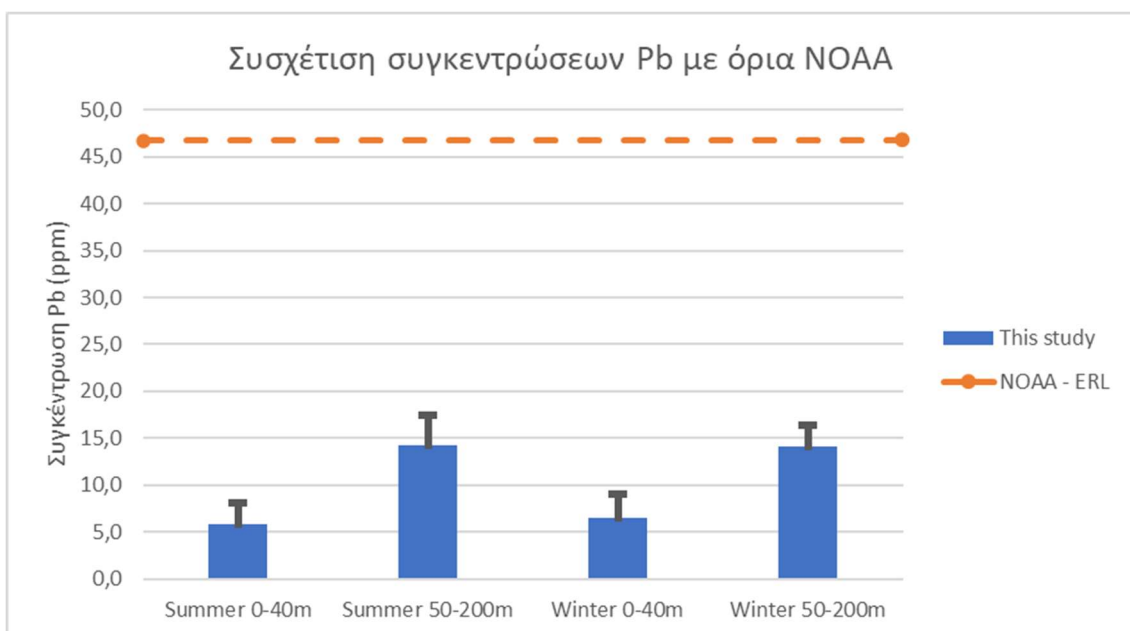
Εικόνα 48 Σύγκριση της κατά βάθος κατανομής των μέσων τιμών συγκεντρώσεων Καδμίου στα επιφανειακά ιζήματα της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας του κόλπου του Ηρακλείου κατά την Καλοκαιρινή και τη Χειμερινή περίοδο.



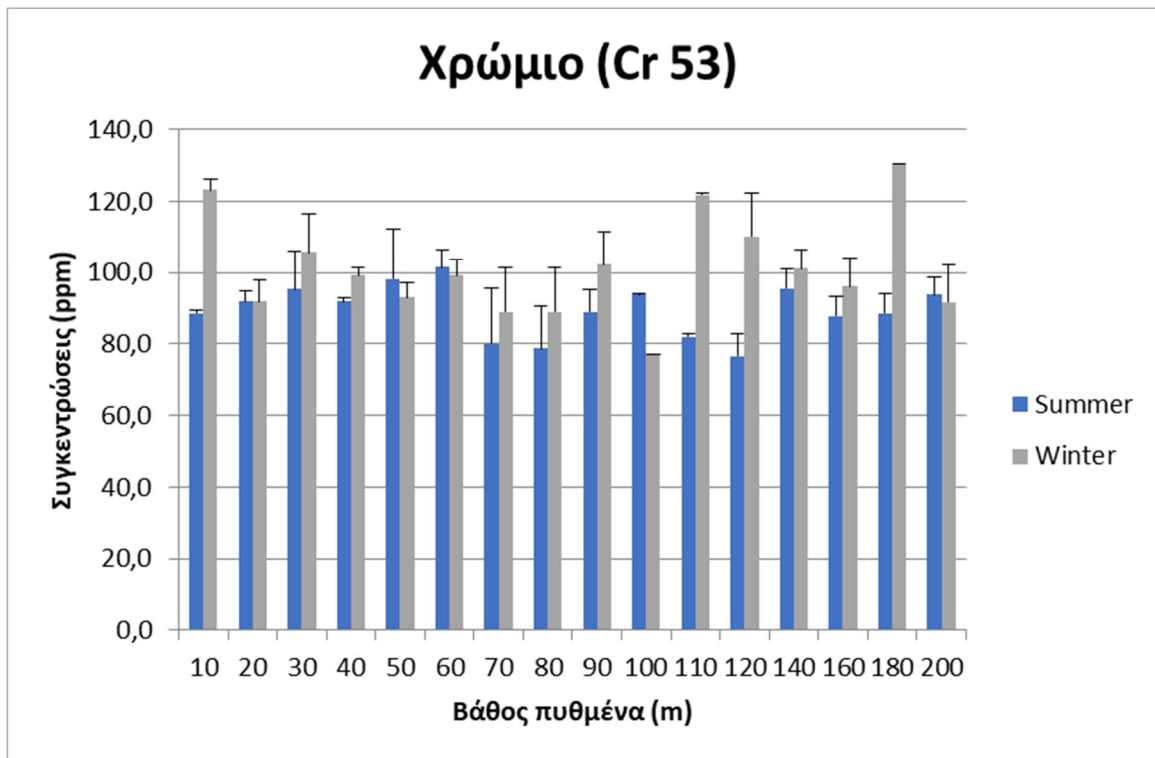
Εικόνα 49 Μέσες τιμές συγκεντρώσεων Καδμίου στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου ανά εποχή (Χειμώνας – Καλοκαίρι) και περιοχή βαθών (0-40 μέτρα: υποπαραλιακή ζώνη – infralittoral zone; 50-200 μέτρα: περιπαραλιακή ζώνη – circalittoral zone). Εφαρμογή ορίων NOAA.



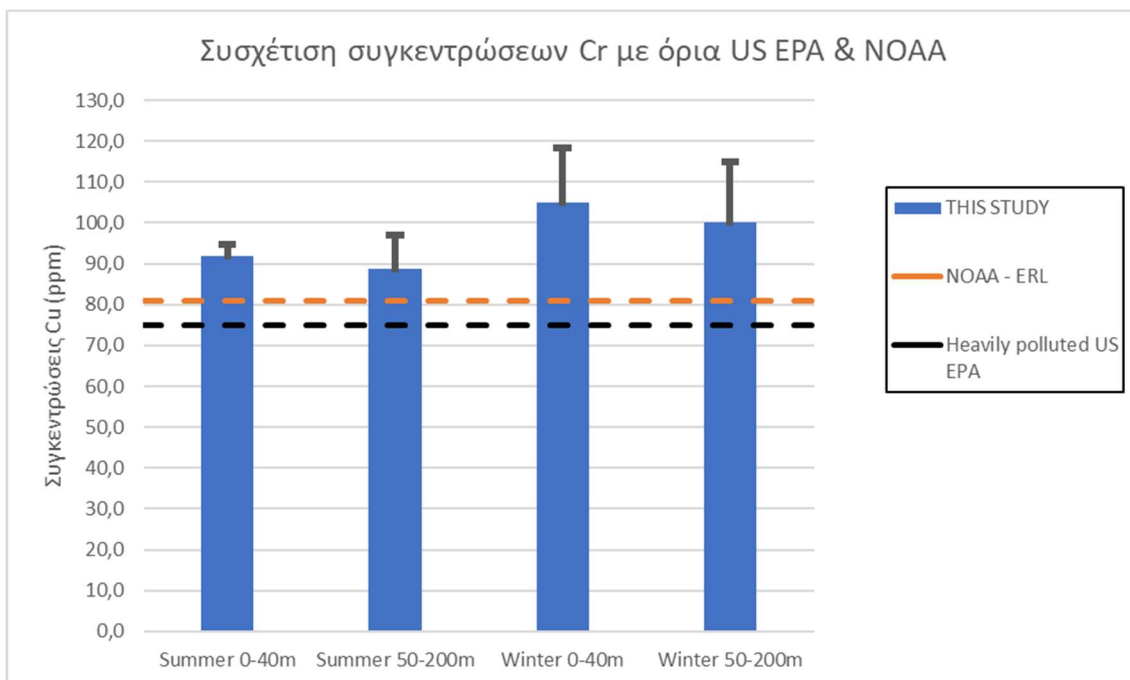
Εικόνα 50 Σύγκριση της κατά βάθος κατανομής των μέσων τιμών συγκεντρώσεων Μολύβδου στα επιφανειακά ιζήματα της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας του κόλπου του Ηρακλείου κατά την Καλοκαιρινή και τη Χειμερινή περίοδο.



Εικόνα 51 Μέσες τιμές συγκεντρώσεων Μολύβδου στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου ανά εποχή (Χειμώνας – Καλοκαίρι) και περιοχή βαθών (0-40 μέτρα: υποπαραλιακή ζώνη – infralittoral zone; 50-200 μέτρα: περιπαραλιακή ζώνη – circalittoral zone). Εφαρμογή ορίων NOAA



Εικόνα 52 Σύγκριση της κατά βάθος κατανομής των μέσων τιμών συγκεντρώσεων Χρωμίου στα επιφανειακά ιζήματα της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας του κόλπου του Ηρακλείου κατά την Καλοκαιρινή και τη Χειμερινή περίοδο.



Εικόνα 53 Μέσες τιμές συγκεντρώσεων Χρωμίου στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου ανά εποχή (Χειμώνας – Καλοκαίρι) και περιοχή βαθών (0-40 μέτρα: υποπαραλιακή ζώνη – infralittoral zone; 50- 200 μέτρα: περιπαραλιακή ζώνη – circalittoral zone). Εφαρμογή ορίων NOAA, US EPA

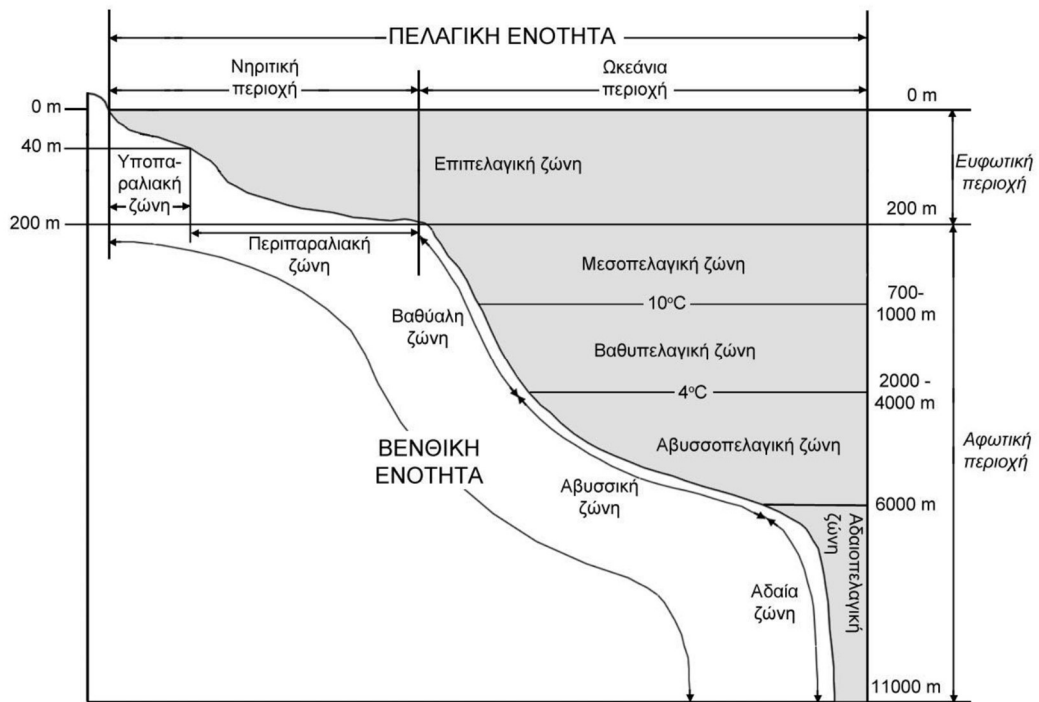
5. ΣΥΖΗΤΗΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα θαλάσσια επιφανειακά ιζήματα παίζουν καθοριστικό ρόλο στην προσπάθεια διερεύνησης του βαθμού υποβάθμισης ενός παράκτιου οικοσυστήματος εξαιτίας της χημικής ρύπανσης, καθώς αποτελούν άμεση πηγή απορρόφησης βαρέων μετάλλων από τους θαλάσσιους οργανισμούς. Ως αποτέλεσμα, η εμφάνιση μεγάλων συγκεντρώσεων μετάλλων στα ιζήματα, εξαιτίας της υψηλής προσρόφησης τους στο σωματιδιακό υλικό, οργανικό ή ανόργανο, επηρεάζει άμεσα τους ίδιους τους οργανισμούς (Luoma, 1989), (Campbell & Tessier, 1991). Ιδιαίτερα στις αναπτυγμένες παράκτιες αστικές περιοχές, όπως η ευρύτερη περιοχή των ακτών του κόλπου του Ηρακλείου, η μελέτη των θαλάσσιων ιζημάτων αποκτά ακόμη μεγαλύτερη σημασία λόγω των έντονων αλληλεπιδράσεων μεταξύ νερού και ιζήματος.

Θα πρέπει να διευκρινιστεί ότι για λόγους πληρέστερης ερμηνείας των αποτελεσμάτων της συγκεκριμένης μελέτης σύμφωνα με την τρέχουσα διάκριση των επιμέρους οικολογικών ενοτήτων της μεσογειακής υφαλοκρηπίδας, αποφασίστηκε η ομαδοποίηση των αποτελεσμάτων για κάθε χημικό στοιχείο που εξετάστηκε χωριστά σε δύο διακριτές οικολογικές ζώνες. Η πρώτη αναφέρεται ως υποπαραλιακή οικολογική ζώνη (*infralittoral zone*) και περιλαμβάνει τους παράκτιους σταθμούς δειγματοληψίας που κατανέμονται σε βάθη μεταξύ 10 και 40 μέτρων. Η δεύτερη οικολογική ζώνη, που είναι γνωστή ως περιπαραλιακή (*circalittoral zone*), περιλαμβάνει τους βαθύτερους σταθμούς που βρίσκονται σε βάθη από 50 έως 200 μέτρα. Παρακάτω, στην εικόνα 54, δίνεται σχηματικά η κατά βάθος χωρική κατανομή των ζωνών αυτών καθώς και η συσχέτιση τους με το σύνολο των υπόλοιπων πελαγικών και βενθικών οικολογικών υποσυστημάτων όπως αναφέρονται σήμερα για την Μεσόγειο Θάλασσα.

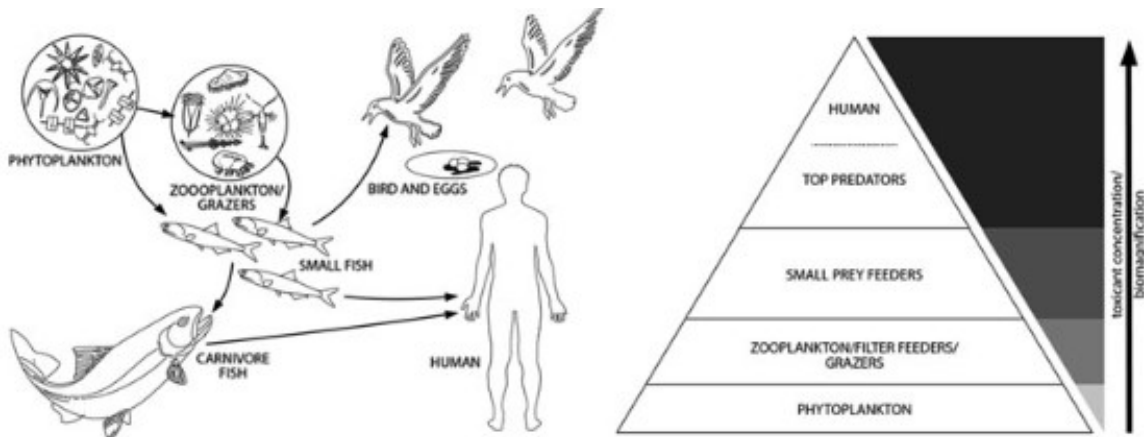
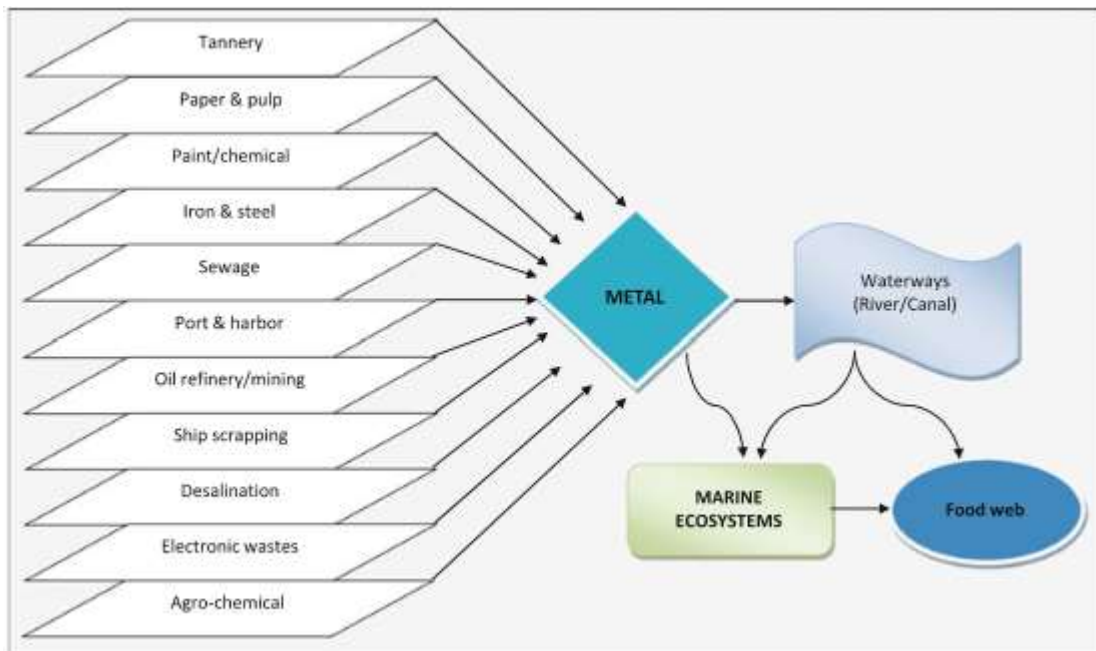
Ειδικότερα, η υποπαραλιακή ζώνη (*infralittoral zone*) περιλαμβάνει το τμήμα του θαλάσσιου βυθού που εκτείνεται μεταξύ του κατώτερου σημείου στο οποίο φθάνει το νερό κατά τη ρηχία (αμπώτιδα) και του κατώτερου βάθους εξάπλωσης (εμφάνισης) θαλάσσιων φανερόγαμων φυτών και κυρίως τους είδους *Posidonia oceanica*. Στη παράκτια αυτή ζώνη, που χαρακτηρίζεται από υψηλή πρωτογενή παραγωγικότητα, συγκεντρώνονται μεγάλα τροφικά αποθέματα για ένα σημαντικό αριθμό θαλάσσιων οργανισμών και παρέχονται οι προϋποθέσεις για τις αναπαραγωγικές και αναπτυξιακές τους διαδικασίες. Επίσης είναι η ζώνη εκείνη που δέχεται τις μεγαλύτερες ανθρωπογενείς πιέσεις. Επιπρόσθετα, εξαιτίας της μεγάλης έκθεσης στον υδροδυναμισμό και κυρίως στον έντονο κυματισμό που αναπτύσσονται εντός αυτής της ζώνης, τα χημικά στοιχεία που καταφθάνουν και αποτίθενται στον βυθό μέσω της

έκπλυσης και της αποσάθρωσης των χερσαίων εδαφών και της μεταφοράς τους από ρέματα, ποτάμια, πηγές ή την απευθείας ρίψη τους στον κόλπο από πηγές ρύπανσης, εξαπλώνονται σταδιακά σε βαθύτερα σημεία με αποτέλεσμα το μεγαλύτερο μέρος τους, μαζί με το λεπτόκοκκο υλικό, μέσω φαινομένων επαναιώρησης των ιζημάτων να αποτίθενται τελικά σε περιοχές της περιπαραλιακής ζώνης (sediment deposition centers).



Εικόνα 54 Χωρική κατανομή οικολογικών ζωνών στο θαλάσσιο περιβάλλον (Κουτσούμπας, 2014)

Η περιπαραλιακή ζώνη (Circalittoral zone) αντίστοιχα καταλαμβάνει το τμήμα του θαλάσσιου βυθού που εκτείνεται μεταξύ του κατώτερου ορίου της υποπαραλιακής ζώνης που συμπίπτει με το κατώτερο όριο βαθυμετρικής εξαπλώσης (εμφάνισης) αυτότροφων οργανισμών (μακροφύκη). Το βαθύτερο όριο της περιπαραλιακής ζώνης καθορίζει και τα όρια της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας μιας περιοχής. Η οικολογική αυτή ζώνη της ευρύτερης βενθικής ενότητας, χαρακτηρίζεται σε γενικές γραμμές από υψηλή παραγωγικότητα και από την παρουσία βενθικών και βενθοπελαγικών οργανισμών μεγάλης εμπορικής αξίας αποτελώντας πεδίο άσκησης της μέσης αλιείας κυρίως με συρόμενα αλιευτικά εργαλεία (Κουτσούμπας, 2014).



Εικ. 55. Σχηματική παράσταση της μεταφοράς των βαρέων μετάλλων από χερσαίες ανθρωπογενείς πηγές ρύπανσης στο θαλάσσιο περιβάλλον (επάνω) και οδοί μεταφοράς και συσώρευσης τους στην θαλάσσια τροφική αλυσίδα και τον άνθρωπο (κάτω).

Λαμβάνοντας υπόψη την βαθυμετρική κατανομή των επιμέρους οικολογικών ζωνών στο επίπεδο της ηπειρωτικής υφαλοκρητίδας στον κόλπο του Ηρακλείου και σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των χημικών στοιχείων που αναλύθηκαν στα πλαίσια της συγκεκριμένης μελέτης, μπορούμε να παρατηρήσουμε τα εξής:

- Η βαθυμετρική κατανομή των συγκεντρώσεων του Λιθίου (Εικ. 25, 26) και του Θορίου (Εικ. 31, 32) παρουσιάζουν μία παρόμοια τάση ραγδαίας αύξησης σε συνάρτηση με το βάθος στο επίπεδο της υποπαραλιακής ζώνης. Η αύξηση αυτή συνεχίζεται μέχρι τα 70 μέτρα και στην συνέχεια σταθεροποιείται με υψηλές τιμές μέχρι το βαθύτερο όριο της

υφαλοκρηπίδας. Το συγκεκριμένο πρότυπο βαθυμετρικής κατανομής των συγκεντρώσεων του Λιθίου και του Θορίου δεν διαφοροποιείται σημαντικά μεταξύ των δύο εποχών δειγματοληψίας (χειμώνας – καλοκαίρι).

- Οι τιμές των συγκεντρώσεων του Φωσφόρου (Εικ. 27, 28) παρουσιάζουν επίσης μια μικρότερης έντασης αύξηση κατά βάθος στην υποπαραλιακή ζώνη και σταθερά υψηλές τιμές στο σύνολο των σταθμών της περιπαραλιακής ζώνης. Με εξαίρεση τον ρηχότερο σταθμό δειγματοληψίας στα 10 μέτρα, στο σύνολο των βαθύτερων σταθμών παρατηρείται μια σημαντική αύξηση των συγκεντρώσεων κατά την χειμερινή περίοδο σε σύγκριση με την θερινή.
- Σε αντίθεση με τα προηγούμενα στοιχεία, το πρότυπο βαθυμετρικής κατανομής του Ασβεστίου (Εικ. 29, 30) εμφανίζεται εντελώς διαφορετικό με υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων στους ρηχούς υποπαραλιακούς σταθμούς, ιδιαίτερα κατά την χειμερινή περίοδο και αντίστοιχη μείωση προς τις βαθύτερες περιοχές της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας. Το πρότυπο αυτό κατανομής του ιζηματογενούς ασβεστίου, φαίνεται να έχει άμεση σχέση με την καρστική αποσάθρωση των ανθρακικών πετρωμάτων των ορεινών όγκων που περιβάλλουν την ευρύτερη περιοχή τον κόλπου. Σχετίζεται επίσης και με την έντονη τοπική παρουσία βιοχημικών ασβεστολιθικών ιζημάτων που σχηματίζονται αυτογενώς από πολυάριθμα ασύνδετα μεταξύ τους κελύφη βενθικών οργανισμών όπως μαλακίων, πολυχαίτων, τρηματοφόρων, διατόμων κλπ. που συνιστούν ένα σημαντικό τμήμα των αμμωδών σχηματισμών της παράκτιας ζώνης.
- Οι συγκεντρώσεις του Μαγγανίου (Εικ. 33, 34) εμφανίζονται σταθερές σε όλο το πλάτος της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας χωρίς σημαντικές εποχικές διακυμάνσεις. Το γεγονός αυτό θα πρέπει να σχετίζεται με την διαφορετική κύρια πύλη εισόδου του μαγγανίου στο θαλάσσιο περιβάλλον και συγκεκριμένα υπό μορφή σκόνης που περιλαμβάνεται σε αέρια απόβλητα και επίσης την κατά προτίμηση δέσμευση σε κόκκους του ιζήματος του πυθμένα μικρών διαστάσεων με διάμετρο από 0,4 –έως 4,0 μm (van Hulst et al. 2016). Επίσης, θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι σε όλες τις περιπτώσεις οι μέσες τιμές μαγγανίου στον κόλπο του Ηρακλείου βρέθηκαν να υπερβαίνουν τα κατώτερα όρια της κατευθυντήριας οδηγίας που θέτει η US EPA για τα μετρίως ρυπασμένα θαλάσσια ιζήματα (300ppm).
- Οι συγκεντρώσεις του Σιδήρου (Εικ. 35, 36), δείχνουν μια αυξητική τάση και στις δύο εποχές δειγματοληψίας στα βαθύτερα σημεία του κόλπου (περιπαραλιακή ζώνη), ενώ αντίστοιχα στα μικρότερα βάθη της υποπαραλιακής ζώνης εμφανίζονται ελαφρά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις κατά την διάρκεια του Χειμώνα. Οι περισσότεροι σταθμοί

δειγματοληψίας στα ανοιχτά του κόλπου του Ηρακλείου έδωσαν τιμές συγκεντρώσεων που ξεπερνούν τα κατώτερα που θέτει η US EPA.

- Το πρότυπο κατανομής του Κοβαλτίου (Εικ. 37, 38) ακολουθεί αυτό του Σιδήρου δείχνοντας μια σημαντική αύξηση των συγκεντρώσεων στην περιπαραλιακή ζώνη. Επίσης παρατηρείται μια έντονη διακύμανση των τιμών των συγκεντρώσεων κατά τη χειμερινή περίοδο. Σε σύγκριση με άλλες ανάλογες μετρήσεις που δίνονται από βιβλιογραφικές πηγές, δεδομένου ότι τα κριτήρια ποιότητας θαλάσσιων ιζημάτων δεν περιλαμβάνουν το κοβάλτιο ως ένα διαβαθμισμένο περιβαλλοντικά μέταλλο, οι συγκεντρώσεις Κοβαλτίου στην περιπαραλιακή ζώνη του κόλπου του Ηρακλείου είναι αντίστοιχες με εκείνες που παρατηρούνται στις αβαθείς θάλασσες (Wedepohl, 1978). Κατά την χειμερινή περίοδο ωστόσο φαίνεται να ξεπερνούν και τις αντίστοιχες τιμές που έχουν αναφερθεί για το Ελληνικό ηφαιστειακό τόξο (Hedkinson et al., 1994).
- Για το Νικέλιο (Εικ. 39, 40) οι μετρήσεις έδειξαν χαμηλές συγκεντρώσεις στα μικρότερα βάθη, αύξηση στα ενδιάμεσα βάθη και σχετική μείωση στα βαθύτερα σημεία της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας του κόλπου. Η διακύμανση των τιμών είναι και πάλι εντονότερη κατά την περίοδο του Χειμώνα, ενώ οι αυξημένες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται στην περιπαραλιακή ζώνη και στις δυο εποχές. Όσον αφορά στον έλεγχο των συγκεντρώσεων σε σχέση με τα όρια ποιότητας που θέτει η NOAA, οι συγκεντρώσεις του Νικελίου σε όλα τα βάθη και στις 2 εποχές, βρίσκονται μεταξύ του επιπέδου χαμηλών (ERL) και ενδιάμεσων επιπτώσεων (ERM), γεγονός που δείχνει ότι ο κόλπος του Ηρακλείου είναι περιβαλλοντικά επιβαρυνμένος από το συγκεκριμένο τοξικό μέταλλο και μάλιστα σε σημαντικό βαθμό.
- Ο Χαλκός και ο Ψευδάργυρος (Εικ. 41, 42 και 43, 44 αντίστοιχα) ακολουθούν το πρότυπο του Νικελίου με αυξανόμενες συγκεντρώσεις σε συνάρτηση με το βάθος των σταθμών δειγματοληψίας και με ελαφρώς μεγαλύτερες συγκεντρώσεις κατά το Χειμώνα. Θα πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι στην συγκεκριμένη περίπτωση οι συγκεντρώσεις των μετάλλων αυτών, εμφανίζονται σημαντικά κατώτερες των ορίων που θέτονται τόσο από την NOAA όσο κι από την US EPA. Οι σχετικά αυξημένες συγκεντρώσεις αυτών των μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον, θα πρέπει να συνδέεται με το δίκτυο ύδρευσης της πόλης του Ηρακλείου και συγκεκριμένα με τη διάβρωση των γαλβανισμένων αγωγών που χρησιμοποιούνται ακόμη και σήμερα σε ένα εκτεταμένο τμήμα της πόλης. Επίσης η παρουσία τους να συνδέεται πιθανά με βιομηχανικά απόβλητα που διατίθενται απευθείας στον επιφανειακό υδροφόρο, καθώς επίσης και τα αστικά λύματα.

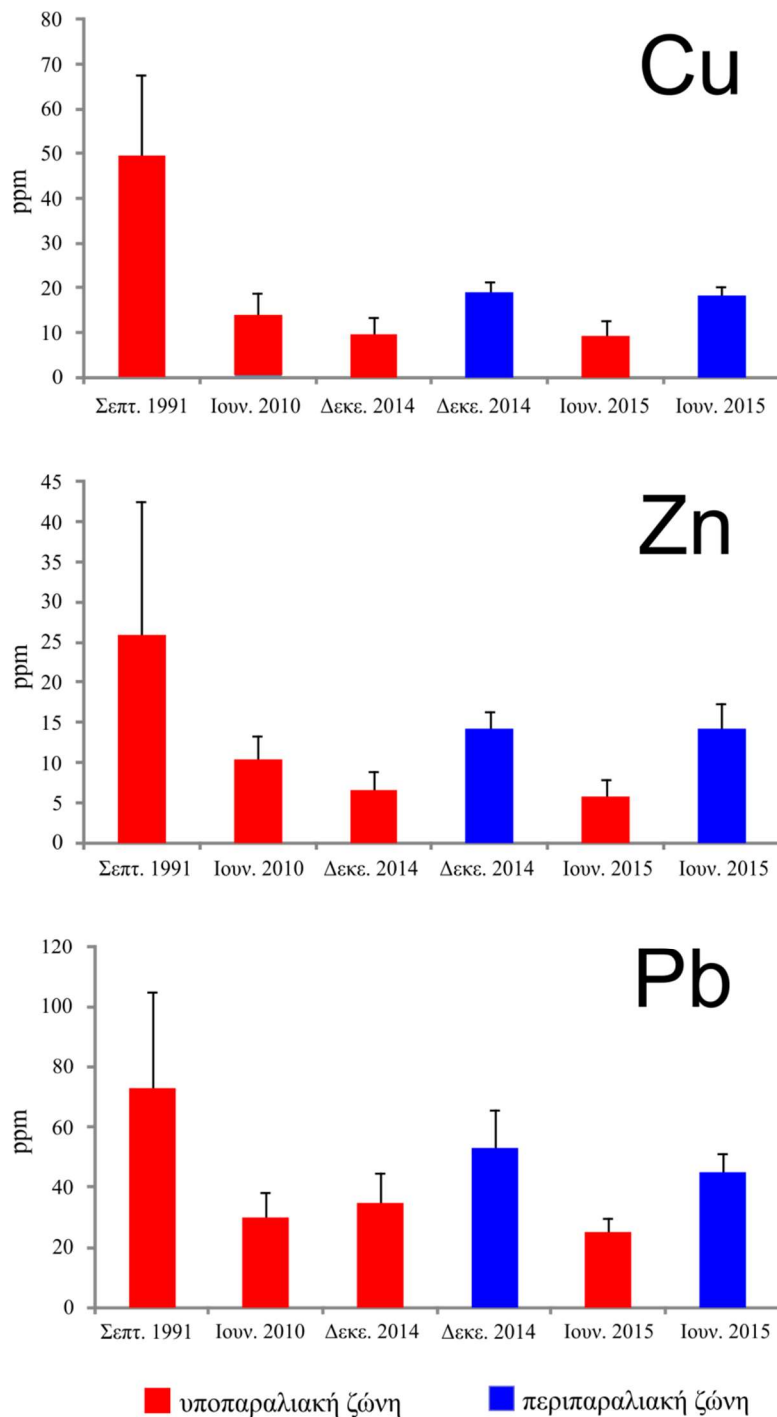
- Το Αρσενικό (Εικ. 45-47), παρουσιάζει ως στοιχείο μια μικρή σχετικά αυξητική τάση κατά βάθος και αρκετά μεγάλες διακυμάνσεις των μέσων τιμών που είναι εντονότερες κατά την χειμερινή περίοδο, κατά την οποία παρουσιάζονται και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις. Οι τιμές των συγκεντρώσεών του στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου και στις 2 οικολογικές ζώνες (υποπαραλιακή & περιπαραλιακή ζώνη) βρέθηκαν να κυμαίνονται ελαφρώς πάνω από το επίπεδο των χαμηλών επιπτώσεων (ERL) που θέτει η NOAA. Με εφαρμογή ωστόσο των ορίων που θέτει η Υπηρεσία Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών Αμερικής (US EPA), οι συγκεντρώσεις του αρσενικού στα ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου επιτρέπουν το χαρακτηρισμό του από μέτρια ως βαρέως περιβαλλοντικά υποβαθμισμένου (Εικ. 47).
- Οι συγκεντρώσεις του Καδμίου (Εικ. 48, 49) ακολουθούν το κοινό πρότυπο με αρκετά άλλα βαρέα μέταλλα που εξετάστηκαν στον κόλπο του Ηρακλείου με χαμηλότερες τιμές στα μικρότερα βάθη, αυξητική τάση στα ενδιάμεσα βάθη και μικρή μείωση έως σταθεροποίηση των τιμών στα μεγαλύτερα βάθη. Δεν παρατηρείται σημαντική διαφοροποίηση των τιμών μεταξύ χειμώνα και καλοκαιριού. Σε κάθε περίπτωση οι συγκεντρώσεις του καδμίου είναι αρκετά χαμηλότερες από τα κατώτερα αποδεκτά όρια που θέτει η NOAA.
- Στα διαγράμματα του Μολύβδου (Εικ. 50, 51) παρατηρείται και εδώ αύξηση των τιμών συναρτήσει της αύξησης του βάθους των σταθμών δειγματοληψίας και στις δύο εποχές. Οι τιμές του μολύβδου παραμένουν χαμηλότερες από τα όρια που θέτει η NOAA και έχουν μειωθεί σημαντικά σε σχέση με παλαιότερες μετρήσεις στην ίδια περιοχή (Roulos et al 2009), πιθανότατα εξαιτίας της χρήσης αυτοκινήτων νέας τεχνολογίας και χρήσης καυσίμων κίνησης που δεν περιέχουν μόλυβδο. Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου βρέθηκαν αρκετά κάτω από τις ελάχιστες τιμές που δίνονται από τις ισχύουσες Κατευθυντήριες Οδηγίες Ποιότητας Ιζημάτων (SQG).
- Στο Χρώμιο (Εικ. 52, 53) δεν παρατηρείται έντονη διακύμανση των τιμών των συγκεντρώσεων, φαίνεται οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων να παραμένουν σε γενικές γραμμές στο ίδιο επίπεδο ανεξαρτήτως βάθους. Συνολικά και οι δυο οικολογικές ζώνες και στις 2 εποχές δειγματοληψίας εμφανίζουν τιμές πάνω από το επίπεδο χαμηλών επιπτώσεων (ERL) που θέτει η NOAA, καθώς και πάνω από το όριο των βαρέως ρυπασμένων ιζημάτων που θέτει η US EPA.

Στη θαλάσσια περιοχή του κόλπου του Ηρακλείου έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα δύο ανάλογες μελέτες που αναφέρονται στην κατανομή των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων κυρίως στα επιφανειακά ιζήματα των παράκτιων περιοχών (υποπαραλιακή ζώνη). Η πρώτη από αυτές πραγματοποιήθηκε τον Σεπτέμβριο του 1991 από το Ινστιτούτο Θαλάσσιας Βιολογίας Κρήτης (Ι.ΘΑ.ΒΙ.Κ.), στα πλαίσια του ερευνητικού προγράμματος με τίτλο «Ωκεανογραφική μελέτη του κόλπου του Ηρακλείου» (Roulos et al. 2009). Στόχος της μελέτης ήταν η διερεύνηση της περιβαλλοντικής κατάστασης του κόλπου και η υπόδειξη της καταλληλότερης παράκτιας θέσης που προσφέρονταν τότε ως αποδέκτης, για την διάθεση των επεξεργασμένων αστικών λυμάτων του σταθμού Βιολογικού καθαρισμού της πόλης που βρίσκονταν υπό κατασκευή. Ο ποσοτικός προσδιορισμός 4 βαρέων μετάλλων (Cu, Pb, Zn, και Cd) πραγματοποιήθηκε με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης σε κατάλληλη συσκευή (AAS, Perkin Elmer 4100 ZL) με φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace).

Η δεύτερη μελέτη πραγματοποιήθηκε 20 χρόνια αργότερα τον Ιούνιο του 2010 στα πλαίσια κοινού προγράμματος συνεργασίας του ΕΛ.ΚΕ.Θ.Ε. με το Γεωλογικό Τμήμα του Καποδιστριακού Παν/μίου Αθηνών (Koukounari et al., 2020). Το πρόγραμμα των εφάπαξ δειγματοληψιών επιφανειακών ιζημάτων, που και πάλι πραγματοποιήθηκαν με το Ε/Σ «ΦΙΛΙΑ», περιλάμβανε αυτή τη φορά σταθμούς σε βάθη από 10 έως 100 μέτρα που κάλυπταν τόσο την υποπαραλιακή όσο και την ανώτερη περιπαραλιακή ζώνη του κόλπου. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των δειγμάτων για 6 συνολικά μέταλλα (Al, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb και ZN) πραγματοποιήθηκε με χρήση της μεθόδου ατομικής απορρόφησης με φλόγα (Flame Atomic Absorption Spectrometry) σε κατάλληλη συσκευή (Varian SpectrAA -200FAAS).

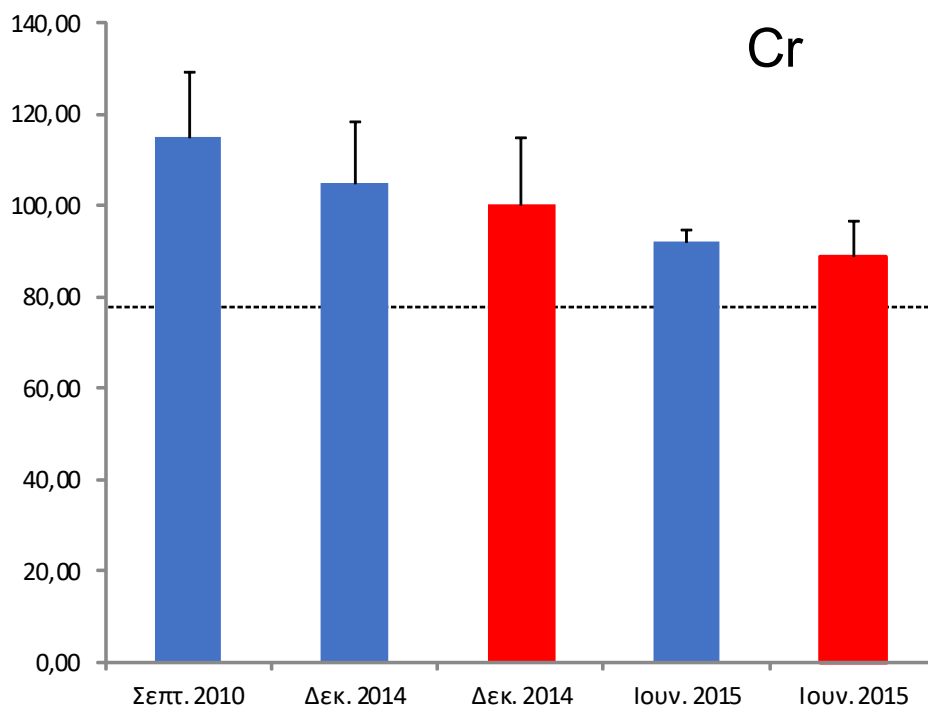
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Koukounari et al (2020), που πραγματοποιήθηκαν από την ανάλυση δειγμάτων ιζήματος που ελήφθησαν αποκλειστικά από την υποπαραλιακή και το ανώτερο και μόνο τμήμα της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας (βάθη από 10 έως 75 μέτρα) και μόνο σε μία περίοδο και συγκεκριμένα τον Ιούνιο 2010, παρατηρήθηκε μία σημαντική περιβαλλοντική επιβάρυνση του κόλπου από χρώμιο (Cr). Οι τιμές του συγκεκριμένου μετάλλου βρέθηκαν να ξεπερνούν σε σημαντικό βαθμό τα όρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines) που έχουν προταθεί από την EPA (US Environmental Protection Agency) και την NOAA, με αποτέλεσμα τα παράκτια ιζήματα του κόλπου να χαρακτηρίζονται από την άποψη αυτή από μετρίως ως βαρέως ρυπασμένα. Την ίδια περίοδο, τρία ακόμη μέταλλα και συγκεκριμένα ο Χαλκός, ο Μόλυβδος και ο Ψευδάργυρος παρά το ότι βρέθηκαν εντός των επιτρεπόμενων ορίων ποιότητας εμφανίζονται με τιμές υψηλότερες από τις αντίστοιχες τιμές

αναφοράς γεγονός που θεωρήθηκε ότι θα πρέπει να οφείλεται στην επίδραση ανθρωπογενών πηγών ρύπανσης χερσαίας προέλευσης.



Εικ. 56. Σύγκριση των τιμών των συγκεντρώσεων χαλκού, ψευδαργύρου και μολύβδου που μετρήθηκαν στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου στα πλαίσια διάφορων δειγματοληπτικών προγραμμάτων που καλύπτουν συνολικά μια περίοδο 25 περίπου ετών (1991-2015).

Η συγκεκριμένη μελέτη είχε ως αρχικό στόχο να δώσει μία πληρέστερη και περισσότερο σύγχρονη εικόνα, της περιβαλλοντικής κατάστασης του κόλπου του Ηρακλείου από πλευράς ρύπανσης των επιφανειακών ιζημάτων από 14 βαρέα μέταλλα και ιχνοστοιχεία (Li, P, Ca, Th, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Cr). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι πραγματοποιήθηκαν για πρώτη φορά δειγματοληψίες σε εποχικό επίπεδο (χειμώνας – καλοκαίρι) που κάλυπταν το συνολικό πλάτος της ηπειρωτικής υφαλοκρητίδας και μάλιστα σε 16 διαφορετικά επίπεδα βαθών από τα 10 έως τα 200 μέτρα. Η σύγκριση των τιμών των τριών μετάλλων που μετρήθηκαν κατά την διάρκεια των τριών δειγματοληπτικών προγραμμάτων στον κόλπο του Ηρακλείου που συνολικά καλύπτουν μία περίοδο 25 ετών δίνονται στα διαγράμματα της Εικόνας 56. Παρατηρούμε ότι οι τιμές των συγκεντρώσεων Cu, Zn και Pb κατά τον Σεπτέμβριο του 1991, περίοδο λίγο πριν την λειτουργία του υποθαλάσσιου αγωγού επεξεργασμένων αστικών λυμάτων στο θαλάσσιο αποδέκτη ανοιχτά της εκβολής του ποταμού Γιόφυρος, είναι σχεδόν διπλάσιες από εκείνες που μετρήθηκαν κατά τις επόμενες περιόδους δειγματοληψίας (2010, 2015). Η διαχρονική αυτή μείωση των συγκεκριμένων μετάλλων θα πρέπει να αποδοθεί στην ιδιαίτερα αποτελεσματική λειτουργία της μονάδος Βιολογικού Καθαρισμού της ΔΕΥΑΗ που έχει περιορίσει σημαντικά την ρύπανση του κόλπου του Ηρακλείου.



Εικ. 57. Σύγκριση των μέσων τιμών των συγκεντρώσεων Χρωμίου στα επιφανειακά ιζήματα της υποπαριακικής ζώνης του κόλπου του Ηρακλείου τον Σεπτέμβριο 2010 σύμφωνα με Koukounari et al 2010 (στήλη αριστερά) και στην υποπαριακική (μπλέ) και περιπαριακική ζώνη (κόκκινο) στα πλαίσια της παρούσης μελέτης (υπόλοιπες στήλες). Με διάστικτη γραμμή δίνονται τα όρια για βαρέως ρυπασμένη περιοχή σύμφωνα με την US EPA

Σύμφωνα με την μελέτη της κατανομής των βαρέων μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα που πραγματοποιήθηκε το 2010 (Koukounari et al 2010) στην παράκτια ζώνη του κόλπου του Ηρακλείου, οι συγκεντρώσεις του χρωμίου βρέθηκαν να ξεπερνούν τα όρια που προβλέπονται από την Υπηρεσία Περιβάλλοντος των ΗΠΑ και την χαρακτηρίζουν ως μία βαρέως ρυπασμένη περιοχή από το συγκεκριμένο στοιχείο (Εικ. 57). Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης έδειξαν ότι παρά το γεγονός ότι εξακολουθούν μέχρι πρόσφατα να παρατηρούνται υπερβάσεις αυτών των ορίων είναι έκδηλη μια τάση μείωσης των συγκεντρώσεων του χρωμίου στον κόλπο. Στον Πίνακα που ακολουθεί δίνονται συγκριτικά οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που έχουν αναφερθεί από παλιότερες μελέτες στον κόλπο του Ηρακλείου (Πίνακας 7).

Με βάση τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης μελέτης καταλήγουμε στα παρακάτω γενικά συμπεράσματα:

- Η κατανομή των συγκεντρώσεων των μετάλλων Cu, Zn, Pb, Cd, As και Cr στα ιζήματα της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας του κόλπου του Ηρακλείου, συνδέεται με το ποσοστό ιλύος-αργίλου το οποίο αυξάνεται συναρτήσει του βάθους. Λόγω της μεγάλης έντασης των υδροδυναμικών συνθηκών στην παράκτια ζώνη του κόλπου (υποπαραλιακή ζώνη), παρατηρείται εξαιτίας διαδοχικών φαινομένων επαναιωρήσεως και διαλογής του ιζήματος στην στήλη, μια σταδιακή μετακίνηση των λεπτότερων συστατικών καθώς και των δεσμευμένων σε αυτά μετάλλων προς την περιπαραλιακή ζώνη, η οποία και λειτουργεί ως τελική ζώνη απόθεσης των μετάλλων που συνδέονται με το ίζημα. Συμπερασματικά, θα πρέπει η δειγματοληψία επιφανειακών ιζημάτων για την μελέτη της χημικής ρύπανσης να μην περιορίζεται, όπως συνήθως συμβαίνει, στα αβαθή τμήματα της υποπαραλιακής ζώνης αλλά να περιλαμβάνει και τις βαθύτερες περιοχές της ηπειρωτικής υφαλοκρηπίδας.
- Οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων των περισσότερων μετάλλων που εξετάστηκαν και στις 2 περιοχές βαθών (υποπαραλιακή & περιπαραλιακή ζώνη), είναι σημαντικά υψηλότερες κατά την χειμερινή περίοδο σε σύγκριση με την θερινή. Η συγκεκριμένη διαπίστωση θεωρείται σημαντική καθώς σε ανάλογες περιβαλλοντικές μελέτες, επιλέγονται συνήθως μεθοδολογικές προσεγγίσεις που περιλαμβάνουν εφάπαξ δειγματοληψίες που λαμβάνουν χώρα κατά την ευνοϊκή (θερινή) περίοδο και γενικά κατά την διάρκεια επικράτησης ήπιων καιρικών συνθηκών. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης, έδειξαν σημαντικές διαφορές στις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων μεταξύ διαφορετικών εποχικών δειγματοληψιών και την αναγκαιότητα η εφαρμογή

προγραμμάτων εκτίμησης της περιβαλλοντικής κατάστασης παράκτιων περιοχών, να περιλαμβάνει τη διενέργεια δύο τουλάχιστον δειγματοληψιών (χειμώνα – καλοκαίρι) κάτι που αναμένεται να συμβάλλει στην εξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων.

- Σύμφωνα με τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης επισημαίνεται η ανάγκη συνέχισης της εντατικής παρακολούθησης των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων και ιδιαίτερα των στοιχείων Mn, Co, Fe, Ni, As και Cr, στα οποία παρατηρήθηκαν υπερβάσεις των ανώτερων ορίων που προβλέπονται από τους σχετικούς διεθνείς κανονισμούς περιβαλλοντικής ποιότητας. Οι δειγματοληψίες θα πρέπει να είναι τουλάχιστον εποχικού τύπου, να καλύπτουν βαθυμετρικά το σύνολο της υφαλοκρηπίδας του κόλπου του Ηρακλείου και να περιλαμβάνουν τόσο τα θαλάσσια ιζήματα, όσο και βενθικούς-βενθοπελαγικούς θαλάσσιους οργανισμούς, ώστε να γίνει δυνατός ο έλεγχος και ο εντοπισμός των πηγών εισόδου των συγκεκριμένων αυτών ρυπαντών στο θαλάσσιο περιβάλλον και να ληφθούν άμεσα μέτρα για την προστασία και τον περιορισμό βλαβών στους υδρόβιους οργανισμούς και κατ' επέκταση στον ίδιο τον άνθρωπο.

Πίνακας 7 Σύγκριση των συγκεντρώσεων Βαρέων Μετάλλων της παρούσης εργασίας με συγκεντρώσεις προηγούμενων ετών στον κόλπο του Ηρακλείου.

Δειγματοληπτική Περίοδος	Οικολογική ζώνη (βάθος, μέτρα)	Cr (ppm) min-max (mean)	Fe (ppm) min-max (mean)	Mn (ppm) min-max (mean)	Cu (ppm) min-max (mean)	Pb (ppm) min-max (mean)	Zn (ppm) min-max (mean)	Cd(ppm) min-max (mean)	Ni (ppm) min-max (mean)
Κόλπος Ηρακλείου Ιούνιος 2015 (this study)	Υποπαραλιακή ζώνη 10-40	88.5-95.3 (91.9)	9687-14031 (12101)	273.6-433.8 (336.5)	5.7-13.2 (9.1)	3.9-8.7 (5.8)	19.2-30.4 (25.1)	0.11-0.18 (0.15)	59.8-88.4 (72.0)
	Περιπαραλιακή ζώνη 50-200	76.5-101.5 (88.8)	15935-23431 (19847)	280.4-415.3 (320.4)	14.6-21.0 (18.2)	9.8-20.0 (14.2)	34.7-53.4 (44.7)	0.19-0.25 (0.22)	92.4-122.4 (102.2)
Κόλπος Ηρακλείου Δεκέμβριος 2014 (this study)	Υποπαραλιακή ζώνη 10-40	91.8-123.1 (105.0)	9059-16143 (13.110)	287.7-429.8 (354.0)	5.1-13.1 (9.4)	3.9-9.38 (6.5)	25.3-34.1 (28.3)	0.18-0.24 (0.20)	48.1-91.0 (75.2)
	Περιπαραλιακή ζώνη 50-200	77.2-130.3 (100.1)	18068-26916 (22.063)	310.0-451.6 (366.2)	15.5-22.9 (19.0)	11.2-17.4 (14.1)	38.9-86.8 (53.9)	0.18-0.30 (0.23)	89.4-132.9 (112.8)
Κόλπος Ηρακλείου Ιούνιος 2010 (Koukounari et al., 2020)	Υποπαραλιακή – ανωτερ. περιπαραλιακή ζώνη 10-70	97-131 (115.0)	9930-19302 (11.961)	360-392 (376,9)	7.0-19.0 (13.7)	6.0-14.0 (10.4)	20.0-40.0 (29.6)	-	-
Κόλπος Ηρακλείου Σεπτέμβριος 1991 (Poulos et al., 2008)	Υποπαραλιακή ζώνη 10-40	-	-	-	23.41-84.7 (49.6)	10.4-40.7 (25.9)	41.3-101.5 (72.7)	0.08-0.10 (0.10)	-

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.

Συγκεντρωτικός πίνακας πρωτογενών μετρήσεων συγκεντρώσεων στοιχείων (raw data) σε δείγματα επιφανειακού ιζήματος που ελήφθησαν από την ηπειρωτική υφαλοκρηπίδα του κόλπου του Ηρακλείου κατά την καλοκαιρινή περίοδο (Ιούνιος 2015)

Βάθος (m)	Li 7 (ppm)	P 31 (ppm)	Ca 44 (%)	Th 232 (ppm)	Mn 55 (ppm)	Fe 56 (ppm)	Co 59 (ppm)	Ni 60 (ppm)	Cu 65 (ppm)	Zn 66 (ppm)	As 75 (ppm)	Cd 112 (ppm)	Pb 206 (ppm)	Cr 53 (ppm)
10 A	13	268	15,1	1,7	501	14.170	9,0	72,5	6,4	27,1	13,4	0,1	4,2	89,2
10 B	10	313	12,6	2,0	466	12.226	8,1	60,6	6,3	26,7	9,5	0,1	3,9	88,6
10 C	10	178	9,3	1,6	335	8.604	6,1	46,7	4,6	18,4	8,3	0,1	3,5	87,6
20 A	12	198	10,4	1,7	320	8.850	7,1	56,9	6,2	18,1	5,8	0,1	4,2	88,2
20 B	11	217	12,6	1,6	311	8.587	6,8	54,9	6,0	17,2	7,7	0,1	4,7	93,5
20 C	11	288	14,2	1,5	400	11.625	8,0	67,7	6,2	22,5	8,0	0,1	4,0	93,7
30 A	19	232	10,7	2,4	308	13.538	9,4	87,1	12,2	27,7	7,2	0,2	7,0	91,4
30 B	19	247	11,1	2,4	307	14.432	9,3	89,3	12,2	30,7	8,3	0,2	6,9	87,2
30 C	14	222	13,0	1,7	269	11.092	7,7	62,7	9,2	21,2	8,8	0,2	5,5	107,3
40 A	18	293	10,7	2,6	267	13.880	9,0	89,3	13,1	30,3	8,4	0,2	8,4	92,6
40 B	22	298	10,4	2,8	298	15.756	10,0	98,9	14,6	34,1	8,4	0,2	9,8	90,5
40 C	17	280	11,4	2,4	256	12.458	8,4	77,0	11,8	26,8	8,4	0,2	7,9	92,5
50 A	21	307	9,6	3,1	280	15.432	9,5	91,6	14,2	34,3	8,6	0,2	9,8	88,9
50 B	23	315	9,8	3,0	309	17.128	10,8	102,8	15,8	36,4	9,3	0,2	9,5	114,2
50 C	20	287	9,4	2,9	272	15.248	9,3	89,5	13,7	33,4	8,8	0,2	10,1	91,7
60 A	21	319	10,0	3,0	307	16.351	10,1	92,9	14,2	34,8	10,4	0,2	10,0	101,9
60 B	22	310	9,6	3,1	298	16.301	10,2	93,0	14,9	35,8	10,7	0,2	10,5	96,6
60 C	22	301	9,6	3,1	295	17.388	10,4	100,8	16,1	36,0	10,3	0,2	10,3	106,1
70 A	22	340	9,6	3,2	300	16.599	10,4	99,4	15,2	37,6	9,0	0,2	11,1	82,1
70 B	-	392	10,0	4,0	372	24.021	-	-	-	-	7,9	0,3	13,0	94,6
70 C	23	347	9,6	3,2	307	17.237	11,1	104,1	16,1	37,8	9,2	0,2	11,3	63,4
80 A	22	318	9,1	3,2	273	15.770	10,1	92,7	15,0	34,7	8,1	0,2	11,4	66,9
80 B	23	343	8,6	3,4	283	16.994	10,7	99,2	15,7	38,5	8,6	0,2	11,8	78,9
80 C	23	348	8,6	3,3	286	16.740	10,7	102,7	15,9	38,3	7,6	0,2	11,8	90,4
90 A	23	344	8,1	3,6	294	17.160	11,0	100,2	16,1	39,9	8,5	0,2	12,7	92,9
90 B	25	356	8,7	3,7	282	18.265	11,7	105,1	18,0	42,6	8,7	0,2	13,2	81,8
90 C	26	355	8,5	3,9	295	18.537	11,3	103,8	17,0	41,8	8,4	0,2	13,4	92,1
100 A	24	340	8,5	3,7	285	17.638	11,1	98,9	16,3	40,8	8,8	0,2	13,5	-
100 B	26	-	11,7	3,7	-	27.235	14,6	131,0	21,7	55,6	10,4	0,2	13,6	94,0
100 C	-	368	9,1	3,8	331	21.456	14,4	137,4	22,0	46,6	8,8	0,3	12,5	93,6
110 A	24	-	12,0	3,4	-	24.890	13,2	118,3	20,1	51,9	11,7	0,2	13,1	81,3
110 B	26	359	9,2	4,2	331	20.054	11,6	103,6	17,4	51,1	10,3	0,3	14,5	82,6
110 C	26	348	8,7	4,0	304	19.885	11,7	102,8	18,1	45,2	9,4	0,2	13,8	-
120 A	27	352	8,1	4,2	280	20.106	12,0	100,8	18,8	46,7	11,5	0,2	15,4	72,0
120 B	29	362	8,8	4,4	363	21.387	12,9	104,4	19,8	49,1	12,5	0,2	15,7	81,1
120 C	30	351	8,4	4,4	286	21.308	13,0	116,9	21,0	50,3	-	0,2	16,5	-
140 A	27	348	8,0	4,5	283	21.290	12,1	100,8	19,3	49,1	16,8	0,2	16,6	92,9
140 B	27	342	8,2	4,4	335	21.193	12,2	102,1	19,0	47,8	13,2	0,2	16,0	91,7
140 C	30	364	8,6	4,5	311	22.175	12,7	111,3	20,2	49,9	12,0	0,2	16,2	101,9
160 A	26	323	8,2	4,4	349	19.324	11,3	88,3	18,1	45,1	13,6	0,2	16,1	82,1
160 B	28	333	8,4	4,7	293	21.196	11,6	100,4	19,3	48,8	12,3	0,2	17,1	88,4
160 C	30	343	8,8	4,7	335	21.736	12,4	101,7	19,4	51,6	12,1	0,2	17,0	93,0
180 A	30	344	9,0	4,9	314	21.639	12,1	98,3	19,8	49,8	10,8	0,2	17,8	82,6
180 B	29	346	8,6	4,9	516	22.109	12,7	93,6	19,4	50,7	17,1	0,2	18,3	93,4
180 C	-	401	10,3	6,4	-	26.545	14,9	112,2	23,7	59,8	18,7	0,2	23,9	90,0
200 A	28	312	8,5	4,8	454	19.334	11,4	85,5	18,7	45,0	11,7	0,2	16,8	90,7
200 B	30	350	8,7	5,3	340	22.291	12,1	96,3	20,3	51,5	15,4	0,2	18,5	99,4
200 C	30	344	8,2	5,1	331	22.534	12,2	95,5	20,3	50,2	18,9	0,2	19,1	91,4

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ.

Συγκεντρωτικός πίνακας πρωτογενών μετρήσεων συγκεντρώσεων στοιχείων (raw data) σε δείγματα επιφανειακού ιζήματος που ελήφθησαν από την ηπειρωτική υφαλοκρηπίδα του κόλπου του Ηρακλείου κατά την χειμερινή περίοδο (Δεκέμβριος 2014)

Βάθος (m)	Li 7 (ppm)	P 31 (ppm)	Ca 44 (%)	Th 232 (ppm)	Mn 55 (ppm)	Fe 56 (ppm)	Co 59 (ppm)	Ni 60 (ppm)	Cu 65 (ppm)	Zn 66 (ppm)	As 75 (ppm)	Cd 112 (ppm)	Pb 206 (ppm)	Cr 53 (ppm)
10 A	10	181	9,6	1,5	341	8.937	6,1	46,6	5,3	20,1	7,7	0,2	3,3	124,2
10 B	11	189	9,5	1,5	321	9.062	6,3	52,0	5,0	26,8	7,7	0,1	4,7	125,2
10 C	10	245	9,6	2,1	331	9.177	6,3	45,6	5,1	-	6,5	0,4	3,7	119,8
20 A	15	337	15,2	2,0	451	12.538	8,7	73,4	7,1	27,5	8,6	0,2	5,0	86,3
20 B	14	316	16,3	2,1	454	12.602	8,6	72,7	7,0	25,4	8,4	0,2	5,3	98,1
20 C	13	281	15,3	1,8	385	11.295	8,0	67,8	6,5	23,1	8,4	0,1	5,2	91,0
30 A	18	378	15,2	2,8	403	17.846	10,5	95,4	12,2	31,8	10,8	0,2	7,8	101,9
30 B	15	251	10,1	2,1	270	11.619	8,2	72,4	10,3	23,6	6,8	0,2	6,5	97,5
30 C	21	382	16,2	2,9	429	18.964	11,2	105,2	14,8	36,0	10,8	0,2	8,9	118,0
40 A	19	307	10,9	2,7	286	14.977	8,9	88,7	12,5	32,3	9,4	0,2	9,1	100,9
40 B	21	326	11,5	2,8	303	16.588	10,1	101,9	14,7	39,0	8,6	0,2	9,7	96,7
40 C	17	307	11,5	2,6	275	13.720	8,5	80,4	11,9	31,0	10,1	0,2	9,4	99,8
50 A	24	500	15,4	4,0	428	23.536	13,2	129,1	19,2	47,9	14,9	0,2	12,3	94,0
50 B	25	468	16,2	3,5	415	23.398	13,5	131,3	20,4	52,8	11,5	0,3	12,7	88,1
50 C	27	503	15,3	3,7	431	24.869	14,2	135,5	22,0	48,9	12,8	0,2	13,1	96,6
60 A	25	485	15,6	3,5	406	22.932	13,2	121,7	18,5	45,5	15,5	0,2	12,5	100,0
60 B	26	453	13,7	3,8	397	22.193	13,0	128,1	19,4	46,4	13,1	0,2	12,9	94,3
60 C	-	499	14,2	3,9	429	26.803	15,4	148,9	23,4	54,4	12,7	0,3	13,5	103,3
70 A	24	358	10,5	3,2	324	19.030	11,7	107,9	16,3	40,1	9,6	0,2	11,3	94,8
70 B	29	482	13,1	4,2	412	23.697	14,1	132,8	20,3	49,9	11,5	0,3	13,5	97,4
70 C	23	420	9,8	3,3	305	17.179	10,6	98,7	15,6	-	8,1	-	11,2	74,9
80 B	23	351	9,8	3,3	309	17.873	10,9	103,9	16,1	39,2	8,9	0,2	11,5	80,1
80 C	24	367	9,5	3,5	311	18.813	11,4	107,1	16,4	41,7	8,7	0,2	12,6	97,9
90 A	25	387	9,9	3,6	332	19.558	12,0	107,2	17,6	61,6	8,9	0,3	13,0	98,5
90 B	26	384	9,5	3,6	339	19.501	11,8	108,9	17,3	75,4	9,2	0,4	12,7	112,9
90 C	26	377	10,0	3,7	332	20.845	12,5	114,7	18,4	44,5	9,4	0,3	13,3	95,5
100 A	24	337	9,3	3,5	324	18.483	11,0	102,4	16,1	40,1	8,8	0,2	12,2	68,0
100 B	26	382	9,8	3,7	322	20.525	12,1	103,6	17,1	44,8	9,7	0,2	12,9	86,4
100 C	25	358	9,9	3,8	349	19.418	11,6	103,5	16,4	42,4	10,3	0,2	12,5	-
110 A	31	493	12,7	4,6	436	27.035	14,9	130,6	21,7	57,0	14,4	0,3	15,8	-
110 B	26	381	10,0	4,0	367	21.469	12,0	106,3	17,9	46,7	10,9	0,2	13,2	121,6
110 C	27	364	9,6	4,0	336	21.406	12,1	108,8	18,0	47,2	9,6	0,2	13,8	122,0
120 A	34	519	12,2	5,1	412	28.848	15,2	137,4	24,2	64,5	16,4	0,3	18,7	123,2
120 B	29	382	9,3	4,3	316	22.882	12,9	114,3	19,8	49,7	9,8	0,2	15,2	99,8
120 C	34	507	12,2	5,1	420	29.017	15,5	139,3	24,5	62,9	15,4	0,3	18,4	107,6
140 A	30	396	9,6	4,5	426	25.179	13,9	115,3	21,1	54,7	15,4	0,2	16,9	107,0
140 B	29	392	10,1	4,4	331	23.155	12,9	106,4	20,4	53,3	-	0,2	16,4	96,9
140 C	31	414	10,5	4,3	327	24.225	12,9	115,0	21,6	54,2	10,8	0,2	15,9	99,4
160 A	29	381	9,3	4,7	344	23.761	12,8	105,0	20,7	53,4	16,3	0,2	17,3	96,3
160 B	30	374	9,4	4,6	304	23.993	12,1	107,5	20,6	51,1	15,1	0,2	16,9	88,2
160 C	30	387	9,5	4,9	323	24.467	12,5	108,3	21,6	52,7	16,7	0,2	16,7	104,0
180 A	23	359	10,0	3,4	337	18.069	10,8	102,7	15,5	38,9	9,1	0,2	11,3	130,3
200 A	30	360	9,7	5,1	-	23.366	14,0	91,4	19,7	51,9	18,3	0,2	17,7	83,5
200 B	27	349	9,5	4,7	401	22.100	11,8	87,3	19,3	54,4	14,5	0,2	17,7	87,6
200 C	28	328	9,4	4,8	503	22.160	12,4	89,4	19,1	49,0	13,6	0,2	16,3	103,8

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Aceto M. (2016). 8 - The Use of ICP-MS in Food Traceability. In M. Espiñeira & F. J. Santaclara (Eds.), *Advances in Food Traceability Techniques and Technologies* (pp. 137–164). Woodhead Publishing.
- Afonso, A., Gutiérrez, Á. J., Lozano, G., González-Weller, D., Lozano-Bilbao, E., Rubio, C., Caballero, J. M., Revert, C., & Hardisson, A. (2018). Metals in *Diplodus sargus cadenati* and *Sparisoma cretense*—a risk assessment for consumers. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(3), 2630–2642.
- Ahmed S., & Evans H.J. (1960). COBALT: A MICRONUTRIENT ELEMENT FOR THE GROWTH OF SOYBEAN PLANTS UNDER SYMBIOTIC CONDITIONS. *Soil Science*, 90(3).
- Akoto, O., Bismark Eshun, F., Darko, G., & Adei, E. (2014). Concentrations and Health Risk Assessments of Heavy Metals in Fish from the Fosu Lagoon. *International Journal of Environmental Research*, 8(2), 403–410.
- Alibabić, V., Vahčić, N., & Bajramović, M. (2007). Bioaccumulation of Metals in Fish of Salmonidae Family and the Impact on Fish Meat Quality. *Environmental Monitoring and Assessment*, 131(1), 349–364.
- Allen D. (2003). *Material flows and waste streams: Chromium, ESM 282. Industrial Ecology*,. The Bren School at UCSB.
- Andrew, A. S., Warren, A. J., Barchowsky, A., Temple, K. A., Klei, L., Soucy, N. v, O’Hara, K. A., & Hamilton, J. W. (2003). Genomic and Proteomic Profiling of Responses to Toxic Metals in Human Lung Cells. *Environmental Health Perspectives*, 111(6), 825–838.
- ATSDR. (2003). Toxicological Profile for Cadmium. In (*Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology and Human Health Sciences*). U.S. Department of Health and Humans Services, Public Health Service, Centres for Diseases Control.
- Bachouche, S., Houma, F., Gomiero, A., & Rabah, B. (2017). Distribution and Environmental Risk Assessment of Heavy Metal in Surface Sediments and Red Mullet (*Mullus barbatus*) from Algiers and Boulsmail Bay (Algeria). *Environmental Modeling & Assessment*, 22(5), 473–490.
- Banci, L., Bertini, I., Ciofi-Baffoni, S., Kozyreva, T., Zovo, K., & Palumaa, P. (2010). Affinity gradients drive copper to cellular destinations. *Nature*, 465(7298), 645–648.
- Barron, M. G. (2003). *Bioaccumulation and Bioconcentration in Aquatic Organisms*.
- Beyersmann D., & Hartwig A. (1992). The genetic toxicology of cobalt. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 115(1), 137–145.
- Bjørgesæter, A., & Gray, J. S. (2008). Setting sediment quality guidelines: A simple yet effective method. *Marine Pollution Bulletin*, 57(6), 221–235.
- Borgmann, U. (1983). Metal speciation and toxicity of free metal ions to aquatic biota [Algae and bacteria, invertebrates and fish]. In *Advances in Environmental Science and Technology (USA): Vol. v. 13*.

- Bowen H.J.M. (1966). *Trace Elements in Biochemistry*. Academic Press.
- Bradl H.B. (2005). Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation. In H. B. Bradl (Ed.), *Interface Science and Technology* (Vol. 6). Elsevier.
- Brewer, P. G. (1975). *Minor Elements in Sea-water, Chap.7 in Chemical Oceanograph*, (J. P. Riley and G. Skirrow Eds., Ed.; 2d ed., Vol. 1). Academic Press.
- Brezonik, P., King, S., & Mach, C. (1991). *The Influence of Water Chemistry on Trace Metal Bioavailability and Toxicity to Aquatic Organisms*.
<https://doi.org/10.1201/9781003069973-1>
- Bruland, K. W. (1983). *Trace Elements in Sea-waterwater, Chap 45 in Chemical Oceanography* (2nd ed., Vol. 8). J. P. Riley and R.Chester Eds.,Academic Press.
- Bryan, G. W. (1976). *Heavy Metal Contamination in the Sea: n: Marine Pollution*. Johnston R Ed., Academic Press.
- Bryan, G. W. (1984). *ollution Due to Heavy Metals and Their Compounds. In Marine Ecology, Part 3* (O. Kinne, Vol. 5). John Wiley & Sons.
- Bryan, G. W., & Langston, W. J. (1992). Bioavailability, accumulation and effects of heavy metals in sediments with special reference to United Kingdom estuaries: a review. *Environmental Pollution*, 76(2), 89–131.
- Bubb, J. M., & Lester, J. N. (1991). The impact of heavy metals on lowland rivers and the implications for man and the environment. *Science of The Total Environment*, 100, 207–233.
- Burgess M.R., & Scott K.J. (1992). *The Significance of In-Place Contaminated Marine Sediments on the Water Column: Processes and Effects Chap. 7 in: Sediment Toxicity Assessment* (Jr. G. A. Burton, Ed.; 1st ed.). Lewis Publishers Inc.
- Burns R.G. (1976). The uptake of cobalt into ferromanganese nodules, soils, and synthetic manganese (IV) oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(1), 95–102.
- Burridge L.E., D. K. , H. K. , J. P. M. , L. G. , Z. v. (1999). *Chemical analyses and toxicity tests on sediments under Salmon Net Pens in the Bay of Fundy* (Patent No. 2291). Canadian Technical Report of Fisheries and Aquatic Sciences.
- Burton G., & Allen Jr. (2002). Sediment quality criteria in use around the world. *Limnology*, 3(2), 65–76.
- Cadee N., Dronkers J., Heip C., Martin JM., & Nolan C. (1994). European Land Ocean Interaction Studies. In *Science Plan (ELOISE)* (EUR 15608 EN).
- Campbell, K. R. (1994). Concentrations of heavy metals associated with urban runoff in fish living in stormwater treatment ponds. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 27(3), 352–356.
- Campbell P. G. C, A. G. Lewis, P. M. Chapman, A. A. Crowder, W. K. Fletcher, B. Imber, S. N Luoma, P. M. Stokes, & M. Winfrey. (1988). *Biologically available metals in sediments*. National Research Council of Canada, Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality.

- Campbell P, G. C., & Tessier, A. (1991). *BIOLOGICAL AVAILABILITY OF METALS IN SEDIMENTS ANALYTICAL APPROACHES: Vol. J* (Issue ED.). Campbell P, GC; Tessier, A.
- Carter R. (1988). *Coastal Environments: An Introduction to the Physical, Ecological and Cultural System of the Coastline*. (Harcourt Brace, Ed.). Academic Press.
- Castro-González, M. I., & Méndez-Armenta, M. (2008). Heavy metals: Implications associated to fish consumption. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 26(3), 263–271.
- Catsiki, V.-A., & Stroglyoudi, E. (1999). Survey of metal levels in common fish species from Greek waters. *Science of The Total Environment*, 237–238, 387–400.
- Chandra T., & Brown K.L. (2008). Vitamin B(12) and alpha-Ribonucleosides. *Tetrahedron*, 64(1), 9–38.
- Chase, P. R. (1979). *Settling behavior of natural aquatic particulates* (Issue 3).
- Christoforidis, A., & Stamatis, N. (2009). Heavy Metal Contamination in Street Dust and Roadside Soil Along the Major National Road in Kavala's Region, Greece. *Geoderma*, 151, 257–263.
- Chronis G, Lykousis V, Anagnostou C, Karageorgis A, Stavrakakis S, & Poulos S. (2000). Sedimentological processes in the southern margin of the Cretan Sea (NE Mediterranean). *Progress in Oceanography*, 46(2), 143–162.
- Connell W. and G. J Miller. (1984). *Chemistry and Ecotoxicology of Pollution* (J. Wiley & Sons, Ed.).
- Cotton F. A. & G. Wilkinson. (1981). Advanced inorganic chemistry. In Endeavour (Vol. 5, Issue 2). J. Wiley & Sons.
- Couture P., Busby P., Gauthier C., Rajotte J.W, & Pyle G.G. (2008). Seasonal and Regional Variations of Metal Contamination and Condition Indicators in Yellow Perch (*Perca flavescens*) along Two Polymetallic Gradients. I. Factors Influencing Tissue Metal Concentrations. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 14(1), 97–125.
- Cukrov, N., Frančišković-Bilinski, S., Hlača, B., & Barišić, D. (2011). A recent history of metal accumulation in the sediments of Rijeka harbor, Adriatic Sea, Croatia. *Marine Pollution Bulletin*, 62(1), 154–167.
- Dallinger, R., Prosi, F., Segner, H., & Back, H. (1987). Contaminated food and uptake of heavy metals by fish: a review and a proposal for further research. *Oecologia*, 73(1), 91–98.
- Dalman, Ö., Demirak, A., & Balçı, A. (2006). Determination of Heavy Metals (Cd, Pb) and Trace Elements (Cu, Zn) in Sediments and Fish of the Southeastern Aegean Sea (Turkey) by Atomic Absorption Spectrometry. *Food Chemistry*, 95, 157–162.
- Dean, R. J., Shimmiel, T. M., & Black, K. D. (2007). Copper, zinc and cadmium in marine cage fish farm sediments: An extensive survey. *Environmental Pollution*, 145(1), 84–95.
- Dounas C., & Papadopoulou K. (1993). *Oceanographic and environmental study of Iraklion Bay*.

- Einstein, H. A., & Krone, R. B. (1962). Experiments to determine modes of cohesive sediment transport in salt water. *Journal of Geophysical Research*, 67, 1451–1461.
- Eleftheriou A., & Smith C.J. (1993). Preliminary investigations of the benthic ecosystem from the Aegean Shelf (Eastern Mediterranean). In *Symposium Mediterranean Sea 2000* (Della Croce N., pp. 105–117). University of Genova.
- Engel DW, & Fowler BA. (1979). Factors influencing cadmium accumulation and its toxicity to marine organisms. *Environmental Health Perspectives*, 28, 81–88.
- F. A. Cotton and G. Wilkinson. (1981). Advanced inorganic chemistry. In *Endeavour* (Vol. 5, Issue 2). J. Wiley & Sons.
- Fassoulas C. (2001). The tectonic development of a Neogene basin at the leading edge of the active European margin: the Heraklion basin, Crete, Greece. *Journal of Geodynamics*, 31(1), 49–70.
- Ferentinos, G., Collins, M. B., Pattiaratchi, C. B., & Taylor, P. G. (1985). MECHANISMS OF SEDIMENT TRANSPORT AND DISPERSION IN A TECTONICALLY ACTIVE SUBMARINE VALLEY/CANYON SYSTEM: ZAKYNTHOS STRAITS, NW HELLENIC TRENCH. In *Marine Geology* (Vol. 65).
- Fergusson J.E. (1990). *The heavy metal elements. Chemistry, Environmental impact and Health Effects*. Pergamon Press.
- Förstner, U., & Stoffers, P. (1981). Chemical fractionation of transition elements in Pacific pelagic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(7), 1141–1146.
- Forstner, U., & Wittman, G. T. W. (1980). Metal Pollution in the Aquatic Environment. *The Journal of Ecology*, 68(2).
- Forstner U., & Wittman G.T.W. (1983). Metal pollution in the aquatic environment. *Folia Geobotanica & Phytotaxonomica*, 18(2), 194.
- Friberg, L. G. F. N. and V. B. V. (1990). *Handbook on the toxicology of metals: Vol. II* (2nd ed.). Elsevier.
- Friligos N., M. A. , S. E. , K. E. , H. I. (1998). Geochemical characteristics of the surficial sediments of the Aegean Sea. *35th CIESM Congress Proceedings*, 260–261.
- Ghionis G., P. S. E. , B. N. & DounasC. (2004). The role of a natural submerged breakwater in controlling the hydrodynamic and sedimentological conditions of Ammoudara beach (Heraklion, Crete). *Proceedings of the 7thPanHellenicGeographical Congress*, 14–17.
- Gopalakrishnan S, Thilagam H, & Raja P Vivek. (2008). Comparison of heavy metal toxicity in life stages (spermiotoxicity, egg toxicity, embryotoxicity and larval toxicity) of *Hydroides elegans*. *Chemosphere*, 71(3), 515–528.
- Greig, H. S., Niyogi, D. K., Hogsden, K. L., Jellyman, P. G., & Harding, J. S. (2010). Heavy metals: confounding factors in the response of New Zealand freshwater fish assemblages to natural and anthropogenic acidity. *Science of The Total Environment*, 408(16), 3240–3250.
- Grossel M, & Wood, C. M. (2012). *Fish Physiology, Homeostasis and Toxicology of Essential Metals* (A. P. F. and C. J. B. Chris M. Wood, Ed.; Vol. 31A). Academic Press.

- Gruszecka-Kosowska, A., Baran, A., & Jasiewicz, C. (2018). Content and health risk assessment of selected elements in commercially available fish and fish products. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 24(6), 1623–1641.
- Hamida, S., Ouabdesslam, L., Ladjel, A. F., Escudero, M., & Anzano, J. (2018). Determination of Cadmium, Copper, Lead, and Zinc in Pilchard Sardines from the Bay of Boumerdés by Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Letters*, 51(16), 2501–2508.
- Hamilton E, & Gopper S. (1987). In *The Biochemistry of Human Nutrition*. West Pub. Co.
- Harris D. (2010). *Ποσοτική Χημική Ανάλυση ΤΟΜΟΣ ΙΙ* (Φ. Μ. Χανιωτάκης Ν., Ed.). Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
- Has-Schön, E., Bogut, I., & Strelec, I. (2006). Heavy Metal Profile in Five Fish Species Included in Human Diet, Domiciled in the End Flow of River Neretva (Croatia). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 50(4), 545–551.
- Henry F, Amara R, Courcot L, Lacouture D, & Bertho M.-L. (2004). Heavy metals in four fish species from the French coast of the Eastern English Channel and Southern Bight of the North Sea. *Environment International*, 30(5), 675–683.
- Henry, M., & Atchison, G. (1991). *Metal Effects on Fish Behavior — Advances in Determining the Ecological Significance of Responses* (pp. 131–143).
- (HNHS). (2005). *Wave tide data for Hellenic Ports. Oceanographic report, Hellenic Navy Hydrographic Service*.
- Hodkinson R. A., D. S. Cronan, S. Varnavas & C. Perissoratis (1994) Regional geochemistry of sediments from the Hellenic volcanic arc in regard to submarine hydrothermal activity, *Marine Georesources & Geotechnology*
- Hogstrand C. (2012). *Fish Physiology, Homeostasis and Toxicology of Essential Metals* (F. A. B. C. Wood CM, Ed.; Vol. 31A). Academic Press, Elsevier.
- Horowitz A.J. (1991). *A Primer on Sediment-Trace Element Chemistry, 2nd. Edition* (2nd ed.). Lewis .
- Houston M.C. (2007). The role of mercury and cadmium heavy metals in vascular disease, hypertension, coronary heart disease, and myocardial infarction. *Alternative Therapies on Health and Medicine*, 128, 128–133.
- <http://astikalimata.ypeka.gr/>. (2022). *ΥΠΕΚΑ - Ειδική Γραμματεία Υδάτων, Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων Βάση Δεδομένων Παρακολούθησης Λειτουργίας*.
- <http://emeric.ims.forth.gr>. (2006). “EMERIC.” Ινστιτούτο Μεσογειακών Σπουδών Του Ιδρύματος Τεχνολογίας Και Έρευνας (ΙΜΣ-ΙΤΕ), Εργαστήριο Γεωφυσικής - Δορυφορικής Τηλεπισκόπησης & Αρχαιοπεριβάλλοντος.
- <https://www.statistics.gr>. (2011). *Στατιστική Υπηρεσία Ελλάδος*.
- <http://www.emy.gr/emyl/el/>. (2022). *Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία (EMY) 1955-2010*.
- Idris, A. M., Eltayeb, M. A. H., Potgieter-Vermaak, S. S., van Grieken, R., & Potgieter, J. H. (2007). Assessment of heavy metals pollution in Sudanese harbours along the Red Sea Coast. *Microchemical Journal*, 87(2), 104–112.

- IGBP. (1993). *The LOICZ Science Plan, IGBP Report No. 25*.
- Inman DL, & Nordstrom CE. (1971). On the Tectonic and Morphologic Classification of Coasts. *The Journal of Geology*, 79(1), 1–21.
- Jara-Marini, M. E., Soto-Jiménez, M. F., & Páez-Osuna, F. (2009). Trophic relationships and transference of cadmium, copper, lead and zinc in a subtropical coastal lagoon food web from SE Gulf of California. *Chemosphere*, 77(10), 1366–1373.
- Jaysankar D., Fukami K., Iwasaki K., & Okamura K. (2009). Occurrence of heavy metals in the sediments of Uranouchi Inlet, Kochi prefecture, Japan. *Fisheries Science*, 75(2), 413–423.
- Kaler, S. G. (1998). Metabolic and Molecular Bases of Menkes Disease and Occipital Horn Syndrome. *Pediatric and Developmental Pathology*, 1(1), 85–98.
- Karakassis I. (1994). *Oceanographic study of the Bay of Malia*.
- Kaya, G., & Türkoğlu, S. (2017). Analysis of certain fatty acids and toxic metal bioaccumulation in various tissues of three fish species that are consumed by Turkish people. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(10), 9495–9505.
- Khallaf, E. A., Authman, M. M. N., & Alne-na-ei, A. A. (2018). Contamination and Ecological Hazard Assessment of Heavy Metals in Freshwater Sediments and *Oreochromis niloticus* (Linnaeus, 1758) Fish Muscles in a Nile River Canal in Egypt. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(14), 13796–13812.
- Knoll, J., & Fromm, P. O. (1960). Accumulation and elimination of hexavalent chromium in rainbow trout. *Physiological Zoology*, 33(1), 1–8.
- Korkmaz, C., Ay, Ö., Çolakfakioğlu, C., Cıçık, B., & Erdem, C. (2017). Heavy Metal Levels in Muscle Tissues of *Solea solea*, *Mullus barbatus*, and *Sardina pilchardus* Marketed for Consumption in Mersin, Turkey. *Water, Air, & Soil Pollution*, 228(8), 315.
- Koukounari, I. N., Paraskevopoulou, V., Karditsa, A., Koulouri, P., Poulos, S. E., Dounas, C. G., & Dassenakis, M. (2020). Trace metal concentrations in the offshore surficial sediments of heraklion gulf (Crete Island, East Mediterranean Sea). *Mediterranean Marine Science*, 21(1), 84–104.
- Krauskopf, K. B. (1956). Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 9(1), 1-B32.
- Krishnaswamy, S., Lal, D., Martin, J. M., & Meybeck, M. (1971). Geochronology of lake sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 11(1), 407–414.
- Lampadariou N, Karakassis I, Chapdelaine L, Wilkinson M F, & Dafnomili E. (2000). Spatial variability in water column and sediment chemistry in Heraklion harbour (Crete, E. Mediterranean). *FRESENIUS ENVIRONMENTAL BULLETIN*, 9, 164–171.
- Lane TW, & Morel MMF. (2000). A biological function for cadmium in marine diatoms. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(9), 4627–4631.
- Lobinski R. (2001). Characterizing speciation of trace elements in the chemistry of life. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 369(2), 113–114.

- Long R., & Morgan G. (1990). The Potential for Biological Effects of Sediments-Sorbed Contaminants Tested in the National Status and Trends Program. *National Oceanic and Atmospheric Administration*, 03.
- Loring D, & Rantala R. (1992). Manual for the geochemical analyses of marine sediments and suspended particulate matter. *Earth-Science Reviews*, 32(4), 235–283.
- Loutfy, N., Fuerhacker, M., Tundo, P., Raccanelli, S., el Dien, A. G., & Ahmed, M. T. (2006). Dietary intake of dioxins and dioxin-like PCBs, due to the consumption of dairy products, fish/seafood and meat from Ismailia city, Egypt. *Science of The Total Environment*, 370(1), 1–8.
- Luoma N., & Carter J.L. (1991). Effects of trace metals on aquatic benthos. In M.C. Newman and A. W. McIntosh (Ed.), *Metal ecotoxicology : concepts & applications*. Lewis Publishers.
- Luoma, S. N. (1989). Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements? *Hydrobiologia*, 176(1), 379–396.
- Luoma S. N. (1990). Processes Affecting Metal Concentrations in Estuarine and Coastal Marine Sediments. In R.W. Furness & P.S. Rainbow (Ed.), *Heavy Metals in the Marine Environment* (1st ed., pp. 51–67). CRC Press.
- Lutsenko, S., Barnes, N. L., Bartee, M. Y., & Dmitriev, O. Y. (2007). Function and Regulation of Human Copper-Transporting ATPases. *Physiological Reviews*, 87(3), 1011–1046.
- Macek K. J., S. R. Petrocelli, & B. H. Sleight. (1979). *Considerations in assessing the potential for, and significance of, biomagnification of chemical residue in aquatic food chains*, In *Aquatic Toxicology* (III). American Society for Testing and Materials.
- Marcovecchio, J. E. (2004). The use of *Micropogonias furnieri* and *Mugil liza* as bioindicators of heavy metals pollution in La Plata river estuary, Argentina. *Science of The Total Environment*, 323(1), 219–226.
- Mason, C. F. (1991). *Biology of Freshwater Pollution* (J. W. and S. Inc. , Longman Scientific and Technical, Ed.; 2nd ed.).
- Mayer, L. M., & Rossi, P. M. (1982). Specific surface areas in coastal sediments: Relationships with other textural factors. *Marine Geology*, 45(3), 241–252.
- Mayor, D. J., & Solan, M. (2011). Complex interactions mediate the effects of fish farming on benthic chemistry within a region of Scotland. *Environmental Research*, 111(5), 635–642.
- McGeer J., N. S. , S. S. D. (2012). *Cadmium. Fish Physiology, Homeostasis and Toxicology of Non-Essential Metals* (F. A. B. C. Wood CM, Ed.; Vol. 31B). Academic Press.
- McIntyre, A. D. (1995). Human impact on the oceans: The 1990s and beyond. *Marine Pollution Bulletin*, 31(4), 147–151
- Mckenzie D.P. (1978). *Active tectonics of the Alpine-Himalayan belt: The Aegean and the surrounding region*. Geoph. J.R. Astron. Soc.

- Mercier J., Mouyaris C., Simeakis T., Roundouyannis T., & Angelidhis C. (1979). Intra-plate deformation: a quantitative study of the faults activated by the 1978 Thessaloniki earthquakes. *Nature*, 278, 45–48.
- Millero F. J. and M L.Sohn. (1992). *Chemical Oceanography*. CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor.
- Miri, M., Akbari, E., Amrane, A., Jafari, S. J., Eslami, H., Hoseinzadeh, E., Zarrabi, M., Salimi, J., Sayyad-Arbabi, M., & Taghavi, M. (2017). Health risk assessment of heavy metal intake due to fish consumption in the Sistan region, Iran. *Environmental Monitoring and Assessment*, 189(11), 583.
- Naoum S, & Tsanis I.K. (2004). Orographic Precipitation Modeling with Multiple Linear Regression. *Journal of Hydrologic Engineering*, 9(2), 79–102.
- Nembrini, G. P., Rapin, F., Garcia, J. I., & Förstner, U. (1982). Speciation of Fe and Mn in a sediment core of the baie de Villefrance (Mediterranean Sea, France). *Environmental Technology Letters*, 3(12), 545–552.
- 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(1), 3–26.
- Pan, J., Plant, J. A., Voulvoulis, N., Oates, C. J., & Ihlenfeld, C. (2010). Cadmium levels in Europe: implications for human health. *Environmental Geochemistry and Health*, 32(1), 1–12.
- Papanikolaou D. (1989). Are the Medial Crystalline Massifs of the Eastern Mediterranean drifted Gondwanan fragments? *Greek Geological Society*, 1, 63–90.
- Papazachos B.C. (1990). Seismicity of the Aegean and surrounding area. *Tectonophysics*, 178(2), 287–308.
- Papazachos C., & Papazachos B. (2001). PRECURSORY ACCELERATED BENIOFF STRAIN IN THE AEGEAN AREA. *Geophysical Laboratory, University of Thessaloniki, Greece*, 44.
- Persaud D., Jaagumagi R., & Hayton A. (1993). *Guidelines for the protection and management of aquatic sediment quality in Ontario*. Queen’s Printer for Ontario.
- Pichon X.L, & Angelier J. (1979). The hellenic arc and trench system: A key to the neotectonic evolution of the eastern mediterranean area. *Tectonophysics*, 60(1), 1–42.
- Poulos, S. E., Dounas, C. G., Alexandrakis, G., Koulouri, P., & Drakopoulos, P. (2009). Trace metal distribution in sediments of northern continental shelf of Crete Island, Eastern Mediterranean. *Environmental Geology*, 58(4), 843–857.
- Prego, R., & Cobelo-García, A. (2003). Twentieth century overview of heavy metals in the Galician Rias (NW Iberian Peninsula). *Environmental Pollution*, 121(3), 425–452.
- Rashed, M. N. (2001). Monitoring of environmental heavy metals in fish from Nasser Lake. *Environment International*, 27(1), 27–33.
- Raudkivi, A. J. (1976). Loose Boundary Hydraulics. In *Pergamon International Library of Science, Technology, Engineering and Social Studies*. Pergamon Press.

- Reid S.D. (2012). *Molybdenum and Chromium*. In: *Fish Physiology, Homeostasis and Toxicology of Essential Metals* (F. A. P. , B. C. J. Wood C.M., Ed.; Vol. 31A). Academic Press.
- Rickwood C.J, Dubé M.G, Weber L.P, Lux S, & Janz D.M. (2008). Assessing effects of a mining and municipal sewage effluent mixture on fathead minnow (*Pimephales promelas*) reproduction using a novel, field-based trophic-transfer artificial stream. *Aquatic Toxicology*, 86(2), 272–286.
- Riley J. P. and Chester R. (1971). *Introduction to marine chemistry*. Academic Press.
- Roether W, Manca B.B, Klein B, Bregant D, Georgopoulos D, Beitzel V, Kovačević V, & Luchetta A. (1996). Recent Changes in Eastern Mediterranean Deep Waters. *Science*, 271(5247), 333–335.
- Saha, N., & Zaman, M. R. (2013). Evaluation of possible health risks of heavy metals by consumption of foodstuffs available in the central market of Rajshahi City, Bangladesh. *Environmental Monitoring and Assessment*, 185(5), 3867–3878.
- Salomons W. and Forstner. (1984). *Metals in the Hydrocycle* (W. and F. U. Salomons, Ed.). Springer-Verlag.
- Salomons, W., & Gerritse, R. G. (1981). Some observations on the occurrence of phosphorus in recent sediments from western Europe. *Science of The Total Environment*, 17(1), 37–49.
- Schell W.R., & Nevissi A. (1977). *Heavy metals from waste disposal in Central Puget Sound Environ*. Environmental Science Technology.
- Schrauzer G.N. (1991). Cobalt. In Merian E. (Ed.), *Metals and their compounds in the environment* (pp. 879–892). Verlag Chemie.
- Sivaperumal, P., Sankar, T. v, & Viswanathan Nair, P. G. (2007). Heavy metal concentrations in fish, shellfish and fish products from internal markets of India vis-a-vis international standards. *Food Chemistry*, 102(3), 612–620.
- Skei, J., & Paus, P. E. (1979). Surface metal enrichment and partitioning of metals in a dated sediment core from a Norwegian fjord. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(2), 239–246.
- Smith, S., Macdonald, D., Keenleyside, K., Ingersoll, C., & Field, L. (1996). A Preliminary Evaluation of Sediment Quality Assessment Values for Freshwater Ecosystems. *Journal of Great Lakes Research - J GREAT LAKES RES*, 22, 624–638.
- Spacie A., McCarty L.S., & Rand G.M. (2003). *Bioaccumulation and bioavailability in multiphase systems*. In: *Fundamentals of Aquatic Toxicology. Effects, environmental fate, and risk assessment* (Taylor & Francis, Ed.).
- Stefanidou, M., Maravelias, C., Dona, A., & Spiliopoulou, C. (2005). Zinc: a multipurpose trace element. *Archives of Toxicology*, 80(1), 1.
- Stephenson, T. ., (1987). *Sources of heavy metals in wastewater*. (T. , Stephenson, Ed.; Vol. 1). J. N. Lester Ed., CRC Press inc., Boca Raton.

- Stumm W. and Brauner P.A. (1975). Chemistry of the Sea: Chemical Oceanography. J. P. Riley and G. Skirrow, Eds. Second edition. Academic Press, New York, 1975. *Academic Press, 1*, 46–47.
- Sunlu, U. (2006). Trace Metal Levels in Mussels (*Mytilus Galloprovincialis* L. 1758) from Turkish Aegean Sea Coast. *Environmental Monitoring and Assessment*, 114(1), 273–
- Tanner P, & Leong L. (1995). The effects of different drying methods for marine sediment upon moisture content and metal determination. *Marine Pollution Bulletin*, 31(4), 325–329.
- Theocharis, A., Balopoulos, E., Kioroglou, S., Kontoyiannis, H., & Iona, A. (1999). A synthesis of the circulation and hydrography of the South Aegean Sea and the Straits of the Cretan Arc (March 1994–January 1995). *Progress In Oceanography*, 44, 469–509.
- Tipping, E. (1981). The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(2), 191–199.
- Triantafyllou G, Korres G, Petihakis G, Pollani A, & Lascaratos A. (2003). Assessing the phenomenology of the Cretan Sea shelf area using coupling modelling techniques. *Annales Geophysicae*, 21(1), 237–250.
- Trolard F, Bourrie G, Jeanroy E, Herbillon A, & Martin H. (1995). Trace metals in natural iron oxides from laterites: A study using selective kinetic extraction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(7), 1285–1297.
- Tsimenides N, Machias A, & Kallianiotis A. (1992). Distribution patterns of triglids (Pisces: Triglidae) on the Cretan shelf (Greece), and their interspecific associations. *Fisheries Research*, 15(1), 83–103.
- Tsimplis, M. N. (1994). Tidal Oscillations in the Aegean and Ionian Seas. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 39(2), 201–208.
- Turekian, K. K. (1977). The fate of metals in the oceans. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41(8), 1139–1144.
- U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (2001). National primary drinking water regulations; arsenic contaminants monitoring. In *Federal Register* (No. 14).
- USEPA 3052. (1996). *Method 3052: Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils, in Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods*.
- van Hulten M., J-C Dutay, R. Middag, H. der Baar, M. Roy-Barman, M. Gehlen, A. Tagliabue, A. Sterl, 2016. Manganese in the world ocean: a first global model. *Biogeosciences discussions*,
- van Loon, J. C. (1985). *Selected methods of trace metal analysis : biological and environmental samples*. J. Wiley & Sons.
- Varnavas, S., Ferentinos, G., & Collins, M. (1986). Dispersion of bauxitic red mud in the Gulf of Corinth, Greece. *Marine Geology*, 70(3), 211–222.
- Vejrup, K., Brandlistuen, R. E., Brantsæter, A. L., Knutsen, H. K., Caspersen, I. H., Alexander, J., Lundh, T., Meltzer, H. M., Magnus, P. M., & Haugen, M. (2018). Prenatal mercury exposure, maternal seafood consumption and associations with child language at five years. *Environment International*, 110, 71–79.

- Wedepohl K.H. (1991). The composition of the upper Earth's crust and the natural circles of Selected Metals. Metals in Natural Raw Materials. Natural Resources. In Merian E. (Ed.), *Metals and their compounds in the Environment* (pp. 3–18). Verlag Chemie.
- Weis, P., & Weis, J. (1991). The Developmental Toxicity of Metals and Metalloids in Fish. In *Metal Ecotoxicology: Concepts & Applications*.
- Wentworth, C. K. (1922). A Scale of Grade and Class Terms for Clastic Sediments. *The Journal of Geology*, 30(5), 377–392.
- Wilson B., Lang B., & Brian P. (2005). The dispersion of heavy metals in the vicinity of Britannia Mine, British Columbia, Canada. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 60(3), 269–276.
- Wood, J. M. (1974). Biological Cycles for Toxic Elements in the Environment. *Science*, 183(4129), 1049–1052.
- Wood, J. M., & Wang, H. K. (1983). Microbial resistance to heavy metals. *Environmental Science & Technology*, 17(12), 582A-590A.
- Yabanli, M., & Alparslan, Y. (2015). Potential Health Hazard Assessment in Terms of Some Heavy Metals Determined in Demersal Fishes Caught in Eastern Aegean Sea. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 95(4), 494–498.
- Yilmaz, A. B. (2003). Levels of heavy metals (Fe, Cu, Ni, Cr, Pb, and Zn) in tissue of Mugil cephalus and Trachurus mediterraneus from Iskenderun Bay, Turkey. *Environmental Research*, 92(3), 277–281.
- Zervakis V, Nittis K, Theocharis A, & Georgopoulos D. (1998). *he interactive relation of water column structure and mesoscale circulation in the Cretan Sea during the last decade*.
- Αλεξανδροπούλου Σ. (1991). ΓΕΩΧΗΜΙΑ ΠΑΡΑΚΤΙΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ (ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΙΘΑΚΗΣ-ΚΕΦΑΛΛΗΝΙΑΣ-ΑΣΤΑΚΟΥ). ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ.
- Ανθεμίδης Α., Ζαχαριάδης Γ., Βουτσά Δ., Κούρας Α., & Σαμαρά Κ. (2002). Διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων και τοξικών στοιχείων στα επιφανειακά νερά της Μακεδονίας. *1ο Περιβαλλοντικό Συνέδριο Μακεδονίας*, 104–109.
- Βλαχώνης Γ. (1997). ΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ ΚΑΙ ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΒΕΝΘΙΚΟ ΟΙΚΟΣΥΣΤΗΜΑ ΤΟΥ ΚΟΛΠΟΥ ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ (Β. ΚΡΗΤΗ).
- Γκαραγκούνη Α. (2005). Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων και φυσικών ραδιενεργών νουκλιδίων στα ιζήματα του στενού Ψυτάλλειας – Κερασινίου, Σαρωνικός κόλπος.
- Δασενάκης Μ. (1997). Σημειώσεις για το εργαστήριο Χημικής ωκεανογραφίας. Εθνικό Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Δασενάκης Μ, Λ. Μ. Κ. Σ. Π. Β. (2015). Χημική Ωκεανογραφία. Ελληνικά Ακαδημαϊκά Ηλεκτρονικά Συγγράματα και Βοηθήματα.
- 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.

- Καλαντζή Ι. (2013). *Μέταλλα και ιχθυοκαλλιέργειες: Επιπτώσεις στο ίζημα, στο βένθος και στους ιχθύες*.
- Κουτσούμπας Δ. (2014). ΥΠΟΠΑΛΙΡΡΟΙΑΚΗ ΖΩΝΗ (Ηπειρωτική Υφαλοκρηπίδα: Υποπαραλιακοί & Περιπαραλιακοί Βιότοποι Σκληρού Υποστρώματος). In *ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΟΙΚΟΛΟΓΙΑ*. Πανεπιστήμιο Αιγαίου.
- Μπόμπορη Χ.Δ. (1996). *Βιοσυσσώρευση βαρέων μετάλλων στο οικοσύστημα της λίμνης Κορώνειας*. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Παπαδημητρίου Α.Ε. (2005). *Τοξικοκινητική και βιοχημική μελέτη της επίδρασης χαλκού σε διάφορους ιστούς του αμφίβιου Rana ridibuda*. (Διδακτορική διατριβή). Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.
- Παπανικολάου Δ., & Σίδερης Χ. (2007). *Γεωλογία ,η επιστήμη της Γης*. εκδόσεις Πατάκη.
- Παρασκευοπούλου Β. (2005). *Προσδιορισμός μορφών χρωμίου σε υδατικά δείγματα [Μεταπτυχιακό Ωκεανογραφίας]*.
- Παρίνος Κ. (2010). *ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΚΑΙ ΔΙΑΚΙΝΗΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΣΕ ΕΚΒΟΛΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΕΠΗΡΕΑΖΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΑΝΘΡΩΠΙΝΕΣ ΡΥΠΟΓΟΝΕΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ*. ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ.
- Πούλος Σ., & Καρδιτσά Α. (2017). *Σημειώσεις για το Μάθημα: Εφαρμοσμένη Περιβαλλοντική Ωκεανογραφία*. Τμήμα Γεωλογίας & Γεωπεριβάλλοντος Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- Πρωϊμάκης Μ. (1993). *Γεωχημεία επιφανειακών ιζημάτων και συνθήκες ιζηματογένεσης στον κόλπο Ηρακλείου*. ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ.
- Ταπεινός Σ. (2005). *Ρύπανση από βαρέα μέταλλα και προβλήματα διαχείρισης στις μαρίνες του Σαρωνικού*.
- Φιλιππάκη Ε. (2002). *ΙΖΗΜΑΤΟΛΟΓΙΚΗ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΩΝ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΤΟΥ ΑΜΒΡΑΚΣΚΟΥ ΚΟΛΠΟΥ*. ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ - ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ.