

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ (Ε.Μ.Π)

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ



ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**ΔΙΑΧΡΟΝΙΚΗ ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΚΑΙ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ
ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΣΕ ΥΓΡΗ ΚΑΙ ΞΗΡΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ
ΜΕΣΟΓΕΙΟ**

ΣΤΑΝΤΣΙΟΥ ΜΑΡΙΘΕΑ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2020

UNIVERSITY OF CRETE
DEPARTMENT OF CHEMISTRY

POSTGRADUATE PROGRAMME
SCIENCE AND ENVIRONMENTAL ENGINEERING

ENVIRONMENTAL CHEMICAL PROCESSES LABORATORY



MASTER THESIS

**TEMPORAL VARIABILITY OF ORGANIC AND INORGANIC
PHOSPHORUS IN WET AND DRY DEPOSITION IN THE EASTERN
MEDITERRANEAN**

STANCIU MARITHEA

HERAKLION 2020

Στον πολυαγαπημένο μου παππού....

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Νικόλαος Μιχαλόπουλος
Επιβλέπων Καθηγητής
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Μαρία Κανακίδου
Καθηγήτρια
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Σπυρίδων Περγαντής
Καθηγητής
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Ευχαριστίες

Η παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του τμήματος χημείας της Σχολής Θετικών Επιστημών του Πανεπιστημίου Κρήτης υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Μιχαλόπουλου Νικόλαου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω το Πανεπιστήμιο Κρήτης και το Τμήμα χημείας για την αποδοχή στο Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών "Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος".

Ένα τεράστιο ευχαριστώ οφείλω στον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Μιχαλόπουλο, αρχικά για την ευκαιρία που μου έδωσε στην επίτευξη του στόχου μου, αλλά και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε να συμμετάσχω στις αναλύσεις του Εργαστηρίου του. Η καθοδήγηση, οι συμβουλές και η βοήθειά του έπαιζαν βασικό ρόλο στη διεξαγωγή της διατριβής μου. Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω την καθηγήτρια κ. Κανακίδου Μαρία και τον καθηγητή κ. Περγαντή Σπύρο για την συμμετοχή τους στην τριμελή επιτροπή.

Ένα τεράστιο ευχαριστώ το οφείλω επίσης, στη Τσαγκαράκη Μαρία για τη στήριξη, τη βοήθεια, το απεριόριστο ενδιαφέρον και την ανιδιοτέλεια που έδειξε τόσο καιρό από την αρχή της πτυχιακής μου εργασίας έως το τέλος της μεταπτυχιακής μου διατριβής. Ευχαριστώ το Δρ. Ζάρμπα Παύλο για τη βοήθεια του κατά τη διεξαγωγή του πειράματος Ιοντικής Χρωματογραφίας. Θα ήθελα να ευχαριστήσω όλη την ομάδα του εργαστηρίου εφόσον δεν έπαιζαν ρόλο μόνο ως συνάδελφοι αλλά και ως φίλοι. Χωρίς αυτούς δε θα μπορούσε να περάσει τόσο όμορφα και ευχάριστα όλο αυτό το χρονικό διάστημα. Επίσης, δε θα μπορούσα να παραλείψω τους φίλους και συναδέλφους από το τομέα που ήταν δίπλα μου καθ' όλη τη διάρκεια της διατριβής μου για να με στηρίζουν και να μου συμπαρασταθούν.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τις κολλητές μου φίλες από την Κύπρο που ήταν πάντα δίπλα μου. Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στην οικογένεια μου για την αγάπη, την στήριξη, την υπομονή, αλλά και την εμπιστοσύνη τους. Χωρίς αυτούς δε θα μπορούσα με κανένα τρόπο να επιτύχω το στόχο μου. Ήταν δίπλα μου καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου δείχνοντάς μου καθημερινά την πίστη τους σε εμένα.

Ηράκλειο, Ιούνιος 2020

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

Προσωπικές πληροφορίες

Όνοματεπώνυμο

Μαριθέα Στάντσιου

Ημερομηνία Γέννησης

16 Αυγούστου 1995

Email

ano.marithea@hotmail.com

Σπουδές

- 02/2018-σήμερα

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα: Επιστήμες και
Μηχανική Περιβάλλοντος

Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας

Υπεύθυνος καθηγητής: Νικόλαος

Μιχαλόπουλος

<https://ecpl.chemistry.uoc.gr>

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών
Διεργασιών

- 09/2013 - 07/2017

Πτυχίο Χημείας

Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας

- 2017

Πτυχιακή Εργασία

Τίτλος: Οργανικός Διαλυτός Άνθρακας σε
δυο απομακρυσμένες περιοχές της
ανατολικής Μεσογείου

Υπεύθυνος καθηγητής: Νικόλαος

Μιχαλόπουλος

<https://ecpl.chemistry.uoc.gr>

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών
Διεργασιών

- 2014-2017

Λύκειο Βεργίνα Λάρνακας, Κύπρος

Εργασιακή Εμπειρία

- 09/2017-12/2017

Πρακτική Άσκηση

Ινστιτούτο Κύπρου (CyI), Λευκωσία
(Κύπρος)

Ερευνητική Δραστηριότητα

Τίτλος: Χωρική και χρονική κατανομή
μαύρου άνθρακα στη Μεσόγειο

Επιτηρητές: J. Sciare, N. Μιχαλόπουλος, Μ.
Πικριδάς, Ι. Σταυρούλας

- 07/2017

Πρακτική Άσκηση

Κλινικό Εργαστήριο, Δρ. Αλέξης
Παπανικολάου
Λάρνακα (Κύπρος)

- 2019

Διεξαγωγή πειράματος: Ποιοτική και
ποσοτική ανάλυση με ανιχνευτή FID στην
Αέρια Χρωματογραφία.
Προσδιορισμός μεθανόλης και αιθανόλης σε
ποτά προερχόμενα από απόσταξη
Προπτυχιακό Εργαστήριο Αναλυτικής
Χημείας
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Σεμινάρια

- 05/2019 21^ο Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών
Χημείας
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- 06/2018 20^ο Συνέδριο Μεταπτυχιακών Φοιτητών
Χημείας
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Γλώσσες

Ελληνικά

Αγγλικά

Μητρική

IGCSE Grade 2 (TWO) in Oral/Aural, June
2011

Γνώση Η/Υ

Άριστη γνώση προγραμμάτων Word, Excel, Power Point, Origin Pro

Δεξιότητες

Χειρισμός οργάνων χρωματογραφίας και φασματοφωτομετρίας UV-Vis

CURRICULUM VITAE

Personal Information

Full name Marithea Stanciu
Date of birth 16 August 1995
Email ano.marithea@hotmail.com

Education

- 02/2018-present
Master Student in Environmental Sciences
and Engineering
Department of Chemistry
University of Crete
- 09/2013 - 07/2017
Undergraduate Student
Department of Chemistry
University of Crete
- 2017
Diploma Thesis
Title: Soluble Organic Carbon in two remote
areas of the eastern Mediterranean
Supervisor: N. Mihalopoulos
<https://ecpl.chemistry.uoc.gr>
Environmental Chemical Processes
Laboratory
- 2014-2017
Vergina High School, Larnaca Cyprus

Working Experience

- 09/2017-12/2017

Internship

Cyprus Institute (CyI), Nicosia (Cyprus)

Title: Spatial & Temporal distribution of Black Carbon in the Mediterranean

Supervisors: J. Sciare, N. Mihalopoulos, M. Pikridas, I. Stavroulas

- 07/2017

Internship

Medical Diagnostic Center, Dr. Alexis

Papanicolaou

Larnaca, Cyprus

- 2019

Teaching Assistant of the undergraduate lab course “Analytical Chemistry”

(Lab course in GC-FID method)

Department of Chemistry

University of Crete

Language Knowledge

Greek

Native Language

English

IGCSE Grade 2 (TWO) in Oral/Aural, June 2011

Computer Skills

Word, Excel, Power Point, Origin Pro

Skills in analytical techniques

- UV-Vis Spectrometry
- High-performance liquid chromatography (HPLC)
- Gas Chromatography with flame ionization detection (GC-FID)
- Column chromatography
- Ion chromatography (IC)

Περίληψη

Η ατμοσφαιρική εναπόθεση είναι μία από τις σημαντικότερες πηγές θρεπτικών συστατικών κυρίως σε ολιγοτροφικές περιοχές, όπως η Μεσόγειος θάλασσα. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εναπόθεση στοιχείων όπως το άζωτο (N), ο φωσφόρος (P) και ο σίδηρος (Fe), καθώς τα στοιχεία αυτά χαρακτηρίζονται ως απαραίτητα για την ανάπτυξη της ωκεάνιας χλωρίδας και πανίδας. Εξαιτίας αυτού, διαπιστώθηκε ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση ιχνοστοιχείων μπορεί να αποτελέσει έναν ιδιαίτερα σημαντικό παράγοντα που επιδρά στην παραγωγικότητα ολιγοτροφικών θαλασσών, όπως η Μεσόγειος και κυρίως η Ανατολική της λεκάνη που έχει αποδειχθεί ότι εμφανίζει περιορισμένη ποσότητα P.

Προκειμένου να παρατηρηθεί η διαχρονική διακύμανση της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης διαλυτού φωσφόρου, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ολικού διαλυτού φωσφόρου (TDP) και διαλυτού ανόργανου (DIP) σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης μέσω φασματοφωτομετρικού προσδιορισμού. Τα αποτελέσματα οδήγησαν στον προσδιορισμό του ποσοστού διαλυτού οργανικού φωσφόρου (DOP), το οποίο έχει αποδειχθεί σημαντικό στη βιοδιαθεσιμότητα του στοιχείου και κατ' επέκταση στη παραγωγικότητα της Μεσογείου. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν στο Φινοκαλιά (Νομός Λασιθίου, Κρήτη), μια απομακρυσμένη παράκτια περιοχή και στο Ηράκλειο Κρήτης, ένα μεγάλο αστικό κέντρο της Ανατολικής λεκάνης της Μεσογείου.

Είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί, ότι μέσω της ανάλυσης των αποτελεσμάτων κατά τη συγκεκριμένη μελέτη, παρατηρήθηκε ένα πολύ μεγάλο ποσοστό συνεισφοράς DOP στο συνολικό διαλυτό φώσφορο. Το γεγονός αυτό, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι οι κυριότερες μορφές φωσφόρου είναι οργανικές. Συνεπώς, είναι πολύ πιθανό να υπάρχουν άγνωστες πηγές οργανικού φωσφόρου. Το συμπέρασμα αυτό έρχεται σε συμφωνία με προηγούμενη μελέτη, η οποία υποστηρίζει τη βιολογική προέλευση των πηγών του φωσφόρου που υπερτερούν των υπολοίπων.

Στην παρούσα μελέτη, εξετάστηκαν οι παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν τις μηνιαίες τιμές συγκέντρωσης και ροής του φωσφόρου κάθε περιοχής. Επίσης, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσίασε η διαλυτότητα του φωσφόρου, η οποία αυξάνεται με την μείωση των τιμών του pH στα δείγματα βροχής.

Τέλος, μελετώνται οι μηχανισμοί εναπόθεσης του διαλυτού ανόργανου φωσφόρου (DIP) και παρουσιάζεται ο κυρίαρχος μηχανισμός εναπόθεσης, που είναι η ξηρή εναπόθεση. Όσον

αφορά στην εναπόθεση του διαλυτού οργανικού φωσφόρου είναι εξίσου σημαντικοί και οι δυο μηχανισμοί εναπόθεσης (υγρή και ξηρή). Επιπρόσθετο σημείο αποτελεί η παρόμοια εποχικότητα στις δυο περιοχές δειγματοληψίας (Ηράκλειο και Φινοκαλιά) που αποδεικνύεται μέσω της σύγκρισης των δεδομένων.

Λέξεις κλειδιά: φασματοφωτομετρική μέθοδος προσδιορισμού, φώσφορος, διαχρονική διακύμανση, TDP, DIP, DOP

Abstract

Atmospheric deposition is one of the most important sources of nutrients, especially in oligotrophic areas, such as the Mediterranean Sea. The deposition of elements such as nitrogen (N), phosphorus (P) and iron (Fe), is of particular interest for the environment as these elements are necessary for the development of oceanic flora and fauna. As a result of this, it has been found that atmospheric deposition of trace elements can be an important factor that affects the productivity of oligotrophic seas, such as the Mediterranean Sea and especially its Eastern basin, which has been shown to have a limited amount of P.

In order to observe the temporal variation of atmospheric soluble phosphorus deposition, measurements of total soluble phosphorus (TDP) and soluble inorganic phosphorus (DIP) were performed on samples of wet and dry deposition through spectrophotometric determination. The results enabled also the determination of the percentage contribution of soluble organic phosphorus (DOP) to TDP, which has been shown to be of importance for the bioavailability of the element to the ecosystems and consequently for the productivity of the Mediterranean Sea. The sampling took place at Finokalia (Prefecture of Lasithi, Crete), a remote coastal area and in Heraklion (Crete), a large urban center in the Eastern Mediterranean Basin.

It is noticeable that the analysis of the results has attributed a very large fraction of TDP to DOP during this specific study, suggesting that the main forms of phosphorus are organic. Therefore, unknown sources of organic phosphorus possibly exist, as suggested in a previous study, which supports the biological origin of the majority of phosphorus.

In the present study, the factors that can affect the monthly variation of the concentrations and the fluxes of phosphorus in each region were discussed. Furthermore, of particular interest was the observation that the solubility of phosphorus increases with decreasing on rain water pH.

Finally, the mechanisms of deposition of DIP are studied and the dominant deposition mechanism, which is dry deposition, is presented. As for the deposition

of DOP, both deposition mechanisms (wet and dry) are equally important. Also, was presented the similar spatial variability in two sampling areas (Heraklion and Finokalia), which is proved by data comparison.

Keywords: spectrophotometric determination method, phosphorus, temporal variation, TDP, DIP, DOP

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	19
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	19
1.1 Ευτροφισμός και oligotροφισμός	19
1.2 Ατμοσφαιρική εναπόθεση	21
1.2.1 Ρόλος της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης.....	21
1.2.2 Ατμοσφαιρική εναπόθεση αζώτου και φωσφόρου	23
1.3 Μεσόγειος θάλασσα	24
1.3.1 Η περιοχή της Μεσογείου	24
1.3.2 Ανατολική Μεσόγειος.....	26
1.4 Ο φώσφορος	27
1.4.1 Ο κύκλος του φωσφόρου	28
1.4.2 Πηγές ανόργανου και οργανικού φωσφόρου.....	31
1.4.3 Μορφές Φωσφόρου.....	33
1.4.4 Βιοδιαθεσιμότητα Φωσφόρου	35
1.4.4.1 Η επίδραση της διαλυτότητας στη βιοδιαθεσιμότητα του φωσφόρου	39
1.5 Στόχοι Διατριβής	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	42
ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	42
2.1 Περιοχές Δειγματοληψίας	42
2.2 Μέθοδοι Συλλογής δειγμάτων	44
2.2.1 Συλλογή δειγμάτων υγρής εναπόθεσης	44
2.2.2 Συλλογή δειγμάτων ξηρής εναπόθεσης.....	45
2.2.3 Αναλυτική διεργασία δειγμάτων υγρής και ξηρής εναπόθεσης	46
2.3 Περίοδος Δειγματοληψιών	47
2.4 Συντήρηση δειγμάτων	48
2.4.1 Δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης προς φασματοφωτομετρική ανάλυση	48
2.4.2 Δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης προς ανάλυση ιοντικής χρωματογραφίας.....	48
2.5 Προ-κατεργασία σκευών δειγματοληψίας και γυαλικών	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	50

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	50
3.1 Αναλυτική Μεθοδολογία	50
3.1.1 Προσδιορισμός Ολικού Διαλυτού Φωσφόρου (TDP)	56
3.1.2 Προσδιορισμός Διαλυτού Ανόργανου Φωσφόρου (DIP).....	60
3.1.3 Προσδιορισμός Διαλυτού Οργανικού Φωσφόρου (DOP).....	61
3.2 Σύγκριση φασματοφ/τριας και ιοντικής χρωματογραφίας	61
3.2.1 Γενικά στοιχεία ιοντικής χρωματογραφίας	61
3.2.2 Η πορεία του δείγματος.....	62
3.2.3 Συσχέτιση της μεθόδου Χλωριούχου Κασσιτέρου και Ιοντικής Χρωματογραφίας	63
3.3 Μέθοδος προσθήκης γνωστής ποσότητας	65
3.3.1 Πείραμα γνωστής προσθήκης για TDP	65
3.3.2 Πείραμα γνωστής προσθήκης για DIP	68
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	70
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ	70
4.1 Εισαγωγική παράγραφος	70
4.2 Υγρή και ξηρή εναπόθεση Φωσφόρου	70
4.2.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την εναπόθεση φωσφόρου	76
4.2.1.1 Ύψος υγρής εναπόθεσης	76
4.2.1.2 pH υγρής εναπόθεσης	78
4.2.1.3 Προέλευση Αέριων Μαζών	83
4.2.2 Διαχρονική διακύμανση διαλυτού φωσφόρου σε υγρή και ξηρή εναπόθεση	85
4.2.3 Διαλυτότητα φωσφόρου	92
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	96
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	96
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	98
ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ	98
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	99
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	99

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ευτροφισμός και ολιγοτροφισμός

«*Εν πάσι γαρ τοις φυσικοῖς ενεστί τι θαυμαστόν*», είπε ο Αρχαίος Έλληνας φιλόσοφος Αριστοτέλης, ενώ παράλληλα η φύση και το περιβάλλον μας το αποδεικνύουν αναμφίβολα. Η Γη είναι ο μοναδικός πλανήτης στο ηλιακό σύστημα που αποτελείται από θαλάσσια οικοσυστήματα και για αυτό το λόγο ξεχωρίζει από όλους τους υπόλοιπους. Έχει έντονη γεωλογική δραστηριότητα και είναι ο μόνος πλανήτης (από όσο ξέρουμε μέχρι σήμερα) που φιλοξενεί ζωή. Έτσι λοιπόν, το νερό είναι ο καθοριστικός παράγοντας που όχι μόνο έδωσε στον πλανήτη τη σημερινή του μορφή, αλλά αποτέλεσε επίσης τη γενεσιουργό αιτία στη δημιουργία της ζωής.

Το νερό (λίμνες, ποτάμια, θάλασσες) συνδέεται άμεσα με την οποιαδήποτε εξέλιξη του ανθρώπινου είδους. Η θάλασσα υπήρξε πάντα για μας τους ανθρώπους, πηγή ζωής και αποτέλεσε πρωταγωνιστικό ρόλο σε κάθε έμπνευσή μας. Δυστυχώς, εμείς οι άνθρωποι πιστέψαμε πως είναι αδύνατη η διατάραξη της ισορροπίας ενός τέτοιου οικοσυστήματος, αγνοήσαμε την πιθανότητα το αγαθό αυτό να πάψει να είναι πηγή τροφής, αλλά και να είναι αποδέκτης των παραπροϊόντων του. Όλα τα πιο πάνω κατέληξαν στην παράλειψη της διαχείρισης του υδάτινου περιβάλλοντος. Καθώς όμως, παρατηρήθηκε ραγδαία αύξηση του πληθυσμού, της βιομηχανοποίησης και της υπερκατανάλωσης, η προστασία του περιβάλλοντος αρχίζει να ανησυχεί τον πλανήτη εφόσον είναι ένα από τα μεγαλύτερα αίτια που οδήγησαν στη ρύπανση του υδάτινου περιβάλλοντος.

Ο *ευτροφισμός*, που ορίζεται ως η αύξηση της ποσότητας θρεπτικών συστατικών ενός θαλάσσιου οικοσυστήματος, είναι μια ιδιαίτερα επικίνδυνη συνέπεια της ρύπανσης του υδάτινου φορέα. Στα πρώτα του στάδια είναι ένα ευεργετικό φαινόμενο, εφόσον μπορεί να τονώσει την παραγωγικότητα μιας υδάτινης μάζας. Παρόλα αυτά, σε προχωρημένη κατάσταση η διατάραξη της ισορροπίας ενός οικοσυστήματος γίνεται επιβλαβής, αφού τα παραγόμενα σε μεγάλες ποσότητες μικροσκοπικά υδρόβια φυτά (φυτοπλαγκτόν), επηρεάζουν καταστρεπτικά τους περισσότερους υδρόβιους οργανισμούς. Πιο συγκεκριμένα, η πλεονάζουσα ποσότητα φυτοπλαγκτού, αυτή δηλαδή που δεν καταναλώνεται από τους θαλάσσιους οργανισμούς, πεθαίνει και αποσυντίθενται από βακτήρια. Για να πραγματοποιηθεί αυτή η διεργασία απαιτούνται μεγάλες ποσότητες οξυγόνου, με αποτέλεσμα την ουσιαστική μείωση ή και παντελή έλλειψη διαλυμένου

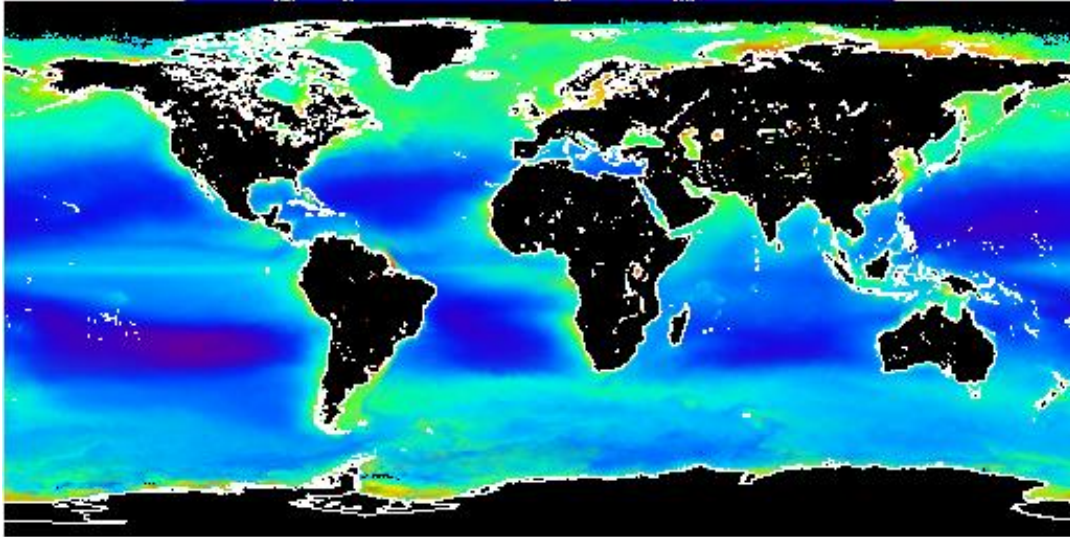
οξυγόνου στο στρώμα του νερού. Φαινόμενο που τελικά οδηγεί σε αυξημένα ποσοστά θανάτου πολλών θαλάσσιων οργανισμών (Duce et al., 1991).

Μια από τις αρνητικές επιπτώσεις του ευτροφισμού είναι η υπερβολική ανάπτυξη και εξάπλωση βλαβερών φυκιών. Όπως προαναφέρθηκε, υποστηρίζεται ότι αυτό το φαινόμενο οφείλεται στην αυξημένη παροχή θρεπτικών συστατικών και αν και αποτελεί ένα από τα πιο ακραία παραδείγματα της επίδρασης της εξωτερικής ροής αζώτου και φωσφόρου στην εικόνα μιας θαλάσσιας περιοχής, δεν παύει να είναι ένα ακόμα χαρακτηριστικό παράδειγμα των αρνητικών επιπτώσεων για το φαινόμενο του ευτροφισμού.

Οι ερυθρές παλίρροιες που παρατηρούνται σε παράκτιες περιοχές που χαρακτηρίζονται από υψηλές θερμοκρασίες, άπνοια, ηλιοφάνεια και παρουσία γλυκών νερών, δεν είναι τίποτα άλλο από μια ιδιαίτερη μορφή ευτροφισμού. Η εκρηκτική πληθυσμιακή άνθηση των μικροσκοπικών φυτών παρέχει στο θαλάσσιο νερό ερυθρό χρώμα.

Άλλη επιβλαβής επίπτωση του ευτροφισμού είναι τα προβλήματα που σχετίζονται με τα πόσιμα ύδατα. Η αλλοίωση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του νερού καθιστά τα πόσιμα ύδατα μη κατάλληλα και επηρεάζουν αρνητικά τους οργανισμούς που τα καταναλώνουν. Έχει διαπιστωθεί επίσης, ότι τα επίπεδα του φωσφόρου στο νερό πρέπει να διατηρούνται μεταξύ 0.01 και 0.03 mg/L, έτσι ώστε να αποφευχθεί η υπερβολική ανάπτυξη φυκιών.

Ο *ολιγοτροφισμός* μίας θάλασσας από την άλλη μεριά ορίζεται ως η μείωση παραγωγικής ικανότητας μιας υδάτινης μάζας και εκδηλώνεται όταν ένα ή περισσότερα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά δεν επαρκούν για να καλυφθούν οι ανάγκες ενός οικοσυστήματος. Τα επίπεδα χλωροφύλλης αποτελούν το ενδεικτικό στοιχείο για τον ολιγοτροφισμό ή μη μιας περιοχής. Με τη βοήθεια δορυφόρων καθίσταται δυνατή η απεικόνιση του προαναφερόμενου φαινομένου. Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται η παγκόσμια κατανομή χλωροφύλλης για τη χρονική περίοδο 1997-2010. Το μπλε και το μωβ χρώμα είναι αντιπροσωπευτικά για τις περιοχές με χαμηλά επίπεδα χλωροφύλλης, ενώ το κίτρινο και το κόκκινο χρώμα για αυτές που έχουν υψηλά επίπεδα χλωροφύλλης.



Εικόνα 1.1: Μέση τιμή χλωροφύλλης σε mg/m^3 (1997-2010), δορυφορικά δεδομένα

Οι σημαντικότεροι από τους παράγοντες που καθορίζουν το αν μια περιοχή είναι ευτροφική ή ολιγοτροφική είναι οι εκροές γλυκών νερών, η δυνατότητα διάλυσης και μεταφοράς (δηλαδή οι φυσικοχημικές ιδιότητες) ενός ρυπαντή σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον, η διείσδυση του φωτός στα βαθύτερα στρώματα, αλλά κυρίως ο κύκλος των θρεπτικών συστατικών.

Επιπλέον η ατμοσφαιρική εναπόθεση στοιχείων (όπως το άζωτο και ο φώσφορος) μπορεί να επηρεάσει το βιολογικό ισοζύγιο ενός απομακρυσμένου από ηπειρωτικές εκτάσεις κυρίως, θαλάσσιου οικοσυστήματος προκαλώντας ουσιαστικές αλλαγές. Η μειωμένη ατμοσφαιρική εναπόθεση δύναται να προκαλέσει το φαινόμενο του ολιγοτροφισμού, ενώ αντίθετα η συνεχής εναπόθεση αμμωνιακών, νιτρικών και φωσφορικών αλάτων σε μια περιοχή συμβάλλει ουσιαστικά στην αύξηση της ποσότητας του φυτοπλαγκτού.

1.2 Ατμοσφαιρική εναπόθεση

1.2.1 Ρόλος της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης

Πριν από πολλές δεκαετίες επισημάνθηκε πόσο σημαντικός είναι ο ρόλος της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στον εμπλουτισμό των ωκεανών με θρεπτικά συστατικά. Υπήρξαν πολλοί ερευνητές που κατάφεραν να αποδείξουν ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση είναι σημαντικότερο μονοπάτι για την μεταφορά χημικών ενώσεων και ιχνοστοιχείων ηπειρωτικής προέλευσης σε ωκεανούς. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει η εναπόθεση του αζώτου (N), του φωσφόρου (P), του σιδήρου (Fe) και του πυριτίου (Si), καθόσον αυτά αποτελούν απαραίτητα θρεπτικά

συστατικά στα επιφανειακά στρώματα προς την ανάπτυξη της χλωρίδας και της πανίδας ενός ωκεανού (Duce et al., 1991) (Prospero et al., 1996) (Ready et al., 1999) (Paerl, 1997)(Guerzoni et al., 1999).

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η εισροή των πιο πάνω θρεπτικών από την ατμόσφαιρα στη θάλασσα μπορεί να συμβάλει στην μεταβολή του βιογεωχημικού κύκλου στοιχείων, που είναι ιδιαίτερα σημαντικά για τη βιοποικιλότητα μίας περιοχής, όπως του άνθρακα, του αζώτου, του φωσφόρου και του οξυγόνου. Βαρέα μέταλλα μπορούν επίσης, να καταλήξουν στους ωκεανούς μέσω της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης όπως το κάδμιο (Cd) και ο μόλυβδος (Pb), όπως και διάφορες άλλες τοξικές ενώσεις (χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες και δυνητικά μεταλλαξιγόνα χημικά). Αυτό θα οδηγούσε σε βλαβερές συνέπειες για τα θαλάσσια οικοσυστήματα.

Η αλληλεπίδραση μεταξύ ατμόσφαιρας και ωκεανών μπορεί να είναι καθοριστικής σημασίας ή αμελητέα ανάλογα με την εποχή του χρόνου, τα ιδιαίτερα γεωγραφικά χαρακτηριστικά μίας περιοχής, τα καιρικά φαινόμενα και τις μετεωρολογικές συνθήκες. Τα παραδείγματα που ακολουθούν θα αποδείξουν το πιο πάνω:

- Από το φθινόπωρο έως την άνοιξη, τα υδρολογικά φαινόμενα (upwellings) και τα γλυκά νερά παίζουν καθοριστικό ρόλο για την εισροή θρεπτικών συστατικών. Αντιθέτως, κατά την θερινή περίοδο κυρίως στις "κλειστές" θάλασσες λόγω της παρατηρούμενης στρωματοποίησης των υδάτων, η ατμόσφαιρα καθίσταται το κυρίαρχο μονοπάτι για την μεταφορά πολλών ενώσεων (C Mignon et al., 2001) (Béthoux et al., 1998)
- Η εναπόθεση στο Βόρειο Ημισφαίριο είναι πολύ μεγαλύτερη συγκριτικά με τον Νότιο Ημισφαίριο (Duce et al., 1991). Στο Βόρειο Ημισφαίριο παρουσιάζεται το μεγαλύτερο μέρος των ηπειρωτικών εκτάσεων του πλανήτη, άρα σε αυτό είναι λογικό να πραγματοποιούνται οι περισσότερες ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Συμπερασματικά, στο Βόρειο Ημισφαίριο παρουσιάζεται αυξημένη παραγωγή, συνεπώς και αυξημένη εναπόθεση θρεπτικών συστατικών από ότι στο Νότιο Ημισφαίριο.
- Επεισόδια μεταφοράς σκόνης (dust storms) καθώς και σημαντικά γεγονότα ρύπανσης από βιομηχανικά και αστικά κέντρα μπορούν να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό την αλληλεπίδραση μεταξύ ατμόσφαιρας και ωκεανών, ανάλογα με τις συνθήκες που επικρατούν.

1.2.2 Ατμοσφαιρική εναπόθεση αζώτου και φωσφόρου

Το άζωτο και ο φώσφορος απαντώνται σε διάφορες μορφές στη φύση και είτε βρεθούν στην ατμόσφαιρα, είτε βρεθούν στο ηπειρωτικό ή θαλάσσιο περιβάλλον, υπόκεινται σε συνεχείς μετασχηματισμούς και μεταφέρονται από τον ένα χώρο στον άλλο. Οι πιο πάνω μετασχηματισμοί αντιπροσωπεύουν τον κύκλο του φωσφόρου και του αζώτου, οι οποίοι αν και μοιάζουν σε πολλά σημεία, παρουσιάζουν μερικές διαφοροποιήσεις που είναι ιδιαίτερα σημαντικές για την σημασία του κάθε στοιχείου στην επιβίωση των διαφόρων οργανισμών.

Το άζωτο σε αντίθεση με το φώσφορο, απαντάται σε αέρια μορφή και υπόκειται σε πολλαπλούς μετασχηματισμούς στην αέρια φάση. Ακολούθως, σημαντικό είναι το γεγονός ότι η μεγαλύτερη αποθήκη του αζώτου είναι η ατμόσφαιρα, ενώ του φωσφόρου το έδαφος και τα ιζήματα. Ο φώσφορος, απαντάται κυρίως στο φλοιό της γης και λόγω αυτού ο κύκλος του επηρεάζεται σχετικά πιο εύκολα από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, σε σχέση με αυτό του αζώτου. Η ροή του φωσφόρου καθορίζεται κυρίως από φυσικοχημικές διεργασίες, όπως τη διάβρωση του εδάφους, ενώ οι περισσότερες μετατροπές που συντελούνται στον κύκλο του αζώτου πραγματοποιούνται με τη βοήθεια διαφόρων οργανισμών (π.χ. δέσμευση αζώτου της ατμόσφαιρας και μετατροπή του σε νιτρώδη και νιτρικά μέσω κατάλληλων βακτηριδίων).

Η αφθονία ή η έλλειψη των δυο αυτών συστατικών είναι ουσιαστικής σημασίας για την επιβίωση των θαλάσσιων και χερσαίων οργανισμών. Το μεγαλύτερο ποσοστό του αζώτου και του φωσφόρου απαντάται στους ωκεανούς μέσω των ποταμών και των λοιπών γλυκών νερών, όμως και η ατμοσφαιρική εναπόθεση είναι ένας βασικός παράγοντας που ανάλογα με τις συνθήκες συμβάλλει αρκετά στον εμπλουτισμό διαφόρων περιοχών με θρεπτικά συστατικά.

Απαραίτητη είναι λοιπόν, η μελέτη της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, ώστε να μπορούν να επισημανθούν αξιόπιστα συμπεράσματα για την αλληλεπίδρασή της με την παραγωγικότητα μιας θαλάσσιας περιοχής. Αυτό είναι υψηλότερης σημασίας για τα oligοτροφικά οικοσυστήματα, όπου ο ρόλος της ατμόσφαιρας (κυρίως κατά τη θερινή περίοδο) είναι καθοριστικός.

Πρέπει να σημειωθεί ότι σε γενικές γραμμές αναμένεται συνεχής αύξηση εναπόθεσης του φωσφόρου στους ωκεανούς, αφού με το πέρασ του χρόνου σημειώνεται αύξηση τόσο του πληθυσμού στον πλανήτη, όσο και των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Έχει εκτιμηθεί ότι η εναπόθεση του φωσφόρου έχει αυξηθεί λόγω ανθρώπινης παρέμβασης (οικιακά απόβλητα, βιομηχανικά λύματα, γεωργική δραστηριότητα) κατά 2 με 3 φορές περισσότερο σε σχέση με την επικρατούσα κατάσταση πριν την βιομηχανική και αγροτική ανάπτυξη (Howarth et al., 1996)

Όλα τα πιο πάνω καθιστούν τη Μεσόγειο μια περιοχή ιδιαίτερα πρόσφορη για εκτεταμένη μελέτη εφόσον χαρακτηρίζεται ως μια oligotροφική περιοχή, οπότε αποτελέσματα αυξημένης εναπόθεσης κρίνονται καθοριστικά. Είναι απαραίτητο σε αυτό το σημείο να αναφερθούν τα γενικά χαρακτηριστικά αλλά και κάποιες από τις ιδιαιτερότητες της περιοχής, εφόσον και η συγκεκριμένη έρευνα εστιάζει σε αυτήν.

1.3 Μεσόγειος θάλασσα

1.3.1 Η περιοχή της Μεσογείου

Είναι γνωστό από την αρχαιότητα ότι η Μεσόγειος Θάλασσα είναι μεγάλη κλειστή θάλασσα, η οποία βρίσκεται ανάμεσα σε τρεις Ηπείρους: την Ευρώπη, την Ασία και την Αφρική. Στα δυτικά συνδέεται με τον Ατλαντικό Ωκεανό, διά του πορθμού του Γιβραλτάρ και στα ανατολικά με την Ερυθρά Θάλασσα δια της διώρυγας του Σουέζ. Λόγω της θέσης της λοιπόν, η λεκάνη της Μεσογείου δέχεται επιδράσεις τόσο από τις βιομηχανοποιημένες Ευρωπαϊκές χώρες, όσο και από τις άγονες Αφρικανικές ερήμους.



Εικόνα 1.2: Η Μεσόγειος θάλασσα, (πηγή: <https://www.google.com/earth/>)

Η θαλάσσια κυκλοφορία στη Μεσόγειο επηρεάζεται από το «μικροκλίμα» της ευρύτερης περιοχής, από την ελλιπή ύπαρξη γλυκών νερών, αλλά και από την ιδιαίτερη θαλάσσια κυκλοφορία που χαρακτηρίζει τα στενά του Γιβραλτάρ, γνωστή ως west-east anti estuarine circulation. Το φαινόμενο αυτό αντιπροσωπεύει την ανταλλαγή νερών μεταξύ της Μεσογείου και

του Ατλαντικού Ωκεανού και πιο συγκεκριμένα την εισροή επιφανειακών νερών από τον Ατλαντικό και την αντίστοιχη εκροή βαθιών μεσογειακών νερών.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η Μεσόγειος Θάλασσα θεωρείται μια από τις πιο ολιγοτροφικές περιοχές σε όλο το κόσμο, όσον αφορά την πρωτογενή παραγωγή και τις συγκεντρώσεις θρεπτικών αλάτων και χλωροφύλλης-α. Σημαντικό είναι το γεγονός ότι παρατηρείται μια διαβάθμιση στη συγκέντρωση θρεπτικών συστατικών και πιο συγκεκριμένα μείωσή τους από τα δυτικά προς τα ανατολικά της Μεσογειακής λεκάνης. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μειωμένων ποσοτήτων χλωροφύλλης-α στην ΝΑ περιοχή της Μεσογείου. Το συγκεκριμένο φαινόμενο, που είναι εύκολο να παρατηρηθεί με τη βοήθεια δορυφόρων, ουσιαστικά αποτελεί επιβεβαίωση της υπόθεσης πολλών ερευνητών ότι το Ανατολικό κομμάτι της Μεσογείου είναι πιο ολιγοτροφικό σε σχέση με το Δυτικό.

Τα θαλάσσια οικοσυστήματα εμπλουτίζονται με θρεπτικά συστατικά, διεργασία η οποία πραγματοποιείται με τις εσωτερικές διεργασίες ανακύκλωσης και αναγέννησης. Παρόλα αυτά η τροφοδοσία αυτή γίνεται κυρίως από εξωτερικές πηγές με τη συμμετοχή του ανθρώπου να παίζει σημαντικό ρόλο. Παραδείγματα τέτοιων πηγών είναι τα μεγάλα ποτάμια, τα παράκτια αστικά κέντρα αλλά και η ατμοσφαιρική εναπόθεση. Αξίζει να σημειωθεί ότι η συμμετοχή του κάθε παράγοντα συνδέεται άρρηκτα με τη γεωγραφική θέση της κάθε περιοχής. Στη λεκάνη της Μεσογείου για παράδειγμα, η ανταλλαγή νερών με τον Ατλαντικό Ωκεανό οδηγεί στη συνεχή μείωση της πρωτογενούς παραγωγής. Τα εισερχόμενα επιφανειακά νερά του Ατλαντικού παρουσιάζουν έλλειψη θρεπτικών συστατικών, σε αντίθεση με τα εξερχόμενα προς τον Ωκεανό βαθιά Μεσογειακά νερά που είναι σχετικά πλουσιότερα. Έτσι, παρεμποδίζεται η συγκέντρωση χημικών ενώσεων και ιχνοστοιχείων στα μεσαία και βαθιά θαλάσσια ύδατα και κατά συνέπεια και στα ιζήματα του πυθμένα με αποτέλεσμα την περιορισμένη εσωτερική ανακύκλωσή τους.

Καταλήγουμε στο συμπέρασμα λοιπόν, ότι τα ποτάμια και η ατμοσφαιρική εναπόθεση αποτελούν το βασικότερο τρόπο εμπλουτισμού της Μεσογείου σε άζωτο και φώσφορο. Μια παλιά έρευνα σχετικά με το ισοζύγιο του φωσφόρου στους ωκεανούς, υπολόγισε ότι το 90% του φωσφόρου στη Μεσόγειο προέρχεται από τον Ατλαντικό Ωκεανό και τα ποτάμια, ενώ η ατμοσφαιρική εναπόθεση παρέχει μόλις το 10% (Béthoux et al., 1998). Παρόλα αυτά επόμενες θεωρίες, υποστηρίζουν ότι οι αυξημένες ευρωπαϊκές επιδράσεις είναι αυτές που οδήγησαν στην αύξηση βιοδιαθέσιμου φωσφόρου και εν τέλει έφεραν ως αποτέλεσμα τα αυξημένα επίπεδα παραγωγικότητας στην περιοχή της Μεσογείου (Longo et al., 2014).

Στα επιφανειακά νερά της Μεσογείου που είναι απομακρυσμένα από την ακτή, η μεταβολή στη διαβάθμιση των θρεπτικών συστατικών, εμφανίζει έντονη εποχικότητα. Κατά τη χειμερινή περίοδο η δημιουργία πυκνών νερών οδηγεί σε έντονη κάθετη ανάμιξη, συμβάλλοντας στην εσωτερική αναγέννηση θρεπτικών συστατικών και διευκολύνοντας την πρόωμη αύξηση της πρωτογενούς παραγωγής (Béthoux et al., 1998). Καθ' όλη τη διάρκεια της άνοιξης και για ένα μέρος του φθινοπώρου, λόγω τήξης πάγων και αυξημένων γεγονότων κατακρήμνισης, οι εκροές των ποταμών και η διάβρωση του εδάφους παραμένουν το μοναδικό μονοπάτι μεταφοράς ενώσεων και ιχνοστοιχείων. Έντονη στρωματοποίηση των νερών της Μεσογείου παρατηρείται κατά την θερινή περίοδο, γεγονός που εμποδίζει τις ανταλλαγές με τα βαθύτερα στρώματα. Το παραπάνω σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η εισροή θρεπτικών συστατικών ηπειρωτικής προέλευσης είναι σχετικά μειωμένη, δίνει ένα ιδιαίτερο ρόλο στην ατμοσφαιρική εναπόθεση (Bergametti et al., 1992) (Christophe Mignon & Sandroni, 1999).

1.3.2 Ανατολική Μεσόγειος

Η Ανατολική Μεσόγειος είναι τμήμα της Μεσογείου που εκτείνεται από τη Νότια Ιταλία ως τις ακτές της Μέσης Ανατολής. Όπως προαναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα η παραγωγικότητα μιας θάλασσας ρυθμίζεται από κάποια συγκεκριμένα στοιχεία (άζωτο, φώσφορο, πυρίτιο, και σίδηρο). Τα στοιχεία αυτά μπορούν να επηρεάσουν την παραγωγικότητα εάν οι ποσότητες τους δεν είναι ικανοποιητικές ή υπερβαίνουν την αναγκαία τιμή.

Στην Ανατολική Μεσόγειο φαίνεται πως ο φώσφορος είναι περιοριστικός παράγοντας για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού. Ο λόγος N/P (κατά Redfield) δίνει μια συγκεκριμένη τιμή (16) κατά την οποία οι συνθήκες ανάπτυξης είναι ευνοϊκές. Συγκεκριμένα, στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου ο λόγος N/P είναι υψηλότερος. Έτσι λοιπόν, ο φώσφορος λόγω των μικρότερων επιπέδων του σε σχέση με το άζωτο αποτελεί το ρυθμιστικό στοιχείο.

Παρατηρείται μια ανομοιομορφία στο λόγο N/P, για την οποία ο Bethoux (Béthoux et al., 1998) την απέδωσε στο φαινόμενο της αυξημένης βιολογικής αφομοίωσης (biological fixation) ατμοσφαιρικού αζώτου στα επιφανειακά υδάτινα στρώματα, εφόσον εξέτασαν τα δεδομένα που είχαν για το ισοζύγιο των θρεπτικών συστατικών. Μία εναλλακτική υπόθεση είναι ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση θρεπτικών συνεισφέρει σε σημαντικό βαθμό στην ασυνήθιστη αναλογία N/P (B. Herut & Krom, 1996) (Kouvarakis et al., 2001). Η υπόθεση του Krom (1991) ότι ο φώσφορος απομακρύνεται από το επιφανειακό στρώμα του νερού, μέσω ανόργανων διαδικασιών

προσρόφησης σε σωματίδια ατμοσφαιρικής προέλευσης (μιας και η προερχόμενη από τη Σαχάρα σκόνη είναι πλούσια σε υδροξείδια του σιδήρου και άργιλο, τα οποία έχουν υψηλή συγγένεια για DIP), απεδείχθη ότι δεν επαρκεί για να δικαιολογήσει τη παρατηρούμενη αναλογία N/P μέσα στο νερό της θάλασσας (Ridame et al., 2003). Μια άλλη πιθανή ερμηνεία του φαινομένου είναι των (Civitaresse et al., 1998), σύμφωνα με την οποία τα νερά της Ανατολικής Μεσογείου εμπλουτίζονται με NO_3^- Αδριατικής προέλευσης.

Ένας επιπλέον παράγοντας που συνηγορεί στο ρυθμιστικό ρόλο του φωσφόρου στην Ανατολική Μεσόγειο, είναι η ατμοσφαιρική εναπόθεση θρεπτικών συστατικών ανθρωπογενούς προέλευσης (με ιδιαίτερη επιβάρυνση ως προς το άζωτο), μιας και η περιοχή επηρεάζεται κατά το 70% του χρόνου από αέριες μάζες προερχόμενες από τις βιομηχανοποιημένες, αστικές χώρες της Κεντρικής Ανατολικής Ευρώπης (Mihalopoulos et al., 1997). Η ατμοσφαιρική εναπόθεση είναι η πιο αποτελεσματική εξωτερική πηγή ιχνοστοιχείων για τη συγκεκριμένη περιοχή, αφού δεν έχει τα μεγάλα αστικά κέντρα και τα ποτάμια της Δυτικής Μεσογείου.

Στη Μεσόγειο έχουν παρατηρηθεί τα μεγαλύτερα επίπεδα εναπόθεσης ατμοσφαιρικών σωματιδίων σε παγκόσμια κλίμακα (Bergametti et al., 1992). Για αυτό το λόγο, λοιπόν η υγρή εναπόθεση θεωρείται ως ένας από τους πιο αποτελεσματικούς μηχανισμούς εναπόθεσης σκόνης στη Δυτική Μεσόγειο (Loÿe-Pilot & Martin, 1996). Αντιθέτως, στην Ανατολική Μεσογειακή λεκάνη κυρίαρχος μηχανισμός δείχνει να είναι η ξηρή εναπόθεση, αφού έχει καταγραφεί μια συνολική εναπόθεση σκόνης για το έτος 1992, της τάξης των $13 \text{ km}^{-2}\text{year}^{-1}$, από τα οποία το 56% αποτελεί ξηρή εναπόθεση (Kubilay et al., 2000).

Όλα τα προαναφερόμενα στοιχεία αποδεικνύουν ότι η Ανατολική Μεσόγειος είναι μια περιοχή ιδιαίτερα πρόσφορη και ενδιαφέρουσα για μια εκτεταμένη μελέτη και έρευνα σχετικά με τις επιπτώσεις της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης.

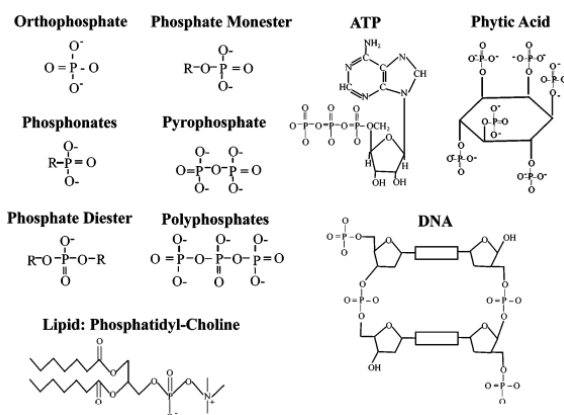
1.4 Ο φώσφορος

Ο φώσφορος είναι ένα θρεπτικό συστατικό που απαιτείται για όλους τους οργανισμούς για τις απαραίτητες διαδικασίες τους. Είναι φυσικό στοιχείο που ευρίσκεται σε πετρώματα, εδάφη και οργανικά υλικά. Το στοιχείο αυτό προσκολλάται ισχυρά στα σωματίδια του εδάφους και χρησιμοποιείται από τα φυτά, επομένως οι συγκεντρώσεις του σε καθαρά νερά είναι γενικά πολύ χαμηλές. Ωστόσο, ο φώσφορος χρησιμοποιείται εκτενώς σε λιπάσματα και άλλες χημικές ενώσεις, οπότε μπορεί να βρεθεί σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε περιοχές ανθρωπογενής

δραστηριότητας. Μπορεί να βρεθεί στο νερό είτε σε σωματιδιακή φάση είτε σε διαλυτή. Η σωματιδιακή φάση περιλαμβάνει το πλαγκτόν, τα ιζήματα του φωσφόρου, το φώσφορο που είναι προσροφημένο στα σωματίδια και τον άμορφο φώσφορο. Η διαλυμένη φάση περιλαμβάνει τον ανόργανο και οργανικό φωσφόρο.

1.4.1 Ο κύκλος του φωσφόρου

Ο φώσφορος είναι αμέταλλο στοιχείο με ατομικό αριθμό 15. Πρόκειται για ένα απαραίτητο στοιχείο για κάθε ζωντανό οργανισμό, αφού αποτελεί σημαντικό συστατικό βιοχημικών οργανοφωσφορικών ενώσεων. Πιο συγκεκριμένα, έχει πρωταγωνιστικό ρόλο ως δομικό συστατικό των κυτταρικών μεμβρανών και συμμετέχει στο σχηματισμό των κυριότερων «ενεργειακών νομισμάτων» του κυττάρου, δηλαδή των αδενόσινο-φωσφορικών ενώσεων ATP, ADP και AMP. Σημαντική είναι επίσης η συμμετοχή του στη δημιουργία πολλών μακρομορίων, όπως τα νουκλεϊκά οξέα DNA και RNA με αποτέλεσμα να έχει ιδιαίτερο ρόλο στην μεταβίβαση της γενετικής πληροφορίας από γενιά σε γενιά.

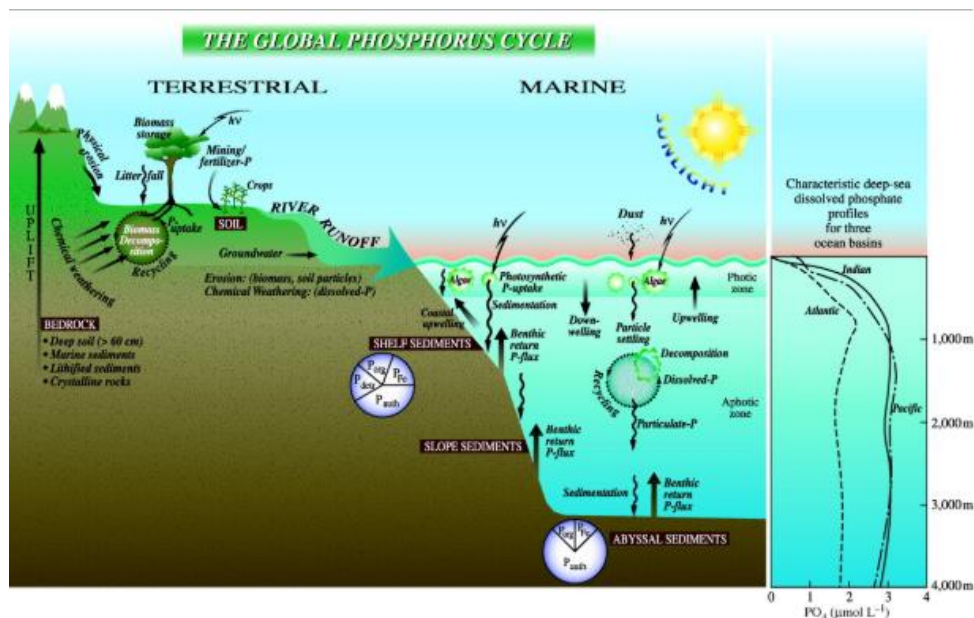


Εικόνα 1.3: Βιολογικά σημαντικές ενώσεις Φωσφόρου (Paytan and McLaughlin, 2007).

Ο φώσφορος αποτελεί το 11^ο σε αφθονία στοιχείο στο φλοιό της Γης, όπου βρίσκεται υπό μορφή ανόργανων φωσφορικών ορυκτών καθώς και οργανικών φωσφορικών ειδών στα πετρώματα και στο έδαφος στη μορφή των φωσφορικών PO_4^{3-} . Δε βρέθηκε ποτέ σε στοιχειακή κατάσταση στη φύση και αυτό γιατί πρόκειται για ένα εξαιρετικά δραστικό στοιχείο. Το κυριότερο πολύχρωμο φωσφορούχο ορυκτό στο φλοιό της Γης είναι ο απατίτης, με γενικό μοριακό τύπο $Ca_5X(PO_4^3-)$ [X= F,Cl,OH] αφού περιέχει πάνω από 95% του συνολικού φωσφόρου.

Συγκεκριμένα, τα φωσφορικά είναι παγιδευμένα στα πετρώματα έως ότου οι συνθήκες του εδάφους γίνουν κατάλληλες για απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον ως ορθοφωσφορικά.

Τα ιζήματα στον πυθμένα των ωκεανών και των λιμνών μπορούν να λειτουργήσουν ως αποθήκες φωσφόρου. Τα επιπλέοντα σωματίδια πλούσια σε φωσφορικά καθιζάνουν σταδιακά στο βυθό. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται και επιτυγχάνεται τελικά η μόνιμη απομάκρυνση κάποιων ποσοτήτων φωσφόρου από τη βιοκυκλοφορία, εφόσον η επανείσοδός τους στην στήλη του υπερκείμενου ύδατος είναι σχεδόν αδύνατη. Από την άλλη όψη, ο φώσφορος που εναποτίθεται στα ανώτερα στρώματα του βυθού εξακολουθεί να είναι ενεργό κομμάτι του βιογεωχημικού κύκλου, εφόσον μέσω χημικών διεργασιών μπορεί να απελευθερωθεί και πάλι από τα ιζήματα.



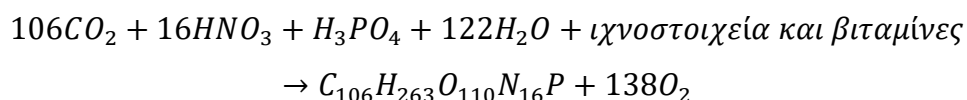
Εικόνα 1.4: Ο κύκλος του Φωσφόρου, (Werner & Ami, 2014)

Ο φώσφορος που βρίσκεται στις λίμνες, στα ποτάμια και στα θαλάσσια οικοσυστήματα μπορεί να βρεθεί είτε στη σωματιδιακή φάση, είτε στη διαλυτή. Στη σωματιδιακή φάση ανήκει ο φώσφορος που έχει δεσμευτεί από το φυτοπλαγκτόν ή που έχει απορροφηθεί πάνω σε σωματίδια. Στη διαλυτή φάση ανήκει ο ανόργανος φώσφορος (δηλαδή τα ορθοφωσφορικά), ο οργανικός ως αποτέλεσμα ζωικών εκκρίσεων και ο μακρομοριακός κολλοειδής. Οι διάφορες μορφές του φωσφόρου υπόκεινται σε συνεχείς μετασχηματισμούς, ακολουθώντας ένα επαναλαμβανόμενο ιζηματογενούς τύπου κύκλο. Πιο συγκεκριμένα, ο διαλυτός φώσφορος προσλαμβάνεται από το φυτοπλαγκτόν και μετατρέπεται σε οργανικό.

Στα φυσικά νερά ο φώσφορος βρίσκεται κατά κανόνα με τη μορφή φωσφορικών ιόντων, τα οποία κατηγοριοποιούνται σε ορθοφωσφορικά ιόντα (κυριότερη μορφή φωσφόρου), συμπυκνωμένα φωσφορικά ιόντα (πύρο-, μέτα και άλλα πολυφωσφορικά ιόντα) και οργανικά συνδεδεμένα ιόντα. Οι φωσφορικές αυτές ενώσεις μπορεί να είναι είτε διαλυτές (π.χ. άλατα αλκαλίων), είτε αδιάλυτες, κυρίως με τη μορφή αλάτων ασβεστίου ως αιωρούμενα στερεά.

Στα καλά οξυγονωμένα επιφανειακά νερά των λιμνών παρουσιάζεται σε μικρές ποσότητες, αποτελώντας έτσι με την ανεπάρκειά του, περιοριστικό παράγοντα για την αύξηση της βιομάζας του οικοσυστήματος. Μια μικρή αύξησή του, αυξάνει την παραγωγή βιομάζας στη λίμνη. Αν όμως καταλήξουν σε αυτή μεγάλες ποσότητες φωσφορικών αλάτων λόγω έκπλυσης εδαφών με διάφορα φωσφορικά λιπάσματα, ή λόγω κατάληξης αποβλήτων με απορρυπαντικά, μπορεί να υπερπαραχθεί βιομάζα και να οδηγηθεί το οικοσύστημα σε ανισορροπία. Αν έχουν παραχθεί και πεθάνει μικροσκοπικοί, βραχύβιοι, φυτοπλαγκτονικοί οργανισμοί σε μεγάλες ποσότητες, τα βακτήρια που τους αποσυντεθούν εμφανίζουν συνολικά υψηλή βιολογική απαίτηση οξυγόνου (biological oxygen demand-BOD) και στις χειρότερες περιπτώσεις με την υπερκατανάλωση οξυγόνου, το μειώνουν κάτω από το επίπεδο που είναι απαραίτητο για τα ψάρια και άλλους ευαίσθητους, υποχρεωτικά αερόβιους οργανισμούς. Η βιολογική σε συνδυασμό με την χημική απαίτηση οξυγόνου (chemical oxygen demand-COD) χρησιμοποιούνται ως δείκτες ρύπανσης (συγκεκριμένα οργανικού φορτίου) του νερού.

Πιο συγκεκριμένα, ο ανόργανος διαλυμένος φώσφορος (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 εξής (Paytan & McLaughlin, 2006):



Ακολούθως, το φυτοπλαγκτόν καταναλώνεται από το ζωοπλαγκτόν και μέσω διαφόρων βιολογικών διεργασιών φώσφορος απελευθερώνεται στο περιβάλλον με τη μορφή ορθοφωσφορικών. Η διεργασία αυτή, όπως αναφέρθηκε έμμεσα παραπάνω, έχει υψηλή απαίτηση σε οξυγόνο. Το γεγονός αυτό οδηγεί σε πιθανή καταστροφή υδρόβιων οργανισμών, εφόσον το οξυγόνο δεν επαρκεί για αυτούς.

1.4.2 Πηγές ανόργανου και οργανικού φωσφόρου

Ο φώσφορος μπορεί να ελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα και στα θαλάσσια οικοσυστήματα, είτε ως *ανόργανος*, είτε ως *οργανικός* μέσω ανθρωπογενών και φυσικών διεργασιών.

Η μεταφορά σκόνης από ερήμους, η φυσική διάβρωση και αποσάθρωση των ηπειρωτικών εδαφών και πετρωμάτων, καθώς και άλλες βιογενείς πηγές (υπολείμματα φυτών, εντόμων κ.τ.λ.) συμβάλλουν ιδιαίτερα στις ποσότητες *σωματιδιακού* φωσφόρου που απαντώνται στην ατμόσφαιρα (Nenes et al., 2011)

Κυρίως κατά τη θερινή περίοδο, οι καύσεις βιομάζας που είναι αποτέλεσμα φυσικών ή ανθρωπογενών διεργασιών, απελευθερώνουν στην ατμόσφαιρα μεγάλες ποσότητες τόσο *διαλυτού* όσο και *σωματιδιακού* φωσφόρου. (Myriokefalitakis et al., 2016)

Όσο αφορά τα θαλάσσια οικοσυστήματα, οι κυριότερες πηγές φωσφορικών είναι οι εκροές ποταμών και η εσωτερική ανακύκλωση θρεπτικών συστατικών.

Στον πιο κάτω πίνακα δίνονται κάποιες εκτιμήσεις για την παγκόσμια εισροή φωσφόρου (Tg/y) στα θαλάσσια ύδατα από τις εκβολές των ποταμών για δύο χρονικές περιόδους: τη σημερινή και αυτήν πριν τη βιομηχανική επανάσταση και εντατική ανάπτυξη της γεωργίας. Οι εκτιμήσεις για την προβιομηχανική περίοδο βασίστηκαν σε δεδομένα από ιζήματα.

Πίνακας 1.1: Εκτιμήσεις παγκόσμιας ατμοσφαιρικής εναπόθεσης σωματιδιακού, διαλυτού και ολικού φωσφόρου (Tg/y)

	Μελέτη	Σωματιδιακός P	Διαλυτός P	Συνολικός P
Σήμερα	Meybeck,1982	-	2	-
	Froelich et al. 1982	-	-	24-38,5
	GESAMP, 1987	30	2	32
	R. Howarth, 1996	20	2	22
	Myriokefalitakis et al. 2016	-	0,4	1,3
Προβιομηχανική Περίοδος	Meybeck,1982	20	1	21
	Froelich et al. 1982	-	-	10
	R. Howarth, 1996	7	1	8
	Myriokefalitakis et al. 2016	-	0,4	1,3

--	--	--	--	--

Τα φαινόμενα της υγρής και ξηρής εναπόθεσης συνεισφέρουν στην αύξηση ποσοτήτων φωσφόρου που εναποτίθενται στα εδάφη και στους ωκεανούς, ενώ αντίστοιχα συμβάλλουν στην μείωσή τους στην ατμόσφαιρα.

Η ανάπτυξη της γεωργίας, η οποία αυξήθηκε, οδήγησε μέσω διαδικασιών (π.χ. όργωμα) στην ελευθέρωση όλο και μεγαλύτερων ποσοτήτων εδάφους στην ατμόσφαιρα. Το γεγονός αυτό οδήγησε στην αύξηση των αερομεταφερόμενων σωματιδίων που είναι φορείς φωσφορικών.

Αξιοσημείωτη είναι η συμβολή των λιπασμάτων, τα οποία είναι πλούσια σε άζωτο και φώσφορο και συνεπώς, έχει αλλάξει ιδιαίτερα τους βιογεωχημικούς κύκλους αυτών των στοιχείων, αυξάνοντας κατά μεγάλο βαθμό τις συγκεντρώσεις τους.

Ερχόμενη στην επιφάνεια η βιομηχανική επανάσταση έδωσε μια διαφορετική τροπή στα γεγονότα. Μια πληθώρα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, όπως οι βιομηχανικές εκπομπές και η διαδεδομένη χρήση εντομοκτόνων και απορρυπαντικών, ευθύνονται για τις αυξημένες εκπομπές *ανόργανου* κυρίως φωσφόρου στο περιβάλλον. Η καύση των διαφόρων φωσφορικών ειδών παρουσία ατμοσφαιρικού αέρα οδηγεί στο σχηματισμό P_4O_{10} , το οποίο εξαχνώνεται σε θερμοκρασίες πάνω των $360^{\circ}C$. Η συγκεκριμένη διαδικασία λαμβάνει χώρα στους αποτεφρωτές, όπου επικρατούν θερμοκρασίες της τάξεως των $1000^{\circ}C$ (C Migon et al., 2001). Συνεπώς, ο φώσφορος από οικιακά και βιομηχανικά απόβλητα επανέρχεται στην ατμόσφαιρα, μέσω των αέριων εκπομπών των αποτεφρωτών που προαναφέρθηκαν.

Οι εκκρίσεις μικροοργανισμών, η αποσύνθεση της χλωρίδας και της πανίδας (γηρασμένα και κατεστραμμένα κύτταρα απελευθερώνουν ορθοφωσφορικά στο στάδιο της αυτόλυσής τους), αλλά και η απόρριψη βίο-αποβλήτων στη θάλασσα από διερχόμενα πλοία, αποτελούν σημαντικότερες πηγές οργανικού και ανόργανου φωσφόρου.

Οι εκροές βιολογικών καθαρισμών παρέχουν εξίσου μεγάλες ποσότητες φωσφορικών. Αναφέρεται ότι κατά την πρωτογενή επεξεργασία των αποβλήτων απομακρύνεται μόλις το 10% του φωσφόρου, ενώ κατά τη δευτερογενή το 30%. Για να επιτευχθεί, λοιπόν, μια επιτυχημένη απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων είναι απαραίτητη μέχρι και η τέταρτη βαθμού επεξεργασία αποβλήτων, μέσω βιολογικής απομάκρυνσης ή/και χημικής κατακρήμνισης.

Τέλος, στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι κυριότερες παγκόσμιες πηγές ατμοσφαιρικού ολικού φώσφορου και φωσφορικών ιόντων (Mahowald et al., 2008).

Πίνακας 1.2: Κυριότερες παγκόσμιες πηγές φωσφόρου (Mahowald et al., 2008)

	Total P (Tg P a ⁻¹)	PO ₄ (Tg P a ⁻¹)
Dust	1.150	0.115
Primary biogenic particles	0.164	0.082
Biomass burning	0.025	0.012
Fossil Fuels	0.024	0.012
Biofuels	0.021	0.010
Volcanoes	0.006	0.003
Sea salts	0.0049	0.0049
Total	1.39	0.24
Percent anthropogenic	4.8	14.3

^aLess than 10 μm.

1.4.3 Μορφές Φωσφόρου

Ο φώσφορος όπως προαναφέρθηκε δεν απαντάται ελεύθερος στο περιβάλλον. Στα φυσικά νερά βρίσκεται κατά κανόνα με τη μορφή φωσφορικών ιόντων, τα οποία κατηγοριοποιούνται ως εξής:

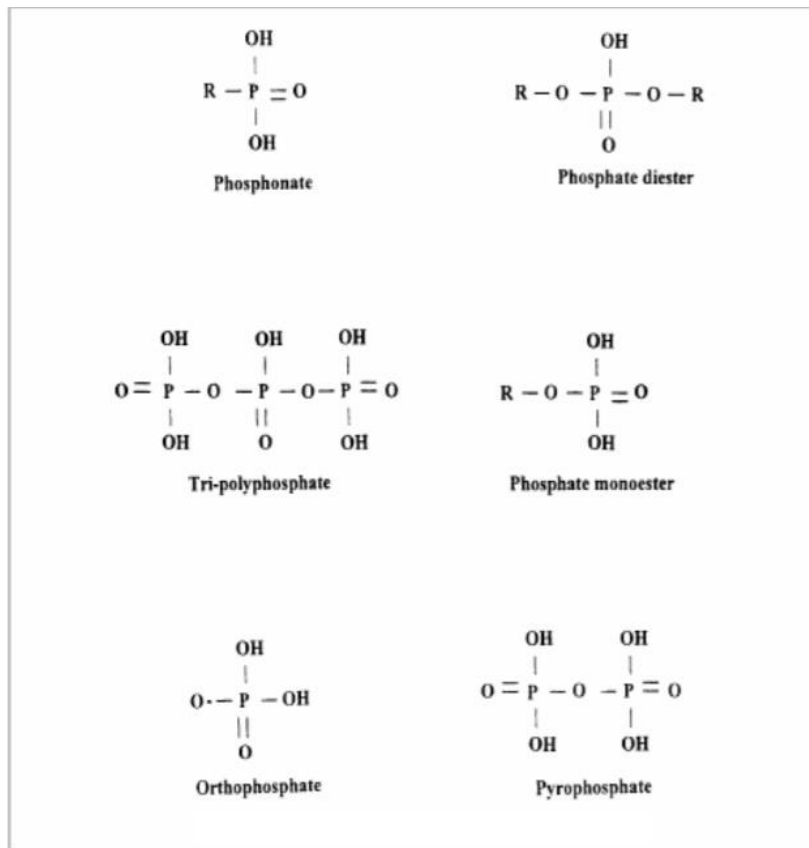
- Ορθοφωσφορικά ιόντα: Η κυριότερη μορφή φώσφορου, συνήθως απαντώνται ως διαλυτά άλατα των αλκαλίων.
- Συμπυκνωμένα (condensed) φωσφορικά ιόντα: πύρο- , μέτα- και άλλα πολυφωσφορικά ιόντα.
- Οργανικά συνδεδεμένα ιόντα

Οι παραπάνω τρεις κατηγορίες των φωσφορικών ενώσεων μπορεί να είναι είτε διαλυτές (π.χ. άλατα αλκαλίων), είτε αδιάλυτες (κυρίως άλατα του ασβεστίου ως αιωρούμενα στερεά).

Πίνακας 1.3: Μορφές φωσφόρου στη φύση (πηγή: <https://www.ptable.com>)

Μορφές Φωσφόρου	Παραδείγματα (Μ.Τ.)
Μονοφωσφορικά Ιόντα (Monophosphates)	<ul style="list-style-type: none"> • Orthophosphoric Acid (H_3PO_4) • Sodium Phosphate (NaH_2PO_4) • Disodium Phosphate (Na_2HPO_4) • Diammonium Phosphate $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ • Trisodium Phosphate (Na_3PO_4)
Πολυφωσφορικά Ιόντα και φωσφορικοί εστέρες (Polyphosphates)	<ul style="list-style-type: none"> • Pyrophosphate ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) • Tripolyphosphate ($\text{P}_3\text{O}_{10}^{4-}$) • Trimetaphosphate ($\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$) • Hexametaphosphate ($\text{P}_6\text{O}_{18}^{6-}$)
Πολυφωσφορικά (υδρολύονται σε υδατικά διαλύματα σχηματίζοντας μονοφωσφορικά ιόντα)	Υδρόλυση πολυφωσφορικών ενώσεων $\text{P}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HPO}_4^{2-}$
Οργανικά Φωσφορικά Ιόντα	<ul style="list-style-type: none"> • DNA • RNA • ATP • Φωσφολιπίδια

Στην εικόνα 1.5 αναπαρίσταται η χημική δομή των πιο κοινών φωσφορικών ενώσεων σε ένα υδάτινο περιβάλλον (Kolowith, et al., 2001).



Εικόνα 1.5: Δομή κυριότερων φωσφορικών ενώσεων που απαντώνται σε υδάτινο περιβάλλον, (Kolowith, 2001)

1.4.4 Βιοδιαθεσιμότητα Φωσφόρου

Στα επιφανειακά νερά λαμβάνει χώρα ανάπτυξη του πλαγκτού στο οποίο περιλαμβάνεται τόσο το φυτοπλαγκτόν όσο και το ζωοπλαγκτόν. Το *φυτοπλαγκτόν* αποτελείται κυρίως από φύκια και κυανοβακτήρια, τα οποία είναι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί. Σημαντικό είναι το γεγονός ότι η ανάπτυξη των οργανισμών αυτών επηρεάζεται άμεσα από την παρουσία θρεπτικών στοιχείων, όπως το άζωτο και ο φώσφορος, στο στρώμα του νερού. Όμως, δεν αρκεί ένα στοιχείο να αφθονεί σε μια περιοχή προκειμένου να αναπτυχθεί η παραγωγικότητά της. Θα πρέπει παράλληλα το στοιχείο αυτό να βρίσκεται σε τέτοια μορφή που να καθίσταται δυνατή η πρόσληψή του από τους

οργανισμούς. Το ποσοστό θρεπτικού συστατικού που είναι πρακτικά διαθέσιμο στους οργανισμούς ενός οικοσυστήματος, για την επιβίωση και ανάπτυξή τους ονομάζεται *βιοδιαθεσιμότητα* του συγκεκριμένου συστατικού.

Η παραγωγικότητα των ωκεανών λοιπόν, επηρεάζεται εκτός των άλλων και από την αφθονία και βιοδιαθεσιμότητα του φωσφόρου, ενός από τα ζωτικότερα θρεπτικά συστατικά, σε τέτοιο βαθμό μάλιστα που πλέον ο φώσφορος θεωρείται στοιχείο κλειδί για την διατήρηση της ωκεάνιας πρωτογενούς παραγωγής (Box et al., 1958).

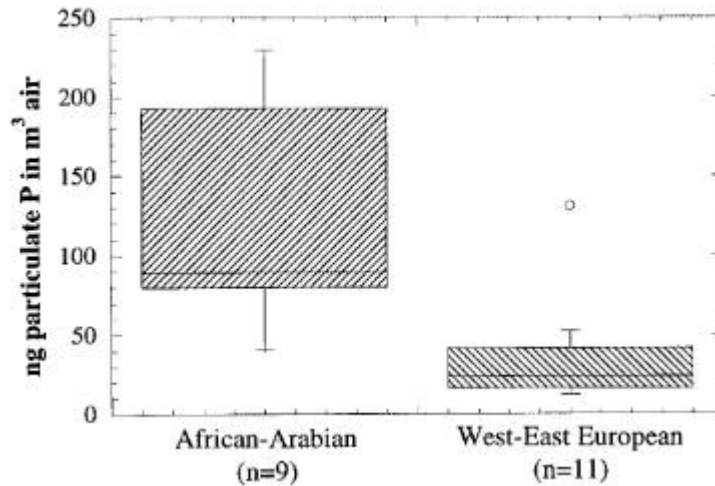
Η βιοδιαθεσιμότητα του φωσφόρου εξαρτάται από τη *μορφή* (ορθοφωσφορικά, οργανικά συνδεδεμένα ιόντα κτλ.), αλλά και την *κατάσταση* (σωματιδιακή ή διαλυτή) στην οποία βρίσκεται το συγκεκριμένο στοιχείο. Αξίζει να προστεθεί πως για το είδος των φωσφορικών που απελευθερώνονται στο περιβάλλον παίζουν σημαντικό ρόλο η *προέλευση* (πηγή εκπομπής), το *μέγεθος* των σωματιδίων, οι *μετεωρολογικές συνθήκες* και οι *φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες* στα επιφανειακά ύδατα.

Σε προηγούμενη μελέτη (Loÿe-Pilot & Martin, 1996) επεισοδίων σκόνης από την Σαχάρα, διαπιστώθηκε ότι μετά από τέτοια γεγονότα η ατμόσφαιρα εμπλουτίζεται αρκετά σε φώσφορο *σωματιδιακής* κυρίως κατάστασης, άρα και μικρότερης αξίας ως προς τη βιοδιαθεσιμότητά του, όπως εξηγείται παρακάτω. Είναι γεγονός ότι βροχοπτώσεις που λαμβάνουν χώρα στην περιοχή της Μεσογείου, αμέσως μετά από επεισόδια σκόνης (κυρίως την άνοιξη και το καλοκαίρι), περιέχουν μεγάλες ποσότητες σκόνης, έως και 3g/m^2 (Loÿe-Pilot & Martin, 1996). Η περιεκτικότητα των βροχοπτώσεων αυτών σε φώσφορο, σωματιδιακής κυρίως μορφής, εκτιμάται περίπου στα 0.35% ή $340\mu\text{mol P/m}^2$ (Guieu et al., 2002). Η θεωρητική αυτή προσέγγιση φαίνεται αρκετά υψηλή, αλλά αν ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι η μέγιστη διαλυτότητα του φωσφόρου αυτής της προέλευσης (κυρίως απατίτης) είναι το πολύ 8%, τότε η εναπόθεση φωσφόρου μειώνεται στα $27\mu\text{mol P/m}^2$.

Άλλη μια μελέτη που αποτελεί ένδειξη για τη μικρή βιοδιαθεσιμότητα φωσφόρου σωματιδιακής προέλευσης είναι αυτή των Herut και Krom et al. (1999).

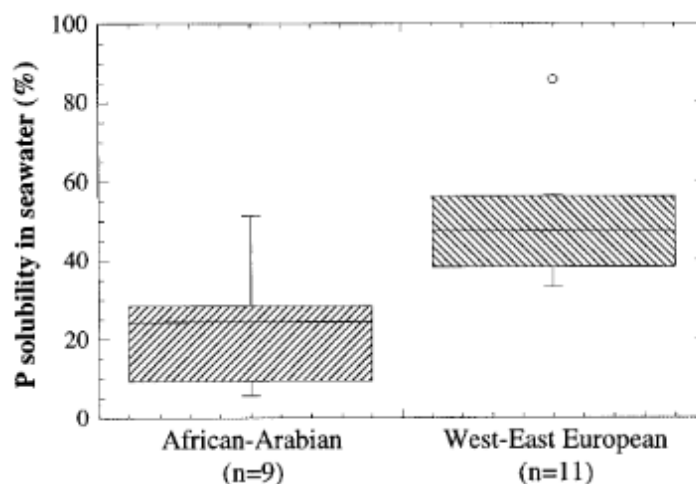
Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται κάποια από τα αποτελέσματά της προαναφερόμενης μελέτης σχετικά με την διαλυτότητα του σωματιδιακού ανόργανου φωσφόρου στο θαλασσινό νερό, ανάλογα με την προέλευση των αέριων μαζών (διάκριση σε δύο τομείς: Νοτιοδυτική Ευρώπη και Αφρική-Αραβία).

Είναι εμφανές ότι τα ατμοσφαιρικά σωματίδια Αφρό-Αραβικής προέλευσης είναι πλουσιότερα σε φώσφορο. Η εναπόθεση λοιπόν αυτών των σωματιδίων αναμένεται να επηρεάζει περισσότερο τις διεργασίες που αφορούν τον κύκλο των θρεπτικών συστατικών σε ένα οικοσύστημα.



Εικόνα 1.6: Συγκεντρώσεις φωσφόρου στον ατμοσφαιρικό αέρα ανάλογα με την προέλευσή του, (Barak Herut et al., 1999)

Το ενδιαφέρον στοιχείο που προέκυψε τελικά από την συγκεκριμένη μελέτη είναι ότι τα σωματίδια αυτά, όταν βρεθούν σε θαλάσσιο περιβάλλον, αποδίδουν πολύ λιγότερο από το περιεχόμενό τους σε φώσφορο.



Εικόνα 1.7: Διαλυτότητα φωσφόρου στο θαλασσίνο νερό ανάλογα με την προέλευσή του, (Barak Herut et al., 1999)

Πιο συγκεκριμένα βρέθηκε ότι ο σωματιδιακός ανόργανος φώσφορος σε σωματίδια Ευρωπαϊκής προέλευσης, άρα και με μεγαλύτερη ανθρωπογενή συμμετοχή, είναι διαλυτός περίπου σε ποσοστό 45-50%.

Ενδιαφέρον επίσης παρουσιάζει το γεγονός ότι όταν τα ατμοσφαιρικά αερολύματα έρχονται σε επαφή με τις σταγόνες της βροχής, ένα μέρος από τον σωματιδιακό ανόργανο φώσφορο που περιέχουν μετατρέπεται, όταν τα επίπεδα pH είναι κατάλληλα, σε διαλυτά ορθοφωσφορικά (DIP), τα οποία και καταλήγουν στους ωκεανούς. Σε αυτή τη μορφή ο φώσφορος είναι εύκολο να προσληφθεί από μικροοργανισμούς, με αποτέλεσμα το ποσοστό του βιοδιαθέσιμου φωσφόρου να αυξάνεται αρκετά κατά την διάρκεια των γεγονότων υγρής κατακρήμνισης.

Αντίθετα με το φώσφορο σωματιδιακής προέλευσης, αυτός που προέρχεται από ανθρωπογενείς εκπομπές είναι κατά το μεγαλύτερο ποσοστό διαλυτός (ορθοφωσφορικά) άρα και βιοδιαθέσιμος. Χαρακτηριστικά είναι τα αποτελέσματα των (Bergametti et al., 1992) σύμφωνα με τα οποία ο φώσφορος ανθρωπογενούς προέλευσης είναι διαλυτός σε ποσοστό 40 με 100%.

Στα επιφανειακά ύδατα των ολιγοτροφικών περιοχών, ο διαλυτός οργανικός φώσφορος (DOP) αποτελεί ένα σημαντικό μέρος από τα συνολικά αποθέματα διαλυτού φωσφόρου (Jackson & Williams, 1985) (Karl & Yanagi, 1997). Η αναγέννηση φωσφόρου λοιπόν από την διαλυμένη οργανική ύλη είναι μια δυνητικά σημαντική πηγή βιοδιαθέσιμου φωσφόρου. Στα υδατικά

στρώματα ανάλογα με την εποχή έχει παρατηρηθεί ταχύτατη μετατροπή του οργανικού φωσφόρου σε ανόργανο, πράγμα που συμβάλει στον εμπλουτισμό των επιπέδων ανόργανου φωσφόρου και υποστηρίζει ένα σεβαστό ποσοστό νέας παραγωγής (Benitez-Nelson & Buesseler, 1999).

Στις ανοιχτές θάλασσες το πλαγκτόν υδρολύει τον διαλυτό οργανικό φώσφορο (DOP) σε ανόργανο αυξάνοντας σημαντικά την βιοδιαθεσιμότητα του πρώτου, άρα και την πρωτογενή παραγωγή. Έτσι, επηρεάζεται κατά πολύ η ικανότητα πρόσληψης οξυγόνου και CO₂ από το φυτοπλαγκτόν στο στρώμα του νερού αλλά και η παραγωγή σωματιδιακού οργανικού άνθρακα. Το παραπάνω είναι άλλο ένα ενδεικτικό στοιχείο για την ουσιαστική αλληλεπίδραση και αλληλεπικάλυψη των κύκλων διαφόρων στοιχείων και την επιτακτική ανάγκη για βαθύτερη μελέτη και γνώση των όσων αφορούν στις διάφορες μορφές φωσφόρου στο περιβάλλον.

Σε συμφωνία βρίσκεται και μια πιο πρόσφατη μελέτη η οποία υποστηρίζει ότι τα Ευρωπαϊκής προέλευσης αερολύματα αποτελούν σημαντική πηγή βιοδιαθέσιμου φωσφόρου (Longo et al., 2014). Μάλιστα απέδειξαν ότι παρέχουν κατά μέσο όρο 3.5 φορές περισσότερο διαλυτό φώσφορο από αυτά της Αφρικανικής προέλευσης και ότι κυριαρχούνται από οργανικές κυρίως ενώσεις. Επίσης, θεωρούν πως εάν ο φώσφορος στα Ευρωπαϊκής προέλευσης αερολύματα αποδεικνύεται σταθερά να είναι πιο διαλυτός από αυτά της Αφρικανικής, τότε οι προβλεπόμενες αυξήσεις στις ευρωπαϊκές επιδράσεις θα οδηγήσουν σε αυξημένη εναπόθεση DOP στη Μεσόγειο θάλασσα και εν τέλει σε μεγαλύτερη βιολογική παραγωγικότητα.

1.4.4.1 Η επίδραση της διαλυτότητας στη βιοδιαθεσιμότητα του φωσφόρου

Έχει αποδειχθεί ότι η βιοδιαθεσιμότητα του φωσφόρου επηρεάζεται άμεσα από τη διαλυτότητά του. Συνεπώς, θα ήταν χρήσιμο να αναφερθεί σε ποιους παράγοντες επηρεάζεται η διαλυτότητα του στοιχείου και πως αυτό μπορεί να εξηγηθεί.

Σε προηγούμενη μελέτη έχει αποδειχθεί ότι η ατμοσφαιρική οξίνιση των αερολυμάτων αποτελεί πηγή διαλυτού φωσφόρου και εν τέλει βιοδιαθέσιμου (Nenes et al., 2011). Σε μία άλλη μελέτη υποστηρίχτηκε επίσης, ότι η διαθεσιμότητα του στοιχείου μειώνεται με την αύξηση του pH, καθώς σύμφωνα με προσομοιώσεις, ο φώσφορος δεσμεύεται σε πολλά κατιόντα (πχ με ιόντα ασβεστίου σχηματίζοντας ανθρακικό ασβέστιο) αφήνοντας λιγότερα ελεύθερα φωσφορικά ιόντα διαθέσιμα. Οπότε κατέδειξαν τη σημασία της οργανικής ύλης και της αλκαλικότητας στη διατήρηση ελεύθερων φωσφορικών ιόντων σε υψηλού pH περιοχές (Cerozi & Fitzsimmons, 2016).

Καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η διαλυτότητα του φωσφόρου και συνεπώς η βιοδιαθεσιμότητα εντείνεται σε όξινες συνθήκες και σε μικρά ποσοστά μάζας σκόνης.

1.5 Στόχοι Διατριβής

Η Μεσόγειος θάλασσα είναι μία από τις λιγότερο παραγωγικές περιοχές παγκοσμίως. Ανάλογα με την εποχικότητα και τις μετεωρολογικές συνθήκες η ατμοσφαιρική εναπόθεση θρεπτικών συστατικών (φωσφόρου, αζώτου, κτλ.) αποκτά ιδιαίτερη σημασία για το θαλάσσιο οικοσύστημα της Μεσογειακής λεκάνης, αφού ίσως να παρέχει στους υδρόβιους οργανισμούς της περιοχής την δυνατότητα να επιβιώσουν και να αναπτυχθούν.

Να σημειωθεί ότι αν και ο φώσφορος θεωρείται ιχνοστοιχείο κλειδί στα νερά της Μεσογείου και ιδιαίτερα στην Ανατολική της λεκάνη, δεν υπάρχουν επαρκή δεδομένα που να επιτρέπουν την κατανόηση των παραγόντων που επηρεάζουν τα επίπεδα των συγκεντρώσεών του, αλλά και το ρόλο της ατμοσφαιρικής του εναπόθεσης.

Στην παρούσα μελέτη γίνεται εφαρμογή αναλυτικών φασματοφωτομετρικών τεχνικών για τη μέτρηση διαλυτού φωσφόρου (TDP, DIP, DOP) προκειμένου να προσδιοριστεί η διαχρονική μεταβολή του στοιχείου στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Σημαντικό είναι το γεγονός ότι η διαλυτότητα του φωσφόρου παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στο ποσοστό βιοδιαθεσιμότητάς του. Για αυτό το λόγο γίνεται μελέτη των παραγόντων που την επηρεάζουν.

Ένα άλλο σημαντικό στοιχείο αποτελεί η συνεισφορά διαλυτού οργανικού φωσφόρου. Φαίνεται ότι αποκτά σημαντικά μεγαλύτερες τιμές σε σχέση με το διαλυτό ανόργανο, γεγονός που αποδεικνύεται και στα παρακάτω αποτελέσματα. Αυτό πολύ πιθανόν να οφείλεται στους παράγοντες που επηρεάζουν τη διαλυτότητά του ή και σε κάποιες άγνωστες οργανικές πηγές. Έχει υποστηριχτεί ότι η κυριότερη πηγή OP δεν προέρχεται από πρωτογενείς πηγές εκπομπών, για αυτό το λόγο σημαντική θα ήταν η εκτενέστερη μελέτη τους (Longo et al., 2014).

Παράλληλα, γίνεται μια προσπάθεια για τη μελέτη αξιοπιστίας της μεθόδου προσδιορισμού του φωσφόρου μέσω του πειράματος γνωστής προσθήκης. Σημαντική επίσης, είναι η χρήση της τεχνικής ιοντικής χρωματογραφίας για λόγους συσχέτισης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

2.1 Περιοχές Δειγματοληψίας

Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες πεδίου κατά τις οποίες συλλέχθηκαν δείγματα από δύο διαφορετικές περιοχές ως προς τα χαρακτηριστικά τους, Ηράκλειο και Φινοκαλιά Κρήτης.



Εικόνα 2.1: Γεωγραφική θέση σταθμών δειγματοληψίας,

(πηγή:<https://www.google.com/earth/>)

Η γεωγραφική θέση της Κρήτης επιτρέπει την μελέτη μεταφοράς ρύπων που εισέρχονται στην ατμόσφαιρα της Α. Μεσογείου από την Κεντρική και Ανατολική Ευρώπη αλλά και τη μελέτη φαινομένων μεταφοράς σκόνης από την έρημο της Σαχάρας (Mihalopoulos et al., 1997). Συνεπώς, η περιοχή παρουσιάζει ενδιαφέρον και υπερτερεί σε σχέση με άλλους ηπειρωτικούς παράκτιους σταθμούς δειγματοληψιών, μιας και τα δεδομένα που τη χαρακτηρίζουν μπορεί να είναι αντιπροσωπευτικά για την ανοικτή θάλασσα της ΝΑ Μεσογείου.

Φινοκαλιά

Ο περιβαλλοντικός σταθμός μετρήσεων του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ) του Πανεπιστημίου Κρήτης βρίσκεται στη βόρεια πλευρά της Κρήτης, στην περιοχή του Φινοκαλιά (35°20'N, 25°40'E) και απέχει 70km ανατολικά από την πόλη του Ηρακλείου. Είναι τοποθετημένος σε υψόμετρο 250m πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας, ενώ οι πυκνοκατοικημένες περιοχές απέχουν 20km. Βρίσκεται σε κομβικό σημείο αντιπροσωπευτικό για το σύνολο της Ανατολικής Μεσογείου. Στο σταθμό αυτό πραγματοποιείται συλλογή δειγμάτων υγρής και ξηρής εναπόθεσης.



Εικόνα 2.2: Σταθμός, Φινοκαλιά Κρήτης

Ηράκλειο

Στο σταθμό που βρίσκεται στο Ηράκλειο Κρήτης (25°07'E, 35°20'N), ένα από τα μεγαλύτερα αστικά κέντρα του νησιού, συλλέχθηκαν δείγματα υγρής εναπόθεσης. Ο δειγματολήπτης είναι τοποθετημένος στο προαύλιο χώρο του Πανεπιστημίου Κρήτης, περίπου 5km μακριά από το κέντρο της πόλης.

2.2 Μέθοδοι Συλλογής δειγμάτων

2.2.1 Συλλογή δειγμάτων υγρής εναπόθεσης

Ως *υγρή εναπόθεση* χαρακτηρίζεται το σύνολο των φυσικών διεργασιών (νέφη, ομίχλη, χιόνι και κυρίως βροχή) που μεταφέρουν το όποιο ατμοσφαιρικό υλικό στην επιφάνεια της Γης. Η βροχή αποτελεί την πιο σημαντική κατηγορία υγρής εναπόθεσης, κυρίως εξαιτίας της πολύ μεγαλύτερης συχνότητάς της σε σχέση με τα υπόλοιπα είδη. Το μεγαλύτερο ποσοστό των ατμοσφαιρικών ενώσεων απομακρύνονται μέσω της βροχής, γεγονός που προσφέρει ιδιαίτερη σημασία σε αυτή τη φυσική διεργασία.

Η συλλογή δειγμάτων υγρής εναπόθεσης πραγματοποιείται με αυτόματους δειγματολήπτες, τα λεγόμενα βροχόμετρα. Τα βροχόμετρα Van Essen (Εικόνα 2.3 και 2.4) είναι όργανα σημειακής μέτρησης της βροχής εγκατεστημένα σε κατάλληλες θέσεις που συλλέγουν κυρίως τη βροχόπτωση, και βοηθητικά τη χιονόπτωση, δίνοντας την αντίστοιχη σημειακή μέτρηση. Δίνουν την ολική σημειακή βροχόπτωση και το ισοδύναμο ύψος νερού μιας χιονόπτωσης ανά ορισμένα χρονικά διαστήματα (συνήθως 8ωρο, 12ωρο ή 24ωρο) με την ανάγνωση της ένδειξης από έναν παρατηρητή. Ο κλασικός τύπος βροχόμετρου είναι κυλινδρικός σε σχήμα και αποτελείται από το συλλέκτη, το χωνί και τον αποδέκτη.

Ο συλλέκτης είναι ένας κύλινδρος αρκετά ψηλός, με κατακόρυφα τα εσωτερικά του τοιχώματα, που καταλήγει στο χωνί, του οποίου το άνοιγμα έχει την ίδια διάμετρο με αυτήν του συλλέκτη. Η κλίση των τοιχωμάτων του χωνιού είναι τουλάχιστον 45° για να προλαβαίνει τις απώλειες νερού που μπορεί να προκληθούν κατά την πρόσκρουση των σταγόνων της βροχής. Το χωνί καταλήγει στον αποδέκτη που έχει στενή είσοδο και προστατεύεται από την ηλιακή ακτινοβολία για να ελαχιστοποιείται η απώλεια νερού από εξάτμιση.

Η βροχή εισέρχεται στο εσωτερικό του δειγματολήπτη μέσω μίας κωνικής επιφάνειας από τεφλόν διαμέτρου 23 cm και καταλήγει με τη βοήθεια ενός μικρότερου χωνιού σε δοχείο από πολυαιθυλένιο όπου και συλλέγεται το δείγμα.

Τα χωνιά και τα δοχεία ξεπλένονται πριν και μετά από κάθε επεισόδιο βροχόπτωσης με υπερκάθαρο νερό (nanopure, $R < 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) για την απομάκρυνση τυχόν προσκολλημένων σωματιδίων και μικροοργανισμών. Ο δειγματολήπτης ξεπλένεται και στις περιπτώσεις που για δυο-τρεις μέρες δεν υπήρχε επεισόδιο βροχόπτωσης για λόγους αποφυγής ρύπανσης και ανάπτυξης μικροοργανισμών.



Εικόνα 2.3: Βροχόμετρο, Ηράκλειο Κρήτης



Εικόνα 2.4: Βροχόμετρο, Φινοκαλιά Κρήτης

2.2.2 Συλλογή δειγμάτων ξηρής εναπόθεσης

Ως *ξηρή εναπόθεση* ορίζεται η άμεση μεταφορά και κατ' επέκταση απορρόφηση σωματιδίων στην επιφάνεια της Γης (βλάστηση, εδάφη κτλ.).

Για τη συλλογή δειγμάτων ξηρής εναπόθεσης χρησιμοποιήθηκε βροχόμετρο ξηρής εναπόθεσης που δε διαφέρει από τη διάταξη της υγρής (συλλέκτης, χωνί, αποδέκτης). Πιο αναλυτικά, σε μία κυκλική πορώδη επιφάνεια από αλουμίνιο με διάμετρο 27 cm είναι τοποθετημένες σε στρώσεις μικρές σφαίρες από χαλαζία πάνω στις οποίες εναποτίθεται η σκόνη. Όλο το σύστημα βρίσκεται πάνω σε ένα χωνί από αλουμίνιο που καταλήγει σε ένα δοχείο από πολυαιθυλένιο. Οι σφαίρες ξεπλένονται σε τακτά χρονικά διαστήματα με 500ml υπερκάθαρο νερό (nanopure, $R < 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) και το εκχύλισμα συλλέγεται στο δοχείο.



Εικόνα 2.5: Συλλέκτης ξηρής εναπόθεσης (περιοχή Φινοκαλία)

Με τη βοήθεια του συγκεκριμένου συστήματος είναι δυνατόν να υπολογιστεί η συνολική ροή εναπόθεσης για κάθε ένωση, αφού είναι γνωστή η διάμετρος της πορώδους επιφάνειας (επιφάνεια εναπόθεσης) και η χρονική διάρκεια της εκάστοτε δειγματοληψίας.

2.2.3 Αναλυτική διεργασία δειγμάτων υγρής και ξηρής εναπόθεσης

Στο εργαστήριο πραγματοποιείται διήθηση υπό κενό του νερού της βροχής. Αρχικά, το νερό βροχής διέρχεται μέσα από ειδικό δίχτυ (απομακρύνονται τυχόν ζουζούνια και μεγάλα σωματίδια) το οποίο προσαρμόζεται στο χείλος του ογκομετρικού κυλίνδρου. Σημειώνεται ο όγκος του νερού και ακολούθως συλλέγονται 10ml από το συνολικό όγκο για τη μέτρηση του pH. Το υπόλοιπο νερό βροχής διηθείται μέσα από τον ηθμό στον πάτο του οποίου έχουμε εφαρμόσει κατάλληλα ένα φίλτρο (συνήθως κυτταρίνης). Το φίλτρο έχει προηγουμένως ζυγιστεί και ζυγίζεται και μετά το τέλος της διήθησης για τους απαραίτητους υπολογισμούς.

Αφού ολοκληρωθεί η διαδικασία της διήθησης, ένα κομμάτι από το φίλτρο αναλύεται με ιοντική χρωματογραφία για την ανάλυση των σωματιδίων που έχουν κατακαθίσει σε αυτό. Το υπόλοιπο φίλτρο έπειτα από χώνευση, αναλύεται με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP – induced coupled plasma) με σκοπό τον προσδιορισμό των μετάλλων που έχουν κατακαθίσει σε αυτό.

Στο διήθημα που συλλέχθηκε πραγματοποιείται επίσης, ανάλυση για το προσδιορισμό στοιχείων όπως ο φώσφορος και ο σίδηρος. Επιπρόσθετες αναλύσεις του διαλυτού μέρους του δείγματος βροχής, είναι αυτή της Ιοντικής Χρωματογραφίας (ανιοντική και κατιοντική χρωματογραφία), αλλά και της φασματομετρίας μάζας επαγωγικώς συζευγμένου πλάσματος (Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS).

Στην περίπτωση που το δείγμα βροχής δεν επαρκεί για τις προαναφερόμενες αναλύσεις, πραγματοποιείται αραίωση αφού πρώτα αφαιρεθεί από το δείγμα η απαραίτητη ποσότητα για τη μέτρηση του pH. Στη συνέχεια γίνεται προσθήκη λιγότερης δυνατής ποσότητας υπερκάρου νερού για να πραγματοποιηθεί η αραίωση του δείγματος.

2.3 Περίοδος Δειγματοληψιών

Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζεται η χρονική περίοδος των δειγματοληψιών ανά περιοχή (Ηράκλειο και Φινοκαλιά), και ανά είδος δείγματος (υγρή και ξηρή εναπόθεση).

Πίνακας 2.1: Συνοπτική παρουσίαση δειγματοληψιών της παρούσας μελέτης

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΕΙΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	ΧΡΟΝΙΚΟ ΔΙΑΣΤΗΜΑ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ
Ηράκλειο	Υγρή Εναπόθεση	(01/2016)-(5/5/2019)	77
Φινοκαλιά	Υγρή Εναπόθεση	(01/2014)-(16/4/2019)	102
Φινοκαλιά	Ξηρή Εναπόθεση	(01/2014)-(11/06/2019)	190

2.4 Συντήρηση δειγμάτων

Είναι απαραίτητη η σωστή συντήρηση και η προσεκτική αποθήκευση των δειγμάτων για τη διασφάλιση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων μιας έρευνας. Η οποιαδήποτε αλλοίωση ή μετατροπή της χημικής σύστασης των δειγμάτων εξαιτίας βακτηριακής δραστηριότητας, μπορεί να οδηγήσει σε αλλοιωμένα, μη αντιπροσωπευτικά αποτελέσματα για την υπό μελέτη περιοχή. Για αυτό το λόγο ο χειρισμός των δειγμάτων κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας και της ανάλυσης πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή. Τα δείγματα αμέσως μετά τη συλλογή και την μεταφορά τους στο εργαστήριο, διαχωρίζονται σε κλάσματα και τοποθετούνται σε μπουκάλια πολυαιθυλενίου για τη διεξαγωγή διαφόρων χημικών αναλύσεων. Έχει επισημανθεί ότι το συγκεκριμένο υλικό από το οποίο είναι κατασκευασμένο το μπουκάλι δεν μπορεί να επιμολύνει το περιεχόμενο του δείγματος.

2.4.1 Δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης προς φασματοφωτομετρική ανάλυση

Στα δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης που θα διεξαχθεί φασματοφωτομετρική ανάλυση δεν προστίθεται κάποιο χημικό συντηρητικό. Η αποθήκευση γίνεται στην κατάψυξη σε θερμοκρασία περίπου -10°C , έτσι ώστε να αποφευχθεί η όποια αλληλεπίδραση δείγματος και υλικού του δοχείου (π.χ. προσρόφηση φωσφορικών ιόντων στη επιφάνεια του σκεύους).

2.4.2 Δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης προς ανάλυση ιοντικής χρωματογραφίας

Στα δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης που θα διεξαχθεί ιοντική χρωματογραφία επιλέγεται η προσθήκη σε αυτά μικρής ποσότητας (2-3 σταγόνες) χλωροφορμίου υψηλής καθαρότητας. Αυτό γίνεται προκειμένου να παρεμποδιστεί οποιαδήποτε βακτηριακή δραστηριότητα που δύναται να διαφοροποιήσει τις πραγματικές συγκεντρώσεις ιόντων στο δείγμα. Τα συγκεκριμένα δείγματα αποθηκεύονται σε ψυγείο.

2.5 Προ-κατεργασία σκευών δειγματοληψίας και γυαλικών

Όλα τα δοχεία δειγματοληψίας και τα γυαλικά που χρησιμοποιούνται για τον φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό του φωσφόρου πρέπει να καθαρίζονται συστηματικά με

όξινο διάλυμα, ώστε να απομακρύνονται ικανοποιητικά τα όποια υπολείμματα φωσφορικών ιόντων έχουν προσκολληθεί στην επιφάνεια των τοιχωμάτων τους. Το πρόβλημα αυτό παρουσιάζεται εντονότερα στα γυάλινα σκεύη και για αυτό συνίσταται να χρησιμοποιούνται τα ίδια σκεύη για το διαδοχικό προσδιορισμό φωσφορικών.

Οι παραπάνω υποδείξεις τηρήθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια των αναλύσεων της παρούσας μελέτης. Τα σκεύη καθαρίζονταν με το πέρας των μετρήσεων κάθε εργαστηριακής μέρας, αρχικά με υπερκάθαρο νερό (nanopure, $R < 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) και στη συνέχεια μέσω χώνευσης στον κλίβανο με όξινο (H_2SO_4) διάλυμα $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ για πλήρη αποτελεσματική απομάκρυνση υπολειμμάτων φωσφορικών ιόντων που έχουν προσκολληθεί στην επιφάνειά τους. Τέλος, πλένονται ξανά με υπερκάθαρο νερό ώστε να απομακρυνθούν πλήρως τα όποια υπολείμματα οξέος.

Αποφεύχθηκε η χρήση οποιουδήποτε συνθετικού απορρυπαντικού, μιας και τα περισσότερα από αυτά που κυκλοφορούν στο εμπόριο περιέχουν σημαντικές ποσότητες φωσφορικών αλάτων, και κατά συνέπεια δύναται να αποτελέσουν σοβαρότατη πηγή σφάλματος κατά τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης φωσφορικών ενός δείγματος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Αναλυτική Μεθοδολογία

Τρεις είναι οι σημαντικότερες φασματοφωτομετρικές μέθοδοι προσδιορισμού συγκέντρωσης ορθοφωσφορικών ιόντων σε ένα διάλυμα:

1. Μέθοδος του Βαναδομολυβδοφωσφορικού οξέος
2. Μέθοδος του Χλωριούχου κασσιτέρου
3. Μέθοδος του Ασκορβικού οξέος

Καθοριστικός παράγοντας για την επιλογή μιας εκ των παραπάνω μεθόδων χημικής ανάλυσης είναι το εύρος στις ποσότητες ορθοφωσφορικών που περιέχονται στα υπό μελέτη δείγματα.

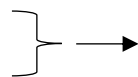
Πιο συγκεκριμένα ισχύουν τα εξής:

Μέθοδος του Βαναδομολυβδοφωσφορικού οξέος →

Η καταλληλότερη για αναλύσεις ρουτίνας σε δείγματα που περιέχουν περίπου 1-20 mg P/L)

Μέθοδος του Χλωριούχου Κασσιτέρου

Μέθοδος του Ασκορβικού οξέος



Προτιμάται για δείγματα με χαμηλότερες συγκεντρώσεις P (περίπου 0,01-6 mg P/L)

Εκτός από το περιεχόμενο ενός δείγματος σε φώσφορο, ένας επιπλέον παράγοντας για την επιλογή μιας εκ των παραπάνω μεθόδων είναι το είδος, αλλά και το σύνολο των συστατικών που αποτελούν τη μήτρα του δείγματος. Για παράδειγμα, η μέθοδος του Χλωριούχου Κασσιτέρου προτιμάται για υδατικά δείγματα χαμηλών συγκεντρώσεων, ενώ για μη υδατικά δείγματα (π.χ. δείγματα εδάφους) με αυξημένες συγκεντρώσεις φωσφόρου ενδείκνυται περισσότερο η μέθοδος του Βαναδομολυβδοφωσφορικού οξέος.

Μέθοδος του Βαναδομολυβδοφωσφορικού οξέος

Αρχή: Η προσθήκη μολυβδαινικού αμμωνίου (ammonium molybdate) σε διάλυμα το οποίο περιέχει ορθοφωσφορικά ιόντα, υπό όξινες συνθήκες, έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό του ετεροπολικού μολυβδοφωσφορικού οξέος. Παρουσία βαναδίου, το προαναφερθέν οξύ δύναται 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 την συγκέντρωση του διαλύματος ως προς το συγκεκριμένο ιόν.

Όριο ανίχνευσης: Για την συγκεκριμένη μέθοδο η ελάχιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση, για κυψελίδα 1cm, είναι 200μg P/l.

Οργανολογία: Φασματοφωτόμετρο

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

Παρεμποδίσεις (Interferences):

Το αρσενικό και το πυρίτιο δύναται να προκαλέσουν θετική παρεμπόδιση στις περιπτώσεις που το δείγμα θερμαίνεται. Αρνητική παρεμπόδιση προκαλούν το φθόριο, το θόριο, το βισμούθιο, τα σουλφίδια, τα θειοκυανιούχα άλατα και η περίσσεια μολυβδαινίου.

Μέθοδος Του Ασκορβικού οξέος

Αρχή: Σε όξινο περιβάλλον το μολυβδαινικό αμμώνιο (ammonium molybdate) και το τρυγικό καλιοαντιμονύλιο (potassium antimonyl tartrate) αντιδρούν με φωσφορικά ιόντα, σχηματίζοντας μολυβδοφωσφορικό οξύ. Στη συνέχεια, το παραγόμενο οξύ ανάγεται μέσω του ασκορβικού οξέος προς κυανούν του μολυβδαινίου (σύμπλοκο με χαρακτηριστικό μπλε χρώμα).

Όριο ανίχνευσης: Για την συγκεκριμένη μέθοδο η ελάχιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση είναι 10 µgr P /L.

Οργανολογία: Φασματοφωτόμετρο

Προτεινόμενο μήκος κύματος τα 880nm για διαδρομή φωτός ίση ή μεγαλύτερη των 2,5cm.

Παρεμποδίσσεις (Interferences):

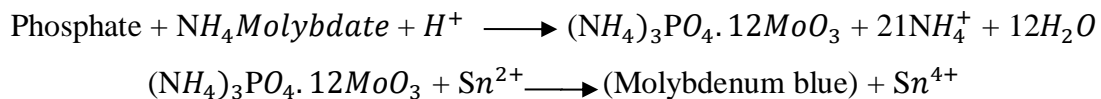
Παρουσία μολυβδαινικού αμμωνίου, το αρσενικό (σε συγκεντρώσεις πάνω από 0.1mg/L) δίνει μπλε χρώμα όμοιο με αυτό των φωσφορικών συμπλόκων, προκαλώντας προβλήματα στον προσδιορισμό της πραγματικής συγκέντρωσης των δειγμάτων σε φώσφορο. Το εξασθενές χρώμο και τα NO₂⁻ μειώνουν κατά 3% τη μετρούμενη συγκέντρωση φωσφόρου όταν είναι παρόντα στο δείγμα σε συγκέντρωση 1mg/L και κατά 10-15% σε συγκέντρωση 10mg/L.

Μέθοδος του Χλωριούχου Κασσιτέρου

Για τη συγκεκριμένη μελέτη χρησιμοποιήθηκε η συγκεκριμένη μέθοδος, εφόσον αναδείχθηκε η καταλληλότερη για τα προς ανάλυση δείγματα.

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 που χαρακτηρίζει το παραγόμενο σύμπλοκο είναι ενδεικτική για τη συγκέντρωση του διαλύματος ως προς φώσφορο.

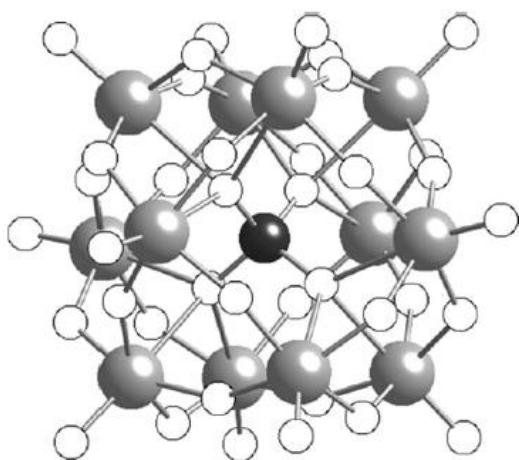
Οι σημαντικότερες τυπικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα παρουσιάζονται πιο κάτω:



Πιο αναλυτικά, η αντίδραση περιλαμβάνει το σχηματισμό ενός πολύ- οξο μεταλλικού είδους, ενός ετεροπολικού οξέος (από το ορθοφωσφορικό και το μολυβδαινικό υπό όξινες συνθήκες) το οποίο στη συνέχεια ανάγεται για να σχηματίσει ένα έντονα χρωματισμένο είδος

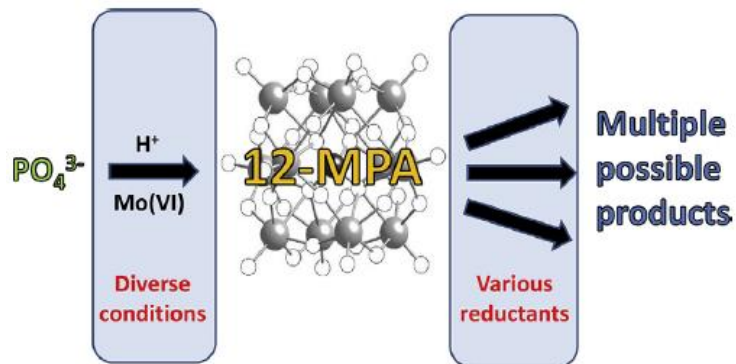
φωσφορομολυβδαινικού μπλε (PMB). Το «μπλε μολυβδαίνιο» δεν αναφέρεται σε ένα μόνο είδος, αλλά μάλλον σε μια οικογένεια ενώσεων μολυβδαίνιου, οι οποίες συνήθως μπορούν να περιέχουν ένα ετεροάτομο. Στην παρούσα διατριβή το ετεροάτομο είναι ο φώσφορος.

Έτσι λοιπόν, η αντίδραση MB εμφανίζεται σε δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει το σχηματισμό ενός ιόντος Keggin γύρω από το ανιόν αναλυόμενης ουσίας και το δεύτερο στάδιο συνεπάγεται τη μείωση αυτού του ετεροπολικού οξέος, έτσι ώστε να επιτευχθεί σχηματισμός ενός προϊόντος με βαθύ μπλε χρώμα. Όλες οι μέθοδοι MB απαιτούν ισχυρό οξύ, πηγή Mo (VI) και αναγωγικό μέσο.



Εικόνα 3.1: Δομή ιόντος Keggin $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ ανάλογη με την $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$, (Nagul et al., 2015)

Οι συγκεντρώσεις οξέος και μολυβδαινικού οξέος είναι ζωτικής σημασίας όχι μόνο για το σχηματισμό του ετεροπολικού οξέος, αλλά και για τον έλεγχο της μείωσής του. Είναι γνωστό ότι τα ορθοφωσφορικά (PO_4^{3-}), όπως και άλλα τετραεδρικά ανιόντα της μορφής XO_4 , σχηματίζουν ιόντα Keggin της σύνθεσης $[Xη + Mo_{12}O_{40}]$ (8-η), όπου το X είναι το ετεροάτομο. Στην περίπτωση του ορθοφωσφορικού, αυτό το είδος είναι γνωστό ως 12-μολυβδοφωσφορικό οξύ (12-MPA).



Εικόνα 3.2: Απεικόνιση πορείας αντιδράσεων για το σχηματισμό συμπλόκου, (Nagul et al., 2015)

Όριο Ανίχνευσης: Για τη συγκεκριμένη μέθοδο η ελάχιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση φτάνει στα 3μg/l P ανά λίτρο.

Οργανολογία: Φασματοφωτόμετρο

Προτεινόμενο μήκος κύματος για υδατικά διαλύματα είναι τα 690nm, μιας και σε αυτό παρατηρείται η μέγιστη απορρόφηση.

Παρεμποδίσσεις (Interferences):

- Το αρσενικό και το πυρίτιο δύναται να προκαλέσουν θετική παρεμπόδιση στις περιπτώσεις που το δείγμα θερμαίνεται.
- Το φθόριο, το θόριο, το βισμούθιο, τα σουλφίδια, τα θειοκυανιούχα άλατα και η περίσσεια μολυβδαινίου μπορούν να προκαλέσουν αρνητική παρεμπόδιση.

Αντιδραστήρια:

1. Διάλυμα μολυβδαινικού αμμωνίου ή Ammonium Molybdate Reagent I

Σε 200ml υπερκάθαρο νερό (nanopure) διαλύονται με ιδιαίτερη προσοχή (χρήση παγόλουτρου) 140ml πυκνού θεικού οξέος (H_2SO_4). Όταν το διάλυμα φθάσει σε θερμοκρασία δωματίου, γίνεται προσθήκη διαλύματος 12,5g μολυβδαινικού αμμωνίου [ammonium molybdate, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \times 4\text{H}_2\text{O}$], το οποίο έχει προηγουμένως διαλυθεί σε περίπου 87,5ml υπερκάθαρο νερό (nanopure). Ακολουθεί αραίωση σε τελικό όγκο 500ml.

2. Χλωριούχος Κασσίτερος

Σε 100ml γλυκερόλης διαλύονται 2.5gr $\text{SnCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$. Για την καλύτερη διάλυση του διαλύματος απαιτείται χαμηλή θέρμανση σε υδρόλουτρο και ανάδευση. Συνίσταται ιδιαίτερη προσοχή γιατί στο διάλυμα δεν πρέπει να υπάρχει καθόλου ίχνος υγρασίας. Παρόλα αυτά, το αντιδραστήριο είναι αρκετά σταθερό και δεν απαιτεί ιδιαίτερες συνθήκες συντήρησης και αποθήκευσης.

3. Πρότυπο διάλυμα Φωσφορικών Ιόντων

Για την παρασκευή του πρότυπου διαλύματος χρησιμοποιήθηκε μείγμα ανόργανου και οργανικού διαλύματος φωσφορικών ιόντων σε αναλογία 30% και 70% αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκαν διαλύματα Δις-όξινου φωσφορικού καλίου (KH_2PO_4) και Άλατος δινατρίου 5'-μονοφωσφορικής αδενοσίνης ($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_5\text{Na}_2\text{O}_7\text{P}$) συγκέντρωσης 3.45ppm.

Ανάπτυξη Χρώματος και Μέτρηση Απορρόφησης

Στο δείγμα προστίθεται αρχικά 0.5ml διάλυμα μολυβδαινικού αμμωνίου και μετά το πέρασμα ενός λεπτού προστίθενται επίσης 5 σταγόνες διαλύματος χλωριούχου κασσιτέρου.

Τόσο ο ρυθμός ανάπτυξης του χρώματος, όσο και η έντασή του επηρεάζονται άμεσα από τις όποιες θερμοκρασιακές αλλαγές του δείγματος. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση της θερμοκρασίας κατά 1°C , προκαλεί αύξηση κατά 1% στην ένταση του χρώματος του διαλύματος. Για το λόγο αυτό τα δείγματα, τα πρότυπα διαλύματα και τα αντιδραστήρια πρέπει να διατηρούνται σε θερμοκρασίες μεταξύ 20 και 30°C . Σημαντικό είναι επίσης, τα προαναφερόμενα να μην έχουν μεταξύ τους θερμοκρασιακή διαφορά μεγαλύτερη των 2°C .

Το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για τουλάχιστον 10 λεπτά, προκειμένου να γίνει η ανάπτυξη χρώματος και η δημιουργία του επιθυμητού συμπλόκου. Ακολουθεί η μέτρηση της απορρόφησης του στο φασματοφωτόμετρο σε μήκος κύματος 690nm. Στην παρούσα εργασία τα 7 λεπτά αποδείχθηκαν ως ο βέλτιστος χρόνος για τις μετρήσεις όλων των δειγμάτων, ώστε να υπάρχει ομοιογένεια στο χειρισμό τους. Επίσης, ο χρόνος ήταν αρκετός προκειμένου να ολοκληρωθούν οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, ενώ παράλληλα αποτέλεσε τον ελάχιστο δυνατό χρόνο ανάλυσης αυξάνοντας έτσι τον αριθμό των δειγμάτων που είναι δυνατόν να αναλυθούν σε κάθε εργαστηριακή μέρα.

3.1.1 Προσδιορισμός Ολικού Διαλυτού Φωσφόρου (TDP)

Στην παρούσα εργασία αναλύθηκαν τα δείγματα ως προς το περιεχόμενό τους σε ολικό διαλυτό φώσφορο. Πιο συγκεκριμένα, αναλύθηκε το διαλυτό κομμάτι από τα δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης στις δυο προαναφερόμενες περιοχές (Φινοκαλιά και Ηράκλειο).

Προκειμένου να επιτευχθεί ικανοποιητική απελευθέρωση του φωσφόρου από την οργανική ύλη με την οποία είναι δεσμευμένος, πρέπει το δείγμα να υποβληθεί σε "χώνευση" και οξείδωση. Η ισχύς της χώνευσης που πρέπει να χρησιμοποιηθεί προκειμένου να αποδεσμευτεί ο οργανικός φώσφορος σε ικανοποιητικό βαθμό καθορίζεται από το είδος του ίδιου του δείγματος.

Τρεις είναι οι σημαντικότερες τεχνικές χώνευσης, σε σειρά μειωμένης ισχύος:

- I. Χώνευση με Υπερχλωρικό Οξύ (Perchloric Acid Digestion):** Η πιο δραστική και χρονοβόρα μέθοδος. Προτιμάται για ιδιαίτερα δύσκολα δείγματα, όπως τα ιζήματα.
- II. Χώνευση με Νιτρικό και Θειικό Οξύ (Sulfuric-Nitric Acid Digestion):** Μία μέθοδος αρκετά εύκολη ως προς την εφαρμογή. Συστήνεται για τα περισσότερα είδη δειγμάτων.
- III. Χώνευση με Υπερθειϊκό Κάλιο (Persulfate Digestion Method):** Η συγκεκριμένη μέθοδος προτιμήθηκε για τη συγκεκριμένη μελέτη, εφόσον είναι πιο εύχρηστη. Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή της πιο κάτω.

Χώνευση με Υπερθειικό Κάλιο (Persulfate Digestion Method)

Οργανολογία:

1. Θερμαντική πλάκα διαστάσεων 30x50 cm επαρκεί για τις ανάγκες της πειραματικής διαδικασίας ή
2. Αυτόκαστρο (Autoclave) ή χύτρα ικανή να αναπτύσσει πίεση 98 με 137kPa.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε αυτόκαστρο εξαιτίας της μεγάλης χωρητικότητάς του (ανάλυση περισσότερων δειγμάτων), αλλά και προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη ομοιογένεια στη διαδικασία χώνευσης των δειγμάτων.

Αντιδραστήρια:

1. Δείκτης Φαινολοφθαλείνης
2. Διάλυμα Θεϊκού οξέος (5,35 M)
Γίνεται αργή προσθήκη 150ml H_2SO_4 σε 300ml υπερκάθαρο νερό (nanopure) και αραιώνεται σε τελικό όγκο 500ml.
3. Διάλυμα NaOH 6N
4. Στερεό Υπερθειικό Κάλιο (Potassium Persulfate- $K_2S_2O_8$) ή Υπερθειικό Αμμώνιο (Ammonium Persulfate- $(NH_4)_2S_2O_8$)
Προτιμήθηκε διάλυμα $K_2S_2O_8$ (50gr ουσίας σε 1000ml υπερκάθαρο νερό) αντί της στερεής ουσίας για πρακτικούς λόγους (μείωση του αριθμού των ζυγίσεων και πληρέστερη διάλυση της ουσίας στο περιβάλλον του δείγματος).

Κατεργασία και προσδιορισμός της συγκέντρωσης δείγματος

Σε 8ml δείγματος προστίθενται 0,4ml διαλύματος Θεϊκού οξέος, 3,6ml διάλυμα υπερθειικού Καλίου και ακολούθως υπόκειται χώνευση για 30min σε θερμοκρασία $T=120^\circ C$ και πίεση 2bar. Μετά το πέρας των 30 λεπτών το δείγμα ψύχεται έτσι ώστε τα δείγματα να επέλθουν σε θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθεί μια διαδικασία κατά την οποία το δείγμα μετατρέπεται από πολύ όξινο (λόγω της προηγούμενης κατεργασίας του στο αυτόκαστρο) σε βασικό, εφόσον θεωρείται καταλληλότερο για την περαιτέρω ανάλυσή του. Οπότε για να επιτευχθεί αυτό, προστίθενται 1 σταγόνα (περίπου 0,01ml) δείκτη Φαινολοφθαλείνης και σχεδόν 1ml υδροξειδίου

του Νατρίου/ NaOH (ανά τακτά χρονικά διαστήματα πραγματοποιείται τεστ στα δείγματα για την προσθήκη σωστής ποσότητας), έτσι ώστε το διάλυμα να σχηματίσει ένα ροζ χρώμα. Το ροζ χρώμα είναι ένδειξη ότι η τιμή του pH για το δείγμα έχει φτάσει στην ουδέτερη επιθυμητή τιμή και έχουμε επιτύχει την εξουδετέρωση του δείγματος. Στη συνέχεια, προστίθεται μια σταγόνα (0,01ml) Θειϊκού οξέος/ H₂SO₄ για να επιτευχθεί αποχρωματισμός του δείγματος.

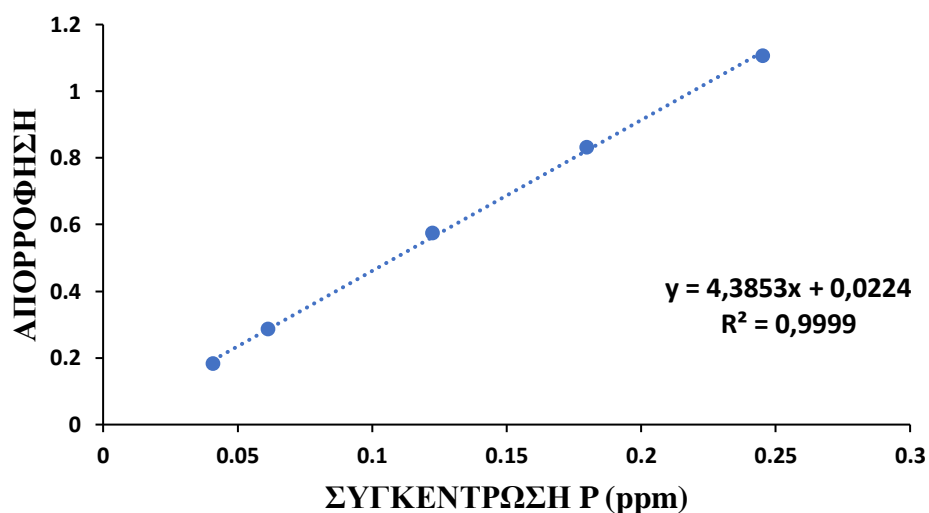
Σε περίπτωση που παρατηρηθεί σχηματισμός ιζήματος, καλό θα ήταν να αποφευχθεί η διήθηση, μιας και το ίζημα πιθανόν να αποτελείται από κάποιο φωσφορικό άλας (φωσφορικό ασβέστιο), το οποίο θα επαναδιαλυθεί στις όξινες συνθήκες της φασματοφωτομετρικής μεθόδου που θα χρησιμοποιηθεί στην συνέχεια.

Τέλος, ακολουθεί η μέτρηση της απορρόφησης του δείγματος (βλ. ανάπτυξη του χρώματος και μέτρηση απορρόφησης, σελ. 54) με τη μέθοδο του Χλωριούχου Κασσιτέρου.

Πρότυπη Καμπύλη

Παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα μίγματος. Πιο αναλυτικά, το μίγμα αποτελείται από ανόργανο (30%) και οργανικό (70%) διάλυμα φωσφορικών ιόντων. Κατασκευάστηκαν διαλύματα Δις-όξινου φωσφορικού καλίου (KH₂PO₄) και Άλατος δινατρίου 5'-μονοφωσφορικής αδενοσίνης (C₁₀H₁₂N₅Na₂O₇P) συγκέντρωσης 3,45ppm.

Στην εικόνα 3.3 αναπαρίσταται γραφικά η σχέση της συγκέντρωσης σε φώσφορο ως προς την απορρόφηση του εκάστοτε πρότυπου διαλύματος.



Εικόνα 3.3: Πρότυπη καμπύλη φωσφορικών (Συνολικός Φώσφορος)

Επαναληψιμότητα

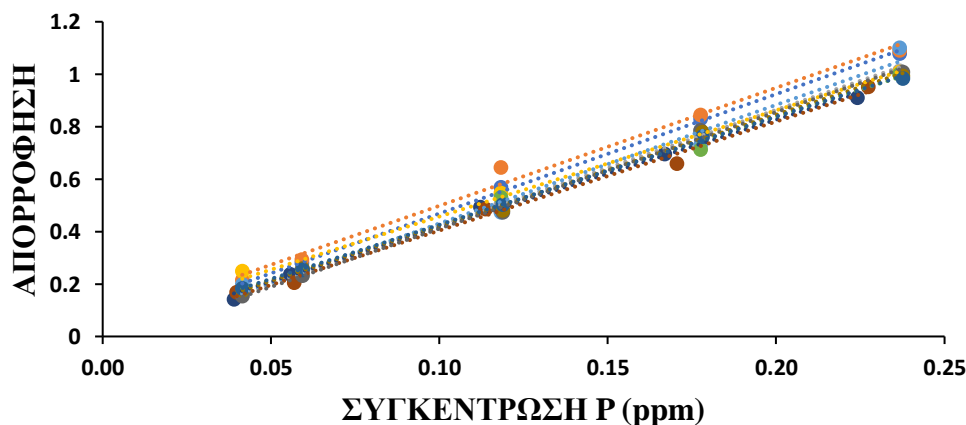
Η επαναληψιμότητα είναι ένας από τους βασικότερους παράγοντες που είναι απαραίτητο να εξεταστεί σε ένα πείραμα. Εφόσον λοιπόν, η μέθοδος του Χλωριούχου Κασσιτέρου χρησιμοποιήθηκε για όλα τα δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης, θεωρήθηκε απαραίτητο να έχουμε μια άριστη επαναληψιμότητα.

Προκειμένου να επιτευχθεί ο πιο πάνω στόχος, έλαβε χώρα τριπλή μέτρηση στο πείραμα για την εξαγωγή πρότυπης καμπύλης για γνωστές ποσότητες φωσφόρου στα δείγματα. Ενδεικτικά στο πίνακα 3.1 παρουσιάζονται μερικά από τα αποτελέσματα.

Πίνακας 3.1: Έλεγχος επαναληψιμότητας

Δείγμα	1 ^η μέτρηση	2 ^η μέτρηση	3 ^η μέτρηση	Μέση τιμή	Τυπική Απόκλιση
1	0,155	0,176	0,184	0,172	0,012
2	0,231	0,258	0,254	0,248	0,012
3	0,473	0,481	0,504	0,486	0,013
4	0,787	0,779	0,762	0,776	0,010

*τιμές απορρόφησης φωσφόρου στα 690nm



Εικόνα 3.4: Επαναληψιμότητα πρότυπων καμπύλων

3.1.2 Προσδιορισμός Διαλυτού Ανόργανου Φωσφόρου (DIP)

Στην παρούσα εργασία αναλύθηκαν επίσης τα ίδια δείγματα ως προς το περιεχόμενό τους σε διαλυτό ανόργανο φώσφορο. Πιο συγκεκριμένα, αναλύθηκε το διαλυτό κομμάτι από τα δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης στις δυο προαναφερόμενες περιοχές (Φινοκαλιά και Ηράκλειο), ως προς το περιεχόμενό τους σε διαλυτό ανόργανο φώσφορο.

Η πειραματική διαδικασία διαφέρει από αυτή του ολικού διαλυτού φωσφόρου ως προς την κατεργασία του δείγματος. Είναι σημαντικό να αναφερθεί πως στην προκειμένη περίπτωση το δείγμα δεν υπόκειται σε κάποιου είδους τεχνική χώνευσης.

Παρόλα αυτά, ακολουθεί μια παρόμοια κατεργασία του δείγματος, έτσι ώστε το δείγμα να έχει μια βασική τιμή pH. Για την κατεργασία αυτή χρησιμοποιήθηκαν τα πιο κάτω αντιδραστήρια:

Αντιδραστήρια:

1. Δείκτης Φαινολοφθαλεΐνης
2. Διάλυμα Θεϊκού οξέος (5,35 M)

Γίνεται αργή προσθήκη 150ml H₂SO₄ σε 300ml υπερκάθαρο νερό (nanopure) και αραιώνεται σε τελικό όγκο 500ml.

3. Διάλυμα NaOH 6N

Κατεργασία και προσδιορισμός της συγκέντρωσης δείγματος

Σε 8ml δείγματος προστίθενται 0,08ml διαλύματος Θεϊκού οξέος/ H₂SO₄, 1 σταγόνα (περίπου 0,01ml) δείκτη Φαινολοφθαλεΐνης και 0,15ml Υδροξείδιο του Νατρίου/ NaOH (ανά τακτά χρονικά διαστήματα πραγματοποιείται τεστ στα δείγματα για την προσθήκη σωστής ποσότητας), έτσι ώστε το διάλυμα να σχηματίσει ένα ροζ χρώμα. Το ροζ χρώμα είναι ένδειξη ότι η τιμή του pH για το δείγμα μας έχει φτάσει στην ουδέτερη επιθυμητή τιμή και έχουμε επιτύχει την εξουδετέρωση του δείγματος. Στη συνέχεια, προστίθεται μια σταγόνα (0,01ml) Θεϊκού οξέος, για να επιτευχθεί αποχρωματισμός του δείγματος.

Τέλος, ακολουθεί η μέτρηση της απορρόφησης του δείγματος (βλ. ανάπτυξη του χρώματος και μέτρηση απορρόφησης, σελ. 54) με τη μέθοδο του Χλωριούχου Κασσιτέρου με την προσθήκη 0,5ml διαλύματος μολυβδαινίου και 5 σταγόνων χλωριούχου κασσιτέρου (0,05ml).

Πρότυπη Καμπύλη

Ως πρότυπη καμπύλη χρησιμοποιήθηκε η ίδια με αυτήν του συνολικού διαλυτού φωσφόρου, εφόσον οι διαφορές τους ήταν αμελητέες.

3.1.3 Προσδιορισμός Διαλυτού Οργανικού Φωσφόρου (DOP)

Στην παρούσα εργασία προσδιορίστηκε επίσης το περιεχόμενο των δειγμάτων σε διαλυτό οργανικό φώσφορο στα δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης στις δυο προαναφερόμενες περιοχές (Φινοκαλιά και Ηράκλειο), ως προς το περιεχόμενό τους σε διαλυτό οργανικό φώσφορο.

Το περιεχόμενο ενός δείγματος σε οργανικό διαλυτό φώσφορο ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ του ολικού διαλυτού φωσφόρου που προσδιορίζεται στο δείγμα έπειτα από χώνευση σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση και του φωσφόρου που προσδιορίζεται έπειτα από ήπια κατεργασία του δείγματος.

$$\text{DOP} = \text{TDP} - \text{DIP}$$

3.2 Σύγκριση φασματοφ/τριας και ιοντικής χρωματογραφίας

3.2.1 Γενικά στοιχεία ιοντικής χρωματογραφίας

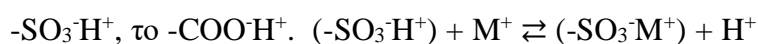
Το σύστημα της ιοντικής χρωματογραφίας που χρησιμοποιήθηκε για τις αναλύσεις των δειγμάτων έχει ως βασική αρχή ένα μηχανισμό ιονταλλαγής, όπου πραγματοποιείται ο καταμερισμός μεταξύ των ιόντων του αναλύτη που βρίσκονται στην κινητή φάση και της στατικής φάσης, καθώς και στη στιγμιαία αποκατάσταση χημικής ισορροπίας.

Η στατική φάση που χρησιμοποιείται είναι μια ιονταλλακτική ρητίνη. Η ρητίνη αυτή αποτελείται από ένα πολυμερές υπόστρωμα το οποίο έχει πάνω του χημικώς προσδεμένες κάποιες δραστικές ομάδες. Για την επίτευξη της ηλεκτρικής ουδετερότητας του ιονταλλάκτη υπάρχουν τα αντισταθμιστικά ιόντα τα οποία φέρουν φορτίο ίσο αλλά αντίθετο με αυτό των δραστικών ομάδων της ρητίνης. Τα ιόντα συγκρατούνται εξαιτίας ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Το υγρό έκλουσης μαζί με τον αναλύτη περνά μέσα από την στήλη και γίνεται δέσμευση των ιόντων της κινητής φάσης από τις δραστικές ομάδες του ιονταλλάκτη, με αποτέλεσμα την

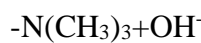
απελευθέρωση αντισταθμιστικών ιόντων έτσι ώστε να αποκατασταθεί η ισορροπία στο σύστημα. Η διαδικασία αυτή δεν σταματά όσο περνά υγρό έκλουσης μέσα στην στήλη.

Η ιοντική χρωματογραφία διαχωρίζεται σε κατιοντική και ανιοντική ανάλογα με τα ιόντα που θέλουμε να διαχωρίσουμε. Οι ιονανταλλακτικές ρητίνες και ο εκλουτής διαφέρουν ως προς την σύσταση στις δύο αυτές περιπτώσεις.

Στην κατιοντική χρωματογραφία, το υλικό πλήρωσης της στατικής φάσης είναι αρνητικά φορτισμένο για να σχηματίζει ισχυρές αλληλεπιδράσεις με τα θετικά φορτισμένα ιόντα του αναλυτή. Ένα παράδειγμα ισχυρού κατιονανταλλακτική είναι:

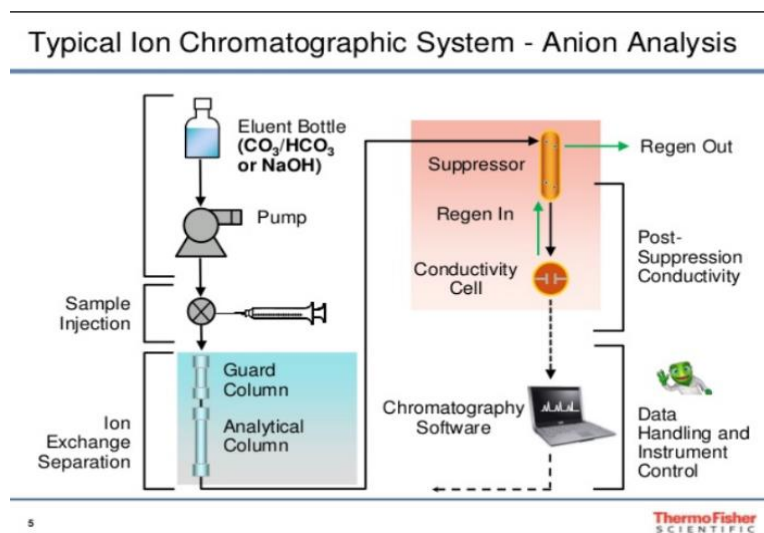


Στην ανιοντική χρωματογραφία, το υλικό πλήρωσης είναι θετικά φορτισμένο και αναπτύσσει ισχυρές αλληλεπιδράσεις με τα αρνητικά φορτισμένα ιόντα του αναλυτή. Ένα παράδειγμα ισχυρού ανιονανταλλακτική είναι:



3.2.2 Η πορεία του δείγματος

Το δείγμα που βρίσκεται στο χρωματογραφικό σύστημα σε υγρή μορφή με την βοήθεια κατάλληλου εκλουτή εισέρχεται στην προστήλη, που χρησιμοποιείται για την προστασία της στήλης από μεγάλα σωματίδια, και στην συνέχεια στην στήλη όπου επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός και η έκλυση των ιόντων. Η σειρά έκλυσης των ιόντων σχετίζεται αρχικά με το φορτίο και έπειτα με το μέγεθός τους. Τα πολυφορτισμένα συγκρατούνται ισχυρότερα και εκλούνται πιο αργά από τα μονοφορτισμένα, καθώς βέβαια με το μέγεθός τους να παίζει ρόλο. Στην συνέχεια, ακολουθεί η ανίχνευση των ιόντων από ένα αγωγιμομετρικό ανιχνευτή και η μετέπειτα καταγραφή του σήματος σε ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή. Η ταυτοποίηση των ιόντων γίνεται με βάση το χρόνο ενώ, η ποσοτικοποίηση τους επιτυγχάνεται με τον υπολογισμό του εμβαδού κάτω από την καμπύλη στο χρωματογράφημα.



Εικόνα 3.5: Απεικόνιση συστήματος ροής δείγματος στην ιοντική χρωματογραφία

(πηγή:<https://www.google.com>)

Η ιοντική χρωματογραφία είναι μια ιδιαίτερα αναγνωρισμένη και ευρύτατα χρησιμοποιούμενη τεχνική για την μελέτη της ιονικής σύστασης περιβαλλοντικών δειγμάτων, χάρη στην μικρή ποσότητα δείγματος, την εξαιρετική επαναληψιμότητα και ακρίβεια, τη μηδαμινή προ κατεργασία του δείγματος και το σύντομο χρόνο ανάλυσης. Τα πολλά πλεονεκτήματα της μεθόδου καθιστούν την ιοντική χρωματογραφία ιδανική τεχνική για την ανάλυση ατμοσφαιρικών δειγμάτων. Για τους παραπάνω λόγους επιλέχθηκε να επιβεβαιωθεί η ακρίβεια της μεθόδου του Χλωριούχου Κασσιτέρου μέσω της συσχέτισής της με την ιοντική χρωματογραφία.

3.2.3 Συσχέτιση της μεθόδου Χλωριούχου Κασσιτέρου και Ιοντικής Χρωματογραφίας

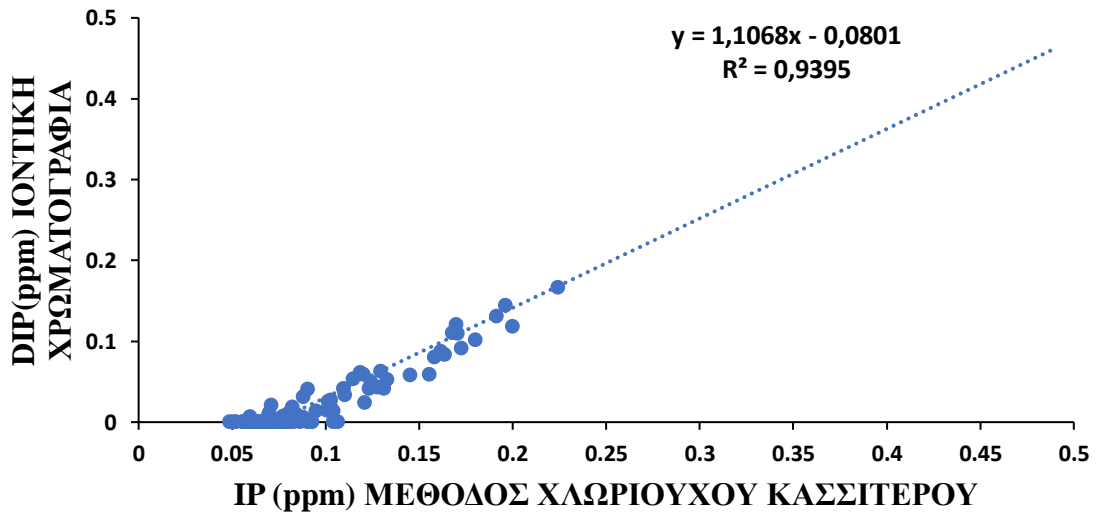
Για λόγους συσχέτισης των δύο τεχνικών ανάλυσης χρειάστηκε να αναλυθεί μία ποσότητα δειγμάτων με την τη μέθοδο της ιοντικής χρωματογραφίας. Έτσι, αναλύθηκαν δείγματα και από τις τρεις κατηγορίες (υγρή και ξηρή εναπόθεση από περιοχή Φινοκαλιά και υγρή εναπόθεση από περιοχή Ηρακλείου).

Σημαντικά χαρακτηριστικά της ιοντικής χρωματογραφίας για τη συγκεκριμένη μελέτη παρουσιάζονται στον πίνακα 3.2:

Πίνακας 3.2: Χαρακτηριστικά ανιοντικής χρωματογραφίας

Αντλία	GP50 dionex gradient pump
Προστήλη	AG4A-SC 4x50mm
Στήλη	AS4A-SC 4x150mm
Ανιχνευτής	CD 20 dionex conductivity detector
Καταστολέας	ASRS 300 4mm
Δ/μα έκλουσης	NaHCO ₃ /Na ₂ CO ₃ 3,4/3,6 mM
Ροή	1,5 ml/min
Βρόγχος (loop)	500μL

Για το συγκεκριμένο πείραμα χρησιμοποιήθηκαν γύρω στα 100 δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης και από τις δύο περιοχές (Ηράκλειο και Φινοκαλιά) συνολικά και παρατηρήθηκε άριστη συσχέτιση μεταξύ των δύο τεχνικών ανάλυσης.



Εικόνα 3.6 : Συσχέτιση μεθόδου Χλωριούχου Κασσιτέρου και Ιοντικής χρωματογραφίας για τον προσδιορισμό διαλυτού ανόργανου φωσφόρου

Η κλίση του γραφήματος Ριοντικής/Pφασμ/τρίας = 1,11 με $r^2=0,9$ και $n=97$, είναι ενδεικτική της πολύ καλής συσχέτισης των δύο μεθόδων και αποδεικνύει την εγκυρότητα της φασματοφωτομετρικής τεχνικής. Παρόλα αυτά, παρουσιάζεται υψηλό intercept για τις τιμές του ανόργανου φωσφόρου μέσω της μεθόδου χλωριούχου κασσιτέρου. Το γεγονός αυτό μας οδήγησε στο συμπέρασμα ότι ίσως υπήρξε κάποια επιμόλυνση στο βασικό πείραμα προσδιορισμού του στοιχείου μέσω του φασματοφωτομέτρου, οπότε προτιμήθηκε για τις τιμές ανόργανου φωσφόρου ο υπολογισμός μέσω της τεχνικής ιοντικής χρωματογραφίας.

3.3 Μέθοδος προσθήκης γνωστής ποσότητας

Η μήτρα ενός δείγματος ορίζεται ως το σύνολο των συστατικών που την συνιστούν. Βασική πληροφορία είναι ότι η μήτρα μπορεί να επηρεάζει με κάποιο τρόπο τη χημική ανάλυση, διαφοροποιώντας την πραγματική συγκέντρωση του δείγματος προκαλώντας αρνητικό ή θετικό σφάλμα.

Το πιο πάνω φαινόμενο συμβαίνει συχνότερα σε αναλύσεις πολύπλοκων σχετικά δειγμάτων. Στις περιπτώσεις αυτές συνηθίζεται να πραγματοποιείται η Μέθοδος Γνωστής Προσθήκης (Standard Addition Method).

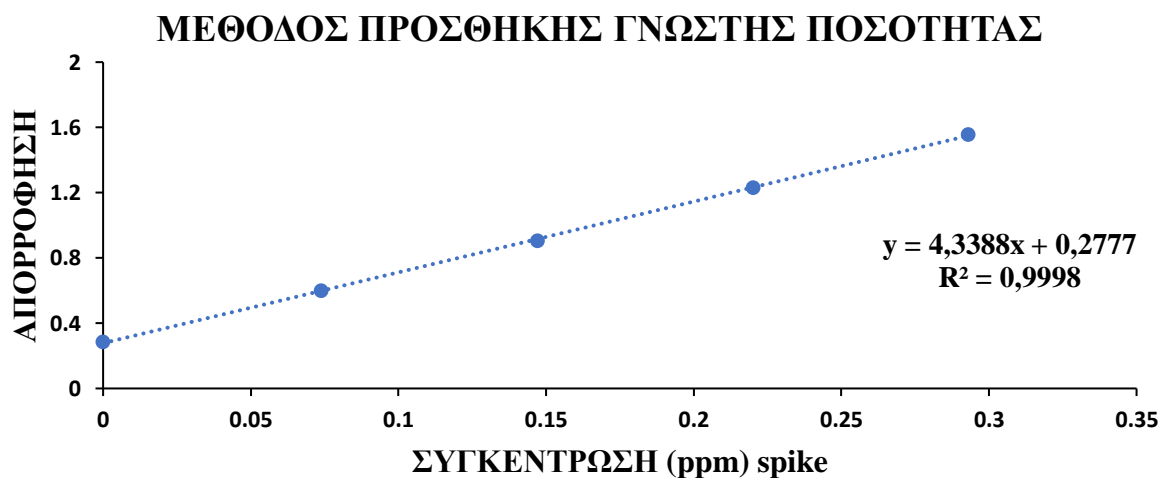
Για τους παραπάνω λόγους επιλέχθηκε να επιβεβαιωθεί η ακρίβεια της μεθόδου του Χλωριούχου Κασσιτέρου μέσω της συγκεκριμένης μεθόδου. Από τις πιο συνηθισμένες παραλλαγές της μεθόδου είναι η προσθήκη μιας ή περισσότερων δόσεων (2 με 3 προσθήκες) πρότυπου διαλύματος του αναλύτη, σε ίσες ποσότητες δείγματος. Υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες η μήτρα του δείγματος παραμένει αναλλοίωτη, ενώ το μόνο που διαφοροποιείται μετά από κάθε προσθήκη είναι η συγκέντρωση του αναλύτη. Μετά τη μέτρηση των συγκεντρώσεων των δειγμάτων, ο υπολογισμός του αγνώστου γίνεται είτε γραφικά, είτε υπολογιστικά με διάφορους τύπους.

3.3.1 Πείραμα γνωστής προσθήκης για TDP

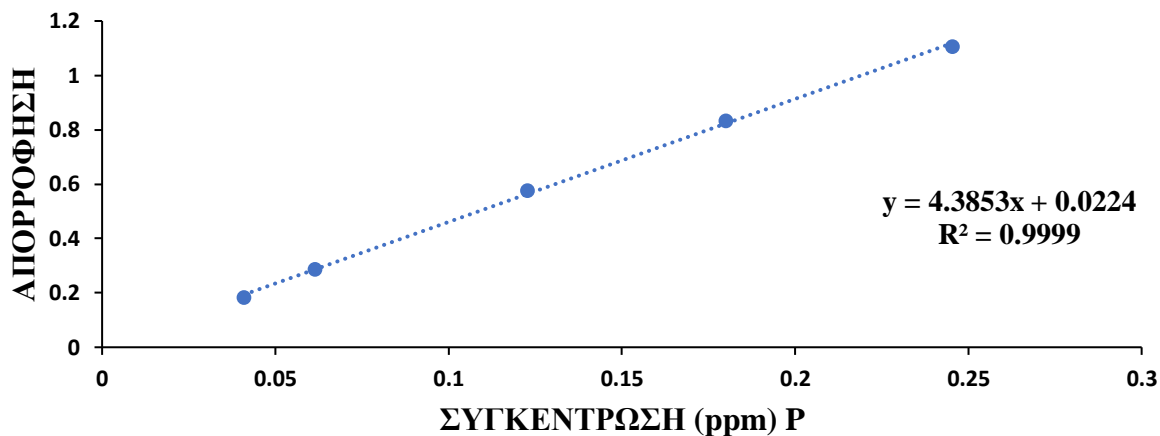
Με απώτερο σκοπό τη διαπίστωση σχετικά με το αν και πόσο το περιβάλλον του δείγματος επηρεάζει τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης για τον ολικό διαλυτό φώσφορο, εφαρμόστηκε η πιο πάνω μέθοδος ακολουθώντας τα πιο κάτω πειραματικά βήματα:

- ✓ Παρασκευάστηκε πρότυπο διάλυμα μίγματος (70% οργανικού διαλύματος φωσφορικών ιόντων - ($C_{10}H_{12}N_5Na_2O_7P$) και 30% ανόργανου - (KH_2PO_4)). Τελική συγκέντρωση του μίγματος ήταν 50ppm.
- ✓ Παρασκευάστηκαν 5 διαλύματα:
 1. 20ml δείγμα βροχής
 2. 20ml δείγμα βροχής + 50μL μείγμα προτύπου
 3. 20ml δείγμα βροχής + 100μL μείγμα προτύπου
 4. 20ml δείγμα βροχής + 150μL μείγμα προτύπου
 5. 20ml δείγμα βροχής + 200μL μείγμα προτύπου
- ✓ Από τα πιο πάνω διαλύματα ακολούθησε η διαδικασία μέτρησης της απορρόφησης του κάθε δείγματος. Το κάθε δείγμα περιείχε 8ml από τα παραπάνω διαλύματα αντίστοιχα. Για παράδειγμα, το πρώτο δείγμα αποτελείται από 8ml του διαλύματος (1) και όλα τα απαραίτητα αντιδραστήρια για την κατεργασία και το προσδιορισμό της συγκέντρωσης, όπως προαναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο. Με παρόμοιο τρόπο ακολούθησαν και τα επόμενα 4 δείγματα.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι δύο πρότυπες ευθείες, αυτή που προέκυψε από το πείραμα γνωστής προσθήκης με τον πειραματικό τρόπο που αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, καθώς και η πρότυπη καμπύλη που χρησιμοποιήθηκε για το σύνολο των δειγμάτων της παρούσας μελέτης



ΠΕΙΡΑΜΑ ΧΛΩΡΙΟΥΧΟΥ ΚΑΣΣΙΤΕΡΟΥ



Εικόνα 3.7: Πρότυπες καμπύλες για τη μέθοδο προσθήκης γνωστής ποσότητας (πάνω) και τη μέθοδο χλωριούχου κασσιτέρου (κάτω) για τον TDP

Οι πιο πάνω ευθείες μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα αποτελέσματα θα έχουν πολύ καλή συσχέτιση, το οποίο αποδεικνύεται και πιο κάτω:

Πίνακας 3.3 : Αποτελέσματα πειράματος γνωστής προσθήκης για τον TDP

	Μέθοδος γνωστής προσθήκης	Μέθοδος χλωριούχου κασσιτέρου
Συγκέντρωση P (ppm) στο δείγμα βροχής που επιλέχθηκε	0,108	0,094

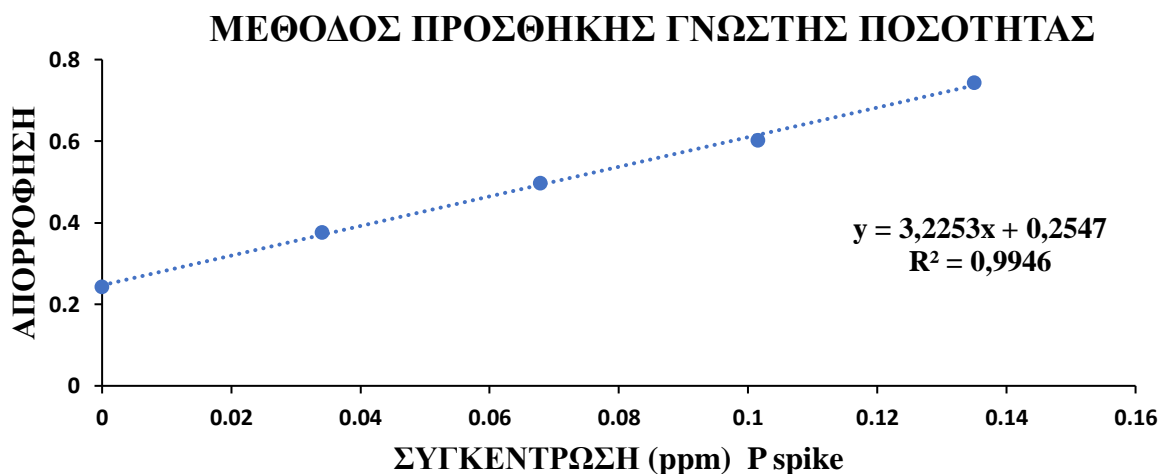
Βάσει των πιο πάνω αποτελεσμάτων καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η μήτρα (το περιβάλλον του δείγματος) δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης για τον TDP, ή πιο συγκεκριμένα η διαφοροποίηση είναι αμελητέα. Η ανάκτηση [(Πειραματική Τιμή/ Θεωρητική Τιμή) x 100] ήταν περίπου 115%.

3.3.2 Πείραμα γνωστής προσθήκης για DIP

Για τους ίδιους λόγους που εφαρμόστηκε η πιο πάνω μέθοδος για τον ολικό διαλυτό φώσφορο, χρειάστηκε να εφαρμοστεί και για τον διαλυτό ανόργανο, έτσι ώστε να είμαστε σίγουροι και για την ακρίβεια των συγκεκριμένων αποτελεσμάτων.

Όπως προαναφέρθηκε στο βασικό πείραμα της μελέτης αυτής, οι πειραματικές διαδικασίες για τα δύο είδη φωσφόρου (ολικού διαλυτού και διαλυτού ανόργανου) διαφέρουν ως προς την κατεργασία του δείγματος. Συνεπώς, ακολούθησαν τα ίδια βήματα με τη διαφορά ότι δεν χρειάστηκε χώνευση του δείγματος παρά μόνο μία κατεργασία για να επιβεβαιωθεί η βασική τιμή του pH για το δείγμα. Ακολούθως, παρασκευάστηκε το ίδιο πρότυπο μείγμα διαλύματος και οι ίδιες ποσότητες προσθήκης σε κάθε διάλυμα.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι δύο πρότυπες ευθείες που χρησιμοποιήθηκαν για το σύνολο των δειγμάτων της παρούσας μελέτης, αυτή που προέκυψε από το πείραμα γνωστής προσθήκης με τον πειραματικό τρόπο που αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα (εικόνα 3.8). και η πρότυπη καμπύλη για τη μέθοδο χλωριούχου κασσιτέρου που παρουσιάστηκε στο ίδιο πείραμα για τον TDP πιο πάνω (εικόνα 3.7).



Εικόνα 3.8 : Πρότυπη καμπύλη για τη μέθοδο προσθήκης γνωστής ποσότητας για τον DIP

Οι πιο πάνω ευθείες μας οδηγούν στο συμπέρασμα ότι τα αποτελέσματα θα έχουν μια σχετικά καλή συσχέτιση, το οποίο αποδεικνύεται πιο κάτω:

Πίνακας 3.4 : Αποτελέσματα πειράματος γνωστής προσθήκης για τον DIP

	Μέθοδος γνωστής προσθήκης	Μέθοδος χλωριούχου κασσιτέρου
Συγκέντρωση P (ppm) στο δείγμα βροχής που επιλέχθηκε	0,087	0,071

Συγκρίνοντας τα πιο πάνω αποτελέσματα και για τα δύο πειράματα (πείραμα γνωστής προσθήκης για τον TDP και για τον DIP) καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η συγκεκριμένη συσχέτιση δεν είναι και τόσο καλή όσο στο πείραμα γνωστής προσθήκης για τον TDP. Η ανάκτηση [(Πειραματική Τιμή/ Θεωρητική Τιμή) x 100] ήταν περίπου 122.5%.

Όπως αναφέρθηκε και στην προηγούμενη ενότητα για τα αποτελέσματα Διαλυτού Ανόργανου Φωσφόρου θεωρήθηκε σημαντικό να γίνουν οι υπολογισμοί των συγκεντρώσεων μέσω της Ιοντικής Χρωματογραφίας αντί της βασικής μεθόδου προσδιορισμού (μέθοδος χλωριούχου κασσιτέρου) για λόγους αξιοπιστίας. Αυτό επιλέχθηκε γιατί σημειώθηκε μια σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ της πειραματικής διαδικασίας για τον Ολικό Διαλυτό και τον Διαλυτό Ανόργανο Φώσφορο, γεγονός που αποδεικνύεται και στο πιο πάνω πείραμα γνωστής προσθήκης. Η διαφοροποίηση πιθανόν να προκλήθηκε από κάποια ανεπιθύμητη σκέδαση κατά την πειραματική διαδικασία, με αποτέλεσμα το όργανο μέτρησης (φασματοφωτόμετρο) να υπερεκτίμησε μερικά δείγματα όσον αφορά τις συγκεντρώσεις του Διαλυτού Ανόργανου Φωσφόρου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

4.1 Εισαγωγική παράγραφος

Στην ενότητα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων διαλυτού φωσφόρου σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης σε δύο διαφορετικές περιοχές της Κρήτης, το Ηράκλειο και το Φινοκαλιά.

Αναλύονται οι παράγοντες που επηρεάζουν την κατανομή του φωσφόρου στη Μεσόγειο μέσω των αποτελεσμάτων και από τους δυο σταθμούς. Επίσης, αποδεικνύεται το αυξημένο ποσοστό συνεισφοράς του DOP στις δυο περιοχές, αποτέλεσμα το οποίο έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με προηγούμενες μελέτες.

Ακολούθως, παρουσιάζεται μια προσπάθεια διευκρίνισης της διαχρονικής και εποχιακής διακύμανσης του φωσφόρου στην Ανατολική Μεσόγειο, μέσω σύγκρισης αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας για τις δύο περιοχές (Φινοκαλιά και Ηράκλειο), χρησιμοποιώντας σε κάποιες περιπτώσεις δεδομένα από προηγούμενη μελέτη.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και το ποσοστό διαλυτότητας του φωσφόρου, το οποίο αυξάνεται με την παρουσία όξινων μορφών. Τέλος, γίνεται ο υπολογισμός των ποσοστών συνεισφοράς της υγρής και της ξηρής εναπόθεσης στις διάφορες μορφές του φωσφόρου.

4.2 Υγρή και ξηρή εναπόθεση Φωσφόρου

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενη ενότητα, η υγρή εναπόθεση είναι μια σημαντική διεργασία, εφόσον μέσω αυτής πραγματοποιείται μεταφορά ατμοσφαιρικών ενώσεων και στοιχείων στην επιφάνεια της γης. Έτσι λοιπόν, ανάμεσα σε αυτά τα στοιχεία περιέχεται και ο φώσφορος.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι μηνιαίες συγκεντρώσεις του στοιχείου στις δύο περιοχές. Σε μια βροχή μικρού όγκου παρατηρούνται μεγάλες συγκεντρώσεις στοιχείου, λόγω μικρής αραιώσης στο δείγμα. Αντίθετα, σε μια βροχή μεγαλύτερου όγκου θα παρατηρούνται μικρότερες συγκεντρώσεις, λόγω της μεγάλης αραιώσης του δείγματος. Για την ομαλοποίηση των μετρήσεών μας και για να αποφευχθούν τυχόν αναξιόπιστα αποτελέσματα, χρησιμοποιείται η Μέση Τιμή του Σταθμισμένου Όγκου (Volume Weighted Mean, VWM). Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στη

συγκέντρωση μιας ένωσης στην οποία έχει περιληφθεί και το ύψος (ή ο όγκος) της βροχόπτωσης σύμφωνα με την εξίσωση 4.1:

$$VWM (X) = \frac{\sum h_i[X]_i}{\sum h_i}, \text{ εξίσωση 4.1}$$

Όπου h_i είναι το ύψος της βροχής σε δείγμα i και $[X]_i$ η συγκέντρωση της ένωσης του συγκεκριμένου δείγματος.

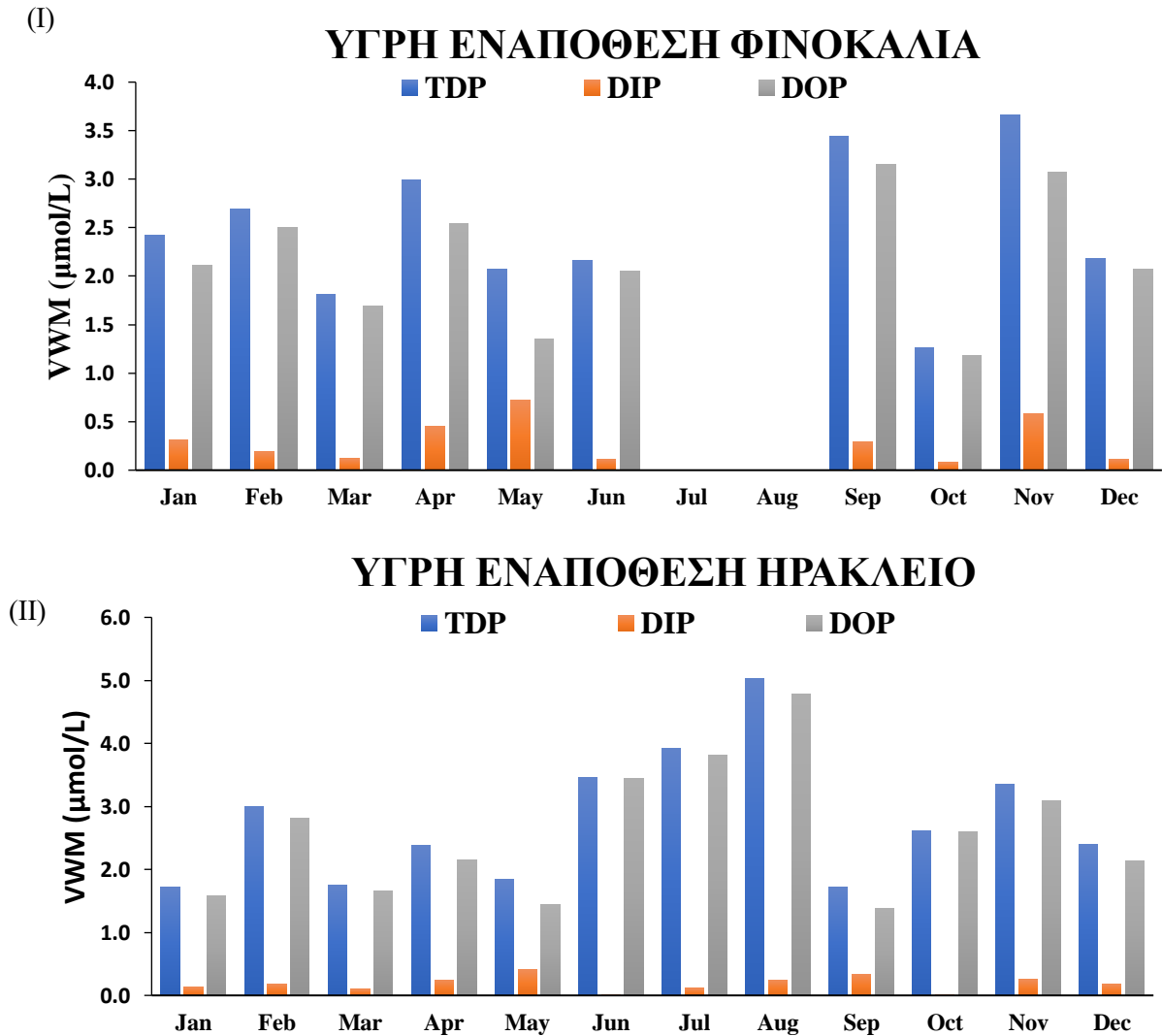
Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται αναλυτικά οι μέσες μηνιαίες τιμές ζυγισμένες στον συνολικό όγκο της εκάστοτε βροχής (VWM) για το συνολικό διαλυτό φώσφορο, το διαλυτό ανόργανο φώσφορο και το διαλυτό οργανικό φώσφορο.

Πίνακας 4.1: Μέσες μηνιαίες τιμές VWM ($\mu\text{mol/L}$) για TDP, DIP και DOP για τις δύο περιοχές

*όπου n , αριθμός δειγμάτων

ΥΓΡΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ						
ΜΗΝΕΣ	TDP		DIP		DOP	
	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ	ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ
ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ	1,7 (n=16)	2,4 (n=18)	0,1	0,3	1,6	2,1
ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ	3,0 (n=10)	2,7 (n=12)	0,2	0,2	2,8	2,5
ΜΑΡΤΙΟΣ	1,7 (n=10)	1,8 (n=11)	0,1	0,2	1,6	1,7
ΑΠΡΙΛΙΟΣ	2,4 (n=4)	3,0 (n=11)	0,2	0,4	2,1	2,5
ΜΑΙΟΣ	1,8 (n=5)	2,1 (n=4)	0,4	0,7	1,4	1,3
ΙΟΥΝΙΟΣ	3,5 (n=1)	2,2 (n=3)	0,0	0,1	3,4	2,0
ΙΟΥΛΙΟΣ	3,9 (n=1)	-	0,1	-	3,8	-
ΑΥΓΟΥΣΤΟΣ	5,0 (n=1)	-	0,2	-	4,8	-
ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ	1,7 (n=4)	3,4 (n=4)	0,3	0,3	1,4	3,1
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ	2,6 (n=5)	1,3 (n=5)	0,0	0,1	2,6	1,2
ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ	3,3 (n=7)	3,7 (n=8)	0,2	0,6	3,1	3,1
ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ	2,4 (n=7)	2,2 (n=7)	0,2	0,1	2,1	2,1

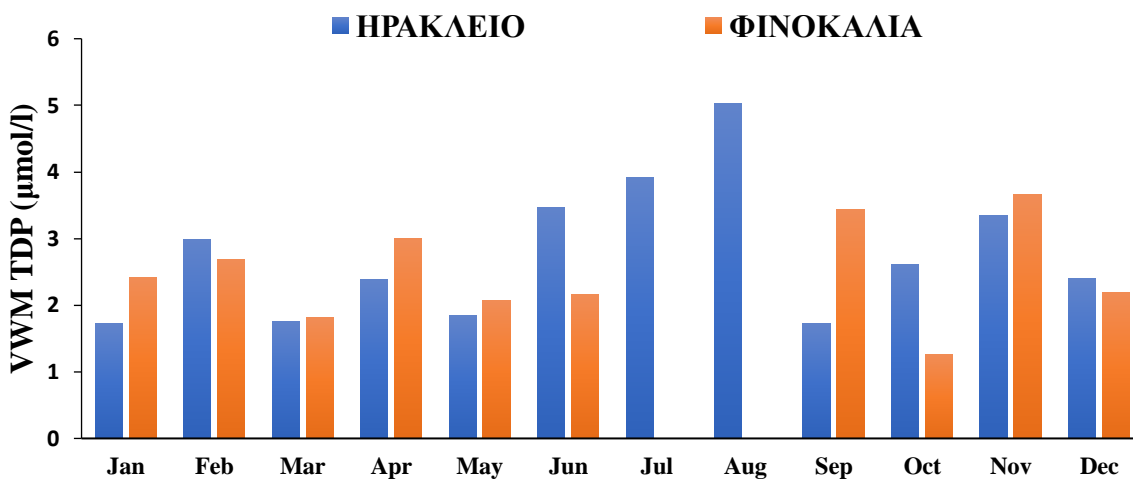
Στον πίνακα 4.1 όπου αναγράφονται οι τιμές VWM για δείγματα βροχών στις δυο περιοχές, παρατηρούνται κάποιες διαφορές οι οποίες διακρίνονται καλύτερα στα πιο κάτω διαγράμματα που ακολουθούν.



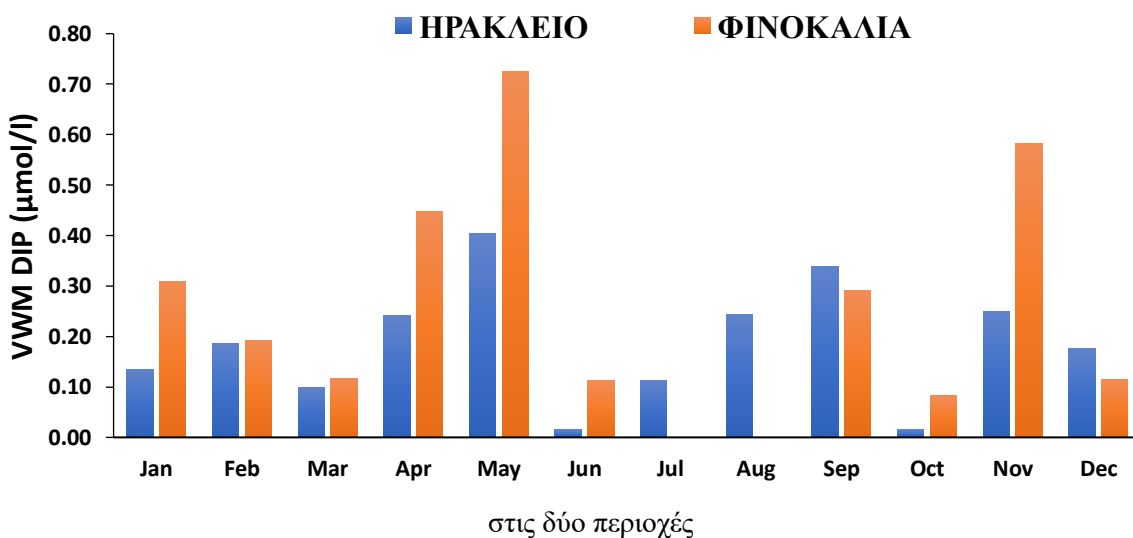
Εικόνα 4.1: Εποχιακή Διακύμανση και μέσες μηνιαίες τιμές VWM (μmol/L) για TDP, DIP, DOP στη βροχή του Φινοκαλιά (I) και Ηρακλείου (II)

Πριν συγκρίνουμε τις δυο περιοχές ως προς τις τιμές του VWM, αξίζει να αναφερθεί ότι για την περιοχή του Ηρακλείου κατά τους μήνες Ιούνιος, Ιούλιος και Αύγουστος οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν για ένα επεισόδιο βροχής. Είναι σημαντικό να αναφερθεί η μεγάλη συνεισφορά του οργανικού φωσφόρου στον ολικό διαλυτό φώσφορο που παρατηρείται και στις δυο περιοχές.

Παρατηρώντας τις τιμές VWM για τις δύο περιοχές, παρουσιάζεται μια σχετικά πολύ καλή συσχέτιση όσο αφορά τη εποχιακή διακύμανση με τις τιμές του συνολικού φωσφόρου (TDP) να γίνονται μέγιστες το Σεπτέμβριο και το Νοέμβριο για την περιοχή του Φινοκαλίου και τον Αύγουστο για την περιοχή του Ηρακλείου.



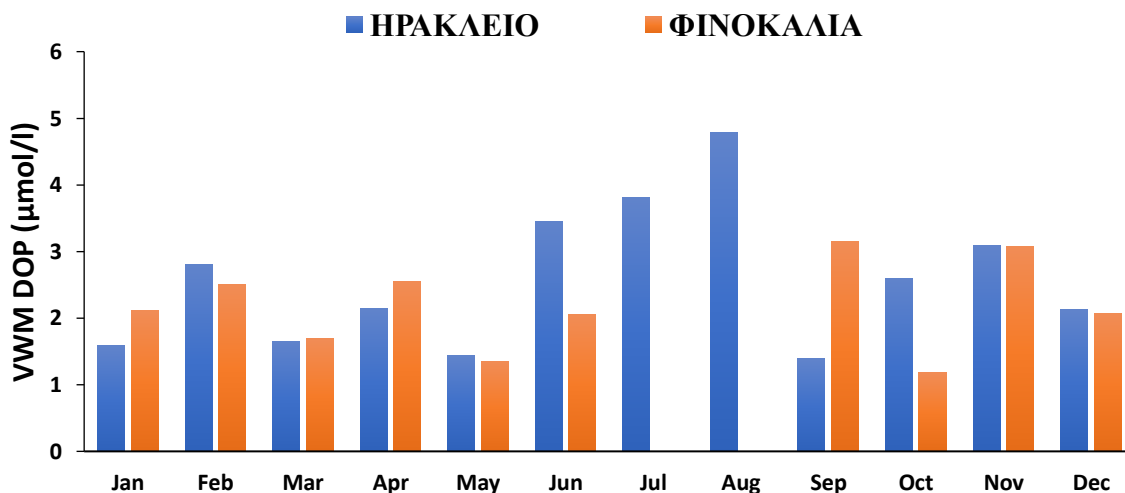
Εικόνα 4.2: Εποχιακή Διακύμανση και μέσες μηνιαίες τιμές VWM (μmol/L) για τον TDP συγκριτικά



Εικόνα 4.3: Εποχιακή Διακύμανση και μέσες μηνιαίες τιμές VWM (μmol/L) για τον DIP συγκριτικά στις δύο περιοχές

Παρόμοιες παρατηρήσεις επισημαίνουμε και στη εποχιακή διακύμανση του διαλυτού ανόργανου φωσφόρου (εικόνα 4.3). Και για τις δυο περιοχές παρατηρείται μέγιστη τιμή το Μάιο,

γεγονός που μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι υπάρχει μια εποχικότητα με τις τιμές να μεγιστοποιούνται κατά τους καλοκαιρινούς μήνες.



Εικόνα 4.4: Εποχιακή Διακύμανση και μέσες μηνιαίες τιμές VWM (μmol/L) για τον DOP συγκριτικά στις δύο περιοχές

Όσο αφορά το διαλυτό οργανικό φώσφορο (εικόνα 4.4) παρατηρείται μια παρόμοια εποχικότητα στις τιμές για τις δυο περιοχές καθώς και τις τιμές του να μεγιστοποιούνται τους καλοκαιρινούς μήνες.

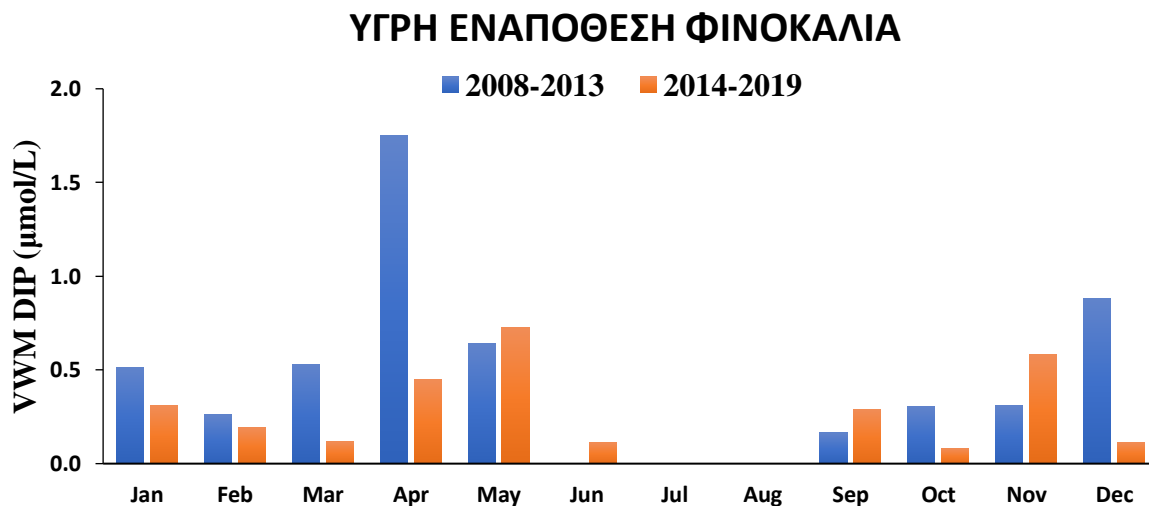
Οι μέγιστες τιμές του διαλυτού φωσφόρου και στις τρεις περιπτώσεις (TDP, DIP, DOP) όπως προαναφέρθηκε παρουσιάζονται κυρίως κατά τους καλοκαιρινούς μήνες. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το καλοκαίρι επικρατούν συνθήκες κατά τις οποίες το ποσοστό του διαλυτού φωσφόρου αποκτά υψηλότερες τιμές. Μια συνθήκη που ίσως επηρεάζει άμεσα τις συγκεκριμένες τιμές είναι το pH (μείωση pH, αύξηση διαλυτότητας) και συνεπώς των ιόντων που επικρατούν στο νερό της βροχής. Επίσης, οι τιμές μάζας σκόνης οι οποίες σχετίζονται άμεσα με την ύπαρξη κατιόντων (πχ. κατιόντα ασβεστίου), μπορούν να επηρεάσουν τις ποσότητες του διαλυτού φωσφόρου. Τέλος, ένας άλλος παράγοντας είναι η προέλευση αέριων μαζών που στη συγκεκριμένη μελέτη κατά τους καλοκαιρινούς μήνες επικρατούσαν κυρίως ΒΑ άνεμοι. Οι προαναφερόμενοι αλληλένδετοι παράγοντες θα αναλυθούν σε επόμενη ενότητα.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η σύγκριση τιμών της παρούσας μελέτης με προηγούμενη. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται το εύρος και η ετήσια μέση τιμή των τιμών VWM (μmol/L) για την περιοχή του Φινοκαλιά συγκριτικά με την προηγούμενη μελέτη (2008-2013) καθώς και το

ενδεικτικό διάγραμμα παρουσίασης του διαλυτού ανόργανου φωσφόρου συγκριτικά στις δυο μελέτες.

Πίνακας 4.2: Σύγκριση τιμών VWM ($\mu\text{mol/L}$) με προηγούμενη μελέτη για την περιοχή του Φινοκαλιά

ΥΓΡΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ (ΠΕΡΙΟΧΗ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ)						
	ΕΥΡΟΣ ΤΙΜΩΝ			ΜΕΣΗ ΤΙΜΗ ΕΤΗΣΙΩΣ		
	TDP	DIP	DOP	TDP	DIP	DOP
ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΗ ΜΕΛΕΤΗ (2008-2013)	0,4-3,5	0,2-1,7	0,2-3,2	2,1	0,9	1,3
ΠΑΡΟΥΣΑ ΜΕΛΕΤΗ (2014-2019)	1,3-3,7	0,1-0,7	1,2-3,1	4,0	1,0	3,0



Εικόνα 4.5: Μηνιαίες τιμές VWM ($\mu\text{mol/L}$) του DIP συγκριτικά με προηγούμενη μελέτη

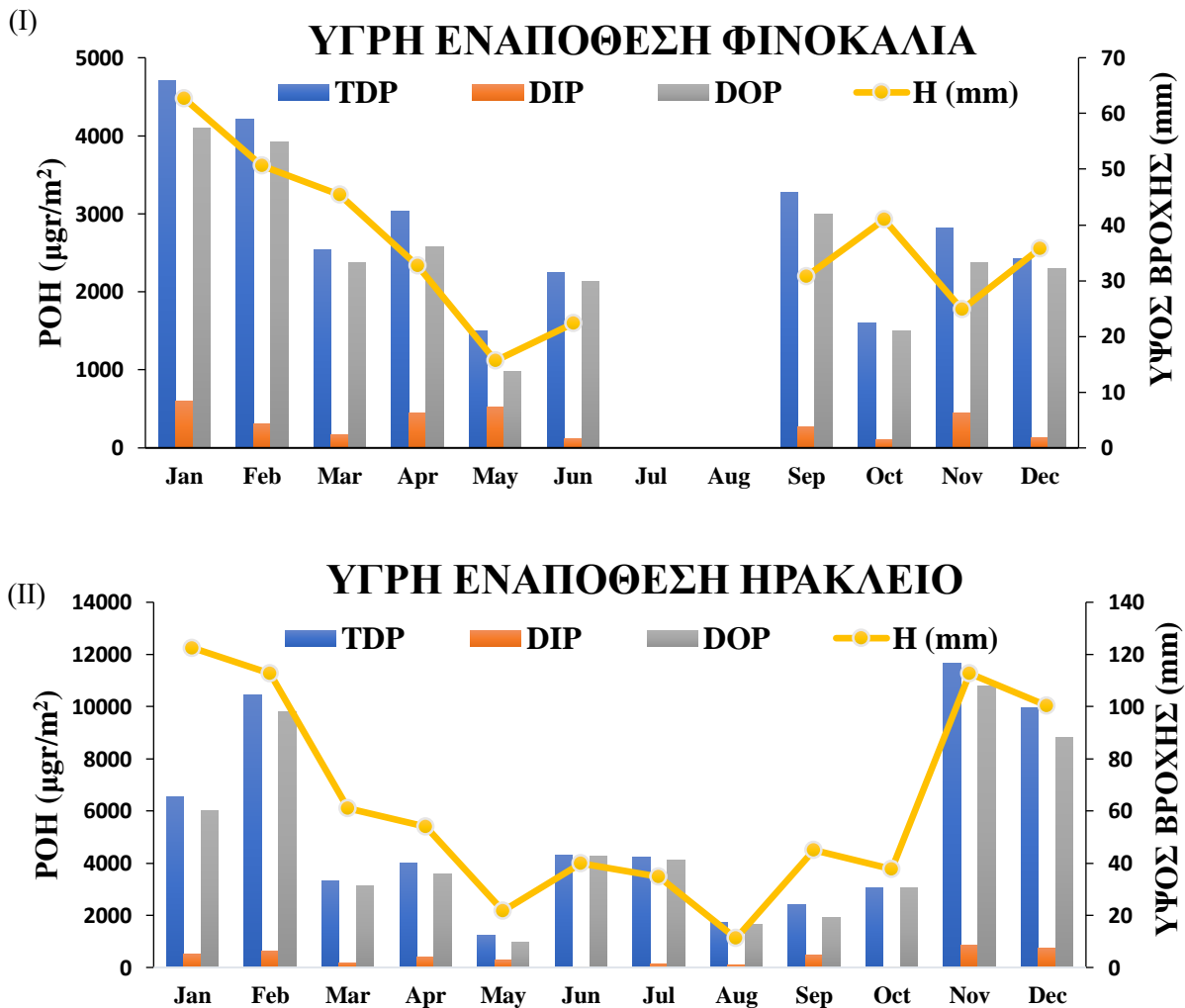
Στο διάγραμμα της εικόνας 4.5 αποδεικνύεται μια καλή συσχέτιση συγκριτικά στις δυο μελέτες για τον ανόργανο φώσφορο με εξαίρεση δυο μήνες, οι οποίοι παρουσιάζουν σχετικά μια μεγάλη απόκλιση (Απρίλιο και Δεκέμβριο). Η διαφορά αυτή ίσως οφείλεται στις αλλαγές του pH

για τη συγκεκριμένη περίοδο ή πιθανόν σε κάποια έντονα επεισόδια σκόνης κατά τη χρονική περίοδο 2008-2013.

4.2.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την εναπόθεση φωσφόρου

4.2.1.1 Ύψος υγρής εναπόθεσης

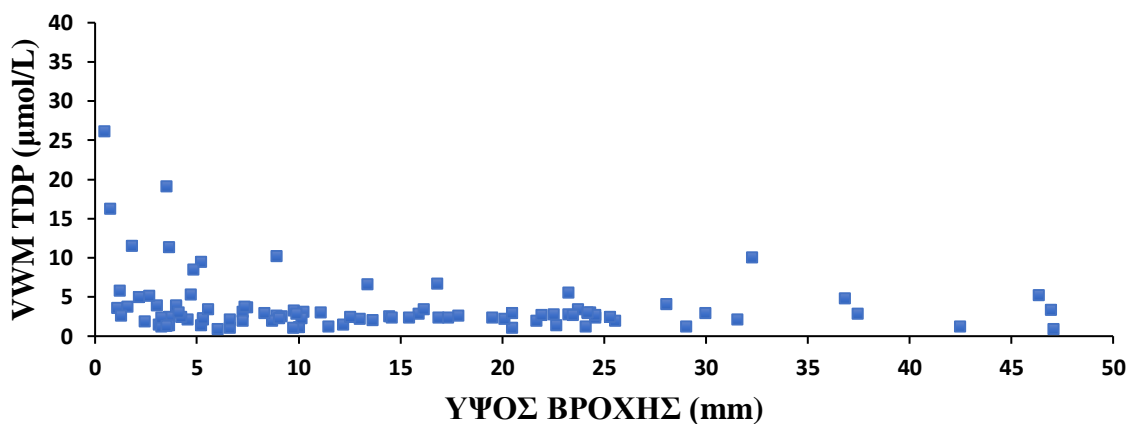
Το ύψος της βροχόπτωσης είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την κατανομή των διαφόρων στοιχείων, όπως είναι και το στοιχείο που μελετάμε. Στους μήνες όπου παρατηρείται σχετικά μικρή βροχόπτωση, η εναπόθεση θα είναι περιορισμένη ενώ στους μήνες όπου η βροχόπτωση είναι μεγάλη, η εναπόθεση θα παρουσιάζει υψηλότερες μετρήσεις.



Εικόνα 4.6: Μέση μηνιαία ροή εναπόθεσης (TDP), (DIP) και (DOP) σε σχέση με το ύψος της βροχόπτωσης στην περιοχή Φινοκαλιά (I) και Ηράκλειο (II)

Είναι ξεκάθαρο ότι το ύψος της βροχόπτωσης παίζει σημαντικό ρόλο στην υγρή εναπόθεση. Πιο αναλυτικά, σε μήνες όπου υπήρχε έντονη βροχόπτωση παρατηρήθηκε και αυξημένη τιμή ροής εναπόθεσης των στοιχείων, ενώ αντίθετα σε μήνα που η βροχόπτωση είναι σχετικά μικρή, η εναπόθεση των στοιχείων είναι περιορισμένη. Συμπερασματικά, η μεταβλητότητα της εναπόθεσης του στοιχείου ακολουθεί αυτή της βροχόπτωσης. Βέβαια, υπάρχουν και μήνες κατά τους οποίους, παρόλο που η βροχόπτωση είναι σχετικά περιορισμένη, η εναπόθεση παρουσιάζει υψηλή τιμή ροής, το οποίο πιθανόν να οφείλεται σε κάποιο άλλο παράγοντα. Αυτό που παρατηρείται και σε αυτά τα διαγράμματα είναι η μεγάλη συνεισφορά του οργανικού φωσφόρου στον ολικό διαλυτό φώσφορο.

ΥΓΡΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ

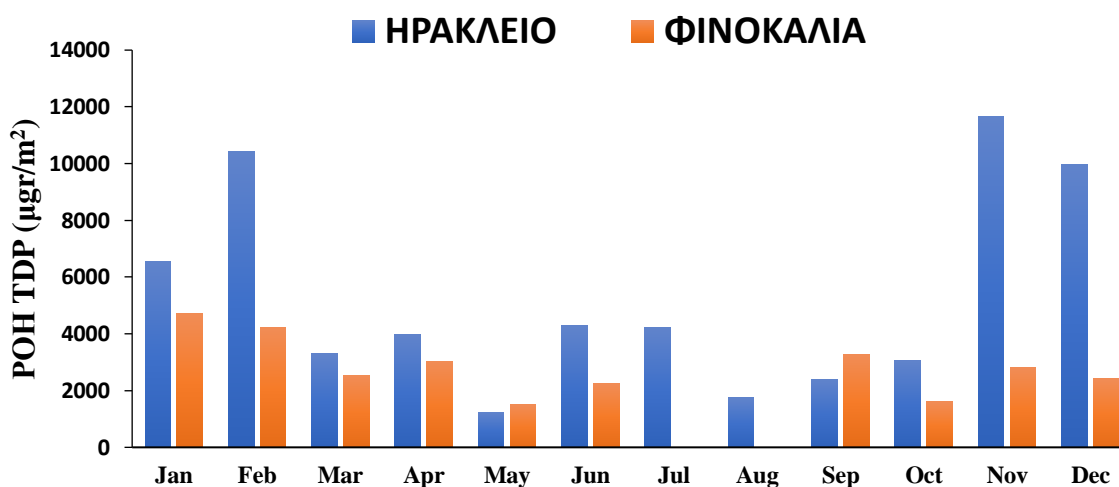


Εικόνα 4.7: Η συγκέντρωση TDP σε $\mu\text{mol/L}$ συναρτήσει του ύψους βροχής (mm) στα δείγματα υγρής εναπόθεσης στην περιοχή του Φινοκαλιά (2014-2019)

Στο παραπάνω διάγραμμα (εικόνα 4.7) παρουσιάζονται οι τιμές WWM ($\mu\text{mol/L}$) του ολικού διαλυτού φωσφόρου συναρτήσει του ύψους της βροχής. Παρατηρείται ότι με την αύξηση του ύψους της βροχόπτωσης οι συγκεντρώσεις του φωσφόρου μειώνονται (μεγαλύτερη αραίωση στα δείγματα), ενώ σε μικρότερες τιμές του ύψους της βροχής οι συγκεντρώσεις αποκτούν μεγαλύτερες τιμές (μικρότερη αραίωση στα δείγματα). Την ίδια τάση ακολουθούν και οι συγκεντρώσεις του ανόργανου και οργανικού φωσφόρου.

Στο πιο κάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι μηνιαίες τιμές ροής υγρής εναπόθεσης για το TDP συγκριτικά στις δυο περιοχές. Συγκρίνοντας τις δύο περιοχές, το πρώτο που παρατηρούμε είναι ότι η βροχόπτωση στην περιοχή του Ηρακλείου έχει φανερά υψηλότερες τιμές από αυτές

στην περιοχή του Φινοκαλιά. Συνεπώς, οι τιμές ροής των μορφών φωσφόρου στην δεύτερη περιοχή θα είναι χαμηλότερες. Οι αέριες μάζες έχουν κυρίως βορειοδυτική προέλευση, έτσι έρχονται πρώτα σε επαφή με στεριά (περιοχή Χανιών) προκαλώντας εκεί την μεγαλύτερη βροχόπτωση και μειώνεται προχωρώντας ανατολικά ξεκινώντας από το νομό Ηρακλείου και ακολούθως, στο νομό Λασιθίου (σταθμός στο Φινοκαλιά) όπου παρουσιάζονται και οι μικρότερες τιμές βροχοπτώσεων.



Εικόνα 4.8: Μέση μηνιαία τιμή ροής (μgr/m²) υγρής εναπόθεσης για τον TDP συγκριτικά στις δύο περιοχές

4.2.1.2 pH υγρής εναπόθεσης

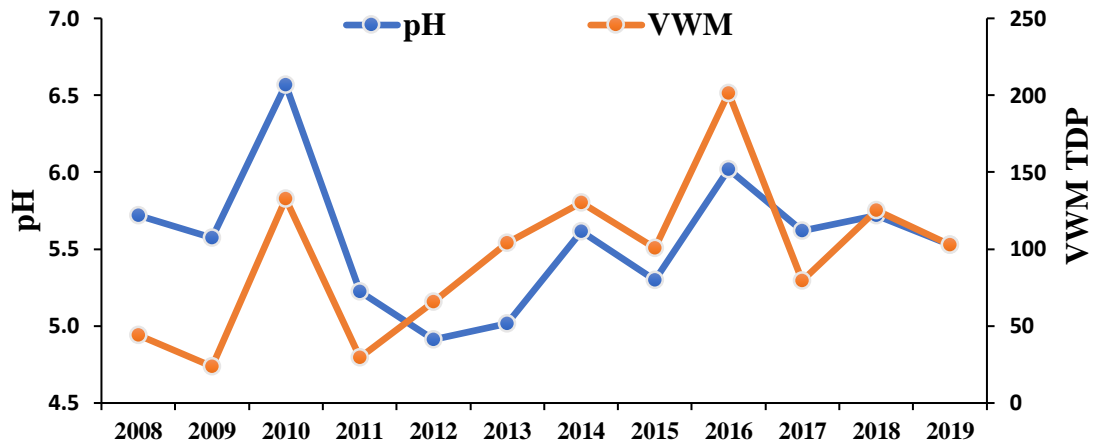
Το pH εναπόθεσης είναι ακόμη ένας παράγοντας που επηρεάζει ξεκάθαρα την εναπόθεση των διαφόρων στοιχείων και στην προκειμένη περίπτωση του φωσφόρου.

Παρακάτω παρουσιάζονται διαγράμματα συσχέτισης της διαχρονικής μεταβολής του pH και του VWM για την περίοδο δειγματοληψίας της παρούσας μελέτης για την περιοχή του Φινοκαλιά (2014-2019).

Παρακάτω παρουσιάζεται η συσχέτιση διαχρονικής μεταβολής του pH και του VWM (μmol/L) για την υγρή εναπόθεση Φινοκαλιά για το 2008-2019 (2008-2013: δεδομένα από προηγούμενες μετρήσεις στο Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ).

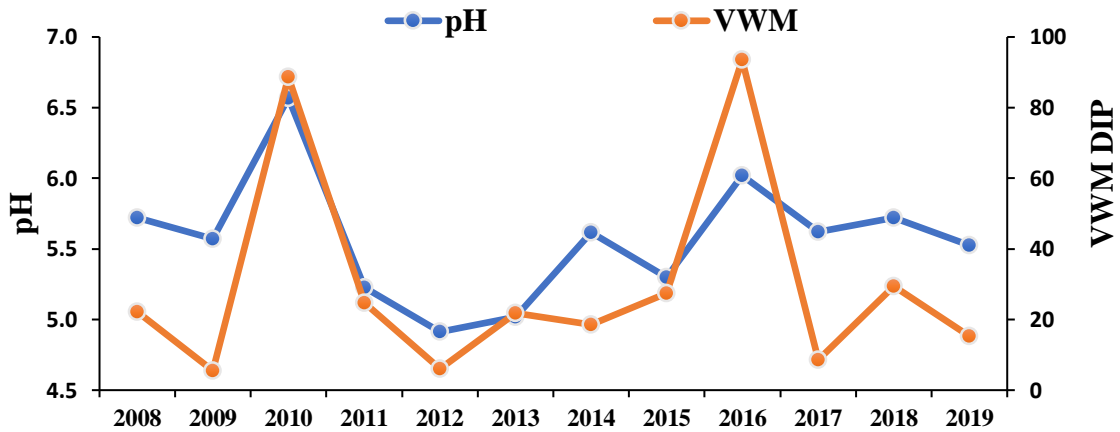
(I)

ΥΓΡΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ



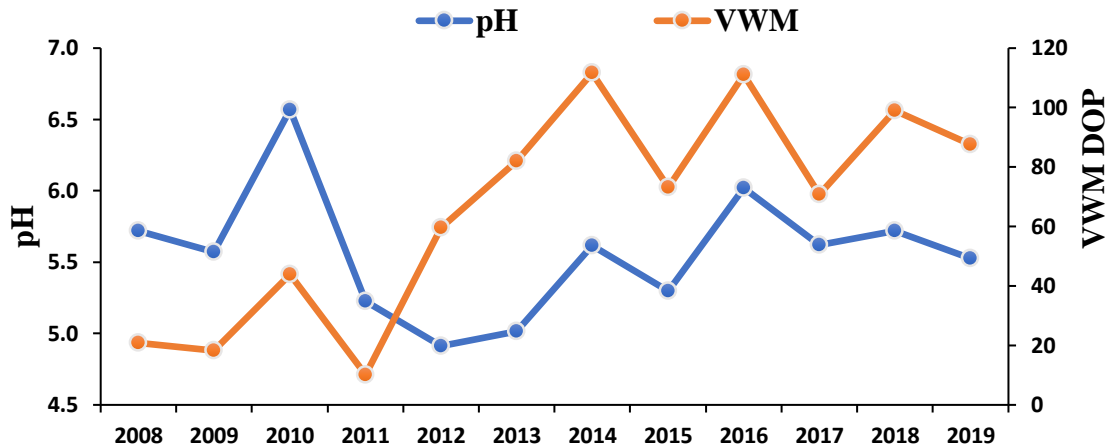
(II)

ΥΓΡΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ



(III)

ΥΓΡΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ

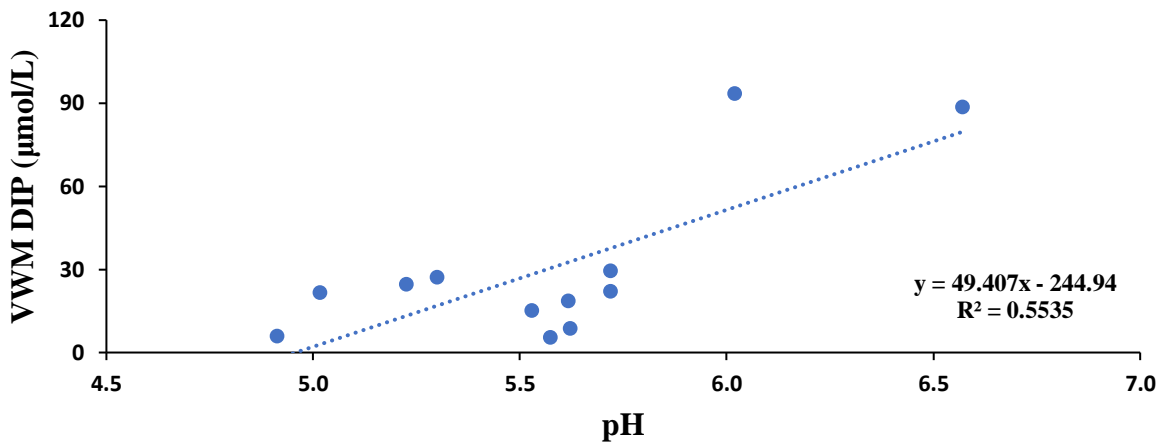


Εικόνα 4.9: Συσχέτιση διαχρονικής μεταβολής του pH και VWM (μmol/L) του TDP (I), του DIP (II) και του DOP (III) – (ετήσιες τιμές) για την περιοχή του Φινοκαλιά για τη χρονική περίοδο 2008-2019

Για την περιοχή του Φινοκαλιά παρατηρούμε μια πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ του pH και των ετήσιων τιμών VWM, ακολουθώντας την ίδια τάση διαχρονικά. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει την άμεση επίδραση που έχει ο συγκεκριμένος παράγοντας με τις τιμές του στοιχείου της παρούσας μελέτης.

Παρατηρώντας τη διαχρονική μεταβολή από το 2008, εντοπίζεται μια μειωτική τάση του pH ιδιαίτερα από το 2011 μέχρι το 2013. Αυτό που φαίνεται στο διάγραμμα της εικόνας 4.9 (III) είναι ότι αυτή η μεταβολή προκαλεί μια αυξητική τάση στις τιμές VWM του DOP. Επίσης, από το 2014 έως και το 2019 παρατηρείται παρόμοια διαχρονική τάση στις τιμές pH και VWM για τον DOP, εφόσον τα μέγιστα και τα ελάχιστα διακρίνονται στις ίδιες χρονιές. Το ίδιο παρατηρείται και για τον TDP (I). Όσο αφορά τον ανόργανο φώσφορο, αν εξαιρέσουμε το 2016 στο οποίο πιθανόν να παρουσιάστηκαν έντονα επεισόδια σκόνης, οι υπόλοιπες χρονιές παρουσιάζουν σχετικά χαμηλές τιμές του στοιχείου.

ΥΓΡΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ

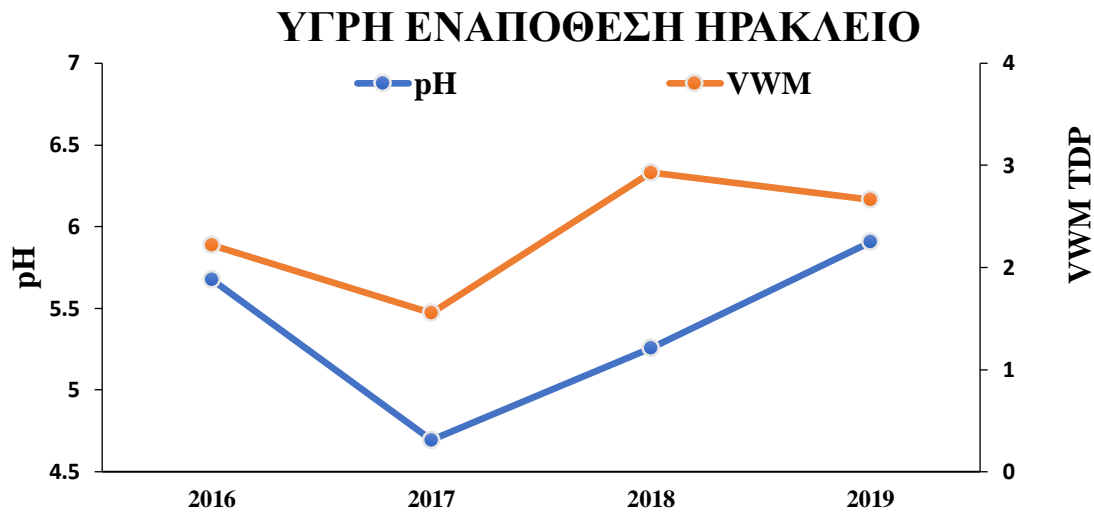


Εικόνα 4.10: Ετήσιες τιμές VWM (μmol/L) του DIP συναρτήσει του pH σε δείγματα υγρής εναπόθεσης στην περιοχή του Φινοκαλιά (2008-2019)

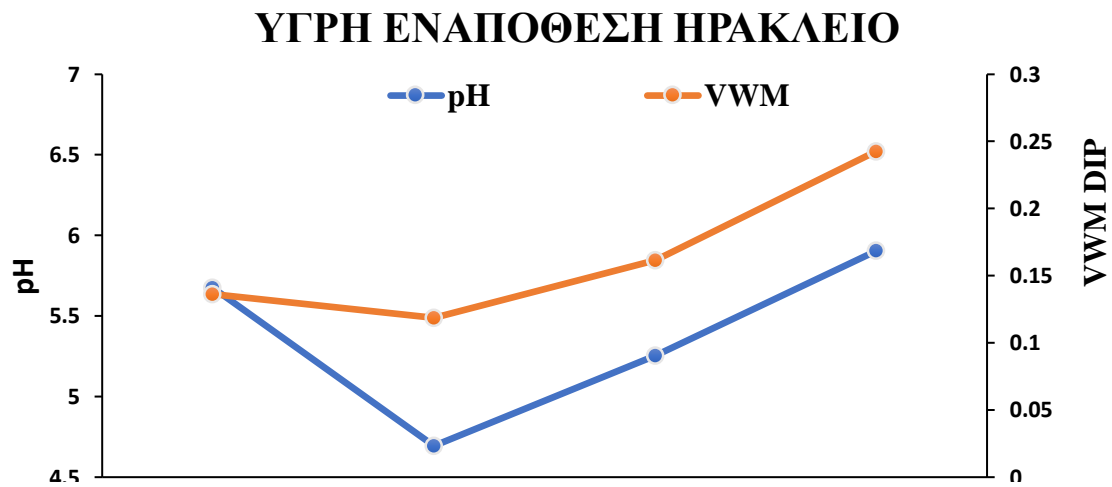
Στο διάγραμμα της εικόνας 4.11 παρουσιάζεται μια καλή συσχέτιση μεταξύ του VWM των δειγμάτων υγρής εναπόθεσης Φινοκαλιά σε σχέση με το pH για τον διαλυτό ανόργανο φώσφορο για τη χρονική περίοδο 2008-2019.

Όσο αφορά την περιοχή του Ηρακλείου (2016-2019), τα διαγράμματα στην εικόνα 4.12 μας οδηγούν στις ίδιες παρατηρήσεις με αυτές για την περιοχή του Φινοκαλιά. Υπάρχει μία πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ των δύο παραμέτρων, όπως επίσης και ομοιότητα στη διαχρονική τάση.

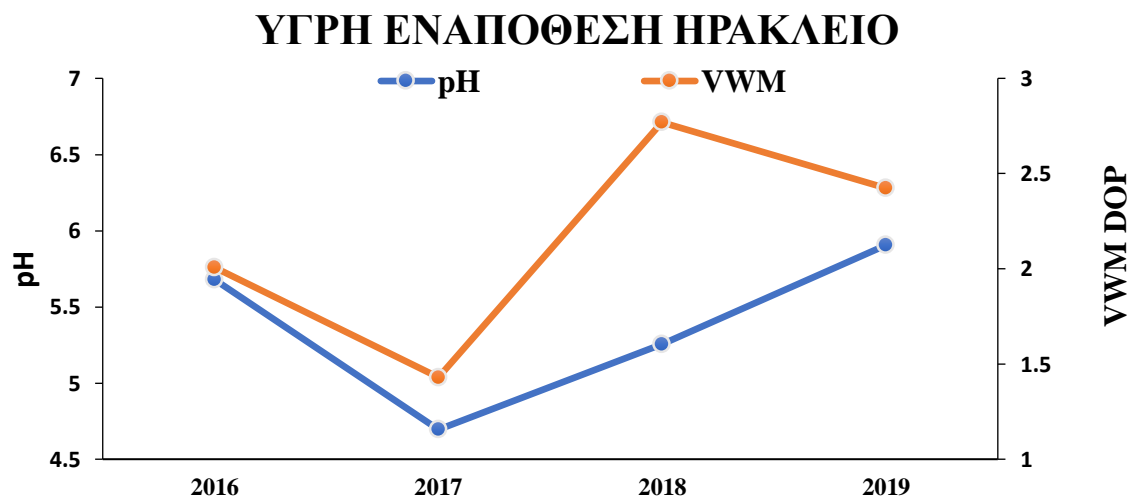
(I)



(II)



(III)

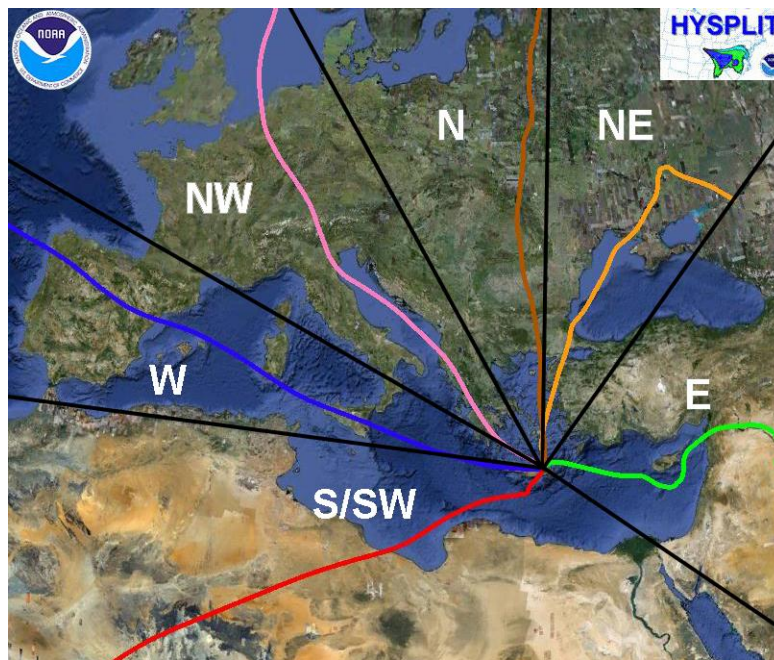


Εικόνα 4.11: Συσχέτιση διαχρονικής μεταβολής του pH και VWM ($\mu\text{mol/L}$) του TDP (I), του DIP (II) και του DOP (III) – (ετήσιες τιμές) για την περιοχή του Ηρακλείου

4.2.1.3 Προέλευση Αέριων Μαζών

Η δυναμική της ατμόσφαιρας επηρεάζει αναμφισβήτητα τα επίπεδα των συγκεντρώσεων χημικών ενώσεων που την αποτελούν. Η δυναμική αναφέρεται στη μετεωρολογία της ατμόσφαιρας, η οποία μελετά σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την πηγή των προαναφερόμενων ενώσεων σε τοπική αλλά και σε ευρεία κλίμακα. Επίσης, μας δίνει πληροφορίες σχετικά με το χρόνο ζωής τους.

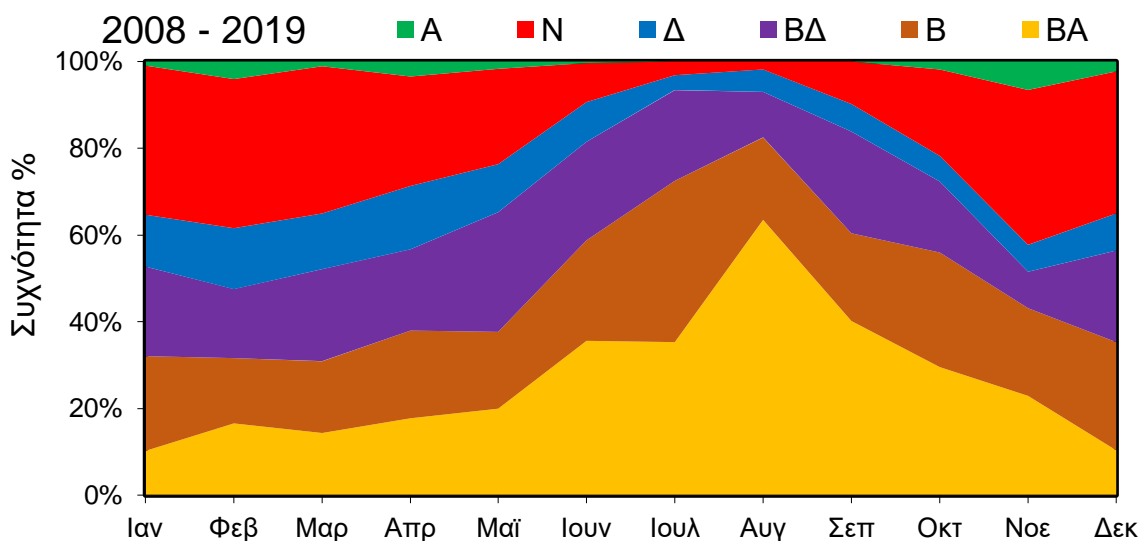
Καθώς το σύννεφο ταξιδεύει εμπλουτίζεται από τις διάφορες χημικές ενώσεις ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους στην ατμόσφαιρα από όπου διέρχεται. Έτσι, για αέριες μάζες που έχουν προέλευση από περιοχές με έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα αναμένεται το ξέπλυμα τους (μέσω της υγρής και ξηρής εναπόθεσης) να έχει τελείως διαφορετική χημική σύσταση από τις αέριες μάζες που έχουν προέλευση από τη βόρεια Αφρική, όπου αναμένεται η συμμετοχή στοιχείων που πηγάζουν από την έρημο Σαχάρα, όπως το Ca, να είναι σημαντική.



Εικόνα 4.12: Προέλευση αέριων μαζών και κύριοι τομείς (περιοχή Φινοκαλιά)

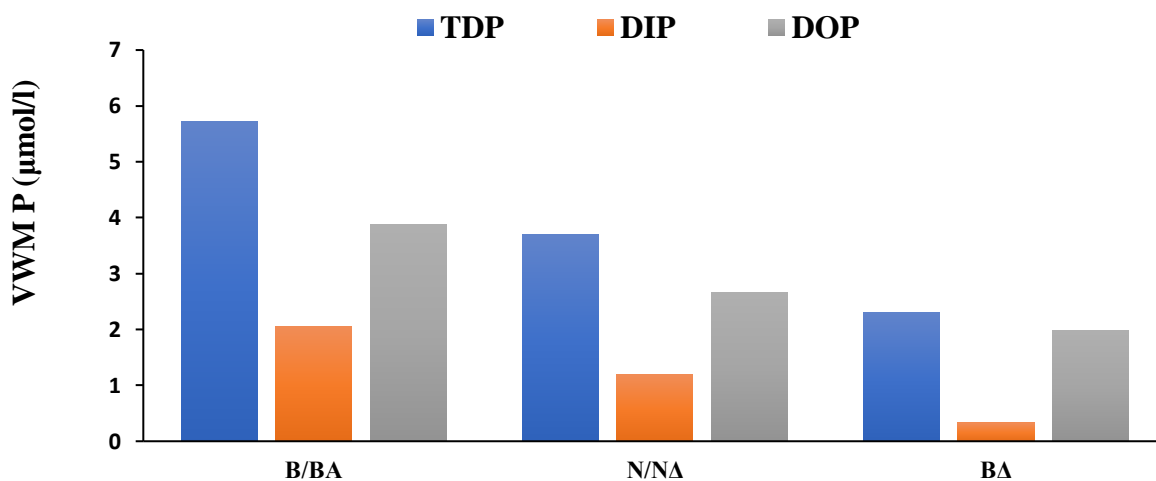
Προκειμένου να διερευνηθεί ο ρόλος της προέλευσης των αέριων μαζών στα μετρούμενα επίπεδα του διαλυτού φωσφόρου έλαβε χώρα μελέτη με ρετροπορείες για όλα τα δείγματα.

Οι ρетроπορείες των αέριων μαζών υπολογίστηκαν βάσει του HYSPLIT-4 (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) σε 24ωρη βάση σε ύψος 1km και 3km. Με επίκεντρο το σταθμό του Φινοκαλιά ξεχώρισαν έξι τομείς ανάλογα με την προέλευση των αερίων μαζών, οι οποίοι απεικονίζονται στην εικόνα 4.13. Ακολούθως, παρουσιάζεται διάγραμμα κατανομής για την χρονική περίοδο 2008-2019 σχετικά με την επικρατέστερη προέλευση αερίων μαζών ανά μήνα.



Εικόνα 4.13: Διάγραμμα κατανομής προέλευσης αερίων μαζών

Από το πιο πάνω διάγραμμα (Εικόνα 4.13), μπορούμε να δικαιολογήσουμε πιθανές αυξημένες συγκεντρώσεις φωσφορικών ειδών ανάλογα με το ποιοι άνεμοι επικρατούσαν κατά το συγκεκριμένο επεισόδιο ή το μήνα. Κατά τους καλοκαιρινούς μήνες (Μάιος-Οκτώβριος), όπου παρουσιάζεται και η μέγιστη εναπόθεση του φωσφόρου, επικρατούσαν ΒΑ άνεμοι, οι οποίοι πιθανόν να έφεραν στην ατμόσφαιρα της περιοχής σωματίδια ανθρωπογενούς εκπομπής. Τα συγκεκριμένα σωματίδια έχουν μεγαλύτερο ποσοστό διαλυτότητας συγκριτικά με τα σωματίδια φυσικής εκπομπής που προέρχονται κυρίως από την Έρημο Σαχάρα (ΝΑ άνεμοι). Το γεγονός αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η προέλευση αερίων μαζών αποτελεί ακόμη ένα παράγοντα που επηρεάζει την εναπόθεση των στοιχείων.



Εικόνα 4.14: Κατανομή μορφών φωσφόρου με βάση την προέλευση ανέμων

Στο παραπάνω διάγραμμα (εικόνα 4.14) παρατηρείται πως ο διαλυτός φώσφορος αποκτά μεγαλύτερες τιμές υπό την επίδραση Βόρειων/Βορειοανατολικών ανέμων. Ακολουθούν οι Νότιοι/Νοτιοδυτικοί άνεμοι και τέλος, οι Βορειοδυτικοί. Το γεγονός αυτό μπορεί να δικαιολογηθεί εφόσον οι βιομηχανικές ή οι ανθρωπογενείς εκπομπές αποτελούν πηγή διαλυτού φωσφόρου και έχουν κυρίως Βόρειο/ Βορειοανατολική προέλευση. Μια άλλη σημαντική πηγή διαλυτού φωσφόρου είναι επίσης και τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης (από την έρημο Σαχάρα που βρίσκεται νότια της Κρήτης), εφόσον αυξάνουν τα επίπεδα συνολικού φωσφόρου. Αυτό φαίνεται και στο διάγραμμα εφόσον οι Νότιοι/Νοτιοδυτικοί άνεμοι, οι οποίοι παρουσιάζονται μετά τους Βόρειους/Βορειοανατολικούς, φαίνεται να επιδρούν και αυτοί με τη σειρά τους τη εναπόθεση του διαλυτού φωσφόρου.

4.2.2 Διαχρονική διακύμανση διαλυτού φωσφόρου σε υγρή και ξηρή εναπόθεση

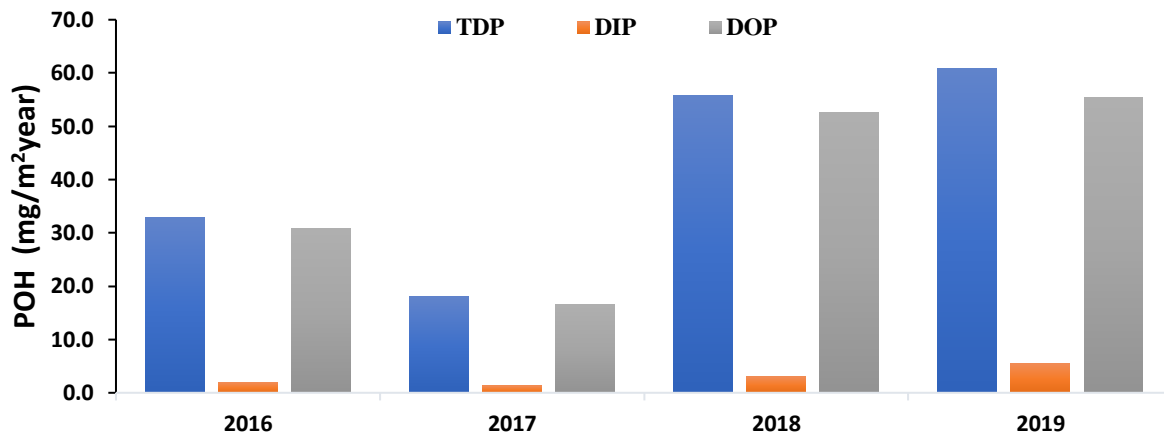
Από τα παραπάνω δεδομένα ανάλυσης υπολογίστηκε η ετήσια ροή διαλυτού φωσφόρου (ολικού, ανόργανου και οργανικού) για την περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου. Στον πιο κάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της παρούσας διατριβής και για τις δυο περιοχές δειγματοληψίας.

Πίνακας 4.3: Ετήσιες τιμές ροής (mgr/m²/y) TDP, DIP και DOP για την περιοχή Φινοκαλιά και Ηρακλείου

ΕΙΔΟΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ	ΕΤΟΣ	TDP (mg/ m²/y)	DIP (mg/ m²/y)	DOP (mg/ m²/y)
ΥΓΡΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ	2016	32,8	2,0	30,8
	2017	18,1	1,4	16,7
	2018	55,7	3,1	52,6
	2019	60,9	5,5	55,4
ΥΓΡΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ	2014	25,1	3,0	22,1
	2015	18,9	2,4	16,5
	2016	10,5	1,0	9,5
	2017	11,8	1,1	10,7
	2018	30,1	2,0	28,1
	2019	32,5	4,8	27,7
ΞΗΡΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ	2015	20,7	7,3	13,4
	2016	20,7	11,5	9,2
	2017	16,8	5,3	11,5

Κατά τον υπολογισμό των ετήσιων τιμών ροής του φωσφόρου για την υγρή και τη ξηρή εναπόθεση λήφθηκε υπόψη η περίοδος βροχόπτωσης και η ξηρή περίοδος αντίστοιχα. Για την περιοχή του Ηρακλείου ορίστηκαν όλοι οι μήνες του χρόνου ως περίοδος βροχόπτωσης, παρόλο που για τους μήνες Ιούνιο, Ιούλιο και Αύγουστο παρουσιάστηκε μόνο ένα επεισόδιο βροχόπτωσης το μήνα. Ακολούθως, για την υγρή εναπόθεση στην περιοχή του Φινοκαλιά λήφθηκαν υπόψη οι μήνες από το Σεπτέμβριο έως και τον Ιούνιο, ενώ για τη ξηρή εναπόθεση της περιοχής οι μήνες Μάιος έως Οκτώβριο (ξηρή περίοδος).

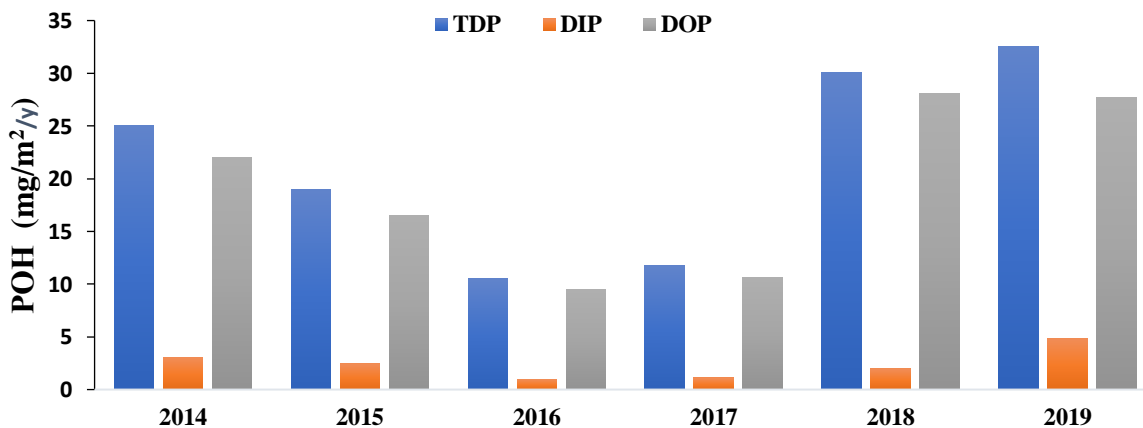
ΥΓΡΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΗΡΑΚΛΕΙΟΥ



Εικόνα 4.15: Διαχρονική μεταβολή υγρής εναπόθεσης φωσφόρου ($\text{mgr/m}^2/\text{y}$) στο Ηράκλειο

Η σημαντικότερη παρατήρηση στο πιο πάνω διάγραμμα είναι η υψηλότερη συνεισφορά οργανικού φωσφόρου στο συνολικό διαλυτό φώσφορο, συγκριτικά με τον ανόργανο. Επίσης, παρατηρείται μια αύξηση ροής των ειδών του φωσφόρου με το πέρασμα των χρόνων παρουσιάζοντας μέγιστο τις χρονιές 2018 και 2019. Αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η διαλυτότητα του φωσφόρου τις συγκεκριμένες χρονιές αποκτά υψηλότερες τιμές γεγονός που πολύ πιθανόν να οφείλεται στη γενική αλλαγή του pH (η μείωση pH εντείνει τη διαλυτότητα του φωσφόρου) που παρατηρείται στο νερό της βροχής.

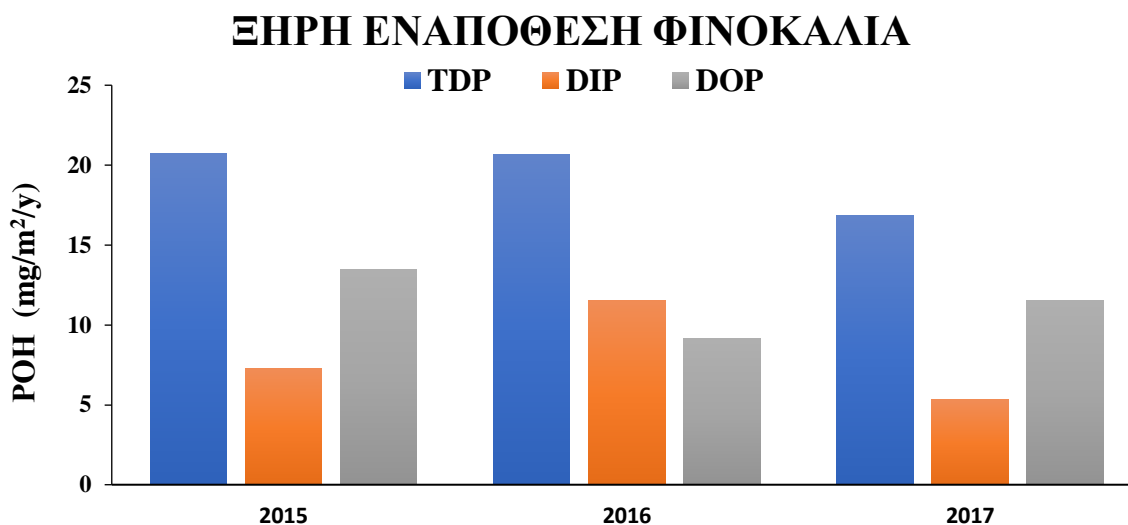
ΥΓΡΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ



Εικόνα 4.16: Διαχρονική μεταβολή υγρής εναπόθεσης φωσφόρου ($\text{mgr/m}^2/\text{y}$) στο Φινοκαλιά

Συνεχίζοντας στην εικόνα 4.16, όπου παρουσιάζεται η διαχρονική μεταβολή του φωσφόρου για την υγρή εναπόθεση στην περιοχή του Φινοκαλιά, οι παρατηρήσεις είναι σχετικά παρόμοιες αφού ο ανόργανος φώσφορος συνεχίζει να βρίσκεται σε χαμηλότερα επίπεδα συγκριτικά με τον οργανικό. Επίσης, ίδια παρατήρηση είναι και αυτή σχετικά με τις μέγιστες τιμές που παρουσιάζονται τις χρονιές 2018 και 2019.

Σημαντικό είναι επίσης το γεγονός ότι οι ετήσιες τιμές ροής στη περιοχή του Φινοκαλιά αποκτούν μικρότερες τιμές συγκριτικά με αυτές στην περιοχή του Ηρακλείου. Μία πιθανή αιτία είναι η μεγαλύτερη συχνότητα βροχόπτωσης που παρουσιάζεται στο Ηράκλειο. Οι υψηλότερες τιμές ροής πιθανόν να οφείλονται επίσης, στο χαρακτηρισμό της περιοχής. Ο δειγματολήπτης που χρησιμοποιείται για την περιοχή του Ηρακλείου είναι τοποθετημένος σε χώρο του Πανεπιστημίου, κοντά από το εργοστάσιο παραγωγής ενέργειας (Δ.Ε.Η). Έτσι, πιθανόν ο δειγματολήπτης να επηρεάζεται άμεσα από τις εκπομπές του συγκεκριμένου εργοστασίου. Σε αντίθεση, ο δειγματολήπτης στην περιοχή του Φινοκαλιά είναι μακριά από το αστικό κέντρο, σε μια απομακρυσμένη περιοχή.



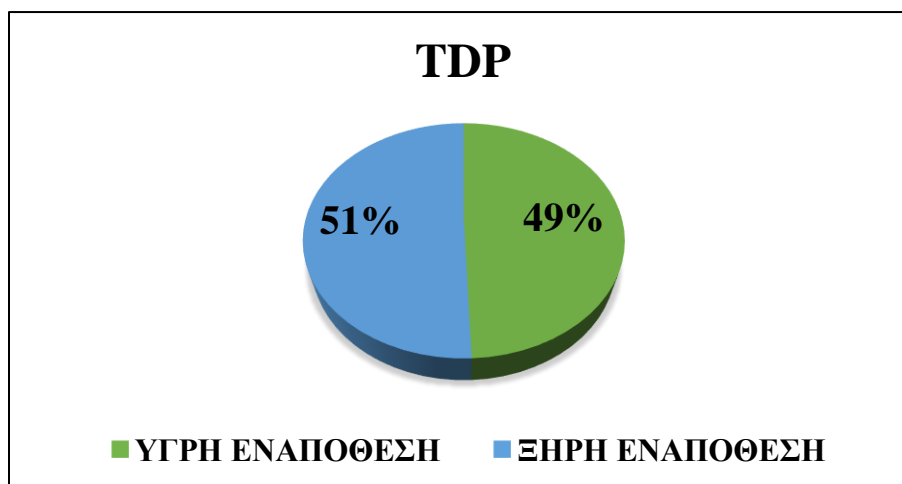
Εικόνα 4.17: Διαχρονική μεταβολή ροής ξηρής εναπόθεσης φωσφόρου (mg/m²/y) στο Φινοκαλιά

Σημαντικό είναι το αντίστοιχο διάγραμμα διαχρονικής μεταβολής για τα δείγματα ξηρής εναπόθεσης, εφόσον παρουσιάζεται για πρώτη φορά σε μελέτη. Κατά τη ξηρή εναπόθεση του φωσφόρου στην περιοχή του Φινοκαλιά κατά τη χρονική περίοδο 2015-2017 παρατηρείται μία

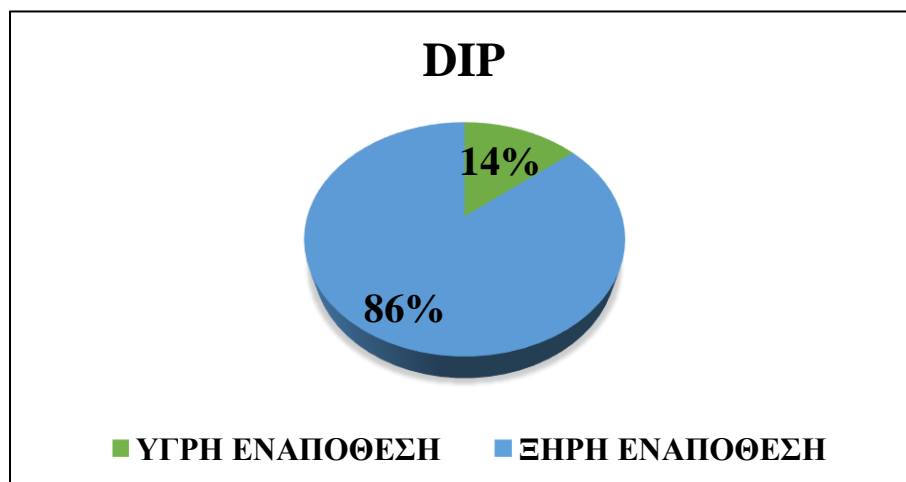
σχετικά πολύ σταθερή διακύμανση. Η συνεισφορά του διαλυτού οργανικού φωσφόρου εξακολουθεί να έχει υψηλότερες τιμές από αυτήν του ανόργανου με εξαίρεση το 2016. Παρόλα αυτά, συγκριτικά με την υγρή εναπόθεση και στις δύο περιοχές φαίνεται πως η συνεισφορά του ανόργανου φωσφόρου αποκτά υψηλότερες τιμές. Το γεγονός αυτό μας υπενθυμίζει ότι στη ξηρή εναπόθεση εντοπίζεται ο παράγοντας της μάζας σκόνης, παράγοντας που επιδρά σημαντικά στις συγκεντρώσεις του στοιχείου. Σε αντίθεση με την υγρή εναπόθεση, στην οποία περιλαμβάνονται μόνο τα επεισόδια σκόνης κατά τα οποία είχαμε βροχόπτωση, στη ξηρή εναπόθεση περιλαμβάνονται όλα τα επεισόδια σκόνης που σημειώνονται κατά την ξηρή περίοδο.

Συγκρίνοντας την υγρή εναπόθεση και τη ξηρή εναπόθεση Φινοκαλιά, για τη χρονική περίοδο 2015-2017 παρατηρείται ότι η ροή του ολικού διαλυτού φωσφόρου στη ξηρή εναπόθεση είναι μεγαλύτερη κατά ένα μικρό ποσοστό και για τις τρεις χρονιές. Το ίδιο ισχύει και για τον ανόργανο φώσφορο. Όσο αφορά τον οργανικό φώσφορο οι ετήσιες τιμές εναπόθεσης είναι σε παρόμοια επίπεδα. Αυτό μπορεί να αποδειχθεί καλύτερα στον πίνακα 4.3 όπου καταγράφονται οι τιμές για κάθε χρόνο. Η παρατήρηση αυτή πολύ πιθανό να οφείλεται στις μεταβολές του pH, το οποίο είναι ένας παράγοντας που έχει άμεση επίδραση στη διαλυτότητα του στοιχείου αλλά και στην ποσότητα της σκόνης που υπάρχει κατά την ίδια χρονική περίοδο.

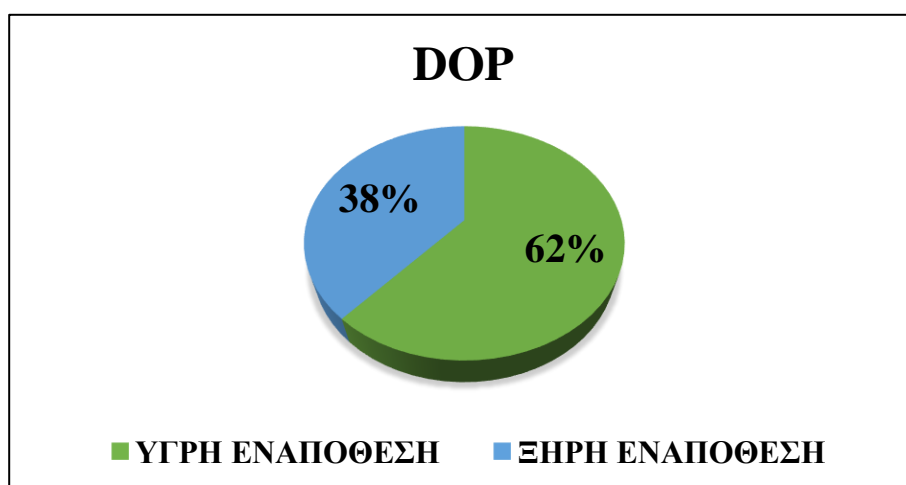
Παρακάτω παρουσιάζονται τα ποσοστά συνεισφοράς της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης (υγρή και ξηρή) για τις διάφορες μορφές του διαλυτού φωσφόρου (TDP, DIP, DOP).



Εικόνα 4.18: Ποσοστό συνεισφοράς υγρής και ξηρής εναπόθεσης στον ολικό διαλυτό φώσφορο (TDP)



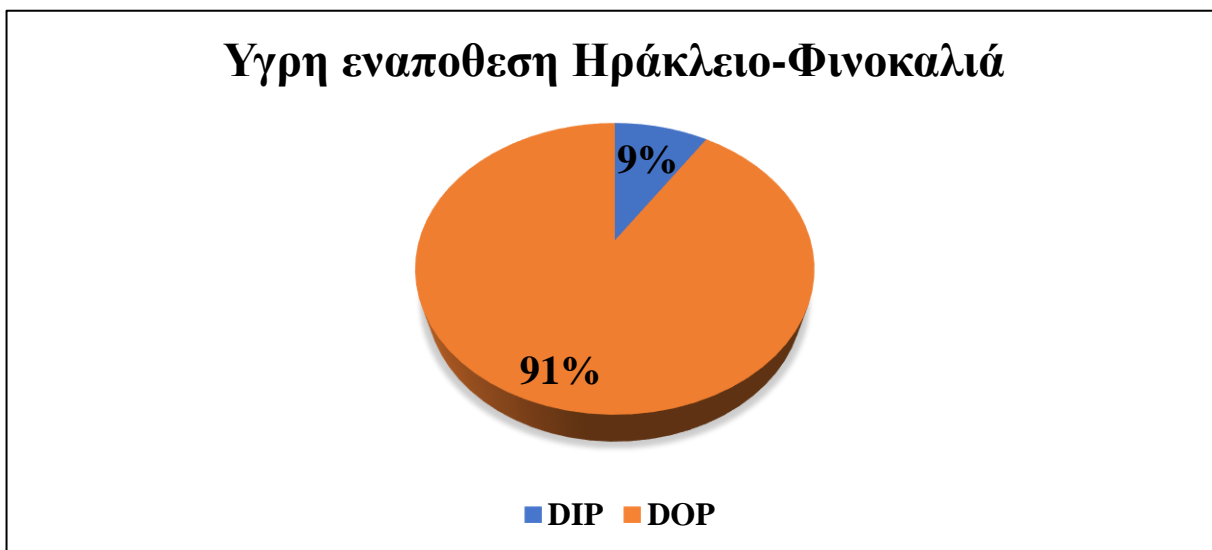
Εικόνα 4.19: Ποσοστό συνεισφοράς υγρής και ξηρής εναπόθεσης στην εναπόθεση διαλυτού ανόργανου φώσφορου (DIP)



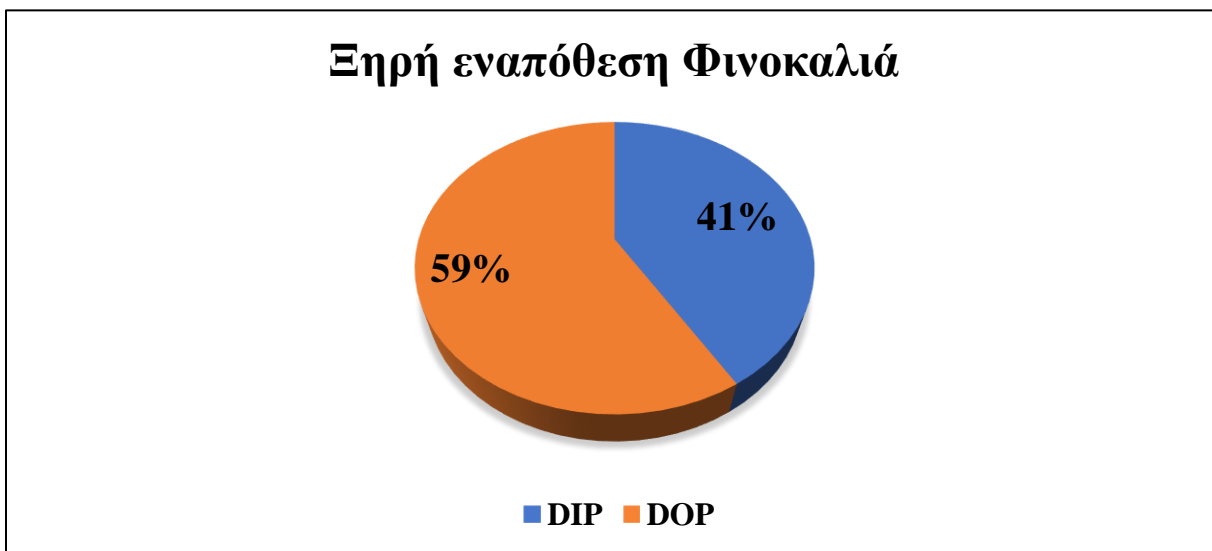
Εικόνα 4.20: Ποσοστό συνεισφοράς υγρής και ξηρής εναπόθεσης στην εναπόθεση διαλυτού οργανικού φώσφορου (DOP)

Βάσει των πιο πάνω αποδεικνύεται ότι ο κύριος μηχανισμός εναπόθεσης DIP είναι η ξηρή εναπόθεση, συμβάλλοντας με ένα ποσοστό 86%. Όσον αφορά το DOP, φαίνεται πως και οι δύο μηχανισμοί ατμοσφαιρικής εναπόθεσης (υγρή και ξηρή) συνεισφέρουν στην εναπόθεσή του, με την υγρή εναπόθεση να υπερισχύει με ένα ποσοστό 62%.

Ακολουθούν τα ποσοστά DIP και DOP σε υγρή και ξηρή εναπόθεση στις δύο περιοχές δειγματοληψιών.



Εικόνα 4.21: Συνολικά ποσοστά DIP και DOP σε υγρή εναπόθεση στις δυο περιοχές



Εικόνα 4.22: Συνολικά ποσοστά DIP και DOP σε ξηρή εναπόθεση στην περιοχή του Φινοκαλιά

Όπως φαίνεται και στα πιο πάνω γραφήματα (εικόνα 4.22 και 4.23) παρατηρείται μια μεγάλη διαφορά στα ποσοστά οργανικού και ανόργανου φωσφόρου με τον πρώτο να αποκτά ένα

πολύ μεγάλο ποσοστό συνεισφοράς στο συνολικό διαλυτό φώσφορο. Καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης έρχονται σε απόλυτη συμφωνία με προηγούμενες.

4.2.3 Διαλυτότητα φωσφόρου

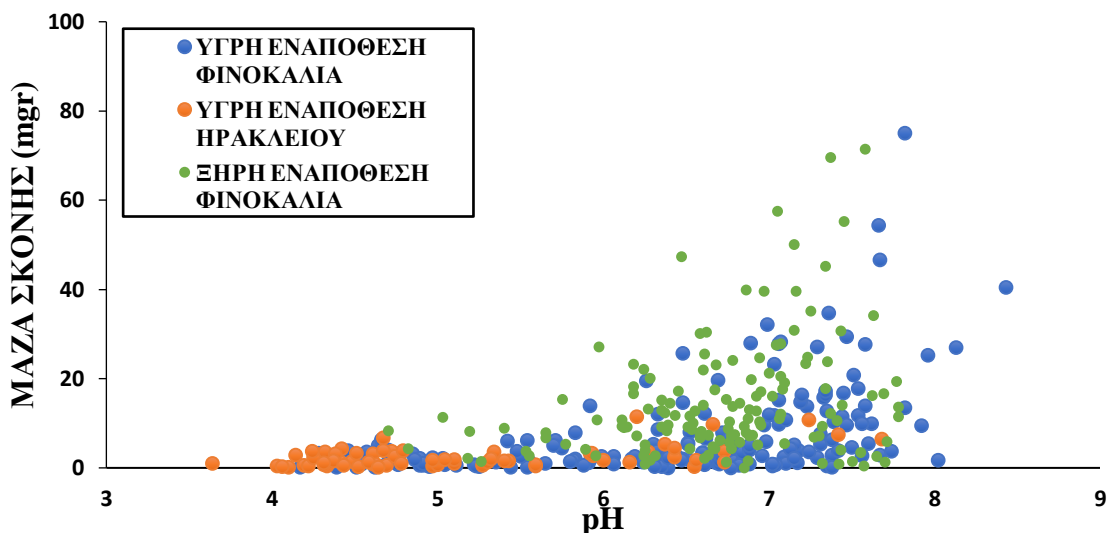
Για να διαπιστωθεί η συνεισφορά της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης του φωσφόρου στον εμπλουτισμό των ωκεάνιων περιοχών είναι απαραίτητη η κατανόηση της διαλυτότητάς του. Με αυτό τον τρόπο θα γίνει πιο κατανοητή η επίδραση του φωσφόρου σε ωκεάνια συστήματα.

Το ποσοστό της διαλυτότητας του φωσφόρου προσδιορίζεται από το λόγο του συνολικού διαλυτού φωσφόρου προς το συνολικό φώσφορο.

$$\begin{aligned} \% \text{Διαλυτότητα} &= 100 \times \text{Διαλυτό Φώσφορο} / \text{Συνολικό Φώσφορο} \\ (\% \text{Διαλυτότητα} &= 100 \times \text{TDP/TP}) \end{aligned}$$

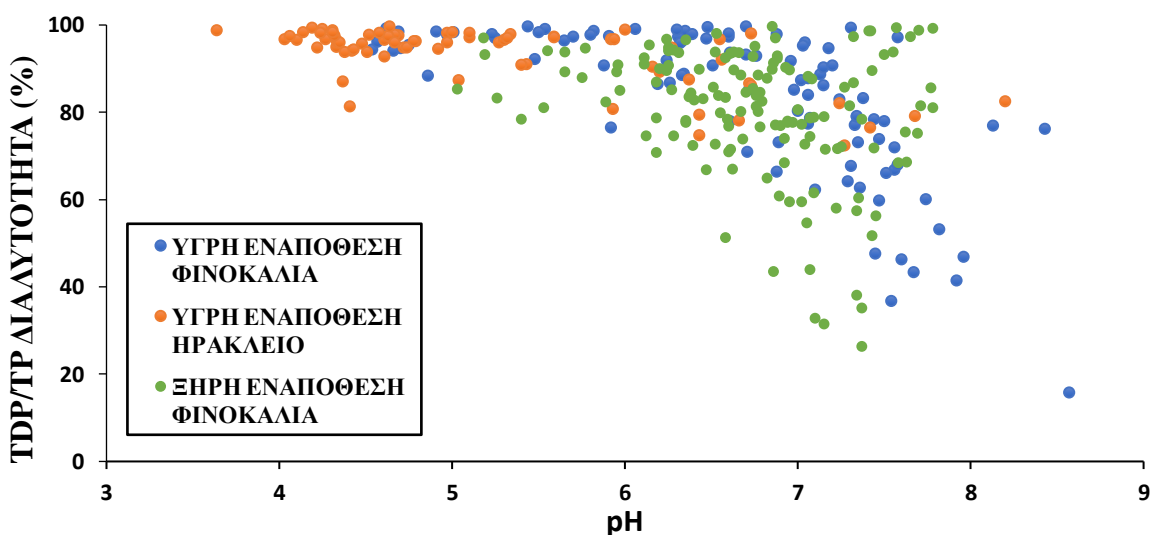
Για τον υπολογισμό του συνολικού φωσφόρου χρησιμοποιήθηκε ο λόγος P/Al. Σύμφωνα με μελέτες ο λόγος αυτός ισοδυναμεί με 0,013 (Bergametti et al., 1992). Έχοντας γνωστό από βιβλιογραφικά δεδομένα ότι το Al αποτελεί το 7% της συνολικής σκόνης και έχοντας τις μετρήσεις μάζας σκόνης από το σωματιδιακό μέρος των δειγμάτων της παρούσας μελέτης, υπολογίστηκε ότι ο συνολικός φώσφορος αποτελεί το 0,9% της μάζας σκόνης.

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη ενότητα, η διαλυτότητα είναι άμεσα εξαρτώμενη από το pH και τη μάζα σκόνης. Για το λόγο αυτό παρακάτω παρατίθενται το γράφημα το οποίο αναπαριστά τη σχέση της μάζας σκόνης συναρτήσεως του pH για τα δείγματα υγρής εναπόθεσης Φινοκαλιά και Ηρακλείου αλλά και για αυτά της ξηρής εναπόθεσης Φινοκαλιά. Αξίζει να αναφερθεί ότι για τη ξηρή εναπόθεση χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές του pH που υπολογίστηκαν στα αρχικά διαλύματα (σωματίδια σε τυχαίο υδατικό διάλυμα).



Εικόνα 4.23: Μάζα σκόνης (mg) συναρτήσεως του pH σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης στην περιοχή του Φινοκαλιά και Ηρακλείου

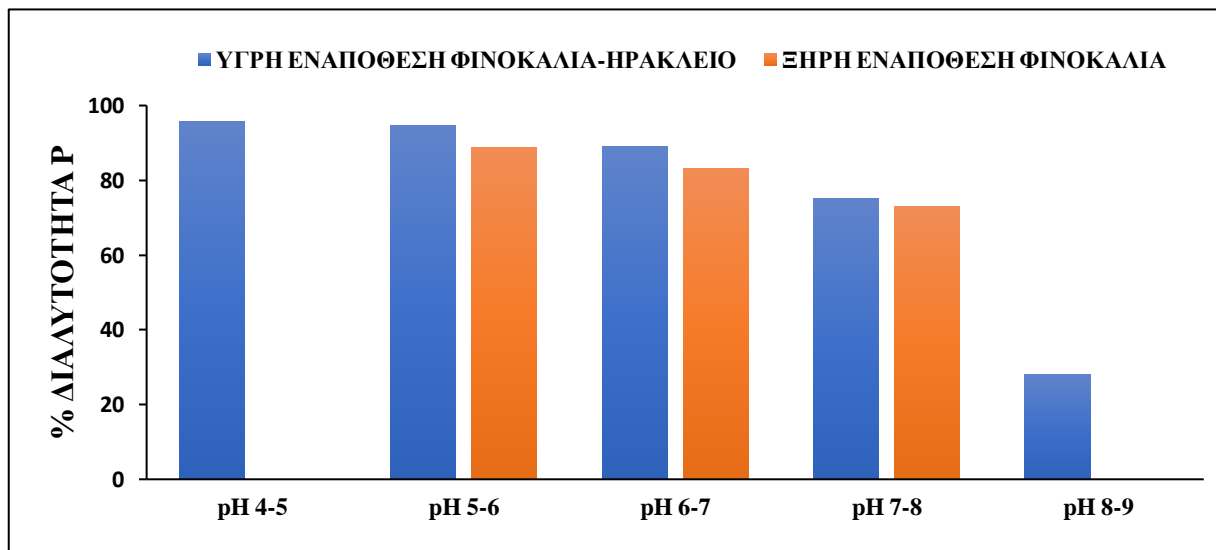
Στο πιο πάνω διάγραμμα παρατηρείται μια αυξητική τάση για την παράμετρο της μάζας σκόνης όσο το pH μετατοπίζεται από τις χαμηλότερες τιμές (όξινο περιβάλλον) προς τις υψηλότερες (βασικό περιβάλλον). Αρα, αποδεικνύεται ότι όσο οι τιμές του pH βρίσκονται σε βασικότερες περιοχές (6-8) οι τιμές της συνολικής μάζας σκόνης μετατοπίζονται σε υψηλότερα επίπεδα.



Εικόνα 4.24: Ποσοστό διαλυτότητας του φωσφόρου συναρτήσεως του pH σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης στην περιοχή του Φινοκαλιά και Ηρακλείου

Όπως φαίνεται και στο πιο πάνω διάγραμμα το ποσοστό διαλυτότητας του φωσφόρου μειώνεται με την αύξηση του pH. Συγκεκριμένα όταν οι τιμές του pH κυμαίνονται σε πιο χαμηλά επίπεδα, η διαλυτότητα του φωσφόρου φτάνει σε μεγαλύτερο ποσοστό. Αντίθετα, όταν το pH αποκτά τιμές 8-9 το ποσοστό της διαλυτότητας μειώνεται. Οι τιμές pH 8-9 είναι χαρακτηριστικές τιμές για την εναπόθεση με επίδραση από τη σκόνη της Σαχάρας που περιέχει CaCO_3 , του οποίου η μερική διάλυση αυξάνει το pH. Συνεπώς, η διαλυτότητα του φωσφόρου μειώνεται. Οι ίδιες παρατηρήσεις ισχύουν και για τα τρία είδη δειγμάτων.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να θυμηθούμε τους λόγους για τους οποίους η διαλυτότητα του φωσφόρου εντείνεται σε όξινες τιμές του pH. Σε προηγούμενη ενότητα αναφέρθηκε ότι ο διαλυτός φώσφορος αυξάνεται κάτω από όξινες συνθήκες, ενώ με την αύξηση του pH προσδένεται σε κατιόντα σχηματίζοντας αδιάλυτες ενώσεις (π.χ. ανθρακικό ασβέστιο) αφήνοντας με αυτό το τρόπο λιγότερα ελεύθερα φωσφορικά ιόντα. Η θεωρία αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με προηγούμενα πειράματα διαλυτότητας, στα οποία έγινε επιπρόσθετη μελέτη με τη χρήση αριθμητικών προσομοιώσεων. (Cerozi & Fitzsimmons, 2016).



Εικόνα 4.25: Ποσοστό διαλυτότητας του φωσφόρου συναρτήσει του pH σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης στην περιοχή του Φινοκαλιά και Ηρακλείου

Πριν σχολιαστεί το πιο πάνω διάγραμμα σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι σε pH 4-5 και 8-9 δεν υπήρχαν δείγματα για τη ξηρή εναπόθεση στην περιοχή του Φινοκαλιά. Στο διάγραμμα της εικόνας 4.25 παρατηρείται ότι τα ποσοστά της διαλυτότητας του φωσφόρου για τα δείγματα

της ξηρής εναπόθεσης παρουσιάζουν κάποιες διαφορές με αυτά της υγρής εναπόθεσης Φινοκαλιά-Ηρακλείου. Η διαφορά αυτή οφείλεται στη μεγαλύτερη ποσότητα μάζας σκόνης που παρατηρείται στη ξηρή εναπόθεση σε σχέση με την υγρή εναπόθεση καθώς αυξάνεται το pH, σύμφωνα με τα όσα αναφέρθηκαν για τα επεισόδια σκόνης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Έχει προταθεί ότι τα θρεπτικά συστατικά ατμοσφαιρικής προέλευσης αποτελούν σημαντικό κομμάτι των βιοδιαθέσιμων θρεπτικών συστατικών του ανώτερου στρώματος της στήλης του νερού. Το φαινόμενο αυτό είναι σημαντικό για τις ολιγοτροφικές θάλασσες, κυρίως κατά την εποχή που παρατηρείται ελλιπής κάθετη ανάμειξη υδάτων (Prospero et al., 1996) (Paerl, 1997).

Μελέτες που εστίασαν στη Μεσόγειο έδειξαν ότι η εναπόθεση θρεπτικών συστατικών από την ατμόσφαιρα προς τους ωκεανούς, μέσω κατακρήμνισης (υγρής και ξηρής), μπορεί να συνεισφέρει στη δραστηριοποίηση, συνεπώς και στην αύξηση του φυτοπλαγκτού, υπό ολιγοτροφικές συνθήκες (Martin et al., 1989).

Σύμφωνα με την συγκεκριμένη μελέτη καταλήγουμε στα ακόλουθα συμπεράσματα:

- i. Η συνεισφορά του διαλυτού οργανικού φωσφόρου στον ολικό διαλυτό φώσφορο είναι μεγάλη. Αυτό μας οδηγεί στο πρώτο και βασικότερο συμπέρασμα ότι σίγουρα υπάρχουν κάποιες άγνωστες πηγές οργανικού φωσφόρου που θα πρέπει να ταυτοποιηθούν και να μελετηθούν. Συγκεκριμένα στην υγρή εναπόθεση των δύο περιοχών το ποσοστό του οργανικού φωσφόρου φτάνει το 91% και στα δείγματα ξηρής εναπόθεσης στην περιοχή του Φινοκαλιά το 59%.
- ii. Το pH εναπόθεσης καθώς και η παράμετρος της μάζας σκόνης είναι βασικοί παράγοντες για τη διαλυτότητα του φωσφόρου. Αυτό που αξίζει να αναφερθεί είναι πως η μάζα σκόνης είναι μια παράμετρος που όταν είναι σε υψηλότερες τιμές το pH βρίσκεται σε βασικότερες περιοχές. Όταν παρουσιάζονται αυτές οι συνθήκες η διαλυτότητα του στοιχείου μειώνεται. Συνεπώς, το pH επηρεάζει τη διαλυτότητα του στοιχείου, συνεπώς και την βιοδιαθεσιμότητά του. Όταν το pH του νερού της βροχής έχει χαμηλότερες τιμές (όξινο) η διαλυτότητα φτάνει σε υψηλότερα επίπεδα, ενώ όταν έχει υψηλότερες τιμές (βασικό) η διαλυτότητα μειώνεται. Εν κατακλείδι, η διαλυτότητα και κατ' επέκταση η βιοδιαθεσιμότητα του φωσφόρου στα οικοσυστήματα ενισχύεται με την παρουσία όξινων μορφών.
- iii. Ως κύριος μηχανισμός εναπόθεσης DIP προσδιορίστηκε η ξηρή εναπόθεση, εφόσον συνεισφέρει κατά 86% στην συνολική εναπόθεση του DIP. Όσον αφορά την εναπόθεση

του DOP, παρατηρήθηκε πως και η υγρή και η ξηρή εναπόθεση συνεισφέρουν ένα σημαντικό ποσοστό..

- iiii. Σχετικά με την προέλευση αέριων μαζών παρατηρήθηκε πως όταν επικρατούν κυρίως Βόρειοι/Βορειοανατολικοί άνεμοι η εναπόθεση του διαλυτού φωσφόρου αποκτά υψηλότερες τιμές. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται από τις πηγές εκπομπής (ανθρωπογενείς) που σχετίζονται με την επίδραση των συγκεκριμένων ανέμων, οι οποίες συνεισφέρουν ένα μεγάλο ποσοστό διαλυτού φωσφόρου. Είναι επίσης, ένα πολύ βασικό συμπέρασμα γιατί έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με προηγούμενη μελέτη που υποστηρίζει ότι τα Ευρωπαϊκής προέλευσης αερολύματα (δηλαδή υπό την επίδραση Βόρειων/Βορειοανατολικών ανέμων) αποτελούν τη σημαντικότερη πηγή διαλυτού φωσφόρου στη Μεσόγειο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΟΙ ΣΤΟΧΟΙ

Η συγκεκριμένη μελέτη επιβεβαίωσε σημαντικά συμπεράσματα προηγούμενων μελετών όσο αφορά τη εποχικότητα και τη διαχρονική μεταβολή των μορφών του φωσφόρου. Μέσω των αποτελεσμάτων προέκυψε ένα πολύ ενδιαφέρον στοιχείο για το διαλυτό οργανικό φώσφορο. Παρατηρήθηκε το πολύ μεγάλο ποσοστό συνεισφοράς του διαλυτού οργανικού φώσφορου στην συνολική εναπόθεση του διαλυτού φωσφόρου και στις δυο περιοχές της Ανατολικής Μεσογείου, που μελετήθηκαν. Μία υπόθεση που υποστηρίχθηκε στην παρούσα μελέτη, αναφέρεται σε άγνωστες μέχρι τώρα οργανικές πηγές (πιθανόν βιολογικής προέλευσης). Το γεγονός αυτό θεωρείται πολύ σημαντικό για την ολιγοτροφική περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου, εφόσον μπορεί να αποδειχθεί ότι συνεισφέρει στην παραγωγικότητά της. Ενδιαφέρον λοιπόν, θα παρουσίαζε μια μελλοντική μελέτη που θα εστίαζε στους παράγοντες ή στις πηγές που επηρεάζουν τις τιμές του διαλυτού οργανικού φωσφόρου.

Ακόμη για λεπτομερέστερη μελέτη θα μπορούσε να γίνει και ταυτόχρονη μελέτη του συνολικού φωσφόρου, έτσι ώστε να υπολογιστεί ο λόγος διαλυτού φωσφόρου προς το συνολικό.

Ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η βελτίωση της βασικής μεθόδου προσδιορισμού καθώς και η μελέτη των παραγόντων που πιθανόν προκαλούν σφάλματα στη μέθοδο για τη μέτρηση διαλυτού ανόργανου φωσφόρου για να εξαχθούν πιο αξιόπιστα αποτελέσματα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Benitez-Nelson, C. R., & Buesseler, K. O. (1999). Variability of inorganic PO₄ turnover in the coastal ocean. In *Nature* (Vol. 398, Issue April, pp. 502–505).
- Bergametti, G., Remoudaki, E., Losno, R., Steiner, E., Chatenet, B., & Buat-Menard, P. (1992). Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the Northwestern Mediterranean. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 14(1–4), 501–513.
<https://doi.org/10.1007/BF00115254>
- Béthoux, J. P., Morin, P., Chaumery, C., Connan, O., Gentili, B., & Ruiz-Pino, D. (1998). Nutrients in the Mediterranean Sea, mass balance and statistical analysis of concentrations with respect to environmental change. *Marine Chemistry*, 63(1–2), 155–169.
[https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(98\)00059-0](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(98)00059-0)
- Box, P. O., Haven, N., & Redfield, A. C. (1958). *The Journal of Marine Research is an online peer-reviewed journal that publishes original research on a broad array of topics in physical, biological, and chemical oceanography. In publication since 1937, it is one of the oldest journals in American m. 203.*
- Cerozi, B. da S., & Fitzsimmons, K. (2016). The effect of pH on phosphorus availability and speciation in an aquaponics nutrient solution. *Bioresource Technology*, 219, 778–781.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.08.079>
- Civitaresse, G., Gačić, M., Vetrano, A., Boldrin, A., Bregant, D., Rabitti, S., & Souvermezoglou, E. (1998). Biogeochemical fluxes through the Strait of Otranto (Eastern Mediterranean). *Continental Shelf Research*, 18(7), 773–789. [https://doi.org/10.1016/S0278-4343\(98\)00016-8](https://doi.org/10.1016/S0278-4343(98)00016-8)
- Duce, R. A., Liss, P. S., Merrill, J. T., Atlas, E. L., Buat-Menard, P., Hicks, B. B., Miller, J. M., Prospero, J. M., Arimoto, R., Church, T. M., Ellis, W., Galloway, J. N., Hansen, L., Jickells, T. D., Knap, A. H., Reinhardt, K. H., Schneider, B., Soudine, A., Tokos, J. J., ... Zhou, M. (1991). The atmospheric input of trace species to the world ocean. In *Global Biogeochemical Cycles* (Vol. 5, Issue 3, pp. 193–259). <https://doi.org/10.1029/91GB01778>
- Guerzoni, S., Chester, R., Dulac, F., Herut, B., Loje-Pilot, M. D., Measures, C., Migon, C.,

- Molinaroli, E., Moulin, C., Rossini, P., Saydam, C., Soudine, A., & Ziveri, P. (1999). The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea. *Progress in Oceanography*. [https://doi.org/10.1016/S0079-6611\(99\)00024-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6611(99)00024-5)
- Guieu, C., Loÿe-Pilot, M. D., Ridame, C., & Thomas, C. (2002). Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, *107*(15). <https://doi.org/10.1029/2001JD000582>
- Herut, B., & Krom, M. (1996). *Atmospheric Input of Nutrients and Dust to the SE Mediterranean*. https://doi.org/10.1007/978-94-017-3354-0_35
- Herut, Barak, Krom, M. D., Pan, G., & Mortimer, R. (1999). Atmospheric input of nitrogen and phosphorus to the Southeast Mediterranean: Sources, fluxes, and possible impact. *Limnology and Oceanography*, *44*(7), 1683–1692. <https://doi.org/10.4319/lo.1999.44.7.1683>
- Howarth. (1996). Dinâmica sedimentar do leito do rio Capibaribe após dragagens de aprofundamento. In *Revista Brasileira de Recursos Hidricos* (Vol. 21, Issue 4, pp. 871–881). <https://doi.org/10.1590/2318-0331.011616030>
- Jackson, G. A., & Williams, P. M. (1985). Importance of dissolved organic nitrogen and phosphorus to biological nutrient cycling. *Deep Sea Research Part A, Oceanographic Research Papers*, *32*(2), 223–235. [https://doi.org/10.1016/0198-0149\(85\)90030-5](https://doi.org/10.1016/0198-0149(85)90030-5)
- Karl, D. M., & Yanagi, K. (1997). Partial characterization of the dissolved organic phosphorus pool in the oligotrophic North Pacific Ocean. *Limnology and Oceanography*, *42*(6), 1398–1405. <https://doi.org/10.4319/lo.1997.42.6.1398>
- Kolowitz, L. C. et al. (2001). *domi fosforikwn.pdf*.
- Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Tselepides, A., & Stavrakakis, S. (2001). On the importance of atmospheric inputs of inorganic nitrogen species on the productivity of the Eastern Mediterranean sea. *Global Biogeochemical Cycles*, *15*(4), 805–817. <https://doi.org/10.1029/2001GB001399>
- Kubilay, N., Nickovic, S., Moulin, C., & Dulac, F. (2000). An illustration of the transport and deposition of mineral dust onto the eastern Mediterranean. *Atmospheric Environment*, *34*(8), 1293–1303. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(99\)00179-X](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00179-X)
- Longo, F., Ingall, D., Diaz, M., King, E., Nenes, A., Mihalopoulos, N., & Violaki, K. (2014). P-

- NEXFS analysis of aerosol phosphorus delivered to the Mediterranean Sea.* 1–7.
<https://doi.org/10.1002/2014GL060555>. Received
- Lojé-Pilot, M. D., & Martin, J. M. (1996). *Saharan Dust Input to the Western Mediterranean: An Eleven Years Record in Corsica.* https://doi.org/10.1007/978-94-017-3354-0_18
- 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., & Tsukuda, S. (2008). Global distribution of atmospheric phosphorus sources, concentrations and deposition rates, and anthropogenic impacts. *Global Biogeochemical Cycles*, 22(4), 1–19.
<https://doi.org/10.1029/2008GB003240>
- Martin, J. M., Elbaz-Poulichet, F., Guieu, C., Lojé-Pilot, M. D., & Han, G. (1989). River versus atmospheric input of material to the mediterranean sea: an overview. *Marine Chemistry*, 28(1–3), 159–182. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(89\)90193-X](https://doi.org/10.1016/0304-4203(89)90193-X)
- Migon, C, Sandroni, V., & Bethoux, J. P. (2001). Migon, Sandroni, Béthoux - 2001 - Marine environmental research.pdf. *Marine Environmental Research*, 52(5), 413–426.
- Migon, Christophe, & Sandroni, V. (1999). Phosphorus in rainwater: Partitioning inputs and impact on the surface coastal ocean. *Limnology and Oceanography*, 44(4), 1160–1165.
<https://doi.org/10.4319/lo.1999.44.4.1160>
- Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pilitsidis, S., & Bousquet, P. (1997). Tropospheric aerosol ionic composition in the Eastern Mediterranean region. *Tellus, Series B: Chemical and Physical Meteorology*, 49(3), 314–326.
<https://doi.org/10.3402/tellusb.v49i3.15970>
- Myriokefalitakis, S., Nenes, A., Baker, A. R., Mihalopoulos, N., & Kanakidou, M. (2016). Bioavailable atmospheric phosphorous supply to the global ocean: A 3-D global modeling study. In *Biogeosciences* (Vol. 13, Issue 24, pp. 6519–6543). <https://doi.org/10.5194/bg-13-6519-2016>
- Nagul, E. A., Mckelvie, I. D., Worsfold, P., & Kolev, S. D. (2015). The molybdenum blue reaction for the determination of. *Analytica Chimica Acta*.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.07.030>
- Nenes, A., Krom, M. D., Mihalopoulos, N., Van Cappellen, P., Shi, Z., Bougiatioti, A., Zampas, P., & Herut, B. (2011). Atmospheric acidification of mineral aerosols: A source of

- bioavailable phosphorus for the oceans. In *Atmospheric Chemistry and Physics* (Vol. 11, Issue 13, pp. 6265–6272). <https://doi.org/10.5194/acp-11-6265-2011>
- Paerl, H. W. (1997). Coastal eutrophication and harmful algal blooms: Importance of atmospheric deposition and groundwater as “new” nitrogen and other nutrient sources. *Limnology and Oceanography*. https://doi.org/10.4319/lo.1997.42.5_part_2.1154
- Paytan, A., & McLaughlin, K. (2006). *The Oceanic Phosphorus Cycle*.
- Prospero, J. M., Barrett, K., Church, T., Dentener, F., Duce, R. A., Galloway, J. N., Levy, H., Moody, J., & Quinn, P. (1996). Atmospheric deposition of nutrients to the North Atlantic Basin. *Biogeochemistry*. <https://doi.org/10.1007/BF02179824>
- Ready, K. R., Kadlec, R. H., Flaig, E., & Gale, P. M. (1999). Phosphorus retention in streams and wetlands: A review. In *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* (Vol. 29, Issue 1, pp. 83–146). <https://doi.org/10.1080/10643389991259182>
- Ridame, C., Moutin, T., & Guieu, C. (2003). Does phosphate adsorption onto Saharan dust explain the unusual N/P ratio in the Mediterranean Sea? *Oceanologica Acta*, 26(5–6), 629–634. [https://doi.org/10.1016/S0399-1784\(03\)00061-6](https://doi.org/10.1016/S0399-1784(03)00061-6)
- Werner, E., & Ami, N. (2014). The phosphorus cycle. In *Aquatic Ecology* (Vol. 6, pp. 347–363). https://doi.org/10.1007/978-94-017-8944-8_20