

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**  
**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**  
**ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΑΝΟΡΓΑΝΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΣ ΣΕ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΤΗΝ**  
**ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ**

**ΧΑΝΙΩΤΑΚΗ ΑΡΓΥΡΩ**

**Επιβλέπων καθηγητής: ΝΙΚΟΣ ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ**

**ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2013**

## Περίληψη

Μια ειδική κατηγορία ανόργανων αλάτων που αποτελούν συστατικά του θαλάσσιου νερού είναι τα άλατα αζώτου, φωσφόρου και πυριτίου, γνωστά ως θρεπτικά άλατα. Τα θρεπτικά άλατα έχουν εξαιρετική σημασία για την αύξηση των οργανισμών και την παραγωγικότητα των θαλάσσιων οικοσυστημάτων.

Έλλειψη ενός ή περισσότερων θρεπτικών συστατικών σε μια θάλασσα οδηγεί στο φαινόμενο του ολιγοτροφισμού με αποτέλεσμα τη μειωμένη παραγωγική ικανότητα του οικοσυστήματος.

Η ατμόσφαιρα αποτελεί σημαντική πηγή θρεπτικών σε ανοιχτές θάλασσες, σε ολιγοτροφικές θάλασσες και σε περιόδους εποχικής στρωματοποίησης των υδάτων όπου οι υπόλοιπες πηγές θρεπτικών εξασθενούν.

Η Μεσόγειος θάλασσα αποτελεί ένα ολιγοτροφικό θαλάσσιο οικοσύστημα με αύξηση της ολιγοτροφικότητας προς τα ανατολικά. Μελέτη που εστιάζει στην Ανατολική Μεσόγειο έχει δείξει ότι το συνολικό ποσοστό του διαλυτού ανόργανου αζώτου που εισέρχεται στη θάλασσα μέσω της ατμόσφαιρας αποτελεί περίπου το 370% του αζώτου που χρησιμοποιείται από τους θαλάσσιους οργανισμούς.

Παρόλα αυτά η Ανατολική Μεσόγειος παραμένει υπερ – ολιγοτροφική γεγονός που οδηγεί στην υπόθεση ότι η ολιγοτροφικότητα της περιοχής ρυθμίζεται από άλλα θρεπτικά όπως ο φώσφορος.

Στην παρούσα εργασία μετρήθηκε ο ολικός ανόργανος φώσφορος (TIP) και ο διαλυτός ανόργανος φώσφορος (DIP) σε δείγματα βροχής και αερολυμάτων. Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε δύο μακρινές παραθαλάσσιες περιοχές: στο νησί της Κρήτης και στο Erdemli στην Τουρκία. Επίσης μετρήθηκε η εναπόθεση του σωματιδιακού φωσφόρου.

Η υγρή και η ξηρή εναπόθεση του διαλυτού ανόργανου φωσφόρου στην Κρήτη συγκρίθηκε με ταυτόχρονες μετρήσεις του διαλυτού αζώτου (DIN) και με μετρήσεις παραγωγικότητας από τη βιβλιογραφία.

Τα αποτελέσματα μας αποδεικνύουν ότι τόσο στην υγρή όσο και στην ξηρή εναπόθεση ο μοριακός λόγος DIN/DIP είναι ανάμεσα στο 63 και στο 349, περίπου 22 φορές υψηλότερος από τον παρατηρούμενο λόγο N/P, ο οποίος στην Ανατολική Μεσόγειο θάλασσα κυμαίνεται από 25 έως 28.

Επίσης φαίνεται ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση του DIP μπορεί να συνεισφέρει σημαντικά στη νέα παραγωγικότητα (πάνω από το 38%) ειδικά κατά την περίοδο του καλοκαιριού και της άνοιξης (όταν η στρωματοποίηση του νερού είναι μέγιστη).

Ακόμα βρέθηκε ότι η προέλευση των αερίων μαζών επηρεάζει τη διαλυτότητα του φωσφόρου. Οι χαμηλότερες τιμές για τον λόγο DIP/TIP σχετίζονται με τους ΝΑ και ΝΔ τομείς και οι υψηλότερες με τους Β τομείς.

## Ευχαριστίες

Η παρούσα διατριβή, για την απόκτηση του μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης, πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών διεργασιών του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης. Η επίβλεψη έγινε από τον καθηγητή κ. Νίκο Μιχαλόπουλο, στον οποίο θα ήθελα να εκφράσω τις βαθύτατες ευχαριστίες μου, για την καθοδήγηση και την υποστήριξη που μου πρόσφερε.

Ευχαριστώ τον καθηγητή κ. Ευριπίδη Στεφάνου, για τη βοήθεια του στην προσπάθεια μου.

Ευχαριστώ την καθηγήτρια κ. Μαρία Κανακίδου και τον καθηγητή κ. Απόστολο Σπύρο για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική επιτροπή.

Παράλληλα θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους καθηγητές του προγράμματος «Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος» καθώς και το τμήμα Χημείας που με δέχτηκε ως μεταπτυχιακή φοιτήτρια, και μου έδωσε την ευκαιρία να διευρύνω τις γνώσεις μου στον τομέα των Περιβαλλοντικών Επιστημών.

Ευχαριστώ τον Διδάκτορα χημικό Ηλία Κωβαίο, για τις υποδείξεις και τη βοήθεια του.

Ευχαριστώ ακόμα όλους τους μεταπτυχιακούς φοιτητές με τους οποίους συνεργάστηκα στο εργαστήριο.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, χωρίς τη βοήθεια και την ενθάρρυνση της οποίας, τίποτα δε θα είχα καταφέρει.

Στον Λάμπη, το Βασίλη, το Μάριο και τη Στέλλα.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	2
1.1	ΕΥΤΡΟΦΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΟΛΙΓΟΤΡΟΦΙΣΜΟΣ ΣΤΗ ΘΑΛΑΣΣΑ .....	2
2	ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ .....	5
2.1	Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΣΤΗ ΘΑΛΑΣΣΑ.....	5
2.2	ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ Ν και Ρ ΣΤΗ ΘΑΛΑΣΣΑ .....	9
3	Η ΜΕΣΟΓΕΙΟΣ ΘΑΛΑΣΣΑ.....	13
3.1	ΟΡΙΣΜΕΝΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ.....	13
3.2	ΟΙ ΙΔΙΑΙΤΕΡΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ.....	17
3.3	ΠΙΘΑΝΑ ΑΙΤΙΑ ΥΨΗΛΟΥ ΛΟΓΟΥ Ν/Ρ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ.....	20
4	ΦΩΣΦΟΡΟΣ .....	24
4.1	ΜΟΡΦΕΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΣΤΟ ΦΛΟΙΟ ΤΗΣ ΓΗΣ ΚΑΙ ΣΤΟΝ ΩΚΕΑΝΟ .....	24
4.2	Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΣΤΟΝ ΩΚΕΑΝΟ.....	27
4.3	ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ.....	31
5	ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ .....	34
6	ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ.....	35
6.1	ΤΟΠΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ .....	35
6.2	ΠΕΡΙΟΔΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ .....	37
6.3	ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ .....	38
6.3.1	Υγρή εναπόθεση .....	38
6.3.2	Συλλογή αερολυμάτων .....	39
6.3.3	Συλλογή δειγμάτων ξηρής εναπόθεσης .....	41
7	ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ .....	43
7.1	ΠΡΟΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	43
7.1.1	Δείγματα Αερολυμάτων .....	43
7.1.2	Δείγματα Υγρής Εναπόθεσης.....	43
7.2	ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ .....	45
7.2.1	Ιοντική χρωματογραφία.....	45
7.2.2	Φασματοφωτομετρικές τεχνικές .....	45
7.2.3	Έλεγχος αξιοπιστίας της μεθόδου.....	48
8	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	52
8.1	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΥΓΡΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ .....	52
8.1.1	Υγρή Εναπόθεση του DIP και του TRP.....	52
8.1.2	Υγρή εναπόθεση του DIN.....	54
8.2	ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ .....	55
8.2.1	Τα επίπεδα των DIP και TIP.....	55
8.2.2	Συγκεντρώσεις των αερολυμάτων σε DIN.....	63
8.3	ΟΛΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΤΩΝ DIP ΚΑΙ DIN ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ .....	65
9	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	69
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	73

# 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

## 1.1 ΕΥΤΡΟΦΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΟΛΙΓΟΤΡΟΦΙΣΜΟΣ ΣΤΗ ΘΑΛΑΣΣΑ

«Νερό αρχή των πάντων» κατά το Θαλή και ένα από τα τέσσερα βασικά στοιχεία κατά τον Αριστοτέλη. Το νερό είναι προϋπόθεση ζωής. Είναι η ίδια η ζωή. Αποτελεί το παρελθόν μας, το λόγο για τον οποίο βιώνουμε το παρόν και την ελπίδα για να βλέπουμε το μέλλον μας.

Η θάλασσα υπήρξε πάντα για τον άνθρωπο, πηγή ζωής, πλούτου και πολιτισμού. Αποτέλεσε κυρίαρχη έμπνευση ανθρώπων της τέχνης και της επιστήμης.

Κατά τη διάρκεια του γεωλογικού χρόνου η θάλασσα δεν άλλαξε μόνο ως προς τη μορφή, αλλά και ως προς την χημική σύσταση. Ο αρχέγονος ωκεανός δημιουργήθηκε όταν η θερμοκρασία της επιφάνειας της Γης έπεσε κάτω από το σημείο ζέσεως του νερού. Με την εμφάνιση του πρώτου ωκεανού άρχισαν να δημιουργούνται τα πρώτα θαλάσσια ιζήματα και ιζηματογενή πετρώματα. Η μελέτη αυτών των πετρωμάτων δείχνει ότι, πριν 1.5-2 δισεκατομμύρια χρόνια, η χημική σύσταση της θάλασσας ήταν πολύ διαφορετική από τη σημερινή. Μια σημαντική διαφορά εντοπίζεται στη ποσότητα διαλυμένου οξυγόνου, που ήταν τότε πολύ μικρότερη από τη σημερινή. Με τη σταδιακή ανάπτυξη των φυτών οι ποσότητες του παραγόμενου οξυγόνου αυξήθηκαν. Η σημερινή σύσταση του θαλάσσιου νερού προέρχεται από την παγίωση μιας δυναμικής ισορροπίας, ανάμεσα στο ποσό των διαλυτών συστατικών που προστίθενται στη θαλάσσια μάζα από την ατμόσφαιρα, τη λιθόσφαιρα και τη βιόσφαιρα και σε αυτά που απομακρύνονται από τη θάλασσα, μέσω της ενσωμάτωσης τους στα ιζήματα των βυθών ή μέσω της επιστροφής τους στην ατμόσφαιρα και τη βιόσφαιρα.

Μια ειδική κατηγορία ανόργανων αλάτων τα οποία αποτελούν συστατικά του θαλάσσιου νερού είναι τα άλατα αζώτου, φωσφόρου και πυριτίου, γνωστά ως θρεπτικά άλατα. Τα θρεπτικά άλατα έχουν εξαιρετική σημασία για την αύξηση των οργανισμών και την παραγωγικότητα των θαλάσσιων οικοσυστημάτων. Είναι απαραίτητα στα φυτά τα οποία μέσω της φωτοσύνθεσης μετατρέπουν την ανόργανη ύλη σε οργανική. Υπέρμετρη αύξηση των συγκεντρώσεων θρεπτικών αλάτων οδηγεί σε αντίστοιχη διόγκωση της πρωτογενούς παραγωγής, η οποία δεν μπορεί να καταναλωθεί. Το φαινόμενο αυτό, γνωστό ως **ευτροφισμός**, οδηγεί σε αύξηση του αριθμού των κυανοβακτηρίων και των αλγών (φυτοπλαγκτόν) τόσο που να σχηματίζουν επικάλυμμα στις υδάτινες επιφάνειες, προκαλώντας σκίαση στο νερό κάτω από την επιφάνεια. Χωρίς φως οι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί στον πυθμένα θανατώνονται, προσφέροντας ακόμα μεγαλύτερη ποσότητα τροφής σε βακτήρια αποικοδομητές, που συνεχίζουν να αναπτύσσονται. Καθώς ο αριθμός των βακτηρίων αυξάνεται, η κατανάλωση του διαλυμένου στο νερό οξυγόνου αυξάνεται δραματικά, ενώ η παραγωγή ελαττώνεται, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει οξυγόνο για τους μη φωτοσυνθετικούς οργανισμούς, όπως π.χ. τα ψάρια. Τα ψάρια είναι οι πρώτοι οργανισμοί που πεθαίνουν ενώ ακολουθούν τα βακτήρια δημιουργώντας ένα νεκρό οικοσύστημα. Άλλα αποτελέσματα του ευτροφισμού είναι η εμφάνιση τοξικότητας, η δημιουργία οσμών και γλοιωδών επικαλύψεων άρα η μείωση της αισθητικής αξίας του περιβάλλοντος καθώς και οι περιορισμένες δυνατότητες για αναψυχή (Dokulil and Teubner 2011, Khan and Ansari 2005).

Ο **ολιγοτροφισμός** μιας θάλασσας από την άλλη είναι μια κατάσταση κατά την οποία υπάρχει έλλειψη ενός ή περισσότερων θρεπτικών συστατικών με αποτέλεσμα τη μειωμένη παραγωγική ικανότητα του οικοσυστήματος.

Ο ευτροφισμός στα περισσότερα υδάτινα οικοσυστήματα επιταχύνεται τα τελευταία χρόνια λόγω της ανάπτυξης της γεωργίας που συχνά γίνεται χωρίς σχεδιασμό και πρόβλεψη για τις επιπτώσεις της εντατικοποίησης της στους υδάτινους αποδέκτες. Έτσι δημιουργείται πρόβλημα με τις αυξημένες απορροές λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων. Στο πρόβλημα έρχεται να προστεθεί η αστική και η βιομηχανική ρύπανση επιδεινώνοντας την κατάσταση (Garcia-Pintado et al. 2007, Hong et al. 2012, Moturi et al. 2005, Suh and Yee 2011).

Ωστόσο, όσο απομακρυνόμαστε από τις ακτές ο ρόλος των παραπάνω πηγών, όσον αφορά την παροχή θρεπτικών προς τη θάλασσα, εξασθενεί, ενώ αντίθετα ενισχύεται η συνεισφορά της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, η οποία στις ανοιχτές θάλασσες κυριαρχεί (Baker et al. 2006a, Duce et al. 2009, Izquierdo et al. 2012, Galloway et al., 2008). Επομένως, είναι ανάγκη να διερευνηθεί ο ρόλος της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, ιδιαίτερα σε περιπτώσεις ολιγοτροφικών θαλάσσιων περιοχών όπου οι ατμοσφαιρικές εισροές έχουν πρωτεύουσα σημασία για την αύξηση της παραγωγικότητας (Carbo et al. 2005, Christodoulaki et al., 2013, Markaki et al., 2003).



## 2 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ

### 2.1 Ο ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ ΣΤΗ ΘΑΛΑΣΣΑ

Η ατμόσφαιρα και ο ωκεανός είναι δύο δυναμικά διαμερίσματα της Γης τα οποία αλληλεπιδρούν διαρκώς καθώς ανταλλάσσουν θερμική και μηχανική ενέργεια, αλλά και μια πληθώρα χημικών ουσιών, όπως αέρια και αιωρούμενα σωματίδια, που ποικίλουν σημαντικά στο χώρο και στο χρόνο και επιδρούν στους παγκόσμιους βιογεωχημικούς κύκλους (Bonnet et al. 2005).

Η ατμόσφαιρα είναι ένας σημαντικός και σε μερικές περιπτώσεις ο επικρατών τρόπος μεταφοράς ουσιών από τις ηπείρους σε παράκτιες περιοχές και σε ανοιχτές θάλασσες. Αυτές οι ουσίες που μεταφέρονται περιέχουν σκόνη από ορυκτά, υπολείμματα φυτών, βαριά μέταλλα, διάφορες μορφές αζώτου από διεργασίες καύσης και λιπάσματα, παρασιτοκτόνα, καθώς και μια ευρεία γκάμα συνθετικών οργανικών ενώσεων από βιομηχανικές και οικιακές πηγές. Μερικές από αυτές τις ουσίες όπως ο Pb και οι χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, όταν μεταφέρονται από την ατμόσφαιρα στους ωκεανούς είναι δυνητικά βλαβερές για τα θαλάσσια βιολογικά συστήματα, ενώ άλλες, όπως το N, ο P, ο Fe και ορισμένα ιχνοστοιχεία αποτελούν θρεπτικά και μπορεί να ενισχύουν τη θαλάσσια παραγωγικότητα. Για μερικές ουσίες όπως π.χ. το Al, το Cd, ο Pb και μερικές σπάνιες γαίες, η ατμοσφαιρική ροή έχει σημαντική επίδραση στους χημικούς τους κύκλους στους ωκεανούς (Guerzoni et al. 1999).

Οι επιδράσεις των ιχνοστοιχείων στο φυτοπλαγκτόν στο θαλάσσιο περιβάλλον είναι ένα ενεργό πεδίο έρευνας (Bruland et al. 1991, Sunda and Huntsman 1995a,b, Saito et al. 2005, Moore et al. 2006, Paytan et al. 2009). Πολλές πληροφορίες είναι διαθέσιμες για το περιεχόμενο των αερολυμάτων σε μεταλλικά

ιχνοστοιχεία, οι οποίες συγκεντρώθηκαν από περιοχές σε όλο τον κόσμο (Duce et al. 1991, Chen et al. 2008, Trapp et al. 2010), και οι ανθρωπογενείς πηγές φαίνεται να έχουν υψηλότερη αναλογία διαλυτών (και ενδεχομένως βιοδιαθέσιμων) μετάλλων από ότι οι πηγές ορυκτών (Sedwick et al. 2007, Sholkovitz et al. 2010, 2012). Η επίδραση της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης N (Prospero and Savoie 1989, Prospero et al. 1996, Paerl 1997, Bange et al. 2000, Duce et al. 2008, Mackey et al. 2010), Fe (Duce and Tindale 1991, Mills et al. 2004, Jickells et al. 2005, Moore et al. 2006), και P (Bergametti et al. 1992, Herut et al. 1999, Mackey et al. 2007, 2012a) στην ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού έχει τεκμηριωθεί.

Οι υπολογισμοί που γίνονταν για ιχνοστοιχεία και θρεπτικά στους ωκεανούς, βασίζονταν παλιότερα στις ροές των ποταμών και είχαν αμελήσει την ατμοσφαιρική εισροή (Guerzoni et al. 1999). Για ορισμένες όμως περιοχές, η ατμοσφαιρική εναπόθεση μπορεί να είναι η κύρια πηγή αρκετών βιολογικά σημαντικών μετάλλων, όπως συμβαίνει στην ανοιχτή θάλασσα όπου η συνεισφορά των ποταμών και των υπόγειων υδάτων είναι ανεπαρκής και ιδιαίτερα κατά την περίοδο της εποχικής στρωματοποίησης των υδάτων, οπότε τα επιφανειακά νερά δεν εμπλουτίζονται με θρεπτικά από τα βαθιά νερά (Guieu et al. 2010, Mackey et al. 2012b). Για παράδειγμα, σε μελέτη που έγινε στην Ανατολική Μεσόγειο βρέθηκε ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση (υγρή και ξηρή) κύριων μετάλλων και ιχνοστοιχείων (V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd και Pb) είναι αρκετή για να κλείσει το ισοζύγιο των μετάλλων στη στήλη του νερού (Theodosi et al. 2010a,b). Επίσης, μελέτη που έγινε στη Μαύρη Θάλασσα, έδειξε ότι κατά μέσο όρο από την επιφάνεια προς τα βαθύτερα στρώματα νερού το 26% και το 83% των εισροών μετάλλων παρέχεται με εναπόθεση από την ατμόσφαιρα (Theodosi et al. 2012), υποδεικνύοντας έτσι τον κυρίαρχο ρόλο της

ατμοσφαιρικής εναπόθεσης ως μια εξωτερική πηγή ιχνοστοιχείων στις περιοχές αυτές.

Η ατμόσφαιρα είναι ένα πολύ δυναμικό διαμέρισμα του συστήματος της γης, μέσα στο οποίο οι συγκεντρώσεις των δραστικών αερίων και του σωματιδιακού υλικού διαφέρουν αξιοσημείωτα χωρικά και χρονικά. Αυτή η διαφοροποίηση κυμαίνεται από γρήγορες καθημερινές αλλαγές στις συγκεντρώσεις των ρυπαντών (Pb, Cd, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>) έως μαζικές χρονικές και χωρικές αλλαγές στο φορτίο σκόνης, όπως συμβαίνει πάνω από όλη τη Μεσόγειο και τον Βόρειο Ατλαντικό, σαν αποτέλεσμα των επεισοδίων σκόνης από τη Σαχάρα - Βόρειο Αφρική (Guerzoni et al. 1997, Dulac et al. 1996, Loye-Pilot and Martin 1996, Baker et al. 2006a, Bartoli et al. 2005, Guieu et al. 2010, Izquierdo et al. 2012).

Για παράδειγμα, οι Izquierdo et al. (2012), ανέφεραν ότι σε ετήσια βάση, ο προερχόμενος από την ατμόσφαιρα διαλυτός P, συνεισφέρει < 1 % στην ετήσια νέα πρωτογενή παραγωγικότητα στη δυτική Μεσόγειο. Όμως, ένα ισχυρό επεισόδιο σκόνης από την Αφρική (22 – 27 Μαΐου, 2008) συνεισέφερε 24 – 33 % στην προερχόμενη από τον ατμοσφαιρικό P νέα ετήσια παραγωγή. Ιδιαίτερα, το καλοκαίρι (περίοδος στρωματοποίησης των νερών), τα διαλυμένα φωσφορικά στα επιφανειακά νερά υπολογίστηκε ότι εμπλουτίστηκαν από τις ατμοσφαιρικές εισροές σε σημείο που ο προερχόμενος από την ατμόσφαιρα P να είναι ικανός να στηρίξει τη νέα πρωτογενή παραγωγή σε ολόκληρη την ανοιχτή Μεσόγειο (Guieu et al. 2010).

Η μεγάλη χωρική και χρονική διαφοροποίηση της μεταφοράς και εναπόθεσης σκόνης, μαζί με τη μικρή διάρκεια των ωκεανογραφικών ερευνητικών ταξιδιών, κάνουν δύσκολους τους υπολογισμούς εναπόθεσης σκόνης στις περιοχές του ανοιχτού ωκεανού, με εξαίρεση τα νησιά όπου η δειγματοληψία μπορεί να είναι

συνεχής, όπως για παράδειγμα συμβαίνει με την Κρήτη στην Ανατολική Μεσόγειο (Theodosi et al. 2010a,b, Markaki et al. 2010, Kanakidou et al. 2011).

Είναι ενθαρρυντικό όμως το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις μετάλλων σε αερολύματα που συλλέχθηκαν από πλοίο πάνω από τη Βόρειο Θάλασσα, (Yaqub et al. 1991) είναι συγκρίσιμα με δείγματα που συλλέχθηκαν στην ακτή (Chester et al. 1993). Αυτό το αποτέλεσμα δείχνει ότι οι ατμοσφαιρικές ροές που υπολογίζονται στις παράκτιες περιοχές μπορούν να λαμβάνονται υπόψη σε κοντινές θαλάσσιες περιοχές. Όμοιο αποτέλεσμα βρέθηκε στη Δυτική Μεσόγειο όπου οι Martin et al. (1989) και Chester et al. (1993) έδειξαν ότι τα αερολύματα στη θάλασσα έχουν ίδιες ποσότητες σε κάποια μέταλλα με δείγματα που συλλέχθηκαν σε ένα μακρινό παράκτιο σταθμό στη Σαρδηνία (Guerzoni et al. 1997).

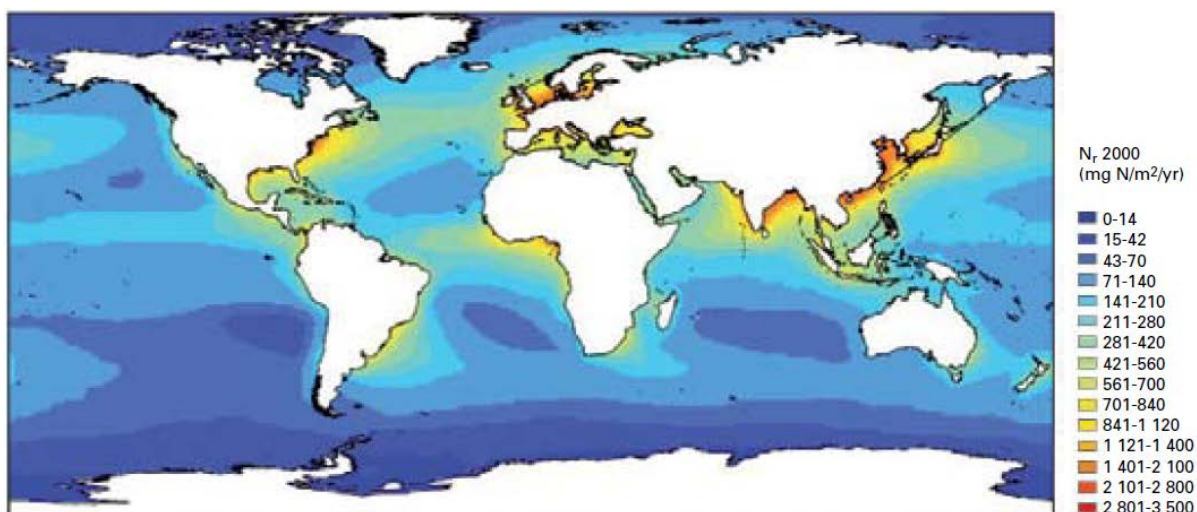
## 2.2 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ N και P ΣΤΗ ΘΑΛΑΣΣΑ.

Όλοι οι οργανισμοί στη γη χρειάζονται άζωτο αλλά λιγότερο από 1 % όλων των βιολογικών ειδών έχει την ικανότητα να μετατρέπει το μοριακό άζωτο ( $N_2$ ) σε βιοδιαθέσιμο δραστικό άζωτο. Λόγω της έλλειψής του, το βιοδιαθέσιμο άζωτο είναι συχνά το περιοριστικό θρεπτικό στοιχείο τόσο σε χερσαία όσο και σε παράκτια οικοσυστήματα αλλά και σε οικοσυστήματα του ανοιχτού ωκεανού. Οι άνθρωποι έχουν, καταρχήν, λύσει το πρόβλημα του περιορισμού του αζώτου σε καλλιεργήσιμες εκτάσεις μέσω της χρήσης αζωτούχων λιπασμάτων. Εφόσον όμως το περισσότερο από το άζωτο που χρησιμοποιείται στην παραγωγή τροφής και όλο το δραστικό άζωτο που παράγεται με την καύση των ορυκτών καυσίμων χάνεται στο περιβάλλον, υπάρχει μια σημαντική διαρροή δραστικού αζώτου στα φυσικά οικοσυστήματα της ξηράς και της θάλασσας (Duce et al. 2009).

Η ατμόσφαιρα είναι ο σημαντικότερος φορέας διάθεσης ανθρωπογενούς δραστικού αζώτου στο παγκόσμιο περιβάλλον. Στα μέσα της δεκαετίας του 90', περίπου το 40 % του ανθρωπογενούς δραστικού αζώτου που παράχθηκε, εκπέμφθηκε στην ατμόσφαιρα. Μέχρι το 2050, θα είναι 50 %. Έτσι, με εξαίρεση τα παράκτια οικοσυστήματα (όπου τα ποτάμια αποτελούν σημαντική πηγή δραστικού αζώτου), η ατμοσφαιρική εναπόθεση είναι η πιο σημαντική διαδικασία παροχής ανθρωπογενούς δραστικού αζώτου σε φυσικά χερσαία και θαλάσσια οικοσυστήματα (Galloway et al. 2008).

Δεν αποτελεί έκπληξη το γεγονός ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση δραστικού αζώτου έχει αυξηθεί σημαντικά με την έλευση της βιομηχανικής εποχής και της εντατικής καλλιέργειας. Το 1860, η εναπόθεση δραστικού αζώτου για το μεγαλύτερο μέρος του ωκεανού ήταν  $< 50 \text{ mg N m}^{-2}\text{yr}^{-1}$ , με πολύ λίγες περιοχές να ξεπερνούν τα  $200 \text{ mg N m}^{-2}\text{yr}^{-1}$ . Το μεγαλύτερο ποσοστό εναπόθεσης στον ωκεανό ήταν από

φυσικές πηγές. Οι ανθρωπογενείς πηγές επηρέαζαν μόνο μερικές παράκτιες περιοχές. Μέχρι το 2000, η εναπόθεση σε μεγάλες περιοχές των ωκεανών υπερέβη τα  $200 \text{ mg N m}^{-2}\text{yr}^{-1}$ , φθάνοντας να είναι  $> 700 \text{ mg N m}^{-2}\text{yr}^{-1}$  σε πολλές περιοχές. Έντονοι πλουμοί εναπόθεσης εκτείνονται αρκετά πέρα από τα μεγάλα πληθυσμιακά κέντρα στην Ασία, την Ινδία, τη Βόρεια και Νότια Αμερική, στην Ευρώπη και δυτικά της Αφρικής (Εικόνα 1 ) (Duce et al. 2008).



Εικόνα 1. Ολική ατμοσφαιρική εναπόθεση δραστικού αζώτου το 2000 σε  $\text{mg/m}^2/\text{yr}$  (Duce et al. 2008).

Η ατμοσφαιρική εναπόθεση δραστικού αζώτου πλησιάζει τώρα τη δέσμευση του μοριακού αζώτου ως αποτέλεσμα της δραματικής αύξησης της επίδρασης του ανθρώπινου παράγοντα. Αυτές οι αυξανόμενες ποσότητες του ανθρωπογενώς δεσμευμένου ατμοσφαιρικού αζώτου που εισέρχονται στον ανοιχτό ωκεανό αντιστοιχούν περίπου μέχρι και στο ένα τρίτο της εξωτερικής παροχής αζώτου (μη ανακυκλωμένο άζωτο) στον ωκεανό και περίπου μέχρι και στο 3 % της ετήσιας νέας θαλάσσιας βιολογικής παραγωγής (περίπου  $0.3 \text{ Pg}$  άνθρακα το χρόνο) (Duce et al. 2009).

Εκτός από το άζωτο και ο φωσφόρος (P) μπορεί να αποτελεί περιοριστικό θρεπτικό συστατικό στον ανοιχτό ωκεανό. Μια πρόσφατη ανασκόπηση (Mahowald et al. 2008) δείχνει ότι υπάρχει μία καθαρή απώλεια ολικού φωσφόρου από πολλά χερσαία οικοσυστήματα και ένα καθαρό κέρδος συνολικού φωσφόρου από τους ωκεανούς (560 Gg P / yr). Τα αερολύματα που προέρχονται από το στερεό φλοιό της γης είναι η κυρίαρχη πηγή ολικού ατμοσφαιρικού φωσφόρου σε παγκόσμια κλίμακα (82 %), με τα πρωτογενή βιογενή σωματίδια (12 %) και τις πηγές καύσης (5 %) να είναι σημαντικά σε περιοχές με χαμηλά επίπεδα σκόνης στην ατμόσφαιρα. Σε παγκόσμιο επίπεδο ο μέσος όρος των ανθρωπογενών εισροών φωσφόρου στους ωκεανούς εκτιμάται περίπου στο 5 % και στο 15 % για τον ολικό φώσφορο και τα φωσφορικά αντίστοιχα, ποσοστά που συνεισφέρουν μέχρι και το 50 % της εναπόθεσης πάνω από τον oligοτροφικό ωκεανό, όπου η παραγωγικότητα μπορεί να περιορίζεται από τον φώσφορο. Οι Mahowald et al. (2008), εικάζουν επίσης ότι η αυξημένη τροφοδότηση του ωκεανού με ανθρωπογενές άζωτο θα μπορούσε να μετατρέψει το φώσφορο σε περιοριστικό στοιχείο αντί για το άζωτο σε ορισμένες θαλάσσιες περιοχές.

Ο P που μεταφέρεται στον ωκεανό μέσω των αερολυμάτων που συνδέονται με τα ατμοσφαιρικά σωματίδια σκόνης εκτιμάται στα  $3.2 \times 10^{10}$  mol / yr (Duce et al. 1991, Prospero et al. 1996). Αυτή η εισροή είναι ιδιαίτερα σημαντική σε απομακρυσμένες από τις ακτές περιοχές, όπου άλλες εισροές φωσφόρου είναι μικρές (Benitez-Nelson, 2000). Το περιεχόμενο σε P στην ανόργανη σκόνη είναι παρόμοιο με την αφθονία του P στο φλοιό της γης. Για παράδειγμα, η σκόνη Σαχάρας περιέχει κατά μέσο όρο 0.09% σωματιδιακού P (Ridame and Guieu, 2002). Αυτός ο ατμοσφαιρικός P βρίσκεται τόσο σε οργανικές όσο και σε ανόργανες ενώσεις στα αερολύματα σε σχεδόν ίσες αναλογίες (Ridame and Guieu, 2002, Chen

et al. 2007). Ο ανόργανος P στα αερολύματα ορυκτών βρίσκεται κυρίως συνδεδεμένος σε οξειδία του Fe ή συνδέεται με Ca, Mg, Al, and Fe, τα οποία είναι γνωστό ότι δεν είναι ιδιαίτερα διαλυτά (Ridame and Guieu 2002, Bergametti 1992), ενώ το κλάσμα του οργανικού P δεν έχει χαρακτηριστεί καλά.

Η ατμοσφαιρική ροή P στον ωκεανό είναι αρκετά μεταβλητή στο χώρο και το χρόνο, αφού κυμαίνεται από  $0.9 \mu\text{mol m}^{-2} \text{day}^{-1}$  στη Μεσόγειο (Herut et al. 2002) μέχρι  $0.1 - 0.3 \mu\text{mol m}^{-2} \text{day}^{-1}$  στον Ατλαντικό ωκεανό και  $0.08 - 0.4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{day}^{-1}$  στον Ειρηνικό ωκεανό (Chen et al. 2007). Αυτή η ατμοσφαιρική εναπόθεση P πάνω από ολιγοτροφικές, περιορισμένης διαθεσιμότητας P περιοχές, έχει δειχθεί ότι αυξάνει το επίπεδο της πρωτογενούς παραγωγικότητας (Mackey et al. 2007, Migon and Sandroni 1999).

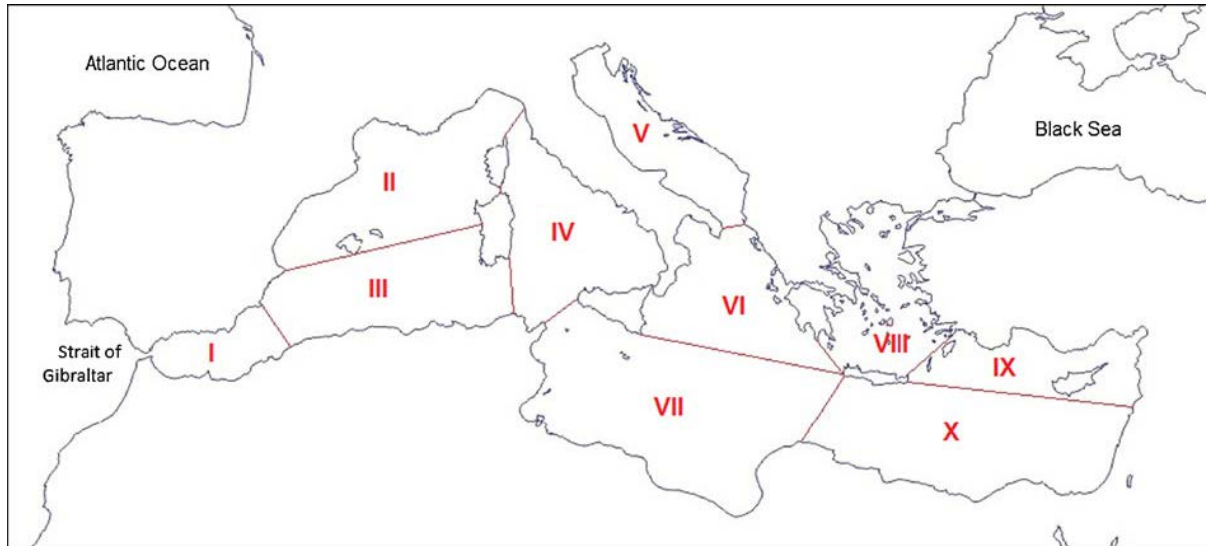
Οι ηφαιστειακές πηγές P μπορεί επίσης να έχουν σημαντική επίδραση σε συγκεκριμένες περιοχές και για μικρά χρονικά διαστήματα (Resing 1997, Yamagata et al. 1991). Ο P σε ηφαιστειακή στάχτη μπορεί να φθάσει σε συγκεντρώσεις μέχρι 1 % και έχει δειχθεί ότι ο P απελευθερώνεται στο θαλάσσιο νερό από την ηφαιστειακή στάχτη με σχετικά υψηλούς ρυθμούς ( $1.7 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ ) (Frogner et al. 2001).



### 3 Η ΜΕΣΟΓΕΙΟΣ ΘΑΛΑΣΣΑ

#### 3.1 ΟΡΙΣΜΕΝΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ

Η Μεσόγειος, είναι μια σχεδόν κλειστή θαλάσσια λεκάνη που περιτριγυρίζεται από τη Νότια Ευρώπη, τη Βόρεια Αφρική και την παράκτια ζώνη της Μέσης Ανατολής. Τα στενά του Γιβραλτάρ, που συνδέουν τη Μεσόγειο με τον Ατλαντικό ωκεανό, αποτελούν το κύριο άνοιγμα της λεκάνης. Η Μεσόγειος συνδέεται επίσης με τη Μαύρη Θάλασσα μέσω των στενών των Δαρδανελίων και με την Ερυθρά Θάλασσα μέσω της διώρυγας του Σουέζ από το 1889. Η περιοχή της Μεσογείου αντιπροσωπεύει το 0.8% της συνολικής θαλάσσιας περιοχής του κόσμου (Azon, 1991), έχει πλάτος 800 km, εμβαδό 2.5 εκατομμύρια km<sup>2</sup> και μέσο βάθος 1470 m.



Εικόνα 2. Οι κυριότερες υπο-λεκάνες της Μεσογείου: I. Θάλασσα του Αλμποράν, II. Βορειοδυτική λεκάνη, III. Νοτιοδυτική λεκάνη, IV. Τυρρηνική Θάλασσα, V. Αδριατική Θάλασσα, VI. Ιόνιο Πέλαγος, VII. Κεντρική λεκάνη, VIII. Αιγαίο Πέλαγος, IX. Βόρεια λεκάνη της Λεβαντίνης, X. Νότια λεκάνη της Λεβαντίνης.

Η Μεσογειακή λεκάνη χωρίζεται σε δύο κύριες υπο-λεκάνες, τη δυτική και την ανατολική, μέσω ενός σχετικά στενού ανοίγματος μεταξύ της Τυνησίας και της

Σικελίας. Καθεμία από αυτές τις δύο λεκάνες διαφέρει ως προς τις κοινότητες των οργανισμών που φιλοξενεί, γεγονός που δείχνει τη σχετική μεταξύ τους απομόνωση. Επίσης, η Μεσογειακή λεκάνη χωρίζεται σε 10 μικρότερες υπο-λεκάνες (Εικόνα 2) (Karydis and Kitsiou, 2012), με βάση διακεκριμένες γεωγραφικές ασυνέχειες, οι οποίες διαφέρουν στην υδρολογία, στις βιολογικές κοινότητες που φιλοξενούν και στα τροφικά τους χαρακτηριστικά.

Η εξάτμιση στη Μεσόγειο είναι περίπου τρεις φορές μεγαλύτερη από την εισαγωγή γλυκού νερού μέσω ποταμών και βροχοπτώσεων. Το έλλειμμα αυτό καλύπτεται με την εισροή θερμού νερού από τον Ατλαντικό ωκεανό μέσω των στενών του Γιβραλτάρ. Αυτές οι μάζες νερού κινούνται προς τα Ανατολικά και καθώς η εισαγωγή γλυκού νερού στην Ανατολική λεκάνη είναι αμελητέα, η αλατότητα αυξάνεται ως και 39 ‰ στο νότιο τμήμα των παράκτιων νερών της Μικράς Ασίας. Το πυκνό αλμυρό νερό βυθίζεται στη λεκάνη της Λεβαντίνης και επιστρέφει στο Γιβραλτάρ ως βαθύ ρεύμα. Η ασυνήθιστη αυτή κυκλοφορία του νερού είναι γνωστή ως anti-estuarine circulation. Ο μέσος χρόνος παραμονής του νερού στη Μεσόγειο ποικίλει μεταξύ 80 και 100 χρόνια (Turley, 1999).

Λόγω της ιδιαίτερης κυκλοφορίας του νερού στη Μεσόγειο θάλασσα, πραγματοποιείται απεμπλουτισμός της από θρεπτικά στοιχεία αφού τα εισερχόμενα νερά από τον Ατλαντικό έχουν χαμηλές συγκεντρώσεις θρεπτικών και τα εξερχόμενα προς τον Ατλαντικό βαθιά Μεσογειακά νερά είναι πλουσιότερα σε θρεπτικά σε σχέση με τα επιφανειακά (Hamad et al. 2005, Coste et al. 1988, Gomez et al. 2000, Boetius et al. 1996). Ως αποτέλεσμα του απεμπλουτισμού της από θρεπτικά, η λεκάνη της Μεσογείου θεωρείται ως ένα από τα πιο ολιγοτροφικά και λιγότερο παραγωγικά θαλάσσια οικοσυστήματα της Γης (Béthoux et al. 1998, Ignadiades, 1998, Psara et al. 2000, Tselepides et al. 2000). Ο ολιγοτροφικός χαρακτήρας της

Μεσογείου ενισχύεται στην Ανατολική λεκάνη, τόσο ως προς την πρωτογενή παραγωγικότητα, όσο και ως προς τη συγκέντρωση της χλωροφύλλης α (Bosc et al. 2004).

Κατά τη διάρκεια της περιόδου στρωματοποίησης των νερών, η κοινότητα του φυτοπλαγκτού περιορίζεται ισχυρά από τη διαθεσιμότητα θρεπτικών. Γενικά, φαίνεται ότι το πιο περιοριστικό στοιχείο είναι ο φώσφορος, ακολουθούμενος από το άζωτο (Estrada 1996, Thingstad et al. 2005). Από την άλλη πλευρά, η Μεσόγειος επηρεάζεται κατά πολύ (70% του χρόνου ετησίως) από αέριες μάζες που προέρχονται από την Κεντρική και Ανατολική Ευρώπη, περιοχές με ανθρωπογενείς πηγές θρεπτικών (Kanakidou et al. 2011, Mihalopoulos et al. 1997). Επίσης, η ατμόσφαιρα της Μεσογείου, υπόκειται στη συνεχή παρουσία ανόργανων σωματιδίων σκόνης από τη Σαχάρα με αποτέλεσμα η εισροή σκόνης στην ολιγοτροφική Μεσόγειο θάλασσα να είναι μια από τις μεγαλύτερες στους ωκεανούς ( $20-50 \times 10^6$  ton/yr) (Barnaba and Gobbi 2004, Antoine and Nobileau 2006, Engelstaedter et al. 2006).

Η ατμοσφαιρική εναπόθεση σκόνης παρέχει αρκετά μακροθρεπτικά, όπως φώσφορος (Bergametti et al. 1992, Migon and Sandroni, 1999, Ridame and Guieu, 2002, Markaki et al. 2003, Guieu et al. 2010, Pulido-Villena et al. 2010), άζωτο (Loye-Pilot et al. 1990, Herut et al. 1999, Kouvarakis et al. 2001, Bonnet et al. 2005, Sandroni et al. 2007, Markaki et al. 2010), σίδηρος (Bonnet and Guieu, 2006, Theodosi et al. 2010) και πυριτικά (Moreno et al. 2006) στα επιφανειακά νερά της Μεσογείου θάλασσας. Η εναπόθεση στα επιφανειακά νερά των σωματιδίων αυτών καθώς και διαλυτών ενώσεων, πλούσιων σε θρεπτικά, μπορεί να επηρεάσει τη βιολογική παραγωγή. Ιδιαίτερα, η συνεισφορά σε άζωτο και φώσφορο μέσω ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στη Μεσόγειο θάλασσα έχει δειχθεί ότι είναι σημαντική

(Guerzoni et al. 1999, Migon and Sandroni 1999, Guieu et al. 2002a,b, Markaki et al. 2003, Morales-Baquero et al. 2006), τουλάχιστον κατά τη διάρκεια ορισμένων συμβάντων. Ως εκ τούτου, η ατμοσφαιρική εναπόθεση είναι μια μεγάλη εν δυνάμει πηγή μέσω της οποίας «νέα» θρεπτικά, απαραίτητα για πρωτογενή παραγωγικότητα, εναποτίθενται στα επιφανειακά νερά της Μεσογείου (Ternon et al. 2011).

### 3.2 ΟΙ ΙΔΙΑΙΤΕΡΟΤΗΤΕΣ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ

Η Ανατολική λεκάνη της Μεσογείου βρίσκεται στο νότιο άκρο της Ευρώπης και αποτελεί το μεγαλύτερο σώμα νερού στον πλανήτη που αναμφισβήτητα διαθέτει περιορισμένη ποσότητα φωσφόρου, με το λόγο αζώτου προς φώσφορο (N:P) στα βαθιά νερά να είναι 28:1 (Krom et al. 1991). Είναι επίσης υπερ-ολιγοτροφική: η μέση φυτοπλαγκτονική παραγωγικότητα των 60 – 80 gC m<sup>-2</sup>y<sup>-1</sup> είναι περίπου η μισή από αυτήν που έχει μετρηθεί σε άλλες ολιγοτροφικές περιοχές των ωκεανών όπως είναι η θάλασσα των Σαργασών στο Βόρειο Ατλαντικό Ωκεανό (Béthoux, 1989, Krom et al. 2003). Το γεγονός αυτό αποτελεί έκπληξη δεδομένου ότι η λεκάνη περιτριγυρίζεται από γη όπου κατοικούν περίπου 120 εκατομμύρια άνθρωποι κοντά στις ακτές της, οι οποίες κάθε χρόνο δέχονται περισσότερους από 100 εκατομμύρια τουρίστες (Amelung and Viner, 2006).

Ο βασικός λόγος για την πολύ χαμηλή παραγωγικότητα είναι η ασυνήθιστη κυκλοφορία του νερού στην ανατολική λεκάνη, παρόμοια με αυτήν που περιγράφηκε για τη συνολική Μεσόγειο (anti-estuarine circulation). Κατά την κυκλοφορία αυτή απεμπλουτισμένο από θρεπτικά επιφανειακό νερό ρέει προς την Ανατολική Μεσόγειο μέσω των στενών της Σικελίας, ενώ υψηλότερης αλατότητας νερό της λεκάνης της Λεβαντίνης εξέρχεται σε ενδιάμεσα βάθη (200 – 500 m) φέροντας μαζί του διαλυμένα θρεπτικά, μεταξύ των οποίων νιτρικά και φωσφορικά (Krom, 2010).

Τα ποτάμια θα μπορούσαν να συνεισφέρουν στον εμπλουτισμό της ανατολικής Μεσογείου με θρεπτικά, αλλά μεταξύ του 1960 και του 2000 η συνολική ροή τους προς τη Μεσόγειο έχει μειωθεί τουλάχιστον κατά 20% (Ludwig et al. 2009). Το γεγονός αυτό είναι αποτέλεσμα των κλιματικών αλλαγών και των κατασκευών φραγμάτων, όπως το φράγμα του Ασουάν (δεκαετία 70) το οποίο περιόρισε την εκροή νερού από το μεγαλύτερο ποτάμι της Ανατολικής λεκάνης, το Νείλο. Αντίθετα,

η ατμοσφαιρική εισροή N (κυρίως με τη μορφή  $\text{NO}_3^-$  και  $\text{NH}_4^+$ ) και P (ως  $\text{PO}_4^{3-}$ ) πιστεύεται ότι είναι η κύρια πηγή θρεπτικών στην εύρωτη ζώνη της ανοιχτής θάλασσας, πέρα από την κάθετη ανάμειξη των νερών κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Μάλιστα, μια συγκριτική μελέτη της εισροής διαλυτού ανόργανου αζώτου και φωσφορικών από τα ποτάμια και την ατμόσφαιρα στη βόρεια λεκάνη της Λεβαντίνης, δείχνει ότι η ατμόσφαιρα κυριαρχεί, (90% για το άζωτο και 60% για τα φωσφορικά, αντίστοιχα) (Kozak et al. 2010).

Η σημασία της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης για το ισοζύγιο θρεπτικών στην περιοχή υποστηρίζεται από πρόσφατα δημοσιευμένες μελέτες που στηρίζονται σε παρατηρήσεις των λόγων ισοτόπων  $\delta_{15}\text{N}$  και  $\delta_{18}\text{O}$  (Emeis et al. 2010, Mara et al. 2009). Τόσο ο απεμπλουτισμός του  $^{15}\text{N}$  όσο και ο εμπλουτισμός του  $^{18}\text{O}$  που παρατηρούνται στο δραστικό άζωτο της στιβάδας ανάμειξης, συγκλίνουν στην ύπαρξη μιας σημαντικής εξωτερικής πηγής νιτρικών που δεν οφείλεται στην ατμοσφαιρική αζωτοδέσμευση αλλά στα ανθρωπογενή ατμοσφαιρικά οξείδια του αζώτου (Emeis et al. 2010). Αποτελέσματα από προσομοιώσεις έδειξαν ότι η εναπόθεση N και P από την ατμόσφαιρα στην Ανατολική Μεσόγειο, αυξάνει την πρωτογενή παραγωγικότητα κατά 1–35%, ανάλογα με την εποχή, με τη μέγιστη επιρροή να υπολογίζεται για το καλοκαίρι και το φθινόπωρο, όταν τα νερά παρουσιάζουν στρωματοποίηση. Ακολούθως, αυξάνει η βιομάζα του φυτοπλαγκτού κατά 2–26% και των βακτηρίων έως και 7%. Ο ολικός οργανικός άνθρακας στο σύνολο του έτους στα πρώτα 200 m της στήλης νερού αυξάνει περίπου 30% (Christodoulaki et al., 2013).

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα εργασίας που εστιάζει στην Ανατολική Μεσόγειο (Kouvarakis et al. 2001) δείχθηκε ότι το συνολικό ποσοστό του διαλυτού ανόργανου αζώτου που εισέρχεται στη θάλασσα μέσω της ατμόσφαιρας (από ξηρή και υγρή

εναπόθεση) αποτελεί περίπου το 370% του αζώτου που χρησιμοποιείται από τους θαλάσσιους οργανισμούς. Είναι δηλαδή 3-4 φορές περισσότερο από την ποσότητα που απαιτείται από το σύστημα ώστε αυτό να αναπτυχθεί. Παρόλα αυτά η Ανατολική Μεσόγειος παραμένει υπέρ-ολιγοτροφική, γεγονός που οδηγεί στην υπόθεση ότι η ολιγοτροφικότητα της περιοχής ρυθμίζεται από άλλα θρεπτικά στοιχεία όπως ο P (Krom et al. 1991, Kouvarakis et al. 2001) ή και ο Fe (Guiou et al. 2002).

Ο φώσφορος πιστεύεται ότι είναι το περιοριστικό θρεπτικό για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού και των βακτηρίων, με τις συγκεντρώσεις του να μειώνονται από τα δυτικά προς τα ανατολικά (Krom et al. 2004, Markaki et al. 2010). Ο λόγος mol N/P αυξάνεται κατά την ίδια διεύθυνση: Θάλασσα του Αλμπωράν: 22.5, Θάλασσα Κρήτης: 24.3 – 26.8, Ανατολική λεκάνη της Λεβαντίνης: 27 – 29, και σε κάθε περίπτωση είναι μεγαλύτερος από τον «κανονικό» λόγο Redfield 16 που παρατηρείται συνήθως στους ωκεανούς. (Becacos-Kontos 1977, Berland et al. 1980, Kress and Herut 2001, Kress et al. 2003, Krom et al. 1991, 1992, Thingstad and Rassoulzadegan, 1995). Στη συνέχεια παρατίθενται οι υποθέσεις που στόχο έχουν να ερμηνεύσουν αυτή την παρατηρούμενη ανομοιομορφία του λόγου N/P.

### 3.3 ΠΙΘΑΝΑ ΑΙΤΙΑ ΥΨΗΛΟΥ ΛΟΓΟΥ N/P ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ

Η ανατολική Μεσόγειος είναι μια σχετικά μικρή ωκεάνια λεκάνη με έναν ασυνήθιστα υψηλό λόγο νιτρικών / φωσφορικών στα βαθιά νερά (~ 28:1). Κατά συνέπεια, η τυπική άνθιση του φυτοπλαγκτού, που γίνεται το χειμώνα, περιορίζεται από τη διαθεσιμότητα του P αντί του N. Μετά από εργασίες και μετρήσεις διάφορων ερευνητών έχουν προταθεί ορισμένοι λόγοι στους οποίους μπορεί να οφείλεται ο υψηλός λόγος N/P της Μεσογείου και ιδιαίτερα της Ανατολικής Μεσογείου:

Μια θεωρία υποστηρίζει ότι ο P απομακρύνεται από τα βαθιά νερά της ανατολικής Μεσογείου μέσω προσρόφησης στη σκόνη Σαχάρας (Krom et al. 1991). Ο προτεινόμενος μηχανισμός μπορεί ακόμα να είναι σημαντικός για την Ερυθρά Θάλασσα η οποία είναι η μόνη άλλη μεγάλη θάλασσα όπου ο λόγος N:P είναι αρκετά μεγαλύτερος του 16:1 (Naqvi et al. 1986). Είναι γνωστό ότι τα οξυυδροξείδια του Fe έχουν υψηλή συγγένεια για  $\text{PO}_4^{3-}$  και έχουν μετρηθεί συντελεστές προσρόφησης πάνω από 500 - 5000 σε οξικά θαλάσσια ιζήματα (Krom and Berner 1980). Μελέτες έδειξαν ότι ουσιαστικές ποσότητες σκόνης μεταφέρονται από τον αέρα στη Μεσόγειο ιδιαίτερα στην κεντρική και ανατολική λεκάνη. Έχει καταγραφεί μια συνολική εναπόθεση σκόνης για το έτος 1992 της τάξης των  $13 \text{ t Km}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ , από τα οποία το 56% αποτελεί ξηρή εναπόθεση (Kubilay et al. 2000). Αυτή η σκόνη έρχεται από την έρημο Σαχάρα και από τοπικές πηγές, ιδιαίτερα το καλοκαίρι. Περιέχει υψηλό κλάσμα οξειδίων του Fe και καθαρά κρυσταλλικά αργιλώδη μέταλλα, που και τα δύο έχουν υψηλή συγγένεια για τα διαλυμένα  $\text{PO}_4^{3-}$ . Υποτίθεται ότι αυτή η σκόνη απομακρύνει τα  $\text{PO}_4^{3-}$  καθώς πέφτει στη στήλη του νερού, ιδιαίτερα από τα βαθύτερα στρώματα όπου δεν υπάρχει συναγωνισμός πρόσληψης από το φυτοπλαγκτόν και τα περιεχόμενα  $\text{PO}_4^{3-}$  είναι σχετικά περισσότερα. Το ολικό ποσό



$\text{PO}_4^{-3}$  που θα έπρεπε να αφαιρεθεί από τα βαθύτερα στρώματα ώστε να προκαλέσει την ολική έλλειψη που παρατηρείται είναι περίπου 0,1  $\mu\text{M}$  (Krom et al. 1991).

Η προηγούμενη υπόθεση έχει αντικρουστεί από αρκετούς ερευνητές (Herut et al. 1999, Pan et al. 2002, Ridame et al. 2003, Carbo et al. 2005) και δεν είναι πλέον δημοφιλής. Για παράδειγμα, οι Pan et al. (2002), βρήκαν ότι η σκόνη από τη Σαχάρα μάλλον τροφοδοτεί την ανατολική λεκάνη με P, παρά τον απομακρύνει. Σύμφωνα με τους ερευνητές, η σκόνη απελευθερώνει, κατά μέσο όρο,  $3.3 \pm 0.3 \mu\text{mol P/g}$  στο επιφανειακό νερό, ενώ δε δείχνει ικανότητα προσρόφησης P, υπό τις συνθήκες που επικρατούν στα βαθιά νερά της ανατολικής Μεσογείου. Επίσης, πειράματα προσρόφησης που έγιναν από τους Carbo et al. (2005), χρησιμοποιώντας δείγματα από έξι διαφορετικά επεισόδια σκόνης, έδειξαν ασήμαντη προσρόφηση φωσφορικών σε σκόνη Σαχάρας από ξηρά εναπόθεση. Ως εκ τούτου δεν είναι πιθανό να αποτελεί η εναποτιθέμενη σκόνη Σαχάρας το λόγο για τον περιορισμό του P στην περιοχή.

Μια άλλη υπόθεση λέει ότι οι αυξημένοι λόγοι N/P οφείλονται στην εντατική δέσμευση ατμοσφαιρικού  $\text{N}_2$ . Οι Bethoux and Copin-Montegut, (1986), παρατήρησαν ότι τα ρέοντα νερά στο Γιβραλτάρ έχουν λόγο N:P 22:1 και βασιζόμενοι σε έμμεσες ενδείξεις από ισοζύγια θρεπτικών στη συνολική Μεσογειακή λεκάνη, πρότειναν πρώτοι ότι η δέσμευση  $\text{N}_2$ , οφειλόμενη κυρίως στο θαλάσσιο φυτό "*posidonia oceanica*" και σε πελαγικά είδη βακτηριοπλαγκτού, θα μπορούσε να αποτελεί την πηγή της παρατηρούμενης περίσσειας νιτρικών στη Μεσόγειο. Αργότερα, οι Sachs και Repeta (1999), και οι Pantoja et al. (2002), επανέφεραν αυτήν την υπόθεση μέσω μελετών σταθερού ισότοπου του N και παρουσίασαν ενδείξεις για σημαντική αζωτοδέσμευση στα παρόντα και πρόσφατα γεωλογικά χρόνια. Αν η υπόθεση αυτή ήταν σωστή, θα έπρεπε ο ρυθμός της αζωτοδέσμευσης να αυξάνεται από τη δυτική προς την ανατολική Μεσογειακή λεκάνη. Όμως, αυτές οι

έμμεσες ενδείξεις που παρουσίασαν οι προηγούμενοι ερευνητές έρχονται σε αντίθεση με απευθείας μετρήσεις από τους Bonnet et al. (2011), οι οποίοι έδειξαν ότι η δέσμευση  $N_2$  συμβαίνει στα νερά της Μεσογείου κατά την περίοδο της στρωματοποίησης, με μια καθαρά μειούμενη τάση από την ολιγοτροφική δυτική λεκάνη ( $10 - 76 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ) προς την υπέρ ολιγοτροφική ανατολική λεκάνη ( $0 - 0.4 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ ).

Οι Krom et al. (2010), αποκλείουν την εναλλακτική υπόθεση ότι ο περιορισμός του P οφείλεται σε τοπικά υψηλούς ρυθμούς αζωτοδέσμευσης από διαζωτροφικά βακτήρια και υποστηρίζουν ότι η ασυνήθιστη αναλογία θρεπτικών συστατικών οφείλεται στις υψηλές τιμές του λόγου N:P σε όλες τις εξωτερικές εισροές θρεπτικών ουσιών στην Ανατολική Μεσόγειο, σε συνδυασμό με χαμηλούς ρυθμούς απονιτροποίησης στην υπερ-ολιγοτροφική λεκάνη. Υπό φυσιολογικές συνθήκες, λειτουργούν στους ωκεανούς μηχανισμοί αντίστροφης ανάδρασης που επαναφέρουν το λόγο N/P στην τιμή 16. Έτσι, όταν  $N/P < 16$ , ο ρυθμός αζωτοδέσμευσης αυξάνεται, ενώ όταν  $N/P > 16$ , τα απονιτροποιητικά βακτήρια μετατρέπουν τα νιτρικά σε μοριακό άζωτο που επιστρέφει στην ατμόσφαιρα. Στην περίπτωση όμως της Ανατολικής Μεσογείου, ο μηχανισμός απονιτροποίησης δεν μπορεί να λειτουργήσει λόγω ακριβώς των υπερ-ολιγοτροφικών συνθηκών που επικρατούν στην περιοχή. Για να στηρίξουν τους ισχυρισμούς τους αναφέρουν τρεις ενδείξεις: 1) Ένα ισοζύγιο θρεπτικών σε ολόκληρη τη λεκάνη της Μεσογείου δείχνει ότι η απομάκρυνση N από τη λεκάνη ισοσταθμίζεται από τις εισροές N από τους ποταμούς και τις ατμοσφαιρικές εναποθέσεις, χωρίς να χρειάζεται η θεώρηση επιπλέον δέσμευσης  $N_2$ . Το ισοζύγιο δείχνει περαιτέρω ότι οι εισροές των ποταμών και της ατμόσφαιρας έχουν όλες λόγους N:P που υπερβαίνουν κατά πολύ την αναλογία Redfield (16:1), και ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση είναι η κύρια εξωτερική πηγή βιοδιαθέσιμου N

στην Ανατολική λεκάνη. 2) Μια σειρά από πρόσφατες μετρήσεις του  $\delta^{15}\text{N}$  (λόγος των σταθερών ισοτόπων  $^{15}\text{N}:^{14}\text{N}$ ) δείχνουν χαμηλές τιμές του λόγου αυτού τόσο σε υγρή όσο και σε ξηρή εναπόθεση N στην Ανατολική λεκάνη. Ως εκ τούτου, οι χαμηλές τιμές  $\delta^{15}\text{N}$  στα νιτρικά που μετριοούνται στα βαθιά νερά της λεκάνης ( $2,4 \pm 0,1 \text{ ‰}$ ) δεν αντικατοπτρίζουν αζωτοδέσμευση, αλλά μάλλον οφείλονται στην εναπόθεση νιτρικών από την ατμόσφαιρα. 3) Οι λίγες απευθείας μετρήσεις του ρυθμού αζωτοδέσμευσης δείχνουν πολύ χαμηλές τιμές τόσο στο πέλαγος όσο και σε παράκτιες περιοχές ( $<3 \text{ } \mu\text{mol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ). Τα παραπάνω βρίσκονται σε συμφωνία με τους Markaki et al. (2010), οι οποίοι σε έρευνα για την ατμοσφαιρική εναπόθεση διαλυμένου αζώτου και φωσφόρου στη Μεσόγειο, βρήκαν ότι ο λόγος του διαλυμένου ανόργανου αζώτου (DIN) προς το διαλυμένο ανόργανο φώσφορο (DIP) DIN/DIP στις ατμοσφαιρικές εναποθέσεις, ποικίλει ανάλογα με την περιοχή. Οι χαμηλότερες τιμές βρέθηκαν στη Δυτική λεκάνη, ενώ ο λόγος DIN/DIP αυξάνεται σταθερά προς την Ανατολική. Ακριβέστερα, οι μέσες τιμές στη Δυτική και στην Ανατολική λεκάνη ήταν 60.3 και 104.7 αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο λόγος DIN/DIP στη στήλη νερού της Μεσογείου αυξάνεται επίσης από 22 στη Δυτική σε 24-29 στην Ανατολική λεκάνη (Krom et al. 1991, 1992), και ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση συνεισφέρει σημαντικά στο ισοζύγιο N και P και στις δύο λεκάνες, (Martin et al. 1989, Loÿe-Pilot et al. 1990a,b, Guerzoni et al. 1999, Krom et al. 2004, Ribera d' Alcala et al. 2003), οι ερευνητές καταλήγουν ότι η διαφοροποίηση του λόγου N/P κατά την ατμοσφαιρική εναπόθεση αντανakλάται στο θαλασσινό νερό και συνεισφέρει στην παρατηρούμενη αύξηση του λόγου N/P προς τα ανατολικά.

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι τα στοιχεία N και P αποτελούν στοιχεία κλειδιά όσον αφορά την ερμηνεία της oligοτροφικότητας της Ανατολικής Μεσογείου.

Αυτή η εργασία σκοπό έχει να μελετήσει τη συνεισφορά ενός από τα παραπάνω στοιχεία, του φωσφόρου.

Είναι λοιπόν ωφέλιμο, παρακάτω να παραθέσουμε κάποια στοιχεία για τον P όσον αφορά τον κύκλο του, τις μορφές με τις οποίες υπάρχει στη φύση, τις πηγές και την βιοδιαθεσιμότητα του.

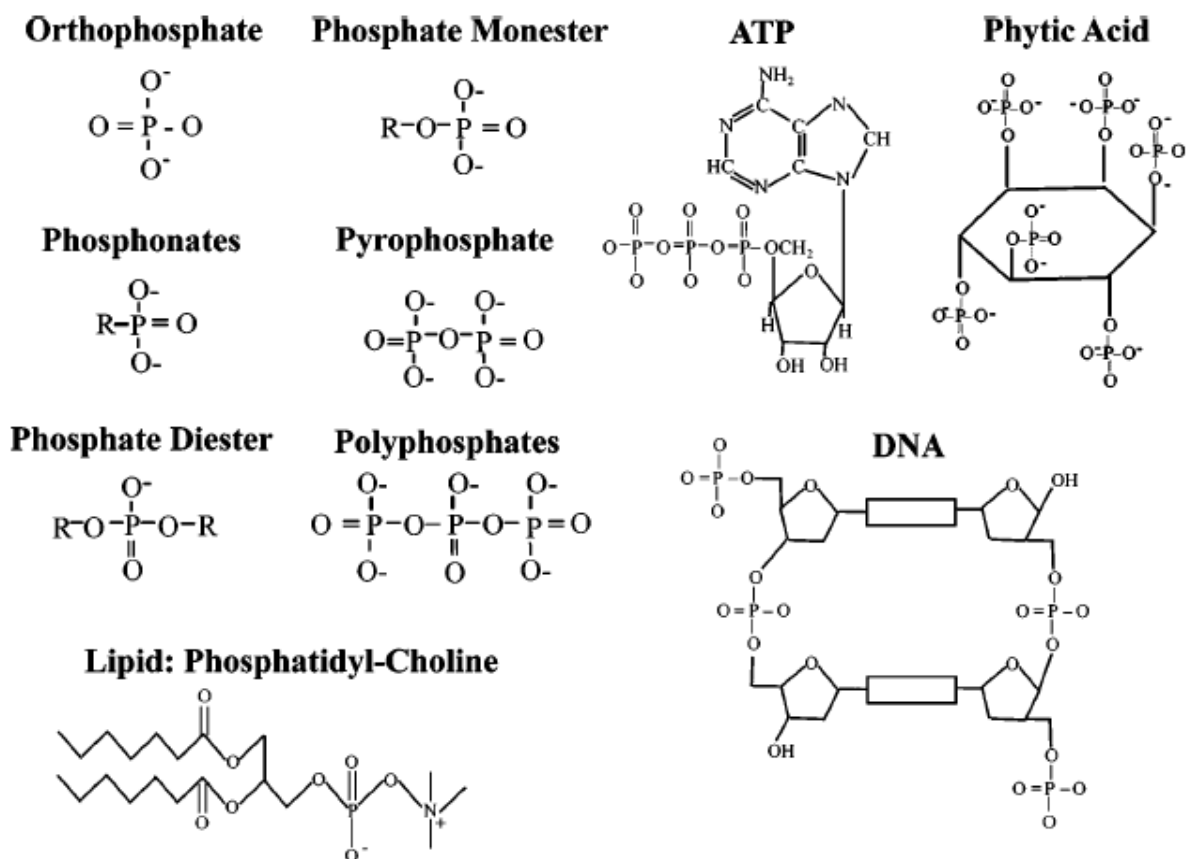
## **4 ΦΩΣΦΟΡΟΣ**

### **4.1 ΜΟΡΦΕΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΣΤΟ ΦΛΟΙΟ ΤΗΣ ΓΗΣ ΚΑΙ ΣΤΟΝ ΩΚΕΑΝΟ**

Ο φώσφορος είναι το αμέταλλο στοιχείο με ατομικό αριθμό 15. Πρόκειται για ένα στοιχείο της ομάδας του αζώτου ( $V_A$  ή 15) με τέσσερις πιο γνωστές αλλοτροπικές μορφές. Οι δυο κυριότερες από αυτές είναι ο λευκός και ο ερυθρός φωσφόρος. Ο φώσφορος είναι απαραίτητο στοιχείο για κάθε ζωντανό οργανισμό αφού αποτελεί σημαντικό συστατικό βιοχημικών οργανοφωσφορικών ενώσεων, όπως το DNA, το RNA, η ATP και η ADP.

Ο φώσφορος αποτελεί το ενδέκατο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της γης (0.1% w/w), (Fuller 1972, Klein 2007) όπου βρίσκεται υπό μορφή ανόργανων φωσφορικών ορυκτών καθώς και οργανικών φωσφορικών ειδών στα πετρώματα και στο έδαφος. Πρόκειται για εξαιρετικά δραστικό στοιχείο και γι' αυτό ποτέ δεν βρέθηκε σε στοιχειακή κατάσταση στη φύση της Γης. Το κυριότερο φυσικό φωσφορούχο ορυκτό στο φλοιό της γης είναι ο απατίτης, με γενικό μοριακό τύπο  $Ca_5X(PO_4)_3$  ( $X=OH, F, Cl$ ), αφού περιέχει πάνω από το 95 % του φωσφόρου. Στο φλοιό της γης όμως έχουν βρεθεί περισσότερα από 300 ορυκτά που περιέχουν φωσφορικά ( $PO_4^{-3}$ ) (Jahnke 1992).

Τα είδη του οργανικού φωσφόρου στα εδάφη και στα ιζήματα περιλαμβάνουν μονοεστέρες και διεστέρες του ορθοφωσφορικού οξέος, φωσφονικά και φωσφορικούς ανυδρίτες (ειδικά ATP) (Εικόνα 3). Από τα είδη αυτά κυριαρχούν οι μονοεστέρες του ορθοφωσφορικού οξέος και ιδιαίτερα στο έδαφος, οι φωσφορικοί εστέρες της ινοσιτόλης, όπως το φυτικό οξύ, είναι άφθονοι (Condrón et al. 2005). Στα θαλάσσια ιζήματα και στα ιζηματογενή πετρώματα, ο οργανικός φώσφορος αποτελεί ένα μικρό κλάσμα της ολικής μάζας των ιζημάτων και στις περισσότερες περιπτώσεις, είναι επίσης πολύ λιγότερος από τις ανόργανες μορφές φωσφόρου. Σε δείγματα ιζημάτων έχουν βρεθεί φωσφορικοί μονο- και διεστέρες, καθώς και φωσφονικά (Ahlgren et al. 2006, Brandes et al. 2007).



Εικόνα 3. Βιολογικά σημαντικές ενώσεις του φωσφόρου (Paytan and McLaughlin 2007).

Ο φώσφορος βρίσκεται στον ωκεανό σε τέσσερις μορφές: α) σωματιδιακός ανόργανος φώσφορος (particulate inorganic phosphorus, PIP), β) σωματιδιακός οργανικός φώσφορος (particulate organic phosphorus, POP), γ) διαλυμένος ανόργανος φώσφορος (dissolved inorganic phosphorus, DIP) και δ) διαλυμένος οργανικός φώσφορος (dissolved organic phosphorus, DOP). Το διαλυμένο μέρος περιλαμβάνει ανόργανο φώσφορο (γενικά στη διαλυτή ορθοφωσφορική μορφή), οργανικές ενώσεις φωσφόρου και μακρομοριακά κολλοειδή φωσφόρου. Ο σωματιδιακός P περιλαμβάνει ζωντανό και νεκρό πλαγκτόν, κατακρημνίσματα φωσφορικών ορυκτών, προσροφημένο φώσφορο σε σωματίδια και φάσεις άμορφου φωσφόρου (Paytan and McLaughlin 2007).

Μέσα σε κάθε κλάσμα (διαλυμένο και σωματιδιακό), ο P μπορεί να βρίσκεται σε ανόργανη μορφή (ορθοφωσφορικά, πυροφωσφορικά, πολυφωσφορικά και ορυκτά που περιέχουν φωσφορικά) ή σε οργανικές ενώσεις (P-εστέρες, P-διεστέρες, φωσφονικά). Φυσικές, χημικές και βιολογικές διεργασίες που συμβαίνουν στο θαλάσσιο περιβάλλον μεταβάλλουν διαρκώς την αναλογία των παραπάνω μορφών (Paytan and McLaughlin 2007). Στα περισσότερα φυσικά νερά οι συγκεντρώσεις του ολικού φωσφόρου (σύνολο ανόργανου, οργανικού, διαλυτού και σωματιδιακού) κυμαίνονται συνήθως μεταξύ 10 και 50  $\mu\text{g/L}$ . Ωστόσο σε μη παραγωγικά oligοτροφικά νερά η συγκέντρωση του ολικού φωσφόρου μπορεί να είναι μικρότερη από 5  $\mu\text{g/L}$  ενώ σε συνθήκες ευτροφισμού μπορεί να υπερβαίνει τα 100  $\mu\text{g/L}$  (Jana and Das 1995).

## 4.2 Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΣΤΟΝ ΩΚΕΑΝΟ

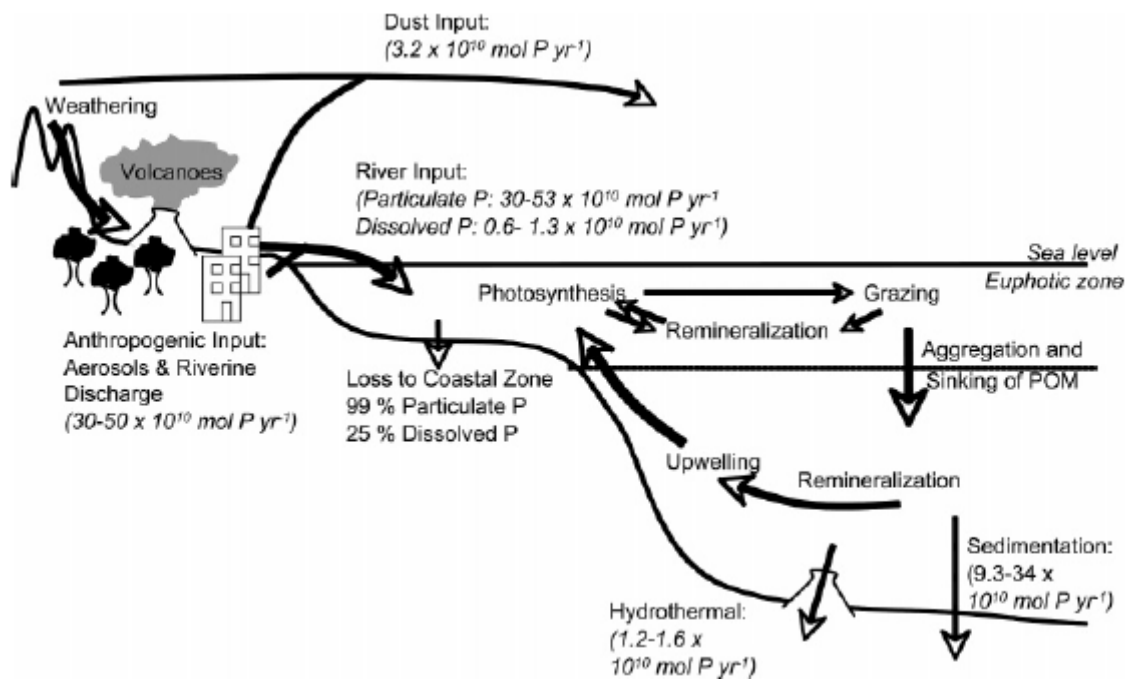
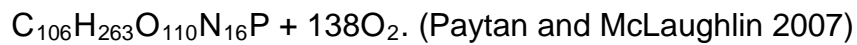
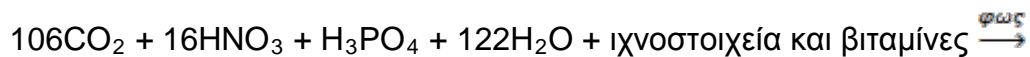
Ο φώσφορος παρέχεται κυρίως στον ωκεανό υπό τις μορφές του διαλυμένου και του σωματιδιακού φωσφόρου μέσω των ροών των ποταμών (Benitez-Nelson 2000). Όμως, η ατμοσφαιρική εναπόθεση μέσω των αερολυμάτων, της ηφαιστειακής στάχτης και της ανόργανης σκόνης των ορυκτών είναι επίσης σημαντική, ιδιαίτερα για τις απομακρυσμένες περιοχές του ωκεανού (Benitez-Nelson 2000).

Ο φώσφορος που περιέχουν τα νερά των ποταμών μπορεί να προέρχεται: α) από τη φυσική διάβρωση εδαφών και πετρωμάτων στα επιφανειακά απορρέοντα νερά που εμπλουτίζονται με διαλυτό φώσφορο και με σωματίδια αργίλου που έχουν προσροφημένο φώσφορο, β) από τα οικιακά απόβλητα που είναι πολύ πλούσια σε φώσφορο, καθώς και από τα απόβλητα κτηνοτροφικών εγκαταστάσεων ή βιομηχανιών, γ) από τα φωσφορικά λιπάσματα από τη λίπανση καλλιεργούμενων αγρών. Ο περισσότερος από τον φώσφορο που περιέχεται στα λιπάσματα καθώς και φώσφορος από άλλες ανθρώπινες δραστηριότητες (αστικά απόβλητα, οικόσιτα ζώα, βιομηχανίες χαρτιού) εκπλένεται στα ποτάμια και τα υπόγεια νερά και προσθέτει μια πολύ σημαντική ποσότητα ανθρωπογενούς φωσφόρου στον ωκεανό (Grizzetti et al. 2012, Ludwig et al. 2009, Kaiser et al. 2013). Οι εκτιμήσεις για τη σημερινή ολική ροή φωσφόρου στα ποτάμια κυμαίνονται μεταξύ  $57 - 100 \times 10^{10}$  mol P / year, τιμές που είναι διπλάσιες της προ-ανθρωπογενούς ροής (Paytan and McLaughlin 2007, United States Geological Survey 2008).

Ο περισσότερος σωματιδιακός φώσφορος που μεταφέρεται από τα ποτάμια συγκρατείται εντός της παράκτιας ηπειρωτικής ζώνης και έτσι δεν είναι σημαντικός για τις διεργασίες στον ανοικτό ωκεανό (Seitzinger et al. 2005, Beusen et al. 2005). Στη δεξαμενή φωσφόρου στον ανοικτό ωκεανό κυριαρχούν οι διαλυμένες μορφές που περιέχουν περίπου  $2.6 \times 10^{15} - 3 \times 10^{15}$  mol P, με τα βαθιά νερά να περιέχουν

πολύ μεγαλύτερες ποσότητες από τα επιφανειακά (Sarmiento and Gruber 2006, Broecker and Peng 1982).

Ο ανόργανος διαλυμένος P (συνήθως ορθοφωσφορικά) προσλαμβάνεται από το φυτοπλαγκτόν και ενσωματώνεται σε διάφορες οργανικές ενώσεις μέσω της φωτοσύνθεσης. Η χημική εξίσωση που περιγράφει κατά μέσο όρο τη φωτοσύνθεση στον ωκεανό μπορεί να γραφεί ως:



Εικόνα 4. Ο κύκλος του φωσφόρου (Πηγή: Paytan and McLaughlin 2007).

Ακολουθώντας, το φυτοπλαγκτόν καταναλώνεται είτε από το ζωοπλαγκτόν είτε από σαπροφάγα. Ένα μεγάλο ποσοστό του οργανικού P που προσλαμβάνεται από το ζωοπλαγκτόν, αποβάλλεται ως διαλυμένος ανόργανος και οργανικός P (Cotner and Biddanda 2002). Επίσης, η κυτταρική λύση του φυτοπλαγκτού απελευθερώνει κυτταρικό διαλυμένο ανόργανο και οργανικό P στο θαλάσσιο νερό (Anderson and



Zeutschel 1970). Συνεχίζοντας τον κύκλο, ο ανόργανος P αφομοιώνεται γρήγορα από το φυτοπλαγκτόν ενώ ορισμένες από τις οργανικές ενώσεις του P υδρολύονται από ένζυμα που συντίθενται από βακτήρια και φυτοπλαγκτόν και ακολούθως αφομοιώνονται (Cotner and Biddanda 2002, Ivancic et al. 2010).

Ο διαλυμένος ανόργανος και οργανικός P επίσης προσροφάται και εκροφάται από σωματιδιακό υλικό, που καταβυθίζεται στη στήλη του νερού και έτσι κατανέμεται μεταξύ του διαλυμένου και του σωματιδιακού κλάσματος (Faul et al. 2005). Αν και μεγάλο μέρος αυτού του κύκλου και αυτών των μετασχηματισμών του P συμβαίνουν στο άνω μέρος της στήλης του νερού, οι διαδικασίες αυτές, με εξαίρεση την αφομοίωση P από το φυτοπλαγκτόν, συμβαίνουν και βαθύτερα, κατά μήκος ολόκληρης της στήλης του νερού (Faul et al. 2005).

Ο κυριότερος τρόπος απομάκρυνσης του φωσφόρου στον ωκεανό είναι η εναπόθεσή του στα θαλάσσια ιζήματα μετά από τη μετατροπή των διαλυμένων μορφών του σε σωματιδιακή οργανική ύλη η οποία καταβυθίζεται. Η μεγαλύτερη ποσότητα του P μετατρέπεται ξανά σε ανόργανη μορφή εντός της υδάτινης στήλης και περίπου το 1% του P χάνεται από την ωκεάνια δεξαμενή μεταφερόμενο στα ιζήματα (Benitez-Nelson 2000). Οι εκτιμήσεις για το συνολικό P που θάβεται στα θαλάσσια ιζήματα στον ανοικτό ωκεανό κυμαίνονται από  $9.3 \times 10^{10}$  mol / year (Berner and Berner 1996) έως  $34 \times 10^{10}$  mol / year (Filippelli and Delaney 1996, Benitez-Nelson 2000).

Μια από τις σπουδαιότερες διεργασίες ανακύκλωσης είναι η μετακίνηση του φωσφόρου μεταξύ των πυθμενικών ιζημάτων και του νερού. Ενώ οι πιο ανθεκτικές μορφές P, θάβονται σταδιακά όλο και βαθύτερα στα ιζήματα, οι δραστηκότερες μορφές υπόκεινται σε διάφορες βιογεωχημικές διεργασίες οι οποίες επηρεάζουν το κατά πόσο αυτές θα συγκρατηθούν στα ιζήματα ή θα απελευθερωθούν στην υδάτινη

στήλη, καθώς και τη μορφή με την οποία θα θαφτούν ολοκληρωτικά. Οι διεργασίες αυτές περιλαμβάνουν: βιοαποικοδόμηση του οργανικού P και παραγωγή διαλυμένου ανόργανου και οργανικού P, προσρόφηση, σχηματισμό δευτερογενών φωσφορικών ορυκτών και βενθική εκροή διαλυμένου P στα βαθιά νερά (Ruttenberg 2003).

### 4.3 ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

Με τον όρο βιοδιαθεσιμότητα ενός θρεπτικού συστατικού σε ένα θαλάσσιο οικοσύστημα εννοούμε το ποσοστό από το συστατικό αυτό το οποίο είναι διαθέσιμο στους οργανισμούς του οικοσυστήματος για την ανάπτυξη τους.

Είναι γνωστό ότι μόνο ο διαλυμένος φώσφορος μπορεί να εισέλθει στην τροφική αλυσίδα και να δράσει σαν θρεπτικό για τη βιολογική ανάπτυξη των αυτότροφων οργανισμών. Το θαλάσσιο φυτοπλαγκτόν και τα αυτότροφα βακτήρια, προσλαμβάνουν το διαλυμένο φώσφορο για να καλύψουν τις μεταβολικές τους ανάγκες, κυρίως με τη μορφή των ορθοφωσφορικών ( $\text{HPO}_4^{-2}$ ,  $\text{PO}_4^{-3}$ ). Ο οργανικά δεσμευμένος P δεν είναι άμεσα διαθέσιμος στους αυτότροφους οργανισμούς επειδή δε μπορεί να προσληφθεί στη μορφή αυτή. Προκειμένου να αφομοιωθεί, ο οργανικός φώσφορος πρέπει πρώτα να μετατραπεί (υδρολυθεί) σε ορθοφωσφορικά. Τη διαδικασία αυτή την αναλαμβάνουν κυρίως τα ετερότροφα βακτήρια. Όμως, ορισμένα είδη φυτοπλαγκτού και κυανοβακτηρίων παράγουν ένζυμα ικανά να καταλύσουν την υδρολυτική διάσπαση των φωσφορικών από το οργανικό υλικό (Dyhrman et al. 2006, Mackey et al. 2012c). Ιδιαίτερα, έχει δειχθεί ότι ως απόκριση της έλλειψης φωσφόρου στο περιβάλλον, σε πολλά είδη εκφράζονται οι αλκαλικές φωσφατάσες. Επιπρόσθετα, η κυτταρική λύση απελευθερώνει ένζυμα (φωσφομονο- και φωσφοδιεστεράσες, νουκλεάσες, νουκλεοτιδάσες, κινάσες) τα οποία δρουν για να απελευθερώσουν ορθοφωσφορικά από οργανικές ενώσεις του P.

Σε μεγάλες περιοχές του ωκεανού και ιδιαίτερα στα επιφανειακά νερά, ο περισσότερος από το διαλυμένο P είναι στη μορφή του DOP και η ωκεάνια παραγωγικότητα στις περιοχές αυτές μπορεί να εξαρτάται από την αναγέννηση των βιοδιαθέσιμων μορφών P από το διαλυμένο οργανικό υλικό (dissolved organic matter, DOM). Για παράδειγμα, στα ολιγοτροφικά επιφανειακά νερά, ο DOP συχνά

αποτελεί ένα σημαντικό μέρος της δεξαμενής του διαλυμένου φωσφόρου και επομένως, ο ρυθμός αναγέννησής του σε ανόργανη διαλυτή μορφή είναι καθοριστικός για τη βιοδιαθεσιμότητα του P και επομένως για τη θαλάσσια παραγωγικότητα στις περιοχές αυτές (Christodoulaki et al. 2013).

Κυρίαρχο ρόλο όσον αφορά τη βιοδιαθεσιμότητα του P που αποτίθεται από την ατμόσφαιρα στους ωκεανούς μέσω αερολυμάτων έχει η διαλυτότητα των διαφόρων φάσεων στις οποίες μπορεί να βρίσκεται (ορυκτά, οργανική ύλη, προσροφημένος στην επιφάνεια σωματιδίων). Οι Anderson et al. (2010), βρήκαν ότι μόλις το 15 – 30 % του P στα αερολύματα που φθάνουν στον κόλπο Aqaba στην Ερυθρά θάλασσα συνδέεται με διαλυτές φάσεις και επομένως είναι βιοδιαθέσιμος. Το υπόλοιπο ποσοστό του P συνδέεται με αδιάλυτες φάσεις, όπως αδιάλυτη οργανική ύλη και δεν είναι βιοδιαθέσιμο. Οι παραπάνω ερευνητές βρήκαν επίσης ότι ο ανθρωπογενής P είναι περισσότερο διαλυτός και βιοδιαθέσιμος από ότι ο P στη φάση των ορυκτών, αποτέλεσμα που βρίσκεται σε συμφωνία με τους Baker et al. (2006), Mackey et al. (2012d), Sedwick et al. (2007), Sholkovitz et al. (2010, 2012).

Η διαλυτότητα των αερομεταφερόμενων ορυκτών του P προς τον ωκεανό, και επομένως η βιοδιαθεσιμότητά τους, μπορεί να αυξηθεί μετά από αύξηση της οξύτητάς (Nenes et al. 2011, Hsu et al. 2010). Η αύξηση της οξύτητας αναμένεται να είναι σημαντική όταν αναμιγνύονται ρυπασμένες αέριες μάζες, όπως είναι αυτές που προέρχονται από τις βιομηχανικές περιοχές της Ευρώπης και της Ασίας, καθώς και αέριες μάζες φορτωμένες με σκόνη, όπως αυτές που προέρχονται από τη Σαχάρα. Σε πειράματα στο εργαστήριο, οι Nenes et al., (2011) παρατήρησαν ότι η οξύνιση εδάφους και σκόνης Σαχάρας, σε συνθήκες που προσομοιάζουν τις ατμοσφαιρικές, αυξάνει τουλάχιστον δέκα φορές την ποσότητα του διαλυτού P. Έτσι, η αύξηση της

οξύτητας των αερολυμάτων συνδέει την παροχή βιοδιαθέσιμου φωσφόρου με τις ανθρωπογενείς και φυσικές εκπομπές όξινων αερίων.

## 5 ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Κύριος στόχος της εργασίας είναι η πληρέστερη διερεύνηση του ρόλου της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης του φωσφόρου στην παραγωγικότητα της Ανατολικής Μεσογείου.

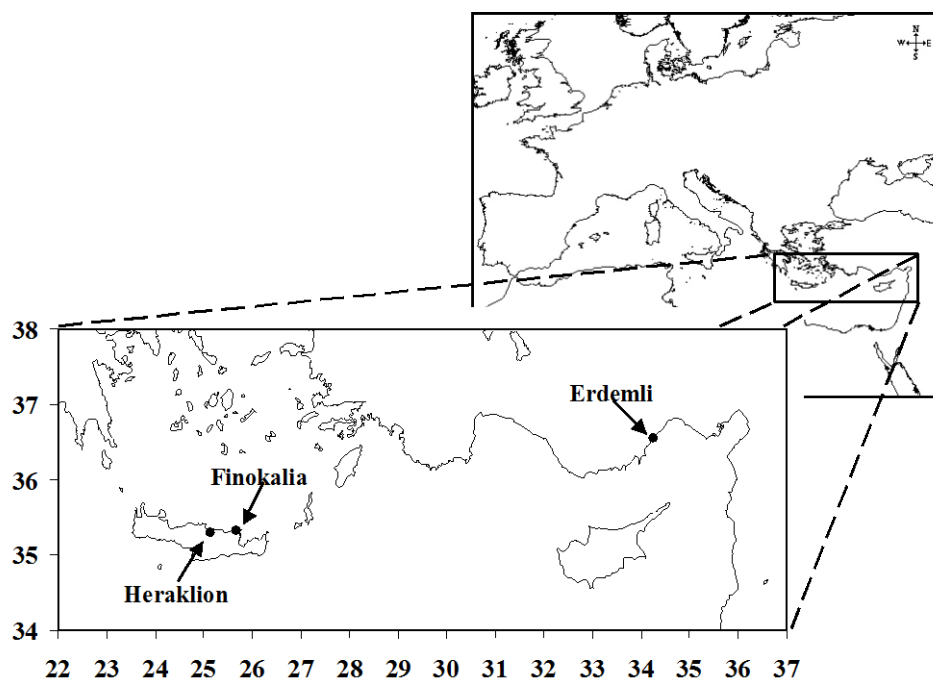
Συγκεκριμένα επιδιώκονται τα εξής:

- Η λήψη ατμοσφαιρικών μετρήσεων φωσφόρου σε αερολύματα καθώς και σε υγρή και ξηρή εναπόθεση με σκοπό να διευκρινιστεί η συνεισφορά της ατμόσφαιρας στη μεταφορά και εναπόθεση του φωσφόρου στο θαλάσσιο οικοσύστημα της Ανατολικής Μεσογείου.
- Η εφαρμογή φασματοφωτομετρικών τεχνικών για τον προσδιορισμό των διαφόρων μορφών φωσφόρου (διαλυτός ανόργανος, ολικός ανόργανος και ολικός αντιδρών φωσφόρος).
- Η εξαγωγή εκτιμήσεων και συμπερασμάτων όσο αφορά την εποχική εναπόθεση φωσφόρου στην Ανατολική λεκάνη της Μεσογείου (μετρήσεις ενός έτους) καθώς επίσης και τη χωρική μεταβολή αυτής (σύγκριση αποτελεσμάτων σε διαφορετικές περιοχές).

## 6 ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΙΟΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ

### 6.1 ΤΟΠΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ

Η παρούσα εργασία παρουσιάζει αποτελέσματα για τον φώσφορο ο οποίος συλλέχθηκε σε δείγματα αερολυμάτων, νερού της βροχής και ξηρής εναπόθεσης σε δυο τοποθεσίες στον κόλπο της Λεβαντίνης στην Ανατολική Μεσόγειο: 1) στο νησί της Κρήτης, στην Ελλάδα, και 2) στο Erdemli, μια παραθαλάσσια περιοχή στα νοτιοανατολικά της Τουρκίας (Εικόνα 5).



Εικόνα 5. Γεωγραφική θέση των σταθμών δειγματοληψίας στην Τουρκία και στην Κρήτη.

Σε σύγκριση με άλλες τοποθεσίες στην Ανατολική Μεσόγειο, το νησί της Κρήτης έχει το πλεονέκτημα της κεντρικής θέσης στη ΝΑ Μεσόγειο, μακριά από εκπομπές φωσφόρου, είτε αυτές προέρχονται από τη Σαχάρα, είτε είναι ανθρωπογενείς. Συνεπώς, τα στοιχεία και οι μετρήσεις για την Κρήτη μπορούν να δώσουν αντιπροσωπευτικές μελέτες για την ανοιχτή ΝΑ Μεσόγειο θάλασσα.

Στην Κρήτη οι δειγματοληψίες έγιναν σε δυο περιοχές της με διαφορετικά χαρακτηριστικά: στη Φινοκαλιά, μια παραθαλάσσια τοποθεσία στη Βόρειο Κρήτη 20 km μακριά από κατοικημένες περιοχές, όπου συλλέχθηκαν δείγματα ξηρής εναπόθεσης και αερολυμάτων και το Ηράκλειο, ένα μεγάλο αστικό κέντρο στα Βόρεια του νησιού, όπου συλλέχθηκαν δείγματα υγρής εναπόθεσης.



## 6.2 ΠΕΡΙΟΔΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ

Στον Πίνακα 1 που ακολουθεί, συνοψίζονται οι χρονικές περίοδοι δειγματοληψιών ανά περιοχή (Ηράκλειο, Φινοκαλιά, Erdemli), το είδος των δειγμάτων (υγρή, ξηρή εναπόθεση και αερολύματα), ο αριθμός των δειγμάτων και η μορφή του φωσφόρου που προσδιορίζεται κάθε φορά.

Πίνακας 1: Συνοπτική παρουσίαση των δειγματοληψιών

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΕΙΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	ΧΡΟΝΙΚΟ ΔΙΑΣΤΗΜΑ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	ΕΙΔΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ
Ηράκλειο	Υγρή εναπόθεση	9/1999-9/2000	41	TRP* και DIP**
Erdemli	Υγρή εναπόθεση	2/1999-12/1999	16	TRP
Φινοκαλιά	Αερολύματα	9/1999-9/2000	85	TRP, TIP*** και DIP
Erdemli	Αερολύματα	1/1999-12/1999	195	DIP, TIP και DIN
Φινοκαλιά	Ξηρή εναπόθεση	9/1999-9/2000	41	DIP

\* TRP: ολικός αντιδρών φωσφορος

\*\* DIP: διαλυτός ανόργανος φωσφορος

\*\*\* TIP: ολικός ανόργανος φωσφορος

## 6.3 ΜΕΘΟΔΟΙ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

### 6.3.1 Υγρή εναπόθεση

Με τον όρο υγρή εναπόθεση χαρακτηρίζεται η διαδικασία μεταφοράς ατμοσφαιρικού υλικού στην επιφάνεια της γης μέσω των φυσικών διεργασιών των νεφών, της ομίχλης, του χιονιού και της βροχής. Σημαντικότερη αυτών είναι η βροχή λόγω του ότι συμβαίνει συχνότερα των υπολοίπων με αποτέλεσμα το μεγαλύτερο ποσοστό των ατμοσφαιρικών ενώσεων να φτάνει στην επιφάνεια της γης με αυτή τη φυσική διεργασία.

Τα δείγματα της υγρής εναπόθεσης συλλέχθηκαν και στις δυο τοποθεσίες σε μια βάση στην οποία χρησιμοποιήθηκαν συλλέκτες βροχής που είχαν ένα κάλυμμα το οποίο ενεργοποιούνταν με αισθητήρα βροχής. Συμβάντα βροχής μελετήθηκαν χωριστά όταν αυτά διέφεραν πάνω από 6 ώρες.

Στο Erdemli τα δείγματα συλλέχθηκαν χρησιμοποιώντας ένα πρότυπο Andersen «δειγματολήπτης όξινης βροχής», ενώ στο Ηράκλειο, χρησιμοποιήθηκε ένας συλλέκτης Van Essen.

Η βροχή εισέρχεται στο εσωτερικό του δειγματολήπτη μέσω ενός μεγάλου χωνιού από τεφλόν και καταλήγει με τη βοήθεια ενός μικρότερου χωνιού σε ένα δοχείο από πολυαιθυλένιο όπου και συλλέγεται.

Τα χωνιά και τα δοχεία ξεπλένονταν μετά από κάθε συμβάν βροχής με υπερκαθαρό νερό (nanopure) για την αποφυγή επιμόλυνσης των δειγμάτων από σωματίδια ή μικροοργανισμούς. Ο δειγματολήπτης ξεπλενόταν και σε περιπτώσεις που είχε να βρέξει 2-3 μέρες.

Λόγω του ότι το ανόργανο άζωτο και ο ανόργανος φώσφορος βιοδιασπώνται, τα δείγματα έπρεπε να αναλυθούν αμέσως μετά το τέλος της βροχής. Γι' αυτό το

λόγο ο συλλέκτης στο Ηράκλειο τοποθετήθηκε στο Πανεπιστήμιο και ο συλλέκτης στο Erdemli τοποθετήθηκε στην οροφή του εργαστηρίου 45 km δυτικά της πόλης Mersin. Μετά τη συλλογή, στα δείγματα προστέθηκαν 100-200  $\mu\text{L}$  χλωροφορμίου ώστε να αποφευχθεί η ανάπτυξη μικροοργανισμών (Galloway et al. 1982). Τα δείγματα δύνανται να φυλαχθούν στην κατάψυξη μέχρι και ένα μήνα, έως την περαιτέρω επεξεργασία και ανάλυσή τους.

### 6.3.2 Συλλογή αερολυμάτων

Στην Κρήτη τα αέρια δείγματα συλλέχθηκαν στη Φινοκαλιά. Τα αερολύματα συλλέχθηκαν σε φίλτρα Gelman Zefluor PTFE διαμέτρου 47 mm και 0.45  $\mu\text{m}$  πορώδους. Η διάρκεια δειγματοληψίας ήταν 2-3 ημέρες. Η ροή ήταν της τάξης των  $1.2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$  και τα συγκεκριμένα φίλτρα είχαν ικανότητα να συγκρατούν το 99.99% των σωματιδίων. Στην Εικόνα 7 φαίνεται η δειγματοληπτική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 7: Δειγματολήπτης σωματιδιακής φάσης.

Στο Erdemli, τα δείγματα αερολυμάτων συλλέχθηκαν πάνω σε φίλτρα Whatman-41 (20x25 cm) χρησιμοποιώντας έναν υψηλού όγκου δειγματολήπτη ο

οποίος λειτουργούσε με μια ροή των  $50\text{m}^3 \text{h}^{-1}$ . Η ικανότητα συγκράτησης σωματιδίων ήταν πάνω από 95%. Ο συλλέκτης των αερολυμάτων ήταν τοποθετημένος πάνω σε ένα πύργο συλλογής ύψους 21 m, λίγα μέτρα πιο πέρα από το δειγματολήπτη της βροχής. Τα αέρια δείγματα συλλέγονταν καθημερινά εκτός από τα Σαββατοκύριακα και τις αργίες όπου παίρνονταν δείγματα περισσότερων ημερών. Δεν εφαρμόστηκε διαχωρισμός για συγκεκριμένο μέγεθος στη δειγματοληψία ούτε στη Φινοκαλιά ούτε στο Erdemli.

Μια σύγκριση ανάμεσα στον χαμηλού όγκου δειγματολήπτη που χρησιμοποιήθηκε στη Φινοκαλιά με τον υψηλού όγκου δειγματολήπτη που χρησιμοποιήθηκε στο Erdemli, δείχνει μια συμφωνία της τάξης του 20% όσο αφορά τα είδη, όπως DIP,  $\text{Ca}^{+2}$  και  $\text{NO}_3^-$ , που κατανέμονται σε πιο χοντρά σωματίδια. Αυτή η συμφωνία είναι ικανοποιητική δεδομένου ότι υπάρχουν σφάλματα τόσο κατά την ανάλυση, όσο και λόγω διαφορετικών δειγματοληπτικών μέσων. Για άλλα είδη που κατανέμονται σε λεπτότερα σωματίδια, όπως π.χ. τα ιόντα  $\text{NH}_4^+$  η συμφωνία είναι καλύτερη του 10%.

Για να υπολογίσουμε τις ταχύτητες εναπόθεσης του DIN και του DIP, πρέπει να λάβουμε υπόψη μας την κατανομή μεγέθους σωματιδίων, διότι η ξηρή εναπόθεση εξαρτάται από το μέγεθος. Οι μετρήσεις της κατανομής μεγέθους σωματιδίων για τον P έγιναν σε εννέα δείγματα στη Φοινοκαλιά χρησιμοποιώντας 6- (Sierra Andersen), 11- (Moundi), ή 13- σταδίων (Decati) κόσκινα.

Μετά τη συλλογή τους τα δείγματα τοποθετούνταν σε αποστειρωμένα τριβλία Petri και μεταφερόταν στο εργαστήριο όπου συντηρούνταν μέχρι την ανάλυσή τους σε χαμηλή θερμοκρασία ( $-10^\circ\text{C}$ ).

### 6.3.3 Συλλογή δειγμάτων ξηρής εναπόθεσης

Ως ξηρή εναπόθεση ορίζεται η άμεση μεταφορά και στη συνέχεια η απορρόφηση σωματιδίων στην επιφάνεια της γης.

Η ξηρή εναπόθεση των DIN και DIP υπολογίστηκε βασισμένη στη συλλογή σωματιδίων σε μια κυκλική πορώδη επιφάνεια καλυμμένη με γυάλινες σφαίρες από χαλαζία, πάνω στις οποίες εναποτίθεται η σκόνη. Το σύστημα βρισκόταν σε ύψος 3 m από το έδαφος και κατέληγε σε ένα δοχείο από πολυαιθυλένιο (Kouvarakis et al. 2001). Ο συλλέκτης που περιγράφεται φαίνεται στην Εικόνα 8.



Εικόνα 8. Συλλέκτης ξηρής εναπόθεσης στην περιοχή της Φινοκαλιάς.

Στη Φινοκαλιά το παραπάνω σύστημα τοποθετήθηκε κοντά στους δειγματολήπτες αερολυμάτων και ήταν εκτεθειμένο στην ατμόσφαιρα για 1 έως 2 εβδομάδες. Μετά από αυτό το διάστημα τα σφαιρίδια από χαλαζία πλενόταν με 300 mL υπερκαθαρό νερό ώστε να ληφθούν τα προσροφημένα είδη στην υδατική φάση. Το εκχύλισμα συλλέγονταν στο δοχείο από πολυαιθυλένιο και στη συνέχεια

φιλτράρονταν από φίλτρο μεμβράνης 0.45  $\mu\text{m}$ . Στο διάλυμα, προσθέτονταν 100-200  $\mu\text{L}$  χλωροφορμίου ώστε να αποφευχθεί η ανάπτυξη μικροοργανισμών και τα δείγματα φυλάσσονταν στην κατάψυξη μέχρι την ανάλυσή τους, εντός διαστήματος ενός μήνα.

Αν και δεν υπάρχει μια ευρέως αποδεκτή τεχνική για τον απευθείας προσδιορισμό της ξηρής εναπόθεσης, η συγκεκριμένη μέθοδος μπορεί να δώσει χρήσιμες πληροφορίες για τον υπολογισμό της εναπόθεσης των αεροζόλ. Το πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής σε σύγκριση με άλλες που χρησιμοποιούν χωνιά ή επίπεδες επιφάνειες είναι ότι τα πολλαπλά στρώματα από τις γυάλινες σφαίρες μπορούν να παγιδεύσουν μεγαλύτερα σωματίδια, έτσι αποφεύγεται η επαναιώρηση.

Περισσότερες λεπτομέρειες για τις δειγματοληψίες και τις τοπικές συνθήκες των θέσεων δειγματοληψιών μπορούν να βρεθούν στους Mihalopoulos et al. (1997), Kubilay et al. (2000), Ozsoy et al. (2000), και Kouvarakis et al. (2001).

## **7 ΧΗΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ**

### **7.1 ΠΡΟΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ**

#### **7.1.1 Δείγματα Αερολυμάτων**

Ένα μέρος (συνήθως το 1/8) από τα φίλτρα Whatman-41 ή ένα ολόκληρο φίλτρο τεφλόν κόπηκε σε δύο ίσα τμήματα. Κάθε κομμάτι εκχυλίστηκε στους υπερήχους με 50 mL Milli-Q νερό για 45 min. Η απόδοση της εκχύλισης σύμφωνα μ' αυτή τη μέθοδο είναι μεγαλύτερη από 98% για όλες τις ενώσεις που μας ενδιαφέρουν όπως διαπιστώθηκε με μια δεύτερη εκχύλιση του ίδιου δείγματος. Αυτό το αποτέλεσμα συμφωνεί με τα πειράματα για τη διάλυση του P που παρουσιάστηκαν από τους Ridane και Guieu (2002), οι οποίοι ανέφεραν ότι μετά από 10 min εκχύλισης το μεγαλύτερο μέρος του P που μπορεί να διαλυθεί έχει ελευθερωθεί.

Στα εκχυλίσματα του δείγματος, προστέθηκε χλωροφόρμιο (5-10  $\mu\text{L}/\text{mL}$  δείγματος) το οποίο παρεμποδίζει τη βιολογική δραστηριότητα στο δείγμα.

Ένα τμήμα του εκχυλίσματος χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του ολικού αντιδρώντος P (TRP) και το άλλο διηθήθηκε μέσα από ένα φίλτρο 0.45 $\mu\text{m}$  για ιοντική ανάλυση και ανάλυση του διαλυτού ανόργανου P (DIP).

#### **7.1.2 Δείγματα Υγρής Εναπόθεσης**

Το κάθε δείγμα βροχής χωρίστηκε σε τρία ίσα μέρη, τοποθετήθηκε σε μπουκάλια πολυαιθυλενίου και αποθηκεύτηκε στην κατάψυξη σε θερμοκρασία -10 °C.

Το ένα μέρος χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του pH, το δεύτερο διηθήθηκε από ένα 0.45 μm φίλτρο για ιοντική ανάλυση και ανάλυση DIP και το τρίτο χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του TRP.

Όλα τα γυαλικά και τα φίλτρα πλύθηκαν ακολουθώντας τις οδηγίες που περιγράφονται στις Standard Methods για ανάλυση του νερού και των λυμάτων (Eaton et al 1995).

Τα σκεύη καθαρίζονταν με το πέρας των μετρήσεων κάθε εργαστηριακής μέρας, αρχικά με πλύσεις με διάλυμα HCl (αραίωση 1:2 πυκνού διαλύματος HCl) ώστε να απομακρυνθούν τα υπολείμματα των φωσφορικών ιόντων που πιθανότατα να είχαν προσκολληθεί στην επιφάνεια των γυάλινων σκευών. Στη συνέχεια ξεπλένονταν με απιονισμένο και υπερκαθαρό νερό, για να απομακρυνθούν τα όποια υπολείμματα του οξέος.

Δεν έγινε χρήση οποιουδήποτε συνθετικού απορρυπαντικού κατά τον καθαρισμό των σκευών, διότι τα περισσότερα από αυτά που κυκλοφορούν στο εμπόριο περιέχουν φωσφορικά άλατα και κατά συνέπεια θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε λάθος συμπεράσματα όσο αφορά τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των φωσφορικών στο δείγμα.



## 7.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ

### 7.2.1 Ιοντική χρωματογραφία

Μια στήλη ιοντικής χρωματογραφίας (Dionex AS4A-SC) με καταστολέα ASRS-I σε λειτουργία αυτόματης καταστολής χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση του διαλυτού κλάσματος των ανιόντων (συμπεριλαμβανομένου  $\text{NO}_3^-$  και  $\text{PO}_4^{3-}$ ) και των κατιόντων (συμπεριλαμβανομένου  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{NH}_4^+$ ). Για τα κατιόντα, χρησιμοποιήθηκε μια στήλη CS12 με έναν CSRS-I καταστολέα. Η επαναληψιμότητα των μετρήσεων ήταν καλύτερη από 2% και τα όρια προσδιορισμού ήταν  $0.1 \mu\text{mol.L}^{-1}$  για τα  $\text{NH}_4^+$ ,  $0.05 \mu\text{mol.L}^{-1}$  για τα  $\text{PO}_4^{3-}$  και  $0.02 \mu\text{mol.L}^{-1}$  για τα  $\text{NO}_3^-$ .

### 7.2.2 Φασματοφωτομετρικές τεχνικές

α) *Μέθοδος βαναδομολυβδοφωσφορικού οξέος.*

Αρχή: Προσθήκη μολυβδαινικού αμμωνίου σε διάλυμα το οποίο περιέχει ορθοφωσφορικά ιόντα, υπό όξινες συνθήκες, έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό του ετεροπολικού μολυβδοφωσφορικού οξέος. Παρουσία βαναδίου το οξύ μπορεί να σχηματίσει βαναδομολυβδοφωσφορικό οξύ, το οποίο έχει χαρακτηριστικό κίτρινο χρώμα. Η ένταση του χρώματος είναι ανάλογη της περιεκτικότητας του διαλύματος σε φώσφορο, πράγμα που υποδηλώνει ότι μπορεί να αποτελέσει μέτρο για τη συγκέντρωση του διαλύματος ως προς το συγκεκριμένο ιόν.

Όριο ανίχνευσης: Για τη συγκεκριμένη μέθοδο η ελάχιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση, για κυψελίδα 1 cm, είναι  $200 \mu\text{g P/L}$ .

Φασματοφωτόμετρο: Το μήκος κύματος στο οποίο γίνεται η μέτρηση της έντασης του χρώματος εξαρτάται από την επιθυμητή ευαισθησία. (Η ευαισθησία ποικίλει κατά 10 περίπου φορές για μήκος κύματος 400 με 490 nm). Τα ιόντα σιδήρου προκαλούν παρεμποδίσεις στα χαμηλά μήκη κύματος και κυρίως στα 400 nm. Για καλύτερα αποτελέσματα συνήθως χρησιμοποιείται μήκος κύματος 470 nm.

Αντιδραστήρια:

1. Αντιδραστήριο Vanadate - Molybdate, το οποίο αποτελείται από τα διαλύματα:

Διάλυμα A: 25 g μολυβδαινικού αμμωνίου [ammonium molybdate,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{27}\times 4\text{H}_2\text{O}$ ] διαλύονται σε 300 mL υπερκαθαρού νερού.

Διάλυμα B: 1.25 g ammonium metavanadate ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ) διαλύονται σε 300 mL υπερκαθαρού νερού με θέρμανση έως βρασμού. Ακολουθεί ψύξη και προσθήκη 330 mL πυκνού διαλύματος HCl.

Το διάλυμα A προστίθεται στο B και ακολουθεί ανάδευση και αραίωση στο 1L.

2. Πρότυπο διάλυμα φωσφορικών ιόντων:

Για την παρασκευή του πρότυπου διαλύματος διαλύονται 219.5 mg  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  σε 1L υπερκαθαρού νερού, ώστε η τελική συγκέντρωση του διαλύματος να είναι περίπου 50  $\mu\text{g P/mL}$  διαλύματος.

Ανάπτυξη χρώματος: Σε δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετούνται 20 mL δείγματος και προστίθενται 6 mL αντιδραστήριου Vanadate-molybdate. Ο σωλήνας σκεπάζεται με parafilm και ακολουθεί ισχυρή ανάδευση. Το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για 10 min προκειμένου να αναπτυχθεί το χρώμα και στη συνέχεια μετράται η απορρόφηση με το φασματοφωτόμετρο, σε μήκος κύματος 400 nm. Το χρώμα παραμένει σταθερό για μέρες και η έντασή του δεν επηρεάζεται από διαφοροποιήσεις της θερμοκρασίας.

β) Μέθοδος χλωριούχου κασσιτέρου.

Ο P επίσης προσδιορίστηκε φασματοφωτομετρικά σαν  $\text{PO}_4^{3-}$  χρησιμοποιώντας τη μέθοδο του χλωριούχου κασσιτέρου (Eaton et al.1995).

Αρχή: Το μολυβδοφωσφορικό οξύ που σχηματίζεται από την αντίδραση του μολυβδαινικού αμμωνίου (ammonium molybdate) με τα ορθοφωσφορικά ιόντα που περιέχονται σε ένα διάλυμα, ανάγεται από χλωριούχο κασσίτερο προς σχηματισμό του κυανού του μολυβδαινίου ( molybdenum blue). Η ένταση του μπλε χρώματος είναι ενδεικτική για τη συγκέντρωση του διαλύματος ως προς το φώσφορο.

Όριο ανίχνευσης: Για τη συγκεκριμένη μέθοδο, η ελάχιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση είναι 3  $\mu\text{g P/L}$ .

Φασματοφωτόμετρο: Προτεινόμενο μήκος κύματος για υδατικά διαλύματα είναι τα 690 nm.

Αντιδραστήρια:

1. Διάλυμα μολυβδαινικού αμμωνίου (Ammonium molybdate):

Σε 400 mL υπερκαθαρού νερού διαλύονται με ιδιαίτερη προσοχή 280 mL πυκνού  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Αφού έχει ψυχθεί το διάλυμα γίνεται προσθήκη διαλύματος 25 g μολυβδαινικού αμμωνίου [ammonium molybdate,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{27}\times 4\text{H}_2\text{O}$ ], το οποίο έχει προηγουμένως διαλυθεί σε 175 mL υπερκαθαρού νερού. Ακολουθεί αραίωση σε τελικό όγκο 1 L.

2. Διάλυμα χλωριούχου κασσιτέρου:

Σε 100 mL γλυκερόλης διαλύονται 2.5 g  $\text{SnCl}_2\times 2\text{H}_2\text{O}$ . Για καλύτερη διάλυση συνίσταται θέρμανση υδρόλουτρο και ανάδευση. Το αντιδραστήριο είναι αρκετά σταθερό.

3. Πρότυπο διάλυμα φωσφορικών ιόντων:

Για την παρασκευή του πρότυπου διαλύματος διαλύονται 219.5 mg  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  σε 1L υπερκαθαρού νερού, ώστε η τελική συγκέντρωση του διαλύματος να είναι περίπου 50  $\mu\text{g P/mL}$  διαλύματος.

Ανάπτυξη χρώματος: Σε δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετούνται 20 mL δείγματος και προστίθενται αρχικά 0.8 mL διαλύματος μολυβδαινικού αμμωνίου και στη συνέχεια 0.1 mL διαλύματος χλωριούχου κασσιτέρου. Ο σωλήνας καλύπτεται με parafilm και ακολουθεί ισχυρή ανάδευση.

Τόσο ο ρυθμός ανάπτυξης του χρώματος, όσο και η έντασή του επηρεάζονται άμεσα από τις όποιες θερμοκρασιακές αλλαγές του δείγματος. Για το λόγο αυτό τα δείγματα, τα πρότυπα διαλύματα και τα αντιδραστήρια πρέπει να διατηρούνται σε θερμοκρασίες μεταξύ των 20 και 30 °C και να μην έχουν μεταξύ τους θερμοκρασιακή διαφορά μεγαλύτερη των 2 °C. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτό, τοποθετούνται όλοι οι δοκιμαστικοί σωλήνες σε υδρόλουτρο.

Το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία τουλάχιστον για 10 min, αλλά όχι παραπάνω από μισή ώρα, για να αναπτυχθεί το χρώμα και να μετρηθεί η απορρόφηση σε μήκος κύματος 690 nm.

### **7.2.3 Έλεγχος αξιοπιστίας της μεθόδου**

Η μέθοδος του βαναδομολυβδοφωσφορικού οξέος χρησιμοποιείται κυρίως για μη υδατικά δείγματα υψηλών συγκεντρώσεων, επομένως η τεχνική αυτή δεν είναι η πιο κατάλληλη για την ανάλυση ατμοσφαιρικών δειγμάτων. Ως εκ τούτου, τα αποτελέσματα των  $\text{PO}_4^{-3}$  που αναφέρονται εδώ τα πήραμε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο του χλωριούχου κασσιτέρου.

Το όριο προσδιορισμού ήταν καλύτερο από 0.05  $\mu\text{mol P L}^{-1}$  και η επαναληψιμότητα ήταν καλύτερη από 5%. Η μέθοδος του χλωριούχου κασσιτέρου συγκρίθηκε επιτυχώς στο εργαστήριο της Κρήτης με την ιοντική χρωματογραφία (κλάσμα  $P_{ic} / P_{\text{φασματ.}} = 0.93$ ,  $r^2 = 0.9$ ,  $n = 47$ ).

Για να εξετάσουμε το ρόλο του μέσου εκχύλισης στη διάλυση του P και συνεπώς στα επίπεδα του DIP, 47 αέρια δείγματα με διάφορες συγκεντρώσεις ιόντων και διαφόρων επιπέδων οξύτητας (pH ανάμεσα σε 5.0 και 8.4) εκχυλίστηκαν σε υδρόλουτρο υπερήχων σε νερό MQ και σε φιλτραρισμένο ελεύθερο φωσφόρου θαλασσινό νερό για 45 min. Οι συγκεντρώσεις των  $\text{PO}_4^{-3}$  στα εκχυλίσματα στο θαλασσινό νερό, συμφωνούσαν εξαιρετικά με εκείνες που βρέθηκαν στα εκχυλίσματα στο νερό MQ (κλάσμα = 0.99,  $r^2 = 0.8$  και  $n = 47$ ) κάτι το οποίο υποδηλώνει ότι το μέσο εκχύλισης (τουλάχιστον για τα αέρια δείγματα μας) δεν είχε σημαντική επίδραση στα αναφερόμενα επίπεδα DIP.

Ο P υπολογίστηκε επίσης στα μη φιλτραρισμένα τμήματα της βροχής και των εκχυλισμάτων από τα αεροζόλ. Αυτό το τμήμα του P αναφέρεται συχνά στη βιβλιογραφία ως ολικός αντιδρών P (TRP), (Eaton et al. 1995). Για να συγκρίνουμε τον TRP με τα επίπεδα του ανόργανου P (TIP), 78 αέρια δείγματα που είχαν είδη αναλυθεί για τον TRP υδρολύθηκαν σε οξύ χρησιμοποιώντας μίγμα  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (11N) και  $\text{HNO}_3$  για τον προσδιορισμό του ολικού ανόργανου φωσφόρου TIP (Eaton et al. 1995). Τα επίπεδα των  $\text{PO}_4^{-3}$  μετά μετρήθηκαν στο κλάσμα του TIP. Τα δείγματα αερολυμάτων που χρησιμοποιήθηκαν γι' αυτό το τεστ (1/16 του αρχικού Whatman - 41 φίλτρου) εκχυλίστηκαν σε 25 ml MQ, προστέθηκαν 0.25 ml από το μίγμα οξέων που αναφέρθηκε παραπάνω και το σύνολο υδρολύθηκε στους 100 °C για 1.5 ώρα.

Μια καλή συσχέτιση ήταν φανερή ανάμεσα στις δύο μετρήσεις ( $r^2 = 0.9$ ,  $n = 78$  με ένα μέσο όρο  $\text{TIP/TRP} = 1.49 \pm 0.29$ ) η οποία επιτρέπει την πρόβλεψη των τιμών

του TIP από τις μετρήσεις του TRP που μετρήθηκαν σε μη φιλτραρισμένα εκχυλίσματα αερολυμάτων με ένα σφάλμα του 20%. Ο όξινα υδρολυόμενος P μπορεί να υπάρχει στα αερολύματα κυρίως ως πολυφωσφορικά (Eaton et al 1995).

Όλες οι αναλύσεις, εκτός των δειγμάτων της βροχής που συλλέχθηκαν στο Erdemli, επεξεργάστηκαν στο Πανεπιστήμιο της Κρήτης χρησιμοποιώντας τεχνικές που αναφέρθηκαν παραπάνω. Στο Erdemli, οι προσδιορισμοί των  $\text{PO}_4^{-3}$  και  $\text{NO}_3^-$  έγιναν χρησιμοποιώντας ένα τεχνικό σύστημα αυτόματου αναλυτή διακεκομμένης ροής.

Τα τυφλά (blanks) αφού αφαιρέθηκαν ήταν < 1% της συγκέντρωσης του κύριου δείγματος και κάτω από το όριο ανίχνευσης για τα  $\text{PO}_4^{-3}$ . Η ακρίβεια της ανάλυσης δοκιμάστηκε συγκρίνοντας αποτελέσματα με αυτά άλλων εργαστηρίων μέσω του προγράμματος QUASIMEME (Quality Assurance of Information for Marine Environmental Monitoring in Europe Laboratory Performance Studies).

Η αξιοπιστία της ανάλυσης ήταν 7% για τα  $\text{PO}_4^{-3}$  και 8% για τα  $\text{NO}_3^-$  με όριο ανίχνευσης  $0.02 \mu\text{mol L}^{-1}$  και  $0.05 \mu\text{mol L}^{-1}$  για  $\text{PO}_4^{-3}$  και  $\text{NO}_3^-$ , αντίστοιχα. Τα τυφλά φίλτρα ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης για όλα τα στοιχεία που συλλέχθηκαν στα φίλτρα Gelman Zefluor PTFE έως  $0.2 \mu\text{mol L}^{-1}$  για  $\text{PO}_4^{-3}$ ,  $0.1 \mu\text{mol L}^{-1}$  για  $\text{NO}_3^-$  και  $8 \mu\text{mol L}^{-1}$  για  $\text{NH}_4^+$  για τα φίλτρα Whatman-41. Η επαναληψιμότητα για τον προσδιορισμό του τυφλού ήταν 10-15% και τα επίπεδα του τυφλού για τα φίλτρα Whatman-41 αντιστοιχούσαν σε 0.4, 2, 5, και 20% των επιπέδων των  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$ , DIP και TIP αντίστοιχα. Όλα τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται έχουν διορθωθεί για τα τυφλά.

Είναι χρήσιμο να οριστούν οι σημαντικότεροι από τους όρους που χρησιμοποιούνται, πριν την ανάλυση των αποτελεσμάτων για καλύτερη κατανόηση.

**DIP (Dissolved Inorganic Phosphorous)** → Ο διαλυτός ανόργανος P στη βροχή, στην ξηρή εναπόθεση και στα εκχυλίσματα των αερολυμάτων.

**TIP (Total Inorganic Phosphorus)** → Ο ολικός ανόργανος P που μετρήθηκε στα δείγματα αερολυμάτων (φίλτρα).

**TRP (Total Reactive Phosphorus)** → Ο ολικός αντιδρών ανόργανος P στα μη φιλτραρισμένα δείγματα βροχής.

**DIN (Dissolved Inorganic Nitrogen)** → Το διαλυτό άζωτο που απαντάται τόσο στα δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης όσο και στα δείγματα αερολυμάτων.

## 8 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

### 8.1 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΥΓΡΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ

Ο Πίνακας 2 περιέχει όλες τις μετρήσεις υγρής εναπόθεσης και στις δύο τοποθεσίες.

Πίνακας 2. Μετρήσεις της υγρής εναπόθεσης των DIP, TRP και DIN στο Ηράκλειο και στο Erdemli.

Παράμετρος	Τοποθεσία	Περίοδος	n	VWM ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Ροή*
DIP	Ηράκλειο	Σεπ 99-Σεπ 00	41	0.13	64.6
TRP	Ηράκλειο	Σεπ 99-Σεπ 00	38	0.24	119.3
$\text{NO}_3^-$	Ηράκλειο	Σεπ 99-Σεπ 00	41	17.9	9.0
$\text{NH}_4^+$	Ηράκλειο	Σεπ 99-Σεπ 00	41	21.3	10.7
$\text{H}^+$	Ηράκλειο	Σεπ 99-Σεπ 00	41	5.0	
TRP	Erdemli	Φεβ 99- Δεκ 99	16	0.48	167.9
$\text{NO}_3^-$	Erdemli	Φεβ 99- Δεκ 99	16	46.3	16.2
$\text{H}^+$	Erdemli	Φεβ 99- Δεκ 99	41	1.0	

\* Σε  $\mu\text{mol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  για τον P και  $\text{mmol m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  για το N.

#### 8.1.1 Υγρή Εναπόθεση του DIP και του TRP

Στο Ηράκλειο, συλλέχθηκαν 41 δείγματα βροχής κατά την ίδια περίοδο με την δειγματοληψία των αερολυμάτων (Σεπτέμβριος 1999-Σεπτέμβριος 2000) και έτσι, μετρήθηκε πάνω από το 95% του ετήσιου ποσού κατακρήμνισης (μετεωρολογικό γραφείο Ηρακλείου). Η μέση (σταθμισμένη ως προς τον όγκο) ποσότητα (VWM) για τον DIP κυμαίνεται μηνιαία από 0.07 έως 0.82  $\mu\text{mol L}^{-1}$  (με ετήσια VWM στα 0.13  $\mu\text{mol L}^{-1}$ ). Λαμβάνοντας υπόψη ότι ετησίως η βροχόπτωση στο Ηράκλειο είναι 50 cm



$\text{yr}^{-1}$ , η ετήσια υγρή εναπόθεση του DIP υπολογίζεται να είναι  $64.6 \mu\text{mol P m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ . Αυτή η τιμή είναι συγκρίσιμη με τα 95 (63 για το κλάσμα του δραστικού DIP) και 258  $\mu\text{mol P m}^{-2} \text{yr}^{-1}$  που αναφέρονται για τη ΝΑ Γαλλία (ΒΔ Μεσόγειος, Migon και Sadroni 1999) και τις ακτές του Ισραήλ (Α Μεσόγειος, Herut et al 1999), αντιστοίχως.

Ο TRP προσδιορίστηκε στη βροχή και στις δύο περιοχές, Ηράκλειο και Erdemli (Πίνακας 2). Στο Ηράκλειο, η VWM για τον TRP βρέθηκε να είναι  $0.24 \mu\text{mol L}^{-1}$ , (σχεδόν δύο φορές υψηλότερος από τον DIP). Όμως ο λόγος DIP/TRP δεν ήταν σταθερός. Το pH της βροχής βρέθηκε να είναι παράμετρος κλειδί που επηρεάζει τον λόγο DIP/TRP. Για pH από 4 έως 6 ο μέσος όρος του λόγου DIP/TRP ήταν  $0.88 \pm 0.15$ . Ως αποτέλεσμα της επίδρασης του pH, παρατηρήθηκε μια σαφής μείωση του λόγου, που έφτανε στην ελάχιστη τιμή  $0.32 \pm 0.19$  για pH ανάμεσα σε 8 και 9, τιμές που είναι χαρακτηριστικές των βροχών με επίδραση από τη Σαχάρα.

Αυτή η τάση θα μπορούσε να εξηγηθεί είτε από τη μεγαλύτερη διαλυτότητα του P σε χαμηλό pH είτε με την παρουσία περισσότερου διαλυτού P προερχόμενου από αέριες μάζες με ανθρωπογενή επιρροή (καύση βιομάζας, αποτέφρωση σκουπιδιών, λιπάσματα, κ.α). Η τελευταία εξήγηση είναι η περισσότερο πιθανή όπως κατέληξαν οι Herut et al.(1999).

Στο Erdemli, συλλέχθηκαν 16 δείγματα παράλληλα με την δειγματοληψία των αερολυμάτων (Φεβρουάριος 1999-Δεκέμβριος 1999) τα οποία αντιπροσωπεύουν το 70% του συνολικού ποσού κατακρήμνισης (35 cm) κατά τη διάρκεια εκείνης της περιόδου. Η ετήσια VWM του TRP ήταν  $0.48 \mu\text{mol L}^{-1}$ , δύο φορές υψηλότερο από τον TRP που μετρήθηκε στη Φινοκαλιά. Όπως φαίνεται παρακάτω οι πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις του TIP στα δείγματα αερολυμάτων (2.5 φορές μεγαλύτερες) που παρατηρήθηκαν στο Erdemli σε σύγκριση με αυτές στη Φινοκαλιά

κατά τη διάρκεια της βροχερής περιόδου μπορεί να ευθύνονται για τη διαφορά στα επίπεδα του TRP που παρατηρήθηκε στη βροχή.

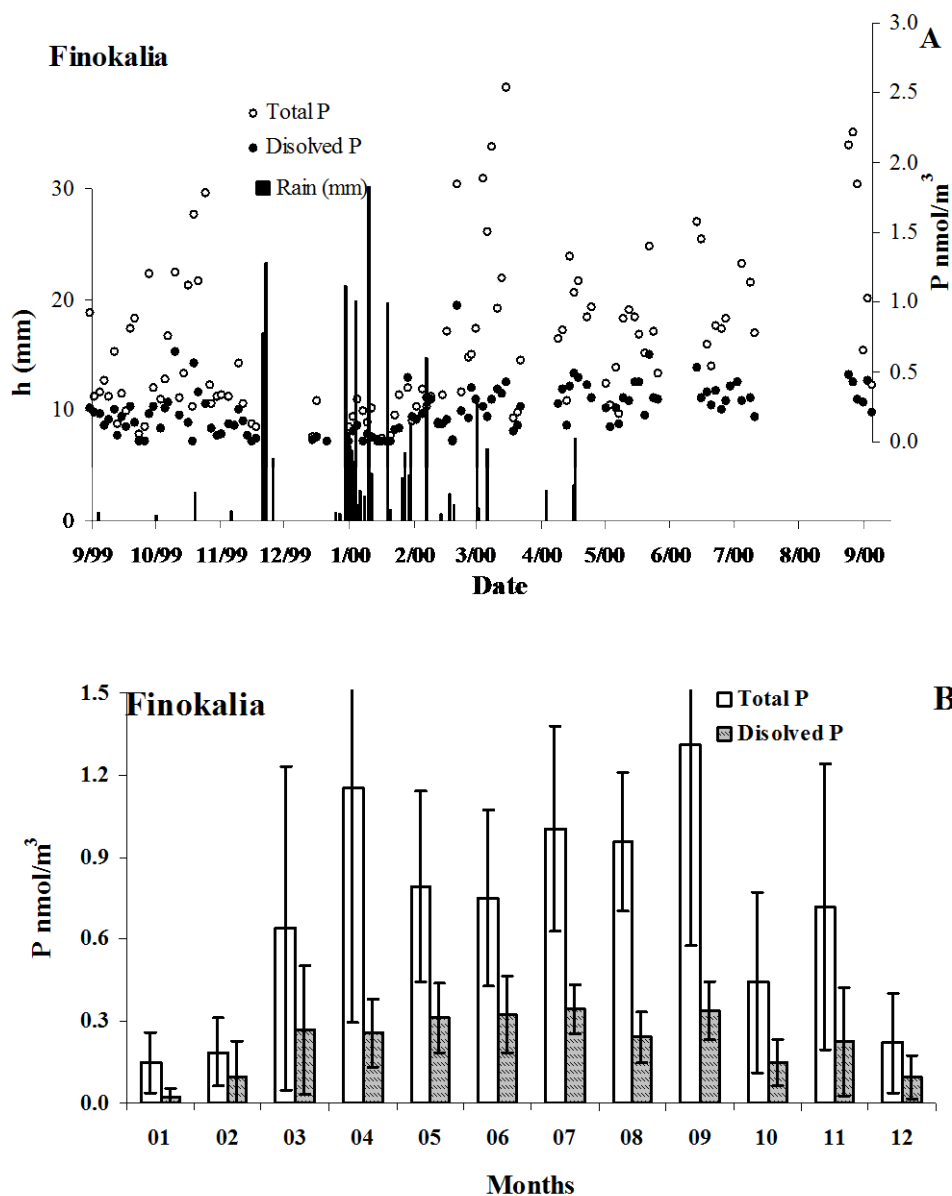
### 8.1.2 Υγρή εναπόθεση του DIN

Στα δείγματα βροχής που συλλέχθηκαν στο Ηράκλειο προσδιορίστηκαν επίσης τα  $\text{NO}_3^-$  και  $\text{NH}_4^+$ . Η VWM των  $\text{NO}_3^-$  και  $\text{NH}_4^+$  ήταν 17.9 και 21.3  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , αντίστοιχα, με αποτέλεσμα μια ετήσια υγρή εναπόθεση DIN των 19.7  $\text{mmol N m}^{-2}\text{yr}^{-1}$  (9 και 10.7  $\text{mmol N m}^{-2}\text{yr}^{-1}$  για τα  $\text{NO}_3^-$  και τα  $\text{NH}_4^+$ , αντίστοιχα). Οι παραπάνω τιμές είναι σε καλή συμφωνία με τις τιμές των 22-27  $\text{mmol N m}^{-2}\text{yr}^{-1}$  που δημοσιεύτηκαν σε προηγούμενη εργασία των Kouvarakis et al (2001).

Στο Erdemli, στα δείγματα βροχής προσδιορίστηκαν μόνο  $\text{NO}_3^-$ . Η VWM των  $\text{NO}_3^-$  46.3  $\mu\text{mol L}^{-1}$  με αποτέλεσμα μια ετήσια υγρή εναπόθεση  $\text{NO}_3^-$  της τάξης των 16.2  $\text{mmol N m}^{-2}\text{yr}^{-1}$ , δύο φορές μεγαλύτερη από αυτή που έχει δημοσιευτεί για το Ηράκλειο.

## 8.2 ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ

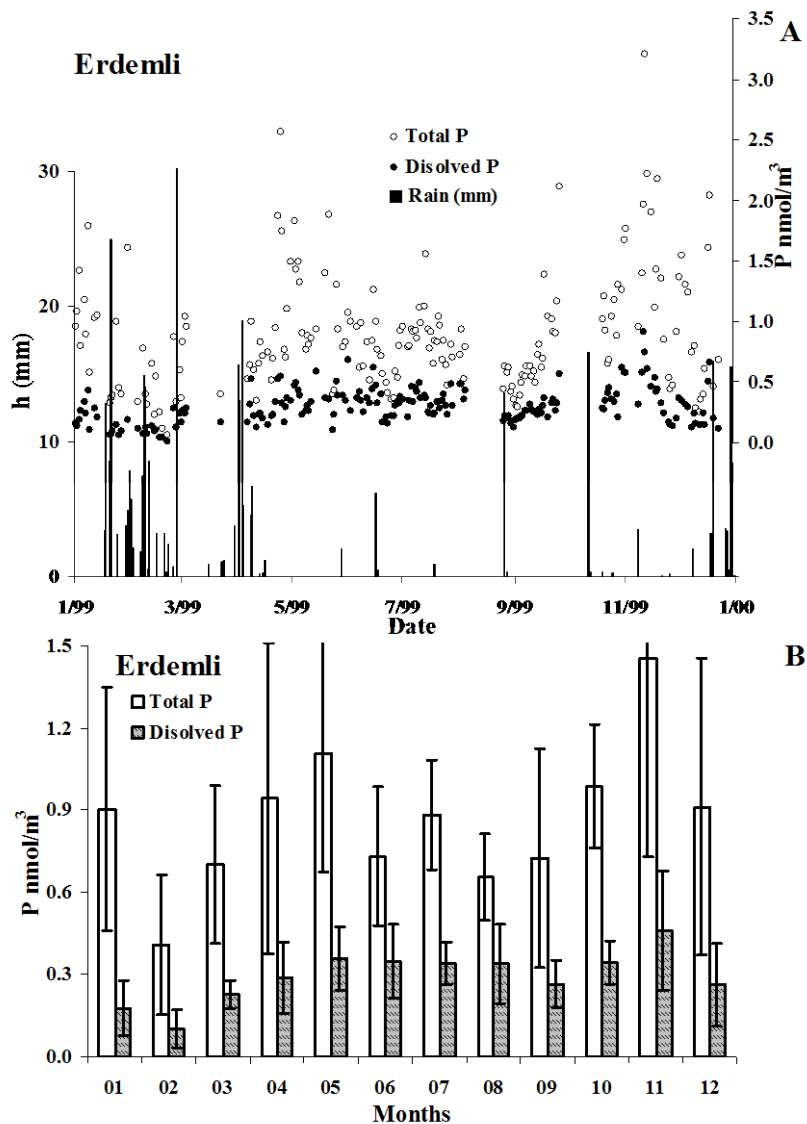
### 8.2.1 Τα επίπεδα των DIP και TIP



Εικόνα 9. Πρόσκαιρη διακύμανση (α) των TIP και DIP στα αερολύματα, και της βροχόπτωσης και (β) μέσες μηνιαίες τιμές των TIP και DIP στα αερολύματα στη Φινοκαλιά κατά την περίοδο 1999-2000.

Οι εικόνες 9 και 10 παρουσιάζουν την εποχική διακύμανση και τη διακύμανση των μέσων μηνιαίων συγκεντρώσεων των DIP και TIP στα αερολύματα, κατά τη

διάρκεια όλης της περιόδου στη Φινοκαλιά και στο Erdemli, αντίστοιχα. Τα επίπεδα των DIP και TIP που μετρήθηκαν στη Φινοκαλιά κυμαίνονται από κάτω από το όριο ανίχνευσης έως τα  $0.97 \text{ nmol m}^{-3}$  (γεωμετρικός μέσος  $0.13 \text{ nmol m}^{-3}$ ,  $n=85$ ) και κάτω του ορίου ανίχνευσης έως  $2.53 \text{ nmol m}^{-3}$  (γεωμετρικός μέσος  $0.43 \text{ nmol m}^{-3}$ ,  $n=85$ ) αντίστοιχα (Εικόνες 9 α, β).



Εικόνα 10. Πρόσκαιρη διακύμανση (α) των TIP και DIP στα αερολύματα, και της βροχόπτωσης και (β) μέσες μηνιαίες τιμές των TIP και DIP στα αερολύματα στο Erdemli κατά την περίοδο 1999.

Στο Erdemli, τα επίπεδα των DIP και TIP κυμαίνονται ανάμεσα στα 0.01 και 0.92 nmol m<sup>-3</sup> (γεωμετρικός μέσος 0.26 nmol m<sup>-3</sup>, n=195) και ανάμεσα σε 0.07 και 3.2 nmol m<sup>-3</sup> (γεωμετρικός μέσος 0.77 nmol m<sup>-3</sup>, n=194) αντίστοιχα (Εικόνες 10 α,β).

Ο Πίνακας 3 παρουσιάζει τις τιμές των TIP και DIP και στις δύο τοποθεσίες ως συνάρτηση της εποχής. Στη Φινοκαλιά και ο DIP και ο TIP εμφανίζουν σημαντική εποχική μεταβολή, με ψηλότερες τιμές να παρατηρούνται κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Από την άλλη πλευρά, δεν παρατηρείται κάποια καθαρή εποχική τάση τόσο για τον DIP όσο και για τον TIP στο Erdemli, παρ' όλα αυτά εμφανίζονται χαμηλότερες τιμές κατά τη διάρκεια του χειμώνα (Πίν. 3).

Πίνακας 3. Κατανομή των TIP, DIP και DIN (γεωμετρικός μέσος) ως συνάρτηση του τομέα και της εποχής στα δείγματα αερολυμάτων που συλλέχθηκαν και στις δύο τοποθεσίες.

	TIP (nmol m <sup>-3</sup> )	DIP (nmol m <sup>-3</sup> )	DIP/TIP	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (nmol m <sup>-3</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (nmol m <sup>-3</sup> )
<b>Φινοκαλιά</b>					
<b>Εποχή</b>					
Χειμώνας	0.13	0.03	0.23	8.9	16.4
Άνοιξη	0.57	0.23	0.40	12.4	21.4
Καλοκαίρι	0.80	0.31	0.39	27.6	41.0
Φθινόπωρο	0.50	0.18	0.36	15.0	17.2
Ετήσιος μέσος	0.43	0.13		16.0	24.0
<b>Τομέας</b>					
B/BA	0.63	0.24	0.37	15.3	36.6
BΔ	0.70	0.29	0.42	17.6	33.2
Δ	0.60	0.24	0.40	20.5	18.4
NΔ	1.18	0.26	0.22	17.2	10.7
<b>Erdemli</b>					
<b>Εποχή</b>					
Χειμώνας	0.62	0.15	0.24	30.7	75.0
Άνοιξη	0.87	0.31	0.36	76.3	146.6
Καλοκαίρι	0.76	0.32	0.43	72.7	142.9
Φθινόπωρο	0.87	0.29	0.33	51.2	108.5
Ετήσιος μέσος	0.77	0.26		57.7	118.3
<b>Τομέας</b>					
B/BA	0.84	0.34	0.40	64.7	133.4
BΔ	0.74	0.26	0.35	39.3	91.1
Δ	0.62	0.21	0.34	76.4	139.4
NΔ	1.66	0.38	0.23	106.2	129.9
NA	0.94	0.20	0.22	29.5	84.8

Οι τιμές των DIP και TIP που παρατηρήθηκαν στη Φινοκαλιά και στο Erdemli (Πίν. 3) είναι συγκρίσιμες με τις τιμές που έχουν ειδη δημοσιευτεί. Στη NA Μεσόγειο,

οι Herut et al. (1999) δημοσίευσαν μέσες τιμές για τον TIP 0.65 και 2.91 nmol m<sup>-3</sup> για δείγματα που είχαν επηρεαστεί από αέριες μάζες προερχόμενες από την Ευρώπη και την Αφρική/Αραβία, αντίστοιχα. Όμως δεν μπορούμε να εξάγουμε πληροφορίες για την εποχική τάση του TIP απ' αυτά τα στοιχεία. Οι Bergametti et al., (1989,1992) δημοσίευσαν μια εργασία πάνω στην εποχική διακύμανση του TIP στη Δ. Μεσόγειο. Οι τιμές τους (γεωμετρικός μέσος 0.33 nmol m<sup>-3</sup>) παρουσιάζουν μια καθαρή εποχική τάση (όμοια με αυτή που παρατηρήθηκε στη Φινοκαλιά) και είναι σε καλή συμφωνία με τις παρατηρήσεις μας στη Φινοκαλιά και στο Erdemli (κυρίως κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού).

Γενικά ο DIP ακολουθεί τη μεταβολή του TIP ( $r^2 = 0.59$  και  $0.52$  για τη Φινοκαλιά και το Erdemli, αντίστοιχα) με το λόγο DIP/TIP να είναι  $0.35$ . Όμως, μια προσεκτικότερη εξέταση αυτού του λόγου για δείγματα που έχουν επηρεαστεί από σκόνη Σαχάρας δείχνουν πολύ χαμηλές τιμές ( $\sim 0.1 - 0.3$ ).

Για να διερευνήσουμε το ρόλο της προέλευσης των αερίων μαζών στα επίπεδα των TIP και DIP εφαρμόστηκε μια 5-d trajectory ανάλυση σε όλα τα δείγματα που συλλέχθηκαν στο Erdemli και στη Φινοκαλιά. Εξ' αιτίας του ότι η τοπική κατακρήμνιση μπορεί να επηρεάσει αρκετά τις συγκεντρώσεις του ατμοσφαιρικού P, δεν λάβαμε υπόψη μας τα δείγματα που συλλέξαμε όταν είχαμε τοπική κατακρήμνιση. Παλιότερες trajectories υπολογίστηκαν χρησιμοποιώντας το μοντέλο HYSPLIT-4 (hybrid single-particle Lagrangian integrated trajectory).

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ταξινόμησης των συγκεντρώσεων του ατμοσφαιρικού TIP και DIP σε σχέση με την προέλευση των αερίων μαζών από τις οποίες πήραμε τα δείγματα. Και στις δύο θέσεις, ο ΝΔ τομέας, που επηρεάζεται από τη Σαχάρα, παρουσίασε υψηλότερα επίπεδα TIP (κατά ένα συντελεστή 2) απ' ότι ο (ΒΑ ή ΒΔ) Ευρωπαϊκός τομέας. Στη Φινοκαλιά και στο

Erdemli, δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά ανάμεσα στον ΒΔ και ΒΑ τομέα. Ιδιαίτερου ενδιαφέροντος είναι η μεταβολή του DIP και του λόγου DIP/TIP ως συνάρτηση των τομέων (Πίνακας 3). Οι χαμηλότερες τιμές για το λόγο DIP/TIP σχετίζονται με τον ΝΑ και ΝΔ τομέα και οι υψηλότερες με τους Β τομείς. Αυτό το αποτέλεσμα συμφωνεί με τις παρατηρήσεις των Herut et al (1999) και με τα αποτελέσματα από τη βροχή που παρουσιάστηκαν παλιότερα, κάτι που δείχνει την ελάχιστη διαλυτότητα του P στη σκόνη που είναι επηρεασμένη από αέριες μάζες. Έτσι, παρά το γεγονός ότι τα επεισόδια σκόνης μπορούν να μεταφέρουν μεγάλα ποσά P (μέχρι και διπλάσιες με τριπλάσιες ποσότητες απ' ό,τι οι αέριες μάζες από την Ευρώπη), η χαμηλή διαλυτότητα του P στα δείγματα που έχουν επηρεαστεί από σκόνη μπορεί να υποβαθμίσει τον πιθανό ρόλο της σκόνης ως πηγή του DIP στο νερό της θάλασσας.

Για καλύτερη κατανόηση των παραμέτρων που ρυθμίζουν την κατανομή των TIP και DIP στα αερολύματα, εκτελέστηκε μια μετεωρολογική αναδρομή με τη βοήθεια ενός (5-d backward trajectory), που έγινε και στη Φινοκαλιά και στο Erdemli. Η ΝΑ Μεσόγειος είναι μια περιοχή που χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη δύο καλά διακριτών περιόδων οι οποίες είναι ισοκατανεμημένες κατά τη διάρκεια του χρόνου. Η ξηρή περίοδος (από τον Απρίλιο/Μάιο ως τον Σεπτέμβριο/Οκτώβριο) και η υγρή περίοδος (από τον Οκτώβριο ως τον Απρίλιο). Και στις δύο τοποθεσίες, η ξηρή περίοδος, χαρακτηρίζεται κυρίως (πάνω από το 90%) από ανέμους υψηλής ταχύτητας με Β/ΒΑ/ΒΔ διεύθυνση (Κεντρική και Ανατολική Ευρώπη και Βαλκάνια) (Mihalopoulos et al 1997).

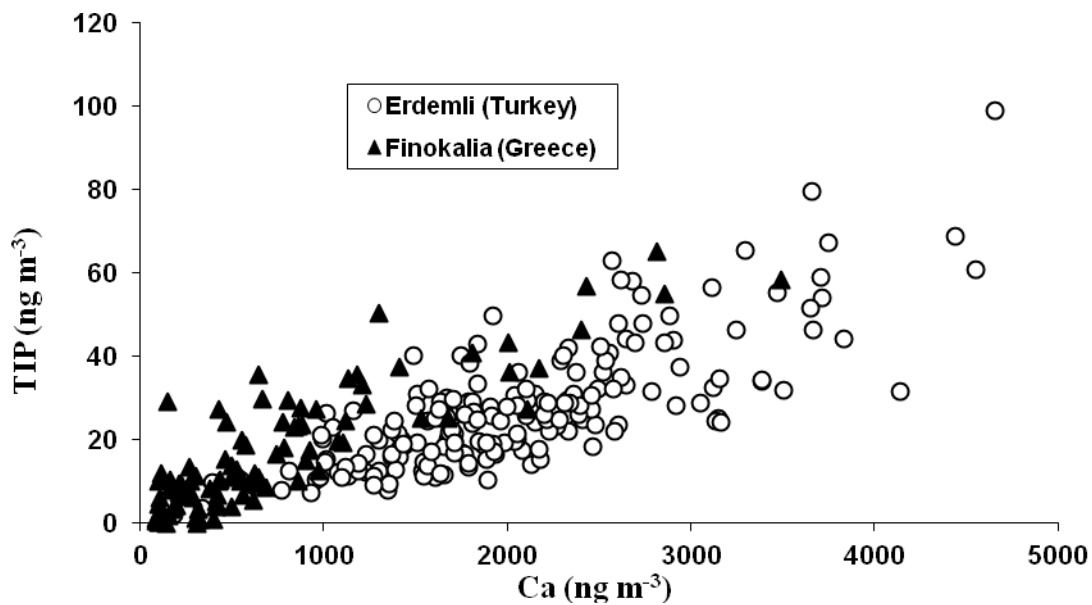
Έτσι, δεν είναι έκπληξη ότι οι συγκεντρώσεις των TIP και DIP ήταν παρόμοιες και στις δύο τοποθεσίες κατά τη διάρκεια της ξηρής περιόδου. Πράγματι οι αντίστοιχοι γεωμετρικοί μέσοι των τιμών των TIP (DIP) ήταν  $0.81 \text{ nmol m}^{-3}$  (0.29) και

0.78 nmol m<sup>-3</sup> (0.30) στη Φινοκαλιά και στο Erdemli, αντίστοιχα. Επίσης, κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού οι αντίστοιχες τιμές των TIP και DIP ήταν παρόμοιες (Πίνακας 3). Όμως, μια σύγκριση μήνα με μήνα αποκαλύπτει μερικές διαφορές ανάμεσα στις δύο τοποθεσίες (Εικ. 9, 10) οι οποίες πιθανώς οφείλονται στο ότι η σύγκριση γίνεται διαφορετικές χρονιές.

Κατά τη διάρκεια της υγρής περιόδου, η επικράτηση του Β/ΒΔ τομέα είναι λιγότερο ουσιαστική, ιδιαίτερα κατά τις μεταβατικές περιόδους (Σεπτέμβριος - Νοέμβριος και Μάρτιος - Μάιος) ενώ και στις δύο τοποθεσίες συμβαίνει μεταφορά από τη Σαχάρα (N/ΝΔ άνεμοι, με εμφάνιση πάνω από 20-25%) (Mihalopoulos et al., 1997, Kubilay et al., 2000). Υπάρχουν δύο λόγοι που μπορούν να ερμηνεύσουν τις διαφορές στα επίπεδα των TIP και DIP που παρατηρούνται στις δύο τοποθεσίες κατά τη διάρκεια της υγρής περιόδου, όπως απεικονίζεται στις Εικ. 9 και 10. Πρώτον, κατά τη διάρκεια της περιόδου Δεκέμβριος – Φεβρουάριος, η ανάλυση τροχιάς έδειξε ότι το Erdemli επηρεαζόταν πολύ από αέριες μάζες που είχαν προέλευση τις άγονες περιοχές της ανατολικής Τουρκίας και της Αραβικής Χερσονήσου, κάτι το οποίο δεν συνέβαινε στη Φινοκαλιά. Αυτό το γεγονός μπορεί να εξηγήσει την παρατηρούμενη διαφορά ανάμεσα στα επίπεδα των TIP και DIP στη Φινοκαλιά και στο Erdemli κατά τη διάρκεια του Δεκεμβρίου του 1999 (1-18 Δεκεμβρίου), αφού πάνω από το 80% των δειγμάτων που συλλέχθηκαν στο Erdemli σχετιζόταν με αέριες μάζες που ερχόταν από άγονες περιοχές (κυρίως από την Αραβική Χερσόνησο). Μια άλλη σημαντική παράμετρος ήταν η διαφορά στο ύψος βροχής. Κατά τη διάρκεια του Δεκεμβρίου στη Φινοκαλιά, το ύψος βροχής ήταν 46 mm σε σύγκριση με μόλις 5mm στο Erdemli. Επίσης, τον Ιανουάριο του 2000 το ύψος της βροχής στη Φινοκαλιά ήταν 110mm, ενώ στο Erdemli ήταν μόνο 44 mm.



Τα επίπεδα του TIP που παρατηρήθηκαν και στις δύο τοποθεσίες είχαν σημαντική συσχέτιση με τα μη-θαλάσσια άλατα των  $\text{Ca}^{+2}$  ( $\text{nss-Ca}^{+2}$ ) που μετρήθηκαν στα δείγματα αερολυμάτων (Εικ.11).



Εικόνα 11. Σχέσεις μεταξύ του TIP με τα μη-θαλάσσια άλατα των  $\text{Ca}^{+2}$  ( $\text{nss-Ca}^{+2}$ ) στα δείγματα αερολυμάτων στη Φινοκαλιά και το Erdemli.

Παρόλο που τα δυο σύνολα δεδομένων είναι σε καλή συμφωνία, ο λόγος που υπολογίστηκε για τη Φινοκαλιά ήταν σημαντικά υψηλότερος ( $1.86 \times 10^{-2}$ ,  $r^2=0.76$ ,  $p<0.0001$ ) απ' ό τι αυτόν στο Erdemli ( $1.4 \times 10^{-2}$ ,  $r^2=0.60$ ,  $p<0.0001$ ), κάτι που δείχνει μια μικρότερη επίδραση από το γήινο φλοιό στη Φινοκαλιά απ' ό τι στο Erdemli, μια διαφορά στη σύσταση πηγών του P, ή και τα δύο. Μια παρόμοια συσχέτιση για τον TIP και τα  $\text{nss-Ca}^{+2}$  έχει δημοσιευτεί από τους Herut et al (1999). Παρατηρήθηκε μια σημαντική συσχέτιση, στη Φινοκαλιά, ανάμεσα στον TIP και τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια (TSP), η οποία προσδιορίστηκε με ζύγιση των φίλτρων:

$$\text{TIP} [\text{nmol m}^{-3}] = \text{TSP} [\mu\text{g m}^{-3}] \times 0.77 - 6.67, \quad n=83, r^2=0.67, p<0.0001.$$

Τα μακροχρόνια στοιχεία για τη Φινοκαλιά έδωσαν ως αποτέλεσμα μια μέση τιμή για τον TSP της τάξης των  $35 \mu\text{g m}^{-3}$ . Εισαγωγή αυτής της τιμής για τον TSP στην παραπάνω εξίσωση οδηγεί σε ετήσιο μέσο όρο TIP  $0.65 \text{ nmol m}^{-3}$ . Η τιμή αυτή είναι σε καλή συμφωνία με τις παρατηρήσεις μας για τον TIP, και υποστηρίζει την αντιπροσωπευτικότητα των δεδομένων που παρουσιάζονται εδώ. Για τον TIP η ισχύς αυτής της εξίσωσης σε άλλες τοποθεσίες της Μεσογείου χρειάζεται παραπάνω έρευνα.

Για τη διάκριση ανάμεσα σε ανθρωπογενή P και σε αυτόν που εξάγεται από το στερεό φλοιό της γης, μερικοί επιστήμονες χρησιμοποιούν το Al σαν στοιχείο ιχνηθέτη του στερεού φλοιού και ένα μέσο λόγο P/Al στον γήινο φλοιό του 0.013 (Bergametti et al., 1992). Στο Erdemli οι μηνιαίες συγκεντρώσεις του Al κατά μέσο όρο κυμαίνονται ανάμεσα σε 10.8 και 54.5  $\text{nmol m}^{-3}$  (μέσος όρος  $26.7 \text{ nmol m}^{-3}$ ). Το Al δεν μετρήθηκε συστηματικά σε όλα μας τα δείγματα στη Φινοκαλιά. Έτσι για να σχηματίσουμε μια άποψη όσον αφορά τη σχετική συνεισφορά των πηγών από το στερεό φλοιό της γης στα επίπεδα του P, χρησιμοποιήσαμε μηνιαίες συγκεντρώσεις Al, οι οποίες εξήχθησαν είτε από μακροχρόνια δεδομένα για τη Φινοκαλιά (περίοδος 1996-1998,  $n=343$ ) ή από την πολύ σημαντική συσχέτιση ανάμεσα στο Ca και το Al που παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια της περιόδου 1996-1998 και τις μετρήσεις Ca στα δείγματα του 1999. Και οι δύο πορείες οδηγούν στα ίδια αποτελέσματα. Ο P που προερχόταν από το έδαφος βρέθηκε να συνεισφέρει μεταξύ 25 και 34% στα επίπεδα του TIP στη Φινοκαλιά και στο Erdemli, αντίστοιχα. Αυτές οι τιμές ταιριάζουν αρκετά καλά (ιδιαίτερα στη Φινοκαλιά) με την τιμή 23% για την Κορσική που δημοσιεύτηκε από τους Bergametti et al. (1992).

### 8.2.2 Συγκεντρώσεις των αερολυμάτων σε DIN

Στα δείγματα αερολυμάτων τα οποία συλλέχθηκαν στη Φινοκαλιά και στο Erdemli προσδιορίστηκαν επίσης και οι συγκεντρώσεις των  $\text{NO}_3^-$  και  $\text{NH}_4^+$ . Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πιν. 3 ως συνάρτηση της εποχής και της προέλευσης των αερίων μαζών. Μερικές τάσεις που αναδύονται:

1. Μια καθαρή εποχική διακύμανση παρατηρείται και στις δύο τοποθεσίες τόσο για τα  $\text{NO}_3^-$  όσο και για τα  $\text{NH}_4^+$ , με υψηλότερες τιμές να παρατηρούνται κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Στο Erdemli, υψηλές τιμές των  $\text{NO}_3^-$  και  $\text{NH}_4^+$  παρατηρούνται επίσης κατά τη διάρκεια της άνοιξης.
2. Τα επίπεδα του DIN που δημοσιεύτηκαν στη Φινοκαλιά είναι σε καλή συμφωνία με εκείνα που δημοσιεύτηκαν από τους Kounarakis et al. (2001) για την περίοδο 1996-1999. Τα επίπεδα του DIN στο Erdemli είναι κατά 3.5 - 5 φορές υψηλότερα, συγκρινόμενα με εκείνα στη Φινοκαλιά και συγκρίσιμα με τα επίπεδα που δημοσιεύτηκαν από τους Herut et al. (2002) για το Ισραήλ. Οι Savoie et al. (1989) δημοσίευσαν ότι τα φίλτρα Whatman 41 μπορούν να συλλέξουν  $\text{HNO}_3$  επιπροσθέτως των  $\text{NO}_3^-$  με απόδοση μεγαλύτερη από 95%. Αυτό δεν ισχύει για τα φίλτρα από Teflon. Θεωρώντας ότι τα επίπεδα του αερίου  $\text{HNO}_3$  στο Erdemli είναι συγκρίσιμα με τα  $\text{NO}_3^-$  στη Φινοκαλιά (Kounarakis et al., 2001), μπορεί να εξηγηθεί ένα σημαντικό μέρος της διαφοράς που αφορά τα επίπεδα  $\text{NO}_3^-$ . Όμως, αυτή δεν μπορεί να είναι η μόνη αιτία, διότι η ετήσια υγρή εναπόθεση  $\text{NO}_3^-$  στο Erdemli ήταν 2 φορές υψηλότερη σε σύγκριση με του Ηρακλείου. Όπως δημοσιεύτηκε από τους Ozsoy et al. (2000), οι τοπικές ανθρωπογενείς δραστηριότητες στο Erdemli, όπως το κυκλοφοριακό και η χρήση λιπασμάτων, μπορεί επίσης να συνεισφέρουν στα υψηλά επίπεδα  $\text{NO}_3^-$  και  $\text{NH}_4^+$ .

3. Στη Φινοκαλιά, δεν υπάρχει κάποιος συγκεκριμένος τομέας που να συνεισφέρει ιδιαίτερα όσον αφορά τη μεταφορά των  $\text{NO}_3^-$ . Στο Erdemli, τα επίπεδα των  $\text{NO}_3^-$  που σχετίζονται με τη μεταφορά κατά μήκος του ΝΔ τομέα (έρημος Σαχάρα), ήταν 2 με 3 φορές υψηλότερα σε σύγκριση με εκείνα που σχετίζονται με μεταφορά κατά μήκος των Β τομέων (Ευρώπη και Ρωσία). Αυτά τα αποτελέσματα βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με τις παρατηρήσεις των Kounarakis et al. (2002) και Ozsoy et al. (2000). Αυτοί οι συγγραφείς απέδωσαν αυτή την τάση στην πρόσληψη του  $\text{HNO}_3$  από την σκόνη (Dentener et al., 1996), κάτι το οποίο δείχνει το σημαντικό ρόλο των αλληλεπιδράσεων ανάμεσα σε αέριο DIN (κυρίως  $\text{HNO}_3$ ) με σκόνη ή με σωματίδια θαλασσινών αλάτων στην περιοχή. Οι χαμηλότερες τιμές  $\text{NO}_3^-$  στο Erdemli παρατηρήθηκαν κάτω από την επιρροή του ΝΑ τομέα (Αραβική Χερσόνησος και Ανατολή), γεγονός που δείχνει ότι ο συγκεκριμένος τομέας δεν αποτελεί ισχυρή πηγή για τα  $\text{NO}_3^-$ . Πρέπει όμως να σημειωθεί ότι αυτός ο τομέας εμφανίζεται μόνο κατά τη διάρκεια του χειμώνα και είναι ο μοναδικός τομέας που συνεισφέρει στη συγκέντρωση των  $\text{NO}_3^-$  την εποχή αυτή, αφού όπως φαίνεται στον Πίνακα 3, οι συγκεντρώσεις  $\text{NO}_3^-$  για το χειμώνα και το ΝΑ τομέα είναι σχεδόν ίσες.
4. Παρατηρείται μια ενδιαφέρουσα τάση με υπολογισμό του λόγου  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$  για διαφορετικούς τομείς και για τους δύο σταθμούς. Ο λόγος  $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$  μειώνεται από περίπου 2 για τους Β τομείς στο 1 για το ΝΔ τομέα. Αυτό μπορεί να οφείλεται είτε σε πηγές χαμηλότερης συνεισφοράς  $\text{NH}_4^+$  για το ΝΔ τομέα, είτε λόγω αυξημένης πρόσληψης  $\text{HNO}_3$  από τα αερολύματα κάτω από την επίδραση του ΝΔ τομέα εξ' αιτίας της υψηλότερης αλκαλικότητας ή και στα δύο.

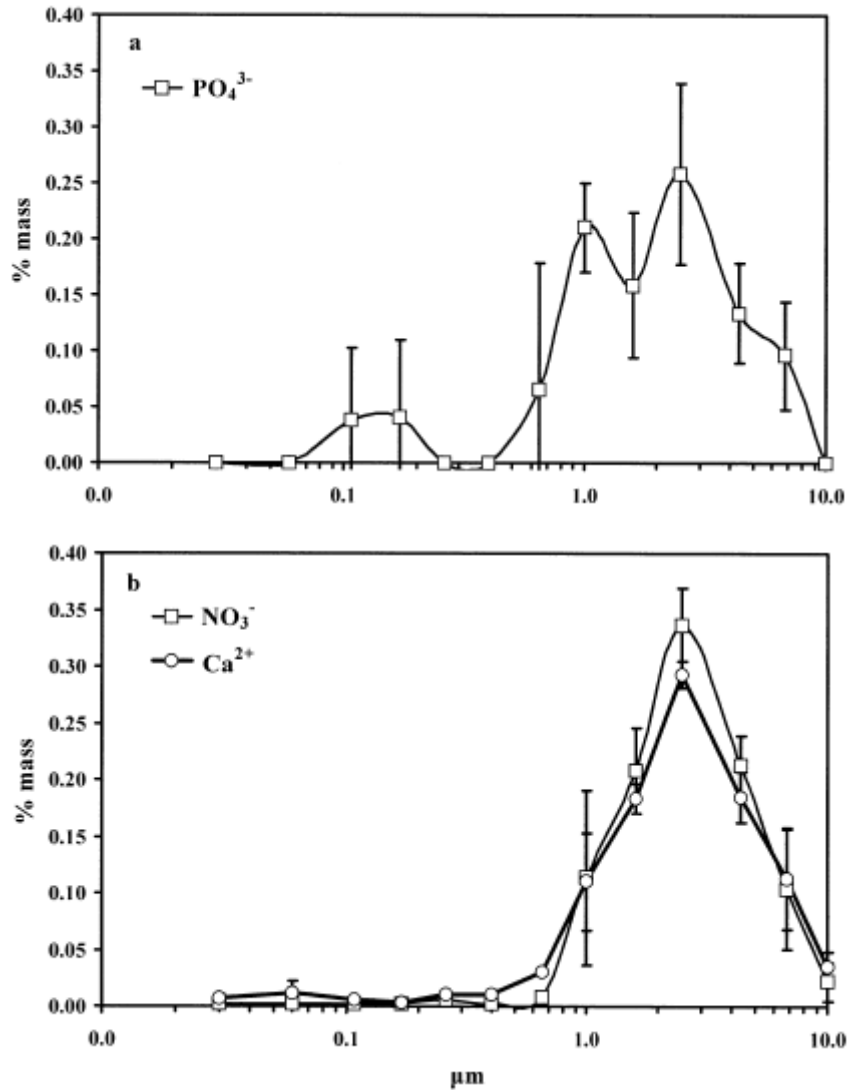
### 8.3 ΟΛΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΤΩΝ DIP ΚΑΙ DIN ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ

Η ξηρή εναπόθεση ( $F_d$ ) του DIP μπορεί να υπολογιστεί ως το γινόμενο της συγκέντρωσης του ατμοσφαιρικού DIP ( $C_d$ ) και της ταχύτητας εναπόθεσης του ( $V_d$ ) οι τιμές της οποίας μπορούν να ληφθούν από τη βιβλιογραφία:

$$F_d = V_d \times C_d$$

Εξαιτίας του ότι η ξηρή εναπόθεση των σωματιδίων εξαρτάται από το μέγεθος, οι μετρήσεις της κατανομής μεγέθους σωματιδίου για τον DIP έγιναν χρησιμοποιώντας 6- (Sierra Andersen), 11- (Moudi) ή 13- σταδίων (Decati) κόσκινα. Στη Φινοκαλιά συλλέχθηκαν 9 δείγματα με διαφορετική κατανομή μεγέθους, κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού απουσία συμβάντων σκόνης. Η κατανομή του DIP δείχνει ότι υπάρχει ένα μικρό κλάσμα λεπτών σωματιδίων (αερόλυμα) καθώς επίσης ένα πολύ μεγαλύτερο κλάσμα που αποτελείται από χοντρά σωματίδια. Με άλλα λόγια, πάνω από ~85% του DIP σχετίζεται με χοντρά σωματίδια ( $d > 1\mu\text{m}$ , Εικ.12).

Είναι ενδιαφέρον να παρατηρήσουμε ότι η κατανομή του DIP βρέθηκε να είναι ίδια με εκείνη των  $\text{NO}_3^-$  και των  $\text{Ca}^{+2}$  (Kouvarakis et al. 2002). Για τα νιτρικά, η αντίδραση του αέριου  $\text{HNO}_3$  με τη σκόνη και το  $\text{NaCl}$  στα παράκτια περιβάλλοντα μας, μετατρέπει τα λεπτά σωματίδια αερολυμάτων νιτρικών από την αέρια φάση σε χοντρότερα σωματίδια μέσω του σχηματισμού  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  και  $\text{NaNO}_3$ . Αυτές οι αντιδράσεις αναμένεται όχι μόνο να ενισχύουν την ξηρή εναπόθεση μέσω πιο αποτελεσματικής κατακρήμνισης λόγω βαρύτητας των μεγάλων σωματιδίων, αλλά αναμένεται επίσης να αυξάνουν την αποτελεσματικότητα κατακρήμνισης μέσω αδρανειακών προσκρούσεων (Spokes et al. 2000). Παρόμοιες αντιδράσεις μπορεί να εμφανίσει και ο P.



Εικόνα 12. Επί τις εκατό κατανομή της μάζας α) των  $\text{PO}_4^{3-}$  β) των  $\text{NO}_3^-$  και των  $\text{Ca}^{2+}$  στη Φιννοκαλιά συναρτήσει της διαμέτρου.

Οι Duce et al. (1991) πρότειναν μια  $V_d$  των  $2 \text{ cm s}^{-1}$  για ενώσεις που κυρίως εμφανίζονται στο χοντρό κλάσμα όπως του P. Από τις μετρήσεις του P στα αερολύματα και την συνολική εναπόθεση που δημοσιεύτηκαν από τους Bergametti et al. (1992) για την ξηρή περίοδο, μπορεί να εξαχθεί μια μέση  $V_d$  των  $2.7 \text{ cm s}^{-1}$ . Τελικά στη Φιννοκαλιά, χρησιμοποιώντας τις μετρήσεις του DIP στα αερολύματα και την ξηρή εναπόθεση DIP που παρατηρήθηκε χρησιμοποιώντας το σύστημα των γυάλινων σφαιριδίων (οι μετρήσεις δεν δείχνονται), εκτιμάται μια μέση  $V_d$  των  $2.3 \text{ cm s}^{-1}$ . Στη συζήτηση που ακολουθεί και για λόγους σύγκρισης, μια ταχύτητα των  $2 \text{ cm s}^{-1}$ .

$s^{-1}$ , όμοια με εκείνη που χρησιμοποιήθηκε από τους Herut et al. (2002), θα χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της ξηρής εναπόθεσης του DIP έχοντας όμως υπόψη ότι αυτή η εκτίμηση μπορεί να οδηγήσει σε αβεβαιότητα κατά ένα παράγοντα 2 με 3 στην υπολογιζόμενη ροή (Duce et al., 1991).

Ο Πίνακας 4 ανακεφαλαιώνει τις διακυμάνσεις (σε εποχική και ετήσια βάση) της εναπόθεσης των DIP και DIN (υγρή και ξηρή) και στις δύο τοποθεσίες. Η υπολογιζόμενη ετήσια ξηρή εναπόθεση του DIP στην Κρήτη υπολογίζεται να είναι  $125 \mu\text{mol P m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ , η οποία είναι 2 φορές υψηλότερη από την υγρή εναπόθεση του DIP. Η ξηρή εναπόθεση του DIP στο Erdemli ήταν  $167.9 \mu\text{mol P m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ . Η ξηρή εναπόθεση του DIN υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας  $V_d = 2 \text{ cm s}^{-1}$  και  $0.2 \text{ cm s}^{-1}$  για τα  $\text{NO}_3^-$  και  $\text{NH}_4^+$  αντίστοιχα. Για τα  $\text{NO}_3^-$ , αυτή η  $V_d$  είναι δύο φορές μεγαλύτερη από εκείνη που χρησιμοποιήθηκε από τους Kouvarakis et al (2001) εξ' αιτίας του ότι τα  $\text{NO}_3^-$  έχουν παρόμοια κατανομή μεγέθους με τον DIP, έτσι, μπορεί να χρησιμοποιηθεί παρόμοια  $V_d$ . Επιπροσθέτως οι Kouvarakis et al. (2001) έδειξαν ότι η δικιά τους εκτίμηση για την  $V_d$  έδωσε αποτελέσματα 2 φορές χαμηλότερα από εκείνα που παρατηρήθηκαν χρησιμοποιώντας το σύστημα των γυάλινων σφαιριδίων. Η ετήσια ξηρή εναπόθεση του DIN υπολογίζεται να είναι 11.6 και  $43.9 \text{ mmol N m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$  για τη Φινοκαλιά και το Erdemli, αντίστοιχα. Οι Kouvarakis et al. (2001) επίσης υπολόγισαν ότι η ξηρή εναπόθεση για τα αέρια  $\text{HNO}_3$  και  $\text{NH}_3$  μπορεί να είναι τόσο υψηλή όσο η ξηρή εναπόθεση από τα αερολύματα DIN ( $\text{NO}_3^-$  και  $\text{NH}_4^+$ ). Έτσι, η συνολική ξηρή εναπόθεση του DIN λαμβάνοντας υπόψη αερολύματα και αέρια πρέπει να είναι υψηλότερη τουλάχιστον 2 φορές απ' αυτή που υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας μόνο την φάση του αερολύματος.

Πίνακας 4. Εποχική διακύμανση της ξηρής και υγρής εναπόθεσης και στις δύο τοποθεσίες.

Εποχή	Ξηρός DIP ( $\mu\text{molm}^{-2}\text{d}^{-1}$ )	Υγρός DIP ( $\mu\text{molm}^{-2}\text{d}^{-1}$ )	Ξηρό DIN ( $\mu\text{molm}^{-2}\text{d}^{-1}$ )	Υγρό DIN ( $\mu\text{molm}^{-2}\text{d}^{-1}$ )	ΥγρόNO <sub>3</sub> * ( $\mu\text{molm}^{-2}\text{d}^{-1}$ )	Ξηρός DIN/DIP	Ολικός DIN/DIP
Κρήτη							
Χειμώνας	0.05	0.55	18.24	143.7	–	348.9	268.9
Άνοιξη	0.40	0.07	25.15	40.1	–	63.3	139.6
Καλοκαίρι	0.54	0	54.85	0	–	102.4	102.4
Φθινόπωρο	0.31	0.13	28.87	31.3	–	92.8	136.4
Ετήσιος μέσος†	125	68.4	11.60	19.7	–	151.9	161.8
Erdemli							
Χειμώνας	0.26	δ.υ.	65.97	–	91.9	255.6	–
Άνοιξη	0.54	δ.υ.	157.19	–	57.0	293.8	–
Καλοκαίρι	0.56	δ.υ.	150.39	–	0	268.9	–
Φθινόπωρο	0.49	δ.υ.	107.28	–	28.9	217.3	–
Ετήσιος μέσος*	167.9	δ.υ.	43.88	–	16.2	261.3	–

δ. υ: δεν υπολογίστηκε(μόνο ο TIP έχει μετρηθεί στη βροχή)

\* Μόνο τα NO<sub>3</sub><sup>-</sup> μετρήθηκαν στη βροχή

† Ετήσια εναπόθεση σε  $\mu\text{mol m}^{-2}\text{yr}^{-1}$  για τον P και  $\text{mmol m}^{-2}\text{yr}^{-1}$  για το N.



## 9 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

**Ατμοσφαιρική εναπόθεση P, ατμοσφαιρικός λόγος DIN/DIP, και παραγωγικότητα στο θαλασσινό νερό.**

Έχει προταθεί ότι τα θρεπτικά συστατικά που προέρχονται από την ατμόσφαιρα αποτελούν ένα σημαντικό μέρος των βιοδιαθέσιμων θρεπτικών στην ανώτερη στήλη του νερού, ιδιαίτερα σε oligοτροφικές θάλασσες και κατά τη διάρκεια των εποχών όπου η κάθετη ανάμειξη είναι χαμηλή (Prospero et al. 1996, Paerl 1997, Guieu et al. 2010, Mackey et al. 2012b). Στη Μεσόγειο, κυρίως, διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι η εισροή ατμοσφαιρικών θρεπτικών συστατικών από τη βροχή ή τη σκόνη μπορεί να προκαλέσει ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού εν μέσω oligοτροφικών συνθηκών (Martin et al. 1989, Ridame 2001, Mackey et al. 2007, Guieu et al. 2010, Christodoulaki et al. 2013).

Οι Kouvarakis et al. (2001) έδειξαν ότι το άθροισμα της ξηρής και υγρής εναπόθεσης του DIN φθάνει έως και το 370% του PON που μετρήθηκε χρησιμοποιώντας παγίδες ιζημάτων. Σε αυτή την εργασία, η ετήσια ατμοσφαιρική εναπόθεση DIN στην Κρήτη κυμάνθηκε από 31.3 έως 42.9 mmol N m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup> (υγρή εναπόθεση + εναπόθεση DIN σε αερολύματα και υγρή εναπόθεση + ξηρή εναπόθεση DIN σε αερολύματα και σε αέρια, αντίστοιχα), υποθέτοντας ότι τα αέρια HNO<sub>3</sub> και NH<sub>3</sub> συνεισφέρουν ισόποσα στη συνολική ξηρή εναπόθεση, όπως αναφέρουν οι Kouvarakis et al. (2001). Ακόμη και αν θεωρήσουμε τη χαμηλότερη τιμή για την ατμοσφαιρική εναπόθεση DIN, αυτή είναι τρεις φορές μεγαλύτερη από την ετήσια εισροή PON που μετρήθηκε (10.4 mmol N m<sup>-2</sup> yr<sup>-1</sup>) χρησιμοποιώντας παγίδες ιζημάτων στο Κρητικό πέλαγος (Kouvarakis et al. 2001). Κατά τη διάρκεια αυτής της εργασίας, μια παρόμοια τιμή για το PON μετρήθηκε στο Κρητικό πέλαγος

(Tselepidides et al. 2000), γεγονός που δείχνει ότι το N δεν είναι περιοριστικό στη ΝΑ Μεσόγειο. Το αποτέλεσμα αυτό είναι σε συμφωνία με τους Krom et al. (1991, 2004), οι οποίοι πρότειναν ότι ο P θα μπορούσε να είναι υπεύθυνος για την oligοτροφική κατάσταση της Ανατολικής Μεσογείου.

Επειδή η ατμοσφαιρική εναπόθεση DIN από μόνη της είναι περισσότερο από επαρκής για να υποστηρίξει τη νέα παραγωγή στη ΝΑ Μεσόγειο θάλασσα, ο αφύσικα υψηλός λόγος N/P στο θαλασσινό νερό της ανατολικής Μεσογείου θα μπορούσε να προκαλείται, τουλάχιστον εν μέρει, από την ατμοσφαιρική εισροή (Krom et al. 2010, Markaki et al. 2010).

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η διακύμανση του λόγου DIN/DIP στο νερό της βροχής και τα αερολύματα, καθώς τόσο ο DIN όσο και ο DIP μπορεί να μεταφέρονται στο θαλασσινό νερό μέσω υγρής και ξηρής εναπόθεσης. Ο Πίνακας 4 παρουσιάζει την εποχική διακύμανση του λόγου εναπόθεσης DIN/DIP και για τις δύο θέσεις. Ο λόγος DIN/DIP σε δείγματα αερολυμάτων κυμαίνεται μεταξύ 63 και 349 στην Κρήτη και μεταξύ 217 και 294 στο Erdemli. Ακόμη και αν θεωρήσουμε τη συνολική εναπόθεση στην Κρήτη, οι λόγοι DIN/DIP κυμαίνονται μεταξύ 102 και 269, χωρίς να διαφαίνεται ιδιαίτερη προτίμηση σε κάποιο τομέα. Έτσι, οι λόγοι DIN/DIP είναι 4-22 φορές υψηλότεροι από την τιμή 16 του λόγου Redfield N/P. Το αποτέλεσμα αυτό επιβεβαιώνει τις παρατηρήσεις των Herut et al. (1999) ότι οι εισροές βιοδιαθέσιμου N και P από την ατμόσφαιρα δε συνεισφέρουν ισορροπημένα στη νέα παραγωγή και ενισχύουν τους ασυνήθιστους λόγους N/P καθώς και τον πιθανό περιορισμό του P στην ΝΑ Μεσόγειο.

Με βάση τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στον πίνακα 4, η ετήσια υγρή και ξηρή εναπόθεση P στο Κρητικό πέλαγος υπολογίζεται στα  $193.4 \mu\text{mol P m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ . Εάν όλος αυτός ο DIP είναι διαθέσιμος στο φυτοπλαγκτόν για νέα παραγωγή και εάν

χρησιμοποιηθεί ένας λόγος Redfield C:P ίσος με 106, υπολογίζουμε ότι η ατμοσφαιρική ροή DIP μπορεί να στηρίξει μια πρωτογενή παραγωγικότητα της τάξης των  $20.5 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ .

Κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και του φθινοπώρου, όταν η στήλη του νερού είναι στρωματοποιημένη και η συνεισφορά θρεπτικών από τα βαθύτερα στρώματα ελάχιστη, η επίδραση της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στη νέα παραγωγή μεγιστοποιείται. Με τη βοήθεια παγίδων ιζημάτων που τοποθετήθηκαν στο Κρητικό πέλαγος σε δύο ετήσιες έρευνες (1995 και 1997-1998), αποκαλύφθηκε ότι κατά τη διάρκεια της περιόδου καλοκαίρι - φθινόπωρο, η νέα παραγωγή κυμάνθηκε από 0.15 έως  $0.23 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  (Kouvarakis et al. 2001). Συγκρίνοντας τις τιμές αυτές με αυτές που υποστηρίζονται από την ατμοσφαιρική εισροή DIP που παρουσιάζεται στον Πίνακα 4 κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και του φθινοπώρου, υπολογίζουμε ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση DIP αντιπροσωπεύει το 20 με 38% του P που χρησιμοποιείται για τη νέα παραγωγή. Έτσι, η ατμοσφαιρική εναπόθεση DIP φαίνεται να αποτελεί μια σημαντική πηγή εισροής φωσφόρου κατά την περίοδο στρωματοποίησης. Το παραπάνω αποτέλεσμα βρίσκεται σε συμφωνία με τα συμπεράσματα των Bergametti et al. (1992) και Bartoli et al. (2005) για τη βορειοδυτική Μεσόγειο. Επίσης, οι Guieu et al. (2010) υπολόγισαν ότι η συγκέντρωση του DIP στα επιφανειακά νερά της Μεσογείου ενισχύεται σημαντικά από τις ατμοσφαιρικές εισροές κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και εκτιμούν ότι η ατμοσφαιρική εισροή φωσφορικών μπορεί να στηρίξει τη νέα πρωτογενή παραγωγή κατά την περίοδο στρωματοποίησης στην κλίμακα ολόκληρης της ανοιχτής Μεσογείου.

Οι συγκεντρώσεις DIP που παρατηρήθηκαν στα αερολύματα τόσο στην Κρήτη όσο και στο Erdemli κατά την περίοδο καλοκαίρι-φθινόπωρο, δείχνουν ότι τα

συμπεράσματά μας για το ρόλο της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης DIP στη νέα παραγωγή στο Κρητικό πέλαγος θα μπορούσαν να επεκταθούν σε ολόκληρη την περιφέρεια της νοτιοανατολικής Μεσογείου. Πράγματι, εάν οι τιμές της νέας παραγωγής που μετρήθηκαν στο Κρητικό πέλαγος ισχύουν για ολόκληρη τη θάλασσα της Λεβαντίνης, η ατμοσφαιρική εναπόθεση DIP στο Erdemli κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και του φθινοπώρου αντιπροσωπεύει τουλάχιστον το 22-40% του P που χρησιμοποιείται για τη νέα παραγωγή.

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Amelung, B., and Viner, D., 2006. *Mediterranean Tourism: Exploring the Future with the Tourism Climatic Index*. J. Sustain. Tour., 14 (4), 349-366.
2. Ahlgren, J., Reitzel, K., Tranvik, L., Gogoll, A., and Rydin, E., 2006. *Degradation of organic phosphorus compounds in anoxic Baltic Sea sediments: a P-31 nuclear magnetic resonance study*. Limnol. Oceanogr., 51, 2341–2348.
3. Anderson, G. C., Zeuschel, R. P., 1970. *Release of dissolved organic matter by marine phytoplankton in coastal and offshore areas of the Northeast Pacific Ocean*. Limnol. Oceanogr. 15 (3), 402-407.
4. Anderson, L. D., Faul, K. L., and Paytan, A., 2010. *Phosphorus associations in aerosols: What can they tell us about P bioavailability?* Mar. Chem., 120, 44-56.
5. Antoine, D., and Nobileau, D., 2006. *Recent increase of Saharan dust transport over the Mediterranean Sea, as revealed from ocean color satellite (SeaWiFS) observations*. J. Geophys. Res. Atmos., 111, D12214.
6. Azov, Y., 1991. Eastern Mediterranean — a Marine Desert? Mar. Pollut. Bull., 23, 225–232.
7. Baker, A. R., Jickells, T. D., Biswas, K. F., Weston, K., and French, M., 2006a. *Nutrients in atmospheric aerosol particles along the Atlantic Meridional Transect*. Deep-Sea Res. Pt. II, 53 (14-16), 1706-1719.
8. Baker, A. R., Jickells, T. D., Witt, M., and Linge, K. L., 2006b. *Trends in the solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean*. Mar. Chem., 98, 43–58.
9. Bange, H., Rixen, T., Johansen, A., Siefert, R., Ramesh, R., Ittekkot, V., et al., 2000. *A revised nitrogen budget for the Arabian Sea*. Glob. Biogeochem. Cycles 14, 1283–1297.
10. Barnaba, F., and Gobbi, G. P., 2004. *Aerosol seasonal variability over the Mediterranean region and relative impact of maritime, continental and Saharan dust particles over the basin from MODIS data in the year 2001*. Atmos. Chem. Phys., 4, 2367–2391.
11. Berner, E. K., Berner, R. A., 1996. *Global Environment: Water, Air and Geochemical Cycles*. Prentice Hall.
12. Bartoli, G., Migon, C., and Losno, R., 2005. *Atmospheric input of dissolved inorganic phosphorus and silicon to the coastal northwestern Mediterranean Sea: Fluxes, variability and possible impact on phytoplankton dynamics*. Deep-Sea Res. Pt. I, 52, 2005-2016.
13. Becacos-Kontos, T., 1977. *Primary production and environmental factors in an oligotrophic biome in the Aegean Sea*. Mar. Biol., 42, 93–98.

14. Beusen, A. H. W., Dekkers, A. L. M., Bouwman, A. F., Ludwig, W., and Harrison, J., 2005. *Estimation of global river transport of sediments and associated particulate C, N, and P*. Global Biogeochem. Cycles, 19, GB4S05.
15. Benitez-Nelson, C. R., 2000. *The Biogeochemical Cycling of Phosphorus in Marine Systems*. Earth Sci. Rev., 51, 109-135.
16. Bergametti, G., Dutot, A. L., Buat-Menard, P., Losno, R. and Remoundaki E., 1989. *Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the northwestern Mediterranean atmosphere*. Tellus 41B, 353–361.
17. Bergametti, G., Remoudaki, E., Losno, R., Steiner, E., Chatenet, B., and Buat-Menard, P., 1992. *Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the northwestern Mediterranean*. J. Atmos. Chem., 14, 501–513.
18. Bertilsson, S., Berglund, O., Karl, D. M., and Chisholm, S. W., 2003. *Elemental composition of marine Prochlorococcus, and Synechococcus: implications for the ecological stoichiometry of the sea*. Limnol. Oceanogr. 48, 1721–1731.
19. Berland, B., Bonin, D., and Maestrini, S., 1980. *Azote ou phosphore? Considerations sur le "paradoxe nutritionnel" de la Mer Mediterranee*. Oceanol. Acta 3, 135–142.
20. Béthoux, J. P., and Copin-Montégut, G., 1986. *Biological fixation of atmospheric nitrogen in the Mediterranean Sea*. Limnol. Oceanogr., 31, 1353–1358.
21. Béthoux, J.P., 1989. *Oxygen consumption, new production, vertical advection and environmental evolution in the Mediterranean Sea*. Deep-Sea Res., 36 (5), 769–781.
22. Béthoux, J. P., Morin, P., Chaumery, C., Connan, O., Gentili, B., and Ruiz-Pino, D., 1998. *Nutrients in the Mediterranean Sea, mass balance and statistical analysis of concentrations with respect to environmental change*. Mar. Chem., 63, 155 – 169.
23. Boetius, A., Scheibe, S., Tselepidis, A. and Thiel, H., 1996. *Microbial biomass and activities in deep-sea sediments of the Eastern Mediterranean: trenches are benthic hotspots*. Deep-Sea Res., 43 (9), 1439–1460.
24. Bonnet, S., Guieu, C., Chiaverini, J., Ras, J., and Stock, A., 2005. *Effect of atmospheric nutrients on the autotrophic communities in a low nutrient, low chlorophyll system*. Limnol. Oceanogr., 50, 1810–1819.
25. Bonnet, S., and Guieu, C., 2006. *Atmospheric forcing on the annual iron cycle in the western Mediterranean Sea: A 1-year survey*. J. Geophys. Res. Oceans, 111, C09010.

26. Bonnet, S., Grosso, O., and Moutin, T., 2011. *Planktonic dinitrogen fixation along a longitudinal gradient across the Mediterranean Sea during the stratified period (BOUM cruise)*. Biogeosciences, 8, 2257-2267.
27. Bosc, E., Bricaud, A., and Antoine, D., 2004. *Seasonal and interannual variability in algal biomass and primary production in the Mediterranean Sea, as derived from 4 years of Sea WIFS observations*. Global Biogeochem. Cycles, 18, GB1005.
28. Brandes, J. A., Ingall, E., and Paterson, D., 2007. *Characterization of minerals and organic phosphorus species in marine sediments using soft X-ray fluorescence spectromicroscopy*. Mar. Chem., 103 (3-4), 250-265.
29. Broecker, W. S., Peng, T. H., 1982. *Tracers in the Sea*. Lamont-Doherty Geological Observatory: Columbia University.
30. Bruland, K. W., Donat, J. R., and Hutchins, D. A., 1991. *Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters*. Limnol.Oceanogr. 36, 1555– 1577.
31. Bruland, K. W., Rue, E. L., and Smith, G. J., 2001. *Iron and macronutrients in California coastal upwelling regimes: implications for diatom blooms*. Limnol. Oceanogr. 46, 1661–1674.
32. Carbo, P., Krom, M. D., Homoky, W. B., Benning, L. G., and Herut, B., 2005. *Impact of atmospheric deposition on N and P geochemistry in the southeastern Levantine basin*. Deep-Sea Res. Pt. II, 52, 3041-3053.
33. Chen, Y., Mills, S., Street, J., Golan, D., Post, A., Jacobson, M., and Paytan, A., 2007. *Estimates of atmospheric dry deposition and associated input of nutrients to Gulf of Aqaba seawater*. J. Geophys. Res. Atmos. 112, D04309.
34. Chen, Y., Paytan, A., Chase, Z., Measures, C., Beck, A. J., Sañudo- Wilhelmy, S. A., et al., 2008. *Sources and fluxes of atmospheric trace elements to the Gulf of Aqaba, RedSea*. J. Geophys. Res., 113, D05306.
35. Chester, R., Murphy, K. J. T., Lin, F. J., Berry, A. S., Bradshaw, G. A., and Corcoran, P. A., 1993. *Factors controlling solubilities of trace metals from non-remote aerosols deposited to the sea surface by the 'dry' deposition mode*. Mar. Chem., 42, 107–126.
36. Christodoulaki, S., Petihakis, G., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Tsiaras, K., and Triantafyllou, G., 2013. *Atmospheric deposition in the Eastern Mediterranean. A driving force for ecosystem dynamics*. J. Mar. Syst., 109-110, 78-93.
37. Condron, L. M., Turner, B. L., and Cade-Menun, B. J., 2005. *Chemistry and dynamics of soil organic phosphorus*. In J. T. Sims, and A. N. Sharpley (eds.), Phosphorus: Agriculture and the Environment. Agronomy Monograph 46.

- American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America. Madison, pp. 87-121.
38. Coste, B., Le Corre, P., and Minas, H.J., 1988. *Re-evaluation of nutrient exchanges in the Strait of Gibraltar*. *Deep-Sea Res.*, 35 (5), 767–775.
  39. Cotner, J. B., and Biddanda, B. A., 2002. *Small players, large role: Microbial influence on biogeochemical processes in pelagic aquatic ecosystems*. *Ecosystems*, 5 (2), 105-121.
  40. Dentener, F., Carmichael, F., Zhang, Y., Lelieveld, J., and Crutzen, P., 1996. *Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere*. *J. Geophys. Res.* 101, 22,869–22,889.
  41. Dokulil, M. T., and Teubner, K., 2011. *Eutrophication and climate change: present situation and future scenarios*. In: A. A. Ansari, S. Singh Gill, G. R. Lanza, and W. Rast (Eds.), *Eutrophication: causes, consequences and control*. Springer, pp. 1-16.
  42. Duce, R. A., and Tindale, N. W., 1991. *Atmospheric transport of iron and its deposition in the ocean*. *Limnol. Oceanogr.* 36, 1715–1726.
  43. Duce, R. A., Liss, P. S., Merrill, J. T., Atlas, E. L., Buat-Menard, P., Hicks, B. B., et al., 1991. *The atmospheric input of trace species to the world ocean*. *Glob. Biogeochem. Cycles*, 5, 193–259.
  44. Duce, R. A., LaRoche, J., et al., 2008. *Impacts of atmospheric nitrogen on the open ocean*. *Science*, 320, 893-897.
  45. Duce, R. A., Galloway, J. N., and Liss, P. S., 2009. *The impacts of atmospheric deposition to the ocean on marine ecosystems and climate*. *WMO Bulletin*, 58 (1), 61-66.
  46. Dulac, F., Moulin, C., Lambert, C. E., Guillard, F., Poitou, J., Guelle, W., Quénel, C., Schneider, X., and Ezat, U., 1996. *Quantitative remote sensing of African dust transport to the Mediterranean*. In S. Guerzoni, and R. Chester (eds.), *The impact of desert dust across the Mediterranean*. Kluwer Academic Publishers, pp. 25–49.
  47. Dyhrman, S. T., and Ruttenberg, K. C., 2006. *Presence and regulation of alkaline phosphatase activity in eukaryotic phytoplankton from the coastal ocean: Implications for dissolved organic phosphorus remineralization*. *Limnol. Oceanogr.* 51 (3), 1381-1390.
  48. Eaton, A., Clesceri, L., and Greenberg A., (eds.). 1995. *Standard methods for the examination of water and wastewater, 19th edition*. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environment Federation. Washington, DC.



49. Estrada, M., 1996. *Primary production in the northwestern Mediterranean*. *Sci. Mar.*, 60, 55–64.
50. Emeis, K. C., Mara, P., Schlarbaum, T., Möbius, J., Dähnke, K., Struck, U., Mihalopoulos, N., and Krom, M., 2010. *External N inputs and internal N cycling traced by isotope ratios of nitrate, dissolved reduced nitrogen, and particulate nitrogen in the eastern Mediterranean Sea*. *J. Geophys. Res.*, 115.
51. Engelstaedter, S., Tegen, I., and Washington, R., 2006. *North African dust emissions and transport*. *Earth-Sci. Rev.*, 79, 73–100.
52. Faul, K. L., Paytan, A., and Delaney, M. L., 2005. *Phosphorus distribution in sinking organic particulate matter*. *Mar. Chem.*, 97, 307-333.
53. Filippelli, G. M., and Delaney, M. L., 1996. *Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments*. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1479-1495.
54. Frogner, P., Gislason, S. R., and Oskarsson, N., 2001. **Fertilizing potential of volcanic ash in ocean surface water**. *Geology*, **29**, 487-490.
55. Fuller, W. H., 1972. *Phosphorus Cycle*. In R. W. Fairbridge (ed.), *The Encyclopedia of Geochemistry and Environmental Sciences*, Von Nostrand Reinhold Co., New York, pp. 946-951.
56. Galloway, J. N., Likens, G.E., Keene, W. C., and Miller, J. M., 1982. *The composition of precipitation in remote areas of the world*. *J. Geophys. Res.* 87, 8771–8786.
57. Galloway, J. N., Townsend, A. R., Erisman, J. W., Bekunda, M., Cai, Z., Freney, J. R., Martinelli, L. A., Seitzinger, S. P., and Sutton, M. A., 2008. *Transformation of the nitrogen cycle: recent trends, questions and potential solutions*. *Science*, 320, 889-892.
58. Garcia-Pintado, J., Martinez-Mena, M., Barbera, G. G., Albaladejo, J., and Castillo, V. M., 2007. *Anthropogenic nutrient sources and loads from a Mediterranean catchment into a coastal lagoon: Mar Menor, Spain*. *Sci. Total Environ.*, 373 (1), 220-239.
59. Gomez, F., Gonzalez, N., Echevarria, F., and Garcia, C. M., 2000. *Distribution and fluxes of dissolved nutrients in the Strait of Gibraltar and its relationship to microphytoplankton biomass*. *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, 51, 439–449.
60. Grizzetti, B., Bouraoui, F., and Aloe, A., 2012. *Changes of nitrogen and phosphorus loads to European seas*. *Glob. Change Biol.*, 18 (2), 769-782.
61. Guerzoni, S., Molinaroli, E., and Chester, R., 1997. *Saharan dust inputs to the western Mediterranean Sea: depositional patterns, geochemistry and sedimentological implications*. *Deep-Sea Research II*, 44, 631–654.

62. Guerzoni, S., Chester, R., Dulac, F., Herut, B., Loÿe-Pilot, M. D., Measures, C., Migon, C., Molinaroli, E., Moulin, C., Rossini, P., Saydam, C., Soudine, A., and Ziveri, P., 1999. *The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea*. Prog. Oceanogr., 44, 147–190.
63. Guieu, C., Bozec, Y., Blain, S., Ridame, C., Sarthou, G., and Leblond, N., 2002a. *Impact of high Saharan dust inputs on dissolved iron concentrations in the Mediterranean Sea*. Geophys. Res. Lett., 29, 17–11.
64. Guieu, C., Loÿe-Pilot, M. D., Ridame, C., and Thomas, C., 2002b. Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea, J. Geophys. Res. D: Atmospheres, 107, 4258–4269, 30.
65. Guieu, C., Loÿe-Pilot, M. D., Benyahya, L., and Dufour, A., 2010. *Spatial variability of atmospheric fluxes of metals (Al, Fe, Cd, Zn and Pb) and phosphorus over the whole Mediterranean from a one-year monitoring experiment: Biogeochemical implications*. Mar. Chem., 120, 164–178.
66. Hamad, W., Millot, C., and Taupier-Letage, I., 2005. *A new hypothesis about the surface circulation in the eastern basin of the Mediterranean sea*. Prog. Oceanogr., 662–4, 287–298.
67. Herut, B., Krom, M. D., Pan, G., and Mortimer, R., 1999. *Atmospheric input of nitrogen and phosphorus to the Southeast Mediterranean: Sources, fluxes, and possible impact*. Limnol. Oceanogr., 44, 1683–1692.
68. Herut, B., Collier, R., and Krom, M. D., 2002. *The role of dust in supplying nitrogen and phosphorus to the South East Mediterranean*. Limnology and Oceanography, 47, 870-878.
69. Hong, B., Swaney, D. P., Morth, C. M., Smedberg, E., Hagg, H. E., Humborg, C., Howarth, R. W., and Bouraoui, F., 2012. *Evaluating regional variation of net anthropogenic nitrogen and phosphorus inputs (NANI/NAPI), major drivers, nutrient retention pattern and management implications in the multinational areas of Baltic Sea basin*. Ecol. Model., 227, 117-135.
70. Hsu, S-C., Wong, G. T-F., Gong, G. C., Shiah, F-K., Huang, Y-T., Kao, S. J., Tsai, F., Candice Lung, S-C., Lin, F-J., Lin, I-I., Hung, C-C., Tseng, C-M., 2010. *Sources, solubility, and dry deposition of aerosol trace elements over the East China Sea*. Mar. Chem., 120, 116–127.
71. Ignatiades, L., 1998. *The productive and optical status of the oligotrophic waters of the Southern Aegean Sea (Cretan Sea), Eastern Mediterranean*. J. Plankton Res., 20 (5), 985-995.
72. IPCC: Climate change, 2007. Synthesis Report, Intergovernmental Panel on Climate Change.

73. Ivancic, I., Fuks, D., Radic, T., Lyons, D. M., Silovic, T., Kraus, R., and Precali, R., 2010. *Phytoplankton and bacterial alkaline phosphatase activity in the northern Adriatic Sea*. Mar. Environ. Res., 69, 85–94.
74. Izquierdo, R., Benitez-Nelson, C. R., Masque, P., Castillo, S., Alastuey, A., and Avila, A., 2012. *Atmospheric phosphorus deposition in a near-coastal rural site in the NE Iberian Peninsula and its role in marine*. Atmos. Environ., 49, 361-370.
75. Jahnke, R. A., 1992. *The phosphorus cycle*. In S. S. Butcher, R. J. Charlson, G. H. Orians, and G. V. Wolfe (eds.), Global biogeochemical cycles. Academic Press, pp. 301–315.
76. Jana, B. B., and Das, S. K., 1995. *Phosphorus in Aquatic Systems: An Overview*. In P. C. Mishra, N. Behera, B. K. Senapati and B. C. Guru (Eds.), Advances in Ecology and Environmental Sciences. Aph Publishing Corporation, pp. 213-252.
77. Jickells, T. D., An, Z. S., Andersen, K. K., Baker, A. R., Bergametti, G., Brooks, N., et al., 2005. *Global iron connections between aerosol, ocean biogeochemistry and climate*. Science 308, 67–71.
78. Kaiser, D., Unger, D., Qiu, G., Zhou, H., and Gan, H., 2013. *Natural and human influences on nutrient transport through a small subtropical Chinese estuary*. Sci. Total Environ., 450-451, 92-107.
79. Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Kindap, T., Im, U., Vrekoussis, M., Gerasopoulos, E., Dermizaki, E., Unal, A., Kocak, M., Markakis, K., Melas, D., Kouvarakis, G., Youssef, A.F., Richter, A., Hatzianastassiou, N., Hilbol, I A., Ebojie, F., Wittrock, F., von Savigny, C., and Burrows, J. P., 2011. *Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean*. Atmos. Environ. 45, 1223 – 1235.
80. Karydis, M., and Kitsiou, D., 2012. *Eutrophication and environmental policy in the Mediterranean Sea: a review*. Environ. Monit. Assess., 184, 4931 – 4984.
81. Khan, F. A., and Ansari, A. A., 2005. *Eutrophication: an ecological vision*. Bot. Rev., 71 (4), 449–482.
82. Klein, C., and Dutrw, B., 2007. *Manual of Mineral Science 23rd Edition*. Wiley.
83. Koçak, M., Kubilay, N., Tuğrul, S., and Mihalopoulos, N. 2010. *Atmospheric nutrient inputs to the northern levantine basin from a long-term observation: sources and comparison with riverine inputs*. Biogeosciences, 7, 4037-4050.
84. Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Tselepides, A., and Stavrakakis, S., 2001. *On the importance of atmospheric inputs of inorganic nitrogen species on the productivity of the Eastern Mediterranean sea*. Global Biogeochem. Cy., 15, 805–817.

85. Kouvarakis, G., Doukelis, Y., Mihalopoulos, N., Rapsomanikis, S., Sciare, J., and Blumthaler, M., 2002. *Chemical, physical, and optical characterization of aerosol during PAUR II experiment*. J. Geophys. Res. Vol. 107, No. D18, 8141.
86. Kress, N., and Herut, B., 2001. *Spatial and seasonal evolution of dissolved oxygen and nutrients in the Southern Levantine Basin (Eastern Mediterranean Sea): chemical characterization of the water masses and inferences on the N: P ratios*. Deep-Sea Res. I 48, 2347–2372.
87. Kress, N., Manca, B.B., Klein, B., and Deponte, D., 2003. *Continuing influence of the changing thermohaline circulation in the Eastern Mediterranean on the distribution of dissolved oxygen and nutrients: physical and chemical characterization of the water masses*. J. Geophys. Res. 108, 9-1–9-20.
88. Krom, M. D., and Berner, R. A., 1980. *Adsorption of phosphate in anoxic marine sediments*. Limnol. Oceanogr. 25, 797-806.
89. Krom, M. D., Brenner, S., Kress, N., and Gordon, L. I., 1991. *Phosphorus limitation of primary productivity in the E. Mediterranean sea*. Limnol. Oceanogr., 36 (3), 424–432.
90. Krom, M. D., Brenner, S., Kress, N., Neori, A., and Gordon, L. I., 1992. *Nutrient dynamics and new production in a warm-core eddy from the Eastern Mediterranean Sea*. Deep-Sea Res. 39, 467–480.
91. Krom, M. D., Groom, S., Zohary, T., 2003. *The Eastern Mediterranean*. In: K. D. Black, and G. B. Shimmield (Eds.), *The Biogeochemistry of Marine Systems*. Blackwell Publishing, Oxford, pp. 91–122.
92. Krom, M.D., Herut, B., and Mantoura, R. F. C., 2004. *Nutrient budget for the Eastern Mediterranean: implications for P limitation*. Limnol. Oceanogr. 49, 1582–1592.
93. Krom, M. D., Thingstad, T. F., Brenner, S., Carbo, P., Drakopoulos, P. Fileman, T. W., Flaten, G. A. F., Groom, S., Herut, B., Kitidis, V., Kress, N., Law, C. S., Liddicoat, M. I., Mantoura, R. F. C., Pasternak, A., Pitta, P., Polychronaki, T., Psarra, S., Rassoulzadegan, F., Skjoldal, E. F., Spyres, G., Tanaka, T., Tselepides, A., Wassmann, P., Wexels Riser, C., Woodward, E. M. S., Zodiatis, G., and Zohary, T., 2005. *Summary and overview of the CYCLOPS P addition Lagrangian experiment in the Eastern Mediterranean*. Deep-Sea Res. II, 52, 3090–3108.
94. Krom, M. D., Emeis, K-C., and Van Cappellen, P., 2010. *Why is the Eastern Mediterranean phosphorus limited?* Prog. Oceanogr., 85 (3-4), 236-244.
95. Kubilay, N., Nickovic, S., Moulin, C., and Dulac, F., 2000. *An illustration of the transport and deposition of mineral dust onto the eastern Mediterranean*. Atmos. Environ., 34, 1293-1303.

96. Loÿe-Pilot, M. D., Martin, J. M., and Morelli, J., 1990a. *Atmospheric wet deposition of inorganic nitrogen to the North Western Mediterranean Basin*. In: Martin, J. M., Barth, H. (Eds.), EROS 2000 (European River Ocean System) Project Second Workshop in Blanes. Water Pollution Research report, vol. 20. CEC, Brussels, pp. 623–634.
97. Loÿe-Pilot, M. D., Martin, J. M., and Morelli, J., 1990b. *Atmospheric input of inorganic nitrogen to the Western Mediterranean*. *Biogeochemistry*, 9, 117–134.
98. Loÿe-Pilot, M. D., and Martin, J. M., 1996. *Saharan dust input to the western Mediterranean: an eleven year record in Corsica*. In: S. Guerzoni, and R. Chester (Eds.), *The impact of desert dust across the Mediterranean*. Kluwer Academic Publishers, pp. 191–199.
99. Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., and Heussner, S., 2009. *River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades?* *Prog. Oceanogr.*, 80 (3-4), 199-217.
100. Mackey, K. R. M., Labiosa, R. G., Calhoun, M., Street, J. H., and Paytan, A., 2007. *Phosphorus availability, phytoplankton community dynamics, and taxon-specific phosphorus status in the Gulf of Aqaba, Red Sea*. *Limnol. Oceanogr.* 52, 875–885.
101. Mackey, K. R. M., van Dijken, G., Mazloom, S., Erhardt, A. M., Ryan, J., Arrigo, K., et al., 2010. *Influence of atmospheric nutrients on primary productivity in a coastal upwelling region*. *Glob. Biogeochem. Cycles* 24, GB4027.
102. Mackey, R. K. M., Roberts, K., Lomas, M. W., Post, A. F., Saito, M., and Paytan, A., 2012a. *Variable solubility and ecological impact of atmospheric phosphorus deposition*. *Environ.Sci.Technol.* 46 (19), 10438–10446.
103. Mackey, K. R. M., Buck, K. N., Casey, J. R., Cid, A., Lomas, M. W., Sohrin, Y., and Paytan, A., 2012b. *Phytoplankton responses to atmospheric metal deposition in the coastal and open-ocean Sargasso Sea*. *Frontiers in Microbiology*, 3, 359
104. Mackey, K. R. M., Mioni, C. E., Ryan, J. P., Paytan, A., 2012c. *Phosphorus cycling in the red tide incubator region of Monterey Bay in response to upwelling*. *Front. Microbiol.*, 3, 1–14.
105. Mackey, K. R. M., Roberts, K., Lomas, M. W., Saito, M. A., Post, A. F., and Paytan, A., 2012d. *Enhanced Solubility and Ecological Impact of Atmospheric Phosphorus Deposition upon Extended Seawater Exposure*. *Environ. Sci. Technol.*, 46, 10438-10446.
106. Mahowald, N., Jickells, T. D., Baker, A. R., Artaxo, P., Benitez-Nelson, C. R., Bergametti, G., Bond, T. C., Chen, Y., Cohen, D. D., Herut, B., Kubilay, N., Losno, R., Luo, C., Maenhaut, W., McGee, K. A., Okin, G. S., Siefert, R. L., and Tsukuda S., 2008. *Global distribution of atmospheric phosphorus sources*,

- concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts. Global Biogeochem. Cycles*, 22.
107. Mara, P., Mihalopoulos, N., Gogou, A., Daehnke, K., Schlarbaum, T., Emeis, K. C., and Krom, M., 2009. *Isotopic composition of nitrate in wet and dry atmospheric deposition on Crete in the eastern Mediterranean Sea. Global Biogeochem. Cycles*, 23.
108. Markaki, Z., Oikonomou, K., Kocak, M., Kouvarakis, G., Chaniotaki, A., Kubilay, N., and Mihalopoulos, N., 2003. *Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, eastern Mediterranean: Spatial and temporal variability and its role in seawater productivity. Limnol. Oceanogr.*, 48 (4), 1557-1568.
109. Markaki, Z., Loýe-Pilot, M. D., Violaki, K., Benyahya, L., and Mihalopoulos, N., 2010. *Variability of atmospheric deposition of dissolved nitrogen and phosphorus in the Mediterranean and possible link to the anomalous seawater N/P ratio. Mar. Chem.*, 120, 187-194.
110. Martin, J. M., Elbaz-Poulichet, F., Guieu, C., Loýe-Pilot, M. D., and Han, G., 1989. *River versus atmospheric input of material to the Mediterranean: an overview. Marine Chemistry*, 28, 159–182.
111. Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pilitsidis, S., and Bousqueti, P., 1997. *Tropospheric aerosol ionic composition above the eastern Mediterranean area. Tellus B* 49, 314–326.
112. Migon, C. and Sandroni, V., 1999. *Phosphorus in rainwater: Partitioning inputs and impact on the surface coastal ocean. Limnol. Oceanogr.*, 44, 1160–1165.
113. Mills, M. M., Ridame, C., Davey, M., and La Roche, J., 2004. *Iron, and phosphorus co-limit nitrogen fixation in the eastern tropical North Atlantic. Nature* 429, 292–294.
114. Moore, C. M., Mills, M. M., Milne, A., Langlois, R., Achterberg, E. P., Lochte, K., et al., 2006. *Iron limits primary productivity during spring bloom development in the central North Atlantic. Glob. Change Biol.* 12, 626–634.
115. Morales-Baquero, R., Pulido-Villena, E., and Reche, I., 2006. *Atmospheric inputs of phosphorus and 20 nitrogen to the southwest Mediterranean region: Biogeochemical responses of high mountain lakes. Limnol. Oceanogr.*, 51, 830–837.
116. Moreno, T., Querol, X., Castillo, S., Alastuey, A., Cuevas, E., Herrmann, L., Mounkaila, M., Elvira, J., and Gibbons, W., 2006. *Geochemical variations in aeolian mineral particles from the Sahara-Sahel Dust Corridor. Chemosphere*, 65, 261–270.

117. Moturi, M. C. Z., Rawat, M., and Subramanian, V., 2005. *Distribution and partitioning of phosphorus in solid waste and sediments from drainage canals in the industrial belt of Delhi, India*. Chemosphere, 60 (2), 237-244.
118. Naqvi, S. W. A., Hansen, H. P., and Kureehy, T. W., 1986. *Nutrient uptake and regeneration ratios in the Red Sea with reference to the nutrient budget*. Oceanol. Acta 9, 261-275.
119. Nenes, A., Krom, M. D., Mihalopoulos, N., Van Cappellen, P., Shi, Z., Bougiatioti, A., Zarmas, P., and Herut, B., 2011. *Atmospheric acidification of mineral aerosols: a source of bioavailable phosphorus for the oceans*. Atmos. Chem. Phys., 11, 6265-6272.
120. Ozsoy, T., Saydam, C., Kubilay, N., and Salihoglu, I., 2000. *Aerosol nitrate and non-sea-salt sulfate over the eastern Mediterranean*. Glob. Atmos. Ocean Syst. 7, 185–228.
121. Paerl, H. W., 1997. *Coastal eutrophication and harmful algal blooms: importance of atmospheric deposition and groundwater as “new” nitrogen and other nutrients*. Limnol. Oceanogr. 42, 1154–1165.
122. Pan, G., Krom, M. D., and Herut B., 2002. *Adsorption-desorption of phosphate onto/from airborne dust and riverborne particulates in east Mediterranean seawater*. Environm. Sci. Technol. 36, 3519–3524.
123. Pantoja, S., Repeta, D. J., Sachs, J. P., and Sigman, D. M., 2002. *Stable isotope constraints on the nitrogen cycle of the Mediterranean Sea water column*. Deep Sea Res. Pt. I, 49 (9), 1609–1621.
124. Paytan, A., and McLaughlin, K., 2007. *The Oceanic Phosphorus Cycle*. Chem. Rev., 107 (2), 563-576.
125. Paytan, A., Mackey, K. R. M., Chen, Y., Lima, I. D., Doney, S. C., Mahowald, N., et al., 2009. *Toxicity of atmospheric aerosols on marine phytoplankton*. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 106, 4601–4605.
126. Prospero, J. M., and Savoie, D. L., 1989. *Effect of continental sources on nitrate concentrations over the Pacific Ocean*. Nature, 339, 687–689.
127. Prospero, J. M., Barrett, K., Church, T., Dentener, F., Duce, R. A., Galloway, J. N., et al., 1996. *Atmospheric deposition of nutrients to the North Atlantic basin*. Biogeochemistry, 35, 27–73.
128. Pulido-Villena, E., Rrolle, V., and Guieu, C., 2010. *Transient fertilizing effect of dust in P-deficient LNLC surface ocean*. Geophys. Res. Lett., 37, L01603.
129. Psarra, S., Tselepides, A., and Ignatiades L., 2000. *Primary productivity in the Cretan Sea (NE Mediterranean): seasonal and interannual variability*. Prog. Oceanogr., 46, 187–204.

130. Redfield, A. C., Ketchum, B. H., and Richards, F. A., 1963. *The influence of organisms on the composition of seawater*. In: M. N. Hill (ed.), *The Sea*, Vol.2, Wiley Interscience, New York. pp. 26–77.
131. Resing, J. A. Ph.D. Thesis, University of Hawaii, 1997.
132. Ribera d'Alcala, M., Civitarese, G., Conversano, F., and Lavezza, R., 2003. *Nutrient ratios and fluxes hint at overlooked processes in the Mediterranean Sea*. *J. Geophys. Res.*, 108 (7), 151–161.
133. Ridame, C. 2001. *Role des apports atmospheriques d'origine continentale dans la biogeochimie marine: Impact des apports sahariens sur la production primaire en Mediterranee*. Ph.D. thesis, Univ. of Paris VI.
134. Ridame, C. and Guieu, C., 2002. *Saharan input of phosphate to the oligotrophic water of the open western Mediterranean sea*. *Limnol. Oceanogr.*, 47, 856–869.
135. Ridame, C., Moutin, T., and Guieu, G., 2003. *Does phosphate adsorption onto Saharan dust explain the unusual N/P ratio in the Mediterranean Sea*. *Oceanol. Acta* 26, 629–634.
136. Ruttenger, K. C., 2003. *The Global Phosphorus Cycle*. In: H. D. Holland and K. K. Turekian (eds.), *Treatise on Geochemistry*, Elsevier, pp. 585-643.
137. Sacchs, J. P., and Repeta, D., 1999. *Oligotrophy and nitrogen fixation during eastern Mediterranean sapropel events*. *Science*, 286, 2485–2488.
138. Saito, M. A., Rocap, G., and Moffett, J. W., 2005. *Production of cobalt binding ligands in a Synechococcus feature at the Costa Rica Upwelling Dome*. *Limnol. Oceanogr.*, 50, 279–290.
139. Sandroni, V., Raimbault, P., Migon, C., Garcia, N., and Gouze, E., 2007. *Dry atmospheric deposition and diazotrophy as sources of new nitrogen to northwestern Mediterranean oligotrophic surface waters*. *Deep-Sea Res. Pt. I*, 54, 1859–1870.
140. Sarmiento, J. L., and Gruber, N., 2006. *Ocean Biogeochemical Cycles*. Princeton Univ. Press.
141. Savoie, D. L., Prospero, J. M., Merrill, J. T. and Uematsu, M., 1989. *Nitrate in the atmospheric boundary layer of the tropical South Pacific: Implications regarding sources and transport*. *J. Atmos. Chem.* 8, 391–415.
142. Sedwick, P.N., Sholkovitz, E. R., and Church, T. M., 2007. *Impact of anthropogenic combustion emissions on the fractional solubility of aerosol iron: Evidence from the Sargasso Sea*. *Geochem. Geophys. Geosyst.* 8, Q10Q06.
143. Seitzinger, S. P., **Harrison, J. A.**, Dumont, E., Beusen, A. H. W., and Bouwman, A. F., 2005. *Sources and delivery of carbon, nitrogen, and*



- phosphorus to the coastal zone: an overview of Global NEWS models. Global Biogeochem. Cycles*, 19, 1-11.
144. Sholkovitz, E. R., Sedwick, P. N., and Church, T. M., 2010. On the fractional solubility of copper in marine aerosols: the toxicity of Aeolian copper revisited. *Geophys. Res. Lett.* 37, L20601.
  145. Sholkovitz, E., Sedwick, P. N., Church, T. M., Baker, A. R., and Powell, C. F., 2012. Fractional solubility of aerosol iron: synthesis of a global scale dataset. *Geochim. Cosmochim. Acta* 89, 173–189.
  146. Spokes, L. J., Yeatman, S. G., Corneli, S. E., and Jickells, T. D., 2000. *Nitrogen deposition to the eastern Atlantic Ocean. The importance of south-easterly flow.* *Tellus* 52B, 37–49.
  147. Suh, S., and Yee, S., 2011. *Phosphorus use-efficiency of agriculture and food system in the US.* *Chemosphere*, 84 (6), 806-813.
  148. Sunda, W. G., and Huntsman, S. A., 1995a. *Cobalt and zinc inter-replacement in marine phytoplankton: biological and geochemical implications.* *Limnol. Oceanogr.* 40, 1404–1417.
  149. Sunda, W. G., and Huntsman, S. A., 1995b. *Iron uptake and growth limitation in oceanic and coastal phytoplankton.* *Mar. Chem.*, 50, 189–206.
  150. TERNON, E., GUIEU, C., RIDAME, C., L'HELGUEN, S., and CATALA, P., 2011. *Longitudinal variability of the 25 biogeochemical role of Mediterranean aerosols in the Mediterranean Sea.* *Biogeosciences*, 8, 1067–1080.
  151. Theodosi, C., Markaki, Z., Tselepides, A., and Mihalopoulos, N., 2010a. *The significance of atmospheric inputs of soluble and particulate major and trace metals to the eastern Mediterranean seawater.* *Mar. Chem.*, 120, 154-163
  152. Theodosi, C., Markaki, Z., and Mihalopoulos, N., 2010b. Iron speciation, solubility and temporal variability in wet and dry deposition in the Eastern Mediterranean, *Mar. Chem.*, 120, 100–107.
  153. Theodosi, C., Stavrakakis, S., Koulaki, F., Stavrakaki, I., Moncheva, S., Papathanasiou, E., Sanchez-Vidal, A., Koçak, M., and Mihalopoulos, N., 2012. *The significance of atmospheric inputs of major and trace metals to the Black Sea.* *J. Mar. Sys.* In Press.
  154. Thingstad, T. F., and Rassoulzadegan, F., 1995. *Nutrient limitations, microbial food webs, and 'biological C-pumps': suggested interactions in a P-limited Mediterranean.* *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 117, 299–306.
  155. Thingstad, T. F., Krom, M. D., Mantoura, R. F. C., Flaten, C. A. F., Groom, S., Herut, B., Kress, N., Law, C. S., Pasternak, A., Pitta, P., Psarra, S., Rassoulzadegan, F., Tanaka, T., Tselepides, A., Wassmann, P., Woodward, E. M. S., Riser, C. W., Zodiatis, C., and Zohary, T. 2005. *Nature of*

- phosphorus limitation in the ultraoligotrophic eastern Mediterranean*. *Science*, 309, 1068–1071.
156. Trapp, J. M., Millero, F. J., and Prospero, J. M., 2010. *Temporal variability of the elemental composition of African aerosol measured in trade wind aerosols at Barbados and Miami*. *Mar. Chem.* 120, 71–82.
  157. Tselepidis, A., Zervakis, V., Polycronaki, T., Danovaro, R., and Chronis, G., 2000. *Distribution of nutrients and particulate organic matter in relation to the prevailing hydrographic features of the Cretan Sea (NE Mediterranean)*. *Prog. Oceanogr.*, 46, 113–142.
  158. Turley, C. M., 1999. *The changing Mediterranean Sea: a sensitive ecosystem?* *Prog. Oceanogr.*, 44, 387–400.
  159. United States Geological Survey, 2008. *Mineral Commodity Summaries 2008*, U.S. Geol. Survey, U.S. Dept. of the Inter., ISBN:978-1-4113-2076-5. (Available at <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2008/mcs2008.pdf>)
  160. Yaaqub, R. R., Davies, T. D., Jickells, T. D., and Miller, J. M., 1991. *Trace elements in daily collected aerosols at a site in south east England*. *Atmospheric Environment*, A25, 985–996.
  161. Yamagata, Y., Watanabe, H., Saitoh, M., Namba, T., 1991. *Volcanic production of polyphosphates and its relevance to prebiotic chemistry*. *Nature*. 352, 516–519.