

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΒΙΟΛΟΓΙΚΟ ΤΜΗΜΑ

**ΜΕΛΕΤΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΑ ΘΑΛΑΣΣΙΑ
ΙΖΗΜΑΤΑ ΤΟΥ ΚΟΛΠΟΥ ΤΟΥ ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ (Β. ΚΡΗΤΗ)**

Εργασία για τον Μεταπτυχιακό Τίτλο Ειδίκευσης στην Θαλάσσια
Βιολογία

Γεώργιος Βλαχώνης
Βιολόγος

Ηράκλειο, 1993

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	
	1.1 Γενικά	
4	1.2 Ανατολική Μεσόγειος - Αιγαίο	
5		
	1.3 Η σημασία της μελέτης των θαλάσσιων ιζημάτων στην εκτίμηση της θαλάσσιας ρύπανσης	
7		
	1.4 Στόχοι της μελέτης	9
2	ΥΛΙΚΑ - ΜΕΘΟΔΟΙ	
	2.1 Δειγματοληψία	
	2.1.1 Στρατηγική δειγματοληψίας	
11		
	2.1.2 Διαδικασία δειγματοληψίας	13
	2.2 Εργαστηριακές μέθοδοι	
	2.2.1 Συντήρηση - Προετοιμασία δειγμάτων	14
	2.2.2 Κοκκομετρική ανάλυση ιζήματος (PSA)	15
	2.2.3 Προσδιορισμός Σωματιδιακού Οργανικού Ανθρακα	16
	2.2.4 Ανάλυση βαρέων μετάλλων	17
	2.2.5 Έλεγχος της ποιότητας των αναλύσεων (Quality Control)	
20	2.3 Ανάλυση δεδομένων	
	2.3.1 Αποθήκευση - διαχείριση δεδομένων	22
	2.3.2 Συσχετίσεις	23
	2.3.3 Λογισμικό	24
3	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	
	3.1 Κοκκομετρική ανάλυση ιζήματος	25
	3.2 Δυναμικό οξειδοαναγωγής - Θερμοκρασία	26
	3.3 Οργανικός άνθρακας	29
	3.4 Βαρέα μέταλλα	31

3.5 Συσχετίσεις

36

4	ΣΥΖΗΤΗΣΗ	
	4.1 Κατανομή βαρέων μετάλλων στα επιφανειακά ιζήματα του Κόλπου του Ηρακλείου	40
	4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την επιφανειακή κατανομή	44
	4.3 Συγκριτική τοποθέτηση	46
5	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	48
6	ΠΕΡΙΛΗΨΗ	49
7	ABSTRACT	51
8	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	52
9	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ (Πίνακες)	58
	9.1 Πίνακας 3. Τιμές παραμέτρων ιζήματος (Συντεταγμένες σταθμών, βάθος, Θερμοκρασία, Δυναμικό οξειδοαναγωγής)	
	9.2 Πίνακας 4. Κύριες ιζηματολογικές παραμετροί	
	9.3 Πίνακας 5. Τιμές οργανικού άνθρακα ιζήματος	
	9.4 Πίνακας 6. Τιμές βαρέων μετάλλων	

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

Η ραγδαία βιομηχανική και αστική ανάπτυξη των τελευταίων δεκαετιών και η συνεχής χρησιμοποίηση των θαλασσών σαν τελικό αποδέκτη παντός είδους αποβλήτων έχει από καιρού αποτελέσει το κύριο κίνητρο για την έρευνα της θαλάσσιας ρύπανσης. Συγχρόνως η καθολική αναγνώριση της σπουδαιότητας του θαλασσίου περιβάλλοντος για την διατήρηση και την εξέλιξη της ζωής στον πλανήτη, η προσπάθεια κατανόησης των περίπλοκων βιολογικών και φυσικοχημικών διεργασιών στο θαλάσσιο οικοσύστημα καθώς και η ανάγκη αξιοποίησης των θαλάσσιων πηγών ενέργειας ενισχύουν την σπουδαιότητα της έρευνας, η οποία στοχεύει στην καταπολέμηση της θαλάσσιας ρύπανσης.

Από την UNESCO ορίζεται σαν θαλάσσια ρύπανση κάθε άμεση ή έμμεση ανθρωπογενούς προέλευσης εισαγωγή ουσιών ή ενέργειας στο θαλάσσιο περιβάλλον, η οποία έχει βλαβερή επίδραση στους ζώντες οργανισμούς ή είναι επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία ή αλλοιώνει την ποιότητα του θαλάσσιου νερού ή υποβιβάζει τις δυνατότητες χρήσης του για ψυχαγωγικούς σκοπούς.

Οι πηγές και οι οδοί διείσδυσης ρύπων στο θαλάσσιο σύστημα είναι ποικίλες και περιλαμβάνουν αγωγούς αποβλήτων, εκβολές ποταμών, βρόχινα νερά, ατμοσφαιρική μεταφορά σωματιδίων, θαλάσσιες μεταφορές και συγκοινωνίες, κλπ. Η κατανομή, η τύχη και οι συνέπειες των παντός είδους αποβλήτων στα θαλάσσια συστήματα εξαρτώνται από φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες που μεταβάλλουν την συγκέντρωση και τον χημικό χαρακτήρα των ρύπων και στο μεγαλύτερο ποσοστό τούς απομακρύνουν από την υδάτινη στήλη.

Η πεπερασμένη δυνατότητα των θαλάσσιων μαζών να δέχονται απόβλητα έχει οδηγήσει στην επανεκτίμηση της άποψης, ότι λόγω του μεγάλου όγκου της υδάτινης μάζας οι ωκεανοί και οι θάλασσες έχουν υψηλό δυναμικό αποικοδόμησης πολλών ενώσεων με διάφορες διεργασίες.

1.2

Ανατολική Μεσόγειος - Αιγαίο

Ενας μεγάλος αριθμός ιχνοστοιχείων, τα οποία παρουσιάζουν τοξική συμπεριφορά στο θαλάσσιο περιβάλλον, έχει μελετηθεί στην Μεσόγειο. Από αυτά προτεραιότητα έχει δοθεί σε βαρέα μέταλλα όπως ο υδράργυρος, το κάδμιο και ο μόλυβδος, επειδή εμφανίζουν αυξημένη τοξικότητα ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις στην τροφική αλυσίδα.

Η περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου, η οποία αποτελεί τα 2/3 της λεκάνης και έχει το μεγαλύτερο όγκο νερών, έχει μελετηθεί λιγότερο όσον αφορά τα επίπεδα συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στο νερό, στο ιζήμα και στους οργανισμούς καθώς επίσης και την τοξικότητά τους σε μακροχρόνια κλίμακα. Σύμφωνα με τα υπάρχοντα δεδομένα οι υψηλότερες τιμές έχουν βρεθεί κοντά σε εκβολές μεγάλων ποταμών και πλησίον βιομηχανικών και μεγάλων αστικών περιοχών (UNEP, MAP Technical Report No.28, 1990).

Κατά την διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών και με αυξανόμενο ρυθμό η Μεσόγειος δέχεται αδιάκοπα τα απόβλητα αστικών, βιομηχανικών και τουριστικών δραστηριοτήτων. Ιδιαίτερα μετά την ραγδαία αστική και βιομηχανική ανάπτυξη της Ανατολικής Μεσογείου, καθώς και την εντατική γεωργική δραστηριότητα, σε συνδυασμό με την έλλειψη οργανωμένων συστημάτων επεξεργασίας βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων και αποτελεσματικών μονάδων βιολογικού καθαρισμού, έχουν ανιχνευθεί αυξημένες συγκεντρώσεις τοξικών στοιχείων κυρίως σε ιζήματα, όπως π.χ. 5.3 ppm καδμίου στην Αδριατική (MAJORI et al., 1978).

Όσον αφορά τα υγρά απόβλητα που εισέρχονται στην λεκάνη της Μεσογείου, $420 \cdot 10^9$ m³/έτος προέρχονται από ποτάμια, $6 \cdot 10^9$ m³/έτος προέρχονται από αστικά και βιομηχανικά απόβλητα και $350 \cdot 10^6$ m³/έτος από τουριστικές δραστηριότητες (UNEP, 1990). Το ερώτημα όμως που

αφορά στην τοξικότητα των αποβλήτων παραμένει προς διερεύνηση, κυρίως στην Ανατολική Μεσόγειο με τα ιδιαίτερα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της. Οι HAMZA & GALLUP (1983) βρήκαν ότι μόνο το 0.4 % των βιομηχανικών αποβλήτων της περιοχής της Αλεξάνδρειας (Αίγυπτος) ήταν τοξικής μορφής.

Το Αιγαίο, αποτελώντας μέρος της Ανατολικής Μεσογείου, είναι συγχρόνως μιά ημίκλειστη θαλάσσια περιοχή, η οποία κυρίως κοντά σε ανεπτυγμένες αστικές και βιομηχανικές περιοχές παρουσιάζει προβλήματα ρύπανσης. Η απ' ευθείας εκβολή χημικών αποβλήτων στον Σαρωνικό Κόλπο (Κερασίφι) οδήγησε σε αύξηση των συγκεντρώσεων τοξικών ουσιών στο θαλάσσιο ίζημα και τοπική εξαφάνιση οργανισμών όπως το φύκος *Posidonia oceanica*. Το βόρειο Αιγαίο εκτός από τις επιδράσεις των αστικών περιοχών και των φερτών υλικών μεγάλων ποταμών δέχεται και την επίδραση από την Μαύρη Θάλασσα. Θαλάσσια ρεύματα μεταφέρουν μέσω του στενού των Δαρδανελίων σωματιδιακό υλικό, το οποίο αποτελεί πυρήνα προσρόφησης βαρέων μετάλλων και άλλων τοξικών στοιχείων.

Αντίθετα στο νότιο Αιγαίο τα φερτά υλικά είναι λιγότερα και το βάθος της θάλασσας μεγαλύτερο, γεγονός το οποίο ίσως οδηγεί σε διαφορετική κατανομή των τοξικών ουσιών που εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον της περιοχής. Η ποσότητα, το είδος, η τοξική δράση, η κατανομή στην υδάτινη στήλη, στους οργανισμούς και στο ίζημα των βαρέων μετάλλων στο Αιγαίο και ιδιαίτερα στο νότιο τμήμα του παραμένουν ακόμα θέματα προς διερεύνηση και μελέτη. Σε αντίθεση με μελετημένους κόλπους (Σαρωνικός, Θερμαϊκός, Ευβοϊκός) υπάρχουν θαλάσσιες περιοχές με ελάχιστα ή ανύπαρκτα βιβλιογραφικά δεδομένα, παρ' όλο ότι παρουσιάζουν ιδιαίτερο βιολογικό και φυσικοχημικό ενδιαφέρον και έχουν εμφανίσει τις τελευταίες δεκαετίες σημαντική αστική και βιομηχανική ανάπτυξη. Μια τέτοια περιοχή είναι και η υφαλοκρηπίδα της Βόρειας Κρήτης.

Με τα νέα διεθνή επιστημονικά δεδομένα και τις νέες βελτιωμένες εργαστηριακές μεθόδους ανάλυσης τοξικών στοιχείων ακόμα και τα αποτελέσματα από τις ήδη ερευνηθείσες θαλάσσιες περιοχές χρήζουν επιβεβαίωση αν όχι και αναθεώρηση. Ολόκληρη η περιοχή του Αιγαίου αποτελεί ενδιαφέρον πεδίο έρευνας όσον αφορά την είσοδο τοξικών

ουσιών και την κατανομή τους (βραχυχρόνια και μακροχρόνια) στις διάφορες φάσεις του θαλάσσιου συστήματος.

1.3 Η σημασία της μελέτης των θαλάσσιων ιζημάτων στην εκτίμηση της θαλάσσιας ρύπανσης

Η ανίχνευση τοξικών ουσιών σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, όπως τα βαρέα μέταλλα, στην υδάτινη φάση του θαλάσσιου περιβάλλοντος οδηγεί συχνά σε δυσκολίες και ως προς την ανάλυση αλλά και ως προς την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων. Οι δυσκολίες αυτές συνίστανται αφ' ενός μεν στην έλλειψη ακρίβειας κατά την ανάλυση (πολύπλοκη και χρονοβόρα προετοιμασία για κάθε δείγμα, χαμηλά όρια ανίχνευσης, περιορισμένη μεθοδολογία, ανομοιογένεια δείγματος, κλπ), αφ' ετέρου δε στην πολύπλευρη συμμετοχή των μετάλλων και των ενώσεών τους στην διαλυτή και στην σωματιδιακή φάση. Κατ' αυτόν τον τρόπο καθίσταται δυσχερής και η συνεχής παρακολούθηση (monitoring) των μεταβολών των συγκεντρώσεων των τοξικών μετάλλων στο νερό με ικανοποιητική ακρίβεια.

Από την άλλη πλευρά τα θαλάσσια ιζήματα προσφέρονται σαν το πλέον ικανοποιητικό υπόστρωμα προσδιορισμού τοξικών στοιχείων όπως είναι τα βαρέα μέταλλα. Όταν τοξικές ενώσεις εισέρχονται στο θαλάσσιο περιβάλλον, ένα μεγάλο μέρος προσροφάται σε αιωρούμενα σωματίδια ή οργανικό υλικό, το οποίο καταλήγει στο επιφανειακό ίζημα. Ένα μικρότερο μέρος διαλύεται στο νερό, σχηματίζει ευδιάλυτα σύμπλοκα ή απορροφάται έμμεσα ή άμεσα από θαλάσσιους οργανισμούς. Αργότερα και αυτό το μέρος καταλήγει στο μεγαλύτερο ποσοστό του στο ίζημα.

Μία στοιχειώδης ιδιότητα των βαρέων μετάλλων είναι η ικανότητα προσρόφησής τους στο αιωρούμενο σωματιδιακό υλικό (suspended matter). Η προσρόφηση των μετάλλων σε επιφάνειες σωματιδίων είναι

διαδικασία αρκετά γνωστή (DAVIS & LECKIE, 1978, BENJAMIN & LECKIE, 1981, BALISTIERI & MURRAY, 1982), καθώς επίσης και η άμεση εξάρτηση της πορείας τους στο θαλάσσιο περιβάλλον από την προσρόφησή τους σε σωματίδια και στο ίζημα (TUREKIAN, 1977, OLSEN, CUTSHALL & LARSEN, 1982, LUOMA & DAVIES, 1983, SALOMONS & FOERTSNER, 1984). Εκτός αυτού τα σωματίδια στο θαλασσινό νερό παίζουν σημαντικό ρόλο στην ρύθμιση των χημικών μορφών και της κατανομής των βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον σαν αποτέλεσμα φυσικών διεργασιών και ανθρωπογενών επιδράσεων (WOLLAST, 1982, HART, 1982). Οι υψηλές συγκεντρώσεις των μετάλλων στα ιζήματα, εξ αιτίας της προσροφητικότητας τους σε σωματίδια, ενισχύει σημαντικά την σημασία των ιζημάτων στην εκτίμηση της επιβάρυνσης του θαλασσίου περιβάλλοντος από τοξικές ουσίες και επιβεβαιώνει τον ρόλο τους σαν άμεση πηγή μεταφοράς τοξικών ενώσεων στους οργανισμούς (LUOMA, 1983).

Η θαλάσσια ρύπανση από βαρέα μέταλλα οφειλόμενη σε ανθρώπινες δραστηριότητες μπορεί να διαπιστωθεί καλύτερα και αποτελεσματικότερα μελετώντας το ίζημα, το οποίο κατά κάποιο τρόπο αποτελεί ένα "reservoir" τοξικών ουσιών, παρά αναλύοντας χαμηλές συγκεντρώσεις στο νερό, όπου πολλές φορές η περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα είναι 1000 έως 100.000 φορές μικρότερη απ' ό τι στο ίζημα (FOERSTNER & WITTMAN, 1983). Οι CHAU & SAITOH (1973) και ο THOMAS (1972) μελετώντας την επίδραση του υδραργύρου στην ίδια περιοχή του Καναδά διαπίστωσαν, ότι ήταν ευκολότερο να εκτιμήσουν την κατανομή των συγκεντρώσεών του γύρω από την πηγή ρύπανσης αναλύοντας το ίζημα παρά το νερό.

Οι FOERSTNER & WITTMAN (1983) εξ' άλλου αναφέρουν ότι το ίζημα στις εκβολές του Ρήνου βρέθηκε εμπλουτισμένο με τα μέταλλα χαλκός, ψευδάργυρος, μόλυβδος, υδράργυρος και κάδμιο κατά 10 φορές εξ' αιτίας ανθρώπινων δραστηριοτήτων, γεγονός που δεν διαπιστώθηκε με αρκετή ακρίβεια στο νερό.

Μιά ακόμη προσέγγιση στην μελέτη της θαλάσσιας ρύπανσης αποτελεί το ότι τα ιζήματα παρέχουν μιά σημαντική πληροφορία για την ιστορία της ρύπανσης σε συγκεκριμένες περιοχές (GOLDBERG ET AL., 1978, 1979, TUREKIAN ET AL., 1980). Ανάλογα με τον ρυθμό ιζηματοπόθεσης και τις πηγές ρύπανσης είναι δυνατόν να ανιχνευθούν με

αρκετά καλή ακρίβεια οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και άλλων τοξικών ουσιών, οι οποίες αντιστοιχούν σε περασμένες χρονικές περιόδους. Με αυτόν τον τρόπο θα μπορούσε κανείς να έχει έμμεση πληροφόρηση για το επίπεδο ανάπτυξης συγκεκριμένων ιστορικών περιόδων, λαμβανομένου υπ' όψιν ότι αρκετά μεταλλικά στοιχεία και ενώσεις τους χρησιμοποιήθηκαν από μια σειρά τεχνικών και τεχνολογικών εφαρμογών κατά την διάρκεια των περασμένων αιώνων.

1.4 Στόχοι της μελέτης

Η παρούσα εργασία αποτελεί μέρος μιας ευρύτερης ερευνητικής προσπάθειας του Εργαστηρίου Περιβάλλοντος του Ινστιτούτου Θαλάσσιας Βιολογίας Κρήτης για την ανίχνευση τοξικών ουσιών στο θαλάσσιο περιβάλλον της Βόρειας Κρήτης και την κατανόηση της φυσικοχημικής και της τοξικής τους συμπεριφοράς. Είναι η πρώτη συστηματική και συνεχής προσέγγιση του θαλάσσιου περιβάλλοντος του Κόλπου του Ηρακλείου όσον αφορά την είσοδο βαρέων μετάλλων και την συγκέντρωσή τους στα ιζήματα, λαμβάνοντας συγχρόνως υπ' όψιν την γρήγορη αστική και βιομηχανική ανάπτυξη της περιοχής καθώς και την έντονη τουριστική δραστηριότητα κατά την θερινή περίοδο.

Βαρέα μέταλλα, όπως ο μόλυβδος και το κάδμιο, προέρχονται σε μεγάλο ποσοστό από καύσεις και η παρουσία τους δεν χαρακτηρίζει αποκλειστικά και μόνο τις παραδοσιακές βιομηχανικές περιοχές. Προκαταρκτικές μελέτες σε ιζήματα του Κόλπου του Ηρακλείου είχαν δείξει την ύπαρξη συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων (μολύβδου, χαλκού, υδραργύρου) υψηλότερων από εκείνες που χαρακτηρίζουν καθαρά θαλάσσια ιζήματα (background concentrations). Παράλληλα η διαφορετικότητα της περιοχής όσον αφορά τα υδρολογικά χαρακτηριστικά της (έλλειψη φερτών υλικών από ποτάμια, σχετικά μεγάλο βάθος, μειωμένες συγκεντρώσεις θρεπτικών αλάτων) αλλά και η

έλλειψη τεκμηριωμένων στοιχείων οδήγησε στην απαρχή μιας εντατικότερης προσπάθειας παρακολούθησης των μεταβολών των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον του κόλπου.

Στα πλαίσια αυτά και λαμβάνοντας υπ' όψιν όλους τους παράγοντες οι οποίοι χαρακτηρίζουν την θαλάσσια περιοχή οι κύριοι στόχοι της εργασίας αυτής ήταν:

1. Ο εντοπισμός ανθρωπογενών ρυπογόνων επιδράσεων από την ευρύτερη περιοχή του Ηρακλείου στο θαλάσσιο οικοσύστημα.
2. Η ανίχνευση των επιπέδων συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στα ιζήματα του Κόλπου του Ηρακλείου. Επελέγησαν τα βαρέα μέταλλα κάδμιο, μόλυβδος, υδράργυρος, ψευδάργυρος και χαλκός γιατί μπορούν να δείξουν τις άμεσες ανθρωπογενείς επιδράσεις σε ένα θαλάσσιο σύστημα και επίσης επειδή ορισμένα από αυτά εμφανίζουν τοξική συμπεριφορά ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Από την άλλη μεριά το ιζήμα αποτελεί σε σχέση με το νερό το καλύτερο και πιά αξιόπιστο υπόστρωμα ανίχνευσης τοξικών ουσιών και θεωρείται σαν ένα "reservoir" ρύπων στο θαλάσσιο σύστημα.
3. Η συγκριτική μελέτη επιβάρυνσης του θαλάσιου περιβάλλοντος της Βόρειας Κρήτης σε σχέση με άλλες περιοχές του Αιγαίου αλλά και της Μεσογείου.
4. Η ανάπτυξη των καταλληλότερων αναλυτικών μεθόδων ποσοτικής ανίχνευσης βαρέων μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον με την μέγιστη δυνατή ευαισθησία και ακρίβεια.
5. Η δημιουργία βάσης δεδομένων για την θαλάσσια ρύπανση στην Κρήτη και γενικότερα στο Νότιο Αιγαίο.

Πέρα από όλα τα παραπάνω, η εν λόγω εργασία φιλοδοξεί να αποτελέσει και το κίνητρο δημιουργίας μιας αξιόπιστης εργαστηριακής και αναλυτικής βάσης με στόχο την ανάπτυξη μελετών, οι οποίες αφορούν την τοξική συμπεριφορά ρυπογόνων ουσιών στο θαλάσσιο περιβάλλον και την αντίδραση των οργανισμών στην είσοδο ρύπων σε μια αναπτυσσόμενη περιοχή του Αιγαίου με ιδιαίτερα βιολογικά και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά και με έντονο οικονομικό και τουριστικό ενδιαφέρον.

ΥΛΙΚΑ - ΜΕΘΟΔΟΙ

2.1 Δειγματοληψία

2.1.1 Στρατηγική δειγματοληψίας

Μιά από τις βασικές επιδιώξεις στο σχεδιασμό της μελέτης ήταν η όσο το δυνατόν μεγαλύτερη κάλυψη της περιοχής του Κόλπου του Ηρακλείου, έτσι ώστε τα αποτελέσματα να μπορούν να αποκαλύψουν τις τυχόν ανθρωπογενείς επιδράσεις στα υπό εξέταση ιζήματα, λαμβάνοντας επί πλέον υπ' όψιν ότι οι αστικές και βιομηχανικές δραστηριότητες εκτείνονται και πέραν των στενών ορίων της πόλης του Ηρακλείου. Έτσι, επιλέχτηκε η θαλάσσια περιοχή μεταξύ Λινοπεραμάτων και εκβολών Αποσελέμη (Χάρτης 1α), στην οποία σχεδιάστηκαν 64 σταθμοί σε 13 διατομές (transects) κάθετα προσανατολισμένες προς την ακτογραμμή. Γνωρίζοντας εξ' άλλου από προηγούμενες μελέτες στην ίδια περιοχή τις ιδιαιτερότητες και τις μεταβολές της κοκκομετρικής σύστασης του επιφανειακού υποστρώματος σε σχέση με το βάθος, η επιλογή των

σταθμών δειγματοληψίας έγινε σε βάθη από 10 έως 100 μέτρα (m) προσθέτοντας και ένα σταθμό με βάθος 200 μέτρα ως τυφλό (sampling blank) σε απόσταση 8 ναυτικών μιλίων ΒΔ από την πόλη του Ηρακλείου. Οι διατομές από δυτικά προς ανατολικά, σύμφωνα με τον χάρτη 1α, ήταν οι ΗΑ (τρεις υποδιατομές), Η1, Η2, ΗΒ, Η3, ΗC, Η4, Η5, Η6, Η7 και ΗD καλύπτοντας μια έκταση 75 τετραγωνικών ναυτικών μιλίων. Η διατομή Η3 περιελάμβανε και ένα σταθμό μέσα στο λιμάνι του Ηρακλείου (Η3-0), όπου εκβάλλουν 6 αποχετευτικοί αγωγοί.

Στο σχήμα 1 φαίνεται ο αρχικός χάρτης με τους σταθμούς δειγματοληψίας στους κόλπους Ηρακλείου και Μαλίων, τους οποίους προέβλεπε το πρόγραμμα. Κατόπιν προστέθηκαν και οι σταθμοί των 100 και 200 μέτρων που φαίνονται στην εικόνα 1α, απ' όπου ελήφθησαν δείγματα προς ανάλυση.

Στην εν λόγω μελέτη αναλύθηκαν δείγματα από τον κόλπο Ηρακλείου και από τους σταθμούς που αναφέρονται στον πίνακα 3.

Η δειγματοληψία προγραμματίστηκε για την καλοκαιρινή περίοδο, κατά την οποία η αστική, τουριστική και βιομηχανική δραστηριότητα στην περιοχή είναι αυξημένη και οι ανθρωπογενείς επιδράσεις εμφανέστερες.

Γνωρίζοντας τη σχέση μεταξύ της προσρόφησης των βαρέων μετάλλων στο ιζημα, της κοκκομετρικής σύστασης του υποστρώματος και της περιεκτικότητας του ιζήματος σε οργανικό άνθρακα, η δειγματοληπτική προσπάθεια περιελάμβανε την λήψη δειγμάτων ιζήματος για ανάλυση βαρέων μετάλλων, οργανικού άνθρακα και κοκκομετρίας σε κάθε σταθμό και για κάθε τύπο ιζήματος. Επίσης εξ' αιτίας της επίδρασης των οξειδωτικών - αναγωγικών συνθηκών του ιζήματος στην συγκέντρωση των μετάλλων και στην διαλυτότητα των ενώσεών τους, μετρήθηκε και το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh - redox potential) του ιζήματος σε κάθε σταθμό. Επί πλέον μετρήθηκε και η θερμοκρασία του επιφανειακού ιζήματος σαν απαραίτητη συμπληρωματική παράμετρος, η οποία χαρακτηρίζει τις εκάστοτε επικρατούσες συνθήκες.

Ο κωδικός, τα βάθη και οι συντεταγμένες των σταθμών δειγματοληψίας δίνονται στον πίνακα 3.

2.1.2 Διαδικασία δειγματοληψίας

Για την πραγματοποίηση της δειγματοληψίας χρησιμοποιήθηκε το ερευνητικό σκάφος "ΦΙΛΙΑ" του Ινστιτούτου Θαλάσσιας Βιολογίας Κρήτης σε όλο το πλέγμα των σταθμών. Σαν πίο κατάλληλος δειγματολήπτης για τις ανάγκες του προγράμματος κρίθηκε ο δειγματολήπτης ιζήματος τύπου " Smith - McIntyre " (SMITH & McINTYRE, 1954), ο οποίος λόγω κατασκευής και σε σχέση με άλλους (π.χ. Van Veen) λαμβάνει αδιατάρακτο δείγμα με επιφάνεια δειγματοληψίας 0,1 m². Σύμφωνα με τον LEVINTON (1982) ο χρησιμοποιηθείς δειγματολήπτης θεωρείται ένας από τους πλέον αποτελεσματικούς στην δειγματοληψία ιζήματος.

Σε κάθε σταθμό λαμβάνονταν από τον δειγματολήπτη τρία υποδείγματα ιζήματος σε βάθος 2 εκατοστών με την βοήθεια πλαστικών βαθμονομημένων πυρηνοδειγματοληπτών (corers). Ένα υποδείγμα για ανάλυση βαρέων μετάλλων με corer εσωτερικής διαμέτρου 2cm, ένα υποδείγμα για προσδιορισμό οργανικού άνθρακα με corer εσ. διαμέτρου 2 cm και ένα υποδείγμα για κοκκομετρική ανάλυση με corer εσ. διαμέτρου 4.4 cm. Τα δείγματα αποθηκεύονταν σε μικρές πλαστικές σακούλες και συντηρούνταν πάνω στο πλοίο (και κατόπιν στο εργαστήριο) σε κατάψυξη (-20 °C), έτσι ώστε να αποφεύγεται η τυχόν αλωσιή τους από την επαφή τους με τον αέρα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Παράλληλα σε κάθε σταθμό μετριόταν το δυναμικό οξειδοαναγωγής (Eh) σε αδιατάρακτο ίζημα από τον δειγματολήπτη βυθίζοντας ένα ηλεκτρόδιο στο ίζημα και παίρνοντας μετρήσεις διαδοχικά από την επιφάνεια του δείγματος ανά 2 cm έως το βαθύτερο σημείο. Το ηλεκτρόδιο πριν και μετά από κάθε μέτρηση καθαριζόταν με απεσταγμένο νερό και υποβαλλόταν σε σταθεροποίηση (standardization) σε διάλυμα Zobell (ZOBELL, 1946) ενώ παράλληλα ελεγχόταν και η ακρίβειά του.

Η θερμοκρασία του ιζήματος μετριόταν με την βοήθεια ψηφιακού θερμομέτρου ακρίβειας 0.1 °C στα πρώτα 2 εκατοστά.

Οι μετρήσεις του δυναμικού οξειδοαναγωγής και της θερμοκρασίας καθώς και η λήψη υποδειγμάτων πραγματοποιούνταν στον ταχύτερο δυνατό χρόνο για την αποφυγή αλλοίωσης του δείγματος (GIERE et al., 1988) και με την μέγιστη δυνατή προσοχή για αποφυγή επιμολύνσεων (contamination) των δειγμάτων (π.χ. από επαφή με τις μεταλλικές επιφάνειες του δειγματολήπτη).

2.2 Εργαστηριακές μέθοδοι

2.2.1 Συντήρηση - Προετοιμασία δειγμάτων

Αμέσως μετά την δειγματοληψία τα δείγματα τοποθετήθηκαν μέσα σε μικρές πλαστικές σακούλες στην κατάψυξη (-20 °C) και συντηρήθηκαν στο εργαστήριο έως την ημέρα της ανάλυσης. Ιδιαίτερη προσοχή δινόταν στην αποφυγή της επαφής των δειγμάτων με τον αέρα και με μεταλλικές επιφάνειες, η οποία θα προκαλούσε αλλοίωση στον χημικό χαρακτήρα των δειγμάτων και κατά συνέπεια στα αποτελέσματα. Στο εργαστήριο τα δείγματα διαχωρίστηκαν ανάλογα με το είδος της ανάλυσης και αρχειοθετήθηκαν. Η προετοιμασία ήταν διαφορετική για κάθε ανάλυση. Όταν ήταν δυνατόν, η ανάλυση ακολουθούσε χωρίς καθυστέρηση την δειγματοληψία. Στις περισσότερες περιπτώσεις όμως επιβάλλονταν η σύντομη συντήρηση των δειγμάτων πριν την προετοιμασία τους, η οποία περιελάμβανε περισσότερα του ενός στάδια.

α. Για την κοκκομετρική ανάλυση η προετοιμασία ολοκληρώθηκε με τον υγρό διαχωρισμό των ιζημάτων σε δύο κλάσματα (άμμος και ιλύς-άργιλος) με την βοήθεια ανοξειδωτού κόσκινου διαμέτρου πόρου 63 μm.

β. Η προετοιμασία για την ανάλυση οργανικού άνθρακα περιέλαβε την προσεκτική απόψυξη και ομογενοποίηση των δειγμάτων.

γ. Για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων προηγήθηκε ξήρανση του ιζήματος σε ψυκτοξηραντή (freeze drier) σε χαμηλή θερμοκρασία ($<-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) και χαμηλή πίεση (<1 ατμόσφαιρα) και ομογενοποίηση. Σύμφωνα με τους NICHOLSON & MOORE (1981) η ξήρανση των δειγμάτων σε κλίβανο σε υψηλή θερμοκρασία (άνω των $60\text{ }^{\circ}\text{C}$) μπορεί να επιφέρει απώλειες στην περιεκτικότητα του ιζήματος σε βαρέα μέταλλα όπως ο υδράργυρος, ο οποίος είναι πολύ πτητικός, σε ποσοστό πάνω από 15%. Επιπλέον η ξήρανση σε freeze drier εξασφαλίζει σε μεγαλύτερο βαθμό την μείωση τυχόν επιμολύνσεων των δειγμάτων από το εξωτερικό περιβάλλον.

2.2.2 Κοκκομετρική ανάλυση ιζήματος (PSA)

Για την ανάλυση της κοκκομετρικής σύστασης του ιζήματος χρησιμοποιήθηκε η τεχνική που περιγράφεται από τον BUCHANAN (1984). Η ανάλυση περιελάμβανε τον αρχικό διαχωρισμό των δειγμάτων με υγρό κοσκίνισμα σε κόσκινο των $63\text{ }\mu\text{m}$, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, με την βοήθεια απιονισμένου νερού. Έτσι διαχωρίστηκε το κλάσμα της άμμου (sand) και των αδρότερων υλικών ($>63\mu\text{m}$) από εκείνο της ιλύος και της αργίλλου (silt & clay, $<63\mu\text{m}$). Στη συνέχεια το κλάσμα της άμμου ξηράνθηκε στους $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ και διαχωρίστηκε περαιτέρω με τη βοήθεια μιας σειράς από κόσκινα με διάμετρο πόρου από 4mm (-2ϕ) έως $63\text{ }\mu\text{m}$ (4ϕ) ανά 0.5ϕ (όπου ϕ ο αρνητικός λογάριθμος της διαμέτρου με βάση το 2). Σύμφωνα με την KING (1972) το διάστημα 0.5ϕ είναι ικανοποιητικό ενώ μεγαλύτερα διαστήματα μπορούν να προκαλέσουν σφάλματα στα αποτελέσματα.

Τα κλάσματα της άμμου κάθε δείγματος ιζήματος ($>63\mu\text{m}$) που συγκρατούνταν σε κάθε κόσκινο ζυγίζονταν, ενώ το λεπτότερο κλάσμα ($<63\mu\text{m}$) υποβλήθηκε σε ανάλυση πιπέττας με σκοπό τον περαιτέρω διαχωρισμό σε υποκλάσματα ιλύος-αργίλλου. Η μέθοδος αυτή βασίζεται

στον νόμο του Stokes και περιλαμβάνει τη λήψη 20 μl από αιώρημα του αργιλο-ιλυώδους κλάσματος, σε σταθερή θερμοκρασία (20 °C), ανά τακτά χρονικά διαστήματα, ξήρανση των επι μέρους αιωρημάτων (50 °C) και ζύγισή τους.

Η σύσταση και ο χαρακτήρας του ιζήματος μπορεί να αποδοθεί με αρκετή ακρίβεια χρησιμοποιώντας την μέση διάμετρο (ΜΔ ή MD) και το ποσοστό ιλύος-αργίλου. Η πρώτη παράμετρος δείχνει το βαθμό αδρότητας ή λεπτότητας του ιζήματος και η δεύτερη την ικανότητα του ιζήματος να προσροφά τοξικές ουσίες. Επίσης ένα τρίτο μέγεθος αναφοράς των χαρακτηριστικών των ιζημάτων είναι ο συντελεστής διαλογής ή ταξινόμησης (σ_1 , sorting coefficient), ο οποίος αποτελεί μέτρο του βαθμού διασποράς του μεγέθους των κόκκων του ιζήματος.

Ο αριθμητικός προσδιορισμός των παραπάνω μεταβλητών (εκτός του ποσοστού ιλύος-αργίλου) γίνεται με την βοήθεια του γραφήματος του αθροιστικού ποσοστού έναντι της αντίστοιχης τιμής του ϕ όπως περιγράφει ο FOLK (1966).

Έτσι η τιμή της MD δίνεται από τον τύπο:

$$MD = 2^{-\phi 50}$$

Η MD (μέση διάμετρος) θεωρείται σημαντική παράμετρος στην περιγραφή της φύσης του ιζήματος, γνωστού όντος ότι ιζήματα με $MD = 0.180 \text{ mm}$ μεταφέρονται ευκολότερα από θαλάσσια ρεύματα (GRAY, 1981). Με αυτό τον τρόπο τυχόν προσροφημένες τοξικές ουσίες μπορούν να μεταφερθούν με την βοήθεια των ρευμάτων.

Ο συντελεστής διαλογής ή ταξινόμησης δίνεται από τον τύπο:

$$\sigma_1 = [(\phi_{84} - \phi_{16})/4] + [(\phi_{95} - \phi_5) / 6.6]$$

Οι τιμές του σ_1 χαρακτηρίζουν το ίζημα αντίστοιχα ως εξής:

<0.35	πολύ καλά ταξινομημένο
0.35 - 0.50	καλά ταξινομημένο
0.50 - 0.71	μετρίως καλά ταξινομημένο
0.71 - 1.00	μέτρια ταξινομημένο
1.00 - 2.00	ανεπαρκώς ταξινομημένο
2.00 - 4.00	πολύ ανεπαρκώς ταξινομημένο

4.00< άκρως ανεπαρκώς ταξινομημένο

Καλή ταξινόμηση του ιζήματος αποτελεί ένδειξη ότι ο υδροδυναμισμός (π.χ. θαλάσσια ρεύματα, κυμματισμός) έχει επεξεργαστεί σε μεγάλο βαθμό το ίζημα, ενώ ανεπαρκής ταξινόμηση προκύπτει π.χ. από απόθεση ετερογενούς ιζήματος από ισχυρά μεταβαλλόμενα θαλάσσια ρεύματα.

2.2.3 Προσδιορισμός Σωματιδιακού Οργανικού Άνθρακα (POC)

Ο προσδιορισμός του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (Particulate Organic Carbon) δίνει μια συνολική εκτίμηση της οργανικής ύλης, τόσο της ζωντανής (βιομάζα) όσο και της νεκρής (τριπτόν), όπου μπορεί να είναι απορροφημένα ιόντα τοξικών στοιχείων (π.χ. βαρέα μέταλλα). Σε πολλές περιπτώσεις το ποσοστό οργανικού άνθρακα στο ίζημα συσχετίζεται θετικά με συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, κυρίως των μορφών εκείνων που απορροφούνται πιο εύκολα στην οργανική ύλη.

Η συγκέντρωση του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα προσδιορίστηκε με την μέθοδο της υγρής οξειδωσης, η οποία περιγράφεται από τους STRICKLAND & PARSONS (1972).

Το κάθε δείγμα πλύθηκε σε προζυγισμένο φίλτρο (υαλοθημό 0.7 μm πόρου) με θειικό νάτριο και απεσταγμένο νερό για την απομάκρυνση των ανθρακικών ενώσεων και του διαλυμένου οργανικού άνθρακα. Ακολούθησε ισχυρή θέρμανση με χρωμικό οξύ σε μεταλλική επιφάνεια (hotplate) και στην συνέχεια τιτλοδότηση με σιδηροθειικό αμμώνιο (0.1 N) και δείκτη N - φαινυλανθρανιλικό οξύ. Τα αποτελέσματα εκφράζονται σε mg άνθρακα / gr ιζήματος.

Για ορισμένα δείγματα, τα οποία παρουσίασαν την μεγαλύτερη ανομοιογένεια στην κοκκομετρική τους σύσταση, επιβεβαιώθηκαν οι μετρήσεις περιεκτικότητας οργανικού άνθρακα με την χρήση στοιχειακού αναλυτή (CHN). Με αυτόν τον τρόπο έγινε δυνατός ο καλύτερος έλεγχος των αποτελεσμάτων, όσον αφορά την ακρίβεια (accuracy) της μεθόδου και με την χρήση δειγμάτων αναφοράς (Certified Reference Material).

2.2.4 Ανάλυση βαρέων μετάλλων

Μετά την δειγματοληψία τα δείγματα για την ανάλυση βαρέων μετάλλων αποθηκεύτηκαν στους $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ανά διατομή (transect) μέχρι την προετοιμασία, η οποία όπως αναφέρθηκε παραπάνω περιελάμβανε περισσότερα του ενός στάδια.

Αρχικά τα δείγματα ξηράθηκαν σε χαμηλή πίεση (<1 ατμόσφαιρα) και σε χαμηλή θερμοκρασία ($<-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) με την βοήθεια της συσκευής freeze drier και ακολούθησε ομογενοποίηση με χρήση πορσελάνινου σκεύους. Ένα μη ομογενοποιημένο δείγμα αυξάνει τις πιθανότητες σφάλματος κατά την υποδειγματοληψία εξ αιτίας της ετερογένειάς του. Οι KRATOCHVIL & TAYLOR (1981) επισημαίνουν ότι, επειδή το δείγμα που λαμβάνει ένα αναλυτικό εργαστήριο είναι μεγαλύτερο από αυτό που χρειάζεται για μία ανάλυση, ο βαθμός ομοιογένειας είναι σημαντικός στην μείωση σφαλμάτων. Οι ίδιοι συγγραφείς σημειώνουν, ότι γενικώς η τυπική απόκλιση (SD) μιας υποδειγματοληψίας δεν πρέπει να υπερβαίνει το ένα τρίτο της τυπικής απόκλισης της δειγματοληψίας.

Μέρος του ομογενοποιημένου ξηρού δείγματος κάθε σταθμού ζυγίστηκε (περίπου 0.5 gr) και χωνεύτηκε (digested) με μίγμα HNO_3 και H_2O_2 σε θερμαντική πλάκα (hotplate) για αρκετές ώρες σε αυξανόμενη θερμοκρασία. Κατόπιν κάθε δείγμα αραιώθηκε 1/1 με διπλοαπεσταγμένο νερό (Quarz DD H_2O) και φυγοκεντρήθηκε για 15' στις 2500 c/min. Ακολούθησε δεύτερη αραιώση του υπερκειμένου (2 ml υπερκείμενο στα 25 ml) και τα δείγματα ήταν έτοιμα για ανάλυση. Με αυτή την μέθοδο επιτυγχάνεται η δέσμευση των υπαρχόντων μετάλλων στο δείγμα με νιτρικά ιόντα. Μαζί με τα δείγματα ιζήματος από τον Κόλπο του Ηρακλείου αναλύθηκαν συγχρόνως και πρότυπα δείγματα αναφοράς (Certified Reference Material) από τον Καναδά (National Research Council Canada - Institute of Environmental Chemistry) για τον καλύτερο έλεγχο της ακολουθούμενης μεθόδου και τον εντοπισμό συστηματικών σφαλμάτων που θα οδηγούσαν σε απόκλιση από τις πραγματικές τιμές (bias). Σύμφωνα με τον TOPPING (1986) η μη χρησιμοποίηση κατάλληλων δειγμάτων αναφοράς σε μετρήσεις τοξικών ουσιών στο θαλάσσιο περιβάλλον συμβάλλει αναμφίβολα στην παραγωγή φτωχών αποτελεσμάτων.

Η μέτρηση των βαρέων μετάλλων (χαλκός, μόλυβδος, κάδμιο και ψευδάργυρος) έγινε με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (GFAAS). Μικρή ποσότητα (20 μl) υγροποιημένου δείγματος εισάγεται αυτόματα στον φούρνο γραφίτη, όπου με την βοήθεια ηλεκτρονικά ελεγχόμενου προγράμματος σε αυξανόμενες θερμοκρασίες επιτυγχάνεται κατά σειρά ξήρανση (drying), απανθράκωση (ashing) και ατομοποίηση (atomization). Το υπό ανίχνευση μεταλλικό στοιχείο ευρισκόμενο σε ατομική κατάσταση απορροφά ποσότητα ακτινοβολίας συγκεκριμένου μήκους κύματος (χαρακτηριστικού για κάθε στοιχείο) και διεγείρεται. Η ποσότητα της απαιτηθείσας για διέγερση ακτινοβολίας μετριέται από έναν ανιχνευτή, μετατρέπεται σε μονάδες απορρόφησης και εν συνεχεία ανάγεται σε συγκέντρωση μετάλλου στο αρχικό δείγμα με την βοήθεια μαθηματικών τύπων. Η συγκέντρωση (C) ενός βαρέος μετάλλου στο αρχικό δείγμα είναι ευθέως ανάλογη με την απορρόφηση (A) του ίδιου στοιχείου στο υπό μέτρηση υγρό δείγμα, σύμφωνα με την εξίσωση:

$$C = A * F * D / W$$

όπου, C η ζητούμενη συγκέντρωση του μετάλλου (μg/g ή mg/kg)

A η μετρηθείσα απορρόφηση

D η τελική αραίωση του υπό ανάλυση δείγματος

W το ξηρό ή υγρό βάρος του αρχικού προς χώνευση δείγματος

F μια σταθερά πού εξαρτάται από την κλίση της εκάστοτε καμπύλης βαθμονόμησης (calibration curve).

Για τον καλύτερο έλεγχο της μεθόδου και τον αποτελεσματικότερο διαχωρισμό των μεταλλικών ιόντων από το υπόλοιπο δείγμα κατά την διάρκεια της μέτρησης, χρησιμοποιείται πάντοτε κάποια χημική ένωση (matrix modifier), η οποία ανάλογα με τις ιδιότητές της είτε ενισχύει την δέσμευση των μεταλλικών ιόντων με τα νιτρικά, είτε εμποδίζει παρεμβολές από το υπόστρωμα (matrix).

Εκτός αυτού ενισχύεται η καθαρότητα του σήματος που φθάνει στον ανιχνευτή κατά τη διάρκεια της μέτρησης με την βοήθεια ακτινοβολίας UV η οποία διορθώνει τα σφάλματα από τις παρεμβολές πού δυνατόν να δημιουργηθούν εξ αιτίας της πολύπλοκης φύσης του υποστρώματος.

Με αυτούς τους τρόπους ενισχύεται σημαντικά η ευαισθησία και η ακρίβεια των μετρήσεων στο τελικό στάδιο.

Ο υδράργυρος (Hg) προσδιορίζεται ξεχωριστά με την μέθοδο της ψυκτοεξάχνωσης (Cold Vapor Atomic Absorption) επειδή παρουσιάζει μεγάλη πτητικότητα.

Μετά την χώνευση και την αραίωση ο υδράργυρος στο κάθε δείγμα οξειδώνεται με την προσθήκη διχρωμικού οξέος και στην συνέχεια ανάγεται με την βοήθεια χλωριούχου κασσίτερου σε διάλυμα υδροχλωρικού ή θειικού οξέος σε υδράργυρο μηδέν (Hg^0), η ποσότητα του οποίου προσδιορίζεται με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης. Η ευαισθησία της μεθόδου συνίσταται κυρίως στην μετατροπή όλης της υπάρχουσας ποσότητας του υδραργύρου σε μεταλλικό υδράργυρο. Ο αριθμητικός προσδιορισμός της τελικής συγκέντρωσης του υδραργύρου γίνεται χρησιμοποιώντας την ίδια εξίσωση όπως και για τα άλλα μέταλλα.

2.2.5 Έλεγχος της ποιότητας των αναλύσεων (Quality Control)

Επειδή τα περισσότερα μέταλλα βρίσκονται συνήθως σε ελάχιστες συγκεντρώσεις στο θαλάσσιο περιβάλλον και επειδή η ανάλυσή τους περιλαμβάνει αρκετά και ανομοιογενή στάδια, είναι καθιερωμένοι διεθνώς κάποιοι κανόνες και μέθοδοι ελέγχου της ποιότητας των αναλύσεων και των αποτελεσμάτων. Αυτό επίσης επιβάλλεται εξ αιτίας της τοξικότητας ορισμένων μετάλλων, όπως ο υδράργυρος και το κάδμιο, ακόμα και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Σε κάθε αναλυτικό εργαστήριο, το οποίο παράγει αποτελέσματα για τοξικές ουσίες, είναι επιβεβλημένη η συνεχής και συστηματική τήρηση μεθόδων ελέγχου της ακρίβειας και της ποιότητας των αποτελεσμάτων σε όλα τα στάδια της ανάλυσης, καθώς επίσης και της δειγματοληψίας για την αποφυγή συστηματικών σφαλμάτων που θα οδηγούσαν σε αποκλίσεις από τις πραγματικές τιμές.

Πολλοί ερευνητές (KEITH, et al., 1983, TAYLOR, 1983, 1987, TOPPING, 1985, VIJVERBERG & COFINO, 1987) έχουν επισημάνει την αναγκαιότητα εφαρμογής τεχνικών για την διατήρηση του ελέγχου των αναλυτικών μεθόδων μέσα σε ένα εργαστήριο. Σύμφωνα με τον WALDICHUK et al. (1987) η πιό διαδεδομένη τεχνική είναι αυτή που περιλαμβάνει συχνή ανάλυση δειγμάτων αναφοράς (Reference samples). Τα αποτελέσματα συγκρίνονται με τις πραγματικές (αναμενόμενες) τιμές και υπολογίζεται η απόκλιση και η ακρίβεια των μετρήσεων. Οι τιμές των συγκεντρώσεων των υπό ανάλυση δειγμάτων γίνονται αποδεκτές μόνο εάν τα αποτελέσματα για τα δείγματα αναφοράς ευρίσκονται στα διεθνώς προκαθορισμένα όρια.

Κατά την διάρκεια της ανάλυσης των δειγμάτων της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά δείγματα αναφοράς από τον Καναδά (National Research Council Canada) με τούς κωδικούς BCSS-1 και PACS-1. Το πρώτο δείγμα ήταν ίζημα με χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων και το δεύτερο ήταν ίζημα με υψηλότερες συγκεντρώσεις.

Σαν επιπρόσθετος έλεγχος της ακρίβειας των αποτελεσμάτων ακολούθησε η εισαγωγή των αποτελεσμάτων από τις διαδοχικές μετρήσεις των δειγμάτων αναφοράς σε ένα "διάγραμμα ελέγχου" (Control Chart) με επίπεδο σημαντικότητας 95%, όπου ο άξονας y περιελάμβανε τις τιμές των συγκεντρώσεων των δειγμάτων αναφοράς και ο άξονας x ήταν ο χρόνος (η διαδοχή) των μετρήσεων. Αποδεκτές ήταν μόνο οι τιμές που ευρίσκονταν μέσα στα όρια τα οποία καθορίζονταν από το συγκεκριμένο επίπεδο σημαντικότητας. Κάθε διάγραμμα ελέγχου αναφέρεται μόνο για ένα αναλυόμενο στοιχείο κάθε φορά.

Το ερώτημα εάν οι μετρηθείσες τιμές διέφεραν σημαντικά από τις αναμενόμενες, απαντήθηκε επίσης χρησιμοποιώντας τις μέσες τιμές στην εξίσωση:

$$X = X_m + t \cdot s / n$$

όπου, X_m είναι η μέση μετρηθείσα τιμή
 s η σταθερή απόκλιση
 n ο αριθμός των μετρήσεων

t σταθερά που εξαρτάται από το επίπεδο σημαντικότητας και δίνεται από πίνακες.

Όταν η αναμενόμενη τιμή βρισκόταν μέσα στα όρια του X, τότε οι μετρήσεις ήταν δεκτές. Σε αντίθετη περίπτωση επαναλαμβάνονταν.

Μόνο εφαρμόζοντας κατάλληλες μεθόδους ελέγχου ποιότητας των αποτελεσμάτων είναι σε θέση τα αναλυτικά εργαστήρια να συγκρίνουν τις τιμές συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων μεταξύ τους. Σε αντίθετη περίπτωση οι εκτιμήσεις για τον βαθμό ρύπανσης μίας θαλάσσιας περιοχής εμπεριέχουν σφάλματα μη ανιχνεύσιμα.

2.3 Ανάλυση δεδομένων

2.3.1 Αποθήκευση - διαχείριση δεδομένων

Η εργασία αυτή θα αποτελέσει σε ένα βαθμό και την απαρχή παρόμοιων αναλύσεων και μελετών στην ίδια αλλά και σε άλλες περιοχές της νήσου Κρήτης, παράλληλα δε θα χρησιμεύσει σαν ανοιχτό πρότυπο βάσης δεδομένων όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα (ανάλυση, ανίχνευση, όρια συγκεντρώσεων) στα θαλάσσια ιζήματα. Ως εκ τούτου η επιλογή του τρόπου αποθήκευσης των αποτελεσμάτων και των ενδιάμεσων χρήσιμων στοιχείων ξεπέρασε τα όρια της εργασίας.

Ελήφθησαν επίσης υπ' όψιν παράγοντες όπως η διαφορετικότητα των επί μέρους αναλύσεων (κοκκομετρία, οργανικός άνθρακας, μέταλλα), η ανομοιογένεια του υποστρώματος, η οποία επηρεάζει την αξιολόγηση των τελικών στοιχείων, η δυνατότητα συσχέτισης των πρωτογενών και των τελικών τιμών από τις διάφορες αναλύσεις καθώς και η δυνατότητα μετέπειτα πρόσβασης στα αποτελέσματα και η συγκρισή τους με μελλοντικά δεδομένα.

Γι' αυτούς κυρίως τους λόγους τα αποτελέσματα από όλες τις αναλύσεις αποθηκεύτηκαν με την βοήθεια ενός λογισμικού προγράμματος, του EXCEL, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην αποθήκευση και στην διαχείριση των δεδομένων και έχει την δυνατότητα συνεργασίας με άλλα λογισμικά πακέτα, έτσι ώστε να μπορούν να μεταφερθούν γρήγορα και εύκολα τα αποτελέσματα για περαιτέρω επεξεργασία ή αξιοποίηση.

Με τον ίδιο τρόπο αποθηκεύτηκαν και τα δεδομένα εκείνα που καταγράφηκαν κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας (κωδικοί σταθμών, στίγμα σταθμών, βάθος, θερμοκρασία και Eh). Με την χρησιμοποίηση ενός κυρίως προγράμματος αποθήκευσης και επεξεργασίας έγινε δυνατή η ευκολότερη συσχέτιση όλων των δεδομένων μεταξύ τους.

Επί πλέον για την καλύτερη διάρθρωση της βάσης δεδομένων και για την γρηγορότερη πρόσβαση στα αποτελέσματα, δημιουργήθηκαν υποσύνολα με κριτήριο την ομοιογένεια και την άμεση σχέση των στοιχείων μεταξύ τους. Με αυτόν τον τρόπο μειώθηκε ο χώρος κάθε αρχείου και έγινε δυνατή η λειτουργικότερη διαχείριση των αποτελεσμάτων.

2.3.2 Συσχετίσεις

Η συσχέτιση είναι μεν μια παλαιά μέθοδος στις φυσικές επιστήμες, η οποία δυνατόν να εμπεριέχει και σφάλματα εάν δεν είναι καθαρές οι σχέσεις δύο ή περισσότερων παραμέτρων, οδηγεί όμως σε λογικά αποτελέσματα, όταν υπάρχει άμεση σχέση μεταξύ των συσχετιζόμενων στοιχείων. Η χημική ανάλυση έχει δώσει πρωτογενή δεδομένα, τα οποία είτε μπορούν να συσχετισθούν άμεσα, είτε να μετατραπούν (transformation) με διάφορους τρόπους σε δευτερογενή, έτσι ώστε η αξιοποίησή τους να είναι η μέγιστη δυνατή. Οι διαφόρων τύπων συσχετίσεις δεν είχαν άλλο σκοπό παρά να καταστήσουν δυνατή την

αξιολόγηση της υπό μελέτη θαλάσσιας περιοχής ως προς τον βαθμό επιβάρυνσής της από βαρέα μέταλλα.

Είναι γνωστό ότι η πολυπλοκότητα των θαλασσίων συστημάτων δεν επιτρέπει πάντα γραμμικές συσχετίσεις. Επειδή όμως για μερικούς παράγοντες οι φυσικές σχέσεις είναι πιο ξεκάθαρες (π.χ. προσρόφηση ορισμένων τοξικών ουσιών - διάμετρος κόκκων ιζήματος), έγινε προσπάθεια εντοπισμού της άμεσης σχέσης που τους διέπει.

Συσχετίσεις μεμονωμένων τιμών και μέσων όρων έγιναν μεταξύ όλων των υπό μελέτη παραμέτρων είτε ανά ζεύγη είτε σε συνδιασμό. Ελήφθησαν υπ' όψιν το βάθος, οι συγκεντρώσεις του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC), η κοκκομετρική σύσταση του υποστρώματος και οι συγκεντρώσεις των αναλυθέντων μετάλλων. Η συσχέτιση των μέσων όρων έλαβε υπ' όψιν και την σταθερή απόκλιση, ώστε να είναι πιο ευκρινής η περίπτωση μεγάλης διαφοράς ή σφάλματος.

Ο μη παραμετρικός συντελεστής του Spearman (ELLIOTT, 1977) ανιχνεύει συσχετίσεις και σε μη γραμμικές συναρτήσεις. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται στην εύρεση συσχετίσεων μεταξύ των μέσων όρων των συγκεντρώσεων των μετάλλων (ανά ζεύγη) και μεταξύ των μετάλλων και άλλων παραμέτρων (% περιεχόμενο του ιζήματος σε ιλύ και άργιλο, POC).

Για την ανίχνευση τυχόν διαφορών μεταξύ των συγκεντρώσεων των μετάλλων λαμβάνοντας υπ' όψιν όλα τα βάθη χρησιμοποιήθηκε η ανάλυση διακύμανσης (single-factor ANOVA).

Επίσης έγινε σύγκριση των τιμών των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στα επιλεγέντα βάθη για να διαπιστωθεί εάν υπάρχουν σημαντικές διαφορές στις συγκεντρώσεις αυξανόμενου του βάθους, ή εάν υπάρχει κάποιο κρίσιμο βάθος όπου να παρατηρούνται αυξημένες τιμές συγκεντρώσεων.

2.3.3 Λογισμικό

Για την ανάλυση των δεδομένων χρησιμοποιήθηκαν λογισμικά πακέτα και προγράμματα σε δύο διαφορετικά υπολογιστικά συστήματα. Ένα σύστημα της HEWLETT PACKARD PC-80386 και ένα της APPLE (Macintosh II) του Ινστιτούτου Θαλάσσιας Βιολογίας Κρήτης. Με την

βοήθεια του πρώτου έγινε στατιστική ανάλυση χρησιμοποιώντας την μέθοδο της ανάλυσης διακύμανσης (ANOVA) καθώς και την σύγκριση των μέσων όρων των συγκεντρώσεων των μετάλλων μεταξύ τους και ανά βάθος.

Με το δεύτερο σύστημα συσχετίστηκαν όλα τα αποτελέσματα (συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, μέση διάμετρος κόκκων ιζήματος, % ιλύς-άργιλος, σωματιδιακός οργανικός άνθρακας) χρησιμοποιώντας τον μη παραμετρικό συντελεστή συσχέτισης του Spearman.

Κατά την διάρκεια των εργαστηριακών αναλύσεων χρησιμοποιήθηκε το υπολογιστικό σύστημα για τον έλεγχο της καλής λειτουργίας των αναλυτικών οργάνων και για τον έλεγχο της ποιότητας των αποτελεσμάτων (Quality Control).

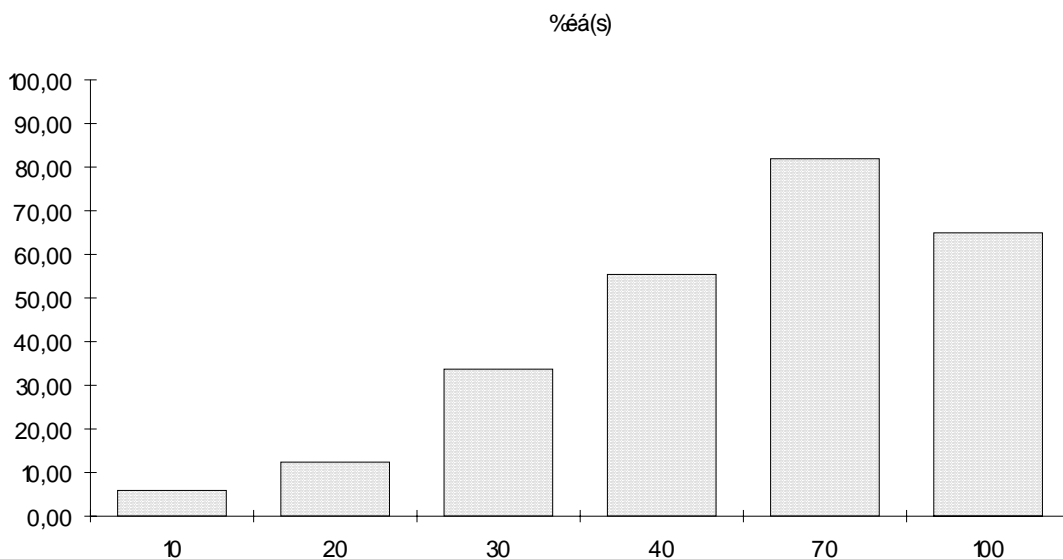
3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Κοκκομετρική ανάλυση ιζήματος

Η κοκκομετρική σύσταση του επιφανειακού ιζήματος της περιοχής δειγματοληψίας παρουσίασε διαφορές μεταξύ των σταθμών κυρίως σε σχέση με το βάθος. Οι ρηχότεροι σταθμοί των 10 και 20 μέτρων είχαν αδρότερο αμμώδες ίζημα σχετικά καλά ταξινομημένο με ποσοστό

ιλύος-αργίλου χαμηλότερο από 5%, εκτός από ορισμένους σταθμούς στη δυτική άκρη του κόλπου, η οποία είναι προφυλαγμένη από ρεύματα και ένα σταθμό μέσα στο λιμάνι του Ηρακλείου όπου το ποσοστό ιλύος-αργίλου έφτασε στο 25%. Αυξανόμενου του βάθους παρατηρήθηκε αύξηση στο ποσοστό ιλύος-αργίλου και πάνω από τα 70 m ξεπέρασε το 95% κυρίως στους σταθμούς στη δυτική πλευρά του κόλπου, ενώ στους βαθείς ανατολικούς σταθμούς δεν ξεπέρασε το 31% (Πίνακας 1). Η μέση διάμετρος των κόκκων του ιζήματος κυμάνθηκε από 0.01 έως 1.68 mm με μέση τιμή 0.16mm και διακύμανση 0.15. Η μέση τιμή για το % ποσοστό ιλύος-αργίλου ήταν 37.65 με διακύμανση 9.15 και τα ποσοστά κυμάνθηκαν από 1.31 έως 98.04 % (Πίνακας 1).

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζεται η αύξηση του ποσοστού ιλύος -αργίλου στα βάθη των σταθμών δειγματοληψίας και στο σχήμα... δείχνεται η % περιεκτικότητα των δειγματοληπτικών βαθών σε ιλύ-άργίλο.



Σχήμα 1. Αύξηση του ποσοστού ιλύος-αργίλου των επιφανειακών ιζημάτων (άξονας y) σε σχέση με τα δειγματοληπτικά βάθη (άξονας x).

Ο συντελεστής κατανομής (σ_1) του ιζήματος κυμάνθηκε από 0.39 έως 3.57 με μέση τιμή 1.56 και διακύμανση 0.64, εμφανίζοντας μεγάλες τιμές στους ανατολικούς σταθμούς δειγματοληψίας στις διατομές H5, H6 και H7, όπου σε βάθη μεταξύ 30 και 100 m το ίζημα περιείχε σε μεγάλο ποσοστό βιογενή θρύμματα και αδρό υλικό. Αυτό φαίνεται και από τα

χαμηλά ποσοστά ιλύος-αργίλου σε σχέση με τους δυτικούς βαθείς σταθμούς. Στο σχήμα 2 παρουσιάζονται οι μεταβολές των κύριων παραμέτρων του ιζήματος σε συνάρτηση με το βάθος. Σύμφωνα με τους BASFORD & ELEFTHERIOU (1988) ο πολύ έντονος υδροδυναμισμός αλλά και η απόλυτη απουσία υδροδυναμισμού οδηγούν σε μεγάλες τιμές σ_1 .

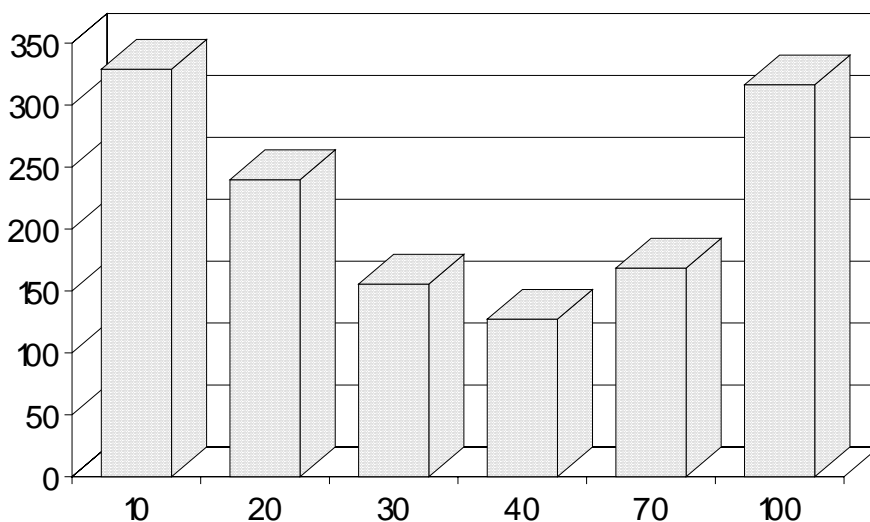
Με βάση τα στοιχεία αυτά και σε συνδιασμό με ωκεανογραφικές μελέτες ρευματομετρίας στον Κόλπο του Ηρακλείου, οι οποίες πραγματοποιήθηκαν από το Ι.ΘΑ.ΒΙ.Κ., παρατηρείται αφ' ενός μεν μια έντονη εναπόθεση ιλύος-αργίλου στους δυτικούς σταθμούς της διατομής ΗΑ, αφ' ετέρου δε εμφανίζεται μια περιοχή με αδρότερα υλικά και βιογενή θρύμματα στο επιφανειακό ιζημα των ανατολικών σταθμών (Η5, Η6, Η7) σε βάθη από 30 έως 100 m. Το φαινόμενο αυτό δημιουργεί μια σημαντική διαφορά όσον αφορά την προσροφητικότητα του ιζήματος σε αυτές τις περιοχές και φαίνεται να επηρεάζει την συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων στους βαθύτερους σταθμούς.

3.2 Δυναμικό οξειδοαναγωγής - Θερμοκρασία

Οι τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) κυμάνθηκαν από -12 στο σταθμό του λιμανιού του Ηρακλείου έως 601 σε σταθμούς βάθους 10 m δυτικά του Ηρακλείου (πίνακας 4). Οι μέσες τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής παρουσίασαν σημαντική μείωση συναρτήσει του βάθους έως τα 70 m και στα ιζήματα των σταθμών βάθους 100 m αυξήθηκαν σημαντικά. Στο σχήμα 2 παρουσιάζεται η μεταβολή των μέσων τιμών του Eh σε σχέση με το βάθος με ελάχιστη μέση τιμή στα 40 m. Γενικά το επιφανειακό ιζημα στην περιοχή δειγματοληψίας παρουσίασε οξειδωτικές συνθήκες οι οποίες ήταν λιγότερο έντονες στους σταθμούς δυτικά του κόλπου (διατομή ΗΑ) και στην περιοχή γύρω από την πόλη του Ηρακλείου. Καθαρά αναγωγικές συνθήκες (αρνητική τιμή Eh) παρουσιάστηκαν στο ιζημα του λιμανιού του Ηρακλείου, όπου η τιμή του Eh ήταν -12 στην επιφάνεια ενώ μειώνονταν περισσότερο πιά βαθιά. Αναγωγικές συνθήκες εμφανίστηκαν και σε άλλους σταθμούς από το πλέγμα δειγματοληψίας αλλά σε βάθος ιζήματος μεγαλύτερο από 2 ή 4 cm και όχι στο

επιφανειακό ιζήμα. Σε αυτούς τους σταθμούς το οξειδωτικό στρώμα βρίσκονταν εμφανώς πάνω από τα 2 cm.

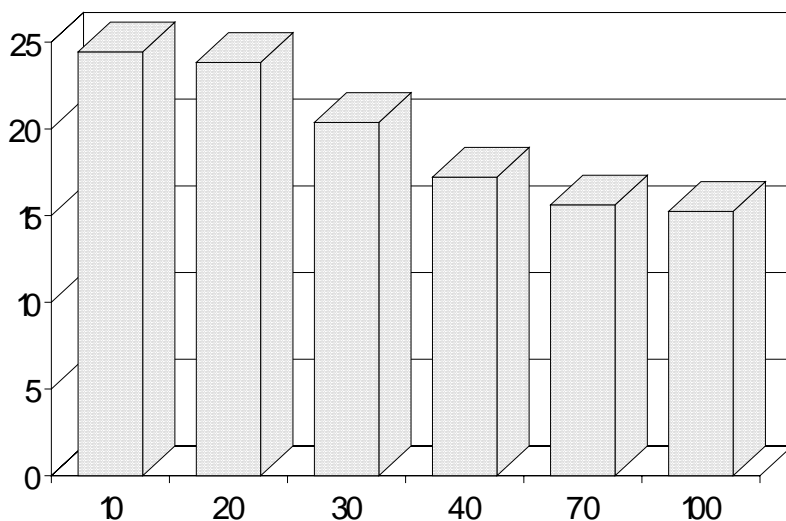
Σύμφωνα με τους GIERE et al., (1988) οι μετρήσεις του δυναμικού οξειδοαναγωγής έχουν μικρή επαναληψιμότητα λόγω ύπαρξης μικροπεριβαλλόντων αποσυντιθέμενου υλικού και έτσι μπορεί η ένδειξη του αγωγιμόμετρου να παρουσιάσει διακύμανση στο ίδιο δείγμα. Παρ' όλα αυτά οι τιμές του αποτελούν μια καλή ένδειξη για την εκτίμηση της οξειδοαναγωγικής κατάστασης του ιζήματος και μπορούν να χρησιμεύσουν σαν μέτρο σύγκρισης μεταξύ σταθμών δειγματοληψίας στην ίδια περιοχή την ίδια περίοδο δειγματοληψίας. Επίσης μπορούν να αποτελέσουν μια πρώτη ένδειξη περιβαλλοντικής επιβάρυνσης.



Σχήμα 2. Μεταβολή των μέσων τιμών του δυναμικού οξειδοαναγωγής του επιφανειακού ιζήματος (άξονας y) σε σχέση με τα βάθη δειγματοληψίας (άξονας x) στον κόλπο Ηρακλείου.

Στην περιοχή του Κόλπου του Ηρακλείου κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας η θερμοκρασία των ιζημάτων κυμάνθηκε από 14.6 έως 25.0 °C με μέγιστες τιμές ανατολικά της πόλης του Ηρακλείου σε βάθη 10 m στους σταθμούς H6-1, H7-1 και HD-1 (πίνακας 4). Αυξανόμενου του βάθους παρατηρήθηκε μείωση της θερμοκρασίας σε όλες τις διατομές, όπως φαίνεται και στο σχήμα 3. Από το βάθος των 40 m η θερμοκρασία έπεσε κάτω από τους 20 °C και στην ζώνη των 100 m καταγράφηκαν οι

χαμηλότερες θερμοκρασίες (14.6 - 15.2 °C) του κόλπου με αυξητική τάση προς τα ανατολικά.



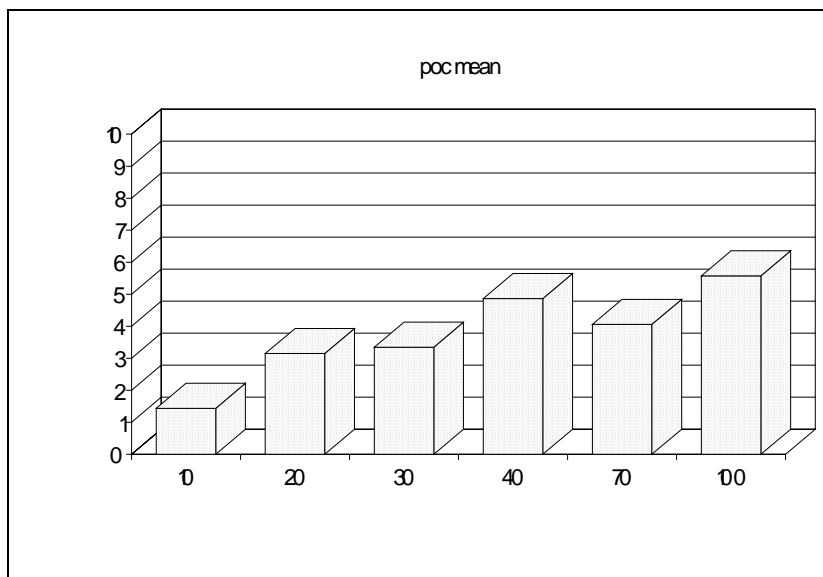
Σχήμα 3. Μεταβολή των μέσων τιμών της θερμοκρασίας (°C) του ιζήματος (άξονας y) σε σχέση με τα βάθη δειγματοληψίας (άξονας x) στον κόλπο Ηρακλείου.

3.2 Οργανικός άνθρακας

Οι τιμές του οργανικού άνθρακα για το επιφανειακό ίζημα του Κόλπου του Ηρακλείου κυμάνθηκαν μεταξύ 0,021 έως 13,982 mg/g (Πίνακας 2) με μέση τιμή 3,619 mg/g και διακύμανση 2,168. Η μέγιστη τιμή βρέθηκε σε βάθος 100 μέτρων σε σταθμό ανατολικά της πόλης του Ηρακλείου και η ελάχιστη σε βάθος 10 μέτρων στο δυτικό τμήμα του κόλπου. Στους δυτικούς σταθμούς του κόλπου και σε βάθη μεταξύ 10 και 40 μέτρων βρέθηκαν υψηλές τιμές οργανικού άνθρακα κυμαινόμενες από

5,170 έως 10,126 mg/g σε αντίθεση με την ανατολική περιοχή όπου οι συγκεντρώσεις ήταν στο σύνολό τους πιο χαμηλές. Εάν ο κόλπος του Ηρακλείου χωρίζονταν σε δύο τμήματα (δυτικό και ανατολικό) ως προς την πόλη του Ηρακλείου (διατομή Η3), οι μέσες τιμές του οργανικού άνθρακα στο επιφανειακό ίζημα θα ήταν στο δυτικό τμήμα 4,105 mg/g (sd: 2,335) και στο ανατολικό 3,068 mg/g (sd: 1,811) δείχνοντας μια σαφή διαφορά.

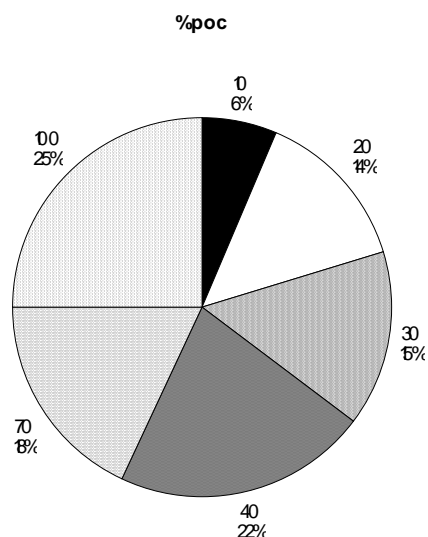
Εάν υπολογιστούν οι μέσες τιμές των συγκεντρώσεων του οργανικού άνθρακα ανά βάθος δειγματοληψίας, φαίνεται να υπάρχει μία αυξητική τάση προς τους βαθύτερους σταθμούς με μία μικρή απόκλιση στα 70 μέτρα, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2 που ακολουθεί.



Σχήμα 2. Μεταβολή των μέσων τιμών του οργανικού άνθρακα (POC, άξονας y) στο ίζημα του κόλπου Ηρακλείου σε σχέση με τα βάθη δειγματοληψίας (άξονας x).

Η ίδια αυξητική τάση διαπιστώθηκε και στην περιεκτικότητα του επιφανειακού ιζήματος σε ιλύ-άργιλο μετά την κοκκομετρική ανάλυση. Μια περαιτέρω ανάλυση των αποτελεσμάτων δείχνει ότι το 24,85% του οργανικού άνθρακα στο επιφανειακό ίζημα του κόλπου του Ηρακλείου βρίσκεται στα 100 μέτρα, ενώ μόλις το 6,399% αντιπροσωπεύεται στους ρηχούς σταθμούς των 10 μέτρων. Το παρακάτω σχήμα 3 δείχνει την

εκατοστιαία συμμετοχή του οργανικού άνθρακα στα διάφορα δειγματοληπτικά βάθη του κόλπου του Ηρακλείου.



Σχήμα 3. Το %ποσοστό του οργανικού άνθρακα στα διάφορα δειγματοληπτικά βάθη του κόλπου Ηρακλείου.

Η κατανομή του %ποσοστού ιλύος-αργίλου στο ιζημα του κόλπου φαίνεται πως επηρεάζει την συγκέντρωση οργανικού άνθρακα στους βαθύτερους σταθμούς.

3.3 Βαρέα μέταλλα

Οι τιμές των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που μελετήθηκαν στα ιζήματα του κόλπου Ηρακλείου κυμάνθηκαν γενικώς σε χαμηλά επίπεδα και μόνο σε ορισμένους σταθμούς παρουσίασαν μια σημαντική αύξηση. Ενδιαφέρουσα υπήρξε η διαφορά στην τάξη των τιμών συγκέντρωσης μεταξύ των λεγόμενων ζωτικών (essential) και μη ζωτικών (not essential) μετάλλων στα ιζήματα του κόλπου Ηρακλείου. Στα πρώτα

περιλαμβάνονται ο χαλκός (Cu) και ο ψευδάργυρος (Zn), ενώ στα δεύτερα ο μόλυβδος (Pb), το κάδμιο (Cd) και ο υδράργυρος (Hg).

Αναλυτικότερα, οι τιμές των συγκεντρώσεων του χαλκού στο ολικό επιφανειακό ιζήμα κυμάνθηκαν από 12,55 έως 126,10 $\mu\text{g/g}$ (Πίνακας 4) με μέση τιμή 36,67 $\mu\text{g/g}$ (sd: 17,74) για όλους τους σταθμούς. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν σε ιζήματα δυτικά, όπου βρίσκεται και το εργοστάσιο παραγωγής ρεύματος της ΔΕΗ, και γύρω από την πόλη του Ηρακλείου ενώ μειώνονταν προχωρώντας προς τα ανατολικά. Στα μικρότερα βάθη (10 - 30 μέτρα) οι τιμές του χαλκού γενικά βρέθηκαν σε υψηλότερα επίπεδα σε σχέση με τους βαθύτερους σταθμούς (40 - 100 μέτρα) κυρίως στην δυτική περιοχή του κόλπου αλλά και σε τμήματα της ανατολικής όπου βρέθηκαν σε βαθείς σταθμούς αδρότερα επιφανειακά ιζήματα με βιογενή θρύμματα. Γενικότερα παρατηρήθηκε μία τάση συσώρευσης του χαλκού στα βάθη μεταξύ 30 και 40 μέτρων η οποία ήταν πιο καθαρή στο δυτικό τμήμα του κόλπου. Στους δύο σταθμούς του λιμανιού (H3-0 και H3-1) οι συγκεντρώσεις του χαλκού ήταν αρκετά πάνω από το μέσο όρο αλλά μικρότερες από τιμές σε σταθμούς των διατομών HA, H1 και H2. Ο σταθμός των 200 μέτρων (H2-7), ο οποίος και αρχικά θεωρήθηκε σαν σταθμός αναφοράς (field blank), παρουσίασε χαμηλή τιμή συγκέντρωσης χαλκού, υψηλότερη όμως από ορισμένους ρηχούς σταθμούς των 10 μέτρων.

Οι τιμές των συγκεντρώσεων του ψευδαργύρου στο επιφανειακό ιζήμα του κόλπου Ηρακλείου κυμάνθηκαν από 17,11 έως 125,32 $\mu\text{g/g}$ (Πίνακας 4) με μέση τιμή 58,12 $\mu\text{g/g}$ (sd: 23,99). Οι υψηλότερες τιμές βρέθηκαν κοντά στην πόλη του Ηρακλείου, σε βάθη 30 και 40 μέτρων, ενώ χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν στην ανατολική περιοχή του κόλπου σε όλα τα βάθη. Η αυξητική τάση των τιμών των συγκεντρώσεων στους βαθύτερους σταθμούς δειγματοληψίας ήταν εμφανέστερη στο δυτικό τμήμα του κόλπου, όπου παρατηρήθηκαν σχετικά αυξημένες συγκεντρώσεις, παρά στο ανατολικό, όπου παρατηρήθηκε πτώση των τιμών στα τελευταία βάθη. Στον τελευταίο ανατολικό σταθμό (HD-4) μάλιστα βρέθηκε και η ελάχιστη τιμή για τον ψευδάργυρο. Στο ιζήμα του λιμανιού του Ηρακλείου βρέθηκαν συγκεντρώσεις πολύ πάνω από την μέση τιμή με υψηλότερη εκείνη κοντά στην είσοδο του λιμανιού. Ο

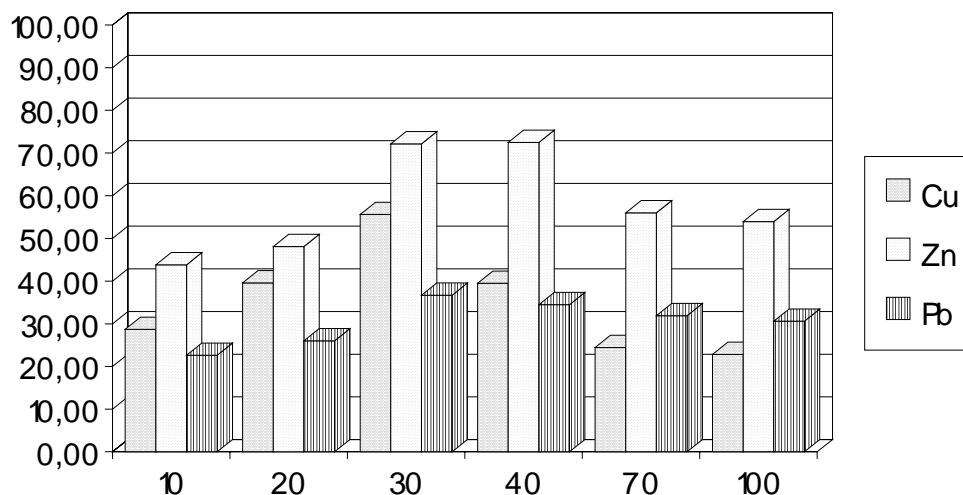
σταθμός των 200 μέτρων (H2-7) δεν είχε πολύ χαμηλή τιμή, αλλά όμως αρκετά κάτω από την μέση τιμή.

Παρόμοια εικόνα με αυτή το ψευδαργύρου παρουσίασε ο μόλυβδος στο επιφανειακό ίζημα του κόλπου Ηρακλείου με συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν μεταξύ 11,89 και 63 μg/g (Πίνακας 4).

Η μέση τιμή για όλους τους σταθμούς δειγματοληψίας ήταν 30,21 μg/g (sd: 11,28). Οι υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων για τον μόλυβδο βρέθηκαν κοντά στην πόλη του Ηρακλείου και οι χαμηλότερες στους ακραίους σταθμούς δειγματοληψίας κυρίως στους ανατολικούς και ρηχούς. Μάλιστα υπήρξε αρκετά μεγάλη η διαφορά των συγκεντρώσεων μεταξύ των σταθμών κοντά στην πόλη και εκείνων μακρύτερα.

Όπως με τον ψευδάργυρο έτσι και στο μόλυβδο παρατηρήθηκε αύξηση των συγκεντρώσεων αυξανόμενου του βάθους των σταθμών ιδιαίτερα από τα 10 έως τα 40 μέτρα.

Οι σταθμοί H3-0 και H3-1 στο λιμάνι του Ηρακλείου έδειξαν συγκεντρώσεις μολύβδου υψηλότερες από την μέση τιμή, αλλά πάντως όχι αρκετά υψηλές σε σχέση με την μέγιστη τιμή, η οποία παρατηρήθηκε σε βαθύτερο σταθμό της ίδιας διατομής (Πίνακας 4).



Σχήμα 4. Μεταβολή των μέσων τιμών των συγκεντρώσεων χαλκού, ψευδαργύρου και μολύβδου (άξονας y) στο ίζημα σε σχέση με τα βάθη δειγματοληψίας στον κόλπο Ηρακλείου (άξονας x).

Στο σχήμα 4 φαίνεται καθαρά ότι και τα τρία μέταλλα (χαλκός, ψευδάργυρος, μόλυβδος) παρουσιάζουν μια αύξηση σε σχέση με το βάθος και συγχρόνως μιά τάση συγκέντρωσης στην περιοχή πάνω από τα 30 μέτρα.

Αντίθετα με τα τρία προαναφερθέντα μέταλλα, οι συγκεντρώσεις του καδμίου και του υδραργύρου που βρέθηκαν στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου ήταν πολύ χαμηλές.

Ειδικότερα οι τιμές του καδμίου κυμάνθηκαν από 0,02 έως 1,86 $\mu\text{g/g}$ με μέση τιμή 0,39 $\mu\text{g/g}$ (sd: 0,37). Μόνο σε σταθμούς της διατομής H3 βρέθηκαν συγκεντρώσεις πάνω από 1 $\mu\text{g/g}$, ενώ στους περισσότερους κυμάνθηκαν κάτω από 0,1 $\mu\text{g/g}$. Σε ορισμένους σταθμούς μάλιστα ήταν αδύνατη η ανίχνευση καδμίου στο ίζημα (στους σταθμούς με την ένδειξη nd στον πίνακα 4). Ελαφρώς αυξημένες ήταν οι συγκεντρώσεις καδμίου στην δυτική περιοχή κοντά στην πόλη του Ηρακλείου (διατομή HB) καθώς και σε ανατολικούς σταθμούς των διατομών HC, H4 και H5 σε σχέση με τους ακραίους σταθμούς δειγματοληψίας. Η ανάλυση σε δείγματα ιζήματος από τους σταθμούς του λιμανιού έδειξε τις πιο μεγάλες τιμές συγκεντρώσεων καδμίου (1,61 και 1,86 $\mu\text{g/g}$) από όλους τους άλλους σταθμούς με ελαφρώς υψηλότερη τιμή στον σταθμό κοντά στην είσοδο του λιμανιού.

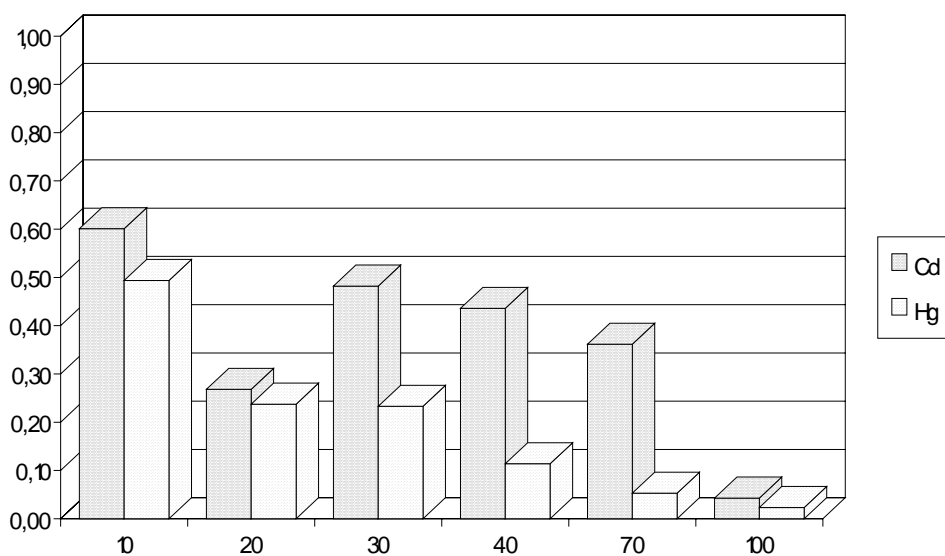
Χαμηλή συγκέντρωση καδμίου (0,02 $\mu\text{g/g}$) βρέθηκε και στον βαθύτερο σταθμό των 200 μέτρων (field blank) πολύ κοντά στα όρια ανίχνευσης της μεθόδου.

Αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις βρέθηκαν και για τον υδράργυρο στα επιφανειακά ιζήματα των σταθμών δειγματοληψίας. Οι τιμές των συγκεντρώσεων κυμάνθηκαν από 0,01 έως 2,04 $\mu\text{g/g}$ με μέση τιμή 0,21 $\mu\text{g/g}$ (sd: 0,25). Οι διαφορές που παρατηρήθηκαν στις τιμές των συγκεντρώσεων του υδραργύρου μεταξύ των σταθμών δειγματοληψίας του κόλπου Ηρακλείου ήταν αρκετά σημαντικές. Στα ιζήματα των δυτικών σταθμών οι συγκεντρώσεις δεν ξεπέρασαν τα 0,09 $\mu\text{g/g}$ με εξαίρεση ένα σταθμό (H2-2) όπου η συγκέντρωση έφτασε τα 0,13 $\mu\text{g/g}$. Αντίθετα οι

τιμές των σταθμών της ανατολικής περιοχής ήταν υψηλότερες ξεπερνώντας σε μερικές περιπτώσεις το 1 mg/g (Πίνακας 4).

Σε αντίθεση με τα άλλα μέταλλα που αναλύθηκαν ο υδράργυρος δεν παρουσίασε μέγιστη συγκέντρωση στο λιμάνι του Ηρακλείου ή στην διατομή Η3, αλλά σε σταθμό κοντά στην βιομηχανική περιοχή (Η5-1) σε ίζημα με όχι αυξημένο ποσοστό ιλύος-αργίλου. Εκείνη η περιοχή γενικότερα έδωσε και τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις υδραργύρου.

Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται η μεταβολή των μέσων τιμών των συγκεντρώσεων του καδμίου και του υδραργύρου στα ιζήματα του κόλπου Ηρακλείου. Σε αντίθεση με το χαλκό, το ψευδάργυρο και τον μόλυβδο (σχήμα 4), στην περίπτωση του καδμίου και του υδραργύρου παρατηρείται αυξημένη συγκέντρωση σε ρηχότερους σταθμούς.



Σχήμα 5. Μεταβολή των μέσων τιμών των συγκεντρώσεων καδμίου και υδραργύρου (άξονας y) σε σχέση με τα βάθη δειγματοληψίας ιζήματος στον κόλπο Ηρακλείου (άξονας x).

Είναι εμφανής η μείωση των τιμών των συγκεντρώσεων του καδμίου και του υδραργύρου σε σχέση με τα βάθη δειγματοληψίας με μέγιστες τιμές στα 10 μέτρα.

Στα σχήματα 10 έως 14 παρουσιάζεται η επιφανειακή κατανομή των μετάλλων που αναλύθηκαν στα ιζήματα του κόλπου Ηρακλείου.

Τα σχήματα περιλαμβάνουν και την κατανομή σε ιζήματα του κόλπου Μαλίων στα πλαίσια μιας ευρύτερης δειγματοληπτικής προσπάθειας του προγράμματος.

Οι τιμές συγκεντρώσεων που αναφέρονται στα εν λόγω σχήματα είναι σε ppm, δηλαδή µg μετάλλου/g ξηρού βάρους ιζήματος.

Πίνακας 1. Μέσες τιμές των συγκεντρώσεων (µg/g) των αναλυθέντων βαρέων μετάλλων στα διάφορα βάθη δειγματοληψίας. Σε παρένθεση βρίσκονται οι σταθερές αποκλίσεις και στην τελευταία σειρά οι μέσες τιμές από όλα τα βάθη για όλους τους σταθμούς.

ΒΑΘΟΣ (m)	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg
10	28,67 (12,67)	43,82 (17,41)	22,61 (10,24)	0,60 (0,58)	0,49 (0,61)
20	39,57 (22,81)	48,08 (18,12)	26,02 (12,01)	0,27 (0,24)	0,24 (0,26)
30	55,61 (25,91)	72,16 (25,41)	36,70 (12,56)	0,48 (0,40)	0,23 (0,24)
40	39,48 (13,93)	72,51 (23,51)	34,48 (10,68)	0,44 (0,31)	0,11 (0,09)
70	24,44 (7,80)	55,98 (17,32)	31,90 (9,57)	0,36 (0,34)	0,05 (0,02)

100	22,84 (10,41)	53,94 (21,89)	30,62 (11,08)	0,04 (0,02)	0,02 (0,01)
Μέση τιμή	36,67 (17,73)	58,12 (24,01)	30,21 (11,28)	0,39 (0,37)	0,21 (0,25)

3.4 Συσχετίσεις

Για να ανιχνευθούν τυχόν πλέγματα θετικών ή αρνητικών σχέσεων καθώς και πιθανές στατιστικά σημαντικές διαφορές μεταξύ των αναλυθέντων μετάλλων λαμβανομένων υπ' όψιν και των παραμέτρων, οι οποίες αναλύθηκαν παράλληλα (%ιλύς-άργιλος, οργανικός άνθρακας), χρησιμοποιήθηκαν στατιστικές μέθοδοι όπως μη γραμμική συσχέτιση (για όλες τις παραμέτρους) και ανάλυση διακύμανσης για τα μέταλλα σε όλα τα βάθη. Επί πλέον εφαρμόστηκε η διαδικασία t-test για να διαπιστωθούν τυχόν διαφορές συγκεντρώσεων (μέσες τιμές) ενός μετάλλου σε διάφορα διαδοχικά βάθη δειγματοληψίας.

A. Μή παραμετρική συσχέτιση

Πίνακας 2. Μη παραμετρική συσχέτιση των μέσων όρων των συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων, οργανικού άνθρακα (POC) και του % ποσοστού ιλύος-αργίλου (% ι-α) στα ιζήματα του κόλπου Ηρακλείου.

	POC	% ι- α	Cu	Zn	Pb	Cd	Hg
POC	1						
% ι- α	0,79	1					
Cu	-0,19	-0,39	1				
Zn	0,47	0,39	0,63	1			

Pb	0,62	0,60	0,49	0,94	1		
Cd	-0,74	-0,45	0,40	0,14	-0,09	1	
Hg	-0,94	-0,89	0,22	-0,41	-0,63	0,72	1

Από τον πίνακα 2 διακρίνονται θετικές και αρνητικές συσχετίσεις μεταξύ αναλυθέντων στοιχείων καθώς και έλλειψη άμεσης σχέσης μεταξύ ορισμένων μετάλλων ή μεταξύ μετάλλων και συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα και % ποσοστού ιλύος-αργίλου.

Ειδικότερα, εντονότερες θετικές συσχετίσεις παρατηρούνται μεταξύ ψευδαργύρου - μολύβδου, καδμίου - υδραργύρου και οργανικού άνθρακα - ιλύος/αργίλου. Ασθενέστερες θετικές συσχετίσεις παρατηρούνται μεταξύ χαλκού - ψευδαργύρου, μολύβδου - οργανικού άνθρακα και μολύβδου - ιλύος/αργίλου.

Αρνητικές συσχετίσεις διακρίνονται μεταξύ υδραργύρου - οργανικού άνθρακα, υδραργύρου - ιλύος/αργίλου και καδμίου - οργανικού άνθρακα, οι οποίες είναι αρκετά έντονες καθώς και μεταξύ μολύβδου - υδραργύρου.

Παρατηρείται ότι μεταξύ των βαρέων μετάλλων χαλκού, ψευδαργύρου και μολύβδου, τα οποία βρέθηκαν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, υπάρχει μια θετική συσχέτιση, άλλοτε πιο έντονη άλλοτε λιγότερο, η οποία δείχνει κατά κάποιο τρόπο μία παρόμοια συμπεριφορά και κατανομή στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου Ηρακλείου. Όταν στην ανάλυση συμπεριλαμβάνονται και το κάδμιο με τον υδράργυρο, οι σχέσεις τείνουν να γίνουν περισσότερο αρνητικές με εξαίρεση την συσχέτιση μεταξύ τους.

Όσον αφορά, δηλαδή, την μη παραμετρική συσχέτιση διακρίνονται δύο ομάδες:

η μία περιλαμβάνει τα τρία πρώτα μέταλλα (χαλκό, ψευδάργυρο και μόλυβδο)

και η άλλη το κάδμιο και τον υδράργυρο που βρέθηκαν σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις και παρουσίασαν διαφορετική συμπεριφορά, όσον αφορά την κατανομή τους στο ίζημα.

Όταν στον πίνακα συσχετίσεων εισέρχονται και οι παράμετροι οργανικός άνθρακας και ιλύς - άργιλος, παρατηρούνται έντονες αρνητικές

συσχετίσεις με τον υδράργυρο και δευτερευόντως με το κάδμιο και τον χαλκό.

Όπως φάνηκε και στα σχήματα 4 και 5 η μείωση των συγκεντρώσεων όρισμένων μετάλλων σε σχέση με το βάθος είναι σημαντική. Από την άλλη μεριά το % ποσοστό ιλύος - αργίλου και ο οργανικός άνθρακας αυξάνονται με το βάθος σχεδόν σε όλους τους σταθμούς δειγματοληψίας. Η μη παραμετρική συσχέτιση επιβεβαιώνει μιά παρόμοια συμπεριφορά των παραμέτρων που αναλύθηκαν στην περιοχή μελέτης του κόλπου Ηρακλείου.

B. Ανάλυση διακύμανσης

Κατά πόσο οι διαφορές των τιμών των συγκεντρώσεων των αναλυθέντων βαρέων μετάλλων μεταξύ τους υπήρχαν και ήταν σημαντικές μελετήθηκε με την μέθοδο της ανάλυσης διακύμανσης. Εγινε σύγκριση όλων των τιμών των συγκεντρώσεων των μετάλλων σε κάθε βάθος δειγματοληψίας.

Σε όλα τα βάθη βρέθηκε να υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών όλων των μετάλλων, που αύξανε προς τους βαθύτερους σταθμούς.

Στα 40 και 100 μέτρα φάνηκε η μεγαλύτερη σημαντική διαφορά καθ' όσον το κάδμιο και ο υδράργυρος βρέθηκαν σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

Στα 30 και 70 μέτρα οι διαφορές ήταν επίσης αρκετά σημαντικές, όπου παρατηρήθηκε τάση συσώρευσης για ορισμένα μέταλλα (χαλκός, μόλυβδος) και τάση μείωσης για μέταλλα όπως το κάδμιο.

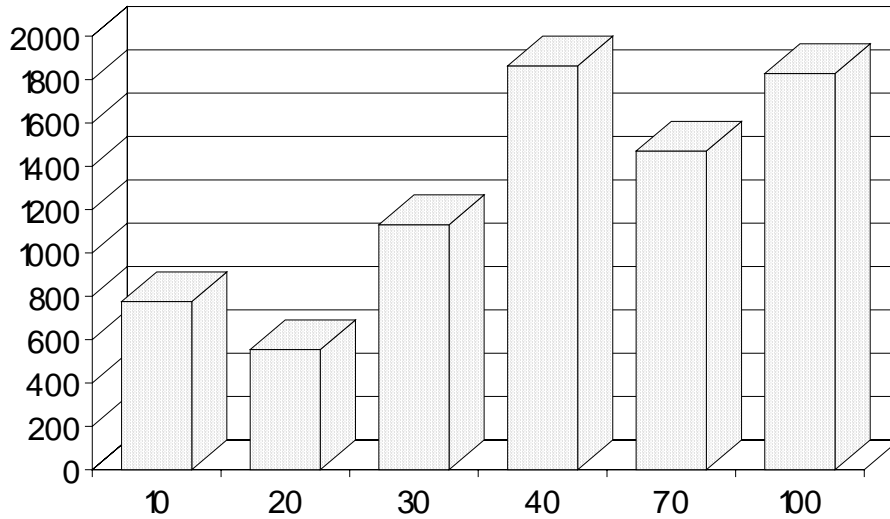
Το μέγεθος της σημαντικότητας των διαφορών των μετάλλων ανά βάθος δείχνεται στο σχήμα 6.

Το μέγεθος της σημαντικότητας εκφράστηκε με τον παρακάτω τύπο:

$$x = (F - F_{crit}) * 100 / F_{crit}$$

όπου, F ο συντελεστής διακύμανσης που βρέθηκε σε κάθε βάθος

F_{crit} ο συντελεστής διακύμανσης από τους πίνακες για δεδομένους βαθμούς ελευθερίας και επίπεδο σημαντικότητας 5%



Σχήμα 6. Μέγεθος σημαντικότητας διαφορών συγκεντρώσεων μετάλλων ανά βάθος

Γ. Δοκιμασία t-test

Για να διαπιστωθεί εάν υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ των συγκεντρώσεων κάθε μετάλλου στα διαδοχικά βάθη δειγματοληψίας εφαρμόστηκε η μέθοδος t-test λαμβάνοντας υπ' όψιν τις μέσες τιμές συγκεντρώσεων του κάθε μετάλλου ανά βάθος, όπως φαίνονται στον πίνακα 1.

Η μέθοδος εφαρμόστηκε για ζεύγη διαδοχικών δειγματοληπτικών βαθών. Γενικά διαπιστώθηκε μία συγκεντρωτική τάση βαρέων μετάλλων στο ίζημα ορισμένων σταθμών (βαθών). Δεν βρέθηκαν όμως στατιστικά σημαντικές διαφορές συγκεντρώσεων μεταξύ ορισμένων διαδοχικών βαθών για μερικά μέταλλα.

Συγκεκριμένα βρέθηκε ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφορά συγκεντρώσεων χαλκού στα βάθη από τα 70 στα 100 μέτρα, συγκεντρώσεων ψευδαργύρου από τα 10 στα 20 μέτρα, από τα 30 στα 40 μέτρα και από τα 70 στα 100 μέτρα. Επίσης δεν διαπιστώθηκε σημαντική διαφορά για τον μόλυβδο από τα 70 στα 100 μέτρα, για το κάδμιο από τα 30 στα 40 μέτρα και για τον υδράργυρο από τα 20 στα 30 μέτρα.

Αντίθετα σημαντικές διαφορές στις τιμές των συγκεντρώσεων βρέθηκαν για τον χαλκό από τα 20 στα 30 μέτρα, για τον μόλυβδο από τα 40 στα 70 μέτρα και για τον υδράργυρο και το κάδμιο από τα 10 στα 20 μέτρα.

Με την εφαρμογή της μεθόδου t-test για τους μέσους όρους ανά δύο διαδοχικά βάθη φαίνεται ότι δεν υπάρχει μία σαφής συνεχής τάση αύξησης των συγκεντρώσεων κάθε μετάλλου σε σχέση με το βάθος, αλλά μόνο σε ορισμένα βάθη όπου οι συγκεντρώσεις αυξάνουν σημαντικά.

Στην περίπτωση του καδμίου και του υδραργύρου διαπιστώνεται όμως ότι η μείωση των συγκεντρώσεων μετά τα 40 και 30 μέτρα αντίστοιχα είναι σημαντική.

4 ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Κατανομή βαρέων μετάλλων στον κόλπο του Ηρακλείου

Με βάση τα αποτελέσματα από την ανάλυση των βαρέων μετάλλων χαλκού, ψευδαργύρου, μόλυβδου, καδμίου και υδραργύρου σε δείγματα ολικού επιφανειακού ιζήματος του κόλπου του Ηρακλείου είναι δυνατή σε πρώτη φάση η διάκριση δύο ομάδων, όσον αφορά κυρίως την συσσώρευση των αναλυθέντων μετάλλων σε σχέση με το βάθος δειγματοληψίας. Τα λεγόμενα ζωτικά (essential) μέταλλα (χαλκός, ψευδάργυρος) και ο μόλυβδος τείνουν να συγκεντρώνονται σε βάθη μεγαλύτερα των 30 m και παρουσιάζουν μια σαφή συσσώρευση μεταξύ 30 και 70 m σχεδόν σε όλο τον κόλπο. Αντίθετα το κάδμιο και ο υδράργυρος, που βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις, δείχνουν μία τάση μείωσης των συγκεντρώσεων σε πιά βαθείς σταθμούς και αύξηση σε ρηχότερους. Αυτό συμβαίνει κυρίως στις περιοχές (διατομές) του κόλπου όπου βρέθηκαν σχετικά αυξημένες συγκεντρώσεις καδμίου και υδραργύρου.

Τέτοιες περιοχές θα μπορούσαν να θεωρηθούν και σαν σημειακές πηγές ρύπανσης (point sources) για τα εν λόγω μέταλλα, μιας και παρατηρείται αρκετά σημαντική διαφορά συγκεντρώσεων στα ιζήματα μεταξύ αυτών των περιοχών και των υπόλοιπων σταθμών του κόλπου. Ανάλογες παρατηρήσεις έχουν γίνει και σε άλλες περιοχές της Μεσογείου, όπως στο Ισραήλ (στον κόλπο της Χάιφας), όπου βρέθηκε ότι οι συγκεντρώσεις υδραργύρου στα επιφανειακά ιζήματα μειώνονταν δραστικά όσο αυξάνονταν η απόσταση από την ακτή (HORNUNG et al., 1984). Οι ίδιοι συγγραφείς υποστηρίζουν ότι ο υδράργυρος μετά την είσοδό του στο θαλάσσιο περιβάλλον προσροφάται αμέσως από σωματίδια και εναποτίθεται στο ίζημα κοντά στην πηγή ρύπανσης. Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξαν και οι ARNOUX et al. (1983) στην περιοχή της Μασσαλίας, όπου βρήκαν ότι οι συγκεντρώσεις υδραργύρου μειώνονταν σημαντικά όσο αυξάνονταν η απόσταση από την ακτή.

Από τα σχήματα 10 και 13 παρατηρείται η σημειακή προέλευση του υδραργύρου και του καδμίου στον κόλπο Ηρακλείου, η οποία είναι πίο χαρακτηριστική για τον υδράργυρο. Αν εξαιρεθεί η μέγιστη συγκέντρωση καδμίου στο ίζημα του λιμανιού, διαπιστώνεται μια ευρύτερη κατανομή γύρω από την πόλη του Ηρακλείου με τιμές συγκεντρώσεων γύρω στο 1 $\mu\text{g/g}$ στους σταθμούς μεταξύ των διατομών HB και HC, ενώ πέρα από την περιοχή αυτή οι συγκεντρώσεις μειώνονται σημαντικά. Στην περίπτωση του υδραργύρου όμως δεν φαίνεται άμεση επίδραση από την πόλη του Ηρακλείου παρά μόνο ανατολικά κοντά στην βιομηχανική ζώνη, όπου βρέθηκε και η μέγιστη τιμή συγκέντρωσης στο ίζημα.

Η πολύ καλή θετική συσχέτιση (0.72) που έχει ο υδράργυρος με το κάδμιο δείχνει περισσότερο μια παρόμοια κατανομή σε σχέση με το βάθος παρά σε σχέση με τις πηγές ρύπανσης. Καλή συσχέτιση μεταξύ των δύο μετάλλων (0.60) έχει βρεθεί και σε σχετικά πίο βεβαρυμένα θαλάσσια συστήματα, όπως σε ακτές του Καναδά κοντά σε λιμάνια και βιομηχανικές περιοχές (RAY & MACKNIGHT, 1984). Αντίθετα ο HALLBERG (1991) αναλύοντας δείγματα ιζήματος από όλη την Βαλτική δεν βρήκε σαφή συσχέτιση μεταξύ καδμίου και υδραργύρου πιθανώς εξ αιτίας της μεγάλης ετερογένειας των δειγμάτων και της πολλαπλότητας των ανθρωπογενών επιδράσεων. Θα πρέπει να επισημανθεί ότι βαρέα μέταλλα όπως το κάδμιο ή ο υδράργυρος μπορούν να δείξουν σημαντικές διαφορές ανά

περιοχή χαρακτηρίζοντας με μεγάλη σημαντικότητα το βαθμό της επιβάρυνσης του οικοσυστήματος (SALOMONS, et al. 1988).

Γενικά οι συγκεντρώσεις του καδμίου και του υδραργύρου στα ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου κυμάνθηκαν σε χαμηλά επίπεδα, δείχνοντας ότι εκτός από ορισμένες περιοχές δεν υπάρχει σημαντική επιβάρυνση στο εν λόγω θαλάσσιο σύστημα.

Ο χαλκός παρουσίασε μια διαφορετική κατανομή σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα που αναλύθηκαν υποδεικνύοντας πιθανές πηγές ρύπανσης στην δυτική άκρη του κόλπου. Όπως παρατηρεί κανείς στο σχήμα 11 οι τιμές των συγκεντρώσεων του χαλκού στα επιφανειακά ιζήματα των σταθμών των διατομών ΗΑ και Η1 είναι αρκετά υψηλές σε σχέση με τις συγκεντρώσεις στους υπόλοιπους σταθμούς και ιδιαίτερα σε βάθη μεταξύ 30 και 40 m. Σε εκείνη την περιοχή βρίσκεται και το εργοστάσιο παραγωγής ρεύματος της ΔΕΗ, από το οποίο εκβάλλει νερό ψύξης στο θαλάσσιο περιβάλλον κοντά στην ακτή. Σύμφωνα με τον BRYAN (1984) τέτοιες μονάδες αποτελούν σημαντικές πηγές εισόδου χαλκού στο θαλάσσιο περιβάλλον εξ αιτίας κυρίως της διαβρωτικής δράσης του χρησιμοποιούμενου νερού ψύξης των εγκαταστάσεων.

Σχετικά αυξημένες συγκεντρώσεις χαλκού παρατηρούνται και προς την πόλη του Ηρακλείου έως την διατομή Η5, οφειλόμενες πιθανώς είτε σε μεταφορά σωματιδιακού υλικού με την βοήθεια ρευμάτων είτε σε αέρια μεταφορά από χερσαίες δραστηριότητες. Μπορεί βέβαια και σε συνδυασμό των δύο παραγόντων. Είναι χαρακτηριστική η καλή θετική συσχέτιση της επιφανειακής κατανομής του χαλκού με την κατανομή του ψευδαργύρου (0.63), ο οποίος επίσης εμφανίζει αυξημένες συγκεντρώσεις κοντά στην πόλη του Ηρακλείου. Ο HALLBERG (1991) βρήκε ακόμα μεγαλύτερη θετική συσχέτιση μεταξύ χαλκού και ψευδαργύρου (0.89) σε ιζήματα της Βαλτικής.

Η πιθανότητα εισόδου του χαλκού στο θαλάσσιο σύστημα του κόλπου με αέρια μεταφορά ενισχύεται και από το γεγονός ότι ο χαλκός εμφανίζει αυξημένη διαλυτότητα (έως 86 %) όταν είναι προσροφημένος σε σωματίδια στον αέρα (HODGE, et al., 1978, MOORE, et al., 1984, MARING & DUCE, 1989).

Βέβαια ο χαλκός, όπως και ο ψευδάργυρος, αποτελεί ζωτικό στοιχείο (essential element) για τους θαλάσσιους οργανισμούς, οι οποίοι πιθανόν να συμμετέχουν στην ανακατανομή του στο ίζημα. Η βιολογική

δραστηριότητα εξ' άλλου αντιπροσωπεύει ένα σημαντικό μηχανισμό, ο οποίος μπορεί να παρεμβαίνει στις διάφορες γεωχημικές διεργασίες στο ίζημα και να βοηθάει στην μεταφορά στοιχείων όπως ο χαλκός (KERSTEN et al., 1988).

Η κατανομή του ψευδαργύρου στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου (σχήμα 14) φαίνεται να μοιάζει με εκείνη του χαλκού αλλά και του μολύβδου, παρουσιάζοντας αυξημένες συγκεντρώσεις και στους δυτικούς σταθμούς αλλά και γύρω από την πόλη του Ηρακλείου, ενώ οι τιμές κυμαίνονται αρκετά χαμηλά στα ιζήματα των ανατολικών σταθμών. Αυτό διαπιστώνεται και από τις συσχετίσεις των τριών μετάλλων (0.94 για ψευδάργυρο-μόλυβδο και 0.63 για ψευδάργυρο-χαλκό) φανερώνοντας μία πιθανή επίδραση από την πόλη του Ηρακλείου αλλά και από την ευρύτερη περιοχή δυτικότερα. Η ποσότητα ψευδαργύρου που φθάνει στο θαλάσσιο περιβάλλον από την ατμόσφαιρα μπορεί να είναι 50 φορές μεγαλύτερη από αυτή του καδμίου και 4 φορές μεγαλύτερη από εκείνη του χαλκού (GESAMP, 1987). Στην βορειοδυτική Μεσόγειο η ποσότητα ψευδαργύρου που φθάνει στην επιφάνεια της θάλασσας από τον αέρα έχει υπολογιστεί σε 34 mg/m^2 κάθε χρόνο, ενώ για το κάδμιο και τον χαλκό είναι 1 και 4.2 mg/m^2 αντίστοιχα.

Η ομοιότητα στην επιφανειακή κατανομή μεταξύ ψευδαργύρου και μολύβδου πιθανόν να οφείλεται εκτός των άλλων στο γεγονός ότι και τα δύο στοιχεία σχετίζονται στενότερα με τα οξειδία του μαγγανίου και του σιδήρου στο ίζημα (KERSTEN et al., 1988, JENNE, 1968). Το ίδιο υποστηρίζουν και οι FOERSTNER & PATCHINEELAM (1981) εξηγώντας την κατανομή ορισμένων μετάλλων σε παράκτια ιζήματα της Βόρειας Θάλασσας. Οι RODGER & DAVIES (1992) μελετώντας την συμπεριφορά ορισμένων μετάλλων σε θαλάσσια ιζήματα στην δυτική Σκωτία διεπίστωσαν την στενή σχέση μεταξύ συγκεντρώσεων ψευδαργύρου και οξειδίων σιδήρου/μαγγανίου.

Ο μόλυβδος τέλος εμφανίζει μία επιφανειακή κατανομή στα ιζήματα του κόλπου Ηρακλείου (σχήμα 12), η οποία φανερώνει έντονες επιδράσεις από αστικές δραστηριότητες. Οι μέγιστες τιμές συγκεντρώσεων του στοιχείου βρέθηκαν στους σταθμούς των διατομών ΗΒ, Η3, ΗC και Η4 με μεγάλη διαφορά από τους σταθμούς των άλλων περιοχών του κόλπου. Όπως και τα περισσότερα από τα μέταλλα που αναλύθηκαν σε αυτή την εργασία ο μόλυβδος συγκεντρώνεται κυρίως σε

βάθη πάνω από 30 m εμφανίζοντας μάλιστα τη μεγαλύτερη συσχέτιση με το ποσοστό ιλύος-αργίλου (0.60). Αν και δεν υπάρχει συσχέτιση του μολύβδου με το κάδμιο (-0.09), παρατηρείται μια έντονη συσσώρευση και των δύο μετάλλων κοντά στην πόλη του Ηρακλείου σε αντίθεση με όλα τα υπόλοιπα μέταλλα που αναλύθηκαν. Οι REHM et al. (1984) διαπίστωσαν επίσης μιά παρόμοια κατανομή του μολύβδου και του καδμίου σε θαλάσσια ιζήματα κοντά στις γερμανικές ακτές της Βόρειας Θάλασσας, παρ' όλο που η συσχέτιση των δύο μετάλλων μεταξύ τους ήταν ασταθής. Στην περίπτωση βέβαια του Ηρακλείου ο μόλυβδος συγκεντρώνεται σε βαθύτερους σταθμούς σε σχέση με το κάδμιο. Ίσως η μεγάλη πιθανότητα εισόδου του μολύβδου στο θαλάσσιο περιβάλλον με αέρια μεταφορά να εξηγεί κάποιες διαφορές.

Ο μόλυβδος είναι εκείνο το μεταλλικό στοιχείο το οποίο μεταφέρεται από τον αέρα στην επιφάνεια της θάλασσας πολύ περισσότερο από τα άλλα μέταλλα. Μακροχρόνιες μετρήσεις έδειξαν ότι η ποσότητα του μολύβδου που εισέρχεται στη θάλασσα από τον αέρα είναι 50 φορές περισσότερη από του καδμίου, 10 φορές μεγαλύτερη από αυτή του χαλκού και 3 φορές περισσότερη από εκείνη του ψευδαργύρου (NRIAGU & PACYNA, 1988).

Είναι επίσης γνωστό ότι ο μόλυβδος μπορεί να εμφανίσει την μεγαλύτερη διαλυτότητα στο θαλασσινό νερό όταν είναι δεσμευμένος σε αιωρούμενα σωματίδια στον αέρα (HODGE et al., 1978, MARING, 1985) και ότι στις περισσότερες περιπτώσεις η κύρια πηγή εισόδου του στη θάλασσα είναι από τον αέρα (GESAMP, 1987). Μια ευρύτερη εξάπλωση του μολύβδου στα ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου ίσως να εμποδίστηκε από την κατεύθυνση των επικρατούντων ανέμων (κυρίως ΒΔ).

Θα πρέπει να τονισθεί η σημασία που έχει η διαφορετικότητα στην κατανομή των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου όσον αφορά όχι μόνο τις πηγές ρύπανσης, αλλά και τις πιθανές επιδράσεις τους στους βενθικούς οργανισμούς. Σύμφωνα με την εργασία του ΚΑΡΑΚΑΣΗ (1991) στην υφαλοκρηπίδα της Κρήτης και στον κόλπο του Ηρακλείου ο αριθμός των ειδών των Πολυχαίτων και των Καρκινοειδών μειώνεται σε σχέση με το βάθος, ενώ ο αριθμός των ειδών των Μαλακίων παραμένει πίο σταθερός έως τα 100 m. Στο βάθος των 70 m, όπου βρέθηκαν αυξημένες συγκεντρώσεις χαλκού και μολύβδου σε σχέση με τους ρηχούς σταθμούς των 10 και 20 m, οι Πολύχαιτοι αποτελούν την μεγαλύτερη ομάδα από απόψεως αφθονίας και ακολουθούν τα

Καρκινοειδή και τα Μαλάκια. Οσον αφορά την βιομάζα των βενθικών οργανισμών, σύμφωνα με την ίδια εργασία, παρατηρείται γενικώς μείωση στα βάθη από 40 έως 190 m.

Περαιτέρω ανάλυση συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε βενθικούς οργανισμούς (Πολύχαιτοι, Καρκινοειδή) του κόλπου του Ηρακλείου θα οδηγούσε σε ακριβέστερη εκτίμηση των πιθανών επιπτώσεων της ανθρωπογενούς επιβάρυνσης στο θαλάσσιο οικοσύστημα του κόλπου σε μακροχρόνια βάση καθώς επίσης θα έδινε σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την μεταφορά τοξικών ουσιών από το ίζημα στην τροφική αλυσίδα του μελετούμενου συστήματος.

4.2 Παράγοντες που επηρεάζουν την κατανομή

Όταν τα βαρέα μέταλλα και γενικότερα χημικά στοιχεία ή ενώσεις εισέρχονται με οποιονδήποτε τρόπο στο θαλάσσιο περιβάλλον, υπόκεινται σε διάφορες επιδράσεις μέχρι να καταλήξουν στο ίζημα. Και εκεί ακόμα η τύχη τους εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως το δυναμικό οξειδοαναγωγής, η περιεκτικότητα του ιζήματος σε ιλύ-άργιλο, η θερμοκρασία, οι ενώσεις σιδήρου, μαγγανίου και αργιλίου, η δραστηριότητα των βενθικών οργανισμών, κλπ. Η πολυπλοκότητα των βιοτικών και αβιοτικών επιδράσεων είναι τέτοια που δεν επιτρέπει ανάπτυξη στα στενά όρια μιας εργασίας σαν αυτή και απαιτεί μακροχρόνια συστηματική έρευνα. Παρ' όλα αυτά, από τα αποτελέσματα της εργασίας μπορεί κανείς να διακρίνει πιθανές επιδράσεις στην κατανομή των αναλυθέντων μετάλλων στα ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου.

Στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου επικρατούν γενικώς οξειδωτικές συνθήκες σε όλα τα βάθη δειγματοληψίας, εκτός από το σταθμό στο λιμάνι. Από το σχήμα 2 όμως φαίνεται ότι το δυναμικό οξειδοαναγωγής μειώνεται σημαντικά στα βάθη από 30 έως και 70 m, στα ίδια βάθη στα οποία παρατηρείται και αύξηση των συγκεντρώσεων του χαλκού, του ψευδαργύρου και του μολύβδου. Ο GERRINGA (1990) επισημαίνει την εξάρτηση του χαλκού και του ψευδαργύρου από τις τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής στο ίζημα. Παράλληλα οι μεταβολές του δυναμικού οξειδοαναγωγής του ιζήματος επηρεάζουν την διαλυτότητα των οξειδίων του σιδήρου και του μαγγανίου, η οποία καθορίζει σε σημαντικό

βαθμό την διαλυτότητα και την προσρόφηση μετάλλων, όπως ο χαλκός και ο μόλυβδος, στο ίζημα (KERSTEN et al., 1988, FOERSTNER & WITTMANN, 1983). Εκτός αυτών, μεγάλο μέρος τού χαλκού στο θαλάσσιο περιβάλλον βρίσκεται αρκετές φορές συνδεδεμένο με οργανικά σύμπλοκα, τα οποία είναι αρκετά ευαίσθητα στις αλλαγές του δυναμικού οξειδοαναγωγής (HIROSE, et al., 1982, Van den BERG & DHARMAVANIJ, 1984, KRAMER, 1985, BUCKLEY & Van den BERG, 1986, SUNDA & HANSON, 1987).

Από τον πίνακα 2 παρατηρείται μια σχετικά καλή θετική συσχέτιση του μολύβδου με τον οργανικό άνθρακα και το % ποσοστό ιλύος-αργίλου ενώ αντίθετα διαπιστώνεται αρνητική συσχέτιση του καδμίου και του υδραργύρου με τον οργανικό άνθρακα και το κλάσμα ιλύος-αργίλου. Η κατανομή του μολύβδου σε μεγαλύτερα βάθη γύρω από την πόλη του Ηρακλείου σε αντίθεση με το κάδμιο δείχνει την καλύτερη σχέση του με το οργανικό υλικό και με το λεπτότερο κλάσμα του ιζήματος, και είναι σύμφωνη με αποτελέσματα εργασιών σε ιζήματα άλλων θαλάσσιων περιοχών (CALLENDER & BROWSER, 1980, RUTGERS Van der LOEFF & WAYERS, 1986, PROHIC & KNIEWALD, 1987).

Παράγοντες όπως τα θαλάσσια ρεύματα της περιοχής και η βιολογική δραστηριότητα στο επιφανειακό ίζημα, οι οποίοι είναι δυνατόν να επηρεάζουν την κατανομή των βαρέων μετάλλων δεν εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία, αλλά αποτελούν αντικείμενο περαιτέρω έρευνας που πιθανόν να δώσει σαφέστερα αποτελέσματα.

4.3 Συγκριτική τοποθέτηση (Αιγαίο - Μεσόγειος)

Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων (Cu, Zn, Pb, Cd, Hg) που μελετήθηκαν στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου κυμαίνονται γενικώς σε χαμηλά επίπεδα σε σύγκριση με άλλες περιοχές του Αιγαίου και της Μεσογείου, κυρίως όσον αφορά το κάδμιο και τον υδράργυρο. Οι PAPACOSTIDIS et al. (1974) είχαν βρεί σε ιζήματα του Σαρωνικού κόλπου μεταξύ Σαλαμίνας και Πειραιά συγκεντρώσεις υδραργύρου από 0.38 έως 3.10 μg/g ενώ ο ψευδάργυρος έφτανε τα 1800 μg/g. Σε ιζήματα ενός άλλου κόλπου λιγότερου βεβαρυμένου, του Ν. Ευβοϊκού, οι SCOULLOS & DASSENAKIS (1983) βρήκαν συγκεντρώσεις

μολύβδου που έφταναν τα 137 μg/g, αλλά με μέση τιμή (36.90 μg/g) που ήταν ίδια σχεδόν με αυτή που βρέθηκε στα 30 m του κόλπου του Ηρακλείου (Πίνακας 1). Οι ίδιοι συγγραφείς αναφέρουν συγκεντρώσεις χαλκού έως 15.3 μg/g και ψευδαργύρου μέχρι 42.8 μg/g σε ιζήματα του Ν. Ευβοϊκού.

Σε ιζήματα του ίδιου κόλπου, όχι όμως κοντά σε αστικές περιοχές, οι SATSMADJIS & VOUSINOU (1984) ανίχνευσαν συγκεντρώσεις χαλκού έως 15.2 μg/g, μολύβδου έως 27.5 μg/g, ψευδαργύρου μέχρι 44 μg/g και καδμίου έως 1 μg/g. Υψηλότερες συγκεντρώσεις βρέθηκαν στα ιζήματα του Θερμαϊκού κόλπου και του κόλπου της Καβάλας, όπου το κάδμιο στους περισσότερους σταθμούς ξεπερνούσε το 1 μg/g, ενώ ο υδράργυρος κυμάνθηκε από 2.95 έως 8.88 μg/g δείχνοντας μια έντονη επίδραση από βιομηχανικές δραστηριότητες (FYTIANOS & VASILIKIOTIS, 1982).

Χαμηλότερες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων έχουν βρεθεί σε ιζήματα του Πατραϊκού και του Μαλιακού κόλπου σε σύγκριση με τις τιμές συγκεντρώσεων στα ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου. Οι VOUSINOU & SATSMADJIS (1983) ανίχνευσαν συγκεντρώσεις χαλκού όχι πάνω από 43 μg/g και μολύβδου μέχρι 20 μg/g στον Πατραϊκό κόλπο, ενώ ο FRILIGOS (1976) βρήκε στον Μαλιακό μέγιστες συγκεντρώσεις χαλκού 46 μg/g. Γενικά στο Αιγαίο οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο ίζημα δεν είναι υψηλές με εξαίρεση τους κόλπους Σαρωνικό και Θερμαϊκό, στους οποίους οι ανθρωπογενείς επιδράσεις κυρίως από την βιομηχανία είναι έντονες. Ο κόλπος του Ηρακλείου αν και δεν μπορεί να θεωρηθεί βεβαρημένος, εν τούτοις εμφανίζει κάποιες τάσεις επίδρασης από την ευρύτερη περιοχή του Ηρακλείου.

Διαφορετική εικόνα παρουσιάζει η δυτική Μεσόγειος, όπου οι τιμές συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε ιζήματα είναι σημαντικά υψηλότερες από την ανατολική και ειδικότερα από το Αιγαίο. Χαρακτηριστικές είναι οι συγκεντρώσεις υδραργύρου σε επιφανειακά ιζήματα του κόλπου της Τριέστης (Ιταλία) με τιμές μεταξύ 1.4 και 23.9 μg/g καθώς και οι συγκεντρώσεις μολύβδου στην ίδια περιοχή που φθάνουν τα 472 μg/g (MAJORI et al., 1978). Την ίδια χρονιά οι τιμές του υδραργύρου σε ιζήματα της θαλάσσιας περιοχής της Βενετίας δεν ξεπέρασαν τα 3 μg/g (DONAZZOLO, et al., 1978). Η εντονότερη βιομηχανική ανάπτυξη της βορειοδυτικής Μεσογείου σε συνδυασμό με την αυξημένη είσοδο οργανικού υλικού και σωματιδίων από τις εκβολές

ποταμών προκαλούν αύξηση των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων. Στις νότιες ακτές της Γαλλίας οι τιμές καδμίου στο θαλάσσιο ιζήμα δεν έπεσαν κάτω από 2 $\mu\text{g/g}$ σε πολλούς σταθμούς δειγματοληψίας (FLATEU, et al., 1982).

Κοντά στις ακτές της Ισπανίας οι συγκεντρώσεις καδμίου στο ιζήμα κυμάνθηκαν από 10 έως 32 $\mu\text{g/g}$ και σε ιζήματα κοντά στις εκβολές του ποταμού Rhone μετρήθηκαν τιμές καδμίου από 0.25 έως 5 $\mu\text{g/g}$ (UNEP, 1989). Δεν είναι όμως σε όλη την δυτική Μεσόγειο υψηλές οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, παρουσιάζοντας μάλλον μια μεγάλη διακύμανση ανάλογα την εποχή δειγματοληψίας και τις παραμέτρους του ιζήματος. Κοντά στις ακτές της Γιουγκοσλαβίας οι συγκεντρώσεις του υδραργύρου σε ιζήματα των ίδιων σταθμών δειγματοληψίας παρουσίασαν διαφορές της τάξης των 6 $\mu\text{g/g}$ από την καλοκαιρινή περίοδο στην χειμερινή, με ελάχιστες τιμές 0.05 $\mu\text{g/g}$ (MIKAC et al., 1985).

Στην νότια και ανατολική Μεσόγειο η επιβάρυνση του θαλάσσιου περιβάλλοντος από βαρέα μέταλλα εμφανίζεται σε χαμηλά επίπεδα τονίζοντας την διαφορά με την δυτική λεκάνη. Σε θαλάσσια ιζήματα κοντά στις ακτές της Λιβύης οι τιμές των συγκεντρώσεων του καδμίου έφτασαν μέχρι 0.63 $\mu\text{g/g}$ ενώ για το χαλκό η μέγιστη συγκέντρωση ήταν 42.3 $\mu\text{g/g}$ (HAMOUDA & WILSON). Στη θαλάσσια περιοχή του Ισραήλ, κοντά στην Χάιφα, οι συγκεντρώσεις του καδμίου στο ιζήμα δεν ξεπέρασαν το 1 $\mu\text{g/g}$ και του χαλκού τα 36.8 $\mu\text{g/g}$ ενώ ο ψευδάργυρος παρουσίασε μέγιστη τιμή 87.7 $\mu\text{g/g}$ (HORNUNG, et al., 1989).

5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η μελέτη της επιβάρυνσης του θαλάσσιου συστήματος του κόλπου του Ηρακλείου με την βοήθεια της ανίχνευσης τοξικών ουσιών, όπως είναι τα βαρέα μέταλλα, οδήγησε στα ακόλουθα συμπεράσματα:

1. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων, χαλκού, ψευδαργύρου, μόλυβδου και υδραργύρου στα ιζήματα του κόλπου κυμάνθηκαν γενικώς σε χαμηλά επίπεδα σε σύγκριση και με άλλες περιοχές του Αιγαίου αλλά και της Μεσογείου.

2. Διαπιστώθηκε όμως μία τάση συσσώρευσης βαρέων μετάλλων σε συγκεκριμένες περιοχές του κόλπου του Ηρακλείου υποδεικνύοντας ποικίλες ανθρωπογενείς επιδράσεις, οι οποίες μπορούν να παρακολουθηθούν και να εντοπισθούν με συστηματικότερη και μακροχρόνια έρευνα.

3. Η συσσώρευση μετάλλων όπως ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και ο μόλυβδος είναι δυνατόν να σχετίζεται με τις αλλαγές του δυναμικού οξειδοαναγωγής του επιφανειακού ιζήματος, ενώ ο μόλυβδος έδειξε ότι μπορεί να συσσωρεύεται περισσότερο σε ιζήματα με μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα και αυξημένο ποσοστό ιλύος-αργίλου.

4. Είναι δυνατή η διάκριση δύο υποομάδων στα αναλυθέντα βαρέα μέταλλα, όσον αφορά την κατανομή τους στα επιφανειακά ιζήματα του κόλπου του Ηρακλείου. Η μία ομάδα περιλαμβάνει το χαλκό, τον ψευδάργυρο και τον μόλυβδο, που δείχνουν μία τάση αύξησης των συγκεντρώσεων σε σχέση με το βάθος και η άλλη περιλαμβάνει το κάδμιο και τον υδράργυρο, που έδειξαν να εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις σε ρηχότερους σταθμούς .

5. Η ανάλυση καδμίου, υδραργύρου και χαλκού έδειξε ότι μπορεί να υπάρχουν περιοχές στον κόλπο του Ηρακλείου, οι οποίες θα μπορούσαν να χαρακτηριστούν σαν σημειακές πηγές επιβάρυνσης ή ρύπανσης (hot spots).

6. Η επιλογή του ιζήματος σαν υπόστρωμα ανίχνευσης τοξικών ουσιών στην περιοχή μελέτης οδήγησε σε πολύτιμες εκτιμήσεις και αποτελεί αναμφισβήτητα ένα κατάλληλο πεδίο έρευνας για την περαιτέρω παρακολούθηση της επιβάρυνσης του κόλπου του Ηρακλείου.

7. Η εργασία αυτή έδωσε ένα κίνητρο συστηματικότερης έρευνας, η οποία θα πρέπει να περιλαμβάνει και θαλάσσιους οργανισμούς, έτσι ώστε να οδηγήσει σε μια πληρέστερη εκτίμηση της συμπεριφοράς τοξικών ουσιών σε ένα άγνωστο μέχρι στιγμής θαλάσσιο περιβάλλον.

6 ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Για την εκτίμηση της επιβάρυνσης του θαλάσσιου συστήματος του κόλπου του Ηρακλείου από βαρέα μέταλλα ελήφθησαν 64 δείγματα επιφανειακού ιζήματος (0-2cm) με το ερευνητικό σκάφος "ΦΙΛΙΑ" του Ινστιτούτου Θαλάσσιας Βιολογίας Κρήτης από δειγματολήπτη τύπου Smith-McIntyre σε βάθη από 10 έως 100 μέτρα. Παράλληλα μετρήθηκε το

δυναμικό οξειδοαναγωγής και η θερμοκρασία του ιζήματος σε κάθε σταθμό δειγματοληψίας και έγινε εργαστηριακή ανάλυση σωματιδιακού οργανικού άνθρακα και κοκκομετρικής σύστασης των δειγμάτων.

Η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων χαλκού, ψευδαργύρου, μολύβδου, καδμίου και υδραργύρου στα δείγματα ιζήματος μετρήθηκε με την μέθοδο της Ατομικής Απορρόφησης σε φούρνο γραφίτη και με ψυκτοεξάχνωση (για τον υδράργυρο).

Με την βοήθεια στατιστικών μεθόδων (συσχέτιση, ανάλυση διακύμανσης και δοκιμασία t-test) διαπιστώθηκαν τα πλέγματα σχέσεων μεταξύ των παραμέτρων και οι σημαντικές διαφορές μεταξύ των συγκεντρώσεων των μετάλλων ό,που υπήρχαν.

Η περιεκτικότητα των επιφανειακών ιζημάτων του κόλπου του Ηρακλείου σε ιλύ και άργιλο αυξάνονταν σε σχέση με το βάθος κυρίως μετά τα 30 και 40 μέτρα. Αν και επικρατούσαν οξειδωτικές συνθήκες στο επιφανειακό ίζημα, στα 30 και 40 μέτρα διαπιστώθηκε σημαντική μείωση του δυναμικού οξειδοαναγωγής.

Οι συγκεντρώσεις του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα αυξάνονταν με το βάθος και παρουσίασαν καλή συσχέτιση με το ποσοστό ιλύος-αργίλου.

Οι συγκεντρώσεις των αναλυθέντων βαρέων μετάλλων αν και κυμάνθηκαν σε χαμηλά επίπεδα, παρουσιάστηκαν αυξημένες σε ορισμένες περιοχές του κόλπου, δείχνοντας πιθανές πηγές ρύπανσης. Τα ιζήματα κοντά στην μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας είχαν υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού, ενώ αυξημένες συγκεντρώσεις μολύβδου, καδμίου και υδραργύρου βρέθηκαν κοντά στην ευρύτερη περιοχή της πόλης του Ηρακλείου και της υπάρχουσας βιομηχανικής ζώνης.

Ενδιαφέρον παρουσίασε η αύξηση των συγκεντρώσεων του χαλκού και του ψευδαργύρου σε βάθη, όπου μειώνονταν το δυναμικό οξειδοαναγωγής, ενώ ο μόλυβδος φαίνεται να σχετίζεται περισσότερο με την αύξηση του ποσοστού ιλύος-αργίλου στο ίζημα.

Το κάδμιο και ο υδράργυρος βρέθηκαν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε ρηχότερους σταθμούς, ενώ οι τιμές τους σε μεγαλύτερα βάθη ήταν πολύ χαμηλές. Τα δύο αυτά μέταλλα και ο χαλκός χαρακτηρίζουν πιθανώς συγκεκριμένες πηγές ρύπανσης στον κόλπο του Ηρακλείου.

7 ABSTRACT

In order to estimate the degree of contamination in the marine environment of the Gulf of Heraklion, 64 surface sediment samples (0-2 cm) were taken from a Smith-McIntyre grab at depths between 10 and 100 m. The R/V "FILIA" of the Institute of Marine Biology of Crete was used for sampling the sediment.

The redox potential (Eh) and the temperature of the sediments were measured on board. In the laboratory the particulate organic carbon (POC) was determined and the particle size analysis of the sediment samples was performed.

The sediment samples were analysed for copper, zinc, lead, cadmium and mercury (total concentrations) by means of the Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometric method and cold vapor method (for mercury).

Statistical methods (correlation, ANOVA, t-test) were performed in order to evaluate any significant differences between metal concentrations and to detect the possible parameter effects.

The silt & clay content of the surface sediments of the Gulf of Heraklion was increased with the depth especially at stations deeper than 30m.

The surface sediments were generally well oxidized but at depths of 30 and 40 m the Eh values were significantly decreased.

The POC concentrations were increased with the depth revealing a very good positive correlation with the % silt & clay.

Although the heavy metal concentrations of the sediments were relatively low, significant increase were found in certain areas of the gulf showing possible contamination sources. The sediments near the power station had high concentrations of copper, while lead, mercury and cadmium content was increased at stations near the city of Heraklion and the industrial zone.

High copper and zinc concentrations were also found in sediment samples with low Eh-values and lead seems to correlate positively with the silt & clay content of the sediment. Cadmium and mercury values were very low in the sediments, but they were found higher at shallower stations, revealing hot-spot areas in the Gulf of Heraklion.

8 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ARNOUX, A., CHAMLEY, H., BELLAN-SANTINI, D., TATOSSIAN, J., DIANA, C., 1982. Etude mineralogique et chimique de sediments profonds de la Mediterranee occidentale (mission BIOMEDE II). VI J. Etud. Pollut., Cannes, C.I.E.S.M.

- BALISTIERI, L.S., MURRAY, J.W., 1982. The adsorption of copper, lead, zinc and cadmium on goethite from major ion seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46, 1253.
- BASFORD, D.J., ELEFThERIOU, A., 1988. The benthic environment of the North Sea(56o to 61o N). *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 68: 125-41.
- BENJAMIN, M.M., LECKIE, J.O., 1981. Conceptual model for metal-ligand-surface interactions during adsorption. *Env. Sci. Technol.*, 15, 1050.
- BRYAN, G.W., 1984. Pollution due to heavy metals and their compounds. In: O.Kinne (eds). *Marine Ecology*, Vol.5, Part 3.
- BUCHANAN, J.B., 1984. Sediment analysis. In Holme N.A. and McIntyre A.D. (eds) *Methods for the study of marine benthos*. Blackwell Scientific Publications, Oxford:41-65.
- BUCKLEY, P.J.M., Van den BERG, C.M.G., 1986. Copper complexation profiles in the Atlantic ocean. A comparative study using electrochemical and ion exchange techniques. *Mar. Chem.*, 19:281-296.
- CALLENDER, E., BOWSER, C.J., 1980. Manganese and copper geochemistry of interstitial fluids from manganese nodule-rich pelagic sediments of the northeastern equatorial Pacific Ocean. *Am. J. Sci.*, 280:1063-1096.
- CHAU, Y.K., SAITOH, H, 1973. Mercury in the international Great Lakes. *Proc. 16th Conf. Great Lakes Res., Int. Assoc. Great Lakes Res.* 221-232.
- DAVIS, J.A., LECKIE, J.O., 1978. Surface ionization and complexation at the oxide /water interface. *J. Colloidal Interface Sci.*, 67, 90.
- DONAZZOLO, R., HIEKE MERLIN, O., MENEGAZZO VITTURI, L., ORIO, A.O., PERIN, G., SEMENZATO, G., 1978. Mercury contamination in sediments of Venice's gulf. Preliminary results. IV *J. Etud. Pollutions*, Antalya, C.I.E.S.M.
- ELLIOTT, J.M., 1977. Statistical analysis of samples of benthic invertebrates. *Freshwater Biol. Assoc.*, 25: 157pp.
- FLATEU, G.N., REVILLON, P., AUBERT, M., AUBERT, J., CLEMENT, R., 1982. Repartition du mercure, cadmium, plomb et cuivre dans les sediments superficiels de la baie de Nice (France). VI *J. Etud. Pollutions*, Cannes, C.I.E.S.M.
- FOERSTNER, U., PATCHINEELAM, R., 1981. Chemical associations of heavy metals in marine deposits with special reference to pollution in the

- german North Sea. Rapp. P.-v. Reun. Cons. int. Explor. Mer, 181:49-58.
- FOERSTNER, U., WITTMANN, G. T. W., 1983. Metal pollution in the aquatic environment. Springer-Verlag, Berlin.
- FOLK, R.L., 1966. A review of grain-size parameters. Sedimentology. Elsevier Publishing Co., Amsterdam.
- FRILIGOS, N., 1978. Preliminary observations on the chemistry of Maliakos gulf (October, 1976). IV J. Etud. Pollutions, Antalya, C.I.E.S.M.
- FYTIANOS, K., VASILIKIOTIS, G.S., 1982. Concentration of heavy metals in sea-water and sediments from the northern Aegean Sea, Greece. VI J. Etud. Pollutions, Cannes, C.I.E.S.M.
- GERRINGA, L.J.A., 1990. Aerobic degradation of organic matter and the mobility of Cu, Cd, Ni, Pb, Zn, Fe and Mn in marine sediment slurries. Marine Chem., 29:355-374.
- GESAMP, 1987. Land/sea boundary flux of contaminants: contributions from rivers. Reports and studies GESAMP No. 32.
- GIERE, O., ELEFThERIOU, A., MURISON, D.J., 1988. Abiotic factors. In R.P. Higgins & H. Thiel (eds) Introduction to the study of meiofauna. Smithsonian Institution Press. Washington DC: 61-78.
- GOLDBERG, E.D., HODGE, V., KOIDE, M., GRIFFIN, J., GAMBLE, E., 1978. Pollution history of Chesapeake Bay. Geochim. Cosmochim. Acta, 42,1413.
- GOLDBERG, E.D., GRIFFIN, J.J., HODGE, V., KOIDE, M., WINDOM, H., 1979. Pollution history of the Savannah river estuary. Environ. Sci. Technol., 13, 588.
- GRAY, J.S., 1981. The ecology of marine sediments. Cambridge Univ. Press, London.
- HALLBERG, R.O., 1991. Environmental implications of metal distribution in Baltic Sea sediments. AMBIO, 20, 7:309-316.
- HAMOUDA, M.S., WILSON, J.G., 1989. Levels of heavy metals along the Libyan coastline. Mar. Pollut. Bull., 20, 12, pp.621-624.
- HAMZA, A., GALLUP, J.D., 1983. Management of industrial solid wastes in Alexandria, Egypt. In: MAP/UNEP State of the Mediterranean marine environment, Athens, 1989.
- HART, B.T., 1982. Uptake of trace metals by sediments and suspended particulates: a review. Hydroniologia, 91:299-313.

- HIROSE, K., DOKRYA, Y., SUGIMURA, Y., 1982. Determination of conditional stability constants of organic copper and zinc complexes dissolved in seawater using ligand exchange method with EDTA. *Mar. Chem.*, 11:343-354.
- HODGE, V., JOHNSON, S.R., GOLDBERG, E.D., 1978. Influence of atmospherically transported aerosols on surface ocean water composition. *Geochem. J.*, 12:7-20.
- HORNUNG, H., KRUMGALZ, B.S., COHEN, Y., 1984. Mercury pollution in sediments, benthic organisms and inshore fishes of Haifa Bay, Israel. *Marine Environ. Res.*, 12:191-208.
- HORNUNG, H., KROM, M.D., COHEN, Y., 1989. Trace metal distribution in sediments and benthic fauna of Haifa Bay, Israel. *Estuarine, Coastal and Shelf Sciences*, 29:43-56.
- JENNE, E.A., 1968. Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn concentrations in soils and water: The significant role of hydrous Mn and Fe oxides. *Adv. Chem. Ser.*, 73:337-387.
- KΑΡΑΚΑΣΗΣ, Ι., 1991. Συμβολή στη μελέτη του βενθικού οικοσυστήματος της υφαλοκρηπίδας της Κρήτης. Διδακτορική διατριβή.
- KEITH, L.H., LIBBY, R.A, CRUMMETT, W., TAYLOR, J.K., DEEGAN, J., WENTLER, G., 1983. Principles of environmental analysis. *Anal. Chemistry*, Vol. 55, No. 14.
- KERSTNER, M., DICKE, M., KRIEWS, M., NAUMANN, K., SCHMIDT, D., SCHULZ, M., SCHWIKOWSKI, M., STEIGER, M., 1988. Distribution and fate of heavy metals in the North Sea. In: Salomons, W., Bayne, B.L., Duursma, E.K., Foerstner, U. (eds). *Pollution of the North Sea: an assessment*. Springer-Verlag.
- KING, C.A.M., 1972. *Beaches and Coasts*. Edward Arnold Ltd London.
- KRAMER, C.J.M., 1985. On the copper complexation capacity in the marine environment. PhD. Thesis, NIOZ.
- KRATOCHVIL, B., TAYLOR, J. K., 1981. Sampling for chemical analysis. *Anal. Chemistry*, Vol. 53, No. 8.
- LEVINTON, J.S., 1982. *Marine Ecology*. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- LUOMA, S. N., 1983. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms - a review. *Sci. Total Environ.*, 28, 1.
- LUOMA, S.N., DAVIS, J.A., 1983. Requirements for modeling trace metal

- partitioning in oxidized estuarine sediments. *Mar. Chem.*, 12, 159.
- MAJORI, L., NEDOCLAN, G., MODONUTTI, G.B., DARIS, F., 1978. Levels of metal pollutants in sediments and biota of the gulf of Trieste: a long term survey. IV *J. Etud. Pollutions, Antalya, C.I.E.S.M.*
- MARING, H.B., 1985. Impact of atmospheric aerosols on trace metal chemistry in open ocean surface water. PhD Thesis, University of Rhode Island, Kingston, USA.
- MARING, H.B., DUCE, R.A., 1989. The impact of atmospheric aerosols on trace metal chemistry in open ocean surface seawater. II. Copper. *J. Geophys. Res.*, 94:1039-1045.
- MIKAC, N., PICER, M., STEGNAR, P., TUSEK-ZNIDARIC, M., 1985. Mercury distribution in a polluted marine area, ratio of total mercury, methyl mercury and selenium in sediments, mussels and fish. *Water Res.*, 9, 11, pp.1387-1392.
- MOORE, R.M., MILLEY, J.E., CHATT, A., 1984. The potential for biological mobilization of trace elements from aeolian dust in the ocean and its importance in the case of iron. *Oceanol. Acta*, 7:221-228.
- NRIAGU, J.O., PACYNA, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333:134-139.
- OLSEN, C.R., CUTSHALL, N.H., LARSEN, I.L., 1982. Pollutant-particle associations and dynamics in coastal marine environments: a review. *Mar. Chem.*, 11, 501.
- PAPACOSTIDIS, G., GRIGGS, G.-B., GRIMANIS, A.P., HOPKINS, T., ZAFIROPOULOS, D., 1974. The distribution of heavy metals in bottom sediments in the vicinity of the Athens sewage outfall. II *J. Etud. Pollutions, Monaco, C.I.E.S.M.*
- PROHIC, E., KNIEWALD, G., 1987. Heavy metal distribution in recent sediment of the Krka river estuary - an example of sequential extraction analysis. *Mar. Chem.*, 22:279-290.
- RAY, S., MACKNIGHT, S.D., 1984. Trace metal distributions in Saint John harbour sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, 15, 1, pp. 12-18
- REHM, E., SHULZ-BALDES, M., REHM, B., 1984. Geochemical factors controlling the distribution of Fe, Mn, Pb, Cd, Cu and Cr in Wadden areas of the Weser estuary (German Bay). *Veroeff. Inst. Meeresforsch. Bremerh.*, 20:75-102.

- RODGER, G.K., DAVIES, I.M., 1992. The recovery of a sewage sludge dumping ground: trace metal geochemistry in the sediment. *Sci. Total Environ.*, 119:57-75.
- RUTGERS van der LOEFF, M.M., WAYERS, D.A., 1986. The effect of oxygen tension in the sediment on the behaviour of waste radionuclides at the NEA Atlantic dumpsite. In: R.A. Bulman and J.R. Cooper (eds), *Proceedings of speciation of fission and activation products in the environment*. NRPB/CEC, Oxford, pp. 305-311.
- SALOMONS, W., BAYNE, B.L., DUURSMA, E.K., FOERSTNER, U., 1988. *Pollution of the North Sea. An assessment*. Springer-Verlag.
- SALOMONS, W., FOERSTNER, U., 1984. *Metals in the Hydrocycle*. Springer - Verlag, Berlin.
- SATSMADJIS, J., VOUTSINOUS-TALIADOURI, F., 1984. Pattern of trace elements in sediments of a greek tidal channel. *Mar. Pollut. Bull.*, 15, 3, pp.117-118.
- SCOULLOS, M., DASSENAKIS, M., 1983. Trace metals in a tidal Mediterranean embayment. *Mar. Pollut. Bull.*, 14, 1, pp.24-29
- SMITH, W., McINTYRE, A.D., 1954. A spring-loaded bottom sampler. *J. Mar. Biol. Assoc. U.K.* 33:257-64.
- STRICKLAND, J.D., PARSONS, T.R., 1972. *A practical handbook of seawater analysis*, 2nd edn. *Bulletin Fisheries Research Board of Canada*, no. 167, 310pp.
- SUNDA, W.C., HANSON, A.K., 1987. Measurement of free cupric ion concentration in seawater by a ligand competition technique involving copper sorption onto C18 sep-pac cartridges. *Limnol. Oceanogr.*, 32:537-551.
- TAYLOR, J.K., 1983. Validation of analytical methods. *Anal. Chem.* 55, 601a-608a.
- TAYLOR, J.K., 1987. *Quality assurance of chemical measurements*. Lewis Publishers.
- THOMAS, R.L., 1972. The distribution of mercury in the sediment of Lake Ontario. *Can. J. Earth Sci.* 9, 636-651.
- TOPPING, G., 1985. Quality of data in relation to marine environmental research monitoring. I.C.E.S.

- TOPPING, G., 1986. Quality of data: with special reference to the measurement of trace metals in marine samples. *The Sci. Total Environ.*, 49, 9-25.
- TUREKIAN, K.K., 1977. The fate of metals in the oceans. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 41, 1139.
- UNEP: State of mediterranean marine environment. MAP Technical Reports Series No. 28. UNEP, Athens, 1989
- Van den BERG, C.M.G., DHARMVANIJ, S., 1984. Organic complexation of zinc in estuarine interstitial and surface water samples. *Limnol. Oceanogr.*, 29:1025-1036.
- VIJVERBERG, F.A.J.M., COFINO, W.P., 1987. Control procedures: good laboratory practice and quality assurance. Techniques. In *Marine Environmental Sciences No.6.* I.C.E.S., Copenhagen, Denmark.
- VOUSINOU-TALIADOURI, F., SATSMADJIS, J., 1983. Distribution of heavy metals in sediments of the Patraikos gulf (Greece). *Mar. Pollut. Bull.*, 14, 1, pp.33-35.
- WALDICHUK, M., JAMIESON, W.D., BERMAN, S.S., 1987. Reference materials as assurance of quality in analysis of seawater, marine sediments and biological tissues. *Mar. Pollut. Bull.* 18, 477-481.
- WOLLAST, R., 1982. Methodology of research in micropollutants-heavy metals. *Wat. Sci. Tech.*, 14:107-125.
- ZOBELL, C.E., 1946. Studies on the redox potential of marine sediments. *Bulletin of the American Association of Petroleum Geologists*, 30:477-513.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ - Πίνακες

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία ολοκληρώθηκε στα πλαίσια του προγράμματος για την μελέτη της θαλάσσιας ρύπανσης του κόλπου Ηρακλείου και του κόλπου Μαλίων, που είχε αναλάβει το Ινστιτούτο Θαλάσσιας Βιολογίας Κρήτης (Ι.ΘΑ.ΒΙ.Κ.). Το αντικείμενο της εργασίας όμως περιορίζεται στον κόλπο του Ηρακλείου, ο οποίος παρουσίασε και το μεγαλύτερο ενδιαφέρον από πλευράς περιβαλλοντικής επιβάρυνσης. Είναι η πρώτη φορά που πραγματοποιείται παρόμοια μελέτη στην θαλάσσια περιοχή της Κρήτης και αποτελεί την απαρχή συστηματικότερων εργασιών με θέμα την εκτίμηση της θαλάσσιας ρύπανσης και την ερμηνεία των σχετιζόμενων φυσικοχημικών και βιολογικών φαινομένων στο θαλάσσιο οικοσύστημα.

Θα πρέπει να τονιστεί, ότι αφ' ενός μεν η ίδρυση και η πολύπλευρη ανάπτυξη του Ι.ΘΑ.ΒΙ.Κ. με προτεραιότητα σε εφαρμοσμένες ερευνητικές δραστηριότητες σχετικά με την μελέτη της θαλάσσιας ρύπανσης, αφ' ετέρου δε μιά περιοχή με γρήγορη ανάπτυξη, όπως είναι η βόρεια Κρήτη και ειδικότερα το Ηράκλειο, αποτελούν μείζονες λόγους στην κατεύθυνση της ανάχωσης τυχόν ανθρωπογενών επιδράσεων στο θαλάσσιο περιβάλλον, το οποίο αποτελεί μεταξύ άλλων πεδίο οικονομικής ανάπτυξης και ευρύτερα διαδεδομένο τόπο αναψυχής.

Για την διεκπεραίωση της παρούσας εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Διευθυντή του Ι.ΘΑ.ΒΙ.Κ. καθηγητή κ. Α. Ελευθερίου, ο

οποίος ήταν και ο επιβλέπων καθηγητής, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και το ενδιαφέρον του για το αντικείμενο της εργασίας. Ευχαριστώ επίσης τον καθηγητή του Πανεπιστημίου Κρήτης κ. Ν. Τσιμενίδη για την πρόθυμη συμβολή του στην κριτική βελτίωση της εργασίας.

Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τον Δρ. Κ. Ντούνα για την πολύτιμη βοήθειά του και τις συμβουλές του και τον Δρ. Ι. Καρακάση για την συνεργασία του σε πολλά στάδια της εργασίας.

Πρέπει να σημειώσω ότι η εργαστηριακή ανάλυση του οργανικού άνθρακα έγινε με την βοήθεια της βιολόγου κ. S. Zivanovic στο Εργαστήριο Χημείας του Ι.ΘΑ.ΒΙ.Κ.