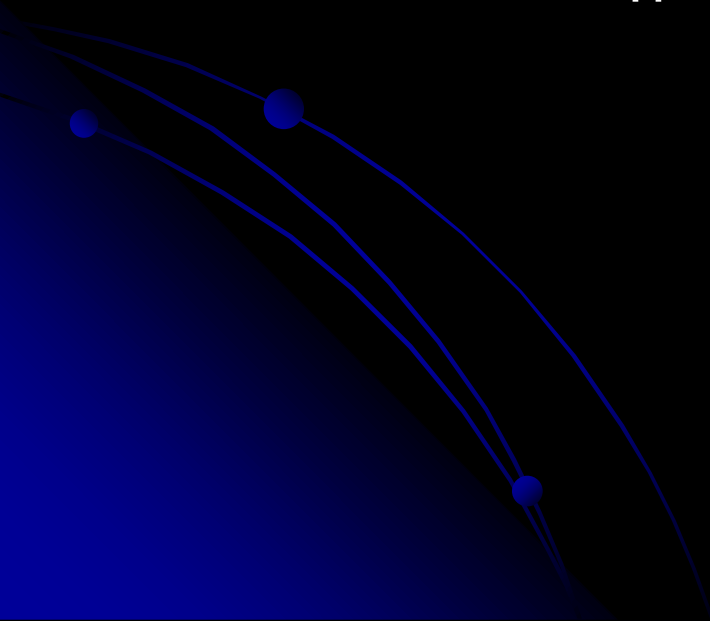


# Θαλάσσια Ρύπανση: Βαρέα Μέταλλα

Δρ. Γιώργος Συλαίος  
Ωκεανογράφος – Καθηγητής ΤΜΠ-ΔΠΘ



# Τι είναι θαλάσσια ρύπανση?

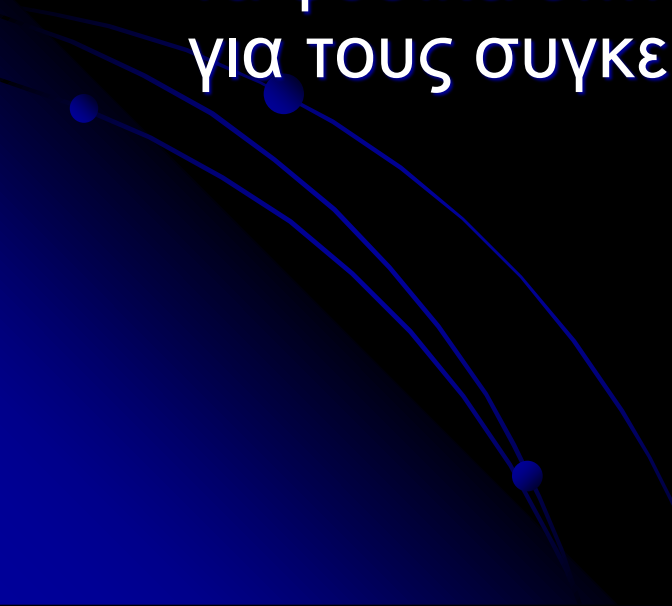
Σύμφωνα με την Επιστημονική Επιτροπή GESAMP (UN Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Pollution):

Η θαλάσσια ρύπανση εισάγεται από τον άνθρωπο άμεσα ή έμμεσα, με τη μορφή χημικών ουσιών ή ενέργειας, προκαλώντας σημαντικά περιβαλλοντικά προβλήματα, όπως:

- Κινδύνους για την ανθρώπινη υγεία;
- διακοπή των θαλάσσιων δραστηριοτήτων, όπως η αλιεία;
- υποβάθμιση της ποιότητας του νερού και μείωση της δυνατότητας χρήσης του.

# Τι είναι ρύπανση?

Η ρύπανση προκαλείται όταν η εισροή ρύπων από τις ανθρώπινες δραστηριότητες προκαλεί την αύξηση της συγκέντρωσης μίας ουσίας στο νερό, το ίζημα ή τους οργανισμούς, πάνω από τα φυσικά επίπεδα αναφοράς της περιοχής και για τους συγκεκριμένους οργανισμούς.



# Πως μετράται η ρύπανση?

Μετριέται σε μέρη ρύπου ανά εκατομμύριο διαλύτη, δηλ νερό, (ppm) =  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$

ή μέρη ανά δισεκατομμύριο (ppb) =  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$  =  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$

μετριέται ως 'υγρό βάρος' δηλ. συγκέντρωση στον ιστό που περιέχει υγρασία, ή ως 'ξηρό βάρος' δηλ. συγκέντρωση στον αφυγρασμένο ιστό οργανισμού

καθώς η υγρασία του ιστού μπορεί να μεταβάλλεται σημαντικά, ο προσδιορισμός ως ξηρό βάρος (dry weight) δίνει καλύτερα αποτελέσματα.

# Ρύπτοι Βαρέων Μετάλλων

Μέταλλα υψηλού ατομικού βάρους (υδράργυρος, μόλυβδος κλπ.)

Συνήθως χρησιμοποιείται ο όρος 'ιχνοστοιχεία' για να συμπεριλάβει μη-μεταλλικά στοιχεία και μέταλλα μικρότερου ατομικού βάρους.

Πολλά από τα στοιχεία αυτά είναι σημαντικά για τον ανθρώπινο οργανισμό, αλλά σε χαμηλές συγκεντρώσεις:

- Σίδηρος – σημαντικός για την αιμοσφαιρίνη
- Χαλκός – σημαντικός για την αιμοκυανίνη (ουσία των ασπονδύλων)
- Κοβάλτιο – περιέχεται στη βιταμίνη B<sub>12</sub>
- Ψευδάργυρος – σημαντικός για διάφορα ένζυμα

## Παρουσία Βαρέων Μετάλλων στα Υδατικά Συστήματα

- Φυσικός Εμπλουτισμός (αποσάθρωση – διάβρωση πετρωμάτων λεκάνης απορροής)
- Ανθρώπινη Επίδραση (αστική, βιομηχανική, γεωργική δραστηριότητα)

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες αυξάνουν τις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων πάνω από τα φυσικά τους επίπεδα.

Ανθρωπογενείς πηγές βαρέων μετάλλων περιλαμβάνουν:

- βιομηχανικά και αστικά απόβλητα,
- γεωργικά υπολείμματα,
- λεπτόκοκκα ιζήματα προϊόντα διάβρωσης,
- ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα,
- υφαλοχρώματα πλοίων,
- παραπροϊόντα μεταλλείων, κλπ.

Τα βαρέα μέταλλα εμφανίζονται στα παράκτια υδατικά συστήματα σε **διαλυμένη φάση**, σε **αιωρούμενη φάση**, στα ιζήματα πυθμένα και στους υδρόβιους οργανισμούς.

Βιοδιαθέσιμα είναι τα διαλυμένα βαρέα μέταλλα. Τα αιωρούμενα βαρέα μέταλλα έχουν χαμηλή βιοδιαθεσιμότητα στους υδρόβιους οργανισμούς.

Η διαλυμένη φάση ευνοείται σε συνθήκες:

- χαμηλού pH (όξινο περιβάλλον),
- χαμηλού φορτίου αιωρούμενων σωματιδίων και
- υψηλών συγκεντρώσεων διαλυμένου οργανικού υλικού.

Από τους παράγοντες αυτούς, ο πιο σημαντικός είναι το pH.

Table 4. Spatially-mean values and standard deviations (in parentheses) of physico-chemical parameters sampled at the surface and the bottom water of Kavala Gulf.

	22-23/7/2002	25-26/11/2002	19-20/6/2003	14-15/10/2003	14-15/3/2004	20-21/5/2004
Temperature (°C)						
<i>Surface</i>	27.2 (0.4)	17.3 (0.4)	24.4 (1.0)	19.8 (0.3)	13.4 (0.9)	19.0 (0.9)
<i>Bottom</i>	16.2 (0.9)	18.3 (1.2)	18.6 (3.7)	20.1 (0.4)	11.4 (0.4)	15.8 (2.3)
Salinity						
<i>Surface</i>	32.5 (1.5)	33.2 (0.9)	31.9 (0.3)	35.9 (2.5)	35.2 (1.5)	33.4 (1.5)
<i>Bottom</i>	35.6 (2.3)	35.4 (1.7)	35.8 (1.8)	36.9 (0.8)	37.3 (0.4)	35.4 (1.7)
Dissolved Oxygen (mg/l)						
<i>Surface</i>	8.34 (0.4)	9.04 (2.1)	7.36 (0.7)	9.03 (2.0)	7.63 (0.9)	8.31 (0.7)
<i>Bottom</i>	8.56 (0.5)	9.29 (2.2)	9.48 (0.6)	8.82 (2.4)	8.49 (0.5)	9.03 (0.8)
pH						
<i>Surface</i>	7.62 (0.2)	7.99 (0.3)	7.78 (0.3)	8.43 (0.3)	8.07 (0.1)	7.87 (0.1)
<i>Bottom</i>	7.68 (0.2)	7.98 (0.1)	7.78 (0.3)	8.37 (0.1)	8.08 (0.1)	7.91 (0.1)
Chlorophyll-a (µg/l)						
<i>Surface</i>	1.36 (2.0)	1.02 (0.9)	1.61 (2.1)	0.80 (0.7)	1.22 (0.9)	0.79 (0.7)
<i>Bottom</i>	0.75 (1.0)	0.87 (0.8)	0.84 (1.4)	0.46 (0.5)	1.50 (1.0)	0.70 (0.4)
SPM (mg/l)						
<i>Surface</i>	15.98 (2.6)	16.52 (2.7)	18.72 (2.2)	16.18 (2.9)	9.10 (0.9)	9.12 (1.1)
<i>Bottom</i>	19.35 (3.0)	18.80 (3.2)	19.34 (3.5)	16.88 (2.4)	9.08 (0.8)	9.23 (1.7)



Table 5. Spatially-mean values and standard deviations (in parentheses) of particulate trace metals sampled at the surface and the bottom water of Kavala Gulf.

		22-23/7/2002	25-26/11/2002	19-20/6/2003	14-15/10/2003	14-15/3/2004	20-21/5/2004
Pb ( $\mu\text{g/g}$ )	Surface	54.4 (24.8)	25.0 (18.6)	48.8 (30.5)	26.5 (27.7)	36.5 (34.5)	78.9 (95.7)
	Bottom	57.5 (30.2)	19.1 (15.5)	48.5 (47.7)	26.4 (15.8)	24.5 (12.3)	73.5 (47.6)
Cr ( $\mu\text{g/g}$ )	Surface	152.5 (67.5)	19.1 (27.2)	75.7 (147.8)	18.1 (13.0)	27.6 (6.5)	80.6 (41.5)
	Bottom	155.3 (60.4)	19.7 (11.0)	54.1 (35.5)	22.4 (15.3)	33.2 (7.8)	76.9 (29.8)
Cd ( $\mu\text{g/g}$ )	Surface	3.35 (2.15)	2.97 (5.27)	5.27 (10.04)	2.76 (2.22)	1.55 (0.89)	8.99 (8.76)
	Bottom	4.44 (1.88)	3.07 (6.09)	4.51 (10.33)	3.20 (2.40)	2.70 (3.82)	4.21 (3.74)
Cu ( $\mu\text{g/g}$ )	Surface	39.1 (16.7)	10.7 (11.4)	38.0 (34.3)	13.3 (18.5)	22.6 (25.0)	98.5 (93.8)
	Bottom	29.0 (10.5)	7.8 (5.4)	19.6 (20.1)	10.3 (10.2)	17.3 (10.9)	78.4 (40.1)
Ni ( $\mu\text{g/g}$ )	Surface	20.2 (12.5)	6.2 (8.2)	30.6 (77.4)	18.5 (16.3)	10.6 (5.7)	36.3 (26.6)
	Bottom	23.9 (11.4)	8.6 (7.0)	19.1 (18.9)	18.5 (9.1)	12.4 (6.1)	28.6 (13.7)
Zn ( $\mu\text{g/g}$ )	Surface	191.4 (71.8)	42.7 (19.1)	109.0 (32.3)	56.2 (12.1)	58.4 (26.6)	113.7 (43.8)
	Bottom	173.9 (64.5)	42.6 (17.9)	95.9 (44.5)	43.2 (15.1)	45.1 (21.2)	88.8 (38.9)

Την άνοιξη και το καλοκαίρι το DO μειώνεται λόγω της πρόσληψή του από το πλαγκτόν. Παράλληλα, το καλοκαίρι, η αποσύνθεση πλαγκτόν προκαλεί οξείδωση της οργανικής του ύλης και μείωση των τιμών pH. Η μείωση στις τιμές pH το καλοκαίρι θα έπρεπε να οδηγήσει σε αυξημένη διαλυτοποίηση των β.μ. και άρα μείωση της συγκέντρωσής τους στο SPM. Οι μετρήσεις δείχνουν το αντίθετο λόγω α) της επίδρασης της Μαύρης Θάλασσας, β) της περιορισμένης ανανέωσης νερού και γ) της μεταφοράς SPM από το παράκτιο οδικό δίκτυο στη θάλασσα.

# Μετασχηματισμοί Βαρέων Μετάλλων

Τα βαρέα μέταλλα μετασχηματίζονται εύκολα στο υδάτινο περιβάλλον, δηλ. περνούν από τη μία φάση στην άλλη.

Οι κύριες διεργασίες μετασχηματισμού τους περιλαμβάνουν:

- τη προσρόφηση (adsorption), δηλ. μετασχηματισμός από τη διαλυμένη στην αιωρούμενη φάση μέσω της προσκόλλησης Β.Μ. στα λεπτόκοκκα αιωρούμενα,
- τη συμπλοκοποίηση (complexation),
- τη κατακρήμνιση (precipitation) και
- τη βιολογική πρόσληψη (biological uptake).

Τα σωματιδιακά μέταλλα που παρέχουν οι ποταμοί εγκλωβίζονται στους ποταμόκολπους και τις ποταμοεκβολές στις θέσεις απόθεσης του αιωρούμενου υλικού.

Τα μέταλλα που αποτίθενται στο ίζημα σταδιακά θάβονται στο πυθμένα, και μόνο ένα μικρό μέρος αυτών επαναδιαλυτοποιείται, όπως ο σίδηρος που μπορεί σε διαλυτή μορφή να προσληφθεί από το φυτοπλαγκτόν.

Τα διαλυμένα μέταλλα από το ποτάμι, μειώνουν σταδιακά τις συγκεντρώσεις τους λόγω ανάμειξης.

Κάποιες από τις διεργασίες διάλυσης είναι αβιοτικές όπως η **ιοντοανταλλαγή**, που αυξάνει το ρυθμό διάλυσης υπό συνθήκες αυξημένου pH, αλατότητας και τη τοπικής μείξης.

Σε αντίθεση με την αιωρούμενη φάση, η διαλυμένη έχει τη δυνατότητα γρήγορης και έντονης ανταλλαγής και μείξης με το νερό του ανοικτού ωκεανού.

# Ρύποι Βαρέων Μετάλλων

Αλλά σε υψηλές συγκεντρώσεις τα μέταλλα μπορεί να είναι τοξικά.

Ορισμένα βαρέα μέταλλα δεν επιτελούν κάποια λειτουργία στον ανθρώπινο οργανισμό, (π.χ., υδράργυρος και ο μόλυβδος) και κάθε παρουσία τους μπορεί να είναι επικίνδυνη.

**Table 2.3** Toxicity of various mercury compounds to the red alga, *Plumaria elegans*

Compounds	18 h LC <sub>50</sub> (ppb Hg)
Methyl mercuric chloride	44
Ethyl mercuric chloride	26
<i>n</i> -Propyl mercuric chloride	13
<i>n</i> -Butyl mercuric chloride	13
<i>n</i> -Amyl mercuric chloride	13
Isopropyl mercuric chloride	28
Isoamyl mercuric chloride	19
Phenyl mercuric chloride	54
Phenyl mercuric iodide	104
Mercuric iodide	156
Mercuric chloride	3120

Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων μπορεί να μεταβάλλεται σύμφωνα με το σθένος τους (π.χ., 2+ ή 3+) καθώς και το συνδυασμό με άλλα στοιχεία

LC<sub>50</sub>: contaminant concentration level required for 50% of the test species to die

# Βιο-συσσώρευση (Bioaccumulation)

Ρύποι όπως τα βαρέα μέταλλα είναι ΣΥΝΤΗΡΗΤΙΚΟΙ ρύποι – δηλ. δεν διασπώνται εύκολα από μικρο-οργανισμούς ή βακτήρια και διατηρούν το χημισμό τους.

Τα περισσότερα φυτά και ζώα ελέγχουν – ως ένα βαθμό - τα επίπεδα βαρέων μετάλλων στον οργανισμό τους. Ωστόσο, μέταλλα που δεν μπορούν να αποβληθούν μέσω της έκκρισης παραμένουν και συσσωρεύονται στον οργανισμό.

= **BIOACCUMULATION**

# Βιο-μεγέθυνση - Biomagnification

Οι ζωϊκοί οργανισμοί τρέφονται από βιο-συσσωρευτές προσλαμβάνοντας βαρέα μέταλλα και μεταφέροντας τα σε ένα ανώτερο επίπεδο της τροφικής αλυσίδας.

Οι οργανισμοί αυτοί μέσω της διατροφής τους αυξάνουν τα επίπεδα των ρύπων στον ιστό τους, βιο-συσσωρεύοντας τα σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.

Έτσι ζωϊκοί οργανισμοί στα υψηλότερα τροφικά επίπεδα αποκτούν στον ιστό τους τις υψηλότερες συγκεντρώσεις σε βαρέα μέταλλα.

= **BIOMAGNIFICATION**

δηλ. οργανισμοί με μεγάλη διάρκεια ζωής στη κορυφή της τροφικής αλυσίδας τείνουν να βιο-συσσωρεύουν και να βιο-μεγεθύνουν τα επίπεδα βαρέων μετάλλων.

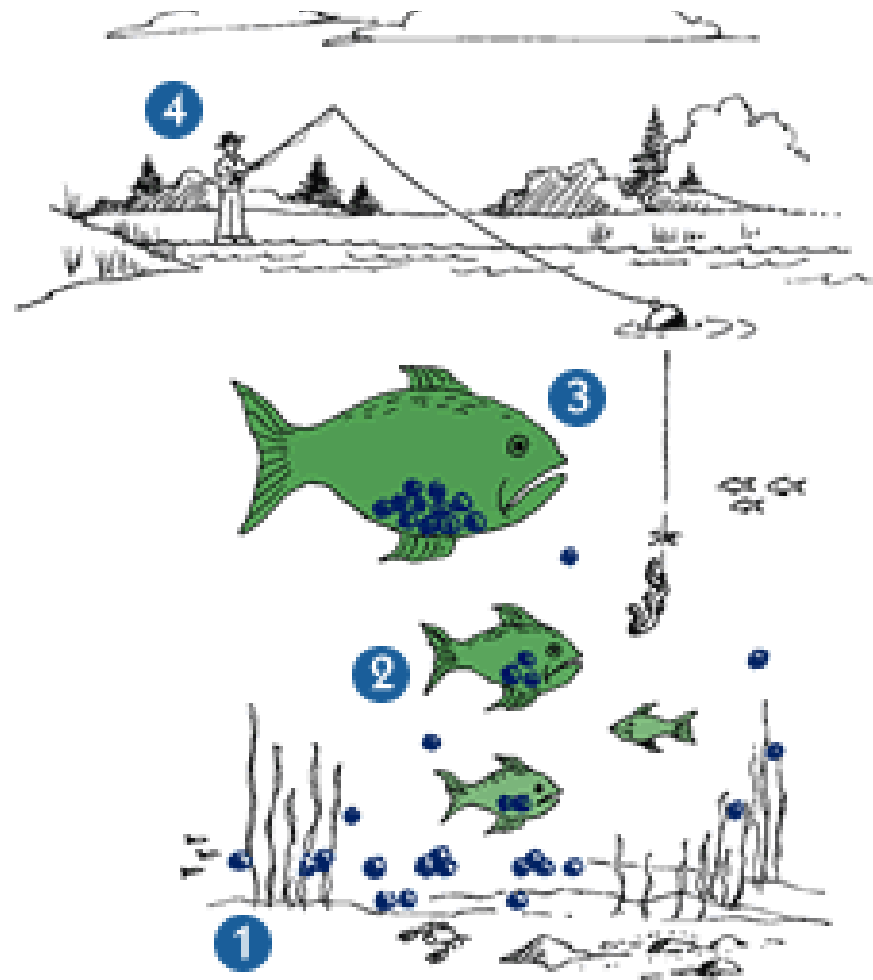


# Μαθηματικά ομοιώματα Βιο-συσσώρευσης Β.Μ.

Γενική Εξίσωση van Haren et al. (1994)

$$\frac{dC_w}{dt} = \frac{(\dot{r}_{da} \cdot C_d + \dot{r}_{pa} \cdot f \cdot C_p) \cdot V^{2/3}}{W} - \frac{\dot{r}_{ad} \cdot C_w \cdot V^{2/3}}{W} - \frac{C_w}{W} \cdot \frac{dW}{dt} \quad (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{day}^{-1})$$

Όπου  $r_{da}$  και  $r_{pa}$  είναι οι ρυθμοί πρόσληψης νερού ( $\text{l cm}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) και τροφής ( $\text{g cm}^{-2} \text{d}^{-1}$ ),  $r_{ad}$  είναι ο ρυθμός έκλυσης ( $\text{g cm}^{-2} \text{d}^{-1}$ ),  $V^{2/3}$  είναι η επιφάνεια του σώματος του υδρόβιου οργανισμού που προκύπτει από τον όγκο του σώματός του,  $W$  είναι η μάζα του ιστού του (g),  $C_d$  είναι οι συγκεντρώσεις διαλυμένων βαρέων μετάλλων ( $\mu\text{g/l}$ ) και  $C_p$  είναι οι συγκεντρώσεις αιωρούμενων βαρέων μετάλλων ( $\text{mg/kg}$ ).



• = represents methylmercury

---

# Πηγές Βαρέων Μετάλλων

## Ατμοσφαιρικές

- Δασικές πυρκαγιές
- Ηφαιστειακή δραστηριότητα
- Αιωρούμενη σκόνη
- Ανθρώπινες εκπομπές
  - Σταθμοί παραγωγής ενέργειας από καύση υδρογονανθράκων
  - Εξατμίσεις αυτοκινήτων

# Οικο-τοξικολογική Εκτίμηση Συγκεντρώσεων ΒΜ στα Ιζήματα

Η οικο-τοξικολογική εκτίμηση βασίζεται στα Sediment Quality Guidelines (SQGs) (McDonald et al., 2000).

Οικο-τοξικολογική δυναμική μίας περιοχής βασίζεται στους παρακάτω δείκτες:

1. Threshold Effect Level (TEL), επίπεδο κάτω από το οποίο αρνητικές επιδράσεις στην υγεία των οργανισμών του οικοσυστήματος συμβαίνουν σπάνια,
2. Lowest Effect Level (LEL), επίπεδο κάτω από το οποίο το ίζημα θεωρείται μη-ρυπασμένο έως οριακά ρυπασμένο,
3. Possible Effect Level (PEL), επίπεδο πάνω από το οποίο η εμφάνιση αρνητικών επιπτώσεων στους οργανισμούς αναμένεται να είναι συχνή,

4. Toxic Effect Threshold (TET), αντιπροσωπεύοντας το επίπεδο πάνω από το οποίο το ίζημα θεωρείται έντονα ρυπασμένο.
5. Severe Effect Threshold (SEL), αντιπροσωπεύοντας το επίπεδο πάνω από το οποίο αναμένονται έντονες αρνητικές επιπτώσεις στους υδρόβιους βενθικούς οργανισμούς.

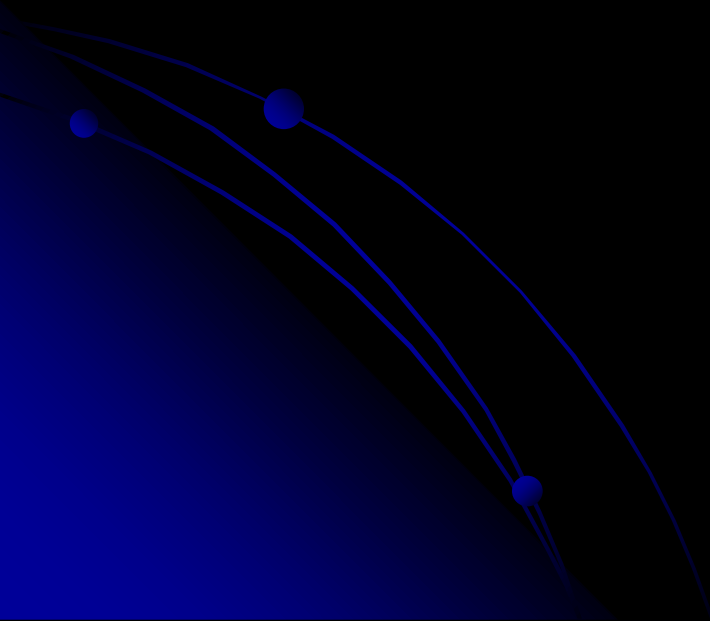


Table 3. Sediment Quality Guidelines for marine and freshwater sediments (after McDonald et al., 2000).

	Sediment Quality Guidelines (in $\mu\text{g/g}$ )							
	As	Cu	Cr	Cu	Pb	Hg	Ni	Zn
TEL	5.9	0.6	37.3	35.7	35.0	0.2	18.0	123.0
LEL	6.0	0.6	26.0	16.0	31.0	0.2	16.0	120.0
PEL	17.0	3.5	90.0	197.0	91.3	0.5	36.0	315.0
TET	17.0	3.0	100.0	86.0	170.0	1.0	61.0	540.0
SEL	33.0	10.0	110.0	110.0	250.0	2.0	75.0	820.0

Άλλοι δείκτες είναι:

1. Effect Range Low ERL, αντιπροσωπεύει το επίπεδο ρύπανσης κάτω από το οποίο αρνητικές επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς θα είναι εξαιρετικά σπάνιες,
2. Effect Range Median ERM, αντιπροσωπεύει το επίπεδο ρύπανσης πάνω από το οποίο αρνητικές επιπτώσεις στους υδρόβιους οργανισμούς πιθανές,

	ERL	ERM
Metals (in mg/kg DW)		
Arsenic	33	85
Cadmium	5	9
Chromium	80	145
Copper	70	390
Lead	35	110
Mercury	0.15	1.3
Nickel	30	50
Zinc	120	270

Για να προσδιορίσει κάποιος τις πιθανές βιολογικές επιδράσεις από διάφορους ρύπους βαρέων μετάλλων, θα πρέπει να υπολογίσει τη μέση επίδραση της ομάδας ρύπων που εξετάζει:

$$m - \text{ERM} - Q = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i / \text{ERM}_i)}{n}$$

where  $C_i$  is the sediment concentration of compound  $i$ ,  $\text{ERM}_i$  is the ERM for compound  $i$  and  $n$  is the number of compound  $i$ .



$$m - \text{PEL} - Q = \frac{\sum_{i=1}^n (C_i / \text{PEL}_i)}{n}$$

where,  $\text{PEL}_i$  is the PEL for compound  $i$ .

**Table 5.1** World-wide emissions of trace metals to the atmosphere  
(in thousands t year<sup>-1</sup>)

Metal	Natural sources	Anthropogenic sources
Arsenic	12	18
Cadmium	1.3	7.6
Copper	28	35
Lead	12	332
Nickel	30	56
Zinc	45	132

# Πηγές Βαρέων Μετάλλων

## ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΕΣ

Τα μέταλλα μεταφέρονται μέσω της ατμόσφαιρας με τη μορφή αερίων ή αιωρούμενων σωματιδίων (aerosols)

- Τα σωματίδια καθιζάνουν σε κάποια απόσταση από τη πηγή (στη ξηρά ή τη θάλασσα) = ξηρή απόθεση (**dry deposition**)
- Επίσης η βροχόπτωση μεταφέρει σωματίδια ή διαλυμένα αέρια = υγρή απόθεση (**wet deposition**)
- Μέταλλα σε αέρια μορφή μπορεί επίσης να διαλυτοποιηθούν στην επιφάνεια υδάτινων συστημάτων (π.χ., υδράργυρος, σελήνιο) (gaseous exchange)

**Table 5.2** Transfer of metals from the atmosphere to the sea surface  
(in  $\text{ng cm}^{-2} \text{yr}^{-1}$ )

Element	North Sea	Western Mediterranean	South Atlantic Bight	Tropical North Atlantic	Tropical North Pacific
Aluminium	30 000	5 000	2 900	5 000	1 200
Manganese	920	—	60	70	9
Iron	25 500	5 100	5 900	3 200	560
Nickel	260	—	390	20	—
Copper	1 300	96	220	25	8.9
Zinc	8 950	1 080	750	130	67
Arsenic	280	54	45	—	—
Cadmium	43	13	9	5	0.35
Mercury	—	5	24	2.1	—
Lead	2 650	1 050	660	310	7.0

# Πηγές Βαρέων Μετάλλων

## ΠΟΤΑΜΙΑ

- Διάβρωση πετρωμάτων που περιέχουν μέταλλα
- Η επιφανειακή απορροή ξεπλένει τα φυσικής και τα ανθρωπογενούς προέλευσης μεταλλικά σωματίδια

Τα μέταλλα συχνά προσκολλώνται στο αιωρούμενο υλικό και αποτίθεται στο ίζημα πυθμένα στο ποτάμιο, λιμναίο ή θαλάσσιο περιβάλλον.

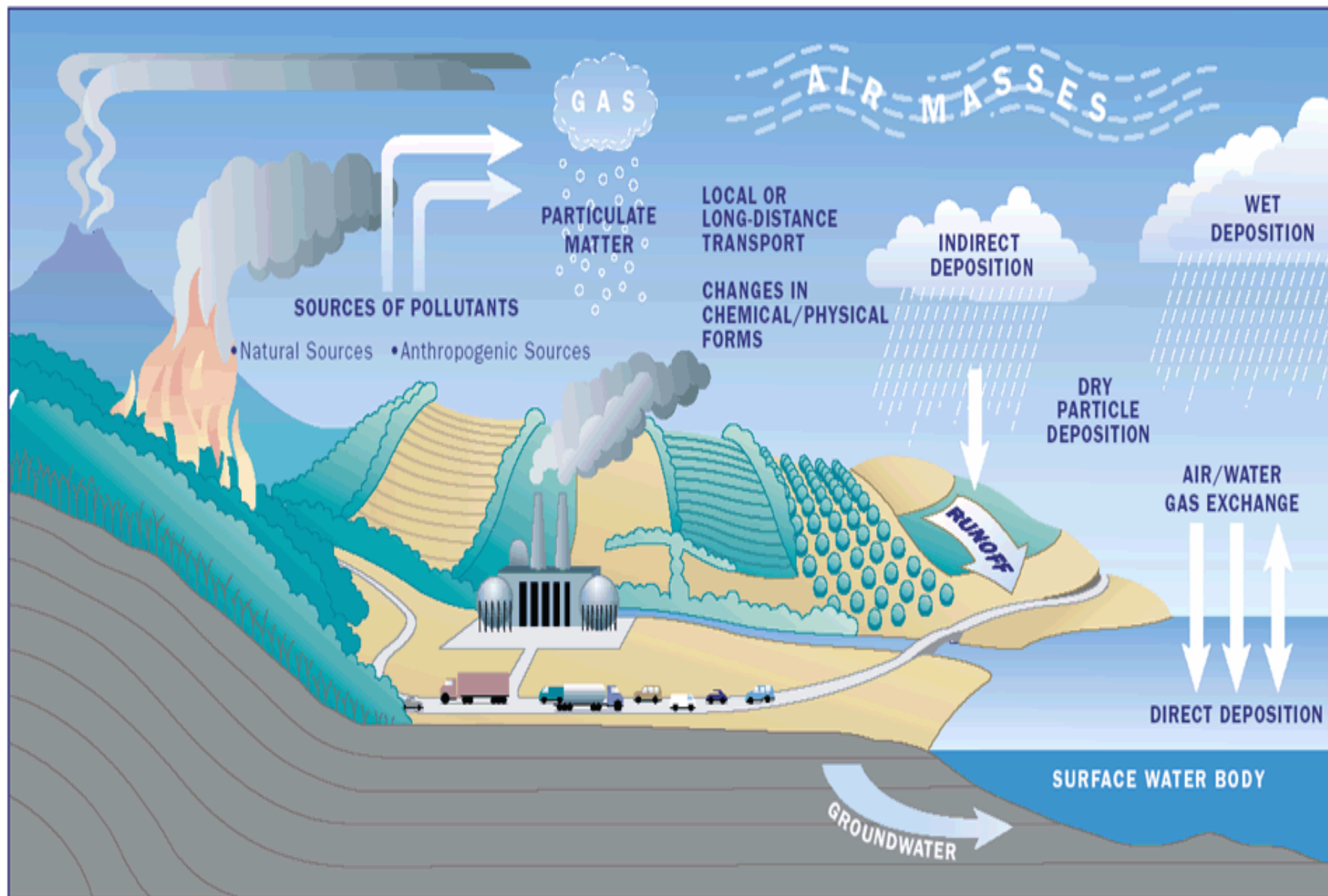
- αλλά επανέρχονται στην υδάτινη στήλη και πάλι μέσω:
  - **Βυθοκορήσεων (Dredging)**
  - **Αλιείας με μηχανότρατα (Trawling)**
  - **Έντονες μετεωρολογικές συνθήκες (Severe weather)**

# Πηγές Βαρέων Μετάλλων

## Υπόγεια εκροή

- Διαλυμένες ουσίες μεταφέρονται μέσω της υπόγειας κίνησης του νερού, καθώς η ρύπανση του εδάφους μεταφέρει ρύπους στο υπόγειο νερό
- Ανθρώπινη επίδραση
  - Απόθεση στερεών αποβλήτων
  - Βιομηχανικές εκπομπές
  - Λύματα

# Atmospheric Release, Transport, and Deposition Processes



Art: John Michael Yanson

**Table 5.3** Estimated inputs (t) of some metals to the North Sea in 1990

Source	Mercury	Cadmium	Copper	Lead	Zinc
Rivers	25	43	1200	1000	6400
Atmosphere	6.9	74	740	1700	5500
Dredging spoil	19	71	1300	2700	7900
Direct discharges	1.8	17	290	160	1300
Industrial dumping	0.2	0.3	180	220	440
Sewage sludge*	0.7	1.2	76	77	160

\* This input ceased by 1998.



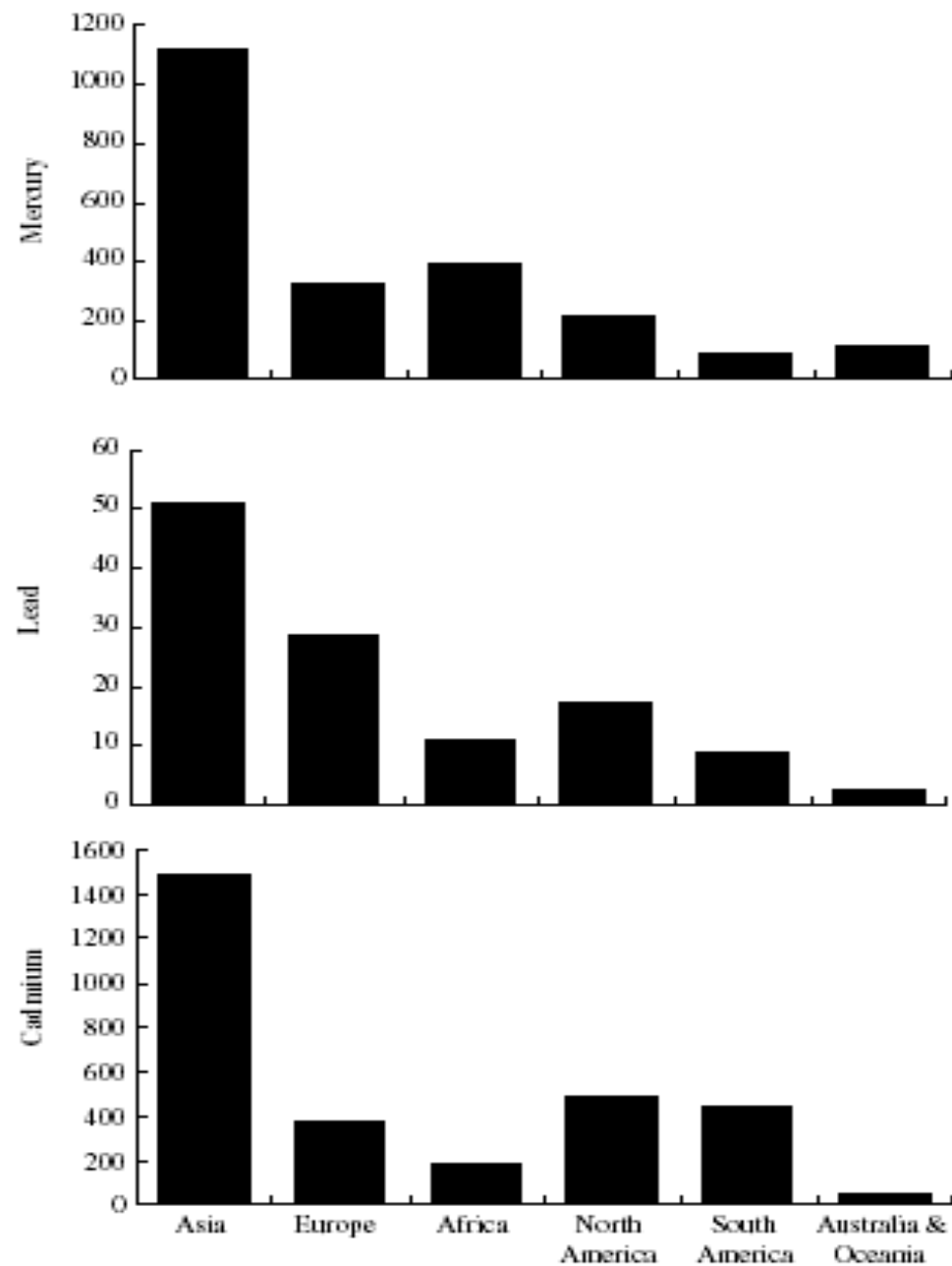


Fig. 13. Regional contribution of anthropogenic heavy metal emissions into the coastal and marine environment (AMAP, 2002).



**MERCURY (Hg)**

# Τοξικότητα Υδραργύρου

- Ο υδράργυρος προκαλεί νευρολογικές βλάβες, προβλήματα στο ανοσοποιητικό και γενετικές ανωμαλίες στα θυληστικά

[Clarkson (1987); von Burg and Greenwood (1991) ]

- Στους ανθρώπους σχετίζεται με νευρολογικές επιδράσεις, προβλήματα στην ανάπτυξη και βλάβες στο κυκλοφορικό.

[Guallar et al., (2002); Clarkson *et al.*, (2003); Murata *et al.* (2004); Grandjean et al. (2004) ]

# Τοξικότητα Υδραργύρου

- Στους ανθρώπους η επίδραση της αυξημένης συγκέντρωσης υδραργύρου περιλαμβάνει:
  - Περιορισμό του πεδίου όρασης
  - Απώλεια μνήμης και πονοκεφάλους
  - Έντονη τριχόπτωση

[Clarkson *et al.*, (2003)]



# Τοξικότητα Υδραργύρου

- Ο υδράργυρος στο θαλάσσιο περιβάλλον αναγνωρίζεται ως εξαιρετικά τοξικό στοιχείο για την ανθρώπινη υγεία

## Minamata disease

- Το 1952 ένα εργοστάσιο στη Minamata Ιαπωνίας που χρησιμοποιούσε υδράργυρο ως καταλύτη, προκάλεσε έκχυση μεγάλων ποσοτήτων αποβλήτων εμπλουτισμένων σε υδράργυρο.
- Το 1953 οι αλιείς και οι αγρότες της περιοχής έδειξαν συμπτώματα της ασθένειας (νευρολογικές βλάβες, παραμορφώσεις οστών).

# Minamata disease



- Ασθένεια που διαγνώστηκε το 1956 – συνδέθηκε με τη κατανάλωση ψαριών
  - 1957 απαγορεύτηκε η αλιεία στη περιοχή
  - 1959 – ο υδράργυρος ενοχοποιήθηκε ως η αιτία της ασθένεια
  - 1960 αναγνωρίστηκε η πηγή της ρύπανσης
  - 2000 περιπτώσεις – 41 θάνατοι και 700 άτομα με μόνιμες αναπηρείες
- ψάρια: 10-55 ppm (dry weight); δίθυρα 10-39 ppm (dry weight)**

# Τοξικότητα Υδραργύρου

- Στις ΗΠΑ εκτιμάται ότι 650.000 νεογέννητα κινδυνεύουν από νευρολογικά προβλήματα και προβλήματα ανάπτυξης κάθε χρόνο, λόγω της έκθεσής τους σε αυξημένες συγκεντρώσεις υδραργύρου [Mahaffey (2004)]
- Η πηγή του υδραργύρου είναι η ρυττασμένη θαλάσσια τροφή
- Επίπεδα συγκέντρωσης στα τρόφιμα πάνω από 0.5 έως 1.0 ppm θεωρούνται ως μη-ασφαλή για ανθρώπινη κατανάλωση

# Ο Υδράργυρος στα Ψάρια

- Τα περισσότερα είδη ψαριών έχουν επίπεδα υδραργύρου περίπου 0.15 ppm στον ιστό της σάρκας τους
- Ωστόσο, στο μπακαλιάρο λεχουν βρεθεί επίπεδα έως 1.29 ppm στη Σουηδία και τη Δανία
- Υψηλά επίπεδα έχουν ανιχνευθεί και στο τόννο
  - Blackfin tuna (*Thunnus atlanticus*) έως 2ppm
    - 81% υψηλότερα από το όριο των 0.5 ppm για την ανθρώπινη υγεία
  - Little tunny (*Euthynnus alletterus*) έως 3.4ppm
    - 75% υψηλότερα από το όριο των 0.5 ppm για την ανθρώπινη υγεία



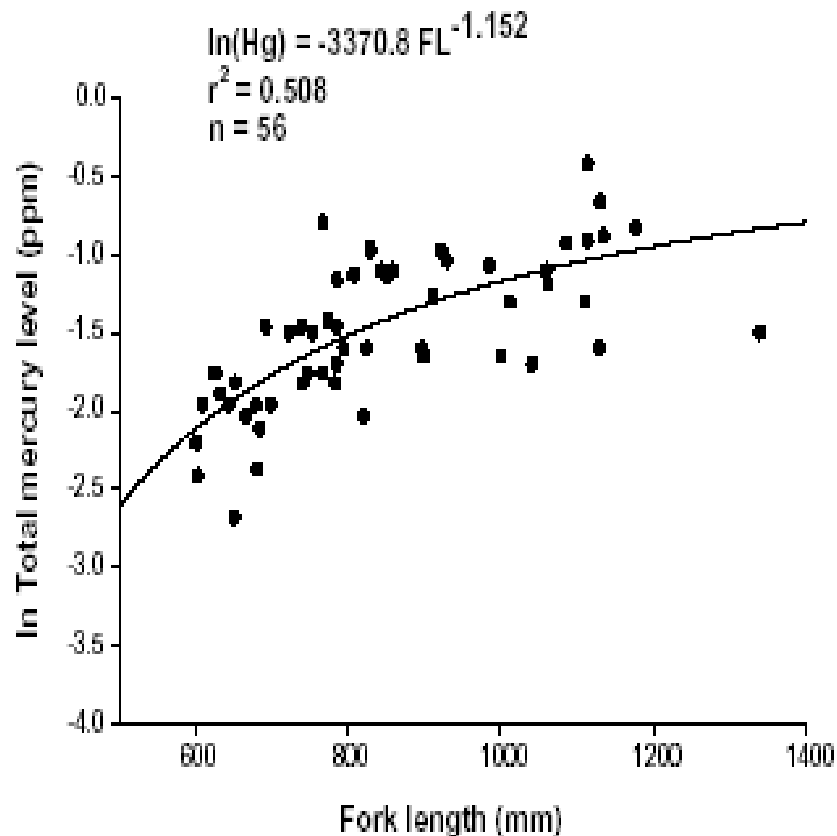


Fig. 2. Relationship between total mercury levels (ppm) and fork lengths (mm) of yellowfin tuna, *Thunnus albacares*, from offshore waters of the Atlantic coast of Florida.

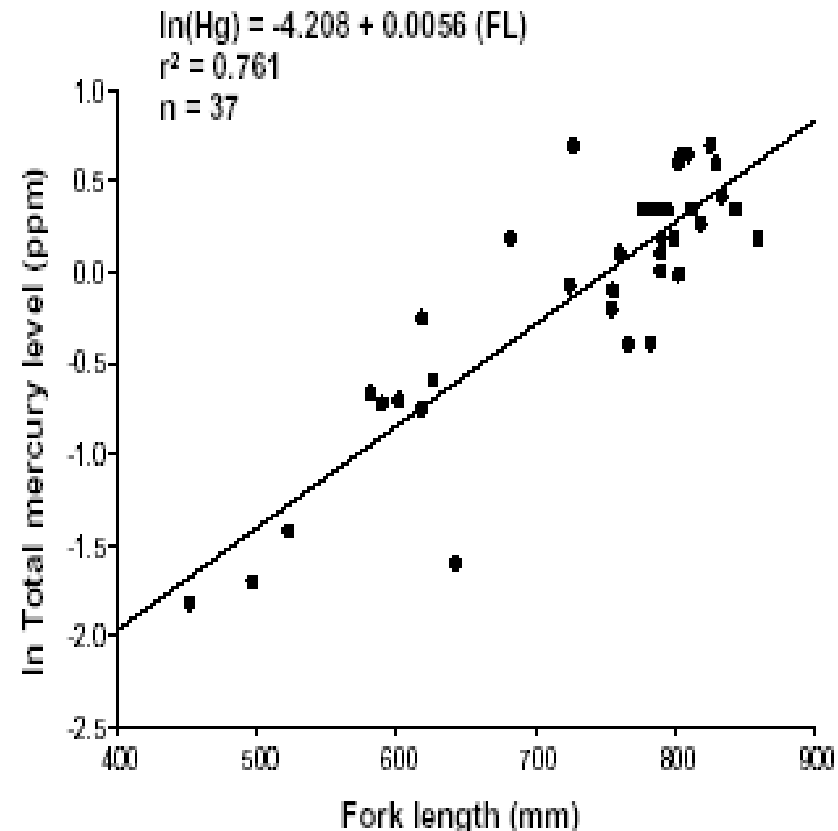


Fig. 4. Relationship between total mercury levels (ppm) and fork lengths (mm) of blackfin tuna, *Thunnus atlanticus*, from offshore waters of the Atlantic coast of Florida.

Τα πελαγικά είδη ψαριών παρουσιάζουν γενικά χαμηλότερα επίπεδα Hg.  
Τα βενθικά και τα παράκτια είδη ψαριών παρουσιάζουν γενικά υψηλότερα επίπεδα

# Ο Υδράργυρος στα Θαλάσσια Θηλαστικά

- Καθώς βρίσκονται στη κορυφή της τροφικής αλυσίδας και έχουν μεγάλη διάρκεια ζωής τα θαλάσσια θηλαστικά συσσωρεύουν υψηλές συγκεντρώσεις υδραργύρου
- Striped dolphins (*Stenella coeruleoalba*)  
485 ppm wet weight (~ 1600 ppm dry weight)  
[Honda *et al.*, (1983)]
- Bottlenose dolphins (*Tursiops truncatus*)  
13,156 ppm dry weight  
[Leonzio *et al.*, (1992)]

# Υδράργυρος στο κρέας φαλαινών



Τελευταίες έρευνες στο κρέας κητωδών το οποίο προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση έδειξαν εξαιρετικά υψηλά επίπεδα υδραργύρου

Η μέση συγκέντρωση ήταν 22 και 18 φορές υψηλότερη από τα επίπεδα που επιτρέπονται διεθνώς (0.4 ppm)

Στο συκώτι τα επίπεδα ξεπέρασαν τις 200 φορές (1,980 ppm - wet weight).

Ποντίκια που έφαγαν το κρέας αυτό έδειξαν νευρολογικά προβλήματα ακόμα και μετά τη πρώτη δόση.

**Table 5.4** Consumption (t) of mercury in the USA

Use	1968	1974–75	1984	1988	1992
Electrical apparatus	667	783	1170	207	124
Chlor-alkali industry	602	789	253	354	209
Paints	369	370	160	197	—
Industrial and control instruments	275	320	98	77	52
Dental	106	131	49	53	37
Agriculture	118	91	—	—	—
Catalysts	66	82	112	—	—
Laboratory use	69	72	8	26	18
Pharmaceuticals	15	22	—	—	—
Paper and pulp	14	9	—	—	—
Amalgams	9	9	—	—	—
Other	298	206	48	55	145
Total	2628	2882	1798	1503	621

# Τάσεις Εκπομπών Υδραργύρου

- Κατά τα τελευταία 100 χρόνια υπήρξε έως και 20-πλάσια αύξηση στις εκπομπές υδραργύρου στη θάλασσα
- Το 70% των εκπομπών υδραργύρου οφείλονται σε ανθρωπογενείς πηγές
- Τα τελευταία 10 χρόνια η εκπομπές μειώθηκαν αλλά παραμένουν 11-πλάσιες από τις προ-βιομηχανικές.

# Κάδμιο (Cd)

- Κύριες πηγές καδμίου είναι:
  - Παραπροϊόντα εξόρυξης ψευδαργύρου
  - Παραγωγή μπαταριών νικελίου - καδμίου
- Άλλες πηγές:
  - Καύση υδρογονανθράκων (0.25-0.5 ppm) και πετρελαίου (0.3ppm)
  - Καύση λάστιχων αυτοκινήτων (20-90 ppm)
  - Φωσφορικά λιπάσματα (φωσφορίτης 100 ppm Cd)
  - Λύματα (30 ppm)
- Εισροή καδμίου στον ωκεανό:
  - 8000 τόνοι/έτος - 50% ανθρωπογενείς

# Κάδμιο (Cd)

## Τοξικές επιδράσεις

Υψηλά επίπεδα καδμίου μπορεί να προκαλέσουν:

- Περιορισμένη ανάπτυξη παιδιών,
- Προβλήματα στα νεφρά,
- μεγαλοκαρδίες,
- υπέρταση,
- καρκίνο

[Kostial (1986); Stoeppler (1991)]

Στους ανθρώπους, συγκεντρώσεις καδμίου πάνω από 200-400 ppm στον ιστό των νεφρών προκαλεί ανεπανόρθωτες βλάβες

Piotrowski & Coleman (1980)

Νεφρική ανεπάρκεια  
προκαλείται και στα  
θαλάσσια θηλαστικά λόγω  
αυξημένων  
συγκεντρώσεων καδμίου  
στο συκώτι





# Μόλυβδος (Pb)

- Ο μόλυβδος χρησιμοποιείται:
  - Στο περίβλημα μπαταριών, σε σωληνώσεις, κλπ
  - 43 εκατομμύρια τόνοι παράγονται κάθε χρόνο
- 10% της παραγωγής μολύβδου αφορά τη παραγωγή του τετρα-αιθυλικού μολύβδου (πρόσθετα μολύβδου)
- Υψηλά επίπεδα μολύβδου έχουν ανιχνευθεί στο θαλάσσιο παράκτιο περιβάλλον κατά μήκος ακτών με υψηλή κίνηση αυτοκινήτων
  - π.χ., 10 ppm στα ψάρια που αλιεύονται 300 μίλια μακριά από τις ακτές των ΗΠΑ
  - Υψηλά επίπεδα στα κητώδη στη Μεγάλη Βρετανία λόγω των πρόσθετων μολύβδου στη βενζίνη (up to 4.3 ppm wet weight ~ 14 ppm dry weight) [Law *et al.*, (1992)]

# Μόλυβδος (Pb)

- Οι τοξικές επιπτώσεις μολύβδου είναι:
  - αναιμία,
  - Βλάβες νεφρών,
  - υπέρταση,
  - Καρδιακές ασθένειες,
  - Ασθένειες ανοσοποιητικού και νευρολογικές βλάβες

Quaterman (1986)

# References

Clark, R.B. 2001. Metals. In: *Marine Pollution. 5<sup>th</sup> Ed.*, pp. 98-125. Oxford University press, Oxford.

- Adams, D.H. 2004. Total mercury levels in tunas from offshore waters of the Florida Atlantic coast. *Marine Pollution Bulletin* 49: 659-663
- Adams, D.H. and Onorato, G.V. 2005. Mercury concentrations in red drum, *Sciaenops ocellatus*, from estuarine and offshore waters of Florida. *Marine Pollution Bulletin* 50: 291-300.
- Bennett, P.M., Jepson, P.D., Law, R.J., Jones, B.R., Kuiken, T., Baker, J.R., Rogan, E. and Kirkwood, J.K. 2001. Exposure to heavy metals and infectious disease mortality in harbour porpoises from England and Wales. *Environmental Pollution* 112: 33-40.
- Clarkson, T. 1987. Mercury. In: *Trace Metals in Human and Animal Nutrition. Vol. 1* (Ed. W. Mertz). Academic Press, Florida.
- Clarkson, T.W., Magos, L. and Myers G.J. 2003. The toxicology of mercury - current exposures and clinical manifestations. *New England Journal of Medicine* 349: 1731-1737.
- Das, K., Siebert, U., Fontaine, M., Jauniaux, T., Holsbeek, L., and Bouquegneau, J.-M. 2004. Ecological and pathological factors related to trace metal concentrations in harbour porpoises *Phocoena phocoena* from the North Sea and adjacent areas. *Marine Ecology Progress Series* 281: 283-295.
- Endo, T., Haraguchi, K., Cipriano, F., Simmonds, M.P., Hotta, Y. and Sakata, M. 2004. Contamination by mercury and cadmium in the cetacean products from the Japanese market. *Chemosphere* 54:1653-1662.
- Endo, T., Hotta, Y., Haraguchi, K. and Sakata, M. 2003a. Mercury contamination in the red meat of whales and dolphins marketed for human consumption in Japan. *Environmental Science and Technology* 37: 2681-2685.
- Endo, T., Haraguchi, K., and Sakata, M. 2003b. Renal toxicity in rats after oral administration of mercury-contaminated boiled whale livers marketed for human consumption. *Archives Environmental Contamination and Toxicology* 44:412-416.

Endo, T., Haraguchi, K., and Sakata, M. 2002. Mercury and selenium concentrations in the internal organs of toothed whales and dolphins marketed for human consumption in Japan. *Science of the Total Environment* 300: 15-22

Fujise, Y., Honda, K., Tatsukawa, R. and Mishima, S. 1988. Tissue distribution of heavy metals in Dall's porpoise in the northwestern Pacific. *Marine Pollution Bulletin* 19: 226-30.

Grandjean, P., Murata, K., Budtz-Jørgensen, E. and Weihe, P. 2004. Cardiac autonomic activity in methylmercury neurotoxicity: 14-year follow-up of a Faroese birth cohort. *Journal of Pediatrics* 144:169-176.

Guallar, E., Sanz-Gallardo, M.I., van't Veer, P., Bode, P., Aro, A., Gomez-Aracena, J., Kark, J.D., Riemersma, R.A., Martin-Moreno, J.M. and Kok, F.J. 2002. Mercury, fish oils, and the risk of myocardial infarction. *New England Journal of Medicine* 347: 1747-1754.

Honda, K., Tatsukawa, R., Itano, K., Miyazaki, N. and Fujiyama, T. 1983. Heavy metal concentrations in muscle, liver and kidney tissue of Striped dolphin *Stenella coeruleoalba* and their variations with body length, weight, age and sex. *Agricultural and Biological Chemistry* 47: 1219-1228.

Islam, M.S. and Tanaka M. 2004. Impacts of pollution on coastal and marine ecosystems including coastal and marine fisheries and approach for management: a review and synthesis *Marine Pollution Bulletin* 48: 624-649.

Kostial, K. 1986. Cadmium. In: *Trace Elements in Human and Animal Nutrition*. 5<sup>th</sup> Ed. Vol. 2. (Ed. W. Hertz). Academic Press. Orlando.

Leonzio, C., Focardi, S and Fossi, C. 1992. Heavy metals and selenium in stranded dolphins of the northern Tyrrhenian (NW Mediterranean). *Science of the Total Environment* 119: 77-84.

Mahaffey, K.R. 2004. Methylmercury: epidemiology update. Presentation at the National Forum on Contaminants in Fish, San Diego, January 28, 2004.

Murata, K., Weihe, P., Budtz-Jørgensen, E., Jørgensen, P.J., Grandjean, P. 2004. Delayed brainstem auditory evoked potential latencies in 14-year-old children exposed to methylmercury. *Journal of Pediatrics* 144 177-183.

Parsons, E.C.M. 1999. Trace metal concentrations in the tissues of cetaceans from Hong Kong's territorial waters. *Environmental Conservation* 26: 30-40.

Piotrowski, J.K. and Coleman. D.O. 1980. *Environmental hazards of heavy metals: summary evaluation of lead, cadmium, and mercury – a general report*. UNEP, Nairobi.

Quaterman, J. 1986. Lead. In: *Trace metals in human and animal nutrition*. Vol. 2 (Ed. W. Mertz). Academic Press, Florida.

Rawson, A.J., Patton, G.W., Hofmann, S., Pietra, G.G. and Johns, L. 1993. Liver abnormalities associated with chronic mercury accumulation in stranded Atlantic bottlenose dolphins. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 25: 41-47.

Rawson, A.J., Patton, G.W., Hofmann, S., Pietra, G.G. and Johns, L. 1993. Liver abnormalities associated with chronic mercury accumulation in stranded Atlantic bottlenose dolphins. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 25: 41-47.

Schuster, P.F., Krabbenhoft, D.P., Naftz, D.L., Cecil, L.D., Olson, M.L., Dewild, J.F., Susong, D.D., Green, J.R. and Abbott, M.L. 2002. Atmospheric mercury deposition during the last 270 years: a glacial ice core record of natural and anthropogenic sources. *Environmental Science and Technology* 36: 2303-2310.

Siebert, U., Joiris, C., Holsbeek, L., Benkes, H., Failing, K., Frese, K. and Petzinger, E. 1999. Potential relation between mercury concentrations and necropsy findings in cetaceans from German waters of the North and Baltic Seas. *Marine Pollution Bulletin* 38: 285-295.

Steuerwald, U., Weihe, P., Jorgensen, P.J., Bjerve, K., Brock, J., Heinzow, B., Budtz-Jorgensen, E. and Grandjean, P. 2000. Maternal seafood diet, methyl mercury exposure, and neonatal neurologic function. *Journal of Pediatrics* 136: 599-605.

Stoeppler, M. 1991. Cadmium. In: *Metals and their compounds in the environment*. (Ed. E. Merian). VCH Publishers, Weinheim, Germany.

Von Burg, R. and Greenwood, M.R. 1991. Mercury. In: *Trace Metals and their Compounds in the Environment* (Ed. by E. Merian). VCH Publishers, Weinheim, Germany.

## SLIDE IMAGES:

Moore, C. 2002. Historical background of mercury in the environment.  
Paper presented at the Mercury Forum, Mercury Forum, May 20-21, 2002, Mobile, TX.  
<[http://www.masgc.org/mercury/ppt/Moore-ppt\\_files/frame.htm](http://www.masgc.org/mercury/ppt/Moore-ppt_files/frame.htm)>