

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**



***«ΕΙΔΟΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΑΖΩΤΟΥ ΣΤΗΝ ΥΓΡΗ
ΚΑΙ ΞΗΡΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ»***

**ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ
ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ : ΜΙΧΑΛΟΠΟΥΛΟΣ ΝΙΚΟΣ**

ΤΣΑΓΚΑΡΑΚΗ ΜΑΡΙΑ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2014

Εξεταστική Επιτροπή

Μιχαλόπουλος Νίκος, Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Περγαντής Σπύρος, Καθηγητής Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Κανακίδου Μαρία, Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας Πανεπιστημίου Κρήτης

Στην οικογένεια μου.....

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, υπό την επίβλεψη του καθηγητή κ. Νίκου Μιχαλόπουλου, στα πλαίσια του Γενικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Νίκο Μιχαλόπουλο για την αμέριστη συμπαράσταση, την εμπιστοσύνη που μου έδειξε, αλλά και για την καθοδήγηση και τις συμβουλές του στις όποιες ερευνητικές μου προσπάθειες. Ευχαριστώ τους καθηγητές κ. Σπύρο Περγαντή και κ. Μαρία Κανακίδου που δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην τριμελή επιτροπή της διατριβής μου.

Στο σημείο αυτό, θα ήθελα να ευχαριστήσω όλα τα μέλη του εργαστηρίου ECPL για την συνεργασία μας και το ευχάριστο περιβάλλον που καλλιεργήθηκε στο εργαστήριο τα δύο αυτά χρόνια. Χίλια ευχαριστώ στην Άννα Μητσοτάκη, Παναγιώτα Νικολάου, Έφη Βαριακάκη, Αντρέα Κωνσταντίνου, Παύλο Ζάρμπα και Ευαγγελία Τζιτζικαλάκη για τις πολλές ευχάριστες στιγμές που μοιραστήκαμε δουλεύοντας και όχι μόνο. Πολλά ευχαριστώ στην Χριστίνα Θεοδόση για την σημαντική βοήθεια της στο σίδηρο καθώς και στην Καλλιόπη Βιολάκη για τη βοήθεια της στο οργανικό άζωτο.

Δεν θα μπορούσα να παραλείψω βέβαια τον Γιώργο Κουβαράκη του οποίου οφείλω ένα τεράστιο ευχαριστώ. Η απεριόριστη προθυμία του για βοήθεια, η καθοδήγηση και η συνεχής ενθάρρυνση του έπαιζαν καταλυτικό ρόλο τις τελευταίες αγχωτικές εβδομάδες πριν την παρουσίαση αυτής της εργασίας.

Επίσης, ευχαριστήσω θερμά τους φίλους μου Γιώργο και Ιωάννα για την στήριξη, την συμπαράσταση, τη βοήθεια και κυρίως την κατανόηση και την υπομονή.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, τους γονείς μου Νικόλαο και Θεανώ για την στήριξη τους, ηθική και υλική, την οποία μου παρείχαν έτσι όπως μόνο οι γονείς μπορούν καθώς και τον αδελφό μου Παναγιώτη και την αδελφή μου Τσαμπίκα για την στήριξη που μου προσφέρουν σε όλες τις δύσκολες στιγμές μου.

*Η εκτέλεση της μεταπτυχιακής μου διατριβής έγινε στα πλαίσια του προγράμματος: «Επίδραση της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στη θαλάσσια παραγωγικότητα της Μεσογείου», της πράξης με τίτλο «ΘΑΛΗΣ- Ελληνικό Κέντρο Θαλάσσιων Ερευνών- Επίδραση της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στη θαλάσσια παραγωγικότητα της Μεσογείου» στο Ε.Π. «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση», με κωδικό ΟΠΣ 383551". Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο – ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: **ΘΑΛΗΣ**. Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.*

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μελέτη στοχεύει στην διερεύνηση του ρόλου της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης του σιδήρου (Fe) και του υδατοδιαλυτού οργανικού αζώτου (WSON) στην Ανατολική Μεσόγειο. Η ατμοσφαιρική εναπόθεση στοιχείων όπως το N, ο P και ιχνοστοιχείων όπως ο Fe, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς αποτελούν απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη της ωκεάνιας χλωρίδας και πανίδας.

Ο προσδιορισμός του σιδήρου μελετήθηκε σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης, ενώ του υδατοδιαλυτού οργανικού αζώτου μόνο σε δείγματα υγρής εναπόθεσης που συλλέχθηκαν από δύο περιοχές της Α. Μεσογείου, το Ηράκλειο και τη Φινοκαλιά, ένα μεγάλο αστικό κέντρο και μια απομακρυσμένη παράκτια περιοχή στο νησί της Κρήτης - Ελλάδα, αντίστοιχα για το χρονικό διάστημα 03/2007 με 11/2013.

Ο $\text{Fe(II)}_{(\text{aq})}$ και $\text{Fe(III)}_{(\text{aq})}$ προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας μια τροποποιημένη μορφή της φασματοφωτομετρικής μεθόδου της φερροζίνης, ενώ ο σωματιδιακός Fe προσδιορίστηκε μέσω ICP-MS. Οι συγκεντρώσεις των Fe(II) και Fe(III) κυμαίνονται από 0.02 έως 1.90 μM (μέσος όρος 0.16 μM και VWM 0.11 μM) και από 0.001 έως 0.45 μM (μέσος όρος 0.07 μM και VWM 0.06 μM) αντίστοιχα, ενώ ο συνολικός Fe κυμαίνεται από 0.13 έως 498.14 μM (μέσος όρος 21.20 μM και VWM 9.02 μM). Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η διαλυτότητα του σιδήρου η οποία κυμαίνεται από 33.1% για pH μεταξύ 4 και 5 (όξινη βροχή) έως 0.3% για pH κοντά στο 8 (επεισόδια σκόνης από τη Σαχάρα), υποδεικνύοντας ότι η διαλυτότητα του Fe και κατ' επέκταση η βιοδιαθεσιμότητα του στα οικοσυστήματα ενισχύεται με την παρουσία όξινων μορφών.

Το WSON προσδιορίστηκε έμμεσα, χρησιμοποιώντας τον αναλυτή ολικού οργανικού άνθρακα ($\text{TOC-V}_{\text{CSH}}$) ο οποίος είναι συζευγμένος με μια μονάδα μέτρησης ολικού αζώτου (TNM-1). Η συγκέντρωση του WSON για το Ηράκλειο και τη Φινοκαλιά, κυμαίνεται από 0 έως 198.6 μM (μέσος όρος 33.9 μM και VWM 23.70 μM) και από 0 έως 156.5 μM (μέσος όρος 25.0 μM και VWM 17.31 μM) αντίστοιχα. Η μέση συνεισφορά του WSON στο συνολικό υδατοδιαλυτό άζωτο προσδιορίστηκε στα 37.3% για το Ηράκλειο και στα 27.4% για τη Φινοκαλιά.

Τόσο ο Fe όσο και το οργανικό άζωτο παρουσιάζουν σημαντική εποχιακή διακύμανση, με μέγιστες τιμές να παρατηρούνται κατά την διάρκεια της άνοιξης και του φθινόπωρου, όταν τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης από την Αφρική είναι εξαιρετικά έντονα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι τα επεισόδια σκόνης αποτελούν την κύρια πηγή Fe (κυρίως εδαφικής προέλευσης) καθώς και άριστο προσροφητικό μέσο για τους μικροοργανισμούς και άλλες αζωτούχες οργανικές ενώσεις (κυρίως βιογενής προέλευσης).

ABSTRACT

This study investigates the role of atmospheric deposition of iron (Fe) and water-soluble organic nitrogen (WSON) in the Eastern Mediterranean. Of particular interest are the inputs of elements such as N, P and trace elements such as Fe, which are essential for the biological growth of oceanic biota.

Iron speciation was studied in rainwater and dry deposition samples, while water-soluble organic nitrogen was studied only in rainwater samples collected at two locations in the E. Mediterranean, Heraklion and Finokalia, a remote and an urban area respectively on the island of Crete – Greece during 03/2007 to 11/2013.

Fe(II)_(aq) and Fe(III)_(aq) concentration were determined using a modification of the ferrozine colorimetric method, while Particulate Fe was determined using ICP-MS. Fe(II) and Fe(III) concentrations range from 0.02 to 1.90 μM (average 0.16 μM and VWM 0.11 μM) and from 0.001 to 0.45 μM (average 0.07 μM and VWM 0.06 μM) respectively, while Total Fe range from 0.13 to 498.14 μM (average 21.20 μM and VWM 9.02 μM). Of particulate interest is the iron solubility which range from 33.1% for pH between 4 and 5 (polluted rainwater) to 0.3% for pH close to 8 (Sahara dust episodes), indicating that Fe solubility, and therefore Fe bioavailability to ecosystems, is enhanced in the presence of acid species.

WSON determined indirectly, using the analyzer of Total Organic Carbon (TOC-V_{CSH} Analyzer) which is coupling with a measurement unit of Total Nitrogen (TNM-1). WSON concentration for Heraklion and Finokalia, range from 0 to 198.6 μM (average 33.9 μM and VWM 23.70 μM) and from 0 to 156.5 μM (average 25.0 μM and VWM 17.31 μM) respectively. The average contribution of WSON to total water-soluble nitrogen was 37.3% for Heraklion and 27.4% for Finokalia.

Both Fe and organic nitrogen show significant seasonal variation, with higher values being observed during spring and autumn, when the dust events from Africa are extremely vigorous. This is because dust events are the main source of Fe (mainly soil origin) and materials of natural origin such as micro-organisms and other nitrogenous organic compounds are associated with dust (mainly biogenic origin).

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	
1.1. Γενικά.....	1
1.2. Ατμοσφαιρική Εναπόθεση	4
1.2.1. Υγρή & Ξηρή Εναπόθεση	4
1.2.2. Ο Ρόλος της Ατμοσφαιρικής Εναπόθεσης.....	5
1.3. Μεσόγειος Θάλασσα	7
1.4. Σίδηρος.....	11
1.4.1. Μορφές Σιδήρου	11
1.4.2. Ο Κύκλος του Σιδήρου.....	14
1.5. Άζωτο.....	16
1.5.1. Γενικά.....	16
1.5.2. Πηγές Οργανικού Αζώτου.....	17
1.5.3. Μορφές Οργανικού Αζώτου	20
1.5.4. Γίγνεσθαι του Οργανικού Αζώτου στην Ατμόσφαιρα.....	21
1.6. Οι "Καταιγίδες" Σκόνης & οι Συνέπειες τους στο Φυσικό Οικοσύστημα.....	22
1.6.1. Εναπόθεση Σκόνης.....	22
1.6.2. Ο Ρόλος της Σκόνης ως Πηγή Σιδήρου	23
1.6.2.1. " Υπόθεση Fe "	24
1.6.2.2. Σύσταση Σκόνης & Βιοδιαθέσιμες Μορφές Σιδήρου.....	27
1.6.2.3. Πως Επηρεάζεται η Διαλυτότητα του Fe από τις Διεργασίες της Σκόνης στην Ατμόσφαιρα.....	28
1.6.3. Ο Ρόλος της Σκόνης ως Πηγή Οργανικού Αζώτου.....	34
1.7. Στόχοι Διατριβής	35
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο	37
ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ	
2.1. Περιοχές Δειγματοληψιών.....	37
2.2. Συλλογή Δειγμάτων Υγρής και Ξηρής Εναπόθεσης.....	38
2.2.1. Υγρή Εναπόθεση	38
2.2.2. Ξηρή Εναπόθεση.....	39
2.3. Συντήρηση Δειγμάτων.....	40
2.4. Προ-Κατεργασία Σκευών Δειγματοληψίας και Γυαλικών	41
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο	42
ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	
3.1. Προσδιορισμός Διαλυμένου Σιδήρου	42
3.1.1. Φασματομετρικοί Μέθοδοι Προσδιορισμού.....	42
3.1.2. <i>Ferrozine Method</i>	44
3.1.3. Προσδιοριζόμενες Μορφές Σιδήρου	45
3.1.3.1. Προσδιορισμός DSRFe	46
3.1.3.2. Προσδιορισμός Fe(II).....	51

3.1.3.3 Προσδιορισμός Fe(III)	54
3.2. Προσδιορισμός Διαλυμένου Οργανικού Αζώτου	55
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο	59
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ	
4.1. Εισαγωγική Παράγραφος	59
4.2. Περίοδος Δειγματοληψιών	60
4.3. Υγρή & Ξηρή Εναπόθεση Σιδήρου.....	61
4.3.1. Προέλευση Συνολικού Σιδήρου στην Εναπόθεση.....	61
4.3.1.1. Συσχέτιση μεταξύ TFe και TAl.....	61
4.3.1.2. Συσχέτιση μεταξύ TFe και Μάζα Σκόνης	63
4.3.2. Παράγοντες που Επηρεάζουν τη Κατανομή του Fe.....	64
4.3.2.1. Ύψος Υγρής Εναπόθεσης.....	64
4.3.2.2. pH Εναπόθεσης	69
4.3.2.3. Προέλευση Αέριων Μαζών	71
4.3.3. Σύγκριση αποτελεσμάτων με άλλες μελέτες	74
4.3.4. Συσχέτιση μεταξύ Fe(II) και DSRFe.....	75
4.3.5. Συσχέτιση μεταξύ Διαλυτού Fe & Cu.....	77
4.3.6. Συσχέτιση των Μορφών Σιδήρου με το pH.....	83
4.3.7. Διαλυτότητα Σιδήρου.....	85
4.3.8. Ατμοσφαιρική Εναπόθεση & Εποχιακότητα Μορφών Fe.....	90
4.3.8.1. Εποχιακή Διακύμανση Μορφών Fe στην Υγρή Εναπόθεση.....	90
4.3.8.2. Εποχιακή Διακύμανση Μορφών Fe στην Ξηρή Εναπόθεση.....	97
4.3.9. Διαχρονική Διακύμανση Μορφών Fe σε Υγρή & Ξηρή Εναπόθεση.....	100
4.3.10. Συνολική Εναπόθεση Fe	104
4.4. Υγρή Εναπόθεση Οργανικού Αζώτου.....	105
4.4.1. Γενικά.....	105
4.4.2. Σύγκριση με Άλλες Μελέτες	107
4.4.3. Εποχική Διακύμανση Οργανικού Αζώτου.....	109
4.4.4. Συσχέτιση Οργανικού Αζώτου με Διάφορα Ιόντα	113
4.5. Βιογεωχημική Σημασία της Ατμοσφαιρικής Εναπόθεσης του Fe και του WSON στην Περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου.....	120
4.5.1. Εκτίμηση Συγκέντρωσης Διαλυτού Σιδήρου στη Στήλη Νερού της Ανατολικής Μεσογείου.....	120
4.5.2. Συμμετοχή στην Ανάπτυξη του Φυτοπλαγκτόν.....	121
4.5.3. Συμμετοχή στο Κύκλο του Αζώτου.....	123
4.5.4. Ο ρόλος της Υγρής Εναπόθεσης του WSON στην Παραγωγικότητα των Θαλάσσιων Οικοσυστημάτων	125
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο	127
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο	131
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.8. Γενικά

Η Γή ξεχωρίζει από τους υπόλοιπους πλανήτες του ηλιακού μας συστήματος χάρης στην αφθονία των επιφανειακών της νερών, τα οποία καλύπτουν τα 2/3 της επιφάνειας του πλανήτη μας. Το υδατικό περιβάλλον είναι ο καθαριστικός παράγοντας που όχι μόνο έδωσε στον πλανήτη την σημερινή του μορφή, αλλά αποτέλεσε και τη γενεσιουργό αιτία για τη δημιουργία της ζωής. Το νερό είναι απαραίτητο για την επιβίωση και τη σωστή λειτουργία των ζωντανών οργανισμών, καθώς λειτουργεί ως μέσο μεταφοράς όλων των θρεπτικών συστατικών που συντηρούν την ζωή.

Για αιώνες το ερώτημα σχετικά με την προστασία και τη διαχείριση του υδάτινου περιβάλλοντος δεν απασχόλησε την ανθρωπότητα, καθώς η απεραντοσύνη του υγρού στοιχείου ώθησε τον άνθρωπο να πιστεύει ότι είναι αδιανόητη η διατάραξη της ισορροπίας ενός τέτοιου οικοσυστήματος. Όμως η αλματώδης πληθυσμιακή αύξηση, η βιομηχανική επανάσταση και η υπερκατανάλωση έφεραν το θέμα της προστασίας του περιβάλλοντος στο προσκήνιο, αφού αποτέλεσαν τα βασικά αίτια για ένα από τα μεγαλύτερα οικολογικά προβλήματα που υπονομεύουν το μέλλον της ανθρωπότητας, *την ρύπανση του υδάτινου περιβάλλοντος*.

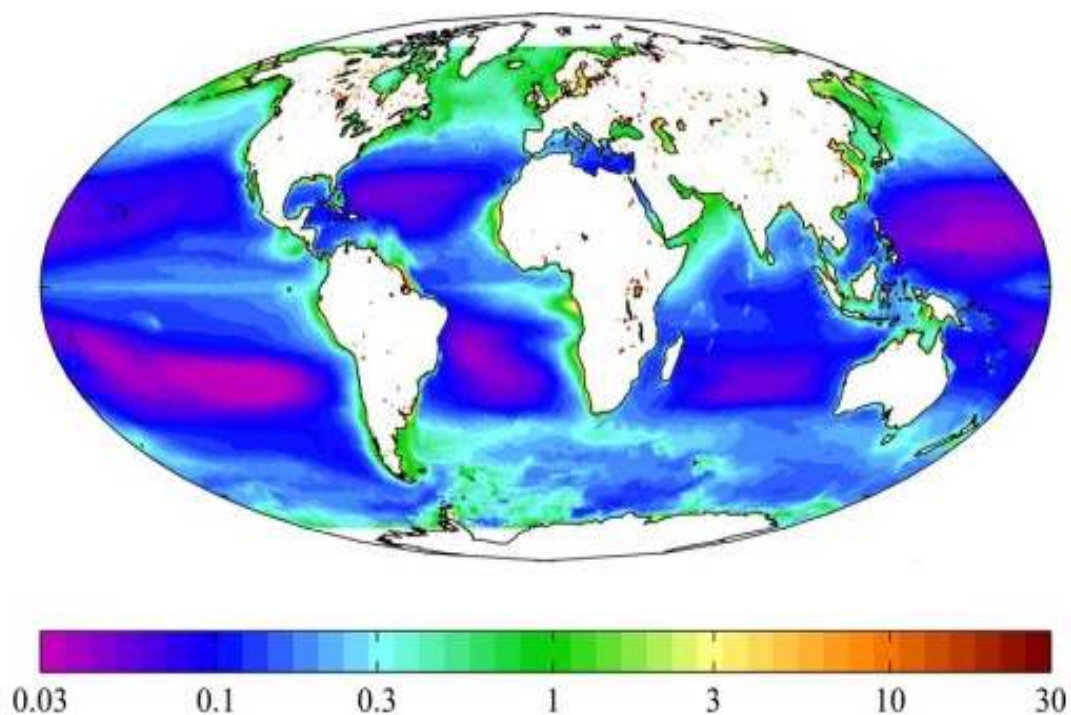
Άμεση συνέπεια της ρύπανσης του υδάτινου φορέα είναι ο *ευτροφισμός*. Ο όρος ευτροφισμός αναφέρεται στην υπερβολική αύξηση της ποσότητας των θρεπτικών συστατικών ενός θαλάσσιου οικοσυστήματος. Ο ευτροφισμός στα πρώτα του στάδια είναι ένα ιδιαίτερα ευεργετικό φαινόμενο μιας και μπορεί να τονώσει την παραγωγικότητα ενός υδατικού συστήματος, δηλαδή την ικανότητα του να παράγει έμβιο υλικό. Σε προχωρημένη όμως 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 και ιδιαίτερα εκείνους που ζουν προσκολλημένοι στον πυθμένα.

Πιο συγκεκριμένα η πλεονάζουσα ποσότητα φυτοπλαγκτόν, που δεν καταναλώνεται από τους θαλάσσιους οργανισμούς, πεθάνει και αποσυντίθεται από βακτήρια. Για να λάβει χώρα η συγκεκριμένη διεργασία απαιτούνται μεγάλες ποσότητες οξυγόνου, με αποτέλεσμα την ουσιαστική μείωση ή και την παντελή έλλειψη διαλυμένου οξυγόνου στο στρώμα του νερού, φαινόμενο που τελικά οδηγεί σε αυξημένα ποσοστά θανάτου πολλών θαλάσσιων οργανισμών (Nixon et al., 1993, Paerl et al., 1999, Vollenweider et al., 1996, Erdman et al., 1994).

Χαρακτηριστικό είναι και το γεγονός ότι σε περιοχές με έντονο το φαινόμενο του ευτροφισμού παρατηρείται απότομη ανάπτυξη φυκών στα επιφανειακά στρώματα του νερού. Το συμβάν αυτό εκτός του ότι αποτελεί ιδιαίτερα αντιαισθητικό φαινόμενο (π.χ. περίεργες οσμές και αλλοίωση του χρώματος του νερού), εμποδίζει τη διείσδυση του φωτός στα κατώτερα στρώματα και εν τέλει οδηγεί στη μείωση της φωτοσύνθεσης και της παραγωγικότητας ενός οικοσυστήματος (Valigura et al., 2001, Jickells et al., 2002).

Σε μείωση όμως της παραγωγικής ικανότητας μιας υδάτινης μάζας οδηγεί και ο *ολιγοτροφισμός*. Το συγκεκριμένο φαινόμενο εκδηλώνεται όταν ένα ή περισσότερα από τα απαραίτητα θρεπτικά συστατικά δεν επαρκούν για να καλυφθούν οι ανάγκες ενός οικοσυστήματος. Ενδεικτικό στοιχείο για τον ολιγοτροφισμό ή μη μιας περιοχής αποτελούν τα επίπεδα της *χλωροφύλλης* που απαντώνται σε αυτήν.

Με την βοήθεια δορυφόρων καθίσταται δυνατή η καταγραφή αυτού του φαινομένου, ώστε να γίνει μια καλύτερη προσέγγιση και να επιτευχθεί μια εκτενέστερη μελέτη αυτού. Ενδεικτικά στην παρακάτω εικόνα δίνεται η παγκόσμια κατανομή της *χλωροφύλλης* για την χρονική περίοδο 1998-2006. Το μπλε και το μωβ χρώμα αντιπροσωπεύουν χαμηλές συγκεντρώσεις *χλωροφύλλης*, ενώ το πράσινο και το κίτρινο αντιπροσωπεύουν περιοχές με αυξημένα επίπεδα *χλωροφύλλης*.



Εικόνα 1.1: Μέσα επίπεδα χλωροφύλλης των ωκεανών σε mg/m^3 (SeaWiFS data, 1998-2006).

Οι σημαντικότεροι από τους παράγοντες που καθορίζουν το αν μια περιοχή είναι ευτροφική ή oligotroφική είναι οι εκροές των γλυκών νερών, η δυνατότητα διάλυσης και μεταφοράς (δηλαδή οι φυσικοχημικές ιδιότητες) ενός ρυπαντή σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον (π.χ εκβολές ποταμών), η διείσδυση του φωτός στα βαθύτερα υδάτινα στρώματα, αλλά κυρίως ο κύκλος των θρεπτικών συστατικών. Στην εικ. 1 φαίνεται ότι οι παραπάνω παράγοντες είναι καθοριστικής σημασίας κοντά σε παράκτιες περιοχές (κίτρινο και πράσινο χρώμα → υψηλές συγκεντρώσεις χλωροφύλλης).

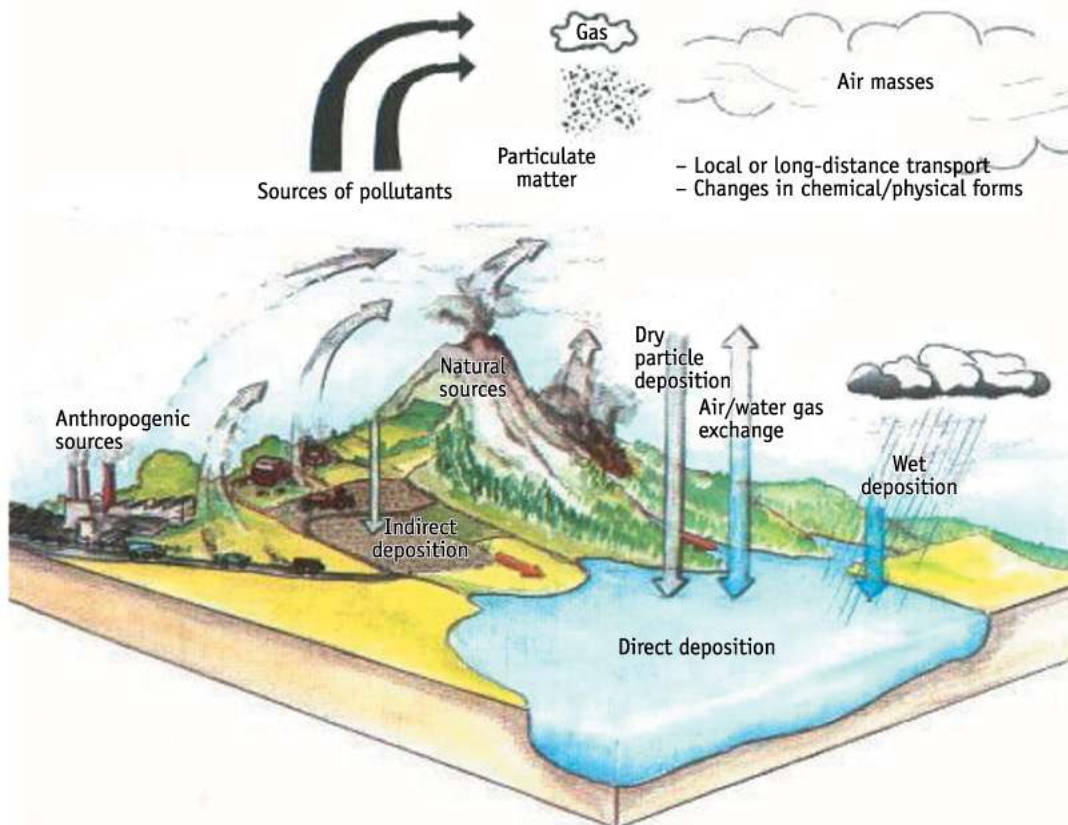
Όσο όμως απομακρυνόμαστε από τις ηπείρους η επίδραση αυτών των παραμέτρων και οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες μειώνονται σε τέτοιο βαθμό, ώστε στις ανοιχτές θάλασσες πρωταγωνιστικό ρόλο να αποκτά η ατμοσφαιρική εναπόθεση θρεπτικών συστατικών.

Επομένως η ατμοσφαιρική εναπόθεση στοιχείων, όπως ο σίδηρος, το άζωτο και ο φώσφορος μπορεί να επιδράσει στο βιογεωχημικό ισοζύγιο ενός απομακρυσμένου από ηπειρωτικές επιδράσεις, θαλάσσιου οικοσυστήματος προκαλώντας ουσιαστικές αλλαγές. Έτσι, η μειωμένη ατμοσφαιρική εναπόθεση δύναται να προκαλέσει το φαινόμενο του oligotroφισμού, ενώ αντίθετα η συνεχής εναπόθεση αμμωνιακών, νιτρικών και φωσφορικών αλάτων συμβάλει στην αύξηση της ποσότητας του φυτοπλαγκτού, δημιουργώντας το φαινόμενο του ευτροφισμού.

1.9. Ατμοσφαιρική Εναπόθεση

1.9.1. Υγρή & Ξηρή Εναπόθεσης

Ως εναπόθεση ορίζεται η διαδικασία με την οποία τα αερολύματα εναποτίθενται σε στερεές επιφάνειες, μειώνοντας την συγκέντρωση των σωματιδίων στον αέρα. Η εναπόθεση μπορεί να χωριστεί σε δύο επιμέρους διαδικασίες: την υγρή και τη ξηρή εναπόθεση.



Εικόνα 1.2: Ατμοσφαιρική εναπόθεση (UCLA Institute of the Environment and Sustainability).

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

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

1.9.2. Ο Ρόλος της Ατμοσφαιρικής Εναπόθεσης

Η ατμόσφαιρα και τα ποτάμια αποτελούν τους δυο πιο σημαντικούς συνδετικούς κρίκους μεταξύ των ηπείρων και των ωκεανών, μέσω των οποίων πραγματοποιείται μεταφορά συστατικών είτε φυσικής είτε ανθρωπογενούς προέλευσης. Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα ποτάμια παίζουν σημαντικό ρόλο στις παράκτιες περιοχές, ενώ η ατμοσφαιρική εναπόθεση παίζει καθοριστικό ρόλο για τα οικοσυστήματα των ανοιχτών θαλασσών. Αυτό συμβαίνει γιατί οι ενώσεις που εναποτίθενται, κυρίως θρεπτικά συστατικά, μέσω των ποταμών δεν προλαβαίνουν να φτάσουν στις ανοιχτές θάλασσες γιατί έχουν ήδη αφομοιωθεί από τα παράκτια οικοσυστήματα (Galloway et al., 2004).

Οι πρώτες ενδείξεις για την σημασία του ρόλου της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, στον εμπλουτισμό των ωκεανών με θρεπτικά συστατικά, υπήρχαν ήδη από το 1980. Πολλοί ερευνητές, τις τελευταίες δεκαετίες, στράφηκαν προς αυτόν τον τομέα και κατάφεραν να αποδείξουν ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση αποτελεί σημαντικότερο μονοπάτι μεταφοράς χημικών ενώσεων και ιχνοστοιχείων ηπειρωτικής προέλευσης, σε ωκεάνιες περιοχές.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εναπόθεση θρεπτικών στοιχείων όπως το άζωτο (N), ο φώσφορος (P) και ιχνοστοιχείων όπως ο σίδηρος (Fe) και το πυρίτιο (Si) στα επιφανειακά κυρίως θαλάσσια στρώματα, μιας και είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη της ωκεάνιας χλωρίδας και πανίδας (Duce et al., 1991, Prospero et al., 1996, Pearl et al., 1997, Jickells 1998, Guerzoni et al., 1999).

Η αλληλεπίδραση μεταξύ ατμόσφαιρας και ωκεανού είναι σημαντική, καθώς η εισροή αυτών των ουσιών από την ατμόσφαιρα στην θάλασσα μπορεί να συμβάλει ουσιαστικά στην μεταβολή του κύκλου του άνθρακα, του αζώτου, του φωσφόρου και του οξυγόνου, στοιχείων σημαντικών για την βιοποικιλότητα μιας περιοχής με θετικές και αρνητικές επιπτώσεις.

Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι μέσω της ατμοσφαιρικής οδού καταλήγουν στους ωκεανούς επικίνδυνες ενώσεις των βαρέων μετάλλων (Cd, Pb), τοξικοί χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες και δυνητικά μεταλλαξιογόνα χημικά με ιδιαίτερα βλαβερές συνέπειες για τα θαλάσσια οικοσυστήματα.

Η αλληλεπίδραση μεταξύ ατμόσφαιρας και ωκεανών μπορεί να είναι καίριας σημασίας ή να αποδειχθεί αμελητέα ανάλογα με την εποχή του χρόνου, τα ιδιαίτερα γεωγραφικά χαρακτηριστικά μιας περιοχής και τις μετεωρολογικές συνθήκες. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι τα ακόλουθα:

- ➡ Επεισόδια μεταφοράς σκόνης (dust storms) και σημαντικά γεγονότα ρύπανσης από βιομηχανικά και αστικά κέντρα μπορούν να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό την επίδραση μεταξύ ατμόσφαιρας και ωκεανών, ανάλογα με τις επικρατούσες καιρικές συνθήκες.

- ➡ Από το φθινόπωρο έως την άνοιξη καθοριστικό ρόλο για την εισροή θρεπτικών συστατικών στους ωκεανούς κατέχουν τα υδρολογικά φαινόμενα (upwellings) και τα γλυκά νερά (ποτάμια). Αντίθετα κατά την θερινή περίοδο, κυρίως στις : «κλειστές» θάλασσες λόγω της παρατηρούμενης στρωματοποίησης των υδάτων, η ατμόσφαιρα καθίσταται το κυρίαρχο μονοπάτι μεταφοράς πολλών ενώσεων (Bethoux 1989).
- ➡ Σε παγκόσμια κλίμακα έχει διαπιστωθεί ότι η εναπόθεση στο Βόρειο Ημισφαίριο είναι μεγαλύτερης κλίμακας σε σχέση με το Νότιο (Duce et al., 1991). Στο Βόρειο Ημισφαίριο βρίσκεται το μεγαλύτερο μέρος των ηπειρωτικών εκτάσεων του πλανήτη, άρα είναι αναμενόμενο ότι σε αυτό λαμβάνουν χώρα και οι περισσότερες ανθρωπογενείς δραστηριότητες, οι οποίες εμπλουτίζουν την ατμόσφαιρα με σωματίδια και ρύπους αυξάνοντας αντίστοιχα και την εναπόθεση τους.
- ➡ Στις περιοχές των λιμνών η ατμοσφαιρική εναπόθεση αποτελεί την κύρια πηγή ανόργανων θρεπτικών συστατικών καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου (Beker et al., 1984, Zhang 2002).

1.10. Μεσόγειος Θάλασσα

Η Μεσόγειος θάλασσα είναι μια σχεδόν κλειστή θάλασσα, η οποία επικοινωνεί από δυτικά με τον Ατλαντικό Ωκεανό μέσω των στενών του Γιβραλτάρ, ανατολικά με τη Θάλασσα του Μαρμαρά μέσω των στενών των Δαρδανελίων, με την Μαύρη Θάλασσα μέσω των στενών του Βοσπόρου και με την Ερυθρά Θάλασσα μέσω της Διώρυγας του Σουέζ (εικ.3). Η γεωγραφική της θέση της επιτρέπει να δέχεται επιδράσεις τόσο από τα Ευρωπαϊκά αστικά κέντρα όσο και από τις άγονες Αφρικανικές ερήμους ενώ οι μετεωρολογικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή επηρεάζουν τόσο την θαλάσσια κυκλοφορία όσο και την δυναμική της ατμόσφαιρας, μεταβάλλοντας τις συγκεντρώσεις των συστατικών της στο χώρο και στο χρόνο.



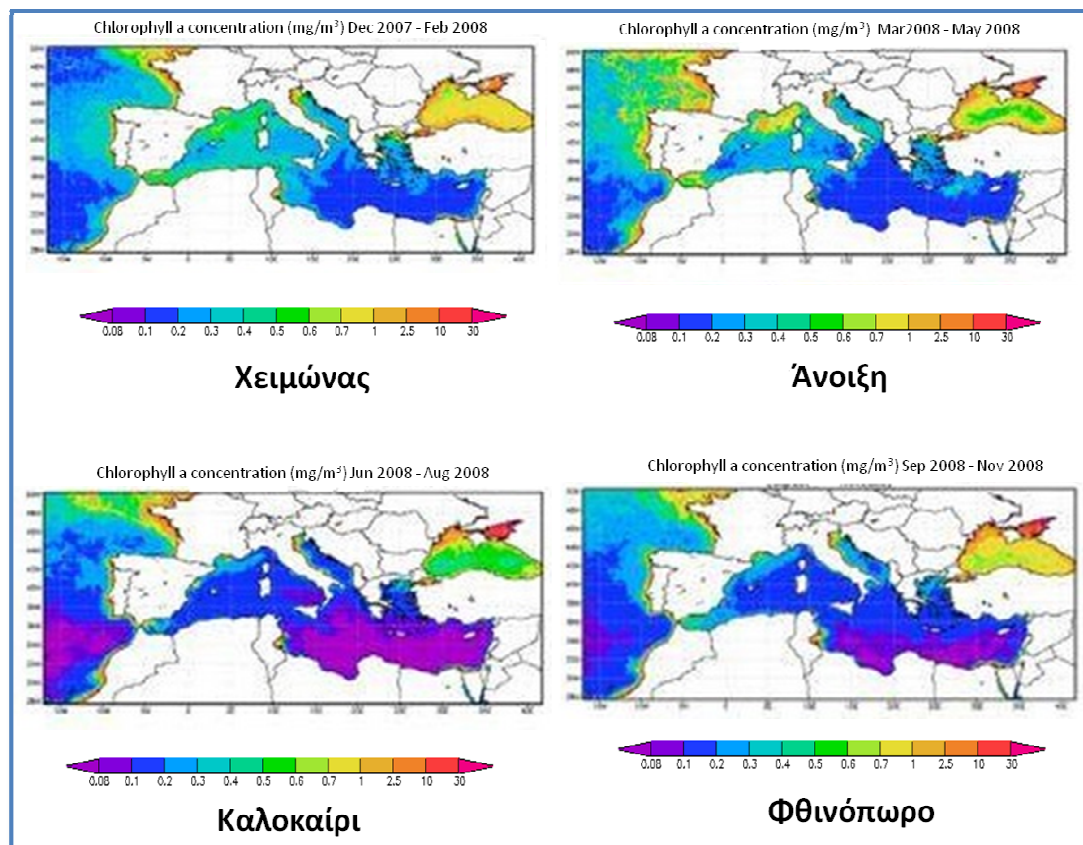
Εικόνα 1.3: Μεσόγειος Θάλασσα.

Η Μεσογειακή λεκάνη έχει μέσο βάθος 1500μ. και αποτελεί το 0.7% της συνολικής επιφάνειας και το 0.3% του συνολικού όγκου των ωκεανών του πλανήτη. Αποτελείται από δύο υπό-λεκάνες, την Ανατολική και τη Δυτική, οι οποίες επικοινωνούν μεταξύ τους μέσω των στενών της Σικελίας.

Το φαινόμενο της ανταλλαγής νερού που παρουσιάζεται στα στενά του Γιβραλτάρ, γνωστό και ως «west east anti estuarine circulation», περιγράφει 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. Το φαινόμενο αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η Μεσόγειος να χάνει πολλά από τα θρεπτικά της συστατικά καθώς ανταλλάσσει τα πλούσια βαθιά νερά της με φτωχότερα επιφανειακά νερά από τον Ατλαντικό. Το νερό που μπαίνει στη Μεσόγειο είναι περισσότερο από αυτό που βγαίνει και έτσι καλύπτεται το έλλειμμα που δημιουργείται από την εξάτμιση.

Είναι χαρακτηριστικό ότι η Ανατολική και η Δυτική Μεσόγειο παρουσιάζουν διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες, οι οποίες εστιάζονται τόσο στα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά των νερών τους όσο και στην γεωγραφική τους θέση. Στην Δ. Μεσόγειο η αλατότητα είναι χαμηλότερη (36,5-38 psu), αφού τα νερά της αραιώνονται σημαντικά από τα λιγότερο αλμυρά νερά του Ατλαντικού. Αντίθετα τα νερά της Α. Μεσογείου είναι περισσότερο αλμυρά δεδομένου ότι τα νερά του Ατλαντικού Ωκεανού χρειάζονται χρόνια για να φτάσουν στην Α. Μεσόγειο (ο κύκλος της εισροής-εκροής των νερών του Ατλαντικού στην Μεσόγειο απαιτεί 80-100 χρόνια). Επιπλέον στην Α. Μεσόγειο σημειώνονται υψηλότερες θερμοκρασίες, ιδιαίτερα κατά την περίοδο του καλοκαιριού, με αποτέλεσμα να ευνοείται η εξάτμιση. Να σημειώσουμε επίσης ότι η Α. Μεσόγειος διαθέτει λιγότερα ποτάμια σε σχέση με την Δ. Μεσόγειο, τα οποία εμπλουτίζουν την θάλασσα με θρεπτικά συστατικά.

Διαφορετική εικόνα παρουσιάζει το Δυτικό από το Ανατολικό τμήμα της Μεσογείου όσον αφορά και την κατανομή των θρεπτικών συστατικών. Είναι γεγονός ότι η Μεσόγειος θάλασσα θεωρείται μια από τις πιο ολιγοτροφικές περιοχές του κόσμου όσον αφορά την πρωτογενή παραγωγή και τις συγκεντρώσεις θρεπτικών συστατικών και χλωροφύλλης-α (Dugdale and Wilkerson, 1988). Το φαινόμενο αυτό γίνεται εντονότερο από την Δυτική προς την Ανατολική Μεσόγειο και αυτό οφείλεται τόσο στην διαφορετική γεωγραφική της διαμόρφωση μια και διαθέτει λιγότερα ποτάμια συγκριτικά με την Δυτική, αλλά και στις ανθρώπινες παρεμβάσεις (φράγμα Ασσουάν το 1977).



Εικόνα 1.4: Εποχική διακύμανση της χλωροφύλλης-α στην λεκάνη της Μεσογείου (SeaWifs data).

Στην εικ.1.4 απεικονίζεται η εποχική διακύμανση της χλωροφύλλης-α στη λεκάνη της Μεσογείου. Είναι φανερή η αυξητική διαβάθμιση της ολιγοτροφικότητας κατά την διάρκεια ολόκληρου του έτους από το δυτικό στο ανατολικό τμήμα της όπως επίσης και η εποχική διαβάθμιση του φαινομένου. Έτσι το χειμώνα ο σχηματισμός πυκνών νερών οδηγεί σε έντονη κάθετη ανάμειξη, συμβάλλοντας έτσι στην εσωτερική αναγέννηση θρεπτικών, αυξάνοντας την πρωτογενή παραγωγή (Bethoux, 1989). Την άνοιξη και το φθινόπωρο λόγω της αυξημένης βροχόπτωσης και της τήξης των πάγων τα ποτάμια και η διάβρωση του εδάφους αποτελούν το κύριο μονοπάτι εμπλουτισμού των νερών της Μεσογείου με θρεπτικά συστατικά. Αντιθέτως το καλοκαίρι το φαινόμενο της ολιγοτροφικότητας γίνεται ακόμα πιο έντονο, γεγονός που οφείλεται στην έντονη στρωματοποίηση των νερών, εμποδίζοντας έτσι την μεταφορά θρεπτικών από τα βαθύτερα νερά. Το γεγονός αυτό προσδίδει ένα σημαντικό ρόλο στην ατμοσφαιρική εναπόθεση και ιδιαίτερα στην ξηρή την εποχή αυτή. Η ερμηνεία αυτού του φαινομένου έγινε αντικείμενο πολλών μελετών (Anderson et al, 1988, Bethoux et al., 1992,1998).

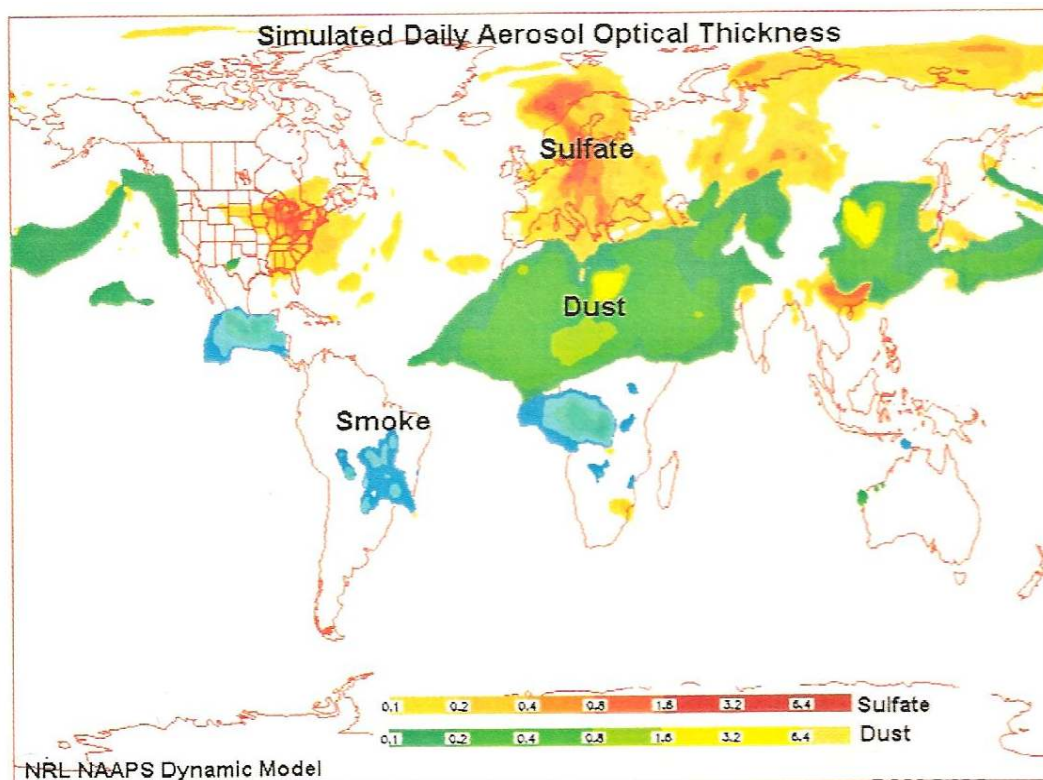
Έχει γίνει πλέον κατανοητό ότι η ανάπτυξη μιας περιοχής εξαρτάται από την αφθονία της σε στοιχεία όπως το άζωτο (ως NO_3^- και NH_4^+), ο φώσφορος (ως PO_4^{3-}), το πυρίτιο (Si) και ο σίδηρος (Fe). Αν κάποιο από τα συστατικά αυτά δεν είναι διαθέσιμο, τότε μετατρέπεται άμεσα σε ρυθμιστή της παραγωγικότητας της συγκεκριμένης περιοχής.

Πολλοί ερευνητές υποστήριξαν ότι στα νερά της Δ. Μεσογείου ρυθμιστικός παράγοντας είναι το άζωτο (Anderson et al, 1988), ενώ κάποιοι άλλοι πρότειναν τον φώσφορο (Bethoux et al., 1992,1998). Οι τελευταίες μελέτες όμως οδηγούν στην άποψη ότι για τη μεν Δυτική Μεσόγειο και τα δύο στοιχεία είναι εξίσου σημαντικά και ο ρυθμιστικός τους ρόλος διαφοροποιείται ανάλογα με τις εκάστοτε κλιματολογικές συνθήκες, ενώ για την Ανατολική Μεσόγειο ο ρυθμιστικός παράγοντας φαίνεται να είναι ο φώσφορος αφού ο λόγος **Redfield: N/P** κυμαίνεται από 24 έως 29 και μάλιστα στην περιοχή της Κρήτης έχει τιμή 26.8 (Krom et al., 1991,1992), πολύ μεγαλύτερος από την ιδανική αναλογία N/P με τιμή 16.

Η ερμηνεία της ιδιαίτερα υψηλής τιμής του λόγου N/P περιλαμβάνει τα εξής επιχειρήματα:

- ➡ Αυξημένη βιολογική αφομοίωση του ατμοσφαιρικού αζώτου στα επιφανειακά υδάτινα στρώματα (Bethoux et al., 1998)
- ➡ Ατμοσφαιρική εναπόθεση θρεπτικών συστατικών με υψηλό λόγο $\text{NO}_3^-/\text{PO}_4^{3-}$ (~25) (Herut et al., 1999a, Markaki et al., 2003).

Η ατμοσφαιρική εναπόθεση αποτελεί βασικό μονοπάτι εμπλουτισμού της Α. Μεσογείου σε θρεπτικά συστατικά, αφού δεν έχει τα ποτάμια της Δ. Μεσογείου. Να σημειωθεί ότι η ροή και κατά συνέπεια η επίδραση του Νείλου, του μόνου μεγάλου ποταμού στην Ανατολική λεκάνη, έχει περιοριστεί αρκετά από το 1977 λόγω της κατασκευής του φράγματος του Ασουάν (Martin et al., 1989).



Εικόνα 1.5: Παγκόσμια χωροταξική κατανομή του οπτικού πάχους της ατμόσφαιρας που αντανακλά στις κυριότερες πηγές αερολυμάτων, τις ανθρωπογενής εκπομπές (με κίτρινο χρώμα), τη σκόνη (με πράσινο χρώμα) και τις καύσεις βιομάζας (με μπλε χρώμα).

Η περιοχή της Ανατολική Μεσογείου είναι στην συμβολή δύο μεγάλων σε ποσότητα και έκταση εκπομπών, των ανθρωπογενών από την Ευρώπη και της σκόνης από την Βόρειο Αφρική. Τα επίπεδα εναπόθεσης ατμοσφαιρικών σωματιδίων που απαντώνται στη Μεσόγειο είναι από τα υψηλότερα που έχουν βρεθεί σε παγκόσμια κλίμακα (Guerzoni et al., 1999, Bergametti et al., 1992). Η μέση ετήσια ροή εναπόθεσης μάζας κυμαίνεται από 3-12 $\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ για την Δυτική Μεσόγειο και από 20-50 $\text{g m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ για την Ανατολική Μεσόγειο (Guerzoni et al., 1999).

Η πλειοψηφία των αερολυμάτων προέρχεται κυρίως από ξηρές περιοχές με κυριότερες τη Βόρεια Αφρική, ερήμους της Ασίας και την Μέση Ανατολή. Στη περιοχή της Μεσογείου φθάνουν κυρίως αερολύματα Αφρικανικής προέλευσης (από την έρημο της Σαχάρας) τα οποία περιέχουν ποσότητες Fe που μπορούν υποθετικά να συμβάλουν στην αύξηση της θαλάσσιας παραγωγικότητας μέσω διαφόρων βιογεωχημικών διεργασιών (Quetel et al., 1993).

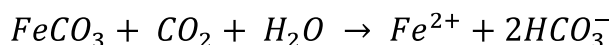
Στην Δυτική Μεσόγειο η υγρή εναπόθεση θεωρείται ως ένας από τους πιο αποτελεσματικούς μηχανισμούς εναπόθεσης σκόνης (Loye-Pilot and Martin, 1996, Guerzoni et al., 1997). Αντιθέτως στην Ανατολική Μεσογειακή λεκάνη κυρίαρχος μηχανισμός φαίνεται να είναι η ξηρή εναπόθεση, αφού έχει καταγραφεί μια συνολική εναπόθεση σκόνης για το έτος 1992, της τάξης των 13t $\text{km}^{-2} \text{yr}^{-1}$, από τα οποία το 56% αποτελεί ξηρή εναπόθεση (Kubilay et al., 2000).

1.11. Σίδηρος

1.11.1. Μορφές Σιδήρου

Ο σίδηρος απαντάται είτε με την διαλυτή είτε με την σωματιδιακή του μορφή. Σημαντική συμβολή στις ποσότητες σωματιδιακού σιδήρου που απαντώνται στην ατμόσφαιρα έχουν η μεταφορά σκόνης από ερήμους, η φυσική διάβρωση και αποσάθρωση των ηπειρωτικών εδαφών και πετρωμάτων, καθώς και άλλες βιογενείς πηγές (υπολείμματα φυτών κτλ).

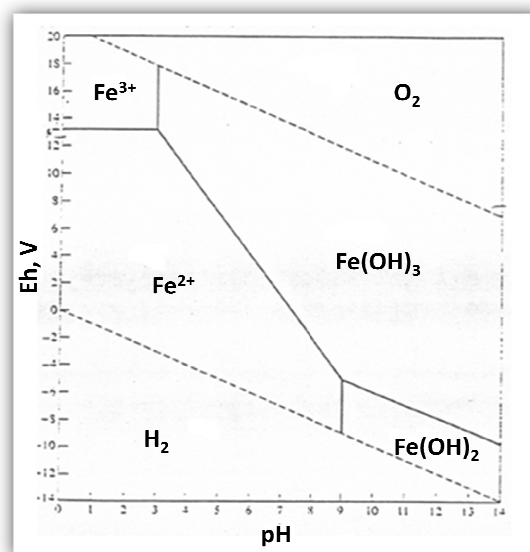
Στα εδάφη και στα πετρώματα απαντάται ως αδιάλυτο οξείδιο του σιδήρου, όπως ο αιματίτης (Fe_2O_3) και ο μαγνητίτης (Fe_3O_4), ως θειούχος σίδηρος (σιδηροπυρίτης, FeS_2) και ως ελαφρά διαλυτός ανθρακικός σίδηρος (σιδηρίτης, $FeCO_3$). Ο σιδηρίτης μπορεί να διαλυθεί ευκολότερα σε νερά που περιέχουν μεγάλες ποσότητες διοξειδίου του άνθρακα σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Παρά το γεγονός ότι ο σίδηρος είναι το 2^ο πιο άφθονο μέταλλο (μετά το νικέλιο) και το 4^ο πιο άφθονο στοιχείο στο στερεό φλοιό της Γης (μετά το οξυγόνο, το πυρίτιο και το αλουμίνιο) είναι ιδιαίτερα σπάνιος στα ωκεάνια συστήματα και παρουσιάζεται σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις στα φυσικά ύδατα. Στην στήλη του νερού ο σίδηρος βρίσκεται σε διαλυτή ή κolloειδή, ανόργανη ή οργανική μορφή. Μπορεί επίσης να είναι δισθενής ή τρισθενής, σωματιδιακός (1μm-100μm) ή διαλυτός (0.1μm-0.1nm).

Οι δυο οξειδωτικές καταστάσεις που κυριαρχούν στο διαλυτό σίδηρο είναι ο δισθενής σίδηρος (Fe^{2+}) και ο τρισθενής (Fe^{3+}). Στην διαλυτή του μορφή ο σίδηρος μπορεί να βρίσκεται ελεύθερος ή να σχηματίζει σύμπλοκα με ανόργανους και οργανικούς υποκαταστάτες. Μοντέλα υπολογισμών και συσχετίσεις αναλύσεων υποδηλώνουν ότι ο $Fe(II)_{(aq)}$ εμφανίζεται σχεδόν αποκλειστικά σαν ελεύθερο ιόν, ενώ ο $Fe(III)_{(aq)}$ συζευγμένος με την μορφή οξαλικών και $Fe(OH)_2^+_{(aq)}$, αναλόγως με το εύρος του pH (Willey et al., 2000).

Κάτω από όξινες (pH<3-4) και αναγωγικές συνθήκες, ο σίδηρος σε υδατικό περιβάλλον βρίσκεται κυρίως ως $Fe(II)$. Στα περισσότερα φυσικά ύδατα η διαλυτότητα του $Fe(II)$ είναι μικρή λόγω των ενώσεων FeS και $FeCO_3$ που σχηματίζει. Τα ιόντα $Fe(III)$ κυριαρχούν σε όξινες (pH<3) και οξειδωτικές συνθήκες, ο $Fe(OH)_3$ κυριαρχεί σε βασικές και αναγωγικές συνθήκες και τέλος σε βασικές και αναγωγικές συνθήκες το $Fe(OH)_2$ είναι σταθερό.

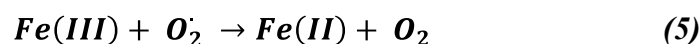
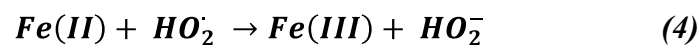
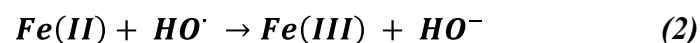


Εικόνα 1. 6: Μορφές σιδήρου ανάλογα με τις συνθήκες Eh/pH

Σε οξυγονωμένα συστήματα, όπως η βροχή, ο $Fe(III)_{(aq)}$ θεωρείται το κυρίαρχο είδος σιδήρου (Moore et al., 1984, Zhuang et al., 1990) λόγω της πολύ χαμηλής διαλυτότητας ορυκτού σιδήρου στα φυσικά ύδατα (Zhu et al., 1992) και του θερμοδυναμικά ασταθή χαρακτήρα του $Fe(II)_{(aq)}$ στα οξυγονωμένα ύδατα. Αν και ο $Fe(III)_{(aq)}$ είναι η θερμοδυναμικά σταθερότερη κατάσταση οξείδωσης του σιδήρου στο νερό, ένα ιδιαίτερα σημαντικό μέρος του διαλυμένου σιδήρου στην επιφάνεια των θαλάσσιων υδάτων απαντάται ως $Fe(II)_{(aq)}$ (Wells et al., 1991, Zhuang et al., 1995).

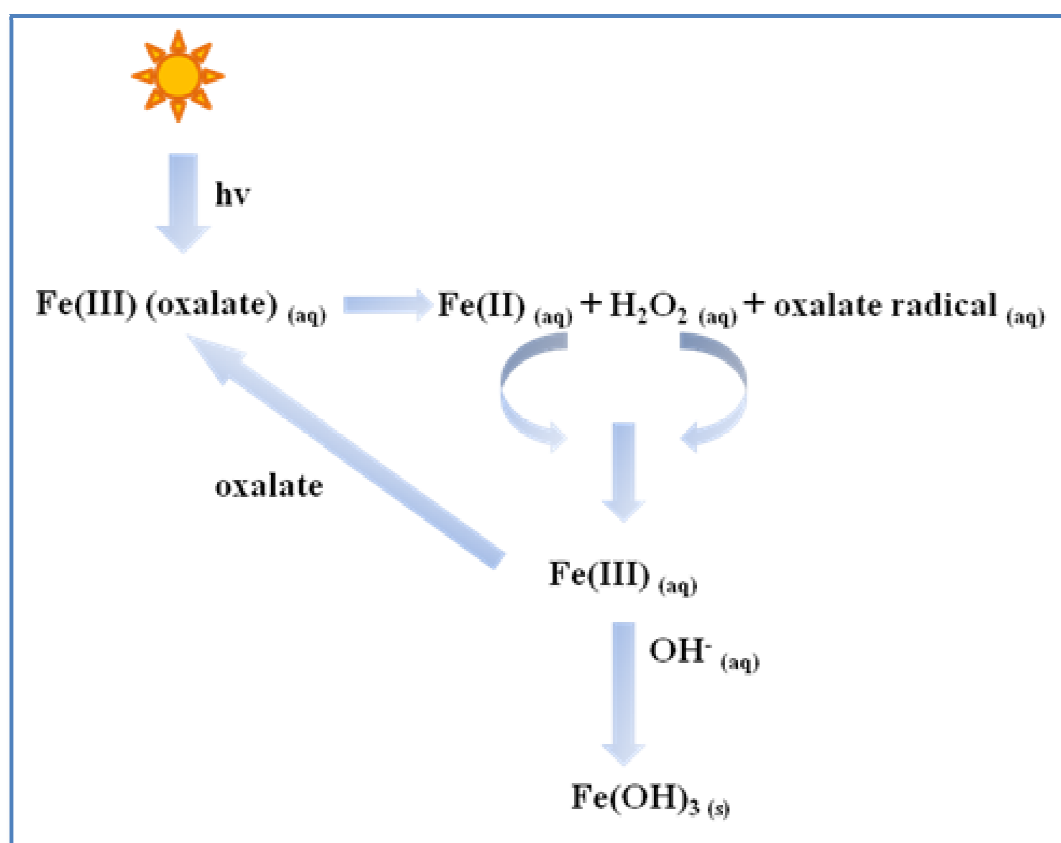
Υπάρχουν δυο είδη $Fe(II)_{(aq)}$ στο νερό της βροχής, ο $Fe(II)_{(aq)}$ που είναι αρχικά παρόν στο νερό της βροχής και ο οποίος είναι ιδιαίτερα σταθερός καθώς σχηματίζει σύμπλοκα με ισχυρούς οργανικούς υποκαταστάτες, τα οποία του παρέχουν προστασία κατά της οξείδωσης και ο φωτοχημικά παραγόμενος $Fe(II)_{(aq)}$ ο οποίος οξειδώνεται ταχύτατα και πάλι σε $Fe(III)_{(aq)}$ (Willey et al., 2005, Kieber et al., 2005b).

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει η έκθεση στον ατμοσφαιρικό αέρα ή η προσθήκη οξειδωτικών προκαλεί οξείδωση του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενή σίδηρο. Η οξείδωση του $Fe(II)_{(aq)}$ με το υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2) έχει μελετηθεί τόσο σε θαλασσινό νερό όσο και στο νερό της βροχής (Gonzalez - Davila et al., 2005, Willey et al., 2005). Ο ευρέως αποδεκτός μηχανισμός για την αντίδραση μεταξύ του $Fe(II)_{(aq)}$ και του H_2O_2 εκφράζεται από τις ακόλουθες εξισώσεις (Gonzalez - Davila et al., 2005):



Ο $Fe(III)_{(aq)}$ μπορεί να υδρολυθεί και να δώσει αδιάλυτο υδροξείδιο του τρισθενούς σιδήρου ή να δημιουργήσει σύμπλοκα παρουσία χηλικών οργανικών υποκαταστατών, όπως το οξαλικό και τα χουμικά οξέα.

Από πρόσφατες έρευνες έχει αποδειχθεί ότι ο ειδοπροσδιορισμός του σιδήρου στην βροχή υποκινείται φωτοχημικά (Kieber et al., 2001, Willey et al., 2000). Ο $\text{Fe(II)}_{(\text{aq})}$ παράγεται μέσω φωτοχημικής αναγωγής του σωματιδιακού ή διαλυτού $\text{Fe(III)}_{(\text{aq})}$ (Kieber et al., 2001). Συγκεκριμένα η παραγωγή $\text{Fe(II)}_{(\text{aq})}$ από την φωτοχημική αναγωγή των οργανικών συμπλόκων του τρισθενούς σιδήρου έχει προταθεί ως μια πιθανή αιτία για την αύξηση του λόγου $\text{Fe(II)}_{(\text{aq})}/\text{Fe(III)}_{(\text{aq})}$ που παρατηρήθηκε σε δείγματα βροχής (Willey et al., 2000). Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται αυτή η αναγωγή.



Εικόνα 1.7: Ένα απλό μοντέλο που περιγράφει τον κύκλο διαφόρων ειδών Fe στη βροχή (Willey et al., 2000)

Αυτά λοιπόν τα αποτελέσματα υποστήριξαν την ιδέα ότι η φωτοχημική αναγωγή του $\text{Fe(III)}_{(\text{aq})}$ μπορεί να είναι η κύρια αντίδραση που παράγει $\text{Fe(II)}_{(\text{aq})}$ στα ατμοσφαιρικά ύδατα και αερολύματα. Να σημειώσουμε ότι η μετατροπή μεταξύ του $\text{Fe(II)}_{(\text{aq})}$ και $\text{Fe(III)}_{(\text{aq})}$ στην βροχή είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στην αλλαγή των επίπεδων της UV ακτινοβολίας.

1.11.2. Ο Κύκλος του Σιδήρου

Ο σίδηρος, το 26^ο στοιχείο του περιοδικού πίνακα είναι στοιχείο αρκετά δραστικό το οποίο σχηματίζει έγχρωμες και παραμαγνητικές ενώσεις. Είναι ένα από τα σημαντικότερα ιχνοστοιχεία, καθώς αποτελεί συστατικό πολλών πρωτεϊνών και συμμετέχει στην αναπνοή και στην φωτοσύνθεση. Αυτές οι ιδιότητες το κάνουν στοιχείο καθοριστικής σημασίας για τους έμβιους οργανισμού.

Ο σίδηρος απαντάται κυρίως στο φλοιό της Γης, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα ο κύκλος του να επηρεάζεται και να καθορίζεται από τις φυσικοχημικές διεργασίες του εδάφους. Μέρος λοιπόν της ποσότητας σιδήρου που βρίσκεται παγιδευμένο στα πετρώματα, μέσω της διάβρωσης του εδάφους απελευθερώνεται στο περιβάλλον και μεταφέρεται με την βοήθεια αέριων μαζών από περιοχή σε περιοχή.

Ο σίδηρος που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα επιστρέφει στην επιφάνεια της Γης και των ωκεανών με την διαδικασία της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης. Παράλληλα οι εκροές των ποταμών συμμετέχουν και αυτές στην μεταφορά του Fe από τη ξηρά στις ωκεάνιες περιοχές. Σε ένα θαλάσσιο περιβάλλον ο σίδηρος αποτελεί σημαντικό ιχνοστοιχείο για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού. Τα βακτήρια παράγουν μικρά μόρια που καλούνται siderophores, τα οποία βοηθούν στην πρόσληψη σιδήρου από το περιβάλλον.

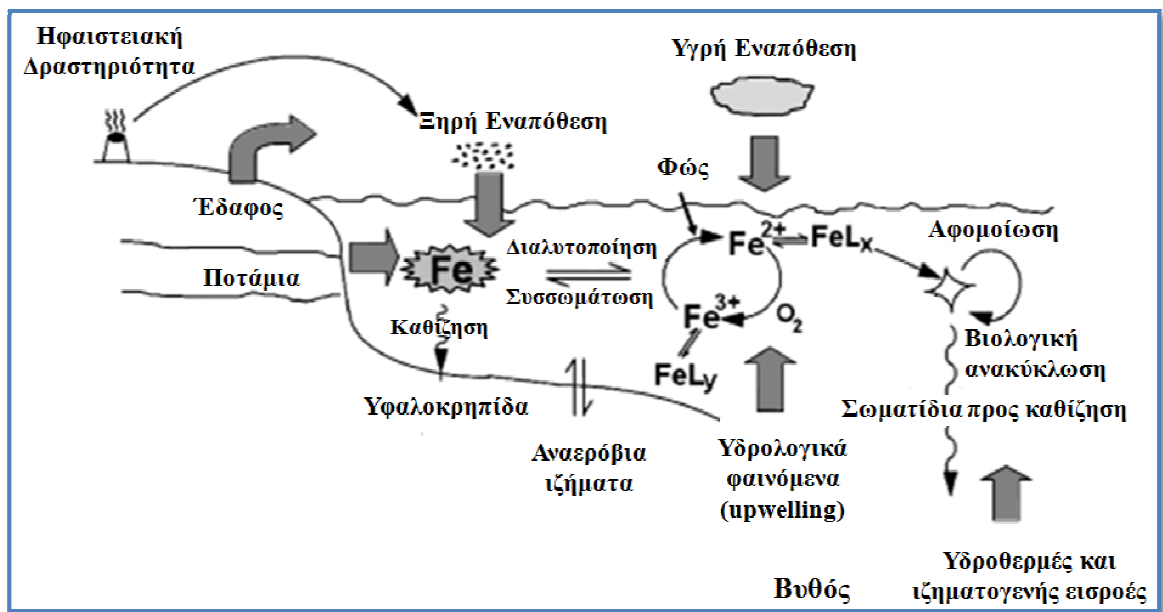
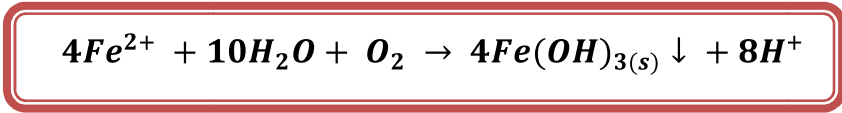
Παράγοντες όπως το φως, η ύπαρξη μικροοργανισμών και η θερμοκρασία, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην διαλυτότητα (βιοδιαθεσιμότητα) και κατ' επέκταση στην ανακύκλωση του Fe σε μια υδάτινη μάζα.

Το φυσικοχημικό περιβάλλον του ατμοσφαιρικού σιδήρου αλλάζει δραματικά με την είσοδο στο ωκεανό. Σε pH 8 του νερού της θάλασσας, ο διαλυτός τρισθενής σίδηρος επανακαθαρίζει ταχύτατα, δημιουργώντας έναν ανταγωνισμό μεταξύ, της προσρόφησης σε σωματίδια της κολώνας του νερού, της ενεργής βιολογικής προσρόφησης και της οργανικής συμπλοκοποίησης η οποία εξελίσσεται πάνω από την επιφάνεια του νερού στο χρόνο παραμονής της σκόνης (δεκάδων ημερών) (Jickells et al., 2005).

Στις λίμνες, στα ποτάμια και στα θαλάσσια οικοσυστήματα ο σωματιδιακός Fe όπως και άλλα σημαντικά μέταλλα μεταφέρονται από το ένα υδατικό σύστημα στο άλλο ως κολλοειδείς χημικές ενώσεις ή προσροφημένα σε σωματίδια. Ο διαλυτός Fe εμφανίζεται κυρίως στις δυο γνωστές οξειδωτικές καταστάσεις, ως δισθενής και τρισθενής. Ο Fe²⁺ οξειδώνεται εύκολα στο λιγότερο διαλυτό Fe³⁺ παρουσία οξυγόνου. Κάποια οξείδια του σιδήρου όπως και ο Fe σε κολλοειδή μορφή προκειμένου να αφομοιωθούν από το φυτοπλαγκτόν πρέπει πρώτα να μετατραπούν σε διαλυτή μορφή.

Σημαντική διεργασία μέσω της οποίας η στήλη του νερού εμπλουτίζεται με σίδηρο είναι και η επαναιώρηση του από τα ιζήματα του πυθμένα των ωκεανών και των λιμνών (υδροθερμική δραστηριότητα). Χαρακτηριστικό είναι ότι στα θαλάσσια

ιζήματα ο σίδηρος έχει αφθονία 1-20% (κατά βάρος) με τον υψηλότερο εμπλουτισμό να βρίσκεται κοντά στις υδρόθερμες περιοχές (Chester et al., 1976). Ιζήματα μπορούν να σχηματιστούν από διάφορα βακτήρια (που εκλαμβάνουν ενέργεια οξειδώνοντας τον Fe^{2+}). Συγκεκριμένα μπορούν να προκαλέσουν την παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων οξειδίων του Fe^{3+} . Η οξείδωση μετάλλων είναι μια χημική διεργασία που μπορεί να σχηματίσει αδιάλυτες ουσίες, όπως φαίνεται στην παρακάτω αντίδραση με τον σχηματισμό του υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου.



Εικόνα 1.8: Βιογεωχημικός κύκλος του σιδήρου (Worsfold et al., 2006)

Είτε στην ατμόσφαιρα, είτε στο ηπειρωτικό ή θαλάσσιο περιβάλλον οι διάφορες μορφές υπόκεινται σε συνεχείς μετασχηματισμούς, ακολουθώντας ένα συνεχώς επαναλαμβανόμενο κύκλο, τον κύκλο του σιδήρου.

1.12. Άζωτο

1.12.1. Γενικά

Η ατμόσφαιρα αποτελεί την μεγαλύτερη αποθήκη αζώτου, αφού το 78% των συστατικών της καταλαμβάνεται από το διατομικό άζωτο (N_2). Αυτή όμως η μορφή του αζώτου δεν είναι βιοδιαθέσιμη για τους περισσότερους οργανισμούς, εκτός από ένα πολύ μικρό αριθμό βακτηριδίων που έχουν την ικανότητα να το μεταβολίζουν. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην μεγάλη ποσότητα ενέργειας που απαιτείται προκειμένου να διασπαστεί ο τριπλός δεσμός που συνδέει τα δυο άτομα αζώτου και να μετατραπεί έτσι σε μια πιο ενεργή μορφή (Galloway et al., 2004).

Εκτός από το διατομικό, το άζωτο απαντάται και σε άλλες μορφές οι οποίες όμως είναι σε μικρότερες ποσότητες και διαχωρίζονται σε ανόργανες και οργανικές μορφές αζώτου. Το ανόργανο άζωτο απαντάται κυρίως ως νιτρικά (NO_3^-), νιτρώδη (NO_2^-) και αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+), όπως επίσης και ως οξείδια (NO_x) ενώ το οργανικό είναι πλήθος οργανικών αζωτούχων ενώσεων, οι χημικές μορφές των οποίων δεν έχουν διευκρινιστεί πλήρως.

Υπάρχουν αρκετές μελέτες που αφορούν το γίνεσθαι του ανόργανου αζώτου. Αντίθετα για το οργανικό άζωτο πέραν του ότι οι διαθέσιμες μελέτες είναι ελάχιστες, αναφέρονται και σε μικρής διάρκειας δειγματοληψίες, αποτρέποντας έτσι τους επιστήμονες να οδηγούνται σε ασφαλή συμπεράσματα. Αξίζει να σημειωθεί ότι μια εκτενής μελέτη αντικείμενο της οποίας είναι το οργανικό άζωτο στην ατμόσφαιρα αποτελεί η Διδακτορική Διατριβή της Βιολάκης Καλλιόπης (2009).

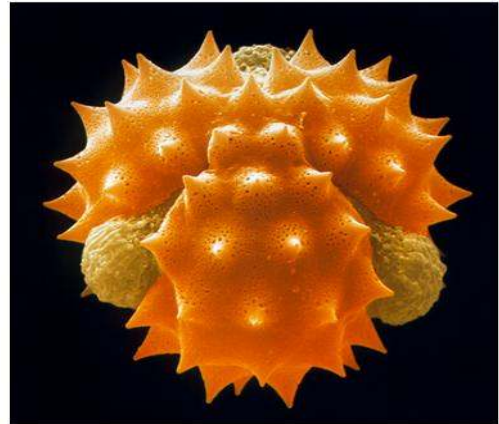
Το κυρίαρχο συμπέρασμα που απορρέει από τις λιγοστές αυτές μελέτες είναι ότι το οργανικό άζωτο αποτελεί ένα σημαντικό κομμάτι του κύκλου του αζώτου στην ατμόσφαιρα στο οποίο όμως δεν έχει αποδοθεί η δέουσα σημασία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχουν περιορισμένες πληροφορίες που αφορούν τις πιθανές οργανικές χημικές μορφές του αζώτου και ειδικότερα την εναπόθεση του από την ατμόσφαιρα στα χερσαία και θαλάσσια οικοσυστήματα.

1.12.2. Πηγές Οργανικού Αζώτου

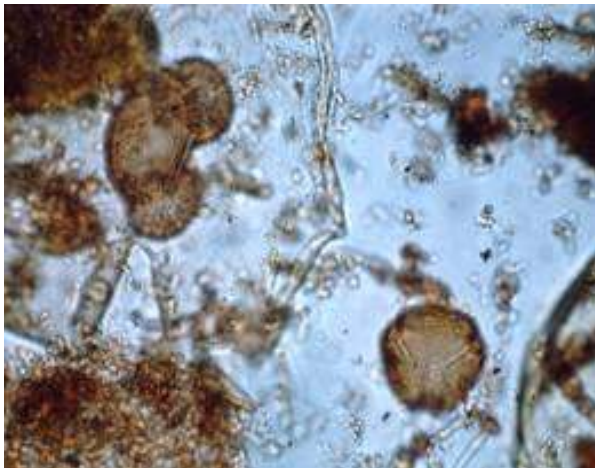
Μόνο το 20-50% του υδατοδιαλυτού ατμοσφαιρικού οργανικού αζώτου έχει ταυτοποιηθεί (Mace et al., 2003, Zhang et al., 2003), γεγονός που μας περιορίζει να γνωρίζουμε πλήρως τις πηγές του. Όμως με βάση τις ως τώρα μελέτες μπορούμε να πούμε ότι η προέλευση του είναι τόσο βιογενής όσο και ανθρωπογενής, ενώ μπορεί να σχηματιστεί τόσο δευτερογενώς όσο και πρωτογενώς.

➡ Πρωτογενείς βιογενείς πηγές

Όσον αφορά τις βιογενείς πηγές του οργανικού αζώτου σημαντική θέση κατέχουν τα Πρωτογενή Βιολογικά Αερολύματα (ΠΒΑ), τα οποία είναι σωματίδια που μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα προερχόμενα από ζωντανούς οργανισμούς, συμπεριλαμβανομένων τόσο των μικροοργανισμών όσο και των φυτών (Matthias – Maser et al., 1999).



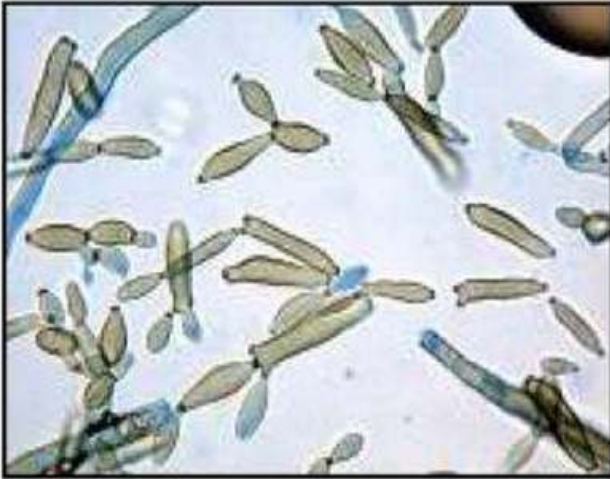
Εικόνα 1.9: Κόκκος γύρης από χαμομήλι.



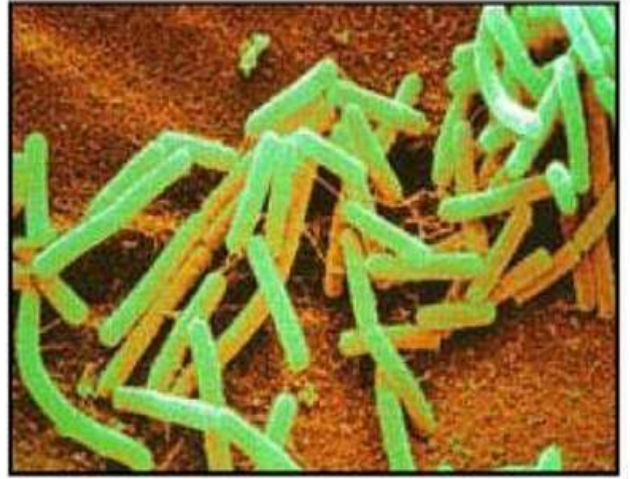
Εικόνα 1.10: Κόκκοι γύρης από πέυκο.

Έτσι τα μικρότερα ΠΒΑ είναι οι ιοί ($0.005\mu\text{m} < r < \sim 0.25\mu\text{m}$), ακολουθούν τα βακτήρια ($r > \sim 0.2\mu\text{m}$) (Εικ. 3b), οι σπόροι, οι μύκητες (Εικ. 3a,c,d) και η γύρη των φυτών ($r > 0.5\mu\text{m}$) (Εικ. 1 και 2), όπως επίσης τα υπολείμματα από τα φυτά και τα έντομα αλλά και τα επιθηλιακά κύτταρα των ανθρώπων και ζώων ($r > 1\mu\text{m}$). Τα αερολύματα αυτά εμπλουτίζουν την ατμόσφαιρα με πεπτίδια και αμινοξέα αλλά και DNA και RNA (Porymenakou et al., 2008).

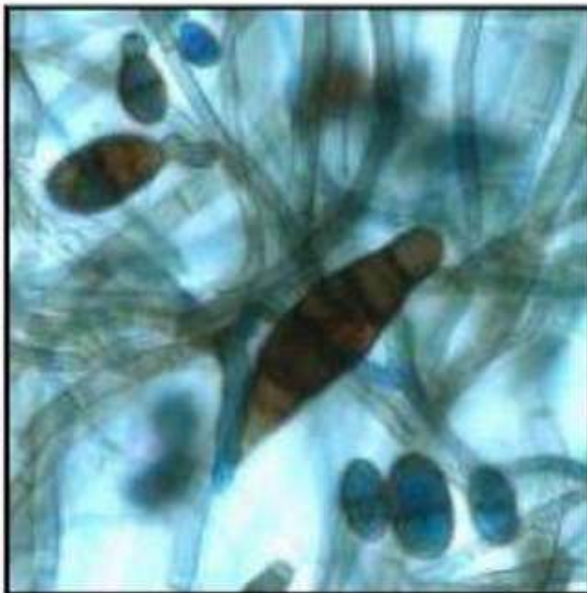
Σημαντική βιογενής πηγή του οργανικού αζώτου αποτελούν τα χουμικά και φουλβικά οξέα και η ουρία, τα οποία προέρχονται είτε από το έδαφος είτε από τα επιφανειακά νερά. Οι ενώσεις αυτές εκτός του ότι αποτελούν πηγή οργανικού άνθρακα (Facchini et al., 1999, Hevers et al., 1998a,b) περιέχουν μεγάλο αριθμό αζωτούχων ομάδων συμπεριλαμβανομένων των αμινών, των αζωτούχων ετεροκυκλικών δακτυλίων και των νιτριλίων (Schulten and Schnitzer, 1998).



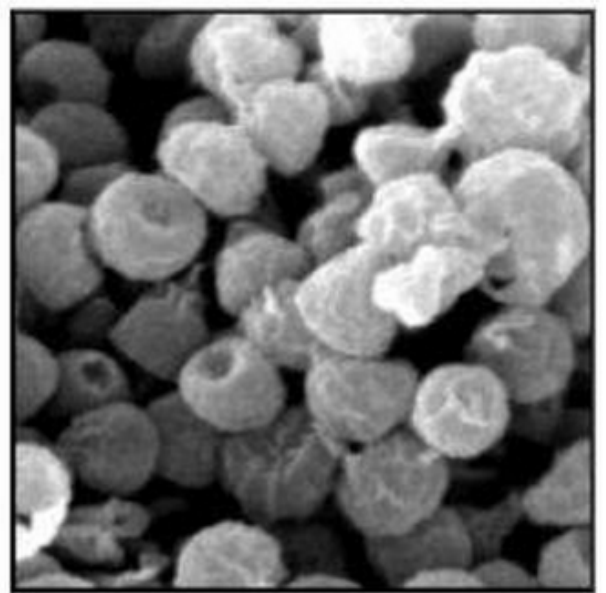
(a) *Cladosporium cladosporioides* (μεγέθυνση 1:6000)



(b) *Bacillus subtilis*



(c) *Alternaria alternata* (1:4000)



(d) *Aspergillus niger* (1:10000)

Εικόνα 1.11: Μύκητες (a,c,d) και βακτήρια (b) που έχουν ανιχνευτεί σε σκόνη προερχόμενη από τη Σαχάρα (Prospero et al., 2004).

➡ Πρωτογενείς ανθρωπογενείς πηγές

Όσον αφορά τις πρωτογενείς ανθρωπογενείς πηγές οργανικού αζώτου επικρατέστερες είναι οι καύσεις και η χρήση αζωτούχων λιπασμάτων και εντομοκτόνων (Cornell et al., 1998, Glotfelty et al., 1987,1990, Schomburg et al., 1991, Timperly et al., 1985). Οι μεν καύσεις απελευθερώνουν αρωματικές, πολυαρωματικές αζωτούχες ενώσεις και νιτρίλια, ενώ τα λιπάσματα και τα εντομοκτόνα περιέχουν μεγάλες ποσότητες ουρίας και αζωτούχους πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH) αντίστοιχα (Graedel et al., 1986, Mast et al., 1984).

➡ Δευτερογενείς πηγές

Οργανικές αζωτούχες ενώσεις είναι δυνατόν να σχηματιστούν και δευτερογενώς ως προϊόντα αντιδράσεων στην αέρια φάση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η χημική αντίδραση των οξειδίων του αζώτου (NO_x) με πτητικές οργανικές ενώσεις (VOC) προς σχηματισμό περοξυακετυλονιτριλίων και νιτροαρωματικών ενώσεων (Finlayson-Pitts and Pitts, 2000, Graedel et al., 1986). Επίσης είναι δυνατόν να προέλθουν από αντιδράσεις στην υγρή φάση όπως είναι ο σχηματισμός νιτροφαινολών από την αντίδραση της φαινόλης με νιτρικές ρίζες (NO_3) παρουσία NO_2 (Barletta et al., 2000).

Πρόσφατες έρευνες έχουν προσθέσει και έναν άλλο τρόπο δευτερογενούς σχηματισμού οργανικού αζώτου μέσω βιολογικών διεργασιών, οι οποίες πραγματοποιούνται τόσο σε υγρή φάση όσο και πάνω σε σωματίδια. Κάποια είδη βακτηρίων και μυκήτων μπορούν να χρησιμοποιήσουν ως υπόστρωμα ανάπτυξης σταγόνες βροχής και ομίχλης αλλά και σωματίδια (Fuzzi et al., 1997, Sattler et al., 2001). Οι μικροοργανισμοί αυτοί χρησιμοποιώντας το ανόργανο άζωτο σχηματίζουν δευτερογενώς οργανικό άζωτο με την μορφή πρωτεϊνών και πεπτιδίων. Οι ενώσεις αυτές στη συνέχεια μπορούν να διασπαστούν με ενζυματική ή φωτοκαταλυτική υδρόλυση σε ελεύθερα αμινοξέα (Gorzelska et al., 1992).

1.12.3. Μορφές Οργανικού Αζώτου

Οι χημικές μορφές με τα οποίες απαντάται το οργανικό άζωτο στην ατμόσφαιρα και έχουν προσδιοριστεί ποσοτικά είναι οι εξής :

- ⇒ Πέροξυ ακέτυλο νιτρίλιο (PAN: $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$) και όλες οι χημικές ενώσεις της μορφής $\text{RC}(\text{O})\text{OONO}_2$
- ⇒ Αλκυλονιτρίλια (RONO_2)
- ⇒ Αλκυλοκυανίδια (RCN)
- ⇒ Νιτροφαινόλες (HO-Ph-NO_2)
- ⇒ Αζωτούχες ετεροκυκλικές ενώσεις και αζωτούχοι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (Νίτρο-PAH)
- ⇒ Ουρία ($\text{NH}_2\text{-CO-NH}_2$)
- ⇒ Μεθυλαμίνες και αλειφατικές αμίνες (CH_3NH_2 και RNH_2)
- ⇒ Αμινοξέα ($\text{R-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$)
- ⇒ Υδατοδιαλυτά Οργανικά μακρομόρια (HULIS: Humic-Like Substances)

1.12.4. Γίνεσθαι του Οργανικού Αζώτου στην Ατμόσφαιρα

Το ποσοστό συνεισφοράς του οργανικού αζώτου στο ολικό άζωτο σε δείγματα βροχής από διάφορες περιοχές, κυμαίνεται ανάλογα με τα χαρακτηριστικά της περιοχής από 6-65%, με μέση τιμή 29% για τις ηπειρωτικές περιοχές, 26% για παράκτιες περιοχές και 62% για ωκεάνιες περιοχές (Cornell et al., 2001). Αυτό όμως που κάνει πιο σημαντικό το ρόλο του είναι η βιοδιαθεσιμότητα του. Πειραματικές μετρήσεις σε βρόχινο νερό υποδεικνύουν ένα σημαντικό ποσοστό βιοδιαθέσιμου οργανικού αζώτου που κυμαίνεται από 45-75% (Seitzinger et al., 1999).

Σύμφωνα με τον Zhang et al. (2003) η έκθεση του οργανικού αζώτου στο ηλιακό φως και στο όζον όπως επίσης και στα άλλα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- και NO_x . Βέβαια, η συγκέντρωση των παραπάνω μορφών ανόργανου αζώτου που παράγονται με αυτόν τον τρόπο είναι αμελητέες σε σχέση με τις πρωτογενείς πηγές τους. Παρόλα αυτά είναι σημαντική η ταχύτητα με την οποία σχηματίζονται ($10 \mu\text{M h}^{-1}$) (Zhang et al., 2003).

Έτσι λαμβάνοντας υπόψη το μεγάλο ποσοστό του οργανικού αζώτου που υπάρχει στην τροπόσφαιρα (Neff et al., 2002, Anastasio et al., 2000, Weathers et al., 2000, Zhang et al., 2001,2002) σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η ανόργανη μορφή του αζώτου είναι περισσότερο βιοδιαθέσιμη (Antia et al., 1991), συμπεραίνουμε ότι η φωτοδιάσπαση του οργανικού αζώτου αυξάνει σημαντικά την βιοδιαθεσιμότητα του. Παρόμοιες φωτοχημικές αντιδράσεις είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν και μετά την εναπόθεση του οργανικού αζώτου, όπως συμβαίνει π.χ. στα επιφανειακά νερά συμβάλλοντας ακόμα περισσότερο στην αύξηση της βιοδιαθεσιμότητας του αζώτου (Cornell et al., 1995,2003)

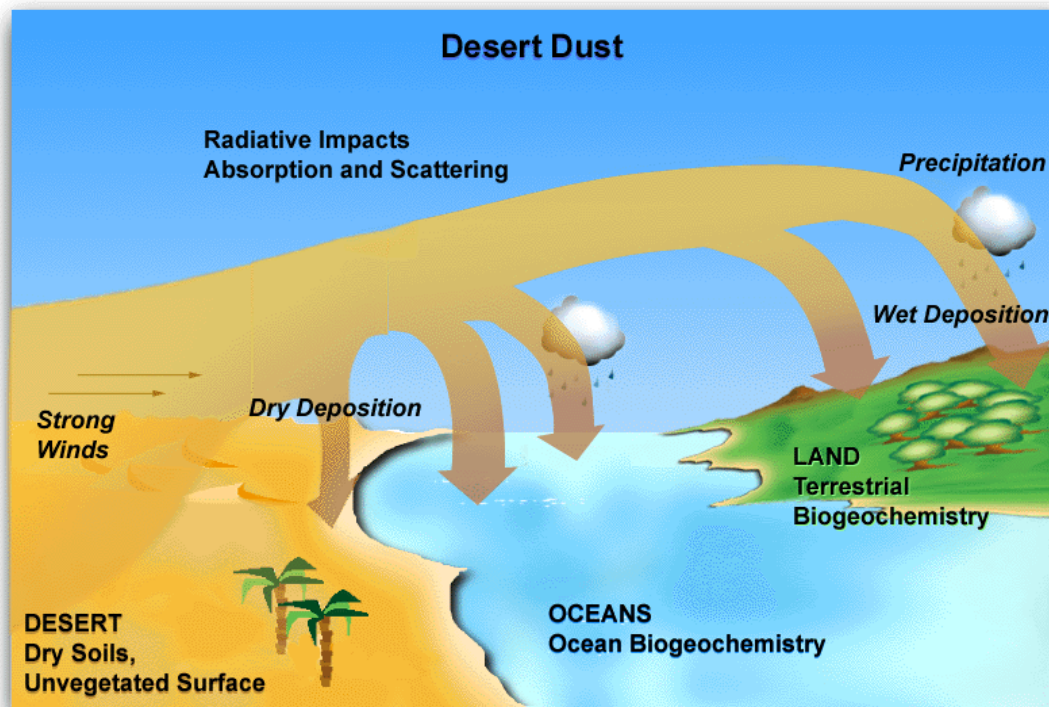
Άλλοι τρόποι που μπορεί το οργανικό άζωτο να επηρεάσει την τροποσφαιρική χημεία είναι οι εξής :

- Να επηρεάσει έμμεσα την υγροσκοπικότητα και την επιφανειακή τάση των σωματιδίων αλλά και των σταγονιδίων του νερού λόγω της υψηλής υδατοδιαλυτότητας των ιόντων του NH_4^+ και των NO_3^- που παράγονται κατά την φωτοδιάσπαση του (Zhang et al., 2003).
- Τα NO_x που επίσης σχηματίζονται κατά την φωτοδιάσπαση του αποτελούν ένωση κλειδί για τον σχηματισμό του όζοντος (Zhang et al., 2003).
- Λόγω της βασικότητας μεγάλου αριθμού αζωτούχων οργανικών ενώσεων είναι δυνατόν το οργανικό άζωτο της ατμόσφαιρας να συμμετέχει στην εξουδετέρωση της οξύτητας της (Zhang et al., 2001).
- Οι ανθεκτικές στη φωτοδιάσπαση οργανικές αζωτούχες ενώσεις μπορούν να μετατραπούν φωτοχημικά σε πιο οξειδωμένες μορφές όπως είναι τα αλκυλονιτρίλια (Chunk et al., 2002).

1.13. Οι “Καταιγίδες” Σκόνης & οι Συνέπειες τους στο Φυσικό Οικосύστημα

1.13.1. Εναπόθεση Σκόνης

Οι κυριότερες πηγές αιωρούμενων σωματιδίων είναι οι έρημοι του πλανήτη, στις οποίες αποδίδεται το 35% των πρωτογενών εκπομπών σωματιδίων. Η έρημος της Σαχάρας παίζει ένα σημαντικό ρόλο καθώς το μισό του ποσοστού αυτού οφείλεται στην έρημο αυτή. Επομένως η σκόνη ορυκτών που παράγεται κυρίως από το έδαφος των ερήμων που υπάρχουν στον κόσμο, το οποίο διαχωρίζεται φυσικά και ανυψώνεται στην ατμόσφαιρα, μεταφέρεται ανάλογα με τη δύναμη και την κατεύθυνση των ανέμων. Με τον τρόπο αυτό οι εκπομπές σκόνης της Σαχάρας επηρεάζουν το συνολικό φορτίο αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας της Αφρικής, του Ατλαντικού ωκεανού, της Νότιας Αμερικής, της Ανατολικής ακτής των Η.Π.Α και φυσικά της Ευρώπης.

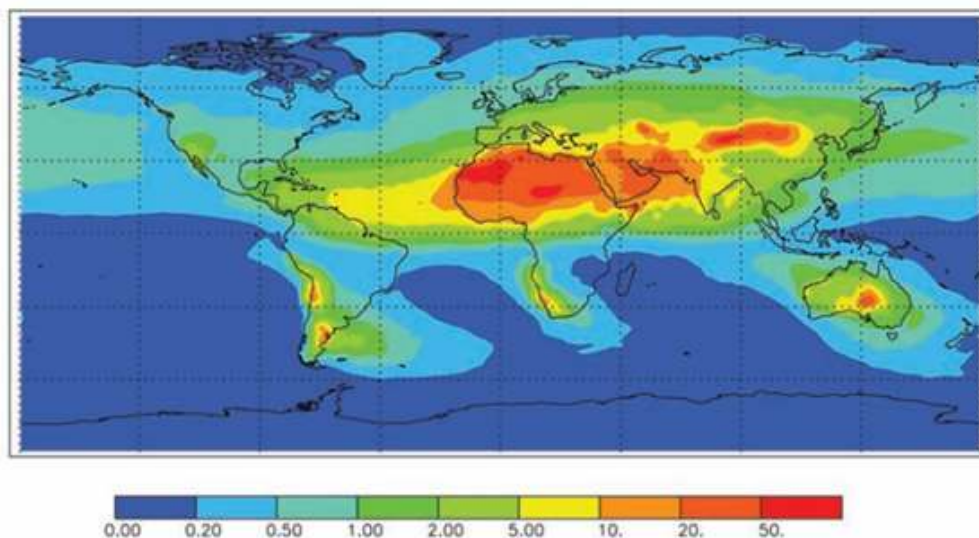


Εικόνα 1.12: Εναπόθεση της σκόνης στο έδαφος και τους ωκεανούς.

Η απομάκρυνση της σκόνης γίνεται με υγρή και ξηρή εναπόθεση (wet-dry deposition), διαδικασίες των οποίων η αποτελεσματικότητα ποικίλη με το μέγεθος των σωματιδίων του αερολύματος (Jickells et al., 2001). Από μετρήσεις πεδίου και υπολογιστικά μοντέλα έχει προταθεί ότι το 30-95% της συνολικής απομάκρυνσης πραγματοποιείται μέσω της υγρής εναπόθεσης (Jickells et al., 2001, Hand et al., 2004), γεγονός που δείχνει το σημαντικό ρόλο της υγρής εναπόθεσης, κυρίως της βροχής, στην απομάκρυνση της σκόνης από την ατμόσφαιρα και κατ' επέκταση στον εμπλουτισμό των ωκεανών με ιχνοστοιχεία και μέταλλα. Η υγρή εναπόθεση ποικίλει

χωρικά και εξαρτάται από πολλούς κλιματολογικά ευαίσθητους παράγοντες, συμπεριλαμβανομένου της κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων, της βροχόπτωσης και το υψόμετρο μεταφοράς.

Στους ωκεανούς εναποτίθενται συνολικά 450 Tg/year. Όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα η εναπόθεση της σκόνης στον ωκεανό κατανέμεται ως εξής: 43% στο Βόρειο Ατλαντικό Ωκεανό, 4% στο Νότιο Ατλαντικό Ωκεανό, 15% στο Βόρειο Ειρηνικό Ωκεανό, 6% στο Νότιο Ειρηνικό Ωκεανό, 25% στον Ινδικό και 6% Νοτιότερα.



Εικόνα 1.13: Ατμοσφαιρική εναπόθεση σκόνης σε $\text{g}/\text{m}^2/\text{year}$ (Jickells et al., 2005).

1.13.2. Ο Ρόλος της Σκόνης ως Πηγή Σιδήρου

Σε παγκόσμιο επίπεδο, η σκόνη ορυκτών είναι η κύρια πηγή σιδήρου των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων που εισέρχονται στους ανοιχτούς ωκεανούς. Το μεγαλύτερο όμως μέρος του Fe που μεταφέρεται από την σκόνη ορυκτών στην επιφάνεια των ωκεανών είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό και μόνο ένα μικρό μέρος του ατμοσφαιρικού σιδήρου είναι βιοδιαθέσιμο (Achilles et al., 2003, Rubin et al., 2011, Visser et al., 2003).

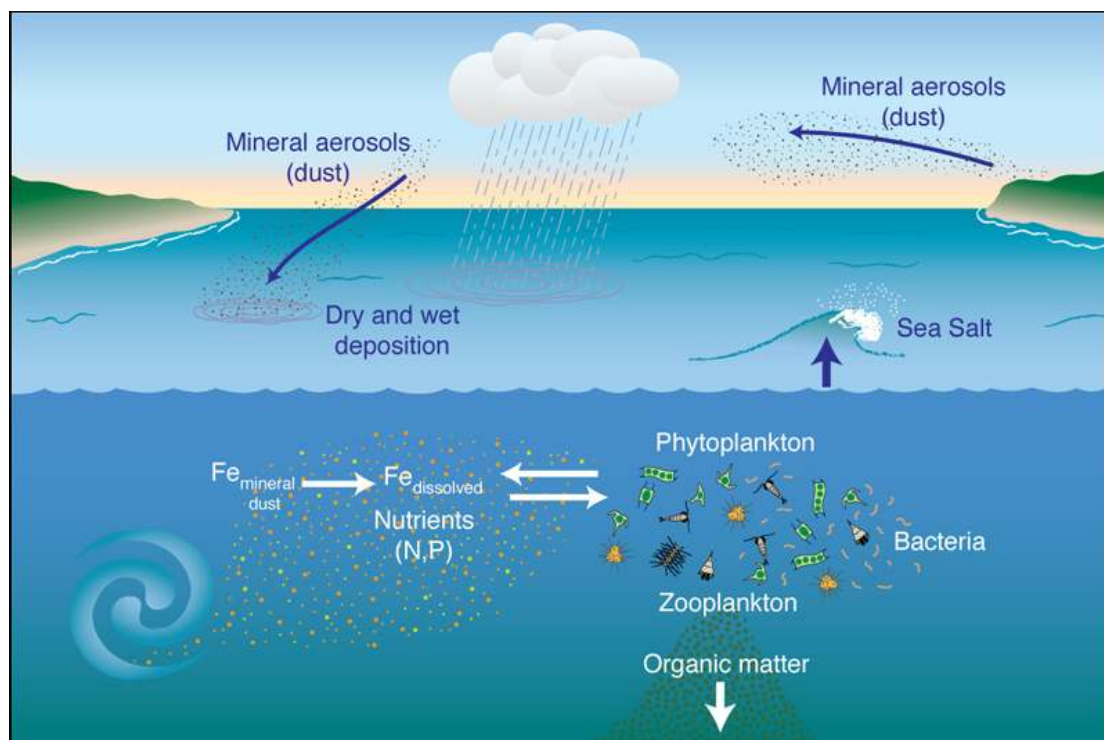
Το βιοδιαθέσιμο κλάσμα Fe της ατμοσφαιρικής σκόνης έχει προταθεί ότι ρυθμίζει, και κατά καιρούς, περιορίζει την πρωτογενή παραγωγικότητα σε μεγάλες περιοχές του ανοιχτού ωκεανού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο βιοδιαθέσιμος σίδηρος που εναποτίθεται στην επιφάνεια των ωκεανών από την σκόνη ορυκτών, να επηρεάζει την πρόσληψη CO_2 από την ατμόσφαιρα και κατ' επέκταση το παγκόσμιο κλίμα (Jickells et al., 2005, Shao et al., 2011).

1.13.2.1. "Υπόθεση Fe"

Στα τέλη της δεκαετίας του 1980, σε μια διάλεξη του ωκεανογραφικού ιδρύματος "Woods Hole", ο ωκεανογράφος John Martin είπε χαριτολογώντας «Δώστε μου μισό τάνκερ Fe και εγώ θα σας δώσω μια εποχή των παγετώνων». Αυτές οι προκλητικές λέξεις σχετίζονται με μια θεωρία που στη συνέχεια έγινε γνωστή ως "Υπόθεση Fe", η οποία προτάθηκε από τον Martin και Fitzwater (1988) και τον Martin (1990), βάση της αντιστρόφως ανάλογης σχέσης του προσφερόμενου σωματιδιακού σιδήρου και της μετρούμενης συγκέντρωσης του CO₂ σε Vostok πυρήνα πάγου (Martin, 1990).

Σε ορισμένες περιοχές των ωκεανών, γνωστές ως HNLC περιοχές (High Nutrient Low Chlorophyll), παρόλο που παρουσιάζουν υψηλά επίπεδα θρεπτικών συστατικών, όπως νιτρικά και φωσφορικά άλατα, το φυτοπλαγκτόν δεν αυξάνεται τόσο έντονα όσο θα έπρεπε, με δεδομένη την αφθονία του ηλιακού φωτός και των θρεπτικών συστατικών. Ο John Martin υποστήριξε ότι η έλλειψη μικροθρεπτικών συστατικών, ιχνοστοιχείων και ιδιαίτερα του σιδήρου ήταν ένας περιοριστικός παράγοντας για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτόν στα επιφανειακά νερά αυτών των ωκεάνιων περιοχών.

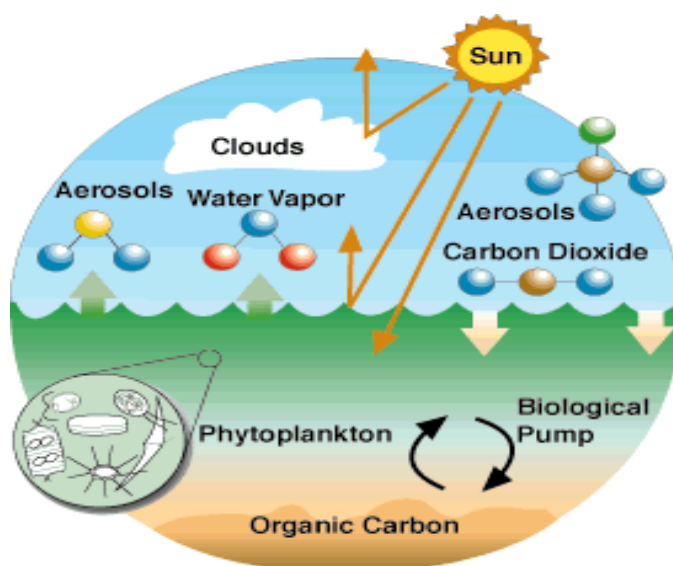
Ο σίδηρος θεωρείται σημαντικό ιχνοστοιχείο για τους θαλάσσιους μικροοργανισμούς, καθώς είναι απαραίτητο για την ομαλή ανάπτυξη και τον πολλαπλασιασμό των περισσότερων φυτοπλακτικών οργανισμών, δεδομένου ότι απαντάται στα ενζυμικά τους συστήματα, συμπεριλαμβανομένων εκείνων για την φωτοσύνθεση, την αναπνοή και την αφομοίωση του αζώτου. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα ο Fe να έχει ρυθμιστικό ρόλο στη θαλάσσια παραγωγικότητα.



Εικόνα 1.14: Σχηματική απεικόνιση, μιας απλουστευμένης μορφής της "Υπόθεση Fe".

Επομένως η παροχή σκόνης (πηγή Fe) στους ωκεανούς είναι πολύ σημαντική για την διατήρηση της ωκεάνιας πρωτογενής παραγωγικότητας και την πρόσληψη CO₂. Οι αλλαγές στη παροχή Fe, ιδιαίτερα στις HNLC περιοχές, θα επηρεάσουν άμεσα την πρωτογενή παραγωγικότητα ενώ στις υποτροπικές/τροπικές ολιγοτροφικές περιοχές οι επιπτώσεις θα είναι κυρίως μέσω της αλλαγής στη αφομοίωση του N.

Πιο συγκεκριμένα, ο Fe είναι απαραίτητος για την αφομοίωση του αζώτου από μικροοργανισμούς (βακτήρια όπως τα *Trichodesmium* sp.). Κατ' επέκταση αποτελεί περιοριστικό παράγοντα των μικροοργανισμών αφομοίωσης του αζώτου (N₂) και έτσι ελέγχει την αφομοίωση του αζώτου (Paerl et al., 1994, Howard and Rees, 1996, Falkowski et al., 1997). Επομένως η έλλειψη Fe στις ολιγοτροφικές/HNLC περιοχές περιορίζει την αφομοίωση του N, που απαιτείται για την παραγωγή των αμινοξέων, με αποτέλεσμα να αναστέλλεται η αύξηση των μεγαλύτερων ειδών φυτοπλαγκτού, όπως τα διάτομα. Έτσι οι περιοχές αυτές χαρακτηρίζονται, από μικρά μαστιγοφόρα είδη φυτοπλαγκτού και κατ' επέκταση από μικρής έκτασης παραγωγικότητα.



Εικόνα 1.15: Μεταφορά CO₂ από την ατμόσφαιρα στο ωκεανό.

Το φυτοπλαγκτόν είναι υπεύθυνο για το μεγαλύτερο μέρος της μεταφοράς διοξειδίου του άνθρακα από την ατμόσφαιρα στον ωκεανό. Το CO₂ καταναλώνεται μέσω της φωτοσύνθεσης και ο άνθρακας ενσωματώνεται στο φυτοπλαγκτόν. Το μεγαλύτερο μέρος του άνθρακα επιστρέφει στα επιφανειακά νερά καθώς το φυτοπλαγκτόν καταναλώνεται από το ζωοπλαγκτόν ή αποσυντίθεται από βακτήρια, ωστόσο ένα μέρος του μεταφέρεται στον βαθύ ωκεανό.

Οι ωκεανοί του κόσμου είναι τεράστιες φυσικές καταβόθρες CO₂ και αντιπροσωπεύουν την μεγαλύτερη ενεργή δεξαμενή C στην Γή. Κάθε χρόνο μεταφέρονται περίπου 10 γιγατόνοι C από την ατμόσφαιρα στα βάθη των ωκεανών. Ακόμα και μικρές αλλαγές στην ανάπτυξη του φυτοπλαγκτόν μπορούν να επηρεάσουν τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του CO₂.

Επομένως, η συνεχής εισροή σιδήρου σε ωκεάνιες περιοχές με χαμηλά επίπεδα χλωροφύλλης (HNLC: high nutrient low chlorophyll), που οφείλεται σε εναπόθεση σκόνης η οποία προέρχεται από ξηρές περιοχές, μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της παραγωγικότητας της θαλάσσιας περιοχής, οδηγώντας σε απορρόφηση του ατμοσφαιρικού CO₂, μείωση της ατμοσφαιρικής θερμοκρασίας και αλλαγή του κλίματος καθώς το CO₂ είναι ένα από τα κύρια θερμοκηπικά αέρια.

Σύμφωνα λοιπόν με πολλές μελέτες ο σίδηρος θα μπορούσε να είναι ένα περιοριστικό θρεπτικό συστατικό για την θαλάσσια πρωτογενή παραγωγικότητα και την βιομάζα, ιδίως σε περιοχές με χαμηλά επίπεδα χλωροφύλλης (HNLC: high nutrient low chlorophyll). Αυτά τα πειράματα υποδεικνύουν κατηγορηματικά ότι ο προσφερόμενος σίδηρος περιορίζει την παραγωγικότητα στο 1/3 του παγκόσμιου ωκεανού, όταν η επιφανειακή συγκέντρωση των μακροθρεπτικών συστατικών είναι πάντοτε υψηλή (de Baar et al., 2005, Boyd et al., 2007) και η εισροή των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων (σκόνη) είναι χαμηλή (Jickells et al., 2005).

Πιο συγκεκριμένα, ο Νότιος Ωκεανός και ειδικότερα η Ανταρκτική, ο Νότιος Ατλαντικός και Ειρηνικός Ωκεανός αποτελούν τις κύριες HNLC περιοχές, όπου η εναπόθεση της σκόνης (σημαντική πηγή Fe) βρίσκεται σε σχετικά χαμηλά επίπεδα (Uematsu, 1987, Duce et al., 1991). Αντίθετα ο Βόρειος Ατλαντικός και Ειρηνικός Ωκεανός δέχονται μεγαλύτερη ροή σκόνης από την Σαχάρα και την έρημο της Ασίας αντίστοιχα (Prospero et al., 1981, Kremling and Streu, 1993), με ικανοποιητική ποσότητα Fe, πράγμα που συνεπάγεται πλήρη αφομοίωση των διαθέσιμων θρεπτικών ουσιών. Επομένως ο Fe ελέγχει την δυναμική άνθισης του φυτοπλαγκτόν, η οποία με την σειρά της επηρεάζει τον κύκλο του άνθρακα και τελικά επηρεάζει το παγκόσμιο κλιματικό σύστημα (de Baar et al., 2005, Boyd et al., 2007).

Αξίζει να σημειωθεί ότι υπάρχουν συζητήσεις σχετικά με την λίπανση του επιφανειακού στρώματος των ωκεανών με λεπτά σωματίδια Fe προκειμένου να ενισχυθεί η άνθηση του φυτοπλαγκτόν και επομένως να αυξηθεί η πρόσληψη CO₂ (Chisholm et al., 2002). Μάλιστα στο παρελθόν έχουν γίνει πολλά παρόμοια πειράματα λίπανσης σε ωκεανούς ώστε να επιβεβαιωθεί η "Υπόθεση Fe". Οι ωκεανογράφοι συνειδητοποίησαν ότι η ποσότητα της λίπανσης θα πρέπει να ελέγχεται προσεκτικά καθώς η υπέρμετρη άνθιση του φυτοπλαγκτόν μπορεί να προκαλέσει έκλυση μεθανίου, ενός ισχυρού θερμοκηπικού αερίου, και διμεθυλοσουλφιδίου (DMS), αέρια τα οποία είναι ανεπιθύμητα. Επιπλέον το φυτοπλαγκτόν μπορεί να μην είναι ο μόνος δικαιούχος του εμπλουτισμού με Fe. Σε ορισμένα πειράματα λίπανσης των ωκεανών η αρχική αύξηση της βιομάζας του φυτοπλαγκτού και η πρόσληψη του ατμοσφαιρικού CO₂ γρήγορα αντιστράφηκαν από την αυξημένη βακτηριακή δραστηριότητα, η οποία ανακυκλώνει τον άνθρακα πίσω στα επιφανειακά ύδατα και συνεπώς αντιστρέφει οποιαδήποτε προηγούμενη πρόσληψη του CO₂ που προκύπτει από την λίπανση του Fe.

1.13.2.2. Σύσταση Σκόνης & Βιοδιαθέσιμες Μορφές Σιδήρου

Η σκόνη ορυκτών από περιοχές ερήμου τυπικά μπορεί να περιέχει ένα μίγμα αρκετών ορυκτών που φέρουν Fe όπως, ferrihydrite και άλλες ανεπαρκώς κρυσταλλικές μορφές Fe, κρυσταλλικό αιματίτη, γκετίτη, μαγνητίτη, και clay mineral τα οποία φέρουν Fe, όπως ο ιλλίτης, το μικτό στρώμα ιλλίτη/σμηκτίτη και ο σμηκτίτης (Πίνακα 1).

Είδη ή Ορυκτά	Χημικές μορφές ή Ορισμός
Διαλυμένος ¹	<200 ή 450 nm σε διάλυμα
Ferrihydrite	Fe(OH) ₃
Goethite	FeOOH
Hematite	Fe ₂ O ₃
Magnetite	Fe ₃ O ₄
Clay minerals	Fe υποκατεστημένος σε Clay πλέγμα
Άλλα αργιλοπυριτικά	Fe σε πλέγμα ορυκτού

Πίνακας 1.1: Είδη και μορφές ορυκτών Fe.

Η πιο ασταθής μορφή Fe που παρέχεται στον ωκεανό είναι ο διαλυμένος Fe, ο οποίος είναι παρόν στην σκόνη και στο νερό της βροχής (Heller and Croot, 2011, Baker and Jickells, 2006, Kieber et al., 2005, Willey et al., 2000, 2004, 2008, 2009). Ο διαλυμένος Fe(II) στο νερό της βροχής φαίνεται να παραμένει σταθερός για 4 ώρες γεγονός που υποδηλώνει ότι είναι μια πιθανή πηγή βιοδιαθέσιμου Fe (Willey et al., 2008).

Άμορφα ορυκτά Fe όπως νανοσωματίδια ferrihydrite είναι άκρως αντιδραστικά και πιθανότατα βιοδιαθέσιμα. Τα νεοσχηματιζόμενα νανοσωματίδια (σχηματίζονται αμέσως μετά την εναπόθεση από την αλληλεπίδραση του διαλυμένου Fe με το νερό της θάλασσας) ή τα έμμεσα εναποτιθέμενα νανοσωματίδια (από την βροχή) παρουσιάζουν μια πολύ υψηλότερη ταχύτητα διάλυσης σε σχέση με τα πιο κρυσταλλικά ορυκτά οξειδίων του Fe και επομένως πιθανώς πιο βιοδιαθέσιμα (Nodwell and Price, 2001, Raiswell and Canfield, 2012).

Οι πιο άφθονες μορφές οξειδίων του Fe στην σκόνη είναι ο γκαιτίτης και ο αιματίτης. Ο γκαιτίτης είναι μακράν το πιο κοινό οξείδιο Fe στο έδαφος και ο αιματίτης το δεύτερο πιο κοινό. Τα clay minerals επίσης περιέχουν Fe ο οποίος κάτω από ορισμένες συνθήκες μετατρέπεται σε χημικά διαθέσιμες μορφές (Journet et al., 2008). Από την άποψη της δραστηριότητας τα clay minerals θεωρούνται τα πιο ανθεκτικά ορυκτά στη σκόνη, τα οποία περιέχουν Fe.

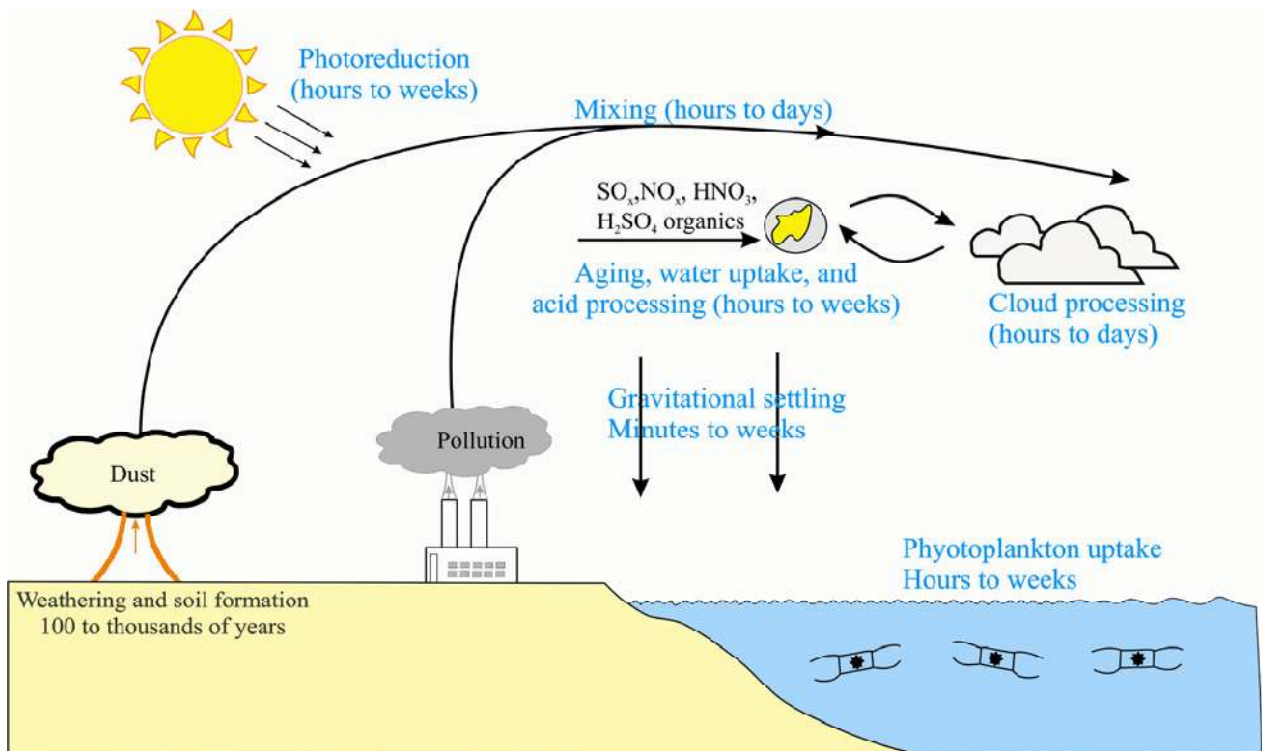
¹ Διαλυμένος Fe συνήθως ορίζεται ως ο συνολικός Fe που περνάει μέσα από φίλτρο με ένα καθορισμένο μέγεθος πόρων, για παράδειγμα, 0,2 ή 0,45 μm.

1.13.2.3. Πως Επηρεάζεται η Διαλυτότητα του Fe από τις Διεργασίες της Σκόνης στην Ατμόσφαιρα

Ο συνολικός σίδηρος (TFe) στην σκόνη είναι λίγο αβέβαιος και συνήθως κυμαίνεται από 1-5% για σκόνες από διάφορες περιοχές (Hand et al., 2004, Mahowald et al., 2005). Στα περισσότερα ατμοσφαιρικά μοντέλα θεωρείται ότι ο TFe είναι 3,5% (Hand et al., 2004, Ito and Feng, 2010). Ωστόσο το ποσοστό του διαλυτού σιδήρου ποικίλει σημαντικά από 0,1% έως 80% με τις υψηλότερες τιμές διαλυτότητας συνήθως να παρατηρούνται όταν οι συγκεντρώσεις της μάζας σκόνης είναι χαμηλές τόσο πάνω από απομακρυσμένες περιοχές του ωκεανού όσο και πάνω από ρυπασμένες περιοχές (Theodosi et al., 2010, Hand et al., 2004, Mahowald et al., 2005).

Το ποσοστό του διαλυμένου Fe στην σκόνη (πριν εναποτεθεί στον ωκεανό) ρυθμίζεται κυρίως από την ορυκτολογία του εδάφους της πηγής προέλευσης και από τις ατμοσφαιρικές διεργασίες οι οποίες μπορούν να μετατρέψουν τα χαμηλής αντιδραστικότητας ορυκτά Fe σε υψηλά διαλυτές/βιοδιαθέσιμες μορφές Fe όπως για παράδειγμα τα νανοσωματίδια.

Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός διεργασιών οι οποίες συμβαίνουν μέχρι η σκόνη να εναποτεθεί στον ωκεανό, οι οποίες επηρεάζουν το διαλυμένο σίδηρο που παρέχεται στον ωκεανό.



Εικόνα 1.16: Σχηματικό διάγραμμα που δείχνει τις πιο σημαντικές διεργασίες που ελέγχουν την ειδικότητα του Fe στην ατμόσφαιρα και την επακόλουθη εναπόθεση του πίσω στον ωκεανό.

Μια ιδιαίτερα σημαντική διεργασία που επηρεάζει την ορυκτολογία του σιδήρου που βρίσκεται στην σκόνη είναι η χημική διάβρωση και η επακόλουθη γήρανση των οξειδίων του Fe. Οι διεργασίες αυτές διαμορφώνουν την φύση και την ποσότητα του Fe στην σκόνη, με αποτέλεσμα την δημιουργία σκόνης διαφόρων πιθανών διαλυτοτήτων (Shi et al., 2011b).

Ο σίδηρος στα αρχικά ορυκτά Fe ελευθερώνεται κυρίως ως Fe(II), ο οποίος οξειδώνεται ταχύτατα σε Fe(III) παρουσία οξυγόνου και νερού σε τιμές pH (>2) που συναντώνται συνήθως στα επιφανειακά περιβάλλοντα. Ο Fe(III) με την σειρά του υδρολύεται σχηματίζοντας στερεά αλλά μετασταθή οξυδροξείδια Fe. Αυτά με την πάροδο του χρόνου αλλάζουν σχηματίζοντας κρυσταλλικά οξείδια Fe, η υψηλή θερμοδυναμική σταθερότητα των οποίων συνήθως εξασφαλίζει την διατήρησή τους για μεγάλο χρονικό διάστημα (Cornell and Schwertmann, 2003). Ένα μέρος του Fe(II) και του Fe(III) μπορεί να εισέλθει στην δομή των αργιλοπυριτικών ορυκτών όπως στα clay minerals, σχηματίζοντας δευτερογενή ορυκτά που φέρουν Fe. Όσο το έδαφος αναπτύσσεται, όλο και περισσότερα πρωταρχικά και δευτερογενή ορυκτά που φέρουν Fe αποσυντίθενται και ο Fe αυτών των κρυσταλλικών δομών μετατρέπεται σε οξείδια του Fe στο έδαφος (McFadden and Hendricks, 1985).

Η σκόνη ορυκτών που παράγεται με την παραπάνω διαδικασία, στην συνέχεια ανυψώνεται στην ατμόσφαιρα, όπου λαμβάνει χώρα ένας μεγάλος αριθμός διεργασιών οι οποίες μπορεί να επηρεάσουν την ειδογένεση του Fe και την ποσότητα του διαλυτού Fe στα σωματίδια αερολύματος σκόνης. Στις διεργασίες αυτές περιλαμβάνεται βαρυτική καθίζηση, ανάμιξη με ανθρωπογενή αερολύματα και αερολύματα καύσης βιομάζας, πρόσληψη όξινων αερίων ακολουθούμενη από ενυδάτωση/υδρόλυση πάνω στα σωματίδια ορυκτών και χημικές αλλαγές. Πιθανώς η πιο σημαντική χημική αλλαγή είναι η αλλαγή του pH στο διάλυμα που περιβάλλει τα σωματίδια σκόνης (στις σταγόνες συννέφων ή σε wet aerosol). Είναι γνωστό ότι η διαλυτοποίηση των οξειδίων του Fe και άλλων ορυκτών που φέρουν Fe είναι πολύ ευαίσθητη στη μεταβολή του pH, με τα όξινα διαλύματα να προωθούν την διάλυση (Cornell and Schwertmann, 2003). Άλλες διεργασίες που μπορεί να προκαλέσουν διαλυτοποίηση του Fe στην σκόνη ορυκτών περιλαμβάνουν φωτο-αναγωγή, υδατική συμπλοκοποίηση και χηλική επίδραση οργανικών υποκαταστατών όπως το οξαλικό και το μηλονικό (Cwiertny et al., 2008a, Wang et al., 2009, Xu and Gao, 2008). Τα αποτελέσματα αυτών των διεργασιών είναι επίσης ευαίσθητα στο pH.

Τα σωματίδια σκόνης μπορούν να δράσουν σαν πυρήνες συμπύκνωσης νεφών (CCN), ιδιαίτερα μετά από γήρανση στην ατμόσφαιρα (Shi et al., 2008, Manktelow et al., 2010, Kumar et al., 2011). Η αλληλεπίδραση των σωματιδίων σκόνης με το νερό των συννέφων ή την επεξεργασία των συννέφων, παρέχει τον κύριο μηχανισμό για την πρόσληψη των όξινων αερίων στην ατμόσφαιρα (Seinfeld and Pandis, 2006). Οι σταγόνες νερού γίνονται κορεσμένες με CO₂ και αν στην ατμόσφαιρα είναι παρόν SO_x ή NO_x, θα διαλυθούν και τα δυο μέσα σε αυτές τις σταγόνες νερού. Και τα δύο αέρια μπορούν να σχηματιστούν ως αποτέλεσμα ρύπανσης και/ή από φυσικές διεργασίες. Το SO_x συνήθως παράγεται από τη καύση ορυκτών καυσίμων κυρίως

άνθρακα ενώ τα ανθρωπογενή NO_x προέρχονται από καύσης υψηλής θερμοκρασίας. Φυσικά SO_x παράγονται από την οξείδωση του DMS (διμεθυλο-σουλφίδιο) και άλλες φυσικές αναγωγές των ενώσεων θείου ενώ τα NO_x παράγονται σε κεραυνό. Όξινα αέρια όπως SO_x, HCl και άλλα οξέα μπορούν επίσης να βρεθούν στην ατμόσφαιρα από εκρήξεις ηφαιστειών. Η πρόσληψη αυτών των όξινων αερίων μπορεί να μειώσει το pH στο νερό των συννέφων. Το pH του νερού στα σύννεφα συνήθως κυμαίνεται από 3,5 με 6 ανάλογα με την ισορροπία μεταξύ των όξινων αερίων που δεσμεύτηκαν στην σταγόνα και της χημικής φύσης των CCN. Τα ανθρακικά επίσης ρυθμίζουν τυχόν οξέα όπως και η διάλυση της αμμωνίας μπορεί επίσης να εξουδετερώσει τα οξέα και να αυξήσει το pH στις σταγόνες των συννέφων.

Ωστόσο, μια σημαντική επίδραση στο πλαίσιο της διαλυτοποίησης του Fe στην σκόνη κατά την διάρκεια της ατμοσφαιρικής μεταφοράς είναι το γεγονός ότι τα σύννεφα εξατμίζονται αφήνοντας μόνο ένα λεπτό film υδατικού ηλεκτρολύτη γύρω από κάθε σωματίδιο σκόνης (Seinfeld and Pandis, 2006). Αυτό το film νερού (νερό αερολύματος) έχει σημαντικά διαφορετικές ιδιότητες σε σύγκριση με αυτές των συννέφων. Το νερό του αερολύματος είναι συχνά πολύ όξινο σε σύγκριση με τις σταγόνες των συννέφων. Τιμές pH 2 ή και ακόμα χαμηλότερες έχουν προταθεί για τέτοια films αερολυμάτων (Zhu et al., 1992, Meskhidze et al., 2003). Επιπλέον το νερό του film παρουσιάζει μια πολύ υψηλότερη ιοντική ισχύ από το νερό των συννέφων, ενώ ταυτόχρονα ο λόγος σκόνης προς υγρό αυξάνεται δραματικά (φτάνοντας σε χιλιάδες γραμμάρια σκόνης ανά λίτρο νερού). Αυτή η αλλαγή στο λόγο σκόνης προς υγρό μπορεί να οδηγήσει στην προσρόφηση των διαλυμένων ειδών στα σωματίδια, αν και η επίδραση της μειώνεται σε χαμηλότερα pH. Τέλος, τα σύννεφα μπορούν να σχηματιστούν και να εξατμιστούν αρκετές φορές (Seinfeld and Pandis, 2006), προκαλώντας, για τα σωματίδια σκόνης 5 με 10 κύκλους εναλλαγής του pH πριν εναποτεθούν μέσω της υγρής ή ξηρής εναπόθεσης στην επιφάνεια του ωκεανού.

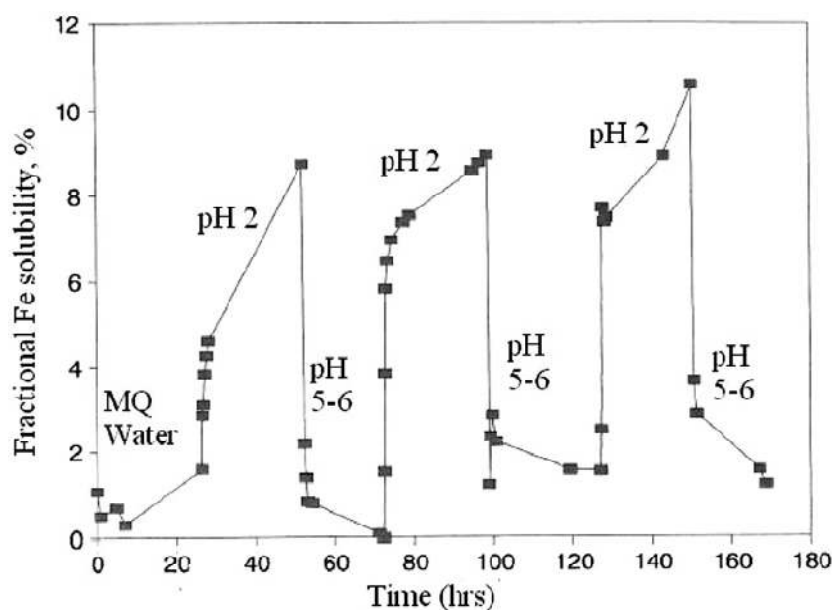
	Σύννεφα	Aerosols	Αναφορές
pH	4-8	0-5	Deguillaume et al. (2005), Hegg et al. (2002), Straub et al.(2007), Zhu et al. (1992), Meskhidze et al. (2003), Nenes et al. (2011), He et al. (2012)
Λόγος Σκόνης/Νερό	100 έως 1 μg/l	>5000 g/l	Sarthou et al. (2003), Baker et al. (2007), Ozsoy and Ornektekin (2009), Engelhart et al. (2011), Pikridas et al. (2010)
Ιοντική Ισχύ	Λιγότερο από μερικά mmol/l	Μερικά έως 30mol/l	Hegg et al. (2002), Straub et al. (2007), Zhu et al. (1992), Zhang et al. (2007), He et al. (2012)

Πίνακας 1.2: Διαφορές στις ιδιότητες του νερού στα σύννεφα και γύρω από τα aerosols.

Επίδραση του pH

Εκτεταμένες μελέτες έδειξαν ότι η διαλυτότητα των οξειδίων του Fe εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH του υδατικού μέσου με το οποίο είναι σε επαφή (Cornell and Schwertmann, 2003, Bonneville et al., 2009). Ιδιαίτερα σε όξινες συνθήκες (πχ. $\text{pH} < 3$), η διαλυτότητα του Fe αυξάνεται κατά έναν παράγοντα $\sim 10^3$ για κάθε μείωση στην μονάδα του pH. Επομένως η όξινη επεξεργασία είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την αύξηση της ποσότητας του διαλυτού Fe στην σκόνη.

Στην παρακάτω εικόνα απεικονίζεται ακριβώς αυτή η εξάρτηση της διαλυτότητας του Fe με το pH. Σύμφωνα με πειράματα που έγιναν, όταν ένα δείγμα σκόνης από την Σαχάρα είχε εκτεθεί σε όξινο διάλυμα με pH 2, το οποίο είναι ένα pH σχετικό με αυτό των wet aerosols, παρουσίαζε μια σημαντική ποσότητα διαλυμένου Fe. Αντίθετα όταν το pH του διαλύματος αυξανόταν σε 5-6, μια τιμή pH που όπως αναφέραμε συναντάται συχνά στο νερό των συννέφων, η συγκέντρωση του διαλυμένου Fe μειώνεται δραματικά (Spokes et al., 1994). Σε πειράματα που ακολούθησαν βρέθηκε ότι η αύξηση του pH από 2 σε 5-6 σε εναιώρημα σκόνης είχε ως αποτέλεσμα τη καταβύθιση ferrihydrate νανοσωματιδίων Fe, γεγονός που εξηγεί τις χαμηλότερες ποσότητες διαλυμένου Fe που μετρούνται σε pH 5-6 (Shi et al., 2009).



Εικόνα 1.17: Η συγκέντρωση του διαλυμένου Fe με την πάροδο του χρόνου, κατά την διάρκεια κύκλου του pH χρησιμοποιώντας ένα αερόλυμα της Σαχάρας (~ 30 mg/l) .

Παρόμοια νανοσωματίδια πλούσια σε Fe παρατηρήθηκαν επίσης στην υγρή εναπόθεση σκόνης Σαχάρας στην Δυτική Μεσόγειο επιβεβαιώνοντας ότι αυτές οι διαδικασίες συμβαίνουν επίσης και στην φύση. Ενδιαφέρον είναι ότι νανοσωματίδια ferrihydrate δεν παρατηρήθηκαν στην ξηρή εναπόθεση σκόνης από την Ανατολική

Μεσόγειο. Η διαδοχική όμως εκχύλιση αυτών των δειγμάτων σκόνης αποκάλυψε ένα υψηλότερο περιεχόμενο δραστικού Fe στην υγρή εναπόθεση σκόνης από την Ανατολική Μεσόγειο σε σύγκριση με εκείνη της ξηρής εναπόθεσης σκόνης. Αυτά τα αποτελέσματα υποδηλώνουν ότι οι κύκλοι μεταξύ σύννεφου – αερολύματος μπορούν να πυροδοτήσουν το σχηματισμό νέων νανομεγέθους σωματιδίων Fe και να αυξήσουν έτσι την αντιδραστικότητα του Fe στη σκόνη.

Ένας από τους πιθανούς παράγοντες που εξετάζουν επίσης είναι η χημική ετερογένεια μεμονωμένων σωματιδίων σκόνης. Είναι γνωστό ότι η σκόνη ορυκτών συχνά περιέχει ένα υψηλό ποσοστό ανθρακικών, το οποίο μπορεί να εξουδετερώσει τα οξέα που έρχονται σε επαφή με την σκόνη. Ωστόσο στην πράξη μόνο μερικά σωματίδια περιέχουν ανθρακικό ασβέστιο και έτσι η αύξηση της οξύτητας εξουδετερώνεται ή ρυθμίζεται μόνο στα σωματίδια που είναι πλούσια σε ανθρακικά, αλλά όχι στα άλλα. Τα περισσότερα σωματίδια σκόνης που φέρουν Fe επίσης περιέχουν Si και Al και έτσι είναι κατά πάσα πιθανότητα clay minerals. Αν μια «καταιγίδα σκόνης» είχε έρθει σε επαφή με όξινα αέρια, παρόλο που όλο το pH μπορεί να είχε εξουδετερωθεί, αυτό δεν θα ήταν αλήθεια για κάθε μεμονωμένο σωματίδιο σκόνης. Ως εκ τούτου ένα pH που προκαλεί αύξηση στην ποσότητα του διαλυμένου Fe θα εξακολουθεί να εμφανίζεται σε αυτά τα σωματίδια όπου τα όξινα αέρια προκαλούν μείωση στο pH. Ο Sullivan et al (2007), πρότειναν ότι τα θειικά προσλαμβάνονται κατά προτίμηση πάνω στα αργιλοπυριτικά σωματίδια που περιέχουν Fe αντί στα σωματίδια που είναι πλούσια σε ανθρακικά, στα οποία κατά προτίμηση εναποτίθενται τα νιτρικά. Αυτό φαίνεται να υποστηρίζει την αύξηση της οξύτητας στα σωματίδια σκόνης που είναι πλούσια σε Fe αλλά ελεύθερα από ανθρακικά, κατά την μεταφορά και κατ' επέκταση την αύξηση της ποσότητας του διαλυτού Fe λόγω της παρουσίας των θεικών στα σωματίδια αυτά.

Επίδραση της οργανικής συμπλοκοποίησης

Οργανικοί υποκαταστάτες όπως το μυρμηγκικό, οξικό, οξαλικό, μηλονικό, ηλεκτρικό, γαλακτικό, τρυγικό και τα χουμικά οξέα (χρησιμοποιούνται συνήθως ως ανάλογα των υδατοδιαλυτών οργανικών μακρομορίων, HULIS), βρίσκονται στα ατμοσφαιρικά σωματίδια και στα σύννεφα (Ergens et al., 2011, Marinoni et al., 2004, Gioda et al., 2009, Hegg et al., 2002, Straub et al., 2007) και είναι σε θέση να σχηματίσουν σύμπλοκα με Fe, αυξάνοντας με τον τρόπο αυτό την ποσότητα του διαλυμένου Fe στα ατμοσφαιρικά ύδατα.

Συγκεκριμένα σε πειράματα πεδίου που πραγματοποιήθηκαν απουσία UV ακτινοβολίας, βρέθηκε ότι από μια πληθώρα οργανικών υποκαταστατών που μελετήθηκαν μόνο τέσσερεις από αυτούς (οξαλικό, μηλονικό, τρυγικό και χουμικά οξέα ως ανάλογα των HULIS) προκάλεσαν μια αύξηση της διαλυτότητας του σιδήρου, η οποία συνδέεται με μια αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυμένου Fe(II). Για κάθε ένα από αυτούς τους τέσσερεις οργανικούς υποκαταστάτες παρατηρήθηκε

μια θετική γραμμική συσχέτιση της διαλυτότητας του σιδήρου με την συγκέντρωση του οργανικού υποκαταστάτη (σε τιμές που συναντώνται και στην ατμόσφαιρα), η οποία έδειξε ότι ο βαθμός της οργανικής συμπλοκοποίησης σε σχέση με την διαλυτότητα του σιδήρου, μειώνεται με την ακόλουθη σειρά: οξαλικό > μηλονικό = τρυγικό > χουμικά οξέα (Paris and Desboeufs., 2013). Αυτό αποδόθηκε στην ικανότητα των οργανικών υποκαταστατών να δρουν ως δότες ηλεκτρονίων. Σύμφωνα με τα παραπάνω επιβεβαιώνεται ότι το οξαλικό είναι ο πιο αποτελεσματικός υποκαταστάτης ο οποίος ευνοεί την διαλυτοποίηση του Fe στην σκόνη.

Πρόσφατα αυτή η περιοχή της έρευνας έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον. Πολλές έρευνες ασχολήθηκαν με την επίδραση κυρίως του οξαλικού στην διαλυτότητα του Fe (Xu and Gao, 2008, Cwiertny et al., 2008b, Paris et al., 2011). Αν και η επίδραση του οξαλικού στην συγκέντρωση του διαλυμένου Fe στα σύννεφα δεν είναι τόσο μεγάλη ώστε να εξηγήσει τη μεταβλητότητα της μετρούμενης ποσότητας διαλυμένου Fe σε ατμοσφαιρικά αερολύματα (που κυμαίνεται από 0,1% έως 80%), η επίδραση αυτή είναι τόσο μεγάλη ώστε να επηρεάσει την διαλυτότητα κατά δυο τάξεις μεγέθους. Επομένως η οργανική συμπλοκοποίηση μπορεί να θεωρηθεί ως μια δυνητικά σημαντική διαδικασία, η οποία θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη στα παγκόσμια μοντέλα.

Ως γνωστό η οργανική συμπλοκοποίηση παρέχει προστασία κατά της οξειδωσης του Fe(II). Επίσης η οργανική συμπλοκοποίηση του Fe(III) από τέτοιους υποκαταστάτες μπορεί να προωθήσει την φωτοχημική αναγωγή του σε Fe(II), η οποία αυξάνει την ποσότητα του διαλυμένου Fe στην σκόνη (Erel et al., 1993, Zhu et al., 1993, Pehkonen et al., 1993, Siefert et al., 1994), γεγονός που αναφέρθηκε αναλυτικά σε προηγούμενη ενότητα.

Επί του παρόντος ο μηχανισμός που ελέγχει την απελευθέρωση του Fe από τα ατμοσφαιρικά σωματίδια στην υδατική φάση δεν είναι πλήρως κατανοητός. Η οργανική συμπλοκοποίηση ενισχύει τόσο την διαλυτοποίηση του Fe, ιδίως με το οξαλικό (Suizberger and Laubscher, 1995, Paris et al., 2011) όσο και την σταθεροποίηση του σιδήρου στην διαλυμένη μορφή μετά την υγρή εναπόθεση στη θάλασσα (Kieber et al., 2005). Έτσι η οργανική συμπλοκοποίηση του Fe στο νερό των συννέφων ή της βροχής μπορεί να είναι ένα βασικό κομμάτι για να εκτιμηθεί η βιοδιαθεσιμότητα του Fe στον ωκεανό (Shi et al., 2012).

1.13.3. Ο Ρόλος της Σκόνης ως Πηγή Οργανικού Αζώτου

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει αν και δεν γνωρίζουμε πλήρως τις πηγές του οργανικού αζώτου, με βάση τις ως τώρα μελέτες μπορούμε να πούμε ότι η προέλευση του είναι τόσο βιογενής (Mace et al., 2003a), όπως η γύρη, οι μύκητες και τα βακτήρια όσο και ανθρωπογενής (Sandroni et al., 2007), όπως οι καύσεις ορυκτών καυσίμων και βιομάζας.

Τόσο σε δείγματα βροχής όσο και αερολυμάτων παρατηρείται μια υψηλή γραμμική συσχέτιση μεταξύ του οργανικού αζώτου και των ιόντων ασβεστίου μη θαλάσσιας προέλευσης ($nss-Ca^{2+}$) (Mace et al., 2003a, Violaki et al., 2010). Οι υψηλές συγκεντρώσεις $nss-Ca^{2+}$ στην ατμόσφαιρα της Μεσογείου και κατ' επέκταση στο νερό της βροχής αποδίδονται στις υψηλές συγκεντρώσεις καλσίτη ($CaCO_3$) που εμπεριέχεται στην Αφρικανική σκόνη που φτάνει κυρίως στην περιοχή μας (Loÿe-Pilot et al., 1986).

Επομένως οι υψηλές συγκεντρώσεις οργανικού αζώτου και η συσχέτιση τους με τα $nss-Ca^{2+}$, υπέδειξαν ότι το οργανικό άζωτο σχετίζεται με την Αφρικανική σκόνη. Η σκόνη θεωρείται ένα άριστο προσροφητικό μέσο τόσο για τις αζωτούχες οργανικές ενώσεις όσο και για κάποια είδη μικροοργανισμών, όπως βακτήρια και μύκητες τα οποία πιστεύεται ότι συνδέονται άμεσα με την Αφρικανική σκόνη (Griffin et al., 2001, Prospero et al., 2004).

Αρκετές μελέτες επιβεβαιώνουν τον εμπλουτισμό της ατμόσφαιρας με οργανικές αζωτούχες ενώσεις, βακτήρια και μύκητες από επεισόδια μεταφοράς σκόνης (Mace et al., 2003a, Violaki et al., 2010, PhD K.Violaki, 2009). Επιπλέον δεδομένα έδειξαν ότι σχεδόν το 86% του συνολικού υδατοδιαλυτού οργανικού αζώτου (WSON) είναι συγκεντρωμένο στα αδρά σωματίδια, γεγονός που υποδεικνύει την σκόνη ως μέσο μεταφοράς του WSON στην ατμόσφαιρα, τόσο από το έδαφος όσο και από τις ανθρωπογενείς πηγές (PhD K.Violaki, 2009).

1.14. Στόχοι Διατριβής

Η Μεσόγειος θάλασσα είναι μια από τις λιγότερο παραγωγικές περιοχές παγκοσμίως. Ανάλογα με την εποχή και τις μετεωρολογικές συνθήκες η ατμοσφαιρική εναπόθεση θρεπτικών συστατικών (αζώτου, φωσφόρου και σιδήρου) 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.

Ο σίδηρος αποτελεί ένα σημαντικό θρεπτικό συστατικό για πολλούς μικροοργανισμούς στα θαλάσσια οικοσυστήματα. Παρόλα αυτά δεν υπάρχουν επαρκή δεδομένα που να επιτρέπουν την κατανόηση των παραγόντων που επηρεάζουν τα επίπεδα των συγκεντρώσεων του αλλά και το ρόλο της ατμοσφαιρικής του εναπόθεσης. Κάτι αντίστοιχο ισχύει και για το οργανικό άζωτο. Οι διαθέσιμες μελέτες είναι ελάχιστες, παρόλα αυτά το κυρίαρχο συμπέρασμα που απορρέει από αυτές είναι ότι το οργανικό άζωτο αποτελεί ένα σημαντικό κομμάτι του κύκλου του αζώτου στην ατμόσφαιρα που όμως δεν του έχει αποδοθεί η δέουσα σημασία. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να υπάρχουν περιορισμένες πληροφορίες για τις πηγές και το γίνεσθαι του οργανικού αζώτου στην ατμόσφαιρα.

Αναλυτικότερα οι στόχοι της παρούσας μελέτης είναι:

- ✓ Η μελέτη των επιπέδων της συγκέντρωσης των διαφόρων μορφών σιδήρου και οργανικού αζώτου σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης από δύο διαφορετικές δειγματοληπτικές περιοχές της Κρήτης προκειμένου να γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων τόσο μεταξύ των δύο περιοχών (αστική – απομακρυσμένη) όσο και με παλιότερες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στην Ανατολική Μεσόγειο.
- ✓ Να αντλήσουμε κατά το δυνατόν περισσότερες πληροφορίες για τις πηγές και το γίνεσθαι του σιδήρου και του οργανικού αζώτου. Για τον λόγο αυτό θα γίνει συσχετισμός τους με άλλα ιόντα που ανιχνεύτηκαν στα δείγματα εναπόθεσης.
- ✓ Η μελέτη των παραγόντων που επηρεάζουν την εναπόθεση τόσο των διαφόρων μορφών σιδήρου όσο και των αζωτούχων οργανικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένου του ύψους της βροχόπτωσης, του pH και της προέλευσης των αερίων μαζών, προκειμένου να εξαχθούν και κάποια συμπεράσματα σχετικά με την εποχική διακύμανση του σιδήρου και του οργανικού αζώτου στην Ανατολική λεκάνη της Μεσογείου.

- ✓ Συγκεκριμένα για τον Fe:
 - ⇒ Η διερεύνηση των παραγόντων που επηρεάζουν την διαλυτότητα του Fe καθώς καθορίζουν την ποσότητα του διαλυτού και άρα βιοδιαθέσιμου Fe στα επιφανειακά ύδατα.

 - ⇒ Η ερμηνεία του αυξημένου λόγου $Fe(II)_{(aq)}/Fe(III)_{(aq)}$ σε δείγματα υγρής εναπόθεσης, λόγω της παραγωγής $Fe(II)_{(aq)}$ μέσω του κύκλου Cu-Fe- HO_x

- ✓ Συγκεκριμένα για το οργανικό άζωτο:
 - ⇒ Ο προσδιορισμός του ποσοστού του υδατοδιαλυτού οργανικού αζώτου έναντι του συνολικού υδατοδιαλυτού αζώτου, ώστε να διευκρινιστεί η συμμετοχή του οργανικού αζώτου σε σύγκριση με αυτή του ανόργανου αζώτου.

- ✓ Τέλος, η διερεύνηση του ρόλου της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης του σιδήρου και του οργανικού αζώτου στην παραγωγικότητα της Ανατολικής Μεσογείου.

Η επίτευξη των παραπάνω θα βοηθήσει στην πληρέστερη κατανόηση της σημασίας του ρόλου της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης του σιδήρου και του οργανικού αζώτου σε ένα θαλάσσιο οικοσύστημα και πιο συγκεκριμένα σε αυτό της Ανατολικής Μεσογείου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο

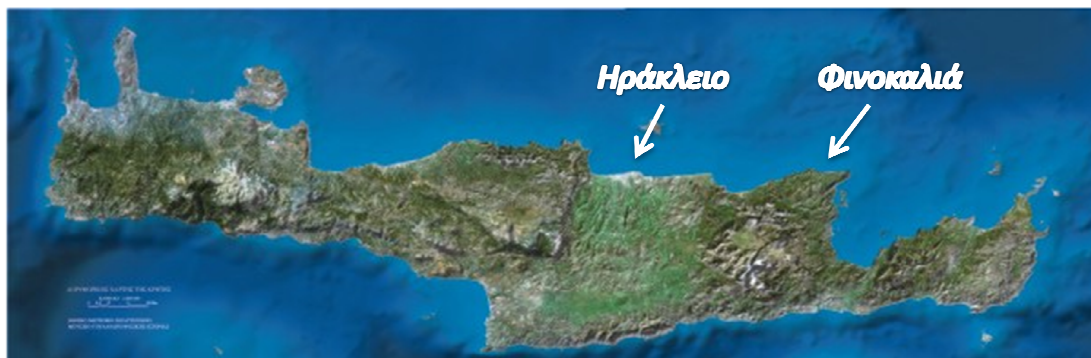
ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

6.1. Περιοχές Δειγματοληψιών

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες πεδίου κατά τις οποίες συλλέχθηκαν δείγματα από δυο διαφορετικές ως προς τα χαρακτηριστικά τους περιοχές της Κρήτης, τη Φινοκαλιά και το Ηράκλειο.

Ο περιβαλλοντικός σταθμός μετρήσεων του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών (Ε.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ) του Πανεπιστημίου Κρήτης βρίσκεται στη βόρεια πλευρά της Κρήτης, στην περιοχή της Φινοκαλιάς (35°20'N, 25°40'E) και απέχει 70 Km ανατολικά από την πόλη του Ηρακλείου. Είναι τοποθετημένος σε υψόμετρο 130 m πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας ενώ οι κατοικημένες περιοχές απέχουν 20 Km. Βρίσκεται σε κομβικό σημείο, αντιπροσωπευτικό για το σύνολο της ανατολικής Μεσογείου. Στο σταθμό αυτό πραγματοποιήθηκε συλλογή δειγμάτων υγρής και ξηρής εναπόθεσης.

Στο σταθμό που βρίσκεται στο Ηράκλειο Κρήτης (35°35'N, 25°11'E), ένα από τα μεγαλύτερα αστικά κέντρα του νησιού, συλλέχθηκαν δείγματα υγρής εναπόθεσης. Ο δειγματολήπτης είναι τοποθετημένος στον προαύλιο χώρο του Πανεπιστημίου Κρήτης, περίπου 5 Km από το κέντρο της πόλης.



Εικόνα 2.1: Γεωγραφική θέση σταθμών δειγματοληψιών (Ηράκλειο και Φινοκαλιά Κρήτης).

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 ανοιχτή θάλασσα της ΝΑ Μεσογείου.

6.2. Συλλογή Δειγμάτων Υγρής και Ξηρής Εναπόθεσης

6.2.1. Υγρή Εναπόθεση

Η συλλογή των δειγμάτων υγρής εναπόθεσης πραγματοποιήθηκε με την χρήση του αυτόματου δειγματολήπτη *Van Essen*. Ο δειγματολήπτης ήταν τοποθετημένος σε ύψος 2 m από την επιφάνεια της γης και με την βοήθεια ανιχνευτή υγρασίας ανοίγει μόνο κατά την διάρκεια της βροχόπτωσης, αποκλείοντας έτσι τη συνεισφορά της ξηρής εναπόθεσης.



Εικόνα 2.2: Δειγματολήπτης Van Essen στο Πανεπιστήμιο Ηρακλείου Κρήτης.



Εικόνα 2.3: Δειγματολήπτης Van Essen στον ερευνητικό σταθμό της Φινοκαλιάς.

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

Τα χωνιά ξεπλένονται πριν και μετά από κάθε γεγονός βροχόπτωσης με υπερκάθαρο νερό ($R < 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) για την απομάκρυνση τυχόν προσκολλημένων σωματιδίων και μικροοργανισμών. Ο δειγματολήπτης ξεπλένεται και στις περιπτώσεις που δεν υπάρχει βροχόπτωση για περισσότερες από δύο ή τρεις ημέρες προς αποφυγή επιμόλυνσης και ανάπτυξης μικροοργανισμών.

6.2.2. Ξηρή Εναπόθεση

Για τη συλλογή των δειγμάτων της ξηρής εναπόθεσης χρησιμοποιήθηκε ο συλλέκτης που απεικονίζεται στην εικόνα. Σε μια κυκλική πορώδη επιφάνεια από αλουμίνιο με διάμετρο 27 cm έχουν τοποθετηθεί σε στρώσεις μικρές σφαίρες από χαλαζία πάνω στις οποίες εναποτίθεται η σκόνη. Το όλο σύστημα βρίσκεται τοποθετημένο πάνω σε ένα χωνί από αλουμίνιο το οποίο καταλήγει σε δοχείο από πολυαιθυλένιο. Οι σφαίρες αυτές ξεπλένονται ανά τακτά χρονικά διαστήματα με 500 ml υπερκάθαρου νερού ($R < 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) και το εκχύλισμα συλλέγεται στο δοχείο πολυαιθυλενίου.

Γνωρίζοντας λοιπόν, βάσει του συγκεκριμένου συστήματος, το εμβαδόν της επιφάνειας εναπόθεσης της σκόνης και φυσικά το χρονικό διάστημα της δειγματοληψίας μπορούμε να υπολογίσουμε την συνολική ροή εναπόθεσης.



Εικόνα 2.4: Συλλέκτης ξηρής εναπόθεσης στον ερευνητικό σταθμό της Φινοκαλιάς

6.3. Συντήρηση Δειγμάτων

Ένας ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας για την διασφάλιση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων μιας μελέτης είναι η σωστή συντήρηση και προσεκτική αποθήκευση των δειγμάτων. Η οποιαδήποτε αλλοίωση ή μετατροπή της χημικής σύστασης των δειγμάτων εξαιτίας της όποιας βακτηριακής δραστηριότητας, μπορεί να οδηγήσει σε παραπλανητικά, μη αντιπροσωπευτικά συμπεράσματα για την υπό μελέτη περιοχή. Για τον λόγο αυτό ο χειρισμός των δειγμάτων κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας και της ανάλυσης πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή.

Τα δείγματα της εναπόθεσης αμέσως μετά την συλλογή και την μεταφορά τους στο εργαστήριο υπόκεινται σε διήθηση μέσω ενός φίλτρου μεμβράνης, 0.45 μm. Στην συνέχεια το διήθημα χωρίζεται σε κλάσματα και τοποθετούνται σε μπουκαλάκια πολυαιθυλενίου για την διεξαγωγή των διαφόρων χημικών αναλύσεων. Έχει διαπιστωθεί ότι το συγκεκριμένο είδος δοχείου δεν επιμολύνει το περιεχόμενο σε αυτό δείγμα (Fieniet et al., 1990).

Τέλος τα δείγματα αποθηκεύονται υπό κατάλληλες συνθήκες (στο ψυγείο ή στην κατάψυξη, με ή χωρίς συντηρητικό), ανάλογα με το είδος της ανάλυσης στην οποία πρόκειται να υποβληθούν.

✓ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΣΙΔΗΡΟΥ

Για τα δείγματα του σιδήρου δεν απαιτείται η προσθήκη συντηρητικού παρά μόνο αποθήκευση στην κατάψυξη σε θερμοκρασία περίπου -10°C , ώστε να αποφευχθεί η όποια αλληλεπίδραση δείγματος και υλικού του δοχείου αποθήκευσης. Κατάψυξη των δειγμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες κρίνεται επαρκής, σύμφωνα με το Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2000.

✓ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΖΩΤΟΥ

Στα δείγματα του αζώτου προστίθεται μικρή ποσότητα χλωροφορμίου, υψηλής καθαρότητας, προκειμένου να παρεμποδιστεί οποιαδήποτε βακτηριακή δραστηριότητα που δύναται να διαφοροποιήσει τις πραγματικές συγκεντρώσεις ιόντων στο δείγμα. Εφόσον έχει γίνει προσθήκη συντηρητικού τα δείγματα τοποθετούνται απλά στο ψυγείο, χωρίς να κρίνεται απαραίτητη οποιαδήποτε άλλη διαδικασία συντήρησης (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2000).

6.4. Προ-Κατεργασία Σκευών Δειγματοληψίας και Γυαλικών

Όλα τα δοχεία δειγματοληψίας και τα σκεύη που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του σιδήρου και του αζώτου πρέπει να καθαρίζονται συστηματικά με όξινο διάλυμα, ώστε να απομακρύνονται ικανοποιητικά τα όποια υπολείμματα σιδήρου και αζώτου έχουν προσκολληθεί στις επιφάνειες των τοιχωμάτων τους. Το πρόβλημα αυτό παρουσιάζεται εντονότερα στα γυάλινα σκεύη, για το λόγο αυτό για το διαδοχικό προσδιορισμό του σιδήρου όπου γίνεται χρήση γυάλινων σκευών συνίσταται να χρησιμοποιούνται τα ίδια σκεύη.

Τα γυάλινα σκεύη που χρησιμοποιούνται για τον φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό του σιδήρου καθαρίζονται με το πέρας των μετρήσεων κάθε εργαστηριακής μέρας, αρχικά με πλύσεις με διάλυμα HCl (αραίωση $\frac{1}{2}$ πυκνού διαλύματος HCl) και ακολούθως με υπερκάθαρο νερό, ώστε να απομακρυνθούν πλήρως τα όποια υπολείμματα οξέος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

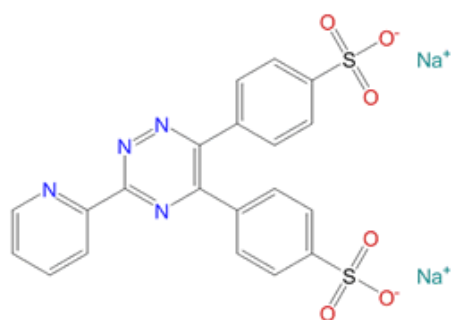
7.1. Προσδιορισμός Διαλυμένου Σιδήρου

7.1.1. Φασματομετρικοί Μέθοδοι Προσδιορισμού

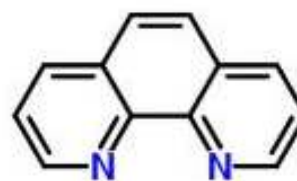
Από τα τέλη του 19^{ου} αιώνα ήταν γνωστό ότι οργανικά μόρια που περιέχουν την ακόλουθη ατομική διαμόρφωση, $\begin{array}{c} | \\ -\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}- \\ | \end{array}$, δρουν ως χηλικοί υποκαταστάτες με συγκεκριμένα μεταλλικά ιόντα όπως ο δισθενής σίδηρος, σχηματίζοντας έγχρωμες σύμπλοκες ενώσεις (Blau et al., 1898, Smirnoff et al., 1921, Collins et al., 1959). Η συναρμογή των μορίων αυτών με τα διάφορα μέταλλα γίνεται μέσω των ατόμων N, τα οποία δρουν ως δότες ηλεκτρονίων.

Κατά την διάρκεια του 20^{ου} αιώνα συντέθηκαν εκατοντάδες ενώσεις που φέρουν την συγκεκριμένη ατομική διαμόρφωση (Schilte et al., 1967), η πλειοψηφία των οποίων παρουσιάζει την ικανότητα να σχηματίζει σύμπλοκα με το δισθενές ιόν του σιδήρου. Οι περισσότερες από αυτές τις ενώσεις σχηματίζουν σύμπλοκα ελαφρώς χρωματισμένα, ασταθή κάτω από κανονικές φυσικές συνθήκες ή σχηματίζονται σε ένα στενό εύρος pH. Ορισμένες όμως από αυτές σχηματίζουν σταθερά, έντονα χρωματισμένα σύμπλοκα με το δισθενές ιόν του σιδήρου και είναι επομένως κατάλληλα για τον ποσοτικό προσδιορισμό του σιδήρου (Schilt and Hoyel et al., 1967).

Δύο από τα σημαντικότερα αντιδραστήρια που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του σιδήρου είναι η φερροζίνη (3-(pyridyl)-5,6-bis(4-phenylsulfonic acid)-1,2,4-triazine disodium salt) και η 1,10 φαινανθρολίνη (1,10 phenanthroline). Οι δομές της φερροζίνης (ferrozine) και της 1,10 φαινανθρολίνης (1,10 phenanthroline) φαίνονται παρακάτω.



Εικόνα 3.1: Δομή φερροζίνης (C₂₀H₁₂N₄O₆S₂Na₂)



Εικόνα 3.2: Δομή 1,10 φαινανθρολίνης (C₁₂H₈N₂)

Τόσο η μέθοδος της 1,10 φαινανθρολίνης (*'Phenanthroline method'*) όσο και η μέθοδος της φερροζίνης (*'Ferrozine method'*) έχουν μελετηθεί για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του διαλυτού σιδήρου σε υδατικά διαλύματα (C.Theodosi, 2007). Όσον αφορά την επιλογή μιας εκ των παραπάνω φασματομετρικών μεθόδων καθοριστικός παράγοντας είναι το εύρος στις ποσότητες διαλυτού σιδήρου που περιέχονται στα υπό μελέτη δείγματα καθώς και οι διαλυτές μορφές του σιδήρου που μπορεί να προσδιορίσει η κάθε μέθοδος.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε η *ferrozine method* για τον προσδιορισμό των διαφόρων μορφών σιδήρου καθώς σε προηγούμενα πειράματα είχε διαπιστωθεί ότι:

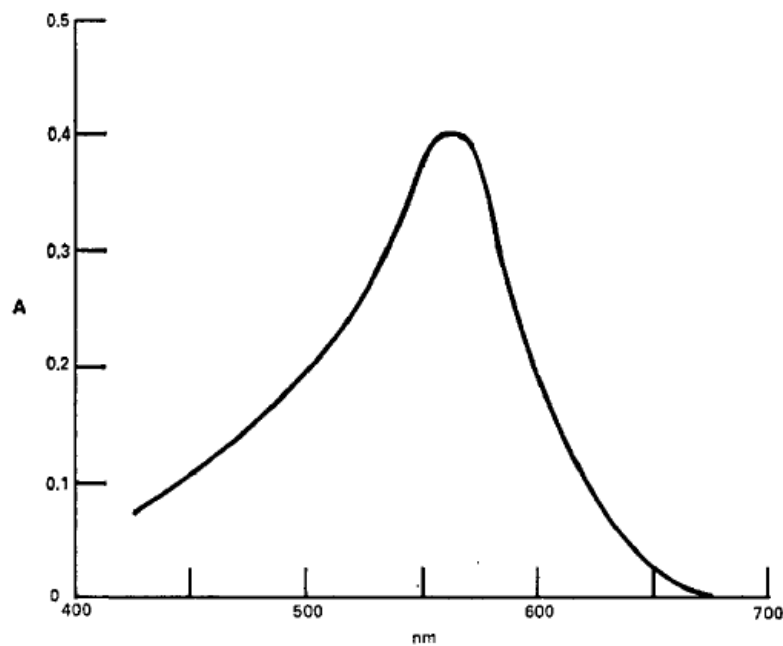
- ✓ Παρέχει χαμηλότερο όριο ανίχνευσης και πιο συγκεκριμένα η ελάχιστη ανιχνεύσιμη ποσότητα σιδήρου για την *phenanthroline method* είναι 180 nM (C.Theodosi, 2007), σε αντίθεση με την *ferrozine method* που το ελάχιστο όριο ανίχνευσης της μπορεί να φτάσει μέχρι και τα 18 nM.
- ✓ Προσδιορίζει περισσότερες από μια μορφές διαλυτού σιδήρου. Η *ferrozine method* επιτρέπει τον προσδιορισμό δύο επιπλέον μορφών διαλυτού σιδήρου σε σχέση με την *phenanthroline method* η οποία επιτρέπει μόνο τον προσδιορισμό του συνολικού διαλυτού σιδήρου.
- ✓ Παράλληλα η *ferrozine method* αποδείχθηκε περισσότερο αξιόπιστη και επαναλήψιμη όσον αφορά τα αποτελέσματα (C.Theodosi, 2007).

Όπως είναι φανερό λοιπόν η *ferrozine method* αποκτά ένα εξαιρετικό προβάδισμα καθώς επιτρέπει τον ειδοπροσδιορισμό του σιδήρου σε ατμοσφαιρικά δείγματα με πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις (μόλις 18 nM).

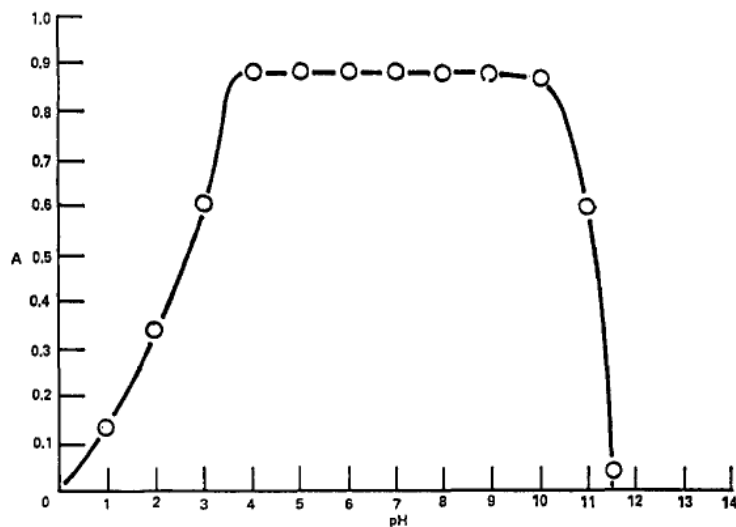
3.1.2. Ferrozine Method

Η φερροζίνη αντιδρά με το δισθενή σίδηρο σχηματίζοντας ένα σταθερό ιώδες σύμπλοκο, το οποίο είναι ιδιαίτερα διαλυτό στο νερό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον άμεσο προσδιορισμό του σιδήρου στο νερό.

Το φάσμα απορρόφησης στο ορατό του συμπλόκου δισθενούς σιδήρου και φερροζίνης εμφανίζει μια οξεία κορυφή με μέγιστη απορρόφηση στα 562 nm (εικόνα 3.3). Το ιώδες αυτό σύμπλοκο $Fe(ligand)_3^{2+}$ σχηματίζεται πλήρως σε υδατικά διαλύματα, όπου οι τιμές του pH κυμαίνονται μεταξύ 4 και 9 (Stookey et al.,1970)



Εικόνα 3.3: Φάσμα απορρόφησης στο ορατό του συμπλόκου δισθενή σιδήρου και φερροζίνης.



Εικόνα 3.4: Περιοχή του pH όπου η απορρόφηση παραμένει σταθερή.

3.1.3. Προσδιοριζόμενες Μορφές Σιδήρου

Στην παρούσα εργασία με την εφαρμογή της *ferrozine method* επετεύχθη ο προσδιορισμός διαφόρων μορφών σιδήρου.

Άμεσα με την εφαρμογή της μεθόδου προσδιορίστηκαν:

- ***O DSRFe (Dissolved Reactive Fe)***, που είναι ο διαλυμένος ενεργός προς την φερροζίνη σίδηρος, άρα το άθροισμα του Fe(II) και του Fe(III), καθώς και
- ***O δισθενής σίδηρος Fe(II)*** με μια μικρή διαφοροποίηση στη μέθοδο προσδιορισμού του DSRFe.

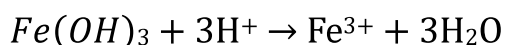
Ενώ έμμεσα προσδιορίστηκε:

- ***O τρισθενής σίδηρος Fe(III)***, ο οποίος προκύπτει από την αφαίρεση των δύο παραπάνω μορφών σιδήρου.

3.1.3.1. Προσδιορισμός DSRFe

✓ Αρχή της μεθόδου

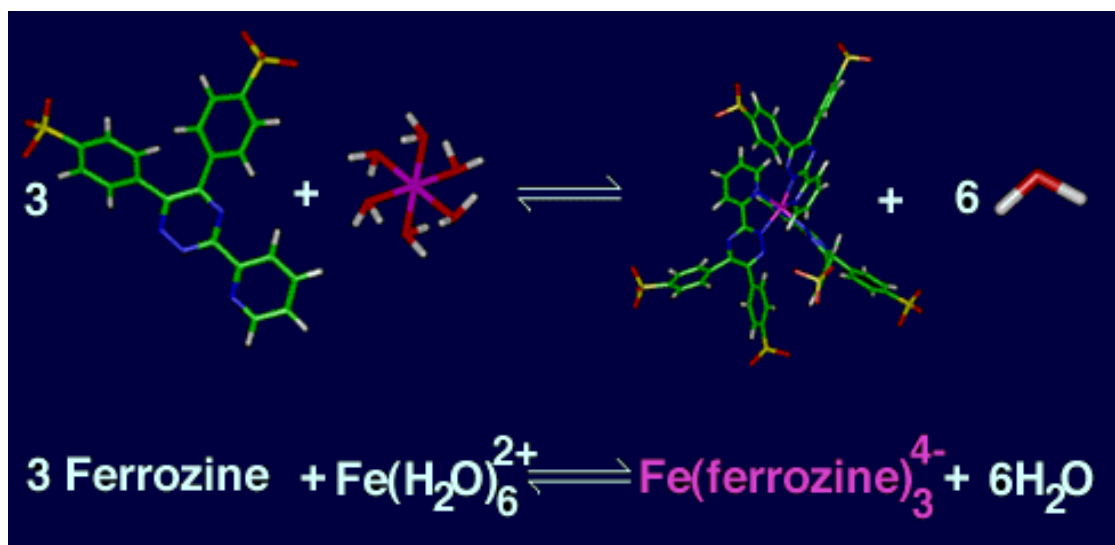
Η *ferrozine method* για τον προσδιορισμό του DSRFe βασίζεται στην αντίδραση των ιόντων του δισθενούς σιδήρου με την φερροζίνη κατά την οποία σχηματίζεται ένα σύμπλοκο ιόν. Στο δείγμα ένα μέρος του σιδήρου βρίσκεται αρχικά με την μορφή του στερεού υδροξειδίου του τρισθενούς σιδήρου, το οποίο παρουσία του πυκνού HCl διαλυτοποιείται σύμφωνα με την αντίδραση:



Για τον προσδιορισμό του DSRFe απαιτείται η αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου που υπάρχει στο διάλυμα σε δισθενή, το οποίο επιτυγχάνεται μέσω της υδροξυλαμίνης ($NH_2OH \cdot HCl$) που λειτουργεί ως αναγωγικό:

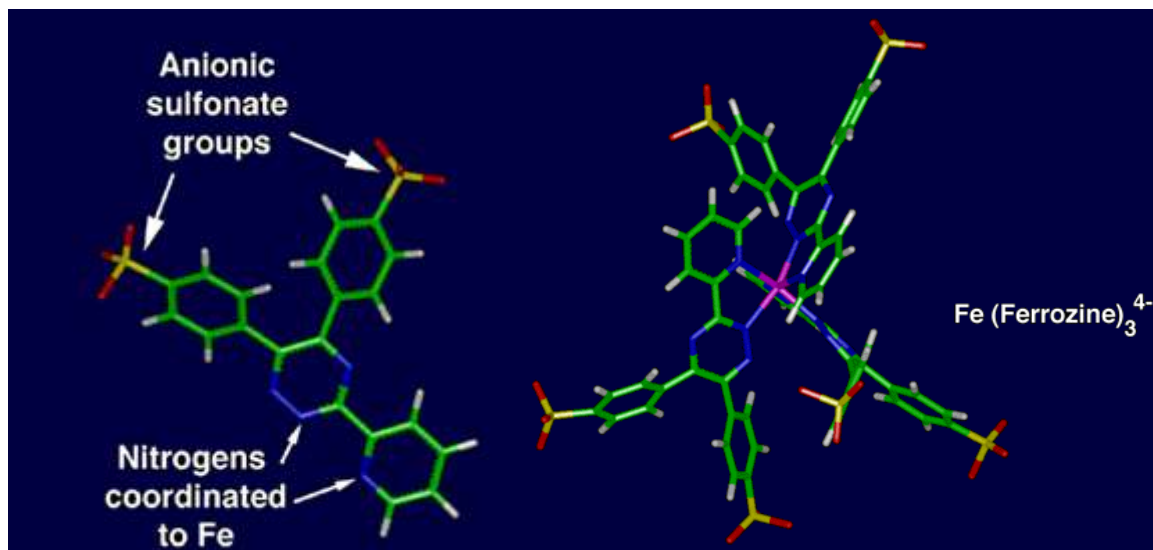


Κάθε ιόν του δισθενούς σιδήρου, το οποίο σε υδατικά διαλύματα υφίσταται ως $Fe(H_2O)_6^{2+}$, αντιδρά με 3 διανιονικά μόρια φερροζίνης ($ferrozine^{2-}$) σχηματίζοντας ένα σύμπλοκο ιόν φερροζίνης-σιδήρου $[Fe(ferrozine)_3]^{4-}$ με ιώδες χρώμα. Η αντίδραση που πραγματοποιείται φαίνονται παρακάτω:



Εικόνα 3.5 : Αντίδραση σχηματισμού σύμπλοκου ιόντος $[Fe(ferrozine)_3]^{4-}$

Οι αζωτούχες θέσεις όπου ενώνεται ο δισθενής σίδηρος, Fe(II), με την οργανική χηλική ένωση, (*ferrozine*²⁻) φαίνονται στην εικ. 29. Το σύμπλοκο που σχηματίζεται απορροφά εξαιρετικά την ορατή ακτινοβολία, καθώς επίσης είναι ιδιαίτερα σταθερό και ανιχνεύσιμο σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.



Εικόνα 3.6: Θέσεις συναρμογής του Fe(II) με την οργανική χηλική ένωση και το σχηματιζόμενο σύμπλοκο.

✓ Όριο ανίχνευσης

Η ελάχιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση DSRFe για την συγκεκριμένη μέθοδο είναι 18 nM ή περίπου 1.00 µg/l, χρησιμοποιώντας κυψελίδα 5cm. Το όριο ανίχνευσης υπολογίζεται ως τρεις φορές η τυπική απόκλιση μεγάλου αριθμού τυφλών τα οποία μετρήθηκαν κατά την διάρκεια μιας εργαστηριακής ημέρας.

✓ Οργανολογία

Χρησιμοποιείται *φασματοφωτόμετρο* για την μέτρηση της έντασης του χρώματος στα 562 nm, όπου και παρατηρείται η μέγιστη απορρόφηση του σύμπλοκου ιόντος.

✓ Παρεμποδίσεις

Κάποια μέταλλα μπορούν να προκαλέσουν παρεμποδίσεις καθώς μπορούν να σχηματίσουν έγχρωμα σύμπλοκα με την φεροζίνη. Σε αυτήν την κατηγορία ανήκουν ο χαλκός, το κοβάλτιο, το ασβέστιο, το μαγνήσιο, ο μόλυβδος, ο άργυρος, το μολυβδαίνιο, το αλουμίνιο, το νικέλιο, ο ψευδάργυρος, το αρσενικό, το μαγγάνιο, το εξασθενές και τρισθενές χρώμιο, το δισθενές κοβάλτιο και ο μονοσθενής χαλκός.

Η ελάχιστη συγκέντρωση των αλκαλιμετάλλων και των αλκαλικών γαιών που δεν έχουν καμία επίδραση στον προσδιορισμό του σιδήρου είναι 1000 mg/l.

Πολλά βαρέα μέταλλα επίσης θα ανταγωνίζοντουσαν τον σίδηρο για τον σχηματισμό του συμπλόκου με την φερροζίνη, αλλά λόγω των αυξημένων συγκεντρώσεων των ισχυρών οξειδωτικών παραγόντων αυτό δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα.

Η μόνη ανιονική παρεμπόδιση είναι τα οξαλικά σε συγκεντρώσεις πάνω από 500mg/l (δεν συναντώνται σε τόσο υψηλές συγκεντρώσεις σε δείγματα εναπόθεσης), καθώς και τα νιτρικά ιόντα και τα κυανίδια. Τα δύο τελευταία απομακρύνονται κατά την αρχική θέρμανση με οξύ και έτσι δεν παρεμποδίζουν τον προσδιορισμό του σιδήρου.

Αξίζει ωστόσο να σημειωθεί ότι τα επίπεδα των αλκαλιμετάλλων και των αλκαλικών γαιών καθώς και των οξαλικών αναμένεται να είναι μικρότερα από τα όρια που προκαλούν παρεμποδίσεις.

✓ Αντιδραστήρια

Για την προετοιμασία των πρότυπων και αντιδρώντων διαλυμάτων, χρησιμοποιούνται αντιδραστήρια χαμηλής περιεκτικότητας σε Fe και υπερκάθαρο νερό ($R < 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$).

➤ Διάλυμα Σιδήρου (50.000 ppb)

0.015g FeCl_3 διαλύονται σε 100 ml υπερκάθαρου νερού.

➤ Διάλυμα Acid Reagent Solution (DSRFe)

5.14g Φερροζίνης ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}_2$) και 100 ml υδροξυλαμίνης ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) διαλύονται σε μικρή ποσότητα υπερκάθαρου νερού. Προσεκτικά προστέθηκαν 500ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος (HCl). Το διάλυμα ψύχεται και αραιώνεται στο 1lt με υπερκάθαρο νερό.

➤ Ρυθμιστικό διάλυμα Ammonium acetate (pH 5.5)

400g $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ διαλύονται σε περίπου 200ml υπερκάθαρου νερού. Στην συνέχεια προστίθενται 350ml ammonium hydroxide (NH_4OH) και αραιώνεται στο 1lt με υπερκάθαρο νερό.

Τα διαλύματα που παρασκευάζονται παραμένουν σταθερά για αρκετούς μήνες και δεν χρειάζεται να παρασκευάζονται καθημερινά. Αντίθετα τα διαλύματα χαμηλών συγκεντρώσεων Fe που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης προετοιμάζονται κάθε εργαστηριακή μέρα.

✓ Ανάπτυξη χρώματος

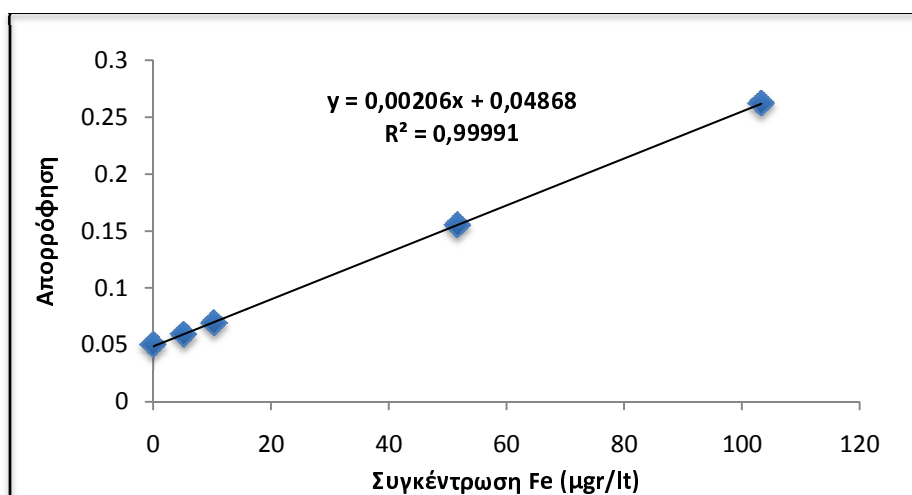
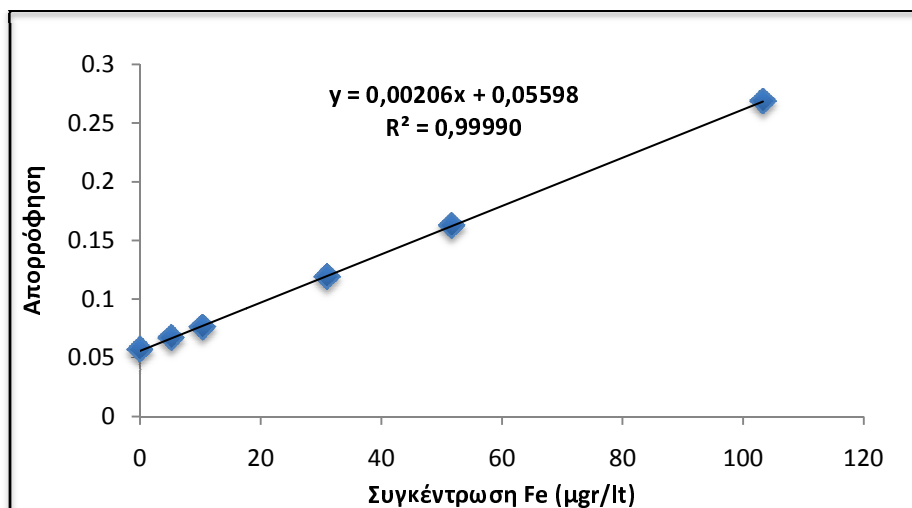
Σε δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει 20ml δείγματος προστίθενται 0,4ml Acid Reagent (DSRFe). Ο σωλήνας σκεπάζεται με parafilm και ακολουθεί ισχυρή ανάδευση. Το διάλυμα θερμαίνεται στο σημείο βρασμού για 30 λεπτά (με σκοπό να πραγματοποιηθεί η αναγωγή του Fe^{3+}) και έπειτα αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου.

Ακολουθεί προσθήκη 0,4ml ρυθμιστικού διαλύματος για την ρύθμιση του pH. Ο σωλήνας σκεπάζεται με parafilm και το διάλυμα αναδεύεται ισχυρά. Το διάλυμα αφήνεται σε ησυχία για 1 λεπτό, προκειμένου να γίνει η ανάπτυξη χρώματος και στην συνέχεια μετριέται η απορρόφηση του στο φασματοφωτόμετρο, σε μήκος κύματος 562 nm.

✓ Πρότυπη καμπύλη

Για την λήψη της πρότυπης καμπύλης παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα σιδήρου συγκεντρώσεων από 0 έως 100 $\mu\text{g}/\text{lt}$. Στα γραφήματα που παρατίθενται παρακάτω αναπαριστάται η σχέση της συγκέντρωσης σιδήρου του δείγματος ως προς την απορρόφηση που αυτό δίνει.

Τα γραφήματα αντιπροσωπεύουν δύο εργαστηριακές ημέρες που απέχουν αρκετές εβδομάδες μεταξύ τους. Παρατηρούμε ότι η συσχέτιση των δύο μεγεθών παρέμεινε σταθερή (επαναλήψιμη κλίση στα 0,00206). Επίσης η κλίση είναι συγκρίσιμη με αντίστοιχα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην Μεταπτυχιακή Διατριβή της Θεοδόση Χριστίνας, όπου η κλίση της ευθείας είχε υπολογιστεί στα 0,00205.



Εικόνα 3.7: Πρότυπες καμπύλες Fe (Ferrozine Method για DSRFe)

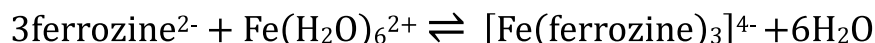
3.1.3.2. Προσδιορισμός Fe(II)

✓ Αρχή της μεθόδου

Η *ferrozine method* για τον προσδιορισμό του Fe(II) βασίζεται και πάλι στην αντίδραση των ιόντων του δισθενούς σιδήρου με την φερροζίνη κατά την οποία σχηματίζεται ένα σύμπλοκο ιόν.

Σε αυτήν την περίπτωση ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία, όπως παρουσιάστηκε παραπάνω για τον προσδιορισμό του DSRFe, χωρίς όμως την προσθήκη του αναγωγικού αντιδραστήριου υδροξυλαμίνη κατά την παρασκευή του acid reagent solution. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται άμεσα η μέτρηση μόνο του Fe(II) που υπάρχει στο διάλυμα, αφού ο διαλυμένος Fe(III) δεν ανάγεται σε Fe(II) απουσία του αναγωγικού $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$.

Έτσι λοιπόν τα ιόντα του δισθενούς σιδήρου αντιδρούν με διανιονικά μόρια της φερροζίνης (ferrozine^{2-}) σχηματίζοντας ένα σύμπλοκο ιόν φερροζίνης-σιδήρου $[\text{Fe}(\text{ferrozine})_3]^{4-}$ με ιώδες χρώμα. Το σύμπλοκο αυτό είναι ιδιαίτερα σταθερό και ανιχνεύεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Η αντίδραση είναι ίδια με αυτή που παρατέθηκε και για τον προσδιορισμό του DSRFe:



✓ Όριο ανίχνευσης

Η ελάχιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση Fe(II) για την συγκεκριμένη μέθοδο είναι 18 nM ή περίπου 1.00 µgr Fe/l, χρησιμοποιώντας κυψελίδα 5cm. Το όριο ανίχνευσης υπολογίζεται ως τρεις φορές η τυπική απόκλιση μεγάλου αριθμού τυφλών τα οποία μετρήθηκαν κατά την διάρκεια μιας εργαστηριακής ημέρας.

✓ Οργανολογία

Χρησιμοποιείται *φασματοφωτόμετρο* για την μέτρηση της έντασης του χρώματος στα 562 nm, όπου και παρατηρείται η μέγιστη απορρόφηση του σύμπλοκου ιόντος.

✓ Παρεμποδίσεις

Οι παρεμποδίσεις που μπορούν να υπάρξουν είναι οι ίδιες με αυτές που παρουσιάστηκαν παραπάνω για τον προσδιορισμό του DSRFe.

✓ Αντιδραστήρια

Για την προετοιμασία των πρότυπων και αντιδρώντων διαλυμάτων, χρησιμοποιούνται αντιδραστήρια χαμηλής περιεκτικότητας σε Fe και υπερκάθαρο νερό ($R < 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$).

➤ *Διάλυμα Σιδήρου (50.000 ppb)*

0.018g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ διαλύονται σε 100 ml υπερκάθαρου νερού.

➤ *Διάλυμα Acid Reagent Solution (Fe(II))*

5.14g Φερροζίνης ($\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}_2$) διαλύονται σε μικρή ποσότητα υπερκάθαρου νερού. Προσεκτικά προστέθηκαν 500ml πυκνού υδροχλωρικού οξέος (HCl). Το διάλυμα ψύχεται και αραιώνεται στο 1lt με υπερκάθαρο νερό.

➤ *Ρυθμιστικό διάλυμα Ammonium acetate (pH 5.5)*

400g $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ διαλύονται σε περίπου 200ml υπερκάθαρου νερού. Στην συνέχεια προστίθενται 350ml ammonium hydroxide (NH_4OH) και αραιώνεται στο 1lt με υπερκάθαρο νερό.

Τα διαλύματα που παρασκευάζονται παραμένουν σταθερά για αρκετούς μήνες και δεν χρειάζεται να παρασκευάζονται καθημερινά. Αντίθετα τα διαλύματα χαμηλών συγκεντρώσεων Fe που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή της πρότυπης καμπύλης προετοιμάζονται κάθε εργαστηριακή μέρα.

✓ Ανάπτυξη χρώματος

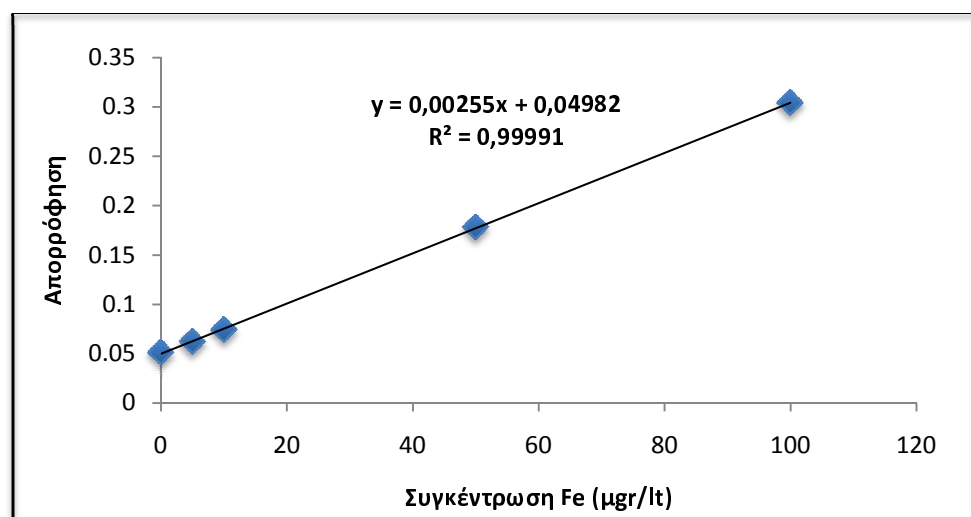
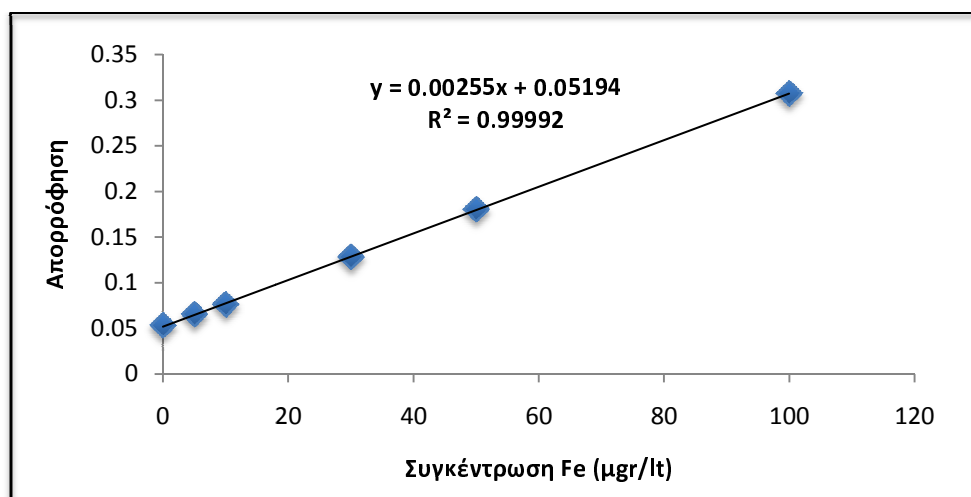
Σε δοκιμαστικό σωλήνα που περιέχει 20ml δείγματος προστίθενται 0,4ml Acid Reagent (Fe(II)). Ο σωλήνας σκεπάζεται με parafilm και ακολουθεί ισχυρή ανάδευση. Το διάλυμα θερμαίνεται στο σημείο βρασμού για 30 λεπτά και έπειτα αφήνεται να κρυώσει σε θερμοκρασία δωματίου.

Ακολουθεί προσθήκη 0,4ml ρυθμιστικού διαλύματος για την ρύθμιση του pH. Ο σωλήνας σκεπάζεται με parafilm και το διάλυμα αναδεύεται ισχυρά. Το διάλυμα αφήνεται σε ησυχία για 1 λεπτό, προκειμένου να γίνει η ανάπτυξη χρώματος και στην συνέχεια μετριέται η απορρόφηση του στο φασματοφωτόμετρο, σε μήκος κύματος 562 nm.

✓ Πρότυπη καμπύλη

Για την λήψη της πρότυπης καμπύλης παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα σιδήρου συγκεντρώσεων από 0 έως 100 $\mu\text{gr}/\text{lt}$. Στα γραφήματα που παρατίθενται παρακάτω αναπαριστάται η σχέση της συγκέντρωσης σιδήρου του δείγματος ως προς την απορρόφηση που αυτό δίνει.

Τα γραφήματα αντιπροσωπεύουν δύο εργαστηριακές ημέρες που απέχουν αρκετές εβδομάδες μεταξύ τους. Παρατηρούμε ότι η συσχέτιση των δύο μεγεθών παρέμεινε σταθερή (επαναλήψιμη κλίση στα 0,00255). Επίσης η κλίση είναι συγκρίσιμη με αντίστοιχα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στην Μεταπτυχιακή Διατριβή της Θεοδόση Χριστίνας, όπου η κλίση της ευθείας είχε υπολογιστεί στα 0,00255.



Εικόνα 3.8: Πρότυπες καμπύλες Fe (Ferrozine Method για Fe(II))

3.1.3.3. Προσδιορισμός Fe(III)

Όπως προαναφέρθηκε ο DSRFe αντιστοιχεί στο συνολικό διαλυτό σίδηρο, στο άθροισμα δηλαδή του Fe(II) και του Fe(III). Επομένως ο πειραματικός προσδιορισμός των DSRFe και Fe(II) με την χρήση της *ferrozine method*, όπως παρουσιάστηκε παραπάνω μας επιτρέπει τον υπολογισμό του Fe(III). Έμμεσα λοιπόν από την διαφορά του DSRFe και του Fe(II) μπορούμε να υπολογίσουμε τον Fe(III). Προκύπτει λοιπόν ότι :

$$Fe(III) = DSRFe - Fe(II)$$

3.2. Προσδιορισμός Διαλυμένου Οργανικού Αζώτου

Η συγκέντρωση του διαλυμένου οργανικού αζώτου προκύπτει έμμεσα από την αφαίρεση του διαλυμένου ανόργανου αζώτου από το ολικό διαλυμένο άζωτο.

$$\text{DON}(\text{Dissolved Organic Nitrogen}) = \text{TDN}(\text{Total Dissolved Nitrogen}) - \text{DIN}(\text{Dissolved inorganic Nitrogen})$$

Επομένως ο προσδιορισμός του διαλυμένου οργανικού αζώτου προϋποθέτει αρχικά τον προσδιορισμό του ολικού διαλυμένου αζώτου. Στην βιβλιογραφία αναφέρονται συνολικά τέσσερις μέθοδοι προσδιορισμού του: 1) η μέθοδος των υπερθειικών (*Persulfate Method*), 2) η οξείδωση με υπεριώδες φως (*UV-Oxidation*), 3) η οξείδωση σε υψηλή θερμοκρασία (*High Temperature Oxidation Method*) και 4) η μέθοδος Kjeldahl.

Από τις παραπάνω μεθόδους η μέθοδος των υπερθειικών (*Persulfate Methods, Standard methods 1995*), η αξιολόγηση της οποίας έχει ήδη πραγματοποιηθεί (Violaki K.,2005), παρουσιάζει υψηλή απόδοση και επαναληψιμότητα στις μετρήσεις, ενώ η συγκέντρωση σε άζωτο του λευκού κυμαίνεται από 12-23% της αντίστοιχης συγκέντρωσης των δειγμάτων. Η μέθοδος των υπερθειικών παρά τα πλεονεκτήματά της, απαιτούσε μεγάλο χρόνο ανάλυσης.

Στην παρούσα μελέτη, ο προσδιορισμός του ολικού διαλυμένου αζώτου πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός αναλυτή ολικού οργανικού άνθρακα (**TOC-V_{CSH} Analyzer, Shimadzu**) ο οποίος είναι συζευγμένος με μια μονάδα μέτρησης ολικού αζώτου (**TNM-1, Shimadzu**), προσφέροντας τη δυνατότητα ταυτόχρονης ανάλυσης ολικού άνθρακα (TC) και ολικού αζώτου (TN). Ο αναλυτής αυτός προσφέρει την δυνατότητα γρήγορης και ακριβούς ανάλυσης του ολικού αζώτου, σε ένα ευρύ φάσμα συγκεντρώσεων από 0,1 ppm έως 4000 ppm. Δεν απαιτεί καμία προεπεξεργασία του δείγματος και μειώνει το χρόνος ανάλυσης σε περίπου 4 λεπτά ανά δείγμα.

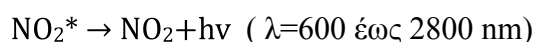
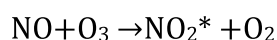


Εικόνα 3.9: Αναλυτής TOC-V_{CSH} συζευγμένος με μονάδα μέτρησης ολικού αζώτου TNM-1 (Shimadzu)

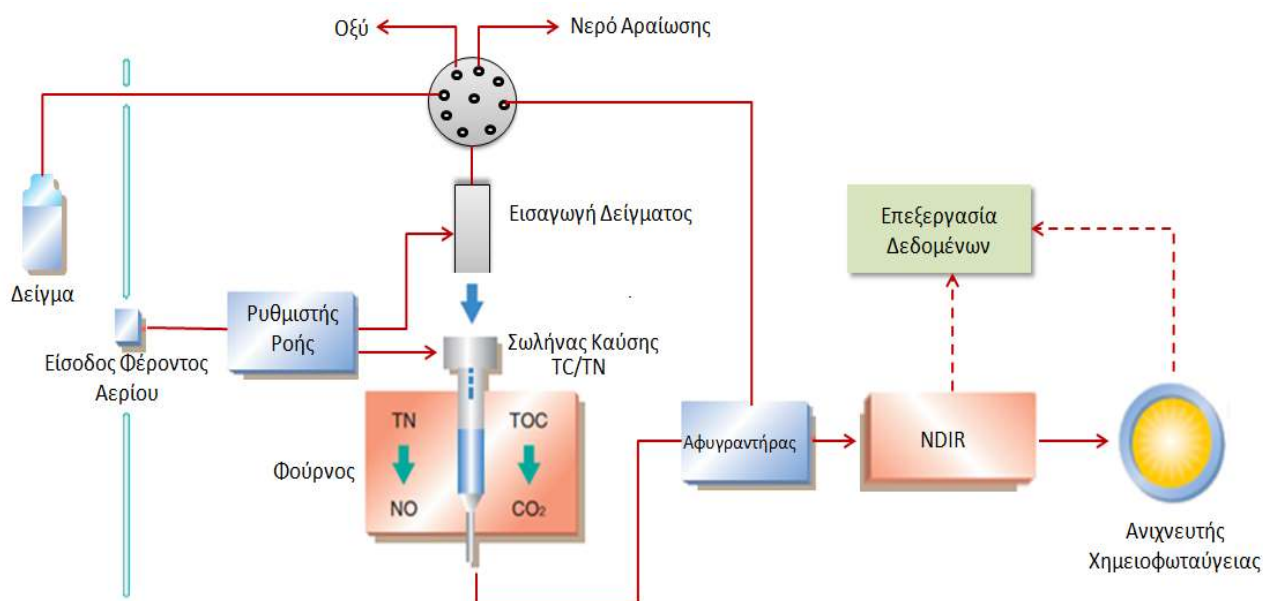
✓ Λειτουργία του οργάνου

Η λειτουργία του βασίζεται στη θέρμανση (720°C) του ολικού αζώτου παρουσία καταλύτη (Pt) και την μετατροπή του σε NO, το οποίο ανιχνεύεται με την μέθοδο της χημειοφωταύγειας. Αναλυτικότερα, το φέρον αέριο (συνθετικός αέρας) διέρχεται με μια ελεγχόμενη ταχύτητα ροής των 150 ml/min μέσω ενός σωλήνα καύσης ο οποίος είναι γεμάτος με θερμικής αποσύνθεσης καταλύτη (Pt) και θερμαίνεται στους 720°C. Το δείγμα εγχύεται από το σύστημα ψεκασμού στο σωλήνα καύσης όπου το ολικό άζωτο του δείγματος αποσυντίθεται θερμικώς και μετατρέπεται σε μονοξείδιο του αζώτου (NO). Στη συνέχεια το φέρον αέριο μεταφέρει το NO σε ένα αφυγραντή όπου απομακρύνεται η υγρασία ενώ ταυτόχρονα ψύχεται, πριν εισέλθει σε ένα ανιχνευτή χημειοφωταύγειας όπου ανιχνεύεται το NO.

Ο ανιχνευτής χημειοφωταύγειας αξιοποιεί την χημειοφωταύγεια αέριας φάσης του μονοξειδίου του αζώτου. Το NO αντιδρά με όζον, το οποίο παράγεται με μια ηλεκτρογεννήτρια, σχηματίζοντας διεγερμένη κατάσταση του διοξειδίου του αζώτου (NO₂^{*}) που εκπέμπει φως κατά την επιστροφή του στην βασική κατάσταση.



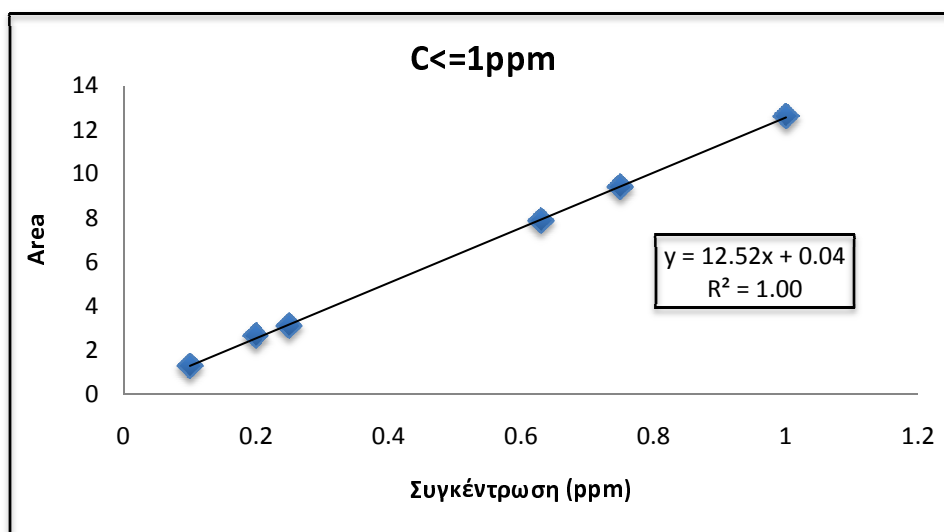
Αυτή η ακτινοβολία φωταύγειας μετρείται με έναν φωτοπολλαπλασιαστή, δίνοντας μια κορυφή η οποία αντιστοιχεί στο ολικό άζωτο του δείγματος. Το διάγραμμα λειτουργίας του οργάνου παρουσιάζεται στην παρακάτω εικόνα.



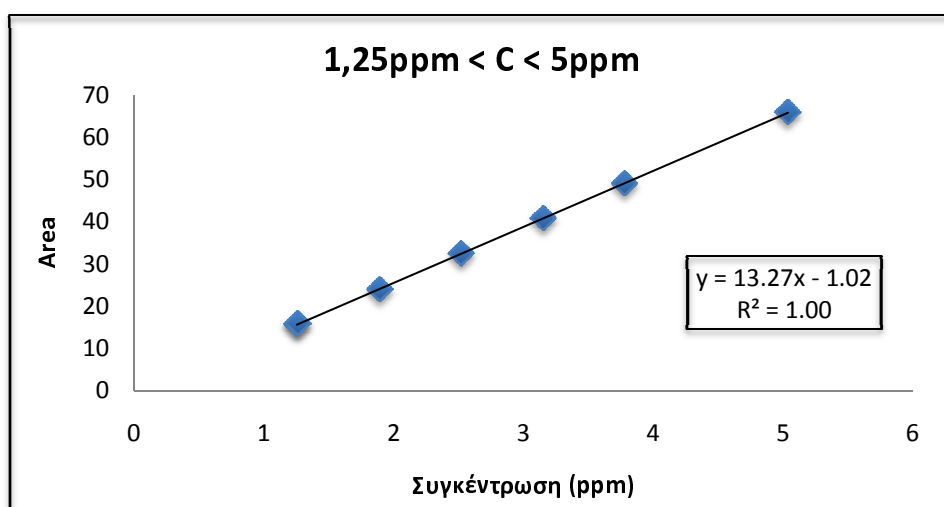
Εικόνα 3.10: Σχηματική απεικόνιση της λειτουργίας του αναλυτή TOC-V_{CSH} συζευγμένο με TNM-1

✓ Πρότυπες καμπύλες

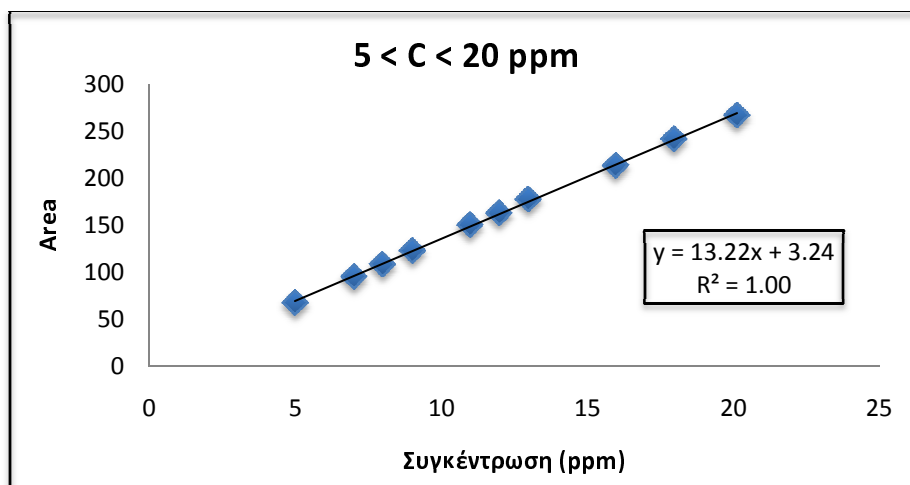
Ο ποσοτικός προσδιορισμός του ολικού αζώτου επιτυγχάνεται με την χρήση καμπύλων αναφοράς για τον σχεδιασμό των οποίων παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα νιτρικού καλίου (KNO_3) με συγκεντρώσεις από 0,1 έως 20 ppm και ενός μίγματος ενώσεων αζώτου (NH_4Cl , NaNO_3 , ουρία και γλουταμινικό οξύ) με συγκεντρώσεις από 5 ppm έως 16,5 ppm. Κατά την διάρκεια των αναλύσεων η σταθερότητα του οργάνου ελέγχεται με την ανάλυση λευκών και πρότυπων διαλυμάτων, τα οποία δεν πρέπει να αποκλίνουν πάνω από 10% από τις αρχικές μετρήσεις. Ο όγκος του δείγματος που αναλύεται κάθε φορά από τον αναλυτή είναι 100 μλ. Τα πρότυπα διαλύματα καθώς και όλα τα αντιδραστήρια παρασκευάζονται με υπερκάθαρο νερό.



Εικόνα 3.11: Πρότυπη καμπύλη N για συγκεντρώσεις μικρότερες από 1ppm με πρότυπα διαλύματα KNO_3



Εικόνα 3.12: Πρότυπη καμπύλη N από 1,25 έως 5ppm με πρότυπα διαλύματα KNO_3



Εικόνα 3.13: Πρότυπη καμπύλη N από 5 έως 20ppm με πρότυπα διαλύματα KNO_3 και μείγματος ενώσεων N

Από τον αναλυτή TOC- V_{CSH} ο οποίος είναι συζευγμένος με την μονάδα TNM-1 προκύπτει η συγκέντρωση του ολικού αζώτου που υπάρχει στο δείγμα. Για να βρεθεί η συγκέντρωση του διαλυμένου οργανικού αζώτου πρέπει να υπολογιστεί η συγκέντρωση του διαλυμένου ανόργανου αζώτου (NH_4^+ και NO_3^-), που πραγματοποιείται με την βοήθεια της ιοντικής χρωματογραφίας, και στην συνέχεια να αφαιρεθεί από την συγκέντρωση του ολικού αζώτου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ

4.1. Εισαγωγική Παράγραφος

Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης έλαβε χώρα ο προσδιορισμός τόσο των διαφόρων μορφών Fe όσο και του οργανικού N σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης από δύο περιοχές της Κρήτης, Ηράκλειο και Φινοκαλιά, προκειμένου να προσδιοριστεί η συνεισφορά της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στον εμπλουτισμό των θαλάσσιων περιοχών για δύο από τα σημαντικότερα θρεπτικά συστατικά, το σίδηρο και το άζωτο.

Εν συνεχεία θα γίνει σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης και για τους δύο σταθμούς με παλιότερες μελέτες της περιοχής καθώς και με αποτελέσματα από την περιοχή του Erdemli (Τουρκία) που μας ενδιαφέρει ιδιαίτερα καθώς βρίσκεται στη Μεσόγειο. Με σκοπό να αντλήσουμε κατά το δυνατόν περισσότερες πληροφορίες για τις πηγές και το γίνεσθαι του Fe και του οργανικού N, θα γίνει συσχετισμός τους με άλλες ενώσεις που ανιχνεύτηκαν στα δείγματα εναπόθεσης.

Ακόμα θα διερευνηθούν οι παράγοντες που επηρεάζουν την εναπόθεση τόσο των διαφόρων μορφών Fe όσο και των αζωτούχων οργανικών ενώσεων, καθώς επίσης, θα γίνει προσπάθεια διευκρίνησης της εποχιακής διακύμανσης του σιδήρου και του οργανικού αζώτου στην Ανατολική Μεσόγειο, μέσω των αποτελεσμάτων από τους δύο σταθμούς και ταυτόχρονα σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας με αντίστοιχα αποτελέσματα παλιότερων ερευνών στην περιοχή.

Τέλος τα αποτελέσματα θα συσχετιστούν με δεδομένα από την θαλάσσια περιοχή της Α. Μεσογείου (και συγκεκριμένα της Κρήτης), προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για την επίδραση της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης του Fe και του οργανικού N στην παραγωγικότητα της Ανατολικής Μεσογείου.

4.2. Περίοδος Δειγματοληψιών

Οι χημικές αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν την χρονική περίοδο 2012-2014, για μια σειρά δειγμάτων υγρής και ξηρής εναπόθεσης από την περιοχή του Ηρακλείου και τον ερευνητικό σταθμό της Φινοκαλιάς, έγιναν προκειμένου να προσδιοριστεί το περιεχόμενο τους σε διαλυμένο σίδηρο και τις επιμέρους μορφές αυτού, (DSRFe), Fe(II) και Fe(III), καθώς και σε υδατοδιαλυτό οργανικό άζωτο (WSON).

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

Περιοχή	Είδος Δειγμάτων	Χρονικό Διάστημα	Αριθμός Δειγμάτων	Είδος Ανάλυσης
Ηράκλειο	Υγρή Εναπόθεση	03/2007 – 11/2013	105	DSRFe, Fe(II), Fe(III), WSON
Φινοκαλιά	Υγρή Εναπόθεση	03/2007 – 12/2007 01/2011 – 11/2013	68	DSRFe, Fe(II), Fe(III) WSON
Φινοκαλιά	Ξηρή Εναπόθεση	03/2007 – 12/2007 01/2011 – 11/2013	106	DSRFe, Fe(II), Fe(III) WSON

Πίνακας 4.1: Συνοπτική παρουσίαση των δειγμάτων που αναλύθηκαν στην παρούσα μελέτη

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται αναλυτικά στις ενότητες που ακολουθούν. Για την διεξαγωγή των συμπερασμάτων χρησιμοποιήθηκαν πρόσθετα δεδομένα των δειγμάτων αυτών, τα οποία λήφθηκαν με την χρήση της ιοντικής χρωματογραφίας, για τον προσδιορισμό του διαλυμένου ανόργανου αζώτου (NO_3^- και NH_4^+) καθώς και άλλων ιόντων (όπως nss-SO_4^{2-} , nss-Ca^{2+} και $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) και της φασματομετρίας μαζών επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, ICP-MS, για τον προσδιορισμό του σωματιδιακού σιδήρου (PFe) και κατ' επέκταση του συνολικού σιδήρου (TFe). Επίσης μετρήθηκε το pH των δειγμάτων αυτών με την χρήση ηλεκτρονικού πεχάμετρου.

4.3. Υγρή & Ξηρή Εναπόθεση Σιδήρου

4.3.1. Προέλευση Συνολικού Σιδήρου στην Εναπόθεση

4.3.1.1. Συσχέτιση μεταξύ TFe και TAl

Σε περιβαλλοντικά δείγματα το αλουμίνιο χρησιμοποιείται ως δείκτης προκειμένου να διαπιστωθεί τι ποσοστό από τις ενώσεις που μετράμε είναι εδαφικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης (Guieu et al., 2002b). Η χρήση του Al ως δείκτης οφείλεται στην κατεξοχήν γήινη-εδαφική προέλευση του.

Ο προσδιορισμός της προέλευσης μπορεί να πραγματοποιηθεί μέσω του Συντελεστή Εμπλουτισμού (*Enrichment Factor, EF*) που ορίζεται από τον τύπο:

$$EF = \frac{\left(\frac{C_x}{C_{Al}} \right)_{\text{δείγματος}}}{\left(\frac{C_x}{C_{Al}} \right)_{\text{έδαφος}}} \quad (\text{Εξίσωση 4.1})$$

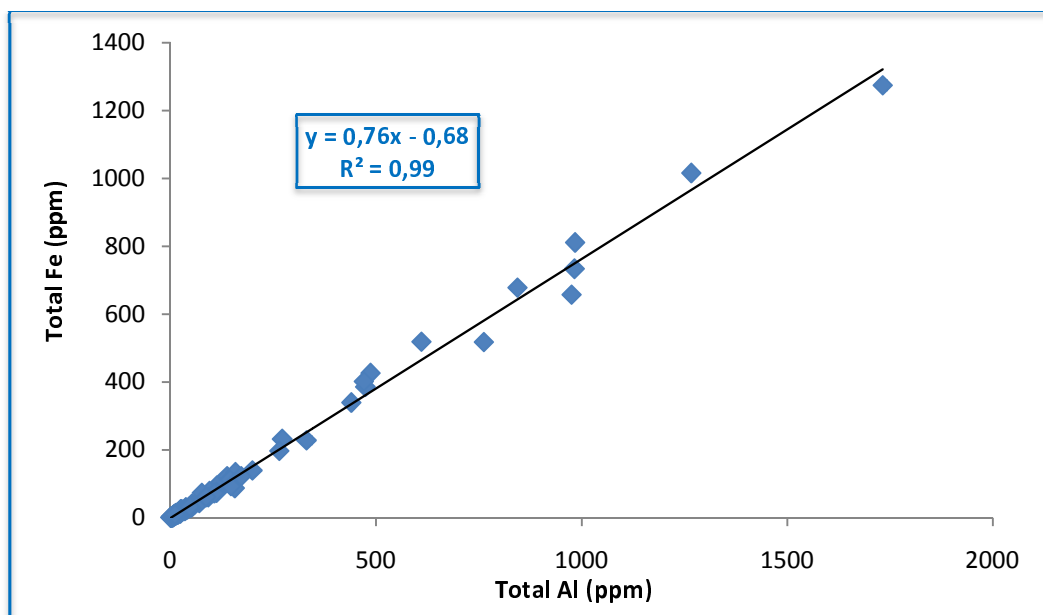
όπου C_x και C_{Al} είναι οι συγκεντρώσεις του μετάλλου X που μας ενδιαφέρει και του Al που αποτελεί το στοιχείο ιχνηθέτη, αντίστοιχα.

Κατά σύμβαση όταν η τιμή του EF είναι <10 θεωρείται ένδειξη ότι το στοιχείο έχει κυρίαρχη προέλευση από το έδαφος, ενώ στην περίπτωση που ο EF είναι >10 αποτελεί ένδειξη ότι ένα σημαντικό ποσοστό του στοιχείου δεν έχει προέλευση από το έδαφος (Herut et al., 2001, Chester et al., 1999, Chester et al., 1997).

Η αναλογία $(Fe/Al)_{\text{έδαφος}}$ είναι γνωστή από βιβλιογραφικά δεδομένα. Συγκεκριμένα η αναλογία αυτή με προέλευση από το έδαφος της Σαχάρας έχει βρεθεί ότι ισούται με 0.63 ± 0.02 (Guieu et al., 2002b).

Προκρινόμενου να γίνει διάκριση μεταξύ σιδήρου εδαφικής και ανθρωπογενούς προέλευσης πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σωματιδιακού και διαλυτού αλουμινίου για δείγματα βροχής από την περιοχή του Ηρακλείου και από τον σταθμό της Φινοκαλιάς χρησιμοποιώντας την μέθοδο της Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος.

Όπως φαίνεται στο παρακάτω γράφημα τα δυο στοιχεία, Fe και Al, παρουσιάζουν μια πάρα πολύ καλή συσχέτιση για ένα μεγάλο αριθμό δειγμάτων ($n=158$), με κλιση=0.76 και $R^2=99\%$. Να σημειώσουμε ότι στην περίπτωση αυτή χρησιμοποιήθηκε η συνολική (το άθροισμα της σωματιδιακής και της διαλυτής) συγκέντρωση των δύο στοιχείων. Παρόλα αυτά, είτε χρησιμοποιήσουμε την συνολική συγκέντρωση είτε την σωματιδιακή η συσχέτιση των δύο στοιχείων παραμένει ίδια καθώς η διαλυτότητα τόσο του Fe όσο και του Al στο νερό της βροχής είναι πάρα πολύ μικρή με αποτέλεσμα να μην επηρεάζει σημαντικά την συνολική συγκέντρωση.



Εικόνα 4.1: Συσχέτιση Fe-Al σε δείγματα βροχής Ηρακλείου και Φινοκαλιός.

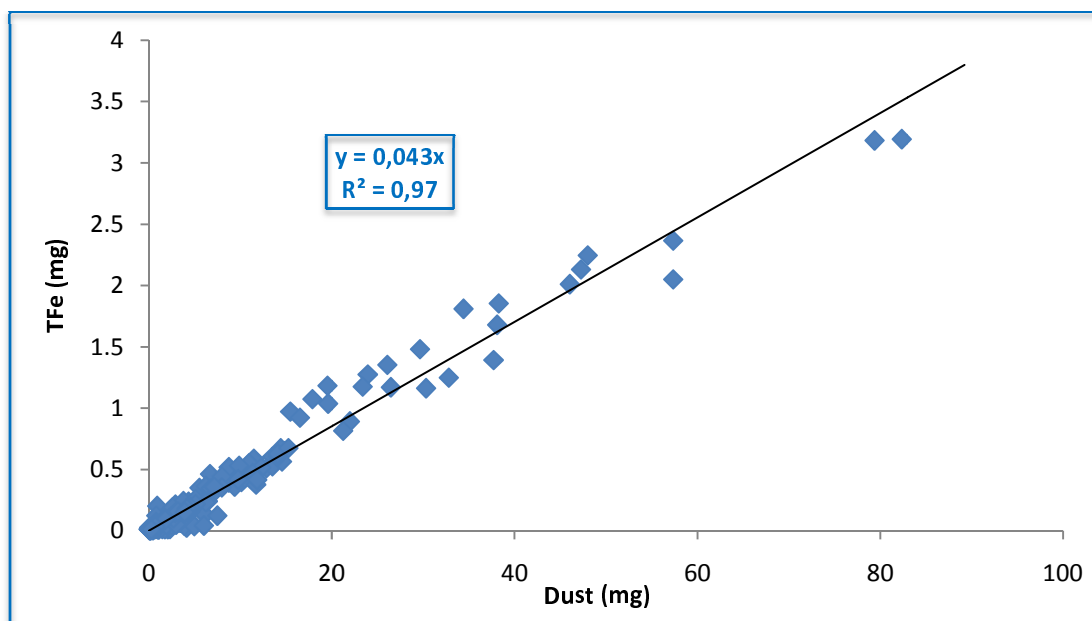
Η μέση τιμή του λόγου $(Fe/Al)_{\text{δείγματα}}$ για ένα μεγάλο αριθμό δειγμάτων ($n=158$) που μελετήθηκαν στην παρούσα μελέτη βρέθηκε ότι ισούται με 0.70 ± 0.15 . Η τιμή αυτή βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με τα αποτελέσματα για δείγματα της Δυτικής Μεσογείου όπου ο λόγος βρέθηκε ίσος με 0.67 ± 0.06 (Guieu et al., 2002b).

Χρησιμοποιώντας τη μέση τιμή του λόγο $Fe/Al = 0.70$ που βρήκαμε μπορούμε να υπολογίσουμε το Συντελεστή Εμπλουτισμού ο οποίος για τα δείγματα μας έχει τιμή λίγο μεγαλύτερη από την μονάδα, μόλις 1.11, αλλά πολύ μικρότερη από το δέκα επιβεβαιώνοντας την εδαφική προέλευση του Fe για την Ανατολική Μεσόγειο.

Σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω μπορούμε να συμπεράνουμε ότι η συμβολή της σκόνης από τη Σαχάρα στην συνολική ατμοσφαιρική ροή του Fe αντιπροσωπεύει κατά μέσο όρο το 93% της συνολική εναπόθεσης, ενώ μόλις το 7% οφείλεται σε ανθρωπογενείς εισροές. Επομένως, δεδομένου ότι ο Fe διαλύεται στο νερό της βροχής και στη θάλασσα, η ατμοσφαιρική εισροή του Fe με προέλευση από την έρημο της Σαχάρας είναι η κύρια πηγή του διαλυμένου σιδήρου στην Ανατολική Μεσόγειο, με τις ανθρωπογενείς εισροές να είναι ήσσονος σημασίας. Τα συμπεράσματα αυτά συμφωνούν απόλυτα με εκείνα για την περιοχή της Δυτικής Μεσογείου (Guieu et al., 2002b).

4.3.1.2. Συσχέτιση μεταξύ TFe και Μάζα Σκόνης

Είναι ευρέως γνωστό ότι η κύρια πηγή σιδήρου των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων που εισέρχονται στους ανοιχτούς ωκεανούς μέσω της υγρής και ξηρής εναπόθεσης, είναι η σκόνη του στερεού φλοιού της γης από ξηρές ηπειρωτικές περιοχές. Στην ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου κύρια πηγή σιδήρου, όπως έχει ήδη αναφερθεί, θεωρούνται τα επεισόδια σκόνης από την έρημο της Σαχάρας. Η άποψη αυτή ενισχύεται από την πολύ καλή συσχέτιση που παρουσιάζει γενικά ο συνολικός σίδηρος (TFe) με την αδιάλυτη μάζα σκόνης, η οποία υπολογίζεται από τη διαφορά ζύγισης του φίλτρου, στο οποίο έχει διηθηθεί το εκάστοτε δείγμα εναπόθεσης.



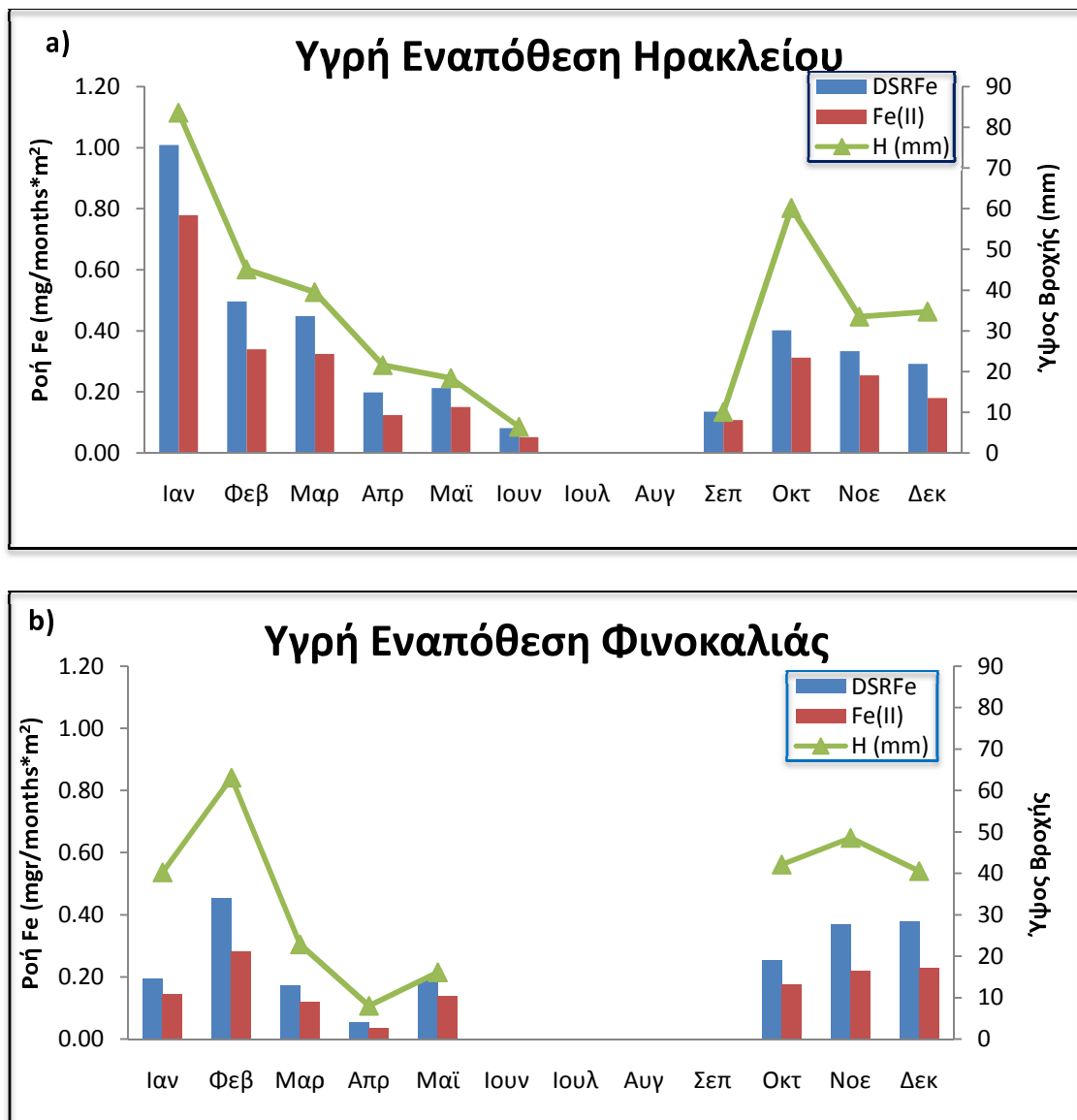
Εικόνα 4.2: Συσχέτιση TFe - αδιάλυτη μάζα σκόνης, σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης από την περιοχή της Φινοκαλιάς καθώς και σε δείγματα υγρής εναπόθεσης από την περιοχή του Ηρακλείου (n=216).

Στην παρούσα μελέτη παρατηρήθηκε μια γραμμική συσχέτιση με κλίση (TFe/αδιάλυτη μάζα σκόνης) ίση με $4.3 \pm 0.53\%$ και $R^2 = 0.97$ για ένα μεγάλο αριθμό δειγμάτων (n=216). Η τιμή αυτή βρίσκεται πολύ κοντά με παλιότερα δείγματα της ίδιας περιοχής της Ανατολικής Μεσογείου ($3.8 \pm 0.6\%$ Theodosi et al., 2010). Επίσης βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με δείγματα της Δυτικής Μεσογείου (4.3% Guieu et al., 2002b), καθώς και σχετικά κοντά με την περιεκτικότητα του σιδήρου στο φλοιό της Γης όπως αναφέρεται στην βιβλιογραφία (3.5% Meskhidze et al., 2005).

4.3.2. Παράγοντες που Επηρεάζουν τη Κατανομή του Fe

4.3.2.1. Ύψος Υγρής Εναπόθεσης

Στην υγρή εναπόθεση σημαντικό ρόλο παίζει το ύψος της βροχόπτωσης καθώς, σε ένα μήνα που η βροχόπτωση είναι σχετικά μικρή η εναπόθεση των διαφόρων στοιχείων θα είναι περιορισμένη. Αντίθετα σε μήνες με έντονη βροχόπτωση η εναπόθεση των διαφόρων στοιχείων θα είναι μεγάλη. Αυτό φαίνεται και στα παρακάτω γραφήματα για τη περίπτωση την υγρή εναπόθεσης στην περιοχή του Ηρακλείου και της Φινοκαλιάς αντίστοιχα.



Εικόνα 4.3: : Μέση μηνιαία ροή εναπόθεσης DSRFe και Fe(II) σε σχέση με το ύψος της βροχόπτωσης για τη περιοχή του Ηρακλείου (a) και τη περιοχή της Φινοκαλιάς (b).

Παρατηρούμε ότι η μέση κατανομή της εναπόθεσης ανά μήνα επηρεάζεται από την μέση τιμή του ύψους της βροχόπτωσης του μήνα, έτσι τα μέγιστα των ροών εναπόθεσης παρουσιάζονται στους μήνες όπου υπάρχει εντονότερη βροχόπτωση, όπως τους μήνες Ιανουάριο και Οκτώβριο για την περιοχή του Ηρακλείου και τους μήνες Φεβρουάριο και Νοέμβριο για την περιοχή της Φινοκαλιάς. Η συμμετοχή της υγρής εναπόθεσης, κατά την διάρκεια της ξηρής περιόδου, είναι σχεδόν ασήμαντη, λόγω της πλήρους απουσίας βροχοπτώσεων.

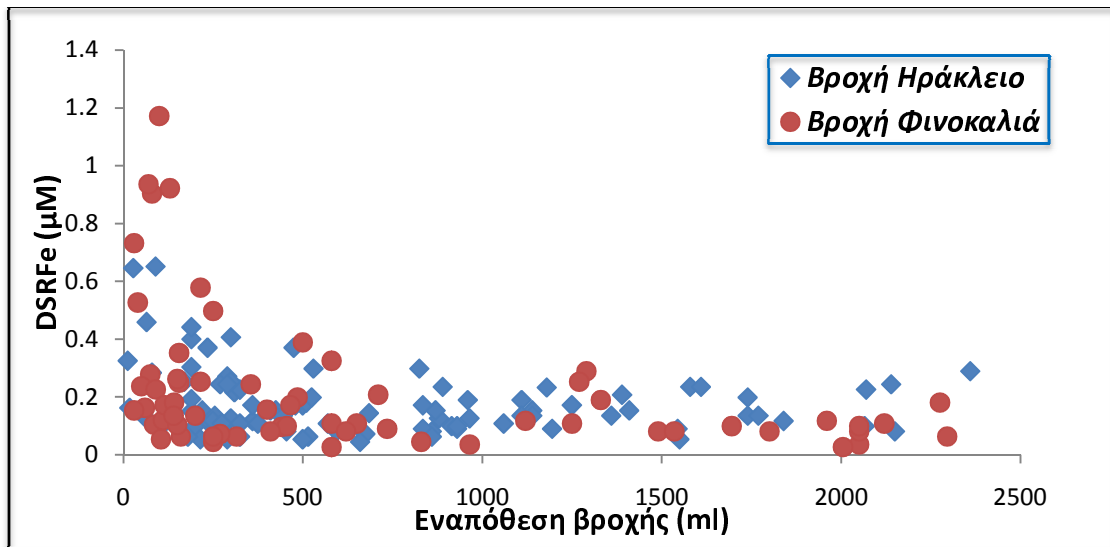
Συγκρίνοντας τις δύο περιοχές, Ηράκλειο και Φινοκαλιά, παρατηρούμε ότι στη περιοχή της Φινοκαλιάς το ύψος της βροχόπτωσης είναι αρκετά μικρότερο σε σχέση με αυτό του Ηρακλείου, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται και αρκετά χαμηλότερες ροές διαλυτού Fe. Αυτή η διαφοροποίηση είναι αναμενόμενη λόγω της μορφολογίας και της θέσης του νησιού. Οι αέριες μάζες έχουν κυρίως βορειοδυτική προέλευση (Mihalopoulos et al., 1997), έτσι έρχονται σε πρώτη επαφή με στεριά στη περιοχή των Χανίων, με αποτέλεσμα να υπάρχει το μέγιστο των βροχοπτώσεων στην περιοχή αυτή, και να μειώνονται πηγαίνοντας προς τα ανατολικά. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το ύψος της βροχόπτωσης να είναι μικρότερο στο νομό του Ηρακλείου και ακόμα μικρότερο στο νομό Λασιθίου, όπου βρίσκεται και ο σταθμός της Φινοκαλιάς.

Το ύψος της βροχόπτωσης επηρεάζει την συγκέντρωση της κάθε ένωσης, έτσι σε μια μικρή βροχή θα παρατηρούνται μεγάλες συγκεντρώσεις (λόγω μικρής αραιώσης), ενώ σε μια μεγάλη βροχόπτωση θα παρατηρούνται μικρές συγκεντρώσεις (λόγω της μεγάλης αραιώσης του δείγματος). Εφόσον λοιπόν η συγκέντρωση των ειδών του σιδήρου στη διαλυτή μορφή είναι συναρτήση του όγκου της βροχής που εναποτίθεται από την ατμόσφαιρα, η σχέση μεταξύ του διαλυτού σιδήρου και του όγκου της βροχής θα είναι μια υπερβολή της μορφής:

$$y = a + \frac{b}{x} \quad (\text{Εξίσωση 4.2})$$

όπου y ο διαλυτός σίδηρος, x η εναπόθεση της βροχής (όγκος της βροχής) και a, b οι συντελεστές της καμπύλης (Baeyens et al., 1990).

Η σχέση αυτή επιβεβαιώνεται και στα δείγματα βροχής τόσο από την περιοχή του Ηρακλείου όσο και από την περιοχή της Φινοκαλιάς όπως φαίνεται στο παρακάτω γράφημα. Είναι εμφανές ότι καθώς αυξάνονται τα επίπεδα της βροχόπτωσης, σημειώνεται μείωση των συγκεντρώσεων σιδήρου και το αντίστροφο.



Εικόνα 4.4: Η συγκέντρωση του συνολικού διαλυτού σιδήρου συναρτήσει του όγκου της βροχής και στις δύο περιοχές συλλογής δειγμάτων υγρή εναπόθεση.

Παρατηρούμε όμως ότι αυτό έχει ως αποτέλεσμα η μικρή βροχή να επηρεάζει περισσότερο το μέσο όρο των συγκεντρώσεων (έχοντας υψηλότερες τιμές συγκεντρώσεων), παρ' ότι ως ποσότητα η συμμετοχή του συγκεκριμένου δείγματος στην συνολική εναπόθεση είναι περιορισμένη.

Για την ομαλοποίηση τέτοιων διαφορετικών συγκεντρώσεων χρησιμοποιείται η **Μέση Τιμή του Σταθμισμένου Όγκου (Volume Weighted Mean, VWM)**. Η τιμή του VWM αντιστοιχεί στην συγκέντρωση μιας ένωσης στην οποία έχει περιληφθεί και το ύψος (ή ο όγκος) της βροχόπτωσης σύμφωνα με τη εξίσωση 4.3:

$$VWM(X) = \frac{\sum h_i [x]_i}{\sum h_i} \quad (\text{Εξίσωση 4.3})$$

όπου h_i είναι το ύψος της βροχής σε κάθε δείγμα i και $[X]_i$ η συγκέντρωση του ως προς την ένωση X .

Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται αναλυτικά τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για το περιεχόμενο των δειγμάτων σε DSRFe, Fe(II) και TFe, όπου TFe είναι το άθροισμα του συνολικού διαλυμένου σιδήρου (DSRFe) και του σωματιδιακού σιδήρου (PFe).

Υγρή Εναπόθεση						
ΜΗΝΕΣ	VWM DSRFe ($\mu\text{mol/L}$)		VWM Fe(II) ($\mu\text{mol/L}$)		VWM TFe ($\mu\text{mol/L}$)	
	Ηράκλειο	Φινοκαλιά	Ηράκλειο	Φινοκαλιά	Ηράκλειο	Φινοκαλιά
Ιανουάριος	0.22	0.09	0.17	0.06	4.17	1.01
Φεβρουάριος	0.20	0.13	0.13	0.08	6.74	4.19
Μάρτιος	0.20	0.14	0.15	0.09	8.04	2.44
Απρίλιος	0.16	0.12	0.10	0.08	60.14	6.69
Μάιος	0.21	0.21	0.15	0.15	38.32	6.93
Ιούνιος	²	-	-	-	-	-
Ιούλιος	-	-	-	-	-	-
Αύγουστος	-	-	-	-	-	-
Σεπτέμβριος	0.24	-	0.19	-	15.52	-
Οκτώβριος	0.12	0.11	0.09	0.07	8.79	2.85
Νοέμβριος	0.18	0.14	0.14	0.08	1.74	4.37
Δεκέμβριος	0.15	0.17	0.09	0.10	1.73	1.09

Πίνακας 4.2: Μέσες μηνιαίες τιμές VWM DSRFe, Fe(II) και TFe στη βροχή Ηρακλείου και Φινοκαλιάς για το χρονικό διάστημα που μελετάμε.

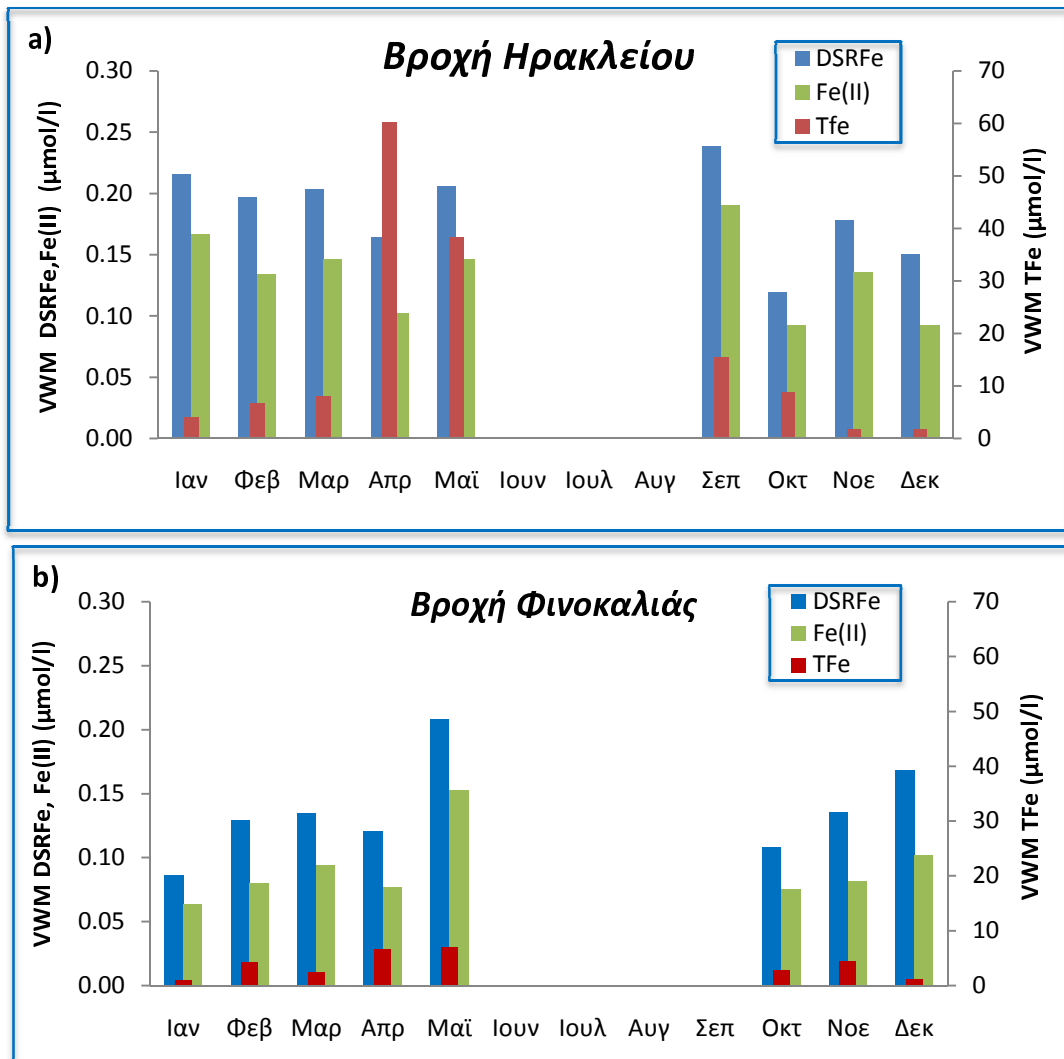
Οι τιμές του VWM ανά μήνα για την περιοχή του Ηρακλείου κυμαίνονται για τον DSRFe από 0.12 έως 0.24 $\mu\text{mol/l}$, για τον Fe(II) από 0.09 έως 0.19 $\mu\text{mol/l}$, ενώ για τον TFe από 1.73 έως 60.14 $\mu\text{mol/l}$. Οι τιμές αυτές όσον αφορά το DSRFe και τον Fe(II) βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με παλιότερες μετρήσεις στην περιοχή του Ηρακλείου (Theodosi et al., 2010). Όσον αφορά τον TFe παρατηρείται μια σχετική αύξηση της τιμή του VWM σε σχέση με παλιότερες μετρήσεις (Theodosi et al., 2010) γεγονός που μπορεί να οφείλεται στα πιο έντονα επεισόδια σκόνης κατά τη χρονική περίοδο που μελετάμε στην παρούσα εργασία.

Υγρή Εναπόθεση Ηράκλειο	VWM DSRFe ($\mu\text{mol/L}$)	VWM Fe(II) ($\mu\text{mol/L}$)	VWM TFe ($\mu\text{mol/L}$)
	Ηράκλειο	Ηράκλειο	Ηράκλειο
Theodosi et al., 2010	0.12-0.26	0.08-0.018	1.38-16.39
Παρούσα Μελέτη	0.12-0.24	0.09-0.19	1.73-60.14

Πίνακας 4.3: Σύγκριση αποτελεσμάτων παρούσας μελέτης με παλιότερα αποτελέσματα, στο Ηράκλειο.

Για την περιοχή της Φινοκαλιάς οι τιμές του VWM ανά μήνα κυμαίνονται για τον DSRFe από 0.09 έως 0.21 $\mu\text{mol/l}$, για τον Fe(II) από 0.06 έως 0.15 $\mu\text{mol/l}$, ενώ για τον TFe από 1.01 έως 6.93 $\mu\text{mol/l}$.

² Αντιστοιχεί σε περιόδους χωρίς βροχόπτωση.



Εικόνα 4.5: Εποχιακή διακύμανση και μέσες μηνιαίες τιμές WVM DSRFe, Fe(II) Και TFe στη βροχή του Ηρακλείου (a) και στη βροχή της Φινοκαλιάς (b).

Συγκρίνοντας τις δύο περιοχές, παρατηρούμε ότι η συγκέντρωση τόσο του TFe όσο και του DSRFe είναι σημαντικά χαμηλότερη στην περιοχή της Φινοκαλιάς σε σχέση με το Ηράκλειο. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τις διαφορές που παρατηρείται στις δυο περιοχών ως προς την βροχόπτωση. Σύμφωνα με τα όσα έχουμε αναφέρει, είναι δυνατόν η ατμόσφαιρα να ξεπλένεται στην περιοχή του Ηρακλείου, εφόσον συνήθως προηγείται εκεί η βροχόπτωση, και σε συνδυασμό με το μικρότερο ύψος βροχοπτώσεων που παρατηρείται στην περιοχή της Φινοκαλιάς, οι ποσότητες που φτάνουν εκεί να είναι συγκριτικά χαμηλότερες από αυτές του Ηρακλείου.

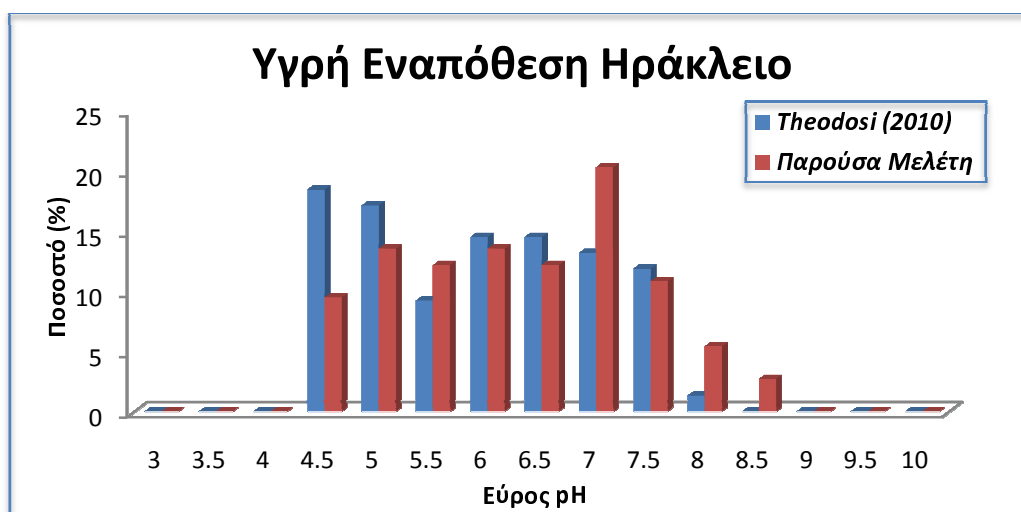
Παρόλα αυτά είναι εμφανές ότι υπάρχει μια εποχιακή διακύμανση με τις τιμές του συνολικού σιδήρου (TFe) να γίνονται μέγιστες κατά τον μήνα Απρίλιο και Μάιο. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις κατά την περίοδο αυτή μπορούν να αποδοθούν σε ένα μεγάλο βαθμό στα έντονα επεισόδια σκόνης από την περιοχή της Σαχάρας την συγκεκριμένη χρονική περίοδο.

4.3.2.2. pH Εναπόθεσης

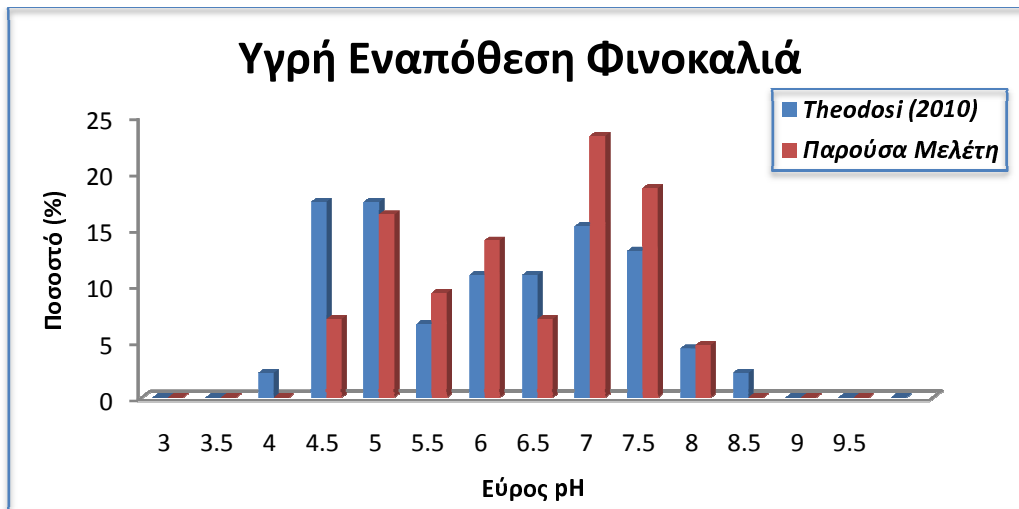
Τα θειικά ιόντα και τα ιόντα του ασβεστίου είναι τα δύο κύρια ιόντα που καθορίζουν τη τιμή του pH. Όταν πλειοψηφούν τα θειικά ιόντα το pH γίνεται όξινο, ενώ όταν πλειοψηφούν τα ιόντα του ασβεστίου το pH γίνεται βασικό. Όταν το νερό της βροχής δεν επηρεάζεται από ανθρωπογενείς, βιογενείς ή άλλες αλληλεπιδράσεις θα επηρεάζεται μόνο από την διάλυση του ατμοσφαιρικού διοξειδίου του άνθρακα προς την δημιουργία όξινων ανθρακικών ιόντων και ιόντων του πρωτονίου. Έτσι για συγκέντρωση ατμοσφαιρικού CO₂ περίπου 380 ppm το αναμενόμενο pH θα είναι 5.5. Η τιμή αυτή παρατηρείται σε απομακρυσμένες θαλάσσιες περιοχές όπου τόσο οι ανθρωπογενείς επιδράσεις όσο και οι επιδράσεις από το έδαφος είναι περιορισμένες. Τέτοιες περιοχές μπορούν να βρεθούν στην βιβλιογραφία όπως το νησί Amsterdam στον Ινδικό ωκεανό, όπου η τιμή του pH είναι 5,6 (Baboukas,2000).

Και στις δύο περιοχές που μελετάμε, το Ηράκλειο και τη Φινοκαλιά, το pH στο νερό της βροχής επηρεάζεται τόσο από τις ανθρωπογενείς επιδράσεις παρουσιάζοντας ένα μέγιστο σε pH 4.5 με 5, που οφείλεται στα όξινα συστατικά της υγρής εναπόθεσης (κυρίως H₂SO₄ και HNO₃), όσο και από επιδράσεις από το έδαφος δίνοντας ένα δεύτερο μέγιστο σε pH 7 με 7.5, που οφείλεται κυρίως στο CaCO₃. Στις παρακάτω εικόνες δίνεται η κατανομή του pH της υγρής εναπόθεσης στα δείγματα από τη περιοχή του Ηρακλείου και της Φινοκαλιάς αντίστοιχα. Παρατίθενται επίσης και οι αντίστοιχες τιμές pH για δείγματα παλιότερης μελέτης (Theodosi et al., 2010), τόσο για την περιοχή του Ηρακλείου όσο και της Φινοκαλιάς.

Στην περιοχή του Ηρακλείου το VWM του pH για τα δείγματα της Theodosi (2010) προσδιορίστηκε στα 6.15 ([H⁺]=0.71 μmol/l) ενώ στην παρούσα μελέτη βρέθηκε ίσο με 6.45 ([H⁺]=0.35 μmol/l), εμφανώς μεγαλύτερο. Αντίστοιχα στην περιοχή της Φινοκαλιάς για τα δείγματα της Theodosi (2010) προσδιορίστηκε στα 6.13 ([H⁺]=0.75 μmol/l) ενώ στην παρούσα μελέτη βρέθηκε ίσο με 6.48 ([H⁺]=0.33 μmol/l), εμφανώς μεγαλύτερο και σε αυτήν την περιοχή.

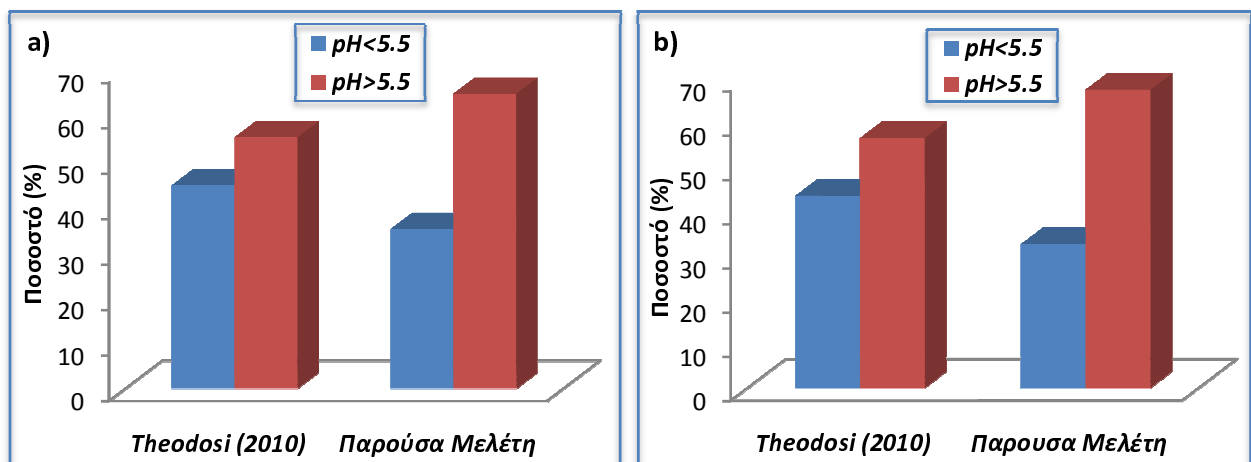


Εικόνα 4.6: Κατανομή του pH της υγρής εναπόθεσης στην περιοχή του Ηρακλείου.



Εικόνα 4.7 : Κατανομή του pH της υγρής εναπόθεσης στην περιοχή της Φινοκαλιάς.

Παρατηρώντας της εικόνες 4.6 και 4.7 διακρίνεται μια σημαντική αλλαγή στην κατανομή του pH της υγρής εναπόθεσης τόσο στην περιοχή του Ηρακλείου όσο και στην περιοχή της Φινοκαλιάς. Στην περιοχή του Ηρακλείου στην μελέτη που πραγματοποιήθηκε από την Theodosi (2010) παρατηρούνται σχετικά όξινες βροχές με τιμές pH κυρίως κοντά στο 4.5 με 5. Αυτό όμως αλλάζει στα δείγματα της παρούσας μελέτης, όπου παρατηρούνται πιο ουδέτερες βροχές, με τιμές pH κυρίως κοντά στο 7 με 7.5. Αντίστοιχες διακυμάνσεις παρατηρούνται και για την περιοχή της Φινοκαλιάς. Το γεγονός αυτό γίνεται ακόμα καλύτερα αντιληπτό με την παρακάτω εικόνα. Τόσο στην περιοχή του Ηρακλείου (εικόνα 4.8a) όσο και στην περιοχή της Φινοκαλιάς (εικόνα 4.8b) παρατηρείται μια αύξηση των τιμών pH > 5.5, για την περιοχή του Ηρακλείου από 55% σε 65% και για την περιοχή της Φινοκαλιάς από 57% σε 67%. Παράλληλα παρατηρείται μια μείωση των τιμών pH < 5.5, για την περιοχή του Ηρακλείου από 45% σε 35% και για την περιοχή της Φινοκαλιάς από 43% σε 33%.



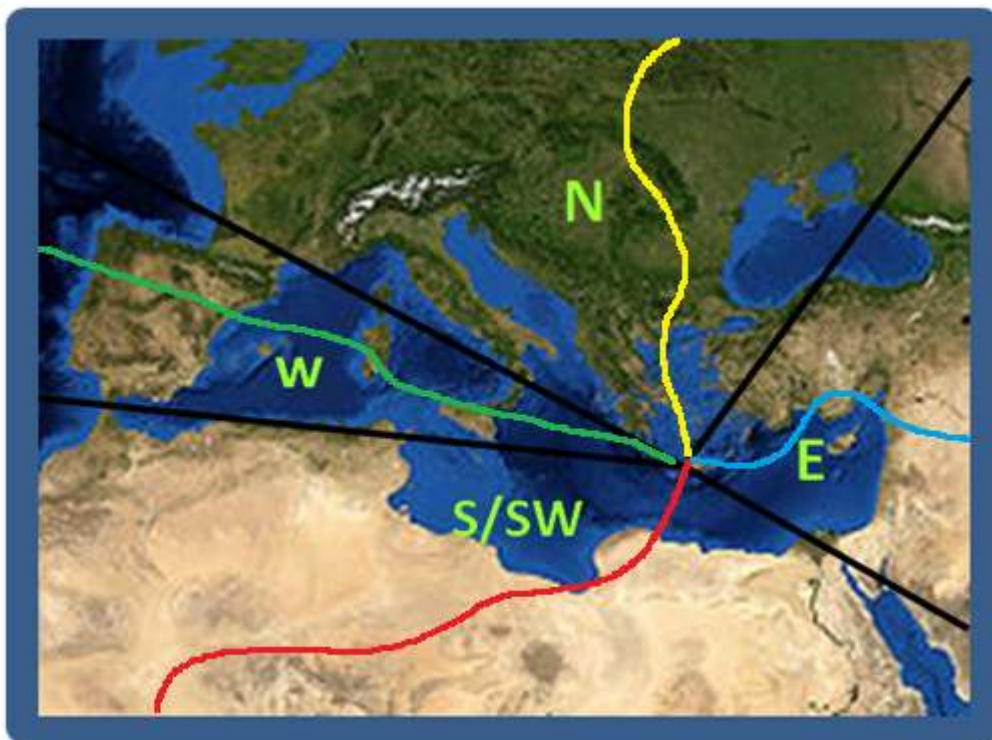
Εικόνα 4.8: Σύγκριση της κατανομής του pH δειγμάτων υγρής εναπόθεσης μεταξύ των χρονικών διαστημάτων 1995-2007 και 2008-2013 για την περιοχή του Ηρακλείου(a) και την περιοχή της Φινοκαλιάς (b).

4.3.2.3. Προέλευση Αέριων Μαζών

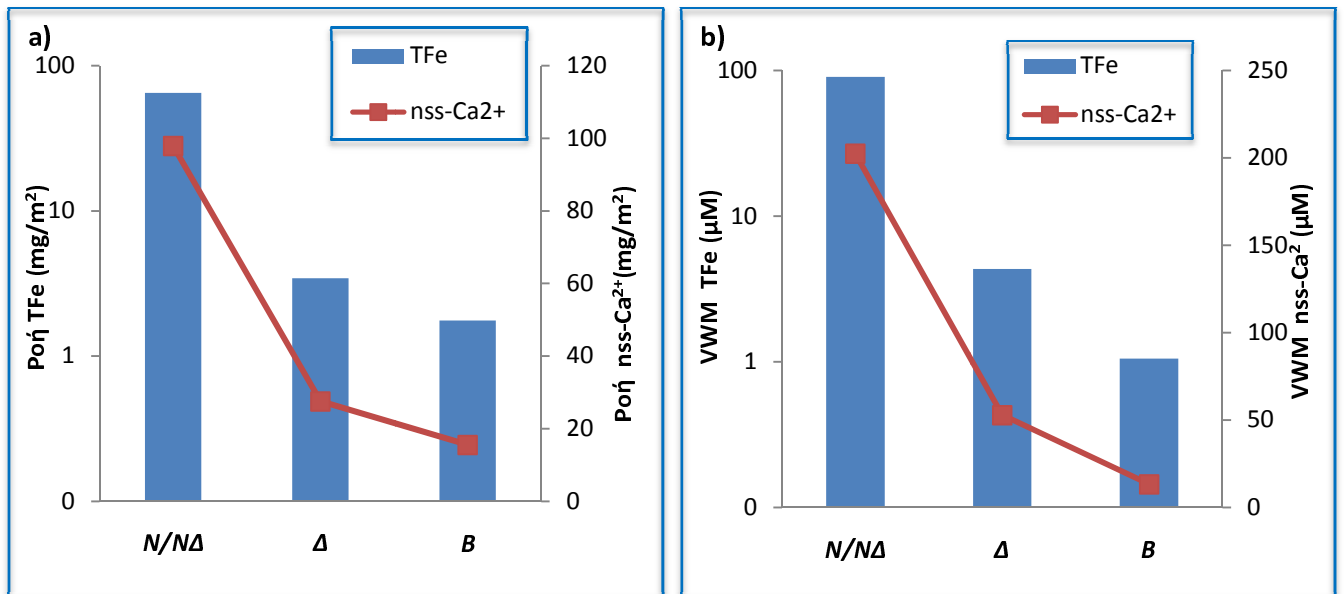
Είναι γεγονός ότι η δυναμική της ατμόσφαιρας παίζει καθοριστικό ρόλο στα επίπεδα συγκέντρωσης των χημικών ενώσεων που την απαρτίζουν. Λέγοντας δυναμική αναφερόμαστε στην μετεωρολογία της, η γνώση της οποίας μας δίνει σημαντικές πληροφορίες τόσο για την πηγή των ενώσεων αυτών, σε τοπική αλλά και σε ευρεία κλίμακα, όσο και για το χρόνο ζωής τους.

Καθώς το σύννεφο ταξιδεύει εμπλουτίζεται από τις διάφορες χημικές ενώσεις ανάλογα με τη συγκέντρωσή τους στη ατμόσφαιρα από όπου διέρχεται. Έτσι αέριες μάζες που έχουν προέλευση από περιοχές με έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα αναμένεται το ξέπλυμά 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 της Σαχάρας, όπως ο Fe και το Ca, να είναι σημαντική.

Η μελέτη της επίδρασης των αέριων μαζών στα επίπεδα των συγκεντρώσεων του συνολικού και διαλυτού σιδήρου σε δείγματα υγρής εναπόθεσης στη παρούσα μελέτη έγινε με την βοήθεια ρετροπορειών. Οι ρετροπορείες υπολογίζονται σε 24ωρη βάση σε ύψος 1km και 3km με την βοήθεια του προγράμματος HYSPLIT-4 (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model, Draxler and Hess, 1998). Με επίκεντρο το σταθμό της Φινοκαλιάς ξεχώρισαν τέσσερις τομείς ανάλογα με την προέλευση των αέριων μαζών, οι οποίοι απεικονίζονται στην παρακάτω εικόνα.

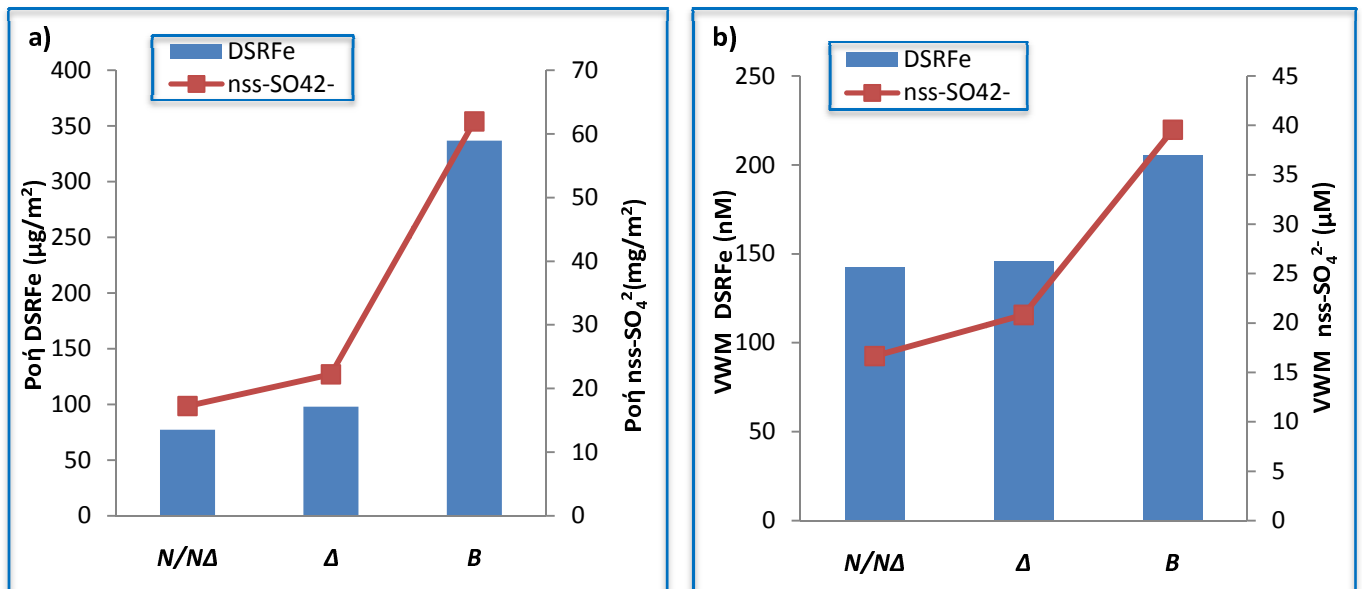


Εικόνα 4.9: Οι επικρατέστερες πορείες αερίων μαζών για τα επίπεδα Fe στην περιοχή της Φινοκαλιάς.



Εικόνα 4.10: Μεταβολή των μέσων τιμών των ροών (a) και του VWM (b) του TFe και Ca²⁺ ως προς την πορεία των αέριων μαζών στην υγρή εναπόθεση του Ηρακλείου.

Όπως φαίνεται από τα παρακάτω δεδομένα η μέγιστη μέση ροή TFe εντοπίστηκε στους N/NΔ ανέμους (65.0 mg/m²) τους οποίους ακολουθούν οι Δ (3.4 mg/m²) ενώ η ελάχιστη τιμή οφείλεται στους Β ανέμους (1.8 mg/m²). Την ίδια τάση όπως φαίνεται και στο γράφημα ακολουθούν και τα nss-Ca²⁺. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι N/NΔ άνεμοι μεταφέρουν μεγάλες ποσότητες σκόνης από την έρημο της Σαχάρας, που είναι πλούσια σε ενώσεις Fe και Ca.



Εικόνα 4.11: Μεταβολή των μέσων τιμών των ροών (a) και του VWM (b) του DSRFe και SO₄²⁻ ως προς την πορεία των αέριων μαζών στην υγρή εναπόθεση του Ηρακλείου.

Αντίθετα η μέγιστη μέση ροή DSRFe εντοπίστηκε στους Β ανέμους (336.9 $\mu\text{g}/\text{m}^2$) τους οποίους ακολουθούν οι Δ (97.9 $\mu\text{g}/\text{m}^2$) ενώ η ελάχιστη τιμή οφείλεται στους Ν/Δ ανέμους (77.4 $\mu\text{g}/\text{m}^2$). Την ίδια τάση όπως φαίνεται και στο γράφημα ακολουθούν και τα nss-SO_4^{2-} . Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι Β άνεμοι μεταφέρουν σημαντικές ποσότητες όξινων ενώσεων (όπως SO_4^{2-} και NO_3^-) λόγω της ανθρωπογενής ρύπανσης από την κεντρική και Ανατολική Ευρώπη, που έχει σαν αποτέλεσμα την αύξηση της διαλυτότητας του σιδήρου.

Συγκρίνοντας τα διαγράμματα της μέσης ροής του TFe αλλά και του DSRFe με τα αντίστοιχα του VWM παρατηρούμαι ότι η τάση διατηρείται ίδια είτε μιλάμε για ροές είτε για συγκεντρώσεις .

Τομέας	Αριθμός Δειγμάτων	TFe		DSRFe		Ca^{2+}		SO_4^{2-}	
		Ροή (mg/m^2)	VWM μM	Ροή ($\mu\text{g}/\text{m}^2$)	VWM nM	Ροή (mg/m^2)	VWM μM	Ροή (mg/m^2)	VWM μM
N/Δ	15	65.0	90.4	77.4	142.4	97.8	16.7	17.2	202.3
Δ	17	3.4	4.3	97.9	146.3	27.5	20.8	22.2	52.8
B	21	1.8	1.1	336.9	205.8	15.6	39.6	61.9	13.3

Πίνακας 4.4: Κατανομή των μέσων τιμών ροών των TFe, DSRFe, Ca^{2+} και SO_4^{2-} ως προς την πορεία των ανέμων στην υγρή εναπόθεση της περιοχής του Ηρακλείου.

Πρέπει να αναφέρουμε ότι κατά τη κατανομή των δειγμάτων σύμφωνα με την προέλευση των αέριων μαζών δεν συμπεριλήφθηκαν όλα τα δείγματα της υγρής εναπόθεσης καθώς σε κάποια δεν ήταν δυνατόν να καθοριστεί η κατεύθυνση του ανέμου λόγω της μεικτής του προέλευσης. Συμπεριλήφθηκαν τα δείγματα εκείνα των οποίων η δειγματοληψία διήρκησε μικρό χρονικό διάστημα και η πορεία του ανέμου ήταν σταθερή στη διάρκεια της δειγματοληψίας.

Η κατεύθυνση των ανέμων με το συγκεκριμένο πρόγραμμα υπολογίζεται σε δύο επίπεδα, στο 1km και στα 3km, έτσι ώστε να μπορεί να καθοριστεί αν οι αέριες μάζες κατάγονται από την ίδια περιοχή στα διάφορα επίπεδα της στήλης του αέρα. Συνήθως η προέλευση των δύο πορειών δεν είναι ίδια. Το γεγονός αυτό αποδεικνύει ότι στην πραγματικότητα είναι πάρα πολύ δύσκολο να συλλέξουμε καθαρά επεισόδια σκόνης διότι τις περισσότερες φορές η αέρια μάζα που μεταφέρει σκόνη από την Σαχάρα αναμειγνύεται με διάφορες αέριες μάζες, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν ανάλογα την διαλυτότητα του σιδήρου, κατά την εκδήλωση μιας βροχόπτωσης.

4.3.3. Σύγκριση αποτελεσμάτων με άλλες μελέτες

Παρατηρούμε ότι μελέτες που αφορούν περιοχές οι οποίες επηρεάζονται άμεσα από τα επεισόδια σκόνης από την περιοχή της Σαχάρας, όπως η λεκάνη της Μεσογείου, παρουσιάζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις σιδήρου, καθώς η σκόνη περιέχει διάφορες μορφές σιδήρου. Αντίθετα χαμηλότερες συγκεντρώσεις αναφέρονται για το Νότιο Ημισφαίριο και τις βιομηχανικά ανεπτυγμένες περιοχές, οι οποίες εμφανίζουν μόλυνση, όπως το Βόρειο Ημισφαίριο. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα διαφόρων μελετών στα οποία φαίνονται και ποσοτικά τα όσα προαναφέρθηκαν.

Υγρή Εναπόθεση					
Μελέτη	Τοποθεσία	Περιοχή Δειγματοληψίας	Fe(II) (μM) M.O(min-max)	Fe(III) (μM) M.O(min-max)	TFe (μM) M.O(min-max)
Wiley (2000)	Βόρειο Ημισφαίριο	Wilmington (USA)	0.039	0.029	0.219
Kieber (2001)	Βόρειο Ημισφαίριο	Wilmington (USA)	0.040	0.028	0.257
Kieber (2001)	Νότιο Ημισφαίριο.	Νέα Ζηλανδία	0.040	Bdl ³	0.172
Wiley (2009)	Βόρειο Ημισφαίριο	Wilmington (USA)	0.010	0.013	0.225
Özsoy (2001)	Μεσόγειος	Erdemli (Τουρκία)	0.11 (Bdl-0.42)	0.03 (Bdl-0.66)	24.31 (0.12-534.0)
Theodosi (2010)	Μεσόγειος	Κρήτη (Ελλάδα)	0.27 (0.01-3.46)	0.09 (0.01-2.06)	15.87 (0.07-245.0)
Παρούσα Μελέτη	Μεσόγειος	Κρήτη (Ελλάδα)	0.16 (0.02-1.90)	0.07 (0.001-0.45)	21.20 (0.13-498.14)

Πίνακας 4.5: Δεδομένα μετρήσεων από διάφορες μελέτες.

Περιοχή Δειγματοληψίας	VWM DSRFe (μM)	VWM Fe(II) (μM)	VWM Fe(III) (μM)	VWM TFe (μM)
Ηράκλειο	0.18	0.13	0.05	12.98
Φινοκαλιά	0.16	0.09	0.07	3.49
Α. Μεσόγειος (Κρήτη) ⁴	0.17	0.11	0.06	9.02

Πίνακας 4.6: VWM των μορφών Fe σε δείγματα υγρής εναπόθεσης από το Ηράκλειο και τη Φινοκαλιά.

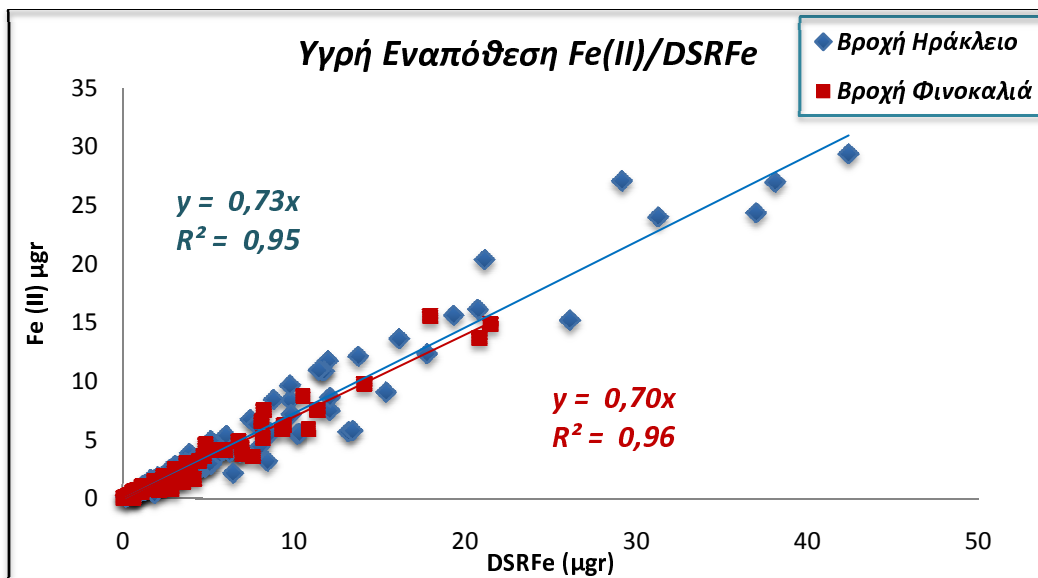
Συγκρίνοντας τώρα τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης με αποτελέσματα παλιότερων αναλύσεων της ίδιας περιοχής, καθώς και με μια έρευνα που πραγματοποιήθηκε στο Erdemli της Τουρκίας, που βρίσκεται στην Μεσόγειο, παρατηρούμε ότι οι τιμές τόσο του συνολικού όσο και του διαλυτού Fe είναι συγκρίσιμες. Σε παλιότερη μελέτη στη Κρήτη βρέθηκε ότι ο μέσος όρος TFe και Fe(II) είναι $15.87 \pm 32.84 \mu\text{M}$ και $0.27 \pm 0.27 \mu\text{M}$ αντίστοιχα, και στο Erdemli $24.31 \pm 69.83 \mu\text{M}$ και $0.11 \pm 0.11 \mu\text{M}$ αντίστοιχα. Στην παρούσα μελέτη στην Κρήτη ο μέσος όρος TFe και Fe(II) βρέθηκαν $21.20 \pm 66.34 \mu\text{M}$ (VWM $9.02 \mu\text{M}$) και $0.16 \pm 0.20 \mu\text{M}$ (VWM $0.11 \mu\text{M}$) αντίστοιχα.

³ Bdl αντιπροσωπεύει το Below Detection Limit = κάτω από το όριο ανίχνευσης.

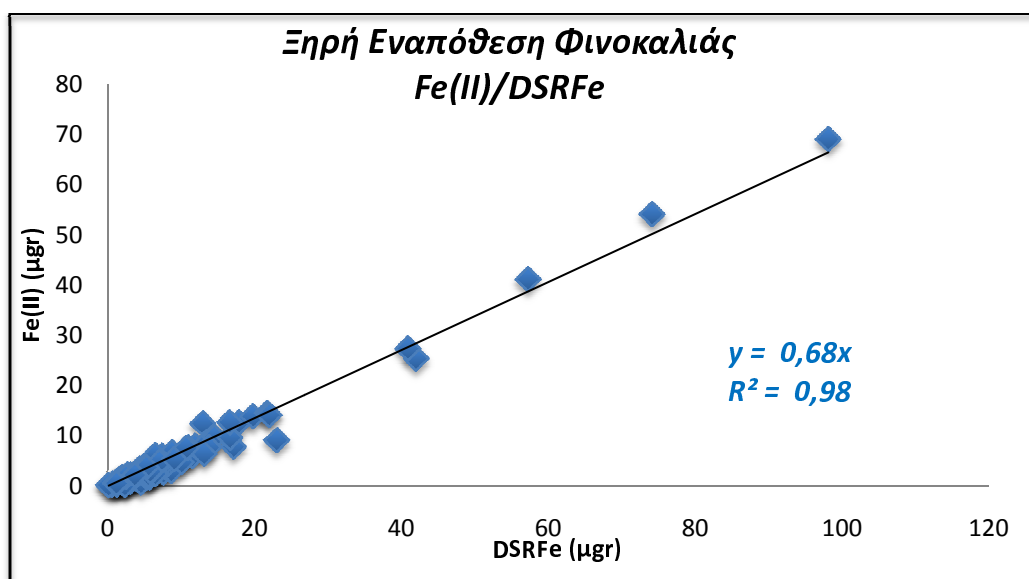
⁴ Το VWM και για τις δύο υπό μελέτη περιοχές μαζί, ώστε να έχουμε μια γενική εικόνα για την Κρήτη.

4.3.4. Συσχέτιση μεταξύ Fe(II) και DSRFe

Σε ένα οξειδωτικό περιβάλλον όπως η βροχή, η θερμοδυναμικά σταθερή μορφή του σιδήρου είναι ο Fe(III). Ωστόσο όπως προκύπτει τόσο από την παρούσα μελέτη όσο και από προηγούμενες αναφορές στην βιβλιογραφία (Behra and Sigg, 1990, Özsoy and Saydam, 2001, Kieber et al., 2001, Theodosi et al., 2010), ο Fe(II) αποτελεί ένα σημαντικό κομμάτι, πάνω από 50%, του DSRFe. Πιο συγκεκριμένα στην παρούσα μελέτη βρέθηκε ότι ο Fe(II) αποτελεί το **70-73%** του συνολικού διαλυμένου σιδήρου στο νερό της βροχής (n=173), ενώ για την ξηρή εναπόθεση (n=106) το ποσοστό του Fe(II) φτάνει το **68%**.



Εικόνα 4.12: Υγρή Εναπόθεση Fe(II)/DSRFe σε δείγματα βροχής Ηρακλείου και Φινοκαλιάς



Εικόνα 4.13: Ξηρή Εναπόθεση Fe(II)/DSRFe σε δείγματα Φινοκαλιάς

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα αυτά με παλιότερα αποτελέσματα για την ίδια περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου (Theodosi et al., 2010) παρατηρείται μια σχετική μείωση στο ποσοστό του Fe(II) σε σχέση με το συνολικό διαλυμένο σίδηρο. Η μείωση αυτή μπορεί να εξηγηθεί από την αλλαγή της τιμής του pH η οποία παρατηρήθηκε στα δείγματα τα οποία αναλύθηκαν στην παρούσα μελέτη σε σχέση με παλιότερα δείγματα των περιοχών αυτών, τα οποία αναλύθηκαν κατά την διάρκεια της προς σύγκρισης μελέτης (Theodosi et al., 2010).

Τόσο στην περιοχή του Ηρακλείου όσο και στην περιοχή της Φινοκαλιάς τα τελευταία χρόνια έχει παρατηρηθεί μια αύξηση στη τιμή του pH, η οποία έχει αναλυθεί εκτενώς στο αντίστοιχο κομμάτι. Το pH της βροχής, είναι ο βασικότερος παράγοντας που επηρεάζει την διαλυτότητα του σιδήρου σε αυτήν όπως παρουσιάζεται αναλυτικά σε επόμενες ενότητες. Επομένως η αύξηση του pH έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της διαλυτότητας του σιδήρου και κατ' επέκταση του Fe(II).

$Fe(II)/DSRFe$	Υγρή Εναπόθεση Ηράκλειο	Υγρή Εναπόθεση Φινοκαλιά	Ξηρή Εναπόθεση Φινοκαλιά
Theodosi (2010)	82±49% (ενδιάμεση 78%, κλίση 0.74, R ² =0.91)	74±27% (ενδιάμεση 73%, κλίση 0.80, R ² =0.97)	73±23% (ενδιάμεση 71%, κλίση 0.75, R ² =0.94)
Παρούσα Μελέτη	72±16% (ενδιάμεση 70%, κλίση 0.73, R ² =0.95)	68±16% (ενδιάμεση 69%, κλίση 0.70, R ² =0.96)	64±12% (ενδιάμεση 64%, κλίση 0.68, R ² =0.98)

Πίνακας 4.7: Σύγκριση του λόγου Fe(II)/DSRFe της παρούσας μελέτης με παλιότερα αποτελέσματα

Παρόλα αυτά είναι εμφανές ότι μια σημαντική ποσότητα Fe(II) εισέρχεται στην επιφάνεια της θάλασσας μέσω της βροχής. Αν και ο Fe(II) της υγρής εναπόθεσης μπορεί να υφίσταται γρήγορη μετατροπή, όταν εισέρχεται στην θάλασσα, είναι φανερό ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση είναι μια πολύτιμη πηγή Fe(II) της επιφάνειας της θάλασσας.

4.3.5. Συσχέτιση μεταξύ Διαλυτού Fe & Cu

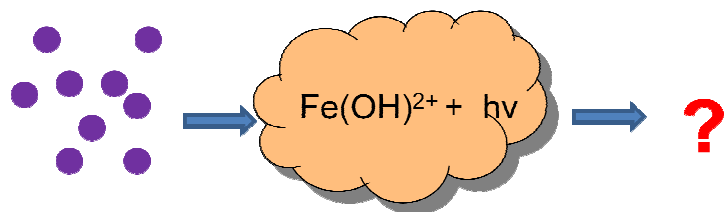
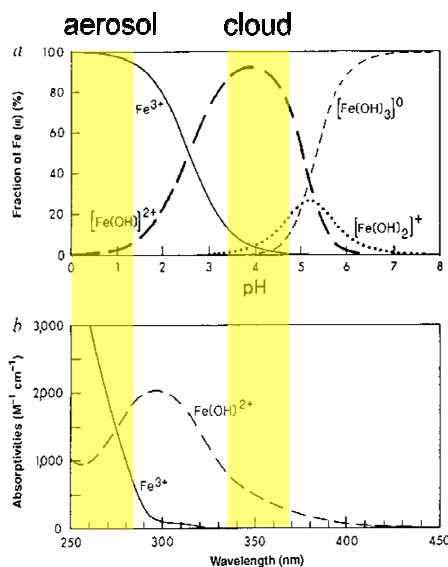
Ο χαλκός (Cu) όπως και ο σίδηρος (Fe) είναι παρόν σε σημαντικές ποσότητες τόσο σε αερολύματα που παράγονται από το φλοιό της Γής όσο και σε αερολύματα καύσης (βιομάζας και ορυκτών καυσίμων). Ο Cu είναι πλήρως διαλυμένος σε $\text{pH} < 5$ (Deguillaume et al., 2005), αντίθετα η διαλυτότητα του Fe ποικίλει σημαντικά και κυμαίνεται από 80% σε προϊόντα καύσης πετρελαίου, ενώ μειώνεται αρκετά, φτάνοντας σε ποσοστά περίπου της τάξης του 0,1% στη σκόνη (Schroth et al., 2009), η οποία αποτελεί και την κύρια πηγή Fe των ωκεανών (95%).

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει στο θεωρητικό μέρος, αν και ο $\text{Fe(III)}_{(\text{aq})}$ είναι η θερμοδυναμικά σταθερή κατάσταση οξείδωσης του σιδήρου στο νερό, ένα ιδιαίτερα σημαντικό μέρος του διαλυμένου σιδήρου στην επιφάνεια των θαλάσσιων υδάτων απαντάται ως $\text{Fe(II)}_{(\text{aq})}$ (Wells et al., 1991, Zhuang et al., 1995). Επομένως ο Fe(II) αποτελεί την πλέον βιοδιαθέσιμη μορφή Fe.

Ο αυξημένος λόγος $\text{Fe(II)}_{(\text{aq})}/\text{Fe(III)}_{(\text{aq})}$ που παρατηρείται σε δείγματα αερολυμάτων καθώς και βροχής έχει αποδοθεί στους ακόλουθους μηχανισμούς:

1) Ενίσχυση της φωτόλυσης του Fe(III) μέσω των διεργασιών στα σύννεφα

Οι διεργασίες που συμβαίνουν στα σύννεφα, οι οποίες έχουν περιγραφεί αναλυτικά στο κομμάτι της θεωρίας, αποτελούν ένα μηχανισμό ο οποίος αυξάνει την διαλυτότητα του ατμοσφαιρικού σιδήρου στο νερό των συννέφων και στην βροχή. Η φωτοχημική αναγωγή του Fe(III) σε Fe(II) μπορεί να είναι ένας σημαντικός μηχανισμός για την αύξηση της διαλυτότητας του σιδήρου, ο οποίος θα μπορούσε ταχέως να ελευθερωθεί στο νερό της βροχής, στην ομίχλη ή στις σταγόνες των συννέφων όταν τα σωματίδια του αερολύματος έρχονται σε επαφή μαζί τους κατά την διάρκεια μεταφοράς σε μεγάλες αποστάσεις πάνω από τον ανοιχτό ωκεανό.

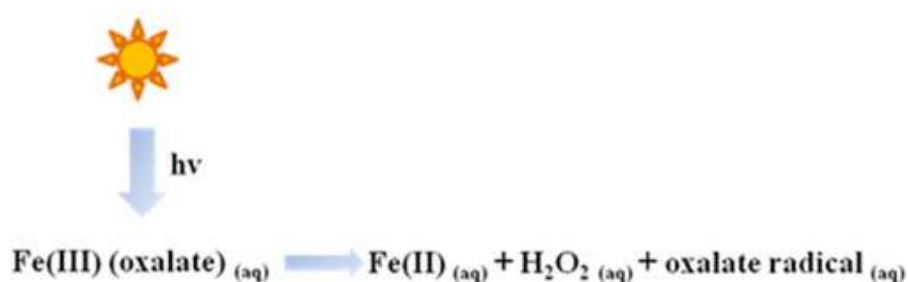


Όμως μετά την εξάτμιση των συννέφων δεν μπορεί να διατηρηθεί σε μια σταθερή κατάσταση ο λόγος $\text{Fe(II)}/\text{Fe(III)}$.

Τις περισσότερες φορές εξακολουθούν να είναι στην μορφή του αερολύματος.

2) Ενίσχυση της φωτόλυσης από οργανικά οξέα

Όπως έχει αναφερθεί εκτενώς στο αντίστοιχο κομμάτι της θεωρίας, η παραγωγή $\text{Fe(II)}_{(\text{aq})}$ από την φωτοχημική αναγωγή των οργανικών συμπλόκων του τρισθενούς σιδήρου έχει προταθεί ως μια πιθανή αιτία για την αύξηση του λόγου $\text{Fe(II)}_{(\text{aq})}/\text{Fe(III)}_{(\text{aq})}$ που παρατηρήθηκε σε δείγματα βροχής (Willey et al., 2000).



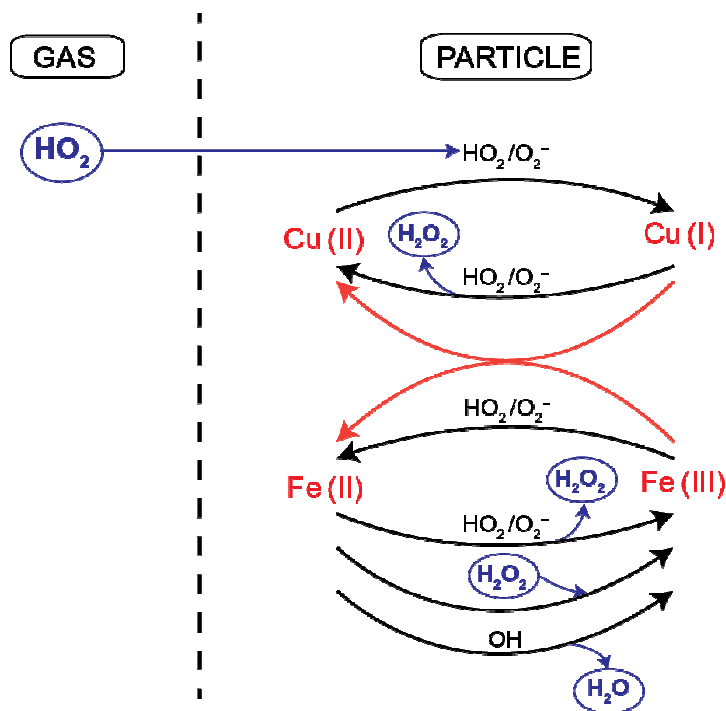
Εικόνα 4.14: Αντίδραση φωτοχημική αναγωγής των οργανικών συμπλόκων του Fe(III) .

Επομένως η φωτοχημική αναγωγή του $\text{Fe(III)}_{(\text{aq})}$ μπορεί να είναι η κύρια αντίδραση που παράγει $\text{Fe(II)}_{(\text{aq})}$ στα ατμοσφαιρικά ύδατα και αερολύματα. Ο ρυθμός φωτόλυσης είναι περίπου 10^{-2} s^{-1} . Ο μηχανισμός αυτός προϋποθέτει την συνεχή παροχή οξαλικού οξέος στα αερολύματα και βρίσκεται ακόμα υπό έρευνα.

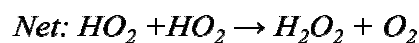
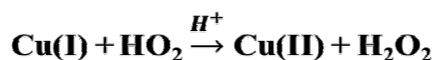
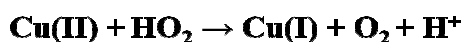
3) Παραγωγή Fe(II) μέσω του κύκλου Cu-Fe-HO_x

Οι δύο παραπάνω μηχανισμοί αδυνατούν να εξηγήσουν τις μετρήσεις του Fe(II) που λαμβάνονται κατά την διάρκεια της νύχτας. Σύμφωνα με έρευνες που έγιναν (Mao et al., 2013), προτάθηκε ένας νέος μηχανισμός ο οποίος θα μπορούσε να δώσει μια εξήγηση για τις αυξημένες μετρήσεις Fe(II) και κατά την διάρκεια της νύχτας.

Ο νέος αυτός καταλυτικός μηχανισμός παραγωγής υδατικού Fe(II) , ο οποίος στηρίζεται στην οξειδοαναγωγική σύζευξη Cu-Fe σε υδατικά αερολύματα οδηγούμενη από την πρόσληψη HO_2 από την αέρια φάση, απεικονίζεται αναλυτικά στο παρακάτω σχεδιάγραμμα.



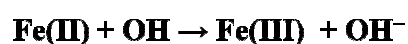
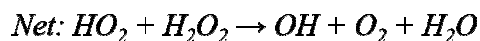
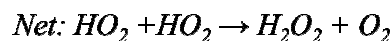
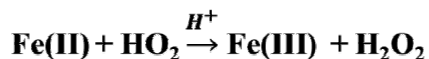
Εικόνα 4.15: Σχηματική απεικόνιση οξειδωαναγωγικής σύζευξης Cu-Fe σε υδατικά αερολύματα (Mao et al., 2013, ACP).



Δεδομένου ότι η αντίδραση του $\text{Fe(III)} + \text{HO}_2$ είναι 300 φορές πιο αργή από αυτή του $\text{Cu(II)} + \text{HO}_2$, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η αντίδραση του Fe είναι ασήμαντη. Από την σύζευξη όμως των καταλυτικών κύκλων Cu-Fe προκύπτει μια αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίων, η οποία πραγματοποιείται πολύ γρήγορα με μια σταθερά ταχύτητας $1,3\text{-}3 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Bjergbakke et al., 1976, Sedlak and Hoigne, 1993).

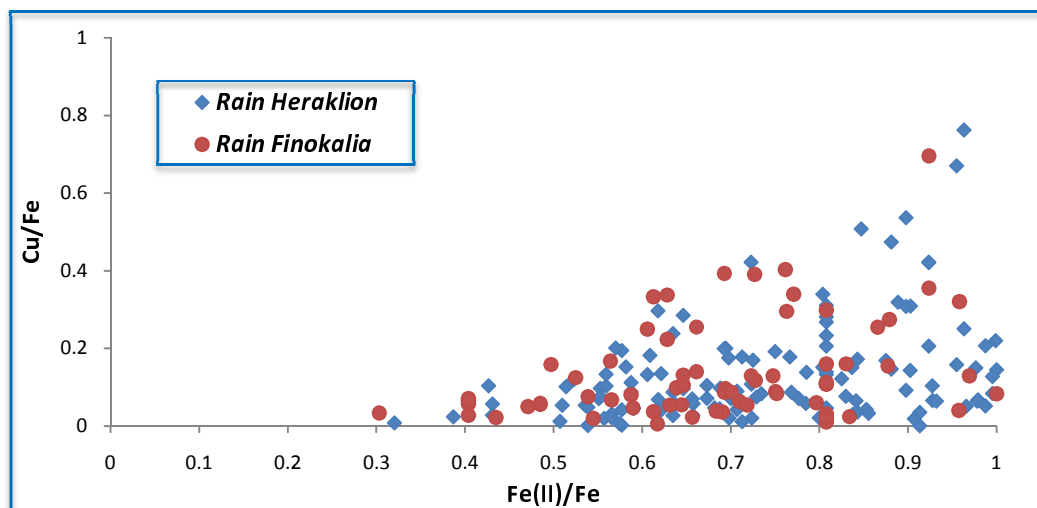


Οι πιθανές πορείες του Fe(II) ώστε να ολοκληρωθεί ο κύκλος είναι τρεις, όπου το προϊόν από την πρόσληψη του HO_2 εξαρτάται τελικά από την τύχη του Fe(II):



Κατά την διάρκεια της νύχτα το HO_2 δεν είναι μηδενικό ($\text{HO}_2 > 0$), οπότε ο κύκλος τροφοδοτείται με HO_2 και έτσι έχουμε την παραγωγή Fe(II) και κατά την διάρκεια της νύχτας, γεγονός που εξηγεί τις παρατηρούμενες μετρήσεις.

Είναι εμφανές, ότι μέσω της σύζευξης των καταλυτικών κύκλων Cu-Fe έχουμε την παραγωγή μιας σημαντικής ποσότητας Fe(II). Η αντίδραση αυτή θα μπορούσε να αποτελέσει μια εξήγηση στο γεγονός ότι η ποσότητα του Fe(II) σε δείγματα αερολυμάτων καθώς και βροχής είναι πάνω από το 50%.



Εικόνα 4.16: Μεταβολή του λόγου Cu/Fe συναρτήσει του λόγου Fe(II)/Fe, σε δείγματα υγρής εναπόθεσης.

Όπως φαίνεται και από το παραπάνω γράφημα, όσο υψηλότερος είναι ο λόγος Cu/Fe τόσο υψηλότερος είναι και ο λόγο Fe(II)/Fe, γεγονός που υποδεικνύει ότι η παρουσία Cu_(aq) ευνοεί την παραγωγή Fe(II)_(aq).

Κοινές μετρήσεις διαλυμένου Cu και Fe σε "fine" σωματίδια (PM_{2.5}) δείχνουν ότι ο γραμμομοριακός λόγος Cu/Fe είναι τυπικά κάτω από το 0,1 και κυμαίνεται από 0,01-0,1 (Mao et al., 2013). Σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία ανάλογες τιμές του λόγου Cu/Fe έχουν παρατηρηθεί και σε δείγματα βροχής.

Στην παρούσα μελέτη αναλύθηκαν δείγματα υγρής εναπόθεσης από την περιοχή του Ηρακλείου, ένα μεγάλο αστικό κέντρο, και από την περιοχή της Φινοκαλιάς, μια παράκτια-αγροτική περιοχή. Η μέση τιμή του διαλυμένου Fe τόσο για την περιοχή του Ηρακλείου όσο και για την περιοχή της Φινοκαλιάς είναι 0.28μM, πολύ κοντά με την αντίστοιχη τιμή (0.29μM) που μετρήθηκε στη παράκτια περιοχή της Γαλλίας, Tour du Valat. Η περιοχή της Κρήτης όπως και της Γαλλίας επηρεάζονται άμεσα από έντονα επεισόδια σκόνης από την περιοχή της Σαχάρας, με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου, καθώς η σκόνη περιέχει διάφορες μορφές σιδήρου.

Όσον αφορά την ποσότητα του διαλυμένου χαλκού παρατηρούμε ότι στη περιοχή της Φινοκαλιάς είναι 0.033μM, μια τιμή η οποία είναι συγκρίσιμη με τις αντίστοιχες τιμές στις αγροτικές και παράκτιες περιοχές που παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Αντίθετα στην περιοχή του Ηρακλείου η ποσότητα του διαλυμένου χαλκού

παρουσιάζεται ελαφρώς αυξημένη, στα 0.048μM, κάτι το οποίο παρατηρείται και στις υπόλοιπες αστικές περιοχές λόγω της ανθρωπογενής δραστηριότητας.

Σύμφωνα με τα παραπάνω ο λόγος Cu/Fe διαμορφώνεται στα 11.8% για την περιοχή της Φινοκαλιάς και στα 17.1% για την περιοχή του Ηρακλείου, τιμές συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες περιοχές που περιλαμβάνονται στο πίνακα.

Περιοχή	Είδος	Διαλυμένος Fe (μM)	Διαλυμένος Cu (μM)	Λόγος Cu/Fe	Υδατική φάση	Βιβλιογραφία
Darmstadt, Γερμανία	Αστική	0.22	0.03	13.6%	Βροχή	Hofmann et al., 1991
Gross-Rohrheim, Γερμανία	Αγροτική	0.25	0.03	12%	Βροχή	Hofmann et al., 1991
Plynlimon, Ουαλία	Αγροτική	0.078	0.026	33%	Βροχή	Wilkinson et al., 1997
Plynlimon, Ουαλία	Αγροτική	1.34	0.13	10%	Βροχή	Wilkinson et al., 1997
Tour du Valat, Γαλλία	Παράκτια	0.29	0.02	6.9%	Βροχή	Guiieu et al., 1997
Jaipur, Ινδία	Αστική	5.3	0.32	6.0%	Βροχή	Manoj et al., 2000
Kota, Ινδία	Αστική	4.1	0.12	2.9%	Βροχή	Manoj et al., 2000
Paradize, Νέα Ζηλανδία	Απομακρυσμένη	0.037	0.002	0.5%	Βροχή	Halstead et al., 2000
Ηράκλειο Κρήτης, Ελλάδα	Αστική	0.28	0.048	17.1%	Βροχή	Παρούσα Μελέτη
Φινοκαλιά Κρήτης, Ελλάδα	Αγροτική Παράκτια	0.28	0.033	11.8%	Βροχή	Παρούσα Μελέτη

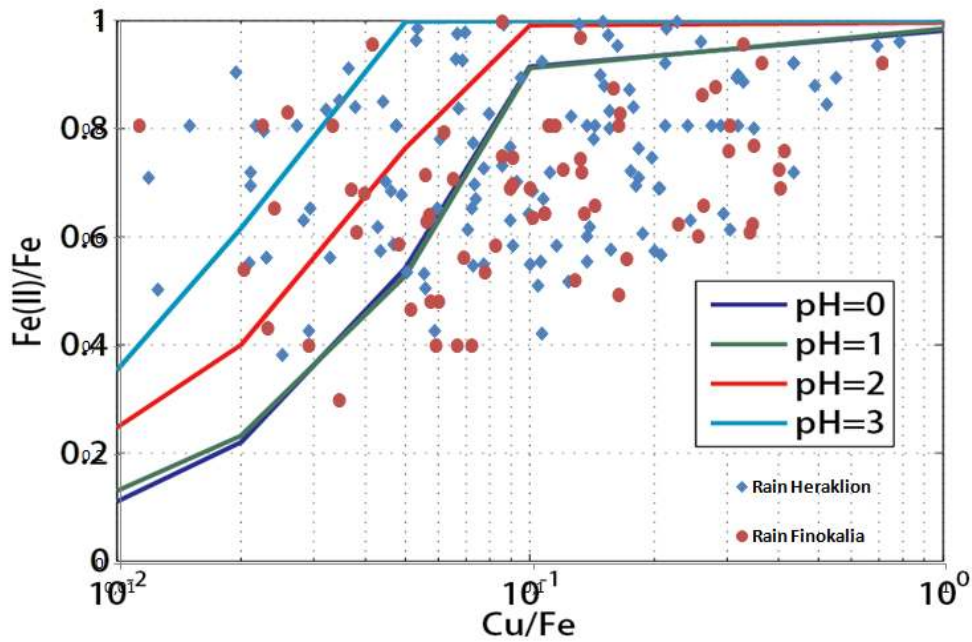
Πίνακας 4.8: Δεδομένα μετρήσεων του γραμμομοριακού λόγου Cu/Fe από διάφορες μελέτες.

Για τον έλεγχο του νέου αυτού καταλυτικού μηχανισμού παραγωγής υδατικού Fe(II), απαιτείται η ταυτόχρονη μέτρηση του διαλυμένου Cu και του διαλυμένου Fe.

Σύμφωνα με ένα θεωρητικό μοντέλο το οποίο εφαρμόζεται στα αερολύματα (pH<3) και το οποίο στηρίζεται στην σχέση:

$$\frac{[Fe(II)]}{[Fe(II)]+[Fe(III)]} = \frac{k_1[HO_2]}{k_3[HO_2]+k_4[H_2O_2]+k_5[OH]} \frac{[Cu_{total}]}{[Fe_{total}]}$$

Η συσχέτιση του λόγου Fe(II)/Fe σε σχέση με τον λόγο Cu/Fe περιμένουμε να είναι όπως αυτή που απεικονίζεται στο παρακάτω γράφημα με μια συνεχόμενη χρωματιστή γραμμή. Στην παρούσα μελέτη έχοντας πραγματοποιήσει ταυτόχρονη μέτρηση του διαλυμένου Cu και Fe σε δείγματα βροχής, προσπαθήσαμε να ενσωματώσουμε τα σημεία αυτά στην θεωρητική γραφική παράσταση ώστε να δούμε την τάση των δύο αυτών λόγων στο νερό της βροχής (pH>4) σε σύγκριση με τα αερολύματα (pH<3).

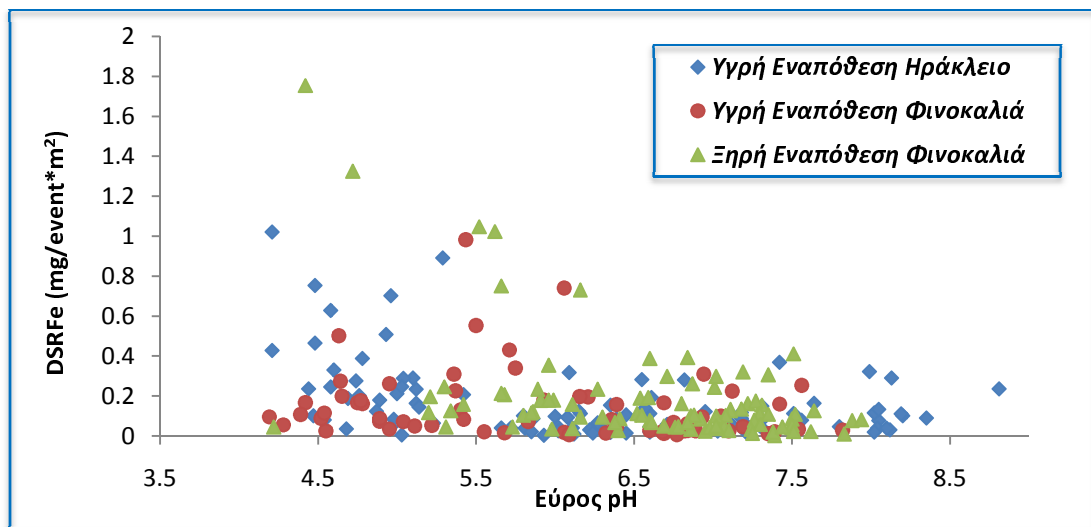


Εικόνα 4.17: Τάση των λόγων Fe(II)/Fe και Cu/Fe στα αερολύματα μέσω θεωρητικών υπολογισμών (συνεχόμενες γραμμές) και στο νερό της βροχής μέσω πειραματικών μετρήσεων (κουκίδες).

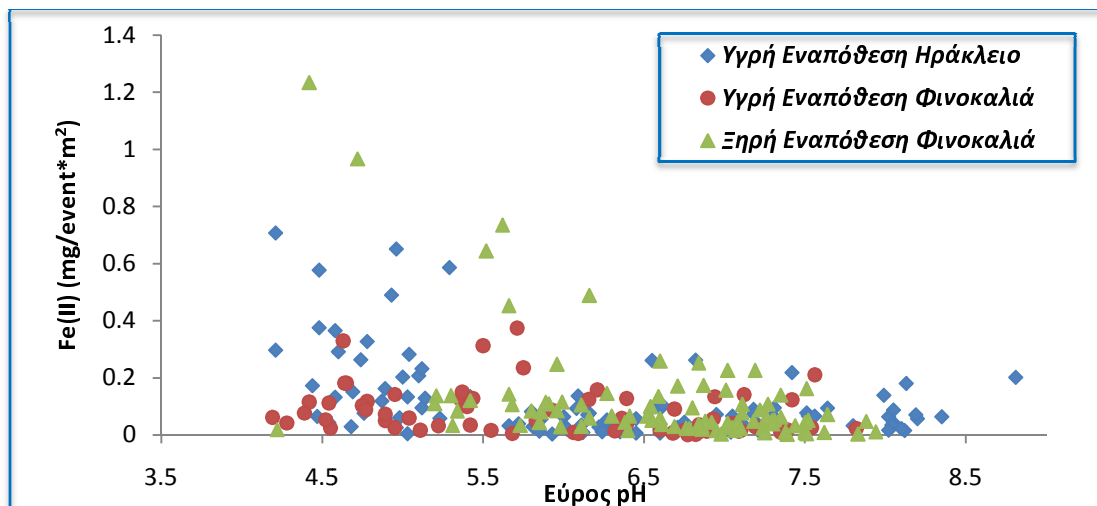
4.3.6. Συσχέτιση των Μορφών Σιδήρου με το pH

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η συσχέτιση των διάφορων μορφών Fe με το pH, καθώς είναι γνωστό ότι το pH των δειγμάτων επηρεάζει τη διαλυτότητα του σιδήρου στα περιβαλλοντικά δείγματα.

Τα διαγράμματα που παρατίθενται παρακάτω αναπαριστούν τη σχέση των DSRFe και Fe(II) με το pH σε δείγματα υγρής εναπόθεσης για το Ηράκλειο και την Φινοκαλιά, καθώς και σε δείγματα ξηρής εναπόθεσης για τη Φινοκαλιά.



Εικόνα 4.18: DSRFe συναρτήσεϊ του pH σε δείγματα Υγρής Εναπόθεσης Ηρακλείου και Φινοκαλιάς, καθώς και Ξηρής Εναπόθεσης από τον σταθμό της Φινοκαλιάς.

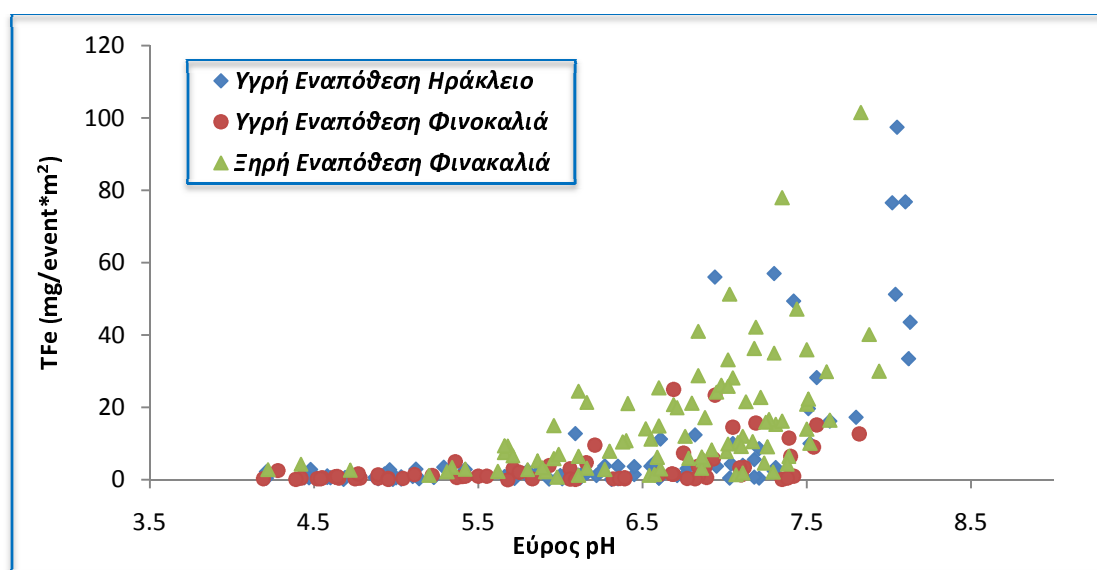


Εικόνα 4.19: Fe(II) συναρτήσεϊ του pH σε δείγματα Υγρής Εναπόθεσης Ηρακλείου και Φινοκαλιάς, καθώς και Ξηρής Εναπόθεσης από τον σταθμό της Φινοκαλιάς.

Παρατηρώντας λοιπόν τα διαγράμματα φαίνεται μια συνεχής μείωση της ροής των DSRFe, Fe(II) και αντίστοιχα του Fe(III) συναρτήσεως του pH, γεγονός που οφείλεται στο ότι η διαλυτότητα του σιδήρου αυξάνεται σε χαμηλές τιμές pH. Τα παραπάνω διαγράμματα επιβεβαιώνουν ότι η τάση των μορφών του σιδήρου με το pH είναι ίδια τόσο για φαινόμενα εναπόθεσης από την ατμόσφαιρα όσο και για τα φυσικά νερά.

Δεν ισχύει όμως το ίδιο και στην περίπτωση του συνολικού σιδήρου. Στο παρακάτω διάγραμμα παρατίθεται η σχέση του TFe με το pH. Το μοτίβο που ακολουθείται είναι ίδιο τόσο για την υγρή όσο και τη ξηρή εναπόθεση και επηρεάζεται από την παρουσία του σωματιδιακού σιδήρου και της σκόνης που εναποτίθεται. Ιδιαίτερα σε τιμές pH 7.5 έως 8.5, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές βροχοπτώσεων με επίδραση από τη Σαχάρα, παρατηρούνται ιδιαίτερα υψηλές ποσότητες σιδήρου μιας και η προερχόμενη από τη Σαχάρα σκόνη είναι πλούσια σε υδροξείδια του σιδήρου όπως ο αιματίτης.

Να σημειώσουμε ότι τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με παλιότερα αποτελέσματα της υπό μελέτη περιοχής (Theodosi et al., 2010).



Εικόνα 4.20: TFe συναρτήσεως του pH σε δείγματα Υγρής Εναπόθεσης Ηρακλείου και Φινοκαλιάς, καθώς και Ξηρής Εναπόθεσης από τον σταθμό της Φινοκαλιάς.

Παρόλο λοιπόν που τα όξινα δείγματα περιέχουν λιγότερο σωματιδιακό σίδηρο (PFe), η παρουσία όξινων στοιχείων εντείνει την διαλυτότητα και κατ' επέκταση τη βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου στα οικοσυστήματα.

4.3.7. Διαλυτότητα Σιδήρου

Προκειμένου να διαπιστωθεί η συνεισφορά της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης του σιδήρου στον εμπλουτισμό των ωκεάνιων περιοχών είναι απαραίτητη η κατανόηση της διαλυτότητας του, οδηγώντας στην περαιτέρω κατανόηση του κύκλου του σιδήρου σε ωκεάνια συστήματα και κατ' επέκταση του παγκόσμιου κύκλου του άνθρακα.

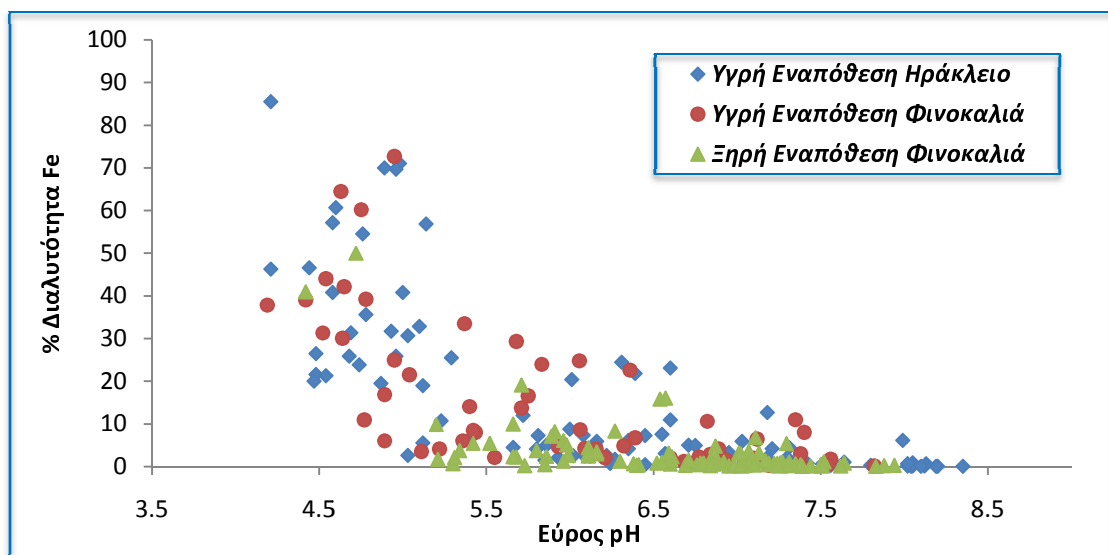
Το ποσοστό της διαλυτότητας του σιδήρου, αντίστοιχα και για άλλα στοιχεία, προσδιορίζεται από τον λόγο του συνολικού διαλυτού σιδήρου προς το συνολικό σίδηρο (Baker et al., 2006).

$$\% \text{ Διαλυτότητα} = 100 * Fe_{\text{διαλυτό}} / Fe_{\text{συνολικό}} \Rightarrow$$

$$\% \text{ Διαλυτότητα} = 100 * DSRFe / TFe$$

Η διαλυτότητα είναι άμεσα εξαρτώμενη από το pH και την μάζα. Για τον λόγο αυτό παρακάτω παρατίθενται γραφήματα τα οποία αναπαριστούν τη σχέση της διαλυτότητας με τους δύο αυτούς παράγοντες.

Συσχέτιση διαλυτότητας με το pH



Εικόνα 4.21: Το ποσοστό διαλυτότητας του Fe συναρτήσει του pH σε δείγματα Υγρής Εναπόθεσης Ηρακλείου και Φινοκαλιάς, καθώς και Ξηρής Εναπόθεσης από τον σταθμό της Φινοκαλιάς.

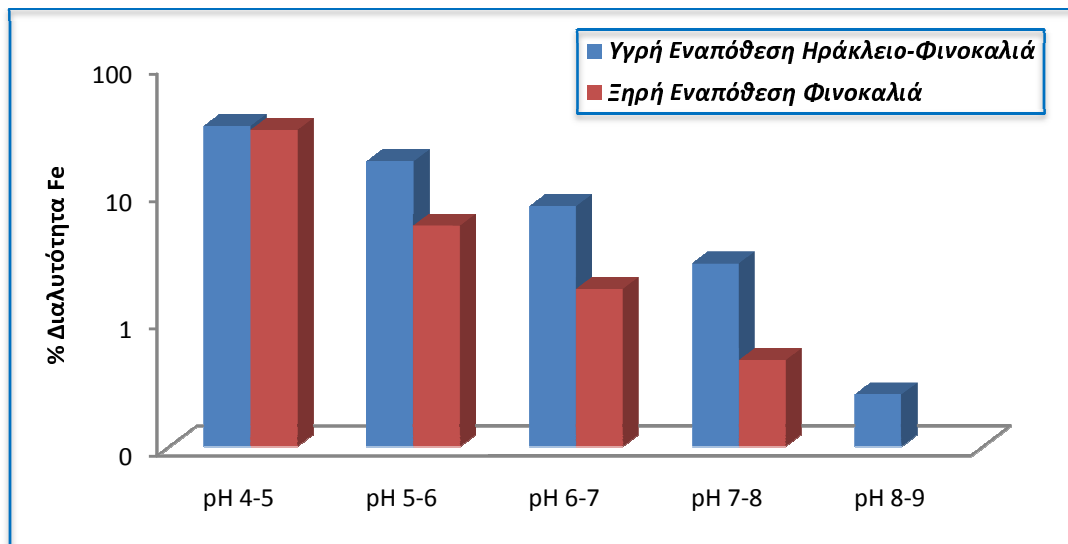
Όπως φαίνεται από το παραπάνω γράφημα το ποσοστό της διαλυτότητας του σιδήρου μειώνεται με την αύξηση pH. Πιο συγκεκριμένα όταν οι τιμές του pH κυμαίνονται μεταξύ του 4 και του 5, *χαρακτηριστικές τιμές pH για το ρυπασμένο νερό της βροχής* (Loye-Pilot and Morelli, 1988), το ποσοστό της διαλυτότητας κυμαίνεται στο 33.1%. Ενώ για τιμές pH 8 με 9, *χαρακτηριστικές τιμές για εναπόθεση με επίδραση*

από τη σκόνη Σαχάρας που περιέχει CaCO_3 του οποίου η μερική διάλυση αυξάνει το pH (Loye-Pilot et al., 1986), το ποσοστό της διαλυτότητας έφτασε στο 0.3%.

Μετά τα επεισόδια σκόνης από τη Σαχάρα η ατμόσφαιρα εμπλουτίζεται αρκετά με σίδηρο, σωματιδιακής κυρίως μορφής, άρα και μικρότερης βιοδιαθεσιμότητας (Loye-Pilot and Martin, 1996). Είναι γεγονός ότι η εναπόθεση που λαμβάνει χώρα στη περιοχή της Μεσογείου, αμέσως μετά από τα επεισόδια σκόνης (κυρίως την άνοιξη και το καλοκαίρι), περιέχει μεγάλες ποσότητες σκόνης, έως και 3g/m^2 (Loye-Pilot and Martin, 1996).

Εύρος pH	Υγρή Εναπόθεση		Ξηρή Εναπόθεση	
	% Διαλυτότητα	Τυπική Απόκλιση	% Διαλυτότητα	Τυπική Απόκλιση
4-5	33.1	16.5	30.8	25.7
5-6	17.5	15.1	5.4	4.4
6-7	7.7	7.5	1.7	1.8
7-8	2.7	3.3	0.5	0.4
8-9	0.3	0.3	⁵	²

Πίνακας 4.9: Το ποσοστό της διαλυτότητας σε συγκεκριμένο εύρος pH για Υγρή και Ξηρή Εναπόθεση.



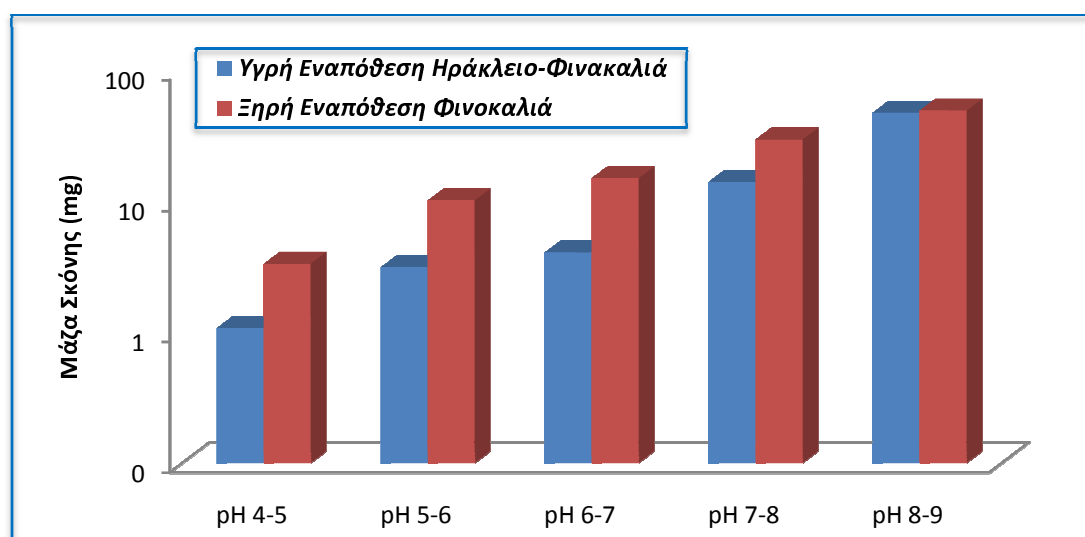
Εικόνα 4.22: Το ποσοστό της διαλυτότητας του Fe συναρτήσει του pH σε δείγματα Υγρής Εναπόθεσης Ηρακλείου και Φινοκαλιάς, καθώς και Ξηρής Εναπόθεσης από τον σταθμό της Φινοκαλιάς.

² Σε ορισμένα δείγματα υπήρχε το φίλτρο, άρα και η μάζα σκόνης, αλλά δεν υπήρχε το διήθημα οπότε δεν ήταν δυνατός και ο υπολογισμός της διαλυτότητας.

Παρατηρούμαι ότι τα ποσοστά διαλυτότητας του σιδήρου για τα δείγματα της ξηρής εναπόθεσης διαφέρουν από αυτά της υγρής εναπόθεσης. Μάλιστα η διαφορά αυτή γίνεται εντονότερη καθώς αυξάνεται η τιμή του pH. Η διαφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη ποσότητα μάζας σκόνης που παρατηρείται στην ξηρή εναπόθεση σε σχέση με την υγρή εναπόθεση καθώς αυξάνεται το pH, σύμφωνα με τα όσα προαναφέραμε για τα επεισόδια σκόνης. Στις χαμηλές τιμές pH και κυρίως μεταξύ 4 και 5 η ξηρή εναπόθεση επηρεάζεται πολύ από την υγρή εναπόθεση και συμπεριφέρεται σχεδόν το ίδιο, με την διαλυτότητα και κατ' επέκταση τη βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου στα οικοσυστήματα να είναι εντονότερη στα όξινα αυτά pH. Στον παρακάτω πίνακα και γράφημα παρουσιάζεται αυτή ακριβώς η σχέση της μάζας της σκόνης με το εύρος του pH.

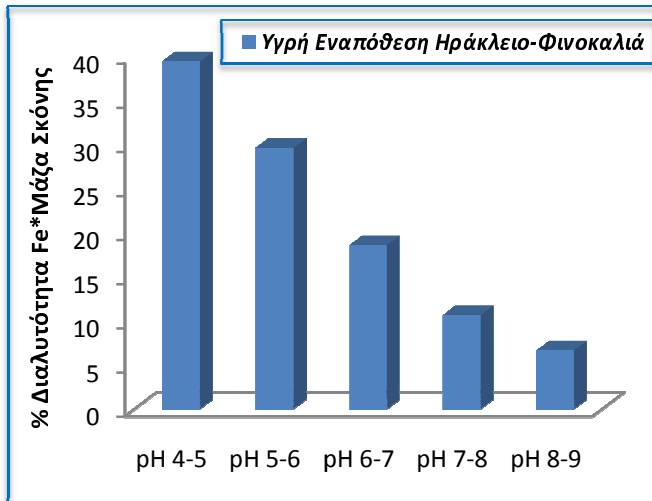
Εύρος pH	Υγρή Εναπόθεση		Ξηρή Εναπόθεση	
	Μάζα Σκόνης	Τυπική Απόκλιση	Μάζα Σκόνης	Τυπική Απόκλιση
4-5	1.1	1.0	3.3	0.4
5-6	3.1	3.4	10.2	8.4
6-7	4.1	4.2	15.0	9.8
7-8	14.1	14.4	29.7	25.2
8-9	47.7	33.7	49.5	⁶

Πίνακας 4.10: Μάζα Σκόνης σε mg σε συγκεκριμένο εύρος pH για Υγρή και Ξηρή Εναπόθεση.



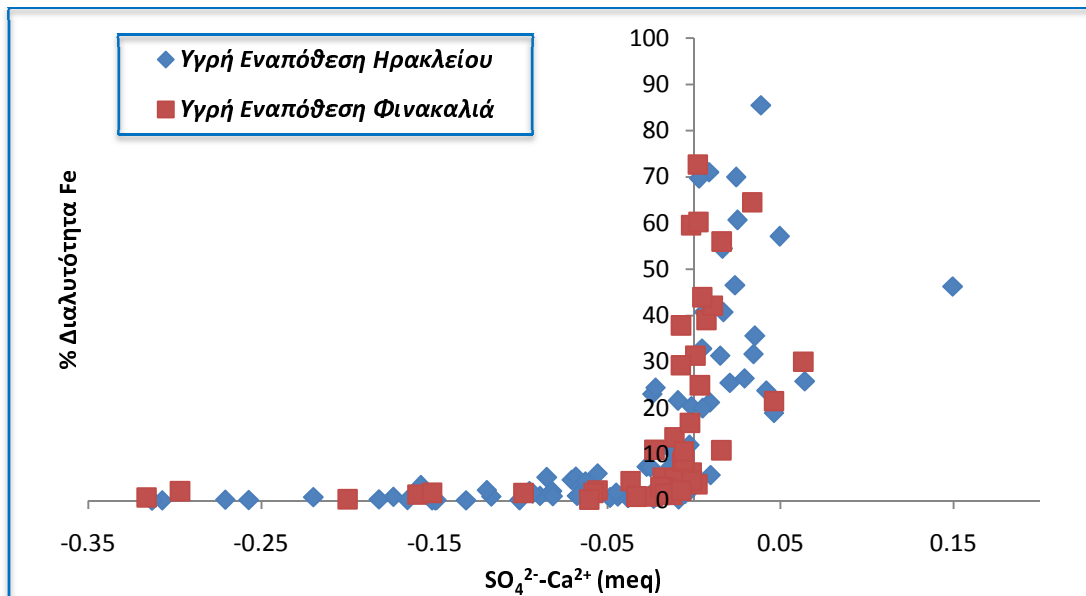
Εικόνα 4.23: Η μάζα σκόνης συναρτήσει του pH σε δείγματα Υγρής Εναπόθεσης Ηρακλείου και Φινοκαλιάς, καθώς και Ξηρής Εναπόθεσης από τον σταθμό της Φινοκαλιάς.

⁶ Υπάρχει μόνο μια τιμή για το συγκεκριμένο εύρος pH.



Εικόνα 4.24: Το ποσοστό της διαλυτότητας του Fe * Μάζα σκόνης συναρτήσει του pH σε δείγματα Υγρής Εναπόθεσης Ηρακλείου και Φινοκαλιάς.

Στο διπλανό διάγραμμα, έχουμε πολλαπλασιάσει την διαλυτότητα του Fe με την μάζα της σκόνης. Με τον τρόπο αυτό θεωρούμε ότι όλα τα δείγματα έχουν την ίδια μάζα σκόνης, οπότε φαίνεται ακόμα πιο ξεκάθαρα η μεταβολή της διαλυτότητας του Fe συναρτήσει του pH, για τα δείγματα της υγρής εναπόθεσης τόσο από την περιοχή του Ηρακλείου όσο και της Φινοκαλιάς.



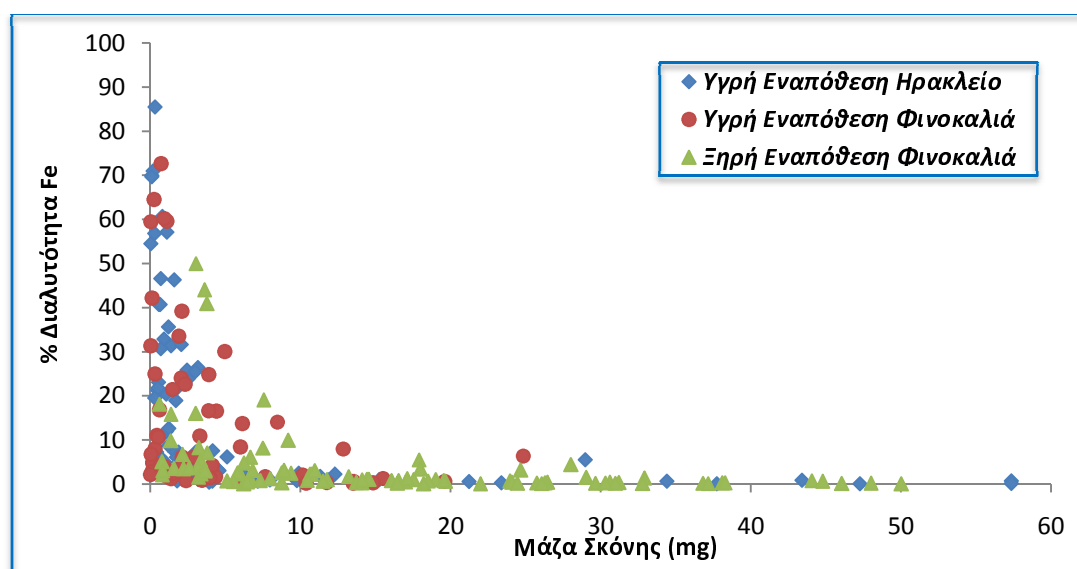
Εικόνα 4.25: Γραφική απεικόνιση της διαλυτότητας του Fe ως προς τη διαφορά των θειικών ιόντων με των ιόντων ασβεστίου σε ισοδύναμα, στα δείγματα υγρής Ηρακλείου και Φινοκαλιάς.

Καθώς τα θειικά ιόντα και τα ιόντα του ασβεστίου είναι τα κύρια ιόντα που καθορίζουν την τιμή του pH στο νερό της βροχής, ενδιαφέρον παρουσιάζει η απεικόνιση της διαφοράς τους (θειικά ιόντα προς ιόντα ασβεστίου) σε ισοδύναμα ως προς τη διαλυτότητα του Fe. Στη παραπάνω εικόνα δίνεται αυτή η απεικόνιση τόσο για τα δείγματα από τη περιοχή του Ηρακλείου όσο και για τα δείγματα από τη περιοχή της Φινοκαλιάς. Όταν η διαφορά των ιόντων είναι θετική (καθώς υπερिशύουν τα θειικά ιόντα) η διαλυτότητα του Fe κυμαίνεται σε υψηλές τιμές, ενώ όταν η διαφορά είναι αρνητική (καθώς υπερिशύουν τα ιόντα του ασβεστίου) η διαλυτότητα του Fe μειώνεται σημαντικά.

Συσχέτιση διαλυτότητας με τη μάζα σκόνης

Στο παρακάτω γράφημα φαίνεται η συσχέτιση της διαλυτότητας με την μάζα της σκόνης. Παρατηρούμε ότι το ποσοστό της διαλυτότητας του σιδήρου μειώνεται υπό την επίδραση συχνών επεισοδίων σκόνης, κυρίως από την Σαχάρα. Η μείωση αυτή της διαλυτότητας έχει ως αποτέλεσμα την μείωση και της βιοδιαθεσιμότητας του σιδήρου.

Πολλές μελέτες (Chester et al., 1993, Baker et al., 2006 Bonnet and Guieu, 2004, Theodosi et al., 2010) έχουν επιβεβαιώσει την συσχέτιση αυτή, η οποία κυρίως οφείλεται στη μικρή διαλυτοποίηση που παρουσιάζουν τα ορυκτά του σιδήρου που περιέχονται στη σκόνη. Πιο συγκεκριμένα ο σίδηρος περιέχεται σε αργιλοπυριτικές ενώσεις, όπως τα clay minerals, τα οποία θεωρούνται από τα πιο ανθεκτικά ορυκτά σιδήρου στην σκόνη και επομένως δεν μπορούν να διαλυτοποιηθούν.



Εικόνα 4.26: Το ποσοστό της διαλυτότητας του Fe συναρτήσει της μάζας της σκόνης.

Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι η διαλυτότητα εξαρτάται από δυο παράγοντες, το pH και την μάζα της σκόνης, με την διαλυτότητα να εντείνεται παρουσία όξινων δειγμάτων τα οποία περιέχουν λιγότερο TFe, άρα και λιγότερη μάζα σκόνης, εντείνοντας κατ' επέκταση και την βιοδιαθεσιμότητα του σιδήρου στα οικοσυστήματα. Αποτελέσματα τα οποία βρίσκονται και πάλι σε απόλυτη συμφωνία με παλιότερα αποτελέσματα της υπό μελέτη περιοχής (Theodosi et al., 2010).

4.3.8. Ατμοσφαιρική Εναπόθεση & Εποχιακότητα Μορφών Fe

4.3.8.1. Εποχιακή Διακύμανση Μορφών Fe στην Υγρή Εναπόθεση

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για το περιεχόμενο των δειγμάτων σε διαλυτό και συνολικό σίδηρο, παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα.

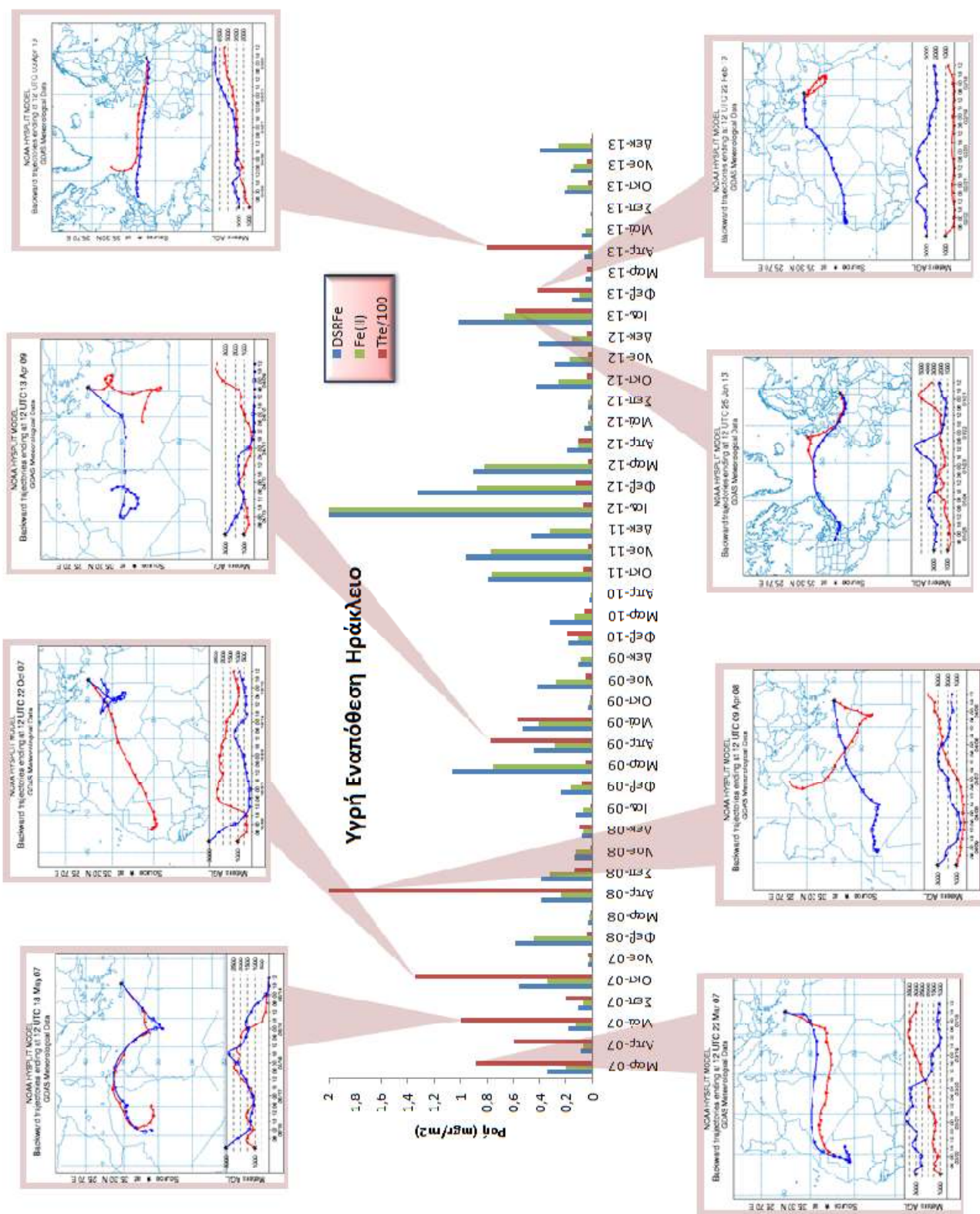
Υγρή Εναπόθεση						
ΜΗΝΕΣ	Ροή DSRFe (mg/m ²)		Ροή Fe(II) (mg/m ²)		Ροή TFe (mg/m ²)	
	Ηράκλειο	Φινοκαλιά	Ηράκλειο	Φινοκαλιά	Ηράκλειο	Φινοκαλιά
Ιανουάριος	1.01	0.19	0.78	0.14	22.73	2.27
Φεβρουάριος	0.50	0.45	0.34	0.28	17.00	14.77
Μάρτιος	0.45	0.17	0.32	0.12	17.76	5.44
Απρίλιος	0.20	0.05	0.12	0.03	72.62	2.99
Μάιος ⁷	0.21	0.19	0.15	0.14	39.45	7.79
Ιούνιος	- ⁸	-	-	-	-	-
Ιούλιος	-	-	-	-	-	-
Αύγουστος	-	-	-	-	-	-
Σεπτέμβριος ⁵	0.13	-	0.11	-	8.76	-
Οκτώβριος	0.40	0.25	0.31	0.18	29.56	6.70
Νοέμβριος	0.33	0.37	0.25	0.22	3.26	10.43
Δεκέμβριος	0.29	0.38	0.18	0.23	3.26	2.46

Πίνακας 4.11: Μέσες μηνιαίες τιμές ροής σιδήρου σε mg/m² για τη βροχή Ηρακλείου και Φινοκαλιάς κατά τη χρονική περίοδο που μελετάμε.

Συγκρίνοντας τις δύο περιοχές παρατηρούμε ότι οι ροές εναπόθεση για την περιοχή του Ηρακλείου, τόσο για το διαλυτό όσο και το συνολικό σίδηρο, είναι σημαντικά υψηλότερες σε σχέση με τη Φινοκαλιά. Η διαφορά αυτή ανάμεσα στις δυο υπό μελέτη περιοχές είναι αναμενόμενη λόγω της μορφολογίας και της θέσης του νησιού. Οι αέριες μάζες έχουν κυρίως βορειοδυτική προέλευση (Mihalopoulos et al., 1997), με αποτέλεσμα το ύψος της βροχόπτωσης να είναι μεγαλύτερο στη περιοχή του Ηρακλείου σε σχέση με τη Φινοκαλιά, γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα στη περιοχή της Φινοκαλιάς να παρατηρούνται σημαντικά χαμηλότερες ροές διαλυτού Fe. Επίσης, η χαμηλότερη βροχόπτωση στη περιοχή της Φινοκαλιάς σε συνδυασμό με το γεγονός ότι στις περισσότερες περιπτώσεις τα επεισόδια βροχόπτωση σημειώνονται χρονικά πρώτα στην περιοχή του Ηρακλείου και ακολούθως στην Φινοκαλιά έχει ως αποτέλεσμα η ατμόσφαιρα να ξεπλένεται στο Ηράκλειο και έτσι η ποσότητα του συνολικού σιδήρου που φτάνει τελικά στη Φινοκαλιάς να είναι σημαντικά μικρότερη.

⁷ Αντιστοιχεί σε περιόδους χωρίς βροχόπτωση.

⁸ Οι ροές που αναφέρονται για τους μήνες Μάιο και Οκτώβριο δεν πρόκειται για βροχοπτώσεις που πραγματοποιήθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια του μήνα, αλλά για μεμονωμένα επεισόδια κατά την διάρκεια των μηνών αυτών.

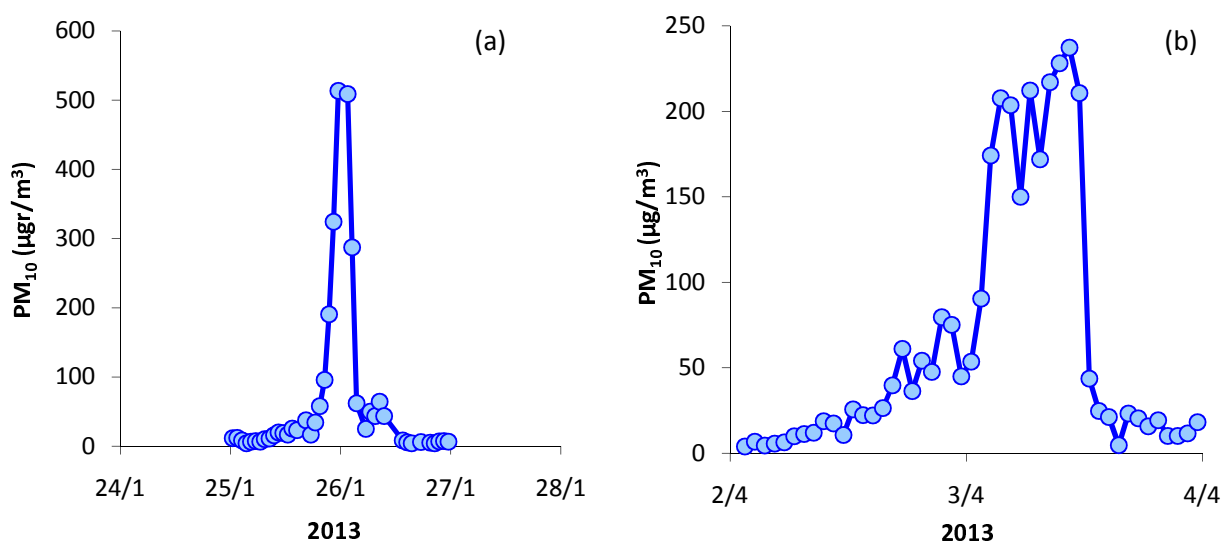


Εικόνα 4.27: Εποχιακή διακύμανση μηνιαίας ροής Fe στην υγρή εναπόθεση του Ηρακλείου για τη χρονική περίοδο που μελετάμε.

Στο παραπάνω γράφημα αναπαριστάται η εποχιακή διακύμανση της μηνιαίας ροής τόσο του συνολικού σιδήρου (TFe) όσο και των διαλυτών του μορφών (DSRFe, Fe(II)), στη περιοχή του Ηρακλείου για την αντίστοιχη χρονική περίοδο που μελετάμε. Ταυτόχρονα παρατίθενται και ρετροπορείες που δείχνουν την προέλευση των αερίων μαζών για επιλεγμένες ημερομηνίες που παρουσιάζουν μέγιστα ροής συνολικού σιδήρου (TFe).

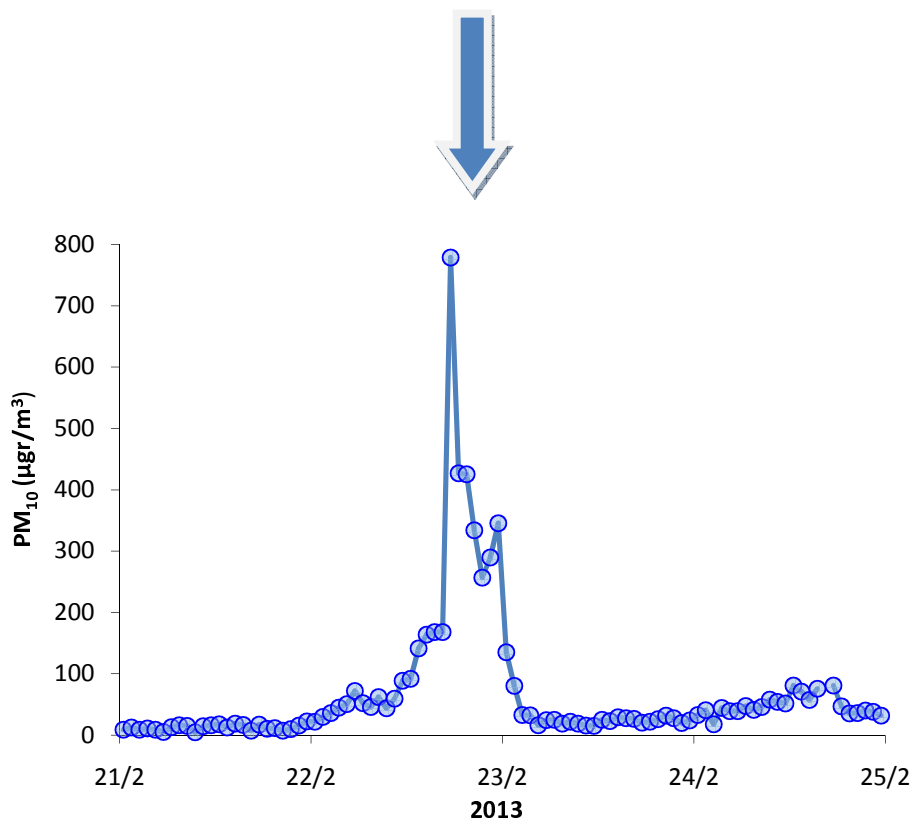
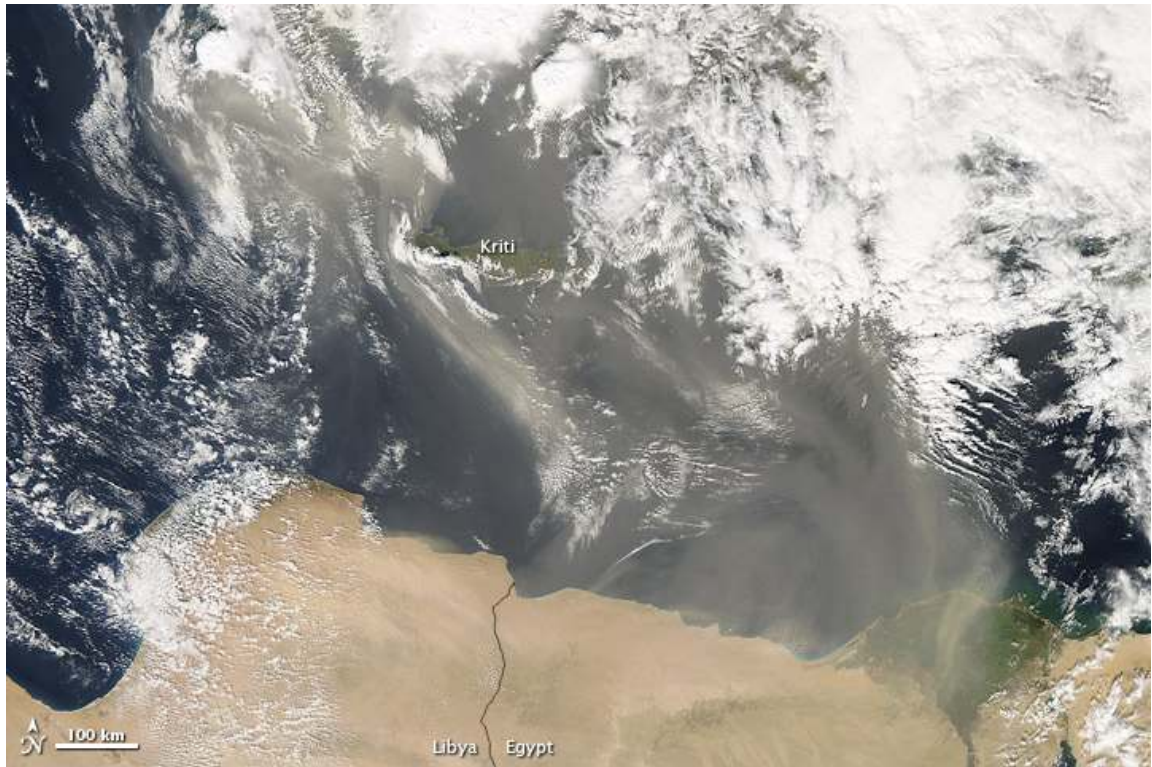
Ενδεικτικά αναφέρουμε για την περιοχή του Ηρακλείου (εικόνα 4.27) ότι η ροή εναπόθεσης του TFe το Μάρτιος-07 ήταν 88.43mg/m^2 , Μάιος-07 99.76mg/m^2 , Οκτώβριος-07 134.33mg/m^2 , Απρίλιος-08 206.15mg/m^2 , Απρίλιος-09 77.62mg/m^2 , Ιανουάριος-13 58.99mg/m^2 , Φεβρουάριος-13 40.83mg/m^2 και Απρίλιος-13 80.49mg/m^2 . Οι πολύ υψηλές τιμές ροής TFe που σημειώθηκαν στη περιοχή του Ηρακλείου κατά τους μήνες αυτούς σε συνδυασμό με τη Νότια/Νοτιοδυτική προέλευση των αερίων μαζών που επικρατούσαν στην περιοχή πριν από κάθε έντονο επεισόδιο εναπόθεσης TFe, επιβεβαιώνουν τη μεταφορά σημαντικής ποσότητας σκόνης από την Β. Αφρική και της Σαχάρα.

Μια επιπλέον επιβεβαίωση ότι τα επεισόδια σκόνης είναι υπεύθυνα για την υψηλή ροή TFe αποτελεί η υψηλή συγκέντρωση PM_{10} που μετρήθηκε για ορισμένα επεισόδια σκόνης⁹.

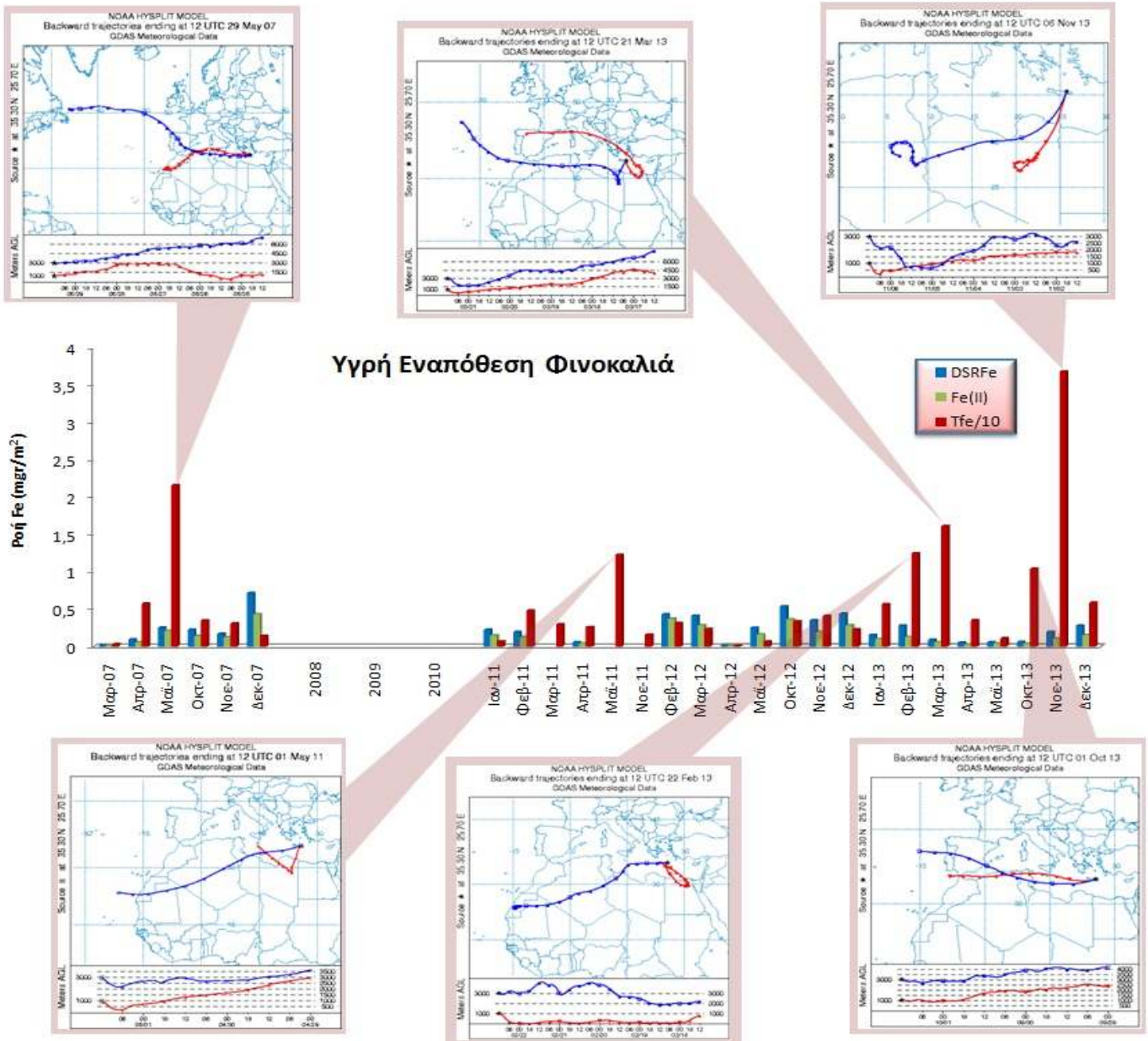


Εικόνα 4.28: Συγκέντρωση των σωματιδίων PM_{10} σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ για τις 25-26/01/2013 (a) και 3/04/2013 (b).

⁹ Για τα άλλα επεισόδια δεν υπήρχαν δεδομένα PM_{10} καθώς το μηχάνημα ήταν εκτός λειτουργίας.

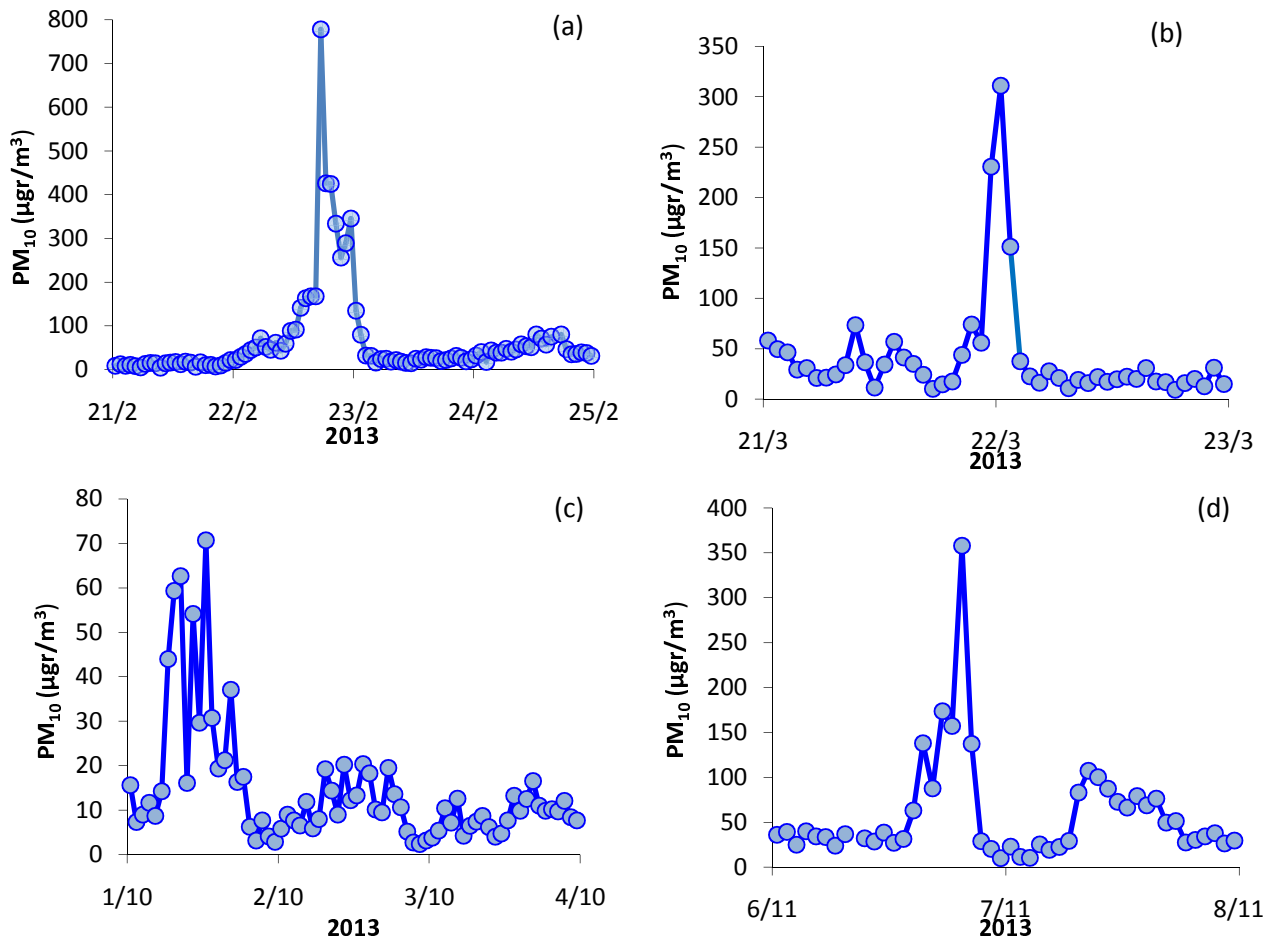


Εικόνα 4.29: Μεταφορά σκόνης από τη Β. Αφρική την 22^η Φεβρουαρίου 2013 από τα δεδομένα του δορυφόρου της NASA, Aqua -MODIS, καθώς και από τη συγκέντρωση των σωματιδίων PM₁₀ για την ίδια ημερομηνία.



Εικόνα 4.30: Εποχιακή διακύμανση μηνιαίας ροής Fe στην υγρή εναπόθεση της Φινοκαλιάς για τη χρονική περίοδο που μελετάμε.

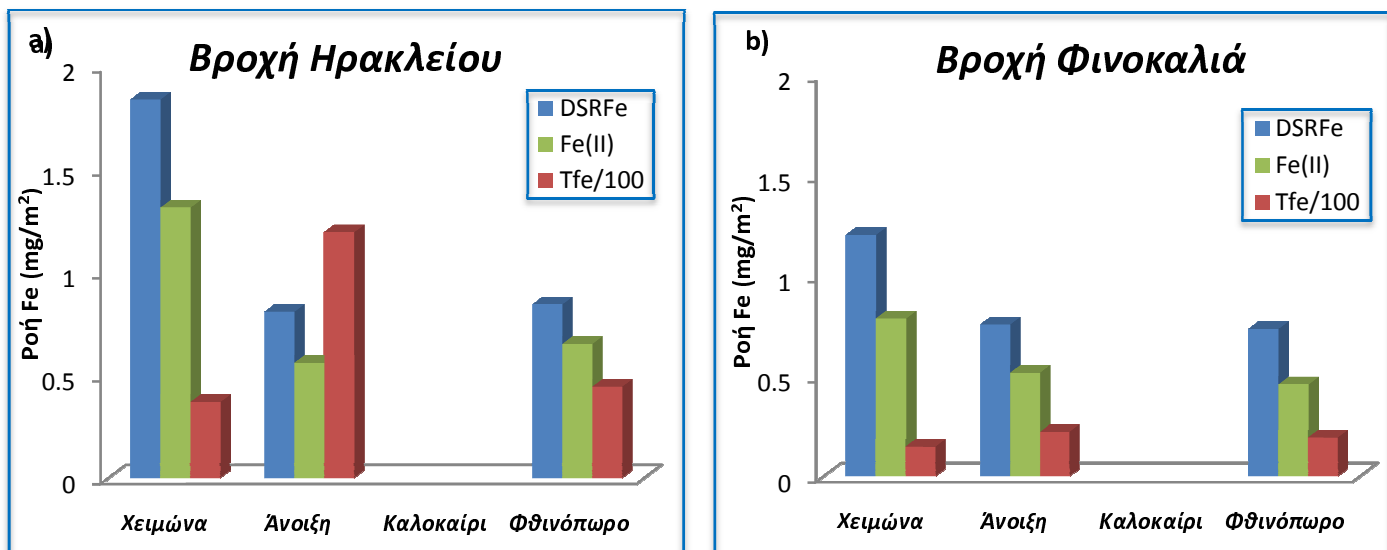
Αντίστοιχα και στη περιοχή της Φινοκαλιάς, όπως φαίνεται στην εικόνα 4.30, είναι εμφανές ότι οι μέγιστες τιμές ροής TFe οφείλονται όπως και στο Ηράκλειο στους έντονους Νότιο/Νοτιοδυτικούς ανέμους οι οποίοι μεταφέρουν σημαντικής ποσότητας σκόνης από την Β. Αφρική και της Σαχάρα. Ενδεικτικά και εδώ αναφέρουμε ορισμένους μήνες κατά τους οποίους σημειώθηκαν σχετικά υψηλές τιμές ροή TFe, όπως το Μάιο-07 στα 21.60 mg/m², Μάιο-11 12.26 mg/m², Φεβρουάριο-13 12.45 mg/m², Μάρτιο-13 16.11 mg/m², Οκτώμβριο-13 10.39 mg/m² και Νοέμβριο-13 36.80 mg/m². Παρακάτω παρακατατίθεται η συγκέντρωση των PM₁₀ για ορισμένα επεισόδια σκόνης.



Εικόνα 4.31: Συγκέντρωση των σωματιδίων PM_{10} σε $\mu gr/m^3$ για τις 22/02/2013 (a) , 21-22/03/2013 (b), 1/10/2013 (c) και 6/1/2013 (d).

Συγκρίνοντας τις δύο περιοχές μεταξύ τους παρατηρούμε ότι ορισμένα επεισόδια είναι εμφανή και στις δύο περιοχές ενώ άλλα είναι εμφανή μόνο σε μια από τις δύο. Γενικό χαρακτηριστικό των επεισοδίων που εντοπίστηκαν και στις δύο περιοχές όπως τον Μάιο-07 και Φεβρουάριος-13, είναι η διαφορά όσον αφορά την έντασή τους. Στη περιοχή του Ηρακλείου η ροή του TFe ήταν πολύ πιο υψηλή από αυτή στη Φινοκαλιά γεγονός που δικαιολογείται από το μικρότερο ύψος βροχόπτωσης στη περιοχή της Φινοκαλιάς για τα συγκεκριμένα επεισόδια.

Κάποια επεισόδια ήταν εμφανή μόνο στη περιοχή του Ηρακλείου παρουσιάζοντας πολύ μικρή ένταση στη Φινοκαλιά. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται, είτε στο ότι η πρώτη βροχόπτωση μετά το επεισόδιο μεταφοράς σκόνης σημειώθηκε χρονικά πρώτα στο Ηράκλειο και έπειτα στη Φινοκαλιά με αποτέλεσμα η ατμόσφαιρα να ξεπλένεται στο Ηράκλειο και έτσι η ποσότητα του συνολικού σιδήρου που φτάνει τελικά στη Φινοκαλιά, σε συνδυασμό με το μικρότερο ύψος βροχόπτωσης, να είναι σημαντικά μικρότερη, όπως τον Απρίλιο-07, Οκτώβριο-07, Ιανουάριο-13, είτε στο ότι δεν είχαμε βροχή στη Φινοκαλιά για το αντίστοιχο επεισόδιο που σημειώθηκε στο Ηράκλειο, όπως το Μάρτιο-07 και Απρίλιο-13. Υπάρχουν βέβαια και ορισμένα επεισόδια που είναι εμφανή μόνο στη Φινοκαλιά γεγονός που οφείλεται αποκλειστικά σε περιπτώσεις που δεν είχαμε βροχή στο Ηράκλειο για την αντίστοιχη περίοδο βροχόπτωσης στη Φινοκαλιά, όπως τον Μάρτιο-13, Οκτώβριο-13 και Νοέμβριο-13.



Εικόνα 4.32: Εποχιακή διακύμανση μορφών Fe για την βροχή Ηρακλείου και Φινοκαλιάς.

Σε γενικές γραμμές από τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν ως τώρα, φαίνεται να υπάρχει μια έντονη εποχιακή διακύμανση η οποία ταυτίζεται και για τις δύο υπό μελέτη περιοχή, Ηράκλειο και Φινοκαλιά, τόσο για την εναπόθεση του συνολικού όσο και του διαλυτού σιδήρου.

Όσον αφορά τον συνολικό σίδηρο παρατηρούμε ότι παρουσιάζει μέγιστες τιμές την άνοιξη και το φθινόπωρο και ελάχιστες τιμές το χειμώνα. Οι μέγιστες συγκεντρώσεις TFe που παρατηρούνται κατά τους μήνες αυτούς οφείλονται σε ένα σημαντικό βαθμό στην επίδραση που δέχεται η ευρύτερη περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου από τα έντονα επεισόδια σκόνης από τη Β. Αφρική και την περιοχή της Σαχάρας κατά τη συγκεκριμένη χρονική περίοδο.

Αντίθετα, ο διαλυτός σίδηρος παρουσιάζει μέγιστες τιμές το χειμώνα και ελάχιστες την άνοιξη και το φθινόπωρο, ακριβώς αντίστροφα από ότι ο συνολικός Fe. Το γεγονός αυτό οφείλεται, στο μεγαλύτερο ύψος βροχοπτώσεων κατά την διάρκεια των χειμερινών μηνών σε συνδυασμό με την μικρότερη μάζα σκόνης κατά την περίοδο αυτή, καθώς η διαλυτότητα του Fe μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας της σκόνης και κατ' επέκταση την αύξηση του pH.

Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με τα όσα περιγράφηκαν στην μελέτη της Theodosi et al., 2010, όπου το μέγιστο του συνολικού σιδήρου και εκεί σημειώθηκε την άνοιξη και συγκεκριμένα το μήνα Μάρτιο.

4.3.8.2. Εποχιακή Διακύμανση Μορφών Fe στην Ξηρή Εναπόθεση

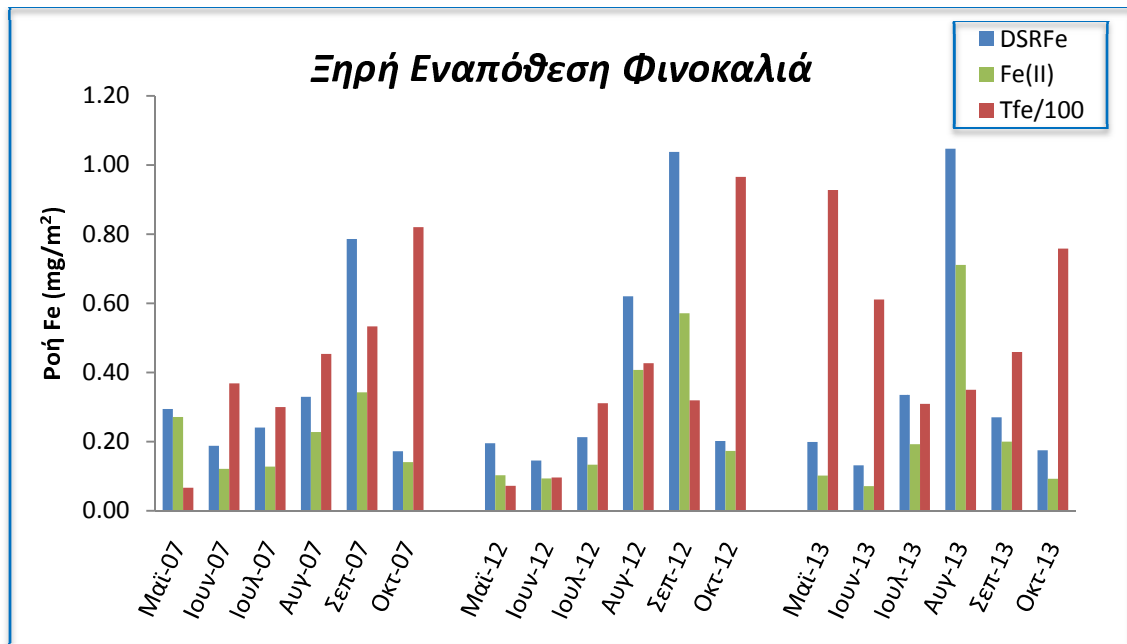
Όσον αφορά τα αποτελέσματα της ξηρής εναπόθεσης που συλλέχθηκε από την περιοχή της Φινοκαλιάς, επικεντρώνονται μόνο στους μήνες κατά τους οποίους δεν υπήρχαν βροχοπτώσεις και συγκεκριμένα από τον Μάιο έως το Οκτώβριο.

Στις περιπτώσεις όπου υπήρχαν μεμονωμένα επεισόδια βροχής κατά την διάρκεια του μήνα, όπως τον Μάιο και τον Οκτώβρη, έγινε διόρθωση των αποτελεσμάτων. Η διόρθωση αυτή πραγματοποιήθηκε αφαιρώντας από τα δείγματα συνολικής εναπόθεσης (bulk samples), δηλαδή τα δείγματα στα οποία είχαμε ταυτόχρονης συλλογής υγρής και ξηρής εναπόθεσης, τα αντίστοιχα μεμονωμένα επεισόδια βροχής που σημειώθηκαν στην περιοχή της Φινοκαλιάς κατά του μήνες αυτούς.

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για το περιεχόμενο των δειγμάτων της ξηρής εναπόθεσης σε διαλυτό και συνολικό σίδηρο παρατίθενται στο παρακάτω πίνακα. Οι τιμές αυτές αντιστοιχούν στις μέσες μηνιαίες ροές ξηρής εναπόθεσης κατά την ξηρή περίοδο του 2007, 2012 και 2013.

Ξηρή Εναπόθεση Φινοκαλιά			
ΜΗΝΕΣ	Ροή DSRFe (mg/m ²)	Ροή Fe(II) (mg/m ²)	Ροή TFe (mg/m ²)
Μάιος	0.23	0.16	35.56
Ιούνιος	0.15	0.10	35.87
Ιούλιος	0.26	0.15	30.68
Αύγουστος	0.67	0.45	41.02
Σεπτέμβριος	0.70	0.37	43.71
Οκτώβριος	0.18	0.14	84.82

Πίνακας 4.12: Μέσες μηνιαίες τιμές ροής σιδήρου σε mg/m² για την ξηρή εναπόθεση στη περιοχή της Φινοκαλιάς κατά την χρονική περίοδο που μελετάμε.

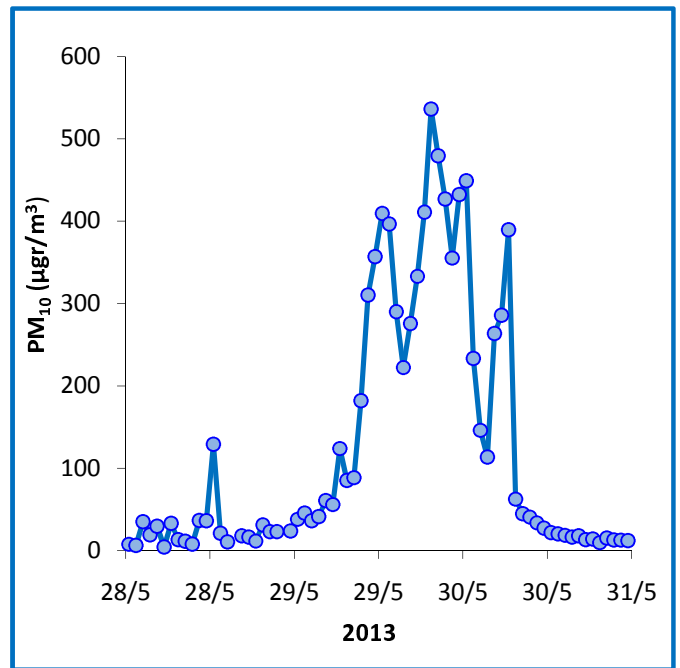
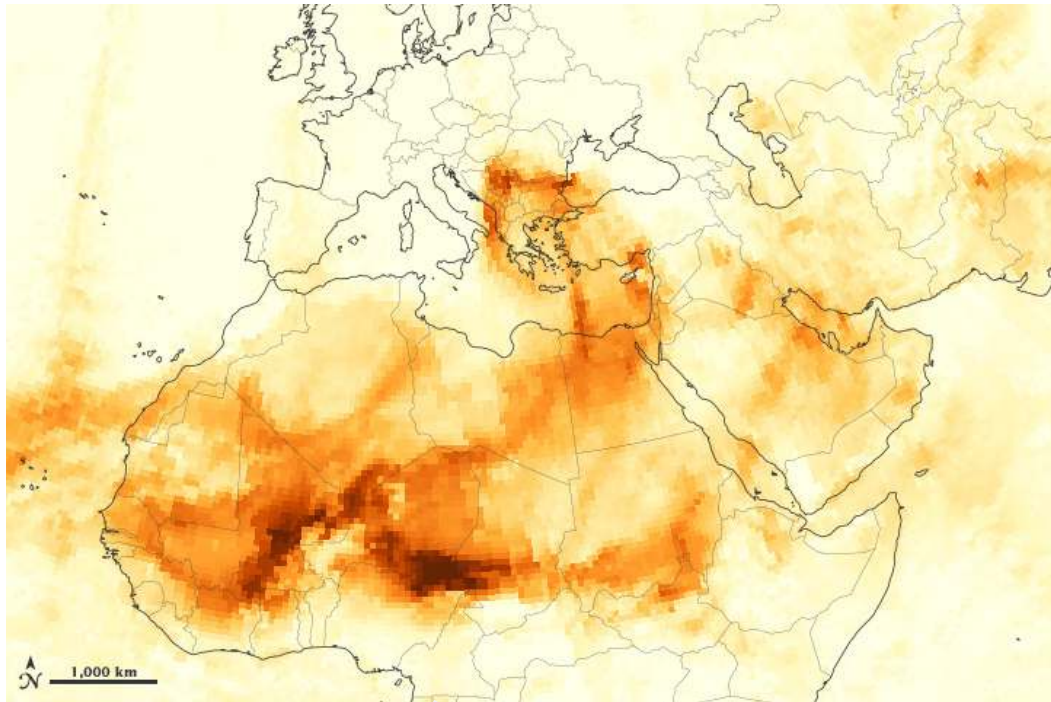


Εικόνα 4.33: Εποχιακή διακύμανση μηνιαίας ροής Fe για τη ξηρή εναπόθεση στη περιοχή της Φινοκαλιάς κατά την χρονική περίοδο που μελετάμε.

Το γράφημα που απεικονίζεται παραπάνω αναπαριστά την εποχιακή διακύμανση της μηνιαίας ροής των διαφόρων μορφών σιδήρου (DSRFe, Fe(II) και TFe) κατά την ξηρή περίοδο του 2007, 2012 και 2013.

Παρατηρούμε ότι σε γενικές γραμμές οι ροές του συνολικού σιδήρου (TFe) κατά την ξηρή περίοδο είναι ιδιαίτερα υψηλές, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί σε μεγάλο βαθμό στα έντονα επεισόδια σκόνης από τη περιοχή της Σαχάρας την συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Πιο συγκεκριμένα κατά τους μήνες Οκτώβριος-2007, Οκτώβριος-2012, Οκτώβριος-2013 και Μάιος-2013 παρατηρούνται ιδιαίτερα υψηλές ροές συνολικού σιδήρου. Κατά τους μήνες αυτούς η βροχόπτωση στη περιοχή της Φινοκαλιάς ήταν μεμονωμένη και πάρα πολύ μικρή με αποτέλεσμα η ξηρή εναπόθεση να είναι η κύρια οδός εναπόθεσης των έντονων επεισοδίων σκόνης που έλαβαν χώρα κατά την συγκεκριμένη χρονική περίοδο.

Όσον αφορά τον συνολικό διαλυτό σίδηρο (DSRFe) κατά την ξηρή περίοδο παρατηρούμε ότι μεγιστοποιείται κατά τους μήνες που έχουμε μικρότερο PFe και κατ' επέκταση μικρότερο TFe, καθώς η διαλυτότητα του Fe αυξάνεται με την μείωση της ποσότητας της σκόνης και την μείωση του pH. Πιο συγκεκριμένα κατά τους μήνες Σεπτέμβριος-2007, Σεπτέμβριος-2012 και Αύγουστος-2013 παρατηρούνται ιδιαίτερα υψηλές ροές συνολικού διαλυτού σιδήρου οι οποίες μπορούν να αποδοθούν σε μεγάλο βαθμό στους βόρειους ανέμους που υπερίσχυαν καθ' όλη την διάρκεια και των τριών αυτών μηνών και είχαν ως αποτέλεσμα την ξηρή εναπόθεση όξινων ενώσεων οι οποίες ενίσχυαν στην διαλυτοποίηση του σιδήρου.



Εικόνα 4.34: Μεταφορά σκόνης από τη Β. Αφρική την 29^η Μαΐου από δεδομένα του δορυφόρου Suomi NPP – OMPS και του δορυφόρου της NASA, Terra-MODIS, καθώς και της συγκέντρωσης των σωματιδίων PM₁₀ για την ίδια ημερομηνία.

4.3.9. Διαχρονική Διακύμανση Μορφών Fe σε Υγρή & Ξηρή Εναπόθεση

Από το σύνολο των δεδομένων που αναλύθηκαν παραπάνω μπορεί να εξαχθεί η ετήσια ροή σιδήρου για διάφορες μορφές του, όπως τον TFe, DSRFe και Fe(II), στο Ανατολικό κομμάτι της Μεσογείου. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης καθώς και αποτελέσματα παλιότερων αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στην ίδια περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου (Ηράκλειο και Φινοκαλιά, Κρήτης).

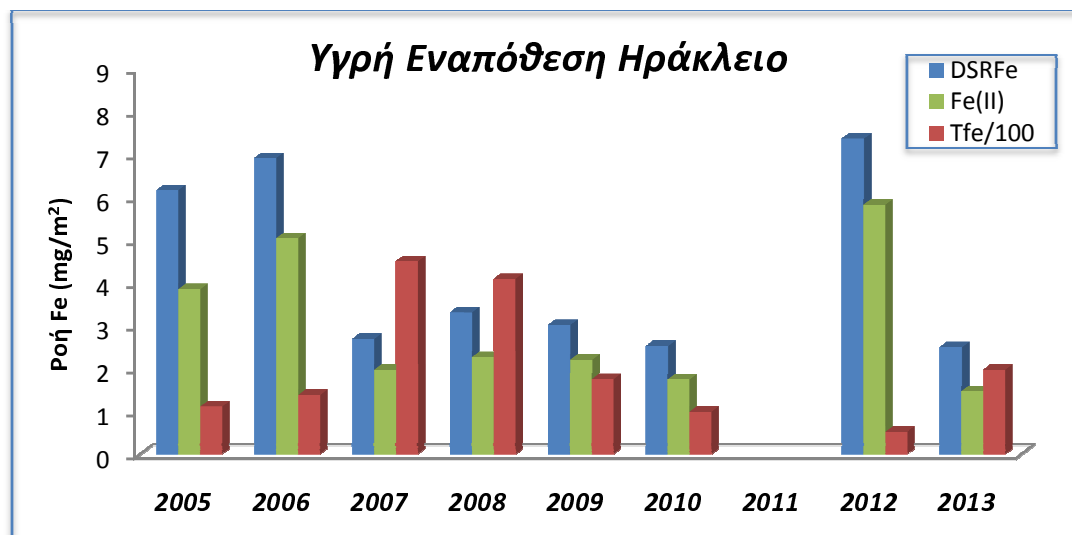
Είδος Εναπόθεσης	Έτος	TFe (mg/m ² y)	DSRFe (mg/m ² y)	Fe(II) (mg/m ² y)	% Διαλυτ.	Πηγή
<i>Υγρή Εναπόθεση Ηράκλειο</i> ¹⁰	2005	111.06	6.16	3.85	5.55	Theodosi et al., 2010
	2006	138.17	6.91	5.04	5.00	--/--
	2007	450.03	2.69	1.97	0.60	Παρούσα Μελέτη
	2008	408.97	3.31	2.26	0.81	--/--
	2009	174.78	3.01	2.20	1.72	--/--
	2010	98.82	2.52	1.74	2.55	--/--
	2012	52.00	7.37	5.82	14.17	--/--
2013	196.83	2.50	1.47	1.27	--/--	
<i>Υγρή Εναπόθεση Φινοκαλιά</i> ¹¹	2005	71.88	8.11	6.35	11.28	Theodosi et al., 2010
	2006	305.19	3.58	2.65	1.17	--/--
	2007	83.22	2.51	1.63	3.20	Παρούσα Μελέτη
	2012	31.07	3.40	2.26	10.94	--/--
	2013	48.62	1.97	1.21	4.05	--/--
<i>Ξηρή Εναπόθεση Φινοκαλιά</i> ⁹	2005	131.05	4.14	3.57	3.15	Theodosi et al., 2010
	2006	256.05	2.36	1.75	0.92	--/--
	2007	254.27	2.01	1.23	0.79	Παρούσα Μελέτη
	2012	219.09	2.41	1.48	1.10	--/--
	2013	341.59	2.16	1.37	0.63	--/--

Πίνακας 4.13: Ετήσιες τιμές ροής σιδήρου σε mg/(m²y) για την περιοχή του Ηρακλείου και της Φινοκαλιάς.

¹⁰ Το 2011 ο δειγματολήπτης του Ηρακλείου ήταν εκτός λειτουργίας

¹¹ Το 2008 - 2011 δεν είχε κρατηθεί δείγμα για τις αναλύσεις του σιδήρου από την περιοχή της Φινοκαλιάς, τόσο για την υγρή όσο και για την ξηρή εναπόθεση.

Για τον υπολογισμό των ετήσιων ροών της υγρής και ξηρής εναπόθεσης λαμβάνεται υπόψη η περίοδος βροχόπτωσης και η ξηρή περίοδος αντίστοιχα. Για την περιοχή του Ηρακλείου ως περίοδος βροχόπτωσης έχει οριστεί από τον Σεπτέμβριο έως τον Μάιο ενώ για την περιοχή της Φινοκαλιάς από τον Οκτώβριο έως τον Μάιο, καθώς τον μήνα Σεπτέμβριο δεν σημειώθηκαν βροχοπτώσεις στην περιοχή της Φινοκαλιάς. Αντίθετα η ξηρή περίοδος για την περιοχή της Φινοκαλιάς έχει οριστεί από Μάιο έως τον Οκτώβριο.

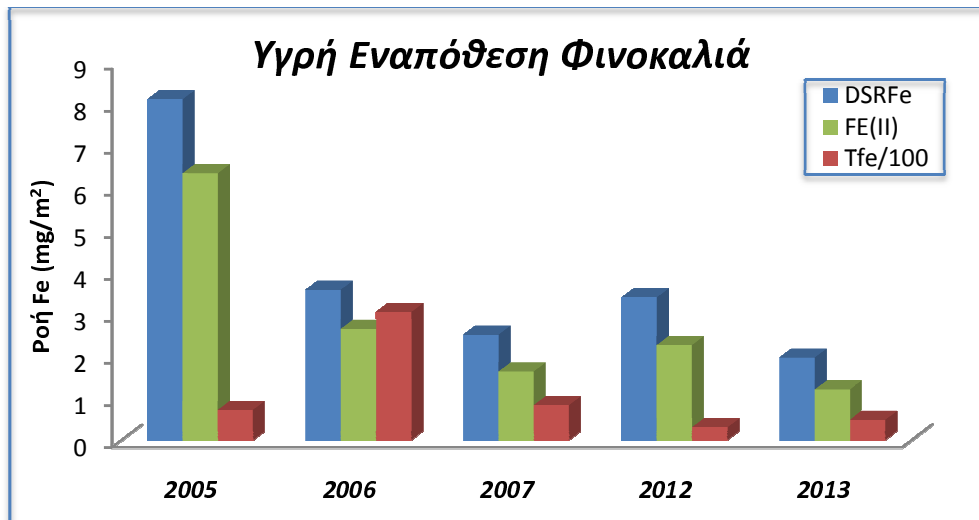


Εικόνα 4.35: Διαχρονική διακύμανση μορφών Fe στην υγρή εναπόθεση του Ηρακλείου.

Κατά την εναπόθεση του σιδήρου μέσω της βροχής σημαντικό ρόλο παίζει η συχνότητα βροχόπτωσης μετά από έντονα επεισόδια μεταφοράς σκόνης από τον Νότο. Όσον αφορά την περιοχή του Ηρακλείου παρατηρούμε ότι τα έτη 2007 και 2008 η ροή του TFe είναι πάρα πολύ μεγάλη, 450.03 και 408.97 mg/m²y αντίστοιχα, σε σχέση με τις άλλες χρονιές γεγονός που οφείλεται στη μεγάλη συχνότητα βροχοπτώσεων μετά από έντονη μεταφορά σκόνης στην ατμόσφαιρα της περιοχής.

Όπως φαίνεται από τις τιμές που καταγράφονται στον πίνακα 4.13 και το παραπάνω γράφημα όσο εντονότερη είναι η εναπόθεση σκόνης και κατ' επέκταση η εναπόθεση TFe τόσο μικρότερη είναι η διαλυτότητα του Fe και κατ' επέκταση η εναπόθεση του DSRFe και Fe(II). Κατά την χρονική περίοδο που μελετάμε στην παρούσα εργασία (2007-2013) η ροή του DSRFe είναι σχετικά σταθερή με εξαίρεση το έτος 2012 κατά το οποίο παρατηρείται η μεγαλύτερη τιμή, 7.37 mg/m²y. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην πολύ μικρή εναπόθεση σκόνης, η οποία σε συνδυασμό με το χαμηλό pH, λόγω των συχνών βοριάδων που επικρατούσαν καθ' όλη τη διάρκεια του έτους και μετέφεραν στην περιοχή όξινες ενώσεις, είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της διαλυτότητας του Fe. Πιο συγκεκριμένα κατά το μήνα Ιανουάριο-12 παρατηρείται η μεγαλύτερη ροή διαλυτού Fe (εικόνα 4.27), 2.60 mg/m².

Να σημειώσουμε ότι το 2005 και 2006 παρατηρείται μεγαλύτερη διαλυτότητα Fe σε σχέση με τα επόμενα χρόνια. Αυτό ίσως να οφείλεται στην γενική αλλαγή του pH που παρατηρήθηκε στο νερό της βροχής (αύξηση pH - μείωση της διαλυτότητας Fe).



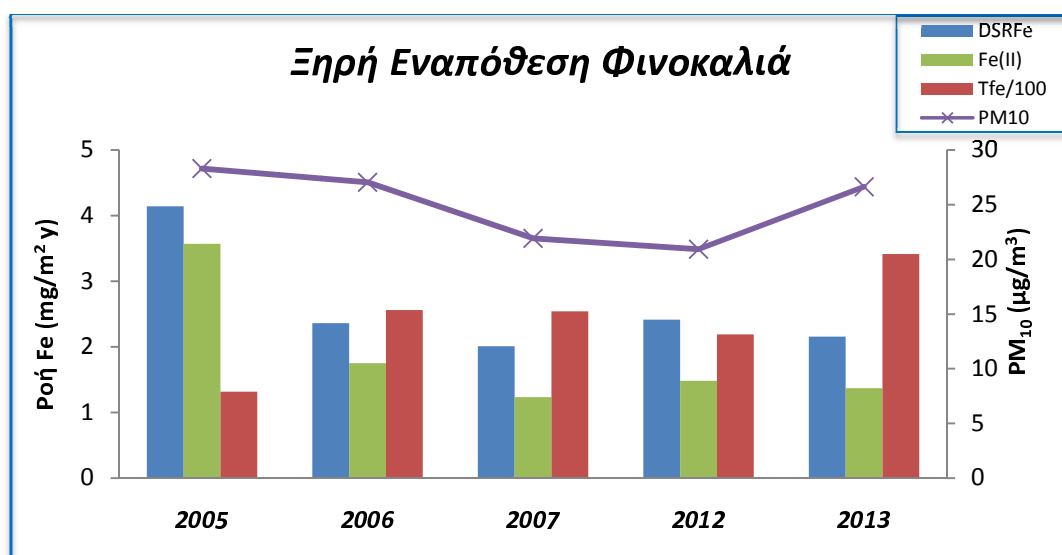
Εικόνα 4.36: Διαχρονική διακύμανση μορφών Fe στην υγρή εναπόθεση της Φινοκαλιάς.

Όσον αφορά τώρα την περιοχή της Φινοκαλιάς παρατηρούμαι και εδώ ότι όσο μεγαλύτερη είναι η εναπόθεση TFe τόσο μικρότερη είναι η διαλυτότητα του Fe και κατ' επέκταση η εναπόθεση του DSRFe και Fe(II). Μεταξύ των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας και της Theodosi et al., 2010 παρατηρείται μια σημαντική διαφοροποίηση για την περιοχή της Φινοκαλιάς. Σε σύγκριση με τις υπόλοιπες χρονιές το 2006 παρατηρείται μια πάρα πολύ μεγάλη ροή TFe, 305.19 mg/m²y, τιμή μεγαλύτερη και από την αντίστοιχη στην περιοχή του Ηρακλείου, γεγονός που δικαιολογήθηκε από το ότι η βροχόπτωση σημειώθηκε χρονικά πρώτα στη Φινοκαλιά και έπειτα στο Ηράκλειο. Λαμβάνοντας υπόψη ότι πρόκειται για ένα μόνο επεισόδιο, τον Μάρτιο-06, μπορούμε να υποθέσουμε συγκρίνοντας με τις τιμές των άλλων ετών ότι πρόκειται για ένα μεμονωμένο περιστατικό. Επίσης το έτος 2005 παρατηρείται μεγαλύτερη διαλυτότητα Fe σε σχέση με τα άλλα χρόνια. Αυτό ίσως να οφείλεται και εδώ στην γενική αλλαγή του pH που παρατηρήθηκε στο νερό της βροχής (αύξηση pH - μείωση της διαλυτότητας Fe).

Συγκρίνοντας τις δύο υπό μελέτη περιοχές, το Ηράκλειο αποτελεί ένα μεγάλο αστικό κέντρο, όπου σημαντικό ρόλο στις ποσότητες του TFe που εναποτίθενται παίζει πέρα από τα επεισόδια σκόνης (κύρια πηγή Fe) και ο ανθρωπογενής παράγοντας. Αξίζει να σημειώσουμε ότι ο δειγματολήπτης που είναι τοποθετημένος στο χώρο του πανεπιστημίου επηρεάζεται άμεσα από τις εκπομπές του εργοστασίου παραγωγής ενέργειας (Δ.Ε.Η) το οποίο βρίσκεται σε ακτίνα μερικών χιλιομέτρων. Ακόμα η σύσταση του εδάφους γύρο από το χώρο του πανεπιστημίου μπορεί να αποτελέσει επιπρόσθετη τοπική πηγή μόλυνσης. Σε αντίθεση η Φινοκαλιά βρίσκεται σε μια απομακρυσμένη περιοχή και η πετρώδης σύσταση του εδάφους ασκεί μικρότερη τοπική μόλυνση. Όσον αφορά την Φινοκαλιά αξίζει να σημειωθεί ότι τα δείγματα παραμένουν χωρίς συντηρητικό για μεγάλο χρονικό διάστημα (περίπου 7 ημέρες) με αποτέλεσμα να υπάρχει σοβαρός κίνδυνος απώλειας ποσότητας διαλυμένου Fe καθώς μπορεί να καταναλωθεί από τους μικροοργανισμούς.

Κατά τη χρονική περίοδο που μελετάμε στην παρούσα εργασία, παρατηρούμε ότι η εναπόθεση σκόνης και κατ' επέκταση TFe είναι κατά πολύ μεγαλύτερη στην περιοχή του Ηρακλείου σε σχέση με τη Φινοκαλιά, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της διαλυτότητας του Fe στην περιοχή του Ηρακλείου. Η παρατήρηση αυτή ενισχύεται από το γεγονός ότι η μέση μάζα σκόνης των δειγμάτων για τη Φινοκαλιά είναι μόλις 4.3 mg σε σχέση με το Ηράκλειο που είναι σχεδόν η τριπλάσια και συγκεκριμένα 12.7 mg. Επειδή όμως η ποσότητα του TFe που εναποτίθεται στο Ηράκλειο σε σχέση με την Φινοκαλιά είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από την Φινοκαλιά, η εναπόθεση τελικά του διαλυτού Fe άρα και βιοδιαθέσιμου Fe κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα και στις δύο περιοχές.

Αξίζει να σημειώσουμε ότι τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε πλήρη αντίθεση με παλιότερα αποτελέσματα (Theodosi et al., 2010), τα οποία όμως όπως αναφέραμε και προηγουμένως στηρίζονται σε μετρήσεις μόνο δύο ετών και σε ένα μεμονωμένο περιστατικό κατά την διάρκεια αυτών.



Εικόνα 4.37: Διαχρονική διακύμανση μορφών Fe για την ξηρή εναπόθεση της Φινοκαλιάς συναρτήσει της συγκέντρωσης των σωματιδίων PM₁₀.

Κατά την ξηρή εναπόθεση ο συνολικός Fe διατηρείται σχεδόν σταθερός με την διαλυτότητα να ακολουθεί την ίδια τάση όπως και στην υγρή εναπόθεση. Σε αντίθεση με την υγρή εναπόθεση, η οποία πιάνει μόνο τα επεισόδια σκόνης κατά τα οποία είχαμε βροχόπτωση, η ξηρή εναπόθεση πιάνει όλα τα επεισόδια σκόνης που σημειώνονται κατά την ξηρή περίοδο. Αυτό φαίνεται και από την συγκέντρωση των σωματιδίων PM₁₀ (σκόνη) που σε γενικές γραμμές ακολουθεί την ίδια τάση με το TFe, όπως φαίνεται και στο γράφημα.

Συγκρίνοντας την υγρή και ξηρή εναπόθεση στην περιοχή της Φινοκαλιάς παρατηρούμε ότι η ροή του TFe είναι μεγαλύτερη στη ξηρή εναπόθεση ενώ αντίθετα η ροή του DSRFe είναι μεγαλύτερη στην υγρή εναπόθεση λόγω της μικρότερης ποσότητας μάζας της σκόνης, καθώς όπως έχουμε αναφέρει η διαλυτότητα του Fe μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας της σκόνης και την αύξηση του pH.

4.3.10. Συνολική Εναπόθεση Fe

Στον πίνακα που ακολουθεί και σύμφωνα με όσα προαναφέραμε παρουσιάζονται οι συνολικές ροές των μορφών Fe για την περιοχή της Φινοκαλιάς, μέσο αθροίσματος της υγρής και ξηρής εναπόθεσης, για τα έτη 2007, 2012 και 2013, που μελετάμε στην παρούσα εργασία, καθώς και αποτελέσματα παλιότερων αποτελεσμάτων (Theodosi et al., 2010).

	TFe (mg/m ² y)	DSRFe (mg/m ² y)	Fe(II) (mg/m ² y)	Πηγή
2005	203.38	12.25	9.92	Theodosi et al., 2010
2006	561.24	5.94	4.40	--/--
2007	337.49	4.52	2.86	Παρούσα Μελέτη
2012	250.16	5.81	3.74	--/--
2013	390.21	4.13	2.58	--/--

Πίνακας 4.14: Συνολικές ροές των μορφών Fe σε mg/(m²y) στη περιοχή της Φινοκαλιάς, για τα έτη 2007, 2012 και 2013, καθώς και για παλιότερη μελέτη στην περιοχή.

Συνοψίζοντας καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι στην υπό μελέτη περιοχή (Κρήτη) για την χρονική περίοδο που μελετάμε στην παρούσα εργασία, ο κυρίαρχος μηχανισμός εναπόθεσης TFe φαίνεται να είναι η ξηρή εναπόθεση (πίνακας 4.15). Αποτέλεσμα το οποίο βρίσκεται σε συμφωνία με τη γενική άποψη ότι ο κυρίαρχος μηχανισμός εναπόθεσης στην Ανατολική λεκάνη της Μεσόγειο δείχνει να είναι η ξηρή εναπόθεση (Kubilay et al., 2000).

Η συνεισφορά της υγρής και ξηρής εναπόθεσης, κατά το χρονικό διάστημα που μελετάμε στην παρούσα εργασία, όσον αφορά τον συνολικό διαλυτό και άρα βιοδιαθέσιμο Fe κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα και για τους δύο τρόπους εναπόθεσης, παρουσιάζοντας μια έντονη και παράλληλα ξεκάθαρη τάση. Από τον Οκτώβριο μέχρι τον Μάιο, η βροχή αποτελεί τον κύριο τρόπο ατμοσφαιρικής εισροής στα θαλάσσια οικοσυστήματα, ενώ από τον Μάιο μέχρι τον Οκτώβριο ο σίδηρος εναποτίθεται κυρίως μέσω της σκόνης από την ξηρή εναπόθεση.

	TFe	DSRFe	Fe(II)	Πηγή
% Υγρή Εναπόθεση	44.9	63.2	62.1	Theodosi et al., 2010
% Ξηρή Εναπόθεση	55.1	36.8	37.9	
% Υγρή Εναπόθεση	16.51	53.90	54.76	Παρούσα Μελέτη
% Ξηρή Εναπόθεση	83.49	46.10	45.24	

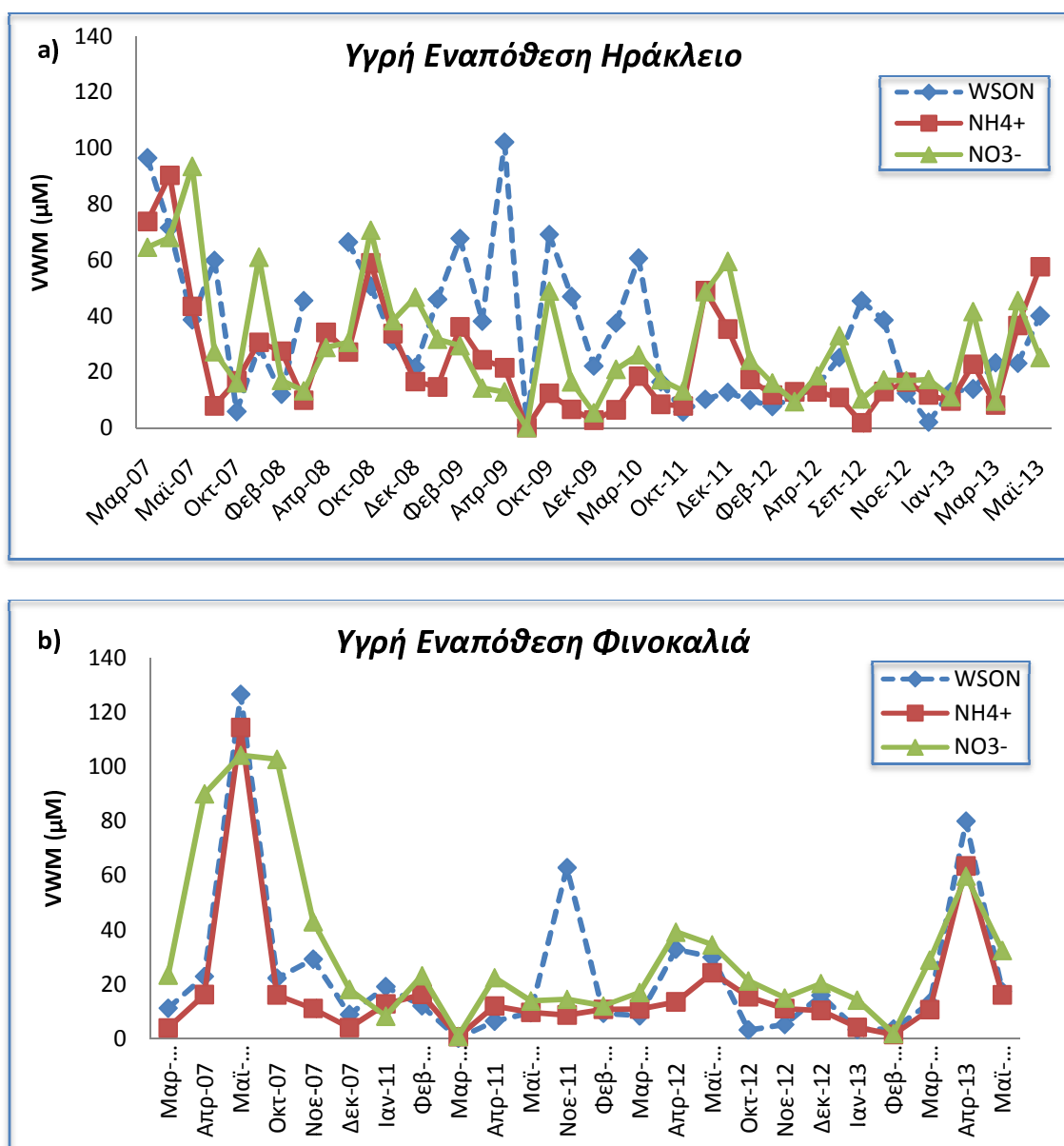
Πίνακας 4.15: Ποσοστό υγρής και ξηρής εναπόθεσης στη περιοχή της Φινοκαλιάς για τις μορφές Fe συνολικά για το 2007, 2012 και 2013 καθώς και για παλιότερη μελέτη στην περιοχή.

Η ομοιότητα της ξηρής εναπόθεσης με το νερό της θάλασσας, ως αναφορά το pH, κάνει τη βιογεωχημική σημασία του διαλυτού σιδήρου, βασισμένη στις τιμές της ξηρής εναπόθεσης, πιο ρεαλιστική.

4.4. Υγρή Εναπόθεση Οργανικού Αζώτου

4.4.1. Γενικά

Στην παρούσα μελέτη γίνεται μια προσπάθεια να κατανοηθεί ο ρόλος της υγρής ατμοσφαιρικής εναπόθεσης του WSON στο οικοσύστημα της Α. Μεσογείου, αναλύοντας δείγματα υγρής εναπόθεσης τα οποία συλλέχθηκαν από την περιοχή του Ηρακλείου (n=106) και της Φινοκαλιάς (n=68). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων του WSON παρουσιάζονται στις παρακάτω εικόνες ως μηνιαία μέση τιμή του σταθμισμένου όγκου (Volume-Weighted mean, VWM), τόσο για την περιοχή του Ηρακλείου όσο και για την περιοχή της Φινοκαλιάς.



Εικόνα 4.38: Μέση μηνιαία συγκέντρωση του οργανικού και ανόργανου αζώτου κατά τη χρονική περίοδο που μελετάμε στη περιοχή του Ηρακλείου (α) και της Φινοκαλιάς (β).

Η μέση συγκέντρωση του WSON κατά τη χρονική περίοδο που μελετάμε στην περιοχή του Ηρακλείου και της Φινοκαλιάς προσδιορίστηκε ίση με $33.9 \pm 39.5 \mu\text{M}$ (VWM $23.70 \mu\text{M}$) και $25.0 \pm 28.8 \mu\text{M}$ (VWM $17.31 \mu\text{M}$), αντίστοιχα. Όσον αφορά το ανόργανο άζωτο η μέση συγκέντρωση των νιτρικών (NO_3^-) προσδιορίστηκε στα $33.3 \pm 32.4 \mu\text{M}$ (VWM $23.27 \mu\text{M}$) για την περιοχή του Ηρακλείου και στα $35.3 \pm 33.1 \mu\text{M}$ (VWM $30.48 \mu\text{M}$) για την περιοχή της Φινοκαλιάς, ενώ η μέση συγκέντρωση των αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+) προσδιορίστηκε ίση με $28.1 \pm 32.7 \mu\text{M}$ (VWM $19.97 \mu\text{M}$) για τη περιοχή του Ηρακλείου και $20.1 \pm 26.2 \mu\text{M}$ (VWM $16.66 \mu\text{M}$) για τη περιοχή της Φινοκαλιάς. Στον πίνακα 4.16 παρατίθενται αναλυτικά οι τιμές αυτές καθώς και το εύρος των διακυμάνσεων που παρατηρήθηκε σε κάθε περίπτωση, ενώ στον πίνακα 4.17 παρατίθενται οι τιμές του VWM.

	M.O (μM) WSON	M.O (μM) NH_4^+	M.O (μM) NO_3^-
Υγρή Εναπόθεση Ηράκλειο	33.9 ± 39.5 (0-198.6)	28.1 ± 32.7 (1.9-195.9)	33.3 ± 32.4 (4.9-173.8)
Υγρή Εναπόθεση Φινοκαλιά	25.0 ± 28.8 (0-156.5)	20.1 ± 26.2 (0-182.7)	35.3 ± 33.1 (0-158.5)

Πίνακας 4.16: Μέση συγκέντρωση του WSON, NH_4^+ και NO_3^- κατά την χρονική περίοδο που μελετάμε, στη περιοχή του Ηρακλείου και της Φινοκαλιάς.

	VWM (μM) WSON	VWM (μM) NH_4^+	VWM (μM) NO_3^-
Υγρή Εναπόθεση Ηράκλειο	23.70	19.97	23.27
Υγρή Εναπόθεση Φινοκαλιά	17.31	16.66	30.48

Πίνακας 4.17: VWM του WSON, NH_4^+ και NO_3^- κατά την χρονική περίοδο που μελετάμε, στη περιοχή του Ηρακλείου και της Φινοκαλιάς.

Η μέση συγκέντρωση του οργανικού αζώτου που μετρήθηκε στην υγρή εναπόθεση στη περιοχή της Φινοκαλιάς είναι σχετικά μικρότερη από την αντίστοιχη που μετρήθηκε στη περιοχή του Ηρακλείου. Η διαφορά αυτή μπορεί να εξηγηθεί λαμβάνοντας υπόψη τα χαρακτηριστικά της κάθε περιοχής. Η Φινοκαλιά είναι μια παράκτια περιοχή, απομακρυσμένη από αστικά κέντρα και με μικρή ανθρώπινη δραστηριότητα. Το οργανικό άζωτο που μετρήσαμε εκεί προέρχεται, μέσω αέριας μεταφοράς, είτε από άλλες περιοχές είτε από φυσικές, μη ανθρωπογενείς, πηγές.

Αντίθετα το Ηράκλειο είναι ένα μεγάλο παράκτιο αστικό κέντρο, το οποίο επηρεάζεται από τις τοπικές πηγές ρύπανσης, βιομηχανία-αυτοκίνητα και πολλά άλλα. Επομένως στο οργανικό άζωτο που μετρήθηκε, εκτός των ποσοτήτων που μεταφέρθηκαν, και αυτού που παρήχθη από φυσικές πηγές, μπορεί να συνεισφέρουν και οι τοπικές πηγές του που υπάρχουν στη περιοχή. Είναι επομένως λογική μια μικρή διαφορά στη μέση συγκέντρωση του οργανικού αζώτου μεταξύ των δύο περιοχών.

4.4.2. Σύγκριση με Άλλες Μελέτες

Κάνοντας μια αναδρομή στην υπάρχουσα βιβλιογραφία που αφορά το προσδιορισμό της συγκέντρωσης του WSON καθώς και το ποσοστό αυτού στο συνολικό άζωτο, σε δείγματα βροχής, δημιουργήθηκε ο πίνακας 4.18.

Περιοχή	Περίοδος Δειγματοληψία	WSON (μM)	WSON %	n	Βιβλιογραφία
<u>Αγροτική</u> Maraba (Amazonia)	-	22 ± 4	-	6	Cornell et al., 1995
Βραζιλία (Recife)	-	3 ± 1	-	11	Cornell et al., 1995
Β. Αγγλία (Merlewood)	2000-2002	12	18	68	Cape et al., 2004
Α. Σκοτία (Bush)	2000-2002	15	33	54	Cape et al., 2004
Β. Σκοτία (Cairngorm)	2000-2002	2	5	30	Cape et al., 2004
Βενεζουέλα (Calabozo)	-	24	76	17	Pacheco et al., 2004
<u>Απομακρυσμένη</u> Βερμούδα	-	16 ± 7	-	18	Cornell et al., 1995
Αϊτή	-	13 ± 2	-	16	Cornell et al., 1995
Βενεζουέλα (Parupa)	-	24	92	24	Pacheco et al., 2004
Τασμανία	Νοεμ. 2000	7.2 ± 5.4	19	6	Mace et al., 2003b
<u>Αστική</u> Β. Αγγλία (Norwich)	2001-2002	30	24	25	Cape et al., 2004
Βενεζουέλα (Valencia)	-	57	62	30	Pacheco et al., 2004
Βενεζουέλα (Caracas)	-	58	61	9	Pacheco et al., 2004
<u>Παράκτια</u> ΒΑ. Αμερική (Virginia)	1996-1999	3.1	6.5	83	Keene et al., 2002
ΒΑ. Αμερική (Newark)	1997-1999	4.2	7.8	50	Keene et al., 2002
Χαβάι	1999-2000	0.4	16		Carrillo et al., 2002
Β. Καρολίνα (Wilmington)	2002-2003	4.6 ± 1.3	21	129	Kieber et al., 2005
Φλωρίδα (Tampa Bay)	2005	4.7 ± 2.7	8.9 ± 5.8	11	Calderon et al., 2007
ΝΔ. Τουρκία (Erdemli)	2000(1/3-17/5)	15 ± 31.3	17 ± 30	18	Mace et al., 2003a
Φινοκαλιά (Κρήτη)	2003-2006	18.6 ± 26.9	21	74	Violaki et al., 2010
Φινοκαλιά (Κρήτη)	2007, 2011-2013	24.0 ± 28.8	27	68	Παρούσα Μελέτη
Ηράκλειο (Κρήτη)	2007-2013	33.9 ± 39.5	37	106	Παρούσα Μελέτη

Πίνακας 4.18: Δεδομένα συγκέντρωσης του WSON και το ποσοστό αυτού στο συνολικό άζωτο σε δείγματα βροχής από διάφορες μελέτες .

Παρατηρούμε την ύπαρξη μιας χαρακτηριστικής διακύμανσης στη συγκέντρωση του WSON από περιοχή σε περιοχή. Επίσης είναι ελάχιστες οι μακροχρόνιες μελέτες που θα μας επέτρεπαν μια διαχρονική προσέγγιση στα επίπεδα συγκέντρωσης του οργανικού αζώτου. Όσον αφορά τη περιοχή της Α. Μεσογείου υπάρχουν μόνο δύο μελέτες από τις οποίες η μια αναφέρεται στην ίδια περιοχή με την παρούσα μελέτη (Mace et al., 2003a, Violaki et al., 2010).

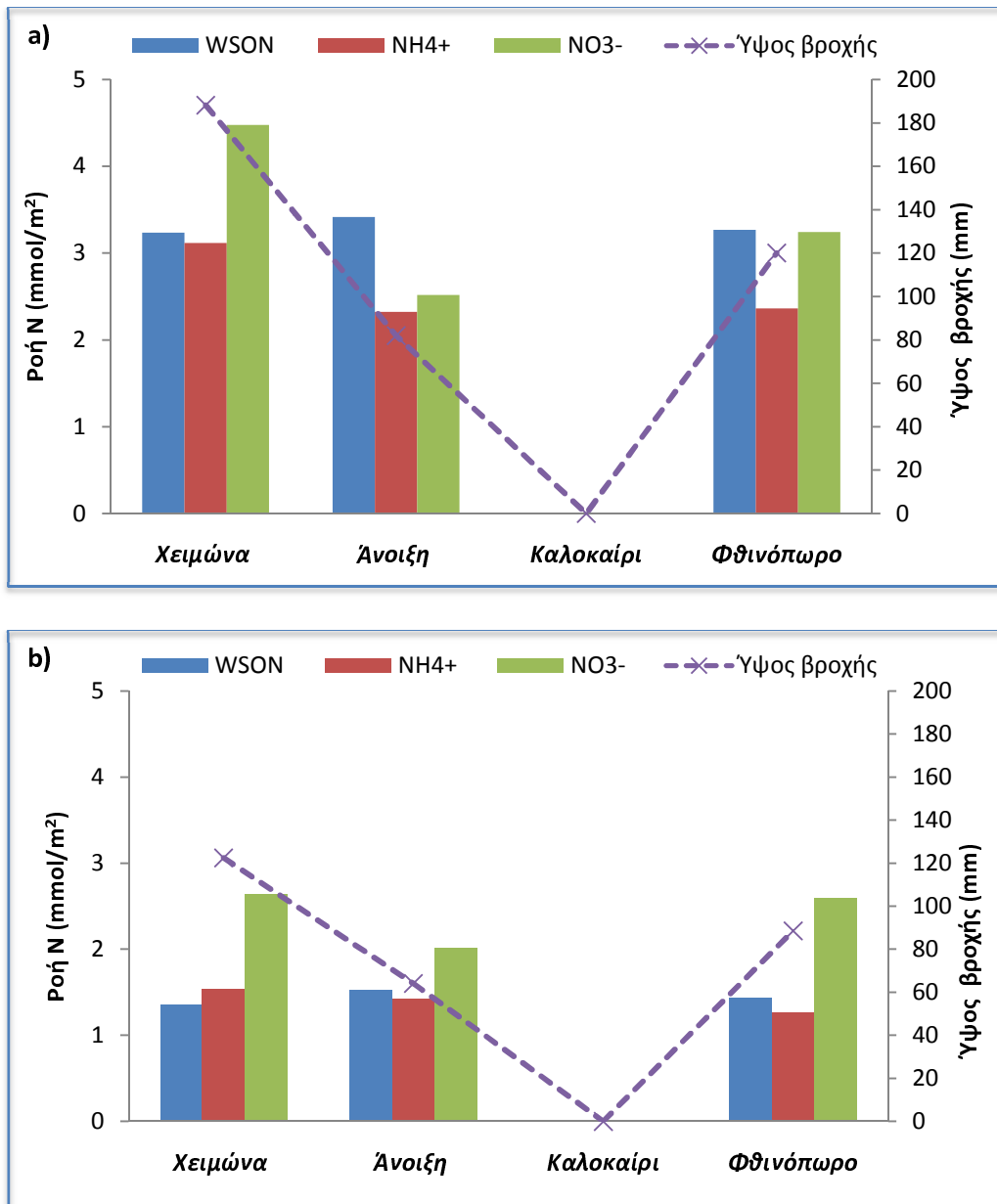
Συγκρίνοντας τα επίπεδα συγκέντρωσης του WSON καθώς και το ποσοστό αυτού στο συνολικό άζωτο, που προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη με τις υπόλοιπες περιοχές, όσον αφορά την περιοχή της Φινοκαλιάς παρατηρούμε ότι είναι συγκρίσιμα με τα αποτελέσματα των απομακρυσμένων αγροτικών παράκτιων περιοχών. Συγκεκριμένα όσον αφορά την Α. Μεσόγειο κυμαίνονται περίπου στο ίδιο επίπεδο (με μια σχετικά μικρή αύξηση) με τα αποτελέσματα παλιότερης μελέτης που πραγματοποιήθηκε στην ίδια περιοχή (Violaki et al., 2010). Αξίζει να σημειώσουμε ότι στη παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε μια καινούρια μέθοδος προσδιορισμού του συνολικού αζώτου (Analyzer TOC-V_{CSH} & TNM-1) σε αντίθεση με την Persulfate Method που χρησιμοποιούταν παλιότερα (Violaki et al., 2010). Οι δυο μέθοδοι έχουν συγκριθεί και βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία, οπότε δεν τίθεται θέμα εγκυρότητας ως προς την νέα μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε.

Όσον αφορά την περιοχή του Ηρακλείου η συγκέντρωση του WSON καθώς και το ποσοστό αυτού στο συνολικό άζωτο, που προσδιορίστηκε στη παρούσα μελέτη είναι σαφώς μεγαλύτερο και συγκρίσιμο με τα επίπεδα που προσδιορίστηκαν στα μεγάλα αστικά κέντρα όπως το Norwich της Β.Αγγλίας (Cape et al., 2004).

Αξίζει να σημειωθεί ότι για την συγκεκριμένη περιοχή της Α. Μεσογείου (Κρήτη) υπάρχουν παλιότερα αποτελέσματα από μια μεταπτυχιακή διατριβή (MSc Ζαρμπάς, 2003), στην οποία το ποσοστό συμμετοχής του οργανικού αζώτου στο συνολικό άζωτο προσδιορίστηκε για την περιοχή της Φινοκαλιάς στα 27% και στην περιοχή του Ηρακλείου στα 39%. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής βρίσκονται σε πλήρη συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης.

4.4.3. Εποχική Διακύμανση Οργανικού Αζώτου

Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η εποχικότητα της υγρής εναπόθεσης του WSON αλλά και των ανόργανων μορφών αζώτου. Ως χειμώνας θεωρήθηκαν οι μήνες από Δεκέμβριο έως Φεβρουάριο, Άνοιξη οι μήνες Μάρτιος έως Μάιος, Καλοκαίρι οι μήνες Ιούνιος έως Αύγουστος (περίοδος χωρίς βροχόπτωση) και Φθινόπωρο οι μήνες Σεπτέμβριος έως Νοέμβριος.

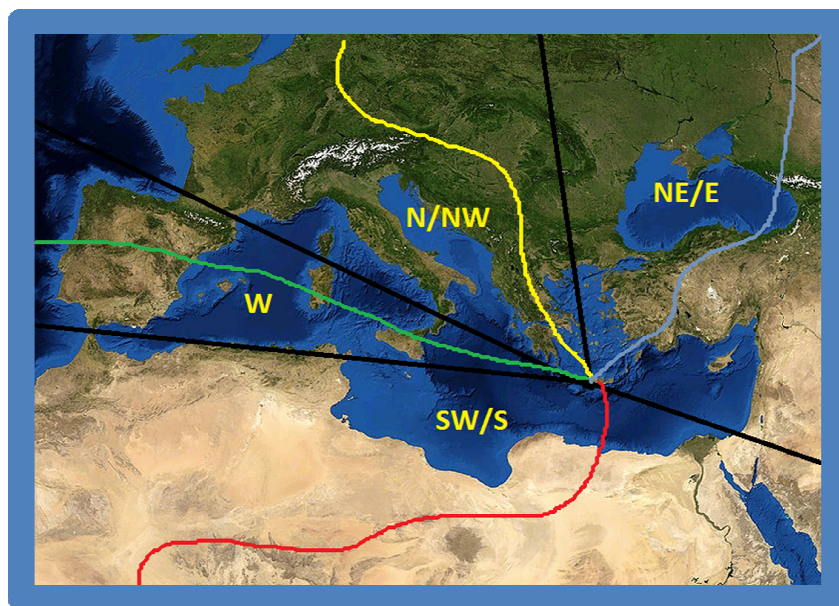


Εικόνα 4.39: Εποχιακή μεταβολή της υγρής εναπόθεσης του οργανικού και ανόργανου αζώτου συναρτήσει του ύψους της βροχής στη περιοχή του Ηρακλείου (a) και της Φινοκαλιάς (b).

Συγκρίνοντας τις δύο περιοχές, Ηράκλειο και Φινοκαλιά, παρατηρούμε ότι στη περιοχή της Φινοκαλιάς, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, το ύψος της βροχόπτωσης είναι αρκετά μικρότερο σε σχέση με αυτό του Ηρακλείου, με αποτέλεσμα να παρατηρούνται και αρκετά χαμηλότερες ροές, τόσο οργανικού όσο και ανόργανου αζώτου.

Παρόλα αυτά, τόσο στη περιοχή του Ηρακλείου όσο και στη περιοχή της Φινοκαλιάς, το χειμώνα η υγρή εναπόθεση του οργανικού και ανόργανου αζώτου είναι μεγαλύτερη λόγω του μεγαλύτερου ύψους βροχόπτωσης κατά τη διάρκεια των μηνών αυτών. Παρατηρούμε ότι το ανόργανο άζωτο και ιδιαίτερα τα νιτρικά ιόντα ακολουθούν πολύ καλά το ύψος της βροχόπτωσης κάτι που δεν συμβαίνει όμως με την υγρή εναπόθεση του WSON. Την άνοιξη και το φθινόπωρο, ενώ το ύψος έχει ελαττωθεί περίπου κατά ένα παράγοντα 2 συγκριτικά με τον χειμώνα, η υγρή εναπόθεση του WSON βρέθηκε να είναι ίδια ή κατά πολύ πάνω από το μισό της χειμερινής. Η διαπίστωση αυτή μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι το ύψος της βροχόπτωσης δεν φαίνεται να είναι ο μοναδικός παράγοντας που επηρεάζει τα επίπεδα εναπόθεσης του WSON.

Η επίδραση της προέλευσης των αέριων μαζών φαίνεται να είναι εξίσου σημαντική. Η μελέτη της επίδρασης των αερίων μαζών στα επίπεδα των συγκεντρώσεων του οργανικού αζώτου σε δείγματα υγρής εναπόθεσης έγινε με την βοήθεια των αντίστοιχων ρετροπορειών τους.



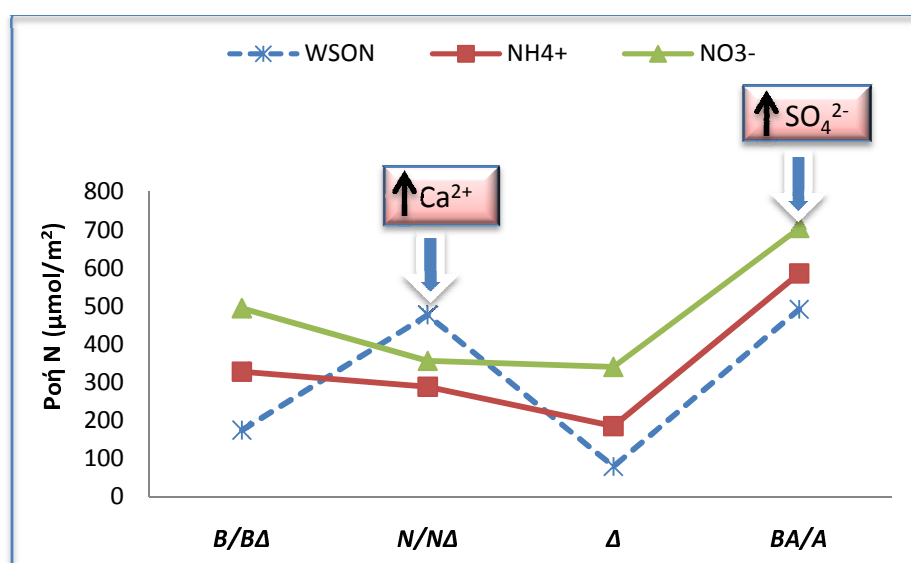
Εικόνα 4.40: Οι επικρατέστερες πορείες αερίων μαζών για τα επίπεδα αζώτου, στη περιοχή της Φινοκαλιάς.

Οι ρετροπορείες υπολογίζονται σε 24ωρη βάση σε ύψος 1km και 3km με την βοήθεια του προγράμματος HYSPLIT-4 (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model, Draxler and Hess, 1998). Με επίκεντρο το σταθμό της Φινοκαλιάς ξεχώρισαν τέσσερεις τομείς, που επηρεάζουν τα επίπεδα εναπόθεσης του WSON, ανάλογα με την προέλευση των αέριων μαζών οι οποίοι απεικονίζονται στην εικόνα 4.40 ενώ στον πίνακα που ακολουθεί δίδεται η μέση τιμή των ροών εναπόθεσης του οργανικού και του ανόργανου αζώτου αλλά και των μη θαλάσσιας προέλευσης κατιόντων ασβεστίου ($nss-Ca^{2+}$) και των μη θαλάσσιας προέλευσης θειικών ανιόντων ($nss-SO_4^{2-}$).

Τομέας	n	WSON ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	NH ₄ ⁺ ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	NO ₃ ⁻ ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	Ca ²⁺ ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	SO ₄ ²⁻ ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)
B/ΒΔ	16	175.2	328.7	495.1	166.8	446.0
N/ΝΔ	25	477.1	288.8	356.8	2044.1	353.3
Δ	8	80.0	185.7	341.2	444.5	201.9
BA/A	14	491.8	586.2	705.1	568.9	686.9

Πίνακας 4.19: Κατανομή των μέσων τιμών ροών του οργανικού και ανόργανου N, καθώς και των Ca^{2+} και SO_4^{2-} ως προς την πορεία των ανέμων στην υγρή εναπόθεση της περιοχής του Ηρακλείου.

Οι μεγαλύτερες τιμές υγρής εναπόθεσης, όπως φαίνεται και στην εικόνα 4.41, παρατηρούνται όταν επικρατούν ΒΑ/Α άνεμοι αλλά και Ν/ΝΔ άνεμοι. Οι ΒΑ/Α άνεμοι ως γνωστόν εμπλουτίζουν την ατμόσφαιρα με ανθρωπογενείς ρύπους, γεγονός που αποδεικνύεται και από την υψηλή συγκέντρωση των $nss-SO_4^{2-}$ ($686.1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$), ενώ οι Νότιοι άνεμοι, των οποίων η συχνότητα αυξάνεται την άνοιξη και το φθινόπωρο, μεταφέρουν σκόνη από την έρημο της Σαχάρας, γεγονός το οποίο αποδεικνύεται και από την υψηλή συγκέντρωση των $nss-Ca^{2+}$ ($2044.1 \mu\text{mol}/\text{m}^2$).



Εικόνα 4.41: Γραφική απεικόνιση των μέσων τιμών ροών του οργανικού και ανόργανου N ως προς την πορεία των ανέμων στην υγρή εναπόθεση της περιοχής του Ηρακλείου.

Πρέπει να αναφέρουμε ότι κατά τη κατανομή των δειγμάτων σύμφωνα με την προέλευση των αέριων μαζών δεν συμπεριλήφθηκαν όλα τα δείγματα της υγρής εναπόθεσης καθώς σε κάποια δεν ήταν δυνατόν να καθοριστεί η κατεύθυνση του ανέμου λόγω της μεικτής του προέλευσης. Συμπεριλήφθηκαν τα δείγματα εκείνα των οποίων η δειγματοληψία διήρκησε μικρό χρονικό διάστημα και η πορεία του ανέμου ήταν σταθερή στη διάρκεια της δειγματοληψίας. Επίσης η μελέτη για την προέλευση των αέριων μαζών πραγματοποιήθηκε μόνο για την περιοχή του Ηρακλείου καθώς για την περιοχή της Φινοκαλιάς τα δείγματα που συλλέγονταν ήταν στην πραγματικότητα εβδομαδιαία οπότε ήταν δύσκολο να προσδιοριστεί η ακριβής προέλευση των αερίων μαζών.

Συνοψίζοντας, σύμφωνα με όσα αναφέρθηκαν παραπάνω η συγκέντρωση του WSON είναι μεγαλύτερη την άνοιξη και το φθινόπωρο, καθώς κατά τους μήνες αυτούς επικρατούν οι N/ND άνεμοι οι οποίοι όπως αναφέραμε προηγουμένως μεταφέρουν μεγάλες ποσότητες σκόνης από την Β. Αφρική. Η σκόνη θεωρείται ένα άριστο προσροφητικό μέσο τόσο για τις αζωτούχες οργανικές ενώσεις όσο και για κάποια είδη μικροοργανισμών (Griffin et al., 2001, Prospero et al., 2004). Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το ότι την άνοιξη παρατηρείται στην ατμόσφαιρα υψηλή συγκέντρωση γύρης και σπόρων λόγω της ανθοφορίας αλλά και μικροοργανισμοί, τα οποία θεωρούνται σημαντικές πρωτογενείς βιογενείς πηγές του ατμοσφαιρικού WSON (Mathias-Maser et al., 1999), έχουν ως αποτέλεσμα το φαινόμενο αυτό να γίνεται εντονότερο.

Αξίζει να σημειώσουμε ότι τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης όσον αφορά την εποχική διακύμανση του WSON σε δείγματα υγρής εναπόθεσης, βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με παλιότερα αποτελέσματα στην ίδια υπό εξέταση περιοχή (Violaki et al., 2010).

4.4.4. Συσχέτιση Οργανικού Αζώτου με Διάφορα Ιόντα

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η "ταυτότητα" για την πλειονότητα των οργανικών αζωτούχων ενώσεων δεν είναι ακόμα γνωστή. Η προέλευση του οργανικού αζώτου, με βάση τις ως τώρα μελέτες μπορούμε να πούμε ότι είναι τόσο βιογενής όσο και ανθρωπογενής, ενώ μπορεί να σχηματιστεί τόσο δευτερογενώς όσο και πρωτογενώς. Με σκοπό να αντλήσουμε κατά το δυνατόν περισσότερες πληροφορίες για τις πηγές και το γίγνεσθαι του WSON, στην ενότητα αυτή θα μελετήσουμε την συσχέτιση που παρουσιάζει το οργανικό άζωτο με διάφορα ιόντα, όπως τα αμμωνιακά (NH_4^+) και τα νιτρικά (NO_3^-) που αποτελούν τις κυριότερες μορφές ανόργανου αζώτου που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα, καθώς και με τα μη θαλάσσια προέλευσης ιόντα του ασβεστίου (nss-Ca^{2+}).

Αμμωνιακά/Νιτρικά

Στον πίνακα 4.20 είναι συγκεντρωμένη η ετήσια υγρή εναπόθεση των οργανικών και ανόργανων μορφών αζώτου για την περιοχή του Ηρακλείου κατά τη διάρκεια της χρονικής περιόδου που μελετάμε στην παρούσα εργασία. Παρατηρούμε ότι κατά την διάρκεια του έτους 2007 η υγρή εναπόθεση του οργανικού και ανόργανου αζώτου είναι κατά πολύ μεγαλύτερη συγκριτικά με τα άλλα έτη, γεγονός που μπορεί να οφείλεται στο μεγαλύτερο ύψος βροχόπτωσης κατά το έτος αυτό αλλά και στα πολύ έντονα επεισόδια σκόνης από της έρημο της Σαχάρας τα οποία όπως έχουμε αναφέρει αποτελούν άριστο προσροφητικό μέσο τόσο για τις οργανικές αζωτούχες ενώσει όσο και για κάποια είδη μικροοργανισμών.

Έτος	Υγρή Εναπόθεση Ηράκλειο ¹² (mmol/m^2)			
	TDN	WSON	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻
2007	48.3	17.3 (35.7%)	13.6 (28.1%)	17.5 (36.2%)
2008	24.7	7.2 (29.1%)	8.0 (32.4%)	9.5 (38.4%)
2009	20.7	10.7 (51.7%)	5.1 (24.7%)	4.9 (23.6%)
2010	18.5	9.7 (52.4%)	3.2 (17.3%)	5.6 (30.3%)
2012	26.8	5.4 (20.2%)	9.3 (34.6%)	12.1 (45.2%)
2013	15.9	5.5 (34.9%)	4.6 (29.2%)	5.7 (35.9%)
Average	25.8	9.3 (37.3%)	7.3 (27.2%)	9.2 (34.9%)

Πίνακας 4.20: Ετήσια υγρή εναπόθεση του οργανικού και ανόργανου αζώτου στη περιοχή του Ηρακλείου.

¹² Το 2011 ο δειγματολήπτης του Ηρακλείου ήταν εκτός λειτουργίας

Όπως φαίνεται στην πίτα που απεικονίζεται παρακάτω, στη περιοχή του Ηρακλείου, τα WSON φαίνεται να αποτελούν κατά μέσο όρο το **37.3 %** του συνολικού αζώτου στην υγρή εναπόθεση, αποτελώντας την κύρια μορφή N, με μια μέση ροή εναπόθεσης 9.3 mmol/m^2 . Ακολουθούν οι ανόργανες μορφές αζώτου, με τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) να αποτελούν κατά μέσο όρο το **34.9 %** του συνολικού αζώτου στην υγρή εναπόθεση με μια μέση ροή εναπόθεσης 9.2 mmol/m^2 , ενώ τα αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+) αντιπροσωπεύουν ένα ποσοστό της τάξεως του **27.7 %**, με μια μέση ροή εναπόθεσης 7.3 mmol/m^2 .



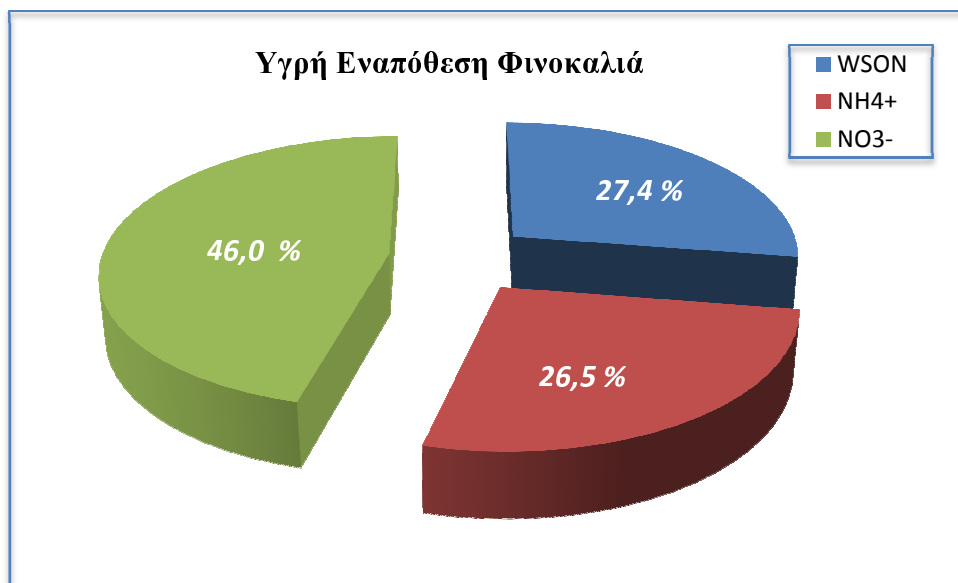
Εικόνα 4.42: Ποσοστά συνεισφοράς των WSON, NO_3^- και NH_4^+ στο ολικό άζωτο της υγρής εναπόθεσης για την χρονική περίοδο που μελετάμε στην περιοχή του Ηρακλείου.

Αντίστοιχα για την περιοχή της Φινοκαλιάς στον πίνακα 4.21 είναι συγκεντρωμένη η ετήσια υγρή εναπόθεση των οργανικών και ανόργανων μορφών αζώτου για τη διάρκεια της χρονικής περιόδου που μελετάμε στην παρούσα εργασία. Παρατηρούμε ότι κατά την διάρκεια του έτους 2007 η υγρή εναπόθεση του οργανικού και ανόργανου αζώτου είναι κατά πολύ μεγαλύτερη συγκριτικά με τα άλλα έτη, γεγονός που μπορεί να οφείλεται και εδώ όπως και στην περιοχή του Ηρακλείου στο μεγαλύτερο ύψος βροχόπτωσης κατά το έτος αυτό αλλά και στα πολύ έντονα επεισόδια σκόνης από της έρημο της Σαχάρας τα οποία όπως έχουμε αναφέρει αποτελούν άριστο προσροφητικό μέσο τόσο για τις οργανικές αζωτούχες ενώσει όσο και για κάποια είδη μικροοργανισμών

Έτος	Υγρή Εναπόθεση Φινοκαλιάς ¹³ (mmol/m ²)			
	TDN	WSON	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻
2007	31.4	8.9 (28.2%)	9.0 (28.7%)	13.5 (43.1%)
2012	12.9	4.1 (32.1%)	2.9 (22.4%)	5.9 (45.5%)
2013	10.6	2.3 (22.0%)	3.0 (28.5%)	5.2 (49.5%)
Average	18.3	5.1 (27.4%)	5.0 (26.5%)	8.2 (46.0%)

Πίνακας 4.21: Ετήσια υγρή εναπόθεση του οργανικού και ανόργανου αζώτου στη περιοχή της Φινοκαλιάς.

Όπως φαίνεται στην πίτα που απεικονίζεται παρακάτω, στη περιοχή της Φινοκαλιάς, τα νιτρικά ιόντα (NO₃⁻) φαίνεται να αποτελούν κατά μέσο όρο το **46.0 %** του συνολικού αζώτου στην υγρή εναπόθεση, αποτελώντας την κύρια μορφή N, με μια μέση ροή εναπόθεσης 8.2 mmol/m². Ακολουθεί το WSON το οποίο φαίνεται να αποτελεί κατά μέσο όρο το **27.4 %** του συνολικού αζώτου στην υγρή εναπόθεση, με μια μέση ροή εναπόθεσης 5.1 mmol/m², ενώ τα αμμωνιακά ιόντα (NH₄⁺) αντιπροσωπεύουν ένα ποσοστό της τάξεως του **26.5 %**, με μια μέση ροή εναπόθεσης 5.0 mmol/m².



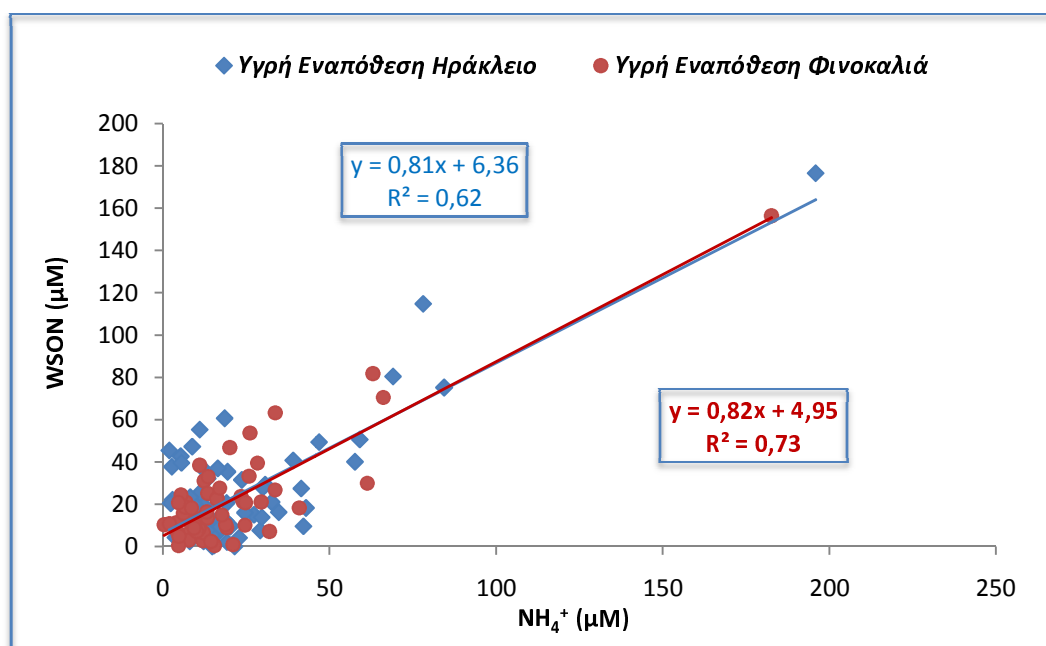
Εικόνα 4.43: Ποσοστά συνεισφοράς των WSON, NO₃⁻ και NH₄⁺ στο ολικό άζωτο της υγρής εναπόθεσης για την χρονική περίοδο που μελετάμε στην περιοχή της Φινοκαλιάς.

¹³ Το 2008 - 2011 δεν είχε κρατηθεί δείγμα για τις αναλύσεις του αζώτου από την περιοχή της Φινοκαλιάς.

Συγκρίνοντας τις δύο υπό μελέτη περιοχές, η εναπόθεση του οργανικού αζώτου φαίνεται να είναι λίγο μεγαλύτερη στην περιοχή του Ηρακλείου σε σχέση με τη Φινοκαλιά, γεγονός που δικαιολογείται από το ότι στο Ηράκλειο, ως μεγάλο αστικό κέντρο, σημαντικό ρόλο παίζουν και οι τοπικές πηγές ρύπανσης οι οποίες φαίνεται να αυξάνουν κάπως το κλάσμα του WSON. Επιπλέον επιβεβαίωση σε όσα αναφέρθηκαν προηγουμένως αποτελεί η παρατήρηση ότι στην περιοχή του Ηρακλείου η εναπόθεση του οργανικού αζώτου είναι εξίσου σημαντική με την εναπόθεση των νιτρικών, ενώ στην περιοχή της Φινοκαλιάς η εναπόθεση του οργανικού αζώτου φαίνεται να είναι εξίσου σημαντική με τα αμμωνικά.

Παρόλα αυτά τόσο στη περιοχή του Ηρακλείου όσο και στην περιοχή της Φινοκαλιάς η εναπόθεση του οργανικού αζώτου είναι αρκετά σημαντική σε σχέση με την αντίστοιχη εναπόθεση των νιτρικών και αμμωνικών, καθώς και στις δύο περιπτώσεις το ποσοστό συμμετοχής του οργανικού αζώτου ξεπερνά το 25 % της ολικής εναπόθεσης αζώτου

Προσπαθώντας να αξιολογήσουμε τις πιθανές πηγές των οργανικών αζωτούχων ενώσεων σε δείγματα υγρής εναπόθεσης, πραγματοποιείται συσχέτιση του WSON με τα αμμωνιακά και τα νιτρικά ιόντα που αποτελούν τις κύριες μορφές του ανόργανου αζώτου. Όσον αφορά τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) δεν βρέθηκε καμία σημαντική συσχέτιση μεταξύ αυτών και του WSON σε δείγματα υγρής εναπόθεσης, τόσο για την περιοχή του Ηρακλείου όσο και της Φινοκαλιάς. Αντίθετα όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα, παρουσιάζεται μια αρκετά καλή συσχέτιση μεταξύ του WSON και των αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+), τόσο στην περιοχή του Ηρακλείου όσο και της Φινοκαλιάς.



Εικόνα 4.44: Συσχέτιση μεταξύ του WSON και των αμμωνιακών ιόντων (NH_4^+) κατά τη χρονική περίοδο της μελέτης, στη περιοχή του Ηρακλείου (μπλε) και στη περιοχή της Φινοκαλιάς (κόκκινο).

Τόσο στην περιοχή του Ηρακλείου όσο και της Φινοκαλιάς τα αμμωνιακά ιόντα (NH_4^+) κατέχουν σχεδόν το ίδιο ποσοστό έναντι του συνολικού αζώτου στην εκάστοτε περιοχή (27.7 % στο Ηράκλειο και 26.5 % στη Φινοκαλιά). Η καλή συσχέτιση που παρουσιάζεται μεταξύ των WSON και των NH_4^+ ιόντων μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι πολλές οργανικές ενώσεις περιέχουν στο μόριο τους την αμινο ομάδα, όπως οι αμίνες (Zhang et al., 2001).

Όπως φαίνεται και στην εικόνα 4.44, η συσχέτιση που παρουσιάζεται για την περιοχή του Ηρακλείου (κλίση 0.81 και $R^2=0.62$) και της Φινοκαλιάς (κλίση 0.82 και $R^2=0.73$) είναι πάρα πολύ καλή, γεγονός το οποίο υποδεικνύει ότι η παρουσία του WSON τόσο στη περιοχή του Ηρακλείου όσο και στη περιοχή της Φινοκαλιάς οφείλεται στο μεγαλύτερο ποσοστό σε βιογενείς εκπομπές (ίδια προέλευση και στις δυο περιοχές). Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε απόλυτη συμφωνία με αντίστοιχα αποτελέσματα πρόσφατης μελέτης που πραγματοποιήθηκε σε δείγματα αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα του Ile Rousse της Κορσικής στη Δ. Μεσόγειο, μια απομακρυσμένη παράκτια περιοχή όπως και η Φινοκαλιά (MSc Μητσοτάκη, 2014).

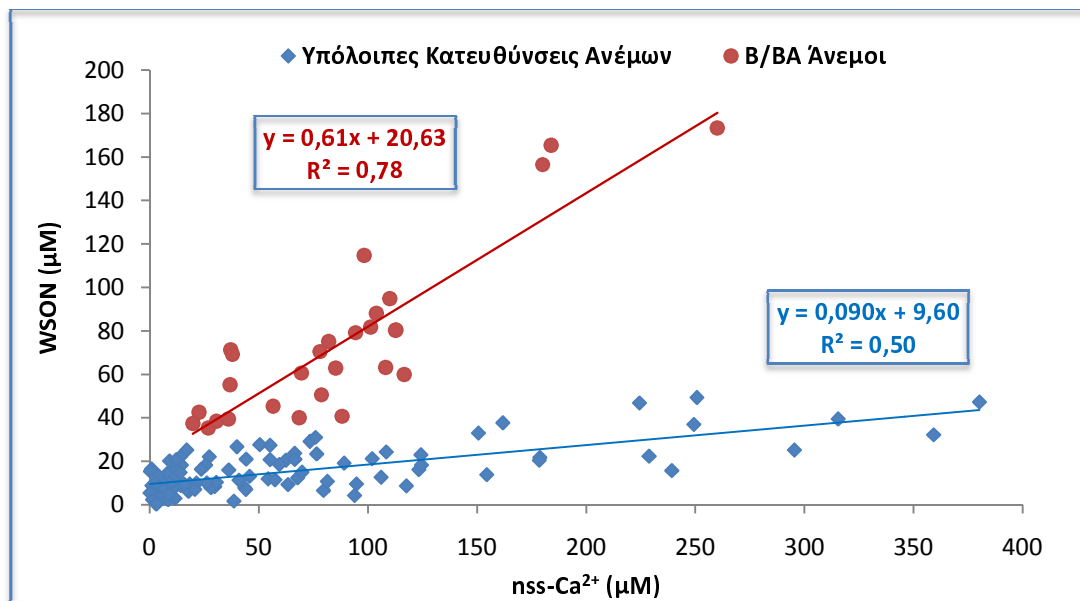
Αξίζει να επισημάνουμε ότι με τον όρο βιογενείς εκπομπές δεν εννοούμε μόνο τις φυσικές βιογενείς εκπομπές αλλά κυρίως εκείνες που οφείλονται σε ανθρώπινες δραστηριότητες όπως η χρήση λιπασμάτων και εντομοκτόνων σε καλλιεργήσιμα εδάφη. Οι εκπομπές αυτές παρουσιάζονται ως βιογενείς ενώ στην πραγματικότητα πρόκειται για ανθρωπογενείς εκπομπές ή πιο σωστά εκπομπές ηπειρωτικής προέλευσης.

Μη-θαλάσσιας προέλευσης ιόντα ασβεστίου (nss- Ca^{2+})

Η ύπαρξη μεγάλων ποσοτήτων ασβεστίου στην ατμόσφαιρα και κατ' επέκταση στο νερό της βροχής σχετίζεται με τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης από τη Β. Αφρική και συγκεκριμένα στην περιοχή μας από την έρημο της Σαχάρας. Επομένως τα ιόντα Ca^{2+} προέρχονται από τη σκόνη ως βασικό συστατικό του καλσίτη (CaCO_3).

Το οργανικό άζωτο ενσωματώνεται σε ατμοσφαιρικά σωματίδια πρωτογενώς από την άμεση προσρόφιση οργανικών ενώσεων στην αέρια φάση πάνω στην επιφάνεια σωματιδίων (Cornell et al., 2003, Calderon et al., 2007) ή δευτερογενώς μέσω χημικών αντιδράσεων. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει η σκόνη θεωρείται πολύ καλή προσροφητική επιφάνεια όχι μόνο για ενώσεις του αζώτου αλλά ακόμα και για ζωντανούς βιολογικούς οργανισμούς.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 4.45 παρατηρήθηκε συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του WSON και των μη-θαλάσσιας προέλευσης ιόντων ασβεστίου (nss- Ca^{2+}) για τα δείγματα της υγρής εναπόθεσης, τόσο από την περιοχή του Ηρακλείου όσο και από την περιοχή της Φινοκαλιάς.



Εικόνα 4.45: Συσχέτιση μεταξύ του WSON και των μη-θαλάσσιας προέλευσης ιόντων ασβεστίου (nss-Ca²⁺) σε δείγματα υγρής εναπόθεσης κατά τη χρονική περίοδο που μελετάμε στο Ηράκλειο και τη Φινοκαλιά.

Η σημαντική συσχέτιση μεταξύ του WSON και των ιόντων nss-Ca²⁺ αποδεικνύει ότι η παρουσία των αζωτούχων οργανικών ενώσεων συνδέονται με τα φαινόμενα μεταφοράς σκόνης από τη Β. Αφρική. Πιο συγκεκριμένα οι συγκεντρώσεις του WSON, σε συνδυασμό με αυτές του nss-Ca²⁺, προδίδουν τη σχέση που υπάρχει μεταξύ του οργανικού αζώτου και της σκόνης στην ατμόσφαιρα και κατ' επέκταση στο νερό της βροχής, επιβεβαιώνοντας το γεγονός ότι η σκόνη αποτελεί άριστο προσροφητικό μέσο των οργανικών αζωτούχων ενώσεων αλλά και των μικροοργανισμών.

Να σημειώσουμε ωστόσο ότι για ορισμένα δείγματα υγρής εναπόθεσης, τόσο στην περιοχή του Ηρακλείου όσο και της Φινοκαλιάς, παρατηρείται πολύ υψηλή συγκέντρωση WSON, ενώ αντίθετα η συγκέντρωση των nss-Ca²⁺ είναι σχετικά χαμηλή. Την χρονική περίοδο που συλλέχτηκαν τα δείγματα αυτά οι άνεμοι που επικρατούσαν στην περιοχή ήταν B/BA, γεγονός που σημαίνει ότι είναι εμπλουτισμένοι περισσότερο με ανθρωπογενής ρύπους, οι οποίοι εκτός από τα NO_x περιέχουν και οργανικές αζωτούχες ενώσεις οι οποίες μπορεί να είναι προϊόντα καύσεων. Όπως μπορούμε να δούμε και στην εικόνα 4.45, όπου φαίνεται η συσχέτιση της συγκέντρωσης των ιόντων Ca²⁺ με το WSON, τα κόκκινα σημεία αναφέρονται σε δείγματα κατά τα οποία επικρατούσαν κυρίως B/BA άνεμοι με R²=0.78, ενώ τα μπλε σημεία αναφέρονται κυρίως σε ανέμους Δ, ΒΔ και Ν/ΝΔ προέλευσης με R²=0.50.

Το φαινόμενο αυτό έχει αναφερθεί ξανά στο παρελθόν σε δείγματα αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου (Violaki and Mihalopoulos, 2010, Mace et al., 2003a). Αντίθετα στη Δυτική Μεσόγειο, σε πρόσφατη μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε δείγματα αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα του Ile Rousse της Κορσικής (MSc Μητσοτάκη, 2014), δεν φαίνεται να υπάρχει καμία στατιστικά σημαντική συσχέτιση μεταξύ των WSON και $nss-Ca^{2+}$.

Συνοψίζοντας, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι και στις δυο περιοχές, Ηράκλειο και Φινοκαλιάς, η παρουσία του WSON οφείλεται τόσο σε βιογενείς εκπομπές (φυσικής προέλευσης) όσο και σε ανθρωπογενείς (ηπειρωτικής προέλευσης). Επιπλέον τόσο στο Ηράκλειο όσο και στη Φινοκαλιά σύμφωνα με τα όσα ειπώθηκαν παραπάνω, τα επεισόδια σκόνης φαίνεται να εμπλουτίζουν την ατμόσφαιρα και κατ' επέκταση το νερό της βροχής σε οργανικό άζωτο γεγονός που δικαιολογεί την διαπίστωση ότι η συγκέντρωση του WSON είναι μεγαλύτερη την άνοιξη και το φθινόπωρο, καθώς κατά τους μήνες αυτούς επικρατούν οι N/ΝΔ άνεμοι οι οποίοι όπως αναφέραμε προηγουμένως μεταφέρουν μεγάλες ποσότητες σκόνης από την Β. Αφρική. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με το ότι την άνοιξη βρίσκονται σε έξαρση οι βιογενείς πηγές του αζώτου, έχουν ως αποτέλεσμα το φαινόμενο αυτό να γίνεται ακόμα εντονότερο.

4.5. Βιογεωχημική Σημασία της Ατμοσφαιρικής Εναπόθεσης του Fe και του WSON στην Περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου

4.5.1. Εκτίμηση Συγκέντρωσης Διαλυτού Σιδήρου στη Στήλη Νερού της Ανατολικής Μεσογείου

Η συμβολή του διαλυτού σιδήρου της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στα επιφανειακά ύδατα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένης της διαλυτότητας του σιδήρου, της φωτοαναγωγής του Fe(II) και της συμπλοκοποίησης του Fe στο νερό της βροχής και της θάλασσας (Jickells and Spokes 2001).

Η ροή εναπόθεσης (F_x) του σιδήρου εκφράζεται από το γινόμενο της συγκέντρωσης του Fe (C_x) και της ταχύτητας εναπόθεσης (V_d) που προκύπτει από βιβλιογραφικά δεδομένα και ισούται με τον λόγο του ύψους (H) του στρώματος του νερού προς το χρόνο ζωής του Fe (t_x).

$$F_x = C_x \cdot V_d = \frac{C_x \cdot H}{t_x} \quad (\text{Εξίσωση 4.4})$$

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν για την συνολική ατμοσφαιρική εισροή του σιδήρου στην Ανατολική Μεσόγειο, συμπεριλαμβανομένου τόσο της υγρής όσο και της ξηρής εναπόθεσης (πίνακας 4.14), η συνολική εναπόθεση διαλυτού σιδήρου (DSRFe) κυμαίνεται από 4.13 έως 5.81 mg Fe m⁻² y⁻¹.

Επομένως έχοντας προσδιορίσει τη συνολική ατμοσφαιρική εναπόθεση του διαλυτού σιδήρου (F_x) και χρησιμοποιώντας το μέσο όρο ενός μικτού στρώματος βάρους 80m ($H=80\text{m}$, Statham and Hart 2005), για χρόνο ζωής ένα χρόνο ($t_x=1\text{y}$ Statham and Hart 2005) μπορούμε να υπολογίσουμε τις αναμενόμενες συγκεντρώσεις του διαλυτού Fe (C_x) στην Ανατολική Μεσόγειο. Σύμφωνα λοιπόν με τα παραπάνω για ένα μικτό στρώμα βάρους 80m αναμένεται να κυμαίνονται από 0.92 έως 1.30 nmol Fe lt⁻¹.

Οι τιμές του διαλυτού Fe που υπολογίστηκαν στην παρούσα εργασία βρίσκονται σε σχετική συμφωνία με παλιότερη μελέτη στη περιοχή (Theodosi et al., 2010) καθώς και με την μελέτη των Statham and Hart 2005 που πραγματοποιήθηκε στο Κρητικό Πέλαγος, τα αποτελέσματα της οποίας έδειξαν ότι η συμβολή του διαλυτού σιδήρου στη στήλη του νερού για το Κρητικό Πέλαγος βρέθηκαν 1.44 και 1.95 nmol Fe lt⁻¹ για τους μήνες Μάρτιο και Σεπτέμβριο αντίστοιχα.

4.5.2. Συμμετοχή στην Ανάπτυξη του Φυτοπλαγκτού

Η παραγωγικότητα ενός θαλάσσιου οικοσυστήματος συνδέεται στενά με την διαθεσιμότητα της περιοχής σε θρεπτικά συστατικά και ιχνοστοιχεία. Η Μεσόγειος θάλασσα και ιδιαίτερα η ανατολική λεκάνη της Μεσογείου θεωρείται ως μια από τις πιο oligοτροφικές περιοχές στο κόσμο. Ενώ σε παγκόσμια κλίμακα τα επίπεδα εναπόθεσης ατμοσφαιρικών σωματιδίων που απαντώνται στη Μεσόγειο είναι από τα υψηλότερα που έχουν βρεθεί (21 g/m^2) (Guerzoni et al., 1999). Στη Δυτική Μεσόγειο η υγρή εναπόθεση θεωρείται ως ένας από τους πιο αποτελεσματικούς μηχανισμούς εναπόθεσης σκόνης, ενώ στην Ανατολική Μεσόγειο κυρίαρχος μηχανισμός δείχνει να είναι η ξηρή εναπόθεση (Kubilay et al., 2000).

Προκείμενου να διαπιστωθεί εάν η συνολική ροή του διαλυτού Fe είναι σε θέση να καλύψει τις ανάγκες για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού για την λεκάνη της Ανατολικής Μεσογείου, πραγματοποιήθηκε μια εκτίμηση των βιολογικών απαιτήσεων σε σίδηρο. Μέσω των δεδομένων που παρουσιάστηκαν και σε συνδυασμό με αποτελέσματα για την ξηρή εναπόθεση του αζώτου στην Α. Μεσόγειο (Violaki et al., 2010) υπολογίζεται παρακάτω η συνεισφορά του ατμοσφαιρικού σιδήρου για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού.

Ο υπολογισμός της ποσότητας του Fe που απαιτείται για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτόν (Fe^R) δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\text{Fe}^R = N^{aero} \left(\text{Fe}/N \right)^{\text{phyto}} \quad (\text{Εξίσωση 4.5})$$

όπου N^{aero} είναι η ροή εναπόθεσης του αζώτου και $(\text{Fe}/N)^{\text{phyto}}$ είναι η αναλογία Fe:N για το φυτοπλαγκτόν η οποία ισούται με $86 \text{ } \mu\text{mol/mol}$ (Baker et al., 2003). Ας σημειωθεί ότι η μάζα του φυτοπλαγκτού είναι μη-διαζωτροφική.

Εφόσον λοιπόν για τη ξηρή περίοδο το διαλυτό κομμάτι του N και Fe από την εναπόθεση είναι περίπου 45.1 mmol/m^2 (Violaki et al., 2010) και $39.3 \text{ } \mu\text{mol/m}^2$ (παρούσα εργασία) αντίστοιχα υπολογίζουμε το Fe^R . Το ποσοστό του διαλυτού Fe που απαιτείται για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού είναι μικρότερο από 10% του συνολικού διαλυτού Fe που συνεισφέρεται μέσω της ξηρής ατμοσφαιρικής εναπόθεσης (Fe^{aero}), επιβεβαιώνοντας ότι εναποτίθενται επαρκής ποσότητες Fe, με περίσσεια σιδήρου πάνω από 90%, στα επιφανειακά ύδατα του ανατολικού τμήματος της Μεσογείου μέσω της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης. Η άποψη αυτή βρίσκεται σε απόλυτη συμφωνία με παλιότερα αποτελέσματα στην περιοχή της Α. Μεσογείου (Theodosi et al., 2010).

Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη την εξαιρετικά χαμηλή παραγωγικότητα της Μεσογείου και τις μεγάλες εισροές σκόνης από τη Σαχάρα (και κατά συνέπεια Fe) στην Ανατολική Μεσόγειο σχετικά με τη Δυτική, φαίνεται ότι ο διαλυτός Fe δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού της περιοχής.

Σημείωση: Στα απομακρυσμένα από την ακτή επιφανειακά νερά της Μεσογείου, η μεταβολή στην διαβάθμιση των θρεπτικών συστατικών, εμφανίζει έντονη εποχικότητα. Καθ' όλη τη διάρκεια της άνοιξης και για ένα μέρος του φθινόπωρου, εξαιτίας της τήξης των πάγων και των αυξημένων γεγονότων κατακρήμνισης, οι εκροές των ποταμών και η διάβρωση του εδάφους παραμένουν το κυρίαρχο μονοπάτι μεταφοράς ενώσεων και ιχνοστοιχείων. Κατά τη θερινή περίοδο όμως παρατηρείται έντονη στρωματοποίηση των νερών της Μεσογείου, πράγμα 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 πολύ ιδιαίτερο ρόλο στο παράγοντα: **ατμοσφαιρική εναπόθεση** (Bergametti et al., 1992, Migon and Sadroni 1999), όπου κύριος μηχανισμός κατά την θερινή περίοδο που εμφανίζεται αυτή η διαστρωμάτωση αποτελεί η ξηρή εναπόθεση και για αυτό το λόγο χρησιμοποιήθηκε και στον παραπάνω υπολογισμό.

4.5.3. Συμμετοχή στο Κύκλο του Αζώτου

Όπως προαναφέραμε ο σίδηρος είναι ένα ιδιαίτερα σημαντικό ιχνοστοιχείο για διάφορα ενζυμικά οικοσυστήματα όπως: η φωτοσύνθεση, η κυτταρική αναπνοή και η αφομοίωση του αζώτου από τους μικροοργανισμούς (βακτήρια όπως τα *Trichodesmium* sp.). Η ατμοσφαιρική εναπόθεση Fe μπορεί να επηρεάσει τον κύκλο του αζώτου στα θαλάσσια οικοσυστήματα, καθώς μπορεί να επηρεάσει τον ρυθμό αφομοίωσης του αζώτου (Paerl et al., 1994, Howard and Rees, 1996, Falkowski et al., 1997).

Η αφομοίωση του αζώτου στα φυσικά ύδατα πραγματοποιείται μέσω διαζωτροφικών κυανοβακτηρίων. Το σημαντικότερο εκ των οποίων είναι το *Trichodesmium* sp. και εμφανίζεται σε τροπικά και υποτροπικά oligοτροφικά θαλάσσια οικοσυστήματα. Απαιτεί 5 με 10 φορές περισσότερο σίδηρο από το φυτοπλαγκτόν (Kustka et al., 2003) και παρέχει περίπου το μισό από το απαιτούμενο N για την παραγωγικότητα των oligοτροφικών περιοχών. Ως εκ τούτου είναι σημαντικός παράγοντας για τον βιογεωχημικό κύκλο του αζώτου και κατ' επέκταση και του άνθρακα.

Σύμφωνα με τον λόγο του Radfield η αναλογία N/P, ώστε οι συνθήκες ανάπτυξης στους ωκεανούς να είναι ευνοϊκές είναι 16. Στη Μεσόγειο όμως έχει παρατηρηθεί ένας πολύ διαφορετικός λόγος, πιο συγκεκριμένα ο λόγος N/P αυξάνεται από 22 στη Δυτική Μεσογειακή λεκάνη σε 24 με 29 στην Ανατολική (Markaki et al., 2003), ενώ η τιμή για την ευρύτερη περιοχή της Κρήτης, που είναι και το σημείο στο οποίο εστιάζει η παρούσα μελέτη, είναι 26.8 (Krom et al., 1991, 1992).

Ο πολύ διαφορετικός λόγος και η αύξηση του μπορεί να οφείλεται είτε στο γεγονός ότι ο φώσφορος απομακρύνεται από το επιφανειακό στρώμα του νερού είτε σε αύξηση της συνεισφοράς του N. Υπάρχει μεγάλη αβεβαιότητα σχετικά με την συνεισφορά N καθώς μπορεί να είναι ατμοσφαιρικής προέλευσης (N^{aero}) ή να προκύπτει από διαζωτροφική παραγωγή (N^{fix}).

Η υπόθεση του Krom (1991) ότι ο P απομακρύνεται από το επιφανειακό στρώμα του νερού, μέσω ανόργανων διαδικασιών προσρόφησης σε σωματίδια ατμοσφαιρικής προέλευσης, απεδείχθη ότι δεν επαρκεί για να δικαιολογήσει την παρατηρούμενη αναλογία N/P (Ridame et al., 2003). Η ερμηνεία του φαινομένου λοιπόν έγκειται στην αύξηση της συνεισφοράς N, είτε ατμοσφαιρικής εναπόθεσης είτε λόγω δέσμευσης από διαζωτροφικά βακτήρια. Σύμφωνα με πρόταση των Civitarese et al., 1998, τα νερά της Ανατολικής Μεσογείου εμπλουτίζονται με NO_3^- Αδριατικής προέλευσης.

Μέσω των δεδομένων που παρουσιάστηκαν και σε συνδυασμό με αποτελέσματα για την ξηρή εναπόθεση του αζώτου στην Α. Μεσόγειο (Violaki et al., 2010) μπορεί να υπολογιστεί το ποσό δέσμευσης αζώτου που μπορεί να υποκινηθεί μέσω διαζωτροφικής παραγωγής (N^{fix}).

Ο υπολογισμός της αφομοίωσης αζώτου που, N^{fix} , που προκαλείται από τη εναπόθεση Fe, δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$N^{fix} = (Fe^{aero} - Fe^R) \left[(Fe/N)^{fixers} \right]^{-1} \quad (\text{Εξίσωση 4.6})$$

όπου Fe^{aero} και Fe^R είναι η ροή εναπόθεσης σιδήρου και η συνεισφορά του ατμοσφαιρικού Fe για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού αντίστοιχα, ενώ $(Fe/N)^{fixers}$ είναι η αναλογία Fe:N στα διαζωτροφικά κυανοβακτήρια και κυμαίνεται από 2.8 έως 4.9 mmol/mol (Baker et al., 2003).

Εφόσον λοιπόν για την ξηρή περίοδο το διαλυτό κομμάτι Fe από την εναπόθεση είναι περίπου 39.3 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ και η Fe^R αντιστοιχεί στο 10% του συνολικού διαλυτού Fe που συνεισφέρετε μέσω ατμοσφαιρικής εναπόθεσης Fe^{aero} , μπορούμε να υπολογίσουμε το N^{fix} . Το ποσό δέσμευσης N που υποκινείται από *Trichodesmium* sp. κυμαίνεται μεταξύ 7.2-12.7 mmol N m^{-2} , τιμές σημαντικά μικρότερες (3.5-6 φορές) από την παρατηρούμενη ροή ατμοσφαιρικής εναπόθεσης αζώτου (45.1 mmol m^{-2} , Violaki et al., 2010).

Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα ότι η αύξηση της συνεισφοράς N οφείλεται κατά κύριο λόγο στην ατμοσφαιρική εναπόθεση καθώς είναι κατά πολύ μεγαλύτερη από τη διαζωτροφική παραγωγή.

4.5.4. Ο ρόλος της Υγρής Εναπόθεσης του WSON στην Παραγωγικότητα των Θαλάσσιων Οικοσυστημάτων

Η βιοδιαθεσιμότητα των υδατοδιαλυτών αζωτούχων οργανικών ενώσεων εξαρτάται από τη χημική τους σύσταση, το είδος των μικροοργανισμών στους οποίους εκτίθενται, το χρόνο έκθεσης τους όπως επίσης και από τις φυσικές συνθήκες εναπόθεσης του (Wedyan et al., 2007). Σύμφωνα με τους Bronk et al. (2007) το κλάσμα των υδατοδιαλυτών αζωτούχων οργανικών ενώσεων με βάση τη βιοδιαθεσιμότητα του αποτελείται από δύο χαρακτηριστικά μέρη. Το πρώτο περιέχει ενώσεις που μπορούν να αποικοδομηθούν βιολογικά σε βάθος χρόνου μηνών ή και ετών όπως είναι οι χουμικές αζωτούχες ενώσεις, ενώ το άλλο αποτελείται κυρίως από εύκολα αποικοδομήσιμες και σε σύντομο χρονικό διάστημα ενώσεις όπως είναι η ουρία και τα αμινοξέα.

Αρκετές μελέτες προσπάθησαν να καθορίσουν το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητας του WSON που απορρέει από χερσαία οικοσυστήματα σε ποτάμια και ρέματα. Έτσι οι Seitzinger & Sanders (1997) πρότειναν ότι το 40 με 72% του WSON μπορεί να αποικοδομηθεί σε διάστημα 10-15 ημερών από ετερότροφους μικροοργανισμούς. Αντίστοιχα, οι Bronk et al. (2002) πρότειναν ότι το 12-72% του WSON μπορεί να αποικοδομηθεί σε διάστημα μερικών ημερών, ενώ ο Wiegner et al. (2006) πρότεινε την αποικοδόμηση του 40% του WSON σε 6 ημέρες. Επίσης σε δείγματα ατμοσφαιρικών σωματιδίων στην Aqaba η βιοδιαθεσιμότητα του WSON κυμάνθηκε από 46-80% (Wedyan et al., 2007). Επομένως η εναπόθεση των υδατοδιαλυτών αζωτούχων οργανικών ενώσεων κατέχει ένα σημαντικό ρόλο στην πρωτογενή παραγωγή του θαλάσσιου οικοσυστήματος της Α. Μεσογείου.

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει ο κύριος μηχανισμός εναπόθεσης στην Ανατολική λεκάνη της Μεσογείου φαίνεται να είναι η ξηρή εναπόθεση. Σύμφωνα με παλιότερες μελέτες στην περιοχή της Α. Μεσογείου, κάτι αντίστοιχο φαίνεται να ισχύει και για την εναπόθεση του WSON, όπου μάλιστα η ξηρή εναπόθεση φαίνεται να κατέχει ένα πολύ σημαντικό ποσοστό, της τάξης του 78%, έναντι της συνολικής εναπόθεσης του WSON (Violaki et al., 2010). Στην παρούσα μελέτη λόγω αδυναμίας προσδιορισμού της ξηρής εναπόθεσης του WSON δεν καθιστή δυνατός ο προσδιορισμός της συνολικής εναπόθεσης του. Επομένως είναι δυνατόν να εξαχθούν συμπεράσματα μόνο για τον ρόλο της υγρής εναπόθεσης του WSON.

Θεωρώντας λοιπόν με βάση τα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω ότι η βιοδιαθεσιμότητα του WSON κυμαίνεται από 40 έως 70% και δεδομένου ότι η μέση υγρή εναπόθεση του WSON στην παρούσα μελέτη προσδιορίστηκε στα 7.9 mmol/(m²y) (ως μέση τιμή υγρής εναπόθεσης WSON Ηρακλείου και Φινοκαλιάς) μπορούμε να προβλέψουμε τη συμμετοχή του οργανικού N στα αποθέματα του άνθρακα. Έτσι σύμφωνα με το λόγο του Redfield C:N=6.625 που αντιπροσωπεύει ένα «υγιές» θαλάσσιο οικοσύστημα μπορούμε να θεωρήσουμε ότι η νέα παραγωγή άνθρακα, η οποία οφείλεται στο WSON που εναποτίθεται μέσω της βροχής, κυμαίνεται από 0.02 έως 0.04 mol C m⁻² y⁻¹.

Όσον αφορά την υγρή εναπόθεση του ανόργανου αζώτου στη παρούσα μελέτη προσδιορίστηκε στα 15.4 mmol/(m²y) (ως μέση τιμή υγρής εναπόθεσης WSON Ηρακλείου και Φινοκαλιάς) και επειδή είναι 100% βιοδιαθέσιμο θεωρούμε ότι είναι υπεύθυνο για την παραγωγή 0.1 mol C m⁻² y⁻¹. Είναι επομένως φανερό ότι το 20-40% της νέας παραγωγής του θαλάσσιου οικοσυστήματος της Α. Μεσογείου που οφείλεται στην υγρή εναπόθεση του αζώτου αποδίδεται στο κλάσμα των υδατοδιαλυτών αζωτούχων οργανικών ενώσεων.

Ένα αντίστοιχο ποσοστό, της τάξης του 20-30%, είχε προσδιοριστεί και παλιότερα για την περιοχή της Α. Μεσογείου (Violaki et al., 2010) με την διαφορά ότι η μελέτη εκείνη αφορούσε την συνολική ατμοσφαιρική εναπόθεση (υγρή και ξηρή εναπόθεση) σε αντίθεση με την παρούσα μελέτη στην οποία λήφθηκε υπόψη μόνο η υγρή εναπόθεση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα θρεπτικά συστατικά ατμοσφαιρικής προέλευσης αποτελούν σημαντικό κομμάτι των βιοδιαθέσιμων θρεπτικών συστατικών του ανώτερο στρώματος της στήλης του νερού. Το συγκεκριμένο φαινόμενο είναι ξεχωριστής σημασίας για τις oligοτροφικές θάλασσες, κυρίως κατά τις εποχές που παρατηρείται ελλιπής κάθετη ανάμιξη υδάτων. Μελέτες που εστίασαν στην Μεσόγειο έδειξαν ότι η εναπόθεση θρεπτικών συστατικών από την ατμόσφαιρα στους ωκεανούς, μέσω υγρής και ξηρής κατακρήμνισης, μπορεί να συνεισφέρει στην δραστηριοποίηση, άρα και αύξηση του φυτοπλαγκτού, υπό oligοτροφικές συνθήκες (Martin et al., 1989).

Συμφώνα με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης τα συμπεράσματα στα οποία καταλήγουμε είναι τα ακόλουθα:

Όσον αφορά την υγρή και ξηρή εναπόθεση του Fe:

- ✓ Η πολύ καλή συσχέτιση του TFe με το TAl και την αδιάλυτη μάζα σκόνης, καθώς και ο υπολογισμός του συντελεστή εμπλουτισμού (τιμή 1.11), έδειξαν ότι η κύρια πηγή σιδήρου, είναι τα επεισόδια σκόνης από την έρημο της Σαχάρας, η συμβολή της οποίας μάλιστα αντιπροσωπεύει κατά μέσο όρο το 93% της συνολική εναπόθεσης, ενώ μόλις το 7% οφείλεται σε ανθρωπογενείς εισροές.
- ✓ Οι μηνιαίες ροές των διαφόρων μορφών Fe επηρεάζονται από το ύψος της βροχόπτωσης του κάθε μήνα. Επομένως, στο Ηράκλειο λόγω του μεγαλύτερου ύψους βροχόπτωσης παρατηρούνται και μεγαλύτερες ροές σε σχέση με τη Φινοκαλιά.
- ✓ Η προέλευση των αερίων μαζών επηρεάζει τις ροές εναπόθεσης των διαφόρων μορφών Fe, με το TFe να παρουσιάζει μέγιστα σε N/ΝΔ ανέμους λόγω των έντονων επεισοδίων σκόνης από την έρημο της Σαχάρας ενώ, οι μέγιστες τιμές DSRFe εντοπίζονται στους Β ανέμους, οι οποίοι μεταφέρουν σημαντικές ποσότητες ανθρωπογενών ρύπων, αυξάνοντας τη διάλυση του Fe.
- ✓ Η μέση συγκέντρωση DSRFe προσδιορίστηκε στα 0.23 μM (VWM 0.17 μM) ενώ του TFe στα 21.20 μM (VWM 9.02 μM). Η συγκέντρωση τόσο του TFe όσο και του DSRFe είναι σημαντικά χαμηλότερη στη Φινοκαλιά σε σχέση με το Ηράκλειο, γεγονός που οφείλεται στο μικρότερο ύψος βροχόπτωσης που παρατηρείται στη Φινοκαλιά σε συνδυασμό με το ότι η ατμόσφαιρα ξεπλένεται χρονικά πρώτα στο Ηράκλειο.

- ✓ Η συσχέτιση του Fe(II) με τον DSRFe, έδειξε ότι Fe(II) αποτελεί το 70-73% του συνολικού διαλυμένου σιδήρου στο νερό της βροχής, ενώ για την ξηρή εναπόθεση το ποσοστό του Fe(II) φτάνει το 68%. Επομένως η ατμοσφαιρική εναπόθεση αποτελεί μια πολύτιμη πηγή Fe(II) της επιφάνειας της θάλασσας.
- ✓ Ο αυξημένος λόγος $\text{Fe(II)}_{(\text{aq})}/\text{Fe(III)}_{(\text{aq})}$ που παρατηρείται στα δείγματα βροχής, φαίνεται να οφείλεται στη παραγωγή υδατικού Fe(II) μέσω του καταλυτικού κύκλου Cu-Fe- HO_x . Όσο υψηλότερος είναι ο λόγος Cu/Fe τόσο υψηλότερος είναι και ο λόγο Fe(II)/Fe, γεγονός που υποδεικνύει ότι η παρουσία $\text{Cu}_{(\text{aq})}$ ευνοεί την παραγωγή $\text{Fe(II)}_{(\text{aq})}$.
- ✓ Οι μορφές του σιδήρου επηρεάζονται από το pH των δειγμάτων, με τις διαλυτές μορφές του Fe (DSRFe, Fe(II)) να εντείνονται σε χαμηλές τιμές pH όπου η παρουσία όξινων ενώσεων αυξάνει την διαλυτότητα τους. Αντίθετα ιδιαίτερα υψηλές ποσότητες TFe παρατηρούνται σε τιμές pH 7.5-8.5 χαρακτηριστικές βροχοπτώσεων με επίδραση από τη Σαχάρα.
- ✓ Η διαλυτότητα του σιδήρου είναι άμεσα εξαρτώμενη από το pH και τη μάζα της σκόνης και κυμαίνεται από 33.1% για pH μεταξύ 4 και 5 (όξινη βροχή) έως 0.3% για pH κοντά στο 8 (επεισόδια σκόνης από τη Σαχάρα), υποδεικνύοντας ότι η διαλυτότητα και κατ' επέκταση η βιοδιαθεσιμότητα του Fe στα οικοσυστήματα ενισχύεται με την παρουσία όξινων μορφών.
- ✓ Κατά την υγρή εναπόθεση παρατηρείται μια ξεκάθαρη εποχιακή διακύμανση, και στις δυο υπό μελέτη περιοχές, τόσο για το διαλυτός Fe, με μέγιστα το χειμώνα λόγω του μεγαλύτερου ύψους βροχοπτώσεων κατά τους χειμερινούς μήνες, όσο και για το TFe, με μέγιστες τιμές την άνοιξη και το φθινόπωρο λόγω των έντονων επεισοδίων σκόνης κατά τους μήνες αυτούς από τον Νότο.
- ✓ Κατά την ξηρή περίοδο οι ροές του TFe είναι ιδιαίτερα υψηλές, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στα έντονα επεισόδια σκόνης από τη περιοχή της Σαχάρας την συγκεκριμένη χρονική περίοδο. Όσον αφορά τον DSRFe παρατηρούμε ότι μεγιστοποιείται κατά τους μήνες που έχουμε μικρότερη ποσότητα TFe.
- ✓ Κατά την υγρή εναπόθεση του σιδήρου σημαντικό ρόλο παίζει η συχνότητα βροχόπτωσης μετά από έντονα επεισόδια μεταφοράς σκόνης από τον Νότο, ενώ αντίθετα η ξηρή εναπόθεση επηρεάζει όλα τα επεισόδια σκόνης που σημειώνονται κατά την ξηρή περίοδο (ίδια τάση με τη συγκέντρωση PM_{10}).
- ✓ Συγκρίνοντας την υγρή και ξηρή εναπόθεση στην περιοχή της Φινοκαλιάς παρατηρούμε ότι η ροή του TFe είναι μεγαλύτερη στη ξηρή εναπόθεση ενώ αντίθετα η ροή του DSRFe είναι μεγαλύτερη στην υγρή εναπόθεση λόγω της μικρότερης ποσότητας μάζας της σκόνης.

Όσο αφορά την υγρή εναπόθεση του οργανικού αζώτου:

- ✓ Η μέση συγκέντρωση του WSON προσδιορίστηκε στα $33.9 \pm 39.5 \mu\text{M}$ (VWM $23.70 \mu\text{M}$) για το Ηράκλειο και $25.0 \pm 28.8 \mu\text{M}$ (VWM $17.31 \mu\text{M}$) για τη Φινοκαλιά, με μια μέση συνεισφορά του WSON στο συνολικό υδατοδιαλυτό άζωτο 37.3% και 27.4%, αντίστοιχα.
- ✓ Τα επίπεδα εναπόθεσης του WSON επηρεάζονται άμεσα από την μετεωρολογία της περιοχής, όπως είναι το ύψος και η συχνότητα βροχόπτωσης καθώς και η προέλευση των αερίων μαζών. Οι παραπάνω παράγοντες συνθέτουν μια ξεκάθαρη εποχιακή διακύμανση με μέγιστα την άνοιξη και το φθινόπωρο, εποχή κατά την οποία τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης από την Β. Αφρική είναι έντονα.
- ✓ Οι μεγαλύτερες ροές εναπόθεσης παρατηρούνται στους B/BA ανέμους οι οποίοι εμπλουτίζουν την ατμόσφαιρα με ανθρωπογενείς ρύπους καθώς και του N/ΝΔ ανέμους λόγω των επεισοδίων μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα.
- ✓ Λόγω της πολύ καλής συσχέτισης WSON με NH_4^+ , η παρουσία του WSON και στις δύο περιοχές, Ηράκλειο και Φινοκαλιά, οφείλεται κυρίως σε βιογενείς εκπομπές.
- ✓ Λόγω της καλής συσχέτισης του WSON και των ιόντων ασβεστίου, τα επεισόδια σκόνης φαίνεται να εμπλουτίζουν την ατμόσφαιρα και κατ' επέκταση το νερό της βροχής σε οργανικό άζωτο μιας και η σκόνη αποτελεί άριστο προσροφητικό μέσο για τους μικροοργανισμούς καθώς και άλλες αζωτούχες οργανικές ενώσεις.

Όσον αφορά την βιογεωχημική σημασία της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης του Fe και του WSON στην περιοχή της Α. Μεσογείου:

- ✓ Αποδείχθηκε ότι το ποσοστό του διαλυτού Fe που απαιτείται για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτόν είναι μικρότερο από 10% του συνολικού διαλυτού Fe που συνεισφέρεται μέσω της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, επιβεβαιώνοντας ότι ο Fe δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτόν στην περιοχή της Α. Μεσογείου.
- ✓ Επίσης αποδείχθηκε, ότι το 20-40% της νέας παραγωγής άνθρακα του θαλάσσιου οικοσυστήματος της Α. Μεσογείου που οφείλεται στην υγρή εναπόθεση του αζώτου, αποδίδεται στο κλάσμα των υδατοδιαλυτών αζωτούχων οργανικών ενώσεων.

- ✓ Σύμφωνα με όσα παρουσιάστηκαν παραπάνω, φαίνεται ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση, τόσο του Fe όσο και του οργανικό N, κατέχει ένα ιδιαίτερα σημαντικό ρόλο στην είσοδο αυτών των θρεπτικών συστατικών σε ένα θαλάσσιο οικοσύστημα και πιο συγκεκριμένα σε αυτό της Ανατολικής Μεσογείου.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Achilles K.M., Church T.M., Wilhelm S.W., Luther G.W., Hutchins D.A., 2003. Bioavailability of iron to *Trichodesmium* colonies in the western subtropical Atlantic Ocean. *Limnol. Oceanogr.* 48, 2250–2255.
- Anastasio C., G.McGregor, K., 2000. Photodestruction of Dissolved Organic Nitrogen Species in Fog Waters. *Aerosol Science and Technology*, 32,106-119.
- Andersen V., Nival P., 1988. Modeles d'ecosysteme pelagique des eux cetieres de la mer Ligure. In H.J. Minas and P. Nival, *Oceanographie Pelegique Mediterranee*. *Oceanologica Acta*, SN 9, 211-217.
- Antia N.J., Harrison P. J., Oliveira L., 1991. The role of dissolved organic nitrogen in phytoplankton nutrition, cell biology and ecology. *Phychologia*, 30, 1-89.
- Baeyens, W., Dehairs, F., and Dedeurwaerder, H., 1990: Wet and dry deposition fluxes above the North Sea, *Atmos. Environ.* 24A (7), 1693-1703.
- Baboukas, E., (2000) Territorial, seasonal and diachronic fluctuation acidic and alkaline water-soluble components in atmosphere of southern Indian Ocean: islands Amsterdam, Crozet και Kerguelen, PhD. Thesis (in Greek), University of Grete. Greece.
- Baker, L.A., 1984. Mineral and nutrient cycles and their effect on the proton balance of a soft water, acidic laki. Ph.D dissertation, University Florida, Gainesville, FL, pp. 159.
- Baker, A.R., Kelly, S.D., Biswas, K.F., Witt, M., Jickells, T.D., 2003. Atmospheric deposition of nutrients to the Atlantic Ocean. *Geophysical Research Letters* 30 (24), 2296.
- Baker, A.R., Jickells, T.D., Witt, M., Linge, K.L., 2006. Trends in the solubility of iron, aluminium, manganese and phosphorus in aerosol collected over the Atlantic Ocean. *Marine Chemistry* 98, 43–58.
- Baker, A.R., Jickells, T.D., 2006. Mineral particle size as a control on aerosol iron solubility. *Geophys. Res. Lett.* 33, L17608. <http://dx.doi.org/10.1029/2006GL026557>.
- Baker, A.R., Weston, K., Kelly, S.D., Voss, M., Streu, P., Cape, J.N., 2007. Dry and wet deposition of nutrients from the tropical Atlantic atmosphere: links to primary productivity and nitrogen fixation. *Deep-Sea Res. Part I* 54, 1704–1720.
- Barletta B., Bolzacchini E., Meinardi S., Orlandi M., Rindone B., 2000. The NO₃ radical-mediated liquid phase nitration of phenols with nitrogen dioxide. *Environmental Science and Technology*, 34 (11), 2224-2230.
- Behra, P. and Sigg, L., 1990: Evidence for redox cycling of iron in atmospheric water droplets, *Nature* 344, 419-421.
- Bergametti, G., Remoundaki, E., Losno, R., Steiner, E., Chatenet, B., and Buat Menard., P.,1992. Source, transport and deposition of atmospheric phosphorus over the northwestern Mediterranean. *J. Atmos. Chem.*14, 501-513.

- Bethoux, J.P., 1989. Oxygen consumption, new production, vertical advection and environmental evolution in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res.*, 36, 769-781.
- Bethoux J.P., Morin P., Madec C., Gentili B., 1992. Phosphorus and Nitrogen behaviour in the Mediterranean Sea. *Deep-Sea Res.I*, 39, 1641-1654.
- Bethoux J.P., Morin P., Chaumery C., Connan O., Gentili B., Ruiz-Pino D., 1998. Nutrient in the Mediterranean Sea, mass balance and statistical analysis of concentrations with respect to environmental change. *Mar.Chem.*, 63,155-169.
- Bjergbakke, E., Sehested, K., and Rasmussen, O. L., 1976: The Reaction Mechanism and Rate Constants in the Radiolysis of Fe^{2+} - Cu^{2+} Solutions, *Radiat. Res.*, 66, 433–442.
- Blau, F., *Monatsh.*, 19, 666 (1898).
- Bonnet, S., Guieu, C., 2004. Dissolution of atmospheric iron in seawater. *Geophysical Research Letters* 31, L03303. [doi:10.1029/2003GL018423](https://doi.org/10.1029/2003GL018423).
- Bonneville, S., Behrends, T., Van Cappellen, P., 2009. Solubility and dissimilatory reduction kinetics of iron(III) oxyhydroxides: a linear free energy relationship. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 5273–5282.
- Boyd, P., Jickells, T.D., Law, C.S., Blain, S., Boyle, E.A., Buesseler, K.O., Coale, K.H., Cullen, J.J., de Baar, H.J.W., Follows, M., Harvey, M., Lancelot, C., Lefrançois, M., Owens, N.P.J., Pollard, R., Rivkin, R.B., Sarmiento, J., Schoemann, V., Smetacek, V., Takeda, S., Tsuda, A., Turner, S., Watson, A.J., 2007. Mesoscale iron enrichment experiments 1993–2005: synthesis and future directions. *Science* 315, 612–617.
- Bronk, D.A., 2002. In: Hansell, D.A., Carlson, C.A. (Eds.), *Dynamics of DON in Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. In Academic Press, San Diego, pp. 153–249.
- Bronk, D.A., See, J.H., Bradley, P., Killberg, L., 2007. DON as a source of bioavailable nitrogen for phytoplankton. *Biogeoscience* 4, 283–296.
- Calderon, S.M., Poor, N., Campbell, S., 2007. Estimation of the particle and gas scavenging contribution to wet deposition of organic nitrogen. *Atmos. Environ.* [doi:10.1016/j.atmosenv.2006.06.067](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.06.067).
- Cape, J.N., Anderson, M., Rowland, A.P., Wilson, D., 2004. Organic nitrogen in precipitation across the United Kingdom. *Water, Air and Soil Pollution: Focus* 4, 25–35.
- Carrillo, H.J., Hastings, M.G., Sigman, D.M., Huebert, B.J., 2002. Atmospheric deposition of inorganic and organic nitrogen and base cations in Hawaii. *Global Biogeochem. Cycles* 16, 1076.
- Chester, R., Aston, S.R., in *Chemistry Oceanography* (Eds Riley, J.P., Chester, R.) 1976, Vol. 6, pp. 281-390 (Academic Press London).
- Chester, R., Murphy, K.J.T., Lin, F.J., Berry, A.S., Bradshaw, G.A., Corcoran, P.A., 1993. Factors controlling the solubilities of trace metals from non-remote aerosols deposited to the sea surface by the ‘dry’ deposition mode. *Marine Chemistry* 42, 107–126.
- Chester, R., Nimmo, M. and Corcoran, P. A., 1997. Rain water-aerosol trace metal relationships at Cap Ferrat: A coastal site in the Western Mediterranean. *Marine Chemistry*, 58, 293-312.

- Chester, R., Nimmo, M. and Preston, M.R., 1999. Trace metal chemistry of dry deposition sampler collected at Cap Ferrat: A coastal site in the Western Mediterranean. *Marine Chemistry*, 68, 15-30.
- Chisholm, S.W., Falkowski, P.G., Cullen, J.J., 2002. Is Ocean Fertilization Credible and Creditable? *Science*, 296, 467-468. [Doi: 10.1126/science.296.5567.467b](https://doi.org/10.1126/science.296.5567.467b).
- Chunk, A.L., Turner, S.M., Liss, P. S., 2002. Direct Evidence for a Marine Source of C1 and C2 Alkyl Nitrates. *Science*, 297, 1151-1154.
- Civitaresse, G., Gacic, M., Vetrano, A., Boldrin, A., Bregant, D., Rabitti, S., and Souvermezoglou, E., 1998. Biochemical fluxes through the Strait of Otranto (Eastern Mediterranean). *Cont. Shelf Res.* 18: 773-789.
- Collins, P., H. Diehl, and G. Smith, *ANAL. CHEM.*, 31, 1862 (1959).
- Cornell, S.E., Rendell, A., T.D.Jickells, 1995. Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen to the oceans. *Nature*, 376, 243-246.
- Cornell, S.E., Jickells, T.D., Thornton, C.A., 1998. Urea in rainwater and atmospheric aerosol. *Atmos. Environ.*, 32, 1903-1910.
- Cornell, S., Mace, K., Coeppicus, S., Duce, R., Huebert, B., Jickells, T., Zhuang, L., 2001. Organic nitrogen in Hawaiian rain and aerosol. *Journal of geophysical research-atmospheres* 106,7973-7983.
- Cornell, R.M., Schwertmann, U., 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. Wiley-VCH Publishers, New York.
- Cornell, S.E., Jickells, T.D., Cape, J.N., Rowland, A.P., Duce, R.A., 2003. Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: a review of methods and data. *Atmos. Environ.*, 37, 2173-2197.
- Cwiertny, D.M., Baltrusaitis, J., Hunter, G.J., Laskin, A., Scherer, M.M., Grassian, V.H., 2008a. Characterization and acid-mobilization study of iron-containing mineral dust source materials. *J. Geophys. Res.* 113, D05202. <http://dx.doi.org/10.1029/2007JD009332>.
- Cwiertny, D.M., Hunter, G.J., Pettibone, J.M., Scherer, M.M., and Grassian, V.H., 2008b. Surface chemistry and dissolution of α -FeOOH nanorods and microrods: environmental implications of size-dependent interactions with oxalate. *J. Phys. Chem. C* 113 (6), 2175.
- De Baar, H.J.W., Boyd, P.W., Coale, K.H., Landy, M.R., Tsuda, A., Assmy, P., Bakker, D.C.E., Bozec, Y., Barber, R.T., Brzezinski, M.A., Buesseler, K.O., Boye, M., Croot, P.L., Gervais, F., Gorbunov, M.Y., Harrison, P.J., Hiscock, W.T., Laan, P., Lancelot, C., Law, C., Lavoisier, M., Marchetti, A., Millero, F.J., Nishioka, J., Nojiri, Y., Van Oijen, T., Riebesell, U., Rijkenberg, M.J.A., Saito, H., Takeda, S., Timmermans, K.R., Veldhuis, M.J.W., Waite, A.M. & Wong, C-S. (2005). Synthesis of iron Fertilization Experiments: from the Iron Age in the Age of Enlightenment. *Journal of Geophysical Research*, 110, 1-24. [http:// dx.doi.org/10.1029/2004JC002601](http://dx.doi.org/10.1029/2004JC002601).
- Deguillaume, L., Leriche, M., Desboeufs, K., Mailhot, G., George, C., Chaumerliac, N., 2005. Transition metals in atmospheric liquid phases: sources, reactivity, and sensitive parameters. *Chem. Rev.* 105 (9), 3388–3431, [doi:10.1002/chin.200549218](https://doi.org/10.1002/chin.200549218).

- Duce, R., Liss, A., P.S., Merrill, J.T., Atlas, E.L., Baut-Menard, P., Hicks, B.B., Miller, J.M., Prospero, J.M., Arimoto, R., Church, T.M., Ellis, W.G., Galloway, J.N., Hansen, L., Jickells, T.D., Knap, A.H., Reinhardt, K.H., Schneider, B., Soudine, A., Tokos, J.J., Tsunogai, S., Wollast, R., Zhou, M., 1991. The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical Cycles* 5, 193–259.
- Dugdale R.C. and Wilkerson F.P., 1988. Nutrient sources and primary production in the E. Mediterranean. *Oceanologica Acta* 9, 179-184.
- Engelhart, G.J., Hildebrandt, L., Kostenidou, E., Mihalopoulos, N., Donahue, N.M., Pandis, S.N., 2011. Water content of aged aerosol. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 911– 920. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-11-911-2011>.
- Erdman, L.K., Sofiev, M., Subbotin, S., Dedkova, I., Afinogenova, O., Chwsukina, T., Pavloskaya, L., and Soudine, A., 1994. Assessment of airborne pollution of the Mediterranean Sea by sulphur and nitrogen compounds and heavy metals (1991). MAP technical report series, UNEP/WMO, 85, Athens (304pp).
- Erel, Y., Pehkonen, S.O., Hoffmann, M.R., 1993. Redox chemistry of iron in fog and stratus Clouds. *J. Geophys. Res.* 98, 18423–18434.
- Ervens, B., Turpin, B.J., Weber, R.J., 2011. Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies. *Atmos.Chem.Phys.* 11, 11069–11102. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-11-11069-2011>.
- Falkowski, P.G., 1997. Evolution of the nitrogen cycle and its influence on the biological sequestration of CO₂ in the ocean. *Nature* 387, 272–275.
- Feniet, C., 1990. L' acide methanesulfonique dans la precipitation antarctique. Implication pour le cycle du soufre aux hautes latitudes. These de doctorat, CNRS Laboratoire de Glaciologie et Geophysique de l' Environnement.
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr, J.N., 2000. Chemistry of upper and lower troposphere: Theory, Experiments and Application. Academic Press, N. York.
- Fucchini M.C., Fuzzi, S., Zappoli, S., Andracchio, A., Gelencser, A., Kiss, G., Krivacsy, Z., Meszaros, E., Hansson, H.C., Alsberg, T., Zebuhr, Y., 1999. Partitioning of the organic aerosol component between fog droplets and interstitial air. *J. Geophysical Res. (Atmospheres)* 104(D21), 26821-26832.
- Fuzzi, S., Mandrioli, P., Perfetto, A., 1997. Fog droplets-an atmospheric source of secondary biological aerosol particles. *Atm. Environ.* 31(2), 287-290.
- Galloway, J.N, Dentener, F.J., Capone, D.G., Boyer, E.W., Howarth, R.W., Seitzinger, S.P., Asner, G.P., Cleveland, C.C., Green, P.A., Holland, E.A., Karl, D.M., Michaels, A.F., Porter, J.H., Townsed, A.R., Vörösmarty, 2004. Nitrogen cycles: past, present and future. *Biogeochemistry*, 70:153-226.
- Gioda, A., Mayol-Bracero, O.L., Morales-Garcva, F., Collett, J., Decesari, S., Emblico, L., Facchini, M.C., Morales-De Jesús, R.J., Mertes, S., Borrmann, S., Walter, S., Schneider, J., 2009. Chemical composition of cloud water in the Puerto Rican tropical trade wind cumuli. *Water Air Soil Pollut.* 200, 3–14. <http://dx.doi.org/10.1007/s11270-008-9888-4>.

- Glotfelty, D.E., Seiber, J.N., Liljedahl, L.A., 1987. Pesticides in fog. *Nature*, 325, 602-605.
- Glotfelty, D.E., Majewski, M.S., Seiber, J.N., 1990. Distribution of several organophosphorus insecticides and their oxygen analogues in a foggy atmosphere. *Environ. Science and Technology*, 24(3), 353-357.
- Gonzalez-Davila, M., Santana-Casiano, J.M., Millero, F.J. 2005. Oxidation of iron(II) nanomolar with H₂O₂ in seawater. *Geochimica et Cosmochimica acta* 69(1), 83-93.
- Gorzelska, K., Galloway, J.N., Watterson, K., Keene, W.C., 1992. Water soluble primary amine compounds in rural continental precipitation. *Atmospheric Environment* 26(6), 1005-1018.
- Graedel, T.E., Hawkins, D.T., Claxton, L.D., 1986. *Atmospheric chemical compounds: Sources, Occurrence, and Bioassay*. Academic Press, Orlando, 732pp.
- Griffin, D.W., Garrison, V.H., Herman, J.R., Shimm, E.A., 2001. African desert dust in the Caribbean atmosphere: Microbiology and public health. *Aerobiologia* 17, 203-213.
- Grönberg L., Lovkvist P., Johnsson J.A., 1992. Measurement of aliphatic-amines in ambient air and rainwater. *Chemosphere* 24(10), 1533-1540.
- Guerzoni, S., Molinaroli, E., Chester, R., 1997. Sahara dust inputs to the western Mediterranean Sea: deposition patterns, geochemistry and sedimentological implications. *Deep Sea Res.* 44 (3-4), 631-654.
- Guerzoni, S., Chester, R., Dulac, F., Herut, B., Loye-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* 44, 147-190.
- Guieu, C., Chester, R., Nimmo, M., Martin, J.M., Guerzoni, S., Nicolas, E., Mateu, J., Keyse, S., 1997. Atmospheric input of dissolved and particulate metals to the northwestern Mediterranean. *Deep-Sea Research II* 44, 655-674.
- Guieu, C., Loye-Pilot, M.D., Ridame, C., Thomas, C., 2002b. Chemical characterization of the Saharan dust end-member: some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea. *J. Geophys. Res.* 107 (15), 4258.
- Halstead, M. J. R., Cunninghame, R. G., and Hunter, K. A., 2000: Wet deposition of trace metals to a remote site in Fiordland, New Zealand, *Atmos. Environ.*, 34, 665-676, [doi:10.1016/S1352-2310\(99\)00185-5](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(99)00185-5).
- Hand, J.L., Mahowald, N.M., Chen, Y., Siefert, R.L., Luo, C., Subramaniam, A., Fung, I., 2004. Estimates of atmospheric-processed soluble iron from observations and a global mineral aerosol model: biogeochemical implications. *J. Geophys. Res.* 109, D17205. <http://dx.doi.org/10.1029/2004JD004574>.
- Havers, N., Burba, P., Klockow-Beck, A., 1998a. Characterization of humic-like substances in airborne particulate matter by capillary electroforesis. *Chromatographia* 47 (11-12), 619-624.

- Havers, N., Burba, P., Lambert, J., Klockow, D., 1998b. Spectroscopic characterization of humic-like substances in airborne particulate matter. *J. Atmos. Chem.* 29 (1), 45–54.
- He, K., Zhao, Q., Ma, Y., Duan, F., Yang, F., Shi, Z., Chen, G., 2012. Spatial and seasonal variability of PM_{2.5} acidity at two Chinese megacities: insights into the formation of secondary inorganic aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* 12 (1377–1395), 2012. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-12-1377-2012>.
- Hegg, D.A., Gao, S., Jonsson, H., 2002. Measurements of selected dicarboxylic acids in marine cloud water. *Atmos. Res.* 62, 1–10.
- Heller, M.I., Croot, P.L., 2011. Superoxide decay as a probe for speciation changes during dust dissolution in Tropical Atlantic surface waters near Cape Verde. *Mar. Chem.* 126 (1–4), 37–55.
- Herut, B., Krom, M.D., Pan, G., Mortimer, R., 1999. Atmospheric input of nitrogen and phosphorus to the southeast Mediterranean: Sources, fluxes and possible impact. *Limnol. Oceanogr.* 44. 1683-1692.
- Herut, B., Nimmo, M., Medway, A., Chester, R. and Krom, M.D., 2001. Dry deposition at the Mediterranean coast of Israel (SE Mediterranean): sources and fluxes. *Atmospheric Environment*, 35, 803-813.
- Hofmann, H., Hoffmann, P., and Lieser, K. H., 1991: Transition metals in atmospheric aqueous samples, analytical determination and speciation, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 340, 591-597, [doi:10.1007/bf00322435](https://doi.org/10.1007/bf00322435).
- Howard, J.B., Rees, D.C., 1996. Structural basis of biological nitrogen fixation. *Chemical Reviews* 96, 2965–2982.
- Ito, A., Feng, Y., 2010. Role of dust alkalinity in acid mobilization of iron. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 9237–9250. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-10-9237-2010>.
- Jickells, T.D., Dorling, S., Deuser, W.G., Church, T.M., Arimoto, R., Prospero, J.M., 1998. Air-born dust flyxes to a deep-water sediment trap in the Sargasso Sea. *Global Biogeochemical Cycles* 12, 311-320.
- Jickells, T.D., Spokes, L.J., 2001. Atmospheric iron inputs to the oceans. In: Turner, D.R., Hunter, K. (Eds.), *The Biogeochemistry of Iron in Seawater*. SCOR/IUPAC Series. J. Wiley, pp. 85–121.
- Jickells, T.D., 2002. Emissions from the oceans to the atmosphere, deposition from the atmosphere to the oceans and the interaction between them. *Proceeding of the global change open science conference, Amsterdam, 2001*, pp. 93-96.
- Jickells, T.D., An, Z.S., Andersen, K.K., Baker, A.R., Bergametti, G., Brooks, N., Cao, J.J., Boyd, P.W., Duce, R.A., Hunter, K.A., Kawahata, H., Kubilay, N., LaRoche, J., Liss, P.S., Mahowald, N., Prospero, J.M., Ridgwell, A.J., Tegen, I., Torres, R., 2005. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry, and climate. *Science* 308, 67–71.
- Journet, E., Desboeufs, K.V., Caquineau, S., Colin, J.-L., 2008. Mineralogy as a critical factor of dust iron solubility. *Geophys. Res. Lett.* 35, L07805. <http://dx.doi.org/10.1029/2007GL031589>.

- Keene, W.C., Montag, J.A., Maben, J.R., Southwell, M., Leonard, J., Church, T.M., Moody, J. L., Galloway, J.N., 2002. Organic nitrogen in precipitation over Eastern North America. *Atmos. Environ.* 36, 4529–4540.
- Kieber, R.J., Willey, J., Williams, k., Skrabal, S., Avery, G.B., 2001. Iron speciation in coastal rainwater: concentration and deposition to seawater. *Marin Chemistry* 73, 83-95.
- Kieber, R.J., Long, M.S., Willey, J.D., 2005. Factors Influencing nitrogen speciation in coastal rainwater. *Journal of Atmospheric Chemistry* 52, 81–99.
- Kieber, R.J., Skrabal, S. A., Smith, B. J., and Willey, J. D., 2005(b). Organic complexation of Fe(II) and its impact on the redox cycling of iron in rain. *Environ. Sci. Technol.* 39, 1576–1583.
- Kremling, K. and Streu, P., 1993. Saharan dust influenced trace element fluxes in deep north Atlantic subtropical water, *Deep-Sea Res.* 40, 1155-1168.
- Krom, M.D., Kress, N., Brenner, S., Gordon, L.I., 1991. Phosphorus limitation of primary productivity in the Eastern Mediterranean Sea. *Limnol. Oceanogr.*, 36, 424–432.
- Krom, M.D., Brenner, S., Kress, N., Neori A. and Gordon, L.I., 1992. Nutrient dynamics and new production in a warm-core eddy from the Eastern Mediterranean. *Deap-Sea Res.*, 39, 467-480.
- Kubilay, N., Nickovic, S., Moulin, C., and Dulac, F., 2000. An illustration of the transport and deposition of mineral dust onto the eastern Mediterranean. *Atmos. Environ.*, 34, 1293-1303.
- Kumar, P., Sokolik, I.N., Nenes, A., 2011. Measurements of cloud condensation nuclei activity and droplet activation kinetics of fresh unprocessed regional dust samples and minerals. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 3527–3541.
- Kustka, A.B., *Limnol. Oceanogr.* 48, 1869 (2003).
- Loÿe-Pilot, M.D., Martin, J.M., Morelli, J., 1986. Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. *Nature* 321, 427–428.
- Loye-Pilot, M.D., Morelli, J., 1988. Fluctuations of ionic composition of precipitations collected in Corsica related to changes in the origins of incoming aerosols. *Journal Aerosol Science* 19, 577–585.
- Loye-Pilot, M.T., and Martin, J.M., 1996. Sahara dust input to the western Mediterranean: An eleven year record in Corsica, pp. 191-199. In S. Guerzoni and R. Chester [eds.], *The impact of desert dust across the Mediterranean*. Kluwer.
- Mace, K.A., Kubilay, N., Duce, R.A., 2003a. Organic nitrogen in rain and aerosol in the eastern Mediterranean atmosphere: an association with atmospheric dust. *J. Geophys. Res.* 108, [doi:10.1029/2002JD002997](https://doi.org/10.1029/2002JD002997).
- Mace, K.A., Duce, A.R., Tindale, W.N., 2003b. Organic nitrogen in rain and aerosol at Cape Grim, Tasmania, Australia. *J. Geophys. Res.* 108 (D11), 4338.
- Mahowald, N.M., Baker, A.R., Bergametti, G., Brooks, N., Duce, R.A., Jickells, T.D., Kubilay, N., Prospero, J.M., Tegen, I., 2005. Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean. *Global Biogeochem. Cycles* 19, GB4025. <http://dx.doi.org/10.1029/2004GB002402>.

- Mahowald, N.M., Engelstaedter, S., Luo, C., Sealy, A., Artaxo, P., Benitez-Nelson, C., Bonnet, S., Chen, Y., Chuang, P. Y., Cohen, D. D., Dulac, F., Herut, B., Johansen, A. M., Kubilay, N., Losno, R., Maenhaut, W., Paytan, A., Prospero, J.M., Shank, L.M., and Siefert, R.L., 2009. Atmospheric iron deposition: global distribution, variability, and human perturbations. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 1, 245–278, [doi 10.1146/annurev.marine.010908.163727](https://doi.org/10.1146/annurev.marine.010908.163727)
- Manktelow, P.T., Carslaw, K.S., Mann, G.W., Spracklen, D.V., 2010. The impact of dust on sulfate aerosol, CN and CCN during an East Asian dust storm. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 365–382. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-10-365-2010>.
- Manoj, S. V., Mishra, C. D., Sharma, M., Rani, A., Jain, R., Bansal, S. P., and Gupta, K. S., 2000: Iron, manganese and copper concentrations in wet precipitations and kinetics of the oxidation of SO₂ in rain water at two urban sites, Jaipur and Kota, in Western India, *Atmos. Environ.*, 34, 4479-4486, [doi:10.1016/s1352-2310\(00\)00117-5](https://doi.org/10.1016/s1352-2310(00)00117-5).
- Mao, J., Fan, S., Jacob, D. J., and Travis, K. R., 2013. Radical loss in the atmosphere from Cu-Fe redox coupling in aerosols. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 509-519. [doi: 10.5194/acp-13-509-2013](https://doi.org/10.5194/acp-13-509-2013).
- Marinoni, A., Laj, P., Sellegri, K., Mailhot, G., 2004. Cloud chemistry at the Puy de Dôme: variability and relationships with environmental factors. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 715–728.
- Markaki, Z., Oikonomou, K., Kocak, M., Kouvarakis, G., Chaniotaki, A., Kubilay, N., Mihalopoulos, N., 2003. Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, Eastern Mediterranean: spatial and temporal variability and its role in seawater productivity. *Limnol. Oceanogr.*, 48(4), 1557-1569.
- Martin, J.H., Fitzwater, S.E., 1988. Iron deficiency limits phytoplankton growth in the north-east Pacific subarctic. *Nature* 331, 341–343. <http://dx.doi.org/10.1038/331341a0>.
- Martin, J.M., Elbaz-Poulichet, F., Guieu, C., Loye-Pilot, M.D., and Han, G., 1989. River versus atmospheric input of material to the Mediterranean Sea: an overview. *Mar. Chem.* 28, 159-182.
- Martin, J.H., 1990. Glacial–interglacial CO₂ change: the iron hypothesis. *Paleoceanography* 5, 1–13.
- Mast, T.J., Hsieh, D.P.H., Seiber, J.N., 1984. Mutagenity and chemical characterization of organic constituents in rice straw smoke particulate matter. *Envir.Sci.Techn.* 18, 338-348.
- Matthias-Maser, S., Brinkmann, J., Schneider, W., 1999. The size distribution of marine atmospheric aerosol with regard to primary biological aerosol particles over the S. Atlantic Ocean. *Atmos. Environ.* 33, 3569–3575.
- McFadden, I.D., Hendricks, D.M., 1985. Changes in the content and composition of pedogenic iron oxyhydroxides in a chronosequence of soils in Southern California. *Quart. Res.* 23, 189–204.
- Meskhidze, N., Chameides, W.L., Nenes, A., Chen, G., 2003. Iron mobilization in mineral dust: can anthropogenic SO₂ emissions affect ocean productivity? *Geophys. Res. Lett.* 30 (21), 2085. <http://dx.doi.org/10.1029/2003GL018035>.

- Meskhidze, N., Chameides, W.L., Nenes, A., 2005. Dust and pollution: a recipe for enhanced ocean fertilization. *Journal of Geophysical Research* 110.
- Migon, C., and Sadroni, V., 1999. Phosphorous in rainwater: Partitioning, inputs and impact on the surface coastal ocean. *Limnol. Oceanogr.* 44: 1160-1165.
- Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pilitsidis, S., and Bousquet, P., 1997. Tropospheric aerosol ionic composition in the Eastern Mediterranean region. *Telus, Ser. B* 49, 314-326.
- Moore, R.M., Milley, J.E., Chatt, A., 1984. The potential for biological mobilization of trace metals from aeolian dust in the ocean and its importance in the case of iron. *Oceanologica Acta* 7, 221–228.
- Neff, J.C., Holland, E.A., Dentener, F.J., McDowell, W.H., Russell, K.M., 2002. The origin composition and rates of organic nitrogen deposition: A missing piece of the nitrogen cycle? *Biogeochemistry*, 57, 99-136.
- Nenes, A., Krom, M., Mihalopoulos, N., Van Cappellen, P., Shi, Z., Bougiatioti, A., Zampas, P., Herubt, B., 2011. Atmospheric acidification of mineral aerosols: a source of bioavailable phosphorus for the oceans. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 6265– 6272. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-11-6265-2011>.
- Nixon, S.W., 1993. Nutrients and coastal water: too much of a good thing? *Oceanus*, Summer, 38-47.
- Nodwell, L.M., Price, N.M., 2001. Direct use of inorganic colloidal iron by marine mixotrophic phytoplankton. *Limnol. Oceanog.* 46, 765–777.
- Özsoy, T., Saydam, C., 2001. Iron speciation in precipitation in the North-Eastern Mediterranean and its relationship with Sahara Dust. *Journal of Atmospheric Chemistry* 40, 41–76.
- Özsoy, T., Ornektekin, S., 2009. Trace elements in urban and suburban rainfall, Mersin, Northeastern Mediterranean. *Atmos. Res.* 94, 203–219. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosres.2009.05.017>.
- Paerl, H.W., Prufert-Bebout, L.E., Gou, C., 1994. Iron-stimulated N₂ fixation and growth in natural and cultured populations of the planktonic marine cyanobacteria *Trichodesmium* spp. *Applied Environmental Microbiology* 60, 1044–1047.
- Paerl, H.W., 1997. Coastal eutrophication and harmful algal blooms: Importance of atmospheric deposition and ground water as ‘new’ nitrogen and other nutrient sources. *Limnol. Oceanogr.*, 42, 1154-1165.
- Paris, R., Desboeufs, K.V., Journet, E., 2011. Variability of dust iron solubility in atmospheric waters: investigation of the role of oxalate organic complexation. *Atmos. Environ.* 45, 5510–5517.
- Paris, R., and Desboeufs, K.V., 2013. Effect of atmospheric organic complexation on iron-bearing dust solution. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 4895-4905. [Doi:10.5194/acp-13-4895-2013](https://doi.org/10.5194/acp-13-4895-2013).
- Pehkonen, S.O., Siefert, R., Erel, Y., Webb, S., Hoffmann, M.R., 1993. Photoreduction of iron oxyhydroxides in the presence of important atmospheric organic compounds. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2056–2062.
- Pikridas, M., Bougiatioti, K., Engelhart, G.J., Hildebrandt, L., Kostenidou, E., Mohr, C., Kouvarakis, G., Zampas, P., Psychoudaki, M., Gagne, S., Mihalopoulos,

- N., Pilinis, C., Hillamo, R., Baltensperger, U., Kulmala, M., Pandis, S.N., 2010. The Finokalia aerosol measurement experiments – 2008 (FAME-08): an overview. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 6793–6806. <http://dx.doi.org/10.5194/acp-10-6793-2010>.
- Polymenakou, P.N., Mandalakis, M., Stephanou, E.G., and Tselepidis, A., 2008. Particle Size Distribution of Airborne Microorganisms and Pathogens during an intense Africa Dust Event in the Eastern Mediterranean. *Environmental Health Perspectives*, 116, 3, 292-296.
- Prospero, J.M., 1981. Eolian transport to the world oceans, in C. Emiliani (ed.), *The Sea 7*, Wiley, New York, pp. 801-874.
- Prospero, J.M., Barrett, K., Church, T., Dentener, F., Duce, R.A., Galloway, J.N., 1996. Atmospheric deposition of nutrients to the North Atlantic Basin. *Biogeochemistry* 35, 27–73.
- Prospero, M.J., Blades, E., Mathison, G., Naidu, R., 2004. Interhemispheric transport of Viable Fungi and Bacteria from Africa to the Caribbean with Soil Dust. *Aerobiologia*, 20(4).
- Quetel, C.R., Remoudaki, E., Davies, J.E., Miquel, J.C., Fowler, S.W., Lambert, C.E., Bergametti, G., and Buat-Menard, P., 1993. Impact of atmospheric deposition on particulate iron flux and distribution in northwestern Mediterranean waters. *Deep Sea Res.* 40, 989-1002.
- Raiswell, R., Canfield, D.E., 2012. The iron biogeochemical cycle past and present. *Geochem. Perspect.* 1, 1–220.
- Ridame, C., Moutin, T., Guieu, C., 2003. Does phosphate adsorption onto Sahara dust explain the unusual N/P ratio in the Mediterranean Sea? *Oceanologica Acta* 26 (2003) 629-634.
- Rubin M., Berman-Frank I., Shaked Y., 2011. Dust- and mineral-iron utilization by the marine dinitrogenfixer *Trichodesmium*. *Nat. Geosci.* 4 (8), 529–534.
- Sandroni, V., Raimbault, P., Migon, C., Garcia, N., Gouze, E., 2007. Dry atmospheric deposition and diazotrophy as sources of new nitrogen to northwestern Mediterranean oligotrophic surface waters. *Deep-Sea Res.* 54, 1859–1870.
- Sarthou, G., Baker, A.R., Blain, S., Achterberg, E.P., Boye, M., Bowie, A.R., Croot, P., Laan, P., De Baar, H.J.W., Jickells, T.D. and Worsfold, P.J., 2003. Atmospheric iron deposition and sea-surface dissolved iron concentrations in the eastern Atlantic Ocean. *Deep-Sea Res. Part I* 50, 1339–1352. [http://dx.doi.org/10.1016/S0967-0637\(03\)00126-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0967-0637(03)00126-2).
- Sattler, B., Puxbaum, H., Psenner, R., 2001. Bacterial growth in supercooled cloud droplets. *Geophysical Research Letters*, 28(2), 239-242.
- Schilt, A., and Hoyle, W., *Anal. Chem.*, 39, 114 (1967).
- Schilt, A., *Talanra*, 13, 895 (1967).
- Schomburg, C.J., Glotfelty, D.E., Seiber, J.N., 1991. Pesticide occurrence and distribution in fog collected near Monterey, California. *Envir. Sci. Technol.*, 25(1), 155-160.
- Schroth, A.W., Crusius, J., Sholkovitz, E.R., and Bostick, B. C., 2009: Iron solubility driven by speciation in dust sources to the ocean, *Nature Geosci.*, 2, 337–340.
- Schuiten, H.R., Schnitzer, M., 1998. The chemistry of soil organic nitrogen: a review, *Biology and fertility of soils*. V26(N1), 1-15.

- Sedlak, D. L. and Hoigne, J., 1993: The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters, *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 27, 2173–2185, [doi:10.1016/0960-1686\(93\)90047-3](https://doi.org/10.1016/0960-1686(93)90047-3).
- Seinfeld, J.H., and Pandis, S.N., 2006. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons Inc., New York.
- Seitzinger, S.P., Sanders, R.W., 1997. Contribution of dissolved organic nitrogen from rivers to estuarine eutrophication. *Mar. Ecol. Progr. Ser.* 159, 1–12.
- Seitzinger, S.P., Sanders, R.W., 1999. Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen stimulate estuarine bacteria and phytoplankton. *Limnology and oceanography* 44, 724–730.
- Shao, Y., Wyrwoll, K.H., Chappell, A., Huang, J., Lin, Z., McTainsh, G.H., Mikami, M., Tanaka, T.Y., Wang, X., Yoon, S., 2011. Dust cycle: an emerging core theme in Earth System Science. *Aeolian Res.* 2, 181–204.
- Shi, Z., Zhang, D., Hayashi, M., Ogata, H., Ji, H., Fujiie, W., 2008. Influences of sulfate and nitrate on the hygroscopic behaviour of coarse dust particles. *Atmos. Environ.* 42, 822–827. <http://dx.doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.10.037>.
- Shi, Z., Krom, M.D., Bonneville, S., Baker, A.R., Jickells, T.D., Benning, L.G., 2009. Formation of iron nanoparticles and increase in iron reactivity in the mineral dust during simulated cloud processing. *Environ. Sci. Technol.* 43, 6592–6596. <http://dx.doi.org/10.1021/es901294g>.
- Shi, Z., Krom, M.D., Bonneville, S., Baker, A.R., Bristow, C., Drake, N., Mann, G., Carslaw, K., McQuaid, J.B., Jickells, T., Benning, L.G., 2011b. Influence of chemical weathering and aging of iron oxides on the potential iron solubility of Saharan dust during simulated atmospheric processing. *Global Biogeochem. Cycles* 25, GB2010. <http://dx.doi.org/10.1029/2010GB003837>.
- Shi, Z., Krom, M. D., Jickells, T. D., Bonneville, S., Carslaw, K. S., Mihalopoulos, N., Baker, A. R., and Benning, L. G., 2012. Impacts on iron solubility in the mineral dust by processes in the source region and the atmosphere: A review, *Aeolian Research*, 5, 21–42.
- Siefert, R.L., Pehkonen, S.O., Erel, Y., Hoffmann, M.R., 1994. Iron photochemistry of aqueous suspensions of ambient aerosol with added organic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3271–3279.
- Smirnoff, A., *Helv. Chim. Acta*, 4, 802 (1921).
- Spokes, J.L., Jickells, T.D., Lim, B., 1994. Solubilisation of aerosol trace metals by cloud processing: a laboratory study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 3281–3287.
- Statham, P.J., Hart, V., 2005. Dissolved iron in the Cretan Sea (Mediterranean). *Limnology Oceanography* 118–124.
- Stookey, L.C., 1970. Ferrozine — a new spectrophotometric reagent for iron. *Analytical Chemistry* 42, 779–781.
- Straub, D.J., Lee, T., Collett Jr., J.L., 2007. Chemical composition of marine stratocumulus clouds over the eastern Pacific Ocean. *J. Geophys. Res.* 112, D04307. <http://dx.doi.org/10.1029/2006JD007439>.

- Sullivan, R.C., Prather, K.A., 2007. Investigations of the diurnal cycle and mixing state of oxalic acid in individual particles in Asian aerosol outflow. *Environ. Sci. Technol.* 41 (23), 8062–8069.
- Sulzenberg, B. and Laubscher, H., 1995. Reactivity of various types of iron(III) (Hydr)oxides towards light-induced dissolution. *Marine. Chem.*, 50, 103–115.
- Theodosi, C., 2007. Iron speciation, in samples of atmospheric deposition in the Eastern Mediterranean. Master Thesis, Uni. of Crete.
- Theodosi, C., Markaki, Z., Mihalopoulos, N., 2010. Iron speciation, solubility, and temporal variability in wet and dry deposition in the Eastern Mediterranean. *Mar. Chem.* 120, 100–107.
- Timperley, M.H., Vigor-Brown, R.J., Kawashima, M., Ishigami, M., 1985. Organic nitrogen compounds in atmospheric in atmospheric precipitation: their chemistry and availability to phytoplankton. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science*, 42, 1171-1177.
- Uematsu, M., 1987. Study of the continental material transported through the atmosphere to the ocean. *Journal of the Oceanographic Society, Japan* 43, 395-401.
- Valigura, R.A., Alexander, R.B., Castro, M.S., Meyers, T.B., Paerl, H.W., Stacey, P.E., Turner, R.E., 2001. Nitrogen loading in coastal waters bodies: atmosphere perspective. *American Geophysical Union Monograph*, 57, San Francisco.
- Violaki, K., 2005. Determination of WSON in aerosols samples in E. Mediterranean Basin. Master Thesis, Uni. Of Crete.
- Violaki, K., 2009. Organic nitrogen in the atmosphere: Speciation, sources and their role in the biogeochemical nitrogen cycle. PhD Thesis, Uni. of Crete.
- Violaki, K., Zarbas, P., Mihalopoulos, N., 2010. Long-term measurements of dissolved organic nitrogen (DON) in atmospheric deposition in the Eastern Mediterranean: Fluxes, origin and biogeochemical implications. *Marine Chemistry* 120, 179-186.
- Visser F, Gerringa LJA, Van Der Gaast SJ, De Baar HJW, Timmermans KR, 2003. The role of the reactivity and content of iron of aerosol dust on growth rates of two Antarctic diatom species. *J. Phycol.* 39 (6), 1085–1094.
- Vollenweider, R.A., Rinaldi, A., Viviani, and Todini, E., 1996. Assessment of the state of eutrophication in the Mediterranean Sea. *Mediterranean action plan technical reports series*, No. 106.
- Wang, Z., Chen, X., Ji, H., Ma, W., Chen, C., and Zhao, J., 2009. Photochemical cycling of iron mediated by dicarboxylates: special effect of malonate. *Environ. Sci. Technol.* 44, 263–268.
- Weather, K.C., Lovett, G.M., Likens, G.E., Caraco, N.F.M., 2000. Cloundwater Inputs of Nitrogen to Forest Ecosystems in Southern Chile: Forms, Fluxes, and Sources. *Ecosystems*, 3, 590-595.
- Wedyan, M.A., Fandi, K.G., Al-Rousan, S., 2007. Bioavailability of atmospheric dissolved organic nitrogen in the marine aerosols over the Gulf of Aqaba. *Australian Journal Basic and Applied Sciences* 1 (3), 208–212.

- Wells, M.L., and Mayer, L.M., 1991. The photoconversion of colloidal iron oxyhydroxides in seawater. *Deep-Sea Res.*38(11), 1379-1395.
- Wiegner, T.N., Seitzinger, S.P., Glibert, P., Bronk, D.A., 2006. Bioavailability of dissolved organic nitrogen and carbon from nine rivers in the Eastern United States. *Aquat. Microb. Ecol.* 43, 277–287.
- Wilkinson, J., Reynolds, B., Neal, C., Hill, S., Neal, M., and Harrow, M., 1997: Major, minor and trace element composition of cloudwater and rainwater at Plynlimon, *Hydrol. Earth Syst. Sci.*, 1, 557-569, [doi:10.5194/hess-1-557-1997](https://doi.org/10.5194/hess-1-557-1997).
- Willey, J.D., Kieber, R.J., Eyman, M.S., and Avery, G.B., JR., 2000. Rainwater dissolved organic carbon: Concentrations and global flux, *Global Biogeochem. Cycles* 14, 139-148.
- Willey, J.D., Kieber, R.J., Eyman, M.S., Woilliams, K.H., Crozier, J.S., Skrabal, S.A., Avery, G.B., 2000. Temporal variability of iron speciation in coastal rainwater. *Journal of Atmospheric Chemistry* 37, 185–205.
- Willey, J.D. et al., 2004. Effects of rainwater iron and hydrogen peroxide on iron speciation and phytoplankton growth in seawater near Bermuda. *J. Atmos. Chem.* 47, 209–222.
- Willey, J.D., Whitehead, R.F., Kieber, R.J., and Hardison, D.R., 2005. Oxidation of Fe(II) in Rainwater. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 2579-2585.
- Willey, J.D., Kieber, R.J., and Avery, G.B., JR., 2006. Changing Chemical Composition of Precipitation in Wilmington, North Carolina, U.S.A.: Implications for the Continental U.S.A.. *Environ. Sci. Technol.*,40, 5675-5680.
- Willey, J.D., Kieber, R.J., Seaton, P. J., and Miller, C., 2008. Rainwater as a source of Fe(II)-stabilizing ligands to seawater. *Limnol. Oceanogr.* 53 (4), 1678–1684.
- Willey, J. D., Kieber, R. J. and Yavari, J. R., 2009. Fe(II) in coastal rainwater: changing stability and concentrations. *Aquat. Sci.* 71, 144–150.
- Worsfold. P.J., 2006. Challenges in the determination of nutrient species in nature waters. *Microchim Acta*, 154, pp45-48.
- Xu, N., Gao, Y., 2008. Characterization of hematite dissolution affected by oxalate coating, kinetics and pH. *Appl. Geochem.* 23 (4), 783.
- Zhang, Q., Anastasio, C., 2001. Chemistry of fog water in California's Central Valley-Part 3: concentration and speciation of organic and inorganic nitrogen. *Atmos. Environ.*, 35, 5629-5643.
- Zhang, Q, Anastasio, C., Jimenez-Cruz, M., 2002. Water- soluble organic nitrogen in atmospheric fine particles (PM_{2.5}) from northern California. *J. Geophys. Res.*107, 8011–8017.
- Zhang, Q., Jimenez, J.L., Worsnop, D.R., Canagaratna, M., 2007. A case study of urban particle acidity and its influence on secondary organic aerosol. *Environ. Sci. Technol.* 41, 3213–3219. <http://dx.doi.org/10.1021/es061812j>.
- Zhang, Q.L., Carroll, J.J., Dixon, A.J., and Anastasio, Cort, 2002. Aircraft measurements of nitrogen and phosphorus in and around the Lake Tahoe Basin: Implications for possible sources of atmospheric pollutants to Lake Tahoe. *Environ.Sci. Technol.* 36, 4981-4989.

- Zhang, Q., Anastasio, C., 2003. Free and combined amino compounds in atmospheric fine particles (PM_{2.5}) and fog waters from Northern California. *Atmos. Environ.*, 37, 2247-2258.
- Zhu, X., Prospero, J.M., Millero, F.J., Savoie, D.L., Brass, G.W., 1992. The solubility of ferric ion in marine mineral aerosol solutions at ambient relative humidities. *Mar. Chem.*, 38, 91-107.
- Zhu, X.R., Prospero, J.M., Millero, F.J., Savoie, D.L., 1993. The photochemical reaction in marine aerosol solution and its impact to iron concentration. *J. Geophys. Res.* 98, 9039–9047.
- Zhuang, G., Duce, R.A., Kester, D.R., 1990. The dissolution of atmospheric iron in surface seawater of the open ocean. *Journal of Geophysical Research* 95, 16207–16216.
- Zhuang, G., Yi, Z., Wallace, G.T., 1995. Iron(II) in rainwater, snow, and surface seawater from a coastal environment. *Marine Chemistry* 50, 41–50.