



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ-ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»**

**ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΠΟΙΟΤΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ
ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΛΙΜΕΝΩΝ**

Ιωσήφ Γ. Φουντουλάκης



**«ΕΠΙΣΤΗΜΗ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ»**

Αθήνα, Οκτώβριος 2014

Επιβλέπων : Επίκουρος Καθηγητής Κ. Νουτσόπουλος



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ-ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»**

**ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΩΝ ΚΑΙ ΠΟΙΟΤΙΚΩΝ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΩΝ
ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ ΛΙΜΕΝΩΝ**

Ιωσήφ Γ. Φουντουλάκης

Το περιεχόμενο της ανά χείρας μεταπτυχιακής εργασίας αποτελεί προϊόν της δικής μου πνευματικής προσπάθειας. Η ενσωμάτωση σε αυτήν υλικού τρίτων, δημοσιευμένου ή μη, γίνεται με δόκιμη αναφορά στις πηγές, που δεν επιτρέπει ασάφειες ή παρερμηνείες.

**«ΕΠΙΣΤΗΜΗ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ»**

Αθήνα, Οκτώβριος 2014

Επιβλέπων : Επίκουρος Καθηγητής Κ. Νουτσόπουλος

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Κατ' αρχάς, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα επίκουρο καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Νουτσόπουλο για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την ανάθεση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, καθώς και την άριστη συνεργασία που είχαμε κατά τη διάρκεια εκπόνησής της.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω όσους συμφοιτητές συνεργάστηκαν μαζί μου για την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Τέλος, οφείλω να είμαι ευγνώμων στην οικογένειά μου για την αγάπη, την υπομονή και τη συμπαράσταση που έδειξαν στο πρόσωπό μου, για να ολοκληρώσω τις προπτυχιακές και μεταπτυχιακές μου σπουδές στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Πίνακας Περιεχομένων.....	i
Περίληψη.....	iii
Extended Abstract.....	iv
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 Γενικά.....	1
1.2 Βαρέα μέταλλα.....	1
1.3 Τα σημαντικότερα βαρέα μέταλλα ως χημικά στοιχεία του θαλάσσιου νερού.....	3
1.3.1 Σίδηρος.....	4
1.3.2 Κάδμιο.....	4
1.3.3 Χρώμιο.....	7
1.3.4 Χαλκός.....	9
1.3.5 Μόλυβδος.....	14
1.3.6 Μαγγάνιο.....	19
1.3.7 Νικέλιο.....	19
1.3.8 Ψευδάργυρος.....	21
1.4 Ιζήματα.....	27
1.4.1 Ορισμός-Φύση των Ιζημάτων.....	27
1.4.2 Ιδιότητες ιζημάτων.....	27
1.4.3 Ρυπασμένα Ιζήματα.....	32
1.4.3.1 μ.....	32
2. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ- ΔΙΕΘΝΕΙΣ ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΙ.....	34
2.1 Εισαγωγή.....	34
2.2 Κανονισμοί της Πολιτείας της Νέας Υόρκης.....	34
2.2.1 Εισαγωγή.....	34
2.2.2 Χαρακτηριστικά των Μετάλλων ως Ρυπογόνοι Ουσίες Ιζημάτων.....	37
2.2.3 Καθιέρωση επιπέδου ελέγχου συγκέντρωσης.....	39
2.2.4 Περιορισμοί στα Κριτήρια Ιζημάτων για τα Μέταλλα.....	41
2.2.5 Χρήση των κριτηρίων ιζημάτων σε αποφάσεις διαχείρισης κινδύνου.....	42
2.3 Κανονισμοί της NOAA (National Oceanic and Atmospheric Agency).....	46
2.3.1 Σκοπός και Προέλευση.....	46
2.3.2 Ερμηνεία και Χρήσεις.....	47
2.4 Ολλανδικοί Κανονισμοί.....	49
2.4.1 Εισαγωγή.....	49
2.4.2 Σοβαρή ρύπανση κάτω από το επίπεδο του ορίου παρέμβασης.....	50
2.4.3 Ενδεικτικά επίπεδα για σοβαρή ρύπανση.....	50
2.4.4 Όρια στόχου.....	52
2.5 Κανονισμοί της Πολιτείας Washington.....	54
2.5.1 Πρότυπα ιζημάτων – Γενικές απαιτήσεις.....	54
2.5.2 Επίπεδα καθορισμού ιζημάτων που βασίζονται στην προστασία της ανθρώπινης υγείας.....	56
2.5.3 Επίπεδα καθορισμού ιζημάτων που βασίζονται στην προστασία της βενθικής κοινότητας σε θαλάσσια και χαμηλής αλατότητας ιζήματα.....	57
2.6 Κανονισμοί της Πολιτείας Florida.....	59

2.6.1	Εισαγωγή.....	59
2.6.2	Πιθανές εφαρμογές των Προτεινόμενων Οδηγιών Αξιολόγησης Ποιοτικών Χαρακτηριστικών Ιζημάτων	61
2.6.3	Προέλευση των Οδηγιών Αξιολόγησης Ποιοτικών Χαρακτηριστικών Ιζημάτων για τα Παράκτια Ύδατα της Florida χρησιμοποιώντας την Προσέγγιση Βάρους της Απόδειξης	62
2.6.4	Οδηγίες Αξιολόγησης Ποιοτικών Χαρακτηριστικών Ιζημάτων για τα παράκτια ύδατα της Florida	66
2.7	Νορβηγικοί κανονισμοί (NIVA).....	69
3.	ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΠΟ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΛΙΜΕΝΕΣ (CASE STUDIES) ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΑΥΤΩΝ	73
3.1	Γενικά	73
3.2	Παράγοντας εμπλουτισμού (enrichment factor)	74
3.3	Μετρήσεις από λιμένες (case studies) και σύγκριση των μετρήσεων αυτών με τις οδηγίες ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων (SQGs)	75
3.3.1	Η περίπτωση του λιμένα της Πάτρας	75
3.3.2	Η περίπτωση του λιμένα του Κερατσινίου	77
3.3.3	Η περίπτωση του λιμένα Santa Rosalia, California	77
3.3.4	Η περίπτωση του λιμένα του Hong-Kong	80
3.3.5	Η περίπτωση του κόλπου Roro στο Lagos.....	81
3.3.6	Η περίπτωση του λιμένα της Βαρκελώνης	82
3.3.7	Η περίπτωση του λιμένα Portovesme (Σαρδηνία , Ιταλία)	83
3.2.8	Η περίπτωση του λιμένα Viareggio (Ιταλία).....	85
3.2.9	Η περίπτωση του λιμένα Rotterdam (Ολλανδία).....	87
3.2.10	Η περίπτωση του Παγασητικού κόλπου στο νομό Μαγνησίας , Θεσσαλία	89
4.	Συσχέτιση ρυπογόνων ουσιών (βαρέα μέταλλα) με λιμενικές δραστηριότητες.....	94
4.1	Γενικά	94
4.2	Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από διάφορες λιμενικές δραστηριότητες ανά τον κόσμο	96
4.3	Σύγκριση δραστηριοτήτων διαφόρων λιμένων και ρυπογόνων ουσιών (βαρέων μετάλλων)	106
5.	Συμπεράσματα.....	113
6.	Βιβλιογραφία	120
6.1	Ελληνική Βιβλιογραφία	120
6.2	Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία.....	121

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας είναι η συσχέτιση δραστηριοτήτων και ποιοτικών χαρακτηριστικών θαλασσίων ιζημάτων λιμένων ύστερα από βιβλιογραφική ανασκόπηση.

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία χωρίζεται σε πέντε κεφάλαια: την εισαγωγή, τους περιβαλλοντικούς κανονισμούς και τη διεθνή νομοθεσία, τα δεδομένα από μετρήσεις από διάφορους λιμένες και σύγκριση των μετρήσεων αυτών, τη συσχέτιση ρυπογόνων ουσιών (βαρέα μέταλλα) με λιμενικές δραστηριότητες και τα συμπεράσματα.

Στο πρώτο κεφάλαιο περιγράφονται βαρέα μέταλλα που είναι ρυπογόνες ουσίες για τα ιζήματα, οι ιδιότητές τους και οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον καθώς η φύση των ιζημάτων και οι ιδιότητές τους.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, γίνεται εκτενής αναφορά στην περιβαλλοντική νομοθεσία και τους διεθνείς κανονισμούς (ευρωπαϊκούς και αμερικάνικους) και πιο συγκεκριμένα, στη θέσπιση κριτηρίων για την αξιολόγηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων ώστε να ελαχιστοποιούνται οι δυσμενείς επιπτώσεις στον άνθρωπο και στο υδάτινο περιβάλλον.

Στο τρίτο κεφάλαιο, μελετώνται επαρκώς δέκα διαφορετικές περιπτώσεις λιμένων ανά τον κόσμο και αναλύεται ο τρόπος με τον οποίο μετρώνται οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων από τις δειγματοληπτικές περιοχές των λιμένων και υπάρχουν δύο συγκεντρωτικοί πίνακες των μετρήσεων αυτών με βάση τους κανονισμούς που περιγράφηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Στο τέταρτο κεφάλαιο αναλύονται οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις σε τέσσερις διαφορετικές θαλάσσιες περιοχές καθώς περιγράφονται και συγκρίνονται η συσχέτιση των ρυπασμένων ιζημάτων με λιμενικές δραστηριότητες με βάση τις δέκα προηγούμενες περιπτώσεις που περιγράφηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο.

Τέλος, στα συμπεράσματα γίνεται μια σύνοψη των βασικών διαπιστώσεων της εργασίας.

EXTENDED ABSTRACT

Harbors have been subjected to significant environmental pollution due to shipping (loading and unloading, accidental spills) and urban (waste-water emissions) activities. Since the sediments of the harbors act as sinks for the pollutants of the water column, the measurements of pollutant concentrations in the sediment are efficient indicators for the assessment of the pollution.

Heavy metals are considered as one of the most serious pollutants for their high toxicity, persistence in marine environment and bioaccumulation. Heavy metals are originated from natural and anthropogenic sources and thus could be found in a variety of physicochemical forms in the sediments ranging from strong chemical bonds in inert lattice positions to very weak intermolecular forces at the solid-liquid interface.

The aim of this post-graduate thesis is to examine the correlation of activities, natural and anthropogenic, and sediment quality in harbors.

This post-graduate thesis is divided into five chapters: the introduction, the environmental legislation and the international regulations, the data from measures by diverse harbors and comparison of these measures, the correlation of contaminants (heavy metals) with harbor activities and the conclusions.

First of all, heavy metals such as Fe, Ni, Cd, Cr, Mn, Zn, Cu and Pb are described which are contaminants for the sediments, their nature and their impact on the environment as well the nature of the sediments.

Additionally, there is an extended reference to the environmental legislation and the international regulations, and more precisely the criteria establishment so that adverse impacts are minimized to the human and the aquatic environment. Most of the guidelines have been applied in North America. These guidelines have attempted to integrate biological impacts. Some of them have been adapted by agencies in several countries and are used with purpose to remediation activities and the determination of severely contaminated areas. Initially, two sediment quality criteria were established, the Effects Range Low (ERL) and the Effects Range Median (ERM) according to the regulations of New York State. As for the Dutch

Regulations, the soil remediation policy uses intervention limits of soil remediation, limits for severe contamination and target values. The intervention limits of soil remediation indicate that the functional nature of soil for men, flora and fauna is harmed or threatened severely. These are representative of contamination level above which there is serious case soil contamination. As a part of this study two more sediment quality assessment guidelines were added for each contaminant in the coastal waters of Florida, the threshold effect levels TELs and probable effect levels PELs. The TELs define concentration of contaminants below which no biological impacts are expected, while PELs define concentration levels above which biological impacts are possible.

Furthermore, ten different case studies of harbors are analyzed and compared and the method, by which the concentration of contaminated heavy metals is measured from the sampling sites, is described. It can be observed that the most contaminated area is Keratsini (Greece), while the least contaminated area is Rotterdam because the Dutch regulations are applied. Two different regulations are used to compare the sediment contamination in heavy metals, the legislation of New York State for Keratsini, Santa Rosalia, Patras, Hong-Kong, Lagos and Pagasitikos Gulf and the Norwegian regulations (NIVA) for Rotterdam, Portovesme, Viareggio and Barcelona. Moreover, the enrichment factor is calculated to distinguish the metal sources between anthropogenic and natural activities which occur and the contamination rate in the sediment.

In the fourth chapter, the environmental impacts of four different coastal areas are described as well the correlation of contaminants (heavy metals) with harbor activities. As far as the environmental impacts of four different coastal areas (Adriatic sea, Taiwan, Vietnam and Thermaikos Gulf) are concerned, it is proved that the anthropogenic and natural activities cause disturbance of ecological equilibrium. As for the correlation of contaminants (heavy metals) with harbor activities, two main factors contribute to pollutant accumulation in harbor sediments:

1) Ports and waterways are usually an important focus of industrial (shipping, loading and unloading, accidental spills) and urban (waste-water emissions) activities

2) They have been designed to minimize hydrodynamic energy on the inside.

The disposal of dredged material is usually controlled by a license system, which actually requires the issue of a permit previous analysis and scientific evaluation of the dredged material and the intended disposal site. Economic, engineering, environmental, regulatory and social aspects all need close consideration for dredged material management through information on the physical, chemical and biological characteristics of the sediment are usually necessary to determine potential dredging methods a tiered approach, focusing step by step more on details when necessary.

As for the ten case studies, it must be noted that the concentrations of trace elements in harbor sediments depends on the mineralogy of the area and the local physicochemical and hydrodynamic conditions. The comparison is reliable only in cases when similar analytical procedures have been used. The Cd, and Pb levels in Patras harbor are lower than industrialized and less contaminated harbors such as Rotterdam, while the Ni are higher. As for Keratsini, the values of heavy metals and especially Pb and Cu are high because of the central sewage outfall of Athens. As for Santa Rosalia, the high concentrations of Cu and Zn come from smelter copper waste. Finally, as for the port of Lagos, the sources of Cd are correlated with shipyard and ship painting.

To sum up, in the last chapter, a synopsis of the two previous chapters is described and further investigation is proposed with purpose to remediation of contaminated harbor sediments.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Γενικά

Η ρύπανση των υδατικών οικοσυστημάτων από βαρέα μέταλλα ανθρωπογενούς προέλευσης αποτελεί ένα από τα σημαντικά ζητήματα οικολογικού προβληματισμού. Στα υδατικά οικοσυστήματα το ίζημα δρα ως αποθήκη για τα βαρέα μέταλλα, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις τους σε αυτό να υπερβαίνουν πολλές φορές τις αντίστοιχες στο υπερκείμενο νερό κατά τρεις ως πέντε τάξεις μεγέθους. Η διαθεσιμότητα, επομένως, έστω και ενός μικρού ποσοστού της συγκέντρωσης του μετάλλου του ιζήματος στους ζωντανούς οργανισμούς – το φαινόμενο αυτό καλείται βιοδιαθεσιμότητα – μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση συγκεντρώσεων σε αυτούς αρκετά υψηλών και επικίνδυνων ως προς την επιβίωση τους.

Οι δύο βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν τη βιοδιαθεσιμότητα, είναι η μετατροπή των βαρέων μετάλλων σε αδιάλυτα σουλφίδια και η προσρόφηση των μετάλλων στο ίζημα.

Μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος η οποία επιχειρεί να προσδιορίσει τη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στα ιζήματα, βασίζεται στην τάση πολλών τοξικών μετάλλων (Cd, Cu, Pb, Ni και Zn) να σχηματίζουν ισχυρά αδιάλυτα μεταλλικά σουλφίδια παρουσία σουλφιδίων του μαγγανίου. (Μουντούρης κ.α., 2005)

1.2 Βαρέα μέταλλα

Πολλοί ορισμοί έχουν δοθεί στον όρο βαρέα μέταλλα με αποτέλεσμα να μην υπάρχει ακριβής ερμηνεία του όρου. Γενικώς, αφορά στα χημικά στοιχεία του Περιοδικού Πίνακα που ανήκουν στις Ομάδες 3-16 και τις Περιόδους Τετάρτη και πάνω. Συνήθως, στα βαρέα μέταλλα περιλαμβάνονται μέταλλα και μεταλλοειδή με ειδικό βάρος μεγαλύτερο από 5 gr/cm^3 και σχετικά μεγάλο ατομικό βάρος. Τα σημαντικότερα βαρέα μέταλλα που συμπεριλαμβάνονται σε ένα τυπικό έλεγχο τυπικής περιβαλλοντικής μελέτης είναι τα εξής: αντιμόνιο (Sb), αργίλιο (Al), άργυρος (Ag), αρσενικό (As), βανάδιο (V), βάριο (Ba), βηρύλλιο (Be), θάλλιο (Tl), κάδμιο (Cd), κασσίτερος (Sn), κοβάλτιο (Co), λίθιο (Li), μαγγάνιο (Mn), μαγνήσιο

(Mg), μολυβδαίνιο (Mo), μόλυβδος (Pb), νικέλιο (Ni), σίδηρος (Fe), σελήνιο (Se), στρόντιο (Sr), τιτάνιο (Ti), υδράργυρος (Hg), χαλκός (Cu), χρώμιο (Cr), ψευδάργυρος (Zn).

Τα βαρέα μέταλλα στο θαλάσσιο νερό απαντώνται σε διάφορες μορφές με κυριότερη τη διαλυτή μορφή, δηλαδή ανόργανες και οργανικές μεταλλοενώσεις. Εκτός από τη διαλυτή μορφή, τα μέταλλα βρίσκονται επίσης ως αιωρούμενα μέσα στην υγρή στήλη και ιδιαίτερα στις περιοχές με μεγάλη συγκέντρωση αιωρούμενου υλικού.

Τα μέταλλα απαντώνται στα ορυκτά και ως εκ τούτου συναντώνται στο θαλάσσιο νερό, τα ιζήματα και τους βιολογικούς ιστούς σε τιμές υποβάθρου. Αρκετά βαρέα μέταλλα θεωρούνται πολύ σημαντικά σε πολύ μικρές ποσότητες για την ομαλή ανάπτυξη των οργανισμών και συμμετέχουν σε μεταβολικούς μηχανισμούς. Όταν όμως οι συγκεντρώσεις των μετάλλων μέσα στην υγρή στήλη υπερβούν αυτές τις τιμές υποβάθρου τότε η περίσσεια των μετάλλων μπορεί να είναι ιδιαίτερα τοξική για το υδατικό οικοσύστημα (Scoullios et al., 2001). Εκτιμάται ότι σημαντικές ποσότητες μετάλλων διοχετεύονται στη θάλασσα με άμεση διάθεση κυρίως βιομηχανικών καταλοίπων αλλά και οικιακών λυμάτων. Το φορτίο των ποταμών είναι μια ακόμη πηγή εισόδου μετάλλων στη θάλασσα και ιδίως όταν πρόκειται για ποταμούς με μεγάλη ροή ή/και για εκείνους που διέρχονται από περιοχές με έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα. Ακόμη, η ατμόσφαιρα είτε μέσω του μηχανισμού ανταλλαγής αερίων στη μεσεπιφάνεια ατμόσφαιρας-θάλασσας είτε με τις ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις ή την καθίζηση συστατικών που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα συνεισφέρει στην προσθήκη μεταλλικών ενώσεων στη θάλασσα οδηγώντας συχνά σε φαινόμενα έντονης ρύπανσης.

Τα βαρέα μέταλλα στο ίζημα, κατανέμονται σε διάφορες φάσεις (Tessier et al., 1979, Forstner & Wittmann 1983). Μπορούν να συμμετέχουν σαν κύρια στοιχεία ή ιχνοστοιχεία στη δομή πυριτικών ή άλλων βαρέων ορυκτών. Γενικά, σε παράκτια ιζήματα είναι συνηθισμένη η παρουσία ανθεκτικών φάσεων και κρίνονται γεωχημικά αδρανή σε θέματα ρύπανσης και βιοσυσσώρευσης (Wedepohl, 1978). Μπορεί να βρίσκονται προσροφημένα σε ενεργές επιφάνειες, όπως αργιλικά ορυκτά, υδροξείδια σιδήρου και μαγγανίου, άμορφο πυριτικό οξύ και οργανική

ύλη που έχουν τη δυνατότητα να προσροφούν κατιόντα μετάλλων από το νερό, απελευθερώνοντας άλλα μέσω μηχανισμών ιοντοανταλλαγής (Forstner & Witmann, 1983), ενώ η σειρά ικανότητας προσρόφησης είναι $MnO_2 >$ χουμικά οξέα $>$ οξείδια σιδήρου $>$ αργιλικά ορυκτά (Guy & Chakrabati, 1975).

Τα υδροξείδια του σιδήρου και μαγγανίου μπορούν να αποτελέσουν ένα σημαντικό μέσο καταβύθισης βαρέων μετάλλων, κυρίως με μηχανισμούς καθίζησης (Lee, 1975).

Οι οργανικές ενώσεις, καθώς και οι οργανικές επικαλύψεις των αργιλικών ορυκτών είναι πολύ ενεργοί παράγοντες δέσμησης βαρέων μετάλλων και υπερκαλύπτουν συχνά τη δράση άλλων παραγόντων, όπως τα οξείδια του Fe και Mn (Jonasson, 1977).

Η αποδέσμευση των βαρέων μετάλλων από φάσεις του ιζήματος και η είσοδός τους σε διαλυτή μορφή στην υγρή στήλη, έχει επιβαρυντικές συνέπειες για το υδατικό οικοσύστημα. Η επαναδιαλυτοποίηση αυτή προκαλείται από χημικές αλλαγές στο νερό, όπως αύξηση αλατότητας, μεταβολή οξειδοαναγωγικών συνθηκών, μείωση του pH, αύξηση της συγκέντρωσης των φυσικών και συνθετικών οργανικών συμπλόκων. Οι διεργασίες αυτές εντείνονται από θαλάσσιες δραστηριότητες όπως θαλάσσια κύματα, τις παλίρροιες, τα ρεύματα και τη βιοαναμόχλευση, που προκαλούν απαναιώρηση του ιζήματος και ανάμειξη του υγρού των πόρων με την υπερκείμενη θαλάσσια μάζα (Burgess & Scott, 1992).

Ιδιαίτερη σημασία αποκτά η μελέτη και ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των διαφόρων ιοντικών μορφών κάθε μετάλλου (speciation) γνωρίζοντας ότι η τοξικότητα και η επικινδυνότητα μεταβάλλονται όταν αλλάζει η ιοντική μορφή. Δηλαδή, απλώς και μόνο η γνώση της ολικής περιεκτικότητας του θαλάσσιου νερού μιας συγκεκριμένης περιοχής σε κάποιο μέταλλο δεν μπορεί να δώσει σαφή εικόνα της περιβαλλοντικής κατάστασης που επικρατεί. (Σακελλαριάδου Φ., 2007)

1.3 Τα σημαντικότερα βαρέα μέταλλα ως χημικά στοιχεία του θαλάσσιου νερού

Τα σημαντικότερα χημικά στοιχεία που απαντώνται στο θαλάσσιο νερό είναι τα παρακάτω:

1.3.1 Σίδηρος

Ο σίδηρος (Fe) απαντάται στη θάλασσα σε καλά οξυγονωμένα νερά κυρίως ως $\text{Fe}(\text{OH})_3$, με συγκεντρώσεις κυμαινόμενες από 0,1 έως 2,5 nmol/kg και μέση τιμή 1nm/kg (Bruland,1983). Ο σίδηρος είναι ένα ιχνοστοιχείο του θαλάσσιου νερού με πολύ μεγάλη σπουδαιότητα για τη φυσιολογική φυτοπλαγκτονική ανάπτυξη. Η συγκέντρωση του σιδήρου στη θάλασσα κυμαίνεται γενικά από 1 έως 50 mg/L. Ο σίδηρος στη θάλασσα προέρχεται κυρίως από τη διάβρωση των ορυκτών. Γενικά, παρατηρείται μια αύξηση των συγκεντρώσεων στα παράκτια ύδατα ενώ σημειώνονται εποχικές αυξομειώσεις. Σε μια κάθετη κατανομή της περιεκτικότητας του θαλάσσιου νερού σε σίδηρο, συνήθως η συγκέντρωση του σιδήρου αυξάνεται αυξανόμενου του βάθους της υγρής στήλης ενώ τόσο στο επιφανειακό σώμα νερού όσο και κοντά στο βυθό παρουσιάζει μείωση. Στα επιφανειακά ύδατα, η ηλιακή ακτινοβολία μπορεί να εισχωρήσει ευκολότερα και κατά συνέπεια στα νερά αυτά αντιστοιχεί υψηλότερος βαθμός παραγωγικότητας και φυτοπλαγκτονικής ανάπτυξης με αποτέλεσμα τη δέσμευση του σιδήρου που συνεπάγεται ελάττωση της περιεκτικότητάς του στα αντίστοιχα υδάτινα σώματα. Αντίθετα, η αποσύνθεση της οργανικής ύλης σε μεγαλύτερα βάθη απελευθερώνει σίδηρο. Η ανακύκλωση αυτή ευθύνεται για την αύξηση της συγκέντρωσης του σιδήρου αυξανόμενου του βάθους. Ακόμη, ο σίδηρος στη θάλασσα συναντάται στους σιδηρομαγγανιούχους κόνδυλους.

1.3.2 Κάδμιο

Το κάδμιο (Cd) απαντάται στη θάλασσα κυρίως ως CdCl_2 , με εύρος συγκεντρώσεων 0,001-1,1 nmol/kg και μέση τιμή 0,7 nmol/kg (Bruland, 1983). Το κάδμιο θεωρείται θρεπτικό στοιχείο δηλαδή ανακυκλώνεται στην υγρή στήλη. Η συμμετοχή του στους θαλάσσιους βιογεωχημικούς κύκλους ευθύνεται για τη σχετική του έλλειψη στα επιφανειακά ύδατα και τον αντίστοιχο εμπλουτισμό του σε κάποιο βάθος της υγρής στήλης νερού. Το κάδμιο αποτελεί μη απαραίτητο ιχνοστοιχείο. Είναι ένα από τα πιο τοξικά και ευκίνητα μέταλλα στο χώμα (Kubova et al., 2008). Σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να είναι τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς (CCME, 1999a).

Απαντάται στον φλοιό της γης σε ορυκτά σε συνδυασμό με τον ψευδάργυρο, το μόλυβδο και το χαλκό. Το κάδμιο είναι ένα μαλακό λευκόχρυσο μέταλλο. Σε αρκετές περιπτώσεις το κάδμιο, ως οξείδιο καδμίου, παραλαμβάνεται ως παραπροϊόν κατά την επεξεργασία και παραγωγή μετάλλων όπως του ψευδαργύρου, του μολύβδου και του χαλκού. Επιπλέον χρησιμοποιείται στα χρώματα, σε μπαταρίες Ni-Cd και σε σταθεροποιητές πλαστικών. Ανιχνεύεται στα φωσφορικά λιπάσματα ως πρόσμιξη του πετρώματος της αρχικής πηγής φωσφόρου (USPHS, 2008). Βρίσκεται σε λάδια μηχανών, σε λάστιχα αυτοκινήτων και σε ενώσεις ψευδαργύρου (Tokalioglu et al., 2003).

❖ Φυσικές ιδιότητες καδμίου

Το κάδμιο είναι πιο ασταθές μέταλλο σε σχέση με τον ψευδάργυρο ή τον μόλυβδο, και η διαλυτότητά του επηρεάζεται σημαντικά από το pH (Pickering, 1986) αλλά και από τη χημική του μορφή. Το κάδμιο, το ανθρακικό κάδμιο και τα οξείδια του καδμίου είναι αδιάλυτα στο νερό. Το χλωριούχο κάδμιο και το θειϊκό κάδμιο είναι διαλυτά στο νερό. Συνεπώς, αυξημένες συγκεντρώσεις χλωριόντων οδηγούν στον σχηματισμό ενώσεων με τα χλωριόντα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η προσρόφηση του καδμίου στο ίζημα και να αυξάνεται η συγκέντρωσή του στο διάλυμα (Gambrell et al., 1991), αυξάνοντας την κινητικότητά του (Luoma, 1983).

Επιπλέον, οι οξειδοαναγωγικές συνθήκες επηρεάζουν τη διαθεσιμότητά του. Έχει μετρηθεί υπό οξειδωτικές συνθήκες δεκαπλάσια συγκέντρωση διαλυτού καδμίου (Gambrell et al., 1991) σε σχέση με τη συγκέντρωσή του υπό αναγωγικές συνθήκες (CCME, 1999a). Αυτό συμβαίνει διότι σε ανοξικό περιβάλλον, το κάδμιο και δεσμεύεται από το αδιάλυτο οργανικό υλικό και σχηματίζει ένωση θειούχου καδμίου (CdS) το οποίο έχει πολύ χαμηλή διαλυτότητα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η βιοδιαθεσιμότητά του. Μελέτες σε λιμναίο ίζημα έχουν δείξει ότι το κάδμιο ανιχνεύεται κυρίως στο ανταλλάξιμο κλάσμα, στα ανθρακικά και στα οξείδια σιδήρου και μαγγανίου (Schintu et al., 1991). Τέλος, έχει φανεί ότι είναι ένα από τα πιο ευκίνητα (Tack et al., 1996a, Stephens et al., 2001) και δυνητικά βιοδιαθέσιμα μέταλλα (Prusty et al., 1994), όπως έχει προκύψει από την εφαρμογή διάφορων δοκιμών έκπλυσης σε ιζήματα (Lions et al., 2007).

❖ Επιπτώσεις του καδμίου

Το κάδμιο μπορεί να προσληφθεί από την κατανάλωση φαγητού και νερού ή από εισπνοή. Δεν εισέρχεται στο σώμα μέσω του δέρματος. Πρόκειται για ένα στοιχείο το οποίο συσσωρεύεται στον οργανισμό, επηρεάζοντας ιδιαίτερα τα νεφρά και το καρδιοαναπνευστικό σύστημα, το σπλήνα και τον θυροειδή αδένα. Σε περίπτωση ανεπάρκειας σιδήρου ή άλλων θρεπτικών από τη διατροφή, είναι μεγάλη η πιθανότητα πρόσληψης μεγαλύτερης ποσότητας καδμίου από τη διατροφή. Αντικαθιστά τον ψευδάργυρο, ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο στον οργανισμό, επηρεάζοντας διάφορες βιολογικές και φυσιολογικές αντιδράσεις. Η μεγαλύτερη ποσότητα του καδμίου που εισέρχεται στο σώμα μεταφέρεται στα νεφρά και στο συκώτι και μπορεί να παραμείνει εκεί για αρκετά χρόνια. Μια μικρή ποσότητα του καδμίου απομακρύνεται από το σώμα με τα ούρα και τα περιττώματα. Επιπλέον, το σώμα μπορεί και μετατρέψει το κάδμιο σε μορφή που είναι αβλαβή, αλλά σε περίπτωση πολύ μεγάλης ποσότητας καδμίου μπλοκάρεται η ικανότητα των νεφρών και του συκωτιού να μετατρέψουν το κάδμιο σε αβλαβή μορφή.

Η έκθεση σε χαμηλά επίπεδα καδμίου για μεγάλο χρονικό διάστημα μπορεί να κάνει αδύναμα τα οστά με αποτέλεσμα να προκαλούνται εύκολα σπασίματα. Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) κατατάσσει το κάδμιο και τις ενώσεις του στην ομάδα 1 ως καρκινογόνα για τον άνθρωπο.

❖ Μεταφορά, κατανομή και κατάληξη καδμίου στο περιβάλλον

Το κάδμιο σε σχέση με άλλα μέταλλα θεωρείται ως το περισσότερο ευκίνητο στο υδάτινο περιβάλλον και στο χώμα (Kubova et al., 2008). Στην περίπτωση διεργασιών σε υψηλή θερμοκρασία, τα οξειδία, τα χλωριούχα και τα θειικά του καδμίου μπορεί να υπάρχουν στον αέρα ως σωματίδια ή ατμοί. Με αυτή τη μορφή μπορεί να μεταφερθεί σε αρκετά μεγάλη απόσταση και να κατακρημνιστεί πάνω στο χώμα και στις επιφάνειες των υδάτων. Πρόκειται για σταθερές ενώσεις που δεν υπόκεινται σε φωτοχημικές αντιδράσεις.

Στο νερό, το κάδμιο βρίσκεται ως δισθενές κατιόν, υδροξείδιο του καδμίου και ανθρακικό κάδμιο. Κάποιες ενώσεις του καδμίου, όπως το θειούχο κάδμιο, το

ανθρακικό κάδμιο και το οξείδιο του καδμίου είναι πρακτικά αδιάλυτα στο νερό. Στην περίπτωση του θαλασσινού νερού, το κάδμιο σχηματίζει χλωριούχες ενώσεις με τα χλωριόντα όπως CdCl^+ , CdCl_2 , CdCl^{3-} και ένα μικρό ποσοστό βρίσκεται ως δισθενές κατιόν (Cd^{2+}). Σε αναγωγικό περιβάλλον, παρουσία θειούχων ιόντων, το κάδμιο κατακρημνίζεται ως θειούχο κάδμιο. Στα περισσότερα φυσικά επιφανειακά νερά, τα συστατικά ακολουθούν την παρακάτω σειρά για να δημιουργήσουν ενώσεις με το κάδμιο: χουμικά οξέα > CO_3^{2-} > OH^- \geq Cl^- \geq SO_4^{2-} . Αξίζει να αναφερθεί ότι επειδή το κάδμιο στο νερό υπάρχει στην οξειδωτική κατάσταση +2, το υδάτινο κάδμιο δεν επηρεάζεται ισχυρά από το δυναμικό οξειδοαναγωγής του νερού. Επομένως, στο νερό βρίσκεται ως ενυδατωμένο ιόν ή σχηματίζει ενώσεις με ανόργανα και οργανικά συστατικά.

Οι διαλυτές μορφές του καδμίου μεταφέρονται στο νερό, ενώ οι αδιάλυτες μορφές κατακρημνίζονται και προσροφώνται στα ιζήματα. Τα χουμικά οξέα είναι το κύριο συστατικό του ιζήματος υπεύθυνο για την προσρόφηση του καδμίου. Το κάδμιο μπορεί να συμμετάσχει σε αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής και ανταλλαγής με τις αρνητικά φορτισμένες θέσεις των αργιλικών ορυκτών (Δαμικούκα Ι., 2011, Σακελλαριάδου Φ., 2007).

1.3.3 Χρώμιο

Το χρώμιο (Cr) απαντάται στη θάλασσα σε καλά οξυγονωμένα νερά κυρίως ως CrO_4^{2-} , NaCrO_4^- , με εύρος συγκεντρώσεων 2-5 nmol/kg και μέση τιμή 4 nmol/kg (Bruland, 1983). Θεωρείται θρεπτικό στοιχείο και ανακυκλώνεται στην υγρή στήλη. Συμμετέχει σε πολλούς βιογεωχημικούς κύκλους με αποτέλεσμα να παρουσιάζει έλλειψη στα επιφανειακά νερά και εμπλουτισμό σε κάποιο βάθος της υγρής στήλης νερού. Το χρώμιο είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον άνθρωπο και τα θηλαστικά, όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να είναι τοξικό, μεταλλαξιγόνο, καρκινογόνο και μπορεί να προκαλέσει και τερατογένεση (Ronald Eisler, 1986). Στα υδατικά συστήματα ανιχνεύεται με δύο σθένη οξείδωσης: ως εξασθενές (Cr(VI)) και τρισθενές (Cr(III)).

Το εξασθενές χρώμιο είναι τοξικό και γνωστό καρκινογόνο. Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) κατατάσσει το εξασθενές χρώμιο στην ομάδα 1, ως καρκινογόνο για τον άνθρωπο, και το μεταλλικό και δισθενές χρώμιο

κατατάσσονται στην ομάδα 3, δηλαδή δεν ταξινομούνται ως καρκινογόνα για τον άνθρωπο, λόγω ανεπάρκειας στοιχείων από έρευνες σε ανθρώπους και ζώα. Το χρώμιο προσροφάται ασθενώς στα χώματα με αποτέλεσμα να είναι περισσότερο κινητικό. Από την άλλη, το τρισθενές χρώμιο χαρακτηρίζεται από μικρότερη τοξικότητα και κινητικότητα, προσροφάται ισχυρά στο έδαφος και σχηματίζει αδιάλυτα κατακρημνίσματα.

Οι βενθικοί οργανισμοί εκτίθενται στο διαλυτό και σωματιδιακό χρώμιο στο νερό των πόρων και στο υπερκείμενο νερό, καθώς και στο δεσμευμένο χρώμιο στα ιζήματα, μέσω επαφής και κατάποσης. Έχουν δημοσιευθεί σημαντικές ανασκοπήσεις αναφορικά με τους κινδύνους και τις επιπτώσεις του χρωμίου στα ασπόνδυλα, στα ψάρια, στα ζώα και στον άνθρωπο (Eisler, 1986). Στη διαλυτή φάση, κυρίαρχο είναι το εξασθενές χρώμιο, και η απομάκρυνσή του ελέγχεται από διεργασίες προσρόφησης και αναγωγής προς το τρισθενές χρώμιο. Το τρισθενές χρώμιο επειδή προσροφάται ισχυρά στα σωματίδια, συσσωρεύεται και παραμένει στα ιζήματα (CCME, 1999b). Επομένως, η μεταφορά και κατάληξη του χρωμίου στο υδάτινο περιβάλλον εξαρτάται σημαντικά από τη χημική μορφή του, με το εξασθενές χρώμιο να είναι η κυρίαρχη μορφή στα οξυγονωμένα νερά, και το τρισθενές χρώμιο στα ιζήματα, στα ανοξικά νερά και σε νερά με χαμηλό pH (Environment Canada, 1998b).

❖ Εφαρμογές

Το χρώμιο χρησιμοποιείται κατά την παρασκευή επιχρωμιωμένου και ανοξειδωτού χάλυβα, όπως επίσης και στους πύργους ψύξης των εγκαταστάσεων παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, για να αποτραπεί η διάβρωση των ψυχόμενων σωλήνων ψύξης. Επιπλέον, εφαρμόζεται στη βυρσοδεψία, σε χρωστικές ουσίες υφάνσιμων υλών, καθώς και σε ορισμένα συντηρητικά ξύλου.

Όπως έχει προαναφερθεί, τα χώματα και τα ιζήματα αποτελούν πηγή αλλά παράλληλα δεσμεύουν τα μέταλλα. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στα ιζήματα είναι σημαντικά υψηλότερες από τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στην υγρή στήλη. Η κινητικότητα και η κατανομή των μετάλλων στα ιζήματα, ελέγχεται από διεργασίες συμπεριλαμβανομένου της οξειδωσης-αναγωγής, της ρόφησης-εκρόφησης, της συμπλοκοποίησης αλλά και διαφόρων μηχανισμών που

λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα και συγκρατούν ή εκλύουν τους ρύπους. Ο Evans, σε ένα πολύ καλό άρθρο αναφέρεται στη χημεία και τον τρόπο με τον οποίο συγκρατούνται τα μέταλλα στο χώμα (Evans, 1989). Τα μεταλλικά ιόντα συγκρατούνται στο ίζημα και στο χώμα με τους παρακάτω βιογεωχημικούς μηχανισμούς (Adriano et al., 2005): την προσρόφηση, τις αντιδράσεις συμπλοκοποίησης, την κατακρήμνιση σχηματιζόμενων ενώσεων για παράδειγμα οξειδίων, υδροξειδίων, οξειδίων-υδροξειδίων, ανθρακικών, θειούχων, φωσφορικών και πυριτικών (Evans, 1989, Δαμικούκα Ι., 2011, Σακελλαριάδου Φ., 2007).

1.3.4 Χαλκός

Ο χαλκός (Cu) απαντάται στη θάλασσα σε καλά οξυγονωμένα νερά κυρίως ως CuCO_3 , CuOH^+ και Cu^{2+} , με εύρος συγκεντρώσεων 0,5-6 nmol/kg και μέση τιμή 4 nmol/kg (Bruland, 1983). Θεωρείται θρεπτικό στοιχείο και είναι ένα ιχνημέταλλο ζωτικής βιολογικής σπουδαιότητας. Στη θάλασσα, η περιεκτικότητα σε χαλκό κυμαίνεται σημαντικά από περιοχή σε περιοχή και ιδίως στις παράκτιες περιοχές κοντά στις εκβολές ποταμών ή άλλων αποσχίσεων γλυκών ή υφάλμυρων νερών. Η κατανομή του χαλκού στα επιφανειακά στρώματα θαλασσίου νερού μειώνεται καθώς αυξάνεται η απόσταση από την παράκτια περιοχή. Αυτή η μορφή του profile αναμένεται αν:

- Αφενός, η τροφοδοσία με χαλκό εστιάζεται στην παράκτια ζώνη με μηχανισμούς όπως ποτάμια φορτία, ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις, διάχυση από τα ιζήματα και ανάβλυση.
- Αφετέρου, μόνο ένα μικρό ποσοστό της συνολικής ποσότητας του χαλκού κατορθώνει να απομακρυνθεί από την παράκτια περιοχή και με οριζόντια μετατόπιση να φθάσει στην ανοικτή θάλασσα.

Ο χαλκός εμφανίζει εκλεκτική τάση συσσώρευσης σε φυτικούς και ζωικούς ιστούς. Πολύ υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού είναι τοξικές για τους θαλάσσιους οργανισμούς. Ο χαλκός παρουσιάζει μείωση της συγκέντρωσής του στα επιφανειακά σώματα νερού λόγω της δέσμευσης του από τους φυτοπλακτονικούς πληθυσμούς. Οι πληθυσμοί αυτοί παρουσιάζουν έντονους ρυθμούς αύξησης στα επιφανειακά στρώματα λόγω της μεγαλύτερης

δυνατότητας που έχει το ηλιακό φως να εισέλθει στα στρώματα αυτά. Αυξανόμενου του βάθους, η συγκέντρωση του χαλκού αυξάνεται λόγω ανακύκλωσης του χαλκού, που προκύπτει στην απελευθέρωσή του από την οργανική ύλη που αποσυντίθεται. Ο χαλκός είναι ένα κοκκινωπό μέταλλο φυσικά απαντώμενο σε βράχους, στο χώμα, στο νερό, στα ιζήματα και, σε χαμηλά επίπεδα, στον αέρα. Όταν οι διαλυτές ενώσεις του χαλκού εκλύονται στις λίμνες και στα ποτάμια, προσκολλάται σε σωματίδια μέσα στο νερό σε διάστημα μίας μέρας τα οποία εφόσον οι συνθήκες και το μέγεθος των σωματιδίων το επιτρέπουν, καθιζάνουν στον πυθμένα, με αποτέλεσμα να μειώνεται η διαθεσιμότητα και η κινητικότητα του χαλκού. Ο χαλκός, σε χαμηλές συγκεντρώσεις, αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο στους οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένου και του ανθρώπου, όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να γίνει τοξικός στους υδρόβιους οργανισμούς. Επίσης, αποτελεί πολύ σημαντικό στοιχείο για την ανάπτυξη των φυτών, οπότε απαντάται σε φυτά και ζώα. Ωστόσο, αυξημένες συγκεντρώσεις στον φυτικό ιστό μπορεί να προκαλέσουν φυτοτοξικότητα (Kubona et al., 2008). Ο χαλκός δεν βιοσυσσωρεύεται ούτε βιομεγενθύνεται στην τροφική αλυσίδα (USPHS, 2004).

❖ Εφαρμογές χαλκού

Ο χαλκός είτε ως μέταλλο είτε σε κράματα μετάλλων, π.χ. του ορείχαλκου, χρησιμοποιείται στη βιομηχανία κατασκευής καλωδίων, σωληνώσεων και άλλων μεταλλικών προϊόντων. Στους εσωτερικούς χώρους, είναι δυνατή η έκλυση χαλκού, κυρίως από διεργασίες καύσης (π.χ. από τα θερμαντικά σώματα κηροζίνης). Χρησιμοποιείται για τη συντήρηση του δέρματος και των υφασμάτων, για τη συντήρηση των ξύλων στα γεωργικά λιπάσματα, για την αντιμετώπιση ασθενειών των φυτών, ως αλγοκτόνο (θειικός χαλκός) για τον έλεγχο της ανάπτυξης αλγών και, τέλος, αποτελεί τον δραστικό παράγοντα στα υφαλοχρώματα που εφαρμόζονται σε πλοία και σκάφη. Οι ενώσεις του χαλκού που χρησιμοποιούνται στη γεωργία και συνήθως είναι διαλυτές στο νερό, είναι περισσότερο επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία.

❖ Ιδιότητες χαλκού

Το δισθενές κατιόν του χαλκού είναι η πιο σημαντική οξειδωτική κατάσταση του χαλκού. Γενικά, απαντάται στο νερό και όταν εισάγεται στο περιβάλλον, δεσμεύεται από ανόργανες και οργανικές ουσίες που υπάρχουν στο νερό, στο χώμα ή στο ίζημα. Οι μηχανισμοί της συμπλοκοποίησης, της προσρόφησης και της κατακρήμνισης, ελέγχουν τη συγκέντρωση του ελεύθερου δισθενούς χαλκού στο νερό. Στα φυσικά νερά ο διαλυτός χαλκός απαντάται υπό τη μορφή ανθρακικών ενώσεων αντί ελεύθερων ενυδατωμένων δισθενών κατιόντων.

Η συγκέντρωση του διαλυτού χαλκού στο νερό εξαρτάται από παραμέτρους όπως το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής του νερού, την παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} κ.α.), ανιόντων (OH^- , S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}) καθώς και οργανικών και ανόργανων υποκαταστατών συμπλόκων. Για παράδειγμα, υψηλή σκληρότητα στο νερό μπορεί να προκαλέσει μειωμένη δέσμευση του χαλκού, αλλά και γενικότερα των μετάλλων, από τα φουλβικά οξέα λόγω μείωσης των διαθέσιμων θέσεων δέσμευσης. Στο θαλασσινό νερό και στο μεσοδιαστημικό νερό των ιζημάτων, το ελεύθερο δισθενές ιόν του χαλκού είναι το περισσότερο διαθέσιμο και τοξικό από όλες τις ανόργανες ενώσεις του χαλκού. Εντούτοις, το ελεύθερο ιόν παρουσιάζει σημαντική τάση συμπλοκοποίησης και είναι λιγότερο διαθέσιμο σε υδρόβιους οργανισμούς λόγω παρουσίας φυσικών οργανικών συμπλοκοποιών συστατικών και υψηλών τιμών αλατότητας. Οι ενώσεις του χαλκού που κυριαρχούν στο θαλασσινό νερό είναι $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ και CuCO_3 . Εάν ο συνδυασμός του χαλκού και του ανιόντος οδηγεί στον σχηματισμό αδιάλυτου άλατος, τότε καθιζάνει άλας. Επιπλέον, ο χαλκός σχηματίζει σταθερές ενώσεις με οργανικούς υποκαταστάτες όπως τα χουμικά οξέα, όπου δεσμεύεται από τις ομάδες $-\text{NH}_2$ και $-\text{SH}$, αλλά σε μικρότερο βαθμό από τα $-\text{OH}$. Στα ιζήματα δεσμεύεται από τα οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου, στην άργιλο, και κυρίως από τα χουμικά οξέα στο οργανικό υλικό.

❖ Χαλκός στο περιβάλλον

Ο φυσικά απαντώμενος χαλκός στο περιβάλλον, βρίσκεται σε στοιχειακή μορφή, ως ελεύθερο μέταλλο καθώς και δεσμευμένος με άλλα στοιχεία σε χημικές ενώσεις που συνιστούν διάφορα ορυκτά. Οι περισσότερες ενώσεις του χαλκού

εμφανίζονται με σθένος +1 και +2. Απαντάται σε πολλά ορυκτά όπως στον μαλαχίτη ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), αζουρίτη ($2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$), χαλκοπυρίτη (CuFeS_2), Cu_2O , Cu_2S και Cu_5FeS_4 . Ο χαλκός εισάγεται στους υδάτινους αποδέκτες και από φυσικές πηγές (ηφαίστεια, αποδόμηση φυτών, πυρκαγιές δασών), από τη φυσική διάβρωση του χώματος και των πετρωμάτων, καθώς και λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (CCME, 1999c).

❖ Επιπτώσεις του χαλκού

Ο χαλκός είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για την υγεία, την ανάπτυξη και τον μεταβολισμό όλων των ζώντων οργανισμών διότι ενσωματώνεται σε αρκετά μεταλλοένζυμα. Ωστόσο, η έκθεση σε υψηλότερες δόσεις μπορεί να είναι επιβλαβής. Ο χαλκός εισάγεται στο ανθρώπινο σώμα είτε κατά την πρόσληψη φαγητού ή νερού ή με εισπνοή σκόνης που περιέχει χαλκό π.χ. από εργαζόμενους σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας χαλκού. Μακροπρόθεσμη έκθεση σε σκόνη χαλκού προκαλεί ενοχλήσεις στη μύτη, στο στόμα, στα μάτια, πονοκεφάλους, ναυτία και διάρροια. Η κατανάλωση νερού επιβαρυσμένου με χαλκό μπορεί να προκαλέσει ναυτία, εμετό ή διάρροια. Χρειάζονται μερικές μέρες για να απομακρυνθεί ο χαλκός από το σώμα μέσω της ούρησης και κυρίως των κοπράνων.

Σκόπιμη πρόσληψη πολύ υψηλών συγκεντρώσεων μπορεί να προκαλέσει βλάβη στο συκώτι και στα νεφρά, ακόμα και θάνατο. Η ανεπάρκεια σε χαλκό μπορεί να προκαλέσει υποχρωμική αναιμία, λευκοπενία και οστεοπόρωση. Στη διατροφή, ο ψευδάργυρος επιδρά σημαντικά στην απορρόφηση του χαλκού, όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις, μπορεί να οδηγήσει σε ανεπάρκεια χαλκού. Δεν είναι γνωστό εάν προκαλεί καρκίνο στον άνθρωπο, γι'αυτό ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) και η EPA δεν τον κατατάσσει ως καρκινογόνο για τον άνθρωπο. Έχουν δημοσιευθεί ανασκοπήσεις που αναφέρονται στο τοξικολογικό προφίλ του χαλκού (USPHS, 2004) και στους κινδύνους που ενέχονται από την έκθεση των ασπόνδυλων, των ψαριών, των ζώων και του ανθρώπου στον χαλκό (Eisler, 1998).

❖ Μεταφορά, κατανομή και κατάληξη χαλκού στο περιβάλλον

Ο χαλκός εκλύεται στην ατμόσφαιρα με τη μορφή του σωματιδιακού υλικού ή προσροφημένος σε σωματιδιακό υλικό. Ο χαλκός σε αυτή τη μορφή κατακρημνίζεται είτε στο νερό (λίμνες, ποτάμια, θάλασσες) είτε στο έδαφος. Στην υγρή στήλη, ένα σημαντικό ποσοστό του χαλκού προσροφάται μέσα σε μία ώρα από την εισαγωγή του, και στις περισσότερες περιπτώσεις οδηγείται σε ισορροπία μέσα σε 24 ώρες. Στην υγρή στήλη, στα ιζήματα και στο χώμα, ο χαλκός προσροφάται στο οργανικό υλικό, στα ανθρακικά, στα (υδρο)οξειδία σιδήρου και μαγγανίου και στην άργιλο. Σε ιζήματα προερχόμενα από εκβολές ποταμών, ο χαλκός απαντάται κυρίως στο οργανικό υλικό, εκτός της περίπτωσης που τα ιζήματα έχουν χαμηλό περιεχόμενο σε οργανικό υλικό.

Σε αρκετές περιπτώσεις στα ιζήματα, εφαρμόζοντας τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων προκύπτει μία συγκεκριμένη κατανομή των μετάλλων στις διάφορες γεωχημικές φάσεις, παρά τη διαφορετική προέλευση και τα διαφορετικά χαρακτηριστικά τους. Έτσι, ο χαλκός ανιχνεύεται κυρίως στο οργανικό υλικό, οπότε αυξάνοντας το περιεχόμενο των ιζημάτων σε οργανικό υλικό, μειώνεται η διαθεσιμότητά του διότι συγκρατείται ισχυρά στο ίζημα (Kirkelund et al., 2010). Η τάση δέσμευσης που παρουσιάζει ο χαλκός στις διάφορες γεωχημικές φάσεις είναι η εξής: οργανικό υλικό>(υδρο)οξειδία σιδήρου>αργιλοπυριτικά>άργιλος. Επομένως, ο χαλκός είναι λιγότερο κινητικός σε σχέση με το κάδμιο, τον μόλυβδο και τον ψευδάργυρο (Prusty et al., 1994) και η τοξικότητά του στα ιζήματα μετριάζεται και μειώνεται λόγω της δέσμευσής του στο οργανικό υλικό (Austen et al., 1994).

Δεν έχει φανεί να υπάρχει κάποια σημαντική εξάρτηση του χαλκού από το pH και την αλατότητα, ενώ φαίνεται να αυξάνεται με την αύξηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής, δηλαδή υπό οξειδωτικές συνθήκες (Gambrell et al., 1991). Συνεπώς, ο χαλκός δεσμεύεται ισχυρά στο οργανικό υλικό και η κατανομή του επηρεάζεται ελάχιστα από τις μεταβολές στην τιμή του pH του νερού των πόρων του χώματος (USPHS, 2004) ή από μεταβολές του pH στην περιοχή 4.5-7.5 που μπορεί να παρατηρηθούν σε έναν υδάτινο αποδέκτη (Wallstedt and Borg, 2005, Δαμικούκα Ι., 2011, Σακελλαριάδου Φ., 2007).

1.3.5 Μόλυβδος

Ο μόλυβδος (Pb) απαντάται στη θάλασσα σε καλά οξυγονωμένα νερά κυρίως ως PbCO_3^{2-} , $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^-$ και PbCl^- , με εύρος συγκεντρώσεων 5-175 $\mu\text{mol/kg}$ και μέση τιμή 10 $\mu\text{mol/kg}$ (Bruland, 1983). Η μελέτη του μολύβδου έχει μεγάλη σημασία γιατί οι υψηλές συγκεντρώσεις του επιφέρουν σημαντικές επιπτώσεις, όπως ανασταλτικές επιδράσεις στην ανάπτυξη πλαγκτονικών οργανισμών, τοξικές επιδράσεις σε ανώτερους οργανισμούς, ενώ έχει την τάση να συσσωρεύεται σε φυτικούς και ζωικούς ιστούς.

Η κατανομή του μολύβδου στο επιφανειακό στρώμα του Ειρηνικού Ωκεανού παρουσιάζει τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις στα νερά που αντιστοιχούν βαθύτερα της υφαλοκρηπίδας και τα οποία χαρακτηρίζονται από έντονη βιολογική δραστηριότητα. Προχωρώντας προς βαθύτερες περιοχές παρατηρείται γενικά αύξηση της περιεκτικότητας σε μόλυβδο. Η κατανομή του Pb στον Ειρηνικό είναι ανάλογη εκείνης του ισότοπου ^{210}Pb , το οποίο έχει αιολική προέλευση. Σύμφωνα με τους Schaule and Patterson (1981) η κατανομή του μολύβδου στα επιφανειακά νερά του Ειρηνικού ελέγχεται από την ατμοσφαιρική προέλευσή του τόσο στην παράκτια περιοχή όσο και στον ανοικτό ωκεανό. Στη συνέχεια, στα παράκτια νερά ο μόλυβδος απομακρύνεται με εντονότερους ρυθμούς από ό, τι στις βαθιές περιοχές, γιατί στα ρηγά νερά αντιστοιχεί εντονότερος ρυθμός βιολογικής παραγωγικότητας. Ο μόλυβδος είναι μη απαραίτητο ιχνοστοιχείο όπου σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να είναι τοξικός για τους υδρόβιους οργανισμούς. Οι οργανικές ενώσεις του μολύβδου είναι πιο τοξικές στους υδρόβιους οργανισμούς από ότι είναι οι ανόργανες ενώσεις του (Eisler, 1988). Ο μόλυβδος σπανίως βρίσκεται στη φύση στη στοιχειακή του μορφή (Pb^0). Συνήθως βρίσκεται ως ιόν, μονοσθενές (Pb^+), δισθενές (Pb^{2+}) που αποτελεί και την πιο κοινή μορφή, και τετρασθενές (Pb^{4+}). Τα πιο σημαντικά ορυκτά που περιέχουν μόλυβδο είναι PbS , PbSO_4 και PbCO_3 . Ο μεταλλικός μόλυβδος χρησιμοποιείται ευρέως εξαιτίας του χαμηλού σημείου ζέσεως και της ανθεκτικότητάς του στη διάβρωση. Όταν εκτίθεται στον αέρα ή στο νερό, σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα από ενώσεις μολύβδου που προστατεύουν το μέταλλο από περαιτέρω προσβολή.

Ο μόλυβδος διαμορφώνεται, σχηματοποιείται εύκολα και συνδυάζεται με άλλα μέταλλα για τον σχηματισμό κραμάτων.

Τα ιζήματα αποτελούν σημαντικές περιοχές έκθεσης των μικροοργανισμών στον μόλυβδο. Η προσρόφηση του μολύβδου στο οργανικό υλικό, στην άργιλο, η συγκαταβύθιση και η προσρόφηση στα (υδρο)οξείδια του σιδήρου και στα οξείδια του μαγγανίου, αυξάνονται με την αύξηση της τιμής του pH. Ο μόλυβδος βιοσυσσωρεύεται στα φυτά και στα ζώα αλλά δεν βιομεγεθυνύεται στην τροφική αλυσίδα (Prosi, 1989, USPHS, 2007).

Οι διηθηματοφάγοι οργανισμοί (filter-feeding animals), όπως τα μύδια, είναι ικανοί να συσσωρεύσουν μεγάλες ποσότητες μολύβδου. Συνεπώς οι βενθικοί οργανισμοί στα ιζήματα μπορεί να παρουσιάσουν υψηλότερη συγκέντρωση μολύβδου σε σχέση με τα είδη στα υψηλότερα επίπεδα της τροφικής αλυσίδας.

❖ Εφαρμογές μολύβδου

Ο μόλυβδος και τα κράματά του, χρησιμοποιούνται σε μπαταρίες, συσσωρευτές αυτοκινήτων, σφαίρες, πυρομαχικά, καλώδια, σε φύλλα θωράκισης ως προστατευτικό κάλυμμα, σε σωληνώσεις καθώς και στο υλικό συγκόλλησης στις ενώσεις των σωλήνων στα συστήματα υδροδότησης. Έτσι, μικρές ποσότητες μολύβδου μπορεί να μεταναστεύσουν από τις σωληνώσεις όταν το νερό είναι όξινο ή μαλακό. Επιπλέον, ενώσεις μολύβδου χρησιμοποιούνται σε βαφές και χρώματα, αν και έχει μειωθεί η χρήση τους τα τελευταία χρόνια, στην παραγωγή γυαλιού, κεραμικών και πλαστικών. Ο οξικός μόλυβδος αναφέρεται ως συστατικό σε υφαλοχρώματα και ο φωσφορικός μόλυβδος ως σταθεροποιητής σε πλαστικά. Ο τετραμεθυλομόλυβδος και ο τετρααιθυλομόλυβδος χρησιμοποιήθηκαν ως αντικροτικά πρόσθετα στη βενζίνη για την αύξηση των οκτανίων, αποτελώντας σημαντική πηγή ρύπανσης ανθρωπογενούς προέλευσης στην ατμόσφαιρα. Η ανίχνευση του μολύβδου στο χώμα αποδίδεται κυρίως στην παλαιότερη χρήση του μολύβδου στη βενζίνη, γι' αυτό και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις απαντώνται κοντά σε αυτοκινητόδρομους. Άλλες πηγές, αποτελούν τα ορυχεία, οι χωματερές, τα εργοστάσια, τα μεταλλουργία που φτιάχνουν ή χρησιμοποιούν μόλυβδο ή ενώσεις μολύβδου. Στην περίπτωση των ιζημάτων, πηγές του μολύβδου

αποτελούν οι κατακρημνίσεις σκόνης που περιέχει μόλυβδο, τα απόβλητα βιομηχανιών που επεξεργάζονται μόλυβδο καθώς και τα ορυχεία (USPHS, 2007).

❖ Ο μόλυβδος στο περιβάλλον

Ο φυσικά απαντώμενος μόλυβδος στα ιζήματα έχει φανεί ότι έχει χαμηλή γεωχημική κινητικότητα (Prosi, 1989). Γενικά, ο μόλυβδος στα πετρώματα σε κανονικές συνθήκες, δεν είναι διαθέσιμος αλλά γίνεται περισσότερο διαλυτός σε μετρίως όξινες συνθήκες (Gambrell et al., 1991). Συγκριτικά με άλλα μέταλλα (π.χ. χαλκό, ψευδάργυρο, κάδμιο, νικέλιο) και με άλλες φάσεις, ο μόλυβδος παρουσιάζει μεγάλη τάση να προσροφάται στα οξείδια, με αποτέλεσμα να παρουσιάζει μειωμένη κινητικότητα.

Οι ανόργανες ενώσεις του μολύβδου (θειούχες, ανθρακικές και θεικές) είναι άφθονες στα ιζήματα αλλά έχουν μικρή διαλυτότητα στα φυσικά νερά. Όταν σε μαλακό νερό υπάρχουν θειικά ιόντα, τότε μειώνεται η συγκέντρωση του μολύβδου λόγω σχηματισμού θειικού μολύβδου, όπου λαμβάνει χώρα και για τιμές $pH < 5,4$. Όταν το $pH > 5,4$, ο ανθρακικός μόλυβδος ($PbCO_3$, $Pb_2(OH)_2CO_3$) που σχηματίζεται μειώνει την ποσότητα του διαλυτού μολύβδου.

Σε φυσιολογικές τιμές του pH του θαλασσινού νερού, για $pH > 7$, ο μόλυβδος βρίσκεται κυρίως ως $PbCO_3$ και χλωριούχος μόλυβδος (Prosi, 1989). Η προσρόφηση του μολύβδου στα αιωρούμενα σωματίδια είναι σημαντική με αποτέλεσμα να είναι υψηλή η συγκέντρωσή του σε αυτά τα σωματίδια ενώ παράλληλα μειώνεται η διαθεσιμότητα των ιοντικών μορφών.

Ο διαλυτός μόλυβδος δεν επηρεάζεται σημαντικά από μεταβολές του δυναμικού οξειδοαναγωγής. Υπό αναγωγικές συνθήκες, μετριάζεται η διαθεσιμότητά του διότι δεσμεύεται ισχυρά από τα θειούχα και το αδιάλυτο οργανικό υλικό, ενώ σε καλά οξειδωμένες συνθήκες ακινητοποιείται κατακρημνιζόμενος από οξείδια του σιδήρου (CCME, 1999d). Η αλατότητα δεν επιδρά σημαντικά στα επίπεδα του διαλυτού μολύβδου (Gambrell et al., 1991).

❖ Επιπτώσεις του μολύβδου

Έχουν δημοσιευθεί ανασκοπήσεις που αναφέρονται στο τοξικολογικό προφίλ του μολύβδου (USPHS, 2007) και στις επιπτώσεις του στα ασπόνδυλα, στα ψάρια, στα

ζώα και στον άνθρωπο (Eisler, 1988). Ο μόλυβδος είναι τοξικό μέταλλο (Kubova et al., 2008). Οι επιπτώσεις του μολύβδου είναι οι ίδιες είτε πρόκειται για εισπνεόμενος είτε για καταπόσιμος. Το ανθρώπινο σώμα δεν μετατρέπει τον μόλυβδο σε κάποια άλλη μορφή. Οι επιπτώσεις στο νευρικό σύστημα των ενηλίκων και των παιδιών είναι ιδιαίτερα σημαντικές. Σε υψηλές συγκεντρώσεις, μπορεί να προκαλέσει σημαντικές βλάβες στον εγκέφαλο και στα νεφρά καθώς να επιφέρει και θάνατο. Έκθεση των αντρών σε υψηλές συγκεντρώσεις προκαλεί βλάβες στα όργανα που είναι υπεύθυνα για την παραγωγή σπέρματος μειώνοντας τη γονιμότητα. Στις εγκύους, υψηλή συγκέντρωση μολύβδου μπορεί να οδηγήσει σε αποβολή. Έκθεση των παιδιών, ακόμα και σε χαμηλά επίπεδα μολύβδου, μπορεί να επιδράσει στη νοητική και φυσιολογική ανάπτυξη του παιδιού. Δεν υπάρχουν αρκετά στοιχεία που να οδηγούν στο συμπέρασμα ότι είναι καρκινογόνο για τον άνθρωπο. Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) κατατάσσει τον μόλυβδο στην ομάδα 2B, δηλαδή ενδεχομένως είναι καρκινογόνος για τον άνθρωπο, τις ανόργανες ενώσεις του μολύβδου στην ομάδα 2A, ως πιθανόν καρκινογόνες για τον άνθρωπο, ενώ τις οργανικές ενώσεις τις κατατάσσει στην ομάδα 3, δηλαδή δεν ταξινομούνται ως καρκινογόνες για τον άνθρωπο λόγω ανεπάρκειας στοιχείων από μελέτες σε ανθρώπους και ζώα.

Οι μόνες ενώσεις του μολύβδου που διαπερνούν εύκολα το δέρμα είναι τα πρόσθετα τις βενζίνης. Όταν ο μόλυβδος εισαχθεί στο σώμα, μεταφέρεται μέσω του αίματος στους ιστούς και σε όργανα όπως το ήπαρ, τα νεφρά, τους πνεύμονες, το μυαλό, τη σπλήνα, τους μύες και την καρδιά. Μόλις προσληφθεί και καταμεμηθεί στα όργανα, ο μόλυβδος που δεν αποθηκεύεται στα οστά, απομακρύνεται με τα ούρα. Από το σώμα ενός ενήλικα απομακρύνεται περίπου το 99% σε διάστημα μερικών βδομάδων αλλά στην περίπτωση των παιδιών απομακρύνεται μόλις το 32%. Τα παιδιά απορροφούν περίπου το 50% του καταπόσιμου μολύβδου. Μετά από μερικές εβδομάδες μεταφέρεται στα οστά και στα δόντια. Είναι δυνατόν, κάποια ποσότητα του μολύβδου να απομακρυνθεί από τα οστά και να μεταφερθεί στο αίμα και σε άλλα όργανα.

❖ Μεταφορά, κατανομή και κατάληξη μολύβδου στο περιβάλλον

Το σωματιδιακό υλικό, ρυπασμένο με μόλυβδο, εκλύεται στην ατμόσφαιρα, διασκορπίζεται και κατακρημνίζεται στο έδαφος. Οι οργανικές ενώσεις του μολύβδου που χρησιμοποιήθηκαν ως αντικροτικά στη βενζίνη υφίστανται φωτοχημική αποδόμηση. Ο μέσος χρόνος παραμονής του σωματιδιακού μολύβδου στην ατμόσφαιρα είναι 10 μέρες. Μικρές ποσότητες μολύβδου εισάγονται στα ποτάμια, στις λίμνες και στις θάλασσες όταν τα σωματίδια μεταφέρονται με τη βροχή ή με άλλους τρόπους.

Όταν ο μόλυβδος καταλήξει στο χώμα προσκολλάται ισχυρά στα σωματίδια και μπορεί να παραμείνει στο πάνω στρώμα του εδάφους για πολλά χρόνια, εκτός σε περίπτωση όξινης βροχής, όποτε τότε υπάρχει ο κίνδυνος να μεταφερθεί στα υπόγεια νερά. Η διαδρομή και η κατάληξη του μολύβδου στο χώμα επηρεάζεται από μηχανισμούς προσρόφησης στις επιφάνειες των ορυκτών, κατακρήμνισης των διαλυτών μορφών και σχηματισμού σχετικά σταθερών οργανομεταλλικών ενώσεων με το οργανικό υλικό του χώματος. Η κατανομή του μολύβδου στο χώμα επηρεάζεται από τις ιδιότητες του χώματος. Σχεδόν όλες οι μορφές του μολύβδου που ελευθερώνονται στο χώμα από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως $PbSO_4$, $PbCO_3$, PbS , $Pb(OH)_2$, $PbCrO_4$, και $PbClBr$ μετατρέπονται με χημικές και βιοτικές διεργασίες σε προσροφήμενες μορφές στο χώμα (Chaney et al. 1988).

Η ιλύς, η άργιλος, τα οξείδια του σιδήρου και μαγγανίου και το οργανικό υλικό του χώματος έχουν τη δυνατότητα να δεσμεύσουν ηλεκτροστατικά τα μέταλλα καθώς και χημικά (USPHS, 2007). Αν και ο μόλυβδος προσροφάται ισχυρά από το οργανικό υλικό στο χώμα, παρολαυτά μπορεί να εισαχθεί στα επιφανειακά νερά λόγω διεργασιών διάβρωσης των επιβαρυμένων με μόλυβδο σωματιδίων του χώματος.

Σε αρκετές περιπτώσεις στα ιζήματα, εφαρμόζοντας τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων προκύπτει μία χαρακτηριστική κατανομή των μετάλλων στις διάφορες γεωχημικές φάσεις, μολονότι τη διαφορετική προέλευσή τους και τα διαφορετικά χαρακτηριστικά τους. Όμως στην περίπτωση του μολύβδου αυτό δεν ισχύει διότι ανιχνεύεται σχεδόν σε όλα τα κλάσματα στο αναγώγιμο, στο οξειδώσιμο και στο υπολειπόμενο κλάσμα (Kirkelund et al., 2010). Βέβαια, σε αρκετές περιπτώσεις

φαίνεται η μεγάλη τάση του μολύβδου να προσροφάται στα οξείδια του σιδήρου (Δαμικούκα Ι.,2011, Σακελλαριάδου Φ., 2007).

1.3.6 Μαγγάνιο

Το μαγγάνιο (Mn) απαντάται στη θάλασσα κυρίως ως Mn^{2+} και $MnCl^+$, με εύρος συγκεντρώσεων 0,2-3 nmol/kg (Bruland, 1983). Το μαγγάνιο γενικώς εμφανίζει έλλειψη κοντά στο βυθό. Στον Ειρηνικό Ωκεανό, η κατανομή του μαγγανίου στα επιφανειακά στρώματα παρουσιάζει τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στις παράκτιες περιοχές ενώ οι τιμές μειώνονται προχωρώντας προς την ανοιχτή θάλασσα. Το αποτέλεσμα αυτό πιθανώς οφείλεται στη σημαντική συνεισφορά μαγγανίου στην παράκτια ζώνη είτε λόγω ποτάμιων φορτίων είτε λόγω μηχανισμού διάχυσης από τα ιζήματα του βυθού. Το μεγαλύτερο ποσοστό αυτής της συνεισφοράς σε μαγγάνιο εμπλουτίζει τα παράκτια νερά ενώ είναι μικρό το ποσοστό που κατορθώνει να φθάσει στην ανοιχτή θάλασσα.

1.3.7 Νικέλιο

Το νικέλιο (Ni) απαντάται στη θάλασσα σε καλά οξυγονωμένα νερά κυρίως ως Ni^{2+} , $NiCO_3$ και $NiCl^-$, με συγκεντρώσεις κυμαινόμενες από 2 έως 12 nmol/kg και μέση τιμή 8 nmol/kg (Bruland, 1983). Θεωρείται θρεπτικό στοιχείο. Η κατανομή του νικελίου στα επιφανειακά στρώματα θαλασσίου νερού παρουσιάζει μείωση προχωρώντας από την παράκτια περιοχή προς τον ανοιχτό ωκεανό. Αυτή η κατανομή είναι αναμενόμενη εάν:

- Το νικέλιο τροφοδοτείται στην παράκτια περιοχή με μηχανισμούς που συμπεριλαμβάνουν τα ποτάμια φορτία, τις ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις, καθώς επίσης και τις διαδικασίες των ρηχών συστημάτων όπως διάχυση από τα ιζήματα και μηχανισμούς ανάβλυσης.
- Μόνο ένα μικρό ποσοστό της συνολικής ποσότητας του ιχνημετάλλου που προστίθεται στην παράκτια περιοχή κατορθώνει να απομακρυνθεί από αυτή μέσω μιας οριζόντιας μετατόπισης προς τον ανοιχτό ωκεανό.

Το νικέλιο απαντάται στον φλοιό της γης. Το νικέλιο χρησιμοποιείται με άλλα μέταλλα, όπως τον σίδηρο, τον χαλκό, το χρώμιο και τον ψευδάργυρο για την

παραγωγή κραμάτων. Το μεταλλικό νικέλιο είναι ανθεκτικό στην επίδραση του αέρα και του νερού, σε συνηθισμένες θερμοκρασίες. Είναι καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Το νικέλιο χρησιμοποιείται περισσότερο για την παρασκευή ανοξειδωτού χάλυβα. Σχηματίζει ενώσεις με στοιχεία όπως το χλώριο και το οξυγόνο (οξειδία), διαλυτές στο νερό προσδίδοντας χαρακτηριστικό πράσινο χρώμα. Το διαλυτό νικέλιο έχει φανεί ότι δεν επηρεάζεται από την αλατότητα, ενώ αυξάνεται με την αύξηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής υπό ήπια όξινες προς ουδέτερες συνθήκες (Gambrell et al., 1991).

Το νικέλιο μπορεί να είναι προσκολλημένο σε μικρά σωματίδια σκόνης που προέρχονται από τις καμινάδες των εγκαταστάσεων παραγωγής ενέργειας, τα οποία μεταφέρονται με τον αέρα, τη βροχή ή το χιόνι και κατακρημνίζονται στο έδαφος. Επίσης, ανιχνεύεται και στα βιομηχανικά απόβλητα. Το νικέλιο που εκλύεται στο περιβάλλον καταλήγει στο χώμα ή στο ίζημα όπου δεσμεύεται ισχυρά σε σωματίδια που περιέχουν σίδηρο ή μαγγάνιο. Υπό όξινες συνθήκες, το νικέλιο είναι περισσότερο ευκίνητο στο χώμα και μπορεί να καταλήξει στα υπόγεια νερά. Το νικέλιο δεν έχει φανεί να συγκεντρώνεται στα ψάρια.

❖ Επιπτώσεις του νικελίου

Σωματίδια επιβαρυμένα με νικέλιο μπορεί να εισαχθούν στο ανθρώπινο σώμα με την εισπνοή και να καταλήξουν στους πνεύμονες για μεγάλο χρονικό διάστημα. Σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει σημαντικές βλάβες στους πνεύμονες επηρεάζοντας τη λειτουργία τους. Μια μικρή ποσότητά του, μπορεί να εισαχθεί στο αίμα από την επαφή με το δέρμα. Το νικέλιο που εισάγεται στο σώμα, μεταφέρεται σε άλλα όργανα, και κυρίως στα νεφρά. Η πιο κοινή επίπτωση στην υγεία είναι η αλλεργική αντίδραση. Περίπου το 10-20% του πληθυσμού είναι ευαίσθητο στο νικέλιο, είτε σε κοσμήματα ή άλλα αντικείμενα που περιέχουν νικέλιο (USPHS, 2005). Ο Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (IARC) κατατάσσει τις ενώσεις του νικελίου στην ομάδα 1, ως καρκινογόνες για τον άνθρωπο, και το μεταλλικό νικέλιο και τα κράματα του κατατάσσονται στην ομάδα 2B, πιθανόν καρκινογόνα για τον άνθρωπο.

1.3.8 Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος (Zn) απαντάται στη θάλασσα σε καλά οξυγονωμένα νερά κυρίως ως Zn^{2+} , $ZnOH^+$, $ZnCO_3$ και $ZnCl^+$ με εύρος συγκεντρώσεων 0,05-9 nmol/kg και μέση συγκέντρωση 6 nmol/kg (Bruland, 1983). Θεωρείται θρεπτικό στοιχείο, δηλαδή ανακυκλώνεται στην υγρή στήλη. Συμμετέχει στους ωκεάνιους βιογεωχημικούς κύκλους με αποτέλεσμα να παρατηρείται έλλειψη στα επιφανειακά νερά και εμπλουτισμός σε κάποιο βάθος της υγρής στήλης νερού. Ο ψευδάργυρος είναι ένα από τα πιο κοινά στοιχεία που απαντώνται στο φλοιό της Γης σε συγκεντρώσεις 20-200 ppm (κατά βάρος). Είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον άνθρωπο αλλά και τα φυτά (Kubova et al., 2008), όμως σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να γίνει τοξικός. Ο ψευδάργυρος μετρίως βιοσυσσωρεύεται στους υδάτινους οργανισμούς, δεν συγκεντρώνεται στα φυτά και δεν βιομεγενθύνεται μέσω της τροφικής αλυσίδας.

Τα ιζήματα αποτελούν σημαντική πηγή έκθεσης των μικροοργανισμών στον ψευδάργυρο. Οι βενθικοί οργανισμοί εκτίθενται στο σωματιδιακό αλλά και στον διαλυτό ψευδάργυρο του νερού των πόρων και του υπερκείμενου νερού. Στις δυσμενείς βιολογικές επιπτώσεις από την έκθεση σε ψευδάργυρο περιλαμβάνονται η μείωση της βενθικής βιοποικιλότητας και αφθονίας, η αύξηση της θνησιμότητας και οι αλλαγές στη συμπεριφορά (USPHS, 2005a). Η βιολογική δραστηριότητα επιδρά στην κινητικότητα του ψευδαργύρου στο υδάτινο περιβάλλον, αν και οι οργανισμοί περιέχουν χαμηλή ποσότητα ψευδαργύρου σε σχέση με τη συγκέντρωσή του στα ιζήματα.

Η τοξικότητα του ψευδαργύρου στα ιζήματα μετριάζεται από την παρουσία διάφορων συστατικών των ιζημάτων, όπως για παράδειγμα του οργανικού υλικού και των θειούχων, όπου έχει βρεθεί ότι μπορούν να μειώσουν τη διαθεσιμότητα και την τοξικότητα του ψευδαργύρου (Sibley et al., 1996).

❖ Εφαρμογές ψευδαργύρου

Ο μεταλλικός ψευδάργυρος έχει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία. Οι βασικότερες βιομηχανικές πηγές του ψευδαργύρου είναι τα χυτήρια, οι μεταλλευτικές δραστηριότητες, η επεξεργασία μεταλλευμάτων και οι εγκαταστάσεις παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας. Ο μεταλλικός ψευδάργυρος μαζί

με άλλα μέταλλα σχηματίζει κράματα όπως τον ορείχαλκο ή τον μπρούντζο. Μια κοινή εφαρμογή του ψευδαργύρου είναι κατά τη γαλβανοποίηση, όταν εφαρμόζεται ως επίστρωση στον χάλυβα και στον σίδηρο αλλά και σε άλλα μέταλλα ώστε να εμποδιστεί η διάβρωσή τους και ο σχηματισμός σκουριάς (Perkins and Bornholdt, 1977). Στο θαλάσσιο περιβάλλον, ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται για καθοδική προστασία ως θυσιαζόμενη άνοδος, ώστε να προστατεύονται οι κατασκευές στα λιμάνια και τα πλοία από τη διάβρωση. Ο ψευδάργυρος υφίσταται οξείδωση δημιουργώντας μια προστατευτική επικάλυψη από τα προϊόντα διάβρωσής του, τα οξείδια και υδροξείδια ψευδαργύρου, πάνω στο μέταλλο που προστατεύει. Ωστόσο αυτή η τεχνική επιφέρει τη διαλυτοποίηση της ανόδου, δηλαδή του ψευδαργύρου, με αποτέλεσμα να προκαλείται ρύπανση στο θαλασσινό νερό και στα θαλάσσια ιζήματα (Rousseau et al., 2009). Σε σχετικά πειράματα του Rousseau, σημειώθηκε αύξηση της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου στο νερό καθώς και στα επιφανειακά ιζήματα λόγω καθοδικής προστασίας, ενώ δεν φάνηκε να επηρεάζει το επίπεδο των συγκεντρώσεων άλλων μετάλλων –του χαλκού, του χρωμίου, του μολύβδου- στο ίζημα (Rousseau et al., 2009).

Επιπλέον, ο ψευδάργυρος αποτελεί συστατικό σε αντιδιαβρωτικά χρώματα και στα ελαστικά. Τα οξείδια του ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται στις λευκές μπογιές, στα κεραμικά, στην παρασκευή ελαστικού και σε άλλα προϊόντα. Οι ενώσεις του ψευδαργύρου, όπως ο χλωριούχος και ο θειικός ψευδάργυρος, χρησιμοποιούνται για τη συντήρηση του ξύλου. Τέλος, ο ψευδάργυρος αποτελεί συστατικό των λιπασμάτων (USPHS, 2005a).

❖ Ο ψευδάργυρος στο περιβάλλον

Ο ψευδάργυρος είναι ένα από τα πιο κοινά στοιχεία που απαντώνται στο φλοιό της Γης. Στη φύση δεν βρίσκεται ως στοιχειακός ψευδάργυρος αλλά στην οξειδωτική κατάσταση +2, κυρίως ως οξείδια του ψευδαργύρου ή σφαλερίτη (ZnS).

Ο ψευδάργυρος εισέρχεται στον αέρα, στο νερό και στο χώμα λόγω φυσικών διεργασιών και ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Οι φυσικές εκπομπές του ψευδαργύρου και των ενώσεών του στον αέρα οφείλονται κυρίως σε

αερομεταφορά σωματιδίων του χώματος, σε εκπομπές ηφαιστειών και σε πυρκαγιές δασών. Παρολαυτά, η μεγαλύτερη ποσότητα του ψευδαργύρου εισέρχεται στο περιβάλλον λόγω ανθρωπογενούς εκπομπής του ψευδαργύρου και των ενώσεών του στην ατμόσφαιρα από εξορυκτικές δραστηριότητες, κατά τον καθαρισμό μεταλλευμάτων μολύβδου και καδμίου, από εγκαταστάσεις παραγωγής ψευδαργύρου και χάλυβα, από χυτήρια, και κατά την καύση αποβλήτων. Στον αέρα ο ψευδάργυρος βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις κυρίως σε μορφή σωματιδίων λεπτής σκόνης. Ο χρόνος ζωής του στον αέρα είναι της τάξεως ημερών. Αυτή η σκόνη στο τέλος κατακάθεται στο έδαφος και στο νερό. Έτσι, στα υδατικά συστήματα εισάγεται μέσω της αέριας εναπόθεσης ή των επιφανειακών απορροών και καταβυθίζεται στον πυθμένα ποταμών και λιμνών (Environment Canada, 1998a). Παρολαυτά, ένα μικρό ποσοστό παραμένει είτε διαλυτό στο νερό είτε στα αιωρούμενα σωματίδια.

❖ Επιπτώσεις ψευδαργύρου

Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητο στοιχείο στον άνθρωπο και στα ζώα, για τη λειτουργία μεγάλου αριθμού μεταλλοενζύμων. Η ανεπάρκεια σε ψευδάργυρο έχει συσχετισθεί με προβλήματα όπως τη δερματίτιδα, την ανορεξία, προβλήματα ανάπτυξης, δυσκολίας επούλωσης πληγών, μειωμένης αναπαραγωγικής ικανότητας και πνευματικής λειτουργίας. Έχουν δημοσιευθεί ανασκοπήσεις που αναφέρονται στο τοξικολογικό προφίλ του ψευδαργύρου (USPHS, 2005a) και στις επιπτώσεις του ψευδαργύρου στα ασπόνδυλα, στα ψάρια, στα ζώα και στον άνθρωπο (Eisler, 1993).

Η έκθεση στον ψευδάργυρο μπορεί να γίνει με την αναπνοή, τη διατροφή (τρόφιμα, νερό) ή με επαφή με το δέρμα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η δερματική έκθεση στον ψευδάργυρο και στις ενώσεις του δεν προκαλούν σημαντικές επιπτώσεις. Δερματική έκθεση επιτυγχάνεται ακόμα και με τα αντηλιακά, τις κρέμες και τα αποσμητικά όπου περιέχεται στα συστατικά τους. Συνήθως ο γενικός πληθυσμός εκτίθεται στον ψευδάργυρο με την κατάποση και απομακρύνεται από το ανθρώπινο σώμα μέσω της ούρησης.

Τα επίπεδα του ψευδαργύρου που προκαλούν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία είναι πολύ υψηλότερα από την προτεινόμενη επιτρεπόμενη ποσότητα

πρόσληψης, 11 mg/day για τον άντρα και 8 mg/day για τη γυναίκα. Βραχυπρόθεσμη πρόσληψη μεγάλης ποσότητας ψευδαργύρου προκαλεί ναυτία και εμετό ενώ η πρόσληψη μεγάλων ποσοτήτων για αρκετούς μήνες μπορεί να προκαλέσει αναιμία και βλάβη στο πάγκρεας. Σημαντική επίδραση προκαλούν οι ατμοί του ψευδαργύρου και των ενώσεών του, κυρίως του χλωριούχου ψευδαργύρου που είναι περισσότερο διαβρωτικός, προκαλώντας δύσπνοια, βήχα, οξεία πνευμονίτιδα αλλά και το θάνατο σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις. Πάντως, υπάρχουν διαφορές στην τοξικότητα μεταξύ των διάφορων ενώσεων του ψευδαργύρου όταν η έκθεση γίνεται με την αναπνοή (USPHS, 2005a). Η Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA) ταξινομεί τον ψευδάργυρο και τις ενώσεις του στην ομάδα Δ, δηλαδή δεν έχει ταξινομηθεί για την πρόκληση καρκίνου στον άνθρωπο.

❖ **Μεταφορά, κατανομή και κατάληξη ψευδαργύρου στο περιβάλλον**

Ο ψευδάργυρος και οι ενώσεις του βρίσκονται σε αρκετούς βράχους και σε ανθρακικά ιζήματα. Η διάβρωση αυτών των υλικών (weathering) οδηγεί στον σχηματισμό διαλυτών συστατικών και στη μεταφορά τους στην υγρή στήλη. Η διάβρωση λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων προκαλεί την είσοδο του 70% του ψευδαργύρου στο νερό από το χώμα, ενώ το υπόλοιπο 30% αποδίδεται σε γεωλογικές και φυσικές διεργασίες. Ωστόσο, επιτυγχάνεται, σε μεγάλο βαθμό διασπορά του ψευδαργύρου στο νερό, με αποτέλεσμα να είναι απίθανη η συσσώρευση της συγκέντρωσής του στο υδάτινο περιβάλλον.

Ο διαλυτός ψευδάργυρος αποτελείται από τα ελεύθερα ιόντα και από τις διαλυτές ενώσεις με κυμαινόμενο βαθμό σταθερότητας. Ο ψευδάργυρος έχει την τάση να αντιδρά με όξινα, βασικά και ανόργανα συστατικά. Παρουσία οξέων, διαλύεται και σχηματίζεται ενυδατωμένο κατιόν δισθενούς ψευδαργύρου, ενώ παρουσία ισχυρών βάσεων σχηματίζονται ενώσεις με υδροξυλιόντα, ψευδαργυρικά ανιόντα (zincate) π.χ. $(\text{Zn}(\text{OH})_3)^-$, $((\text{Zn}(\text{OH})_4)^{2+})$, $(\text{Zn}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2)^{2-}$ (Paquin et al., 2002, Heijerick et al., 2002). Ο αιωρούμενος ψευδάργυρος μπορεί να διαλυτοποιηθεί λόγω μεταβολών στις συνθήκες του νερού ή να παραμείνει προσροφημένος στο αιωρούμενο υλικό. Το ελεύθερο ιόν (Zn^{2+}) έχει την τάση να προσροφάται και να μεταφέρεται μέσω των αιωρούμενων σωματιδίων σε μη

ρυπασμένα νερά, ενώ σε ρυπασμένα νερά με υψηλή συγκέντρωση σε ψευδάργυρο, για τιμές $pH > 8$, είναι δυνατή η απομάκρυνσή του μέσω κατακρήμνισης με υδροξείδια. Από την άλλη, οι χαμηλές τιμές του pH , χαμηλότερες από 7, και η υψηλή ιοντική δύναμη του διαλύματος έκπλυσης ευνοούν την εκρόφηση. Έτσι, σε υψηλές τιμές αλατότητας λαμβάνει χώρα ανταγωνισμός με άλλα κατιόντα για τις θέσεις δέσμευσης προκαλώντας την εκρόφηση του ψευδαργύρου από το αιωρούμενο υλικό και την αύξηση της συγκέντρωσής του στο αλμυρό νερό (Tessier et al., 1993).

Επιπλέον, η μεταφορά του ψευδαργύρου στο υδάτινο περιβάλλον ελέγχεται και από τα ανιόντα. Στα φυσικά νερά, παράγοντες δέσμευσης, όπως τα χουμικά οξέα, τα ανθρακικά και τα υδροξείδια, δεσμεύουν τον ψευδάργυρο. Ο ανθρακικός ψευδάργυρος είναι διαλυτός σε καθαρό νερό σε συγκέντρωση μικρότερη από 107 mg/L ψευδαργύρου, ενώ τα υδροξείδια είναι διαλυτά σε συγκέντρωση μικρότερη από 0,2 mg/L ψευδαργύρου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, για τιμή του pH υψηλότερη από 8, οι περισσότερες ανόργανες ενώσεις που αναμένεται να βρίσκονται στο νερό, όπως είναι οι βασικές ανθρακικές ($Zn_2(OH)_2CO_3$), τα υδροξείδια ($Zn(OH)_2$) και τα πυριτικά ($ZnSiO_4$) να κατακρημνίζονται.

Στα ιζήματα, ο ψευδάργυρος υποβάλλεται σε αντιδράσεις κατακρήμνισης-διαλυτοποίησης, συμπλοκοποίησης-διάσπασης και προσρόφησης-εκρόφησης. Παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στα σωματίδια και στα οξείδια του σιδήρου, του μαγγανίου και στο οργανικό υλικό (Environment Canada, 1998a). Από αναλύσεις που έχουν πραγματοποιηθεί σε σωματίδια προερχόμενα από εκβολές ποταμών έχει προκύψει ότι τα οξείδια και το σωματιδιακό οργανικό υλικό συνεισφέρουν στη ρόφηση του ψευδαργύρου (Turner et al., 2004). Σε χαμηλότερες τιμές του pH , σε όξινα ιζήματα και χώματα, ο ψευδάργυρος είναι διαθέσιμος ως ελεύθερο ιόν, ενώ σε αλκαλικά χώματα, αλληλεπιδρά και δεσμεύεται από οργανικούς υποκαταστάτες συμπλόκων. Σε αρκετές περιπτώσεις στα ιζήματα, από εφαρμογή της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων προκύπτει παρόμοια κατανομή των μετάλλων στις διάφορες γεωχημικές φάσεις, παρά τη διαφορετική προέλευση και τα διαφορετικά χαρακτηριστικά τους. Έτσι, ο

ψευδάργυρος ανιχνεύεται στην ανταλλάξιμη και αναγώγιμη φάση (Kirkelund et al., 2010) αλλά κυρίως στην αναγώγιμη φάση (Ρίου et al., 2009).

Στο χώμα και στα ιζήματα, μεταβολές στις περιβαλλοντικές συνθήκες όπως μείωση της τιμής του pH, αύξηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής, μπορεί να προκαλέσουν αλλαγές στην κατανομή του ψευδαργύρου που είναι δεσμευμένος με τα ανόργανα συστατικά και τα συστατικά που αναφέρθηκαν προηγουμένως, και αύξηση της διαθεσιμότητάς του (CCME, 1999) αυξάνοντας σημαντικά τα επίπεδα του διαλυτού ψευδαργύρου και την κινητικότητά του, παρουσιάζοντας παρόμοια συμπεριφορά με το κάδμιο (Gambrell et al., 1991). Έχει προκύψει από διάφορες δοκιμές έκλυσης που έχουν εφαρμοστεί σε ιζήματα (Lions et al., 2007) ότι ο ψευδάργυρος και το κάδμιο παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη κινητικότητα σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μέταλλα (Tack et al., 1996a, Stephens et al., 2001).

Αξίζει να αναφερθεί ότι ο ψευδάργυρος δεν επηρεάζεται άμεσα από τις μεταβολές του δυναμικού οξειδοαναγωγής, ωστόσο επηρεάζεται και μεταβάλλεται το σθένος και η δραστηριότητα των ενώσεων και των υποκαταστατών που αντιδρούν με τον ψευδάργυρο. Η αναγωγική διαλυτοποίηση των (υδρο)οξειδίων του σιδήρου και μαγγανίου υπό υποοξικές και αναγωγικές συνθήκες, οδηγεί στην έκλυση του ψευδαργύρου στην υδάτινη φάση. Η διατήρηση αυτών των συνθηκών, παρουσία θειούχων ιόντων, οδηγεί σε ανακατανομή του ψευδαργύρου και στον σχηματισμό αδιάλυτων ενώσεων θειούχου ψευδαργύρου, περιορίζοντας την κινητικότητά του (USPHS, 2005a) (Δαμικούκα Ι., 2011, Σακελλαριάδου Φ., 2007)

1.4 ΙΖΗΜΑΤΑ

1.4.1 Ορισμός-Φύση των Ιζημάτων

Η ιζηματογένεση είναι το φυσικό φαινόμενο κατά το οποίο προϊόντα διάβρωσης μεταφέρονται με τη ροή των ποταμών σε περιοχές σημαντικής οικονομικής αξίας, όπως οι λιμένες. Εκεί η ταχύτητα ροής μειώνεται και τα υλικά αυτά κατακάθονται στο βυθό. Τα ιζήματα αυτά επιβαρύνονται με ρύπους, όταν η φυσική ή ανθρώπινη δραστηριότητα έχει ως αποτέλεσμα την εισαγωγή στα υλικά αυτά χημικών ή άλλων παραγόντων, με αντίστοιχες αρνητικές επιπτώσεις στο υδάτινο περιβάλλον.

Τα ιζήματα ποικίλλουν στο μέγεθος και στη φύση ανάλογα με υδρολογικούς και γεωλογικούς παράγοντες. Τα ισχυρά ρεύματα μεταφέρουν την άμμο και το βούρκο, ενώ στις ήρεμες περιοχές η αλατότητα συμβάλλει στην εναπόθεση των αργιλωδών υλικών. Η σύνθεση μπορεί να ποικίλλει από ορυκτά ιζήματα και οργανικές ουσίες, μέχρι ανθρωπογενείς χημικές ενώσεις. Τα μικρά μόρια, όπως η άργιλος, περιέχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις ρύπων. Η παρουσία οργανικής ύλης μπορεί επίσης να αυξήσει τη συγκέντρωση των επικίνδυνων ουσιών στο ίζημα. Στη φύση ο συνδυασμός αρκετών χαρακτηριστικών επηρεάζει την περιβαλλοντική συμπεριφορά των ουσιών που βρίσκονται σε άμεση επαφή με τα ιζήματα.

1.4.2 Ιδιότητες ιζημάτων

Τα ιζήματα παίζουν σημαντικό ρόλο στην υγεία του οικοσυστήματος και στις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αυτό. Αποτελούνται από αδιάλυτα προϊόντα αποσάθρωσης και βιολογικής δραστηριότητας. Τα φυσικά ιζήματα χαρακτηρίζονται από μεγάλη ετερογένεια με διαφορετική σύσταση και προέλευση και αποτελούνται κυρίως από ανόργανα και οργανικά συστατικά καθώς και νερό (WEF, 2002).

Σημαντικές παράμετροι που χαρακτηρίζουν τα ιζήματα και επηρεάζουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιζήματος και μετάλλων εκτός της κοκκομετρίας είναι το δυναμικό οξειδοαναγωγής, η ρυθμιστική ικανότητα και η σύσταση του ιζήματος.

Το μέγεθος των κόκκων επηρεάζει τη συμπεριφορά και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ρύπου-ιζήματος, καθώς και τη μεταφορά του στο υδατικό σύστημα. Γενικά, τα μέταλλα και ο οργανικός άνθρακας έχουν την τάση να προσροφώνται στα λεπτόκοκκα σωματίδια των ιζημάτων λόγω μεγάλης ειδικής επιφάνειας (Griggs et al., 1978). Συνεπώς δεσμεύονται λιγότερο στην άμμο σε σχέση με την άργιλο ή την ιλύ (Yu et al., 2001a). Το μέγεθος των κόκκων που φαίνεται να κυριαρχεί σε περιοχές απόθεσης και συνδέεται με τους ρύπους είναι τα σωματίδια που είναι μικρότερα από 63 μm (Forstner and Salomons, 1980, Δαμικούκα Ι., 2011).

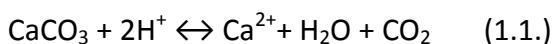
Οι σημαντικότερες ιδιότητες των ιζημάτων που επηρεάζουν την αλληλεπίδραση μεταξύ των υλικών που προορίζονται προς βυθοκόρηση και των ρύπων που ενδεχομένως να προσροφηθούν σε αυτό δίνονται παρακάτω:

- **Τύπος και ποσότητα αργίλου:** όσο υψηλότερη η περιεκτικότητα σε άργιλο, τόσο υψηλότερη η προσροφητική ικανότητα του ιζήματος
- **Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων:** ένα υλικό μεγάλης ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων θα αφαιρέσει τα ενδεχομένως τοξικά κατιόντα μετάλλων από το υδατικό διάλυμα, αλλά μπορεί επίσης να προκαλέσει σε άλλες συνθήκες, μια μακροχρόνια απελευθέρωση των προσροφημένων τοξικών μετάλλων.
- **Οργανική ύλη:** όσο υψηλότερο το περιεχόμενο σε οργανικές ουσίες, τόσο χαμηλότερα τα επίπεδα βιολογικών διαθέσιμων επιβαρυντικών παραγόντων.
- **pH:** Δυνατότητα άμεσων και έμμεσων επιπτώσεων στα ζώα και τα φυτά που προσπαθούν να εποίκισουν μια περιοχή. Η ρυθμιστική ικανότητα ενός διαλύματος ή ενός περιβαλλοντικού υλικού όπως του ιζήματος εκφράζει κατά κάποιο τρόπο την αντίσταση που προβάλλει το υλικό στη μεταβολή της τιμής του pH (Παρισάκης, 1996). Η ρυθμιστική ικανότητα των ιζημάτων αποδίδεται όχι μόνο στις υψηλές συγκεντρώσεις των ανθρακικών (Calmano et al., 1993) και στη διάλυση του ανθρακικού ασβεστίου αλλά και σε άλλα συστατικά, όταν η συγκέντρωση των ανθρακικών είναι χαμηλή, όπως στο

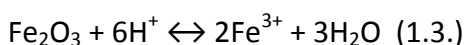
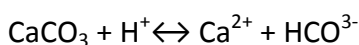
οργανικό υλικό, στην άργιλο λόγω υψηλής ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων (CEC) (Lions et al., 2007), σε οξείδια/υδροξείδια αλουμινίου και σιδήρου, και σε άλλες γεωχημικές φάσεις του ιζήματος.

Οι πιο σημαντικές ρυθμιστικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα. Για όσο διάστημα υπάρχει διαθέσιμο CaCO_3 , τα προστιθέμενα υδρογονοκατιόντα καταναλώνονται με αντιδράσεις διαλυτοποίησής του, όπως περιγράφεται στην παρακάτω αντίδραση και το pH του ιζήματος παραμένει σταθερό, περίπου 8 (Carpuyens et al., 2004b).

Πίνακας 1: Σημαντικές ρυθμιστικές αντιδράσεις στα ιζήματα (Calmano et al., 1993)



ή



Παρουσία αυτών των συστατικών, εξουδετερώνονται οι μεταβολές του pH που πιθανόν να προκληθούν π.χ. λόγω οξυνισμού της υγρής στήλης, οπότε ρυθμίζεται η τιμή του pH στην αρχική του τιμή, με αποτέλεσμα να μην εμφανίζονται οι συνέπειες που προκαλούνται κατά τη μείωση της τιμής του pH.

Όταν όμως εξαντληθούν τα ανθρακικά, μια απότομη μείωση του pH λαμβάνει χώρα, έως ότου τα προστιθέμενα υδρογονοκατιόντα να δεσμευθούν από κάποια άλλη διαθέσιμη θέση. Πιθανόν να γίνει αντικατάσταση βασικών κατιόντων (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+) από H^+ και Al^{3+} ή μπορεί να δεσμευθούν από διαθέσιμες θέσεις αργιλικών σωματιδίων, διεργασίες που προσδίδουν στη ρυθμιστική ικανότητα του ιζήματος (Vanbreemen et al., 1983). Όταν εξαντληθούν και οι διαθέσιμες θέσεις των αργιλικών σωματιδίων, επιπλέον προσθήκη υδρογονοκατιόντων οδηγεί σε μείωση της τιμής του pH.

Στα βυθοκορήματα, οι αλλαγές του pH επηρεάζονται από την ικανότητα εξουδετέρωσης οξέων (acid neutralizing capacity: ANC) και την ικανότητα παραγωγής οξέων (acid producing capacity: APC) του ιζήματος (Calmano et al., 1993, Carruygns et al., 2004b). Μεγαλύτερο κίνδυνο έκλυσης μετάλλων παρουσιάζουν ιζήματα με χαμηλή ικανότητα εξουδετέρωσης οξέων π.χ. ιζήματα με χαμηλό περιεχόμενο ανθρακικών, ενώ τα ιζήματα με υψηλή ρυθμιστική ικανότητα δεν εμπνέουν ανησυχία (Adriano et al., 2005).

Η δυνατότητα παραγωγής οξέος (acid producing potential: APP) και η ικανότητα κατανάλωσης οξέος (acid consuming capacity: ACC), καθώς και η τεχνική διαδοχικών εκχυλίσεων (BCR) χρησιμοποιήθηκαν κατά τη μακροπρόθεσμη εκτίμηση ρύπανσης λάσπης (Kersten and Forstner, 1991) προερχόμενη από το λιμάνι του Αμβούργου, όπου προέκυψε ότι το δείγμα της λάσπης είχε σημαντική ικανότητα οξυνισμού.

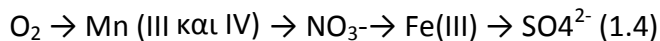
Υπάρχουν μερικοί παράγοντες που ελέγχουν την APP και περιλαμβάνουν το θειούχο σίδηρο, το οξυγόνο, το τρισθενές ιόν σιδήρου και τα βακτήρια που οξειδώνουν τον σίδηρο. Αυτοί οι παράγοντες παίζουν σημαντικό ρόλο στις αντιδράσεις παραγωγής οξέων. Η άμεση αβιοτική οξείδωση του θειούχου σιδήρου από το οξυγόνο μαζί με την οξείδωση του σιδήρου, την υδρόλυση και την καταβύθιση του $FeOOH$, κυριαρχεί σε υψηλές τιμές pH (Kersten and Forstner, 1991).

Καταλήγοντας, η ρυθμιστική ικανότητα των ιζημάτων επηρεάζει την κινητικότητα και διαθεσιμότητα των μετάλλων, όταν μεταβάλλονται οι περιβαλλοντικές συνθήκες. Συνεπώς, θα μπορούσε να συμπεριληφθεί κατά την πρόγνωση της μεσοπρόθεσμης και μακροπρόθεσμης συμπεριφοράς των μετάλλων (Forstner, 2004), ακόμα και στην περίπτωση που εξετάζεται ο τρόπος διαχείρισης βυθοκορημάτων, εάν πρόκειται να γίνει διάθεση ή επαναχρησιμοποίηση αυτών (Lager et al., 2005).

- **Οξειδία σιδήρου και μαγγανίου:** όσο μεγαλύτερο το περιεχόμενο του ενεργού οξειδίου του σιδήρου στο ίζημα, τόσο μεγαλύτερη η ικανότητα δέσμευσης των ενδεχομένως τοξικών μετάλλων.

- **Δυνατότητα Οξειδωσης-Αναγωγής (οξειδοαναγωγική δυνατότητα):** η απελευθέρωση και η ενδεχόμενη δέσμευση τοξικών ουσιών στο βυθοκορούμενο ιζημα επιτυγχάνονται, αντίστοιχα, με την οξείδωση (παρουσία οξυγόνου) και την αναγωγή (απουσία οξυγόνου) των ουσιών. Η επικράτηση συνθηκών οξείδωσης ή αναγωγής επηρεάζεται από την περιεκτικότητα σε θείο και τη χημεία του ιζήματος. Η επιφανειακή ζώνη του ιζήματος αποτελεί ένα δυναμικό, χημικό και βιολογικό σύστημα ευαίσθητο στις μεταβολές του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Charman et al., 1998).

Έχει διαπιστωθεί ότι μειώνεται το δυναμικό οξειδοαναγωγής του συστήματος όταν παρουσιάζονται μικροοργανισμοί:



Το δυναμικό οξειδοαναγωγής του ιζήματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις παρακάτω παραμέτρους:

- το μέγεθος των κόκκων του ιζήματος: όσο μεγαλύτερη είναι η διάμετρός τους τόσο καλύτερη είναι η κυκλοφορία του νερού στο εσωτερικό του ιζήματος άρα και η οξυγόνωσή του. Επομένως λεπτόκοκκα υλικά (ιλύς-άργιλος) αναμένεται να έχουν μικρότερες τιμές Eh σε σχέση με τα αμμώδη ιζήματα
- το οργανικό φορτίο: η αποδόμησή του από βακτήρια οδηγεί σε ταχεία κατανάλωση του οξυγόνου. Έτσι ιζήματα με υψηλό οργανικό περιεχόμενο έχουν συνήθως πολύ χαμηλό Eh
- η περιεκτικότητα του υπερκείμενου θαλασσινού νερού σε οξυγόνο: Αν το θαλασσινό νερό έχει μικρή περιεκτικότητα σε οξυγόνο τότε η δυνατότητά του να εφοδιάσει το μεσοδιαστηματικό νερό με οξυγόνο είναι μικρή.

Τέλος, το χρώμα του ιζήματος σχετίζεται με την οξειδωτική κατάσταση του ιζήματος, την οξειδωτική βαθμίδα των ενώσεων του σιδήρου, και από το είδος και τη μορφή των περιεχόμενων οργανικών ενώσεων. Αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου στην επιφάνεια των ιζημάτων προσδίδει στην επιφάνεια των ιζημάτων καφέ χρώμα. Ο καφέ-κόκκινος

χρωματισμός αποτελεί ένδειξη της παρουσίας υδροξειδίου του σιδήρου, ο γκρίζος χρωματισμός επιβεβαιώνει την παρουσία θειούχου σιδήρου και οργανικής ύλης σε λεπτό διαμερισμό, ενώ ο σκούρος γκρίζος ή μαύρος χρωματισμός εμφανίζεται σε ιζήματα πλούσια σε οργανικό υλικό. Συνεπώς, στο μαύρο στρώμα λύος των ιζημάτων, που βρίσκεται βαθύτερα, επικρατούν αναγωγικές συνθήκες, σχετίζεται με αυξημένο οργανικό περιεχόμενο και συνήθως, με αυξημένες συγκεντρώσεις μετάλλων (Κανελλοπούλου, 2004).

- **Αλατότητα:** Τα άφθονα ιόντα μαγνησίου, νατρίου και ασβεστίου στο θαλασσινό νερό καθιστούν βιοδιαθέσιμα τα τοξικά μέταλλα που είναι προσροφημένα στα ιζήματα (Δαμικούκα Ι., 2011, Τσελέντης Β., 2008).

1.4.3 Ρυπασμένα Ιζήματα

Όπως προαναφέρθηκε, τα ιζήματα επιβαρύνονται με ποικίλες επιβλαβείς ουσίες, συμπεριλαμβανομένων των βαρέων μετάλλων, του πετρελαίου, των οργανοκασσιτερικών ενώσεων (TBT), των PCBs και των φυτοφαρμάκων. Οι διαδικασίες εκβάθυνσης και διάθεσης μπορούν να απελευθερώσουν αυτές τις ουσίες στην υγρή στήλη, αυξάνοντας την πιθανότητα έκθεσης και συσσώρευσης σε ζώα και φυτά και την εισαγωγή τους στην τροφική αλυσίδα, δηλαδή στα ψάρια και στα θαλάσσια θηλαστικά. Τα υψηλότερα επίπεδα μολυσματικών παραγόντων εμφανίζονται γενικά στα ιζήματα που λαμβάνονται από λιμένες που βρίσκονται κοντά σε βιομηχανικές περιοχές.

1.4.3.1 Επιπτώσεις των επιβλαβών ουσιών των ιζημάτων στην υδάτινη ζωή

Όταν βρίσκονται σε επαρκείς ποσότητες στην τροφική αλυσίδα, οι επιβλαβείς παράγοντες μπορεί να προκαλέσουν μορφολογικές ή αναπαραγωγικές διαταραχές στο οστρακόδερμα, στα ψάρια και στα θαλάσσια θηλαστικά (ABP Research R512 1995).

Γενικά τα νεαρά οστρακόδερμα και τα καρκινοειδή (στρείδια, γαρίδες, καβούρια και αστακοί) είναι πιο ευαίσθητα στην τοξικότητα των μολυσματικών παραγόντων από ό,τι τα ενήλικα (Connor 1972).

Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στις περισσότερες εκβολές είναι πάρα πολύ χαμηλές για να προκαλέσουν δυσμενή αποτελέσματα στα θαλάσσια φύκη *Zostera* (1998 Dee Davison Associates 1998). (Τσελέντης Β., 2008)

2. ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ- ΔΙΕΘΝΕΙΣ ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΙ

2.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο περιγράφονται, αναλύονται και συγκρίνονται Διεθνείς Κανονισμοί που αφορούν σε ρυπασμένα ιζήματα σε λιμάνια. Πιο συγκεκριμένα, έχουν αναπτυχθεί πολλές οδηγίες τα τελευταία είκοσι χρόνια για να βοηθήσουν τους νομοθέτες να αντιμετωπίσουν τα ρυπασμένα ιζήματα. Δυστυχώς οι περισσότερες από αυτές έχουν αναπτυχθεί στη Βόρεια Αμερική. Από τη δεκαετία του 80, οι οδηγίες έχουν κατορθώσει να ενσωματώσουν βιολογικές επιπτώσεις στην προσέγγιση προέλευσης. Κάποιες από αυτές τις οδηγίες έχουν προσαρμοστεί από υπηρεσίες σε πολλές χώρες και χρησιμοποιούνται με σκοπό τις δραστηριότητες αποκατάστασης και τον προσδιορισμό σημαντικά ρυπασμένων περιοχών. Αν και κάποιες οδηγίες έχουν τη δυνατότητα να προβλέπουν τη ρύπανση σε μέρη, έχουν αρκετούς περιορισμούς. Οι οδηγίες δε λαμβάνουν υπόψη χωρική και χρονική ποικιλότητα και μπορεί να μην εφαρμόζονται σε δυναμικά ή ιζήματα με μεγαλύτερους κόκκους. (G.Allen Burton Jr, 2002).

2.2 Κανονισμοί της Πολιτείας της Νέας Υόρκης

2.2.1 Εισαγωγή

Τα ιζήματα μπορούν να οριστούν ως συλλογή λεπτόκοκκων και χονδρόκοκκων ορυκτών και οργανικών μορίων που βρίσκονται στον πυθμένα λιμνών, ποταμών, κόλπων, ποταμόκολπων και ωκεανών. Τα ιζήματα είναι απαραίτητα συστατικά των υδατικών οικοσυστημάτων. Αποτελούν ενδιαίτημα για μια ευρεία ποικιλία βενθικών οργανισμών όσο επίσης νέων μορφών πελαγικών οργανισμών. Οι οργανισμοί στα ιζήματα είναι σε σταθερή επαφή με τα ιζήματα, και επιπλέον, σταθερή επαφή με οποιεσδήποτε ρυπογόνες ουσίες που μπορεί να προσροφηθούν στα μόρια των ιζημάτων. Πιθανές επιπτώσεις στους βενθικούς οργανισμούς περιλαμβάνουν οξεία και χρόνια τοξικότητα σε επίπεδα επίδρασης (ατομικό, πληθυσμιακό και τοπικό), βιοσυσσώρευση των ρυπογόνων ουσιών και δυνατότητα των ρυπογόνων ουσιών να περάσει στους θηρευτές των βενθικών ειδών (Adams et al,1992, Marcus, 1991, Milleman and Kinney,1992).

Η δυνατότητα να βλάψουν βενθικούς οργανισμούς δεν είναι η μόνη δυσμενής επίπτωση των ρυπασμένων ιζημάτων. Χρησιμεύουν ως πηγές διάχυσης της

ρύπανσης στο υπερκείμενο υδατικό σώμα· ελευθερώνοντας τη ρυπογόνο ουσία στην υγρή στήλη (Marcus 1991, DEC, 1989).

Η ρύπανση είναι μια έννοια που δεν είναι πάντα σαφώς ορισμένη σε σχέση με τα ιζήματα. Η παρουσία μιας ξένης ουσίας σε ένα ιζήμα θα μπορούσε να ερμηνευθεί ως ρύπανση. Ωστόσο, η παρουσία μιας ξένης ουσίας δεν σημαίνει απαραίτητα ότι είναι τοξική. Τα μέταλλα μπορεί να παρουσιάζονται σε απαντώμενες συγκεντρώσεις (τιμές υποβάθρου) σε είδη, η σχηματισμούς που δεν είναι βλαβεροί στην υδάτινη ζωή. Ενώ δεν υπάρχουν απαντώμενες συγκεντρώσεις για σύνθετες οργανικές ενώσεις, η παρουσία συνθετικής οργανικής ένωσης δεν συνεπάγεται απαραίτητα βλάβη. Πρέπει να εκτιμηθεί ο πιθανός κίνδυνος στην υδάτινη ζωή ή ανθρώπινη υγεία που θα έχει η ένωση.

Η EPA (Environmental Protection Agency) έχει ορίσει ως ρυπογόνο ουσία ως: "Οποιοδήποτε στερεό, υγρό, ημιστερεό, διαλυμένο στερεό, αεριώδες υλικό, ή παράγοντας που προκαλεί ασθένεια στο οποίο η έκθεση, κατάποση, εισπνοή, ή αφομοίωση σε έναν οργανισμό είτε άμεσα από το περιβάλλον ή έμμεσα από κατάποση μέσω τροφικών αλυσίδων μπορεί να διακινδυνεύσει ή να προκαλέσει θάνατο, ασθένεια, ανωμαλίες στη συμπεριφορά, καρκίνο, γενετικές μεταλλάξεις ή φυσικές δυσλειτουργίες στον οργανισμό ή στον απόγονό τους" (EPA 1992). Αυτός ο ορισμός εξηγεί με σαφήνεια ότι μια ρυπογόνος ουσία δεν είναι απλώς η παρουσία μιας ξένης ουσίας, αλλά ένα στοιχείο βλάβης σε κάποιο οργανισμό, είδος, πληθυσμό ή κοινότητα.

Η EPA ορίζει κριτήρια για τα ιζήματα με τον ακόλουθο τρόπο: Ένα κριτήριο για τα ιζήματα είναι ένα ιδιαίτερο επίπεδο προστασίας από τις δυσμενείς επιπτώσεις του ιζήματος που σχετίζεται με ρυπογόνους παράγοντες, για ευεργετικές χρήσεις του περιβάλλοντος, για ζώντες οργανισμούς ή για την ανθρώπινη υγεία. Ένα κριτήριο για τα ιζήματα, κατόπιν, πρέπει να σχετίζεται στο βλαβερό στοιχείο που κατέχει η ρυπογόνος ουσία εξειδικεύοντας ένα κατάλληλο επίπεδο προστασίας. Για την ανάπτυξη των κριτηρίων για τα ιζήματα, είναι απαραίτητο να προσδιοριστούν τα πιθανά βλαβερά στοιχεία για ποικίλους οργανισμούς, πληθυσμούς και κοινότητες που θα μπορούσαν να επηρεαστούν. Το κριτήριο

πρέπει να προσδιορίσει το επίπεδο προστασίας απαραίτητο για την ισορροπία σε κάθε προσδιορισμένο βλαβερό στοιχείο.

Ένα πόρισμα του ορισμού της EPA είναι ότι αν το προσδιορισμένο επίπεδο προστασίας δεν επιτευχθεί, τότε υπάρχει συγκεκριμένο επίπεδο διακινδύνευσης. Η συγκέντρωση μιας ρυπογόνου ουσίας στο ίζημα μπορεί να συγκριθεί σε έναν αριθμό κριτηρίων και τα σχετιζόμενα επίπεδα προστασίας τους, για να προσδιορίσει τη συνολική πιθανή διακινδύνευση από τη συγκέντρωση ιδιαίτερης ρυπογόνου ουσίας σε ποικίλους εκτεθειμένους οργανισμούς. Μόνο αν η συγκέντρωση της ρυπογόνου ουσίας είναι λιγότερη από τα διαθέσιμα κριτήρια μπορεί να εκτεθεί στο ίζημα, ή σε οργανισμούς που ζουν στο ίζημα, θεωρούνται να είναι χωρίς σημαντικό ρίσκο από αυτές τις ρυπογόνους ουσίες. Συγκρίνοντας τη συγκέντρωση των ρυπογόνων ουσιών σε διάφορα κριτήρια και τα σχετιζόμενα επίπεδα προστασίας τους, ο διαχειριστής πόρων μπορεί να αρχίσει να προσδιορίσει τις κατάλληλες εξετάσεις, μελέτες και διαδικασίες για να ποσοτικοποιήσει και να βελτιώσει το επίπεδο κινδύνου, να θέσει στόχους αποκατάστασης, να δώσει προτεραιότητα σε δράσεις αποκατάστασης και να επιλέξει διαχείριση κινδύνου και επιλογές επικοινωνίας.

Μέσα στο πλαίσιο του κανονισμού της ποιότητας υδάτων της Πολιτείας της Νέας Υόρκης, πέντε πρωταρχικά επίπεδα προστασίας προσδιορίζονται, από τα οποία μπορεί να προέρχονται τα κριτήρια ιζημάτων. Αυτά είναι:

- A. Προστασία της ανθρώπινης υγείας από οξεία η χρόνια τοξικότητα
- B. Προστασία της ανθρώπινης υγείας από τοξικές επιδράσεις της βιοσυσσώρευσης
- C. Προστασία της υδάτινης ζωής από οξεία τοξικότητα
- D. Προστασία της υδάτινης ζωής από χρόνια τοξικότητα
- E. Προστασία της άγριας ζωής από τοξικές επιδράσεις της βιοσυσσώρευσης

Τα κριτήρια που βασίζονται στην ανθρώπινη υγεία μπορεί περαιτέρω να υποκατηγοριοποιηθούν σε ογκογενείς (προκαλούν καρκίνο) και σε μη-ογκογενείς

επιδράσεις. Δυστυχώς, τα κριτήρια ποιότητας υδάτων ή κατευθυντήριες οδηγίες δεν υπάρχουν συνήθως σε όλα τα πέντε επίπεδα προστασίας ταυτόχρονα.

Σε αυτήν την ενότητα, θα προσδιορίσουμε μια σειρά κριτηρίων επιλογής για τις συγκεντρώσεις για έναν αριθμό ρυπογόνων ουσιών που συνηθίζονται να προσδιορίζουν περιοχές ρυπασμένων ιζημάτων και εκτιμούν τη δυνατότητα κινδύνου που το ρυπασμένο ίζημα θέτει για την ανθρώπινη υγεία ή το περιβάλλον. Ένα ρυπασμένο ίζημα μπορεί να προσδιοριστεί ως εκείνο στο οποίο η συγκέντρωση μιας ρυπογόνου ουσίας υπερβαίνει οποιοδήποτε από τα κριτήρια ιζημάτων για αυτή τη ρυπογόνο ουσία.

Οι ρυπογόνοι ουσίες των ιζημάτων, πρωταρχικά αποτελούνται από βαρέα μέταλλα και έμμονες οργανικές ενώσεις. Τα κριτήρια των ιζημάτων για μέταλλα βασίζονται σε διαδικασίες και δεδομένα που αναπτύχθηκαν από το Υπουργείο του Ontario (Persaud et al., 1992) και την Εθνική Ωκεάνια και Ατμοσφαιρική Υπηρεσία (NOAA) (Long and Morgan, 1990) (Technical Guidance for Screening Contaminated Sediments, New York State Department of Environmental Conservation).

2.2.2 Χαρακτηριστικά των Μετάλλων ως Ρυπογόνοι Ουσίες Ιζημάτων

Μια ευρεία ποικιλία μετάλλων σε μια ευρεία ποικιλία σχηματισμών μπορεί να βρεθεί σε θαλάσσια και υδάτινα ιζήματα. Κάποιες συγκεντρώσεις απαντώνται φυσικά, ενώ άλλες έχουν εισαχθεί μέσω ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις των περισσότερων μετάλλων είναι απαραίτητα συστατικά για τους ζωντανούς οργανισμούς, αλλά σε υψηλές συγκεντρώσεις τα μέταλλα μπορεί να είναι βλαβερά. Οι ιδιότητες που τα μέταλλα εκτίθενται στο νερό εξαρτάται ως επί το πλείστον στη μορφή που απαντάται το μέταλλο. Στα υδατικά σώματα, τα μέταλλα βρίσκονται τυπικά (Demayo et al., 1978):

1. Διαλυμένα ως ελεύθερα ιόντα και σύμπλοκα
2. Ως σωματίδια:
 - a. Ανόργανα ιζήματα όπως υδροξείδια, σουλφίδια, ανθρακικά και θειικά
 - b. Προσοφημένο πάνω σε υψηλού μοριακού βάρους ανόργανες ενώσεις ή αργιλικά μόρια

3. Αναμεμιγμένα ή προσροφημένα στον πυθμένα των ιζημάτων

4. Ενσωματωμένα στους ιστούς των ζώντων οργανισμών

Η τοξικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στο νερό ποικίλλει με το σχηματισμό των μετάλλων (EPA 1992). Ο σχηματισμός του μετάλλου επηρεάζεται πολύ από περιβαλλοντικές συνθήκες όπως pH, αλκαλικότητα, δυναμικό οξειδοαναγωγής και η διαθεσιμότητα των σύμπλοκων ιόντων. Πολύ γενικά, μπορεί να διατυπωθεί ότι το διαλυμένο κλάσμα των μετάλλων μπορεί να ληφθεί υπόψη για περισσότερη τοξικότητα, ωστόσο κάποιοι ιδιαίτεροι σχηματισμοί κάποιων μετάλλων παρουσιάζουν επίσης τοξικότητα.

Τα μέταλλα στο νερό μπορούν γενικά να μετρηθούν ως ολικό διαλυμένο μέταλλο. Πράγματι, η EPA συνιστά τη χρήση των λόγων επίδρασης του νερού για να εκτιμήσει την επίδραση των μετάλλων στην ποιότητα επιφάνειας νερού. Εξετάσεις οδηγιών τοξικότητας χρησιμοποιούν νερό από συγκεκριμένο μέρος, και συγκρίνουν την τοξικότητα με εξετάσεις τοξικότητας αναφοράς σε σχετικά καθαρό νερό. Το αποτέλεσμα “λόγος επιδράσεων νερού” μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να ανακτήσει είτε ένα κριτήριο συνολικού ανακτήσιμου μετάλλου ή κριτήριο περιορισμού λυμάτων ή κριτήριο διαλυμένων μετάλλων ποιότητας μετάλλων (προτιμώμενο σε περιοχές με υψηλά ποικίλες συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών) για να ληφθούν υπόψη για τοπικές συνθήκες.

Στα ιζήματα, τα μέταλλα παρουσιάζουν την ίδια ποικιλία σχηματισμών όπως στο νερό· μπορούν να διαλύονται ως ιόντα ή διαλυτά σύμπλοκα, να καθιζάνουν ως οργανικές ή ανόργανες ενώσεις. Η πολυπλοκότητα της συμπεριφοράς των μετάλλων στο νερό και στα ιζήματα καθιστά αδύνατο να προβλέψει με ακρίβεια τα επίπεδα στα οποία θα συμβούν τοξικές επιδράσεις. Για τα μέταλλα, η πρωταρχική ανησυχία στα ιζήματα είναι η τοξικότητα στους βενθικούς οργανισμούς. Τα μέταλλα μπορούν να βιοσυσσωρευθούν στους οργανισμούς. Η βιοσυσσώρευση των μετάλλων είναι σε μεγάλο βαθμό ποικίλη και εξαρτάται στο σχηματισμό του μετάλλου και πώς εισέρχεται στον οργανισμό (Douli et al.,1980). Διαφορετικά όργανα και ιστοί θα έχουν διαφορετικές σχέσεις για διαφορετικά μέταλλα και είδη μετάλλων.

2.2.3 Καθιέρωση επιπέδου ελέγχου συγκέντρωσης

Εξαιτίας της ανικανότητας να προβλεφτούν βιολογικές επιπτώσεις από συγκεντρώσεις μετάλλων στο ίζημα, η καλύτερη εναλλακτική είναι να προσδιοριστούν οι δυσμενείς περιβαλλοντικές επιπτώσεις που μπορούν να αποδοθούν σε συγκεντρώσεις μετάλλων που μπορούν να μεταδοθούν στο ίζημα και μετρούν ποια συγκέντρωση προκάλεσε τη δυσμενή επίπτωση. Το Υπουργείο Περιβάλλοντος του Ontario εξέδωσε οδηγίες για τα μέταλλα που προέρχονται από την προσέγγιση “Επίπεδο Ελέγχου Συγκέντρωσης”. Αυτή είναι μια προσέγγιση που βασίζεται σε επιδράσεις που χρησιμοποιεί δεδομένα πεδίου σε σύμπτωση βενθικών ζώων ρυπογόνων ουσιών (Persaud et al.,1992). Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για να προέλθουν αυτές οι οδηγίες δεν λαμβάνουν υπόψη τις επιπτώσεις του οργανικού υλικού, συγκέντρωση όξινων πτητικών σουλφιδίων, κατανομή μοριακών μεγεθών ή υλικό οξειδίου σιδήρου και μαγγανίου, ή άλλους παράγοντες άμβλυνσης τοξικότητας στη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων μέσα στα ιζήματα, επειδή η συνολική συγκέντρωση των μετάλλων σχετίζεται άμεσα με μια φαινομενική, μετρήσιμη περιβαλλοντική επίπτωση. Είναι πιθανόν ότι αυτή η μεθοδολογία μπορεί να μην διακρίνει τοξικότητα από άλλες ενώσεις εκτός από μέταλλα.

Οι Long και Morgan (1990) αναθεώρησαν και κατηγοριοποίησαν δεδομένα χημικών επιπτώσεων σε ιζήματα σύμφωνα με χαμηλές και μεσαίες τοξικές επιδράσεις σε ό,τι αφορά τις συγκεντρώσεις (επίπεδο χαμηλών επιπτώσεων (ERL- Effects Range Low) και επίπεδο ενδιάμεσων επιπτώσεων (ERM- Effects Range Median) και “Συνολικές Φαινομενικές Οριακές Επιπτώσεις” για βενθικούς οργανισμούς που παρατηρήθηκαν σε πεδία μελετών σε όλη την πολιτεία. Τα επίπεδα των επιπτώσεων που καταγράφηκαν, σχετίζονταν με χύδην συγκεντρώσεις ιζημάτων χωρίς την κανονικοποίηση για οποιουσδήποτε παράγοντες που αμβλύνουν την τοξικότητα. Για τα μέταλλα, τα επίπεδα των επιπτώσεων στους Long και Morgan (1990) μπορούν να συγκριθούν με επίπεδα επιπτώσεων από τους Persaud et al.(1992). Αμφότεροι βασίζονται σε μια επιλογή παρατηρούμενων επιπτώσεων από πεδία μελετών παρόλο που οι Persaud et al.(1992) περιορίζονται στα δεδομένα των Μεγάλων Λιμνών ενώ οι Long και

Morgan (1990) χρησιμοποίησαν δεδομένα από γλυκό και θαλασσινό νερό. Για έξι μέταλλα (αρσενικό, κάδμιο, χρώμιο, χαλκός, μόλυβδος και νικέλιο), τα χαμηλότερα επίπεδα επιπτώσεων που περιγράφηκαν από τους Persaud et al. (1992) είναι χαμηλότερα από τα ERL από τους Long και Morgan (1990). Αυτό θα μπορούσε να είναι επειδή σε σχετικά καθαρά ύδατα της λίμνης Ontario, λιγότερα προσδέματα ήταν διαθέσιμα για πολύπλοκα μεταλλικά ιόντα, έτσι βιολογικές επιπτώσεις σημειώθηκαν σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων. Η μελέτη των Long και Morgan περιελάμβανε περισσότερα ευτροφικά ύδατα, όπου τα μέταλλα θα μπορούσαν να περιπλεχθούν σε μεγαλύτερο βαθμό σε βιολογικά μη διαθέσιμους σχηματισμούς. Εκτεθειμένοι οργανισμοί μπορούσαν να ανεχθούν υψηλότερες συγκεντρώσεις ολικών μετάλλων γιατί το μεγαλύτερο κλάσμα του παρόντος μετάλλου ήταν βιολογικά μη διαθέσιμο.

Για την καθιέρωση κριτηρίων επιλογής για ιζήματα στην Πολιτεία της Νέας Υόρκης, δύο επίπεδα προστασίας ως βάση κριτηρίων επιλογής ποιότητας ιζημάτων καθιερώθηκαν, ακολουθώντας τις Οδηγίες του Υπουργείου του Οντάριο. Αυτές είναι το επίπεδο χαμηλότερων επιπτώσεων και το επίπεδο σοβαρών επιπτώσεων. Το επίπεδο χαμηλότερων επιπτώσεων δείχνει ένα επίπεδο ρύπανσης ιζήματος που μπορεί να είναι ανεκτό από την πλειοψηφία των βενθικών οργανισμών, αλλά ακόμα προκαλεί τοξικότητα σε λίγα είδη. Το επίπεδο σοβαρών επιπτώσεων δείχνει τη συγκέντρωση στην οποία αναμένεται διαταραχή στα ιζήματα (Persaud et al. 1992). Τα ERL και ERM από τους Long και Morgan (1990) συγκρίθηκαν με το επίπεδο χαμηλότερων επιπτώσεων και επίπεδο σοβαρών επιπτώσεων από τους Persaud et al. (1990). Αν η συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη από το επίπεδο χαμηλότερων επιπτώσεων αλλά λιγότερο από τη συγκέντρωση επιπέδου χαμηλών επιπτώσεων, το ίζημα θεωρείται να είναι ρυπασμένο με επιπτώσεις στη βενθική ζωή. Αν η συγκέντρωση είναι μεγαλύτερη από το επίπεδο σοβαρών επιπτώσεων, το ίζημα ρυπαίνεται και αναμένεται σημαντική βλάβη στη βενθική υδάτινη ζωή.

Όπως προαναφέρθηκε, οι οδηγίες των μετάλλων από τους Persaud et al. (1992) βασίζονται σε ιζήματα γλυκού νερού μόνο, και επίπεδα επιπτώσεων στους Long και Morgan (1990) έχουν δεδομένα από γλυκό και θαλασσινό νερό. Παρόλο που

διαφορές στη βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στα ιζήματα γλυκού και θαλασσινού νερού μπορούν να διαφωτίσουν στο μέλλον, τα κριτήρια ιζημάτων θεωρούνται κατάλληλα για να προσδιορίσουν περιοχές ιζήματος ρυπασμένο από ίζημα, εκτιμώντας τη δυνατότητα κινδύνου και να προσδιορίσουν κατάλληλες εξετάσεις, μελέτες και επιλογές διαχείρισης κινδύνου στα ιζήματα γλυκού και θαλασσινού νερού.

2.2.4 Περιορισμοί στα Κριτήρια Ιζημάτων για τα Μέταλλα

Στην εφαρμογή κριτηρίων της ποιότητας ιζημάτων των μετάλλων υπάρχουν οι ακόλουθοι περιορισμοί:

1. Οι τιμές των Persaud et al. (1992) βασίζονται σε ολιγοτροφικά ύδατα με χαμηλές συγκεντρώσεις των μετάλλων. Αυτά τα κριτήρια είναι πιθανόν υπερπροστατευτικά όταν εφαρμόζονται σε πιο ευτροφικά ύδατα. Ωστόσο, πολλοί ποταμοί και λίμνες στη Νέα Υόρκη είναι ολιγοτροφικοί και οι χαμηλές επιπτώσεις συγκεντρώσεων δικαιολογούνται. Αυτά τα κριτήρια έχουν ως σκοπό να χρησιμοποιηθούν για επιλογή· αυτό είναι, να προσδιορίσουν πιθανά ρυπασμένες περιοχές και παρέχουν μια ποιοτική εκτίμηση του κινδύνου. Από τη στιγμή που μια περιοχή βρίσκεται να είναι ρυπασμένη με μέταλλα, περισσότερες μελέτες είναι απαραίτητο να ποσοτικοποιήσουν τον κίνδυνο και να προσδιορίσουν αν ενέργειες αποκατάστασης είναι απαραίτητες. Η αποκατάσταση δεν έπρεπε να βασίζεται μόνο σε υπερβάσεις αυτών των κριτηρίων.
2. Αυτά τα κριτήρια έχουν περιορισμένη εφαρμογή σε μίξη των μετάλλων. Τα κριτήρια των μετάλλων είναι περισσότερο εφαρμόσιμα σε ιζήματα με υψηλές συγκεντρώσεις ενός μόνου μετάλλου, ή περιστάσεις όπου ένα μέταλλο έχει δυσανάλογα μεγαλύτερη αφθονία σε ένα δείγμα ιζήματος σε σχέση με οποιοδήποτε άλλο μέταλλο. Η παρουσία ενός μετάλλου μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την επίπτωση που ένα άλλο μέταλλο έχει σε έναν οργανισμό. Ένα εύλογο επίπεδο προστασίας αναμένεται αν κανένα από τα κριτήρια δεν υπερβαίνεται για μέταλλα που παρουσιάζονται, ωστόσο επιπτώσεις μπορεί να παρουσιάζονται αν το σύνολο των κλασμάτων των

κριτηρίων σε συγκεντρώσεις μετάλλων υπερβαίνει ένα κριτήριο, για όλα τα μέταλλα παρόντα.

3. Όλα τα μέταλλα ή συγκεντρώσεις μαζών μετάλλου έπρεπε να μετρώνται σε δείγματα ιζημάτων.

2.2.5 Χρήση των κριτηρίων ιζημάτων σε αποφάσεις διαχείρισης κινδύνου

Από τη στιγμή που έχει προσδιοριστεί ότι ένα κριτήριο ιζημάτων υπερβαίνεται, περισσότερη πληροφορία απαιτείται να προσδιοριστεί αν η αποκατάσταση είναι απαραίτητη και ποιοι πραγματικοί κίνδυνοι στο περιβάλλον παρουσιάζονται. Ο όγκος και η τοποθεσία του ιζήματος που υπερβαίνουν ένα κριτήριο, ποια επίπεδα προστασίας υπερβαίνουν, η εμμονή της ρυπογόνου ουσίας, η αβεβαιότητα σχετικά με τα κριτήρια και τα αποτελέσματα πιο λεπτομερών, συγκεκριμένου μέρους ιζημάτων εξετάσεων, όλα παίζουν ένα ρόλο αποφασίζοντας σχετικά με πώς και πόσο ίζημα να εκκαθαριστεί με σκοπό τον περιορισμό δυσμενών επιπτώσεων. Αν ο όγκος του ιζήματος που υπερβαίνει τα κριτήρια των ιζημάτων είναι μικρός και το ίζημα είναι αρκετά προσιτό, η αποκατάσταση όλων των ρυπασμένων ιζημάτων είναι η πιο ωφέλιμη ενέργεια. Αν όγκοι ιζήματος είναι μεγάλοι και δύσκολοι να αποκατασταθούν είτε λόγω προσιτότητας, ευαισθησίας του ενδιατήματος, ή έλλειψη αποτελεσματικής τεχνολογίας, περισσότερες εκτιμήσεις διαχείρισης κινδύνου δικαιολογούνται.

Από τη στιγμή που η πηγή των ρυπογόνων ουσιών στα ιζήματα περατωθεί, το χρονικό διάστημα στο οποίο μια περιοχή ιζημάτων παραμένει ρυπασμένη εξαρτάται από την εμμονή των χημικών και τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της περιοχής του ιζήματος όπως: ποσοστό καθίζησης, επαναιώρηση και βιολογική και χημική αποικοδόμηση. Αν μια ρυπογόνος ουσία δεν είναι έμμονη και η επίπτωση της ρυπογόνου ουσίας δεν είναι σοβαρή, τότε η αποκατάσταση των ιζημάτων δεν είναι απαραίτητη. Ακόμα και για μια έμμονη ρυπογόνο ουσία, μπορεί να μην είναι απαραίτητο να αποκαταστήσουμε τα ιζήματα αν η ρυπασμένη περιοχή είναι ζώνη εναπόθεσης και η φυσική ταφή των ρυπασμένων ιζημάτων κάτω από τη ζώνη βιολογικής δραστηριότητας και διαθεσιμότητας θα ήταν απίθανο να συμβεί σε ένα σύντομο χρονικό διάστημα και επαναιώρηση των ρυπογόνων ουσιών.

Η απαρχή της χρόνιας τοξικότητας μπορεί να είναι δύσκολο να ανιχνευθεί σε φυσικά συστήματα. Τα κριτήρια ποιότητας υδάτων που σχεδιάστηκαν για την αποφυγή οξείας τοξικότητας είναι γενικά περίπου δέκα φορές μεγαλύτερο σε σχέση με συγκρίσιμα χρόνια κριτήρια. Επιπλέον, γενικά, τα ιζήματα με ρυπογόνες ουσίες σε πενήντα φορές χρόνια τοξικότητα, τα κριτήρια συγκέντρωσης ιζημάτων θα έχουν ως αποτέλεσμα την απαρχή οξείας τοξικότητας στα βενθικά ζώα με υψηλό βαθμό εμπιστοσύνης.

Πρέπει να σημειωθεί ότι με αυτή την αβεβαιότητα υπάρχει η πιθανότητα ότι τα κριτήρια ιζημάτων μπορεί να είναι υποπροστατευτικά όσο και υπερπροστατευτικά.

Τα κριτήρια ιζημάτων για τα μέταλλα βασίζονται σε εμπειρική απόδειξη από εργαστηριακές και μελέτες πεδίου χωρίς προσπάθεια να κανονικοποιήσει παράγοντες άμβλυσης τοξικότητας. Πολλά από τα επίπεδα χαμηλότερης επίπτωσης από τους Persaud et al. (1992) είναι χαμηλότερα από τις μέσες συγκεντρώσεις στα ιζήματα των Μεγάλων Λιμνών. Αυτό δείχνει ότι σε κάποια ιζήματα σχετικά χαμηλών επιπέδων μετάλλων, ακόμα κάτω από το μέσο όρο είναι τοξικά, ενώ σε άλλα ιζήματα με αρκετά υψηλά μέταλλα πάνω από το μέσο όρο, μπορεί να μην είναι τοξικά. Για όλα τα μέταλλα, τα κριτήρια επιπέδου σοβαρής επίπτωσης υπερβαίνουν το μέσο όρο σημαντικά, συνεπώς σημαντική και αξιοσημείωτη τοξικότητα αναμένεται σε όλα τα ιζήματα που υπερβαίνουν αυτό το επίπεδο προστασίας.

Στη συνέχεια, σε ό, τι αφορά στα ιζήματα που υπερβαίνουν τα κριτήρια που βασίστηκαν στην τοξικότητα της υγρής στήλης, περιλαμβάνοντας τα επίπεδα χαμηλότερων επιπτώσεων των μετάλλων, πρέπει να γίνουν τα παρακάτω:

1. Να αξιολογηθεί ο βαθμός της βλάβης στη βενθική κοινότητα, να συγκριθεί η βλάβη σε συγκεκριμένο χώρο με τις συγκεντρώσεις των ιζημάτων των ρυπογόνων ουσιών, να συσχετισθεί το επίπεδο της βλάβης σε συγκεκριμένο χώρο με άλλα γνωστά επίπεδα βλαβών και συγκεντρώσεων των ρυπογόνων ουσιών.

2. Να συλλεχθούν δείγματα ιζημάτων και να φέρουν οξεία και χρόνια τοξικότητα με ψάρια και βενθικά ασπόνδυλα, να συσχετισθούν τα αποτελέσματα της εξέτασης της τοξικότητας με συγκεντρώσεις ρυπογόνων ουσιών των ιζημάτων. Είναι σημαντικό να ακολουθηθεί η καθιερωμένη εκτίμηση προσδιορισμού τοξικότητας για να διασφαλισθεί ο σωστός προσδιορισμός αιτίας της τοξικότητας, π.χ. η αμμωνία είναι κοινή αιτία τοξικότητας στα βενθικά ζώα που μπορεί με λάθος τρόπο να αποδοθούν σε άλλα τοξικά. Ομοίως, έλλειψη διαλυμένου οξυγόνου σε οργανικά εμπλουτισμένες περιοχές όπως υγράτοποι θα μπορούσαν να συγχέονται με οξεία τοξικότητα από ρυπογόνες ουσίες.
3. Για μη πολικές οργανικές ρυπογόνες ουσίες, υπέρβαση των κριτηρίων ιζημάτων βασισμένη στην υδάτινη ζωή, η χρόνια τοξικότητα από παράγοντα σε σημαντικά μεγάλη περιοχή δείχνει ότι οι ζωντανοί οργανισμοί πιθανώς βλάπτονται και για να επιτευχθεί αποκατάσταση του οικοσυστήματος θα απαιτεί αποκατάσταση των οργανικών ρυπογόνων ουσιών.
4. Για τα μέταλλα, αν επίπεδα σοβαρών επιπτώσεων σε σημαντικές αναλογίες του οικοσυστήματος που μας ενδιαφέρει, οι ζωντανοί μικροοργανισμοί πιθανόν βλάπτονται και για να επιτευχθεί αποκατάσταση του οικοσυστήματος θα απαιτούσε αποκατάσταση των μετάλλων.

Αν οι συγκεντρώσεις των ιζημάτων και τα κριτήρια είναι χαμηλότερα από τα όρια αναλυτικής ανίχνευσης, οικολογικές αξιολογήσεις είναι απαραίτητες για να μετρηθεί η τοξικότητα των ιζημάτων ή κατάλοιπα σε οργανισμούς που εκτίθενται σε ιζήματα που είναι ύποπτα για ρύπανση. Γενικά, είναι λογικό να προβλέψουμε ότι κάποια, πιθανόν υψηλά επίπεδα τοξικότητας ή βιοσυσσώρευσης μπορεί να σχετισθούν με ρυπογόνες ουσίες σε ιζήματα κάτω από αναλυτική μέθοδο (Technical Guidance for Screening Contaminated Sediments, New York State Department of Environmental Conservation).

Πίνακας 2: Οδηγίες Ποιότητας Ιζημάτων για Μέταλλα από τους Persaud et al. (1992)

ΜΕΤΑΛΛΑ	Επίπεδο καμίας επίπτωσης	Επίπεδο χαμηλότερων επιπτώσεων (μg/g)	Επίπεδο σοβαρών επιπτώσεων(μg/g)
Αρσενικό	-	6	33
Κάδμιο	-	0,6	10
Χρώμιο	-	26	110
Χαλκός	-	16	110
Σίδηρος(%)	-	2	4
Μόλυβδος	-	31	250
Μαγγάνιο	-	460	1100
Υδράργυρος	-	0,2	2
Νικέλιο	-	16	75
Ψευδάργυρος	-	120	820

Πίνακας 3: Σύνοψη των συγκεντρώσεων ERL και ERM από τους Long και Morgan (1990)

ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΑ		
(ppm)	Συγκέντρωση ERL(μg/g)	Συγκέντρωση ERM (μg/g)
Αντιμόνιο	2	25
Αρσενικό	33	85
Κάδμιο	5	9
Χρώμιο	80	145
Χαλκός	70	390
Μόλυβδος	35	110
Υδράργυρος	0,15	1,3
Νικέλιο	30	50
Άργυρος	1	2,2
Ψευδάργυρος	120	270

2.3 Κανονισμοί της NOAA (National Oceanic and Atmospheric Agency)

2.3.1 Σκοπός και Προέλευση

Οι οδηγίες ποιότητας ιζημάτων αρχικά είχαν ως σκοπό τη χρήση από τους επιστήμονες της NOAA που ήθελαν πιο λεπτομερή μελέτη σε πραγματικό γεγονός των δυσμενών επιπτώσεων όπως η τοξικότητα. Επίσης, είχαν ως σκοπό τη χρήση σε χημικά που μπορεί να είναι πιθανής ανησυχίας. Σε πολλές τοπικές έρευνες της τοξικότητας των ιζημάτων που πραγματοποιήθηκαν σε όλη τη Βόρεια Αμερική, η NOAA έχει χρησιμοποιήσει τις οδηγίες για να συγκρίνει το βαθμό της ρύπανσης ανάμεσα σε υποπεριοχές και να προσδιορίσει χημικά που ανήλθαν σε συγκέντρωση πάνω από τις οδηγίες που σχετίζονταν με μετρήσεις των δυσμενών επιπτώσεων.

Οι οδηγίες ποιότητας ιζημάτων δεν δημοσιεύθηκαν ως κανονιστικά κριτήρια ή πρότυπα. Δεν είχαν ως σκοπό την εκκαθάριση ή την αποκατάσταση των στόχων ή την προσπάθεια εκπλήρωσης των στόχων. Ούτε είχαν ως σκοπό για κριτήρια για αποφάσεις βυθοκορημένου διαθέσιμου υλικού ή κάποιου άλλου κανονιστικού σκοπού. Περισσότερο, είχαν ως σκοπό τις μη κανονιστικές οδηγίες για χρήση στην ερμηνεία των χημικών δεδομένων από αναλύσεις ιζημάτων.

Οι οδηγίες ποιότητας ιζημάτων ήταν απαραίτητες για να εφαρμοστούν σε εθνικό επίπεδο στο πρόγραμμα National Status and Trends, επιπλέον δεδομένα από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε όλη τη Βόρεια Αμερική συγκεντρώθηκαν και ερμηνεύτηκαν σε μια βάση δεδομένων για να διασφαλίσουν την ευρεία εφαρμογή των οδηγιών. Επειδή οι οδηγίες ήταν απαραίτητες που βασίζονταν σε μετρήσεις βιολογικών επιπτώσεων που σχετίζονταν με τοξικές ουσίες, δεδομένα ερμηνεύτηκαν που περιελάμβαναν και χημικές μετρήσεις και βιολογικές επιπτώσεις. Οι οδηγίες ποιότητας ιζημάτων που βασίστηκαν σε αποδείξεις από πολυάριθμες μελέτες αναμένονταν να είναι πιο χρήσιμες σε εθνικό επίπεδο από τις τιμές που βασίστηκαν μόνο σε περιορισμένα ποσά δεδομένων.

Βασισμένοι σε μια βάση δεδομένων από τους Long et al. (1995), οι τιμές των ERL και ERM υπολογίστηκαν για εννιά ιχνημέταλλα. Το ποσό και η ποιότητα των δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν για να προέλθουν οι οδηγίες ποιότητας ιζημάτων διέφεραν ανάμεσα στις ουσίες. Επιπλέον, για να παρέχεται μια μέτρηση της αξιοπιστίας των οδηγιών ποιότητας ιζημάτων, τα ποσοστά της μελέτης που προσδιορίζουν τις δυσμενείς επιπτώσεις υπολογίστηκαν τα χημικά εύρη που ορίστηκαν από τα ERLs and ERMs. Επειδή τα ERLs είχαν ως σκοπό να παρουσιάσουν συγκεντρώσεις κάτω από τις οποίες επιπτώσεις σπάνια παρατηρούνταν, χαμηλά ποσοστά των μελετών αναμένονταν να δείξουν επιπτώσεις εντός των ευρών κάτω από τα ERLs. Πράγματι, για όλα τα ιχνημέταλλα το ποσοστό των μελετών που δείχνουν δυσμενείς επιπτώσεις ήταν κάτω από 10% όταν οι συγκεντρώσεις ήταν κάτω από τις τιμές ERL.

Οι επιπτώσεις αυξήθηκαν από 20% σε 30% για τα περισσότερα ιχνημέταλλα και 40% έως 60% για τα περισσότερα οργανικά όταν οι συγκεντρώσεις υπερέβαιναν τις τιμές ERL αλλά ήταν χαμηλότερες από τις τιμές ERM. Όταν οι συγκεντρώσεις υπερέβαιναν τις ERM τιμές οι δυσμενείς συνέπειες αυξήθηκαν από 60% σε 90% για τα περισσότερα ιχνημέταλλα και 80% έως 100% για τα περισσότερα οργανικά.

2.3.2 Ερμηνεία και Χρήσεις

Δύο τιμές οδηγιών παράχθηκαν για κάθε χημικό: το ERL και το ERM. Είναι σημαντικό να κατανοηθεί ότι αυτές οι τιμές δεν προήλθαν ως όρια τοξικότητας. Αυτό είναι, δεν υπάρχει καμία βεβαιότητα ότι θα υπάρχει ολική έλλειψη τοξικότητας όπου οι χημικές συγκεντρώσεις είναι λιγότερο από τις τιμές ERL. Ομοίως, δεν υπάρχει καμία βεβαιότητα ότι τα δείγματα στα οποία οι τιμές ERM υπερβαίνονται θα είναι τοξικά. Τοξικότητα, ή έλλειψη ως εκ τούτου, πρέπει να επιβεβαιωθεί με εμπειρικά δεδομένα από εξετάσεις τοξικότητας.

Οι τιμές ERL δεν είχαν ως σκοπό τις συγκεντρώσεις που είναι προβλέψιμες της τοξικότητας. Περισσότερο, είχαν ως σκοπό και έπρεπε να χρησιμοποιηθούν πρωταρχικά ως εκτιμήσεις των συγκεντρώσεων κάτω από τις οποίες η τοξικότητα είναι λιγότερο πιθανή. Όπως δείχνεται στον παρακάτω πίνακα, η συχνότητα των επιπτώσεων ήταν συνήθως υψηλότερη όταν οι συγκεντρώσεις υπερέβαιναν τα ERLs σε σχέση με όταν οι συγκεντρώσεις ήταν κάτω από τα ERLs. Εντούτοις, οι

τιμές ERM είναι καλύτεροι δείκτες συγκεντρώσεων που σχετίζονται με επιπτώσεις από ότι τα ERLs.

Στις μελέτες που πραγματοποιήθηκαν από τη NOAA για την τοξικότητα και τη ρύπανση των ιζημάτων σε συγκεκριμένους ποταμόκολπους και κόλπους, οι οδηγίες ποιότητας ιζήματος έχουν χρησιμοποιηθεί για να θέσουν προτεραιότητα στις περιοχές και στα χημικά πιθανής ανησυχίας. Σε αυτές τις μελέτες τα χημικά δεδομένα συγκρίθηκαν με τις οδηγίες ποιότητας ιζήματος για να προσδιορίσουν χωρικά πρότυπα σε ρύπανση. Τα δεδομένα επίσης συγκρίθηκαν με τις οδηγίες ποιότητας ιζήματος για να προσδιορίσουν ποια χημικά υπερέβησαν τις τιμές ERL και ERM, να συμφωνήσουν στον αριθμό των δειγμάτων που υπερέβησαν τις οδηγίες ποιότητας ιζήματος, να υπολογίσουν τους βαθμούς στους οποίους υπερέβησαν οι οδηγίες ποιότητας ιζήματος και να προσδιορίσουν ποια χημικά είχαν σχετιστεί με μέτρα τοξικότητας. Για κάθε αξιολόγηση των βιολογικών επιπτώσεων, οι οδηγίες ποιότητας ιζήματος χρησιμοποιήθηκαν μαζί με τα αποτελέσματα των εξετάσεων τοξικότητας για να εκτιμηθεί η ποιότητα των ιζημάτων σε όλη τη μελέτη περιοχή. (Sediment Quality Guidelines Developed for the National Status and Trends Program, 1999)

Πίνακας 4: Τιμές Οδηγιών ERL και ERM για ιχνημέταλλα (ppm) και ποσοστιαία συχνότητα των βιολογικών επιπτώσεων σε εύρη συγκεντρώσεων που ορίζονται από τις δύο τιμές

ΜΕΤΑΛΛΑ	Οδηγίες		Ποσοστιαία συχνότητα επιπτώσεων	ERL- ERM(mg/kg)	>ERM(mg/kg)
	ERL (mg/kg)	ERM (mg/kg)	<ERL (mg/kg)		
Αρσενικό	8,2	70	5	11,1	63
Κάδμιο	1,2	9,6	6,6	36,6	65,7
Χρώμιο	81	370	2,9	21,1	95
Χαλκός	34	270	9,4	29,1	83,7
Μόλυβδος	46,7	218	8	35,8	90,2
Υδράργυρος	0,15	0,71	8,3	23,5	42,3
Νικέλιο	20,9	51,6	1,9	16,7	16,9
Άργυρος	1	3,7	2,6	32,3	92,8
Ψευδάργυρος	150	410	6,1	47	69,8

2.4 Ολλανδικοί Κανονισμοί

2.4.1 Εισαγωγή

Η πολιτική αποκατάστασης του εδάφους χρησιμοποιεί όρια παρέμβασης αποκατάστασης του εδάφους, ενδεικτικά επίπεδα για σοβαρή ρύπανση και όριο στόχου. Τα όρια παρέμβασης της αποκατάστασης του εδάφους δείχνουν όταν οι λειτουργικές ιδιότητες του εδάφους για ανθρώπους, χλωρίδα και πανίδα σοβαρά βλάπτονται ή απειλούνται. Είναι αντιπροσωπευτικά του επιπέδου ρύπανσης πάνω από τα οποία υπάρχει σοβαρή περίπτωση εδαφικής ρύπανσης.

Ανθρώπινες τοξικολογικές επιπτώσεις έχουν ποσοτικοποιηθεί στο σχηματισμό των συγκεντρώσεων στο έδαφος πάνω από το οποίο ο αποκαλούμενος μέγιστος επιτρεπόμενος κίνδυνος για ανθρώπους μπορεί να υπερβαίνει. Για μη καρκινογόνες ουσίες αυτό ανταποκρίνεται στην ανεκτή ημερήσια δόση (Tolerable Daily Intake). Για καρκινογόνες ουσίες αυτό βασίζεται σε μια πρόσθετη επιλογή συχνότητας εμφάνισης όγκου για ισόβια έκθεση.

Οικοτοξικολογικές επιπτώσεις ποσοτικοποιούνται στο σχηματισμό συγκεντρώσεων στο έδαφος πάνω από τις οποίες 50% των πιθανώς παρόντων ειδών και διαδικασιών μπορεί να έχουν αρνητικές επιπτώσεις. Οι τελικές τιμές παρέμβασης για το έδαφος και το ίζημα βασίζονται σε ενσωμάτωση των ανθρώπινων και οικοτοξικολογικών επιδράσεων. Τα όρια παρέμβασης για τα υπόγεια ύδατα δεν βασίζονται σε καμία εκτίμηση ξεχωριστού κινδύνου σε ό, τι αφορά την παρουσία ρυπογόνων ουσιών, αλλά προέρχονται από τις τιμές του εδάφους/ιζήματος.

Τα όρια παρέμβασης σχετίζονται σε μία χωρική κλίμακα. Για να υπάρχει μια περίπτωση τιμών που υπερέβησαν και έτσι μια στιγμή σοβαρής ρύπανσης, η μέση συγκέντρωση ενός ελαχίστου 25 m³ του όγκου του εδάφους στην περίπτωση της ρύπανσης των ιζημάτων, ή 100 m³ κορεσμού των πόρων του όγκου του εδάφους στην περίπτωση της ρύπανσης των υπογείων υδάτων πρέπει να είναι υψηλότερη από το όριο παρέμβασης για μία τουλάχιστον ουσία. Τα πρωτόκολλα για προκαταρκτικές και περισσότερες έρευνες δείχνουν πώς έπρεπε να γίνονται οι εξετάσεις. Αν ένα από τα διαφορετικά δείγματα πρωτοκόλλου χρησιμοποιείται ή

θα χρησιμοποιηθεί, ο δειγματολήπτης χρειάζεται να προσδιορίσει και να δώσει επαρκείς λόγους για το πώς εξετάστηκαν τα κριτήρια των 25 m³ ή 100 m³.

2.4.2 Σοβαρή ρύπανση κάτω από το επίπεδο του ορίου παρέμβασης

Σε ειδικές περιπτώσεις υπάρχει ευκαιρία για συγκεντρώσεις στο έδαφος κάτω από τα επίπεδα παρέμβασης οι λειτουργικές ιδιότητες του εδάφους για τους ανθρώπους, χλωρίδα και πανίδα έχουν σοβαρά βλαφτεί ή είναι σε κίνδυνο και υπάρχει ο κίνδυνος σοβαρής ρύπανσης. Λίγα παραδείγματα δίνονται παρακάτω:

- Αν στην περίπτωση των πηγών της ρύπανσης (για παράδειγμα βασίζεται σε υπολογισμούς) είναι πιθανόν ότι η αποτυχία να ληφθούν μέτρα στο εγγύς μέλλον (μέγιστο λίγους μήνες) θα καταλήξει σε εδαφική ρύπανση.
- Οι άνθρωποι μπορούν να εκτεθούν σε εδαφική ρύπανση μέσω πολλών τρόπων. Όταν προσδιορίζεται η ανθρώπινη έκθεση για το σκοπό της προέλευσης των ορίων παρέμβασης η υπόθεση είναι ότι όλοι οι τρόποι έκθεσης είναι στη θέση. Ένας τύπος πρότυπης συμπεριφοράς έχει υποτεθεί να προσδιορίσει την έκθεση. Συμπληρώνοντας στους περισσότερους από αυτούς τους παράγοντες έχει μια περιορισμένη επίδραση στην έκθεση που συμβαίνει, αλλά η επίδραση λίγων από αυτούς τους παράγοντες όπως η κατανάλωση των σιτηρών που μεγάλωσαν σε ρυπασμένο έδαφος μπορεί να είναι σημαντική. Αν το πρότυπο υπερβαίνει για αυτούς τους παράγοντες, αυτό μπορεί να καταλήξει πάνω από το ανθρώπινο μέγιστο επιτρεπόμενο ρίσκο χωρίς να υπερβαίνονται τα όρια παρέμβασης.
- Το μέγιστο επιτρεπόμενο ρίσκο μπορεί επίσης να υπερβαίνεται σε συγκεντρώσεις στην περίπτωση των αιωρούμενων ενώσεων κάτω από επιφάνειες πυθμένα και σε ατμοσφαιρικό αέρα.

2.4.3 Ενδεικτικά επίπεδα για σοβαρή ρύπανση

Οι προτάσεις του Υπουργείου Περιβάλλοντος για όρια παρέμβασης δεν έχουν καταλήξει σε όρια παρέμβασης που τίθενται για έναν αριθμό ουσιών. Τα αποκαλούμενα ενδεικτικά επίπεδα για σοβαρή ρύπανση έχουν δοθεί για αυτές τις ουσίες. Τα ενδεικτικά επίπεδα δεν έχουν τεθεί για ουσίες στη δεύτερη, τρίτη και

τέταρτη σειρά. Κανένα ενδεικτικό επίπεδο δεν έχει τεθεί για την πρώτη σειρά των ουσιών.

Υπάρχουν δύο λόγοι γιατί αποφασίστηκε να θέσουμε ενδεικτικά επίπεδα για τη δεύτερη, τρίτη και τέταρτη σειρά ουσιών εκτός από τις τιμές παρέμβασης.

1. Δεν υπάρχουν πρότυπες μετρήσεις και κανονισμοί ανάλυσης διαθέσιμοι ή να αναμένονται στο εγγύς μέλλον. Κατ' αρχήν ενδεικτικά επίπεδα έχουν δοθεί για ουσίες για τις οποίες δεν υπάρχουν κανονισμοί μέτρησης για έδαφος/ίζημα και υπόγεια ύδατα.
2. Οι οικοτοξικολογικές βάσεις των ορίων παρέμβασης δεν υπάρχουν ή σε δεύτερη περίπτωση θα εμφανίζονταν όταν οι οικοτοξικολογικές επιπτώσεις είναι πιο κρίσιμες από τις ανθρώπινες τοξικολογικές επιπτώσεις. Η αναφορά της Τεχνικής Επιτροπής Εδαφικής Προστασίας δίνει έναν αριθμό κριτηρίων που συνηθίζεται να αποφασίζει αν οι οικοτοξικολογικές βάσεις είναι επαρκείς. Σχετικά με τη δύναμη της αναφοράς της Τεχνικής Επιτροπής Εδαφικής Προστασίας τα παρακάτω κριτήρια έχουν χρησιμοποιηθεί στην παρούσα εγκύκλιο για να προσδιοριστεί αν μπορεί να τεθεί το όριο παρέμβασης:
 - Πρέπει να υπάρχει ένα ελάχιστο τεσσάρων δεδομένων τοξικότητας για ένα ελάχιστο δύο ομάδων ταξινόμησης,
 - Για τα μέταλλα όλα τα δεδομένα πρέπει να σχετίζονται με το έδαφος,
 - Για οργανικές ουσίες ένα μέγιστο των δύο δεδομένων μπορεί να προέρχεται από δεδομένα από το νερό,
 - Πρέπει να υπάρχει ένα ελάχιστο δύο δεδομένων για διαθέσιμα είδη.

Τα ενδεικτικά επίπεδα έχουν μεγαλύτερο βαθμό αβεβαιότητας από τα όρια παρέμβασης. Η θέση των ενδεικτικών επιπέδων συνεπώς δεν είναι ίση με τη θέση των επιπέδων παρέμβασης. Υπερβαίνοντας τα ενδεικτικά επίπεδα επιπλέον δεν έχει άμεσες συνέπειες σε μια απόφαση σχετικά με τη βαρύτητα της μόλυνσης που λαμβάνεται από την αρμόδια αρχή. Έτσι η αρμόδια αρχή φέρνει κατά νου άλλους

παράγοντες εκτός από τα ενδεικτικά επίπεδα όταν αποφασίζει αν υπάρχει περίπτωση σοβαρής ρύπανσης.

Παραδείγματα που έρχονται προς σκέψη είναι:

1. Απόφαση στη βάση άλλων ουσιών αν υπάρχει περίπτωση σοβαρής ρύπανσης και αν είναι επείγουσα η αποκατάσταση. Συχνά πολλές ουσίες βρίσκονται ταυτόχρονα σε ρυπασμένες περιοχές. Αν τα όρια παρέμβασης έχουν τεθεί για άλλες ουσίες, μπορεί να διαπιστωθεί στη βάση αυτών των ουσιών αν υπάρχει περίπτωση σοβαρής ρύπανσης και αν είναι επείγουσα η αποκατάσταση. Σε μια περίπτωση αυτού του είδους μια εκτίμηση κινδύνου για ουσίες για τις οποίες υπάρχουν μόνο ενδεικτικά επίπεδα είναι λιγότερο σχετική. Είναι ωστόσο σημαντικό να κάνουμε εκτίμηση κινδύνου για ουσίες για τις οποίες υπάρχει ένα ενδεικτικό επίπεδο αν δεν υπάρχει καμία ερώτηση σοβαρής ρύπανσης ή αποκατάστασης που είναι επείγουσα για άλλες ουσίες.
2. Άλλοι παράγοντες παράλληλα με τα τοξικολογικά κριτήρια παίζουν ρόλο στον προσδιορισμό των πραγματικών κινδύνων για την απόφαση του επείγοντος της αποκατάστασης. Αυτοί περιλαμβάνουν πιθανότητες έκθεσης, τη χρήση της περιοχής ή τις επιφάνειες ρύπανσης. Αυτοί οι παράγοντες μπορούν συχνά να προσδιοριστούν και αυτό λογικά επιτρέπει μία λογική εκτίμηση των πραγματικών κινδύνων, παρόλο την αβεβαιότητα στα ενδεικτικά επίπεδα. Είναι σκόπιμο εδώ να χρησιμοποιηθούν βιοχημικές δοκιμές, από τη στιγμή που αυτό λύνει το πρόβλημα των αβεβαιοτήτων στις οικοτοξικολογικές βάσεις όσο τις αβεβαιότητες που προκύπτουν ως αποτέλεσμα έλλειψης πρότυπης μέτρησης και κανονισμών ανάλυσης.
3. Επιπρόσθετη έρευνα σε κινδύνους της ουσίας. Πειράματα πρόσθετης τοξικότητας μπορούν να διενεργηθούν για να κάνουν καλύτερη εκτίμηση των κινδύνων των ουσιών.

2.4.4 Όρια στόχου

Τα όρια στόχου δείχνουν το επίπεδο στο οποίο υπάρχει ανεκτή ποιότητα εδάφους. Σε όρους αυτής της πολιτικής αυτό σημαίνει ότι τα όρια στόχου

δείχνουν το επίπεδο που πρέπει να επιτευχθεί για να ανακάμψουν πλήρως οι αναλογικές ιδιότητες του εδάφους για τους ανθρώπους, χλωρίδα και πανίδα. Εκτός από αυτό, τα όρια στόχου δίνουν μία ένδειξη αναφοράς για περιβαλλοντική ποιότητα στην υπόθεση των αμελητέων κινδύνων στο οικοσύστημα.

Τα όρια στόχου προέρχονται από το πρόγραμμα Ενσωματωμένα Περιβαλλοντικά Πρότυπα Ποιότητας. Για έδαφος/ίζημα τα όρια στόχου από αυτό το πρόγραμμα έχουν ελεγχθεί για την πρακτική τους εφικτότητα, που πραγματοποιήθηκε την περίοδο 1996-1998. Η αρχή είναι ότι τα εδάφη σε σχετικά μη ρυπασμένες περιοχές στην Ολλανδία ως επί το πλείστον πρέπει να συναντούν τα όρια στόχου. Η λίστα των ορίων στόχου εδάφους/ιζήματος έχει συντονιστεί με τη λίστα των ορίων παρέμβασης. Αν υπήρχε ένα συνολικό πρότυπο για τα όρια παρέμβασης, ένα συνολικό πρότυπο όριο στόχου επίσης ετίθετο. Σε αυτή την περίπτωση αυτό απέκκλινε από τα όρια στόχου για ουσίες που προέρχονται ως μέρος του προαναφερθέντος προγράμματος.

Στη συνέχεια, σε ό, τι αφορά στα υπόγεια ύδατα, για κάποια μέταλλα, η συγκέντρωση σε ρηχά υπόγεια ύδατα είναι σημαντικά υψηλότερη από ό, τι σε επιφανειακά ύδατα. Οι συγκεντρώσεις των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων και τα όρια στόχου που βασίζονται σε αυτές, δε συμπίπτουν. Κατά τη χορήγηση άδειας για άντληση υπογείων υδάτων στα επιφανειακά ύδατα ως μέρος της Δράσης Ρύπανσης των Επιφανειακών Υδάτων αυτό μπορεί να καταλήξει σε όρια στόχου για επιφανειακά ύδατα τα οποία υπερβαίνονται. Εξαρτάται από την αρμόδια αρχή να αποφασίσει αν τα τοπικά όρια στόχου θα έπρεπε να προσαρμοστούν (Dutch Target and Intervention Values, 2000).

Πίνακας 5: Όρια στόχου και όρια παρέμβασης αποκατάστασης εδάφους και συγκεντρώσεις εδάφους/ιζήματος και υπόγειων υδάτων για μέταλλα. Τιμές για έδαφος/ίζημα έχουν εκφρασθεί ως συγκέντρωση σε ένα πρότυπο έδαφος (10% οργανικό υλικό και 25% άργιλος)

	Έδαφος/Ιζημα(mg/kg στερεό υλικό)			Υπόγεια Νερά (μg/L στο διάλυμα)	Συγκέντρωσ η σε εθνικό επίπεδο (μg/L)	όριο στόχου (βαθιά) (μg/L)	όριο παρέμ- βασης (μg/L)
	Συγκέντρω ση σε εθνικό επίπεδο (mg/kg)	όριο στόχου (mg/kg)	όριο παρέμβαση ς (mg/kg)	όριο στόχου (ρηχά) (μg/L)			
Μέταλλα							
Αντιμόνιο	3	3	15	-	0,09	0,15	20
Αρσενικό	29	29	55	10	7	7,2	60
Βάριο	160	160	625	50	200	200	625
Κάδμιο	0,8	0,8	12	0,4	0,06	0,06	6
Χρώμιο	100	100	380	1	2,4	2,5	30
Κοβάλτιο	9	9	240	20	0,6	0,7	100
Χαλκός	36	36	190	15	1,3	1,3	75
Υδράργυρος	0,3	0,3	10	0,05	-	0,01	0,3
Μόλυβδος	85	85	530	15	1,6	1,7	75
Μολυβδένιο	0,5	0,5	200	5	0,7	3,6	300
Νικέλιο	35	35	210	15	2,1	2,1	75
Ψευδάργυρος	140	140	720	65	24	24	800

2.5 Κανονισμοί της Πολιτείας Washington

2.5.1 Πρότυπα ιζημάτων – Γενικές απαιτήσεις

Σε ό, τι αφορά στην εφαρμογή και στο σκοπό, σε αυτήν την ενότητα προσδιορίζονται πρότυπα καθορισμού ιζημάτων σε περιοχές που υπάρχει αποδέσμευση ή απειλούμενη αποδέσμευση των ρυπαντών στο ίζημα. Το επίπεδο ιζήματος είναι η συγκέντρωση μιας ρυπογόνου ουσίας στο ίζημα που προσδιορίζεται από το νόμο για να προστατεύει την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον.

Στη συνέχεια, το επίπεδο καθορισμού ιζήματος καθιερώθηκε σε συμφωνία με τις ακόλουθες απαιτήσεις:

- i. Αρχικό επίπεδο. Το επίπεδο καθορισμού ιζήματος θα καθιερωθεί από το κριτήριο SCO (Sediment Cleanup Objective)
- ii. Ανοδικές προσαρμογές. Το επίπεδο καθορισμού ιζήματος μπορεί να προσαρμοστεί από το SCO που βασίζεται στους παρακάτω παράγοντες:
 1. Αν είναι τεχνικά δυνατόν να επιτύχουμε το επίπεδο καθορισμού ιζήματος στο εφαρμόσιμο σημείο συμμόρφωσης εντός του χώρου και
 2. Αν συναντώντας το επίπεδο καθορισμού ιζήματος θα έχει μία καθαρή δυσμενή περιβαλλοντική επίπτωση στο υδάτινο περιβάλλον, λαμβάνοντας υπόψη και βραχυχρόνιες και μακροχρόνιες θετικές επιπτώσεις σε φυσικές πηγές, αποθήκευση ενδιαιτημάτων και βελτίωση ενδιαιτήματος και βραχυχρόνιες και μακροχρόνιες επιπτώσεις σε φυσικές πηγές και ενδιαιτήματα.
- iii. Όριο σε ανοδικές προσαρμογές. Ένα επίπεδο ιζήματος μπορεί να μην προσαρμοστεί πάνω από το επίπεδο επιλογής.

Στη συνέχεια, για την καθιέρωση πιο αυστηρών επιπέδων ιζημάτων, ο νόμος μπορεί να καθιερώσει επίπεδα πιο αυστηρά από τα καθιερωμένα επίπεδα, ο νόμος προσδιορίζει ότι τέτοια επίπεδα είναι απαραίτητα για την προστασία της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος. Το επίπεδο καθορισμού ιζήματος μπορεί να μην καθιερωθεί κάτω από το SCO.

Ο σκοπός καθορισμού ιζήματος για μια ρυπογόνο ουσία θα καθιερωθεί ως το υψηλότερο από τα παρακάτω επίπεδα:

- a) Το χαμηλότερο από τα παρακάτω επίπεδα βάσει κινδύνου:
 - I. Τη συγκέντρωση της ρυπογόνου ουσίας που βασίζεται στην προστασία της ανθρώπινης υγείας
 - II. Τη συγκέντρωση ή επίπεδο βιολογικών επιπτώσεων της ρυπογόνου ουσίας που βασίζεται στη βενθική κοινότητα

III. Τη συγκέντρωση ή επίπεδο βιολογικών επιπτώσεων της ρυπογόνου ουσίας που εκτιμάται στο αποτέλεσμα των ευμενών επιπτώσεων σε είδη υψηλότερων τροφικών επιπέδων

IV. Απαιτήσεις σε άλλους εφαρμόσιμους νόμους

b) Φυσικό υπόβαθρο

c) Πρακτική ποσοτικοποίηση

2.5.2 Επίπεδα καθορισμού ιζημάτων που βασίζονται στην προστασία της ανθρώπινης υγείας

Σε αυτήν την ενότητα ορίζονται σκοποί καθορισμού ιζημάτων (SCO) και επίπεδα καθορισμού επιλογής για ρυπογόνες ουσίες που βασίζονται στην προστασία της δημόσιας υγείας.

Σε ό, τι αφορά τους σκοπούς καθορισμού ιζημάτων που βασίζεται στην προστασία της δημόσιας υγείας θα υπολογισθεί χρησιμοποιώντας τα παρακάτω:

a. Επίπεδα στόχου κινδύνου. Οι σκοποί καθορισμού ιζημάτων που βασίζονται στην προστασία της ανθρώπινης υγείας θα είναι τουλάχιστον τόσο προστατευτικοί όσο οι παρακάτω συγκεντρώσεις ιζημάτων:

i. Μη καρκινογόνες ουσίες: Για τις μη καρκινογόνες ουσίες, οι συγκεντρώσεις ιζημάτων που εκτιμώνται να καταλήξουν σε μη οξείες ή χρόνιες τοξικές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία.

ii. Καρκινογόνες ουσίες: Για γνωστές ή ύποπτες καρκινογόνες ουσίες, οι συγκεντρώσεις ιζημάτων για τις οποίες το άνω όριο για την εκτιμώμενη διάρκεια ζωής υπερβαίνουν τον κίνδυνο καρκίνου για καρκινογόνες ουσίες είναι λιγότερο ή ίσο στο ένα προς ένα εκατομμύριο.

b. Μέγιστη λογική έκθεση. Οι σκοποί καθορισμού ιζημάτων και επίπεδα καθορισμού επιλογής για ρυπογόνες ουσίες που βασίζονται στην προστασία της ανθρώπινης υγείας θα υπολογιστεί χρησιμοποιώντας σενάρια μέγιστης λογικής έκθεσης που αντανακλούν την υψηλότερη έκθεση που αναμένεται

λογικά να συμβεί κάτω από τις παρούσες και πιθανές μελλοντικές τοπικές συνθήκες.

Σε ό, τι αφορά στο προεπιλεγμένο σενάριο, το σενάριο μέγιστης λογικής έκθεσης για μια περιοχή θα είναι κατανάλωση ψαριών και οστρακόδερμων.

Ο νόμος θα καθορίσει την παρακάτω πληροφορία σε μια βάση προσδιορισμού περιοχής όταν επιλέγονται οι παράμετροι που χρησιμοποιούνται για να αντιπροσωπεύσουν το σενάριο μέγιστης λογικής έκθεσης.

- c. Παράμετροι τοξικότητας. Για τοξικολογικές παραμέτρους, οι τιμές που καθιερώνονται από την Υπηρεσία Περιβαλλοντικής Προστασίας των Ηνωμένων Πολιτειών (USEPA) και είναι διαθέσιμες από το Σύστημα Ενσωματωμένου Κινδύνου Πληροφοριών (IRIS), αυτή η βάση δεδομένων θα χρησιμοποιηθεί. Αν η τιμή για μια τοξικολογική παράμετρο δεν είναι διαθέσιμη μέσω του IRIS, άλλες επιλογές θα χρησιμοποιηθούν.

Για τα επίπεδα καθορισμού επιλογής που βασίζονται στην προστασία της ανθρώπινης υγείας θα χρησιμοποιηθούν τα επίπεδα στόχου κινδύνου που θα είναι τουλάχιστον τόσο προστατευτικές όσο για τις παρακάτω συγκεντρώσεις ιζημάτων τόσο για καρκινογόνες όσο και για μη καρκινογόνες ουσίες.

2.5.3 Επίπεδα καθορισμού ιζημάτων που βασίζονται στην προστασία της βενθικής κοινότητας σε θαλάσσια και χαμηλής αλατότητας ιζήματα

Αυτή η ενότητα ορίζει σκοπούς καθορισμού ιζημάτων (SCO) και επίπεδα καθορισμού επιλογής για ρυπογόνες ουσίες που βασίζονται στην προστασία της βενθικής κοινότητας στη θαλάσσια και χαμηλής αλατότητας ιζήματα. Χρησιμοποιούνται για να προσδιοριστεί και να εκτιμηθεί ο κίνδυνος των περιοχών και να καθιερωθούν επίπεδα καθορισμού ιζημάτων για περιοχές και ενότητες καθορισμού ιζημάτων.

Τα κριτήρια χημικής συγκέντρωσης στον παρακάτω πίνακα καθιερώνουν τους στόχους καθορισμού ιζημάτων και επίπεδα χημικών κριτηρίων επιλογής καθορισμού για τα θαλάσσια ιζήματα. Τα κριτήρια αυτής της ενότητας θα εφαρμοστούν στα θαλάσσια ιζήματα για τοξικότητα στη βενθική κοινότητα.

- a. Οι στόχοι καθορισμού ιζημάτων αυτής της ενότητας καθιερώνουν ένα επίπεδο ευμενών επιδράσεων, περιλαμβάνοντας μη οξείες ή χρόνιες επιδράσεις στη βενθική κοινότητα. Οι χημικές συγκεντρώσεις ή κάτω από τα SCO ανταποκρίνονται σε ποιότητα ιζημάτων που καταλήγει σε μη δυσμενείς συνθήκες στη βενθική κοινότητα.
- b. Τα επίπεδα καθορισμού επιλογής αυτής της ενότητας καθιερώνουν ένα επίπεδο λιγότερων δυσμενών επιπτώσεων, περιλαμβάνοντας οξείες ή χρόνιες επιπτώσεις στη βενθική κοινότητα. Τα επίπεδα θαλάσσιων χημικών και βιολογικών επιλογών καθορισμού καθιερώνουν λιγότερο δυσμενείς επιπτώσεις όσο το επίπεδο πάνω από το οποίο σταθμοί οστρακόδερμων πιθανής ανησυχίας ορίζονται και μπορεί να οριστούν ως πιθανά μέρη καθορισμού για τοξικότητα βενθικής κοινότητας.
- c. Το επίπεδο χημικών κριτηρίων επιλογής καθορισμού υπερβαίνεται όταν η χημική συγκέντρωση ιζήματος για ένα χημικό είναι πάνω από την επιλογή καθορισμού στον παρακάτω πίνακα.
- d. Το επίπεδο χημικών κριτηρίων επιλογής καθορισμού υπερβαίνεται όταν η χημική συγκέντρωση ιζήματος για ένα ή περισσότερα χημικά είναι πάνω από την επιλογή καθορισμού στον παρακάτω πίνακα.
- e. Κριτήρια επιπέδων επιλογής καθορισμού χαμηλής αλατότητας ιζημάτων.
- f. Για σκοπούς αυτής της ενότητας, όπου οι χημικές αναλύσεις δείχνουν ένα χημικό δεν ανιχνεύεται σε ένα δείγμα, η μέθοδος οριακής ανίχνευσης και το όριο πρακτικής ποσοτικοποίησης θα καταγράφονται και θα είναι ή κάτω από τα χημικά κριτήρια σκοπών καθορισμού ιζημάτων.
- g. Όπου τα χημικά κριτήρια στον παρακάτω πίνακα αντιπροσωπεύουν το σύνολο ενώσεων, οι παρακάτω μέθοδοι θα εφαρμόζονται:
 - 1. Όπου οι χημικές αναλύσεις προσδιορίζουν μια μη ανιχνεύσιμη τιμή για κάθε χημική ένωση, τότε το μόνο υψηλότερο όριο ανίχνευσης θα αντιπροσωπεύει το σύνολο των χημικών ενώσεων

2. Όπου οι χημικές αναλύσεις ανιχνεύουν μία ή περισσότερες χημικές ενώσεις μόνο οι ανιχνευμένες συγκεντρώσεις θα προστίθενται για να αντιπροσωπεύουν την ομάδα συνόλου (Sediment Management Standards, Department of Ecology, State of Washington, 2013).

Πίνακας 6: Θαλάσσιοι στόχοι ιζημάτων και χημικά κριτήρια καθορισμού επιλογής επιπέδων

Χημική παράμετρος	mg/kg Ξηρό Βάρος (ppm)	mg/kg Ξηρό Βάρος (ppm)
	Sediment Cleanup Objective	Cleanup Screening Level
Αρσενικό	57	93
Κάδμιο	5,1	6,7
Χρώμιο	260	270
Χαλκός	390	390
Μόλυβδος	450	530
Υδράργυρος	0,41	0,59
Άργυρος	6,1	6,1
Ψευδάργυρος	410	960

2.6 Κανονισμοί της Πολιτείας Florida

2.6.1 Εισαγωγή

Ρυπασμένα ιζήματα έχουν προσδιορισθεί σε υδατικά οικοσυστήματα σε όλες τις πολιτείες των ΗΠΑ (Bolton et al.1985). Τα υψηλότερα επίπεδα των σχετιζόμενων με ιζήματα ρυπογόνων ουσιών έχουν μετρηθεί σε παράκτιες περιοχές που επηρεάζονται από πηγές ρύπανσης, πρωταρχικά από αστικές και βιομηχανικές περιοχές (NOAA 1990). Ωστόσο, υψηλές και βιολογικά σημαντικές συγκεντρώσεις πολλών ουσιών έχουν επίσης παρατηρηθεί σε παράκτιες περιοχές που επηρεάζονται κυρίως από μη ρυπογόνες πηγές, συνήθως στη γειννίαση αστικών και αγροτικών αναπτύξεων (O' Connor 1990). Όσο τα παράκτια ύδατα μπορεί να επηρεάζονται από πηγές, και μη, ρύπανσης, υπάρχει μια σημαντική πιθανότητα για αποσύνθεση περιβαλλοντικών ποιοτικών χαρακτηριστικών σε αυτά τα οικοσυστήματα.

Πάνω από 10 χρόνια το Τμήμα Περιβαλλοντικής Προστασίας της Florida (FDEP 1994) και άλλοι (π.χ. Delfino et al.1991, Long και Morgan 1990, Long et al. 1991) έχουν συλλέξει μια σημαντική ποσότητα πληροφοριών στη χημική σύνθεση των ιζημάτων της Florida. Η εξέταση αυτών των δεδομένων δείχνει ότι πολλές περιοχές στη Florida έχουν ρυπανθεί από μέταλλα (όπως χρώμιο, χαλκός, μόλυβδος, άργυρος και ψευδάργυρος) και οργανικές ουσίες. Ωστόσο, τα δεδομένα χημείας των ιζημάτων δεν είναι επαρκή για τον προσδιορισμό ή τη διαχείριση πιθανών προβλημάτων ποιοτικών χαρακτηριστικών των ιζημάτων στην πολιτεία. Για αυτό το λόγο, η FDEP έχει εγκαταστήσει ένα πρόγραμμα να αναπτύξει και να εκτιμήσει εργαλεία που υποστηρίζουν την αποτελεσματική αξιολόγηση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των ιζημάτων.

Οι πολυάριθμες οδηγίες αξιολόγησης ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων (SQAGs) αναπτύχθηκαν στα παράκτια ύδατα της Florida χρησιμοποιώντας το βάρος προσέγγισης απόδειξης. Ωστόσο, πιθανοί χρήστες SQAG απαιτούν επίσης περισσότερες οδηγίες στις κατάλληλες χρήσεις και περιορισμούς αυτών των εργαλείων διαχείρισης των ιζημάτων (Sediment Quality Subcommittee 1992). Για αυτό το λόγο η οδηγία σε αυτό το κείμενο παρέχεται για να βοηθήσει πιθανούς χρήστες εφαρμόζοντας τις SQAGs και άλλα σχετικά εργαλεία αξιολόγησης ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων.

Ο σκοπός αυτής της ενότητας είναι να προσδιορίσει σαφώς τις χρήσεις των SQAGs και να καταγράψει τις εφαρμογές που είναι ακατάλληλες. Επιπρόσθετα, ένα γενικό πλαίσιο παρουσιάζεται για την αξιολόγηση της σημασίας των σχετιζόμενων με ιζήματα ρυπογόνων ουσιών. Πολλές SQAGs είναι ένα ενσωματωμένο στοιχείο του πλαισίου, όσο παρέχουν μια βάση για την αξιολόγηση των πιθανών επιπτώσεων των σχετιζόμενων με ιζήματα ρυπογόνων ουσιών (MacDonald 1994). Ένα εργαλείο ερμηνεύσης των μετάλλων (Schropp and Windom 1988, Schropp et al. 1990) και ποικίλα εργαλεία βιολογικής αξιολόγησης (π.χ., τοξικότητα και εξετάσεις βιοσυσσώρευσης, αξιολογήσεις κοινότητας βενθικών ασπόνδυλων) περιλαμβάνονται επίσης σε αυτό το πλαίσιο διότι παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για την εκτίμηση ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων. Τελικά, αυτό το κείμενο καταγράφει τα αποτελέσματα μιας

προκαταρκτικής αξιολόγησης των ποιοτικών χαρακτηριστικών στα παράκτια ύδατα της Florida, τα οποία μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως βάση για τον προσδιορισμό προτεραιότητας ρυπογόνων ουσιών και προτεραιότητας περιοχών για περισσότερη έρευνα.

2.6.2 Πιθανές εφαρμογές των Προτεινόμενων Οδηγιών Αξιολόγησης Ποιοτικών Χαρακτηριστικών Ιζημάτων

Τα ρυπασμένα ιζήματα μπορεί να σχετισθούν με μια ποικίλη σειρά δυσμενών επιπτώσεων στους υδάτινους οργανισμούς, περιλαμβάνοντας τα φυτά και τα ζώα που ζουν. Πολλές οδηγίες αξιολόγησης ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων (SQAGs) μπορεί να χρησιμοποιηθούν για να προσδιορίσουν τα ιζήματα που έχουν υψηλές, μεσαίες και χαμηλές πιθανότητες να σχετισθούν με δυσμενείς επιπτώσεις στους υδάτινους οργανισμούς. Αυτό το χαρακτηριστικό των SQAGs τις κάνει χρήσιμες σε ένα εύρος διαχείρισης εφαρμογών, περιλαμβάνοντας:

- Ερμηνεία δεδομένων χημείας ιζημάτων
- Σχεδιασμός προγραμμάτων
- Υποστήριξη κανονιστικών αποφάσεων
- Διεξαγωγή αξιολογήσεων κινδύνου σε ρυπασμένες περιοχές
- Ανάπτυξη με στόχο την αποκατάσταση των ρυπασμένων περιοχών
- Ανάπτυξη με στόχο τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των ιζημάτων

Σε ό,τι αφορά την ερμηνεία των δεδομένων, κατά την τελευταία δεκαετία, τα δεδομένα χημείας ιζήματος έχουν συλλεχθεί σε ένα εύρος περιοχών για πολλούς σκοπούς. Αυτά τα δεδομένα μπορεί να χρησιμοποιηθούν για να αξιολογήσουν την κατάσταση και τις τάσεις στα ποιοτικά χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος, ωστόσο παρέχουν μια βάση για τον προσδιορισμό αν οι συγκεντρώσεις των ρυπογόνων ουσιών αντιπροσωπεύουν πιθανούς κινδύνους για υδάτινους οργανισμούς. Τα SQAGs μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως εργαλεία επιλογής για τον προσδιορισμό περιοχών και ρυπογόνων ουσιών ενδιαφέροντος σε τοπικό ή εθνικό επίπεδο.

Ως μέρος αυτής της μελέτης δύο SQAGs προτάθηκαν για κάθε ρυπογόνο ουσία στα παράκτια ύδατα της Florida, αν επαρκή δεδομένα ήταν διαθέσιμα για να

υποστηρίζουν την ανάπτυξή τους. Πιο ειδικά, τα επίπεδα ορίου επιπτώσεων (threshold effect levels TELs) είχαν δημιουργηθεί για να ορίσουν συγκεντρώσεις ρυπογόνων ουσιών κάτω από τις οποίες δεν αναμένονται βιολογικές επιδράσεις. Ομοίως, επίπεδα πιθανών επιπτώσεων (probable effect levels PELs) για κάθε ουσία αναπτύχθηκαν για να ορίσουν εύρη συγκεντρώσεων πάνω από τις οποίες οι βιολογικές επιπτώσεις είναι πιθανές. Όταν οι συγκεντρώσεις των ρυπογόνων ουσιών υπερβαίνουν ένα ή περισσότερα PELs, τα δείγματα των ιζημάτων προβλέπονται να είναι τοξικά. Περισσότερες έρευνες, που περιλαμβάνουν αξιολόγηση, θα έπρεπε να θεωρηθεί ότι είναι υψηλή προτεραιότητα σε περιοχές με πολλαπλές υπερβάσεις των PELs. Ομοίως, έρευνες σε πηγές και πιθανές μετρήσεις ελέγχου θα έπρεπε να διεξαχθούν όταν οι συγκεντρώσεις των ρυπογόνων ουσιών υπερβαίνουν τα PELs σε πολλά μέρη. Ανάμεσα στα TELs και PELs, δυσμενείς βιολογικές επιπτώσεις είναι πιθανές, ωστόσο περισσότερες έρευνες απαιτούνται για να εκτιμήσουν τη φύση και την αυστηρότητα αυτών των επιπτώσεων. Οι SQAGs παρέχουν την επιστημονική πληροφορία απαραίτητη για την ερμηνεία πιθανών βιολογικών υπαινιγμών ρυπασμένων ιζημάτων και, ως εκ τούτου, μια βάση για να εστιαστούν περισσότερες έρευνες και προσδιορίζουν την ανάγκη για θεραπευτικά μέτρα. Οι SQAGs παρέχουν μια βάση για την ερμηνεία σχέσεων ανάμεσα στη χημεία των ιζημάτων και βιολογικών επιδράσεων. Σε αυτή την εφαρμογή, οι ρυπογόνες ουσίες είναι πιο πιθανόν να σχετιστούν με παρατηρούμενες βιολογικές ανταποκρίσεις (π.χ., οξεία τοξικότητα) που υπερβαίνουν τα PELs. Αυτές οι ουσίες που δεν υπερβαίνουν τα PELs είναι λιγότερο να είναι ένας από τους παράγοντες στην παρατηρούμενη ανταπόκριση, ακόμα και αν σχετίζονται άμεσα με την τοξικότητα. Πιο λεπτομερείς έρευνες των ρυπογόνων ουσιών που σχετίζονται πιο δυνατά με βιολογικές επιπτώσεις, θα απαιτούσε χρήση διαδικασιών εκτίμησης προσδιορισμού τοξικότητας (toxicity identification evaluation TIE) (Ankley and Thomas 1992).

2.6.3 Προέλευση των Οδηγιών Αξιολόγησης Ποιοτικών Χαρακτηριστικών Ιζημάτων για τα Παράκτια Ύδατα της Florida χρησιμοποιώντας την Προσέγγιση Βάρους της Απόδειξης

Η NOAA, το NSTP (National Status and Trends Program) και το (weight of evidence approach WEA, Long and Morgan 1990) επιλέγονται ως βάση για την

ανάπτυξη οδηγιών για τα παράκτια ύδατα της Florida. Αυτή η προσέγγιση βασίζεται στη συλλογή, εκτίμηση, αντιπαραβολή και ανάλυση δεδομένων από μια ευρεία ποικιλία πηγών στη Βόρεια Αμερική για την καθιέρωση σχέσεων ανάμεσα σε συγκεντρώσεις ρυπογόνων ουσιών που σχετίζονται με ιζήματα και την πιθανότητά τους για δυσμενείς βιολογικές επιπτώσεις. Μια τροποποιημένη εκδοχή της WEA συνιστάται για την προέλευση SQAGs. Αυτό οφείλεται στην πρακτικότητα για αναπτυσσόμενες οδηγίες, την περιορισμένη απαίτηση για πρόσθετες πηγές και την εφαρμογή σε όλες τις πλευρές της αξιολόγησης των ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων. Αυτή η προσέγγιση σχετίζεται στενά με το πραγματικό WEA, ωστόσο, οι τροποποιήσεις αυξάνουν τη σχέση των οδηγιών με τα παράκτια ιζήματα της Florida. Ειδικότερα, οι τροποποιήσεις σε αυτή την προσέγγιση αυξάνουν το επίπεδο της εσωτερικής συνέπειας στη βάση δεδομένων (καθιερώνοντας πρόσθετα κριτήρια επιλογής) επαληθεύουν και επεκτείνουν την πληροφορία που περιέχεται στην πραγματική βάση δεδομένων NSTP, και χρήση όλων των πληροφοριών στη βάση δεδομένων που προέρχονται οι SQAGs. Επιπρόσθετα, η πρόσβαση χρήστη από μελέτες έχει βελτιωθεί παρέχοντας επεκτειμένες τράπεζες δεδομένων.

Οι διαδικασίες επιλογής που χρησιμοποιήθηκαν για να υποστηρίξουν την ανάπτυξη αυτής της βάσης δεδομένων για να διασφαλίσουν ότι μόνη υψηλή ποιότητα δεδομένων χρησιμοποιήθηκε για να προέλθουν οι SQAGs για τη Florida. Τα κριτήρια επιλογής καθιερώθηκαν για να εκτιμήσουν την αποδοχή πειραματικών σχεδίων, αναλυτικών μεθόδων και στατιστικών διαδικασιών που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε μελέτη. Για να διασφαλιστεί η συνέπεια στη βάση δεδομένων, εκείνες μόνο οι μελέτες που συνάντησαν εκείνα τα κριτήρια επιλογής θεωρήθηκαν κατάλληλες να συμπεριληφθούν.

Ένας από τους πρωταρχικούς περιορισμούς της βάσης δεδομένων NSTP στις βιολογικές επιπτώσεις των σχετιζόμενων με ιζήματα ρυπογόνων ουσιών, με σεβασμό στην προέλευση των SQAGs για τη Florida, είναι η προκατάληψη απέναντι σε δεδομένα που προέρχονται από μελέτες στις βορειοανατολικές και δυτικές παράκτιες ακτές των Ηνωμένων Πολιτειών. Από τη στιγμή που συγκεντρώθηκε η βάση δεδομένων, λίγα δεδομένα συμπεριλήφθηκαν στις

βιολογικές επιδράσεις των σχετιζόμενων με ιζήματα ρυπογόνων ουσιών από περιοχές που βρίσκονται στις νοτιοανατολικές πολιτείες.

Για να αντιμετωπιστεί η ανάγκη για πρόσθετη πληροφορία στις βιολογικές επιπτώσεις των σχετιζόμενων με ιζήματα ρυπογόνων ουσιών γενικά, και από περιοχές στις νοτιοανατολικές Ηνωμένες Πολιτείες ιδιαίτερα, μια μεγαλύτερη πρωτοβουλία αναλήφθηκε για την επέκταση της NSTP βάσης δεδομένων. Το πρώτο στάδιο της επέκτασης δεδομένων που συμπεριλήφθηκε ήταν να προσδιορίζει και να ανακτά σύνολα δεδομένων από περιοχές στις νοτιοανατολικές πολιτείες. Με αυτό το σκοπό, ερευνητές στο πεδίο της αξιολόγησης που βρίσκεται στην ακτή του κόλπου του Μεξικού και νότιες πολιτείες στην ακτή του Ατλαντικού ήρθαν σε επαφή και ρωτήθηκαν για να προσδιορίσουν μελέτες που είχαν διεξαγάγει ή συμμετάσχει που περιείχαν χημεία ιζημάτων και δεδομένα βιολογικών επιπτώσεων. Σύνολα δεδομένων απαιτήθηκαν αν οι περιγραφές αυτών των μελετών έδειξαν ότι τα δεδομένα ήταν πιθανό να είναι αποδεκτά.

Οι επεκτειμένες βάσεις δεδομένων NSTP αποτελούνται από τους εξής τύπους μελετών, περιλαμβάνοντας μοντελοποίηση και έρευνες πεδίου της τοξικότητας ιζημάτων και σύνθεσης βενθικής κοινότητας. Δεδομένα επεξεργάστηκαν με ποικιλία μεθόδων. Οι επεκτειμένες βάσεις δεδομένων NSTP είναι μια πλήρης πηγή πληροφοριών στις πιθανές επιπτώσεις των σχετιζόμενων με ιζήματα ρυπογόνων ουσιών. Ανεπεξέργαστα δεδομένα εκτιμήθηκαν χρησιμοποιώντας αναλύσεις σύμπτωσης (co-occurrence analyses, COA).

Το σύνολο δεδομένων επιδράσεων (effects data set, EDS) συνετέθη πρωταρχικά από πληροφορίες από COA στις οποίες ειδικές δυσμενείς βιολογικές επιπτώσεις παρατηρήθηκαν σε κάποια από τα δείγματα των περιοχών. Εντούτοις, αποτελέσματα από τις COA συμπεριλήφθηκαν στο EDS αν συμφωνία ανάμεσα στη συγκέντρωση του χημικού διαλύτη και της παρατηρούμενης βιολογικής απάντησης ήταν φανερή.

Ένα ξεχωριστό σύνολο δεδομένων καθιερώθηκε επίσης, το “σύνολο δεδομένων χωρίς επιπτώσεις” (No effects data set, NEDS) για να συμπεριλάβει την ισορροπία των συγκεντρωμένων δεδομένων. Δεδομένα στις συγκεντρώσεις ειδικών ουσιών

που δεν σχετίζονται με δυσμενείς συνέπειες παρέχουν σημαντική πληροφορία για τον ορισμό των σχέσεων ανάμεσα στις προκλήσεις των ρυπογόνων ουσιών και απαντήσεων για τους ζωντανούς οργανισμούς. Για αυτό το λόγο, θεωρήθηκε κατάλληλο για να συμπεριλάβει το σύνολο δεδομένων χωρίς επιπτώσεις στην επεξεργασία προέλευσης οδηγίων. Πολλοί τύποι πληροφοριών συμπεριλήφθηκαν σε αυτό το σύνολο δεδομένων.

Αμφότερα τα παραπάνω σύνολα χρησιμοποιήθηκαν για να προέλθουν πολλές οδηγίες αξιολόγησης ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων. Οι αριθμητικές προσεγγίσεις που χρησιμοποιήθηκαν στη διαδικασία προέλευσης οδηγίων σχεδιάστηκαν για να ορίσουν τρία διακριτά εύρη συγκεντρώσεων των ρυπογόνων ουσιών, ένα εύρος ελάχιστων επιπτώσεων, ένα εύρος δυνατών επιπτώσεων και ένα εύρος πιθανών επιπτώσεων.

Το εύρος των συγκεντρώσεων των ρυπογόνων ουσιών των ιζημάτων που δεν είναι πιθανό να σχετισθούν με δυσμενείς βιολογικές επιπτώσεις σε υδάτινους οργανισμούς ορίστηκε χρησιμοποιώντας μια διαδικασία δύο βημάτων. Πρώτα, ένα επίπεδο οριακών επιπτώσεων (Threshold Effect Level TEL) υπολογίστηκε. Το TEL αντιπροσωπεύει το ανώτερο όριο του εύρους των συγκεντρώσεων των ρυπογόνων ουσιών των ιζημάτων που κυριαρχείται από καταχωρήσεις δεδομένων χωρίς επίδραση (π.χ., το εύρος ελάχιστων επιπτώσεων). Μέσα σε αυτό το εύρος, οι συγκεντρώσεις των σχετιζόμενων με ιζήματα ρυπογόνων ουσιών δεν θεωρούνται να αντιπροσωπεύουν σοβαρούς κινδύνους σε υδάτινους οργανισμούς. Το TEL υπολογίστηκε ως παρακάτω:

$$TEL=(EDS-L*NEDS-M)^{0,5}$$

Όπου: TEL=επίπεδο οριακών επιπτώσεων

EDS-L=15^η ποσοστιαία συγκέντρωση στο σύνολο δεδομένων των επιπτώσεων

NEDS-M= 50^η ποσοστιαία συγκέντρωση στο σύνολο δεδομένων χωρίς επιπτώσεις

Ένα επίπεδο πιθανών επιπτώσεων (Probable Effect Level PEL) υπολογίστηκε για να ορίσει το χαμηλότερο όριο εύρους συγκεντρώσεων ρυπογόνων ουσιών που

συνήθως σχετίζεται με δυσμενείς βιολογικές επιπτώσεις. Η διαδικασία που χρησιμοποιείται για να υπολογιστεί το PEL σχεδιάζεται για να ορίσει ένα εύρος συγκεντρώσεων στο οποίο επικρατούν οι καταχωρήσεις από το EDS. Μέσα στα εύρη πιθανών επιπτώσεων, οι συγκεντρώσεις των ρυπογόνων ουσιών που σχετίζονται με ιζήματα θεωρούνται να αντιπροσωπεύουν σημαντικούς και άμεσους κινδύνους στους υδάτινους οργανισμούς. Το PEL υπολογίστηκε ως παρακάτω:

$$PEL=(EDS-M*NEDS-H)^{0,5}$$

Όπου: PEL=επίπεδο πιθανών επιπτώσεων

EDS-M=50^η ποσοστιαία συγκέντρωση στο σύνολο δεδομένων των επιπτώσεων

NEDS-H= 85^η ποσοστιαία συγκέντρωση στο σύνολο δεδομένων χωρίς επιπτώσεις

Το εύρος των συγκεντρώσεων που πιθανόν θα μπορούσαν να σχετισθούν από το TEL (κατώτερο όριο) και το PEL (ανώτερο όριο). Εντός αυτού του εύρους των συγκεντρώσεων, δυσμενείς βιολογικές επιπτώσεις είναι πιθανές, ωστόσο είναι δύσκολο να προβλεφθεί η σοβαρότητα αυτών των επιπτώσεων. Όταν οι συγκεντρώσεις των ρυπογόνων ουσιών πέφτουν σε αυτό το εύρος, περισσότερη έρευνα συνιστάται για τον προσδιορισμό αν σχετιζόμενες με τα ιζήματα ρυπογόνες ουσίες προκαλούν σημαντικούς κινδύνους σε υδάτινους οργανισμούς. Τέτοιες έρευνες θα εστίαζαν πρώτα στον προσδιορισμό πιθανής προέλευσης της ρυπογόνου ουσίας και μετά στην τοξικότητα, όπως απαιτείται. Πρέπει να σημειωθεί ότι οδηγίες, που αναπτύχθηκαν χρησιμοποιώντας τις προτεινόμενες διαδικασίες, δεν αντιμετωπίζουν την πιθανότητα για βιοσυσσώρευση των έμμονων τοξικών χημικών και πιθανών δυσμενών συνεπειών σε υψηλότερα τροφικά επίπεδα της τροφικής αλυσίδας.

2.6.4 Οδηγίες Αξιολόγησης Ποιοτικών Χαρακτηριστικών Ιζημάτων για τα παράκτια ύδατα της Florida

Κριτήρια ποιοτικών χαρακτηριστικών υδάτων της πολιτείας είναι ένα από τα κυριότερα εργαλεία διαχείρισης καθορισμένων χρήσεων των παράκτιων

οικοσυστημάτων, περιλαμβάνοντας διατήρηση των αποδεκτών συνθηκών για τις πηγές. Ενώ τα κριτήρια ποιοτικών χαρακτηριστικών υδάτων της πολιτείας παρέχουν αποτελεσματικά εργαλεία για τη διαχείριση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των υδάτων, παρέχουν λίγες οδηγίες για τη διαχείριση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των ιζημάτων. Επιπλέον, οδηγίες αξιολόγησης ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων (SQAGs) απαιτούνται για να αντιμετωπίσουν ανησυχίες σχετικές με τη ρύπανση παράκτιων οικοσυστημάτων με ουσίες που τείνουν να σχετισθούν με τον πυθμένα των ιζημάτων. Πιο ιδιαίτερα, υπάρχει ανάγκη για SQAGs που εφαρμόζονται σε ουσίες που είναι γνωστές στα παράκτια ιζήματα της Florida.

Γενικά, η ακτή της Florida δεν έχει υποστεί εκτεταμένες βιομηχανικές εξελίξεις. Επιπλέον, οι τύποι των έμμονων, βιοσυσσωρευτικών και υψηλά τοξικών ρυπογόνων ουσιών που είναι γνωστές να συμπύκνουν αλλού στις Ηνωμένες Πολιτείες δεν είναι πιθανόν να διαχέονται ευρέως στην παράκτια περιοχή της. Ωστόσο, ποικίλες χρήσεις γης και άλλες παράκτιες δραστηριότητες στην πολιτεία έχουν συνεισφέρει σημαντικές ποσότητες περιβαλλοντικών ρυπογόνων ουσιών στα παράκτια ύδατα. Ανησυχίες σχετικές με τη ρύπανση των παράκτιων οικοσυστημάτων διαιρούνται σε τέσσερις κατηγορίες: αστική απορροή ομβρίων, αγροτική απορροή, αστικά λύματα και βιομηχανικά λύματα (Hand et al.1990). Θεώρηση κάθε μίας από αυτές τις πιθανές πηγές περιβαλλοντικών ρυπογόνων ουσιών παρέχει μια βάση για τον προσδιορισμό χημικών ανησυχιών στη ζώνη της παράκτιας ζώνης.

Θα ήταν πραγματικά αδύνατο να αναπτυχθούν οι SQAGs για κάθε ουσία που θα μπορούσε πιθανόν να απελευθερωθεί στα παράκτια ύδατα της Florida. Για αυτό το λόγο, η εκτίμηση των χημικών ανησυχιών στα παράκτια συστήματα της Florida εστιάζεται προσδιορίζοντας σημαντικές ουσίες που είναι γνωστές ότι απελευθερώνονται σε σημαντικές ποσότητες και σχετίζονται άμεσα με τα ιζήματα. Αυτές οι ουσίες θεωρούνται ότι είναι υψηλής προτεραιότητας με σεβασμό στην ανάπτυξη SQAGs εφαρμόσιμων στην ακτή της Florida.

Η απορροή των ομβρίων και σχετικές ρυπογόνες ουσίες είναι ιδιαίτερης ανησυχίας στη Florida. Ενώ θρεπτικά και ιζήματα είναι από τους επικρατέστερους

ρυπαντές στα αστικά απόβλητα, μέταλλα και άλλες τοξικές ουσίες μπορεί επίσης να μεταφερθούν από την απορροή στις αστικές περιοχές. Εξαιτίας της ουσιαστικής ανάπτυξης πληθυσμού στα πρόσφατα χρόνια και την εγγύτητα αστικών εξελίξεων στην ακτή, τα αστικά όμβρια παρουσιάζουν μια μεγάλη πηγή στα παράκτια οικοσυστήματα στη Florida.

Υψηλές αποδόσεις παραγωγής αγροτικών προϊόντων στη Florida απαιτούν τη χρήση ουσιαστικών ποσοτήτων λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων. Ωστόσο, η απορροή από αγροτικές περιοχές έχει τη δυνατότητα να επηρεάζει αυστηρά τα υδατικά συστήματα. Οι αρχικές ρυπογόνες ουσίες που σχετίζονται με αγροτική απορροή περιλαμβάνουν θρεπτικά, αιωρούμενα στερεά, ζιζανιοκτόνα και εντομοκτόνα. Ενώ η αγροτική απορροή είναι γνωστή να έχει επιπτώσεις στις λίμνες, ποταμούς και κανάλια, οι ρυπογόνες ουσίες μπορεί να μεταφερθούν στα παράκτια ύδατα.

Όπως αναμένεται σε μια πολιτεία που χαρακτηρίζεται από ταχεία αστική ανάπτυξη, οι εισοδοί των αστικών λυμάτων αντιπροσωπεύουν πιθανόν σημαντικές πηγές περιβαλλοντικών ρυπογόνων ουσιών. Ενώ η αναβάθμιση των εγκαταστάσεων επεξεργασίας των αστικών λυμάτων έχουν καταλήξει σε βελτιωμένη ποιότητα υδάτων σε πολλές περιοχές, πρόοδος προς αποτελεσματική διαχείριση αστικών αποβλήτων παρεμποδίζεται από ταχεία αύξηση του πληθυσμού και πολλούς περιορισμούς στις οικονομικές πηγές της πολιτείας (Hand et al.1990). Περιβαλλοντικές ρυπογόνες ουσίες που συνήθως σχετίζονται με εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών αποβλήτων περιλαμβάνουν θρεπτικά, μέταλλα, αλογονομεθάνια και ποικίλες χλωριωμένες οργανικές ουσίες (Approach to the Assessment of Sediment Quality in Florida Coastal Waters, 1994)

Πίνακας 7: Σύγκριση των οδηγίων ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων που εφαρμόζονται σε παράκτια και θαλάσσια ύδατα, PEL και TEL.

Μέταλλα (SQAGs σε mg/kg)	TEL	PEL
Αρσενικό	7,24	41,6
Κάδμιο	0,68	4,21
Χρώμιο	52,3	160
Χαλκός	18,7	108
Μόλυβδος	30,2	112
Υδράργυρος	0,13	0,7
Νικέλιο	15,9	42,8
Άργυρος	0,73	1,77
Ψευδάργυρος	124	271

Στη συνέχεια παρουσιάζονται άλλοι ευρωπαϊκοί κανονισμοί (νορβηγικοί) βάσει των οποίων στο επόμενο κεφάλαιο συγκρίνονται οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα σε διάφορους Ευρωπαϊκούς λιμένες.

2.7 Νορβηγικοί κανονισμοί (NIVA)

Στην υποενότητα αυτή θα αναλυθεί πώς αναπτύχθηκαν τα κριτήρια ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων στη Νορβηγία.

Αρχικά η ταξινόμηση των ιζημάτων στη Νορβηγία αφορούσε την ταξινόμηση των περιβαλλοντικών ποιοτικών χαρακτηριστικών στα φιορδ και στα παράκτια ύδατα (1997). Αυτή η ταξινόμηση κάλυπτε το θαλάσσιο νερό, τα ιζήματα και οργανισμούς και πιο συγκεκριμένα τις παραμέτρους ευτροφισμού, τους ρυπαντές, τα βακτήρια και τη χρήση του θαλάσσιου νερού.

Σε ό, τι αφορά τις παραμέτρους των ιζημάτων που καλύφθηκαν, αυτές ήταν οι παρακάτω:

- Οργανικός άνθρακας
- Βιοποικιλότητα της πανίδας των ιζημάτων

- Μέταλλα
- PAHs
- PCBs
- PCDD/PCDF
- DDT
- HCB

Η δομή της ταξινόμησης για κάθε χημική ένωση χωρίστηκε σε πέντε τάξεις που είναι οι παρακάτω:

- Τάξη I, ασήμαντα ρυπασμένα
- Τάξη II, μέτρια ρυπασμένα
- Τάξη III, σημαντικά ρυπασμένα
- Τάξη IV, πολύ ρυπασμένα
- Τάξη V, πάρα πολύ ρυπασμένα

Οι κανονισμοί αναθεωρήθηκαν το 2007, αν και διατηρούν πολλά κοινά στοιχεία από τους κανονισμούς του 1997. Η κύρια διαφορά εντοπίζεται στην ταξινόμηση της τοξικότητας των χημικών ενώσεων ή στοιχείων η οποία παρουσιάζεται παρακάτω:

- Τάξη I Background, επίπεδα Background
- Τάξη II Καλή τοξικότητα, όχι τοξικές επιδράσεις
- Τάξη III Μέτρια Τοξικότητα, τοξικές επιδράσεις που ακολουθούν χρόνια έκθεση
- Τάξη IV Κακή τοξικότητα, τοξικές επιπτώσεις που ακολουθούν μικρής διάρκειας έκθεση
- Τάξη V Πολύ κακή τοξικότητα, έντονες τοξικές επιπτώσεις

Η επιστημονική βάση για τις τάξεις προέρχεται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Οδηγία Πλαίσιο για τα Νερά) και από άλλες πηγές όπως το Υπουργείο Περιβάλλοντος της Ολλανδίας.

Στη συνέχεια, γίνεται η παρουσίαση ενός πίνακα όπου γίνεται σύγκριση της παλιάς με την καινούρια ταξινόμηση.

Πίνακας 8: Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σύμφωνα με τους Νορβηγικούς κανονισμούς ανάλογα με την τοξικότητα τους

	Τάξη I	Τάξη II	Τάξη III	Τάξη IV
Μόλυβδος mg/kg	<30	30-120	120-600	600-1500
	<30	30-83	83-100	100-720
Κάδμιο mg/kg	<0,25	0,25-1	1,0-5,0	5,0-10,0
	<0,25	0,25-2,6	2,6-15	15-140
Χαλκός mg/kg	<35	35-150	150-700	700-1500
	<35	35-51	51-55	55-220
Υδράργυρος mg/kg	<0,15	0,15-0,6	0,6-3	3,0-5,0
	<0,15	0,15-0,63	0,63-0,86	0,86-1,6

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι οριακές τιμές των ανωτέρω διεθνών κανονισμών ιζημάτων:

Πίνακας 9:Οριακές τιμές Παρέμβασης Ρυπασμένων ιζημάτων

ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΙ												
	Ολλανδικός (2000)		Washington (2013)		New York(1999)		Florida (1994)		U.S. NOAA(1996)		Canadian (2001)	
	Έδαφος/Ιζημα		Θαλάσσια Ιζήματα		Θαλάσσια Ιζήματα		Θαλάσσια Ιζήματα		Θαλάσσια Ιζήματα		Ίζημα	
	TV	IV	SCO	CSL	ERL	ERM	ERL	ERM	ERL	ERM	ISQG	PEL
Χημική Παράμετρος (mg/kg)												
Cu	36	190	390	390	16	110	18,7	108	34	270	18,7	108
Zn	140	720	410	960	120	270	124	271	150	410	124	271
Pb	85	530	450	530	31	110	30,2	112	46,7	218	30,2	112
Cr	100	380	260	270	26	110	52,3	160	81	370	52,3	160
Mn	-	-	-	-	460	1100	-	-	-	-	-	-
Cd	0,8	12	5,1	6,7	0,6	9	0,68	4,21	1,2	9,6	0,7	4,2
Ni	35	210	-	-	16	50	15,9	42,8	20,9	52	-	-
Fe(%)	-	-	-	-	2	4	-	-	-	-	-	-
Hg	0,3	10	0,41	0,59	0,15	1,3	0,13	0,7	0,15	0,7	0,13	0,7
As	29	55	57	93	6	33	7,24	41,6	8,2	70	7,24	42

SCO: Sediment Cleanup Objective, CSL: Cleanup Screening Level, ISQG: Interim sediment quality guidelines, TV: Target Value, IV: Intervention Value,

PEL: Probable Effect Level, ERL: Effects Range Low, ERM: Effects Range Median

3. ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΑΠΟ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΠΟ ΔΙΑΦΟΡΟΥΣ ΛΙΜΕΝΕΣ (CASE STUDIES) ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΑΥΤΩΝ

3.1 Γενικά

Οι λιμένες υπόκεινται σε σημαντική περιβαλλοντική ρύπανση εξαιτίας της ναυτιλίας (φορτοεκφόρτωση, ακούσιες διαρροές) και αστικές (εκπομπές λυμάτων) δραστηριότητες. Από τη στιγμή που τα ιζήματα των λιμένων δρουν σαν βόθροι για τους ρυπαντές της υγρής στήλης, οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων σε ρυπαντές στο ιζημα είναι αποτελεσματικοί δείκτες για την αξιολόγηση της ρύπανσης.

Τα βαρέα μέταλλα θεωρούνται ως ένας από τους πιο σοβαρούς ρυπαντές για την υψηλή τους τοξικότητα, εμμονή στο θαλάσσιο περιβάλλον και βιοσυσσώρευση. Τα βαρέα μέταλλα προέρχονται από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές και έτσι θα μπορούσαν να βρεθούν σε μια ποικιλία φυσικοχημικών τύπων ή ειδών στα ιζήματα που έχουν εύρος από ισχυρούς χημικούς δεσμούς σε αδρανείς θέσεις σε πολύ αδύναμες διαμοριακές δυνάμεις (H.Papaefthymiou et al., 2010).

Η διαδεδομένη ρύπανση από έμμονους ρυπαντές είναι μείζονος σημασίας εξαιτίας της τοξικότητάς τους και της βιοσυσσώρευσης (Li, He et al. 2008, Polder et al. 2010). Στο θαλάσσιο περιβάλλον έμμονοι ρυπαντές μπορούν να απομακρυνθούν ταχέως από το νερό με τη διαδικασία της καθίζησης, που οδηγεί σε υψηλότερα επίπεδα των επικίνδυνων υλικών στα ιζήματα από ότι στο νερό. Έμμονοι ρυπαντές δεν έχουν καθοριστεί μονίμως από τα ιζήματα (Ghrefat and Yusuf 2006). Κάτω από διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες, οι έμμονοι ρυπαντές μπορεί να απελευθερώνονται στο νερό μέσω φυσικών ή ανθρωπογενών διαδικασιών, προκαλώντας πιθανές δυσμενείς επιπτώσεις στα οικοσυστήματα. Έτσι, τα ιζήματα δρουν ως μεταφορείς και βόθροι για ρυπαντές στο θαλάσσιο περιβάλλον (Gomea-Parra et al. 2000). Μπορούν να αντικατοπτρίζουν την ιστορία της ρύπανσης και παίζουν ένα σπουδαίο ρόλο στον προσδιορισμό του υποδείγματος ρύπανσης των υδατικών συστημάτων (Singh et al. 2005, Demirak et al. 2006). Τον ίδιο χρόνο, τα ιζήματα είναι θεμελιώδους σημασίας στις βενθικές κοινότητες με σκοπό να παρέχει σημαντικά ενδιαιτήματα για σημαντικές

βιολογικές διαδικασίες. Επιπλέον, ιζήματα παρέχουν έναν ουσιαστικό σύνδεσμο ανάμεσα σε χημικές και βιολογικές διαδικασίες.

Έμμονοι ρυπαντές στα ιζήματα μπορεί να προέλθουν από μια ποικιλία φυσικών και ανθρωπογενών πηγών, όπως ατμοσφαιρική εναπόθεση, γεωλογική αποσάθρωση, αγροτικές δραστηριότητες και αστικά και βιομηχανικά προϊόντα. Πάνω από το 90% των έμμονων ουσιών είναι βέβαιο ότι θα σχηματίσει πολύπλοκα υλικά απόθεμα στο ίζημα, ταυτόχρονα με τα ερείπια από την αποσαθρωμένη πέτρα και βράχο. Είναι απαραίτητο να εκτιμηθούν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των ιζημάτων και να προσδιορισθούν πηγές ρύπανσης για την ανάπτυξη στρατηγικών και έλεγχου ρύπανσης και αποκατάστασης των ιζημάτων.

Την τελευταία δεκαετία, οι δείκτες ρύπανσης έχουν αυξανόμενα συνηθίσει να εκτιμήσουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των ιζημάτων και την υγεία των υδατικών οικοσυστημάτων με ταχύτητα και με ακρίβεια (Chen, Kao et al. 2007, Kuch and Lam 2008). Πολυποίκιλες στατιστικές τεχνικές έχουν χρησιμοποιηθεί για να αποσπάσουν πληροφορία από πολύπλοκα σύνολα δεδομένων χωρίς να χαθεί χρήσιμη πληροφορία (Li and Zhang 2010, Liu et al. 2010, Choi et al. 2011). Η ενσωματωμένη εφαρμογή και των δύο μεθόδων θα παρείχαν μια καλύτερη κατανόηση και θα βοηθούσαν να παρέχουν ένα διαθέσιμο εργαλείο για αποτελεσματική προστασία και ενέργειες αποκατάστασης του υδάτινου περιβάλλοντος (Zhou et al. 2007, Zhang et al. 2012).

3.2 Παράγοντας εμπλουτισμού (*enrichment factor*)

Η συμβολή του ανθρωπογενούς μετάλλου στο ίζημα μπορεί να εκτιμηθεί από ευρέως αποδεκτά επίπεδα υποβάθρου. Ο παράγοντας εμπλουτισμού υπολογίζεται για να διακρίνει τις πηγές μετάλλων ανάμεσα στις ανθρωπογενείς και φυσικές δραστηριότητες που συμβαίνουν και να προσδιορίσει το βαθμό ρύπανσης στο ίζημα (Huang and Lin 2003, Valdes et al. 2005, Zhang et al. 2012). Το EF εκφράζεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$EF = (X/AI)_{\text{Sediment}} / (X/AI)_{\text{Background}}$$

Όπου $(X/AI)_{\text{Sediment}}$ είναι ο λόγος του μετάλλου προς το Al στα δείγματα ιζημάτων και $(X/AI)_{\text{Background}}$ είναι η φυσική τιμή υποβάθρου του λόγου του μετάλλου προς

Al. Οι Chen, Jiao et al. (2007) χρησιμοποίησαν ένα σύστημα κατάταξης για να υποδηλώσει το βαθμό της ανθρωπογενούς ρύπανσης. Ο $EF < 1$ δείχνει όχι εμπλουτισμό, ο $EF < 3$ είναι λιγότερος εμπλουτισμός, ο $EF = 3-5$ είναι μεσαίος εμπλουτισμός, ο $EF = 5-10$ είναι μέτρια σοβαρός εμπλουτισμός, ο $EF = 10-25$ είναι σοβαρός εμπλουτισμός, ο $EF = 25-50$ είναι πολύ σοβαρός εμπλουτισμός και $EF > 50$ είναι εξαιρετικά σοβαρός εμπλουτισμός. Στην περίπτωση της California παρουσιάζονται παρακάτω παράγοντες εμπλουτισμού για τα μέταλλα στα ιζήματα στο λιμένα της Santa Rosalia στην California.

3.3 Μετρήσεις από λιμένες (case studies) και σύγκριση των μετρήσεων αυτών με τις οδηγίες ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων (SQGs)

Ένας αριθμός από Ελληνικά και ανά τον κόσμο λιμάνια επιλέχθηκαν για σύγκριση μεταξύ τους που καλύπτει το πλήρες εύρος των περιβαλλοντικών συνθηκών, από υψηλά ρυπασμένες έως λίγο ή σχεδόν μη ρυπασμένους λιμένες. Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις μετάλλων των παρακάτω λιμένων (ελληνικών και ανά τον κόσμο) συγκρίθηκαν με τις οδηγίες ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων (SQGs). Πρέπει να σημειωθεί ότι βαρέα μέταλλα και ιχνοστοιχεία στα ιζήματα των λιμένων εξαρτάται από την ορυκτολογία της υδρολογικής λεκάνης και τις τοπικές φυσικοχημικές και υδροδυναμικές συνθήκες και έτσι οι συγκεντρώσεις background μπορεί να ποικίλλουν σημαντικά (H. Papaefthymiou et al. 2010).

3.3.1 Η περίπτωση του λιμένα της Πάτρας

Οι συγκεντρώσεις των Cd, Cr, Cu, Ni, Pb και Zn στα ιζήματα του λιμένα της Πάτρας συγκρίθηκαν με τις Οδηγίες Ποιοτικών Χαρακτηριστικών Ιζημάτων (SQGs) όπως προτείνεται την Εθνική Ωκεάνια και Ατμοσφαιρική Υπηρεσία (N.O.A.A.). Οι οδηγίες ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων ορίζουν εύρη συγκεντρώσεων που σπάνια, περιστασιακά, ή συχνά σχετίζονται με δυσμενείς βιολογικές επιπτώσεις και θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως ανεπίσημα εργαλεία επιλογής σε περιβαλλοντικές αξιολογήσεις. Οι οδηγίες ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων ταξινομούν τον κίνδυνο τοξικότητας χρησιμοποιώντας δύο όρια αξιολόγησης:

- i. Το επίπεδο χαμηλών επιπτώσεων (effects range low ERL)
- ii. Το επίπεδο μεσαίων συγκεντρώσεων (effects range median ERM)

Συγκεντρώσεις στοιχείων κάτω από το ERL σχετίζονται με ελάχιστες τοξικές επιπτώσεις, μεγαλύτερες από το ERM σε πιθανές τοξικές επιπτώσεις, ενώ συγκεντρώσεις ανάμεσα σε ERL και ERM δείχνουν ότι βιολογικές επιπτώσεις θα μπορούσαν να συμβούν περιστασιακά. Για την ποσοτικοποίηση των ορίων αξιολόγησης μόνο χημικά δεδομένα που αναφέρονται σε χύδην ιζήματα χρησιμοποιήθηκαν, π.χ. δεδομένα ιχνημετάλλων αποκλείστηκαν αν ισχυρές όξινης χωνεύσεις δεν χρησιμοποιήθηκαν. Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις των στοιχείων των ιζημάτων του λιμένα της Πάτρας είναι συγκρίσιμες με τις οδηγίες ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων. Στο λιμένα της Πάτρας, οι συγκεντρώσεις των Cd και Zn είναι σημαντικά χαμηλότερες από το ERL για όλες τις δειγματοληπτικές περιοχές. Το χρώμιο και ο χαλκός έδειξαν υψηλά επίπεδα σε σχέση με τα όρια τους, υπερβαίνοντας το ERL για όλες τις δειγματοληπτικές περιοχές αλλά πάντα χαμηλότερα από το ERM. Ο μόλυβδος υπερβαίνει το ERL σε μια δειγματοληπτική περιοχή, αν και υψηλότερες συγκεντρώσεις από ότι τα ERL παρατηρήθηκαν σε ιδιαίτερες δειγματοληπτικές περιοχές. Οι συγκεντρώσεις του χαλκού και του αρσενικού υπερβαίνουν το ERL. Για τις συγκεντρώσεις Ni, όλες οι τιμές είναι δυο φορές μεγαλύτερες από ότι το ERM.

Σε συμφωνία με αυτές τις υπερβάσεις, το Ni(>ERM) προβλέπεται να έχει δυσμενή επίπτωση στη βενθική πανίδα στο σύνολο του λιμένα της Πάτρας, ενώ το χρώμιο και ο χαλκός (>ERL, <ERM) μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς κάποια είδη περιστασιακά. Το αρσενικό και ο άργυρος (>ERL, <ERM) μπορεί να έχουν δυσμενείς επιπτώσεις σε ζωντανούς οργανισμούς δείχνοντας τις μεγαλύτερες υπερβάσεις στο ανατολικό μέρος του λιμένα. Γενικά, ο μόλυβδος μπορεί να επηρεάσει δυσμενώς σε μια συγκεκριμένη δειγματοληπτική περιοχή. Το κάδμιο και ο ψευδάργυρος (<ERL) βρίσκεται σε επίπεδα που δεν έχουν πιθανώς βιολογικές επιπτώσεις. Το νικέλιο εμφανίστηκε να είναι ο ρυπαντής με τη μεγαλύτερη πιθανότητα να προκαλέσει δυσμενείς επιπτώσεις σε ζωντανούς οργανισμούς, ενώ το χρώμιο, χαλκός, άργυρος, αρσενικό και μόλυβδος μπορεί να προκαλέσουν δυσμενώς κάποια βενθικά είδη περιστασιακά, όπως προτείνεται από τις οδηγίες ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων. Τα αποτελέσματα και οι συγκρίσεις των συγκεντρώσεων των μετάλλων για το λιμένα της Πάτρας

παρουσιάζονται στο συγκεντρωτικό πίνακα στο τέλος του κεφαλαίου (H. Paraefthymiou et al., 2010).

3.3.2 Η περίπτωση του λιμένα του Κερατσινίου

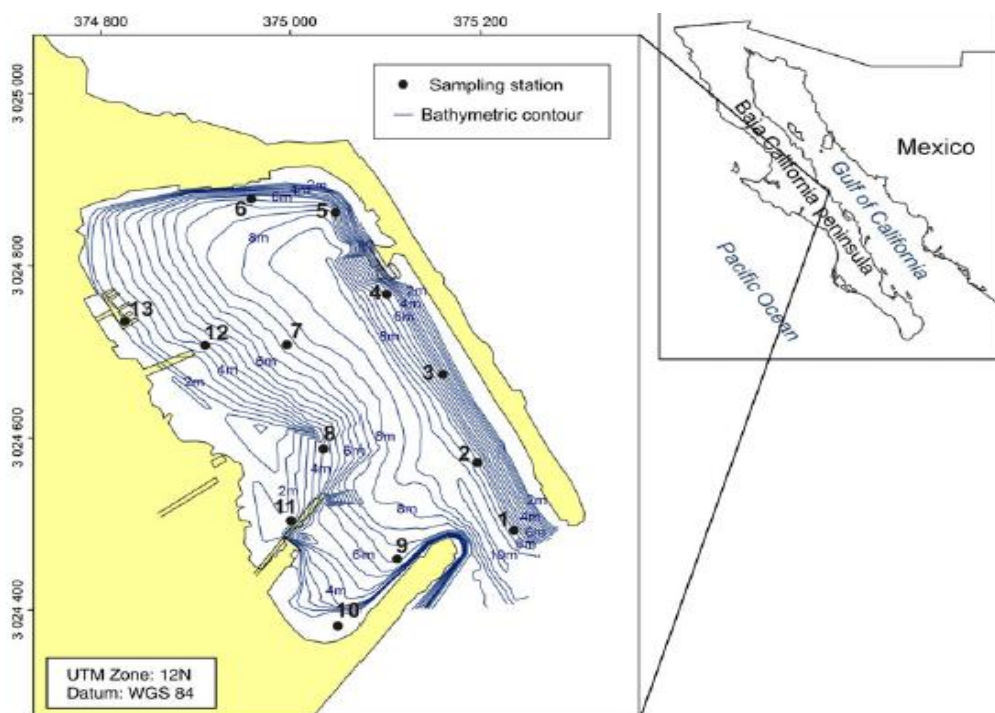
Ο λιμένας του Κερατσινίου, στο Σαρωνικό κόλπο, στην Ελλάδα είναι ο εμπορικός λιμένας του Πειραιά, ένας από τους πιο σημαντικούς λιμένες της Μεσογείου θάλασσας. Ο λιμένας περιβάλλεται από τις πιο βιομηχανοποιημένες και αστικοποιημένες περιοχές της περιοχής της Αττικής που περιλαμβάνει τη μεγαλύτερη περιοχή της Αθήνας. Μέχρι το 1994, ο κόλπος του Κερατσινίου δεχόταν ανεπεξέργαστα λύματα από τη μεγαλύτερη περιοχή της Αθήνας μέσω μιας κεντρικής εκροής υπονόμων.

Στη συνέχεια, τα περιεχόμενα των παρακάτω στοιχείων (Cd, Pb, Zn, Mn, As, Se, Cr, Cu) έχουν προσδιοριστεί στα επιφανειακά ιζήματα του λιμένα του Κερατσινίου, στο Σαρωνικό κόλπο, στην Ελλάδα. Η ρύπανση των ιζημάτων εκτιμήθηκε στη βάση του περιεχομένου της γεωσυσσώρευσης και στη ανταπόκριση των οδηγίων ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων (SQGs) με τα επίπεδα χαμηλών επιπτώσεων και τα επίπεδα μεσαίων επιπτώσεων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα διαπιστώθηκε ότι οι συγκεντρώσεις αρκετών βαρέων μετάλλων είναι υψηλότερες από τις οριακές τιμές των κανονισμών. Ειδικότερα, τα αποτελέσματα αποκάλυψαν σε υψηλά ανεβασμένο επίπεδο σε σχέση με τις οδηγίες (Cd, 190-1763 mg/kg, Pb 521-1263 mg/kg, Zn 409-6725 mg/kg, Mn 95-1101 mg/kg, As μη ανιχνεύσιμο-1813 mg/kg, Se μη ανιχνεύσιμο-58 mg/kg, Cr 264-860 mg/kg, Cu 195-518 mg/kg). Ο εμπλουτισμός των μετάλλων στα ιζήματα καταλήγει από τη συνεισφορά των αστικών λυμάτων μέσω των οποίων τα απόβλητα της λεκάνης της Αττικής καταλήγουν στο λιμάνι του Κερατσινίου όσο από βιομηχανικές ρυπογόνες ουσίες καθώς από ρυπογόνες ουσίες που προέρχονται από πλοία (Galanoorouliou et al., 2009).

3.3.3. Η περίπτωση του λιμένα Santa Rosalia, California

Οι Shumilin et al. , (2013) εκπόνησαν ένα εκτεταμένο πρόγραμμα δειγματοληψιών σε ιζήματα σε διάφορες περιοχές του λιμένος Santa Rosalia στη χερσόνησο Baja California. Ειδικότερα, έγιναν αναλύσεις σε διάφορες θέσεις δειγματοληψίας κατά

μήκος του λιμένα όπου προσδιορίστηκαν για δεκατρείς σταθμούς οι συγκεντρώσεις των μετάλλων (Cd, Co, Cu, Mn, Pb, U και Zn) σε ιζήματα λιμένων και συγκρίθηκαν με την αφθονία του ανώτερου στρώματος του φλοιού της Γης.



Εικόνα 1: Περιοχή μελέτης και δειγματοληπτικοί σταθμοί ιζημάτων στο λιμένα της Santa Rosalia, χερσόνησος Baja California (Shumilin *et al.*, 2013)

Οι μέσοι παράγοντες εμπλουτισμού, υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας AI ως μέτρο κανονικοποίησης, ήταν υψηλότερα από την ενότητα για Ag, Ba, Bi, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Sb, U, V και Zn. Οι συγκεντρώσεις των λίγο εμπλουτισμένων σε Cd στα ιζήματα είναι κάτω από το επίπεδο χαμηλών επιπτώσεων (ERL), ενώ οι οδηγίες ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων αξιολογούνται μόνο σε τρεις σταθμούς. Τα επίπεδα του Pb στα ιζήματα των λιμένων σε τέσσερις σταθμούς είναι ανάμεσα στο ERL (46,7 mg/kg) και στο επίπεδο μεσαίων επιπτώσεων (ERM) (218 mg/kg) και το περιεχόμενο σε Pb στα υπόλοιπα των δειγμάτων ιζημάτων είναι υψηλότερα από το ERM, δείχνοντας τον υψηλό βαθμό ανθρωπογενούς αντίκτυπου αυτού του μετάλλου στο ιζηματογενές περιβάλλον. Οι συνολικές συγκεντρώσεις των πιθανώς τοξικών στοιχείων Cu (3390 ± 804 mg/kg) και Zn (1916 ± 749 mg/kg) υπερβαίνουν πολύ ισχυρά το ERM τους, δείχνοντας μια υψηλή πιθανότητα τοξικολογικού

κινδύνου για θαλάσσιους ζωντανούς οργανισμούς, που ζουν εντός ή εισερχόμενοι στο λιμάνι.

Σύμφωνα με τις μέσες συγκεντρώσεις στα ιζήματα του λιμένα, τα μέταλλα που μελετήθηκαν μπορούν να τοποθετηθούν στη σειρά: Mn>Cu>Zn>Pb>Co>U>Cd. Επειδή κάποια από αυτά τα μέταλλα μπορούν να θεωρηθούν τοξικά για τους ζωντανούς οργανισμούς, οι οδηγίες ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων (SQGs) των Long et al. (1995) εφαρμόστηκαν σε συγκεντρώσεις των Cd, Cu, Pb και Zn στα ιζήματα του λιμένα. Οι συγκεντρώσεις του καδμίου είναι λίγο χαμηλότερες από το ERL του 2,2 mg/kg που προτείνεται για αυτό το μέταλλο, ενώ για το υπόλοιπο των δειγμάτων είναι υψηλότερες από το ERL, αλλά χαμηλότερες από το ERM των 9,6 mg/kg των SQGs. Τα επίπεδα του Pb στα ιζήματα του λιμένα σε ορισμένους σταθμούς είναι ανάμεσα στο ERL (46,7 mg/kg) και ERM (218 mg/kg) και οι συγκεντρώσεις του Pb στο υπόλοιπο των δειγμάτων των ιζημάτων είναι υψηλότερες από το ERM, δείχνοντας το υψηλό επίπεδο ανθρωπογενούς αντίκτυπου στο ιζηματογενές περιβάλλον του λιμένα. Οι συγκεντρώσεις των πιθανώς τοξικών στοιχείων Cu και Zn σε όλα τα δείγματα ιζημάτων από το λιμένα υπερβαίνουν σχετικά με το ERM, έδειξαν πολύ υψηλό τοξικολογικό κίνδυνο για θαλάσσιους ζωντανούς οργανισμούς, που ζουν εντός ή εισερχόμενοι στο λιμάνι.

Σε ό,τι αφορά τους παράγοντες εμπλουτισμού (EFs) για κάποια στοιχεία στα ιζήματα του λιμένα παρουσιάζονται παρακάτω. Οι μέσες τιμές του EF ανταποκρίνονται στην ακόλουθη σειρά με μειούμενη τάξη: Cu (305)>Zn (48)>Ag (25,8)>Bi (24,7)>Co (19)>Pb(17,2)>Mn (16,5)> U (6,1)> Sb (4,5)>Ni(3,9)>V (2,7)>Ba (2,2).

Τα μέταλλα στα ιζήματα πιθανόν επηρεάζουν το υδατικό οικοσύστημα του λιμένα και του παρακείμενου κομματιού του κόλπου της California. Ωστόσο, περισσότερες βιογεωχημικές και οικοτοξικολογικές μελέτες είναι απαραίτητες να εκτιμήσουν τις συγκεντρώσεις των μετάλλων στα θαλάσσια ύδατα και των πόρων του νερού των ιζημάτων του λιμένα, όσο τη συσσώρευση τους στους θαλάσσιους ζωντανούς οργανισμούς και τις επιπτώσεις τους σε εδώδιμους θαλάσσιους οργανισμούς (Rodriguez-Figueroa et al., 2009, Shumilin et al., 2013).

3.3.4 Η περίπτωση του λιμένα του Hong-Kong

Το Hong-Kong έχει έκταση 1104 km² και 1651 km² θαλάσσια ύδατα και έχει μεγάλες ακτογραμμές, περιλαμβάνοντας 461 km στη χερσόνησο του Kowloon και Νέες Χώρες και 728 km στο νησί Hong-Kong, στο νησί Lantau και άλλα μικρά νησιά. Το Hong-Kong είναι σε υψηλό βαθμό αστικοποιημένη και πυκνοκατοικημένη πόλη με σχεδόν 7 εκατομμύρια κατοίκους. Βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στη θάλασσα για ναυσιπλοΐα, αναψυχή, παραγωγή θαλάσσιας τροφής και παροχή έκπλυσης και ψύξης νερού. Η ταχεία ανάπτυξη τις τελευταίες τρεις δεκαετίες έχει ασκήσει τρομερή πίεση στο θαλάσσιο περιβάλλον. Για να προστατευτεί η υγεία του υδάτινου περιβάλλοντος και να επιτευχθεί ο στόχος ποιότητας υδάτων, 45 δειγματοληπτικές περιοχές επιλέχθηκαν για να ελέγξουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των ιζημάτων δύο φορές το χρόνο.

Σε αυτή τη μελέτη, το σύνολο δεδομένων, που περιείχε 14 παραμέτρους ιζήματος, περιελάμβανε ψευδάργυρο (Zn), νικέλιο (Ni), μαγγάνιο (Mn), μόλυβδος (Pb), χαλκός (Cu), κάδμιο (Cd), χρώμιο (Cr) και αρσενικό (As).

Οι δείκτες ρύπανσης χρησιμοποιήθηκαν για να ανακαλύψουν τους κύριους έμμοτους ρυπαντές και τη ρύπανση στη μαρίνα του Hong-Kong. Πολυποίκιλες στατιστικές τεχνικές χρησιμοποιήθηκαν για να προσδιορίσουν λανθάνοντες παράγοντες εξηγώντας τις πηγές ρύπανσης των δειγματοληπτικών περιοχών. Οι κύριοι στόχοι αυτής της μελέτης ήταν οι ακόλουθοι:

1. Ορισμός των επιπέδων ρύπανσης των έμμοτων ρυπαντών
2. Ανίχνευση του χωρικού τους χαρακτηρισμού στη μαρίνα του Hong-Kong.
3. Προσδιορισμός των φυσικών ή ανθρωπογενών πηγών.

Η έρευνα θα βοηθούσε να αναπτύξει τη διαχείριση ποιοτικών χαρακτηριστικών στη μαρίνα του Hong-Kong. Στη συνέχεια, σε ό, τι αφορά τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων, οι μέσες συγκεντρώσεις του Pb και του Cu ήταν κοντά στο ERL, εννοώντας ότι ζωντανοί μικροοργανισμοί μπορεί φυσιολογικά και περιστασιακά να ήταν εκτεθειμένοι σε τοξικές επιπτώσεις. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις των Zn, Pb, Cu και Cd ήταν 296,7, 92,5, 146,7, και 1,91 mg/kg υπερβαίνοντας το ERL τους από 1,98, 1,97, 4,31, και 1,59 φορές δείχνοντας ότι υπήρχε σημαντική ρύπανση

των Zn, Pb, Cu και Cd σε κάποιες περιοχές. Τα υψηλά επίπεδα των βαρέων μετάλλων θα μπορούσαν να αποδοθούν σε απόβλητα των πλοίων και προηγούμενες βιομηχανικές απορρίψεις από τη δεκαετία του 1960 στη δεκαετία του 1980 προτού εισαχθεί νομοθεσία ελέγχου της ρύπανσης (Zhang et al., 2012).

3.3.5 Η περίπτωση του κόλπου Roro στο Lagos

Σε αυτή την περίπτωση παρουσιάζεται η έρευνα κατανομής και ρύπανσης των Zn, Cu, Cr, Cd και Pb σε επιφανειακά θαλάσσια ιζήματα στον κόλπο Roro, στο Lagos, στη Νιγηρία. Ο κίνδυνος τοξικότητας αξιολογήθηκε με την εφαρμογή δύο διαφορετικών οδηγιών ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων (ERL/ERM) και (TEL/PEL).

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι όλα τα μέταλλα που αναλύθηκαν στα δείγματα του ναυπηγείου παρουσιάστηκαν σε ποικίλες συγκεντρώσεις. Θα μπορούσε να βρεθεί με μαγνήσιο σε βράχο αποσάθρωσης που βρίσκεται σε ένα ποτάμι (Valiela et al, 2005). Ο ψευδάργυρος έχει περιγραφεί σε πολλά κείμενα ως ένα θρεπτικά απαραίτητο μέταλλο ιδιαίτερα, όταν είναι απαραίτητο στην απαιτούμενη ποσότητα και τη συνεχιζόμενη συσσώρευση διαμορφώνεται από το σωματικό μηχανισμό. Ωστόσο, η τοξικότητα του ψευδαργύρου συνοδεύεται από γαστροεντερική διαταραχή και διάρροια (Goyer et al., 1979). Η τοξικότητά του επηρεάζει το μεταβολισμό του ασβεστίου και η νεφροπάθεια του καδμίου μπορεί να έχει νεφρική ανεπάρκεια (Klaassen et al, 1986). Οι μελέτες έχουν συνδέσει επίσης καρδιοαγγειακές και σκελετικές δυσμορφίες στην κατανάλωση υδάτινου οργανισμού με υψηλό επίπεδο συγκέντρωσης καδμίου (Ayejumo et al., 2009).

Η μέση συγκέντρωση του μολύβδου σε αυτή τη μελέτη περιοχής ήταν 23,1 μg/g και η συγκέντρωση του μολύβδου κυμάνθηκε από 8,00 έως 37,00 μg/g. Τα αποτελέσματα είναι χαμηλότερα από τις Καναδικές Οδηγίες. Οι κύριες πηγές του μολύβδου σε αυτή τη περιοχή μελέτης είναι προϊόντα πετρελαίου, κάποιος γεωλογικός σχηματισμός και ανθρωπογενείς πηγές στις γειτονικές κοινότητες. Ο πιο κοινός τύπος του Pb στο υδάτινο περιβάλλον είναι Pb^{2+} (Natusch και Horkea, 1983). Ο διμεθύλ- μόλυβδος $(CH_3)_2 Pb^{2+}$ είναι ένα πολύ καλό παράδειγμα και αρκετά σταθερό στο υδάτινο μέσο με pH 6,9, πάντα συνδέεται με επεξεργασία πετρελαίου. Αυτό αποτελεί την κύρια οδό έκθεσης αυτού του μετάλλου στο

φαγητό, έτσι, τα ψάρια και άλλοι οικονομικοί υδάτινοι οργανισμοί από τη περιοχή μελέτης μπορεί μόνο να αυξήσει τη θανάσιμη δόση στο ανθρώπινο σύστημα. Η τοξικότητα του Pb έχει καταγραφεί επαρκώς σε ποικίλα περιβαλλοντικά περιοδικά. Οι επιπτώσεις του μολύβδου στο κεντρικό νευρικό σύστημα είναι πιο σημαντικές (Rutter και Jones, 1983). Οι Olowu et al. (2010) έχουν καταγράψει την επίπτωση της συσσώρευσης του μολύβδου στα μικρά παιδιά, που παρεμπόδισε το ρυθμό ανάπτυξής τους. Οι τοξικολογικές επιπτώσεις περιλαμβάνουν μείζονα νεφρική δυσλειτουργία στα παιδιά και μη αναστρέψιμη χρόνια νεφροπάθεια και ίνωση που συχνά συνηθίζεται στους εργάτες με χρόνο έκθεσης στο μόλυβδο (Pb) (Goyer et al., 1979). Οι μέσες συγκεντρώσεις του χρωμίου και του χαλκού ήταν 33,00 και 14,85 $\mu\text{g/g}$ αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα από το μόλυβδο από αυτή τη μελέτη είναι ωστόσο συγκρίσιμα με τις Καναδικές Οδηγίες. Ο χαλκός είναι ένα απαραίτητο στοιχείο, που ευρέως διαχέεται στη φύση. Η τοξικότητά του, ωστόσο, χαρακτηρίζεται από υπερβολική συσσώρευση του χαλκού στο συκώτι, εγκέφαλο και νεφρό. Οξεία δηλητηρίαση του χαλκού μπορεί να οδηγήσει στο θάνατο (Klaassen, 1986).

3.3.6 Η περίπτωση του λιμένα της Βαρκελώνης

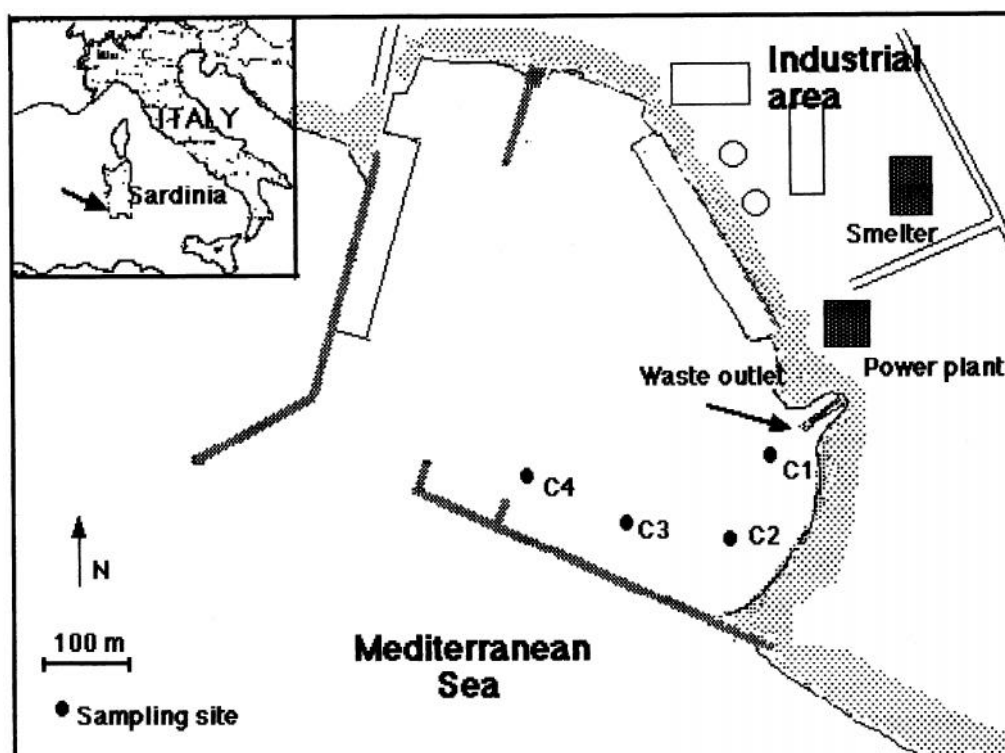
Ο λιμένας της Βαρκελώνης είναι ένα από τα μεγαλύτερα λιμάνια στη Μεσόγειο θάλασσα σε μια περιοχή 724 εκταρίων και μία αποβάθρα 20 km μήκος και 16 m βάθος. Είναι το κορυφαίο ανάμεσα σε λιμάνια της Μεσογείου σε όρους κίνησης φορτίου και επιβατών.

Δείγματα ιζημάτων συλλέχθηκαν από έξι σημεία στο λιμένα της Βαρκελώνης που επηρεάζονταν από διαφορετικές δραστηριότητες. Εξαγωγή περιεχόμενα βαρέων μετάλλων ήταν η επιλεγμένη μέθοδος για την εκτίμηση της ρύπανσης στα ιζήματα που μελετήθηκαν εξαιτίας των καλών ανακτήσεων που αποκτήθηκαν για τα ιζήματα σε σχέση με το συνολικό περιεχόμενο. Ο παρακάτω πίνακας δείχνει τα αποτελέσματα των περιεχομένων σε βαρέα μέταλλα για Cd, Cr, Cu, Ni, Pb και Zn. Η ανάλυση των ολικών περιεχομένων για τα έξι ιχνημέταλλα έδειξαν ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις για Cd, Cr, Cu, Ni, Pb και Zn βρέθηκαν στο πρώτο δείγμα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στα αστικά λύματα που απορρίπτονται στην

περιοχή και στη θέση του στο εσωτερικό μέρος του λιμανιού. Όσο τα Cr και Ni παρουσιάζουν παρόμοιες συγκεντρώσεις στα σημεία δειγματοληψίας, μπορούν να θεωρηθούν ως στοιχεία φυσικής προέλευσης ή διάχυσης ρύπανσης. Από την άλλη μεριά, τα Cd, Cu, Pb και Zn παρουσιάζουν υψηλότερο ολικό περιεχόμενο στο σημείο δειγματοληψίας 1 σε σχέση με τα άλλα σημεία δειγματοληψίας. Επιπλέον, υποθέτουμε μία ανθρωπογενή προέλευση αυτών των μετάλλων στο λιμένα της Βαρκελώνης (Guevara-Riba et al., 2004).

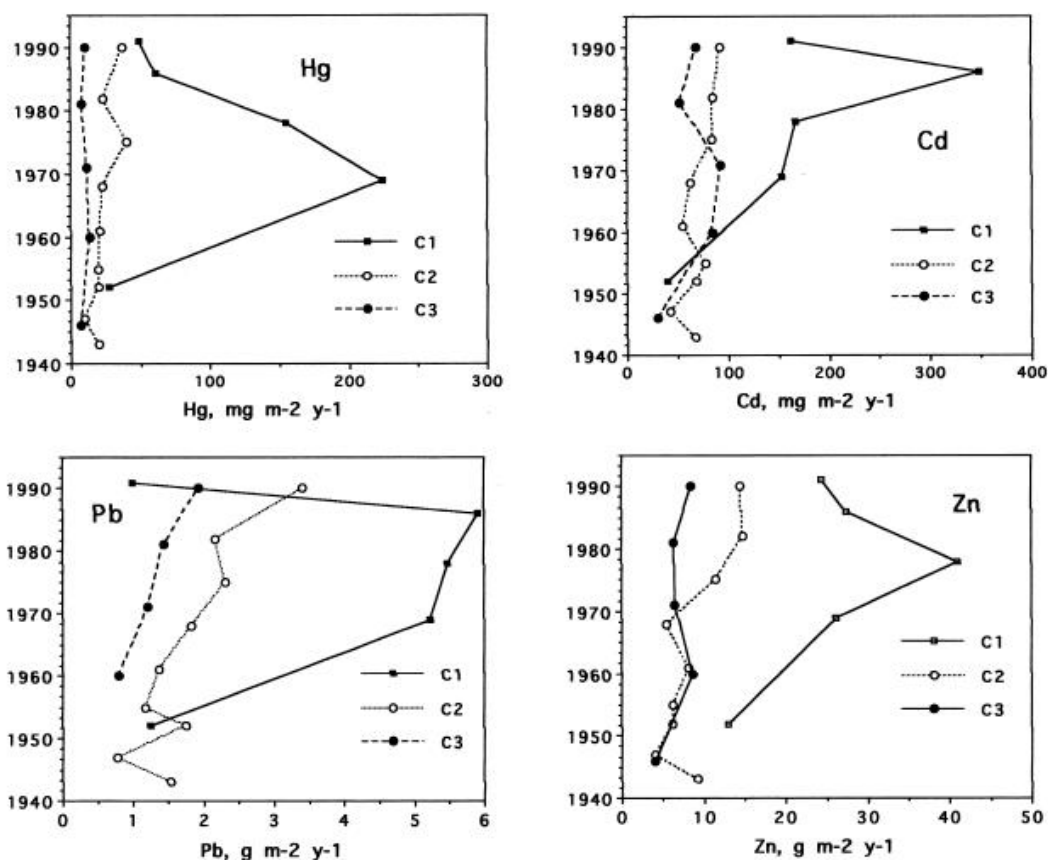
3.3.7 Η περίπτωση του λιμένα Portovesme (Σαρδηνία, Ιταλία)

Οι Schintu *et al.*, (1999) εκπόνησαν μία μελέτη δειγματοληψιών σε ιζήματα στο λιμένα Portovesme, στη Σαρδηνία (Ιταλία). Ειδικότερα, οι ανθρωπογενείς ροές των Hg, Cd, Pb και Zn προσδιορίστηκαν σε τέσσερα καρότα ιζημάτων που συλλέχθηκαν στο λιμένα του Portovesme, στην Ιταλία, σε μια βιομηχανική περιοχή που αποτελούνταν από χυτήριο ψευδαργύρου και μολύβδου, ένα εργοστάσιο παραγωγής αλουμινίου και ένα εργοστάσιο παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας με καύση άνθρακα.



Εικόνα 2: Χάρτης της περιοχής του Portovesme και τοποθεσία των περιοχών δειγματοληψίας (Schintu *et al.*, 1999)

Τέσσερα καρότα ιζημάτων (C1, C2, C3 και C4) συλλέχθηκαν τον Ιανουάριο του 1993 στο νότιο μέρος του λιμένα του Portovesme από δειγματοληπτικούς σταθμούς μαζί με το μονοπάτι κυκλοφορίας των ρευμάτων του λιμένα. Οι συγκεντρώσεις των ιζημάτων των Hg, Cd, Pb, και Zn δείχνονται στις παρακάτω εικόνες.



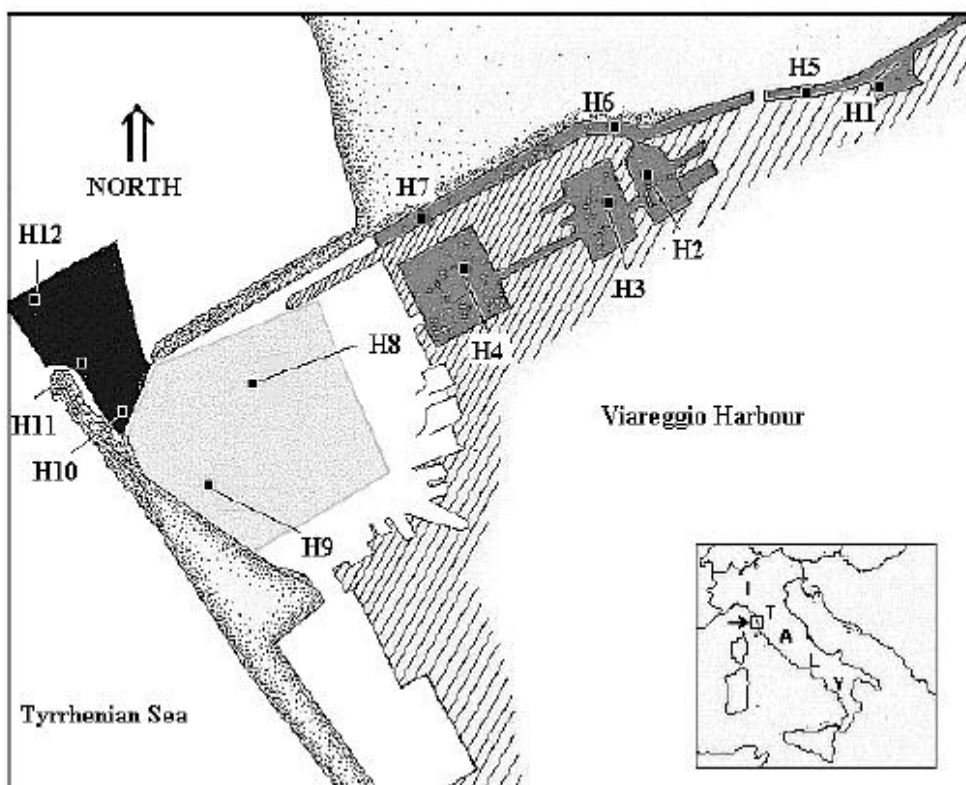
Εικόνα 3: Ροές μετάλλων στο ίζημα από περίπου το 1940 (Schintu *et al.*, 1999)

Από την παραπάνω εικόνα, τα Hg, Cd, Pb και Zn εμφανίζονται να συσσωρεύονται σε υψηλότερους ρυθμούς στο καρότο C1, το πλησιέστερο στη βιομηχανική έξοδο αποβλήτων και σε ένα χαμηλότερο ρυθμό στα καρότα C2 και C3. Η συγκέντρωση του βαρέος μετάλλου στο C2 είναι χαμηλότερη από ότι στο C1, οι υψηλότερες τιμές για Hg, Cd, Pb και Zn ανιχνεύτηκαν στα πρώτα 4 cm του πυρήνα (1978-1993). Οι εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις των Hg, Cd, Pb και Zn που παρατηρήθηκαν

από 14 έως 18 cm βάθος του πυρήνα εμφανίζεται να είναι εξαιτίας ενός πρωτοφανούς γεγονότος που συνέβη στις αρχές της δεκαετίας του 1920. Από την παραπάνω εικόνα οι ροές των Hg, Cd, Pb και Zn που εναποτέθηκαν στα ιζήματα μετά τις βιομηχανικές εγκαταστάσεις (περίπου 1970) εμφανίζονται να είναι πολύ υψηλότερα στο καρότο C1, το οποίο συλλέχθηκε πλησιέστερα στην εκροή υγρών αποβλήτων στο λιμένα (Schintu, Degetto, 1999).

3.2.8 Η περίπτωση του λιμένα Viareggio (Ιταλία)

Οι Pellegrini *et al.* (1999) υλοποίησαν ένα πρόγραμμα αναλύσεων σε ιζήματα σε διάφορες περιοχές του λιμένα Viareggio (Ιταλία, Τυρρηνική θάλασσα).



Εικόνα 4: Ζώνες λιμένα και δειγματοληπτικοί σταθμοί (Pellegrini *et al.*, 1999)

Στο λιμένα του Viareggio, η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε το Μάρτιο του 1995. Δώδεκα καρότα ιζημάτων (H1-H12) συλλέχθηκαν σε διάφορες ζώνες του λιμένα (είσοδος λιμένα, εξωτερικό λιμάνι, εσωτερικό λιμάνι) από ένα καρότο βαρύτητας (6 cm διάμετρος, 75 cm ύψος). Στον παρακάτω πίνακα φυσικοχημικά δεδομένα του λιμένα Viareggio και των παράκτιων περιοχών καταγράφονται. Οι

τιμές των ιζημάτων του λιμένος έδειξαν υψηλή μεταβλητότητα ανάμεσα σε διαφορετικούς σταθμούς, όπου η άμμος μεταφέρεται από παράκτια κυκλοφορία εντός του λιμένος. Πράγματι, η άμμος που βρέθηκε στην είσοδο του συγκεκριμένου λιμένα ήταν μη ρυπασμένη (σταθμοί H10-H12). Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων αυξάνονταν προς την εσωτερική ζώνη (σταθμοί H1-H4). Το δείγμα H2 ήταν το πιο ρυπασμένο γιατί περιείχε υψηλές συγκεντρώσεις υδραργύρου, ψευδαργύρου και καδμίου. Το δείγμα συλλέχθηκε πολύ κοντά στην εσωτερική αποβάθρα, μια περιοχή που συσσωρεύονται πιθανόν χημικά. Τελικά, τα επίπεδα βαρέων μετάλλων και οργανικών ρυπαντών στην αποβάθρα του λιμένα ήταν πολύ υψηλότερα από τα φυσικά παράκτια ιζήματα. (D. Pellegrini et al., 1999)

Πίνακας 10:Μέγεθος χημικών στα ιζήματα του λιμένα Viareggio (Pellegrini et al., 1999)

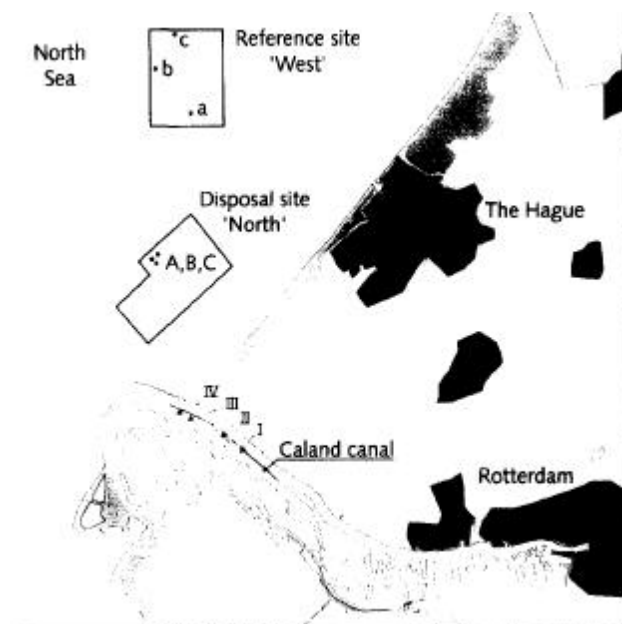
Παράμετρος	Δειγματοληπτική περιοχή											
	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8	H9	H10	H11	H12
Cd (mg/kg)	3,4	4,4	1,1	1,2	4,2	3,2	2,6	0,6	0,6	0,2	0,1	0,1
Cr(mg/kg)	224	210	142	225	282	320	219	288	293	106	114	86
Cu(mg/kg)	281	293	201	181	426	434	278	86	83	7	7	9
Hg(mg/kg)	0,83	2,93	1	1	1,4	1,4	0,6	0,2	0,2	0,03	0,03	0,02
Pb(mg/kg)	309	271	252	160	382	288	152	60	56	58	22	26
Zn(mg/kg)	731	1093	421	334	954	768	787	175	163	47	31	34

3.2.9 Η περίπτωση του λιμένα Rotterdam (Ολλανδία)

Η ρύπανση του βυθοκορημένου υλικού που έχει ερευνηθεί ήταν χαμηλή σύμφωνα με την περιορισμένη σειρά των χημικών παραμέτρων που αναλύθηκε από τους van den Hurk *et al* (1997). Εντούτοις, οι τρεις έρευνες έδειξαν ότι κάποια από τα δείγματα βυθοκορημένου υλικού επηρέασαν την επιβίωση στρειδιών και αμφίποδου Β, όσο και την αέρια επιβίωση των μυδιών.

Η ποιότητα των ιζημάτων των λιμένων έχει βελτιωθεί την τελευταία δεκαετία, σαν αποτέλεσμα νομοθετικών μέτρων ελέγχου στις βιομηχανικές πηγές. Τα βυθοκορημένα υλικά που διατίθενται πέρα από την ακτή συμμορφώνονται με τα πρότυπα ποιότητας που έχουν τεθεί από την Ολλανδική κυβέρνηση για μια ακολουθία από ρυπαντές. Ωστόσο, όσο ο συνολικός ετήσιος όγκος του βυθοκορημένου υλικού μετριέται περίπου στα 15 εκατομμύρια m³, αυτό αντιπροσωπεύει μια σημαντική πηγή ρύπανσης για τη Βόρεια Θάλασσα (Wulffrast *et al.*, 1993), και προκαλεί επιπλέον περιβαλλοντική ανησυχία.

Οι τρεις έρευνες για τα ιζήματα εφαρμόστηκαν σε δείγματα ιζημάτων από τους χώρους βυθοκόρησης στο κανάλι Caland και από το χώρο απόθεσης "Βορράς". Δείγματα από έναν ανεπηρέαστο χώρο "Δύση" κοντά στο χώρο απόθεσης εξετάστηκαν ως σημείο αναφοράς. Όλη η τοξικότητα των ιζημάτων εκτιμήθηκε σε μια έρευνα δεκαήμερης θνησιμότητας χρησιμοποιώντας το αμφίποδο *Bathyporeia parsi*. Για πρώτη φορά η ανοχή των μυδιών στην αέρια έκθεση χρησιμοποιήθηκε για να εξετάσει την τοξικότητα των επαναιωρούμενων ιζημάτων.



Εικόνα 5: Τοποθεσία των δειγματοληπτικών περιοχών στο κανάλι Caland, το χώρο απόθεσης “Βορράς” πέρα από την ακτή, και το χώρο αναφοράς πέρα από την ακτή “Δύση” (van den Hurk *et al.*, 1997).

Ο παρακάτω πίνακας συνοψίζει τα αποτελέσματα των φυσικοχημικών αναλύσεων. Τα φυσικά χαρακτηριστικά των ιζημάτων δείχνουν ότι το βυθοκορημένο υλικό αποτελείται περίπου από 26% άργιλο και 15% οργανικό υλικό. Τα αυτόχθονα ιζήματα στο χώρο απόθεσης περιέχουν μόνο 1% άργιλο και 1% οργανικό υλικό, όσο μπορούν να προεκταθούν από το χώρο αναφοράς “Δύση”. Είναι αξιοσημείωτο ότι στο χώρο απόθεσης ενδιάμεσες τιμές αργίλου και οργανικού υλικού βρίσκονται. Δεδομένης της μεγάλης εισόδου του βυθοκορημένου υλικού είναι απίθανο ότι θα υπάρχει μεγάλη διάλυση του βυθοκορημένου υλικού με τοπικό ίζημα. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι κατά τη διάρκεια της απόθεσης ένα σημαντικό ποσό λεπτόκοκκου υλικού ιζήματος χάνεται από το χώρο απόθεσης. Στο χώρο απόθεσης κάποια από τα βαρέα μέταλλα, PAH και PCB που ήταν παρόντα στο βυθοκορημένο υλικό μπορεί να ανιχνευθεί, αλλά τα επίπεδα είναι σχετικά χαμηλά (van den Hurk *et al.*, 1997). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στον πίνακα 12.

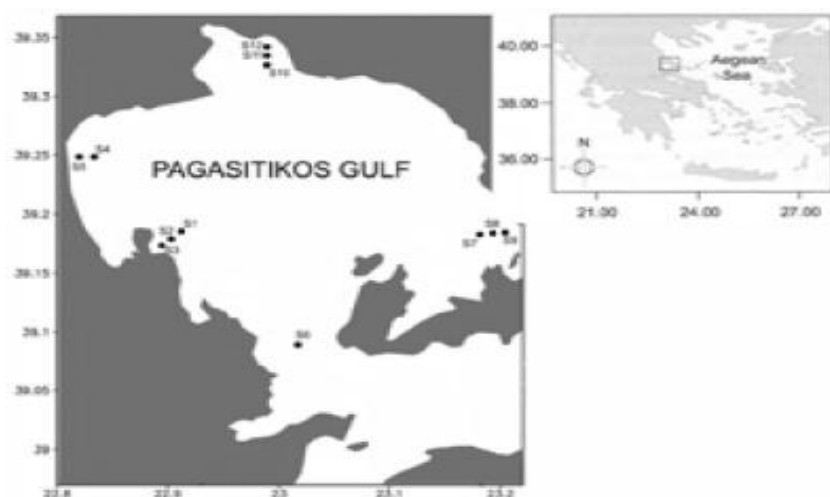
Πίνακας 11: Συγκεντρώσεις των ρυπαντών στο βυθοκορημένο υλικό από το κανάλι Caland στο λιμάνι του Ρότερνταμ, το χώρο απόθεσης “Βορράς”, το σημείο αναφοράς “Δύση” και έναν έλεγχο ιζήματος από τον ποταμόκολπο του ανατολικού Scheldt (van den Hurk et al., 1997)

Παράμετρος	Έλεγχος	Διώρυγα Caland				Περιοχή απόθεσης "Βορράς"			Περιοχή αναφοράς "Δύση"		
		I	II	III	IV	A	B	C	W-a	W-b	W-c
Ni (mg/kg)	8	10	20	9	10	15	15	15	DL	DL	DL
Cu(mg/kg)	9	40	35	25	20	15	10	20	DL	DL	DL
Zn(mg/kg)	65	190	180	130	120	95	60	110	25	15	25
Cd (mg/kg)	DL	1,8	1,2	0,6	0,6	0,6	DL	0,6	DL	DL	DL
Hg(mg/kg)	DL	0,8	0,4	0,4	DL	0,2	DL	0,2	DL	DL	DL
Pb(mg/kg)	20	60	55	50	40	35	20	30	DL	DL	DL

DL: τιμή κάτω από το όριο ανίχνευσης

3.2.10 Η περίπτωση του Παγασητικού κόλπου στο νομό Μαγνησίας, Θεσσαλία

Σε αυτή την περίπτωση μελετώνται οι τιμές των βαρέων μετάλλων σε επιφανειακά ιζήματα του Παγασητικού κόλπου και σύγκριση με τα διεθνή κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (SQGs) και την περιβαλλοντική νομοθεσία EPA (WAC 173-204-220 και WAC 173-204-250) της πολιτείας της Ουάσιγκτον ΗΠΑ.



Εικόνα 6: Περιοχή μελέτης με τους 12 δειγματοληπτικούς σταθμούς (Σκορδάς Κ., 2009)

Από δώδεκα σταθμούς δειγματοληψίας, αντιπροσωπευτικούς των παράκτιων οικοσυστημάτων του Παγασητικού κόλπου, συλλέχθηκαν με δειγματολήπτη τύπου Van Veen επιφανειακά ιζήματα και προσδιορίστηκε η συγκέντρωση 35 βαρέων μετάλλων (Εικ.6). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε πλαστικές αριθμημένες σακούλες και μετά από ξήρανση στους 35° C για δύο μέρες, αποσβολώθηκαν σε αχάτινο γουδί. Στη συνέχεια κοσκινίστηκαν σε κόσκινο των 2 mm και το κλάσμα < 2 mm ομογενοποιήθηκε και κονιορτοποιήθηκε στα 100 μm. Η διαλυτοποίηση των δειγμάτων έγινε με την επίδραση μίγματος οξέων HClO₄ – HNO₃ – HCl – HF και αναλύθηκαν τα παρακάτω στοιχεία Mo, Cu, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, Mn, Fe, As, U, Au, Th, Sr, Cd, Sb, Bi, V, Ca, P, La, Cr, Mg, Ba, Ti, Al, Na, K, W, Zr, Sn, Y, Nb, Be, Sc.

Εφαρμόζοντας τα δύο κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines – SQGs: ERM και PEL) κατά Long et al., (1995), διαπιστώθηκε για το As ότι 1 από τα 12 δείγματα (ποσοστό 8% περίπου) παρουσιάζει τιμή ψηλότερη του κριτηρίου ERM (μέση τιμή επίδρασης) 70 ppm και 2 από τα 12 δείγματα (ποσοστό 16%) ψηλότερες του κριτηρίου PEL (πιθανό επίπεδο επίδρασης) 41,6 ppm. Για το Cr παρατηρήθηκε ότι 2 από τα 12 δείγματα (ποσοστό 17%) παρουσίασαν συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του κριτηρίου ERM 370 ppm και 6 από 12 δείγματα (ποσοστό 50%) μεγαλύτερες από το κριτήριο PEL 160 ppm. Για τον Cu διαπιστώθηκε ότι όλα τα δείγματα της περιοχής έρευνας, είχαν συγκεντρώσεις μικρότερες των παραπάνω κριτηρίων που είναι 270 ppm και 108 ppm αντίστοιχα. Για το Ni παρατηρήθηκε ότι 9 από τα 12 δείγματα (ποσοστό 75%) παρουσίασαν συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του κριτηρίου ERM 51,6 ppm και 11 από τα 12 δείγματα (ποσοστό 92%) μεγαλύτερες από το κριτήριο PEL 42,8 ppm. Για το Pb διαπιστώθηκε ότι κανένα από τα δείγματα της περιοχής δεν υπερβαίνει τις τιμές των κριτηρίων ERM-PEL που έχουν τιμές 218 και 112 ppm, αντίστοιχα. Για τον Zn παρατηρήθηκε ότι κανένα από τα δείγματα της περιοχής έρευνας δεν υπερβαίνει τα παραπάνω κριτήρια ποιότητας που έχουν τιμές 410 και 271 ppm, αντίστοιχα. Τα κριτήρια ποιότητας για τα θαλάσσια ιζήματα ERM και PEL, δεν περιλαμβάνουν το Co ως διαβαθμισμένο περιβαλλοντικά μέταλλο (Long et al., 1995). Τα κριτήρια ποιότητας σε επιφανειακά θαλάσσια ιζήματα για το Fe, αναφέρονται σε οριακές τιμές ελάχιστης (Lowest Effect Level- LEL) και πολλαπλής (Severe Effect Level- SEL)

τοξικής επίδρασης. Χρησιμοποιώντας τα παραπάνω κριτήρια διαπιστώθηκε ότι δύο από τα 12 δείγματα της περιοχής παρουσίασαν μη τοξικές συγκεντρώσεις ως προς το σίδηρο, δηλαδή τιμές έως 2% (LEL) και αντιστοιχούν σε μη ρυπασμένα θαλάσσια ιζήματα. Πέντε από τα 12 δείγματα παρουσίασαν τιμές μεγαλύτερες του κριτηρίου τοξικότητας LEL (2%) και χαμηλότερες του SEL (4%) και αντιστοιχούν σε ελαφρώς ρυπασμένα θαλάσσια ιζήματα. Πέντε από τα 12 δείγματα παρουσιάζουν τοξικές συγκεντρώσεις σιδήρου, αφού υπερβαίνουν και τα δύο κριτήρια και αντιστοιχούν σε ρυπασμένα θαλάσσια ιζήματα.

Σύμφωνα με την περιβαλλοντική νομοθεσία EPA (WAC 173-204-420 και WAC 173-204-250) της πολιτείας της Ουάσιγκτον (ΗΠΑ), η ανώτατη αποδεκτή τιμή για το As προκειμένου να ληφθούν άμεσα μέτρα αποκατάστασης (remediation) ορίζονται τα 93 ppm. Για το Cr ορίζονται τα 270 ppm, για το Cu είναι τα 390 ppm, για το Pb τα 530 ppm και για το Zn η τιμή είναι 960 ppm. Όλα τα δείγματα της περιοχής έρευνας δεν υπερβαίνουν τις παραπάνω τιμές. Τέλος, για το Co και το Ni, η συγκεκριμένη περιβαλλοντική νομοθεσία δεν περιλαμβάνει ανώτατη αποδεκτή τιμή αποκατάστασης (remediation).

Σε σύγκριση με επιφανειακά θαλάσσια ιζήματα άλλων περιοχών τόσο του Ελληνικού χώρου όσο και της Μεσογείου διαπιστώνουμε ότι οι τιμές του As είναι χαμηλότερες των τιμών της ΝΑ Αττικής-Κέας-Μακρονήσου (Ζωτιάδης, 2004) και του κόλπου της Ιθάκης (Αλεξανδροπούλου, 1991) και ψηλότερες των ιζημάτων αβαθών θαλασσών (Wedepohl, 1969, 1978). Για το Co η μέση τιμή είναι η δεύτερη ψηλότερη τιμή μετά τις συγκεντρώσεις του Αμβρακικού κόλπου (Φιλιππάκη, 2002) και ψηλότερη από τις μέσες τιμές σε περιοχές της Μεσογείου (Sharp & Nardi 1978, Guerzoni et al., 1984, Donazzollo et al., 1981). Για το Cr η μέση τιμή του είναι υψηλότερη των άλλων, εκτός από αυτή του κόλπου της Ιθάκης και της λεκάνης της Σικελίας, όπου στην μεν πρώτη η μέση τιμή είναι 225 ppm, ενώ στη δεύτερη ανέρχεται στα 457 ppm. Ο Cu έχει τη δεύτερη χαμηλότερη μέση τιμή, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές του ελληνικού και μεσογειακού χώρου. Οι μέσες τιμές του Pb και Zn είναι συγκρίσιμες με τις μη ρυπασμένες περιοχές του ελληνικού και μεσογειακού χώρου. Από τα τριάντα πέντε μέταλλα που αναλύθηκαν από βενθικά επιφανειακά ιζήματα του Παγασητικού κόλπου μόνο για ένα (As), οι

συγκεντρώσεις υπερβαίνουν τα δύο κριτήρια ποιότητας ιζημάτων (Sediment Quality Guidelines –SQGs) ERM και PEL.

Σε κανένα από τα δείγματα στην περιοχή έρευνας δεν προσδιορίστηκε τιμή αρσενικού, χρωμίου και νικελίου μεγαλύτερη του ορίου αποκατάστασης. Η προέλευση και η κατανομή του νικελίου όπως και του χρωμίου στα επιφανειακά θαλάσσια ιζήματα ελέγχεται από πετρολογικούς λόγους και πιθανότατα να προέρχεται από την αποσάθρωση των υπερβασικών πετρωμάτων που εμφανίζονται στην περιοχή έρευνας(Σκορδάς Κ., 2009).

Στον πίνακα που ακολουθεί γίνεται συγκριτική παρουσίαση των μετρήσεων των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα των λιμένων που αναλύθηκαν στις προηγούμενες ενότητες και σύγκριση τους με τις οριακές τιμές των Κανονισμών.

Πίνακας 12: Παρουσίαση περιπτώσεων (case studies) και σύγκριση με οδηγίες ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων (SQGs, ERL/ERM, NIVA)

Χημική παράμετρος (mg/kg)		As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	U	Zn
Περιπτώσεις											
Πάτρα		8,15	0,33		199,6	59		101	37		106
Κερατσίνι		μη ανιχνεύσιμο-1813	190-1763		264-860	195-518	95-1101		521-1263		409-6725
California			3,76±1,56	166±29		3390±804	6770±1472		226±50	11,8±1,8	1916±479
Hong-Kong		7,3±1,9	0,18±0,15		31,6±7,4	33,8±30,6	546,3±152	20,2±3,8	41,5±15,8		112,9±51
Lagos			1,6±0,92		33,00±12,22	14,85±9,91			23,1±12,89		640,2±165,26
ERL/ERM		8,2-70	1,2-9,6		81-370	34-270		20,9-51,6	46,7-218		150-410
Τοποθεσία	Τύπος δραστηριότητας										
Λιμένας Ρόττερνταμ (Ολλανδία)	Βιομηχανική		0,6-1,8		δεν έχει αναλυθεί	10,0-40,0		10,0-20,0	20-60		60-190
Λιμένας Portovesme (Ιταλία)	Βιομηχανική		20-250		δεν έχει αναλυθεί	δεν έχει αναλυθεί		δεν έχει αναλυθεί	1,0-3,0		5,0-25,0
Λιμένας Viareggio (Ιταλία)	Τουριστική		0,1-4,4		86-320	7,0-293,0		δεν έχει αναλυθεί	22-382		31-1093
Λιμένας Βαρκελώνης (Ισπανία)	Μαρίνα		2,7		110	530		34	589		1130
	Βιομηχανική		0,4-1,4		45-95	70-195		18-27	85-130		180-300
Κριτήρια ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων (NIVA) Κατηγορία II			0,25-1		70-300	35-150		30-130	30-120		150-700

4. ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΡΥΠΟΓΟΝΩΝ ΟΥΣΙΩΝ (ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ) ΜΕ ΛΙΜΕΝΙΚΕΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΕΣ

4.1 Γενικά

Οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως η βιομηχανία απειλούν το περιβάλλον με την πιθανότητα εκπομπής ποικίλων βαρέων μετάλλων, των οποίων η διακριτή φύση είναι η μη βιοδιασπασιμότητά τους. Μετά την απομάκρυνση, διαχέονται για άλλη μια φορά να καθιζήσουν ή να εγκατασταθούν στο ίζημα, συσσωρεύονται στους οργανισμούς και καταναλώνονται από αυτούς (Fichet et al., 1998). Μέσω βιογεωχημικών διαδικασιών εκρόφησης και επαναιώρησης, μπορούν να απομακρυνθούν από το ίζημα και συμφώνως να γίνει η μακρόχρονη πηγή ρύπανσης (Fichet et al., 1998, Ouyang et al., 2006, Popadic et al., 2013).

Η μετατόπιση, εναπόθεση, επανεκκίνηση και συσσώρευση των βαρέων μετάλλων είναι σημαντικές διεργασίες για το υδάτινο περιβάλλον και την οικολογία. Αναγνωρίσεις που αφορούν τη ρύπανση και σχετικά μεγέθη από διαφορετικές πηγές, περιλαμβάνουν φυσικές και ανθρωπογενείς δραστηριότητες έχουν ευρέως συζητηθεί και καταγραφεί (Rainbow, 1995, Guerra- Garcia και Garcia-Gomez, 2005). Ένας λόγος για τον οποίο υπάρχει ανησυχία είναι οι τοξικές επιπτώσεις τους στο περιβάλλον και στη δημόσια υγεία ειδικά αν υπάρχουν σε επίπεδα πάνω από ένα όριο τοξικότητας (MacDonald et al., 1996, O' Connor 2004). Για παράδειγμα, ο χαλκός (Cu) και ο ψευδάργυρος (Zn) είναι δύο μέταλλα που μπορούν να μεταφερθούν και να συσσωρευτούν σε θαλάσσια ιζήματα και οργανισμούς όπως πολλά άλλα μεταλλικά στοιχεία (Miao et al., 2005, Lin et al., 2011). Υψηλά επίπεδα των Cu και Zn στο νερό έχουν βρεθεί να καταστρέφουν τη θαλάσσια ζωή λόγω μειωμένων ποσοστών κυτταρικής διαίρεσης, οξειδωτική ζημιά, ανάμιξη με κυτταρικά γεγονότα και θάνατο των κυττάρων, προκαλώντας ζημιά σε όγκους, συκώτι, νεφρά και νευρικά συστήματα (Flemming και Trevors, 1989, Stohs and Bagchi, 1995). Στις χαμηλές συγκεντρώσεις, χρόνια έκθεση στο νερό ή ιζήματα ρυπασμένα με αυτά τα μέταλλα μπορούν να καταλήξουν σε μειωμένη ανάπτυξη και φωτοσύνθεση της χλωρίδας και αλλαγές στην αφθονία και ταξινομική σύνθεση της πανίδας (Morrisey et al., 1996). Πολλά άλλα βαρέα μέταλλα, όπως το χρώμιο (Cr), το αρσενικό (As), το κάδμιο (Cd), ο υδράργυρος (Hg) και μόλυβδος (Pb),

προκαλούν επίσης ποικίλες οξείες ή χρόνιες τοξικότητες, η πιθανότητα βιοσυσσώρευσης ενισχύει τα περιβαλλοντικά τους προβλήματα (Bryan and Langston, 1992).

Τα βαρέα μέταλλα στο υδάτινο περιβάλλον αναγνωρίζονται αυξανόμενα ως σημαντικές ενδιάμεσες πηγές για επακόλουθη ρύπανση στα υδατικά οικοσυστήματα ή στη δημόσια υγεία. Σημαντικές προσπάθειες έχουν αναλωθεί για να αξιολογήσουν την παρουσία τους στους λιμένες και στους ποταμόκολπους. Αφού ελευθερώνονται από το φυσικό περιβάλλον ή από ανθρωπογενείς πηγές κοντά στην επιφάνεια της ξηράς, π.χ., ποταμούς που μεταφέρουν σημαντικά μεταλλικά φορτία, διαλυτά είδη βαρέων μετάλλων ακινητοποιούνται και εναποτίθενται πάνω στις επιφάνειες ιζημάτων μέσω ποικίλων μηχανισμών. Αυτοί οι μηχανισμοί ακινητοποίησης περιλαμβάνουν προσρόφηση πάνω στα ιζήματα από ανταλλαγή ιόντων, πήξη με διαλυτά ή αιωρούμενα είδη στο νερό (π.χ. οργανική ύλη), ενσωμάτωση πάνω στη δικτυωτή δομή των ορυκτών και καθίζηση από το σχηματισμό αδιάλυτων ειδών βαρέων μετάλλων (Bryan and Langston, 1992, Du Laing et al., 2009). Η υψηλή αλατότητα του θαλασσινού νερού ενισχύει το σύνολο των αιωρούμενων μορίων, καταλήγοντας σε ταχύτερη καθίζηση των βαρέων μετάλλων (Du Laing et al., 2009). Συνεπώς, τα ύδατα και τα ιζήματα στους λιμένες και στους ποταμόκολπους χρησιμεύουν σαν πισίνα για τα βαρέα μέταλλα που προσροφώνται, συσσωρεύονται και απελευθερώνονται στις υπερκείμενες και παρακείμενες περιοχές (Guerra-Garcia, 2005, Chen et al., 2007). Πολλοί θαλάσσιοι οργανισμοί, ιδιαίτερα εκείνοι που είναι συνδεδεμένοι με τα θαλάσσια ιζήματα, μπορεί να προσλάβουν τα βαρέα μέταλλα και παίζουν σημαντικούς ρόλους στην τροφική αλυσίδα, στις δυσμενείς επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στο υδάτινο περιβάλλον στο οικοσύστημα και στη δημόσια υγεία (Bryan and Langston, 1992, Charman and Wang, 2001, Lin et al. 2013)

Δύο κύριοι παράγοντες συμβάλλουν στη συσσώρευση ρυπαντών στα ιζήματα των λιμένων (Guerra et al., 2000). Αφενός μεν, οι λιμένες έχουν σχεδιαστεί για να ελαχιστοποιήσουν την υδροδυναμική ενέργεια στο εσωτερικό, αφετέρου δε είναι συνήθως μια σημαντική εστία βιομηχανικών (ναυτιλία, φορτοεκφόρτωση, τυχαίες διαρροές) και αστικών (εκπομπές αποβλήτων) δραστηριοτήτων. Με σκοπό να

διατηρηθούν οι ποιότητα και η προσβασιμότητα των μεγάλων λιμένων, εργασίες βυθοκόρησης πρέπει να γίνονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα (Guevara-Riba et al., 2003).

Εργασίες βυθοκόρησης και διάθεση του βυθοκορημένου υλικού επιφέρουν αλλαγές στις οξικές και ανοξικές συνθήκες γύρω από τις τοποθεσίες των ιζημάτων και αυτό μπορεί να επιδράσει την κινητικότητα των βαρέων μετάλλων. Έτσι, η πληροφορία σχετικά με το περιεχόμενο του συνόλου των βαρέων μετάλλων πρέπει να συνοδεύεται από την αξιολόγηση της δυνατότητας κινητικότητάς τους με εναλλασσόμενες περιβαλλοντικές συνθήκες όπως, οξύτητα, δυναμικό οξειδοαναγωγής, κλπ. Η πληροφορία που παρέχεται με αυτούς τους όρους θα είναι χρήσιμη για αυτούς που ασχολούνται με τη διάθεση των αποβλήτων (Guevara-Riba et al., 2003).

4.2 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις από διάφορες λιμενικές δραστηριότητες ανά τον κόσμο

Πολλές μελέτες έχουν δημοσιευθεί τις τελευταίες δεκαετίες, που εστιάζουν στις επιπτώσεις διαφόρων πηγών μόλυνσης (αστικά οργανικά απόβλητα, υδατοκαλλιέργειες, αγροτικές και βιομηχανικές δραστηριότητες) που ζουν σε κοινότητες αμοιβαδοειδών. Η πλειοψηφία των μελετών στην Αδριατική θάλασσα που σχετίζονται με αμοιβαδοειδή ως βιολογικούς δείκτες των ποικίλων ανθρωπογενών δραστηριοτήτων βρίσκεται στην ιταλική ακτή. Υπάρχει μόνο μία μελέτη στην Ανατολική Αδριατική που αφορά τις επιπτώσεις της ρύπανσης στις αμοιβαδοειδείς κοινότητες, ερευνώντας τον αντίκτυπο της οργανικής ρύπανσης που προέρχεται από αλιεία (Vidovic et al., 2009) ακολουθούμενης από την εκσυγχρονισμένη και σχολιασμένη λίστα των προσδιορισμένων αμοιβαδοειδών από τα ιζήματα του πυθμένα της θάλασσας (Cosovic et al., 2011). Σήμερα, δεν υπάρχει τεκμηριωμένη μελέτη που να ασχολείται με την επίπτωση βιομηχανικών δραστηριοτήτων και σχετιζόμενων βαρέων μετάλλων στις αμοιβαδοειδείς κοινότητες στην Ανατολική Αδριατική, που εφιστά την προσοχή μας στην ανάγκη πραγματοποίησης μιας τέτοιας μελέτης. Για αυτό το σκοπό αναλύθηκε:

- 1) Η αφθονία μεγαλύτερων, μικρότερων και ιχνοστοιχείων σε ρυπασμένα ιζήματα με μία ιδιαίτερη προσοχή στα ιχνοστοιχεία, που είναι πιθανόν τοξικοί ρυπαντές “βαρέα μέταλλα”
- 2) Η διάχυση και συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων που προέρχονται από ανθρωπογενείς πηγές
- 3) Η σύνθεση, ποικιλία και διάχυση των συνολικών κοινοτήτων αμοιβαδοειδών στην επιφάνεια των ιζημάτων
- 4) Η συσχέτιση (αν υπάρχει) ανάμεσα στην πανίδα και χημικές ιδιότητες των βιομηχανικών δραστηριοτήτων στον κόλπο και συμβάλλουν στην παρούσα γνώση των εργαλείων περιβαλλοντικών δραστηριοτήτων και εφαρμόζουν διαδικασίες.

Τα Cu, Zn, As και Pb είναι οι υψηλότεροι ρυπαντές βαρέων μετάλλων στην Ανατολική Αδριατική θάλασσα (Obhodas et al., 2010). Η διάχυσή τους στα θαλάσσια ιζήματα σχετίζεται πρωταρχικά με τη χρήση αντιρρυπαντικών χρωμάτων και ακόλουθη βιοσυσσώρευση στους θαλάσσιους οργανισμούς. Πρόσθετες πηγές αυτών των στοιχείων είναι η διάθεση των λυμάτων και αγροτικές δραστηριότητες.

Οι συγκεντρώσεις του Cu είναι γενικά χαμηλές (πάνω από 56,54 ppm) τιμές που καταγράφηκαν προηγουμένως στα ιζήματα της Αδριατικής και στις παράκτιες περιοχές της Βόρειας Αδριατικής. Σε ορισμένους σταθμούς οι συγκεντρώσεις έφτασαν τα 135 ppm. Τέτοιες υψηλές τιμές μπορούν να συσχετισθούν με δραστηριότητες- πιέσεις που λαμβάνουν χώρα όπως αποθήκη άνθρακα και διάθεση λυμάτων στο λιμένα της πόλης του Bakar. Ομοίως, τα ιζήματα ποταμόκολλου στο στόμιο του ποταμού Rasa είχαν 145 ppm γεγονός που οφείλεται στην ανθρωπογενή προέλευση του Cu (Sondi et al., 1994). Τα ιζήματα από τον όρμο Kastela, πόλη του λιμένα Rijeka, όρμου Maslinica και Punat όπως επίσης και ιζήματα από τον ποταμόκολλο του ποταμού Krka είχαν επίσης υψηλές τιμές του Cu, που προέρχεται από τα αστικά απόβλητα, βιομηχανικές πηγές, αντιρρυπαντικές πηγές χαλκού και ανάφλεξη βενζίνης με μόλυβδο. Πολύ υψηλότερες τιμές του Cu (πάνω από 12640 ppm) μετριοούνται στους λιμένες, μαρίνες και υπηρεσίες θαλάσσιων περιοχών κατά μήκος του όρμου Kvarner (Valkovic et al., 2007).

Η αφθονία του Zn είναι επίσης γενικά χαμηλή (πάνω από 62,65 ppm), όπως στις ποικίλες παραλίες και όρμους κατά μήκος της Ανατολικής Αδριατικής (Obhodas and Valkovic, 2010). Σε ορισμένους σταθμούς έχουν καταγραφεί τιμές που φτάνουν 272,63 ppm. Οι συγκεντρώσεις του Zn δείχνουν υψηλή θετική συσχέτιση με παρουσία Fe, που μπορεί να οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι τα οξειδία του Fe μεταφέρουν Zn μέσα στον όρμο. Οι συγκεντρώσεις του Zn είναι επίσης υψηλές στον όρμο Kastela σε διαφορετικούς λιμένες της Αδριατικής και στα υπεράκτια ιζήματα της Βόρειας Αδριατικής, όπου έχουν εισαχθεί από παράκτια περιοχή και επηρεάζονται πολύ από τη μόλυνση που προέρχεται από τον ποταμό Πάδο και άλλους βόρειους ιταλικούς και κροατικούς ποταμούς κατά μήκος των οποίων αγροτικές, βιομηχανικές και εξορυκτικές δραστηριότητες λαμβάνουν χώρα. Πρέπει να σημειωθεί ότι πολύ υψηλές τιμές του Zn καταγράφονται σε λιμένες και θαλάσσιες περιοχές κατά μήκος της Ανατολικής Αδριατικής.

Οι συγκεντρώσεις του αρσενικού ποικίλλουν από 8,37 έως 29,38 ppm σε όλη την ακτή. Τα ιζήματα σε ορισμένους σταθμούς έχουν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις και αυτές οι τιμές είναι παρόμοιες ή ακόμα υψηλότερες με αυτές που μετρήθηκαν στον όρμο Kastela και στο λιμένα Rijeka. Οι ανθρωπογενείς πηγές του As έρχονται από βιομηχανικές δραστηριότητες όπως παραγωγή μετάλλου, χημική βιομηχανία, καύση άνθρακα και από τη γεωργία που μπορούν να εξηγήσουν αυτές τις ανεβασμένες τιμές του As στον όρμο του Bakar. Τέτοια συμπεράσματα υποστηρίζονται από μέσες τιμές του As στους Αδριατικούς λιμένες (29,9 ppm) και κοντά στις πόλεις, όπου φτάνει στα 45,1 ppm. Πολύ υψηλές του As (πάνω από 524 ppm) μετριοούνται στους λιμένες και στις θαλάσσιες περιοχές του όρμου Kvarner.

Η συγκέντρωση του Pb στο ίζημα του όρμου είναι γενικά χαμηλή, φτάνοντας πάνω από 47,64 ppm, παρόμοια σε ποικίλες παραλίες και όρμους κατά μήκος της Ανατολικής Αδριατικής και χαμηλότερη από τις μέσες τιμές που μετριοούνται στους Αδριατικούς λιμένες (473 ppm), στις πόλεις (100,3 ppm), στα ιζήματα ποταμόκοιτων (132 ppm) και υπηρεσίες θαλασσιών περιοχών (367 ppm). Επίσης, χαμηλές τιμές του Pb μετριοούνται στον όρμο Kastela, που είναι γνωστός ότι έχει ρυπανθεί βαρέως από αστικά και βιομηχανικά απόβλητα. Μόνο ένας σταθμός ξεχωρίζει με τη μέγιστη τιμή του 123,48 ppm (διάθεση αποβλήτων του λιμένα στην

πόλη Bakar), που είναι μέσα στο εύρος των επιτρεπόμενων τιμών διάθεσης για το θαλάσσιο περιβάλλον (Poradic et al., 2013).

Στην περίπτωση της βορειοδυτικής Αδριατικής υφαλοκρηπίδας, βρήκαν ότι ο Pb και ο Zn, περισσότερο από άλλα μέταλλα έδειξαν σαφώς αύξηση πάνω από τις τιμές υποβάθρου. Επίσης, η περιοχή μελέτης χωρίστηκε σε τρία μέρη που ορίζεται από διαφορετικά σημεία από την ξηρά:

1. Ποταμοί των Άλπεων και Λιμνοθάλασσα της Βενετίας (Βόρεια Αδριατική από Τεργέστη έως τον ποταμό Adige)
2. Ποταμός Πάδος (μπροστά από το δέλτα)
3. Ποταμοί των Απέννινων ορέων (νότια του δέλτα κάτω στην Ancona).

Η διάχυση σε περιοχές των Pb και Zn προσδιορίζουν σαφώς τις κύριες πηγές αυτών των στοιχείων στην περιοχή μελέτης.

Ο ρόλος αμφότερων των ποταμών Πάδου, Adige και Brenta και της λιμνοθάλασσας της Βενετίας παρέχοντας ανθρωπογενές Zn στην Αδριατική υφαλοκρηπίδα είναι σαφής. Τα επίπεδα του Zn μπροστά από τη λιμνοθάλασσα της Βενετίας ήταν 200-840 $\mu\text{g/g}$ στα τέλη της δεκαετίας του 1970 και διαχύθηκαν στις κύριες εισόδους και προς νότο, εξαιτίας βιομηχανικών απορριμμάτων και αποβλήτων που ερρίφθησαν στην περιοχή ή μεταφέρθηκαν με σωματίδια κατά μήκος της λιμνοθάλασσας με κινήσεις παλίρροιας. Κοιτάσματα βιομηχανικών αποβλήτων έχουν παρατηρηθεί σε αυτή την περιοχή όταν δείγματα ιζημάτων συλλέχθηκαν στο 1977-79.

Τα δείγματα αυτά συλλέχθηκαν στα τέλη της δεκαετίας του 1980 έδειξαν πάλι υψηλές τιμές Zn (πάνω από 219 $\mu\text{g/g}$) έξω από τη λιμνοθάλασσα της Βενετίας, μέσα στην περιοχή μετάβασης. Ωστόσο, οι μέγιστες τιμές τοποθετήθηκαν στο άκρο του δέλτα του ποταμού Πάδου και κοντά στο στόμιο του Po di Volano (240 και 269 $\mu\text{g/g}$ αντίστοιχα). Νότια του δέλτα, οι συγκεντρώσεις μειώθηκαν σε ένα ελάχιστο των 76,7 $\mu\text{g/g}$.

Η διάχυση του Pb ήταν μάλλον διαφορετική στο γεγονός ότι οι μέγιστες συγκεντρώσεις (πάνω από 234 $\mu\text{g/g}$) χαρακτηρίζονται από το πρόδελτα των ποταμών Adige και Brenta. Αυτά τα ποτάμια διοχετεύουν μία από τις πιο βαρέως

βιομηχανοποιημένες και έντονα καλλιεργημένες περιοχές της Ιταλίας. Επιπλέον, το σύστημα είναι ο δεύτερος πιο σημαντικός παροχέας φρέσκου νερού στην Αδριατική θάλασσα (Romano et al., 2013).

Στη συνέχεια, η ταχεία βιομηχανική ανάπτυξη και αυξανόμενοι πληθυσμοί έχουν συμβάλει στην αύξηση βιομηχανικών και αγροτικών επενδύσεων στην Ταϊwan, που έχει οδηγήσει δυστυχώς στην αυξανόμενη πιθανότητα κινδύνου των εδαφών ρυπασμένων με απόβλητα και ρύπανσης μεγαλύτερων και μικρότερων ποταμών στην Ταϊwan. Αυτό δεν επηρεάζει μόνο άμεσα ή έμμεσα τη φυσική φέρουσα ικανότητα του περιβάλλοντος, αλλά επίσης προκαλεί διαταραχή της οικολογικής ισορροπίας, διάδοση ασθενειών και επηρεάζει σπουδαία την υγεία του πληθυσμού. Η ποιότητα του νερού άρδευσης κάποιων αγροτικών περιοχών στην Ταϊwan έχει ρυπανθεί από την αποχέτευση των αποβλήτων από τις ανάντη βιομηχανικές περιοχές ή παράνομων εργοστάσιων. Ρυπασμένο νερό διοχετεύεται στη γεωργική γη από αρδευτικά αυλάκια που ρυπαίνουν το έδαφος και οδηγούν σε πολλά περιστατικά αγροτικού εδάφους στην Ταϊwan (Chang et al., 2013).

Πιο συγκεκριμένα, ο λιμένας του Kaohsiung είναι το μεγαλύτερο βιομηχανικό λιμάνι στην Ταϊwan, που περιέχει πάνω από εκατό αποβάθρες, βιομηχανικές ζώνες, λιμάνια για αλιεία, ναυπηγεία και εμπορικές περιοχές και περιοχές αναψυχής. Από το 2000, έρχονται στο λιμένα πάνω από σαράντα χιλιάδες πλοία το χρόνο. Η ρύπανση σε αυτή την περιοχή προέρχεται από τοπικές δραστηριότητες και τέσσερις ποταμούς, π.χ. τους ποταμούς Love, Canon, Jen-Gen, και Salt. Αυτοί οι ποταμοί ρυπαίνονται από οικιακά, αγροτικά, κτηνοτροφικά και βιομηχανικά απόβλητα που λαμβάνονται ανάντη, συνεισφέροντας άμεσα και επιδεινώνοντας τη ρύπανση στο λιμένα Kaohsiung. Επιπλέον, δύο άλλοι ποταμοί στο βορρά, μία νότια ανεπτυγμένη βιομηχανική περιοχή και τρεις σωλήνες διάθεσης λυμάτων έξω από το λιμένα παρέχουν πρόσθετες συνεισφορές βαρέων μετάλλων στην περιοχή του λιμένα. Η πόλη Kaohsiung είναι η μεγαλύτερη πόλη στη νότια Ταϊwan και συνδέεται στενά με την περιοχή του λιμένα. Επειδή σχεδόν τρία εκατομμύρια άνθρωποι κατοικούν σε αυτή τη μητροπολιτική περιοχή, οι πιθανοί αντίκτυποι της περιβαλλοντικής ρύπανσης στο λιμένα έχουν προκαλέσει μεγάλη ανησυχία για τις τοπικές κυβερνήσεις και το κοινό (Chen and Wu, 1995, Chen et al., 2007).

Σε μελέτη των Lin *et al.* (2013) ερευνήθηκε η ρύπανση των βαρέων μετάλλων που περιλαμβάνει χρώμιο, ψευδάργυρο, αρσενικό, κάδμιο, υδράργυρο, χαλκό, μόλυβδο και αργίλιο στο μεγαλύτερο βιομηχανικό λιμένα της νότιας Ταϊwan. Αυξανόμενη ρύπανση μετάλλων παρατηρήθηκε από συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων που παρακολουθούνταν στο θαλάσσιο νερό και ιζήματα, ιδιαίτερα εκείνα εντός του λιμένα. Εξαιρουμένης της συνεισφοράς, η περιοχή του λιμένα ρυπάνθηκε από εκροές από στόμια ποταμών, σωλήνες διάθεσης λυμάτων και πηγές σημείων κοντά στις βιομηχανικές δραστηριότητες εντός του λιμένα. Δείχνεται από κύρια σημεία και αναλύσεις δειγμάτων ότι η ρύπανση του μετάλλου επηρεάστηκε από ένα εύρος διαφορετικών και πολύπλοκων μηχανισμών ρύπανσης εντός και εκτός του λιμένα, προτείνοντας διαχείριση της ρύπανσης χρησιμοποιώντας απλές στρατηγικές, π.χ., λύσεις που μόνο θεωρούν μία μόνο πηγή ή μόνο μονοπάτι των εκπομπών μετάλλου, είναι προβληματική (Lin *et al.*, 2013).

Σύμφωνα με τα δεδομένα της Taiwan EPA (EPA 2011), σε όλες τις ρυπασμένες περιοχές βαρέων μετάλλων, η πλειοψηφία επηρεάζεται από ρύπανση χαλκού και ψευδαργύρου, καταλαμβάνοντας το 50% και 23% των συνολικών ρυπασμένων περιοχών, αντίστοιχα (Chang *et al.*, 2013).

Πιο συγκεκριμένα, για το λιμένα Kaohsiung, οι συγκεντρώσεις Cd και Hg δεν λήφθηκαν υπόψη διότι οι συγκεντρώσεις τους ήταν όλες μη ανιχνεύσιμες. Από τα μέταλλα που αναλύθηκαν, τα As, Cu και Zn είχαν σχετικά υψηλότερες συγκεντρώσεις. Ο ψευδάργυρος, ένα στοιχείο που ανιχνεύεται ευρέως στα βιομηχανικά απόβλητα και απόβλητα εξόρυξης μετάλλου, ήταν το μέταλλο με τις υψηλότερες μέσες συγκεντρώσεις, που κυμαίνονταν από 9,2 έως 72,2 μg/L. Η υψηλότερη μέση συγκέντρωση του ψευδαργύρου βρέθηκε στην περιοχή κοντά σε κατασκευή πλοίων, βιομηχανίες πετρελαίου και χάλυβα και εργοστάσιο καύσης. Οι πηγές του Cu περιλαμβάνουν οικιακά και βιομηχανικά απόβλητα, την ατμόσφαιρα, απορροή και τη λιθόσφαιρα (Cameron, 1992, Mulligan *et al.*, 2001). Οι μέσες συγκεντρώσεις του Cu ήταν 0,8-12,3 μg/L ενώ η τοποθεσία με την υψηλότερη μέση συγκέντρωση ήταν η ίδια με εκείνη που βρισκόταν η υψηλότερη συγκέντρωση του Hg. Οι διαφορές συγκεντρώσεων του As ανάμεσα στις περιοχές

που παρακολουθούνταν ήταν λιγότερο σημαντικές, που κυμαίνονταν από 1,2 έως 4,3 µg/L. Το αρσενικό είναι ένα στοιχείο και διαχέεται ευρέως στο φυσικό περιβάλλον.

Ο μόλυβδος προκύπτει φυσικά από την αποσύνθεση πετρωμάτων και μπορεί να συσσωρεύεται από ανθρωπογενείς πηγές, περιλαμβάνοντας χυτήρια μολύβδου-ψευδάργυρου, σκουπιδότοπων και άλλες περιοχές που λαμβάνουν βιομηχανικό και οικιακό μόλυβδο, π.χ., βαψίματα και μπαταρίες (Cameron, 1992). Οι συγκεντρώσεις του μολύβδου ήταν 0,2-0,7 µg/L εκτός λιμένα κοντά στο στόμιο ποταμού και οι έξοδοι των δύο σωλήνων διάθεσης λυμάτων και εντός του λιμένα περιλαμβάνοντας τις περιοχές κοντά στη νότια έξοδο του λιμένα υπηρεσίες μεταφοράς άνθρακα και ένα λιμάνι για ψάρεμα. Το χρώμιο τυπικά προέρχεται από βαψίματα και βιομηχανίες δέρματος. Χαμηλές συγκεντρώσεις Cr παρατηρήθηκαν σε δύο περιοχές που παρακολουθούνταν εκτός λιμένα (κοντά στο στόμιο του ποταμού η μία και μια παραλία αναψυχής). Συνολικά, υψηλότερες συγκεντρώσεις των μετάλλων, εκτός από As παρατηρήθηκαν πιο συχνά στο θαλάσσιο νερό εντός του λιμένα. Μια πιθανή εξήγηση για αυτό είναι ότι αυτές οι περιοχές βρίσκονταν κοντά στα εκπεμπόμενα σημεία πηγής (για Zn, Cu, Pb) και στόμια ποταμών, με υψηλά ανεπεξέργαστες βιομηχανικές εκπομπές και οικιακά απόβλητα που απελευθερώνονται από ανάντη (Lin et al., 2013).

Στην περίπτωση του στομίου του ποταμού Cam, της επαρχίας Haiphong, στο Βιετνάμ είναι ένας από τα κύρια στόμια ποταμών του Συστήματος Ερυθρού Ποταμού, που είναι μια από τις πιο σημαντικές πηγές νερού στο Βόρειο Βιετνάμ. Πάνω από τα τελευταία πενήντα χρόνια, η ισχυρή κοινωνικο-οικονομική ανάπτυξη στην περιοχή έχει προκαλέσει μια σοβαρή ρύπανση με βαρέα μέταλλα (Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb και Zn) και αρσενικό. Στη μελέτη αυτή, οι κατακόρυφες και οριζόντιες διαχύσεις των βαρέων μετάλλων και αρσενικού στα ιζήματα από το στόμιο του ποταμού Cam ερευνήθηκαν. Επιπρόσθετα, η προέλευση και ο βαθμός ρύπανσης αξιολογήθηκαν. Οι συγκεντρώσεις των As, Cu, Mn, Pb και Zn αυξάνουν ταχέως περίπου δύο φορές ή περισσότερο από 1954 έως το 1975 και ύστερα παραμένουν σχεδόν απaráλλαχτες από 1975 έως το 2008, ενώ οι συγκεντρώσεις των Co, Cr και Ni αυξάνουν λίγο από το 1954 έως το 2008. Επιπρόσθετα, οι τιμές υποβάθρου για

τα βαρέα μέταλλα και αρσενικό έχουν προσδιοριστεί όσον αφορά στην περίοδο πριν το 1954. Σε αυτή την περιοχή μελέτης τα Co, Cr, Cu, Ni, Mn και Zn εκτιμώνται όσο ελάχιστα εμπλουτίζονται, ενώ τα As και Pb ταξινομούνται ως μέτρια εμπλουτισμένα. Γενικά, οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες στο λιμένα του Hai Phong και στη βιομηχανική ζώνη συνεισφέρει τοπικά στη ρύπανση από βαρέα μέταλλα και αρσενικό στο στόμιο του ποταμού Cam. Προηγούμενες μελέτες στη ρύπανση των μετάλλων στα ιζήματα σε αυτή την περιοχή είναι μάλλον περιορισμένες. Πιο συγκεκριμένα, ο Thus Anh κατέγραψε ότι οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων και αρσενικού σε επιφανειακά ιζήματα υπερβαίνουν τα Πρότυπα Ποιοτικών Χαρακτηριστικών Ιζημάτων των Ηνωμένων Πολιτειών και του Καναδά. Από τη στιγμή που τα μέταλλα, που προέρχονται από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές, συσσωρεύονται μαζί στα ιζήματα, δεν είναι απλό να προσδιορίσουμε ποια αναλογία του ιζηματογενούς μεταλλικού φορτίου είναι φυσική και ποια αναλογία είναι ανθρωπογενής. Αυτό είναι επειδή φυσικά ιζηματογενή μεταλλικά φορτία μπορούν να ποικίλλουν από πολλές σειρές μεγεθών, που εξαρτάται από τη φύση, διάχυση μεγέθους κόκκων και προέλευση των πλουσιών σε μέταλλα ορυκτών/ενώσεων στα ιζήματα. Εν ολίγοις, οι συνολικά αυξανόμενες συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων και του αρσενικού δείχνουν ότι ανθρωπογενείς εισροές αυξανόταν με το χρόνο στην περιοχή μελέτης. Αυτό συμπίπτει με την κοινωνικοοικονομική ανάπτυξη της πόλης Hai Phong και ιδιαίτερα στο Βόρειο Βιετνάμ γενικά πάνω από τα τελευταία 50 χρόνια. Το 1954 το βόρειο τμήμα του Βιετνάμ απελευθερώθηκε από τη Γαλλική κυριαρχία. Κατά τη διάρκεια των δεκαετιών του 1960 και στις αρχές του 1970, βιομηχανικές και εξόρυξης μετάλλου δραστηριότητες αναπτύχθηκε έντονα σε αυτή την περιοχή, αλλά χωρίς τα απαραίτητα περιβαλλοντικά μέτρα προστασίας. Μετά το 1975, παρόλο που μέτρα μείωσης εφαρμόστηκαν για βιομηχανικά εργοστάσια, τα επίπεδα ρύπανσης των As, Cu, Mn, Pb και Zn παρέμειναν σχεδόν अपαράλλαχτες. Επίσης οι μεγάλες διακυμάνσεις των Cr, Ni, Pb και Mn στη λιμενική και βιομηχανική ζώνη δείχνουν επίσης τοπικές συνεισφορές από επεξεργασία χάλυβα, ξύλου, τροφής, εργοστάσια κατασκευής πλοίων, πρατήρια εμπορευμάτων και

βενζίνης που βρίσκονται πυκνά κατά μήκος των οχθών του ποταμού (Ho et al., 2013).

Στην περίπτωση του Θερμαϊκού κόλπου στη Βόρεια Ελλάδα, δείγματα επιφανειακών ιζημάτων από το Θερμαϊκό κόλπο αναλύθηκαν για οργανικό άνθρακα, Cd, Pb, Cr, Cu, Zn, Mn, Ni, Co και Fe και υπέστησαν ανάλυση μεγέθους των κόκκων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι Pb, Cu και Zn είχαν την ίδια πηγή ρύπανσης στην ακόλουθη σειρά σημασίας: αστικά λύματα, τη βιομηχανική ζώνη και τον Αξιό ποταμό. Η συγκέντρωση αυτών των μετάλλων αυξήθηκε με το μειούμενο μέσο μέγεθος κόκκων, υποδεικνύοντας τη σχέση τους με το κλάσμα των ιζημάτων, της αργίλου και του οργανικού υλικού. Το κάδμιο ήταν χαλαρά συσχετισμένο με τα μέταλλα της προηγούμενης ομάδας, που προέρχονται από δραστηριότητες της κοινότητας και επίσης από την αποσάθρωση των οφιολιθικών πετρωμάτων. Σίδηρος, Cr, Ni, Co και Mn είναι φυσικής προέλευσης, η αποσάθρωση των πετρωμάτων είναι υπεύθυνη για τον εμπλουτισμό τους. Αυτό ήταν πιο προφανές στην περίπτωση του Ni, που ήταν πιο εμπλουτισμένο στα χονδροειδή και καλύτερης ταξινόμησης ιζήματα, κοντά στο δέλτα του ποταμού Αλιάκμονα.

Τα ιζήματα είναι σημαντικοί μεταφορείς των ιχνημετάλλων στον υδρολογικό κύκλο. Συγκεντρώνουν ή απελευθερώνονται σε αυτά τα περιβάλλοντα ύδατα. Επίσης, αντανακλούν την τρέχουσα ποιότητα στο υδατικό σύστημα (Salomons and Foerstner, 1984). Η ανάλυση των ιζημάτων παίζει σημαντικό ρόλο εντός του πλαισίου των περιβαλλοντικών ερευνών σε εκείνες τις περιπτώσεις στις οποίες μία βραχυχρόνια ή προηγούμενη ρύπανση δεν είναι μόνο ανεπαρκώς ανιχνεύσιμη από ανάλυση των υδάτων (Meiggs, 1980). Τα πρόσφατα χρόνια, ορισμένες παράκτιες περιοχές όπως ο Θερμαϊκός κόλπος επηρεάστηκε ταχέως από τη βιομηχανοποίηση και την αύξηση του πληθυσμού.

Σε ό,τι αφορά τον οργανικό άνθρακα, η περιοχή διάχυσής του είναι η λειτουργία του ποσού του οργανικού υλικού που μεταφέρεται στη θάλασσα και τις επικρατούσες συνθήκες στο πυθμένα της θάλασσας. Στην περιοχή που ερευνήθηκε, η μεγαλύτερη ρύπανση ιζημάτων από οργανικό άνθρακα λαμβάνει χώρα γύρω από τα αστικά λύματα, στη συνέχεια από τη βιομηχανική ζώνη και

μετά γύρω από το δέλτα του Αξιού ποταμού. Οι υψηλές συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα που βρίσκονται μπροστά στο στόμιο του ποταμού Αξιού προκαλούνται από τη μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων οργανικού υλικού από αυτό τον ποταμό. Θα έπρεπε να σημειωθεί ότι υψηλοί βαθμοί καθίζησης των λεπτόκοκκων ιζημάτων που επικρατούν σε αυτή την περιοχή (Chronis, 1986) καταλήγουν σε χαμηλό πορώδες των ιζημάτων, που αποφεύγει την οξειδωση του οργανικού υλικού που παγιδεύεται στα λεπτόκοκκα ιζήματα. Ομοίως, το υψηλό περιεχόμενο του οργανικού άνθρακα στα ιζήματα των δυτικών ακτών του Θερμαϊκού κόλπου είναι αποτέλεσμα ίδιων διαδικασιών.

Οι μόλυβδος, χαλκός και ψευδάργυρος έχουν παρόμοια διάχυση περιοχής, οι υψηλότερες τιμές βρέθηκαν στα αστικά λύματα, στη συνέχεια από τη βιομηχανική ζώνη και μετά γύρω από το δέλτα του Αξιού ποταμού. Η περιοχή διάχυσης των Pb, Cu και Zn δείχνει σαφώς ότι η κύρια πηγή τους είναι η αποχέτευση της πόλης και τα βιομηχανικά απόβλητα. Στην περιοχή μελέτης, σημαντικά ποσά λεπτόκοκκων ιζημάτων μεταφέρονται στη θάλασσα από τους ποταμούς Γαλλικό, Αξιό, Λουδία και Αλιάκμονα αυξάνοντας τις προσροφώμενες επιφάνειες των ιχνημετάλλων. Η ομοιότητα της διάχυσης περιοχής των Cu, Zn, Pb με αυτά του οργανικού άνθρακα δείχνουν τη συσχέτιση αυτών των μετάλλων με το οργανικό υλικό. Η συσσώρευση του οργανικού υλικού στην περιοχή απελευθέρωσης των Pb, Cu και Zn δεν παρέχει μόνο προσροφώμενες επιφάνειες αλλά, επιπρόσθετα το περιβάλλον που σχηματίζεται αποφεύγει την πιθανή τους επανακινητοποίηση.

Για το κάδμιο, το γεγονός ότι συσχετίζεται με τα Cu, Zn, Pb ίσως είναι μια ένδειξη δεύτερης μεγαλύτερης πηγής Cd εκτός από δραστηριότητες κοινότητας. Επίσης, ένα μέρος του Cd που εναποτίθεται στο δέλτα του ποταμού προέρχεται από αποσάθρωση πετρωμάτων. Αυτό επίσης υποστηρίζεται από το γεγονός ότι το Cd δεν έχει καμία σχέση με το λεπτόκοκκο κλάσμα των ιζημάτων, πιθανόν επειδή της μερικής ενσωμάτωσης στο χονδρόκοκκο κλάσμα.

Για το χρώμιο και το νικέλιο, τα υψηλά επίπεδα χρωμίου δεν προέρχονται από πηγές ρύπανσης αλλά από την αποσάθρωση των πετρωμάτων που διασχίζονται από τους ποταμούς Αλιάκμονα και Αξιό.

Βρέθηκε ότι στις μη ρυπασμένες περιοχές των ιζημάτων του Θερμαϊκού κόλπου, μια ποικιλία θαλάσσιων ειδών είναι άφθονη όπως καρκινοειδή, σκώληκες και γαστερόποδα, ενώ στις πιο ρυπασμένες περιοχές μόνο σκώληκες παρουσιάστηκαν. Επίσης, η αφθονία και οι ταξινομικές ποικιλίες του φυτοπλαγκτού έχουν μελετηθεί σε σχέση με τα αστικά και βιομηχανικά απόβλητα και ρύπανση ποταμού στο Θερμαϊκό κόλπο. Δείγματα από το θαλάσσιο νερό από την εγγύτητα αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων και ποταμών έδειξαν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις θρεπτικών, μια μεγαλύτερη αφθονία φυτοπλαγκτού και μια χαμηλότερη ταξινομική ποικιλία από ότι δείγματα απομακρυσμένα από τη ρυπασμένη ζώνη. Μια σοβαρή ποικιλία στο περιστατικό των ειδών και κυριαρχίας υπήρχαν με τη ρύπανση. Μια αύξηση στην αφθονία του φυτοπλαγκτού συσχετίστηκε με συγκεντρώσεις PO_4^{-3} και NO_2^- (Gotsis-Skretas and Friligos, 1988, Voutsinou-Taliadouri et al., 1994).

4.3 Σύγκριση δραστηριοτήτων διαφόρων λιμένων και ρυπογόνων ουσιών (βαρέων μετάλλων)

Η διάχυση των βαρέων μετάλλων στα θαλάσσια ιζήματα επηρεάζεται από τη σύσταση της αργίλου, ως προς οργανικό υλικό, οξείδια, οξυδροξείδια σιδήρου και μαγγανίου και ανθρακικού ασβεστίου (Claudia et al. 2004). Επιπλέον, ιχνοστοιχεία των τοξικών μετάλλων δεν απομακρύνονται εύκολα από το περιβάλλον ούτε αποσυντίθενται από μεταβολικές δραστηριότητες στο σώμα του οργανισμού, καταλήγοντας σε συσσώρευση (Ayejumo et al., 2009) που τελικά οδηγεί σε απειλή της υγείας. Η τοξικότητα των μετάλλων ποικίλλει με τον τύπο των στοιχείων και αυτό εξαρτάται από το στοιχείο στο σύνολο των δειγμάτων. Υψηλά επίπεδα ιχνοστοιχείων των μετάλλων όπως ψευδάργυρος, χαλκός, μόλυβδος και χρώμιο, γενικά αποτελούν κίνδυνο στο ναυπηγείο. Διαχεόνται ευρέως στο υδάτινο περιβάλλον (Fatoki et al., 2002). Για να εκτιμηθούν οι δυσμενείς συνέπειες αυτών των ρυπαντών στα υδατικά συστήματα, δημιουργούνται οδηγίες ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων (SQGs). Οι SQG βοηθούν στην παροχή επιστημονικής αναφοράς και να κατατάξουν δίνοντας προτεραιότητα στη ρυπασμένη περιοχή για περαιτέρω έρευνα (Sarva, 2003). Οι πηγές των βαρέων μετάλλων περιλαμβάνουν αποσάθρωση ορυκτών, ατμοσφαιρική εναπόθεση, βιομηχανικά και αστικά

απόβλητα, πετρελαιοκηλίδες όσο επίσης βαψίματα από δραστηριότητες όπως κατασκευές πλοίων και επισκευή που χαρακτηρίζουν τα ναυπηγεία (Majolagbe et al., 2012)

Στα πλαίσια μιας σωστής περιβαλλοντικής διαχείρισης τα λιμάνια αποτελούν μια ιδιαίτερη πρόκληση. Οι πηγές ρύπανσης, όσον αφορά τα βαρέα μέταλλα, πέρα από αυτές που αφορούν όλες τις παράκτιες περιοχές, περιλαμβάνουν και μια σειρά από άλλες πηγές, ιδιαίτερα αν σε αυτές προστεθούν και εκείνες που οφείλονται στη συνήθη γειτνίαση του λιμανιού με εγκαταστάσεις εργασιών για επισκευές.

Οι κυριότερες πηγές ρύπανσης που προκύπτουν από την παροχή λιμενικών εργασιών είναι (Wooldridge and Tselentis 1999):

1 . Ρύπανση από πλοία

- Ρύπανση από κίνηση και τον ελλιμενισμό των πλοίων: τα συνηθέστερα απόβλητα είναι έρμα και τα υπολείμματα των δεξαμενών φορτίου, πετρελαϊκά απόβλητα (από φιλτράρισμα, σετίνες) και, απορρίμματα καθημερινής χρήσης. Άλλες πηγές είναι διαρροές καυσίμου ή φορτίου, τα υφαλοχρώματα και η σκουριά. Η λειτουργία των κινητήρων των πλοίων έχει βρεθεί ότι επιβαρύνει με μέταλλα V, Ni, Pb, Zn το υδάτινο περιβάλλον (Χαραλαμπίδης, 2005).
- Ρύπανση από τη συντήρηση και την επισκευή των πλοίων.
- Ρύπανση κατά τον ανεφοδιασμό των πλοίων με καύσιμα (από τυχόν διαρροές).

2 . Ρύπανση από το χειρισμό και την αποθήκευση φορτίων

- Τα χύδην ξηρά φορτία: περίπου το 1% του φορτίου χάνεται κατά τις διαδικασίες φόρτωσης μεταφόρτωσης και εκφόρτωσης μέχρι το προϊόν να φτάσει από την πηγή στον τελικό παραλήπτη.
- Τα χύδην υγρά φορτία: κυρίως από πετρέλαιο.
- Τα γενικά φορτία: κυρίως από ατυχήματα (π.χ. πτώση container στη θάλασσα).

3 . Ρύπανση από εργασίες υποστήριξης του λιμανιού

- Εργασίες εκβάθυνσης: η βυθοκόρηση είναι σημαντική για τα λιμάνια, έτσι ώστε να αυξηθεί το βάθος σε κάποια τμήματα του λιμανιού που προορίζονται για νέες χρήσεις (π.χ. δημιουργία νέων αποβλήτων, εξυπηρέτηση σκαφών με μεγαλύτερο βύθισμα). Μερικές φορές είναι απαραίτητη για τη διατήρηση απλά του βάθους του λιμανιού με την απομάκρυνση φερτών υλικών (ιδιαίτερα για λιμάνια σε εκβολές ποταμών). Κατά τις εργασίες αυτές η επιβάρυνση γίνεται με τη μεταφορά επιβαρημένου σε μέταλλα υλικού σε άλλη καθαρότερη περιοχή. Επιπλέον, η αναμόχλευση του πυθμένα μπορεί να απελευθερώσει δεσμευμένα μέταλλα και να δημιουργήσει πηγή δευτερογενούς ρύπανσης.
 - Συντήρηση και επέκταση της υποδομής του λιμανιού: τα στείρα που απελευθερώνονται, καθώς και ο χάλυβας από οπλισμένο σκυρόδεμα που εκτίθεται δημιουργούν επιπρόσθετο ρυπαντικό φορτίο.
 - Συντήρηση της ανωδομής: έχει μεγαλύτερη σημασία για το εμπορικό και ναυπηγοεπισκευαστικό τμήμα του λιμανιού. Η συντήρηση και η βαφή γεφυρών και γερανών καθώς και η συντήρηση των μηχανημάτων (πετρελαϊκά κατάλοιπα και απορρίμματα) επιβαρύνουν το λιμάνι.
4. Ρύπανση από τη φυσική φθορά των στοιχείων του λιμανιού, ιδιαίτερα σκούριασμα μεταλλικών κατασκευών (όπως είναι οι γερανοί, οι γερανογέφυρες, δικτυώματα, υπόστεγα, κλπ) και του χάλυβα του οπλισμένου σκυροδέματος της ανωδομής του λιμανιού.
5. Ρύπανση από τις περιφερειακές βιομηχανίες και βιοτεχνίες που έχουν τη φυσική τάση να μαζεύονται γύρω από ένα λιμάνι. Κυρίως πρόκειται για μηχανουργεία, βαφεία, ηλεκτρολογεία και αντπροσωπείες – αποθήκες που εξυπηρετούν αρχικά τη λιμενική ζώνη, αλλά και την ευρύτερη περιοχή.
6. Ρύπανση από αυξημένα αστικά λύματα λόγω κίνησης επιβατών και δημιουργία καταστημάτων εξυπηρέτησης ταξιδιωτών και αυτοκινήτων στην περιοχή.

7. Ρύπανση από την αυξημένη κίνηση ιδιωτικών αυτοκινήτων (ferry boats) και φορητών (containers, εμπορευματοκιβώτια) και τις κυκλοφοριακές συμφορήσεις στο χώρο, ιδιαίτερα τις ώρες αιχμής (κυρίως ρύπανση από μόλυβδο)

Τα υφαλοχρώματα χρησιμοποιούνται κυρίως για την αντιμετώπιση της ρύπανσης από ανάπτυξη μικροοργανισμών στα ύφαλα του πλοίου. Οι μικροοργανισμοί αυξάνουν την αντίσταση του πλοίου κατά την κίνησή του στο νερό με αποτέλεσμα να μειώνουν την ταχύτητά του και να αυξάνουν την κατανάλωση καυσίμου και τα έξοδα συντήρησης του πλοίου (Μαρουλάκου κ.α. 1996, Μαρουλάκου κ.α. 1997, Tselentis et all 1999, Tselentis and Tzanatos 2000, Χαραλαμπίδης 2005). Στα υφαλοχρώματα έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως ο κασσίτερος, αλλά και ο ψευδάργυρος, ο μόλυβδος και ο χαλκός.

Ο χάλυβας του πλοίου οξειδώνεται διαρκώς παρά την οποιαδήποτε προστατευτική επεξεργασία έχει υποστεί. Το υδάτινο περιβάλλον επιταχύνει τη διαδικασία οξείδωσης, η οποία είναι και αυτοκαταλυόμενη.

Σε πολλά λιμάνια υπάρχουν συγκεκριμένοι χώροι μακροχρόνιας παραμονής πλοίων. Κατά τους χειμερινούς μήνες οι εταιρείες ακτοπλοΐας δεν χρησιμοποιούν το σύνολο του στόλου τους. Έτσι, αυτά μένουν αγκυροβολημένα (μαζί με κρουαζιερόπλοια, για τον ίδιο λόγο) σε λιμάνια με αποτέλεσμα τη διάβρωση του χρώματος αλλά και του κήτους του σκάφους. Το ίδιο ισχύει και για εμπορικά πλοία που περιμένουν να φορτώσουν ή να ξεφορτώσουν, αλλά και για πλοία που αναμένουν για την παροχή ναυπηγοεπισκευαστικών εργασιών. Διάβρωση υπάρχει καθ' όλη τη διάρκεια της ζωής του πλοίου, αλλά αν παραμένει αγκυροβολημένο είναι προφανές ότι το αποτέλεσμα είναι δυσμενές για τη περιοχή. Με τον τρόπο αυτό μπορούμε να θεωρήσουμε το κάθε πλοίο σαν μια πηγή ρύπανσης λόγω διάβρωσης.

Ο χώρος ναυπήγησης ή και επισκευής πλοίων είναι αναπόσπαστα δεμένος με τις λιμενικές υπηρεσίες. Ρύπανση από βαρέα μέταλλα μπορούμε να έχουμε από τρεις κατηγορίες εργασιών (Βλάχος 1995, Βλάχος και Αλεξόπουλος 1995, Βλάχος 1999, Wooldridge and Tselentis 1999, Paipai 1999, Τσελέντης 2001, Βλάχος 2002):

1. Εργασίες ναυπήγησης: Υπολείμματα από υδροβολές και αμμοβολές [ρινίσματα μολύβδου και χαλκού, σκουριά από λαμαρίνες, υπολείμματα υφαλοχρωμάτων (μόλυβδος, χαλκός, κασσίτερος)], ηλεκτρόδια συγκόλλησης, σωλήνες, καλώδια και άλλα κατάλοιπα μηχανουργικής και ηλεκτρολογικής κατεργασίας. Σωματιδιακή ρύπανση από οξυγονοκολλήσεις, λειάνσεις, στιλβώσεις, κοπές και διαμορφώσεις μετάλλων (π.χ. στραντζάρισμα, πιρτσίνωμα κλπ.). Επίσης ρύπανση από καθαρισμούς καζανιών, δεξαμενών, διαλυτικά μέσα και υγρά μπαταριών.

2. Εργασίες τακτικής συντήρησης και επισκευών: Παρόμοιας μορφής ρύπανση. Μικρής έκτασης εργασίες πραγματοποιούνται και σε περιοχές εντός του λιμένος. Ρύπανση από πλοία σε αναμονή για επισκευές.

3. Εργασίες διάλυσης πλοίων: Παρόμοιας μορφής ρύπανση. Αυξημένη ρύπανση από σκουριές και ρινίσματα χάλυβα. Στις πηγές ρύπανσης πρέπει να προστεθούν και τα νερά πλύσης (πλοίων και μονάδας) και νερά πυροσβεστικών συστημάτων (Αρβανίτης Λ., 2006).

Ένας αριθμός από ελληνικά, μεσογειακά, ευρωπαϊκά και ανά τον κόσμο λιμάνια επιλέχθηκαν για σύγκριση με το λιμένα της Πάτρας, που καλύπτει το πλήρες εύρος των περιβαλλοντικών συνθηκών από υψηλά ρυπασμένους (Κερατσίνι) έως ελάχιστα ρυπασμένους λιμένες (Ρόττερνταμ).

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στα ιζήματα των λιμένων εξαρτάται από την ορυκτολογία της περιοχής και τις τοπικές φυσικοχημικές και υδροδυναμικές συνθήκες. Επιπρόσθετα, η σύγκριση είναι αξιόπιστη μόνο σε περιπτώσεις όπου παρόμοιες αναλυτικές διαδικασίες έχουν χρησιμοποιηθεί.

Τα επίπεδα As, Cd, Cu και Pb στο λιμένα της Πάτρας είναι χαμηλότερα σε σχέση με τους βιομηχανοποιημένους και ρυπασμένους λιμένες όσο επίσης συγκρινόμενος με άλλους λίγο ρυπασμένους λιμένες (Ρόττερνταμ). Τα επίπεδα Cr και Ni στο λιμάνι της Πάτρας είναι υψηλότερα για ένα αριθμό ευρωπαϊκών λιμένων με εξαίρεση τον υψηλά ρυπασμένο λιμένα του Κερατσινίου (H. Paraefthymiou et al., 2010).

Σε ό,τι αφορά το Κερατσίνι, αυτές οι υψηλές τιμές των βαρέων μετάλλων που παρατηρήθηκαν στην περιοχή μελέτης οφείλονται στον κεντρικό αποχετευτικό

αγωγό της Αθήνας όσο επίσης σε ρυπαντές από πλοία (βάψιμο, κλπ) και τις βιομηχανίες. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα υψηλές συγκεντρώσεις Pb και Cu και άλλων βαρέων μετάλλων έχουν συνήθως προσδιοριστεί από τις εξόδους των σωλήνων της αποχέτευσης (Galapourou et al., 2009).

Για το λιμένα του Χονγκ-Κονγκ, τα υψηλά επίπεδα των βαρέων μετάλλων θα μπορούσαν να αποδοθούν στα απόβλητα των πλοίων και στα βιομηχανικά λύματα στις δεκαετίες του 1960 και του 1980 προτού εισαχθεί νομοθεσία ελέγχου ρύπανσης (Zhang et al., 2012).

Για το λιμένα της Santa Rosalia, οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις χαλκού και ψευδάργυρου στα ιζήματα του λιμένα μπορούν να παρατηρηθούν στο ανατολικό μέρος του λιμένα και σε κεντρικό σημείο κοντά στην ανατολική ακτογραμμή, με μικρότερες συγκεντρώσεις στο νότιο μέρος του λιμένα κοντά στην είσοδο. Υψηλές συγκεντρώσεις αυτών των δύο μετάλλων και κάποιων άλλων ιχνοστοιχείων όπως U στα ιζήματα του λιμένα συμπίπτουν σε ένα σημείο με Cu και Zn και οριστικά προέρχονται από απόβλητα χυτηρίων χαλκού.

Στη συνέχεια, για το λιμένα στο Lagos, Οι πιθανές πηγές καδμίου στην περιοχή μελέτης περιλαμβάνουν, το γεωλογικό σχηματισμό του ναυπηγείου, αποχέτευση λυμάτων από τη γειτονική βιομηχανική περιοχή και απορροή επιφανειακού εδάφους από τις παράκτιες κοινότητες στο περιβάλλον και άλλες απομακρυσμένες περιοχές. Άλλες απομακρυσμένες πηγές θα μπορούσαν να είναι η κατασκευή των πλοίων και επισκευαστικές δραστηριότητες στο ναυπηγείο. Το κάδμιο έχει επίσης περιγραφεί ως ένα αναπόφευκτο παραπροϊόν της διύλισης του ψευδαργύρου, μία μη-διαβρωτική βαφή που χρησιμοποιείται στο βάψιμο των πλοίων.

Το μέσο επίπεδο του καδμίου στη μελέτη των Majolagbe et al., (2012) 1,60 μg/g είναι υψηλότερο από τη Καναδική Οδηγία Ποιοτικών Χαρακτηριστικών Ιζημάτων της 0,7 μg/g. Η συγκέντρωση κυμάνθηκε από 0,96 έως 3,00 μg/g στο ναυπηγείο. Λόγω οικονομικών δραστηριοτήτων στην ανατολική πλευρά του ναυπηγείου όπως ψάρεμα και τοπική βυθοκόρηση το υψηλό επίπεδο του Cd είναι μεγάλης ανησυχίας για την υγεία. Το κάδμιο είναι εξαιρετικά τοξικό για τους λόγους που περιγράφηκαν στο πρώτο κεφάλαιο (Fatoki et al,2002). (Claudia et al.,2004).

Το επίπεδο χρωμίου στην περιοχή μελέτης κυμάνθηκε από 14,00 και 65,00 $\mu\text{g/g}$. Το χρώμιο είναι ένα στοιχείο σε αφθονία στο φλοιό της Γης. Συμβαίνει στις καταστάσεις οξείδωσης που κυμαίνεται από Cr^{2+} σε Cr^{6+} . Μόνο τα Cr^{3+} και Cr^{6+} , ωστόσο, είναι βιολογικής σημασίας. Τα βιομηχανικά απόβλητα διέθεσαν μια μείζονα πηγή χρωμίου που ακολουθείται από αστική απορροή. Η τοξικότητα του χρωμίου είναι εξαιτίας της οξείας έκθεσης των ανεβασμένων επιπέδων χρωμίου στο περιβάλλον και σχετίζεται με καρκίνο της αναπνευστικής οδού (Norseth, 1981). Γενικά, η τάση στα αποτελέσματα των μετάλλων στην παρούσα μελέτη έδειξαν $\text{Cu} < \text{Pb} < \text{Zn}$ (A.O. Majolagbe et al., 2012).

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που αποκτήθηκαν σε αυτή την έρευνα με μελέτες άλλων Μεσόγειων και Ευρωπαϊκών λιμένων μπορούμε να δούμε ότι το υψηλότερο περιεχόμενο βρέθηκε για το Zn σε όλους τους λιμένες εκτός από το λιμένα Portovesme (Σαρδηνία, Ιταλία). Σε αυτό το λιμένα, υψηλές τιμές για συγκεντρώσεις του Cd βρέθηκαν, εξαιτίας της παρουσίας ζωνών εξόρυξης μετάλλου, σχεδόν εγκαταλελειμμένες σήμερα, και βιομηχανικές δραστηριότητες γύρω από αυτό το λιμένα (Schintu and Degetto, 1999)

Τα περιεχόμενα Pb και Zn ακολουθούν το λιμένα της Βαρκελώνης, και στη συνέχεια το λιμένα του Ρόττερταμ. Έτσι, υψηλά ποσά συνολικού μετάλλου έχουν βρεθεί, όχι μόνο για Cu και Pb αλλά επίσης για Cd και Zn. Όταν συγκρίνοντας αυτές τις τιμές με εκείνες που προτείνονται από τα κριτήρια ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων NIVA (Monaer et al., 2002), τα Cd και Pb υπερβαίνουν την ανώτερη τιμή για μέτρια ρυπασμένα ιζήματα.

Όταν αναλύοντας αυτά τα δεδομένα, δημιουργείται μεγάλη έκπληξη που βρίσκουμε χαμηλές τιμές για συγκεντρώσεις μετάλλων στο λιμένα του Ρόττερταμ, έναν από τους Ευρωπαϊκούς λιμένες με το υψηλότερο επίπεδο εμπορικών και ναυτιλιακών δραστηριοτήτων. Τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των ιζημάτων του λιμένα έχει βελτιωθεί κατά την τελευταία δεκαετία, σαν αποτέλεσμα νομοθετικών μέτρων ελέγχου στις βιομηχανικές πηγές. Επιπλέον, ο συνολικός ετήσιος όγκος του βυθοκορημένου υλικού στο λιμένα του Ρόττερταμ μετρά περίπου 15 εκατομμύρια m^3 (Van den Hurk et al., 1997, Guevara- Riba et al., 2003).

5.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα κυριότερα συμπεράσματα της παρούσας εργασίας συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- i. Τα βαρέα μέταλλα θεωρούνται ως ένας από τους κυριότερους ρυπαντές για την υψηλή τους τοξικότητα, εμμονή στο θαλάσσιο περιβάλλον και βιοσυσσώρευση. Τα βαρέα μέταλλα προέρχονται από φυσικές και από ανθρωπογενείς πηγές και έτσι θα μπορούσαν να βρεθούν σε μια ποικιλία φυσικοχημικών μορφών στα ιζήματα που κυμαίνονται από αδρανείς κρυσταλλικές μορφές έως τις πολύ αδύναμες διαμοριακές δυνάμεις στην αλληλεπίδραση στερεής-υγρής μορφής.
- ii. Υπάρχει εκτενής αναφορά στην περιβαλλοντική νομοθεσία και τους διεθνείς κανονισμούς και πιο συγκεκριμένα στην καθιέρωση κριτηρίων έτσι ώστε οι δυσμενείς επιπτώσεις να ελαχιστοποιούνται στον άνθρωπο και στο υδάτινο περιβάλλον. Οι περισσότερες από τις οδηγίες έχουν εφαρμοστεί στη Βόρεια Αμερική. Αυτές οι οδηγίες έχουν κατορθώσει να ενσωματώσουν τις βιολογικές επιπτώσεις. Κάποιες από αυτές έχουν προσαρμοστεί από υπηρεσίες σε πολλές χώρες και χρησιμοποιούνται με σκοπό τις δραστηριότητες αποκατάστασης και τον προσδιορισμό των σοβαρά ρυπασμένων περιοχών. Αρχικά, δύο κριτήρια ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων καθιερώθηκαν το επίπεδο χαμηλών επιπτώσεων (ERL) και το επίπεδο μεσαίων επιπτώσεων (ERM) σύμφωνα με τους κανονισμούς της Πολιτείας της Νέας Υόρκης. Όσο για τους Ολλανδικούς κανονισμούς, η πολιτική αποκατάστασης του εδάφους χρησιμοποιεί όρια παρέμβασης της αποκατάστασης του εδάφους, όρια για σοβαρή ρύπανση και όρια στόχου. Τα όρια παρέμβασης της αποκατάστασης του εδάφους δείχνουν ότι οι λειτουργικές ιδιότητες για ανθρώπους, χλωρίδα και πανίδα βλάπτονται ή απειλούνται σοβαρά. Αυτά είναι αντιπροσωπευτικά των επιπέδων ρύπανσης πάνω από τα οποία υπάρχει σοβαρή περίπτωση της ρύπανσης του εδάφους. Ως μέρος αυτής της μελέτης δύο ακόμη οδηγίες εκτίμησης ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων προστέθηκαν για κάθε ρυπογόνο ουσία στα παράκτια ύδατα της Florida, τα επίπεδα ολικών επιπτώσεων TELs

και επίπεδα πιθανών επιπτώσεων PELs. Τα TELs ορίζουν τη συγκέντρωση των ρυπογόνων ουσιών κάτω από τις οποίες δεν αναμένεται καμία βιολογική επίπτωση, ενώ τα PELs ορίζουν επίπεδα συγκέντρωσης πάνω από τις οποίες είναι πιθανές βιολογικές επιπτώσεις.

- iii. Στη συνέχεια, από τον πίνακα 12, μπορεί να παρατηρηθεί ότι, συγκρίνοντας τις περιπτώσεις των λιμένων που μελετήθηκαν, ο λιμένας με τα πιο ρυπασμένα ιζήματα ήταν εκείνος στην περιοχή του Πειραιά, στο Κερατσίνι. Ο εμπλουτισμός των βαρέων μετάλλων στα ιζήματα θα μπορούσε να αποδοθεί στη διάθεση διαλυμένων και σωματιδιακών βαρέων μετάλλων και των ενώσεών τους στην υγρή στήλη μέσω του κεντρικού αγωγού αποχέτευσης της Αθήνας. Σε περίπτωση με αυτή την πηγή, άλλες εισροές βαρέων μετάλλων περιλαμβάνουν εισροές από τα πλοία (φορτία, πετρέλαιο, βαφές, κλπ) και από τη βιομηχανική δραστηριότητα στην ευρύτερη περιοχή. Επίσης, στο λιμένα της Santa Rosalia παρατηρήθηκαν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού, γεγονός που προέρχονται από απόβλητα χυτηρίων χαλκού. Σε ό, τι αφορά την περίπτωση του Lagos (Νιγηρία), αυτή η μελέτη ερεύνησε το επίπεδο του Pb, Zn, Cd, Cu και Cr και ρύπανση των επιφανειακών ιζημάτων στον όρμο του Roro. Αμφότερα ο ψευδάργυρος και το μαγνήσιο βρέθηκαν τα πιο άφθονα στην περιοχή μελέτης. Το υψηλό επίπεδο κάποιων τοξικών μετάλλων, όπως Cd και Cr, πιθανόν στρέφονται στην επισφαλή κατάσταση του όρμου. Τα ανεβασμένα επίπεδα του ψευδαργύρου στον όρμο είναι ο λόγος για την ταξινόμηση ως βαρέως ρυπασμένη περιοχή από κάποιες οδηγίες ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων. Οι κύριες πηγές του ψευδαργύρου στον όρμο είναι τα βιομηχανικά απόβλητα που απελευθερώνονται και οι δραστηριότητες ναυπήγησης πλοίων (χρήση ψευδαργύρου). Συνεχής κατανάλωση των υδάτινων οργανισμών όπως ψάρια και καβούρια από το ναυπηγείο μπορεί να είναι επικίνδυνα και να είναι μια σημαντική οδός για τα βαρέα μέταλλα στην τροφική αλυσίδα. Ωστόσο, η συνεχής ανάπτυξη των ρυπογόνων ουσιών μετάλλων μπορεί να ελεγχθεί αν σχετικές κυβερνητικές υπηρεσίες διασφαλίσουν αυστηρή

συμμόρφωση στα βιομηχανικά πρότυπα που συμφωνούν στην επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων πριν απελευθερωθούν τέτοια ρυπασμένα απόβλητα στο υδατικό οικοσύστημα. Περισσότεροι κανονισμοί χρήσης του ψευδαργύρου στο ναυπηγείο θα συμβάλει στη μείωση των ρυπογόνων ουσιών στον όρμο (Galanoroulou et al., 2009, A.O. Majolagbe et al., 2012).

Πίνακας 12: Παρουσίαση περιπτώσεων (case studies) και σύγκριση με οδηγίες ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων (SQGs, ERL/ERM, NIVA)

Χημική παράμετρος (mg/kg)		As	Cd	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	U	Zn
Περιπτώσεις											
Πάτρα		8,15	0,33		199,6	59		101	37		106
Κερατσίνι		μη ανιχνεύσιμο-1813	190-1763		264-860	195-518	95-1101		521-1263		409-6725
California			3,76±1,56	166±29		3390±804	6770±1472		226±50	11,8±1,8	1916±479
Hong-Kong		7,3±1,9	0,18±0,15		31,6±7,4	33,8±30,6	546,3±152	20,2±3,8	41,5±15,8		112,9±51
Lagos			1,6±0,92		33,00±12,22	14,85±9,91			23,1±12,89		640,2±165,26
ERL/ERM		8,2-70	1,2-9,6		81-370	34-270		20,9-51,6	46,7-218		150-410
Τοποθεσία	Τύπος δραστηριότητας										
Λιμένας Ρόττερταμ (Ολλανδία)	Βιομηχανική		0,6-1,8		δεν έχει αναλυθεί	10,0-40,0		10,0-20,0	20-60		60-190
Λιμένας Portovesme (Ιταλία)	Βιομηχανική		20-250		δεν έχει αναλυθεί	δεν έχει αναλυθεί		δεν έχει αναλυθεί	1,0-3,0		5,0-25,0
Λιμένας Viareggio (Ιταλία)	Τουριστική		0,1-4,4		86-320	7,0-293,0		δεν έχει αναλυθεί	22-382		31-1093
Λιμένας Βαρκελώνης (Ισπανία)	Μαρίνα		2,7		110	530		34	589		1130
	Βιομηχανική		0,4-1,4		45-95	70-195		18-27	85-130		180-300
Κριτήρια ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων (NIVA) Κατηγορία II			0,25-1		70-300	35-150		30-130	30-120		150-700

iv. Παράλληλα, στην περίπτωση του λιμένα Kaohsiung (Taiwan), συγκρίνοντας με άλλες περιοχές λιμένων ρυπασμένες με βαρέα μέταλλα από διαφορετικές περιοχές του κόσμου, η παρουσία του Cr στα ιζήματα σε αυτή τη μελέτη ήταν σχετικά υψηλή. Επιπροσθέτως στην πιθανή συμβολή, η περιοχή του λιμένα σε αυτή τη μελέτη φαίνεται να επηρεάζεται σοβαρά από ανεπεξέργαστα ή μερικώς επεξεργασμένα βιομηχανικά αγροτικά, κτηνοτροφικά και αστικά απόβλητα από διάφορες πηγές που περιλαμβάνουν τις εκροές από στόμια ποταμών, από σωλήνες διάθεσης λυμάτων και βιομηχανικές δραστηριότητες ή υπηρεσίες μεταφοράς (Lin et al., 2013).

Η έρευνα ρύπανσης από βαρέα μέταλλα και αρσενικό στο στόμιο του ποταμού Cam (Βιετνάμ) οδήγησε στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Οι συγκεντρώσεις των As, Cu, Mn, Pb και Zn οδήγησαν ταχέως περίπου ή περισσότερο από δύο φορές από το 1954 έως το 1970 και μετά παραμένουν σχεδόν अपαράλλαχτες από το 1970 έως το 2008. Σε αντίθεση, οι συγκεντρώσεις των Co, Cr και Ni αυξήθηκαν λίγο από το 1954 έως το 2008. Αυτά τα δεδομένα δείχνουν ότι η ανθρωπογενής εισροή αυτών των ρυπαντών αυξήθηκε τα τελευταία 50 χρόνια σαν αποτέλεσμα της κοινωνικο-οικονομικής ανάπτυξης της πόλης Hanoi ιδιαίτερα και στο Βόρειο Βιετνάμ γενικά. Πριν το 1954, στο βόρειο Βιετνάμ, περισσότερο από το 90% του πληθυσμού ζούσε σε αγροτικές περιοχές και δεν υπήρχε πραγματικά βαριά βιομηχανία στην απορροή του Ερυθρού ποταμού.
- Σε αυτή την περιοχή μελέτης, Co, Cr, Cu, Ni, Mn και Zn εκτιμώνται να έχουν λιγότερο εμπλουτισμό, ενώ As και Pb ταξινομούνται ως μέτρια εμπλουτισμένα. Γενικά, οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες στο λιμένα Hanoi και στη Βιομηχανική Ζώνη επιταχύνουν περισσότερο ή συνεισφέρουν τοπικά στη ρύπανση από βαρέα μέταλλα και αρσενικό, ειδικά για Cr, Ni, Pb και Mn στο στόμιο του ποταμού Cam (Ho et al., 2013)

Οι κύριες πηγές του οργανικού άνθρακα, Pb, Zn, Cu και Cd είναι η αποχέτευση της Θεσσαλονίκης και οι βιομηχανικές εκροές και ο ποταμός Αξιός, ο βαθμός της εισροής βαρέων μετάλλων μειώνεται με την ακόλουθη σειρά: η εκροές της Θεσσαλονίκης, οι εκροές της βιομηχανικής ζώνης και ο Αξιός ποταμός. Τοπικές δραστηριότητες είναι υπεύθυνες για την απελευθέρωση αυτών των μετάλλων στο Θερμαϊκό κόλπο. Μια εξέταση βιολογικής δραστηριότητας στις βαρέως ρυπασμένες περιοχές έδειξαν ότι η θαλάσσια ζωή αξιοσημείωτα διαταράχτηκε.

Οι χαμηλές αποκλίσεις από το μέσο μέγεθος κόκκου των ιζημάτων που αντιμετωπίστηκαν στο στόμιο του Αξιού ποταμού δείχνει ότι η επικράτηση υψηλής ενέργειας περιβάλλοντος μπορεί να καταλήξει στην επαναλειτουργία των ιζημάτων. Η επαναλειτουργία των λεπτόκοκκων και επικρατέστερα υψηλά φορτισμένων με βαρέα μέταλλα ιζήματα αυξάνει το χρόνο παραμονής τους στο θαλάσσιο νερό. Αυτό απελευθερώνει την πιθανότητα απελευθέρωσης μετάλλων στο θαλάσσιο νερό και καταλήγει να εισέρχεται στην τροφική αλυσίδα. Επιπλέον, η αιώρηση των βαρέως πλούσιων οργανικών και ρυπασμένων σε βαρέα μέταλλα ιζημάτων μπορεί να διαταράξει τη θαλάσσια ζωή.

Το νικέλιο, Co, Fe και Mn έχουν εν πολλοίς φυσική προέλευση, που προέρχονται από την αποσάθρωση πετρωμάτων που εκτείνονται στην παρακείμενη γη. Ο ποταμός Αξιός θεωρείται ότι είναι η μεγαλύτερη πηγή Fe, ο ποταμός Λουδίας η μεγαλύτερη πηγή Mn και ο ποταμός Αλιάκμονας η μεγαλύτερη πηγή Ni και Co.

Από τη στιγμή που Ni και Co διατηρούνται στα προϊόντα αποσάθρωσης και δεν απελευθερώνονται εύκολα στο θαλάσσιο νερό, ο ποταμός Αλιάκμονας δεν ευθύνεται για τη ρύπανση μετάλλων. Ωστόσο, προκαλεί ένα διαφορετικό αλλά μεγάλης σημασίας περιβαλλοντικό πρόβλημα. Οι υψηλοί βαθμοί καθίζησης στο δέλτα του Αλιάκμονα με τη βορειοανατολική- νοτιοδυτική κατεύθυνση των ανέμων και την

ανθρωπολογική κατεύθυνση της κίνησης των υδάτων στην περιοχή προκαλούν επέκταση της δυτικής ακτογραμμής ανοικτά. Ένα μεγάλο μέρος του δέλτα έχει ήδη πληρωθεί με λάσπη και επηρεάζεται δυσμενώς η τουριστική οικονομία (Voutsinou-Taliadouri et al., 1994)

Τέλος, είναι αναγκαίο να γίνουν αξιολογήσεις ποιοτικών χαρακτηριστικών ιζημάτων και σε άλλες παραμέτρους για διάφορους λιμένες ανά τον κόσμο και να μελετηθούν οι επιπτώσεις τους στα υδατικά οικοσυστήματα και να γίνουν υλοποιήσιμες προτάσεις αποκατάστασης.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

6.1 Ελληνική Βιβλιογραφία

Αρβανίτης Λ., (2006) «Γεωχημική μελέτη σε επιφανειακά ιζήματα του επιβατικού τμήματος του Λιμένα Πειραιώς» Πανεπιστήμιο Πάτρας

Δαμικούκα Ι., (2011) «Διερεύνηση της φυσικής εξασθένησης ρύπων σε θαλάσσια ιζήματα: Μέθοδοι προσδιορισμού διαθεσιμότητας και κινητικότητας βαρέων μετάλλων» Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα

Μουντούρης Α., Βουτσάς Ε., Τάσιος Δ., (2005) «Ρύπανση Ιζήματος από Βαρέα Μέταλλα σε ελληνικές περιοχές: Η υφιστάμενη κατάσταση και η προτεινόμενη δράση», Τεχνικά Χρονικά

Σακελλαριάδου Φ., (2007) «Ωκεανογραφία», Εκδόσεις Σταμούλης Αθ.

Σκορδάς Κ., Νεοφύτου Ν., Τζιάντζιου Λ., Βαφείδης Δ., Νεοφύτου Χ., (2009) «Βαρέα Μέταλλα στα επιφανειακά ιζήματα του Παγασητικού κόλπου στο νομό Μαγνησίας, Θεσσαλία» *9th Symposium on Oceanography & Fisheries, Proceedings*, Vol. I

Τσελέντης Β.-Σ., (2008) «Διαχείριση Θαλασσίου Περιβάλλοντος και Ναυτιλία», Εκδόσεις Σταμούλης Αθ.

6.2 Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

Allen Burton G., Jr (2002) "Sediment quality criteria in use around the world", *The Japanese Society of Limnology*

Bakke T., Kallqvist T., Ruus A., Hylland K., Breedveld G., (2008) "Development of sediment quality criteria in Norway"

Casado-Martinez M.C., Forja J.M., DelValls T.A. (2009) "A multivariate assessment of sediment contamination in dredged materials from Spanish ports" *Journal of Hazardous Materials*

Chang Y., Hu Z., Hong Z., Wu T., Cheng C., (2013) "Separation, characterization and leaching behaviors of heavy metals in contaminated river sediments" *Journal of Energy Technologies and Policy*

Chen C., Dong C., Chen C., (2013) "Metal speciation and contamination in Dredged Harbor Sediments from Kaohsiung Harbor, Taiwan", *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*

Dutch Target and Intervention Values (2000)

Galanopoulou S., Vgenopoulos A., Conispoliatis N., (2009) "Anthropogenic heavy metal pollution in the surficial sediments of the Keratsini harbor, Saronikos Gulf, Greece"

Guevara-Riba A., Sahuquillo A., Rubio R., Rauret G., (2003) "Assessment of metal mobility in dredged harbour sediments from Barcelona, Spain", *Science of the Total Environment*

Ho H., Swennen R., Cappuyens V., Vassilieva E., Neyens G., Rajabali M., Van Tran T., (2013) "Assessment on Pollution by heavy metals and Arsenic based on surficial and core sediments in the Cam River Mouth, Haiphong Province, Vietnam", *Soil and Sediment Contamination :An International Journal*

Lin Y., Chang-Chien G., Chiang P., Chen W., Lin W., (2013) "Multivariate analysis of heavy metal contaminations in seawater and sediments from a heavily industrialized harbor in Southern Taiwan ", *Marine Pollution Bulletin*

Mac Donald D.D., MacDonald Environmental Sciences Ltd. (1994) "Approach to the Assessment of Sediment Quality in Florida Coastal Waters"

Majolagbe A.O., Osibanjo O., Yusuf K., Olowu R., (2012) "Trace metals distribution and contamination in the surface marine sediments of Roro bay in Lagos, Nigeria" *Chemistry Journal*

Papaefthymiou H., Papatheodorou G., Christodoulou D., Geraga M., Moustakli A., Kapolos J., (2010) "Elemental concentrations in sediments of the Patras Harbour, Greece, using INAA, ICP-MS and AAS" *Microchemical journal*

Pellegrini D., Ausili A., Onorati F., Ciuffa G., Gabellini M., Bigongiari N., De Ranieri S., (1999) "Characterisation of harbour and coastal sediments: specific destinations of dredged material" *Aquatic Ecosystem Health and Management 2*

Popadic A., Vidovic J., Cosovic V., Medakovic D., Dolenc M., Felja I., (2013) "Impact evolution of the industrial activities in the Bay of Bakar (Adriatic Sea, Croatia): Recent benthic foraminifera and heavy metals", *Marine Pollution Bulletin*

Romano S., Langone L., Frignani M., Albertazzi S., Focaccia P., Bellucci L., Ravaioli M., (2013) "Historical pattern and mass Balance of trace metals in sediments of the northwestern Adriatic Sea Shelf", *Marine Pollution Bulletin*

Sediment Management Standards, (2013) Department of Ecology, State of Washington, *Chapter 173-204 WAC*

Sediment quality guidelines developed for the National Status and Trends Program (1999)

Schintu M., Degetto S., (1999) "Sedimentary records of heavy metals in the industrial harbour of Portovesme", *The Science of the Total Environment*

Shumilin E., Jimenez-Illescas A., Lopez-Lopez S., (2013) "Anthropogenic contamination of metals in sediments of the Santa Rosalia Harbor, Baja California Peninsula"

Technical Guidance for Screening Contaminated Sediments (1993) New York State, Department of Environmental Conservation

Van den Hurk P., Eertman R., Stronkhorst J., (1997) "Toxicity of harbour canal sediments before dredging and after off-shore disposal", *Marine Pollution Bulletin*

Voutsnou-Taliadouri F., Varnavas S., (1995) "Geochemical and sedimentological patterns in the Thermaikos Gulf, North-west Aegean Sea, Formed from a multisource of Elements", *Estuarine, coastal and shelf science*

Zhang X., Jiang H., Zhang Y., (2013) "Spatial distribution and source identification of persistent pollutants in marine sediments of Hong-Kong"