

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΓΕΝΙΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ
ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ
ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΟΤΗΤΑ ΤΗΣ
ΝΟΤΙΟ-ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΜΑΡΚΑΚΗ ΖΑΜΠΙΑ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2007

‘Η γραφή είναι όπως το βάδισμα σε πάει παραπέρα...’

Μηδέν, Ντένι Γκέτζ

‘Πολέμα, από την πρόσκαιρη συνάντηση των αντίδρομων δυνάμεων που αποτελεί την ύπαρξή σου, να δημιουργήσεις ό,τι αθάνατο μπορεί ο θνητός απάνω στον κόσμο ετούτο ...’

Ο Βραχόκηπος, Νίκος Καζαντζάκης

*‘Success isn’t measured by what you achieve;
it’s measured by the obstacles you overcome’*

Ash Wednesday, Ethan Hawke

ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

ΖΑΜΠΙΑ Ν. ΜΑΡΚΑΚΗ

ΠΡΟΣΩΠΙΚΕΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΕΣ

Διεύθυνση: Ραυτοπούλου 27, 71305, Ηράκλειο Κρήτης

Τηλέφωνο: 6973038806

Ηλεκτρονική Διεύθυνση: zmarkaki@chemistry.uoc.gr

Οικογενειακή Κατάσταση: Άγαμος

Ημερομηνία Γέννησης: 20 Δεκεμβρίου 1977, Ηράκλειο

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

Οκτώβριος 2004-Ιανουάριος 2008

Διδακτορικό Δίπλωμα

Πανεπιστήμιο Κρήτης, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Γενικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα στα πλαίσια του προγράμματος «Ηράκλειτος»

Οκτώβριος 2001- Σεπτέμβριος 2004

Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης

Πανεπιστήμιο Κρήτης, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας, Επιχειρησιακό Πρόγραμμα Εκπαίδευσης και Αρχικής Επαγγελματικής Κατάρτισης (ΕΠΕΑΕΚ) «Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος»

Σεπτέμβριος 1996 – Μάρτιος 2001

Δίπλωμα Χημικού

Πανεπιστήμιο Κρήτης, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας

Βαθμός Πτυχίου: Λίαν Καλώς (7.91)

ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ

1997-1998 Υποτροφία Επίδοσης Ι.Κ.Υ.

2001-2002 Υποτροφία Επίδοσης Ι.Κ.Υ. στα πλαίσια του ΕΠΕΑΕΚ Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος.

2004-2007 Υποτροφία «Ηράκλειτος» για την περάτωση Διδακτορικού Διπλώματος.

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

Οκτώβριος 2004-Ιανουάριος 2008

Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας

Ερευνητικό Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών

Υπεύθυνος Καθηγητής: Μιχαλόπουλος Νικόλαος

Διατριβή Διδακτορικού Διπλώματος:

Τίτλος: «Ρόλος της Ατμοσφαιρικής Εναπόθεσης Θρεπτικών Συστατικών και Ιχνοστοιχείων στην Παραγωγικότητα της Νότιο-Ανατολικής Μεσογείου».

Οκτώβριος 2001- Σεπτέμβριος 2004

Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας

Ερευνητικό Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών

Υπεύθυνος Καθηγητής: Μιχαλόπουλος Νικόλαος

Διατριβή Διπλώματος Ειδίκευσης:

Τίτλος: «Προσδιορισμός και Εποχιακή Διακύμανση Μορφών Φωσφόρου στην Ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου».

Φεβρουάριος 2000 – Μάιος 2001

Πανεπιστήμιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας

Ερευνητικό Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών

Υπεύθυνος Καθηγητής: Μιχαλόπουλος Νικόλαος

Διατριβή Πτυχιακής Εργασίας:

Τίτλος: «Ανάπτυξη των μεθόδων Stannous Chloride Method και Vanadomolybdophosphoric Acid Method για την μέτρηση του φωσφόρου σε ίχνη σε δείγματα αερολυμάτων και σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης».

ΤΕΧΝΟΓΝΩΣΙΑ-ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- ↪ Ιοντική Χρωματογραφία (IC)
- ↪ Υγρή Χρωματογραφία Υψηλής Απόδοσης (HPLC)
- ↪ Φασματομετρία Μαζών Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS)
- ↪ Φασματοφωτομετρικός Προσδιορισμός Φωσφορικών Ειδών σε Περιβαλλοντικά Δείγματα
- ↪ Αναλυτής Άνθρακα

ΓΛΩΣΣΕΣ

Αγγλικά: Άριστη (Certificate of Proficiency in English, University of Cambridge)

ΕΜΠΕΙΡΙΑ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

Microsoft Office: Word, Excel, Power Point

Προγράμματα Στατιστικής Επεξεργασίας Δεδομένων: Origin, Statistica

Λειτουργικά Συστήματα: WINDOWS

Γλώσσες Προγραμματισμού: FORTRAN

ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

→ Ερευνητής –Αναλυτής (2008)

Food Allergens Laboratory (Βαρλάμος – Σειραγάκης)

→ Ερευνητής (2008)

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

→ Μεταπτυχιακός Ερευνητής (2004-2008)

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης:

Ιοντική Χρωματογραφία

ICP-MS

→ Μεταπτυχιακός Ερευνητής (2004)

Ινστιτούτο LSCE, Gif sur Yvette, Γαλλία:

Αναλυτής Άνθρακα (Sunset Laboratory Inc., Oregon)

Ιοντική Χρωματογραφία

→ Μεταπτυχιακός Ερευνητής (2001-2004)

Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών

Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης:

Φασματοφωτομετρία

Ιοντική Χρωματογραφία

→ Τρίμηνη πρακτική εργασία στη Βιομηχανική Περιοχή Ηρακλείου,
στο εργαστήριο της «Κ.Σ.Ο.Σ.», (1/7/1999 - 30/09/1999).
Θέμα: «Ιωδιομετρικός Προσδιορισμός Ολικού Θειώδους Οξέος, και
Υγρασίας σε Δείγματα Σταφίδας».

ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- 2001-2002 Βοηθός στα Εργαστήρια Αναλυτικής Χημείας ΙΙ,
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- 2002-2003 Βοηθός στα Εργαστήρια Αναλυτικής Χημείας Ι,
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- 2003-2004 Βοηθός στο μάθημα της Αναλυτικής Χημείας ΙΙ,
Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- 2001-2008 Υπεύθυνη για την διεξαγωγή της πτυχιακής εργασίας 6 προπτυχιακών
φοιτητών του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΑ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑΤΑ

- “Evaluation of the Climate Impact of Dimethyl Sulfide” (E1-CID), 2001
- “Construction, Use and Delivery of a European Aerosol Database” (CREATE), 2003
- “Atmospheric Deposition and Impact on the Open Mediterranean Sea” , (ADIOS),
partially funded by the European Commission’s Fifth Framework Programme, Energy ,
Environment and Sustainable Development, 2001-2004
- “Southern European Seas Assessing and Modeling Ecosystem Changes”, (SESAME),
European Commission’s Sixth Framework Programme, Sustainable Development, Global
Change and Ecosystems, 2004-2009

ΣΥΜΜΕΤΟΧΗ ΣΕ ΔΙΕΘΝΗ ΣΥΝΕΛΙΑ

1. *"10th Scientific Conference of the International Association of Meteorology of Atmospheric Sciences (IAMAS) Commission for Atmospheric Chemistry and Global Pollution (CACGP) and 7th Scientific Conference of the International Global Atmospheric Chemistry Project (IGAC)"*, Hersonnisos, Heraklion, Greece, 18 - 25 September **2002**. Presentation: "Atmospheric Deposition of Inorganic Nitrogen and Phosphorus in the Eastern Mediterranean Sea and their Role to the Seawater Productivity", (G. Kouvarakis, C. Economou, Z. Markaki, A. Tselepidis, N. Kubilay and N. Mihalopoulos).
2. *"The Changing Chemical Climate of the Atmosphere"*, Urbino, Italy, 12 - 16 September **2005**. Presentation: "Atmospheric Deposition of Phosphorus Species in the Mediterranean Sea: Spatial and Temporal Variability", (Markaki Zambia, Loye-Pilot Marie-Do, Mihalopoulos Nikolaos).
3. *"4th International Conference on Instrumental Methods of Analysis, Modern Trends and Applications"*, Iraklion, Crete, Greece, 2 - 6 October **2005**. Presentation: "Iron Speciation in Environmental Samples", (Z. Markaki, C. Theodosi, P. Zarbas, S. Pergantis, N. Mihalopoulos).
4. *"Atmospheric Chemistry at the Interfaces"*, Joint CACGP, IGAC, WMO symposium, Cape Town, South Africa, 17 – 22 September **2006**. Presentation: "Iron Speciation, Solubility and Temporal Variability in Wet and Dry Deposition in the East Mediterranean", (Z. Markaki, C. Theodosi, P. Zarbas, S. Pergantis, N. Mihalopoulos). *Awarded as the best poster presentation.*
5. *"Atmospheric Chemistry at the Interfaces"*, Joint CACGP, IGAC, WMO symposium, Cape Town, South Africa, 17 – 22 September **2006**. Presentation: "Spatial and Temporal Variability of Inorganic Nitrogen Species in Gas, Aerosol, Wet and Dry Deposition Samples in the Mediterranean", (Z. Markaki, M.D. Loye-Pilot, N. Mihalopoulos).

ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΕΣ ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

1. Markaki Z., Economou C., Kocak M., Kouvarakis G., Chaniotaki A., Kubilay N., Mihalopoulos N., “Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, Eastern Mediterranean: Spatial, temporal variability and its role on the seawater productivity”, (*Markaki et al., Limnol. Oceanogr.*,48(4),**2003**, 1557-1568).
2. Koulouri E., Saarikoski S., Theodosi C., Markaki Z., Gerasopoulos E., Kouvarakis G., Mäkelä T., Hillamo R., Mihalopoulos N., “Chemical composition and sources of fine and coarse aerosol particles in the Eastern Mediterranean”, *Atmospheric Environment* 42 (2008), 6542-6550.
3. Sciare J., Oikonomou K., Favez O., Markaki Z., Liakakou E., Cachier H., and Mihalopoulos N., “Long-term measurements of carbonaceous aerosols in the eastern Mediterranean: evidence of long-range transport of biomass burning”, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 8, 6949–6982, 2008
4. Theodosi C., Markaki Z., N, Mihalopoulos, “Iron speciation, solubility and temporal variability in wet and dry deposition in the Eastern Mediterranean”, *in press Marine Chemistry*.
5. Markaki Z., M.D. Loye-Pilot, K. Violaki, L. Benyahya, N. Mihalopoulos, “Variability of atmospheric deposition of dissolved nitrogen and phosphorus in the Mediterranean and possible link to the anomalous seawater N/P ratio”, *in press Marine Chemistry*.
6. Markaki Z., A. Tselepides , N. Mihalopoulos, “Transfer of Atmospheric Matter through the Euphotic Layer in the Eastern Mediterranean”, *to be submitted to Deep-Sea Research*.

Επταμελής Εξεταστική Επιτροπή

Μ. Κανακίδου

Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας Παν/μίου Κρήτης

Ν. Μιχαλόπουλος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Παν/μίου Κρήτης (Επιβλέπων Καθηγητής)

Π. Παπαγιαννακόπουλος

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Παν/μίου Κρήτης

Σ. Περγαντής

Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Χημείας Παν/μίου Κρήτης

Ε. Στεφάνου

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Παν/μίου Κρήτης

Α. Τσελεπίδης

Καθηγητής Τμήματος Ναυτιλιακών Σπουδών Παν/μίου Πειραιά

Ν. Χανιωτάκης

Καθηγητής Τμήματος Χημείας Παν/μίου Κρήτης

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης στα πλαίσια του προγράμματος «Ηράκλειτος» από το οποίο και χρηματοδοτήθηκε κατά το 25% από εθνικούς πόρους και κατά το 75% από το Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Νικόλαο Μιχαλόπουλο για την αμέριστη συμπαράσταση και εμπιστοσύνη που μου έδειξε, αλλά και για την καθοδήγηση και τις συμβουλές του στις όποιες ερευνητικές μου προσπάθειες.

Μια ξεχωριστή θέση στις ευχαριστίες οφείλω στον καθηγητή κ. Α. Τσελεπίδη. Η ευκαιρία που μου δόθηκε να συνεργαστώ με τον ίδιο, αλλά και τα δείγματα των ιζηματοπαγίδων που μου παραχώρησε, προσέδωσαν σε αυτήν την μελέτη ιδιαιτερότητα και πρωτοτυπία.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Σ. Περγαντή και την ερευνητική του ομάδα για την ευγένεια τους για όσο διάστημα χρειάστηκε να με φιλοξενήσουν στο εργαστήριό τους αλλά και για την βοήθειά τους στο χειρισμό του ICP-MS.

Ευχαριστώ τους καθηγητές κ. Μ. Κανακίδου, κ. Π. Παπαγιαννακόπουλο, κ. Ε. Στεφάνου και κ. Ν. Χανιωτάκη που δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην επιτροπή αξιολόγησης της διατριβής μου, βελτιώνοντας την εργασία μου με τις εύστοχες παρατηρήσεις και τα σχόλιά τους.

Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθώ στους φίλους και συνεργάτες από το εργαστήριο και μη, που αποτέλεσαν τους συνοδοιπόρους μου σε αυτό το «μακρύ και δύσκολο ταξίδι προς την Ιθάκη».

Πολλά ευχαριστώ στην Πόπη Βιολάκη, Βαγγέλη Δασκαλάκη, Παύλο Ζάρμπα, Χριστίνα Θεοδόση, Κατερίνα Μπουγιατιώτη και Εμμανουέλλα Σκουλικάρη για τις πολλές ευχάριστες στιγμές που μοιραστήκαμε δουλεύοντας. Παιδιά σας ευχαριστώ για την προθυμία σας να βοηθήσετε και για την συμπαράστασή σας, που είχε καταλυτικό ρόλο κυρίως κατά τις τελευταίες αγχωτικές εβδομάδες πριν την παρουσίαση αυτής της εργασίας.

Χριστίνα εσένα θα ήθελα να σε ευχαριστήσω και ξεχωριστά μιας και οι ερευνητικές μας ανησυχίες διασταυρώθηκαν και προχώρησαν παράλληλα για ένα αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα. Να είσαι πάντα καλά.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στο Β. Στεφανόπουλο που όλο αυτό το διάστημα υπήρξε ένας από τους καλύτερους φίλους και συμπαρασάτες μου. Βασίλη ευχαριστώ για τη στήριξη, τη συμπαράσταση, τη βοήθεια και κυρίως για την κατανόηση και την υπομονή σου.

Ένα θερμό ευχαριστώ στην οικογένεια μου, στους γονείς μου Μαρία και Νίκο και στον αδερφό μου Μανόλη. Δε θα καταφέρω ποτέ να εκφράσω με λόγια την ευγνωμοσύνη μου για την αγάπη και την έμπρακτη (υλική και ηθική) συμπαράστασή τους σε όλους τους τομείς της ζωής μου.

Το μεγαλύτερο ευχαριστώ από όλα στην Καλλιόπη, που δυστυχώς δεν είναι πια εδώ για να δει και αυτή μου την προσπάθεια να ολοκληρώνεται. Εκείνη ήταν η πρώτη που «φύτεψε» μέσα μου πριν από πολλά χρόνια την αγάπη για μάθηση και την ανάγκη για αναζήτηση. Τώρα λοιπόν που ο σπόρος έγινε δέντρο και το δέντρο έδωσε καρπούς, το λιγότερο που μπορώ να κάνω είναι να της αφιερώσω τις σελίδες που ακολουθούν.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα μελέτη στοχεύει να διερευνήσει το ρόλο της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης των διαλυτών μορφών θρεπτικών συστατικών (κυρίως αζώτου και φωσφόρου) στην Μεσογειακή λεκάνη. Το συγκεκριμένο σε συνδυασμό με την μελέτη των ατμοσφαιρικών μορφών και πηγών φωσφόρου θα δώσει ενδιαφέρουσες πληροφορίες όχι μόνο για τον κύκλο του φωσφόρου αλλά και για την επίδραση της ατμόσφαιρας στην παραγωγικότητα ενός ολιγοτροφικού οικοσυστήματος, όπως είναι η Μεσόγειος θάλασσα. Επιπλέον εξετάζει το γίνεσθαι μιας ποικιλίας στοιχείων εντός της στήλης του νερού και στοχεύει να συσχετίσει τα συγκεκριμένα ευρήματα με τα ατμοσφαιρικά δεδομένα, ώστε να διεξαχθούν συμπεράσματα για την όποια αλληλεπίδραση μεταξύ ατμόσφαιρας και θάλασσας.

Για πρώτη φορά κατέστη δυνατός ο ταυτόχρονος προσδιορισμός της εναπόθεσης αλλά και της όποιας εποχικής και χωρικής διακύμανσης αζώτου και φωσφόρου σε ολόκληρη την έκταση της Μεσογείου (δείγματα συνολικής εναπόθεσης από 10 σταθμούς για 1 έτος δειγματοληψίας). Οι τιμές του Ανόργανου Διαλυτού Φωσφόρου (DIP) και του Ανόργανου Διαλυτού Αζώτου (DIN) κυμάνθηκαν από 252 έως 608 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{y}^{-1}$ και από 18.1 έως 77.9 $\text{mmol m}^{-2} \text{y}^{-1}$ αντίστοιχα, παρουσιάζοντας σημαντική χωρική διαφοροποίηση εντός της Μεσογειακής Λεκάνης. Σημαντικό ρόλο στην ενίσχυση της εναπόθεσης τόσο του DIN όσο και του DIP βρέθηκε να έχει η υγρή εναπόθεση. Χαρακτηριστικό είναι ότι κατά τις υγρές περιόδους εναποτίθεται το 65% του συνολικού DIP, αλλά και 2-8 φορές περισσότερο DIN από ότι στις ξηρές εποχές. Επιπλέον η εναπόθεση του DIP φάνηκε να επηρεάζεται αρκετά από τα γεγονότα σκόνης, τις καύσεις βιομάζας αλλά και την προέλευση των αερίων μαζών. Προέκυψε ότι ο Οργανικός Φώσφορος (DOP) αποτελεί το 34% του συνολικού περιεχομένου των δειγμάτων σε διαλυτό φώσφορο πράγμα που επιβάλλει τον προσδιορισμό του προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη κατανόηση του κύκλου του φωσφόρου αλλά και του ρόλου του σε ένα θαλάσσιο οικοσύστημα. Ο λόγος DIN/DIP κυμάνθηκε σε αρκετά υψηλά επίπεδα (50 έως και 170), με αυξητική τάση από το Δυτικό προς το Ανατολικό κομμάτι της Μεσογειακής Λεκάνης. Αυτή η παρατήρηση σε συνδυασμό με την παρόμοια τάση που έχει παρατηρηθεί για τον θαλάσσιο λόγο N/P, αποτελεί ένδειξη για την σημαντική επίδραση της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στην τελική τιμή που λαμβάνει ο θαλάσσιος λόγος N/P. Γίνεται δε φανερό ότι η ατμόσφαιρα δύναται να επηρεάσει και μάλιστα με ανομοιόμορφο τρόπο την παραγωγικότητα της Μεσογείου.

Μέσω μίας αρκετά μεγάλης χρονοσειράς δεδομένων από δείγματα αερολυμάτων εξετάστηκαν οι πηγές και μορφές των φωσφορικών ενώσεων σε όλο το εύρος της Μεσογειακής λεκάνης. Ο Συνολικός Ανόργανος Φώσφορος (TIP) εμφάνισε εποχιακή διακύμανση στην Ανατολική Μεσόγειο με ελάχιστες τιμές το χειμώνα και μέγιστες το καλοκαίρι, ενώ το 25% των επιπέδων του ήταν

εδαφικής προέλευσης. Ο DIP ακολουθεί όμοιο εποχικό κύκλο στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής αλλά και της Δυτικής Μεσογείου, έχοντας ως κύρια συνιστώσα του τον Διαλυτός Φώσφορος Ανθρωπογενούς προέλευσης (DIPanthr). Ο DIPanthr μάλιστα συσχετίστηκε πολύ καλά με τα $nss-SO_4^{2-}$, πράγμα που μπορεί να αποτελέσει βοηθητικό στοιχείο για τον τρόπο με τον οποίο μπορεί να συμπεριληφθεί σε υπολογιστικά μοντέλα για την παραγωγικότητα μιας υδάτινης μάζας. Η συσχέτιση του DIPanthr με τα $nss-K^+$ έδωσε κοινά μέγιστα κυρίως κατά τις καλοκαιρινές περιόδους, υποδεικνύοντας τον εμπλουτισμό των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων του διαλυτού φωσφόρου κατά την διάρκεια πυρκαγιών.

Για να εξεταστεί ολοκληρωμένα ο ρόλος της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στην παραγωγικότητα, πρέπει εκτός των άλλων να είναι γνωστό το γίνεσθαι των αδιάλυτων ενώσεων στην στήλη του νερού. Για αυτό πραγματοποιήθηκε συλλογή 200 περίπου δειγμάτων από ιζηματοπαγίδες σε συστηματική βάση για μια σειρά επτά ετών. Βάσει των δεδομένων από τις ροές εναπόθεσης και τις εποχικότητες της συνολικής ύλης και των συστατικών της ανθρωπογενούς και εδαφικής προέλευσης, προέκυψε το ακόλουθο σενάριο μεταφοράς ύλης για την περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου: Την άνοιξη η μεταφορά ύλης σχετίζεται με την βιολογική δραστηριότητα, τα επεισόδια σιόνης και την δημιουργία μεγάλου μεγέθους σωματιδίων (οργανικού και ανόργανου υλικού), που ταξιδεύουν γρήγορα προς τα κάτω. Το καλοκαίρι και το φθινόπωρο η μεταφορά ύλης καθίσταται από δύσκολη έως αδύνατη, λόγω της στρωματοποίησης των νερών και της απουσίας βιολογικής δραστηριότητας. Το χειμώνα παρά την ύπαρξη κατάλληλων υδρολογικών φαινομένων (κάθετη ανάμιξη των νερών), εξαιτίας των χαμηλών επιπέδων παραγωγικότητας και της ηπιότερης εναπόθεσης ατμοσφαιρικής σιόνης, η θαλάσσια ροή μάζας παραμένει σταθερή και σε χαμηλά επίπεδα.

Η προσπάθεια να διευκρινιστεί η όποια σύζευξη μεταξύ ατμόσφαιρας και θαλάσσιας παραγωγικότητας οδήγησε στις ακόλουθες διαπιστώσεις: Η ατμοσφαιρική σιόνη βρέθηκε να μεταφέρεται σχεδόν ποσοτικά από τα επιφανειακά στα βαθύτερα στρώματα του νερού, επιβεβαιώνοντας το μοντέλο κάθετης μεταφοράς των συσσωματωμάτων ύλης. Διαπιστώθηκε ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση διαλυτού αζώτου επαρκεί για να υπερκαλύψει τις ανάγκες του θαλάσσιου οικοσυστήματος στο Κρητικό Πέλαγος σε αντίθεση με την ατμοσφαιρική εναπόθεση φωσφόρου. Αφού λοιπόν το θαλάσσιο οικοσύστημα φαίνεται να ακολουθεί για την ανάπτυξή του το λόγο Redfield για N/P, παρά την αυξημένη εναπόθεση ατμοσφαιρικού αζώτου, η ελλιπής εναπόθεση διαλυτού φωσφόρου είναι αυτή που εν τέλει καθορίζει το γίνεσθαι της παραγωγικότητας του θαλάσσιου οικοσυστήματος.

Η καλή εποχική συσχέτιση μεταξύ των ατμοσφαιρικών και θαλάσσιων μηνιαίων τιμών ροής μάζας υποδεικνύει επίδραση της ατμόσφαιρας στη μάζα που συλλέγεται στις ιζηματοπαγίδες, χωρίς

όμως να εξηγεί πλήρως τα όσα σχετίζονται με την παραγωγικότητα. Προκύπτει λοιπόν ότι για να αποτελέσει η εισρέουσα ατμοσφαιρική ύλη κινητήριο δύναμη για την αύξηση της βιολογικής δραστηριότητας μιας υδάτινης μάζας θα πρέπει να συντρέχουν και άλλοι παράγοντες, π.χ. κατάλληλες υδρολογικές και μετεωρολογικές συνθήκες. Είναι όμως προφανές ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση συμβάλει στην αύξηση του μεγέθους των συσσωματωμάτων που δημιουργούνται στην στήλη του νερού τις περιόδους με έντονη βιολογική δραστηριότητα, οδηγώντας στην ταχύτερη κάθετη μεταφορά τους. Προκειμένου λοιπόν τα μοντέλα παραγωγικότητας και μεταφοράς στην στήλη του νερού να θεωρηθούν πιο ολοκληρωμένα θα πρέπει να συμπεριλάβουν και την παρατηρούμενη σύζευξη μεταξύ ατμόσφαιρας και θάλασσας.

ABSTRACT

Atmospheric deposition of various Nitrogen and Phosphorus species was studied in bulk deposition samples simultaneously collected at several locations around the Mediterranean, during one year period (June 2001-May 2002). Dissolved Inorganic Phosphorus (DIP) and Nitrogen (DIN) atmospheric deposition fluxes ranged from 252 to 608 $\mu\text{mol m}^{-2}\text{y}^{-1}$ and from 18.1 to 77.9 $\text{mmol m}^{-2}\text{y}^{-1}$ respectively, presenting an important spatial variability within the basin. Wet deposition was found to be the main factor controlling DIN deposition in the Mediterranean. The amount of DIN deposited during the wet period was 2–8 times higher than that deposited during the dry season. It was estimated that about 65% of the total DIP was deposited during the wet period. Dust events as well as regional biomass burning and air mass origin were also found to contribute significantly to the DIP deposition. A significant percentage of the Total Dissolved Phosphorus (TDP) of the samples was in organic form with Dissolved Organic Phosphorus (DOP) accounting for 38% of TDP. DIN/DIP molar ratio of the bulk deposition varied depending on the location of the sampling site in the Mediterranean basin, presenting an increasing trend from the Western (50) to the Eastern Mediterranean basin (170). This variation is similar to that observed in the seawater column, indicating an important link between atmospheric deposition and seawater productivity of the area.

The various phosphorus species and their sources in the Mediterranean atmosphere were examined via extended time series of aerosol samples. Total Inorganic Phosphorus (TIP) varied temporarily in the Eastern Mediterranean presenting maximum values during summer and minimum during winter. One fourth of the total TIP was of crustal origin. DIP appeared to follow a similar temporal variation with TIP all over the Mediterranean atmosphere, while its main component had anthropogenic origin (DIPanthr). DIPanthr correlated well with nss-SO_4^{-2} indicating thus a way about how this phosphorus species could be included in seawater productivity models. During summer periods DIPanthr correlated well with nss-K^+ . This observation suggests that the atmosphere is enriched with phosphorus during events of biomass burning.

The next step towards a better understanding of the role of atmospheric deposition for the seawater productivity is to clarify the fate of the insoluble compounds in the water column. Thus during a seven years period, 200 sediment samples have been collected at two different depths. Based on the fluxes and the seasonality of various anthropogenic and terrigenous elements which constitute the settling material in the water column the following transfer pattern was suggested for the Eastern Mediterranean Basin: The rapid vertical mass transfer which is

observed during spring, can be attributed to nutrient abundance which leads to the formation of big aggregates, which settle quite fast. During summer and autumn mass transfer is hindered due to the stratification of the water and the low primary production. During winter any mass transfer in the Eastern Mediterranean area is difficult to be traced due to the very low mass content of the water and the lack of atmospheric dust deposition.

The correlation of the atmospheric and the seawater data led to interesting conclusions about the interactions between the two elements. The inert part of the atmospheric dust was found to be transferred almost quantitatively from the surface towards the deeper water layers, verifying the model of vertical mass transfer. The amount of DIN deposited via atmosphere was more than sufficient for the needs of the Cretan seawater ecosystem. In contrast DIP deposition did not follow the same pattern. Thus taking into account that the specific ecosystem develops according the Redfield N/P ratio, it can be deduced that despite the increased DIN deposition the lack of atmospheric DIP determines the seawater productivity. Even though atmosphere seems to have a very important influence on the material that is collected with the sediment traps, it does not explain completely the productivity pattern of the Eastern Mediterranean Basin. Atmospheric matter can be the driving force which will increase biological activity in a water column, as long as it is combined with the appropriate hydrological and meteorological conditions. Overall it became obvious that atmospheric deposition increases the size of the aggregates which are created in the water column during periods of intense biological activity and thus contributes to their rapid settling. This observation should be taken into account in seawater productivity and mass transfer models, for a more complete approach.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
1.1 ΕΥΤΡΟΦΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΟΛΙΓΟΤΡΟΦΙΣΜΟΣ.....	1
2. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ.....	5
2.1 ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ	5
2.2 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ.....	7
3. ΜΕΣΟΓΕΙΟΣ ΘΑΛΑΣΣΑ.....	11
3.1 ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ & ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑΣ. 12	
3.2 ΚΛΙΜΑ & ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ.....	16
4. ΒΙΟΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΚΥΚΛΟΙ ΦΩΣΦΟΡΟΥ, ΑΖΩΤΟΥ & ΣΙΔΗΡΟΥ.....	23
4.1 Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ	24
4.1.1 Βασικές Μορφές & Πηγές Φωσφόρου.....	26
4.2 Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ	29
4.2.1 Πηγές & Μορφές Αζώτου	32
4.3 Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ	33
4.3.1 Μορφές Σιδήρου.....	34
5. ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	35
5.1 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ & ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ (8 ^ο και 9 ^ο κεφάλαιο)..	35
5.2 ΜΕΣΟΓΕΙΟΣ ΘΑΛΑΣΣΑ & ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....	37
(10 ^ο και 11 ^ο κεφάλαιο).....	37

6.A	ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ-ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ	39
6.A1	ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ – ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ	39
6.A1.1	Σταθμός Φινοκαλιά-Κρήτη	41
6.A1.2	Σταθμοί Ostriconi & Ile Rousse-Κορσική	42
6.A1.3	Δευτερεύοντες σταθμοί	43
6.A2	ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΛΛΟΓΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	44
6.A2.1	Συλλογή δειγμάτων Συνολικής Εναπόθεσης με Γυάλινες Μπίλιες	44
6.A2.2	Συλλογή δειγμάτων Συνολικής Εναπόθεσης (ADIOS)	45
6.A2.4	Συλλογή Αερολυμάτων	45
6.A3	ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ & ΑΝΑΛΥΣΗΣ	46
6.A4	ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	47
6.A4.1	Δείγματα Συνολικής Εναπόθεσης (γυάλινες μπίλιες)	47
6.A4.2	Δείγματα Συνολικής Εναπόθεσης (ADIOS)	48
6.A4.3	Δείγματα Αερολυμάτων	48
6.A5	ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΜΕ ΤΟ ΧΡΟΝΟ	48
6.A5.1	Συντήρηση δειγμάτων με Δ/μα θυμόλης	48
6.A5.2	Συντήρηση δειγμάτων στην κατάψυξη	49
6.A6	ΠΡΟ-ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ & ΣΚΕΥΩΝ	50
6.B	ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ-ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ	51
6.B1	ΠΕΡΙΟΧΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ & ΣΥΛΛΟΓΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	51
6.B2	ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ & ΑΝΑΛΥΣΗΣ	52
6.B3	ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ & ΣΚΕΥΩΝ ΑΝΑΛΥΣΗΣ	53
7.	ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	55
7.1	ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ	56
7.1.1	Μέθοδοι προσδιορισμού Διαλυτού Φωσφόρου	56
7.1.2	Μέθοδοι προσδιορισμού Συνολικού Ανόργανου Φωσφόρου	58
7.1.3	Μέθοδοι προσδιορισμού Οργανικού Φωσφόρου	59

7.2.	ΙΟΝΤΙΚΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ	61
7.3	ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΙ-ΕΛΕΓΧΟΙ.....	63
7.3.1	Σύγκριση Φασματοφ/τριας & Ιοντικής Χρωματογραφίας.....	63
7.3.2	Μέσο Εκχύλισης & Διαλυτότητα Φωσφόρου.....	64
7.3.3	Μέθοδος Προσθήκης Γνωστής Ποσότητας.....	65
7.4	ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ (INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY, ICP – MS).....	66
7.4.1	Οργανολογία.....	67
7.4.2	Παρεμποδίσσεις.....	71
7.4.3	Οργανολογίας ICP-MS στην παρούσα εργασία.....	73
7.5	ΧΩΝΕΥΣΗ ΜΕ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ	75
7.5.1	Οργανολογία.....	75
7.5.2	Μέθοδος Χώνευσης-Δοκιμές Βελτιστοποίησης.....	76
7.5.3	Επιλογή Ισοτόπων –Διεργαστηριακές συγκρίσεις	79
8.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΥΝΟΛΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ	83
8.1	ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΠΑΡΑΓΡΑΦΟΣ.....	83
8.2	ΑΝΟΡΓΑΝΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΣ ΚΑΙ ΑΖΩΤΟ.....	85
8.2.1	Παρουσίαση αποτελεσμάτων DIN & DIP για το 2001-2002.....	85
8.2.2	Σχετική συνεισφορά NH_4^+ & NO_3^- ιόντων στο συνολικό DIN.....	88
8.2.3	Ετήσια εναπόθεση DIN & DIP.....	90
8.2.4	Συσχέτιση τιμών εναπόθεσης DIN & DIP με προηγούμενες μελέτες	92
8.2.5	Ακρίβεια στον προσδιορισμό DIN και DIP	95
8.2.5	Αντιπροσωπευτικότητα αποτελεσμάτων της περιόδου ADIOS.....	97
8.2.6	Εποχική διακύμανση DIN	100
8.2.7	Εποχική διακύμανση DIP	104
8.2.8	Χωρική διακύμανση DIN & DIP	109
8.2.9	Προσδιορισμός λόγου DIN/DIP	112
8.3	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	116

9.	ΠΗΓΕΣ & ΜΟΡΦΕΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ.....	119
9.1	ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΠΑΡΑΓΡΑΦΟΣ	119
9.2	ΠΗΓΕΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ	121
9.2.1	Δειγματοληψία Αερολυμάτων στην Ανατολική Μεσόγειο	121
9.2.1.1	Παρουσίαση αποτελεσμάτων.....	121
9.2.1.2	Εποχική Διακύμανση	123
9.2.1.2	Διαλυτότητα φωσφόρου & προέλευση των αέριων μαζών	126
9.2.1.3	Συσχέτιση Επιπέδων Ca^{+2} και TDP.....	130
9.2.2	Δειγματοληψία Αερολυμάτων σε Ανατολική και Δυτική Μεσόγειο	132
9.2.2.1	Παρουσίαση αποτελεσμάτων.....	133
9.2.2.2	Εποχική Διακύμανση	135
9.2.2.3	Πηγές Ανόργανου Φωσφόρου	139
9.2.2.4	Συσχέτιση DIP_{anthr} με τα $nss-SO_4^{-2}$ και τα $nss-K^+$	142
9.3	ΜΟΡΦΕΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ	146
9.3.1	Παρουσίαση Αποτελεσμάτων TDP, DIN & DOP	147
9.3.2	Συμμετοχή DOP στον κύκλο του Φωσφόρου.....	148
9.3.3	Εποχική Διακύμανση TDP, DIN & DOP	149
9.4	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	151
10.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΙΖΗΜΑΤΟΠΑΓΙΔΩΝ	153
10.1	ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΠΑΡΑΓΡΑΦΟΣ	153
10.2	ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ & ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ...	155
10.3	ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΡΟΗ ΜΑΖΑΣ.....	159
10.4	ΕΠΟΧΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΡΟΗΣ ΜΑΖΑΣ	161
10.5	ΡΟΗ ΜΑΖΑΣ, ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ & ΑΖΩΤΟΥ	167
10.6	ΠΟΣΟΣΤΩΣΗ & ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΚΑΘΙΖΑΝΟΥΣΑΣ ΥΛΗΣ	170
10.7	ΜΟΝΤΕΛΟ ΚΑΘΕΤΗΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΥΛΗΣ ΣΤΟ ΝΕΡΟ	174
10.9	ΘΑΛΑΣΣΙΟΣ ΛΟΓΟΣ N/P	180
10.10	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	184

11. ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ & ΘΑΛΑΣΣΑΣ	187
11.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΠΑΡΑΓΡΑΦΟΣ	187
11.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΟΤΗΤΑ	188
11.3 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ & ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΩΝ	190
11.4 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΕΠΟΧΙΚΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ	193
11.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	197
12. ΣΥΝΟΨΗ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΩΝ	199
12.1 Ατμοσφαιρική Εναπόθεση DIN & DOP Στην Μεσογειακή Λεκάνη	199
12.2 Μορφές και Πηγές Φωσφόρου στην Ατμόσφαιρα της Μεσογείου	200
12.3 Αποτελέσματα Ιζηματοπαγίδων	201
12.4 Αλληλεπίδραση Ατμόσφαιρας και Θαλάσσιου Οικοσυστήματος	203
13. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	205

Επεξήγηση:

Χρήσιμο κρίνεται προκειμένου να αποφευχθούν παρερμηνείες να οριστούν οι συντομογραφίες των όρων που θα χρησιμοποιηθούν στην συζήτηση των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης:

DIP (Dissolved Inorganic Phosphorous) → Ο διαλυτός ανόργανος φώσφορος που απαντάται στα υπό μελέτη ατμοσφαιρικά δείγματα.

DIN (Dissolved Inorganic Nitrogen) → Το περιεχόμενο των δειγμάτων σε διαλυτό ανόργανο άζωτο.

TIP (Total Inorganic Phosphorous) → Ο συνολικός ανόργανος φώσφορος που προσδιορίστηκε στα δείγματα αερολυμάτων.

TDP (Total Dissolved Phosphorous) → Ο συνολικός διαλυτός φώσφορος στα δείγματα συνολικής εναπόθεσης.

DOP (Dissolved Organic Phosphorous) → Ο διαλυτός οργανικός φώσφορος στα δείγματα συνολικής εναπόθεσης.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 ΕΥΤΡΟΦΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΟΛΙΓΟΤΡΟΦΙΣΜΟΣ

Η Γη ξεχωρίζει από τους υπόλοιπους πλανήτες του ηλιακού συστήματος χάρη στην αφθονία των επιφανειακών της νερών. Το υδάτινο περιβάλλον είναι ο καθοριστικός παράγοντας που όχι μόνο έδωσε στον πλανήτη τη σημερινή του μορφή, αλλά και αποτέλεσε τη γενεσιουργό αιτία για τη δημιουργία της ζωής.

Η όποια πολιτισμική εξέλιξη του ανθρώπινου είδους είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με το νερό: τις λίμνες, τα ποτάμια και τις θάλασσες. Η απεραντοσύνη του υγρού στοιχείου ώθησε τον άνθρωπο να πιστέψει ότι είναι αδιανόητη η διατάραξη της ισορροπίας ενός τέτοιου οικοσυστήματος. Θεωρώντας δεδομένη την ύπαρξη του νερού, ο άνθρωπος αγνόησε την πιθανότητα το αγαθό αυτό να πάψει να είναι πηγή τροφής αλλά και αποδέκτης των παραπροϊόντων του. Για αιώνες λοιπόν τα ερωτήματα σχετικά με τη διαχείριση του υδάτινου περιβάλλοντος δεν απασχόλησαν την ανθρωπότητα. Η αλματώδης πληθυσμιακή αύξηση, η βιομηχανοποίηση 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, τη ρύπανση του υδάτινου περιβάλλοντος.

Μια ιδιαίτερα επικίνδυνη συνέπεια της ρύπανσης του υδάτινου φορέα είναι ο ευτροφισμός, δηλαδή η 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 μιας υδάτινης μάζας. Σε προχωρημένη όμως κατάσταση η διατάραξη της ισορροπίας ενός οικοσυστήματος γίνεται επιβλαβής, αφού τα παραγόμενα σε μεγάλες ποσότητες μικροσκοπικά υδρόβια φυτά (το φυτοπλαγκτόν), επηρεάζουν καταστρεπτικά τους περισσότερους υδρόβιους οργανισμούς και ιδιαίτερα εκείνους που ζουν προσκολλημένοι στον πυθμένα.

Πιο συγκεκριμένα η πλεονάζουσα ποσότητα φυτοπλαγκτού, που δεν καταναλώνεται από τους θαλάσσιους οργανισμούς, πεθαίνει και αποσυντίθεται από βακτήρια. Για να λάβει χώρα η συγκεκριμένη διεργασία απαιτούνται μεγάλες ποσότητες οξυγόνου, με αποτέλεσμα την ουσιαστική μείωση ή και παντελή έλλειψη διαλυμένου οξυγόνου στο στρώμα του νερού, φαινόμενο που τελικά οδηγεί σε αυξημένα ποσοστά θανάτου πολλών θαλάσσιων οργανισμών

(Nixon et al. 1993, Valigura et al. 2001, Jickells et al. 2002, Paerl et al. 1999, Vollenweider et al. 1996, Erdman et al. 1994).

Σε κάποιες περιοχές, λόγω της αυξημένης ατμοσφαιρικής εναπόθεσης θρεπτικών συστατικών, έχει παρατηρηθεί υπερβολική ανάπτυξη και εξάπλωση βλαβερών φυκιών. Το φαινόμενο αυτό αν και αποτελεί ένα από τα πιο ακραία παραδείγματα της επίδρασης της εξωτερικής ροής αζώτου και φωσφόρου στην εικόνα μιας θαλάσσιας περιοχής, δεν παύει να είναι ένα ακόμα χαρακτηριστικό παράδειγμα των αρνητικών επιπτώσεων του ευτροφισμού (Fisher et al. 1988, Paerl et al. 1993).

Οι ερυθρές παλίρροιες που παρατηρούνται σε παράκτιες περιοχές που χαρακτηρίζονται από υψηλές θερμοκρασίες, άπνοια, ηλιοφάνεια και παρουσία γλυκών νερών, δεν είναι τίποτα άλλο από μια ιδιαίτερη μορφή ευτροφισμού. Υπό αυτές τις συνθήκες λαμβάνει χώρα εκρηκτική πληθυσμιακή άνθιση μικροσκοπικών φυτών, η οποία προσδίδει στο θαλάσσιο νερό ερυθρό χρώμα. Στο έβδομο κεφάλαιο της Βίβλου (‘Περί Εξόδου’) απαντάται η αρχαιότερη ίσως αναφορά στο φαινόμενο αυτό:

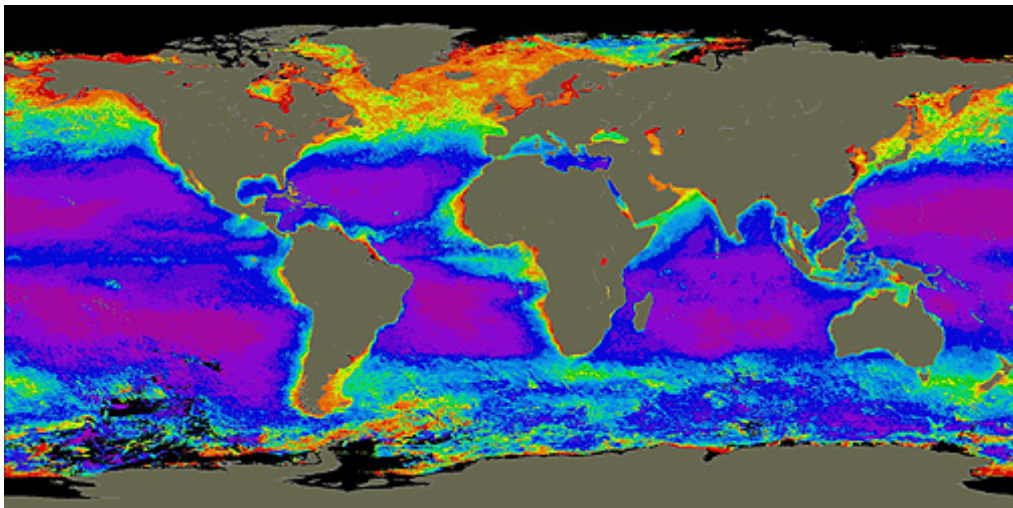
«...και μετεβλήθησαν εις αίμα πάντα τα ύδατα του ποταμού και τα οψάρια, τα εν τω ποταμώ ετελεύτησαν και ο ποταμός εβρώμισεν, ώσπερ οι Αιγύπτιοι δεν ηδύναντο να πίωσιν ύδωρ εκ του ποταμού και ήτο αίμα καθ’ όλην την γην της Αιγύπτου... και συνεπληρώθησαν επτά ημέραι, αφού ο Κύριος εκτύπησεν τον ποταμόν».

Μία άλλη επιβλαβής επίπτωση του ευτροφισμού είναι τα προβλήματα που σχετίζονται με τα πόσιμα ύδατα. Η αλλοίωση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του νερού καθιστά μη κατάλληλα τα πόσιμα ύδατα και επηρεάζει αρνητικά τους οργανισμούς που τα καταναλώνουν. Έχει διαπιστωθεί ότι για να αποφευχθεί η υπερβολική ανάπτυξη φυκών πρέπει τα επίπεδα φωσφόρου στο νερό να διατηρούνται μεταξύ 0.01 και 0.03 mg/l.

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 (Dennison 1993, Batiuk 1992).

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 χλωροφύλλης που απαντώνται σε αυτήν.

Με τη βοήθεια δορυφόρων καθίσταται δυνατή η απεικόνιση αυτού του φαινομένου, ώστε να γίνει μια καλύτερη προσέγγισή του και να επιτευχθεί εκτενέστερη μελέτη του. Ενδεικτικά στην Εικόνα 1 δίδεται η παγκόσμια κατανομή χλωροφύλλης για τη χρονική περίοδο 1978-1986. Το μοβ και το μπλε χρώμα αντιπροσωπεύουν χαμηλές συγκεντρώσεις ουσίας, ενώ το κίτρινο και κόκκινο αναπαριστούν περιοχές με αυξημένα επίπεδα χλωροφύλλης.



Εικόνα 1 : Μέση τιμή χλωροφύλλης "α" σε mg/m^3 (1978-1986), δορυφορικά δεδομένα.

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

Συνεπάγεται λοιπόν ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση στοιχείων, όπως το άζωτο, ο φώσφορος και σίδηρος μπορεί να επιδράσει στο βιολογικό ισοζύγιο ενός απομακρυσμένου από ηπειρωτικές εκτάσεις κυρίως, θαλάσσιου οικοσυστήματος προκαλώντας ουσιαστικές αλλαγές. Έτσι, όπως έχει ήδη αναφερθεί, η μειωμένη ατμοσφαιρική εναπόθεση δύναται να προκαλέσει το φαινόμενο του ολιγοτροφισμού, ενώ αντίθετα η συνεχής εναπόθεση αμμωνιακών, νιτρικών και φωσφορικών αλάτων σε μια περιοχή συμβάλλει ουσιαστικά στην αύξηση της ποσότητας του φυτοπλαγκτού, δημιουργώντας το φαινόμενο του ευτροφισμού.

2. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ

2.1 ΡΟΛΟΣ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ

Οι πρώτες ενδείξεις για τη σημασία του ρόλου της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, στον εμπλουτισμό των ωκεανών με θρεπτικά συστατικά, υπήρξαν ήδη από το 1980. Πολλοί ερευνητές, τις τελευταίες δεκαετίες, στράφηκαν προς αυτόν τον τομέα και κατάφεραν να αποδείξουν το γεγονός ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση αποτελεί σημαντικότατο μονοπάτι μεταφοράς χημικών ενώσεων και ιχνοστοιχείων ηπειρωτικής προέλευσης, σε ωκεάνιες περιοχές. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εναπόθεση στοιχείων όπως το άζωτο (N), ο φώσφορος (P), ο σίδηρος (Fe) και το πυρίτιο (Si) στα επιφανειακά κυρίως θαλάσσια στρώματα, μιας και αποτελούν απαραίτητα θρεπτικά συστατικά για την ανάπτυξη της ωκεάνιας χλωρίδας και πανίδας (Duce et al. 1991, Prospero et al. 1996, Pearl 1997, Jickells 1998, Guerzoni et al. 1999).

Η εισροή αυτών των ουσιών από την ατμόσφαιρα στη θάλασσα μπορεί να συμβάλει ουσιαστικά στη μεταβολή του κύκλου του άνθρακα, του αζώτου, του φωσφόρου και του οξυγόνου, στοιχείων σημαντικών για τη βιοποικιλότητα μιας περιοχής με θετικές και αρνητικές επιπτώσεις. Έτσι καθίσταται δυνατή η αύξηση της παραγωγικότητας μιας ολιγοτροφικής περιοχής, μέσω βελτίωσης των «τροφικών» της συνθηκών, ή αντίθετα μπορεί να παρατηρηθεί το μη επιθυμητό φαινόμενο του ευτροφισμού, λόγω υπερβολικής αύξησης του φυτικού και ζωικού πληθυσμού. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι μέσω της ατμοσφαιρικής οδού καταλήγουν στους ωκεανούς επικίνδυνες ενώσεις των βαρέων μετάλλων (Cd, Pb), τοξικοί χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες και δυνητικά μεταλλαξιγόνα χημικά με ιδιαίτερα βλαβερές συνέπειες για τα θαλάσσια οικοσυστήματα.

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

⇒ 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 τη θερινή περίοδο, κυρίως στις ‘κλειστές’ θάλασσες λόγω της παρατηρούμενης στρωματοποίησης των υδάτων, η ατμόσφαιρα καθίσταται το κυρίαρχο μονοπάτι μεταφοράς πολλών ενώσεων (Migon and Bethoux 2001, 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. Αυτές οι ιδιαιτερότητες του Βορείου Ημισφαιρίου συνεπάγονται και αυξημένη παραγωγή άρα και εναπόθεση θρεπτικών συστατικών σε σχέση με το Νότιο.

⇒ Στις περιοχές των λιμνών η ατμοσφαιρική εναπόθεση αποτελεί την κύρια πηγή ανόργανων θρεπτικών συστατικών καθ' όλη τη διάρκεια του χρόνου (Baker 1984, Zhang 2002).

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

2.2 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΙΧΝΟΣΤΟΙΧΕΙΩΝ

Τόσο το άζωτο όσο και ο φώσφορος απαντώνται σε διάφορες μορφές στη φύση. Είτε στην ατμόσφαιρα, είτε στο ηπειρωτικό ή θαλάσσιο περιβάλλον, τα στοιχεία αυτά υπόκεινται σε συνεχείς μετασχηματισμούς και μεταφέρονται από τον ένα χώρο στον άλλο ακολουθώντας συγκεκριμένα μονοπάτια, τους γνωστούς κύκλους του αζώτου και του φωσφόρου. Οι δύο συγκεκριμένες διεργασίες αν και μοιάζουν σε αρκετά σημεία, παρουσιάζουν και ουσιαστικές διαφοροποιήσεις, που είναι καθοριστικές για την ιδιαίτερη σημασία του κάθε στοιχείου στην επιβίωση πληθώρας οργανισμών.

1. Το άζωτο λοιπόν σε αντίθεση με το φώσφορο, απαντάται σε αέρια μορφή και υπόκειται σε πληθώρα μετασχηματισμών στην αέρια φάση.
2. Η μεγαλύτερη αποθήκη αζώτου είναι η ατμόσφαιρα, ενώ τα πλουσιότερα αποθέματα φωσφόρου βρίσκονται στα εδάφη και στα ιζήματα. Αφού λοιπόν ο φώσφορος απαντάται κυρίως στον φλοιό της γης, ο κύκλος του επηρεάζεται σχετικά πιο εύκολα από τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες, σε σχέση με αυτόν του αζώτου (Tiessen 1996).
3. Η ροή του φωσφόρου καθορίζεται κυρίως από φυσικοχημικές διεργασίες, όπως η διάβρωση του εδάφους, ενώ οι περισσότερες μετατροπές που λαμβάνουν χώρα στον κύκλο του αζώτου πραγματοποιούνται με τη βοήθεια διαφόρων οργανισμών (π.χ. δέσμευση του αζώτου της ατμόσφαιρας και μετατροπή του σε νιτρώδη και νιτρικά μέσω κατάλληλων βακτηριδίων).

Η αφθονία ή η έλλειψη αζώτου και φωσφόρου είναι ουσιαστικής σημασίας για την επιβίωση των θαλάσσιων και χερσαίων οργανισμών. Πρόσφατα διαπιστώθηκε ότι άλλο ένα ιχνοστοιχείο, ο σίδηρος, έχει καθοριστική σημασία για την παραγωγικότητα μιας υδάτινης μάζας (Martin et al., 1991).

Το μεγαλύτερο ποσοστό φωσφόρου, αζώτου και σιδήρου εναποτίθεται στους ωκεανούς μέσω των ποταμών και λοιπών γλυκών νερών. Όμως και η ατμοσφαιρική εναπόθεση είναι ένας παράγοντας που ανάλογα με τις συνθήκες συμβάλει αρκετά στον εμπλουτισμό διαφόρων περιοχών με θρεπτικά συστατικά και ιχνοστοιχεία.

Είναι λοιπόν επιβεβλημένη η μελέτη της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, ώστε να μπορούν να εξαχθούν αξιόπιστα συμπεράσματα για την αλληλεπίδρασή της με την παραγωγικότητα

μιας θαλάσσιας περιοχής. Η ανάγκη αυτή είναι πιο επιτακτική στα oligοτροφικά οικοσυστήματα, όπου ο ρόλος της ατμόσφαιρας αναμένεται να είναι καθοριστικός, κυρίως κατά τη θερινή περίοδο που η στρωματοποίηση των νερών αποτρέπει την εσωτερική ανακυκλοφορία N, P και Fe.

Ο κυρίαρχος ρόλος της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης αζώτου, στην παραγωγικότητα των θαλάσσιων οικοσυστημάτων έχει μελετηθεί σε τρεις κυρίως εργασίες. Οι δύο πρώτες εστιάζουν στον Ατλαντικό ωκεανό και η τρίτη στην Ανατολική Μεσόγειο.

Στην πρώτη εργασία που πραγματοποιήθηκε στη θάλασσα Sargasso, του Δυτικού Ατλαντικού, το βασικό συμπέρασμα που προέκυψε ήταν ότι η συμμετοχή της υγρής ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στον θαλάσσιο κύκλο του αζώτου είναι ελάχιστη (Michaels et al., 1993). Το ότι όμως στη συγκεκριμένη μελέτη δεν είχαν συμπεριληφθεί οι ποσότητες αζώτου από ξηρή εναπόθεση, κάνει το συμπέρασμα αυτό ιδιαιτέρως αμφισβητήσιμο.

Στη δεύτερη εργασία, στον Ανατολικό Ατλαντικό οι Spokes et al. (2000), προσδιόρισαν την ξηρή και υγρή εναπόθεση αζώτου. Ελλείπει όμως θαλάσσιων δεδομένων χρησιμοποίησαν βιβλιογραφικές πληροφορίες για τον θαλάσσιο κύκλο του αζώτου και κατέληξαν ότι το 30% της νέας παραγωγής στα νερά του Ατλαντικού οφείλεται στην ατμοσφαιρική εναπόθεση ανόργανου διαλυτού αζώτου.

Οι μελέτες που είχαν προηγηθεί αυτής των Kouvarakis et al., 2001 επικεντρώνονταν στην εναπόθεση διαφόρων μορφών αζώτου μέσω της υγρής εναπόθεσης, άρα και κρίνονται ημιτελής. Οι Loye-Pilot et al., 1995 αναφέρουν ότι η υγρή εναπόθεση αζώτου έχει ένα ποσοστό συμμετοχής στην παραγωγικότητα της Δυτικής Μεσογείου που φτάνει τα 10-20%, ενώ σε μια ανάλογη εργασία τους στις ακτές του Ισραήλ οι Herut et al., 1999 καταγράφουν ένα ποσοστό 8-20%.

Αργότερα το 2001 οι Kouvarakis et al. προσδιόρισαν το ανόργανο διαλυτό άζωτο που εισέρχεται στην Ανατολική Μεσόγειο μέσω ξηρής και υγρής εναπόθεσης. Συνδυάζοντας τα αποτελέσματά τους με ταυτόχρονα θαλάσσια δεδομένα για τη συγκεκριμένη περιοχή κατέληξαν ότι το ατμοσφαιρικό διαλυτό ανόργανο άζωτο, είναι αρκετό για να δικαιολογήσει τη νέα παραγωγή της περιοχής. Μάλιστα βρέθηκε ότι ήταν 3-4 φορές περισσότερο από την ποσότητα αζώτου που χρειάζεται το σύστημα για να αναπτυχθεί. Τα αποτελέσματα αυτά

αποτελέσαν λοιπόν κίνητρο για την περαιτέρω μελέτη στοιχείων όπως ο φώσφορος και ο σίδηρος στην ατμόσφαιρα και στη στήλη του νερού της Μεσογείου.

Η τάση όμως για περαιτέρω διερεύνηση των ατμοσφαιρικών διαδικασιών που μεταφέρουν και εναποθέτουν θρεπτικά συστατικά σε ωκεάνιες περιοχές δεν αποτελεί αποκύημα των τελευταίων χρόνων. Το έναυσμα για τον προσδιορισμό φωσφορικών συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα δόθηκε αρκετά χρόνια πριν, όταν οι Graham και Duce σε μια εργασία τους (1979) για τις παρατηρούμενες ποσότητες ατμοσφαιρικού φωσφόρου στις ηπειρωτικές και ωκεάνιες περιοχές, αναφέρουν ένα εύρος συγκεντρώσεων από 1.3 έως 57 ng P m⁻³ στον ΒΔ Ατλαντικό. Πολύ μεγαλύτερες ήταν οι συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν για το ΒΑ τμήμα του ίδιου ωκεανού (περίπου 80 ng P m⁻³), το οποίο και αλληλεπιδρά πιο άμεσα με τη Μεσόγειο, χάρη στα συχνά επεισόδια σκόνης από τη Σαχάρα. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η παρατήρησή τους ότι πάνω από ηπείρους οι συγκεντρώσεις φωσφόρου είναι αρκετά αυξημένες και κυμαίνονται κατά μέσο όρο περίπου στα 150 ng m⁻³. Αντίθετα σύμφωνα με τους Chen et al. (1985), σε περιοχές όπως ο κεντρικός Ειρηνικός και ο Βόρειος Ατλαντικός ωκεανός που είναι αρκετά απομακρυσμένες από ηπειρωτικές πηγές, έχουν παρατηρηθεί πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις φωσφόρου (της τάξης του 1 ng m⁻³).

Οι Bergametti et al. (1992) συγκέντρωσαν πληροφορίες για τη μεταφορά και εναπόθεση φωσφόρου στη Δυτική λεκάνη της Μεσογείου, μελετώντας δείγματα αερολυμάτων. Στα αποτελέσματά τους αναφέρουν ένα εύρος συγκεντρώσεων ατμοσφαιρικού φωσφόρου της τάξης των 10 με 20 ng m⁻³.

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

Το ενδιαφέρον για την ατμοσφαιρική εναπόθεση σιδήρου είναι σχετικά πιο πρόσφατο, πράγμα που συνεπάγεται την ύπαρξη περιορισμένου αριθμού εργασιών που εστιάζουν στον προσδιορισμό του. Έχει διαπιστωθεί ότι δείγματα από περιοχές, όπως η Μεσόγειος θάλασσα, που τοποθετούνται κοντά σε ερήμους παρουσιάζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις σιδήρου, αφού επηρεάζονται σε μεγαλύτερο βαθμό από επεισόδια σκόνης, τα οποία και μεταφέρουν μεγάλες ποσότητες του συγκεκριμένου στοιχείου. Περιοχές στο Νότιο αλλά και Βόρειο ημισφαίριο με λιγότερη επίδραση από επεισόδια μεταφοράς σκόνης, εμφανίζουν χαμηλότερες συγκεντρώσεις σιδήρου (Πίνακας 1).

Πίνακας 1: Προσδιορισθείσες συγκεντρώσεων σιδήρου σε διάφορες περιοχές.

Μελέτη	Τοποθεσία	Περιοχή Δειγματοληψίας	Fe(II) (μM)	Fe(III) (μM)	TFe (μM)
			M.O. (min-max)	M.O (Ελαχ.- Μεγ.)	M.O (Ελαχ.- Μεγ.)
<i>Willey (2000)</i>	Βόρειο Ημισφαίριο	Wilmington (USA)	0.039	0.029	0.219
<i>Kieber (2001)</i>	Βόρειο Ημισφαίριο	Wilmington (USA)	0.040	0.028	0.257
<i>Kieber (2001)</i>	Νότιο Ημισφαίριο	Νέα Ζηλανδία	0.040	Bdl	0.172
<i>Özsoy (2001)</i>	Μεσόγειος	Erdemli (Τουρκία)	0.11 (Bdl* -0.42)	0.03 (Bdl - 0.66)	24.31 (0.12-534.0)
<i>Θεοδόση 2007, Δίπλωμα Ειδικευσης</i>	Μεσόγειος	Κρήτη (Ελλάδα)	0.27 (0.01-3.46)	0.09 (0.01-2.06)	15.87 (0.07-245.0)

*Bdl → κάτω του ορίου ανίχνευσης.

Η αυξημένη εναπόθεση θρεπτικών συστατικών παρατηρείται έντονα και στις ακτές της Μεσογείου, όπου η ύπαρξη μεγάλου αριθμού παραλιακών, αστικών κέντρων και η επιλογή της θάλασσας ως αποδέκτη των λυμάτων τους έχει προκαλέσει τον ευτροφισμό των παράκτιων νερών της Μεσογείου, σε αντίθεση με τις γενικότερες ολιγοτροφικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή. Αν και το θέμα παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ελάχιστες είναι οι εργασίες που έχουν πραγματοποιηθεί τόσο στη Μεσόγειο, όσο και στις υπόλοιπες περιοχές του κόσμου.

3. ΜΕΣΟΓΕΙΟΣ ΘΑΛΑΣΣΑ

Η Μεσόγειος είναι η πρώτη θαλάσσια περιοχή που έχει μελετηθεί επιστημονικά. Αναφορές για κάποια από τα φαινόμενα της θαλάσσιας κυκλοφορίας της περιοχής απαντώνται σε κείμενα από αρχαιοτάτων χρόνων. Στην Οδύσσεια ο Όμηρος περιγράφει τη δίνη της Χάρυβδης και τα γειτονικά βράχια της Σκύλας (τα σημερινά στενά της Μεσίνας), ενώ ο Αριστοτέλης αναφέρεται στα παλιρροιακά ρεύματα των στενών της Χάλκης.

Παρά το ότι η Μεσογειακή λεκάνη είναι από τις πρώτες θαλάσσιες περιοχές που διήγειραν επιστημονικές ανησυχίες, η περαιτέρω μελέτη της υπήρξε ιδιαίτερα περιορισμένη. Μόλις τη δεκαετία του 1970 ξεκίνησε ο επιστημονικός κόσμος να δείχνει μεγαλύτερο ενδιαφέρον για το γίνεσθαι στα νερά της περιοχής.

Χαρακτηριστικό είναι το σχόλιο του Lacombe (1990): «Στις ακτές τις Μεσογείου ήκμασαν κορυφαίοι πολιτισμοί, άνθησαν τέχνες και αναπτύχθηκαν πρότυπα μοντέλα πολιτικής και θρησκείας, που διήρκησαν χιλιάδες χρόνια. Μόλις πρόσφατα όμως οι ωκεανογράφοι άρχισαν να κατανοούν τις ιδιαιτερότητες της περιοχής και να αναγνωρίζουν ότι τα νερά της Μεσογείου αποτελούν ιδανικό μοντέλο για τη μελέτη των όσων συμβαίνουν στους ωκεανούς του πλανήτη».

Στη Μεσόγειο θάλασσα λοιπόν εστιάζει η παρούσα εργασία, με στόχο να συμβάλει στην αποσαφήνιση των παραμέτρων που δίνουν στην περιοχή τον ιδιαίτερο χαρακτήρα της.

Χρήσιμο κρίνεται σε αυτό το σημείο να αναφερθούν τα γενικά χαρακτηριστικά αλλά και κάποιες από τις ιδιαιτερότητες της συγκεκριμένης περιοχής.

3.1 ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΜΟΡΦΟΛΟΓΙΑΣ & ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑΣ

Η Μεσόγειος είναι μια σχεδόν κλειστή θάλασσα με μόνη δίοδο επικοινωνίας με τον Ατλαντικό ωκεανό από τα δυτικά, μέσω των στενών του Γιβραλτάρ και με τη Μαύρη θάλασσα από τα ανατολικά, μέσω των Δαρδανελίων και των στενών του Βοσπόρου. Στα Βόρεια συνορεύει με την Ευρωπαϊκή ήπειρο, ενώ στα Νότια οριοθετείται από την ευρεία Βόρειο-Αφρικανική ζώνη. Το παραπάνω έχει ως αποτέλεσμα η λεκάνη της Μεσογείου να δέχεται επιδράσεις τόσο από τις βιομηχανοποιημένες Ευρωπαϊκές χώρες, όσο και από τις άγονες Αφρικανικές ερήμους (Σαχάρα).



Εικόνα 2 : Η Λεκάνη της Μεσογείου.

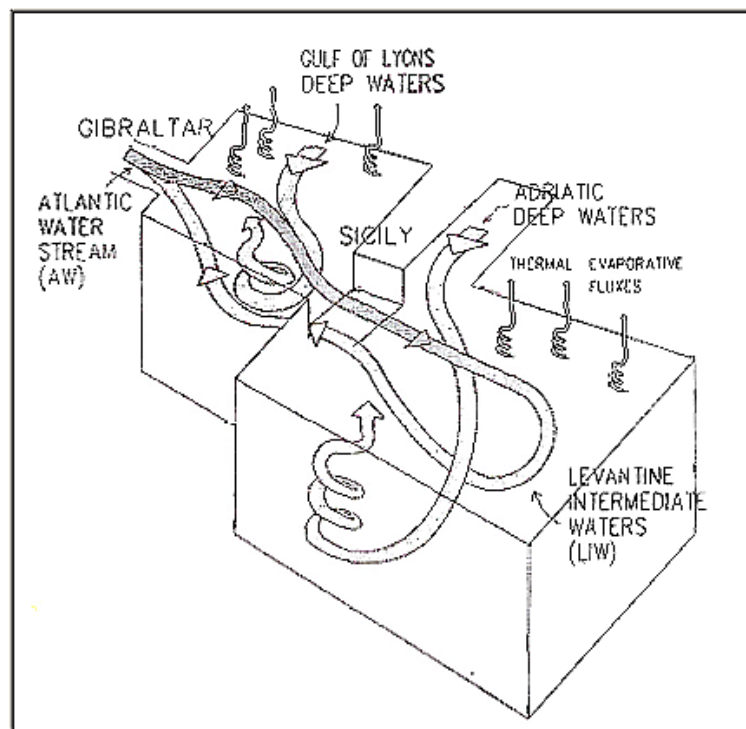
Η Μεσογειακή λεκάνη έχει μέσο βάθος περίπου 1500m και αποτελεί το 0,7% της συνολικής επιφάνειας και το 0,3% του συνολικού όγκου των ωκεανών του πλανήτη. Αποτελείται από δύο υπό-λεκάνες την Ανατολική και τη Δυτική, οι οποίες επικοινωνούν μεταξύ τους μέσω των στενών της Σικελίας. Με τη σειρά τους τόσο η Ανατολική όσο και η Δυτική λεκάνη περιλαμβάνουν μικρότερες θάλασσες που συνδέονται μέσω πληθώρας στενών και καναλιών, τα οποία κατέχουν σημαντικό ρόλο στη ρύθμιση της κυκλοφορίας των υδάτινων μαζών, εντός και εκτός της Μεσογείου.

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

Αναλυτικότερα έχει διαπιστωθεί ότι οι χαμηλής αλατότητας υδάτινες μάζες του Ατλαντικού ωκεανού εισέρχονται από το επιφανειακό στρώμα των στενών του Γιβραλτάρ και διασχίζουν ολόκληρη τη Μεσόγειο με κατεύθυνση τη θάλασσα της Λεβαντίνης. Στην πορεία αναμιγνύονται με άλλες υδάτινες μάζες, πράγμα που σε συνδυασμό με την έντονη εξάτμιση στην οποία υπόκεινται, οδηγεί στη διαφοροποίηση των χαρακτηριστικών τους (π.χ. αύξηση της αλατότητας).

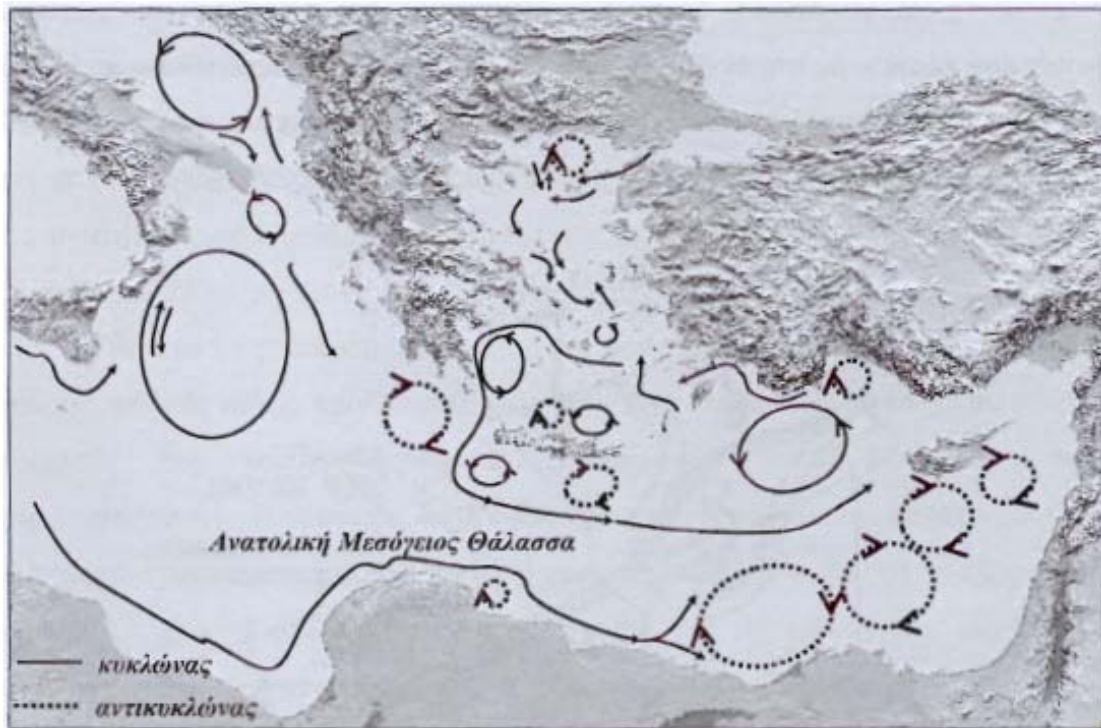
Στη συνέχεια ένα μέρος αυτής της υδάτινης μάζας μετατρέπεται σε βαθιά Μεσογειακά νερά σε συγκεκριμένα σημεία της Μεσογείου. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα τη χειμερινή περίοδο, κατά τη διάρκεια της οποίας οι αυξημένες τιμές αλατότητας προκαλούν την καταβύθιση των επιφανειακών υδάτινων μαζών. Έτσι δημιουργείται μια ενδιάμεση υδάτινη κυκλοφορία που χαρακτηρίζει την ευρύτερη περιοχή της Μεσογείου και κυρίως τη θάλασσα της Λεβαντίνης (Murdoch and Onuf, 1974). Το υπόλοιπο τμήμα των διαφοροποιημένων νερών του Ατλαντικού εξέρχεται και πάλι προς τον Ατλαντικό μέσω των κατώτερων στρωμάτων νερού των στενών του Γιβραλτάρ.

Η όλη διαδικασία έχει αρκετά μεγάλη χρονική διάρκεια, αφού ο κύκλος εισροής-εκροής των νερών ολοκληρώνεται μετά από 80-100 χρόνια. Μια γενική απεικόνιση των όσων περιγράφονται παραπάνω δίδεται στην Εικόνα 3.



Εικόνα 3 : Σχηματική αναπαράσταση της ανακύκλωσης των υδάτινων μαζών στην θάλασσα της Μεσογείου (Lascaratos et al. 1999).

Τα τελευταία 15 χρόνια το ενδιαφέρον για τη Μεσόγειο αναζωπυρώθηκε. Τα υδρογραφικά χαρακτηριστικά και η επιφανειακή κυκλοφορία των υδάτων της Ανατολικής Μεσογείου έχουν γίνει αντικείμενο εκτεταμένης μελέτης (Malanotte-Rizzoli and Hecht, 1988, Theocharis et al., 1993, Theocharis et al., 2002). Η περιοχή έχει χαρακτηριστεί ως ένα σχεδόν τέλειο σύστημα επαναλαμβανόμενης κυκλοφορίας υδάτινων μαζών (Theocharis et al., 1999). Αυτή η αλληλεπίδραση μεταξύ των επιμέρους τμημάτων της Ανατολικής Μεσογείου αναπαρίσταται στην ακόλουθη εικόνα.



Εικόνα 4 :Αναπαράσταση της ανακύκλωσης των νερών της Ανατολικής Μεσογείου

(Horton et al. 1997, Theocharis et al. 2002).

Στην Εικόνα 4 φαίνεται ότι η θάλασσα της Αδριατικής συνεισφέρει σημαντικά στο σχηματισμό των βαθιών νερών στις λεκάνες του Ιονίου και της Λεβαντίνης. Η θαλάσσια κυκλοφορία του Αιγαίου Πελάγους επηρεάζεται από τις υδάτινες μάζες που προέρχονται από τη θάλασσα της Λεβαντίνης και τη Μαύρη θάλασσα. Το Αιγαίο με τη σειρά του αποτελεί δευτερογενή πηγή υδάτινων μαζών που επηρεάζουν την κυκλοφορία στο Κρητικό Πέλαγος.

Το Αιγαίο Πέλαγος αποτελεί τη Βορειο-Ανατολικότερη επέκταση της Μεσογείου και μία από τις τέσσερις υπολεκάνες της Ανατολικής Μεσογείου. Χωρίζεται σε δύο τμήματα που εμφανίζουν διαφορετικά υδρολογικά χαρακτηριστικά. Το Βόρειο-Κεντρικό Αιγαίο, το οποίο εκτείνεται από τις Βόρειες Ελληνικές ακτές έως το σύμπλεγμα των Κυκλάδων, επηρεάζεται έντονα από τα χαμηλής αλατότητας νερά της Μαύρης θάλασσας που εισέρχονται στο βόρειο τμήμα του από τα στενά των Δαρδανελίων. Το Νότιο Αιγαίο εκτείνεται από το πλάτωμα των Κυκλάδων έως την Κρήτη και δέχεται επιδράσεις κυρίως από τη θάλασσα της Λεβαντίνης. Τα δύο τμήματα του Αιγαίου είναι απομονωμένα κάτω των 350m και για αυτό δεν χαρακτηρίζονται από άμεσες ανταλλαγές υδάτων στα βαθύτερα στρώματα.

Το μέσο βάθος της περιοχής είναι 450m, γεγονός που την ανάγει σε μια ρηχή λεκάνη με εξαιρετικά ανώμαλη τοπογραφία πυθμένα (Velaoras & Lascaratos 2005). Αυτή η πολύπλοκη γεωμορφολογική κατανομή του Αιγαίου και τα καιρικά φαινόμενα που επικρατούν στην περιοχή, με κύριο χαρακτηριστικό τους δυνατούς βόρειους ανέμους, ελέγχουν την κυκλοφορία των υδάτων της περιοχής.

Κατά κανόνα η κυκλοφορία των επιφανειακών υδάτων ενσωματώνεται σε ένα περιστροφικό σύστημα, η φορά του οποίου είναι αντίθετη των δεικτών του ρολογιού το χειμώνα. Το καλοκαίρι παρατηρείται μετακίνηση των υδάτινων μαζών προς τα Νότια (Εικόνα 4).

Η θερμοκρασία των επιφανειακών υδάτων ποικίλει ανάλογα με την εποχή και κυμαίνεται από 8°C έως 26°C. Η αλατότητα δε παίρνει τιμές από 31 psu (Βόρειο Αιγαίο) έως 39 psu (Νότιο Αιγαίο), παρουσιάζοντας μέγιστες διαφορές κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Το χειμώνα οι τιμές αλατότητας είναι πιο ομοιόμορφες (Poulos et al. 1997).

Στο σημείο αυτό ολοκληρώνεται η σύντομη περιγραφή της γεωγραφίας και υδρολογίας της ευρύτερης περιοχής της Μεσογείου, αλλά και πιο συγκεκριμένα της Ανατολική της λεκάνης και του Αιγαίου και Κρητικού Πελάγους. Στη συνέχεια παρατίθενται κάποια γενικά στοιχεία για τις Μεσογειακές κλιματολογικές συνθήκες και για τους παράγοντες που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των θρεπτικών συστατικών, άρα και καθορίζουν την κατανομή τους στα νερά της Μεσογείου.

3.2 ΚΛΙΜΑ & ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΘΡΕΠΤΙΚΩΝ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

Το Μεσογειακό κλίμα χαρακτηρίζεται από ζεστά, ξηρά καλοκαίρια και ήπιους, υγρούς χειμώνες. Επηρεάζει δε σε σημαντικό βαθμό την ανάπτυξη της βλάστησης, άρα και του οικοσυστήματος, στην περιοχή γύρω από τη λεκάνη της Μεσογείου.

Τα ατμοσφαιρικά κλιματικά φαινόμενα σε συνδυασμό με την ιδιόμορφη μορφολογία της Μεσογείου, συμβάλουν στη δημιουργία του θαλάσσιου κλίματος της περιοχής, το οποίο ξεχωρίζει για τα σχετικά ζεστά, αλμυρά και φτωχά σε θρεπτικά συστατικά νερά που το αντιπροσωπεύουν.

Η ηλιακή ακτινοβολία πάνω από την Μεσόγειο είναι 20% περισσότερη από αυτήν σε περιοχές ανάλογου γεωγραφικού πλάτους, όπως ο Ατλαντικός ωκεανός (Bishop & Rossow, 1991). Ακολουθεί διωνυμική κατανομή με ένα έντονο μέγιστο τον Αύγουστο και ένα μικρότερο τον Απρίλιο, το οποίο και αποδίδεται στην χαμηλή νεφοκάλυψη κατά την διάρκεια της άνοιξης (Mariolopoulos 1961)

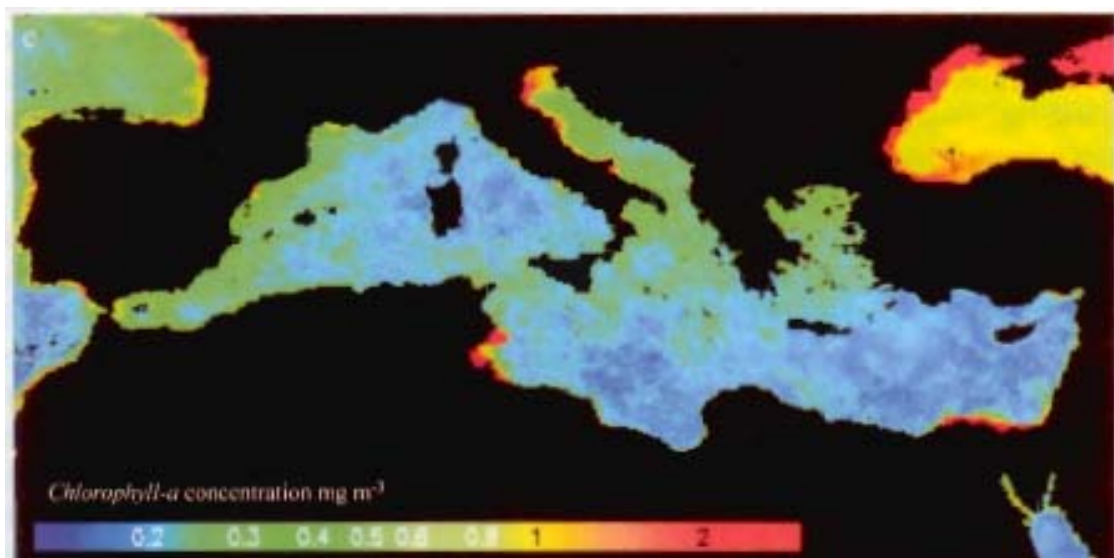
Η νεφοκάλυψη και τα επίπεδα βροχόπτωσης είναι γενικότερα χαμηλά και έχουν παρόμοια διακύμανση, με μέγιστα τον Δεκέμβρη και ελάχιστα από τον Ιούλιο έως και τον Αύγουστο. Η εξάτμιση όμως είναι αρκετά έντονη, πράγμα που σε συνδυασμό με την ήπια βροχόπτωση και τα υψηλά επίπεδα ακτινοβολίας, έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό των αλμυρών Μεσογειακών νερών.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι οι περιβαλλοντικές συνθήκες στις δύο υπό-λεκάνες της Μεσογείου δεν είναι όμοιες. Έχουν εντοπιστεί διαφορές σε αρκετά χαρακτηριστικά των υδάτινων μαζών, όπως η αλατότητα και η θερμοκρασία. Στην Δυτική Μεσόγειο η αλατότητα είναι χαμηλότερη (36.5-38 psu), αφού η περιοχή επηρεάζεται εντονότερα από τα λιγότερα αλμυρά νερά που εισρέουν από τον Ατλαντικό. Στην Ανατολική Μεσόγειο η έλλειψη γλυκών νερών σε συνδυασμό με τις υπόλοιπες κλιματολογικές συνθήκες, οδηγεί σε υψηλότερες τιμές αλατότητας (38-39 psu). Όσον αφορά στην μεταβολή της θερμοκρασίας του επιφανειακού στρώματος του νερού, στο Δυτικό τμήμα οι θερμοκρασίες είναι χαμηλότερες και κυμαίνονται μεταξύ 14°C και 17°C, ενώ στο Ανατολικό κομμάτι μπορεί να φτάσουν και στους 25°C κατά την διάρκεια του καλοκαιριού.

Η διαφοροποίηση μεταξύ των τμημάτων της Μεσογείου αντικατοπτρίζεται και στην παραγωγικότητα και στην κατανομή των θρεπτικών συστατικών της περιοχής. Έχει

διαπιστωθεί ότι η Μεσόγειος θάλασσα είναι μία από τις πιο ολιγοτροφικές περιοχές στον κόσμο (Dugdale & Wilkerson, 1988). Έχει μάλιστα χαρακτηριστεί ως μια «θαλάσσια έρημος» (Azon, 1991). Τα ζεστά επιφανειακά νερά που εισρέουν στην Μεσόγειο είναι ήδη απογυμνωμένα από την πλειονότητα των θρεπτικών τους λόγω της βιολογικής δραστηριότητας στον Ατλαντικό. Στην πορεία τους προς τα Ανατολικά η περιεκτικότητά τους σε θρεπτικά συστατικά μειώνεται ακόμα περισσότερο, αφού αυτά καταναλώνονται από το φυτοπλαγκτόν.

Χαρακτηριστική για την επικρατούσα κατάσταση στην Μεσόγειο είναι η δορυφορική Εικόνα 5 (SeaWIFS), στην οποία φαίνονται καθαρά τα φτωχά σε χρωστικές (π.χ. χλωροφύλλη-α) νερά της Μεσογείου, σε σχέση με τα πλουσιότερα νερά της Μαύρης θάλασσας και του Βόρειου Ατλαντικού ωκεανού. Παρά δε την χαμηλή παραγωγικότητα που παρατηρείται γενικότερα στην Μεσόγειο, διαφαίνεται μια αξιοσημείωτη διαβάθμιση, μείωση από τα δυτικά στα ανατολικά, στη συγκέντρωση των χρωστικών και κατά επέκταση των θρεπτικών της συστατικών. Το φαινόμενο αυτό είναι εμφανές ακόμα και τον μήνα Σεπτέμβριο κατά την διάρκεια του οποίου η παραγωγικότητα παίρνει τις χαμηλότερες τιμές της. Έτσι η ολιγοτροφικότητα της Μεσογείου και κυρίως η αυξητική τάση που αυτή παρουσιάζει από τα δυτικά προς τα ανατολικά της Μεσογειακής λεκάνης, είναι ένα από το σημαντικότερα και πιο ενδιαφέροντα για μελέτη χαρακτηριστικά της περιοχής.



Εικόνα 5 :Δορυφορική εικόνα των συγκεντρώσεων του φυτοπλαγκτού τον Σεπτεμβρίου του 1997 (SeaWIFS)

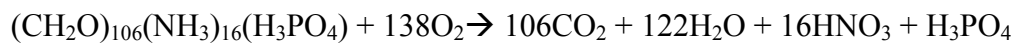
Η τροφοδοσία των θαλάσσιων οικοσυστημάτων με θρεπτικά συστατικά, εκτός από τις εσωτερικές διεργασίες ανακύκλωσης και αναγέννησης, γίνεται κυρίως από εξωτερικές πηγές, με σημαντική ανθρωπογενή συμμετοχή. Τέτοιες πηγές είναι τα μεγάλα ποτάμια, τα παράκτια αστικά κέντρα και η ατμοσφαιρική εναπόθεση. Αυτό που πρέπει να τονιστεί είναι ότι η συμμετοχή του κάθε παράγοντα εξαρτάται από την γεωγραφική θέση της κάθε περιοχής. Στη λεκάνη της Μεσογείου για παράδειγμα, η ανταλλαγή νερών με τον Ατλαντικό ωκεανό οδηγεί στη συνεχή μείωση της πρωτογενούς παραγωγής. Τα εισερχόμενα επιφανειακά νερά του Ατλαντικού παρουσιάζουν έλλειψη θρεπτικών σε αντίθεση με τα εξερχόμενα προς τον ωκεανό βαθιά Μεσογειακά νερά, που είναι σχετικά πλουσιότερα όσον αφορά στο περιεχόμενό τους σε θρεπτικά συστατικά.

Υπό αυτές τις συνθήκες τα ποτάμια και η ατμοσφαιρική εναπόθεση αποτελούν τον βασικότερο τρόπο εμπλουτισμού της Μεσογείου σε άζωτο και φώσφορο. Σύμφωνα με μια πρόσφατη μελέτη για το ισοζύγιο του φωσφόρου στους ωκεανούς, εκτιμάται ότι το 90% του φωσφόρου στη Μεσόγειο προέρχεται από τον Ατλαντικό και τα ποτάμια, ενώ η ατμοσφαιρική εναπόθεση παρέχει μόλις το 10% (Bethoux et al. 1998). Το ποσοστό αυτό (10%) αν και σχετικά μικρό, αποκτά ιδιαίτερη σημασία στις σχετικά απομονωμένες, ολιγοτροφικές περιοχές, μιας και εκεί η ατμοσφαιρική εναπόθεση φωσφόρου κατέχει σημαντικότερη θέση στον ετήσιο κύκλο της τροφικής αλυσίδας.

Στα απομακρυσμένα από την ακτή επιφανειακά νερά της Μεσογείου, η μεταβολή στη διαβάθμιση των θρεπτικών συστατικών, εμφανίζει έντονη εποχικότητα. Ο σχηματισμός πυκνών νερών κατά τη χειμερινή περίοδο οδηγεί σε έντονη κάθετη ανάμιξη, συμβάλλοντας έτσι στην εσωτερική αναγέννηση θρεπτικών και διευκολύνοντας την πρόιμη αύξηση της πρωτογενούς παραγωγής (Bethoux 1989). Σε όλη τη διάρκεια της άνοιξης και για ένα μέρος του φθινοπώρου, 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 στον παράγοντα: ατμοσφαιρική εναπόθεση (Bergametti et al. 1992, Migon and Sadroni 1999).

Έχει γίνει πλέον κατανοητό ότι η ανάπτυξη μιας περιοχής εξαρτάται από την αφθονία της σε στοιχεία όπως το άζωτο (ως NO_3^-), ο φώσφορος (ως PO_4^{3-}), το πυρίτιο και ο σίδηρος. Ο Redfield ήταν ο πρώτος που μελέτησε την σχέση μεταξύ O_2 , CO_2 , NO_3^- , PO_4^{3-} σε ένα θαλάσσιο οικοσύστημα. Βάσει της μέσης σύστασης τους στο φυτοπλαγκτόν υπολόγισε ότι ο λόγος των P:N:C:O μένει σχετικά σταθερός. Το συγκεκριμένο είναι άμεσο αποτέλεσμα του γεγονότος ότι οι μικροοργανισμοί χρειάζονται τα στοιχεία αυτά σε συγκεκριμένη αναλογία προκειμένου να αναπτυχθούν φυσιολογικά και στην συνέχεια μετά το θάνατό τους τα απελευθερώνουν στο νερό επηρεάζοντας σε καθοριστικό βαθμό την αναλογία τους σε αυτό.

Οι λόγοι λοιπόν των P:N:C:O αναμένεται να είναι 1:16:106:138, σύμφωνα με την χημική αντίδραση:



Μελέτες που ακολούθησαν αυτήν του Redfield επιβεβαίωσαν την αναλογία 1:16:106:138 σε αρκετά θαλάσσια οικοσυστήματα, πράγμα που την έχει καθιερώσει ως αναλογία Redfield.

Αν λοιπόν κάποιο από τα προαναφερθέντα συστατικά δεν είναι διαθέσιμο, τότε μετατρέπεται άμεσα σε ρυθμιστή της παραγωγικότητας της συγκεκριμένης περιοχής. Αρκετοί είναι οι ερευνητές που πρότειναν ότι στα νερά της Δυτικής λεκάνης της Μεσογείου στοιχείο κλειδί είναι το άζωτο (Andersen 1988, Owens 1989), ενώ άλλοι υποστήριξαν ότι ο φώσφορος είναι το στοιχείο ρυθμιστής στην περιοχή (Bethoux et al. 1992, 1998). Τελευταία τείνει να επικρατήσει η άποψη ότι και τα δύο στοιχεία είναι εξίσου σημαντικά για την Δυτική Μεσόγειο και ότι ο ρυθμιστικός τους ρόλος εναλλάσσεται και διαφοροποιείται ανάλογα με τις εκάστοτε επικρατούσες εποχιακές και κλιματολογικές συνθήκες.

Στις ολιγοτροφικές περιοχές, όπως η Ανατολική λεκάνη της Μεσογείου, ο φώσφορος είναι ιδιαίτερα σημαντικός για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού. Η αρχική αυτή υπόθεση επιβεβαιώνεται από μελέτες που έγιναν στην περιοχή για το λόγο διαλυτού ανόργανου αζώτου προς το διαλυτό ανόργανο φώσφορο ή DIN/DIP (εν συντομία N/P). Ο λόγος Redfield για την ιδανική αναλογία N/P, ώστε οι συνθήκες ανάπτυξης στους ωκεανούς να είναι ευνοϊκές, είναι 16. Στη Μεσόγειο όμως έχει παρατηρηθεί ένας πολύ διαφορετικός λόγος, ο οποίος εμφανίζει αξιοσημείωτη διαβάθμιση από τα δυτικά προς τα ανατολικά. Πιο συγκεκριμένα ο λόγος N/P αυξάνεται από το 22 στη Δυτική Μεσογειακή λεκάνη σε 24 με 29 στην Ανατολική, ενώ η τιμή για την ευρύτερη περιοχή της Κρήτης, που είναι και το σημείο στο οποίο εστιάζει μέρος της παρούσας μελέτης, είναι 26.8 (Krom et al. 1991, 1992). Τα

παραπάνω αποτελούν ένδειξη ότι για το ανατολικό τουλάχιστον κομμάτι της Μεσογείου, ο φώσφορος έχει καθοριστική σημασία για την βιολογική δραστηριότητα της περιοχής.

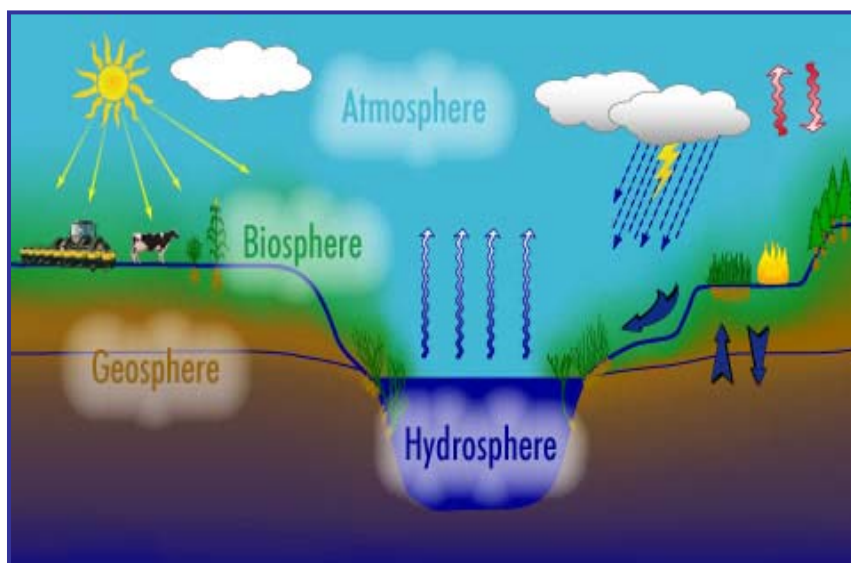
Πολλές είναι οι υποθέσεις που στοχεύουν στην ερμηνεία της παρατηρούμενης ανομοιομορφίας στο λόγο N/P. Εξετάζοντας τα δεδομένα που είχαν για το ισοζύγιο θρεπτικών συστατικών ο Bethoux και ο Copin-Montegut απέδωσαν το φαινόμενο στην αυξημένη βιολογική αφομοίωση (biological fixation) ατμοσφαιρικού αζώτου στα επιφανειακά υδάτινα στρώματα. Μια εναλλακτική υπόθεση είναι ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση θρεπτικών συνεισφέρει σε σημαντικό βαθμό στην ασυνήθιστη αναλογία N/P (Herut and Krom 1996, Kouvarakis et al. 2001). Η υπόθεση του Krom (1991) ότι ο φώσφορος απομακρύνεται από το επιφανειακό στρώμα του νερού, μέσω ανόργανων διαδικασιών προσρόφησης σε σωματίδια ατμοσφαιρικής προέλευσης (μιας και η προερχόμενη από τη Σαχάρα σκόνη είναι πλούσια σε υδροξείδια του σιδήρου και άργιλο, τα οποία έχουν υψηλή συγγένεια για DIP), απεδείχθη ότι δεν επαρκεί για να δικαιολογήσει την παρατηρούμενη αναλογία N/P (Ridame et al. 2003). Τέλος μια άλλη πιθανή ερμηνεία του φαινομένου είναι η πρόταση των Civitarese et al. 1998, σύμφωνα με την οποία τα νερά της Ανατολικής Μεσογείου εμπλουτίζονται με NO_3^- Αδριατικής προέλευσης.

Ένας επιπλέον παράγοντας που συνηγορεί στο ρυθμιστικό ρόλο του φωσφόρου στην Ανατολική Μεσόγειο, είναι η ατμοσφαιρική εναπόθεση θρεπτικών συστατικών ανθρωπογενούς προέλευσης (με ιδιαίτερη επιβάρυνση ως προς άζωτο), μιας και η περιοχή επηρεάζεται κατά το 70% του χρόνου από αέριες μάζες προερχόμενες από τις βιομηχανοποιημένες, αστικές χώρες της Κεντρικής και Ανατολικής Ευρώπης (Mihalopoulos et al. 1997). Η ατμοσφαιρική εναπόθεση είναι η πιο αποτελεσματική εξωτερική πηγή ιχνοστοιχείων για την συγκεκριμένη περιοχή, αφού δεν έχει τα μεγάλα αστικά κέντρα και τα ποτάμια της Δυτικής Μεσογείου. Ας σημειωθεί ότι η ροή και κατά συνέπεια η επίδραση του Νείλου, του μόνο μεγάλου ποταμού στην Ανατολική λεκάνη, έχει περιοριστεί αρκετά από το 1977 λόγω της κατασκευής του φράγματος του Ασσουάν (Martin et al. 1989).

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

4. ΒΙΟΓΕΩΧΗΜΙΚΟΙ ΚΥΚΛΟΙ ΦΩΣΦΟΡΟΥ, ΑΖΩΤΟΥ & ΣΙΔΗΡΟΥ

Οι ενώσεις που εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα, μετά από μια σειρά φυσικοχημικών διεργασιών, τελικά απομακρύνονται από αυτήν. Αυτή η κυκλική διαδικασία εκπομπής και απομάκρυνσης ουσιών επαναλαμβάνεται συνεχώς. Η διεργασία λοιπόν που περιγράφει την μεταφορά της ένωσης στη θάλασσα, στην ατμόσφαιρα, στην βιόσφαιρα και τη γεώσφαιρα, ενώ παράλληλα εξετάζει τους ρυθμούς ανταλλαγής και την συγκέντρωση της ένωσης στα τέσσερα αυτά διαμερίσματα, ορίζεται ως βιογεωχημικός κύκλος της ένωσης (Εικόνα 6).



Εικόνα 6 :Τα τέσσερα διαμερίσματα με τα οποία σχετίζεται ο βιογεωχημικός κύκλος μιας ένωσης.

Σε γενικές γραμμές λοιπόν ο όρος βιογεωχημικός κύκλος χρησιμοποιείται για να περιγράψει τον παγκόσμιο ή περιφερειακό κύκλο των «στοιχείων της ζωής» (π.χ. C, O, N, P κτλ), στην ατμόσφαιρα, την θάλασσα, τα ιζήματα και τους ζώντες οργανισμούς (Rodhe, 1992).

Στην παρούσα εργασία εξετάζεται μεταξύ άλλων η εναπόθεση στοιχείων όπως το άζωτο, ο φώσφορος και ο σίδηρος. Για το λόγο αυτό στις παραγράφους που ακολουθούν δίδονται κάποια από τα γενικά χαρακτηριστικά των βιογεωχημικών κύκλων των συγκεκριμένων στοιχείων.

4.1 Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

Ο φώσφορος, το 15^ο στοιχείο του περιοδικού πίνακα, είναι απαραίτητος για την ύπαρξη κάθε μορφής ζωής στον πλανήτη. Το γεγονός ότι απαντάται σε ένα ευρύ φάσμα βιομορίων, όλων των έμβιων όντων, καλύπτοντας μεγάλη ποικιλία κυτταρικών ρόλων και διεργασιών, είναι ενδεικτικό για την σημασία του στη διαίτιση της ζωής στη Γη. Είναι βασικό δομικό συστατικό των κυτταρικών μεμβρανών, του υλικού δηλαδή που κάνει το κύτταρο ξεχωριστή, υπαρκτή οντότητα. Συμμετέχει στο σχηματισμό των κυριότερων 'ενεργειακών νομισμάτων' του κυττάρου, των αδενόσινο-φωσφορικών ενώσεων ATP, ADP και AMP. Είναι ευρέως γνωστό ότι λαμβάνει μέρος στη δημιουργία πολλών μακρομορίων, όπως τα νουκλεϊκά οξέα DNA και RNA, κατέχοντας έτσι ένα ιδιαίτερο ρόλο στην μεταβίβαση της γενετικής πληροφορίας από γενιά σε γενιά.

Ο φώσφορος δεν υφίσταται σε αέρια κατάσταση και είναι το 11ο σε αφθονία στοιχείο στο φλοιό της Γης. Το πολύχρωμο ορυκτό απατίτης $Ca_5X(PO_4)_3$, με $X = F, Cl, OH,$ carbonate, συστατικό των πυριγενών, μεταμορφικών και ιζηματογενών πετρωμάτων, είναι η κυριότερη μορφή φυσικών αποθεμάτων ανόργανου φωσφόρου. Μέρος των φωσφορικών που είναι παγιδευμένα στα πετρώματα, όταν οι συνθήκες του εδάφους είναι κατάλληλες, απελευθερώνονται στο περιβάλλον ως ορθοφωσφορικά.

Όπως τα εδάφη στην ξηρά, έτσι και τα ιζήματα στον πυθμένα των ωκεανών και των λιμνών μπορούν να λειτουργήσουν ως αποθήκες φωσφόρου. Τα επιπλέοντα σωματίδια πλούσια σε φωσφορικά καθιζάνουν σταδιακά στο βυθό. Αυτή η συνεχώς επαναλαμβανόμενη διαδικασία καθίζησης οδηγεί τελικά στη μόνιμη απομάκρυνση κάποιων ποσοτήτων φωσφόρου από τη βιοκυκλοφορία, μιας και αυτές 'θάβονται' τόσο βαθιά που η επανείσοδος τους στην στήλη του υπερκείμενου ύδατος είναι σχεδόν αδύνατη (Holten 1988, Smith 1990). Αντίθετα ο φώσφορος που εναποτίθεται στα ανώτερα στρώματα του βυθού εξακολουθεί να είναι ενεργό κομμάτι του βιογεωχημικού κύκλου του φωσφόρου, αφού μέσω μηχανικών και χημικών διεργασιών (π.χ. ανακίνηση του επιφανειακού στρώματος του πυθμένα από ασπόνδυλους οργανισμούς και αναγωγικές συνθήκες στο υπολίμνιο κατά τους θερινούς μήνες αντίστοιχα) μπορεί να απελευθερωθεί και πάλι από τα ιζήματα.

Στις λίμνες, στα ποτάμια και στα θαλάσσια οικοσυστήματα ο φώσφορος μπορεί να βρεθεί είτε στην σωματιδιακή, είτε στη διαλυτή φάση. Στην πρώτη κατηγορία ανήκει ο φώσφορος που έχει δεσμευτεί από το φυτοπλαγκτόν ή έχει απορροφηθεί πάνω σε σωματίδια. Ο ανόργανος φώσφορος (ορθοφωσφορικά), ο οργανικός ως αποτέλεσμα ζωικών εκκρίσεων και ο μακρομοριακός κολλοειδής φώσφορος, αντιπροσωπεύουν την διαλυτή φάση.

Οι διάφορες μορφές υπόκεινται σε συνεχείς μετασχηματισμούς, ακολουθώντας ένα συνεχώς επαναλαμβανόμενο κύκλο. Ο διαλυτός P προσλαμβάνεται από το φυτοπλαγκτόν και μετατρέπεται σε οργανικό. Το ζωοπλαγκτόν καταναλώνει το φυτοπλαγκτόν και στη συνέχεια μέσω μιας σειράς βιολογικών διεργασιών, απελευθερώνει στο περιβάλλον του με τη μορφή ορθοφωσφορικών, πάνω από τη μισή ποσότητα οργανικού P που έχει προσλάβει. Έτσι ο ανόργανος P είναι και πάλι στη διάθεση των μικροοργανισμών για επαναχρησιμοποίηση.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι τα φωσφορικά από μόνα τους δεν είναι δυσμενή για την ανθρώπινη υγεία. Σε αυξημένα όμως επίπεδα προκαλούν προβλήματα στους βιολογικούς καθαρισμούς. Οι θρόμβοι που σχηματίζονται, ως αποτέλεσμα των υψηλών συγκεντρώσεων φωσφόρου, δυσχεραίνουν την απομάκρυνση των μικροοργανισμών από τα απόβλητα. Έτσι πολλοί παθογόνοι μικροοργανισμοί επανακυκλοφορούνται αποτελώντας εκ νέου απειλή για τα υπόλοιπα είδη.

Πρέπει να τονιστεί ότι έλεγχος άρα και μείωση των ποσοτήτων φωσφόρου που απελευθερώνονται στο περιβάλλον μέσω των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, δεν συνεπάγεται και την άμεση εξάλειψη των προβλημάτων που δύναται να προκληθούν από τις υψηλές συγκεντρώσεις φωσφορικών. Η εσωτερική ανακύκλωση θρεπτικών σε ένα υδατικό οικοσύστημα (επανακυκλοφορία από ιζήματα) έχει τη δυνατότητα να τροφοδοτεί το σύστημα με σημαντικές ποσότητες φωσφορικών για πολλά χρόνια μετά τη μείωση των φωσφορικών εκπομπών (Maki et al. 1983).

Προκειμένου λοιπόν να προβλεφθούν φαινόμενα όπως η δημιουργία ευτροφικών συνθηκών δεν αρκεί να υιοθετηθεί μια κάποια πολιτική μείωσης των εκπομπών των ρυπογόνων πηγών. Για να αντιμετωπιστεί επαρκώς το πρόβλημα καθίσταται απαραίτητη οργανωμένη μελέτη των θαλάσσιων οικοσυστημάτων. Ιδιαίτερη βαρύτητα πρέπει να δοθεί στους τρόπους μεταφοράς και διάθεσης των θρεπτικών συστατικών σε μια περιοχή και πιο συγκεκριμένα στον προσδιορισμό των βιοδιαθέσιμων ποσοτήτων αζώτου και φωσφόρου σε ένα υδατικό οικοσύστημα.

4.1.1 Βασικές Μορφές & Πηγές Φωσφόρου

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

1. **Ορθοφωσφορικά ιόντα**, η κυριότερη μορφή φωσφόρου, συνήθως απαντώμενα ως διαλυτά άλατα των αλκαλίων.
2. **Συμπυκνωμένα (condensed) φωσφορικά ιόντα** (πυρο-, μετα-, και άλλα πολυφωσφορικά ιόντα) και
3. **Οργανικά συνδεδεμένα ιόντα**

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

Ο φώσφορος ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα αλλά και στα θαλάσσια οικοσυστήματα, μέσω ανθρωπογενών και φυσικών διεργασιών, είτε ως ανόργανος, είτε ως οργανικός φώσφορος.

Σημαντική συμβολή στις ποσότητες σωματιδιακού φωσφόρου 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, εντόμων κτλ).

Οι καύσεις βιομάζας, αποτέλεσμα φυσικών ή ανθρωπογενών διεργασιών κυρίως κατά τη θερινή περίοδο, απελευθερώνουν στην ατμόσφαιρα μεγάλες ποσότητες τόσο διαλυτού όσο και σωματιδιακού φωσφόρου.

Οι εκροές των ποταμών και η εσωτερική ανακύκλωση θρεπτικών συστατικών αποτελούν τις κυριότερες πηγές φωσφορικών για τα θαλάσσια οικοσυστήματα.

Στον Πίνακα 2 δίνονται κάποιες εκτιμήσεις για την παγκόσμια εισροή φωσφόρου ($Tg\ y^{-1}$) στα θαλάσσια ύδατα από τις εκβολές ποταμών, για δύο χρονικές περιόδους: τη σημερινή και αυτήν πριν την βιομηχανική επανάσταση και εντατικοποίηση της γεωργίας. Οι εκτιμήσεις για την προβιομηχανική περίοδο βασίστηκαν σε δεδομένα από ιζήματα.

Πίνακας 2: Εκτιμήσεις σωματιδιακού, διαλυτού και ολικού φωσφόρου ($Tg\ y^{-1}$), για την παγκόσμια εισροή φωσφόρου στους ωκεανούς από τις εκβολές των ποταμών, σήμερα και κατά την προβιομηχανική περίοδο.

	<i>Μελέτη</i>	<i>Σωματιδιακός P</i>	<i>Διαλυτός P</i>	<i>Συνολικός P</i>
Σήμερα				
	<i>Meybeck, 1982</i>	-	2	-
	<i>Froelich et al., 1982</i>	-	-	24 - 38.5
	<i>GESAMP, 1987</i>	30	2	32
	<i>R. Howarth 1996</i>	20	2	22
Προβιομηχανική περίοδος				
	<i>Meybeck, 1982</i>	20	1	21
	<i>Froelich et al., 1982</i>	-	-	10
	<i>R. Howarth 1996</i>	7	1	8

Ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα φαινόμενα της υγρής και ξηρής εναπόθεσης, μιας και συνεισφέρουν στην αύξηση των ποσοτήτων φωσφόρου που εναποτίθενται στα εδάφη και στους ωκεανούς, ενώ αντίστοιχα συμβάλλουν στην μείωσή του στην ατμόσφαιρα. Έχει υπολογιστεί ότι η ατμόσφαιρα ευθύνεται για την εναπόθεση, σε παγκόσμιο επίπεδο, $0.95\ Tg\ P\ y^{-1}$ στους ωκεανούς, αν και το μέγεθος αυτό εμφανίζει μεγάλες γεωγραφικές μεταβολές και διακυμάνσεις (Duce et al. 1991).

Η ραγδαία ανάπτυξη της γεωργίας οδήγησε, μέσω διαδικασιών όπως το όργωμα, στην έκθεση όλο και μεγαλύτερων ποσοτήτων εδάφους στην ατμόσφαιρα, αυξάνοντας τον αριθμό των αερομεταφερόμενων σωματιδίων που είναι φορείς φωσφορικών.

Επιπλέον η ευρεία χρήση γεωργικών λιπασμάτων, πλούσιων σε άζωτο και φώσφορο, έχει αλλάξει κατά πολύ τους βιογεωχημικούς κύκλους αυτών των στοιχείων, αυξάνοντας κατά πολύ τις συγκεντρώσεις τους.

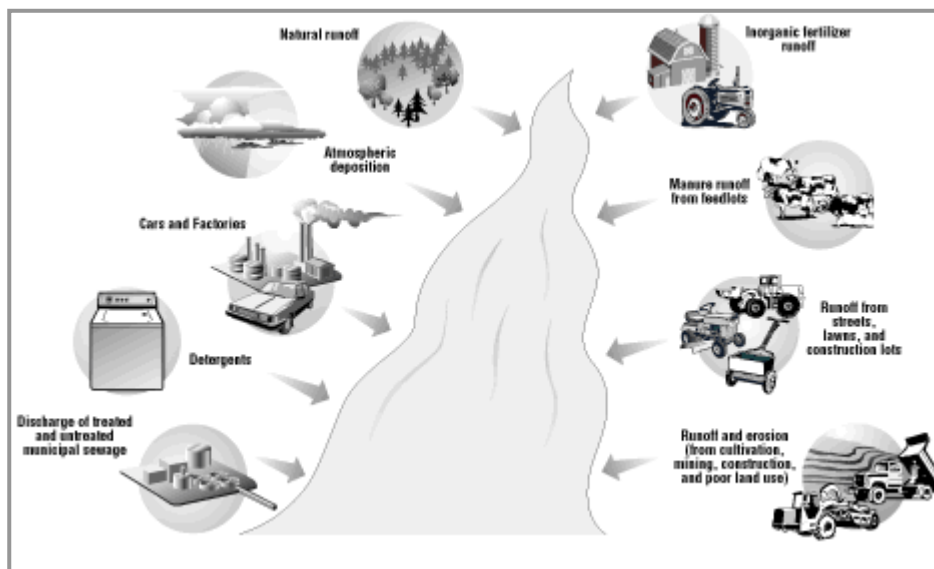
Από την περίοδο της βιομηχανικής επανάστασης και έπειτα, μια πληθώρα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων όπως οι βιομηχανικές εκπομπές και η διαδεδομένη χρήση εντομοκτόνων και απορρυπαντικών, ευθύνονται για τις αυξημένες εκπομπές ανόργανου κυρίως φωσφόρου στο περιβάλλον. Η καύση των διαφόρων φωσφορικών ειδών παρουσία αέρα οδηγεί στο σχηματισμό P_4O_{10} , το οποίο εξαχνώνεται σε θερμοκρασίες πάνω των $360^{\circ}C$. Η διαδικασία

αυτή λαμβάνει χώρα στους αποτεφρωτές, όπου επικρατούν θερμοκρασίες της τάξεως των 1000°C (Migon and Bethoux 2001). Έτσι ο φώσφορος από οικιακά και βιομηχανικά απόβλητα επανεισάγεται στην ατμόσφαιρα, μέσω των αέριων εκπομπών των αποτεφρωτών.

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

Οι εκροές βιολογικών καθαρισμών, παρά την όποια επεξεργασία, παρέχουν επίσης μεγάλες ποσότητες φωσφορικών. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι κατά την πρωτογενή επεξεργασία των αποβλήτων απομακρύνεται μόλις το 10% του φωσφόρου, ενώ κατά την δευτερογενή το 30% (Smith 1990). Προκειμένου να επιτευχθεί μια σχετικά ικανοποιητική απομάκρυνση των φωσφορικών ιόντων είναι απαραίτητη μέχρι και τετάρτου βαθμού επεξεργασία των αποβλήτων, μέσω τεχνολογιών όπως η βιολογική απομάκρυνση και η χημική κατακρήμνιση.

Στην Εικόνα που ακολουθεί δίδονται παραστατικά κάποιες από τις προαναφερθείσες πηγές φωσφορικών σε ένα υδατικό οικοσύστημα.



Εικόνα 7: Οι κυριότερες πηγές φωσφόρου σε ένα υδατικό οικοσύστημα.

4.2 Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΑΖΩΤΟΥ

Το άζωτο είναι το κύριο συστατικό της ατμόσφαιρας της Γης, αφού αποτελεί περίπου το 79% του όγκου και το 76% του βάρους της. Ταξινομείται τέταρτο, μετά το οξυγόνο, τον άνθρακα και το υδρογόνο, ως το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο χημικό στοιχείο στους ζωντανούς ιστούς. Είναι απαραίτητο συστατικό των πρωτεϊνών και πολλών άλλων οργανικών μορίων, όπως το γενετικό υλικό και η χλωροφύλλη.

Παρόλο που το άζωτο απαντάται σε αφθονία στην ατμόσφαιρα, στην βιόσφαιρα και στην γεώσφαιρα, μόνο ένα μικρό μέρος του είναι διαθέσιμο στον βιόκοσμο. Αποτελεί λοιπόν έναν από τους κύριους περιοριστικούς παράγοντες στον έλεγχο της βιοποικιλότητας, της λειτουργικότητας και γενικότερα της δυναμικής των οικοσυστημάτων.

Αν και τα περισσότερα φυτά και ζώα χρειάζονται το άζωτο για να αναπτυχθούν, δεν έχουν τη δυνατότητα να το προσλάβουν από τον αέρα, όπως το O_2 και το CO_2 . Μια άμεση πρόσληψη ατμοσφαιρικού αζώτου συνεπάγεται ότι οι οργανισμοί πρέπει να υπόκεινται στην ιδιαίτερα δαπανηρή, από ενεργειακής σκοπιάς, διαδικασία να σπάσουν τον πολύ σταθερό τριπλό δεσμό του N_2 . Έτσι όλοι οι οργανισμοί, από τα φυτοφάγα και σαρκοφάγα ζώα, μέχρι τα φυτά και τους αποσυνθέτες οργανικής ύλης εναποθέτουν την κάλυψη των αναγκών τους σε άζωτο σε μια διεργασία που ονομάζεται αφομοίωση. Αυτή η διαδικασία λοιπόν κατά την οποία το άζωτο δεσμεύεται από την ατμόσφαιρα και συνδέεται με άτομα O και H για να σχηματίσει ανόργανα σύμπλοκα, κυρίως NH_4^+ και NO_3^- ονομάζεται αφομοίωση αζώτου και πραγματοποιείται μέσω των αστραπών και της βιολογικής δραστηριότητας κάποιων μικροοργανισμών.

Το άζωτο σπάνια αντιδρά με άλλα αέρια στην ατμόσφαιρα εκτός και αν υπάρχουν ασυνήθιστα υψηλές θερμοκρασίες. Αυτές οι ιδιαίτερες συνθήκες δημιουργούνται κατά την διάρκεια των αστραπών. Τότε η θερμοκρασία φτάνει τους $30.000^\circ C$ και το N_2 ενώνεται με το O_2 προς σχηματισμό NO και NO_2 . Στην συνέχεια το παραγόμενο NO_2 διαλύεται στο νερό της βροχής και δίνει διαλυμένο HNO_3 . Τα διαλυτά αζωτούχα προϊόντα που δημιουργούνται εναποτίθενται στο έδαφος και στους ωκεανούς, έτοιμα πλέον προς χρήση για την ανάπτυξη των έμβιων οργανισμών. Η συγκεκριμένη διεργασία όμως έχει και σοβαρές αρνητικές συνέπειες, αφού η υγρή κατακρίμνηση που προκύπτει με αυτόν τον τρόπο είναι η γνωστή όξινη βροχή.

Ο δεύτερος τρόπος εισαγωγής του αζώτου στη βιόσφαιρα γίνεται με τη βοήθεια κάποιων φυτών (π.χ. σόγια και τριφύλλι) και μικροοργανισμών (βακτήρια, μύκητες και θαλάσσια φύκη), που δεσμεύουν το άζωτο, το ανάγουν και το ενσωματώνουν στη ζώσα βιομάζα

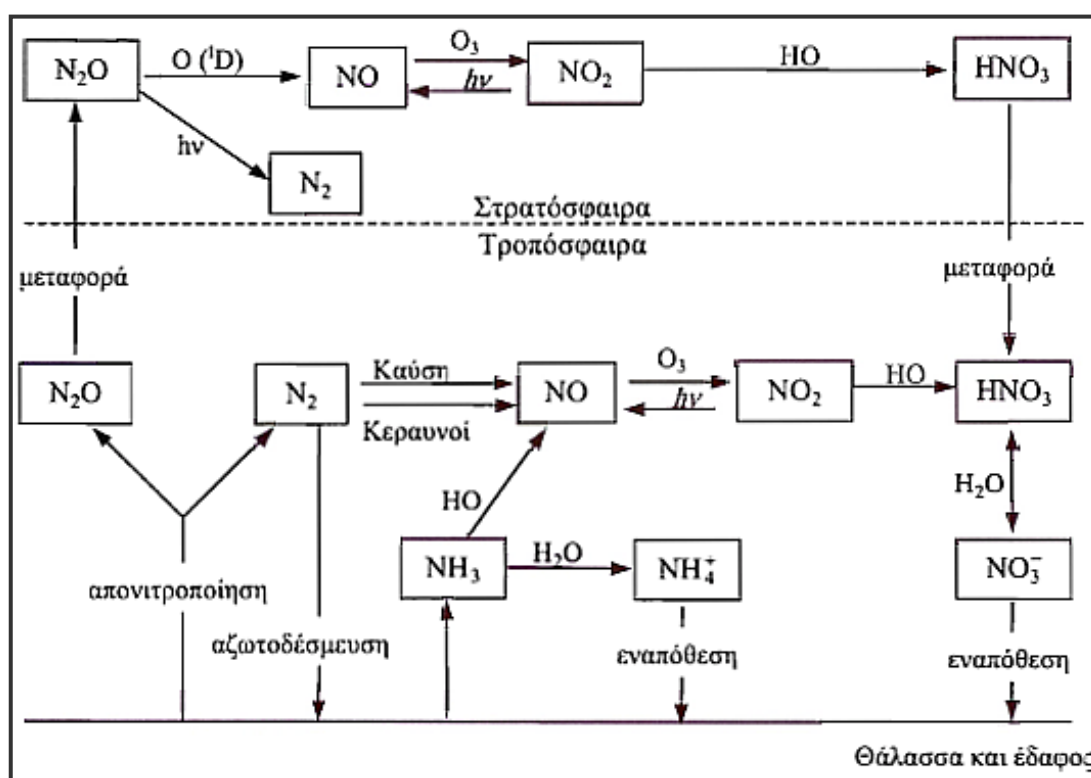
Πρέπει να σημειωθεί ότι επειδή η αφομοίωση του αζώτου είναι μια ενεργειακά δαπανηρή διαδικασία, η βιόσφαιρα τείνει να διατηρήσει τις αποθήκες της σε αφομοιωμένο άζωτο με το να το ανακυκλώνει συνεχώς. Έτσι στο έδαφος, μια ποικιλία βακτηρίων αναλαμβάνει την αποσύνθεση της νεκρής οργανική ύλης (υπολείμματα φυτών και ζώων). Μέσω αυτής της διαδικασίας το οργανικό άζωτο μετατρέπεται σε βιοδιαθέσιμο αμμώνιο, που επανεμπλέκεται στον κύκλο του αζώτου.

Εντός του εδάφους τα NH_3 και τα NH_4^+ βρίσκονται σε υδατική ισορροπία. Όταν οι περιβαλλοντικοί παράγοντες (pH, θερμοκρασία, ρυθμιστική ικανότητα των εδαφών) είναι ευνοϊκοί, η αμμωνία είναι δυνατόν να απελευθερωθεί από το έδαφος προς την ατμόσφαιρα. Μια άλλη σημαντική πηγή αμμωνίας για την γεώσφαιρα είναι η ουρία που προέρχεται από απεκκρίσεις των ζώων. Ένα μέρος αυτής της αμμωνίας εξατμίζεται και διαφεύγει στην ατμόσφαιρα, ενώ το υπόλοιπο απορροφάται από το έδαφος. Σημαντική λοιπόν είναι και η συμμετοχή των ζώων στη κυκλοφορία του αζώτου. Μέσω της τροφικής αλυσίδας χρησιμοποιούν τους φυτικούς και ζωϊκούς ιστούς, που περιέχουν δεσμευμένο άζωτο, για να καλύψουν τις ανάγκες τους σε αυτό. Στη συνέχεια τα ζώα επιστρέφουν μέρος από αυτό το άζωτο, είτε μέσω των απεκκρίσεών τους στο έδαφος και στην ατμόσφαιρα είτε μέσω της αποσύνθεσης μετά το θάνατό τους, στο έδαφος.

Κάτω από αερόβιες συνθήκες συγκεκριμένα βακτήρια αποκτούν την ενέργεια που χρειάζονται από την οξείδωση της NH_3 σε NO_2^- και στη συνέχεια σε NO_3^- . Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως νιτροποίηση. Ένα μέρος των νιτρικών που προήλθαν από νιτροποίηση, 'ξεπλένεται' από το έδαφος μαζί με διαλυτά κατιόντα και εισέρχεται στα υπόγεια ή και θαλάσσια ύδατα. Ένα άλλο τμήμα υπόκειται σε μια διαδικασία γνωστή ως απονιτροποίηση ή αζωτοποίηση, δηλαδή αναγωγή με τη βοήθεια βακτηρίων, σε N_2 . Ουσιαστικά λοιπόν η αζωτοποίηση αποτελεί την αντίστροφη πορεία της αφομοίωσης του αζώτου, που κλείνει τον κύκλο επιστρέφοντας το αφομοιωμένο άζωτο στην τεράστια αποθήκη ατμοσφαιρικού N_2 .

Τα κύρια ενδιάμεσα προϊόντα της απονιτροποίησης είναι τα NO_2^- , NO και N_2O . Μέρος τους υπό κατάλληλες συνθήκες (π.χ. υψηλή θερμοκρασία) επανεκπέμπεται στην ατμόσφαιρα, από όπου είτε θα επιστρέψει στο έδαφος (οξειδωση NO_2 και NO σε HNO_3) μέσω υγρής ή ξηρής εναπόθεσης, είτε θα μετατραπεί σε N_2 (N_2O φωτοδιασπάται από UV ακτινοβολία σε N_2 και άτομα O).

Έτσι ο βιογεωχημικός κύκλος του αζώτου επαναλαμβάνεται συνεχώς. Μια συνοπτική παρουσίασή του δίνεται στην Εικόνα 8.



Εικόνα 8: Ο βιογεωχημικός κύκλος των αζωτούχων ενώσεων.

Παλαιότερα η βιόσφαιρα είχε την δυνατότητα να κρατά σε ισορροπία όλες αυτές τις αλληλεπιδρώσες διαδικασίες. Τις τελευταίες δεκαετίες όμως οι ανθρώπινες δραστηριότητες άρχισαν να παρεμβάλλονται και να αλλάζουν το φυσικό κύκλο του αζώτου. Συγκεκριμένα υπολογίζεται ότι οι ανθρωπογενείς παρεμβάσεις έχουν σχεδόν διπλασιάσει το ρυθμό εισαγωγής του αζώτου στο κομμάτι του κύκλου του που αφορά στη γεώσφαιρα και ο ρυθμός αυτός εξακολουθεί να αυξάνει. Κάτι ανάλογο έχει παρατηρηθεί και στην ατμόσφαιρα και στην υδρόσφαιρα.

Αν και οι περισσότερες ανθρωπογενείς δραστηριότητες (παραγωγή και χρήση λιπασμάτων, καύσεις σε μηχανές αυτοκινήτων και βιομηχανίες) είναι τοπικής κλίμακας, επιφέρουν την συνολική αύξηση αζώτου στο πλανήτη δημιουργώντας σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα (π.χ. ευτροφισμός). Έτσι η υπερβολική αύξηση των ποσοτήτων αζώτου συνεπάγεται ρύπανση των οικοσυστημάτων και αλλαγή της λειτουργικότητά τους.

4.2.1 Πηγές & Μορφές Αζώτου

Οι κυριότερες αζωτούχες ατμοσφαιρικές ενώσεις είναι οι N_2O , NO , NO_2 , NH_3 και τα νιτρικά και αμμωνιακά άλατα. Στον πίνακα που ακολουθεί δίδονται οι κυριότερες πηγές και αποθήκες καταστροφής των σημαντικότερων από αυτές τις ενώσεις.

Πίνακας 3: Παγκόσμιο ισοζύγιο N_2O , NO_x και NH_3 στην τροπόσφαιρα (Tg N/y)

	N_2O^a	NO_x^b	$NH_3^γ$
<i>Πηγές</i>			
Εκπομπές εδαφών	10	8	5
Ωκεανοί	26	1	7
Καύση βιομάζας	2	12	2
Καύσιμα	1.6	20	1
Λιπάσματα	0.1	-	3
Ηλεκτρικές εκκενώσεις	-	5	-
Στρατόσφαιρα	-	0.5	-
Πανίδα	-	-	26
<i>Απώλειες</i>			
Εκροή στη στρατόσφαιρα	10	-	-
Υγρή εναπόθεση στους ωκεανούς	-	8	8
Υγρή εναπόθεση στις ηπείρους	-	19	30
Ξηρή εναπόθεση	-	16	10
Αντίδραση με OH	-	-	1

^aLogan (1983), IPCC (1995)

^bCrutzen (1983), Logan (1983), IPCC (1995) και Davidson (1991)

^γBouwman *et al.* (1997), Schlesinger και Hartley (1992), Dentener και Crutzen (1994)

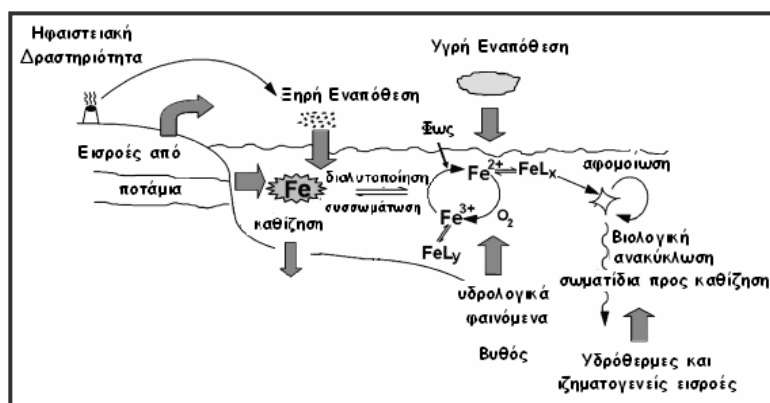
4.3 Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ

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

Ο σίδηρος απαντάται κυρίως στο φλοιό της γης. Το παραπάνω έχει ως αποτέλεσμα ο κύκλος του (Εικόνα 9) να επηρεάζεται και να καθορίζεται από τις φυσικοχημικές διεργασίες του εδάφους. Η κυριότερη μορφή φυσικών αποθεμάτων σιδήρου είναι τα ορυκτά σιδηροπυρίτης και σιδηρίτης. Μέρος των ποσοτήτων σιδήρου που βρίσκονται στο έδαφος μέσω διαδικασιών διάβρωσης και αποσάθρωσης, απελευθερώνονται στο περιβάλλον και μεταφέρονται με την βοήθεια των αέριων μαζών από περιοχή σε περιοχή.

Ο σίδηρος που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα επιστρέφει στην επιφάνεια της γης και των ωκεανών με τη διαδικασία της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης. Παράλληλα οι εκροές ποταμών συμμετέχουν στην μεταφορά του από την ξηρά στις ωκεάνιες περιοχές. Σε ένα θαλάσσιο περιβάλλον ο σίδηρος αποτελεί σημαντικό ιχνοστοιχείο για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού. Παράγοντες όπως το φως, η ύπαρξη μικροοργανισμών και η θερμοκρασία, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην διαλυτότητα (βιοδιαθεσιμότητα) και κατ' επέκταση στην ανακύκλωση του σιδήρου σε μια υδάτινη μάζα.

Σημαντική διεργασία μέσω της οποίας η στήλη του νερού εμπλουτίζεται με σίδηρο είναι και η επαναιώρησή του από τα ιζήματα του πυθμένα των ωκεανών και των λιμνών. Χαρακτηριστικό είναι ότι στα θαλάσσια ιζήματα ο σίδηρος έχει αφθονία 1-20% (Chester et al., 1976).



Εικόνα 9: Βιογεωχημικός κύκλος του σιδήρου (Worsfold et al., 2006).

4.3.1 Μορφές Σιδήρου

Ο σίδηρος στην φύση βρίσκεται με τη μορφή οξειδίων του με το πυρίτιο και το θείο. Στα εδάφη και στα πετρώματα απαντάται ως αδιάλυτο οξείδιο του σιδήρου, όπως ο αιματίτης (Fe_2O_3) και μαγνητίτης (Fe_3O_4), ως θειούχος σίδηρος (σιδηροπυρίτης, FeS_2) και ως ελαφρά διαλυτός ανθρακικός σίδηρος (σιδηρίτης, $FeCO_3$).

Παρά το γεγονός ότι ο σίδηρος είναι το 4^ο πιο άφθονο στοιχείο του στερεού φλοιού της γης είναι ιδιαίτερα σπάνιο 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 (1 μ m-100 μ m) ή διαλυτός (0,1 μ m-0,1nm).

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

Αν και ο Fe^{3+} είναι η θερμοδυναμικά σταθερή κατάσταση οξείδωσης του σιδήρου στο νερό, ένα ιδιαίτερα σημαντικό μέρος του διαλυμένου σιδήρου στην επιφάνεια των θαλάσσιων υδάτων απαντάται ως $Fe(II)$ (Zhuang et al., 1995). Υψηλότερες είναι οι συγκεντρώσεις του Fe^{3+} και στην βροχή (Moore et al., 1984; Zhuang et al., 1990) λόγω του θερμοδυναμικά ασταθούς χαρακτήρα του $Fe(II)$ σε οξυγονωμένα ύδατα.

5. ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Η παρούσα μελέτη στοχεύει να διερευνήσει τα όσα σχετίζονται με την ατμοσφαιρική εναπόθεση στοιχείων όπως το άζωτο και ο φώσφορος στην Μεσογειακή λεκάνη. Παράλληλα επιδιώκει να εξετάσει την επίδραση της ατμόσφαιρας στην παραγωγικότητα ενός ολιγοτροφικού οικοσυστήματος, όπως είναι η Μεσόγειος θάλασσα.

Προκειμένου να επιτευχθούν οι κύριοι αυτοί στόχοι θα μελετηθεί ξεχωριστά το γίνεσθαι των αζωτούχων και φωσφορικών ειδών, τόσο στην ατμόσφαιρα, όσο και στην θάλασσα.

Στην συνέχεια θα γίνει μια προσπάθεια να συσχετιστούν τα επιμέρους ευρήματα, ώστε να διεξαχθούν συμπεράσματα για την όποια αλληλεπίδραση μεταξύ ατμόσφαιρας και θάλασσας.

Στις επόμενες ενότητες παρουσιάζονται αναλυτικότερα οι στόχοι της παρούσας εργασίας.

5.1 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ & ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ (8^ο και 9^ο κεφάλαιο)

Η Μεσόγειος θάλασσα είναι μία από τις λιγότερο παραγωγικές περιοχές παγκοσμίως. Ανάλογα με την εποχή και τις μετεωρολογικές συνθήκες πιστεύεται ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση θρεπτικών συστατικών μπορεί να αποβεί ιδιαίτερης σημασίας για το θαλάσσιο οικοσύστημα της Μεσογειακής λεκάνης, αφού ίσως να παρέχει στους υδρόβιους οργανισμούς της περιοχής την δυνατότητα να επιβιώσουν και να αναπτυχθούν. Σε αυτό το συμπέρασμα κατέληξαν και οι Krom et al., (2004) στην προσπάθειά τους να μελετήσουν το ισοζύγιο θρεπτικών συστατικών στην Ανατολική Μεσόγειο. Τα συμπεράσματά τους όμως προέκυψαν από μέσους όρους εναποθέσεων αζώτου και φωσφόρου από προηγούμενες μελέτες, πράγμα που τα καθιστά αμφιλεγόμενα.

Η εναπόθεση του αζώτου, ενός από τα βασικότερα θρεπτικά συστατικά στην στήλη του νερού, έχει μελετηθεί σε πολύ λίγες εργασίες, ελάχιστες από τις οποίες εστιάζουν στην Μεσόγειο. Η πιο ολοκληρωμένη σειρά αποτελεσμάτων δίδεται από τους Kouvarakis et al., 2001, αλλά δυστυχώς αφορούν ένα μόνο σταθμό στην Ανατολική λεκάνη της Μεσογείου.

Παρά το γεγονός όμως ότι ο φώσφορος θεωρείται ιχνοστοιχείο κλειδί στα νερά της Μεσογείου και ιδιαίτερα στην Ανατολική της λεκάνη, δεν υπάρχουν επαρκή δεδομένα που να επιτρέπουν την κατανόηση των παραγόντων που επηρεάζουν τα επίπεδα των συγκεντρώσεών του, αλλά και τον ρόλο της ατμοσφαιρικής του εναπόθεσης. Μέχρι σήμερα δύο είναι οι σημαντικότερες εργασίες που εστιάζουν στην Μεσόγειο, αυτές των Bergametti et al., 1992

και Herut et al., 1999 για την Δυτική και Ανατολική λεκάνη αντίστοιχα. Όμως αν και οι συγκεκριμένες μελέτες είναι ένα σημαντικό πρώτο βήμα για την κατανόηση των διεργασιών που συσχετίζονται με το φώσφορο, δυστυχώς αδυνατούν να δώσουν ολοκληρωμένες απαντήσεις στα ερωτήματα που αφορούν στην εναπόθεση του φωσφόρου σε ωκεάνιες περιοχές. Το συγκεκριμένο συμβαίνει είτε επειδή τα αποτελέσματά τους προκύπτουν από περιορισμένο αριθμό δειγμάτων ενός και μοναδικού σταθμού δειγματοληψίας, είτε επειδή εστιάζουν στην μέτρηση μεμονωμένων μορφών φωσφόρου.

Ένας λοιπόν από τους στόχους της παρούσας εργασίας είναι η πληρέστερη διερεύνηση του ρόλου της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης του διαλυτού αζώτου και φωσφόρου στην παραγωγικότητα ολόκληρης της λεκάνης της Μεσογείου, μέσω μιας ολοκληρωμένης σειράς δεδομένων που θα επιτρέψουν την διεξαγωγή συμπερασμάτων σε ετήσια βάση. Έτσι θα είναι δυνατόν να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα για την εποχική αλλά και χωρική διακύμανση των εναποθέσεων των ειδών αυτών σε όλη την έκταση της Μεσογείου.

Επιπλέον η συγκεκριμένη εργασία επιδιώκει να συμβάλει στην καλύτερη κατανόηση του κύκλου του φωσφόρου, προσδιορίζοντας τις μορφές και εξετάζοντας τις πηγές του στην ατμόσφαιρα της Μεσογείου. Στοχεύει να διευκρινίσει την χρονική μεταβολή των ειδών φωσφόρου και κυρίως των διαλυτών του μορφών στην ατμόσφαιρα. Εστιάζει δε στις διαλυτές μορφές φωσφόρου μιας και αυτές αποτελούν το βιοδιαθέσιμο άρα και άμεσα αξιοποιήσιμο κομμάτι του συνολικού φωσφόρου που εναποτίθεται σε μια περιοχή.

Για να επιτευχθούν τα όσα προαναφέρθηκαν θα πραγματοποιηθεί συλλογή δειγμάτων συνολικής εναπόθεσης αλλά και αερολυμάτων σε 12 σταθμούς κατάλληλα επιλεγμένους ώστε να καλύπτουν ολόκληρη σχεδόν την λεκάνη της Μεσογείου.

Από τα δείγματα συνολικής εναπόθεσης θα προκύψουν αποτελέσματα για τις εναποθέσεις φωσφόρου και αζώτου στο θαλάσσιο οικοσύστημα της Μεσογείου και θα καταστεί για πρώτη φορά δυνατή η άμεση σύγκριση των τιμών μεταξύ των διαφόρων περιοχών της Μεσογείου. Πέραν τούτου τα αποτελέσματα θα συσχετιστούν με μετρήσεις των επιπέδων σκόνης και βροχόπτωσης, προκειμένου να μελετηθεί ο ρόλος αυτών των παραμέτρων στην εναπόθεση θρεπτικών συστατικών. Το παραπάνω θα βοηθήσει να προσδιοριστεί ο μηχανισμός που κυριαρχεί άρα και καθορίζει την ατμοσφαιρική εναπόθεση αζωτούχων και φωσφορικών ειδών στην υπό μελέτη περιοχή. Επιπλέον ο προσδιορισμός του

λόγου των ποσοτήτων αζώτου και φωσφόρου που εναποτίθενται στην Μεσογειακή λεκάνη θα δώσει πληροφορίες για την επίδραση της ατμόσφαιρας στην παραγωγικότητα της περιοχής.

Από τα αερολύματα θα προσδιοριστούν οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του διαλυτού ανόργανου φωσφόρου και θα καθοριστούν οι πηγές του στην ατμόσφαιρα της Μεσογείου. Θα εξεταστούν παράγοντες που επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις αυτές, όπως η προέλευση των αερίων μαζών και θα προκύψουν συμπεράσματα όχι μόνο για την διαλυτότητα, αλλά και για την ποσόστωση και για την χρονική μεταβολή των φωσφορικών ειδών στην ατμόσφαιρα.

Επιπλέον από τα δείγματα συνολικής εναπόθεσης θα προσδιοριστούν οι διάφορες μορφές, οργανικές και ανόργανες, με τις οποίες ο διαλυτός φώσφορος εναποτίθεται σε ένα θαλάσσιο οικοσύστημα. Έτσι θα κατανοηθεί καλύτερα η συμμετοχή του οργανικού φωσφόρου στον κύκλο του συγκεκριμένου στοιχείου.

Με το πέρας λοιπόν της παρουσίασης των δύο αυτών κεφαλαίων θα υπάρχει πλέον μια εργασία που να αντιμετωπίζει για πρώτη φορά ολοκληρωμένα την ατμοσφαιρική εναπόθεση θρεπτικών στην Μεσογειακή λεκάνη, ενώ παράλληλα θα παρέχει επαρκή και ασφαλή συμπεράσματα για ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις, εναποθέσεις και εποχικούς κύκλους των δύο σημαντικότερων θρεπτικών του αζώτου και του φωσφόρου.

5.2 ΜΕΣΟΓΕΙΟΣ ΘΑΛΑΣΣΑ & ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ (10^ο και 11^ο κεφάλαιο)

Η μοναδικότητα των στοιχείων που χαρακτηρίζουν την Μεσόγειο θάλασσα την καθιστά ένα ιδιαίτερα πρόσφορο και ενδιαφέρον για μελέτη, θαλάσσιο οικοσύστημα. Η ολιγοτροφικότητα της περιοχής, σε συνδυασμό με τον ρυθμιστικό ρόλο του φωσφόρου στην παραγωγικότητά της, επιβάλλει την πληρέστερη διευκρίνιση των όσων διέπουν την δομή και τη λειτουργία της.

Μια ολοκληρωμένη λοιπόν προσέγγιση των θεμάτων που σχετίζονται με την Μεσόγειο απαιτεί όχι μόνο την μελέτη της ατμοσφαιρικής οδού, αλλά και του γίνεσθαι των εναποτιθέμενων ουσιών εντός της στήλης του νερού.

Τελευταία γίνεται μια παγκόσμια προσπάθεια από πολλές ερευνητικές ομάδες να διευκρινιστούν οι βιογεωχημικοί κύκλοι των στοιχείων σε ωκεάνιες περιοχές, μέσω του καθορισμού της εποχικής διακύμανσης και της σύνθεσης των σωματιδίων που μεταφέρονται εντός μιας υδάτινης μάζας. Δυστυχώς στην Μεσόγειο υπάρχουν ελάχιστες εργασίες που να

ασχολούνται με το θέμα. Είναι δε περιορισμένες ως προς την χρονική διάρκεια (Migon et al., 2002) και ελλείπει ατμοσφαιρικών δεδομένων (Stavakakis et al., 2000) , εστιάζουν μόνο στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Το κενό αυτό φιλοδοξεί να καλύψει η παρούσα εργασία παρουσιάζοντας δεδομένα από μια επταετή δειγματοληψία ιζηματοπαγίδων στο Κρητικό Πέλαγος και συνδυάζοντάς τα με τα όσα έχουν προσδιοριστεί σε προηγούμενα κεφάλαια για την ατμόσφαιρα της περιοχής.

Αρχικά λοιπόν θα προσδιοριστούν οι θαλάσσιες ροές της συνολικής καθιζάνουσας ύλης αλλά και των συστατικών της στο θαλάσσιο περιβάλλον της Μεσογείου. Ο μεγάλος αριθμός δειγμάτων θα οδηγήσει σε ασφαλή συμπεράσματα για την όποια εποχική και χρονική μεταβολή των υπό μελέτη στοιχείων. Η ύπαρξη δε δειγματοληπτών σε δύο βάθη απόστασης περίπου 1000m θα επιτρέψει την καλύτερη κατανόηση των διαδικασιών που ελέγχουν την μεταφορά ουσιών από τα επιφανειακά θαλάσσια ύδατα, στα βαθύτερα στρώματα του νερού.

Παράλληλα θα πραγματοποιηθεί προσδιορισμός του περιεχομένου των δειγμάτων σε φώσφορο και άζωτο, ώστε να καταστεί δυνατός ο υπολογισμός του λόγου N/P στο θαλάσσιο περιβάλλον του Κρητικού πελάγους. Η συσχέτισή του με τον λόγο N/P που εναποτίθεται στην περιοχή μέσω της ατμόσφαιρας, θα επιτρέψει την διεξαγωγή συμπερασμάτων για την ολιγοτροφικότητα της περιοχής και την επίδραση της ατμόσφαιρας στον εμπλουτισμό της Ανατολικής Μεσογείου με θρεπτικά.

Τέλος η παράλληλη ύπαρξη ατμοσφαιρικών και θαλάσσιων δεδομένων για μια ποικιλία στοιχείων στην ίδια περιοχή θα συμβάλει στην διερεύνηση ερωτημάτων που απασχολούν εδώ και καιρό την επιστημονική κοινότητα.

- ✦ Υπάρχει σύζευξη των ατμοσφαιρικών εναποθέσεων διαφόρων στοιχείων με τις αντίστοιχες θαλάσσιες ροές τους;
- ✦ Μπορεί η ατμόσφαιρα να επηρεάσει την παραγωγικότητα ενός θαλάσσιου οικοσυστήματος; Αν ναι, τότε πως;

6.A ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ-ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

6.A1 ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ – ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες πεδίου κατά τις οποίες συλλέχθηκαν δείγματα από 10, διαφορετικές ως προς τα χαρακτηριστικά τους, περιοχές κοντά στα παράλια της Μεσογείου.

Η επιλογή των σταθμών ήταν καίριας σημασίας για την επιτυχημένη διεξαγωγή της μελέτης. Μεταξύ των βασικών κριτηρίων για την εκλογή των συγκεκριμένων σταθμών δειγματοληψίας ήταν η γεωγραφική κάλυψη του μεγαλύτερου μέρους της Μεσογειακής λεκάνης. Ένας επιπλέον στόχος ήταν να επιλεγούν όσο το δυνατόν περισσότερες περιοχές δειγματοληψίας, προκειμένου να συμπεριληφθούν στην μελέτη οι περισσότερες από τις πηγές παραγωγής (ρύπων, θρεπτικών) και εναπόθεσης γύρω από τη Μεσόγειο. Επίσης κρίθηκε σκόπιμο να αποφευχθούν τοποθεσίες με έντονες τοπικές εκπομπές βιογενούς ή ανθρωπογενούς προέλευσης προκειμένου τα αποτελέσματα να είναι αντιπροσωπευτικά για την ευρύτερη περιοχή της Μεσογειακής Λεκάνης. Έτσι απορρίφθηκαν, όσο αυτό ήταν δυνατό, σταθμοί κοντά σε πόλεις, δρόμους μεγάλης κυκλοφορίας, βιομηχανικές ζώνες καθώς και περιοχές με εμφανή σημάδια διάβρωσης εδαφών.

Οι σταθμοί που τελικά επιλέχθηκαν είναι οι εξής:

- στην Ανατολική Μεσόγειο → το Akkuyu στην Τουρκία, η Αλεξάνδρια στην Αίγυπτο, η Μυτιλήνη στο νησί Λέσβος (Ελλάδα), η Φινοκαλιά στην Κρήτη (Ελλάδα) και το Capo Greco στην Κύπρο,
- στην Κεντρική Μεσόγειο → το Gozo στην Μάλτα και η Mahdia στην Τυνησία,
- στην Δυτική Λεκάνη της Μεσογείου → Ostriconi στην Κορσική (Γαλλία), Cap Spartel στο Μαρόκο και τέλος Cap Bear κοντά στο Perpignian της Γαλλίας.

Στον χάρτη της Εικόνας 10 σημειώνονται οι γεωγραφικές θέσεις των σταθμών δειγματοληψίας.



*Εικόνα 10: Γεωγραφική θέση των σταθμών δειγματοληψίας στην λεκάνη της Μεσογείου
(Κόκκινο για τους κύριους και ροζ για τους δευτερεύοντες σταθμούς).*

Από τους προαναφερθέντες σταθμούς δύο νησιωτικές περιοχές η μία στην Κρήτη και η άλλη στην Κορσική, χρησιμοποιήθηκαν ως κύριοι δειγματοληπτικοί σταθμοί. Το παραπάνω είχε ως αποτέλεσμα ότι στο Ostriconi και στην Φινοκαλιά πραγματοποιήθηκαν μεγαλύτερες σε χρονική διάρκεια και λεπτομέρεια δειγματοληψίες αερολυμάτων, ξηρής, υγρής και συνολικής εναπόθεσης.

Το γεγονός ότι και οι δύο σταθμοί βρίσκονται σε νησιά και μάλιστα ο ένας στο Δυτικό και ο άλλος στο Ανατολικό κομμάτι της Μεσογείου, εξασφαλίζει το ότι τα αποτελέσματα θα είναι αντιπροσωπευτικά για τις επικρατούσες συνθήκες στα ανοιχτά της Μεσογειακής Λεκάνης. Στις παραγράφους που θα ακολουθήσουν δίδονται περισσότερες πληροφορίες για τις προαναφερθείσες περιοχές.

6.A1.1 Σταθμός Φινοκαλιά-Κρήτη

Το νησί της Κρήτης τοποθετείται σε κεντρικότερη θέση στην ΝΑ Μεσόγειο, μακριά τόσο από την άμεση επίδραση ανθρωπογενών εκπομπών, όσο και από την επίδραση επεισοδίων μεταφοράς σκόνης από τη Σαχάρα. Η περιοχή λοιπόν υπερτερεί πολύ σε σχέση με άλλους ηπειρωτικούς, παράκτιους σταθμούς δειγματοληψιών, μιας και τα δεδομένα που τη χαρακτηρίζουν μπορεί να θεωρηθούν αντιπροσωπευτικά για την ανοιχτή θάλασσα της ΝΑ Μεσογείου.



Εικόνα 11: Γεωγραφική θέση σταθμού Φινοκαλιάς, Κρήτη.

Ο σταθμός της Φινοκαλιάς (Εικόνες 12 και 13) βρίσκεται στο νομό Λασιθίου Κρήτης ($25^{\circ}40'E, 35^{\circ}20'N$), στα βόρεια παράλια του νησιού. Είναι τοποθετημένος στην κορυφή ενός υψώματος (130m) δίπλα στη θάλασσα, σε απόσταση 20km από κατοικημένες περιοχές.



Εικόνες 12 και 13: Φινοκαλιά-Κρήτης

Στην Φινοκαλιά πραγματοποιήθηκε συλλογή δειγμάτων υγρής, ξηρής και συνολικής εναπόθεσης καθώς και αερολυμάτων.

6.A1.2 Σταθμοί Ostriconi & Ile Rousse-Κορσική

Για τη συλλογή των δειγμάτων στην Κορσική επιλέχθηκαν δύο τοποθεσίες στο βόρειο-δυτικό άκρο του νησιού, σε απόσταση 13,7 km μεταξύ τους. Και οι δύο σταθμοί απείχαν αρκετά από μεγάλα αστικά κέντρα, ενώ είχαν παρόμοια χαρακτηριστικά όσον αφορά στην σύσταση του εδάφους και το είδος της βλάστησης.

Το Ostriconi (42°40'N,09°04'E), ο πρώτος σταθμός, είναι μια περιοχή ιδιαίτερα απομακρυσμένη, χωρίς καν ηλεκτρική ενέργεια. Έχει υψόμετρο 60m και απέχει περίπου 800m από την θάλασσα. Εκεί έλαβε χώρα η συλλογή των δειγμάτων συνολικής εναπόθεσης.

Ο δεύτερος σταθμός, το Ile Rousse (42°38'N,08°58'E), έχει υψόμετρο 145m, απέχει περίπου 470m από την θάλασσα και βρίσκεται κοντά στην βάση του Γαλλικού ναυτικού στην περιοχή. Επιλέχθηκε εκτός των άλλων επειδή διέθετε ηλεκτρική ενέργεια, προκειμένου να πραγματοποιηθεί η συλλογή των αερολυμάτων.

6.A1.3 Δευτερεύοντες σταθμοί

Στον Πίνακα 4 αναγράφονται εν συντομία τα βασικά χαρακτηριστικά τόσο των βασικών, όσο και των δευτερευόντων σταθμών δειγματοληψίας.

Πίνακας 4: Κύρια γεωμορφολογικά χαρακτηριστικά των περιοχών που απετέλεσαν το δίκτυο σταθμών δειγματοληψίας του προγράμματος ADIOS.

ΣΤΑΘΜΟΣ	ΣΥΝΤΕΤΑΓΜΕΝΕΣ	ΥΨΟΜΕΤΡΟ	ΓΕΩΛΟΓΙΚΟ ΥΠΟΣΤΡΩΜΑ	ΒΛΑΣΤΗΣΗ	ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΛΑΦΟΥΣ	ΕΓΓΥΗΤΑ ΟΙΚΙΣΜΩΝ	ΑΠΟΣΤΑΣΗ ΑΠΟ ΘΑΛΑΣΣΑ
ΜΑΡΟΚΟ CAPE SPARTEL	35°47'N, 05°54'W	326m	αμμόλιθος	θάμνοι	έδαφος καλυμμένο με βλάστηση	5Km ΒΔ από την πόλη Tanger	1500m
ΤΥΝΗΣΙΑ MAHDIA	35°25'N, 11°02'E	10m	άμμος και χαλίκι	ελιές και χαμηλή βλάστηση	ταράτσα κτηρίου	2Km από την πόλη Μάλτα	200m
ΑΙΓΥΠΤΟΣ ΑΛΕΞΑΝΔΡΙΑ	31°12'N, 29°53'E	12m	άμμος	όχι	ταράτσα κτηρίου	κοντά στην πόλη Αλεξάνδρεια	100m
ΚΥΠΡΟΣ CAPO CRECO	34°57'N, 34°05'E	40m	ασβεστόλιθος	λίγη βλάστηση	βράχια	λίγα στίπια στο 1Km	800m
ΤΟΥΡΚΙΑ AKKUYU	36°08'N, 33°32'E	50m	ασβεστόλιθος και ασβεστολιθική άργιλος	θάμνοι	έδαφος καλυμμένο με βλάστηση	λίγα στίπια στο 1Km	300m
ΕΛΛΑΔΑ ΚΡΗΤΗ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ	35°20'N, 25°40'E	130m	ασβεστόλιθος και ασβεστολιθική άργιλος	θάμνοι	έδαφος καλυμμένο με βλάστηση	μικρό χωριό στα 2Km	150m
ΕΛΛΑΔΑ ΛΕΣΒΟΣ ΜΥΤΙΛΗΝΗ	39°02'N, 26°36'E	100m	οφίτης	θάμνοι	έδαφος καλυμμένο με βλάστηση	10Km από την πόλη Μυτιλήνη	1000m
ΓΑΛΛΙΑ ΚΟΡΣΙΚΗ OSTRICONI	42°40'N, 09°04'E	60m	γρανίτης	θάμνοι και γυμνά βράχια	έδαφος καλυμμένο με βλάστηση και βράχια	λίγα στίπια στα 500m	800m
ΓΑΛΛΙΑ ΝΑ ΑΚΤΗ CAP BEAR	43°31'N, 03°09'E	100m	γενέσιος	θάμνοι και γυμνά βράχια	έδαφος καλυμμένο με βλάστηση και βράχια	20Km από την πόλη Perpignian	500m
ΜΑΛΤΑ GOZO GIORDAN LIGHTHOUSE	36°04'N, 14°13'E	160m	ασβεστολιθικός αμμόλιθος	θάμνοι και βράχια	έδαφος καλυμμένο με βλάστηση και βράχια	μικρό χωριό στα Νότια, 5Km Βόρεια από πόλη Victoria	400m

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι δειγματοληψίες αερολυμάτων πραγματοποιήθηκαν και στην Τουρκία σε ένα δεύτερο σταθμό κοντά στο Akkuyu. Πρόκειται για το Erdemli, μια απομακρυσμένη από μεγάλα αστικά κέντρα περιοχή στα Νότια παράλια της Τουρκίας.

6.A2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΛΛΟΓΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

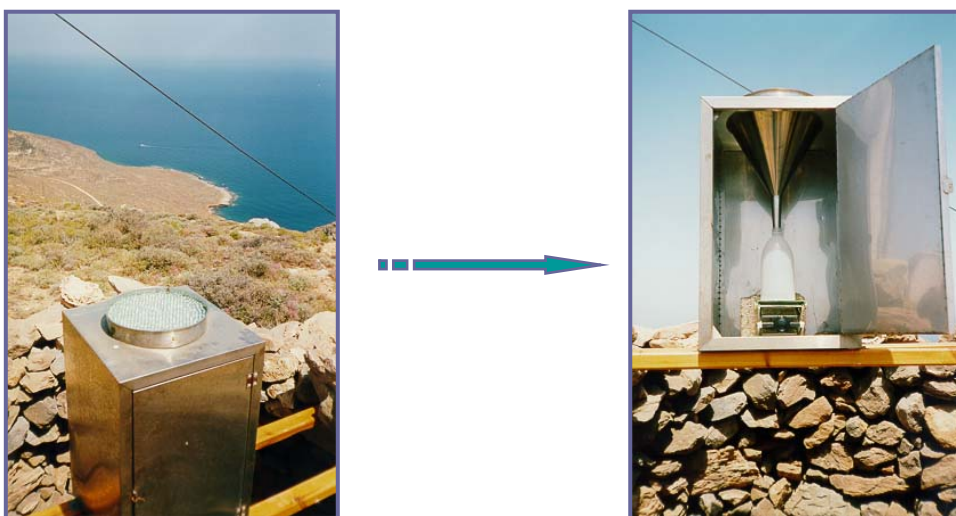
6.A2.1 Συλλογή δειγμάτων Συνολικής Εναπόθεσης με Γυάλινες Μπίλιες

Ως υγρή εναπόθεση χαρακτηρίζεται το σύνολο των φυσικών διεργασιών (νέφη, ομίχλη, χιόνι, και κυρίως βροχή) που μεταφέρουν το όποιο ατμοσφαιρικό υλικό στην επιφάνεια της γης. Η βροχή αποτελεί τη σημαντικότερη κατηγορία υγρής εναπόθεσης, κυρίως εξαιτίας της πολύ μεγαλύτερης συχνότητάς της σε σχέση με τα υπόλοιπα είδη. Το μεγαλύτερο ποσοστό των ατμοσφαιρικών ενώσεων λοιπόν απομακρύνονται μέσω της βροχής, πράγμα 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) (Fowler, 1980).

Κατά την συλλογή δειγμάτων συνολικής εναπόθεσης συλλέγονται ταυτόχρονα, τόσο η υγρή, όσο και η ξηρή εναπόθεση. Ο συλλέκτης που χρησιμοποιήθηκε αναπαριστάται στην Εικόνα 14.

Σε μια κυκλική πορώδη επιφάνεια από αλουμίνιο με διάμετρο 27 εκατοστών είναι τοποθετημένες σε στρώσεις μικρές σφαίρες από χαλαζία πάνω στις οποίες εναποτίθεται η σκόνη. Το όλο σύστημα βρίσκεται πάνω σε ένα χωνί από αλουμίνιο που καταλήγει σε δοχείο από πολυαιθυλένιο. Οι σφαίρες ξεπλένονταν σε τακτά χρονικά διαστήματα με 300 ml υπερκαθαρού νερού και το εκχύλισμα συλλέγονταν στο δοχείο από πολυαιθυλένιο.



Εικόνα 14: Συλλέκτης ξηρής εναπόθεσης (περιοχή Φινοκαλιάς).

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

6.A2.2 Συλλογή δειγμάτων Συνολικής Εναπόθεσης (ADIOS)

Κατά τη συλλογή δειγμάτων Συνολικής Εναπόθεσης το δείγμα που αποτελείται τόσο από Υγρή, όσο και Ξηρή Εναπόθεση, συγκεντρώνεται σε μια φιάλη Nalgene από πολυαιθυλένιο (HDPE), χωρητικότητας 4 λίτρων. Στο στόμιο της φιάλης έχει εφαρμοστεί ένα χωνί επίσης από πολυαιθυλένιο, ενώ μεταξύ φιάλης και χωνιού τοποθετήθηκε ένα φίλτρο polyester mesh (mesh- opening of 33mm), προκειμένου να αποφευχθεί η επιμόλυνση του δείγματος από έντομα και υπολείμματα φυτών.

Σε κάθε σταθμό δειγματοληψίας συγκεντρώθηκαν περίπου 12 μηνιαία δείγματα σε μια χρονική διάρκεια ενός έτους. Επειδή για κάθε δείγμα ο δειγματολήπτης παρέμεινε εκτεθειμένος για ένα μήνα, στη φιάλη είχε προστεθεί διάλυμα θυμόλης (2.5 g/l) ως συντηρητικό, προκειμένου να παρεμποδιστεί η όποια βιολογική δραστηριότητα που μπορεί να αλλοιώσει την πραγματική συγκέντρωση θρεπτικών όπως ο φώσφορος και το άζωτο. Προκειμένου να αποφευχθεί η όποια επίδραση θα είχε στο διάλυμα θυμόλης και δείγματος η ηλιακή ακτινοβολία, ο δειγματολήπτης ήταν καλυμμένος με αλουμινόχαρτο.

6.A2.4 Συλλογή Αερολυμάτων

Για την συλλογή των αερολυμάτων χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα Teflon (PTFE Gelman ή Whatman, 47mm, 0.45μm). Έχει διαπιστωθεί ότι τα συγκεκριμένα φίλτρα έχουν την ιδιότητα να κατακρατούν το 99.99% των σωματιδίων με διάμετρο μεγαλύτερη από 0.3μm, ενώ δεν περιέχουν τέτοια ποσότητα προσμίξεων που να απαιτείται προεργασία και καθαρισμός τους.

Μετά την συλλογή τους τα φίλτρα τοποθετούνταν σε αποστειρωμένα πινάκια Petri για την ασφαλή μεταφορά και φύλαξή τους στο εργαστήριο σε χαμηλή θερμοκρασία.

6.A3 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ & ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζεται η χρονική περίοδος των δειγματοληψιών ανά περιοχή και ανά είδος δείγματος. Επιπλέον δίδεται το είδος των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν σε κάθε είδος δείγματος.

Πίνακας 5: Συνοπτική παρουσίαση των ατμοσφαιρικών δειγματοληψιών & των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη.

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΕΙΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	ΧΡΟΝΙΚΟ ΔΙΑΣΤΗΜΑ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	ΕΙΔΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ
Σταθμοί ADIOS (Πίνακας 4)	Συνολική Εναπόθεση (Δειγματολήπτης ADIOS)	06/2001-05/2002	12 ανά σταθμό (10 σταθμοί) *	Διαλυτό Άζωτο, Συνολικός-Διαλυτός και Οργανικός Φώσφορος, Ιοντική σύσταση- (Ανιόντα και Κατιόντα)
Φινοκαλιά Κρήτη	Συνολική Εναπόθεση (Γυάλινες Μπίλιες)	06/2001-05/2005	118	Διαλυτό Άζωτο, Συνολικός-Διαλυτός και Οργανικός Φώσφορος, Ιοντική σύσταση- (Ανιόντα και Κατιόντα)
Φινοκαλιά Κρήτη	Αερολύματα	29/09/99-29/09/00 01/04/01-08/07/03	113 340	Ιοντική σύσταση- (Ανιόντα και Κατιόντα), Μέταλλα
Erdemli Τουρκία	Αερολύματα	01/01/99-29/12/00	195	Ιοντική σύσταση- (Ανιόντα και Κατιόντα),
Pe Rousse Κορσική	Αερολύματα	01/08/01-19/01/04	240	Ιοντική σύσταση- (Ανιόντα και Κατιόντα), Μέταλλα

* Στους σταθμούς Ostriconi και Cap Bear η δειγματοληψία συνεχίστηκε έως τον 05/2004, οπότε και συγκεντρώθηκαν 36 και 32 δείγματα αντίστοιχα.

6.A4 ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

6.A4.1 Δείγματα Συνολικής Εναπόθεσης (γυάλινες μπίλιες)

Η σωστή συντήρηση και προσεκτική αποθήκευση των δειγμάτων είναι ένας ιδιαίτερα σημαντικός παράγοντας για την διασφάλιση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων μιας μελέτης. 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 το λόγο αυτό ο χειρισμός των δειγμάτων κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας και της ανάλυσης πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή.

Τα δείγματα αμέσως μετά την συλλογή και μεταφορά τους στο εργαστήριο, χωρίζονται σε κλάσματα και τοποθετούνται σε μπουκάλια πολυαιθυλενίου για τη διεξαγωγή των διαφόρων χημικών αναλύσεων. Έχει διαπιστωθεί ότι το συγκεκριμένο είδος δοχείου δεν επιμολύνει το περιεχόμενο σε αυτό δείγμα (Feniet, 1990). Ακολουθεί αποθήκευση στην κατάψυξη σε θερμοκρασία περίπου -10°C ώστε να αποφευχθεί η όποια αλληλεπίδραση δείγματος και υλικού του δοχείου αποθήκευσης (π.χ. προσρόφηση φωσφορικών ιόντων στην επιφάνεια του σκεύους).

Συνήθως σε ατμοσφαιρικά δείγματα υγρής μορφής προστίθεται μικρή ποσότητα χλωροφορμίου, υψηλής καθαρότητας, προκειμένου να παρεμποδιστεί οποιαδήποτε βακτηριακή δραστηριότητα που δύναται να διαφοροποιήσει τις πραγματικές συγκεντρώσεις ιόντων στο δείγμα. Σε κάποιες περιπτώσεις δε, για τον ίδιο λόγο, το δείγμα δηλητηριάζεται με ποσότητα HgCl_2 . Επειδή στην συγκεκριμένη μελέτη στόχος ήταν ο προσδιορισμός διαφόρων μορφών φωσφορικών ενώσεων προτιμήθηκε να αποφευχθεί η χρήση χημικών συντηρητικών, όπως το CH_3Cl και ο HgCl_2 (Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2000).

Κατάψυξη των δειγμάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες κρίνεται επαρκής, σύμφωνα με το Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2000.

6.A4.2 Δείγματα Συνολικής Εναπόθεσης (ADIOS)

Στα δείγματα συνολικής εναπόθεσης που συλλέχθηκαν με τον δειγματολήπτη ADIOS, όπως έχει ήδη αναφερθεί είχε γίνει προσθήκη διαλύματος θυμόλης στο δοχείο δειγματοληψίας, προκειμένου να αποφευχθούν απώλειες ιόντων (μηνιαία δείγματα) (Ayers et al., 2003). Τα δείγματα λοιπόν μετά την συλλογή τους απλά τοποθετούνταν στο ψυγείο, χωρίς να κρίνεται απαραίτητη οποιαδήποτε άλλη διαδικασία συντήρησης.

6.A4.3 Δείγματα Αερολυμάτων

Τα φίλτρα αμέσως μετά την συλλογή και μεταφορά τους στο εργαστήριο τοποθετούνται στην κατάψυξη στους -10°C .

Η όποια περαιτέρω κατεργασία των δειγμάτων (τεμαχισμός, εκχύλιση κτλ) έλαβε χώρα την ίδια μέρα με την χημική ανάλυση ώστε να μην υπάρξει οποιαδήποτε αλλοίωση της ιοντικής σύστασης των δειγμάτων.

Το ιδιαίτερα μικρό χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ εκχύλισης και ανάλυσης καθιστά περιττές επιπλέον διαδικασίες συντήρησης των συγκεκριμένων δειγμάτων.

6.A5 ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΜΕ ΤΟ ΧΡΟΝΟ

Στις παραγράφους που ακολουθούν παρουσιάζονται οι εργαστηριακές δοκιμές που έλαβαν χώρα προκειμένου να πιστοποιηθεί αν οι διαδικασίες συντήρησης των δειγμάτων που επιλέχθηκαν ήταν επαρκείς όσον αφορά στην αποτελεσματικότητά τους.

6.A5.1 Συντήρηση δειγμάτων με Δ/μα θυμόλης

Για να διαπιστωθεί αν το χρονικό διάστημα που μεσολαβεί μεταξύ δειγματοληψίας και χημικής ανάλυσης δύναται να διαφοροποιήσει και μάλιστα σε τι βαθμό, το περιεχόμενο ενός δείγματος σε διαλυτό φώσφορο, πραγματοποιήθηκε διπλή ανάλυση μιας σειράς δειγμάτων συνολικής εναπόθεσης στα οποία είχε προστεθεί θυμόλη και είχαν αποθηκευτεί στην συντήρηση. Το χρονικό διάστημα που μεσολάβησε μεταξύ των δύο μετρήσεων ήταν αρκετά μεγάλο, περίπου ένας χρόνος (1^η μέτρηση 09/02 και 2^η μέτρηση 12/03)

Η κλίση 1.02 ($r^2 = 0.99$, $n=68$) δείχνει την καλή συμφωνία μεταξύ των τιμών των δύο μετρήσεων. Υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες λοιπόν δεν παρατηρείται σημαντική μεταβολή στο περιεχόμενο των δειγμάτων σε διαλυτό φώσφορο, με το πέρας του χρόνου.

Μπορεί λοιπόν να θεωρηθεί ότι η διαδικασία συντήρησης που ακολουθήθηκε για τα συγκεκριμένα δείγματα ήταν καθ' όλα ικανοποιητική.

6.A5.2 Συντήρηση δειγμάτων στην κατάψυξη

Για να ελεγχθεί η επάρκεια της συντήρησης των δειγμάτων που επιλέχθηκε να καταψυχθούν αμέσως μετά τη συλλογή τους, χωρίς περαιτέρω προσθήκη χημικών συντηρητικών, έλαβε χώρα διπλή μέτρηση 6 δειγμάτων ξηρής και υγρής εναπόθεσης. Μεταξύ των δύο χημικών αναλύσεων μεσολάβησε χρονικό διάστημα περίπου ενός χρόνου.

Από την συσχέτιση των τιμών μεταξύ πρώτης και δεύτερης ανάλυσης προέκυψε κλίση $=0.84$ με $r^2 = 0.99$, που δείχνει την καλή συμφωνία των τιμών.

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι δύο αναλύσεις έγιναν με διαφορετική φασματοφωτομετρική μέθοδο (του Χλωριούχου Κασσιτέρου και του Ασκορβικού Οξέος), πράγμα που μπορεί να ευθύνεται κατά ένα ποσοστό για την διαφοροποίηση μεταξύ των τιμών. Σε γενικές γραμμές όμως (αν και ο αριθμός των δειγμάτων είναι σχετικά μικρός) φαίνεται να μην υπάρχει σημαντική μεταβολή στο περιεχόμενο των δειγμάτων σε διαλυτό φώσφορο. Η τοποθέτηση τους λοιπόν στην κατάψυξη κρίνεται αρκετή, προκειμένου αυτά να συντηρηθούν επαρκώς.

6.A6 ΠΡΟ-ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ & ΣΚΕΥΩΝ

Τα δείγματα εναπόθεσης μετά την μεταφορά τους στο εργαστήριο υπόκεινται σε διήθηση μέσω ενός φίλτρου μεμβράνης, 0.45μm. Στην συνέχεια το διήθημα διαχωρίζεται σε τμήματα προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι επιμέρους αναλύσεις. 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 (παράγραφος 6.A4 και 6.A5).

Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι όλα τα δοχεία δειγματοληψίας και τα γυαλικά που χρησιμοποιούνται για τον φασματοφωτομετρικό προσδιορισμό του φωσφόρου πρέπει να καθαρίζονται συστηματικά με όξινο διάλυμα, ώστε να απομακρύνονται ικανοποιητικά τα όποια υπολείμματα φωσφορικών ιόντων έχουν προσκολληθεί στην επιφάνεια των τοιχωμάτων τους. Το πρόβλημα αυτό παρουσιάζεται εντονότερα στα γυάλινα σκεύη και για αυτό συνίσταται να χρησιμοποιούνται τα ίδια σκεύη για το διαδοχικό προσδιορισμό φωσφορικών.

Οι παραπάνω υποδείξεις τηρήθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια των αναλύσεων της παρούσας μελέτης. Τα σκεύη καθαρίζονταν με το πέρας των μετρήσεων κάθε εργαστηριακής μέρας, αρχικά με πλύσεις με διάλυμα HCl (αραίωση 1/2 πυκνού διαλύματος HCl) και ακολούθως με απιονισμένο και υπερκαθαρό νερό, ώστε να απομακρυνθούν πλήρως τα όποια υπολείμματα οξέος.

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

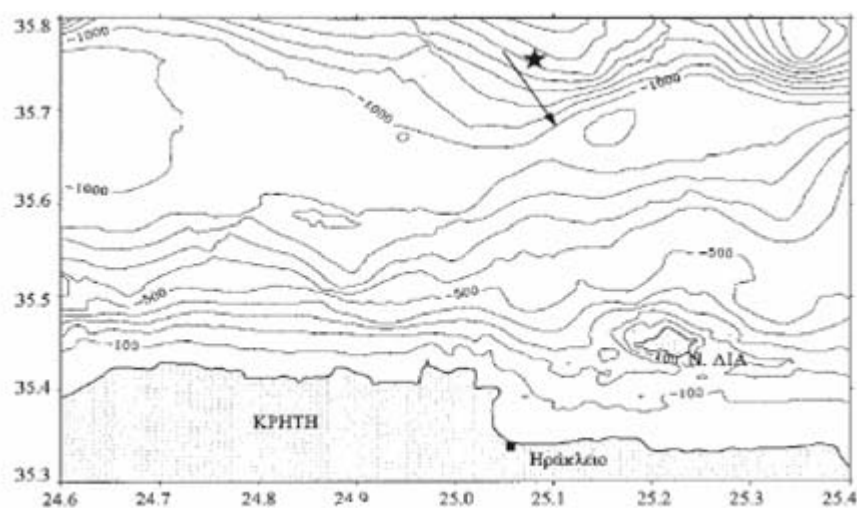
6.B ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ-ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

6.B1 ΠΕΡΙΟΧΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ & ΣΥΛΛΟΓΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

Οι ιζηματοπαγίδες παρά τα όποια προβλήματα λειτουργίας τους, παραμένουν τα μόνα όργανα που επιτρέπουν την συλλογή του καθιζάνοντος σωματιδιακού υλικού στην στήλη του νερού και κατ' επέκταση την ποσοτική και ποιοτική προσέγγισή του.

Στα πλαίσια λοιπόν της παρούσας μελέτης ποντίστηκαν στο Κρητικό Πέλαγος, δύο κυλινδρικές ιζηματοπαγίδες PPS3/3 (Technicap) σε δύο βάθη στα 500 και 1715m (Εικόνα15).

Εικόνα 15 : Περιοχή δειγματοληψίας στο Κρητικό Πέλαγος



Το κάθε σύστημα ιζηματοπαγίδων αποτελείται από 12 κυλίνδρους, σε κυκλική διάταξη μεταξύ τους, με επιφάνεια συλλογής 0.125m^2 ο καθένας τους. Οι παγίδες είναι εφοδιασμένες με ηλεκτρονική μονάδα και περιστροφικό μηχανισμό που επιτρέπει την κυκλική εναλλαγή και μεταφορά των δοχείων στην θέση συλλογής και την παραμονή τους εν λειτουργία για το χρονικό διάστημα που έχει προγραμματιστεί πριν την πόντιση.

Η συλλογή των δειγμάτων, δύο ανά μήνα, λάμβανε χώρα σε δεκαπενθήμερη βάση κάθε 1^η και 15^η ή 16^η του μήνα. Μετά την συλλογή των παγίδων, τα δείγματα αποθηκεύονταν σε σκοτεινό μέρος, στους 2°C, έως την στιγμή της περαιτέρω επεξεργασίας τους. Το πρωτόκολλο που χρησιμοποιήθηκε για την συλλογή και περαιτέρω εργαστηριακή επεξεργασία των δειγμάτων δίδεται στην δημοσίευση Heussner et al., 1990a.

6.B2 ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ & ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Στον Πίνακα 6 παρουσιάζεται η χρονική διάρκεια των δειγματοληψιών και το είδος των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν.

Πίνακας 6: Συνοπτική παρουσίαση των θαλάσσιων δειγμάτων και των αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν.

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΕΙΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	ΧΡΟΝΙΚΟ ΔΙΑΣΤΗΜΑ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	ΕΙΔΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ
Κρητικό Πέλαγος	Ιζηματοπαγίδες 500m	16/04/99-01/12/04	99	Προσδιορισμός μάζας, N, P και Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb
Κρητικό Πέλαγος	Ιζηματοπαγίδες 1715m	16/04/99-16/06/05	108	Προσδιορισμός μάζας, N, P και Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb

6.B3 ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ & ΣΚΕΥΩΝ ΑΝΑΛΥΣΗΣ

Το κάθε δείγμα μετά την συλλογή του χωρίστηκε σε επιμέρους τμήματα για να πραγματοποιηθούν οι διάφορες αναλύσεις. Η ανάλυση μετάλλων έλαβε χώρα στο 1/8 ή 1/16 των δειγμάτων. Το ίζημα διαχωρίστηκε από το διάλυμα μέσω διήθησης και το στερεό συγκεντρώθηκε σε προζυγισμένο φίλτρο (nitrocellulose, 0.45 μ m) Το φίλτρο ξηράνθηκε και επαναζυγίστηκε προκειμένου να προσδιοριστεί η μάζα του δείγματος και στη συνέχεια μεταφέρθηκε σε δοχείο χώνευσης, για να ακολουθήσει ανάλυση μέσω Φασματομετρίας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος.

Προκειμένου να επιτευχθεί επιτυχής ανάλυση, χωρίς επιμολύνσεις και αλλοιώσεις των συγκεντρώσεων των διαφόρων μετάλλων, τα σκεύη με τα οποία θα έρθουν σε επαφή τα δείγματα ήταν κατάλληλα προ-κατεργασμένα. Ακολουθήθηκε συστηματικός καθαρισμός τόσο της συσκευής διήθησης, όσο και των δοχείων χώνευσης και αποθήκευσης των δειγμάτων με διάλυμα HNO₃. Πιο συγκεκριμένα όλα τα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν κατά την πειραματική διαδικασία πριν τον τελικό καθαρισμό τους με υπερκαθαρό νερό, είχαν τοποθετηθεί σε διάλυμα HNO₃ 3% για διάστημα τουλάχιστον μίας εβδομάδας.

Για τα δοχεία χώνευσης ακολουθήθηκε διαφορετική μέθοδος καθαρισμού. Μετά το πέρας της χώνευσης τα δοχεία παραμένουν για δύο ώρες σε υπερκαθαρό νερό. Στην συνέχεια τοποθετούνται με πυκνό νιτρικό οξύ (65%) στο φούρνο μικροκυμάτων για τη μία και μισή ώρα που διαρκεί το πρόγραμμα χώνευσης. Τέλος καθαρίζονται με υπερκαθαρό νερό.

7. ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν τρεις αναλυτικές μέθοδοι: Η Ιοντική Χρωματογραφία, η Φασματοφωτομετρία και η Φασματομετρία Μαζών Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος.

Η ιοντική σύσταση των ατμοσφαιρικών δειγμάτων προσδιορίστηκε μέσω Ιοντικής Χρωματογραφίας.

Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των διαφόρων φωσφορικών ειδών έγινε φασματοφωτομετρικά. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση του Διαλυτού Ανόργανου Φωσφόρου ήταν αυτή του Ασκορβικού οξέος. Το περιεχόμενο των δειγμάτων σε Συνολικό Διαλυτό Φώσφορο προσδιορίστηκε με την μέθοδο του Υπερθεϊκού Καλίου. (Standard methods for the examination of water and wastewater, Anonymous, 2000).

Οι δύο αυτές αναλυτικές τεχνικές περιγράφονται εν συντομία στις παραγράφους 7.1 και 7.2, αφού έχουν ήδη παρουσιαστεί σε προηγούμενες εργασίες της εργαστηριακής ομάδας ECPL (Διδακτορική Διατριβή του κ. Μπαμπούκα, 2002 και Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης κ. Μαρκάκης, 2004).

Η Φασματομετρία Μαζών Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS) χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση ατμοσφαιρικών δειγμάτων, αλλά και ιζηματοπαγίδων, προκειμένου να προσδιοριστεί το περιεχόμενό τους ως προς μια ποικιλία μετάλλων εδαφικής και ανθρωπογενούς προέλευσης. Τα γενικά στοιχεία για την αρχή λειτουργίας της μεθόδου, καθώς και οι όποιοι ελέγχοι και δοκιμές έγιναν για την βελτιστοποίησή της, δίδονται στις παραγράφους που ακολουθούν.

7.1 ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ

7.1.1 Μέθοδοι προσδιορισμού Διαλυτού Φωσφόρου

Ο προσδιορισμός του Διαλυτού Φωσφόρου επιτυγχάνεται και μέσω της ιοντικής χρωματογραφίας. Προκειμένου όμως να επιτευχθούν χαμηλότερα όρια ανίχνευσης προτιμήθηκε σε κάποια από τα δείγματα της παρούσας μελέτης να χρησιμοποιηθεί η φασματοφωτομετρία.

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

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

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

Πιο συγκεκριμένα ισχύουν τα εξής:

Μέθοδος του Βαναδομολυβδοφωσφορικού Οξέος	→	Η καταλληλότερη για αναλύσεις ρουτίνας σε δείγματα περίπου 1-20mg P/l.
Μέθοδος του Χλωριούχου Κασσιτέρου Μέθοδος του Ασκορβικού Οξέος	}	Προτιμούνται για δείγματα με χαμηλότερες συγκεντρώσεις P (περίπου 0.01-6mg P/l)

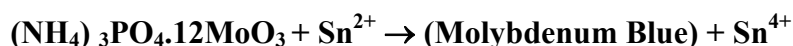
Εκτός από το περιεχόμενο ενός δείγματος σε φώσφορο, ένας επιπλέον παράγοντας για την επιλογή μιας εκ των παραπάνω μεθόδων είναι το είδος, αλλά και το σύνολο των συστατικών που αποτελούν τη μήτρα του δείγματος. Για παράδειγμα η μέθοδος του Χλωριούχου Κασσιτέρου προτιμάται σε υδατικά δείγματα χαμηλών συγκεντρώσεων,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

Λεπτομέρειες για την προσπάθεια εφαρμογής των μεθόδων και τις όποιες δοκιμές έγιναν για την τελική επιλογή της βέλτιστης κάθε φορά τεχνικής δίδονται στην δημοσίευση Markaki et al., 2003 και στο μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης της Μαρκάκη Ζαμπίας (Παν/μιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, Ηράκλειο 2004).

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι του Χλωριούχου Κασσιτέρου και του Ασκορβικού Οξέος. Στην συνέχεια λοιπόν αναφέρονται κάποια πολύ γενικά στοιχεία σε σχέση με αυτές.

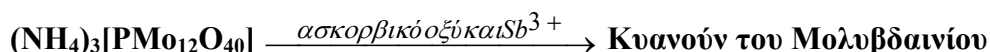
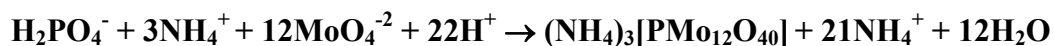
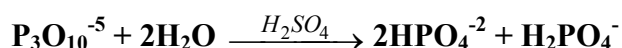
Στην μέθοδο του Χλωριούχου Κασσιτέρου το μολυβδοφωσφορικό οξύ που σχηματίζεται από την αντίδραση του μολυβδαινικού αμμωνίου (ammonium molybdate) με τα ορθοφωσφορικά ιόντα που περιέχονται σε ένα διάλυμα, ανάγεται από χλωριούχο κασσίτερο προς σχηματισμό του κυανού του μολυβδαινίου (molybdenum blue). Η ένταση του μπλε χρώματος που χαρακτηρίζει το παραγόμενο σύμπλοκο είναι ενδεικτική για την συγκέντρωση του διαλύματος ως προς φώσφορο. Το όριο ανίχνευσης είναι αρκετά χαμηλό και φτάνει στα 3 μg P ανά λίτρο.

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε γενικές γραμμές έχουν ως εξής:



Στην μέθοδο του Ασκορβικού Οξέος ο προσδιορισμός των φωσφορικών ιόντων έγκειται στην δημιουργία ενός συμπλόκου, σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία: Σε όξινο περιβάλλον το μολυβδαινικό αμμώνιο (ammonium molybdate) και το τρυγικό καλιοαντιμονύλιο (potassium antimonyl tartrate) αντιδρούν με φωσφορικά ιόντα, σχηματίζοντας μολυβδοφωσφορικό οξύ. Στη συνέχεια το παραγόμενο οξύ ανάγεται μέσω του ασκορβικού οξέος προς κυανού του μολυβδαινίου (σύμπλοκο με χαρακτηριστικό μπλε χρώμα).

Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε γενικές γραμμές έχουν ως εξής:



Η συγκεκριμένη φασματοφωτομετρική μέθοδος προτιμήθηκε έναντι των υπολοίπων επειδή παρέχει χαμηλό όριο ανίχνευσης 10 $\mu\text{g P /L}$, αλλά και την δυνατότητα μέτρησης λευκού για κάθε δείγμα ξεχωριστά.

Οι μετρήσεις λαμβάνουν χώρα στα 880 nm. Στο συγκεκριμένο μήκος κύματος το φυσικό χρώμα του νερού δεν απορροφά, άρα και δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα. Υπάρχουν όμως δείγματα που ανάλογα με τη μήτρα τους μπορεί να έχουν χρώμα ή να εμφανίζουν θολερότητα ή και τα δύο, πράγμα που μπορεί να κάνει ιδιαίτερα δύσκολο ή και αδύνατο τον προσδιορισμό του φωσφόρου σε κάποια από τις άλλες μεθόδους.

7.1.2 Μέθοδοι προσδιορισμού Συνολικού Ανόργανου Φωσφόρου

Το περιεχόμενο ενός δείγματος σε συνολικό ανόργανο φώσφορο προσδιορίζεται έπειτα από ήπια όξινη υδρόλυση του δείγματος.

Οι συνηθέστερα απαντώμενες μορφές ανόργανου φωσφόρου είναι τα πύρο- και τρίπολυ-φωσφορικά καθώς και διάφορα μεγάλου μοριακού βάρους μόρια, όπως το hexametaphosphate.

Τα πολυφωσφορικά σε γενικές γραμμές δεν 'ανταποκρίνονται' στις μεθόδους μέτρησης του διαλυτού φωσφόρου, αλλά υδρολύονται σε ορθοφωσφορικά αν το δείγμα βράσει υπό όξινες συνθήκες.

7.1.3 Μέθοδοι προσδιορισμού Οργανικού Φώσφορου

Ο όρος ολικός ή συνολικός φώσφορος υποδηλώνει το περιεχόμενο ενός δείγματος σε ορθοφωσφορικά και συμπυκνωμένο φώσφορο (condensed), τόσο σε διαλυτή, όσο και σε σωματιδιακή μορφή.

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

$$\text{Οργανικός Φώσφορος} = \text{Ολικός Φώσφορος} - \text{Ανόργανος Φώσφορος}$$

Ανάλογη σχέση με την παραπάνω ισχύει και για το περιεχόμενο ενός δείγματος σε Διαλυτό Οργανικό Φώσφορο (DOP).

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

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

1. Χώνευση με Υπερχλωρικό Οξύ (Perchloric Acid Digestion)

Είναι η πιο δραστική και χρονοβόρα μέθοδος. Προτιμάται για ιδιαίτερα δύσκολα δείγματα, όπως τα ιζήματα.

2. Χώνευση με Νιτρικό και Θεικό Οξύ (Sulfuric-Nitric Acid Digestion)

Μια μέθοδος αρκετά εύκολη ως προς την εφαρμογή. Συστήνεται για τα περισσότερα είδη δειγμάτων.

3. Χώνευση με Υπερθειικό (Persulfate Digestion)

Στην συγκεκριμένη εργασία χρησιμοποιήθηκε ως πιο εύχρηστη από πρακτικής σκοπιάς η μέθοδος του Υπερθειικού. Η προκατεργασία στη οποία υπόκεινται τα δείγματα προκειμένου να επιτευχθεί μετατροπή των διαφόρων μορφών φωσφόρου (π.χ. οργανικός φώσφορος) σε

ορθοφωσφορικά ιόντα, αλλά και ο περαιτέρω προσδιορισμός τους περιγράφεται αναλυτικά στο μεταπτυχιακό δίπλωμα ειδίκευσης της Μαρκάκη Ζαμπίας (Παν/μιο Κρήτης, Τμήμα Χημείας, Ηράκλειο 2004).

Ας σημειωθεί ότι η πρότυπη καμπύλη που χρησιμοποιείται για την αναγωγή της απορρόφησης ενός δείγματος σε συγκέντρωση φωσφόρου κατασκευάστηκε από πρότυπα διαλύματα που έχουν υποστεί την ίδια ακριβώς διαδικασία με αυτή στην οποία υποβλήθηκαν τα δείγματα. Τα πρότυπα διαλύματα δε αποτελούνται από μίγμα ανόργανων φωσφορικών ιόντων ($\text{KH}_2\text{PO}_4^{-3}$) και οργανικού φωσφόρου (Αδενυλικό Οξύ), προκειμένου να ληφθεί υπόψη η συμπεριφορά τόσο ανόργανων όσο και οργανικών ειδών φωσφόρου, όταν τα δείγματα υποβάλλονται στην διαδικασία της χώνευσης.

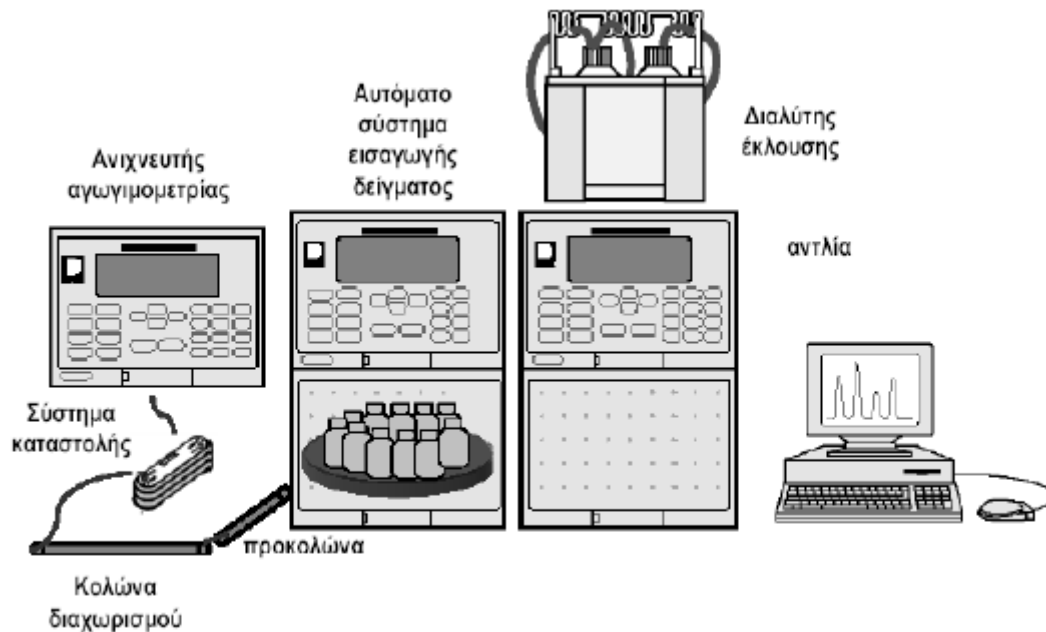
Προκειμένου να εξακριβωθεί το κατά πόσο τα αποτελέσματα της χώνευσης ήταν επαναλήψιμα άρα και αντιπροσωπευτικά, τα πρότυπα διαλύματα και τα δείγματα αναλύονταν εις τριπλούν. Η συγκεκριμένη διαδικασία, αν και αρκετά χρονοβόρα, αποδεικνύεται ιδιαίτερα χρήσιμη μιας και δίνει τη δυνατότητα εξάλειψης περιπτώσεων ρύπανσης ή λάθος αναλυτικού χειρισμού κάποιου εκ των δειγμάτων. Η τυπική απόκλιση βρέθηκε να έχει εύρος περίπου 5-20%, με μεγαλύτερες αποκλίσεις στα δείγματα χαμηλών συγκεντρώσεων.

7.2. ΙΟΝΤΙΚΗ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ

Με τον όρο ιοντική χρωματογραφία περιγράφεται η χρήση ιονανταλλακτικής στήλης, για τον διαχωρισμό ανιόντων ή κατιόντων, σε συνδυασμό με μία δεύτερη στήλη ή μεμβράνη καταστολής (για την απομάκρυνση των ιόντων του διαλύτη έκλουσης) και ενός αγωγιμομετρικού ανιχνευτή.

Αρχικά, η τεχνική αυτή χρησιμοποιήθηκε στην ανάλυση ορισμένων ανόργανων ανιόντων και κατιόντων, αλλά λόγω της συνεχούς της βελτίωσης αναπτύχθηκαν μέθοδοι που την καθιστούν χρήσιμο αναλυτικό εργαλείο για την μελέτη πληθώρας ιόντων με όρια ανίχνευσης της τάξης των $\mu\text{g/l}$ (Hajos και Nagy, 1998; Lopez-Ruiz, 2000; Sickles et al., 1990; Vanatta, 1996). Ως μέθοδος η Ιοντική Χρωματογραφία κρίνεται ιδιαίτερος κατάλληλη για την ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων, μιάς και συνδυάζει μια σειρά από πλεονεκτήματα: μικρή ποσότητα δείγματος, επαναληψιμότητα, ακρίβεια, σημαντικά μειωμένη προεργασία δείγματος. Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται ευρύτατα για τον προσδιορισμό της ιοντικής σύστασης ατμοσφαιρικών δειγμάτων (Pfaff et al. 1994, Lynch 1995). Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία.

Στην Εικόνα 16 παρουσιάζονται σχηματικά τα τμήματα της ιοντικής χρωματογραφίας.



Εικόνα 16: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης ιοντικής χρωματογραφίας.

Το σύστημα αποτελείται από αντλία που κινεί το διαλύτη έκλουσης. Η εισαγωγή καθορισμένης ποσότητας δείγματος γίνεται μέσω ενός βρόγχου, με τη βοήθεια ενός αυτόματου εισαγωγέα. Έπειτα το δείγμα εισέρχεται στην κατάλληλη στήλη ανιόντων ή κατιόντων, όπου και πραγματοποιείται ο ιοντικός διαχωρισμός. Ακολουθεί η στήλη καταστολής προκειμένου να επιτευχθεί καταστολή του σήματος του διαλύτη έκλουσης. Στη συνέχεια τα ιόντα διέρχονται από την κυψελίδα του ανιχνευτή (συνήθως αγωγιμομετρικού τύπου) και το σήμα τους καταγράφεται με τη βοήθεια κατάλληλου λογισμικού. Με αυτή τη διαδικασία προκύπτει μια εικόνα, το γνωστό χρωματογράφημα από το οποίο προκύπτουν μετά από επεξεργασία οι συγκεντρώσεις των ιόντων.

Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται τα συστήματα (στήλες, αντλίες, ανιχνευτές και καταστολέας μεμβράνης) που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία για την ανάλυση των ισχυρών ανιόντων και των μονοσθενών και δισθενών κατιόντων.

Πίνακας 7:Χρωματογραφικές συνθήκες για την ανάλυση των ισχυρών ανιόντων και κατιόντων.

ΣΥΝΘΗΚΕΣ	ΙΣΧΥΡΑ ΑΝΙΟΝΤΑ	ΚΑΤΙΟΝΤΑ
Αντλία	Altech 325	Marathon IV
Στήλη διαχωρισμού	AS4A-SC	CS12
Προστήλη διαχωρισμού	AGA4-SC	CG12
Καταστολέας μεμβράνης	ASRS ULTRA II	CSRS ULTRA
Διάλυμα έκλουσης	1,7 mM NaHCO ₃ 1,8 mM Na ₂ CO ₃	20mM MSA
Ροή	2 ml/min	1 ml/min
Διάλυμα αναγέννησης	Ηλεκτρονικά, 50 mA	Ηλεκτρονικά, 100 mA
Ανιχνευτής	Altech 320	Dionex CMD II

Η reproducibility της μεθόδου είναι καλύτερη από 2%. Τα όρια ανίχνευσης ήταν 0.5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ για το NH_4^+ , 0.7 $\mu\text{mol L}^{-1}$ για τα PO_4^{3-} και 0.15 $\mu\text{mol L}^{-1}$ για τα NO_3^- .

7.3 ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΙ-ΕΛΕΓΧΟΙ

7.3.1 Σύγκριση Φασματοφ/τριας & Ιοντικής Χρωματογραφίας

Όπως έχει αναφερθεί ήδη η ιοντική χρωματογραφία είναι μια ιδιαίτερα αναγνωρισμένη και ευρύτατα χρησιμοποιούμενη τεχνική για την μελέτη της ιονικής σύστασης περιβαλλοντικών δειγμάτων. Τα πολλά πλεονεκτήματα της μεθόδου την καθιστούν ιδανική τεχνική για την ανάλυση ατμοσφαιρικών δειγμάτων (Pfaff et al. 1994, Lynch 1995).

Η χρωματογραφία είναι μια τεχνική ευρύτατη χρησιμοποιούμενη από την εργαστηριακή μας ομάδα, της οποίας η ακρίβεια έχει διαπιστωθεί μέσω διεργαστηριακών συγκρίσεων. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε να επιβεβαιωθεί η ακρίβεια των φασματοφωτομετρικών μεθόδων του Χλωριούχου Κασσιτέρου και του Ασκορβικού Οξέος μέσω της μελέτης της συσχέτισής τους με την ιοντική χρωματογραφία.

Πραγματοποιήθηκε ανάλυση μιας σειράς δειγμάτων συνολικής εναπόθεσης διαφόρων περιοχών, τόσο με την μέθοδο της Ιοντικής Χρωματογραφίας, όσο και με την μέθοδο του Ασκορβικού οξέος, προκειμένου να διαπιστωθεί το κατά πόσον τα αποτελέσματα της φασματοφωτομετρικής τεχνικής είναι αντικειμενικά. Η συσχέτιση των επιπέδων φωσφόρου που προσδιορίστηκαν σε 83 δείγματα και με τις δύο τεχνικές χημικής ανάλυσης ήταν πολύ καλή \rightarrow Ριοντικής/ Ρφασμ/τριας = 1.01 με $r^2 = 0.97$, πράγμα που συνηγορεί για την ορθότητα των αποτελεσμάτων της Μεθόδου του Ασκορβικού Οξέος.

Στη συνέχεια ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία για την μέθοδο του Χλωριούχου Κασσιτέρου. Η συσχέτιση των επιπέδων φωσφόρου που προσδιορίστηκαν σε 47 δείγματα τόσο με την φασματοφωτομετρική τεχνική, όσο και με την Ιοντική Χρωματογραφία ήταν καλή, με κλίση Ριοντικής/ Ρφασμ/τριας = 0.93 και $r^2 = 0.9$. Η παραπάνω διαπίστωση εξασφαλίζει την εγκυρότητα και της δεύτερης φασματοφωτομετρικής τεχνικής.

7.3.2 Μέσο Εκχύλισης & Διαλυτότητα Φωσφόρου

Προκειμένου να διερευνηθεί ο βαθμός και το είδος της επίδρασης του εκχυλιστικού μέσου (διαφοροποίηση διαλυτότητας φωσφορικών ειδών ανάλογα με το pH) και κατ' επέκταση του περιβάλλοντος του δείγματος στην διαλυτότητα του φωσφόρου, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση 47 (n) δειγμάτων με υπερκαθαρό και με φιλτραρισμένο, απαλλαγμένο από φώσφορο θαλασσινό νερό, σε λουτρό υπερήχων για 45 λεπτά.

Το υπερκαθαρό νερό ουσιαστικά αντιπροσωπεύει τη διαδικασία που λαμβάνει χώρα σε εργαστηριακές συνθήκες, ενώ το θαλασσινό νερό επιλέχθηκε ως εκχυλιστικό μέσο μιας και αντιπροσωπεύει με τον καλύτερο δυνατό τρόπο τις πραγματικές συνθήκες που επικρατούν στην φύση και τις οποίες απαντούν οι φωσφορικές ενώσεις που εναποτίθενται σε ωκεάνιες περιοχές.

Τα δείγματα επιλέχθηκαν έτσι ώστε να καλύπτουν ένα εύρος ιονικών συγκεντρώσεων και να ποικίλουν όσον αφορά στην οξύτητά τους (τιμές pH από 5.0 έως 8.4).

Με το πέρας της εκχύλισης ακολούθησε ανάλυση των δειγμάτων με την Μέθοδο του Χλωριούχου Κασσιτέρου. Οι μετρούμενες φωσφορικές συγκεντρώσεις (σε $\mu\text{g}/\text{l}$) και για τα δύο εκχυλιστικά μέσα συσχετίστηκαν. Παρατηρήθηκε άριστη συσχέτιση μεταξύ θαλασσινού και υπερκαθαρού νερού με κλίση ($P_{\text{nanopure}}/P_{\text{seawater}} = 0.99$ και $r^2 = 0.8$, πράγμα που αποδεικνύει ότι για το συγκεκριμένο είδος δειγμάτων τουλάχιστον, το εκχυλιστικό μέσο δεν επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τα επίπεδα διαλυτού φωσφόρου (DIP) των δειγμάτων.

Τα συμπεράσματα λοιπόν που προκύπτουν από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας για τα επίπεδα των φωσφορικών ενώσεων και τη συμπεριφορά τους σε υδατικά οικοσυστήματα, μπορούν να γενικευτούν χωρίς σημαντική αβεβαιότητα και στο γενικότερο θαλάσσιο περιβάλλον της Μεσογείου.

7.3.3 Μέθοδος Προσθήκης Γνωστής Ποσότητας

Η μήτρα δηλαδή το σύνολο των συστατικών που συνιστούν ένα δείγμα υπάρχει μεγάλη πιθανότητα να επηρεάζει με κάποια τρόπο την χημική ανάλυση, διαφοροποιώντας την πραγματική συγκέντρωση του δείγματος (θετικό ή αρνητικό σφάλμα).

Το παραπάνω φαινόμενο απαντάται συχνότερα σε αναλύσεις πολύπλοκων σχετικά δειγμάτων. Στις περιπτώσεις αυτές συνηθίζεται να χρησιμοποιείται η *Μέθοδος Προσθήκης Γνωστής Ποσότητας (Standard Addition Method)*.

Από τις πιο συνηθισμένες παραλλαγές της μεθόδου είναι η προσθήκη μίας ή περισσοτέρων δόσεων πρότυπου διαλύματος του αναλύτη, σε ίσες ποσότητες δείγματος. Υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες η μήτρα του δείγματος παραμένει αναλλοίωτη, ενώ το μόνο που διαφοροποιείται μετά από κάθε προσθήκη είναι η συγκέντρωση του αναλύτη. Μετά την μέτρηση των συγκεντρώσεων των δειγμάτων ο υπολογισμός του αγνώστου γίνεται είτε γραφικά, είτε υπολογιστικά με διάφορους τύπους.

Στη συνέχεια δίδονται εν συντομία τα αποτελέσματα από τις δοκιμές που έγιναν με την βοήθεια της παραπάνω τεχνικής, ώστε να πιστοποιηθεί η αντικειμενικότητα των μετρήσεων που αφορούν στον συνολικό, διαλυτό και οργανικό φώσφορο.

Προκειμένου λοιπόν να διαπιστωθεί εάν το περιβάλλον του δείγματος επηρεάζει τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας που σχετίζονται με τον Διαλυτό Φώσφορο, εφαρμόστηκε η Μέθοδος Γνωστής Προσθήκης. Σε δείγματα συνολικής εναπόθεσης έγινε προσθήκη γνωστών ποσοτήτων, πρότυπου διαλύματος φωσφορικών (KH_2PO_4). Ακολούθησε χημική ανάλυση των δειγμάτων με την διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε και σε όλα τα υπόλοιπα δείγματα (Standard Methods). Η ανάκτηση [Πειραματική Τιμή/ Θεωρητική Τιμή]×100] ήταν περίπου 100% με τυπική απόκλιση 3%.

Στη συνέχεια η ίδια διαδικασία εφαρμόστηκε σε δείγματα συνολικής εναπόθεσης, στα οποία έλαβε χώρα προσδιορισμός του Οργανικού Φωσφόρου. Ας σημειωθεί ότι αυτή τη φορά έγινε προσθήκη γνωστών ποσοτήτων διαλύματος οργανικού φωσφόρου (Αδενυλικού Οξέος). Σε δείγματα χαμηλής περιεκτικότητας σε φώσφορο η ανάκτηση κυμάνθηκε περίπου στα 88% με τυπική απόκλιση 7%. Οι ανακτήσεις ήταν καλύτερες σε δείγματα με υψηλότερη περιεκτικότητα σε φωσφορικά. Η ανάκτηση σε αυτήν την περίπτωση κυμάνθηκε περίπου στα 92% με τυπική απόκλιση 8%.

7.4 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ (INDUCTIVELY COUPLED PLASMA MASS SPECTROMETRY, ICP – MS)

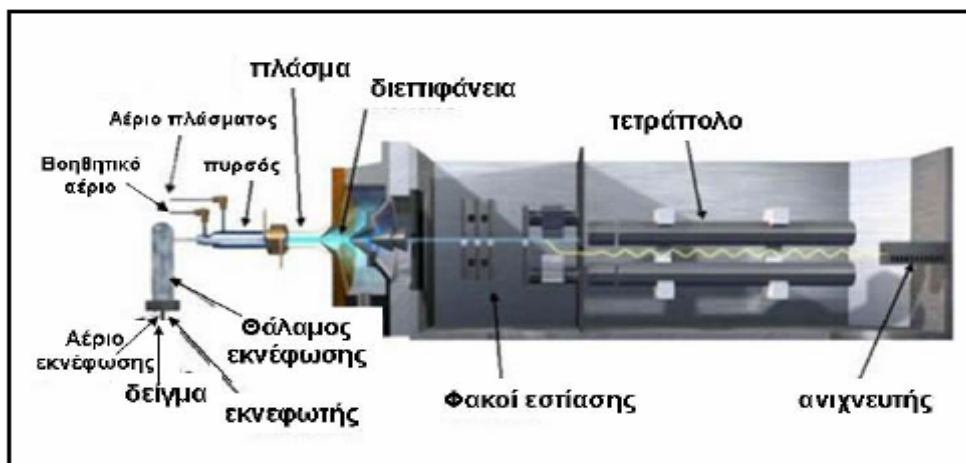
Η Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS) είναι μια τεχνική ευρύτατα χρησιμοποιούμενη για στοιχειακή ανάλυση, εξαιτίας της πληθώρας των πλεονεκτημάτων που συγκεντρώνει. Παρά το γεγονός ότι επιτρέπει την ταυτόχρονη ανάλυση πολλών στοιχείων, επιτυγχάνει χαμηλά όρια ανίχνευσης, παρουσιάζει υψηλού βαθμού εκλεκτικότητα, καλή επαναληψιμότητα, μεγάλη ευαισθησία, ακρίβεια και μικρούς χρόνους ανάλυσης, όπως όλες οι αναλυτικές τεχνικές παρουσιάζει και περιορισμούς ως προς τις εφαρμογές της. Πιο συγκεκριμένα, το ποσοστό των διαλυτών στερεών στο προς ανάλυση δείγμα πρέπει να ελέγχεται προσεκτικά, ώστε να μην υπερβαίνει το 0.2%, γιατί διαφορετικά λαμβάνει χώρα επικάθιση συστατικών της μήτρας στο φασματόμετρο. Επίσης ένα από τα κυριότερα πλεονεκτήματα της τεχνικής, η απλότητα των φασμάτων που παρέχει, μπορεί να λειτουργήσει εις βάρος της, κάνοντας τις φασματοσκοπικές παρεμποδίσεις δύσκολο να αποφευχθούν.

Στην παρούσα εργασία το ICP-MS χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της σύστασης ιζηματοπαγίδων, κρίνεται λοιπόν σκόπιμο να αναφερθούν συνοπτικά κάποια στοιχεία για την αρχή λειτουργίας και την οργανολογία της συγκεκριμένης τεχνικής.

Στο ICP-MS το πλάσμα, που αποτελείται από ιόντα, ηλεκτρόνια και ουδέτερα μόρια, σχηματίζεται από αέριο αργό (Ar) και χρησιμοποιείται για την ατομοποίηση και τον ιονισμό του αναλύτη στο υπό εξέταση δείγμα. Τα παραγόμενα ιόντα διέρχονται μέσα από τα διάφορα τμήματα του οργάνου και καταλήγουν στον αναλυτή μάζας, όπου γίνεται ο διαχωρισμός των ισοτόπων με βάση το λόγο μάζα/φορτίο (m/z). Η ένταση μιας κορυφής στο φάσμα μάζας, είναι ανάλογη με την ποσότητα του ισοτόπου στο δείγμα.

7.4.1 Οργανολογία

Η οργανολογία ICP-MS αποτελείται από τρία βασικά μέρη, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος, την πηγή ιόντων (πλάσμα αργού) και τον αναλυτή μάζας (Εικόνα 17).



Εικόνα 17: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης ICP-MS

Αναλυτικότερα η οργανολογία έχει ως εξής:

1. Σύστημα εισαγωγής δείγματος

Η πλειοψηφία των δειγμάτων που αναλύονται με ICP-MS, βρίσκονται σε μορφή διαλύματος. Το μεγαλύτερο μέρος του δείγματος οδηγείται στα απόβλητα, και μόνο το 1-5 % της αρχικής ποσότητας εισάγεται στο ICP-MS, όπου και μετατρέπεται σε αερόλυμα (aerosol), το οποίο ατομοποιείται και ιονίζεται μέσα στο πλάσμα. Τα δύο βασικότερα τμήματα του συστήματος εισαγωγής δείγματος είναι ο εκνεφωτής (nebulizer), όπου γίνεται η εκνέφωση του δείγματος και ο σχηματισμός του αερολύματος και ο θάλαμος εκνέφωσης (spray chamber), όπου γίνεται ο διαχωρισμός και η διαλογή των σχηματιζόμενων σταγόνων.

Το δείγμα εισάγεται στον εκνεφωτή (τυπική ταχύτητα ροής 1 mL/min), μέσω μιας περισταλτικής αντλίας, η οποία εξασφαλίζει σταθερή ταχύτητα ροής ανεξάρτητα από το ιξώδες του διαλύματος. Στον εκνεφωτή το δείγμα, υπό την επίδραση ροής αερίου αργού, διασπάται σε ένα νέφος πολύ λεπτών σταγονιδίων και μετατρέπεται σε αερόλυμα. Το αερόλυμα κατόπιν οδηγείται στο θάλαμο εκνέφωσης, όπου γίνεται η διαλογή των σταγόνων, με τις μεγαλύτερες και βαρύτερες να οδηγούνται στα απόβλητα και τις μικρότερες να κατευθύνονται προς το πλάσμα. Η διαλογή των σταγόνων αποτελεί απαραίτητο στάδιο της ανάλυσης, αφού το πλάσμα δεν είναι ικανό να διασπάσει τις μεγάλες σταγόνες και επομένως

μόνο οι μικρότερες (σταγονίδια διαμέτρου 5- 10 μ m) επιτρέπεται να εισέλθουν σε αυτό. Ένας δευτερεύων ρόλος του θαλάμου εκνέφωσης είναι η εξομάλυνση των παλμών που δημιουργούνται κατά τη λειτουργία της περισταλτικής αντλίας.

2. Πηγή ιόντων-Πλάσμα Αργού

Το θεμελιώδες στοιχείο της πηγής ιόντων είναι το πλάσμα αργού, για τη δημιουργία του οποίου απαιτείται ένας πυρσός (torch), ένα πηνίο ραδιοσυχνοτήτων (RF coil) και μια γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων (RF power).

Ο πυρσός αποτελείται από τρεις ομόκεντρους αγωγούς, κατασκευασμένους συνήθως από χαλαζία, μέσα από τους οποίους ρέει αέριο αργό. Το αργό χρησιμοποιείται ως αέριο πλάσματος, αλλά και για να κατευθύνει το πλάσμα στον πυρσό και το δείγμα στο πλάσμα. Επιπλέον το αέριο αργό συμβάλλει στη διατήρηση και σταθεροποίηση του πλάσματος ενώ παράλληλα προστατεύει τον πυρσό από την υψηλή θερμοκρασία που αναπτύσσεται στο πλάσμα.

Η έναρξη του ιονισμού γίνεται με τη βοήθεια του πηνίου και της γεννήτριας ραδιοσυχνοτήτων RF. Προκαλείται ηλεκτρική εκκένωση κατά την οποία απομακρύνονται τα πρώτα ηλεκτρόνια (seeds electrons) από τα άτομα αργού με συνέπεια τον ιονισμό του. Η εφαρμογή ισχύς RF στο πηνίο δημιουργεί ισχυρό ηλεκτρομαγνητικό πεδίο στο άκρο του πυρσού με αποτέλεσμα τα ελεύθερα ηλεκτρόνια να επιταχύνονται μέσα στο πεδίο, να συγκρούονται με άτομα αργού και να απομακρύνουν από αυτά επιπλέον ηλεκτρόνια. Αυτή η διαδικασία που ουσιαστικά αποτελεί τον “επαγόμενο ιονισμό” του αργού, ακολουθεί αλυσιδωτή αντίδραση που οδηγεί στη διάσπαση του αερίου σε άτομα, ιόντα και ηλεκτρόνια. Η μεταφορά ενέργειας που λαμβάνει χώρα κατά τη διεργασία αυτή είναι γνωστή ως “επαγόμενη σύζευξη”.

Στη συνέχεια το αερόλυμα του δείγματος εισάγεται μέσα στο πλάσμα, μέσω του αγωγού εισαγωγής δείγματος και υφίσταται μια σειρά από φυσικές μεταβολές ώστε να μετατραπεί σε ένα πολύ μικρό στερεό σωματίδιο. Ακολουθεί αεριοποίηση και ατομοποίηση του σωματιδίου μέσα στο πλάσμα, όπου τελικά μέσω κρούσεων με τα υψηλής ενέργειας ηλεκτρόνια (και σε μικρότερο ποσοστό με τα ιόντα αργού), τα άτομα του δείγματος ιονίζονται.

3. Διεπιφάνεια Πλάσματος-Αναλυτή Μάζας

Τα ιόντα που δημιουργούνται στο πλάσμα, διέρχονται από τον πυρσό του πλάσματος προς τον αναλυτή μαζών μέσω δύο μεταλλικών κώνων νικελίου, τον κώνο δειγματοληψίας και τον αποκορυφωτή, οι οποίοι με τη βοήθεια μιας μηχανικής αντλίας διατηρούνται σε πίεση περίπου 2 Torr. Ο ρόλος, των διεπιφανειών που παρεμβάλλονται είναι να εξασφαλίζουν την αποτελεσματική, συνεχή παροχή ιόντων από το πλάσμα, το οποίο λειτουργεί σε ατμοσφαιρική πίεση (760 Torr), προς το φασματόμετρο μάζας που βρίσκεται σε πίεση 10^{-6} Torr.

4. Σύστημα Εστίασης Ιόντων

Αμέσως μετά από τον αποκορυφωτή κώνο και πριν από τον αναλυτή μάζας είναι τοποθετημένο το σύστημα εστίασης ιόντων. Ο ρόλος των φακών εστίασης είναι να μεταφέρουν τον μέγιστο δυνατό αριθμό ιόντων του αναλύτη από την περιοχή του πλάσματος, στην περιοχή υψηλού κενού του αναλυτή μάζας. Επίσης, το σύστημα αυτό αποτρέπει την είσοδο στον αναλυτή μάζας και στον ανιχνευτή ουδέτερων μορίων, φωτονίων και συστατικών της μήτρας, τα οποία είναι δυνατόν να προκαλέσουν αστάθεια σήματος και αύξηση των επιπέδων θορύβου, επηρεάζοντας σημαντικά την απόδοση του συστήματος.

5. Αναλυτής μαζών

Τα ιόντα που εξέρχονται από το σύστημα των φακών εστίασης εισέρχονται στον αναλυτή μάζας, όπου και πραγματοποιείται ο διαχωρισμός τους ανάλογα με την τιμή του λόγου m/z .

Ο συνηθέστερα χρησιμοποιούμενος τύπος αναλυτή μάζας είναι ο τετραπολικός. Το τετράπολο αποτελείται από τέσσερις παράλληλες μεταλλικές ράβδους που δρουν ως ηλεκτρόδια. Ανά δύο οι ράβδοι συνδέονται μεταξύ τους με τέτοιο τρόπο, ώστε να σχηματίζουν ένα ζεύγος στον άξονα X και ένα στον άξονα Y. Κάθε ζεύγος ράβδων είναι συνδεδεμένο με μια πηγή συνεχούς και εναλλασσόμενης τάσης στην περιοχή ραδιοσυχνοτήτων (RF). Ανάλογα με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο, ιόντα συγκεκριμένου λόγου m/z διέρχονται μέσω των ράβδων και εστιάζονται στον ανιχνευτή, ενώ τα υπόλοιπα ιόντα (με διαφορετικούς λόγους m/z) εκτρέπονται από το τετράπολο.

6. Σύστημα Ανίχνευσης Ιόντων

Ο ανιχνευτής ιόντων (ion detector) βρίσκεται μετά τον αναλυτή μάζας και είναι το τελευταίο τμήμα του ICP-MS. Ο πιο συνηθισμένος τύπος ανιχνευτή που χρησιμοποιείται στα εμπορικά όργανα ICP-MS, είναι ο ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής (electron multiplier). Αποτελείται από μια σειρά δυνόδων στις οποίες εφαρμόζονται αυξανόμενα δυναμικά. Η δέσμη των ιόντων εξερχόμενη από τον αναλυτή μάζας, προσπίπτει στην πρώτη δύνοδο και προκαλεί την εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια αυτά, προσπίπτουν στη συνέχεια στη δεύτερη δύνοδο όπου παράγονται περισσότερα ηλεκτρόνια, τα οποία προσπίπτουν στην επόμενη δύνοδο και η διαδικασία αυτή συνεχίζεται. Η τυπική ενίσχυση του ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστή είναι 10⁶, το οποίο σημαίνει ότι από την αρχική πρόσκρουση των ιόντων στην πρώτη δύνοδο παράγονται τελικά 10⁶ ηλεκτρόνια στην έξοδο του ανιχνευτή.

7.4.2 Παρεμποδίσεις

Παρά την πληθώρα πλεονεκτημάτων η φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος παρουσιάζει αρκετά προβλήματα παρεμποδίσεων, οι οποίες διακρίνονται σε φασματοσκοπικές και μη φασματοσκοπικές.

Φασματοσκοπικές παρεμποδίσεις προκύπτουν από την παρουσία στο πλάσμα ενός ιόντος που έχει τον ίδιο λόγο m/z με το ιόν του αναλύτη και διακρίνονται στις ισοβαρικές, πολυατομικών ιόντων, διπλοφορτισμένων ιόντων καθώς και ιόντων οξειδίων. Παρακάτω σχολιάζονται γενικά οι προαναφερθείσες κατηγορίες παρεμποδίσεων.

Οι *ισοβαρικές παρεμποδίσεις* προκύπτουν από ισότοπα στοιχείων που παρουσιάζουν τον ίδιο λόγο m/z με αυτόν του αναλύτη. Συνήθως ισοβαρικές παρεμποδίσεις παρουσιάζονται στα ισότοπα μεγαλύτερης φυσικής αφθονίας, επομένως επηρεάζουν την πιο ευαίσθητη κορυφή. Επειδή οι συγκεκριμένες παρεμποδίσεις είναι προβλέψιμες από τους πίνακες φυσικής αφθονίας των ισωτόπων, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθούν διορθώσεις με την χρήση κατάλληλου λογισμικού.

Ένα σοβαρότερο πρόβλημα παρεμποδίσεων δημιουργείται από διάφορα *πολυατομικά ιόντα* που σχηματίζονται από αλληλεπιδράσεις μεταξύ πλάσματος και σωματιδίων της μήτρας του δείγματος ή της ατμόσφαιρας. Αυτός ο τύπος παρεμποδίσης απαντάται συχνότερα σε λόγους m/z μικρότερους από 82. Τα σχηματιζόμενα πολυατομικά ιόντα παρεμποδίζουν την ανίχνευση του προς ανάλυση ιόντος. Οι συνηθέστερες παρεμποδίσεις αυτής της κατηγορίας προκαλούνται από τα σωματίδια $^{40}\text{Ar}_2^+$, $^{40}\text{ArH}^+$, $^{16}\text{OH}^+$. Ορισμένες από τις παρεμποδίσεις αυτές μπορούν να διορθωθούν με μέτρηση τυφλού διαλύματος. Σε άλλες περιπτώσεις ωστόσο επιλέγεται διαφορετικό ισότοπο του αναλύτη.

Οι παρεμποδίσεις από *οξείδια και υδροξείδια* αποτελούν και τη σοβαρότερη κατηγορία φασματοσκοπικών παρεμποδίσεων για την τεχνική ICP-MS. Οφείλονται στα οξείδια και υδροξείδια που σχηματίζονται από τον ίδιο τον αναλύτη, από τα συστατικά της μήτρας, από τον διαλύτη και τα αέρια του πλάσματος. Σχεδόν όλα αυτά τα χημικά σωματίδια σχηματίζουν σε κάποιο βαθμό ιόντα MO^+ και MOH^+ (το M αντιπροσωπεύει τον αναλύτη ή ένα στοιχείο της μήτρας), με αποτέλεσμα την επικάλυψη κάποιων κορυφών των ιόντων του αναλύτη από τις κορυφές των σωματιδίων αυτών. Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται και οι παρεμποδίσεις που προέρχονται από διπλά φορτισμένα ιόντα. Οι συγκεκριμένες παρεμποδίσεις είναι δυνατό να αντιμετωπιστούν με ρύθμιση ορισμένων πειραματικών

παραμέτρων που επηρεάζουν το σχηματισμό των οξειδίων, όπως είναι η σύσταση των αερίων του πλάσματος, το ποσοστό και το είδος του απομακρυνόμενου διαλύτη, το μέγεθος του στομίου εισαγωγής δείγματος, ο τρόπος εισαγωγής δείγματος, το σύστημα φακών εστίασης.

Οι μη φασματοσκοπικές παρεμπόδισεις προκαλούνται κυρίως από υψηλές συγκεντρώσεις των συστατικών της μήτρας του δείγματος (μεγαλύτερες από 500–1000 $\mu\text{g/ml}$). Υπό την επίδραση αυτών, το σήμα του αναλύτη μειώνεται αν και υπό ορισμένες πειραματικές συνθήκες μπορεί να παρατηρηθεί και ενίσχυση του σήματος.

Οι επιδράσεις των συστατικών της μήτρας είναι δυνατό να ελαχιστοποιηθούν με αραιώση των διαλυμάτων, με αλλαγή της πορείας εισαγωγής του δείγματος ή με απομάκρυνση των συστατικών που προκαλούν παρεμπόδιση.

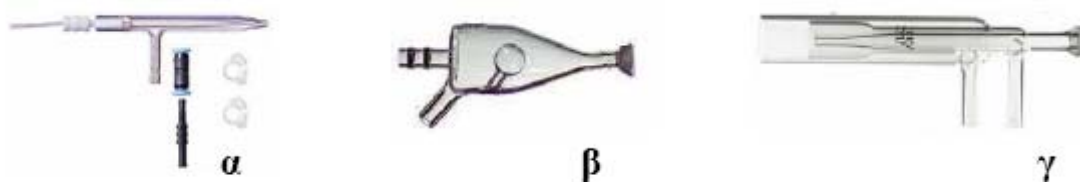
Η χρήση κατάλληλου εσωτερικού προτύπου είναι μια μεθοδολογία ευρέως χρησιμοποιούμενη προκειμένου να εξουδετερωθούν αρκετές από τις μη φασματοσκοπικές παρεμπόδισεις. Το εσωτερικό πρότυπο πρέπει να είναι ένα στοιχείο με μάζα και δυναμικό ιονισμού παρόμοια με εκείνα του αναλύτη. Παράλληλα, το στοιχείο που χρησιμοποιείται σαν εσωτερικό πρότυπο πρέπει να είναι σπάνιο στη φύση, ώστε να ελαχιστοποιείται η πιθανότητα να υπάρχει στο εξεταζόμενο δείγμα (π.χ. ^{115}In , ^{103}Rh , ^9Be , ^{232}Th).

7.4.3 Οργανολογίας ICP-MS στην παρούσα εργασία

Στην παρούσα εργασία για τον προσδιορισμό του περιεχομένου των δειγμάτων σε στοιχεία όπως ο σίδηρος και ο μόλυβδος (τα συγκεκριμένα αναφέρονται ενδεικτικά), χρησιμοποιήθηκε φασματόμετρο μάζας X Series ICP-MS (Thermo Electron Corporation, Winsford, UK), με τετραπολικό αναλυτή μαζών.

Το όργανο είναι εξοπλισμένο με ομόκεντρο πνευματικό εκνεφωτή από χαλαζία και θάλαμο εκνέφωσης από γυαλί (impact bead), στον οποίο γίνεται η διαλογή των σταγόνων του αερολύματος, έτσι ώστε μέρος αυτών να οδηγείται στο πλάσμα και οι υπόλοιπες να απομακρύνονται στα απόβλητα. Η εισαγωγή του δείγματος στον εκνεφωτή γίνεται με την βοήθεια περισταλτικής αντλίας (ταχύτητα ροής ~ 0.8 mL/min), ενώ οι αγωγοί εισαγωγής δείγματος και αποβλήτων είναι κατασκευασμένοι από ειδικό πολυμερές (tygon) και έχουν εσωτερική διάμετρο 0.508 mm και 1.422 mm αντίστοιχα. Ο πυρσός πλάσματος είναι από χαλαζία και φέρει στο άκρο του ένα γειωμένο μεταλλικό περίβλημα (shield), με σκοπό την βελτίωση της ευαισθησίας της τεχνικής. Ο αγωγός εισαγωγής δείγματος του πυρσού αυτού, έχει εσωτερική διάμετρο 1.5 mm.

Στο Σχήμα 18 παρουσιάζονται ο εκνεφωτής, ο θάλαμος εκνέφωσης και ο πυρσός πλάσματος που χρησιμοποιήθηκαν.



Εικόνα 18: Σχηματική απεικόνιση εκνεφωτή (α), θαλάμου εκνέφωσης (β), πυρσού πλάσματος (γ)

Η περιοχή της διεπιφάνειας μεταξύ πλάσματος και αναλυτή μάζας αποτελείται από τον κώνο δειγματοληψίας (sampler cone) και τον αποκορυφωτή κώνο (skimmer cone), που φαίνονται στην Εικόνα 19. Και οι δύο είναι κατασκευασμένοι από νικέλιο, και έχουν οπές διαμέτρου 1.0 mm και 0.75 mm (για τον κώνο δειγματοληψίας και τον αποκορυφωτή κώνο αντίστοιχα).



Εικόνα 19: Σχηματική απεικόνιση κώνου δειγματοληψίας (α) και αποκορυφωτή κώνου (β) της διάταξης ICP-MS

7.5 ΧΩΝΕΥΣΗ ΜΕ ΜΙΚΡΟΚΥΜΑΤΑ

Τα μικροκύματα είναι ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία, με συχνότητα από 0.3–300 GHz. Έχουν την ιδιότητα να μην ιονίζουν και να μην επηρεάζουν τη δομή των μορίων.

Η μοριακή κίνηση είναι αποτέλεσμα της μετανάστευσης των ιόντων ή της περιστροφής των διπόλων. Η ενέργεια των μικροκυμάτων κατανέμεται στην αγωγιμότητα των ιόντων και την περιστροφή των διπόλων (η 2η μεγαλύτερη σε ποσοστό).

7.5.1 Οργανολογία

Για τη χώνευση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε ο φούρνος μικροκυμάτων Berghof MWS 2. Η συσκευή χώνευσης (Εικόνα 20) αποτελείται από την γεννήτρια, τον οδηγό κυμάτων, την κοιλότητα των μικροκυμάτων, τον αναδευτήρα, τον κυκλοφορητή που προωθεί τα μικροκύματα και ένα περιστρεφόμενο δίσκο για να επιτυγχάνεται ομοιομορφία.



Εικόνα 20: Ο φούρνος μικροκυμάτων Berghof MWS 2

Η συγκεκριμένη τεχνική χώνευσης με μικροκύματα, σε κλειστά δοχεία προτιμήθηκε γιατί παρουσιάζει πληθώρα πλεονεκτημάτων. Έχει διαπιστωθεί ότι επιτυγχάνει υψηλές θερμοκρασίες σε πολύ μικρό χρόνο, απαιτεί μικρή ποσότητα οξέος, εμποδίζει απώλειες πτητικών στοιχείων και διασφαλίζει την ακρίβεια και αξιοπιστία των αποτελεσμάτων αφού το δείγμα δεν αλλοιώνεται μιας και δεν έρχεται σε επαφή με το περιβάλλον.

Τα δοχεία χώνευσης (digestion bomb DAP – 60K, 60ml/40bar) που χρησιμοποιήθηκαν (Εικόνα 20) ήταν κατασκευασμένα από τεφλόν ή πολυτετραφθοροαιθυλένιο $\{-(-F_2C - CF_2-)-_n\}$. Το υλικό αυτό είναι διαπερατό από την ενέργεια μικροκυμάτων και ασθενής αγωγός της θερμότητας, ενώ παράλληλα προσδίδει στα δοχεία χημική και θερμική σταθερότητα. Μεταξύ του δοχείου χώνευσης και του καπακιού υπάρχει ασφαλιστική δικλείδα (safety valve, rupture disc, 40bar) για την εκτόνωση των όποιων πιέσεων (λόγω

παραγωγής αέριων προϊόντων) δημιουργηθούν στο εσωτερικό του δοχείου κατά την διάρκεια της όλης διαδικασίας. Βέβαια επιβάλλεται ο χειρισμός των δοχείων να είναι ιδιαίτερα προσεκτικός. Καλό είναι να αποφεύγεται η χρήση των δοχείων για δείγματα με αυξημένη ποσότητα οργανικών ουσιών (πάνω από 0,25 g) και ανθρακικών αλάτων, αφού τότε παρατηρείται αυξημένη παραγωγή CO₂. Το παραπάνω οδηγεί σε υψηλές πιέσεις που ίσως να έχουν ως αποτέλεσμα τη δημιουργία σχισμής στο δοχείο με πιθανής απώλεια δείγματος.

7.5.2 Μέθοδος Χώνευσης-Δοκιμές Βελτιστοποίησης

Για να πραγματοποιηθεί ανάλυση δειγμάτων στερεής κατάστασης στο ICP-MS, πρέπει να προηγηθεί διαλυτοποίησή τους. Τα ιζήματα λοιπόν συνήθως υποβάλλονται σε διαδικασία χώνευσης παρουσία μεμονωμένων οξέων ή μιγμάτων τους, προκειμένου να εξασφαλίσουν πλήρη χώνευση του προς ανάλυση υλικού. Από τα πιο συνήθη χρησιμοποιούμενα μίγματα οξέων χώνευσης είναι αυτό του HNO₃ και HF ή του HNO₃ και HCl.

Ένα τέτοιο εγχείρημα επιχειρήθηκε για πρώτη στο εργαστήριο ECPL. Για το λόγο αυτό έπρεπε να επιλεγεί η καταλληλότερη μεθοδολογία χώνευσης για την μετέπειτα ανάλυση των δειγμάτων στο ICP-MS. Στην παρούσα μελέτη λοιπόν επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί κατά την διαδικασία χώνευσης μόνο HNO₃, αφού διαπιστώθηκε ότι μίγματά του με άλλα οξέα π.χ. HF, δεν ήταν συμβατά με τους κώνους δειγματοληψίας και τον θάλαμο εκνεφώσης του οργάνου.

Στην συνέχεια προκειμένου να επιλεγεί το καταλληλότερο πρόγραμμα χώνευσης πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με πιστοποιημένα υλικά. Πρόκειται για θαλάσσια ιζήματα που έχουν προκατεργαστεί ώστε να επιτευχθεί η ομογενοποίησή τους. Στην συνέχεια η περιεκτικότητά τους ως προς μια ποικιλία στοιχείων προσδιορίζεται με την βοήθεια τουλάχιστον τριών διαφορετικών τεχνικών για να προκύψει εν τέλει το πιστοποιημένο υλικό αναφοράς. Για την συγκέντρωση κάθε προσδιοριζόμενου στοιχείου παρέχεται και μία τυπική απόκλιση. Τα συγκεκριμένα δείγματα χρησιμοποιούνται ευρύτατα ως πρότυπα υλικά για την βαθμονόμηση αναλυτικών οργάνων, την εκτίμηση της ακρίβειας αναλυτικών τεχνικών και τον ποιοτικό έλεγχο γεωχημικών αναλύσεων.

Τα υλικά αυτά υπόκεινται σε χώνευση και το διάλυμα που προκύπτει αναλύεται στο ICP-MS. Έτσι καθίσταται δυνατός ο υπολογισμός της ανάκτησης για κάθε στοιχείο, μέσω της συσχέτισης της μετρούμενης και της πραγματικής συγκέντρωσης των δειγμάτων.

Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα διαφορετικά πιστοποιημένα υλικά (BCSS, GBW, Mess2, Mess3), τα οποία υποβλήθηκαν σε ένα εύρος διαδικασιών χώνευσης, που ακολουθούσαν τα πρότυπα της EPA για το πρόβλημα πρωτόκολλο κατά την χώνευση ιζημάτων. Παρατηρήθηκε λοιπόν ότι τα ποσοστά ανάκτησης για τα διάφορα υπό μελέτη στοιχεία βελτιώθηκαν κατά πολύ με την αύξηση του χρόνου παραμονής του δείγματος σε υψηλές θερμοκρασίες.

Ενδεικτικά στο πίνακα που ακολουθεί δίδεται το ποσοστό ανάκτηση για κάποια από το υπό προσδιορισμό στοιχεία, για τα δύο κύρια προγράμματα χώνευσης που χρησιμοποιήθηκαν στο φούρνο μικροκυμάτων. Χαρακτηριστικό είναι ότι και για τα δύο πρότυπα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, τα ποσοστά ανάκτησης αυξήθηκαν κατά την διαδικασία χώνευσης 2. Μάλιστα για το Mess 3 η ανάκτηση σχεδόν διπλασιάστηκε. Η μόνη ουσιαστική διαφορά μεταξύ των μεθόδων 1 και 2 είναι ότι στην δεύτερη διαδικασία, η οποία και επιλέχθηκε τελικά ως βέλτιστη, είχαν διπλασιαστεί οι χρόνοι παραμονής των δειγμάτων σε θερμοκρασία 180°C.

Πίνακας 8: Διαφοροποίηση ποσοστών ανάκτησης ανάλογα με το είδος του προγράμματος χώνευσης.

Υλικό	Είδος Χώνευσης	44Ca	53Cr	55Mn	57Fe	62Ni	63Cu	66Zn	207Pb
Mess 2	%Ανάκτηση 1	-	42.78	92.92	86.13	92.10	91.57	94.55	91.88
	%Ανάκτηση 2	-	50.58	94.95	89.12	93.09	99.77	100.78	92.49
Mess 3	%Ανάκτηση 1	72.33	25.90	53.92	52.44	57.20	58.89	66.68	59.18
	%Ανάκτηση 2	98.42	67.15	93.96	91.37	90.58	97.28	100.10	95.72

Η βελτιστοποιημένη διαδικασία χρησιμοποιήθηκε στη συνέχεια για την χώνευση των ιζηματοπαγίδων και των φίλτρων των αερολυμάτων. Το προς ανάλυση ίζημα από τις παγίδες όπως έχει ήδη αναφερθεί (παράγραφος 6B3) συγκεντρώνονταν μετά από διήθηση σε φίλτρο. Το φίλτρο (είτε του αερολύματος, είτε των ιζηματοπαγίδων) και 5ml πυκνού νιτρικού οξέος 65% τοποθετούνται σε δοχείο χώνευσης και αφήνεται 20 λεπτά σε ηρεμία, προκειμένου να ξεκινήσει η διαδικασία διαλυτοποίησης και να διαφύγει το παραγόμενο CO₂. Το νιτρικό οξύ σε υψηλές θερμοκρασίες δρα οξειδωτικά άρα και έχει καθοριστικό ρόλο στην διάσπαση των

οργανικών ουσιών. Στη συνέχεια τα δοχεία χώνευσης σφραγίζονται και τοποθετούνται στο φούρνο μικροκυμάτων.

Το τελικό πρόγραμμα που επιλέχθηκε για την χώνευση των δειγμάτων αποτελείται από τρία στάδια και δίδεται στον Πίνακα 9.

Πίνακας 9: Πρόγραμμα χώνευσης με σύστημα μικροκυμάτων.

Στάδιο	1	2	3
Θερμοκρασία (°C)	180	180	100
Ισχύς %	99	99	80
Χρόνος (min)	30	30	20

Αφού ολοκληρωθεί το πρόγραμμα χώνευσης το περιεχόμενο των δοχείων μεταφέρεται σε μπουκάλι από πολυαιθυλένιο, αφού έχει γίνει προσθήκη 5ml υπερκαθαρού νερού για να απομακρυνθούν τα όποια υπολείμματα δείγματος από το δοχείο χώνευσης. Έπειτα το δείγμα αποθηκεύεται στο ψυγείο μέχρι τη στιγμή της ανάλυσης του με φασματομετρία μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος. Ας σημειωθεί ότι με κάθε σειρά δειγμάτων αναλύονταν και ένα λευκό φίλτρο, ώστε να καθίσταται δυνατός ο προσδιορισμός τυχόν επιμολύνσεων από το φίλτρο αυτό καθαυτό αλλά και από το χρησιμοποιούμενο διάλυμα νιτρικού οξέος. Η τιμή των λευκών αφαιρούνταν από αυτές των δειγμάτων.

Όσον αφορά δε στην ανάλυση των διαλυμάτων στο ICP-MS πρέπει να αναφερθεί ότι κάθε εργαστηριακή μέρα λάμβανε χώρα παράλληλα με την ανάλυση των δειγμάτων και κατασκευή πρότυπης καμπύλης από πρότυπα πιστοποιημένα διαλύματα της εταιρίας CPI International. Οι καμπύλες αναφοράς των προτύπων είχαν πολύ καλή γραμμικότητα ($r^2=0,9999$) και χρησιμοποιούνταν από το λογισμικό του οργάνου προκειμένου να επιτευχθεί ο τελικός προσδιορισμός της συγκέντρωσης των δειγμάτων ως προς τα στοιχεία ενδιαφέροντος: Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd και Pb. Τα όρια ανίχνευσης (σε $\mu\text{g/L}$) που υπολογίστηκαν για τα συγκεκριμένα στοιχεία είναι τα εξής: Al=1.48, Ca=153.24, Ti=0.35, V=0.38, Cr=3.33, Mn=0.04, Fe=8.20, Ni=0.12, Cu=0.76, Zn=11.22, Cd=0.02 και Pb=0.24.

7.5.3 Επιλογή Ισοτόπων –Διεργαστηριακές συγκρίσεις

Το επόμενο βήμα ήταν να επιλεγεί για κάθε στοιχείο το ισότοπο που αντιπροσωπεύει καλύτερα, πιο ποσοτικά τις πραγματικές συγκεντρώσεις του στοιχείου σε ένα δείγμα. Χρησιμοποιήθηκαν και πάλι τα προαναφερθέντα πιστοποιημένα υλικά και εξετάστηκαν οι αποδόσεις για κάθε ισότοπο. Στο τέλος έγινε μια πρώτη επιλογή ισοτόπων βάση των υψηλότερων ποσοστών ανάκτησης. Στον Πίνακα 10 δίδονται τα ισότοπα που επελέγησαν καθώς και τα ποσοστά ανάκτησης για κάθε ένα από αυτά. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι οι τιμές που αναγράφονται στον πίνακα είναι μέσες τιμές από τα όσα έχουν προκύψει για τα 4 διαφορετικά υλικά αναφοράς. Για τα περισσότερα στοιχεία οι ανακτήσεις ήταν αρκετά καλές, αν ληφθεί δε υπόψιν και η τυπική απόκλιση που δίδεται για τα πιστοποιημένα υλικά οι ανακτήσεις του πίνακα θα είναι ακόμα καλύτερες.

Πίνακας 10: Ποσοστά ανάκτησης ισοτόπων σε πιστοποιημένα υλικά αναφοράς.

	27Al	44Ca	47Ti	51V	53Cr	55Mn	57Fe	60Ni	63Cu	66Zn	111Cd	207Pb
% Ανάκτηση	26.2	97.06	16.5	67.9	61.7	93.8	90.9	97.7	94.2	98.4	120.66	97.7
Τυπική Απόκλιση	7.8	15.34	16.3	10.0	11.0	1.7	2.5	3.8	9.1	7.3	8.58	9.8

Τα ποσοστά ανάκτησης για τα στοιχεία: Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn και Pb είναι πολύ ικανοποιητικά, αφού κυμαίνονται από 91%-99%. Οι ανακτήσεις για το V και το Cr είναι λίγο χαμηλότερες σε σχέση με των άλλων στοιχείων, χωρίς όμως να αποκλείουν την δυνατότητα ποσοτικού προσδιορισμού. Κάτι ανάλογο συμβαίνει και με το Cd, το οποίο έχει λίγο υψηλότερη ανάκτηση.

Τα στοιχεία Al και Ti συμπεριφέρονται με όμοιο τρόπο, παρουσιάζοντας πολύ χαμηλά ποσοστά ανάκτησης. Το συγκεκριμένο βέβαια είναι αναμενόμενο μιας και απαντώνται στα ιζήματα ως δυσδιάλυτα οξείδια, πράγμα που σημαίνει ότι για την πλήρη διάσπασή τους απαιτούνται ιδιαίτερες ισχυρές συνθήκες. Σε αυτό το σημείο βέβαια πρέπει να σημειωθεί ότι τα δείγματα που εξετάζονται στην παρούσα μελέτη δεν έχουν όμοια μήτρα με τα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς του Πίνακα 10. Πρόκειται για περιβαλλοντικά δείγματα πιο «ήπιας» σύστασης, για τα οποία όμως δεν υπήρχαν διαθέσιμα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς. Στη συνέχεια λοιπόν θα παρουσιαστούν και άλλες διεργαστηριακές συγκρίσεις

που έλαβαν χώρα και συνηγορούν ως προς την ορθότητα των αποτελεσμάτων ακόμα και για αυτά τα στοιχεία.

Για να επιτευχθεί και ένας δεύτερος έλεγχος της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων κάποια δείγματα αναλύθηκαν τόσο με το ICP-MS, όσο και με άλλες τεχνικές π.χ. GF-AAS και XRF.

1) **GF-AAS**

Μια σειρά από τα φίλτρα (n=44) των δειγμάτων συνολικής εναπόθεσης που αναφέρονται στον Πίνακα 11 χωνεύτηκαν στο εργαστήριο Laboratoire d' Oceanographie de Villefrance, CNRS στην Γαλλία. Στη συνέχεια το περιεχόμενό τους ως προς διάφορα μέταλλα προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Απορρόφησης-Φούρνου Γραφίτη (Graphite Furnace-Atomic Absorption Spectroscopy, GF-AAS). Τα ίδια δείγματα αναλύθηκαν και με τη μέθοδο του ICP-MS και τα αποτελέσματα που προέκυψαν συσχετίστηκαν με αυτά από την GF-AAS. Στον πίνακα που ακολουθεί δίδονται, για όσα στοιχεία ήταν κοινά και στις δύο μεθόδους, οι κλίσεις των συσχετίσεων και το r^2 . Το ενδιαφέρον με τη συγκεκριμένη συσχέτιση είναι πως επειδή τα δείγματα είχαν ήδη χωνευτεί, οπότε και δεν μεσολαβεί διαδικασία χώνευσης είναι δυνατόν να ελεγχθεί η αξιοπιστία των μετρήσεων σε διαλυτά δείγματα.

Πίνακας 11: Συσχέτιση αποτελεσμάτων GF-AAS και ICP-MS.

	Al	Fe	Zn	Cd	Pb
Κλίση GF-AAS/ ICP-MS	0.6	0.96	0.88	1.48	1.64
r^2	0.99	0.98	0.97	0.89	0.88
n	42	44	39	40	41

Τα αποτελέσματα για τον Fe και τον Zn συσχετίζονται πολύ καλά. Αντίθετα οι τιμές για το Al, Cd και Pb παρουσιάζουν μια κάποια απόκλιση, η οποία αποδίδεται στην χρήση διαφορετικών προτύπων κατά την διαδικασία βαθμονόμησης των οργάνων.

Αλλωστε σε δεύτερη διεργαστηριακή σύγκριση που παρουσιάζεται στην επόμενη παράγραφο φαίνεται ότι οι τιμές του Al είναι αποδεκτές, ενώ οι ανακτήσεις από πρότυπα υλικά συνηγορούν για την επάρκεια των μετρήσεων που αφορούν στο Cd και στον Pb.

2) XRF

Ένας αριθμός δειγμάτων από αερολύματα (n=20) που συλλέχθηκαν στην Φινοκαλιά στάλθηκαν στην Αθήνα στο εργαστήριο του ΕΛΚΕΘΕ. Εκεί προσδιορίστηκε το περιεχόμενό τους ως προς κάποια στοιχεία (Πίνακας 12) μέσω Φασματοσκοπίας Φθορισμού Ακτίνων Χ (X-ray Fluorescence, XRF), η οποία και έχει το πλεονέκτημα της μη καταστροφής του δείγματος. Η ιδιότητα αυτή της μεθόδου επέτρεψε τον επαναπροσδιορισμό των συγκεντρώσεων των δειγμάτων και με την βοήθεια του ICP-MS.

Τα φίλτρα λοιπόν επέστρεψαν στην Κρήτη, στο εργαστήριο ECPL, όπου και χωνεύτηκαν με την μέθοδο που επελέγη ως ορθότερη στην παράγραφο 7.5.2. Στην συνέχεια τα δείγματα αναλύθηκαν στο ICP-MS και τα αποτελέσματα συσχετίστηκαν με αυτά της τεχνικής XRF. Τα όσα προέκυψαν για τα κοινά στοιχεία των δύο ειδών ανάλυσης δίδονται στον Πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 12: Συσχέτιση αποτελεσμάτων XRF και ICP-MS.

	Al	Fe	Ca	V	Mn
Κλίση XRF/ICP-MS	1.03	1.08	0.93	0.89	0.99
r²	0.97	0.83	0.99	0.76	0.90
n	20	20	20	20	20

Οι συσχετίσεις είναι πολύ καλές, πράγμα που επιβεβαιώνει, για τα συγκεκριμένα στοιχεία τουλάχιστον, την πληρότητα της διαδικασίας χώνευσης, αλλά και την ορθότητα των αποτελεσμάτων του ICP-MS.

8. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΣΥΝΟΛΙΚΗΣ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗΣ

8.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΠΑΡΑΓΡΑΦΟΣ

Τις τελευταίες δεκαετίες έχει γίνει προφανές ότι η ατμόσφαιρα αποτελεί σημαντικότερο μονοπάτι για την μεταφορά φυσικού και ρυπογόνου υλικού, π.χ. σκόνης, αζωτούχων ενώσεων, βαρέων μετάλλων, οργανικών ειδών, από τις ηπείρους, στις παραθαλάσσιες περιοχές και στις ανοιχτές θάλασσες.

Σε κάποιες περιπτώσεις μάλιστα, ανάλογα με την γεωγραφική θέση και τις μετεωρολογικές συνθήκες, η ατμόσφαιρα μπορεί να γίνει ο κυρίαρχος μηχανισμός για την εναπόθεση αυτών των ουσιών σε ωκεάνιες περιοχές. Χαρακτηριστικό τέτοιο παράδειγμα αποτελεί η Μεσόγειος θάλασσα, η οποία είναι σαφέστατα ένα oligotroφικό σύστημα. Έχει προταθεί λοιπόν ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση είναι ένας από τους βασικότερους τρόπους εμπλουτισμού του θαλάσσιου περιβάλλοντος της Μεσογείου με θρεπτικά συστατικά (άζωτο και φώσφορος) και ιχνοστοιχεία (σίδηρος), απαραίτητα για την ανάπτυξη της βιολογικής δραστηριότητας στην περιοχή (Duce et al, 1991).

Από τη στιγμή που παρατηρήθηκε ότι η εισροή ουσιών από την ατμόσφαιρα δύναται να διαφοροποιήσει τις επικρατούσες συνθήκες σε ένα θαλάσσιο οικοσύστημα, επηρεάζοντας την παραγωγικότητα και τους βιογεωχημικούς κύκλους κάποιων στοιχείων, η μελέτη της καθίσταται κύριας σημασίας. Έτσι πρόσφατα η έρευνα έχει αρχίσει να εστιάζει στην καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, στοχεύοντας στην ποσοτικοποίηση και γεωγραφική κατανομή των ατμοσφαιρικών ροών κάποιων ουσιών.

Παρόλα αυτά όμως δεν υπάρχει καμιά εργασία που να εστιάζει σε ταυτόχρονες μετρήσεις των εναποθέσεων αζώτου και φωσφόρου σε διάφορες περιοχές, σε όλο το εύρος της Μεσογείου. Προς αυτήν την κατεύθυνση λοιπόν προσανατολίζεται μέρος της παρούσας μελέτης.

Στην ενότητα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τις διαλυτές μορφές φωσφόρου και αζώτου, σε δείγματα συνολικής εναπόθεσης (ταυτόχρονη συλλογή υγρής και ξηρής εναπόθεσης), σε μια σειρά σταθμών που καλύπτουν τόσο την Δυτική, όσο και την Ανατολική Μεσόγειο (παράγραφος 6Α).

Έλαβε χώρα ποσοτικός προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των δειγμάτων ως προς τα προαναφερθέντα είδη ενώσεων, ενώ παράλληλα υπολογίστηκε η μηνιαία και ετήσια εναπόθεση αζώτου και φωσφόρου.

Επιπλέον ο μεγάλος αριθμός δειγμάτων και το πλήθος των διάσπαρτων στα παράλια της Μεσογειακής Λεκάνης, δειγματοληπτικών σταθμών, επέτρεψαν τη διερεύνηση της χωρικής και εποχικής διακύμανσης τόσο του διαλυτού φωσφόρου όσο και του διαλυτού αζώτου.

Η εναπόθεση φωσφόρου θα συσχετιστεί με τα επίπεδα βροχόπτωσης και την εναπόθεση σκόνης (όπως αυτή υπολογίζεται από μετρήσεις Al και Fe) ώστε να εκτιμηθεί το κατά πόσο αυτοί οι παράγοντες σχετίζονται ή όχι με την αυξημένη εναπόθεση φωσφορικών ενώσεων στις υπό μελέτη περιοχές.

Εκτός από την συνολική εναπόθεση ανόργανου αζώτου, προσδιορίστηκε και η εναπόθεση των επιμέρους συστατικών του NO_3^- και NH_4^+ και υπολογίστηκε η σχετική συνεισφορά τους στην σύσταση του DIN. Η συσχέτιση των εναποθέσεων με τα επίπεδα βροχόπτωσης οδήγησε στην διεξαγωγή συμπερασμάτων για το ποιος είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός στην εναπόθεση των αζωτούχων ενώσεων.

Στην συνέχεια προσδιορίστηκε ο λόγος DIN/DIP και εξετάστηκε η διαφοροποίηση του σε σχέση με την θέση των σταθμών δειγματοληψίας στην Μεσογειακή λεκάνη. Έτσι προέκυψαν συμπεράσματα για την χωρική διακύμανση του λόγου DIN/DIP στην υπό μελέτη περιοχή.

8.2 ΑΝΟΡΓΑΝΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΣ ΚΑΙ ΑΖΩΤΟ

8.2.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων DIN & DIP για το 2001-2002

Σε 10 σταθμούς, κατάλληλα επιλεγμένους ώστε να καλύπτουν τα σημαντικότερα από αναλυτικής σκοπιάς σημεία στα παράλια της Μεσογείου, συλλέχθηκαν περίπου 110 μηνιαία δείγματα συνολικής εναπόθεσης. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε την ίδια χρονική περίοδο (ταυτόχρονα) και στις 10 περιοχές και διήρκησε από τον Ιούνιο του 2001 έως και τον Μάιο του 2002. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθεί ότι η δειγματοληψία στην περιοχή GOZO έλαβε χώρα σχεδόν ένα χρόνο αργότερα σε σχέση με αυτές των υπόλοιπων σταθμών (Μάρτιος 2002-Φλεβάρης 2003).

Στον χάρτη που ακολουθεί δίδονται οι σταθμοί δειγματοληψίας.



Εικόνα 21: Γεωγραφική θέση των σταθμών δειγματοληψίας στην λεκάνη της Μεσογείου (Κόκκινο για τους κύριους και ροζ για τους δευτερεύοντες σταθμούς).

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για το περιεχόμενο των δειγμάτων σε διαλυτό φώσφορο και άζωτο, δίδονται στους Πίνακες 13 και 14.

Σε κάποια από τα κελιά δεν αναγράφονται τιμές. Το παραπάνω συμβαίνει είτε επειδή εκείνο το μήνα δεν ήταν δυνατή η συλλογή δείγματος, είτε επειδή κατά την διαδικασία αξιολόγησης των αποτελεσμάτων κρίθηκε ότι κάποια δείγματα έπρεπε να παραληφθούν, λόγω επιμολύνσεων ή προβλημάτων κατά τη συλλογή τους (π.χ. ύπαρξη διαρροής).

Ας σημειωθεί ότι τα αποτελέσματα που θα παρουσιαστούν στην συνέχεια για το διαλυτό άζωτο και φώσφορο είναι η πρώτη ολοκληρωμένη δουλειά που αφορά στην συνολική εναπόθεση αυτών των ειδών στην Δυτική Μεσόγειο. Επίσης είναι η πρώτη μελέτη που απαντάται στην βιβλιογραφία για την εναπόθεση DIN και DIP σε ολόκληρη την λεκάνη της Μεσογείου. Έτσι χρήζει ιδιαίτερης σημασίας αφού πλέον παρέχει τη δυνατότητα άμεσης σύγκρισης της εναπόθεσης μεταξύ Δυτικής και Ανατολικής λεκάνης.

Πίνακας 13: Μηνιαίες τιμές ροής DIN (mmol/m²) σε δείγματα Συνολικής Εναπόθεσης σε σταθμούς ανά τη Μεσόγειο

DIN	Cap Spartel	Cap Bear	Ostriconi	Mahdia	Gozo	Finokalia	Mitilini	Alexandria	Capo Greco	Akkuyu
Ιουν	-	1.7	0.8	0.1	3.0	1.7	-	28.79	1.4	0.6
Ιουλ	1.7	3.1	1.5	1.2		1.6	0.5	11.70	2.9	0.5
Αυγ	1.3	1.2	1.0	1.0	2.9	1.3	1.3	-	4.8	-
Σεπτ	2.4	3.2	3.4	1.0	4.0	1.4	0.7	-	-	0.7
Οκτ	1.1	4.3	1.2		3.0	2.8	2.5	-	1.4	2.6
Νοέμ	2.4	4.1	5.0	3.3	3.9	3.6	4.2	1.63	-	6.4
Δεκ	3.2	0.8	3.5		-	12.8	4.0		-	6.0
Ιαν	0.7	-	0.7	0.7	6.1	2.5	1.5	0.93	10.9	-
Φεβ	2.9	-	3.1	2.7	7.6	3.0	2.5	0.07	-	2.6
Μαρ	4.8	5.7	0.5	1.7	-	-	4.4		6.2	2.9
Απρ	3.0	4.0	2.5	4.0	6.2	2.8	-	0.04	-	2.4
Μάιος	-	10.2	2.2	2.5	1.8	2.9	-		0.2	0.8

Οι μηνιαίες τιμές εναπόθεσης για το DIN κυμάνθηκαν από 0.0 έως 28.8mmol/m², με μέσο όρο 3.2mmol/m² και τυπική απόκλιση 3.6mmol/m².

Πίνακας 14: Μηνιαίες τιμές ροής DIP (μmol/m²) σε δείγματα Συνολικής Εναπόθεσης σε σταθμούς ανά τη Μεσόγειο

DIP	Cap Spartel	Cap Bear	Ostriconi	Mahdia	Gozo	Finokalia	Mitilini	Alexandria	Capo Greco	Akkuyu
Ιουν	-	36.7	31.4	20.7	73.4	37.1	-	91.2	22.8	13.7
Ιουλ	81.5	31.6	32.3	4.3		19.9	3.0	76.6	34.0	14.6
Αυγ	0.0	18.3	9.5	16.4	19.5	18.1	17.3	-	26.7	-
Σεπτ	39.9	24.4	42.7	11.9	26.5	15.1	18.7	-	14.7	15.6
Οκτ	32.2	46.0	33.6		21.7	19.9	24.6	-	22.6	31.8
Νοέμ	8.7	22.5	76.7	60.2	57.1	23.0	30.8	68.3	21.8	44.4
Δεκ	33.1	3.1	28.6		-	43.6	61.3		11.8	48.1
Ιαν	9.2	-	11.2	26.9	6.9	5.9	17.4	14.1	126.6	-
Φεβ	96.1	-	25.9	75.6	12.9	11.4	21.2	50.9	35.6	21.0
Μαρ	93.2	37.0	80.4	51.2	-	-	42.9		108.8	92.4
Απρ	113.0	161.7	36.0	59.5	47.5	25.9	-	48.5	-	34.8
Μάιος	-	96.9	56.1	44.5	30.3	10.8	-		4.1	83.6

Σε γενικές γραμμές οι μηνιαίες τιμές εναπόθεσης για τον DIP κυμαίνονται από 0.0 έως 161.7μmol/m², με μέσο όρο 38.4μmol/m² και τυπική απόκλιση 30.5μmol/m².

8.2.2 Σχετική συνεισφορά NH_4^+ & NO_3^- ιόντων στο συνολικό DIN

Από τις τιμές που παρουσιάστηκαν ήδη για το ανόργανο άζωτο προσδιορίστηκε η ετήσια εναπόθεση του για κάθε σταθμό και τα αποτελέσματα δίδονται στον Πίνακα 15.

Αφού τα νιτρικά και τα αμμωνιακά ιόντα είναι οι κυριότερες μορφές με τις οποίες το διαλυτό ανόργανο άζωτο απαντάται στην ατμόσφαιρα, έλαβε χώρα προσδιορισμός της συνεισφοράς των δύο αυτών ειδών στην εναπόθεση DIN. Έτσι στις τελευταίες στήλες του πίνακα δίδονται τα ποσοστά με τα οποία τα NH_4^+ και NO_3^- ιόντα συμμετέχουν στο συνολικό διαλυτό άζωτο που εναποτίθεται μέσω υγρής και ξηρής εναπόθεσης.

Πίνακας 15: Ποσόστωση NH_4^+ και NO_3^- ιόντων στην εναπόθεση DIN

Μεσόγειος	Τοποθεσία	Συνολικό DIN mmol/(m ² y)	N από NO_3^- mmol/(m ² y)	N από NH_4^+ mmol/(m ² y)	% NO_3^-	% NH_4^+
Δυτική Λεκάνη	Cap Spartel	28.2	18.0	10.2	63.8	36.2
	Cap Bear	45.9	27.8	18.1	60.5	39.5
	Ostriconi	25.4	15.9	9.5	62.6	37.4
Κεντρική Λεκάνη	Mahdia	18.1	11.7	6.4	64.8	35.2
	Gozo	46.1	33.5	12.6	72.6	27.4
Ανατολική Λεκάνη	Finokalia	39.7	26.9	12.8	67.9	32.1
	Mitilini	28.9	18.1	10.8	62.5	37.5
	Alexandria	77.9	20.4	57.5	26.1	73.9
	Capo Greco	47.7	22.3	25.4	46.7	53.3
	Erdemli	107.0	58.0	49.0	54.2	45.8
	Akkuyu	30.6	19.2	11.5	62.5	37.5

Τα NO_3^- ιόντα είναι η επικρατούσα μορφή ανόργανου αζώτου στους περισσότερους σταθμούς. Μάλιστα από τις τιμές των δύο τελευταίων στηλών του πίνακα φαίνεται ότι η συμμετοχή τους στην εναπόθεση DIN είναι σχεδόν διπλάσια από αυτή των NH_4^+ ιόντων. Στο σταθμό Capo Greco της Κύπρου η συνεισφορά NO_3^- και NH_4^+ ιόντων δείχνει να είναι ισόποση, ενώ η Αλεξάνδρεια είναι ο μοναδικός σταθμός στον οποίο η αμμωνία έχει κυρίαρχο ρόλο. Φαίνεται δε ότι στο σταθμό της Αιγύπτου το ποσοστό αζώτου που εναποτίθεται ως αμμωνία είναι τριπλάσιο σε σχέση με αυτό που εναποτίθεται ως νιτρικά. Στην συγκεκριμένη περιοχή λοιπόν πιθανότατα υπάρχει κάποια έντονη τοπική πηγή αμμωνιακών ιόντων.

Όσον αφορά συνολικά στην κάθε υπό-λεκάνη της Μεσογείου φαίνεται ότι και στις δύο περιοχές η μορφή που κυριαρχεί στην εναπόθεση αζώτου είναι τα νιτρικά ιόντα. Όμως το ποσοστό των νιτρικών είναι λίγο υψηλότερο στην Δυτική λεκάνη (62% νιτρικά έναντι 38% αμμωνιακά ιόντα) σε σχέση με την Ανατολική (53% νιτρικά έναντι 47% αμμωνιακά ιόντα). Η διαφορά αυτή οφείλεται στις πολύ αυξημένες εναποθέσεις αμμωνιακών ιόντων της Αλεξάνδρειας. Αν αυτές οι τιμές εξαιρεθούν τα ποσοστά κυμαίνονται σε πολύ κοντινά επίπεδα.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθούν κάποια στοιχεία για τις ιδιαιτερότητες των μορφών διαλυτού αζώτου, ώστε να γίνει δυνατή η ερμηνεία των όσων αναγράφονται στον Πίνακα 15.

Τα νιτρικά και αμμωνιακά ιόντα έχουν διαφορετικές ιδιότητες, ενώ η πλειονότητα τους βρίσκεται σε διαφορετικού μεγέθους σωματίδια. Έχει παρατηρηθεί ότι κατανέμονται τα πρώτα κυρίως στα αδρά και τα δεύτερα στα λεπτά σωματίδια.

Πιο συγκεκριμένα τα αμμωνιακά ιόντα σχηματίζονται από δευτερογενείς διεργασίες και για το λόγο αυτό βρίσκονται στα λεπτά σωματίδια σε ποσοστό μεγαλύτερο του 97%.

Τα νιτρικά ιόντα απαντώνται στην κατηγορία τόσο των λεπτών όσο και των αδρών σωματιδίων. Στα λεπτά σωματίδια προέρχεται συνήθως από την αντίδραση HNO_3 με την NH_3 προς σχηματισμό NH_4NO_3 . Στα αδρά σωματίδια είναι προϊόν της αντίδρασης του HNO_3 με συστατικά αυτών των σωματιδίων, όπως το νάτριο και το ασβέστιο [NaNO_3 και $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$]. Παρά το γεγονός όμως ότι τα νιτρικά είναι και αυτά σωματίδια δευτερογενούς προέλευσης, παρατηρούνται κατά ένα ποσοστό μεγαλύτερο του 75% στα χονδρά σωματίδια. Το συγκεκριμένο λαμβάνει χώρα εξαιτίας της τάσης των νιτρικών να προσκολούνται σε μεγάλο μέγεθος σωματίδια.

Αποτέλεσμα των παραπάνω είναι τα νιτρικά και αμμωνιακά ιόντα να εναποτίθενται στα εδάφη και τους ωκεανούς με διαφορετικές ταχύτητες. Σε αυτό λοιπόν μπορεί να οφείλεται το ότι τα NO_3^- κυριαρχούν στις μορφές εναπόθεσης αζώτου σε ολόκληρη την Μεσογειακή λεκάνη.

8.2.3 Ετήσια εναπόθεση DIN & DIP

Εκτός από τις μηνιαίες εναποθέσεις προσδιορίστηκαν και οι ετήσιες ροές σε διαλυτό ανόργανο φώσφορο και άζωτο για κάθε σταθμό δειγματοληψίας. Τα όσα βρέθηκαν παρατίθενται στον Πίνακα 16.

Πίνακας 16: Ροή DIP, DIN για μια σειρά ετών, σε δείγματα Συνολικής Εναπόθεσης

ΜΕΣΟΓΕΙΟΣ	ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ	ΠΕΡΙΟΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	ΡΟΗ DIP μmol/(m ² y)	ΡΟΗ DIN μmol/(m ² y)
Δυτική Λεκάνη	Cap Spartel	06/2001-05/2002	12	608.2	28156.2
	Cap Bear	06/2001-05/2002	12	573.8	45900.3
	Ostriconi	06/2001-05/2002	12	464.2	25406.2
Κεντρική Λεκάνη	Mahdia	06/2001-05/2002	10	371.3	18081.4
	Gozo	03/2002-02/2003	3+8	354.9	46104.2
Ανατολική Λεκάνη	Finokalia	06/2001-05/2002	11	251.8	39701.5
	Mitilini	06/2001-05/2002	12	316.2	28907.8
	Alexandria	06/2001-05/2002	6	466.2	77891.3
	Capo Greco	06/2001-05/2002	12	468.6	47717.1
	Akkuyu	06/2001-05/2002	12	480.0	30641.4
	Erdemli	-	-	580	101000

- Στο Gozo η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε την επόμενη χρονιά από την περίοδο ADIOS.
- Στο Erdemli οι τιμές είναι μέσοι όροι μετρήσεων για την περίοδο 1999-2004

Η εναπόθεση του DIP κυμαίνεται από 251.8 έως 608.2 μmol/(m²y), ενώ του DIN από 18.08 έως 101mmol/(m²y).

Από μια πρώτη δε στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων προκύπτουν τα εξής:

Πίνακας 17: Ροή DIP, DIN στην Μεσόγειο σε $\mu\text{mol}/(\text{m}^2\text{y})$

	Δυτική Μεσόγειος		Κεντρική Μεσόγειος		Ανατολική Μεσόγειος	
	DIP	DIN	DIP	DIN	DIP	DIN
Μέσος Όρος	548.7	33154.2	363.1	32092.8	416.6	59043.5
Διάμεσος	573.8	28156.2	363.1	32092.8	466.2	47717.1
Τυπική Απόκλιση	75.2	11123.7	11.6	19815.1	131.4	29690.7

Στο Δυτικό τμήμα της Μεσογείου η εναπόθεση διαλυτού φωσφόρου εμφανίζεται μεγαλύτερη σε σχέση με την υπόλοιπη λεκάνη. Αντίθετα η εναπόθεση διαλυτού αζώτου παρουσιάζει αυξημένες τιμές στο Ανατολικό κομμάτι της Μεσογείου. Στις παραγράφους που ακολουθούν η παραπάνω διαπίστωση θα εξεταστεί διεξοδικότερα.

8.2.4 Συσχέτιση τιμών εναπόθεσης DIN & DIP με προηγούμενες μελέτες

Στην συνέχεια κάποιες από τις τιμές που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία συσχετίζονται με αποτελέσματα από ήδη υπάρχουσες μελέτες για τη Μεσογειακή λεκάνη.

Πίνακας 18: Σύγκριση εναποθέσεων N και P της παρούσας μελέτης με άλλες εργασίες.

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΡΟΗ N mmol/m ²	ΡΟΗ P μmol/(m ² y)	ΕΡΓΑΣΙΑ
Ισραήλ	-	580	Herut et al. (1999)
Φινοκαλιά	35.3 - 41.3	-	Kouvarakis et al. (2001)
Φινοκαλιά	31.3	193.4	Markaki et al (2003)
Φινοκαλιά	39.7	251.8	Παρούσα Μελέτη
Erdemli	43.88°	167.9°	Markaki et al. (2003)
ΒΔ Μεσόγειος	43-51°	150-500°	Migon et al (1989)
Σαρδηνία ΒΔ Μεσόγειος	15-20°	-	Lebolloch & Guerzoni 1995
Σαρδηνία ΒΔ Μεσόγειος	-	165°	Migon & Sandroni 1999
Κορσική	-	400-1000°	Bergametti et al. 1992
Δυτ. Μεσόγειος	33	548.7	Παρούσα Μελέτη
Ανατ. Μεσόγειος	75	630	Krom et al. (2004)
Ανατ. Μεσόγειος	59	416.6	Παρούσα Μελέτη

- Μόνο υγρή εναπόθεση άρα υποεκτίμηση των τιμών
- ο Μόνο ξηρή εναπόθεση άρα υποεκτίμηση των τιμών

Στο Δυτικό κομμάτι της Μεσογείου έχουν πραγματοποιηθεί ελάχιστες μελέτες για τον προσδιορισμό αζώτου και φωσφόρου σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης. Ακόμα λιγότερες δε είναι οι μελέτες που δίδουν εναποθέσεις αυτών των ειδών ταυτόχρονα. Ενώ ας σημειωθεί ότι καμιά τους δεν εξετάζει δείγματα συνολικής ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, αφού εστιάζουν στην μελέτη δειγμάτων είτε ξηρής είτε υγρής εναπόθεσης.

Η σύγκριση λοιπόν των τιμών με προϋπάρχοντα αποτελέσματα για την Δυτική λεκάνη της Μεσογείου δεν μπορεί να είναι ιδιαίτερα λεπτομερής. Αυτό που μπορεί να σχολιαστεί είναι ότι οι τιμές της παρούσας εργασίας εμπίπτουν στο ίδιο εύρος τιμών με τα αποτελέσματα των Migon και Bergammetti.

Στην Ανατολική λεκάνη της Μεσογείου έχουν διεκπεραιωθεί περισσότερες μελέτες με στόχο τον προσδιορισμό διαλυτών μορφών αζώτου και φωσφόρου. Ιδιαίτερα δε για τον σταθμό της Φινοκαλιάς υπάρχει μια σημαντική χρονοσειρά δεδομένων, που δείχνει να βρίσκεται σε καλή συμφωνία με τα αποτελέσματα της παρούσας δουλειάς για τον συγκεκριμένο σταθμό.

Οι Kouvarakis et al (2001) δημοσιεύουν τιμές συνολικής εναπόθεσης για το διαλυτό άζωτο στην Φινοκαλιά για την περίοδο 1996-1999. Οι τιμές που αναφέρονται κυμαίνονται από 35.3 έως 41.3mmol/m² και συμφωνούν αρκετά με την τιμή 39.7mmol/m² αυτής της μελέτης.

Στην δημοσίευση Markaki et al (2003) παρουσιάζονται τιμές εναπόθεσης τόσο για το άζωτο όσο και για τον φώσφορο για την περίοδο 1999-2000. Οι εναποθέσεις φωσφόρου και αζώτου που βρέθηκαν τότε ήταν 193.4μmol P/(m²y) και 31.3mmol N/(m²y), τιμές πολύ κοντινές με αυτές της παρούσας εργασίας 251.8 μmol P/(m²y) και 39.7mmol N/(m²y).

Οι Krom et al. το 2004 δημοσίευσαν μια εργασία για το ισοζύγιο θρεπτικών συστατικών στην Ανατολική Μεσόγειο. Προκειμένου να καταφέρουν να υπολογίσουν τις εναποθέσεις αζώτου και φωσφόρου στην Μεσόγειο, βασίστηκαν σε αποτελέσματα από προϋπάρχουσες μελέτες. Θεώρησαν ενδεικτικές για την Ανατολική Μεσόγειο τις τιμές των Herut et al και για την Δυτική Μεσόγειο τις τιμές των Migon et al. (βλέπε πίνακα), επειδή σε αυτές τις μελέτες υπήρχε μεγαλύτερη χρονοσειρά δεδομένων. Παίρνοντας λοιπόν ένα μέσο όρο αυτών των τιμών κατέληξαν στην θεώρηση ότι η εναπόθεση αζώτου στην Ανατολική Μεσόγειο είναι περίπου 75mmol/(m²y), ενώ αυτή του φωσφόρου 630μmol/(m²y). Οι τιμές αυτές όμως δείχνουν αρκετά υπερεκτιμημένες σε σχέση με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας για την Ανατολική λεκάνη της Μεσογείου: 59mmol N/(m²y) και 416.6μmol P(m²y).

Πριν γίνει οποιαδήποτε περαιτέρω συζήτηση για τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας κρίνεται σκόπιμο να αναφερθούν κάποια στοιχεία για την αντιπροσωπευτικότητά τους.

Για να επιτευχθεί το παραπάνω στην ενότητα που ακολουθεί παρατίθενται αποτελέσματα για κάποιους από τους σταθμούς για περισσότερα από ένα χρόνια, προκειμένου να εξεταστεί η αντιπροσωπευτικότητα των τιμών της χρονιάς 2001-2002 κατά την διάρκεια της οποίας πραγματοποιήθηκε το κύριο μέρος της συλλογής δειγμάτων συνολικής εναπόθεσης. Επιπλέον συσχετίζονται οι τιμές των εναποθέσεων αζώτου και φωσφόρου, που προέκυψαν από δύο διαφορετικές δειγματοληπτικές τεχνικές.

8.2.5 Ακρίβεια στον προσδιορισμό DIN και DIP

Ο DIP απαντάται στην ατμόσφαιρα κυρίως ως αερόλυμα. Μετρήσεις κατανομής βάσει της διαμέτρου των σωματιδίων έχουν δείξει ότι το μεγαλύτερο τμήμα του DIP ανήκει στην κατηγορία των χοντρών σωματιδίων (Markaki et al., 2003). Σύμφωνα λοιπόν με την προηγούμενη διαπίστωση αναμένεται ότι ο δειγματολήπτης που επιλέχθηκε για την συλλογή των δειγμάτων επαρκεί για τη συγκέντρωση του μεγαλύτερου μέρους των φωσφορικών ειδών.

Στην περιοχή της Φινοκαλιάς πέραν του δειγματολήπτη του ADIOS υπήρχε και δειγματολήπτης ξηρής εναπόθεσης από γυάλινες σφαίρες (glass beads). Έτσι κατέστη δυνατή η σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ των δύο τεχνικών. Όσον αφορά στον ανόργανο διαλυτό φώσφορο τα δεδομένα παρουσιάζουν πολύ καλή συσχέτιση, πράγμα που συνηγορεί ως προς την καταλληλότητα του χρησιμοποιούμενου συστήματος δειγματοληψίας. Αντίθετα παρατηρήθηκε σημαντική διαφοροποίηση στην ετήσια εναπόθεση DIN, μεταξύ των δύο τεχνικών. Πιο συγκεκριμένα βρέθηκε ότι ο δειγματολήπτης ADIOS συγκέντρωσε περίπου δύο φορές λιγότερο DIN από ότι ο δειγματολήπτης με τις γυάλινες σφαίρες (Πίνακας 19).

Πίνακας 19: Ετήσιες τιμές εναπόθεσης DIN και DIP μέσω διαφορετικών δειγματοληπτικών τεχνικών

ΣΤΑΘΜΟΣ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ	# ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	ΧΡΟΝΙΑ	DIN flux mmol/(m ² y)	DIP flux μmol/(m ² y)
Δειγματολήπτης ADIOS	12	06/2001-05/2002	39701.5	251.8
Γυάλινες μπίλιες	30	06/2001-05/2002	82319.0	251.0

Έχει παρατηρηθεί ότι αντίθετα με το P που απαντάται στην ατμόσφαιρα κυρίως στην σωματιδιακή φάση, το άζωτο υφίσταται και σε αέρια κατάσταση. Επιπλέον είναι γνωστό ότι οι αζωτούχες ενώσεις σε αέρια φάση και κυρίως το HNO₃ οξύ και η NH₃, έχουν υψηλές ταχύτητες εναπόθεσης, άρα και αναμένεται να συνεισφέρουν αρκετά στην εναπόθεση DIN. Αναμένεται λοιπόν ο προσδιορισμός της εναπόθεσης του DIN να είναι λίγο πιο περίπλοκος από ότι αυτός του DIP.

Λαμβάνοντας υπόψιν το γεγονός ότι ο δειγματολήπτης ADIOS συγκεντρώνει μόνο την σωματιδιακή φάση, ενώ οι γυάλινες σφαίρες παρέχουν την δυνατότητα συλλογής και μέρους της αέριας φάσης, προκύπτει η υπόθεση ότι η διαφοροποίηση στις μετρούμενες εναποθέσεις DIN οφείλεται στην επιτυχημένη ή μη συλλογή των αερίων μορφών αζώτου. Ανάλογη ήταν και η παρατήρηση των Kouvarakis et al., 2001 για την ίδια περιοχή. Συγκρίνοντας αποτελέσματα από δειγματοληψίες αερολυμάτων και συνολικής εναπόθεση διαπίστωσαν ότι εάν οι αέριες μορφές αζώτου δεν συμπεριληφθούν στην ατμοσφαιρική εναπόθεση αζώτου, τότε αυτή υποεκτιμάται κατά ένα παράγοντα 2. Πράγματι τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης για την εναπόθεση αζώτου δείχνουν ότι το DIN που συλλέγεται από το δειγματολήπτη του ADIOS είναι σχεδόν δύο φορές μικρότερα σε σχέση με αυτά από το δειγματολήπτη με τις γυάλινες μπίλιες.

8.2.5 Αντιπροσωπευτικότητα αποτελεσμάτων της περιόδου ADIOS.

Στο σταθμό της Κορσικής και της Γαλλίας οι δειγματοληψίες συνεχίστηκαν και μετά το πέρας του προγράμματος ADIOS. Η μεγαλύτερη χρονοσειρά δεδομένων που συγκεντρώθηκε έδωσε τη δυνατότητα να εξεταστεί το κατά πόσο τα αποτελέσματα της περιόδου ADIOS είναι αντιπροσωπευτικά για την συγκεκριμένη περιοχή της Μεσογείου.

Η δειγματοληψία συνεχίστηκε και στον σταθμό της Κρήτης. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τη συλλογή των δειγμάτων ήταν αυτή των γυάλινων σφαιρών, μια τεχνική που όπως θα παρουσιαστεί σε επόμενο κεφάλαιο έχει αρκετά καλή συσχέτιση με το σύστημα δειγματοληψίας του ADIOS.

Οι ετήσιες εναποθέσεις αζώτου και φωσφόρου για τον κάθε σταθμό, σε σχέση με την χρονική διάρκεια της δειγματοληψίας δίδονται στον Πίνακα 20.

Πίνακας 20: Χρονοσειρά ετήσιων τιμών εναπόθεσης DIN και DIP

ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ	# ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	ΧΡΟΝΙΑ	DIN μmol/(m ² y)	DIP μmol/(m ² y)
Ostriconi	36	06/2001-05/2002	25406.2	464.2
		06/2002-05/2003	26881.6	430.3
		06/2003-05/2004	24397.3	–
Cap Bear	32	06/2001-05/2002	45900.3	573.8
		06/2002-05/2003	47531.2	666.9
		06/2003-05/2004	47573.6	–
Finokalia	118	06/2001-05/2002	82319.29	251.0
		06/2002-05/2003	71650.41	328.2
		06/2003-05/2004	47074.42	541.9
		06/2004-05/2005	70588.11	395.1

Όπως προκύπτει από τον Πίνακα 20 οι εναποθέσεις τόσο του DIN όσο και του DIP εμφανίζονται αρκετά επαναλήψιμες για μια περίοδο 3 ή και 4 ετών για κάποιους σταθμούς. Από το γεγονός αυτό προκύπτει η διαπίστωση ότι τα δεδομένα της περιόδου ADIOS, για τους συγκεκριμένους σταθμούς τουλάχιστον, είναι χαρακτηριστικά για την εναπόθεση ανόργανου φωσφόρου και αζώτου στην Λεκάνη της Μεσογείου.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι στην Τουρκία πέραν της δειγματοληψίας που πραγματοποιήθηκε στο Akkuyu στα πλαίσια της συγκεκριμένης εργασίας, έχουν γίνει κι άλλες μελέτες (N. Kubilay) με στόχο τον προσδιορισμό των DIN και DIP, σε δείγματα συνολικής εναπόθεσης. Οι συγκεκριμένες εργασίες εστιάζουν στο Erdemli, μία παραθαλάσσια περιοχή στην Νότιο-Ανατολική Τουρκία, αρκετά κοντά στον δειγματοληπτικό σταθμό Akkuyu.

Στον Πίνακα 21 δίδονται οι εναποθέσεις αζώτου και φωσφόρου για τους δύο σταθμούς, για τις χρονιές 2001-2002. Επιπλέον στην τελευταία σειρά του πίνακα παρατίθενται οι μέσοι όροι των εναποθέσεων για το Erdemli, από μετρήσεις 6 ετών.

Πίνακας 21: Ετήσιες τιμές εναπόθεσης DIN και DIP για δύο κοντινούς σταθμούς στην Τουρκία

ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ	ΧΡΟΝΙΑ	DIN mmol/(m ² y)	DIP μmol/(m ² y)	DIN/DIP
Akkuyu	06/2001-05/2002	31	480	64
Erdemli	2001	107	540	198
	1999-2004	101	580	174

Το έτος 2001 η εναπόθεση ανόργανου αζώτου που προσδιορίστηκε στο Erdemli ήταν περίπου 107mmol/(m²y), τιμή αρκετά υψηλότερη σε σχέση με αυτήν που μετρήθηκε στην περιοχή Akkuyu και η οποία ήταν περίπου 31mmol/(m²y). Πολύ πιο αυξημένη είναι και η μέση τιμή της εναπόθεσης στο Erdemli για μια περίοδο περίπου 6 ετών.

Οι τιμές εναπόθεσης του DIP μεταξύ των δύο περιοχών, 580μmol/(m²y) στο Erdemli και 480μmol/(m²y) στο Akkuyu, παρουσιάζουν σχετικά καλή συμφωνία.

Πιθανότατα λοιπόν τα αποτελέσματα για το άζωτο στο Akkuyu να είναι υποεκτιμημένα και να μην αποτελούν αντιπροσωπευτικό δείγμα για τις επικρατούσες συνθήκες στην συγκεκριμένη περιοχή της Μεσογείου.

Αφού λοιπόν το Erdemli είναι σταθμός γειτονικός του Akkuyu και οι τιμές του είναι αντιπροσωπευτικότερες για τα Νότιο-Ανατολικά παράλια της Τουρκίας, στις ενότητες που θα ακολουθήσουν εκτός του σταθμού Akkuyu, θα χρησιμοποιηθούν και τα αποτελέσματα από το σταθμό Erdemli.

8.2.6 Εποχική διακύμανση DIN

Ο επόμενος στόχος μετά τον προσδιορισμό της ετήσιας εναπόθεσης διαλυτού αζώτου είναι να διερευνηθούν οι παράμετροι που την επηρεάζουν και κατά επέκταση συμβάλουν στην όποια εποχική τάση παρουσιάζει το DIN.

Ένας από τους παράγοντες που κρίνεται σημαντικός για την εναπόθεση DIN είναι η υγρή κατακρίμνυση. Για να εξεταστεί λοιπόν αυτή η υπόθεση υπολογίστηκε το ποσοστό εναπόθεσης του DIN ξεχωριστά για δύο περιόδους του έτους ανάλογα με την ύπαρξη ή όχι βροχόπτωσης. Η περίοδος από τον Μάιο έως τον Σεπτέμβριο θεωρείται ως ξηρή εποχή, εξαιτίας της μειωμένης βροχόπτωσης. Οι μήνες από Οκτώβριο έως και Απρίλιο προσμετρούνται στην υγρή εποχή. Τα αποτελέσματα δίδονται στον Πίνακα 22.

Πίνακας 22: Ποσοστό Εναπόθεσης DIN ανάλογα με την ύπαρξη ή όχι βροχόπτωσης

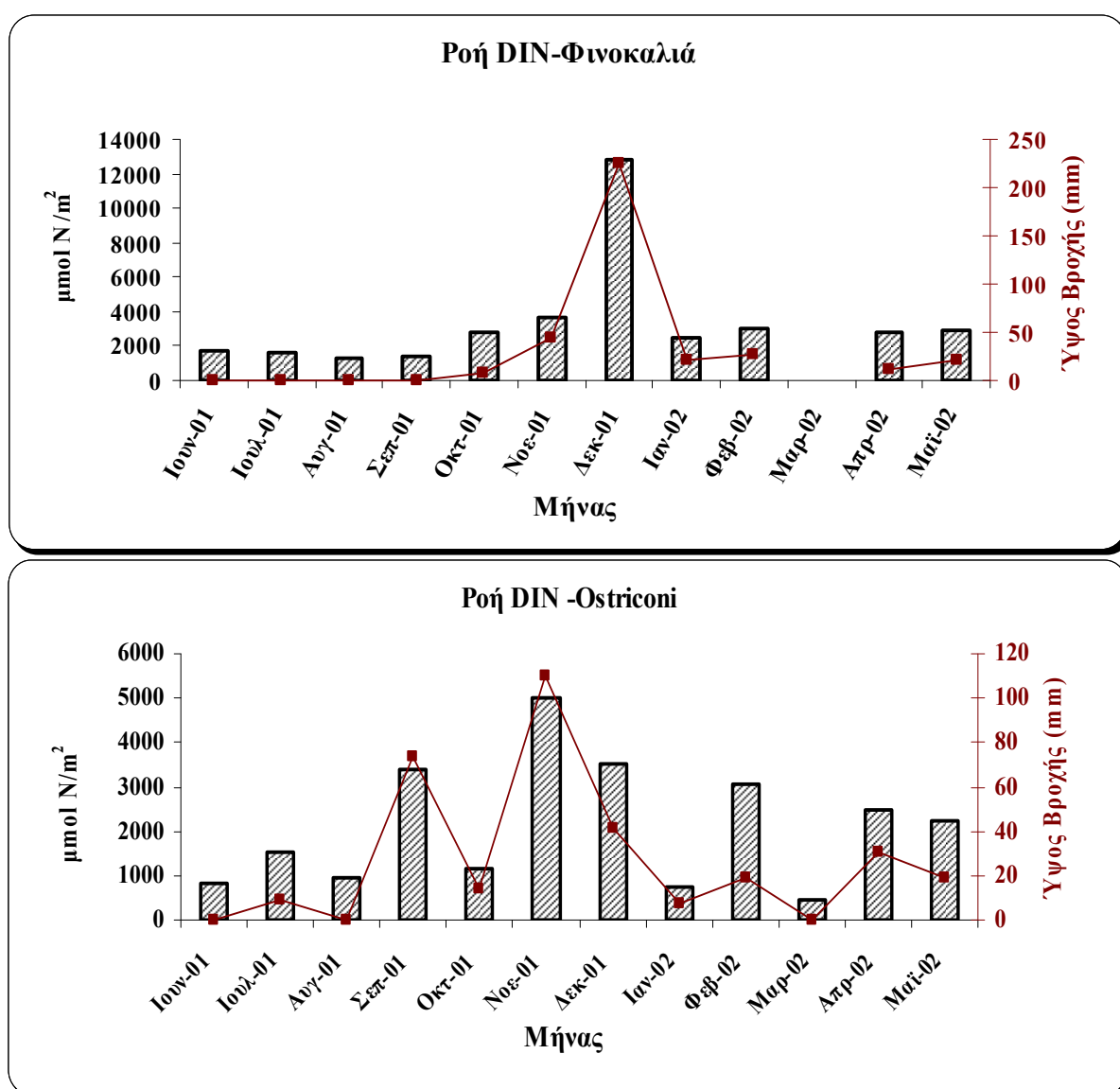
	Συνολικό DIN	Ξηρή Εποχή	Υγρή Εποχή	Ύψος Βροχής
	N ($\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{y}$)	%N	%N	mm
Cap Spartel	28156.2	33.4	66.6	580
Cap Bear	45900.3	42.3	57.7	445
Ostriconi	25406.2	35.2	64.8	222
Mahdia	18081.4	28.7	71.3	186
Gozo	46104.2	23.8	76.2	111
Finokalia	39701.5	21.8	78.2	337
Mitilini	28907.8	15.9	84.1	661
Alexandria	77891.3	92.0	8.0	12
Capo Greco	47717.1	21.4	78.6	421
Akkuyu	30641.4	10.8	89.2	953

Σε όλους τους σταθμούς, εκτός από την Αλεξάνδρεια, φαίνεται ότι το μεγαλύτερο μέρος του DIN εναποτίθεται σε περιόδους με γεγονότα βροχής. Μάλιστα από τον πίνακα διαπιστώνεται ότι κατά την υγρή εποχή, ανάλογα με το σταθμό, εναποτίθεται από 2 έως και 8 φορές περισσότερο διαλυτό άζωτο, από ότι την ξηρή εποχή.

Ο μηχανισμός λοιπόν που δείχνει να έχει τον καθοριστικό ρόλο στην εναπόθεση διαλυτών μορφών αζώτου στην Μεσόγειο, είναι η υγρή εναπόθεση.

Για να εξεταστεί καλύτερα η προηγούμενη υπόθεση κατασκευάστηκαν τα γραφήματα των Εικόνων 21α και 21β για τους δύο κύριους σταθμούς δειγματοληψίας. Στις γραφικές παραστάσεις δίδεται η χρονική διακύμανση της εναπόθεσης του ανόργανου συνολικού αζώτου σε σχέση με τα επίπεδα βροχόπτωσης.

Από τα γραφήματα φαίνεται ότι τόσο στην Ανατολική όσο και στην Δυτική Μεσόγειο οι μέγιστες τιμές DIN παρατηρούνται κατά τις χειμερινές περιόδους, οπότε και τα επίπεδα βροχόπτωσης μεγιστοποιούνται.

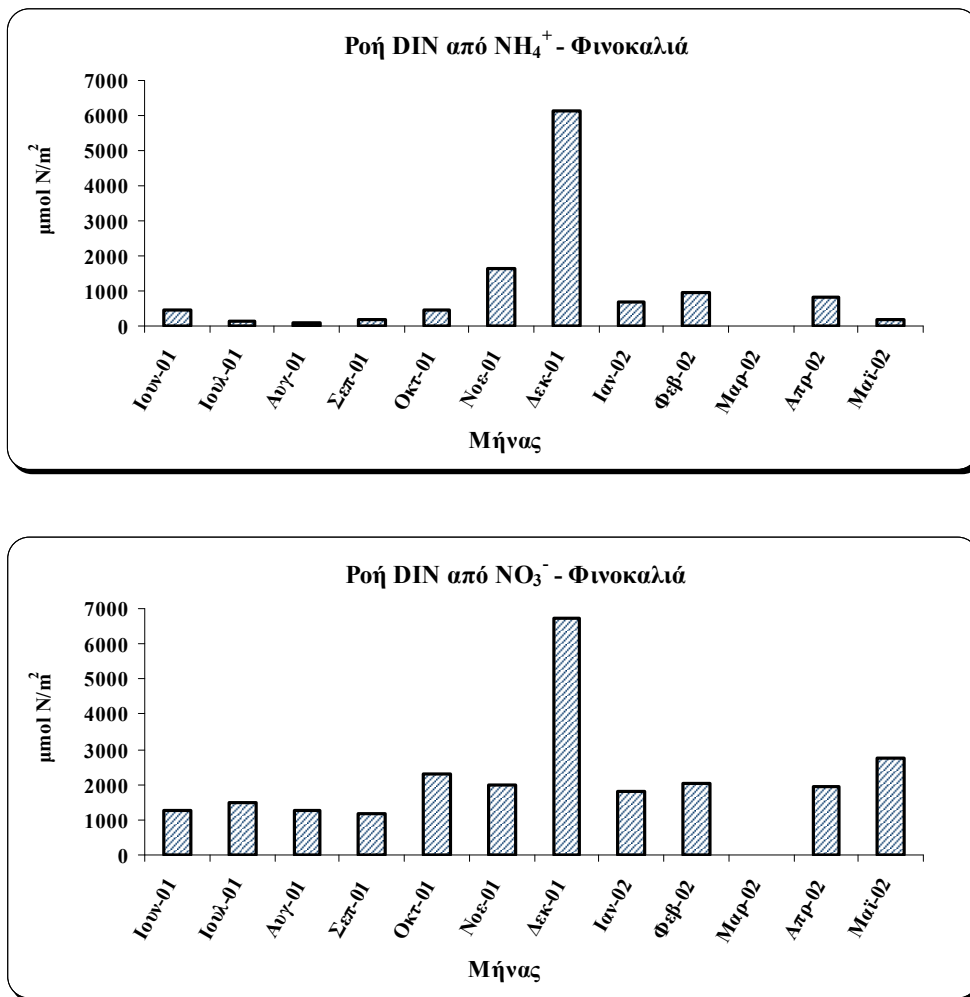


Εικόνα 22:α) Εποχική Διακύμανση DNP και επίπεδα βροχόπτωσης στη Φινοκαλιά (Κρήτη),

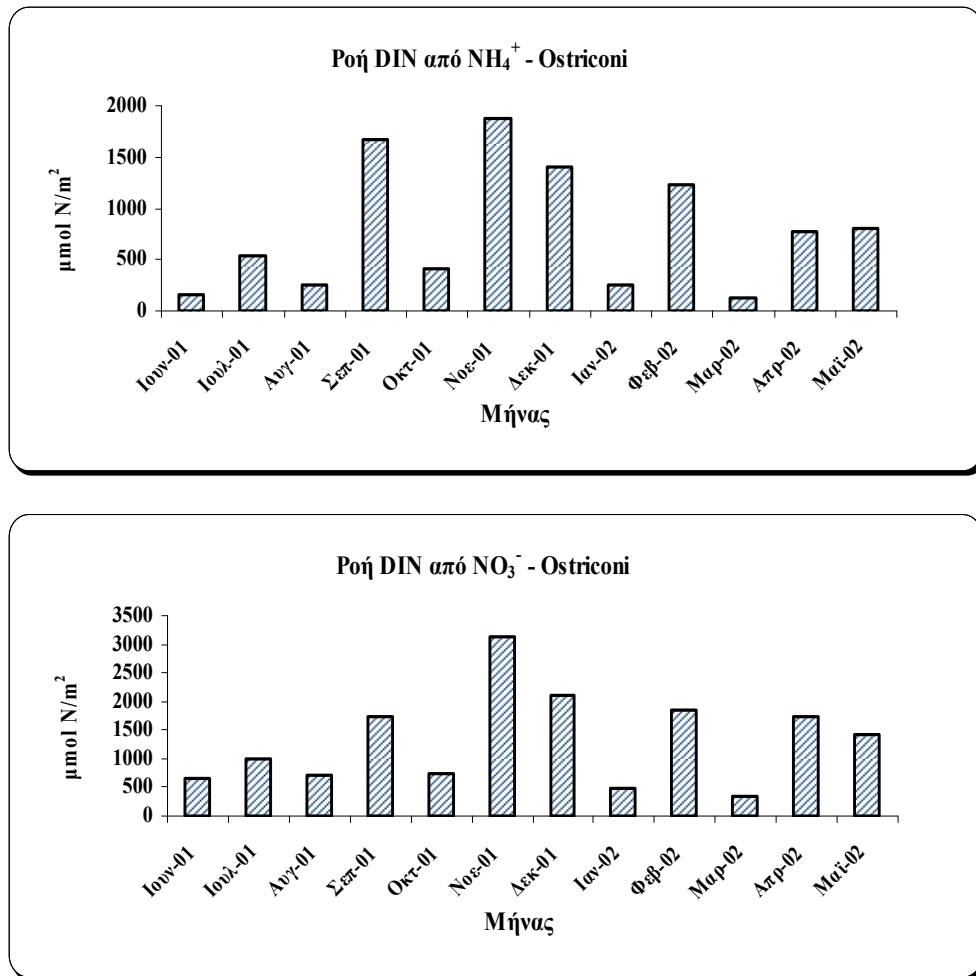
β) Εποχική Διακύμανση DIN και επίπεδα βροχόπτωσης στη Ostriconi (Κορσική).

Η ίδια τάση παρατηρείται και στην χρονική διακύμανση της εναπόθεσης του NH_4^+ και του NO_3^- , των ειδών δηλαδή που αποτελούν το DIN (Εικόνες 22 και 23).

Και στις δύο υπό μελέτη περιοχές οι εναποθέσεις των αζωτούχων ειδών είναι μεγαλύτερες τις περιόδους με γεγονότα βροχής. Επιβεβαιώνεται λοιπόν η αρχική υπόθεση ότι η υγρή εναπόθεση είναι ο μηχανισμός που συμβάλει κατά κύριο λόγο στην εναπόθεση του DIN στην Μεσόγειο.



Εικόνα 23: Εποχική Διακύμανση Ειδών Αζώτου στην Κρήτη.

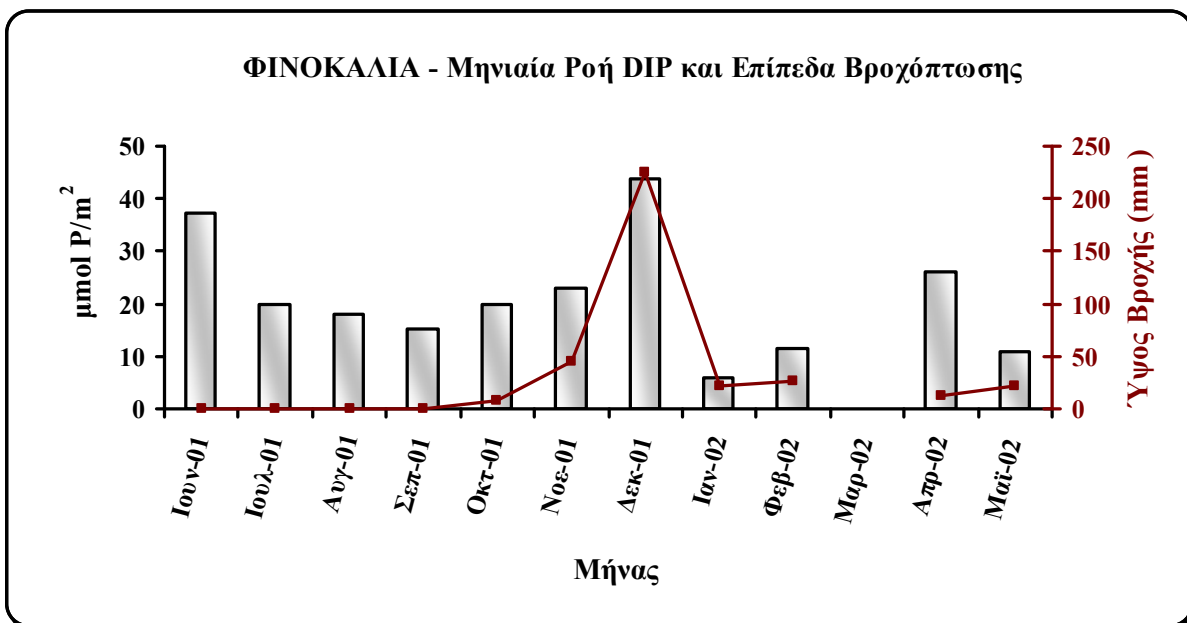


Εικόνα 24: Εποχική Διακύμανση Ειδών Αζώτου στην Κορσική.

8.2.7 Εποχική διακύμανση DIP

Στους περισσότερους σταθμούς δειγματοληψίας παρατηρήθηκε παρόμοια εποχική τάση όσον αφορά στις τιμές του ανόργανου διαλυτού φωσφόρου. Προκειμένου λοιπόν να αποφευχθούν άσκοπες επαναλήψεις παρατίθενται και σχολιάζονται αναλυτικότερα τα αποτελέσματα για τους δύο κύριους σταθμούς δειγματοληψίας στην Κρήτη και στην Κορσική.

Ένας από τους παράγοντες που πιθανότατα επηρεάζει την εναπόθεση διαλυτού φωσφόρου που υπάρχει στην ατμόσφαιρα είναι η υγρή κατακρήμιση. Στην Εικόνα 25 συσχετίζεται η εναπόθεση DIP με το ύψος της βροχής. Η αυξημένη εναπόθεση DIP που παρατηρείται στην Φινοκαλιά το μήνα Δεκέμβριο, πιθανότατα οφείλεται στην ιδιαίτερα έντονη βροχόπτωση κατά το συγκεκριμένο μήνα. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι μόνο κατά τον Δεκέμβριο του 2001 σημειώθηκε το 60% της συνολικής ετήσιας βροχόπτωσης στην περιοχή.



Εικόνα 25: Εποχική Διακύμανση DIP και επίπεδα βροχόπτωσης στη Φινοκαλιά (Κρήτη).

Για να διερευνηθεί καλύτερα η σημασία της βροχόπτωσης στην εναπόθεση φωσφόρου πραγματοποιήθηκε ότι και για το διαλυτό άζωτο. Υπολογίστηκε ξεχωριστά η εναπόθεση διαλυτού φωσφόρου για τις δύο περιόδους του έτους, ανάλογα με την ύπαρξη επεισοδίων βροχόπτωσης (Πίνακας 23).

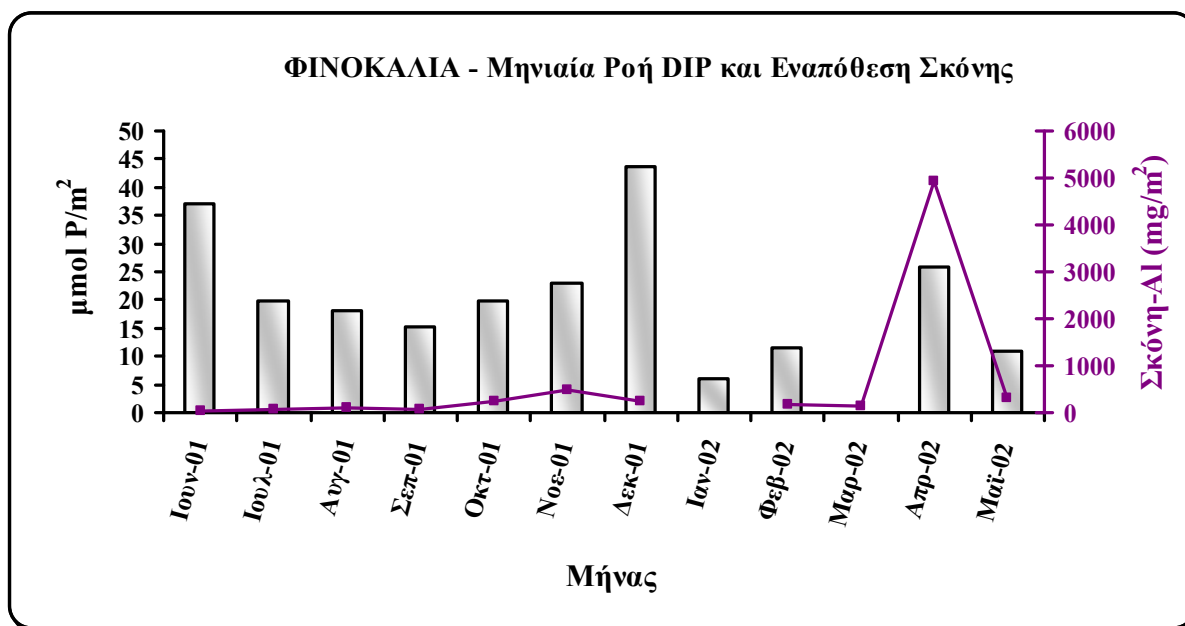
Πίνακας 23: Ποσοστό Εναπόθεσης DIP ανάλογα με την ύπαρξη ή όχι βροχόπτωσης

	Συνολικό DIP	Ξηρή Εποχή	Υγρή Εποχή	Ύψος Βροχής
	P ($\mu\text{mol}/\text{m}^2\text{y}$)	%P	%P	mm
Cap Spartel	608.2	34.4	65.6	580
Cap Bear	573.8	35.4	64.6	445
Ostriconi	464.2	37.0	63.0	222
Mahdia	371.3	24.7	75.3	186
Gozo	354.9	42.3	57.7	111
Finokalia	251.8	40.0	60.0	337
Mitilini	316.2	21.9	78.1	661
Alexandria	466.2	63.5	36.5	12
Capo Greco	468.6	21.1	78.9	421
Akkuyu	480.0	33.4	66.6	953

Σε όλους τους σταθμούς, εκτός από την Αλεξάνδρεια, φαίνεται ότι το μεγαλύτερο μέρος του DIP εναποτίθεται σε περιόδους με γεγονότα βροχής. Μάλιστα από τον πίνακα διαπιστώνεται ότι κατά την υγρή εποχή, ανάλογα με το σταθμό, εναποτίθεται από 1.5 έως και 2 φορές περισσότερος φώσφορος, από ότι την ξηρή εποχή. Στοιχείο ενδεικτικό για την ιδιαίτερη σημασία της υγρής εναπόθεσης στις ποσότητες διαλυτού φωσφόρου που καταλήγουν στο έδαφος και στους ωκεανούς.

Υπάρχουν ενδείξεις ότι στην Μεσογειακή λεκάνη η εναπόθεση φωσφόρου επηρεάζεται αρκετά και από τα επεισόδια σκόνης, εξαιτίας της αυξημένης περιεκτικότητάς τους σε φώσφορο. Κύρια προέλευση των επεισοδίων σκόνης είναι η έρημος Σαχάρα. Τα περισσότερα επεισόδια σκόνης από τη συγκεκριμένη περιοχή παρατηρούνται κυρίως την άνοιξη και το φθινόπωρο με μέγιστα τον Απρίλιο. Επιπλέον έχει διαπιστωθεί ότι η σκόνη δεν καλύπτει ομοιογενώς ολόκληρη την Μεσόγειο θάλασσα. Σποραδικά γεγονότα σκόνης, μικρής διάρκειας (περίπου 2ημερών), παρατηρούνται στην Ανατολική λεκάνη. Αντίθετα το Κεντρικό και Δυτικό κομμάτι της Μεσογείου επηρεάζονται σε πολύ μεγαλύτερη κλίμακα από εντονότερα επεισόδια σκόνης, μεγαλύτερης χρονικής διάρκειας (3-4 ημερών) (Moulin et al., 1998, Guerzoni et al., 1999).

Στην Εικόνα 26 εξετάζεται η συσχέτιση των μηνιαίων τιμών εναπόθεσης DIP και της εναπόθεσης σκόνης, όπως αυτή υπολογίζεται από μετρήσεις για το Al, το οποίο είναι στοιχείο ιχνηθέτης εδαφικής προέλευσης, θεωρώντας ότι αυτό είναι το 7.8% της συνολικής ποσότητας σκόνης που περιέχεται σε ένα δείγμα (Martin et al., 1983, Ezat et al., 1997).



Εικόνα 26: Εποχική Διακύμανση DIP και εναπόθεση σκόνης στη Φινοκαλιά (Κρήτη).

Το βαρομετρικό πεδίο πάνω από την Μεσόγειο είναι τέτοιο ώστε να οδηγεί την σκόνη από την Σαχάρα στην Ανατολική και Κεντρική Μεσόγειο την άνοιξη και στην Δυτική Μεσόγειο κατά την διάρκεια του καλοκαιριού. Το συγκεκριμένο αποτυπώνεται και στο γράφημα της Εικόνας 26, όπου το μεγάλο επεισόδιο σκόνης που παρατηρήθηκε τον Απρίλιο

(άνοιξη) στην περιοχή της Φινοκαλιάς (Α. Μεσόγειος) δείχνει να επηρεάζει και τα επίπεδα εναπόθεσης DIP, τα οποία εμφανίζονται αυξημένα εκείνη την περίοδο.

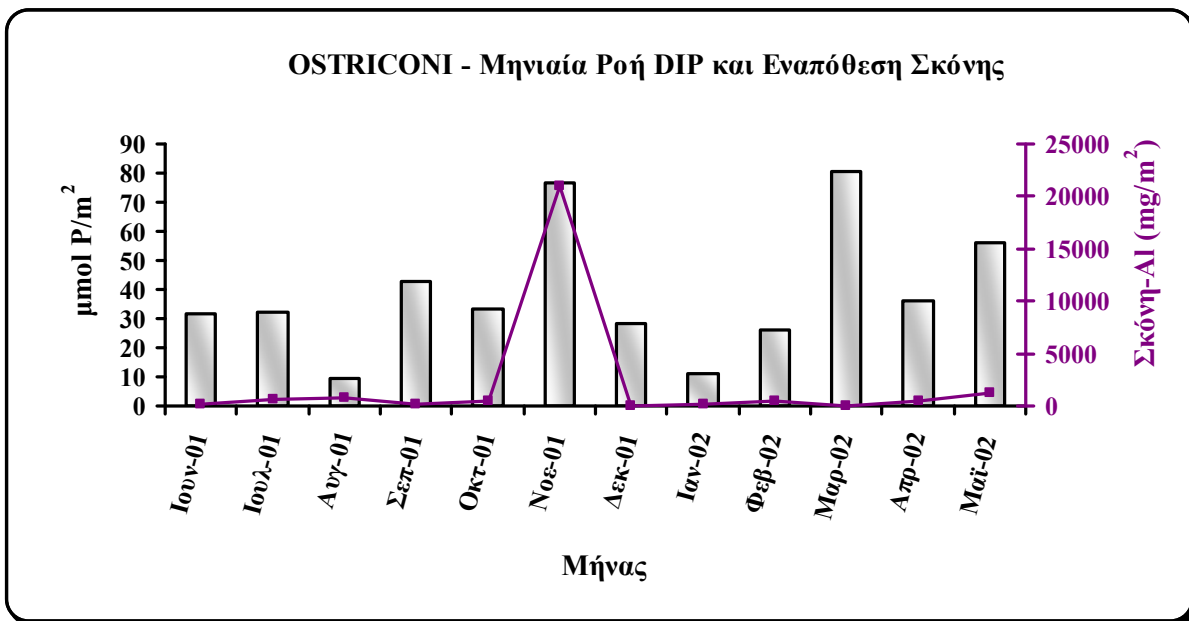
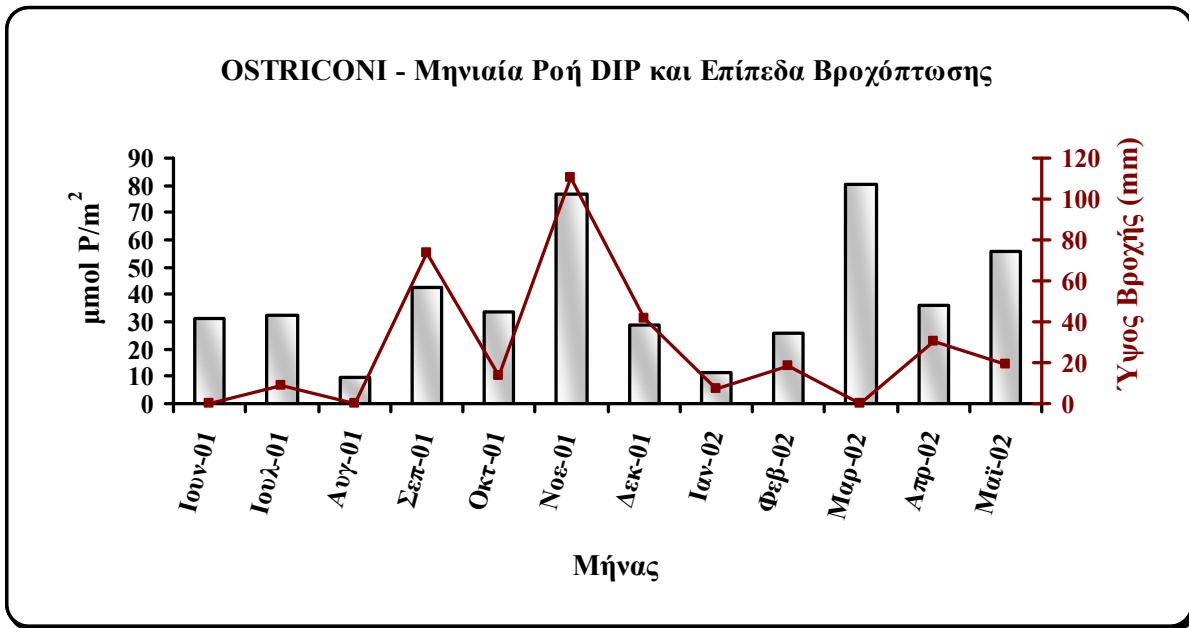
Στον σταθμό της Κορσικής σημειώθηκαν μεγαλύτερες εναποθέσεις DIP κατά την διάρκεια του φθινοπώρου και της άνοιξης. Αντίθετα από το Δεκέμβρη έως και το Φλεβάρη παρατηρήθηκαν σχετικά μικρότερες τιμές εναπόθεσης.

Οι υψηλές τιμές που παρατηρούνται τους μήνες Σεπτέμβρη και Νοέμβρη πιθανότατα σχετίζονται με την αυξημένη βροχόπτωση κατά την διάρκεια αυτών των περιόδων (βλέπε Εικόνα 27α).

Το έντονο επεισόδιο σκόνης το μήνα Νοέμβριο (Εικόνα 27β) φαίνεται να ενισχύει την επίδραση των βροχοπτώσεων στην αυξημένη εναπόθεση DIP που σημειώνεται τον συγκεκριμένο μήνα.

Το μήνα Μάρτιο, στο Ostriconi, και τους καλοκαιρινούς μήνες, στην Φινοκαλιά, παρατηρούνται σχετικά αυξημένες τιμές εναπόθεσης DIP, χωρίς αυτές οι περίοδοι να συνδυάζονται με έντονα επεισόδια βροχόπτωσης ή σκόνης. Όπως θα παρουσιαστεί στην συνέχεια το φαινόμενο αυτό σχετίζεται με φώσφορο ανθρωπογενούς προέλευσης. Η εναπόθεση φωσφόρου λοιπόν επηρεάζεται και από άλλους παράγοντες, όπως οι μετεωρολογικές συνθήκες αλλά και η ανθρωπογενής δραστηριότητα. Πιθανότατα λοιπόν μέρος των ποσοτήτων φωσφόρου που προσδιορίστηκαν εκείνες τις περιόδους να οφείλεται σε πυρκαγιές που παρουσιάζουν ιδιαίτερη έξαρση την καλοκαιρινή περίοδο. Η προέλευση των αερίων μαζών είναι επίσης ένας παράγοντας που επιδρά στην εναπόθεση φωσφορικών ειδών. Έχει παρατηρηθεί ότι η Ανατολική κυρίως Μεσόγειος επηρεάζεται το μεγαλύτερο μέρος του έτους (περίπου 70%) και κυρίως το καλοκαίρι (μέγιστο) από αέριες μάζες προερχόμενες από τις βιομηχανοποιημένες, αστικές χώρες της Κεντρικής και Ανατολικής Ευρώπης, άρα και επιβαρυνμένες με μεγάλες ποσότητες διαλυτού κυρίως φωσφόρου.

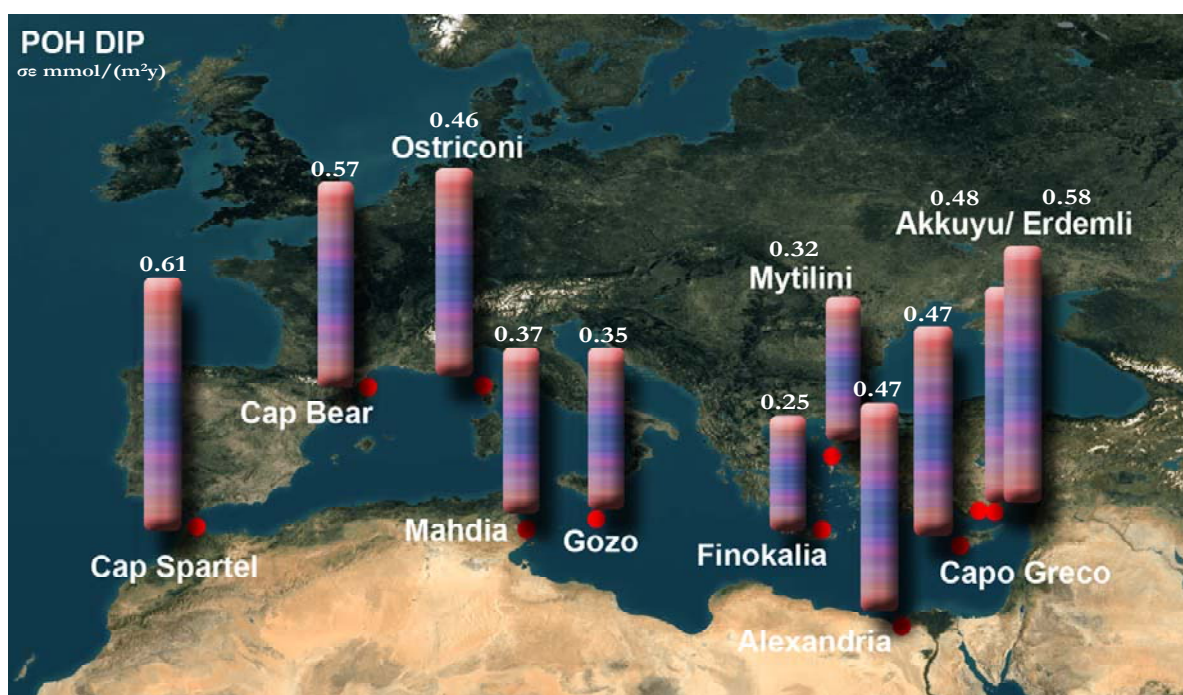
Ανακεφαλαιώνοντας λοιπόν τους παράγοντες που επιδρούν στην εναπόθεση διαλυτού φωσφόρου στην λεκάνη της Μεσογείου, μπορεί να θεωρηθεί ότι: Ο κύριος μηχανισμός εναπόθεσης κατά την διάρκεια της χειμερινής περιόδου είναι η υγρή εναπόθεση. Την άνοιξη ιδιαίτερη σημασία κατέχουν τα επεισόδια σκόνης, ενώ το καλοκαίρι κυριαρχεί ο ανθρωπογενής παράγοντας και τα επεισόδια ρύπανσης.



Εικόνα 27: α) Εποχική Διακύμανση DIP και επίπεδα βροχόπτωσης στην περιοχή Ostriconi (Κορσική),
 β) Εποχική Διακύμανση DIP και εναπόθεση σκόνης στην περιοχή Ostriconi (Κορσική).

8.2.8 Χωρική διακύμανση DIN & DIP

Στις Εικόνες 28 και 29 δίδεται σε ξεχωριστά γραφήματα η χωρική κατανομή των DIP και DIN. Η σειρά των σταθμών στα γραφήματα είναι τέτοια ώστε να αντιστοιχεί στην σειρά με την οποία αυτοί απαντώνται στο χάρτη της Μεσογείου εάν κάποιος κινείται από Δυσμάς προς Ανατολάς.

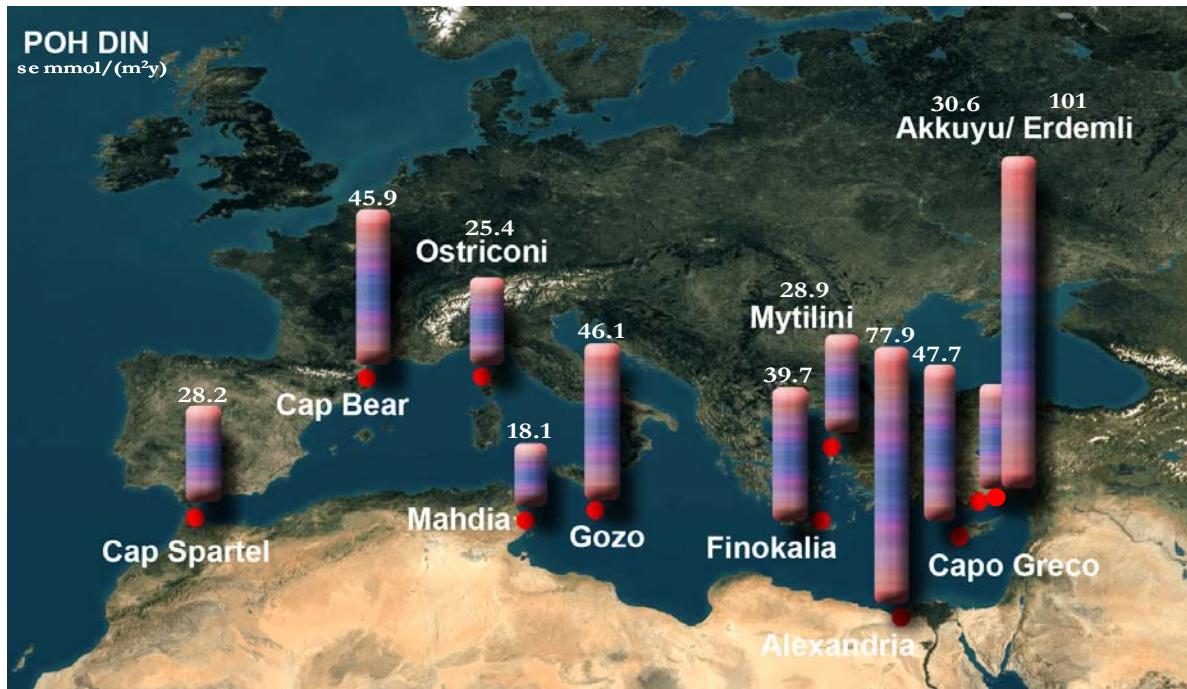


Εικόνα 28: Χωρική Διακύμανση DIP στην Λεκάνη της Μεσογείου

Η ετήσια ροή DIP (Εικόνα 28) διαφοροποιείται αρκετά ανάλογα με την γεωγραφική τοποθεσία. Λίγο μεγαλύτερες τιμές παρατηρούνται στην Δυτική Λεκάνη της Μεσογείου. Στην Ανατολική Μεσόγειο η ροή φωσφόρου εμφανίζεται σχετικά μικρότερη, με ελάχιστες τιμές σε σταθμούς όπως η Φινοκαλία και η Μυτιλήνη, τοποθεσίες απομακρυσμένες από την επίδραση ηπειρωτικών περιοχών.

Σε γενικές γραμμές φαίνεται ότι η ροή ανόργανου φωσφόρου σε νησιωτικές περιοχές είναι χαμηλότερη κατά 20-30% περίπου σε σχέση με αυτή που υπολογίστηκε σε παραθαλάσσιους σταθμούς. Γεγονός που πιθανότατα οφείλεται στο ότι οι παραθαλάσσιες περιοχές υπόκεινται σε μεγαλύτερο βαθμό στην επίδραση τοπικών ηπειρωτικών πηγών.

Το παραπάνω εύρημα επιβεβαιώνει και εκ των υστέρων την αρχική θεώρηση ότι οι δύο βασικοί νησιωτικοί σταθμοί στην Κορσική και Κρήτη, είναι ιδιαίτερος κατάλληλοι ως σταθμοί υποβάθρου, αντιπροσωπευτικοί για απομακρυσμένες από ανθρωπογενείς επιδράσεις περιοχές, χαρακτηριστικοί για την Δυτική και Ανατολική Μεσογειακή λεκάνη αντίστοιχα.



Εικόνα 29: Χωρική Διακύμανση DIN στην Μεσογειακή Λεκάνη

Σε αντίθεση με την εναπόθεση DIP, η ροή DIN παρουσιάζει αντίστροφη τάση, με μέγιστες τιμές στο Ανατολικό τμήμα της Μεσογείου. Μιας και το ανόργανο άζωτο είναι κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης, αυτή η διαφοροποίηση πιθανότατα οφείλεται στην προσπάθεια που γίνεται τα τελευταία χρόνια από τις πιο ανεπτυγμένες βιομηχανικά δυτικό-ευρωπαϊκές χώρες να μειώσουν τις ανθρωπογενείς εκπομπές ρύπων.

Για να διερευνηθεί καλύτερα το κατά πόσο η υπόθεση για μείωση των ρύπων ανθρωπογενούς προέλευσης στην Δυτική Μεσόγειο αληθεύει, στον Πίνακα 24 δίδονται για όλους τους εξεταζόμενους σταθμούς, οι τιμές εναπόθεσης ενός καθαρά ανθρωπογενούς ρύπου, των SO_4^{2-} μη θαλάσσιας προέλευσης (nss-SO_4^{2-}). Πράγματι και για τα nss-SO_4^{2-} διαφαίνεται τάση παρόμοια με αυτή του DIN. Οι σχετικά υψηλότερες εναποθέσεις μη θαλάσσιων θεικών που παρατηρούνται στην Κεντρική και Ανατολική Μεσόγειο συνηγορούν ως προς την αρχική υπόθεση.

Πίνακας 24 Ροή S σε δείγματα Συνολικής Εναπόθεσης σε σταθμούς ανά τη Μεσόγειο

ΜΕΣΟΓΕΙΟΣ	ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ	ΠΕΡΙΟΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ (N)	ΡΟΗ S MMOL/(M ² Y)
Δυτική Λεκάνη	Cap Spartel	06/2001-05/2002	12	13121.0
	Cap Bear	06/2001-05/2002	12	12141.9
	Ostriconi	06/2001-05/2002	12	8793.3
Κεντρική Λεκάνη	Mahdia	06/2001-05/2002	10	21924.8
	Gozo	03/2002-02/2003	3+8	34508.8
Ανατολική Λεκάνη	Finokalia	06/2001-05/2002	11	11967.0
	Mitilini	06/2001-05/2002	12	16623.0
	Alexandria	06/2001-05/2002	6	20511.3
	Capo Greco	06/2001-05/2002	12	15622.9
	Akkuyu	06/2001-05/2002	12	18256.4

- Στο Gozo η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε την επόμενη χρονιά από την περίοδο ADIOS.

Σε αυτό το σημείο χρήσιμο είναι να αναφερθεί ότι ο σταθμός στην Αίγυπτο βρίσκονταν πολύ κοντά στην πόλη της Αλεξάνδριας. Λόγω λοιπόν της αναπτυσσόμενης ανθρωπογενούς δραστηριότητας στην περιοχή, πιθανότατα να ήταν εκτεθειμένος σε αρκετά γεγονότα τοπικής ρύπανσης. Αποτέλεσμα αυτής της όχι και τόσο επιτυχημένης επιλογής για το συγκεκριμένο σταθμό είναι οι ιδιαίτερα αυξημένες τιμές αζώτου αλλά και θείου που μετρήθηκαν στην περιοχή.

Επιπλέον διαπιστώνεται από τα δεδομένα που προέκυψαν από το σταθμό στην Μάλτα ότι η Κεντρική Μεσόγειος υπόκειται σε μεγάλο βαθμό σε ανθρωπογενείς εκπομπές, Ευρωπαϊκής και τοπικής προέλευσης μιας και είναι μια περιοχή με έντονη θαλάσσια κυκλοφορία (υψηλές τιμές εναπόθεσης αζώτου και θείου).

8.2.9 Προσδιορισμός λόγου DIN/DIP

Έχει ήδη αναφερθεί η ιδιαίτερη σημασία της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στοιχείων όπως το άζωτο και ο φώσφορος, για το θαλάσσιο οικοσύστημα της Μεσογείου. Στις προηγούμενες ενότητες επετεύχθει ο ποσοτικός προσδιορισμός της εναπόθεσης διαλυτού φωσφόρου και αζώτου σε επιλεγμένους σταθμούς που καλύπτουν ολόκληρη την Μεσογειακή λεκάνη. Μετά λοιπόν την ποσοτικοποίηση και την μελέτη της χρονική μεταβολής και της γεωγραφικής κατανομής αυτών των ειδών, έγινε μια προσπάθεια να προσδιοριστεί από την εναπόθεση τους ο λόγος DIN/DIP. Από τη μελέτη της αναλογίας αυτής θα καταστεί δυνατή η διεξαγωγή συμπερασμάτων για το τρόπο με τον οποίο η εναπόθεση αζώτου και φωσφόρου επηρεάζει τον αντίστοιχο θαλάσσιο λόγο των στοιχείων αυτών.

Στον Πίνακα 25 αναγράφονται οι τιμές του λόγου DIN/DIP που προσδιορίστηκαν για κάθε περιοχή.

Πίνακας 25: Λόγος DIN/ DIP, σε δείγματα Συνολικής Εναπόθεσης σε σταθμούς ανά τη Μεσόγειο

ΤΟΠΟΘΕΣΙΑ		Ροή DIP μmol/(m ² y)	Ροή DIN μmol/(m ² y)	DIN/DIP
ΔΥΣΗ	CAP SPARTEL	608.2	28156.2	46.3
	CAP BEAR	573.8	45900.3	80.0
	OSTRICONI	464.2	25406.2	54.7
ΚΕΝΤΡΟ	MAHDIA	371.3	18081.4	48.7
	GOZO	354.9	46104.2	129.9
ΑΝΑΤΟΛΗ	FINOKALIA	251.8	39701.5	157.7
	MITILINI	316.2	28907.8	91.4
	ALEXANDRIA	466.2	77891.3	167.1
	CAPO GRECO	468.6	47717.1	101.8
	ERDEMLI	580	101000	174.1
	AKKUYU	480.0	30641.4	63.8

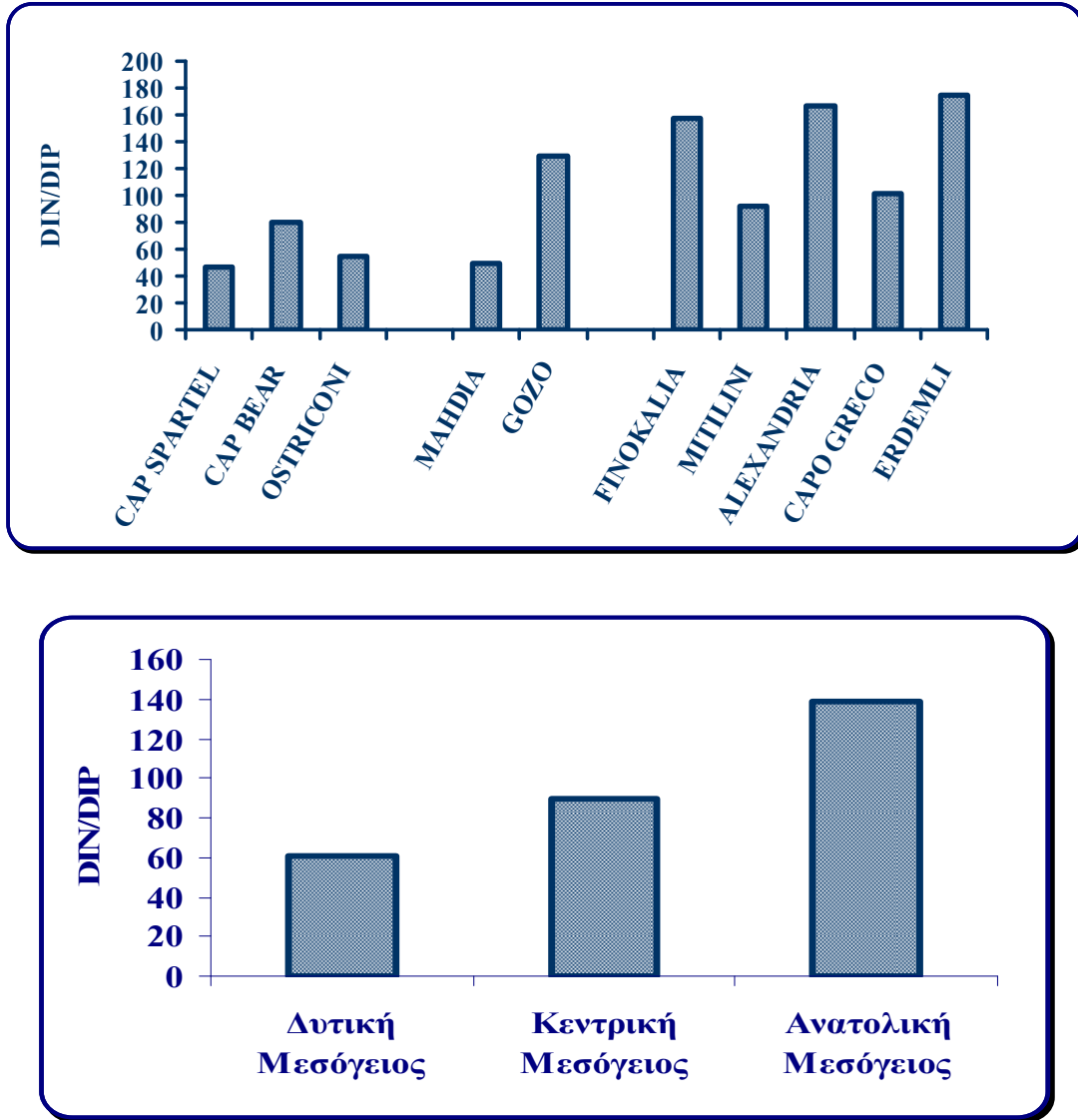
Η πρώτη διαπίστωση που προκύπτει από τις προσδιορισθείσες τιμές DIN/DIP είναι ότι οι ποσότητες διαλυτού αζώτου που εναποτίθενται από την ατμόσφαιρα στην Μεσογειακή λεκάνη είναι κατά πολύ μεγαλύτερες (50 έως και 170 φορές παραπάνω) από αυτές του διαλυτού φωσφόρου. Μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στην θάλασσα της Μεσογείου έχουν αποκαλύψει παρόμοια τάση και στον θαλάσσιο λόγο DIN/DIP, αφού βρέθηκε ότι το DIN που υπάρχει στα επιφανειακά νερά της Μεσογείου είναι 20 με 30 φορές περισσότερο από τον DIP (Krom et al 1991, 1992). Σε αυτό το σημείο ας αναφερθεί ως υπενθύμιση ότι ο Redfield σε μελέτες του έχει προσδιορίσει ότι η αναλογία N/P πρέπει να κυμαίνεται περίπου στα 16, προκειμένου οι συνθήκες σε ένα θαλάσσιο οικοσύστημα να θεωρηθούν ισορροπημένες άρα και ευνοϊκές για ανάπτυξη.

Εξετάζοντας στην συνέχεια την ύπαρξης γεωγραφικής διαφοροποίησης του λόγου αζώτου, φωσφόρου προέκυψαν τα ακόλουθα:

Στην Ανατολική Μεσογειακή λεκάνη παρατηρείται μια σχετική ομοιογένεια στις τιμές του λόγου DIN/DIP, αν εξαιρεθεί η τιμή για την περιοχή Akkuyu, η οποία εμφανίζεται ιδιαίτερα χαμηλή σε σχέση με αυτές των υπολοίπων σταθμών. Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενη παράγραφο πιθανότατα οι τιμές εναπόθεσης αζώτου στο Akkuyu να είναι υποεκτιμημένες, πράγμα που επηρεάζει και την τελική τιμή του λόγου DIN/DIP. Στην περιοχή Erdemli που επίσης βρίσκεται στα Νότιο-Ανατολικά παράλια της Τουρκίας η αναλογία N/P που έχει προσδιοριστεί είναι περίπου 174. Τιμή που έρχεται σε πολύ καλύτερη συμφωνία με τις τιμές του λόγου που έχουν βρεθεί στους υπόλοιπους σταθμούς της παρούσας μελέτης, που τοποθετούνται στην Ανατολή.

Στην Δυτική Μεσόγειο ο λόγος DIN/DIP παίρνει τις χαμηλότερες τιμές του. Ας σημειωθεί ότι η σχετικά ψηλότερη τιμή που παρατηρείται στο Cap Bear της Γαλλίας είναι αποτέλεσμα της ιδιαίτερα αυξημένης εναπόθεσης αζώτου, αφού η συγκεκριμένη περιοχή βρίσκεται κοντά στην πόλη Perpignan, αστική περιοχή με έντονη ανθρωπογενή δραστηριότητα.

Στην Εικόνα 30 δίδεται η αναλογία DIN/DIP ανά σταθμό, άλλα και ο μέσος όρος του ανά τμήμα της Μεσογειακής λεκάνης.



Εικόνα 30: Χωρική Διακύμανση λόγου DIN/DIP στην Λεκάνη της Μεσογείου

Είναι φανερό ότι ο λόγος N/P παρουσίασε έντονη διακύμανση σε σχέση με την περιοχή. Πιο συγκεκριμένα οι χαμηλές τιμές του λόγου (60.3) που απαντώνται στη Δυτική Λεκάνη της Μεσογείου, αυξάνονται σταδιακά έως τις υψηλότερες τιμές (138.4) της Ανατολικής Λεκάνης (Εικόνα 30).

Η συγκεκριμένη παρατήρηση παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον αν συνεξεταστεί με την όμοια τάση που εμφανίζει ο θαλάσσιος λόγος DIN/DIP. Έχει βρεθεί ότι η συγκεκριμένη θαλάσσια αναλογία παρουσιάζει αξιοσημείωτη διαβάθμιση ανάλογα με την περιοχή, αφού η τιμή 22 της Δυτικής Μεσογείου αυξάνεται σε 24 με 29 στην Ανατολική λεκάνη.

Οι Krom et al., 2004 στην εργασία τους για το ισοζύγιο θρεπτικών συστατικών στην Ανατολική Μεσόγειο, έδειξαν ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση αζώτου και φωσφόρου αποτελεί πολύ σημαντικό κομμάτι του βιογεωχημικού κύκλου των δύο στοιχείων. Μάλιστα διαπίστωσαν ότι το 62% του συνολικού αζώτου και το 28% του συνολικού φωσφόρου που εισρέουν στο θαλάσσιο οικοσύστημα της Μεσογείου, προέρχεται από την ατμόσφαιρα.

Από τα παραπάνω διαφαίνεται μια άμεση συσχέτιση των όσων λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα με το γίνεσθαι των αζωτούχων και φωσφορικών ενώσεων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Συνδυάζοντας λοιπόν αυτήν την πληροφορία με την διαπίστωση της παρούσας μελέτης για την διακύμανση του ατμοσφαιρικού λόγου N/P, προκύπτει ότι πιθανότατα η ατμόσφαιρα είναι ο παράγοντας στον οποίο οφείλεται ο ανώμαλος λόγος Redfield που παρατηρείται στην Μεσόγειο. Πιο συγκεκριμένα μπορεί να ειπωθεί ότι η διαβάθμιση από τα Δυτικά προς τα Ανατολικά, που έχει βρεθεί στην θάλασσα της Μεσογείου, είναι αποτέλεσμα της αντίστοιχης διαβάθμισης που παρατηρήθηκε για πρώτη φορά στην ατμόσφαιρα της περιοχής.

Πέραν λοιπόν της ιδιαίτερης σημασίας της ατμόσφαιρας ως προς την ποσότητα των θρεπτικών που εναποτίθενται στην Μεσογειακή λεκάνη, η ύπαρξη όμοιας διαβάθμισης του λόγου N/P τόσο στην ατμόσφαιρα όσο και στη θάλασσα είναι ένδειξη για την σημαντική αλληλεπίδραση μεταξύ των δύο συστημάτων. Επιβεβαιώνει μάλιστα, για πρώτη φορά, όχι απλά την επίδραση, αλλά την ανομοιογενή επίδραση που μπορεί να έχει η ατμοσφαιρική εναπόθεση αζώτου και φωσφόρου στην παραγωγικότητα ολόκληρης της Μεσογείου.

8.3 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια του προγράμματος ADIOS έλαβε χώρα συλλογή δειγμάτων συνολικής εναπόθεσης, σε 10 σταθμούς διάσπαρτους στη Μεσογειακή λεκάνη. Κύριος στόχος της δειγματοληψίας ήταν ο προσδιορισμός του περιεχομένου των δειγμάτων σε ανόργανο διαλυτό άζωτο και φώσφορο και η μελέτη της όποιας χρονικής και χωρικής διακύμανσής τους. Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που προέκυψαν έχουν ως εξής:

- Για την περίοδο 2001-2002 (ADIOS) οι μηνιαίες τιμές εναπόθεσης για τον DIP στην Μεσογειακή λεκάνη κυμάνθηκαν από 0.0 έως 161.7 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ (μέσος όρος 38.4 και τυπική απόκλιση 30.5). Αντίστοιχα οι μηνιαίες τιμές εναπόθεσης DIN είχαν ένα εύρος από 0.0 έως 28.8 mmol/m^2 (μέσος όρος 3.2 και τυπική απόκλιση 3.6).
- Εποχική τάση παρατηρήθηκε τόσο για το DIN, όσο και για τον DIP. Το διαλυτό άζωτο παρουσίασε στους περισσότερους σταθμούς μέγιστα εναπόθεσης κατά την χειμερινή περίοδο. Η διακύμανση του DIP διαφοροποιήθηκε ανάλογα με την περιοχή. Στην Ανατολική λεκάνη της Μεσογείου τα μέγιστα εναπόθεσης εμφανίστηκαν την ξηρή εποχή, ενώ στην Δυτική λεκάνη, την άνοιξη και το φθινόπωρο. Σημαντικό ρόλο δε στην ενίσχυση της εναπόθεσης DIP βρέθηκε να έχει η υγρή εναπόθεση.
- Στην πλειονότητα των υπό μελέτη περιοχών βρέθηκε ότι τα νιτρικά έναντι των αμμωνιακών ιόντων, είναι η μορφή που έχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά (σχεδόν διπλάσια) στην σύσταση του ανόργανου διαλυτού αζώτου. Ο μηχανισμός δε που έχει τον κυρίαρχο ρόλο στην εναπόθεση DIN στην Μεσόγειο είναι αυτός της υγρής εναπόθεσης. Μάλιστα υπολογίστηκε ότι κατά τις περιόδους με γεγονότα βροχόπτωσης εναποτίθεται 2 έως 8 φορές περισσότερο DIN από ότι τις ξηρές εποχές.
- Για κάποιους από τους σταθμούς υπήρξε η δυνατότητα συλλογής δειγμάτων για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από αυτό της περιόδου ADIOS. Οι τιμές που προσδιορίστηκαν οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι τα αποτελέσματα είναι αντιπροσωπευτικά για τους περισσότερους σταθμούς.
- Διαπιστώθηκε ότι η εναπόθεση DIN είναι αυξημένη στην Ανατολική Μεσόγειο, ενώ αυτή του DIP στην Δυτική, πράγμα που αντικατοπτρίζει την μειωμένη εναπόθεση

διαλυτών φωσφορικών ειδών στην Ανατολική Μεσόγειο, αλλά και τις προσπάθειες των Δυτικών χωρών της Μεσογειακής λεκάνης για μείωση των ανθρωπογενών εκπομπών.

- Ο λόγος DIN/DIP ήταν αρκετά υψηλός και κυμάνθηκε από 50 σε 170 περίπου. Επιπλέον εμφάνισε αυξητικές τάσεις από το Δυτικό προς το Ανατολικό κομμάτι της Μεσογειακής Λεκάνης. Οι συγκεκριμένες διαπιστώσεις αποτελούν ένδειξη για την σημαντική επίδραση της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στην τελική τιμή που λαμβάνει ο θαλάσσιος λόγος N/P. Είναι δε φανερό ότι η ατμόσφαιρα δύναται να επηρεάσει και μάλιστα με ανομοιόμορφο τρόπο την παραγωγικότητα της Μεσογείου.

Αφού εξετάστηκαν τα όσα αφορούν στην ατμοσφαιρική εναπόθεση των κυριότερων θρεπτικών στην Μεσογειακή λεκάνη, στο κεφάλαιο που ακολουθεί θα γίνει μια προσπάθεια να κατανοηθούν καλύτερα οι πηγές και τα είδη του φωσφόρου στην ατμόσφαιρα, μιας και για το άζωτο υπάρχουν ανάλογες πληροφορίες από την εργασία των Kouvarakis et al., 2001. Για το λόγο αυτό προσδιορίστηκαν οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις διαφόρων μορφών φωσφόρου, τόσο σε δείγματα αερολυμάτων, όσο και σε δείγματα συνολικής εναπόθεσης.

9. ΠΗΓΕΣ & ΜΟΡΦΕΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ

9.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΠΑΡΑΓΡΑΦΟΣ

Από τα αποτελέσματα των δειγμάτων συνολικής εναπόθεσης του προηγούμενου κεφαλαίου, έγινε εμφανής η σημασία της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στοιχείων όπως ο φώσφορος και το άζωτο, σε ένα θαλάσσιο οικοσύστημα. Φάνηκε ότι τόσο η ποσότητα, όσο και η αναλογία με τη οποία αυτά τα στοιχεία εναποτίθενται στις θαλάσσιες περιοχές, είναι δυνατόν να επηρεάσουν την περιεκτικότητά της σε θρεπτικά συστατικά και πιθανόν την παραγωγικότητα. Η ατμόσφαιρα γίνεται μέγιστης σημασίας σε oligοτροφικά συστήματα, όπως η Μεσόγειος, που ελλείπει γλυκών νερών, δεν έχουν άλλον τρόπο να εμπλουτιστούν με P και N, πέραν των εσωτερικών διεργασιών αναγέννησης και της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης.

Για να γίνει λοιπόν καλύτερα κατανοητή η εναπόθεση θρεπτικών συστατικών (P και N) στην Μεσογειακή λεκάνη, είναι επιβεβλημένη η συστηματικότερη μελέτη αυτών των ειδών. Όμως όπως έχει ήδη τονιστεί τέτοιου περιεχομένου εργασίες για την Μεσογειακή λεκάνη είναι πολύ λίγες. Ακόμα λιγότερες δε είναι οι μελέτες που αφορούν στον προσδιορισμό των διαφόρων μορφών και συγκεντρώσεων του αζώτου και του φωσφόρου στην ατμόσφαιρα. Χαρακτηριστικό επίσης είναι το ότι οι υπάρχουσες εργασίες εστιάζουν μεμονωμένα στις υπό-λεκάνες της και ποτέ στο σύνολο της Μεσογείου.

Η εργασία των Kouvarakis et al., 2001 αποτελεί μια ολοκληρωμένη προσέγγιση των όσων σχετίζονται με τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις και τις ετήσιες εναποθέσεις των αζωτούχων ενώσεων. Το επόμενο λοιπόν βήμα είναι να εξεταστούν λεπτομερέστερα τα θέματα που σχετίζονται με τα είδη και τις μορφές φωσφόρου στην ατμόσφαιρα της Μεσογείου, μιας και υπάρχει περιορισμένος αριθμός εργασιών που εστιάζουν σε μεμονωμένα είδη φωσφορικών ενώσεων.

Οι Herut et al., 1999 παρουσίασαν τις πρώτες εκτιμήσεις για συνολική εναπόθεση φωσφόρου στην Νότιο-Ανατολική Μεσόγειο. Η μελέτη τους βασίστηκε κυρίως σε μετρήσεις ανόργανου διαλυτού φωσφόρου σε δείγματα βροχής και σε μικρότερο βαθμό σε μετρήσεις ανόργανου φωσφόρου σε δείγματα αερολυμάτων. Επιπλέον ο αριθμός φίλτρων που συνέλλεξαν ήταν περιορισμένος (μόλις 20 φίλτρα) και η δειγματοληψία διήρκεσε σχετικά μικρό χρονικό διάστημα (Μάρτης με Δεκέμβρη του 1996). Έτσι τα αποτελέσματά τους αν και ενδιαφέροντα δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προβλεφθεί χωρική και χρονική διακύμανση των φωσφορικών ειδών στην Μεσόγειο θάλασσα. Οι Bergammeti et al. 1989,

1992 ασχολήθηκαν συστηματικότερα με μετρήσεις συνολικού ανόργανου φωσφόρου, αλλά εστίασαν μόνο σε μια περιοχή της Δυτικής Μεσογείου.

Ένας λοιπόν από τους στόχους της παρούσας εργασίας είναι να προσδιοριστούν οι ατμοσφαιρικές μορφές του φωσφόρου, οργανικές και ανόργανες, στο σύνολο της Μεσογειακής λεκάνης. Για το λόγο αυτό σε δύο περιοχές στην Ανατολική (Κρήτη-Ελλάδα και Erdemli-Τουρκία) και σε μια περιοχή στην Δυτική Μεσόγειο (Κορσική), πραγματοποιήθηκε συλλογή αερολυμάτων σε συστηματική βάση. Έτσι κατέστη δυνατό να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις διαφόρων ειδών φωσφόρου στην ατμόσφαιρα αλλά και να διερευνηθούν τυχόν συσχετίσεις τους με στοιχεία όπως ο σίδηρος και το ασβέστιο, προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για το ποσοστό φωσφορικών ανθρωπογενούς ή εδαφικής προέλευσης που περιέχονται στα δείγματα.

Επιπλέον η αρκετά μεγάλη χρονοσειρά δεδομένων, σε δύο περιοχές στην Ανατολική και μία στη Δυτική λεκάνη της Μεσογείου επέτρεψε την διεξαγωγή συμπερασμάτων τόσο για την χρονική όσο και για την χωρική μεταβολή των μορφών φωσφόρου.

Πέραν των μορφών φωσφόρου που προσδιορίστηκαν σε δείγματα αερολυμάτων, σε αυτό το κεφάλαιο θα παρουσιαστεί και η προσπάθεια που έγινε για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων και εναποθέσεων διαφόρων μορφών φωσφόρου στα δείγματα συνολικής εναπόθεσης που παρουσιάστηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο. Θα παρουσιαστούν λοιπόν εναποθέσεις για τον συνολικό, οργανικό και ανόργανο φώσφορο και θα εξεταστεί η εποχική τους διακύμανση. Παράλληλα θα υπολογιστεί το ποσοστό του οργανικού φωσφόρου σε σχέση με το ολικό περιεχόμενο των δειγμάτων σε συνολικό διαλυτό φώσφορο.

9.2 ΠΗΓΕΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

9.2.1 Δειγματοληψία Αερολυμάτων στην Ανατολική Μεσόγειο

9.2.1.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Στην Φινοκαλιά της Κρήτης και στο Erdemli της Τουρκίας έλαβε χώρα συλλογή αερολυμάτων για ένα περίπου έτος. Στην Φινοκαλιά από τις 29/09/99 έως τις 29/09/00, συγκεντρώθηκαν συνολικά 113 δείγματα, διάρκειας περίπου δύο ημερών. Στην Τουρκία, την περίοδο 01/01/99-29/12/99, συγκεντρώθηκαν 195 δείγματα.

Η ιοντική σύσταση των δειγμάτων, ως προς τα κύρια ανιόντα και κατιόντα, προσδιορίστηκε με το σύστημα της ιοντικής χρωματογραφίας (παράγραφος 7.2). Ο διαλυτός και ο συνολικός ανόργανος φώσφορος προσδιορίστηκαν φασματοφωτομετρικά (παράγραφος 7.1). Οι τιμές των φωσφορικών που προέκυψαν έχουν διορθωθεί με τα λευκά των φίλτρων. Το περιεχόμενο σε φωσφορικά των PTFE φίλτρων (blank) που χρησιμοποιήθηκαν στην Φινοκαλιά ήταν $0.2 \mu\text{mol P L}^{-1}$, ενώ τα φίλτρα Whatman-41 της δειγματοληψίας στο Erdemli είχαν ως λευκό 5 και 20% αντίστοιχα των επιπέδων DIP, TIP.

Το περιεχόμενο των δειγμάτων σε συνολικό ανόργανο και διαλυτό φώσφορο δίδεται στον Πίνακα 26.

Πίνακας 26: Συγκεντρώσεις TIP, DIP σε δείγματα αερολυμάτων στην Μεσόγειο

nmol P/m ³	Φινοκαλιά		Erdemli	
	TIP	DIP	TIP	DIP
μέση τιμή	0.71	0.23	0.89	0.30
διάμεσος	0.53	0.22	0.81	0.28
τυπική απόκλιση	0.62	0.17	0.47	0.15
μέγιστη τιμή	3.08	0.97	3.20	0.92
ελάχιστη τιμή	0.01	0.00	0.07	0.01
αριθμός δειγμάτων	113	113	194	195

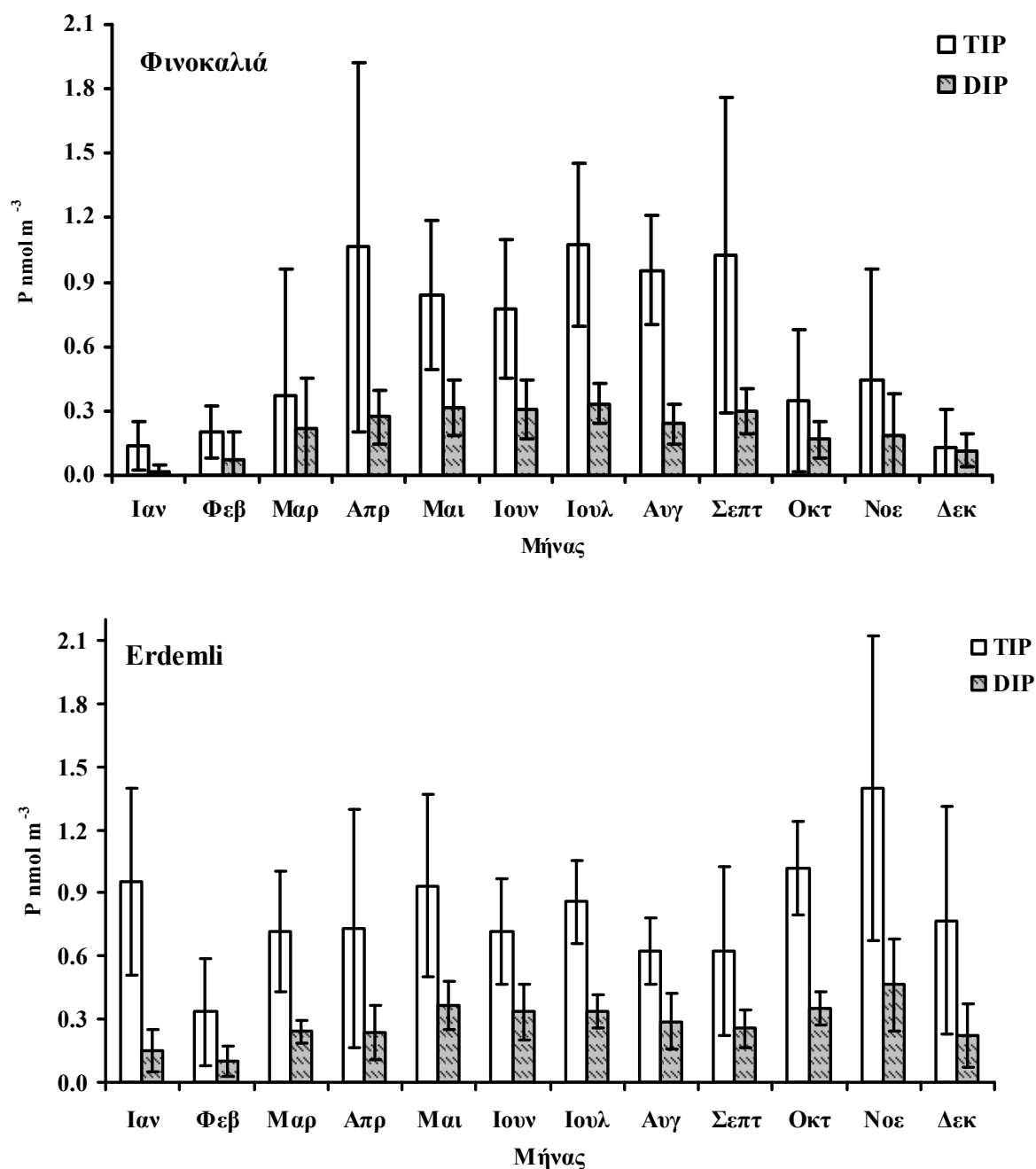
Στην Φινοκαλιά οι συγκεντρώσεις του DIP κυμαίνονταν μεταξύ του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου του Χλωριούχου Κασσιτέρου και των 0.97nmol P m^{-3} , ενώ του TIP μεταξύ του ορίου ανίχνευσης και των 3.08nmol P m^{-3} .

Στο Erdemli οι τιμές που προσδιορίστηκαν είναι λίγο ψηλότερες από ότι αυτές της Φινοκαλιάς. Για τον TIP κυμαίνονται από 0.07 έως 3.20nmol P m^{-3} και για τον DIP από 0.01 έως 0.92nmol P m^{-3} .

Οι τιμές των DIP και TIP που μετρήθηκαν στην Φινοκαλιά και στο Erdemli είναι συγκρίσιμες με αυτές της μόνης ανάλογης εργασίας που έχει λάβει χώρα στην υπό μελέτη περιοχή. Στην ΝΑ Μεσόγειο οι Herut et al. 1999 αναφέρουν τιμές TIP της τάξης των 0.65 με 2.91nmol m^{-3} για δείγματα που συλλέχθηκαν υπό ανέμους Ευρωπαϊκής και Αφρό-Αραβικής προέλευσης αντίστοιχα.

9.2.1.2 Εποχική Διακύμανση

Προκειμένου να εξεταστεί η ύπαρξη ή όχι χρονικής διακύμανσης των ειδών φωσφόρου στις δύο περιοχές, προσδιορίστηκαν οι μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις (median) των DIP και TIP για την περίοδο 1999-2000 και κατασκευάστηκαν τα γραφήματα της Εικόνας 31.



Εικόνα 31: Εποχική Διακύμανση TIP και DIP σε αερολύματα (Φινοκαλιά και Erdemli)

Στον σταθμό της Φινοκαλιάς παρατηρήθηκε ξεκάθαρη εποχιακή διακύμανση τόσο για τον διαλυτό, όσο και για τον συνολικό ανόργανο φώσφορο. Και τα δύο είδη φωσφόρου εμφάνισαν τις χαμηλότερες τιμές τους το χειμώνα και τις μέγιστες κατά τη θερινή περίοδο.

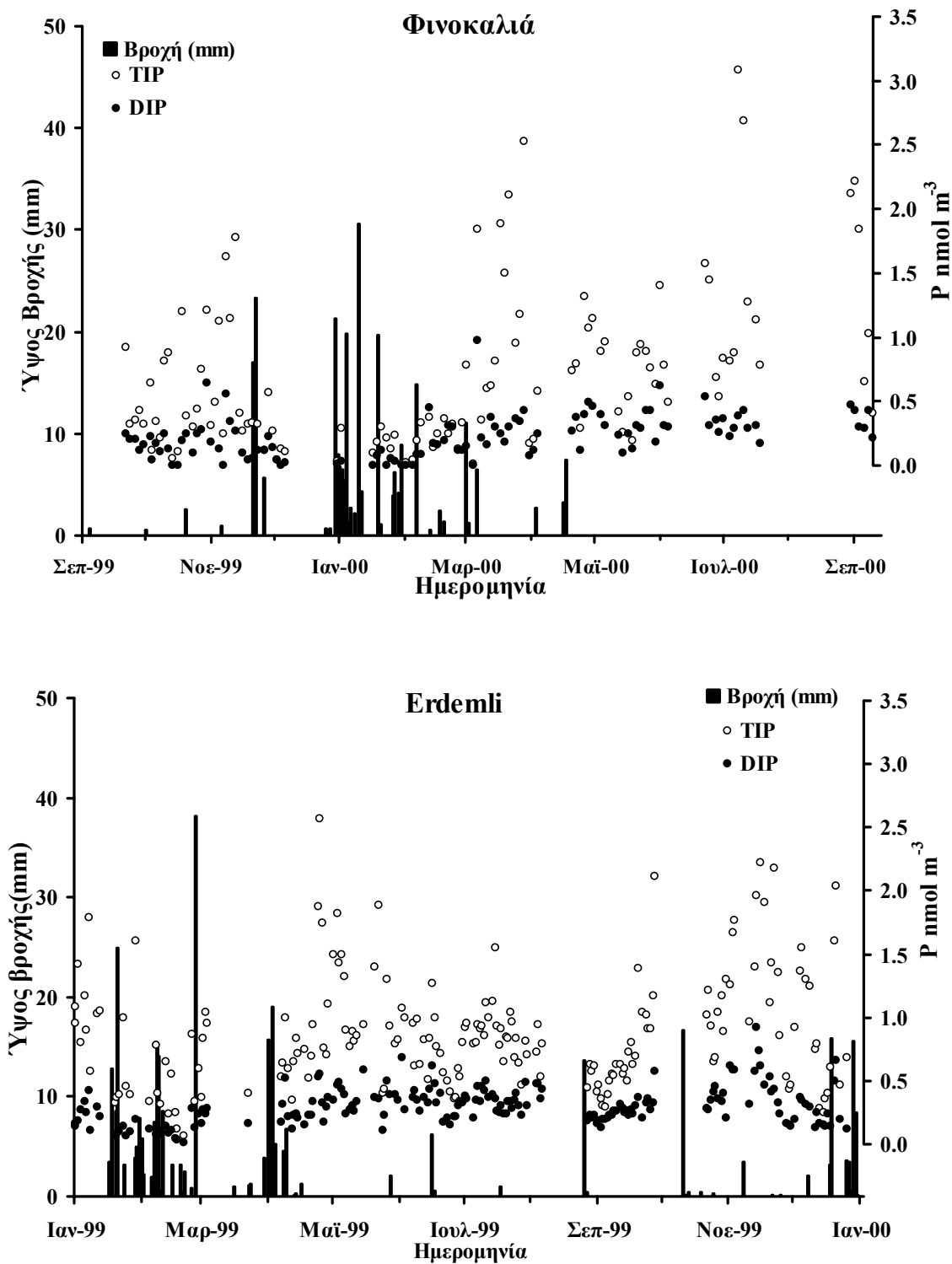
Αντίθετα στο Erdemli δεν φαίνεται μια κάποια έντονη εποχική διακύμανση. Οι τιμές παρουσιάζουν μια σχετική σταθερότητα. Παρόλα αυτά όμως χαρακτηριστικό είναι ότι και σε αυτόν το σταθμό όπως και στην Φινοκαλιά το ελάχιστο των τιμών σημειώνεται κατά την χειμερινή περίοδο.

Αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στη συγκεκριμένη μελέτη είναι η πρώτη ολοκληρωμένη σειρά δεδομένων, από την οποία μπορούν να εξαχθούν χρησιμότερα συμπεράσματα για την εποχικότητα του φωσφόρου στο Ανατολικό κομμάτι της Μεσογείου. Τα μόνο αντίστοιχα δεδομένα στην περιοχή, αυτά των Herut et al. 1999, προκύπτουν από μικρό αριθμό δειγμάτων και έτσι δεν είναι δυνατόν να προκύψουν συμπεράσματα για εποχική τάση του TIP.

Το πιο ολοκληρωμένο σύνολο αποτελεσμάτων εποχικής διακύμανσης TIP που υπάρχει έως σήμερα, είναι αυτό των Bergametti et al. (1989, 1992) για την Δυτική όμως λεκάνη της Μεσογείου. Τα αποτελέσματα των Bergametti et al. συσχετίζονται αρκετά καλά με τις τιμές της παρούσας εργασίας (γεωμετρικός μέσος 0.33 nmol P/m^3 ενώ για Φινοκαλιά 0.43 nmol P/m^3 και για Erdemli 0.77 nmol P/m^3). Παράλληλα εμφανίζουν έντονη εποχική τάση όμοια με αυτήν που παρατηρήθηκε στην Φινοκαλιά.

Ενδιαφέρον παρουσίασε το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις των φωσφορικών εδών στην ατμόσφαιρα παρουσίασαν άμεση συσχέτιση με την βροχόπτωση. Στην Εικόνα 32 δίδεται η συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων των TIP, DIP (ανά δείγμα) και της βροχόπτωσης.

Καθώς αυξάνονται τα επίπεδα της βροχόπτωσης, παρατηρείται μείωση των φωσφορικών συγκεντρώσεων και το αντίστροφο. Η διαπίστωση αυτή προκύπτει από τα αποτελέσματα και των δύο σταθμών και έρχεται σε άριστη συμφωνία με το γεγονός ότι το μέγιστο των συγκεντρώσεων φωσφόρου στην ατμόσφαιρα εμφανίζεται κατά την θερινή και φθινοπωρινή περίοδο που οι βροχοπτώσεις είναι μηδαμινές.



Εικόνα 32: Εποχική Διακύμανση TIP και DIP σε σχέση με τα επίπεδα βροχόπτωσης (Φινοκαλιά και Erdemli)

9.2.1.2 Διαλυτότητα φωσφόρου & προέλευση των αέριων μαζών

Στα επιφανειακά νερά λαμβάνει χώρα ανάπτυξη του πλαγκτόν στο οποίο συγκαταλέγεται τόσο το φυτοπλαγκτόν όσο και το ζωοπλαγκτόν. Το φυτοπλαγκτόν αποτελείται κυρίως από φύκια και κυανοβακτήρια που είναι φωτοσυνθετικοί οργανισμοί, των οποίων η ανάπτυξη επηρεάζεται άμεσα από την παρουσία θρεπτικών στοιχείων, όπως το άζωτο και ο φώσφορος, στο στρώμα του νερού. Όμως δεν αρκεί ένα στοιχείο να αφθονεί σε μια περιοχή προκειμένου να αναπτυχθεί η παραγωγικότητά της, θα πρέπει παράλληλα το στοιχείο αυτό να βρίσκεται σε τέτοια μορφή που να καθίσταται δυνατή η πρόσληψή του από τους οργανισμούς. Το ποσοστό λοιπόν ενός θρεπτικού συστατικού που είναι πρακτικά διαθέσιμο στους οργανισμούς ενός οικοσυστήματος, για την επιβίωση και ανάπτυξη τους ονομάζεται βιοδιαθεσιμότητα του συγκεκριμένου συστατικού.

Η παραγωγικότητα των ωκεανών λοιπόν επηρεάζεται εκτός των άλλων και από την αφθονία και βιοδιαθεσιμότητα του φωσφόρου, ενός από τα ζωτικότερα θρεπτικά συστατικά, σε τέτοιο βαθμό μάλιστα που πλέον ο φώσφορος θεωρείται στοιχείο κλειδί για την διατήρηση της ωκεάνιας πρωτογενούς παραγωγής (Redfield 1958, Broecker and Peng 1982).

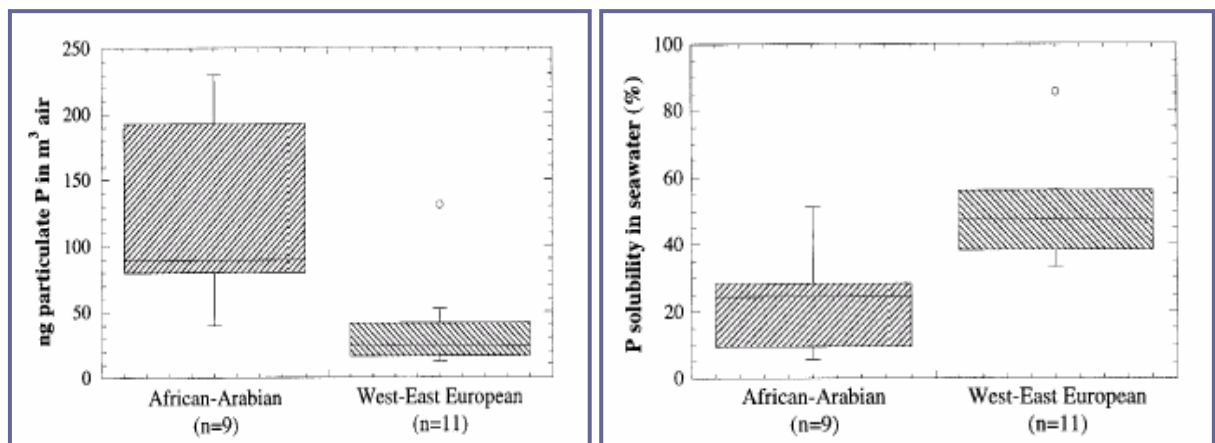
Η βιοδιαθεσιμότητα του φωσφόρου εξαρτάται από τη μορφή (ορθοφωσφορικά, οργανικά συνδεδεμένα ιόντα κτλ), αλλά και την κατάσταση (σωματιδιακή ή διαλυτή) στην οποία βρίσκεται. Η προέλευση (πηγή εκπομπής), το μέγεθος των σωματιδίων, οι μετεωρολογικές συνθήκες και οι φυσικοχημικές και βιολογικές διεργασίες στα επιφανειακά ύδατα, είναι σημαντικότεροι παράγοντες για το είδος των φωσφορικών που απελευθερώνονται στο περιβάλλον.

Έτσι σε μια πρόσφατη μελέτη (Loye-Pilot and Martin 1996) επεισοδίων σκόνης από την Σαχάρα, διαπιστώθηκε ότι μετά από τέτοια γεγονότα η ατμόσφαιρα εμπλουτίζεται αρκετά σε φώσφορο σωματιδιακής κυρίως κατάστασης, άρα και μικρότερης αξίας ως προς τη βιοδιαθεσιμότητά του, όπως εξηγείται παρακάτω. Είναι γεγονός ότι βροχοπτώσεις που λαμβάνουν χώρα στην περιοχή της Μεσογείου, αμέσως μετά από επεισόδια σκόνης (κυρίως την άνοιξη και το καλοκαίρι), περιέχουν μεγάλες ποσότητες σκόνης, έως και 3g m^{-2} (Loye-Pilot and Martin 1996). Η περιεκτικότητα των βροχοπτώσεων αυτών σε φώσφορο, σωματιδιακής κυρίως μορφής, εκτιμάται περίπου στα 0.35% ή $340\mu\text{mol P m}^{-2}$ (Guiéu and Thomas 1996). Η θεωρητική αυτή προσέγγιση φαίνεται αρκετά υψηλή, αλλά αν ληφθεί υπόψη το γεγονός ότι η μέγιστη διαλυτότητα του φωσφόρου αυτής της προέλευσης (κυρίως

απατίτης), είναι το πολύ 8% (Lepple 1975), τότε η εναπόθεση φωσφόρου μειώνεται στα $27 \mu\text{mol P m}^{-2}$.

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

Στην Εικόνα 33 φαίνονται κάποια από τα αποτελέσματά της προαναφερθείσας εργασίας για την διαλυτότητα του σωματιδιακού ανόργανου φωσφόρου στο θαλασσίνο νερό, ανάλογα με την προέλευση των αέριων μαζών (διάκριση σε δύο τομείς: Νοτιοδυτική Ευρώπη και Αφρική-Αραβία).



Εικόνα 33: Συγκέντρωση και Διαλυτότητα Φωσφόρου ανάλογα με την προέλευση των αερίων μαζών.

Είναι εμφανές ότι τα ατμοσφαιρικά σωματίδια Αφρό-Αραβικής προέλευσης είναι πλουσιότερα σε φώσφορο. Η εναπόθεση λοιπόν αυτών των σωματιδίων αναμένεται να επηρεάζει περισσότερο τις διεργασίες που αφορούν στον κύκλο των θρεπτικών συστατικών σε ένα οικοσύστημα. Το ενδιαφέρον στοιχείο που προέκυψε τελικά από την συγκεκριμένη μελέτη είναι ότι τα σωματίδια αυτά, όταν βρεθούν σε θαλάσσιο περιβάλλον, αποδίδουν πολύ λιγότερο από το περιεχόμενό τους σε φώσφορο.

Πιο συγκεκριμένα βρέθηκε ότι ο σωματιδιακός ανόργανος φώσφορος σε σωματίδια Ευρωπαϊκής προέλευσης, άρα και με μεγαλύτερη ανθρωπογενή συμμετοχή, είναι διαλυτός περίπου σε ποσοστό 45-50%. Αντίθετα η διαλυτότητα του ανόργανου φωσφόρου εδαφικής προέλευσης κυμαίνεται γύρω στο 25%.

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

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

Από τα όσα προαναφέρθηκαν προκύπτει ότι οι πηγές φωσφόρου είναι καθοριστικής σημασίας για την βιοδιαθεσιμότητά του. Επιβάλλεται λοιπόν να διερευνηθεί σε πιο βαθμό η προέλευση των αέριων μαζών δύναται να επηρεάσει τα μετρούμενα επίπεδα των TIP και DIP, μιας και διαφοροποιεί τις πηγές τους.

Για το λόγο αυτό έλαβε χώρα μελέτη με ρετροπορείες για όλα τα δείγματα με τη βοήθεια του HYSPLIT-4 (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). Η Μεσογειακή λεκάνη χωρίστηκε σε 6 τομείς ανάλογα με την προέλευση των αέριων μαζών: BA, B, BΔ, Δ, N/ΝΔ και Α. Στους Πίνακες 27 και 28 δίδονται τα αποτελέσματα της ταξινόμησης των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων TIP και DIP συναρτήσεως του τομέα για την Φινοκαλιά και το Erdemli.

Πίνακας 27: Κατανομή TIP, DIP και DIN (γεωμετρικοί μέσοι) συναρτήσεως του Τομέα σε δείγματα Αερολυμάτων (Φινοκαλιά- Κρήτη)

ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ ΤΟΜΕΑΣ	TIP (nmol/m³)	DIP (nmol/m³)	DIP/TIP
B/ BA	0.63	0.24	0.37
BΔ	0.70	0.29	0.42
Δ	0.60	0.24	0.40
ΝΔ	1.18	0.26	0.22

Πίνακας 28: Κατανομή TIP, DIP και DIN (γεωμετρικοί μέσοι) συναρτήσει του Τομέα σε δείγματα Αερολυμάτων (Erdemli-Τουρκία)

ERDEMLI ΤΟΜΕΑΣ	TIP (nmol/m³)	DIP (nmol/m³)	DIP/TIP
B/ BA	0.84	0.34	0.40
BΔ	0.74	0.26	0.35
Δ	0.62	0.21	0.34
NΔ	1.66	0.38	0.23
NA	0.94	0.20	0.22

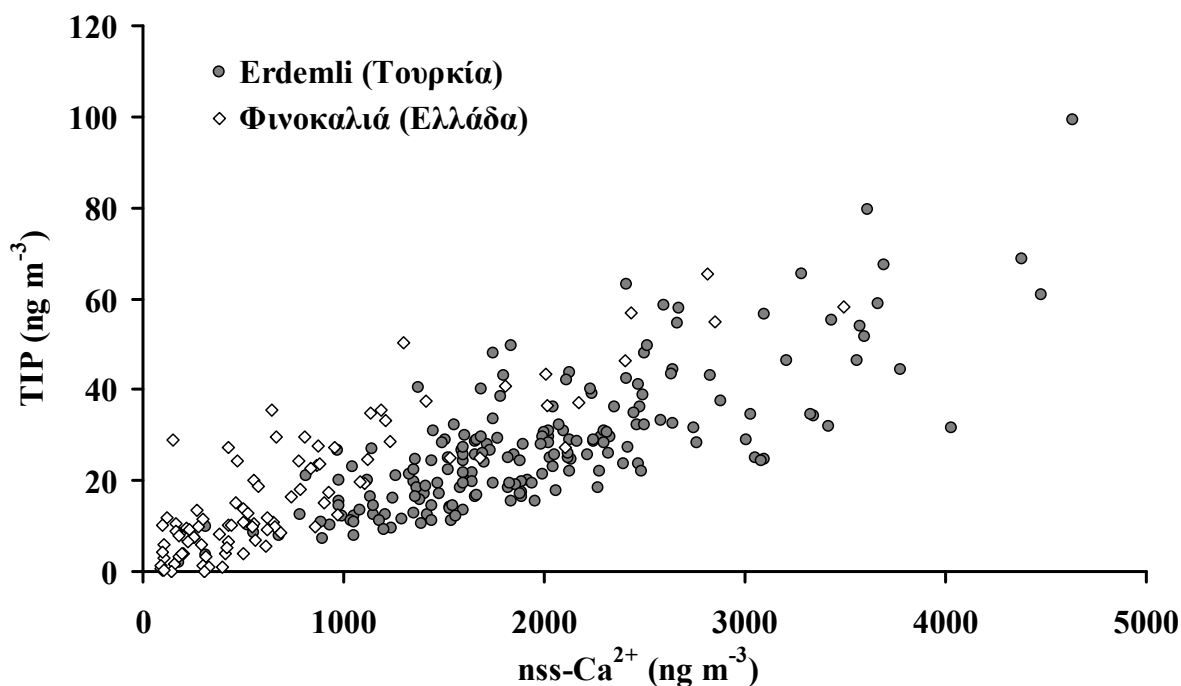
Ο ΝΔ τομέας αντιπροσωπεύει την περιοχή της Σαχάρας, ενώ οι ΒΑ και ΒΔ τομείς την Ευρώπη. Και στους δύο σταθμούς οι τιμές του TIP για την πρώτη περίπτωση ήταν μέχρι και δύο φορές ψηλότερες από αυτές της δεύτερης περίπτωσης, ενώ δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφορά μεταξύ ΒΑ και ΒΔ τομέα.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η διαφοροποίηση του DIP και του λόγου DIP/TIP συναρτήσει του τομέα. Χαμηλές τιμές του λόγου συσχετίζονται με τον ΝΔ τομείς, ενώ οι υψηλότερες τιμές αποδίδονται στον ΒΔ τομέα. Στην ίδια διαπίστωση έχουν οδηγηθεί και οι Herut et al. το 1999. Παρά λοιπόν το γεγονός ότι κατά τη διάρκεια των επεισοδίων σκόνης καθίσταται δυνατή η μεταφορά μεγάλων ποσοτήτων φωσφόρου (σχεδόν 2 με 3 φορές περισσότερο από ότι μεταφέρεται από αέριες μάζες προερχόμενες από την Ευρώπη), η χαμηλή διαλυτότητα του φωσφόρου σε αυτά τα δείγματα μειώνει την δυναμική των επεισοδίων σκόνης ως πηγή DIP στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Επιπλέον προκύπτει ότι η διαλυτότητα φωσφόρου εδαφικής κυρίως προέλευσης κυμαίνεται περίπου στα 22-23%, ποσοστό που σχετίζεται πολύ καλά με το 25% που προσδιόρισαν σε ανάλογη μελέτη οι Krom et al., 1999.

9.2.1.3 Συσχέτιση Επιπέδων Ca^{+2} και TIP

Προκειμένου να γίνει διάκριση μεταξύ φυσικού εδαφικού και ανθρωπογενούς προέλευσης χρησιμοποιείται ευρύτατα η συσχέτιση των μη θαλάσσιων Ca^{+2} και των τιμών TIP. Στα δείγματα αερολυμάτων και των δύο περιοχών τα επίπεδα TIP παρουσίασαν σημαντική συσχέτιση με τη συγκέντρωση των μη θαλάσσιων αλάτων του Ca^{+2} (nss-Ca^{+2}) (Εικόνα 34).



Εικόνα34: Συσχέτιση TIP και nss-Ca^{+2}

Για τον σταθμό της Φινοκαλιάς η κλίση της ευθείας συσχέτισης ήταν 1.86×10^{-2} , $r^2=0.76$, $p=0.0001$. Στο Erdemli τα αποτελέσματα της συσχέτισης είχαν ως εξής: 1.40×10^{-2} , $r^2=0.60$, $p=0.0001$. Ενδιαφέρον είναι το γεγονός ότι οι δύο σειρές δεδομένων παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά (ίδια τάξη μεγέθους). Η διαφορά στην κλίση των ευθειών είναι ενδεικτικό στοιχείο είτε για την μικρότερη επίδραση των εδαφών στα δείγματα της Φινοκαλιάς, είτε της διαφορετικότητας των πηγών φωσφόρου μεταξύ των δύο περιοχών.

Εάν τα αποτελέσματα των δύο περιοχών αντιμετωπιστούν συγκεντρωτικά προκύπτουν τα εξής: κλίση 1.31×10^{-2} , $r^2=0.65$, $p=0.0001$. Σημαντικό είναι ότι και οι Herut et al., 1999 αναφέρουν ίδια σχέση μεταξύ των τιμών TIP και nss Ca^{+2} , με κλίση 1.30×10^{-2} (εικόνα 6 του άρθρου τους).

Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν στην δειγματοληψία της Φινοκαλιάς ήταν προ-ζυγισμένα. Το γεγονός αυτό επέτρεψε τον προσδιορισμό της συνολικής μάζας των αιωρούμενων στην ατμόσφαιρα σωματιδίων (TSP). Οι τιμές TIP συσχετίστηκαν αρκετά καλά με αυτές των TSP, οπότε και προέκυψε η ακόλουθη σχέση:

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

Από μια μεγάλη χρονοσειρά δεδομένων για το σταθμό της Φινοκαλιάς έχει προκύψει μια μέση τιμή TSP ($35 \mu\text{g m}^{-3}$). Συνδυασμός αυτής της τιμής με την παραπάνω εξίσωση δίνει μια ετήσια μέση τιμή TIP της τάξης των 0.65 nmol m^{-3} . Η τιμή αυτή συσχετίζεται καλά με τις πειραματικές τιμές TIP της παρούσας εργασίας, πράγμα που αποτελεί επιπλέον αποδεικτικό στοιχείο για την εγκυρότητα των αποτελεσμάτων που παρουσιάστηκαν.

Η διάκριση μεταξύ φωσφόρου εδαφικής και ανθρωπογενούς προέλευσης ήταν ένα θέμα με ιδιαίτερο ενδιαφέρον για τους ερευνητές. Πολλοί ερευνητές χρησιμοποιούν το Al (αναλογία P/Al=0.013) ως στοιχείο ιχνηθέτη προκειμένου να υπολογίσουν τον φώσφορο που προέρχεται από το έδαφος (Bergametti et al 1992). Επειδή στα δείγματα της Φινοκαλιάς δεν πραγματοποιήθηκαν συστηματικές μετρήσεις Al, για να προκύψει μια σχετική ιδέα για τα επίπεδα φωσφόρου ηπειρωτικής προέλευσης στην περιοχή, χρησιμοποιήθηκαν μηνιαίες τιμές Al από δεδομένα μεγάλης χρονοσειράς για το σταθμό της Φινοκαλιάς (περίοδος 1996–1998, n=343). Επιπλέον για την συγκεκριμένη περιοχή έχει προκύψει πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ Ca και Al (περίοδος 1996–1998), αφού λοιπόν υπήρχαν μετρήσεις Ca για τα δείγματα του 1999 ήταν δυνατόν να γίνει έμμεσος υπολογισμός του περιεχομένου των δειγμάτων σε Al. Και οι δύο διαδικασίες έδωσαν παρόμοια αποτελέσματα. Βρέθηκε ότι το 25% των επιπέδων TIP στη Φινοκαλιά και το 34% του TIP στο Erdemli προέρχονται από το έδαφος. Τα ποσοστά αυτά συσχετίζονται πολύ καλά, ειδικά για την Φινοκαλιά, με το 23% των Bergametti et al. 1992 για την περιοχή της Κορσικής.

9.2.2 Δειγματοληψία Αερολυμάτων σε Ανατολική και Δυτική Μεσόγειο

Από την δειγματοληψία του 1999-2000 προέκυψαν τα πρώτα ενδιαφέροντα αποτελέσματα για τον ανόργανο φώσφορο στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου. Προκειμένου λοιπόν να εξεταστεί το κατά πόσο αυτά τα συμπεράσματα μπορούν να γενικευτούν με ασφάλεια σε ολόκληρη την Μεσόγειο, πραγματοποιήθηκε και μια δεύτερη, μεγαλύτερη σε χρονική διάρκεια, δειγματοληψία που περιλάμβανε σταθμούς και στις δύο υπό-λεκάνες της Μεσογείου (Ανατολική και Δυτική).

Αυτή τη φορά δόθηκε έμφαση στον προσδιορισμό του διαλυτού ανόργανου φωσφόρου. Η συγκεκριμένη επιλογή έγινε όχι μόνο επειδή ο DIP είναι η βιοδιαθέσιμη μορφή φωσφόρου, άρα η εναπόθεσή της έχει την καθοριστικότερη σημασία για ένα οικοσύστημα, αλλά και επειδή δεν υπάρχουν καθόλου, τέτοιου είδους μετρήσεις για την Δυτική Μεσόγειο. Τα αποτελέσματα λοιπόν θα δώσουν μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα για τις ποσότητες DIP που απαντώνται στην ατμόσφαιρα της Μεσογείου. Τα όσα βρέθηκαν δίδονται και σχολιάζονται στις παραγράφους που ακολουθούν.

Ας σημειωθεί ότι τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας για τα επίπεδα των φωσφορικών ενώσεων και τη συμπεριφορά τους σε υδατικά οικοσυστήματα, μπορούν να γενικευτούν χωρίς σημαντική αβεβαιότητα στο γενικότερο θαλάσσιο περιβάλλον της Μεσογείου. Το συγκεκριμένο προκύπτει από δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν για την διερεύνηση της επίδρασης του εκχυλιστικού μέσου (διαφοροποίηση διαλυτότητας φωσφορικών ειδών ανάλογα με το pH) στην διαλυτότητα του φωσφόρου. Μετρήσεις δειγμάτων που είχαν εκχυλιστεί τόσο σε υπερκαθαρό, όσο και σε θαλασσινό νερό συσχετίστηκαν πολύ καλά μεταξύ τους (κλίση=0.99 και $r^2=0.8$). Λεπτομέρειες δίδονται στην παράγραφο 7.3.2.

9.2.2.1 Παρουσίαση αποτελεσμάτων

Στην Φινοκαλιά της Κρήτης και στο Ile Rouse της Κορσικής έλαβε χώρα συλλογή αερολυμάτων για μια αρκετά μεγάλη χρονική περίοδο. Η δειγματοληψία διήρκεσε δύομισή περίπου έτη.

Στην Φινοκαλιά ξεκινώντας την 01/04/01 έως την 08/07/03, συγκεντρώθηκαν συνολικά 340 δείγματα, διάρκειας περίπου δύο ημερών. Στην Κορσική, την περίοδο 01/08/01-19/01/04, συγκεντρώθηκαν 240 δείγματα ανάλογης διάρκειας με αυτήν της Φινοκαλιάς.

Η ιοντική σύσταση των δειγμάτων, ως προς τα κύρια ανιόντα και κατιόντα, προσδιορίστηκε με το σύστημα της ιοντικής χρωματογραφίας (παράγραφος 7.2). Το περιεχόμενο των δειγμάτων σε διαλυτό ανόργανο φώσφορο δίδεται στον Πίνακα 29.

Στα λευκά των φίλτρων PTFE που χρησιμοποιήθηκαν στις δειγματοληψίες τόσο της Κρήτης, όσο και της Κορσικής προσδιορίστηκαν πολύ χαμηλές τιμές φωσφορικών ιόντων, κάτω του ορίου ανίχνευσης. Έτσι δεν κρίθηκε σκόπιμο να γίνει διόρθωση των συγκεντρώσεων των δειγμάτων σε σχέση με το λευκό.

Πίνακας 29: Συγκεντρώσεις DIP σε δείγματα αερολυμάτων της Ανατολικής & Δυτικής Μεσογείου.

nmol P/m ³	Ανατολική Μεσόγειος	Δυτική Μεσόγειος
	Φινοκαλιά	Ile Rouse
μέση τιμή	0.24	0.11
διάμεσος	0.22	0.09
τυπική απόκλιση	0.22	0.10
μέγιστη τιμή	1.89	0.62
ελάχιστη τιμή	0.00	0.00
αριθμός δειγμάτων	328	224

Στην Φινοκαλιά οι συγκεντρώσεις του DIP κυμάνθηκαν μεταξύ του ορίου ανίχνευσης της Ιοντικής Χρωματογραφίας και των $1.89 \text{ nmol P m}^{-3}$. Στο Ile Rousse οι μετρούμενες συγκεντρώσεις βρέθηκαν να είναι χαμηλότερες, με εύρος μεταξύ του ορίου ανίχνευσης και των $0.62 \text{ nmol P m}^{-3}$.

Στον Πίνακα 30 κάποιες από τις τιμές του DIP που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία συσχετίζονται μεταξύ τους αλλά και με αποτελέσματα από ήδη υπάρχουσες μελέτες για τη Μεσογειακή λεκάνη.

Πίνακας 30: Σύγκριση των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας μεταξύ τους και με άλλες μελέτες.

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΔΙΑΜΕΣΟΣ nmol P/m^3	ΕΛΑΧΙΣΤΗ ΤΙΜΗ nmol P/m^3	ΜΕΓΙΣΤΗ ΤΙΜΗ nmol P/m^3	ΕΡΓΑΣΙΑ
Ισραήλ	0.58	-	-	Herut et al. (1999)
Φινοκαλιά	0.13 (n=85)	bdl	0.97	Markaki et al (2003)
Φινοκαλιά	0.22 (n=328)	bdl	1.89	Παρούσα Μελέτη
Erdemli	0.26 (n=195)	0.01	0.92	Markaki et al. (2003)
Ile Rousse	0.09 (n=224)	bdl	0.62	Παρούσα Μελέτη

9.2.2.2 Εποχική Διακύμανση

Στις Εικόνες 34 και 35 δίδεται η χρονική διακύμανση των συγκεντρώσεων του διαλυτού φωσφόρου (μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις-median) στους δύο σταθμούς δειγματοληψίας.

Φαίνεται ότι ο φώσφορος στην ατμόσφαιρα, τόσο της Ανατολικής, όσο και της Δυτικής λεκάνης της Μεσογείου παρουσιάζει έντονη εποχική διακύμανση. Οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του φωσφόρου παίρνουν τις μέγιστες τιμές τους κατά την διάρκεια των ξηρών περιόδων, ενώ ελαχιστοποιούνται τις υγρές εποχές. Πιθανότατα τα καλοκαιρινά μέγιστα είναι αποτέλεσμα φαινομένων συσσώρευσης των φωσφορικών ειδών στην ατμόσφαιρα. Η ελαχιστοποίηση των τιμών κατά τη διάρκεια του χειμώνα αποδίδονται στην έκπλυση των φωσφορικών ειδών από την ατμόσφαιρα λόγω των έντονων επεισοδίων βροχόπτωσης. Η επίδραση των επεισοδίων βροχής έχει γίνει ήδη αντικείμενο σχολιασμού στα αποτελέσματα για την Ανατολική Μεσόγειο (παράγραφος 9.2.1.2).

Πιο συγκεκριμένα στην Φινοκαλιά ο εποχικός κύκλος του φωσφόρου φαίνεται να διαγράφεται ξεκάθαρος (Εικόνα 35). Από το Μάιο σημειώνεται σταδιακή αύξηση των τιμών έως το μέγιστο του Ιούλη. Έπειτα παρατηρείται σταδιακή μείωση ως τα ελάχιστα των χειμερινών περιόδων. Η παρατηρούμενη διακύμανση ταιριάζει αρκετά καλά με τα αποτελέσματα της δειγματοληψίας 1999-2000 στην ίδια περιοχή. Επιβεβαιώνεται λοιπόν ότι σε βάθος χρόνου η χρονική μεταβολή του DIP παραμένει σταθερή.

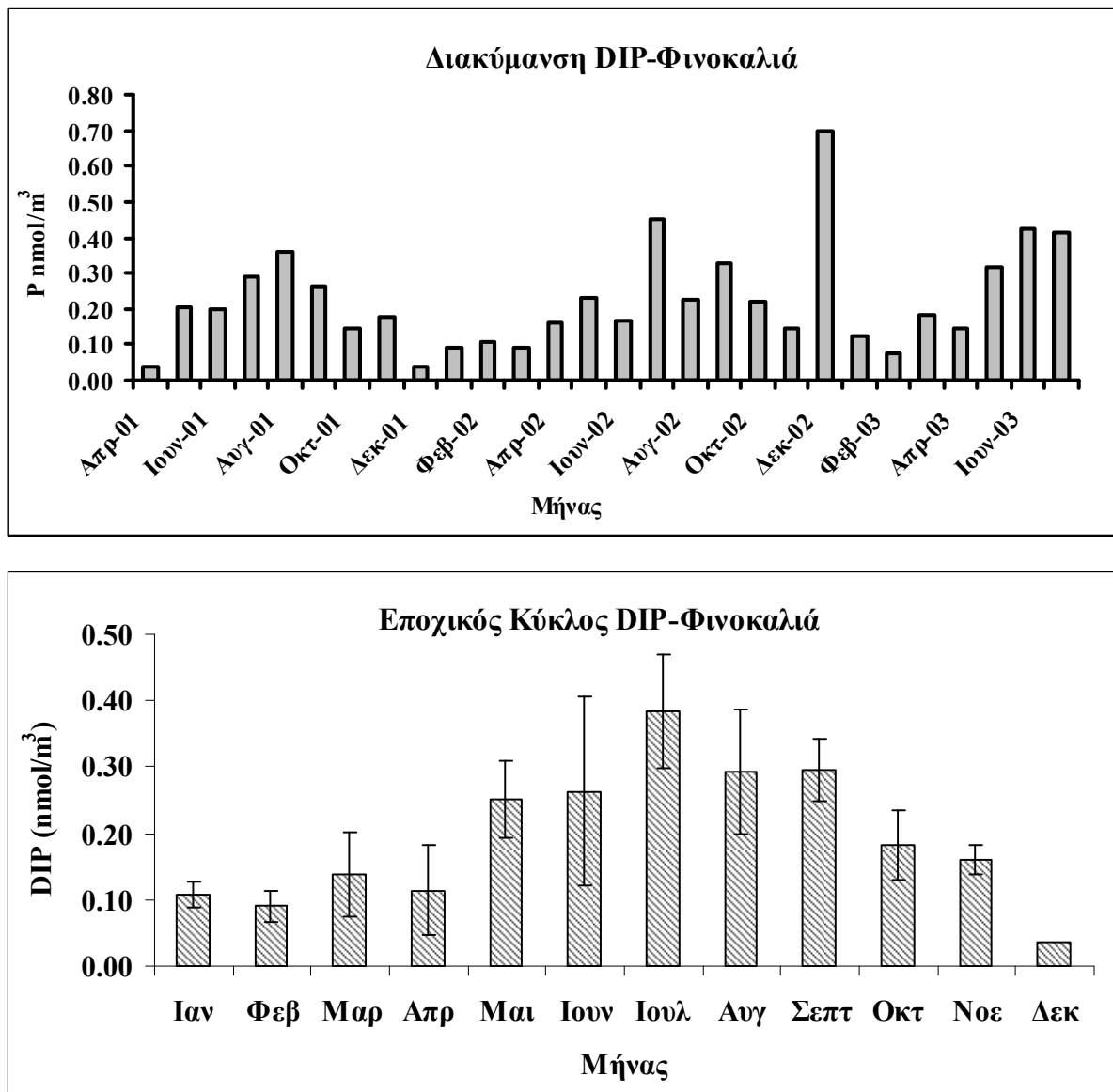
Στον σταθμό της Κορσικής παρατηρείται ανάλογη κατανομή (Εικόνα 36). Παρά την ύπαρξη και ενός δεύτερου μεγίστου κατά την διάρκεια της άνοιξης, φαίνεται ότι οι υψηλότερες ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις DIP απαντώνται και σε αυτήν την περιοχή τον μήνα Ιούλιο.

Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψη το γεγονός ότι τρεις σταθμούς, σε διάφορα σημεία της Μεσογείου, για μια σειρά τουλάχιστον 3-4 ετών, έδωσαν παρόμοια εποχική τάση για τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις DIP, το γενικό συμπέρασμα που μπορεί να εξαχθεί για την περιοχή είναι το εξής: Ο DIP ακολουθεί όμοιο εποχικό κύκλο στην ατμόσφαιρα τόσο της Ανατολικής όσο και της Δυτικής Μεσογείου, με μέγιστες τιμές το καλοκαίρι και ελάχιστα το χειμώνα.

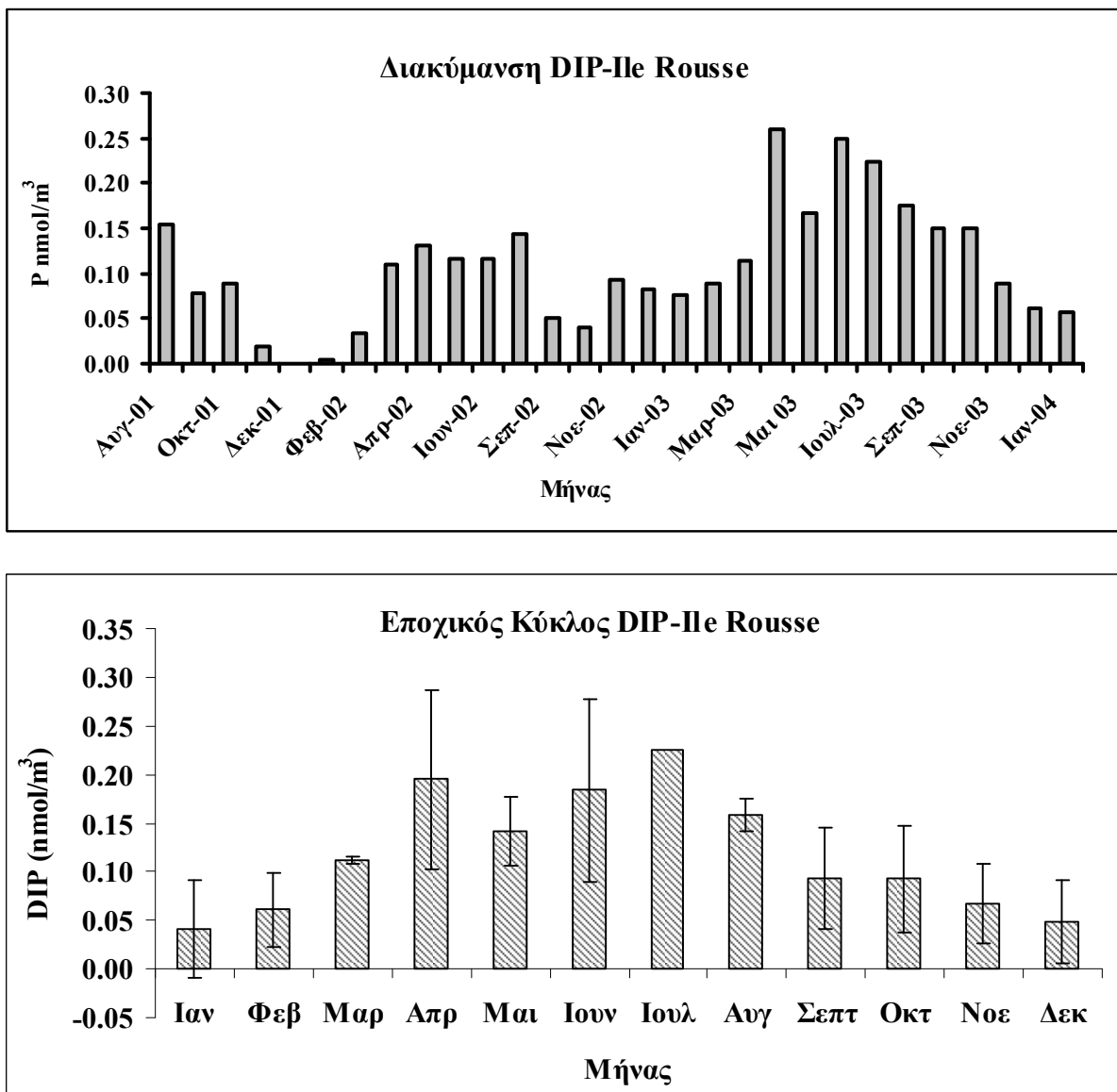
Συγκρίνοντας δε τα επίπεδα των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων DIP στην Φινοκαλιά και στο Ile Rousse προκύπτει ότι στην ατμόσφαιρα της Κορσικής απαντάται λιγότερος φώσφορος (μέση τιμή 0.11 nmol/m^3) σε σχέση με την Κρήτη (μέση τιμή 0.23 nmol/m^3).

Σε προηγούμενο κεφάλαιο προσδιορίστηκε στις ίδιες περιοχές, μέσω δειγμάτων συνολικής εναπόθεσης, η ατμοσφαιρική εναπόθεση DIP. Είχε διαπιστωθεί λοιπόν ότι η εναπόθεση ανόργανου διαλυτού φωσφόρου στην Φινοκαλιά ήταν $251.8 \mu\text{mol/m}^2$, αρκετά μικρότερη από αυτήν στο Ostriconi $464.2 \mu\text{mol/m}^2$. Μέγιστες δε τιμές εναπόθεσης παρατηρήθηκαν του μήνες με αυξημένα επίπεδα βροχόπτωσης.

Προκύπτει λοιπόν ότι παρά τις αυξημένες τιμές DIP στην ατμόσφαιρα της Φινοκαλιάς, τα συχνότερα και πιο έντονα επεισόδια βροχόπτωσης που χαρακτηρίζουν την περιοχή της Κορσικής καθόλη την διάρκεια του έτους, αποτελούν ένα ιδιαίτερα αποτελεσματικό μηχανισμό έκπλυσης και εναπόθεσης φωσφόρου ακόμα και όταν οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του είναι χαμηλότερες.



Εικόνα 35: Χρονική Διακύμανση και Εποχικός Κύκλος DIP στην ατμόσφαιρα της Αν. Μεσογείου.



Εικόνα 36: Χρονική Διακύμανση και Εποχικός Κύκλος DIP στην ατμόσφαιρα της Δντ. Μεσογείου.

9.2.2.3 Πηγές Ανόργανου Φωσφόρου

Αφού προσδιορίστηκαν τα επίπεδα DIP στην ατμόσφαιρα της Μεσογείου και εξετάστηκε ο εποχικός κύκλος του και κάποιοι από τους μηχανισμούς που επηρεάζουν την εναπόθεσή του, ενδιαφέρον έχει να διερευνηθούν οι πηγές του. Η προέλευση των φωσφορικών ειδών έχει διαπιστωθεί ότι χρήζει ιδιαίτερης σημασίας αφού διαφοροποιεί τα επίπεδα διαλυτότητας του φωσφόρου, μεταβάλλοντας την βιοδιαθεσιμότητά του για τους οργανισμούς των οικοσυστημάτων στα οποία εναποτίθεται (παράγραφος 9.2.1.2).

A. Υπολογισμός πηγών TIP

Ο συνολικός ανόργανος φώσφορος αποτελείται από δύο συνιστώσες ανάλογα με τις πηγές του, τον ανόργανο φώσφορο εδαφικής ($TIP_{crustal}$) και ανθρωπογενούς (TIP_{anthr}) προέλευσης:

$$TIP = TIP_{crustal} + TIP_{anthr}$$

Στον σταθμό της Φινοκαλιάς παρατηρήθηκε από τα δεδομένα αερολυμάτων του 1999-2000 μια κλίση της τάξης των 1.86×10^{-2} , για την συσχέτιση των συγκεντρώσεων του TIP και αυτών των $nss-Ca^{+2}$. Έτσι είναι δυνατόν, μιας και οι συγκεντρώσεις του μη θαλάσσιου ασβεστίου έχουν μετρηθεί, να υπολογιστούν έμμεσα οι συγκεντρώσεις του TIP και για την 2^η δειγματοληψία αερολυμάτων στην Φινοκαλιά.

Βρέθηκε ότι οι συγκεντρώσεις του TIP κυμαίνονται κατά μέσο όρο περίπου στα 0.50 nmol P/m^3 , με τυπική απόκλιση 0.57 nmol P/m^3 ($\text{min}=0.004 \text{ nmol P/m}^3$, $\text{max}=5.26 \text{ nmol P/m}^3$). Οι τιμές αυτές συσχετίζονται πολύ καλά με αυτές που έχουν μετρηθεί στην προηγούμενη δειγματοληψία αερολυμάτων που έλαβε χώρα στην Φινοκαλιά: μέση τιμή 0.71 nmol/m^3 , με τυπική απόκλιση 0.62 nmol P/m^3 ($\text{min}=0.01 \text{ nmol P/m}^3$, $\text{max}=3.08 \text{ nmol P/m}^3$).

Ο ίδιος υπολογισμός έλαβε χώρα και για τον σταθμό της Κορσικής. Βρέθηκε ότι οι συγκεντρώσεις του TIP κυμαίνονται κατά μέσο όρο περίπου στο 0.11 nmol/m^3 , με τυπική απόκλιση 0.10 nmol/m^3 ($\text{min}=0.004 \text{ nmol/m}^3$, $\text{max}=0.76 \text{ nmol/m}^3$).

Στην συνέχεια προσδιορίστηκαν τα επίπεδα TIP εδαφικής προέλευσης σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία: Στα αερολύματα της δειγματοληψίας 2001-2004 έλαβε χώρα προσδιορισμός του περιεχομένου των δειγμάτων σε συνολικό σίδηρο, μέσω του ICP-MS. Γνωρίζοντας λοιπόν ότι η αναλογία Fe/P σε τέτοιου είδους δείγματα είναι 48.46 (P/Al=0.13 και Fe/Al=0.63), κατέστη δυνατός ο υπολογισμός του TIP εδαφικής προέλευσης, σύμφωνα με την σχέση που ακολουθεί. Ας σημειωθεί ότι [Fe] η συγκέντρωση του συνολικού σιδήρου και $\left(\frac{P}{Fe}\right)$ ο λόγος φωσφόρου, σιδήρου.

$$TIP_{crystal} = [Fe] \times \left(\frac{P}{Fe}\right)$$

Βρέθηκε λοιπόν ότι ο $TIP_{crystal}$ αποτελεί το 39% του συνολικού ανόργανου φωσφόρου που περιέχεται στα δείγματα της Κρήτης, τιμή που είναι αρκετά κοντά με το 25% που είχε προσδιοριστεί σε προηγούμενη παράγραφο για τον ίδιο σταθμό.

Στην Κορσική υπολογίστηκε ότι το 55% του συνολικού ανόργανου φωσφόρου προέρχεται από το έδαφος. Το ποσοστό αυτό είναι σχεδόν διπλάσιο από το 23% που έχει υπολογιστεί από τους Bergametti et al. 1992 για την περιοχή της Κορσικής. Για την διαφοροποίηση αυτή πιθανότατα ευθύνεται η σχέση TIP και $nss-Ca^{+2}$ από σταθμούς της Ανατολικής Μεσογείου, που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των τιμών TIP στην περιοχή της Κορσικής. Η ισχύς μιας τέτοιας σχέσης σε ολόκληρη την Μεσόγειο απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση μέσω πειραματικών μετρήσεων.

B. Υπολογισμός πηγών DIP

Ο διαλυτός ανόργανος φώσφορος έχει επίσης δύο πηγές προέλευσης: το έδαφος και τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες:

$$DIP = DIP_{crystal} + DIP_{anthr}$$

Χρησιμοποιώντας την τιμή της διαλυτότητας του TIP εδαφικής προέλευσης (παράγραφος 9.2.1.2) και τις υπολογισθείσες συγκεντρώσεις του $TIP_{crystal}$, υπολογίζεται ο διαλυτός ανόργανος φώσφορος από σκόνη-έδαφος ($DIP_{crystal}$), σύμφωνα με την σχέση:

$$DIP_{crystal} = \left\{ [Fe] \times \left(\frac{P}{Fe} \right) \right\} \times sol_{TIP},$$

Στην παραπάνω σχέση sol_{TIP} η διαλυτότητα του συνολικού ανόργανου φωσφόρου εδαφικής προέλευσης.

Βρέθηκε λοιπόν ότι αποτελεί το 20% του συνολικού διαλυτού φωσφόρου των δειγμάτων της Κρήτης και το 15% αυτών της Κορσικής.

Το υπόλοιπο μέρος του DIP αποτελεί τον διαλυτό φώσφορο ανθρωπογενούς προέλευσης, ο οποίος υπολογίζεται από την διαφορά των πειραματικών μετρήσεων για τον DIP και του $DIP_{crystal}$, ως εξής: $DIP_{anthr} = DIP - DIP_{crystal}$.

Βρέθηκε ότι ο DIP_{anthr} είναι περίπου 80% στην Κρήτη και 85% στην Κορσική. Προκύπτει λοιπόν ότι οι ανθρωπογενείς διεργασίες είναι η κύρια πηγή διαλυτού ανόργανου φωσφόρου στην ατμόσφαιρα της Μεσογείου.

9.2.2.4 Συσχέτιση DIP_{anthr} με τα $nss-SO_4^{-2}$ και τα $nss-K^+$

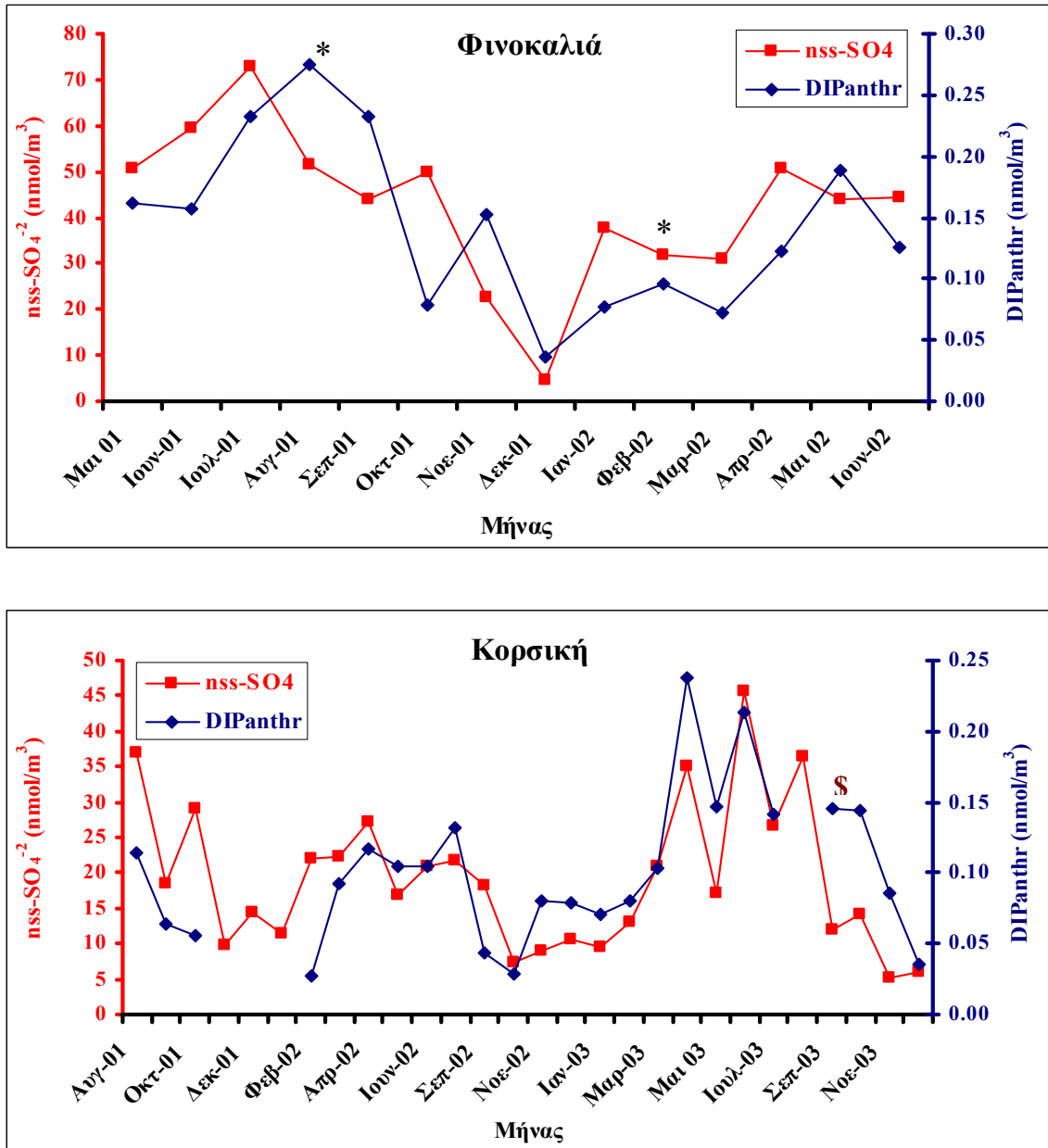
Αφού ο ανθρωπογενής διαλυτός ανόργανος φώσφορος αποτελεί την κύρια συνιστώσα διαλυτού φωσφόρου στην ατμόσφαιρα της Μεσογειακής λεκάνης, έγινε μια προσπάθεια να συσχετιστεί με άλλα στοιχεία των οποίων η ύπαρξη στην ατμόσφαιρα είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων.

Ο DIP_{anthr} λοιπόν συσχετίστηκε με τα μη θαλάσσια ιόντα καλίου ($nss-K^+$) και τα μη θαλάσσια θειικά ιόντα ($nss-SO_4^{-2}$). Και τα δύο στοιχεία είναι χαρακτηριστικά ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Τα πρώτα αποτελούν χαρακτηριστική ένδειξη για καύσεις βιομάζας, ενώ τα δεύτερα υποδηλώνουν καύση ορυκτών.

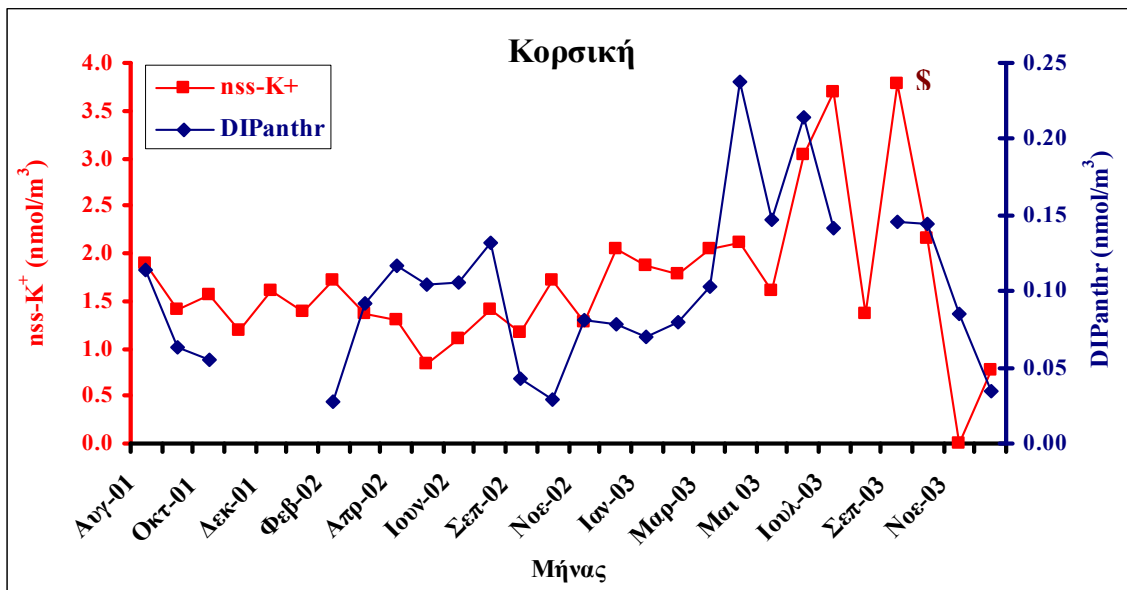
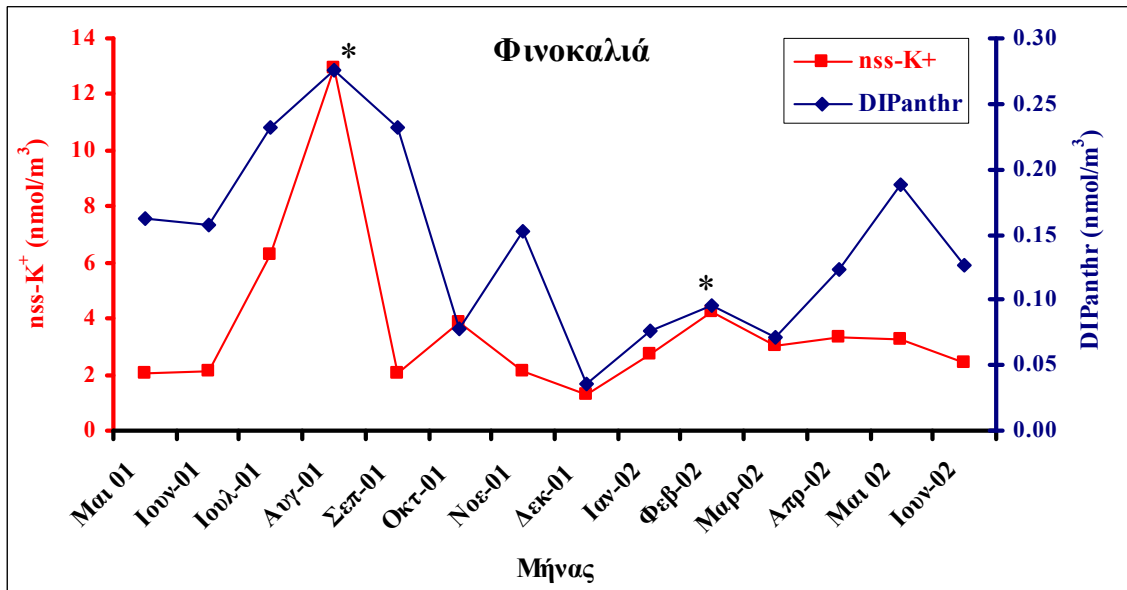
Η συσχέτιση των $nss-SO_4^{-2}$ με τις υπολογισθείσες τιμές DIP_{anthr} δίδεται στην Εικόνα 37. Φαίνεται να υπάρχει αρκετά καλή συμφωνία μεταξύ των τιμών και στους δύο σταθμούς. Το συγκεκριμένο στοιχείο συνηγορεί ως προς την ύπαρξη κοινών πηγών για τα συγκεκριμένα είδη, ενώ παράλληλα επαληθεύει την ορθότητα των υπολογισμών για τον προσδιορισμό του DIP_{anthr} .

Όπως έχει ήδη αναφερθεί τα $nss-K^+$ συνήθως αποτελούν ιχνηθέτη καύσεων βιομάζας. Η αύξηση τους κατά τις καλοκαιρινές περιόδους είναι ενδεικτική των πυρκαγιών που λαμβάνουν χώρα την συγκεκριμένη εποχή, τόσο στην Κορσική όσο και στον Ελλαδικό χώρο. Χαρακτηριστικό είναι ότι κάποια μέγιστα (κυρίως τα καλοκαιρινά) συμπίπτουν με μέγιστα στις τιμές του DIP_{anthr} (Εικόνα 38). Το περιεχόμενο λοιπόν των αερολυμάτων σε διαλυτό φώσφορο προφανώς ενισχύεται μετά από επεισόδια πυρκαγιών.

Ενδιαφέρον δε παρουσιάζει το γεγονός ότι τα μέγιστα στις τιμές των $nss-K^+$ μπορούν να ερμηνεύσουν τις περισσότερες αποκλίσεις που παρατηρούνται στην συσχέτιση των $nss-SO_4^{-2}$ και του DIP_{anthr} . Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι στην Φινοκαλιά τον Αύγουστο του 2001 και τον Φλεβάρη του 2002, παρατηρούνται μέγιστα στις τιμές του DIP_{anthr} που δεν αντιστοιχίζονται σε μέγιστα στις τιμές των $nss-SO_4^{-2}$. Εκείνους όμως ακριβώς τους μήνες παρατηρήθηκαν μέγιστα στην διακύμανση των $nss-K^+$ (βλέπε * στις Εικόνες 36 και 37). Κάτι παρόμοιο παρατηρείται και στο Ile Rousse τον Σεπτέμβριο του 2003 (βλέπε § στις Εικόνες 36 και 37).



Εικόνα 37: Συσχέτιση Ανθρωπογενούς Διαλυτού Φωσφόρου με nss-SO₄⁻² στην Φινοκαλιά και την Κορσική.



Εικόνα 38: Συσχέτιση Ανθρωπογενούς Διαλυτού Φωσφόρου με nss-K⁺ στην Φινοκαλιά και στην Κορσική.

Σε αυτό το σημείο κρίνεται σκόπιμο να αναφερθεί ένα ιδιαίτερα χρήσιμο στοιχείο που απορρέει από την πολύ καλή συσχέτιση που προέκυψε μεταξύ των μη θαλάσσιων θεικών ιόντων και του διαλυτού φωσφόρου ανθρωπογενούς προέλευσης.

Είναι γνωστό ότι ο βιογεωχημικός κύκλος του φωσφόρου δεν έχει ακόμα διευκρινιστεί πλήρως. Είναι λοιπόν ιδιαίτερα δύσκολο να συμπεριληφθεί η επίδραση των φωσφορικών ειδών σε μοντέλα που προσπαθούν να συσχετίσουν την ατμοσφαιρική εναπόθεση θρεπτικών συστατικών και ιχνοστοιχείων με την παραγωγικότητα ενός θαλάσσιου οικοσυστήματος. Αντίθετα ο κύκλος του θείου είναι περισσότερο γνωστός, πράγμα που έχει επιτρέψει την εισαγωγή δεδομένων που το αφορούν στα μοντέλα.

Η αρκετά καλή συσχέτιση που προσδιορίστηκε στην παρούσα εργασία, μεταξύ DIP_{anthr} και $nss-SO_4^{-2}$ σε δύο διαφορετικούς σταθμούς στην Ανατολική και Δυτική Μεσόγειο αποτελεί μια πρώτη ένδειξη ότι ίσως να είναι δυνατόν να εκτιμηθεί η κατανομή του DIP σε αερολύματα με την βοήθεια των θεικών ιόντων. Αν βέβαια κάτι τέτοιο μπορεί να εφαρμοστεί και μάλιστα σε παγκόσμιο επίπεδο χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση, μέσω ανάλογων μετρήσεων πεδίου.

9.3 ΜΟΡΦΕΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

Εκτός από τον ανόργανο φώσφορο τα περιβαλλοντικά δείγματα περιέχουν και ποσότητες οργανικού φωσφόρου, ο οποίος αποτελεί δομικό συστατικό των κυττάρων διαφόρων μικροοργανισμών. Επιπλέον είναι βασικό στοιχείο για το σχηματισμό των νουκλεϊκών οξέων (DNA, RNA), των ενεργειακών μονάδων του κυττάρου (ATP, ADP) και των φωσφολιπιδίων. Έτσι η ιδιαίτερη σημασία του DOP επιβάλλει τον προσδιορισμό του στα ατμοσφαιρικά και θαλάσσια δείγματα.

Μετά λοιπόν την αρκετά καλή προσέγγιση των όσων αφορούν στον ανόργανο διαλυτό φώσφορο, το επόμενο βήμα για μια πιο ολοκληρωμένη αντιμετώπιση του κύκλου του φωσφόρου και των επιδράσεων του στο οικοσύστημα και την παραγωγικότητα της Μεσογειακής Λεκάνης, ήταν να προσδιοριστεί ο οργανικός φώσφορος και να εκτιμηθεί η συνεισφορά του στο συνολικό ισοζύγιο του φωσφόρου.

Το συγκεκριμένο εγχείρημα παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον μιας και δεν έχει επιχειρηθεί ξανά να γίνει προσδιορισμός της κατανομής των φωσφορικών ειδών ταυτόχρονα σε διάφορες περιοχές ανά την Μεσόγειο.

Ακολουθώντας τις μεθόδους του ασκορβικού οξέος και του υπερθειικού καλίου, που περιγράφονται στην παράγραφο 7.1, έλαβε χώρα ανάλυση όλων των δειγμάτων συνολικής εναπόθεσης που συγκεντρώθηκαν στους 10 σταθμούς της Εικόνας 10, προκειμένου να προσδιοριστεί το περιεχόμενό τους σε συνολικό και οργανικό φώσφορο.

Στις ενότητες που θα ακολουθήσουν παρουσιάζονται αρχικά οι εναποθέσεις που προσδιορίστηκαν για τις διάφορες μορφές φωσφόρου και στη συνέχεια τα όποια συμπεράσματα προέκυψαν για την ποσόστωση και κατανομή των φωσφορικών ειδών που εναποτίθενται στην Μεσογειακή Λεκάνη.

9.3.1 Παρουσίαση Αποτελεσμάτων TDP, DIN & DOP

Στον Πίνακα 31 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα διάφορα είδη διαλυτού φωσφόρου για τους δύο κύριους σταθμούς δειγματοληψίας (Κρήτη και Κορσική), αλλά και για τους δευτερεύοντες σταθμούς στην Μεσογειακή λεκάνη. Για μια πιο ολοκληρωμένη εικόνα των αποτελεσμάτων για κάθε υπό μελέτη περιοχή δίδεται ο μέσος όρος, η τυπική απόκλιση και η διάμεσος των εναποθέσεων.

Πίνακας 31: Ροή TDP, DIP, DOP στα δείγματα Συνολικής Εναπόθεσης σε σταθμούς ανά τη Μεσόγειο

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΠΕΡΙΟΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	# ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	POH TDP ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)			POH DIP ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)			POH DOP ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)		
			average	median	stdev	average	median	stdev	average	median	stdev
CAP SPARTEL	06/2001-05/2002	9	101.98	66.03	104.81	79.00	54.37	83.99	23.44	16.36	23.15
CAP BEAR	06/2001-05/2002	9	74.77	38.66	76.36	57.05	31.97	60.85	23.87	10.57	25.22
OSTRICONI	06/2001-09/2003	27	45.02	35.47	34.51	30.98	24.14	24.35	14.70	11.33	16.11
MAHDIA	06/2001-05/2002	9	66.94	64.56	39.02	29.52	30.18	19.07	37.42	29.60	39.73
GOZO	03/2002-02/2003	8	42.75	45.63	16.46	26.26	26.58	10.80	16.84	14.60	15.24
FINOKALIA	06/2001-05/2005	115	49.33	35.99	34.47	31.97	27.26	22.18	16.56	10.59	16.55
MITILINI	06/2001-05/2002	6	41.94	40.72	26.86	29.27	27.22	15.10	12.67	8.00	13.12
ALEXANDRIA	06/2001-05/2002	5	111.60	91.18	63.53	58.99	69.87	29.48	52.61	37.56	40.46
CAPO GRECO	06/2001-05/2002	7	39.63	33.57	30.45	29.40	20.40	29.96	10.24	10.06	1.84
AKKUYU	06/2001-05/2002	6	85.98	90.98	41.61	43.57	39.64	31.34	42.41	24.39	39.23

- Στο Gozo η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε την επόμενη χρονιά από την περίοδο ADIOS.

Τα επίπεδα εναποθέσεων των TDP, DIP και DOP σε ολόκληρη την Μεσόγειο κυμάνθηκαν κατά μέσο όρο στα $66\pm 47\mu\text{mol}/\text{m}^2$, $42\pm 33\mu\text{mol}/\text{m}^2$, $25\pm 23\mu\text{mol}/\text{m}^2$ αντίστοιχα.

Ας σημειωθεί ότι είναι η πρώτη φορά που προσδιορίζεται εναπόθεση συνολικού και οργανικού διαλυτού φωσφόρου στην Μεσογειακή λεκάνη. Για το λόγο αυτό ελλείψη άλλων εργασιών δεν είναι δυνατόν να υπάρξει σύγκριση των παρόντων αποτελεσμάτων.

9.3.2 Συμμετοχή DOP στον κύκλο του Φωσφόρου

Προκειμένου όμως να γίνει καλύτερα κατανοητή η σημασία του οργανικού φωσφόρου, υπολογίστηκε το ποσοστό του στο συνολικό περιεχόμενο των δειγμάτων σε διαλυτό φώσφορο. Οι τιμές που προέκυψαν για τους διάφορους σταθμούς δίδονται στον πίνακα που ακολουθεί.

Πίνακας 32: Ποσοστό DOP σε δείγματα Συνολικής Εναπόθεση, σε σταθμούς ανά τη Μεσόγειο

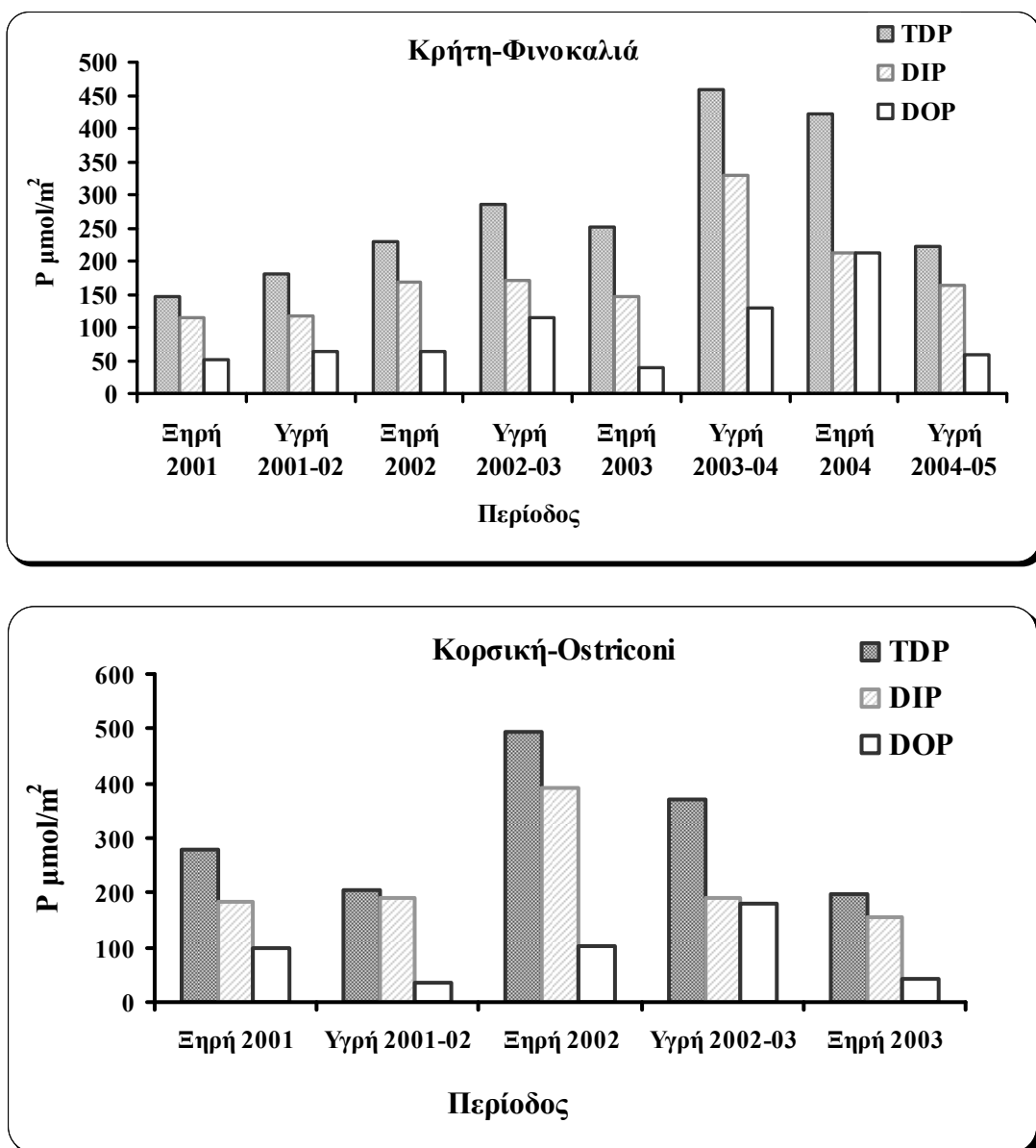
	ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ %DOP	ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ
CAP SPARTEL	31.64	10
CAP BEAR	36.42	6
OSTRICONI	31.26	27
MAHDIA	49.45	9
GOZO	31.92	9
FINOKALIA	32.59	102
MITILINI	23.67	6
ALEXANDRIA	42.68	6
CAPO GRECO	37.01	7
AKKUYU	42.10	6

Σε ένα σύνολο 190 περίπου δειγμάτων ο μέσος όρος του ποσοστού του DOP ήταν 34%, με διάμεσο 30% και τυπική απόκλιση 25%. Φαίνεται ότι ο οργανικός φώσφορος όχι μόνο υπάρχει, αλλά αποτελεί ένα ιδιαίτερα σημαντικό ποσοστό επί του συνολικού περιεχομένου των δειγμάτων σε διαλυτό φώσφορο. Ο προσδιορισμός του λοιπόν μπορεί να αποβεί αρκετά χρήσιμος για την κατανόηση του κύκλου του φωσφόρου, αλλά και των όσων διέπουν την εναπόθεση των φωσφορικών ειδών.

Από τις τιμές του Πίνακα 32 φαίνεται ότι τα δείγματα από τη Μυτιλήνη περιείχαν το χαμηλότερο ποσοστό DOP, ενώ αυτά από το Akkuyu, την Mahdia και την Αλεξάνδρια παρουσίασαν σχετικά ψηλότερα ποσοστά. Σε γενικές γραμμές πάντως ο %DOP δεν παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση ανάλογα με την περιοχή.

9.3.3 Εποχική Διακύμανση TDP, DIN & DOP

Στην συνέχεια έγινε μια προσπάθεια να διερευνηθεί η εποχική διακύμανση των φωσφορικών ειδών. Στην Εικόνα 39 δίδονται οι ροές εναπόθεσης, ανά Ξηρή και Υγρή περίοδο, για τα διάφορα είδη φωσφόρου, τόσο για την Φινοκαλιά όσο και για το Ostriconi, για 5 και 3 χρόνια αντίστοιχα. Το έτος έχει χωριστεί σε δύο περιόδους, ανάλογα με την συχνότητα εμφάνισης των βροχοπτώσεων. Ξηρή θεωρείται η περίοδος από Μάιο μέχρι και Οκτώβριο κάθε έτους, ενώ ως Υγρή εποχή λογίζεται το διάστημα από Νοέμβρη έως και Απρίλη, οπότε και παρατηρείται αύξηση της βροχόπτωσης.

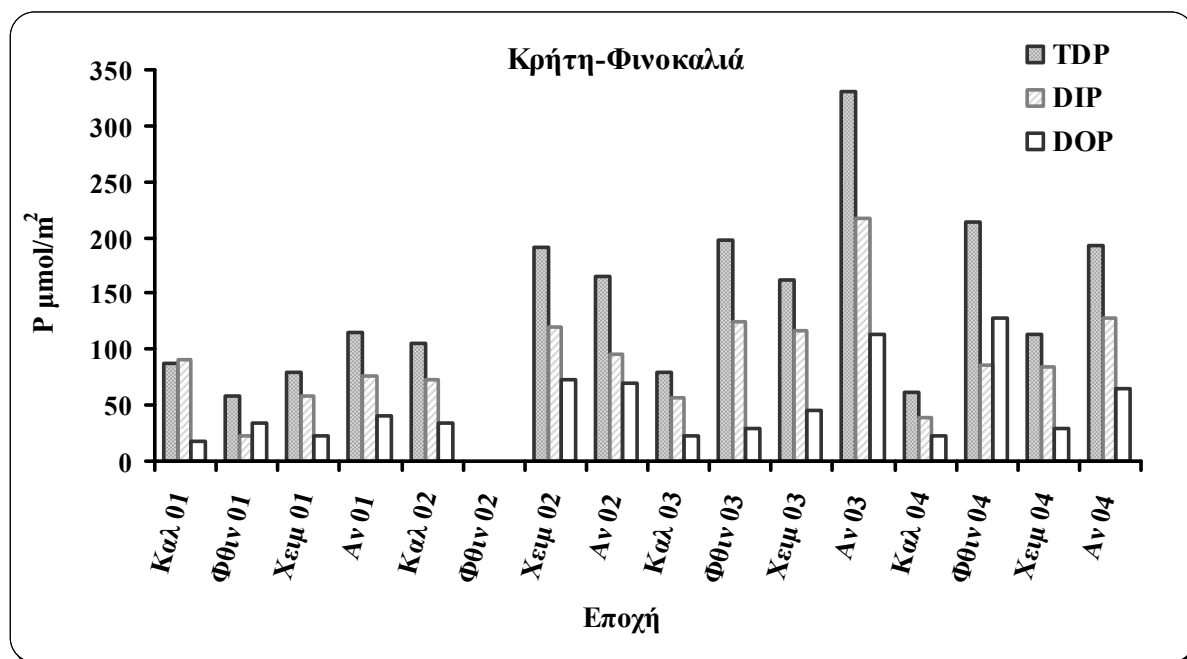


Εικόνα 39: Διακύμανση φωσφορικών ειδών ανά περίοδο σε δύο σταθμούς Ostriconi (Δυτική Μεσόγειος) και Φινοκαλιά (Ανατολική Μεσόγειος)

Σε γενικές γραμμές και στις δύο περιοχές η τάση μεταξύ των TDP, DIP και DOP είναι παρόμοια. Η συσχέτιση μεταξύ TDP και DIP είχε $r^2=0.9$ ($n=35$) και 0.9 ($n=28$) για την Φινοκαλιά και την Κορσική αντίστοιχα. Η συσχέτιση μεταξύ TDP και DOP ήταν επίσης καλή με $r^2=0.8$ ($n=32$) και 0.6 ($n=24$) για την Φινοκαλιά και την Κορσική αντίστοιχα.

Μια πιο προσεκτική ματιά όμως αποκαλύπτει μια κάποια διαφοροποίηση μεταξύ των σταθμών. Πιο συγκεκριμένα στο Ostriconi παρατηρούνται ανά έτος, υψηλότερες τιμές φωσφορικών ενώσεων τις ξηρές περιόδους, ενώ στην Φινοκαλιά εμφανίζονται μεγαλύτερη τάση για αύξηση της εναπόθεσης τις υγρές εποχές.

Η παρατηρούμενη διαφοροποίηση μεταξύ των δύο σταθμών πιθανότατα σχετίζεται με την επίδραση των γεγονότων σκόνης στις δύο περιοχές δειγματοληψίας και πιο συγκεκριμένα με την συχνότητα και την εποχή που αυτά εμφανίζονται. Όπως έχει ήδη αναφερθεί το Ostriconi, στην Δυτική λεκάνη της Μεσογείου επηρεάζεται από γεγονότα σκόνης κυρίως την καλοκαιρινή περίοδο. Αντίθετα η Φινοκαλιά που τοποθετείται στην Ανατολική Μεσογειακή λεκάνη υπόκειται στην επίδραση αερίων μαζών από την Αφρική κατά την διάρκεια της άνοιξης και του φθινοπώρου. Χαρακτηριστικό είναι το γράφημα της Εικόνας 40, όπου δίδονται για την Φινοκαλιά οι εναποθέσεις TDP, DIP και DOP, ανά εποχή. Είναι εμφανές ότι οι μέγιστες εναποθέσεις συμπίπτουν με τα μέγιστα των επεισοδίων σκόνης, μιας και σημειώνονται σχεδόν πάντα την άνοιξη και το φθινόπωρο κάθε έτους.



Εικόνα 40: Διακύμανση φωσφορικών ειδών ανά εποχή στην Φινοκαλιά (Ανατολική Μεσόγειος)

9.4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο παρουσιάστηκαν τα αποτελέσματα μιας προσπάθειας που αφορά στον ταυτόχρονο προσδιορισμό όχι μόνο των συγκεντρώσεων και των πηγών διαφόρων μορφών φωσφόρου στην ατμόσφαιρα της Μεσογείου, αλλά και στην μελέτη του όποιου εποχικού κύκλου εμφάνισαν τα συγκεκριμένα είδη. Ας σημειωθεί ότι δεν υπάρχει καμιά άλλη εργασία που να εξετάζει όλους αυτούς τους παράγοντες μαζί, σε μια τόσο εκτεταμένη περιοχή όσο η Μεσογειακή λεκάνη.

Προκειμένου να εξεταστεί πιο ολοκληρωμένα το γίνεσθαι των φωσφορικών ειδών στην ατμόσφαιρα πραγματοποιήθηκαν δύο δειγματοληψίες αερολυμάτων. Η πρώτη εστίασε στην Ανατολική λεκάνη της Μεσογείου, ενώ η δεύτερη επεκτάθηκε για να συμπεριλάβει και το Δυτικό της τμήμα. Στην συνέχεια δίδονται περιληπτικά τα σημαντικότερα από τα στοιχεία που προέκυψαν.

Από την 1^η δειγματοληψία προέκυψαν τα ακόλουθα:

- Στην Φινοκαλιά οι συγκεντρώσεις του DIP κυμαίνονταν μεταξύ του ορίου ανίχνευσης και των $0.97 \text{ nmol P m}^{-3}$, ενώ του TIP μεταξύ του ορίου ανίχνευσης και των $3.08 \text{ nmol P m}^{-3}$. Στο Erdemli οι τιμές που προσδιορίστηκαν κυμάνθηκαν από 0.07 έως $3.20 \text{ nmol P m}^{-3}$ για τον TIP και από 0.01 έως $0.92 \text{ nmol P m}^{-3}$ για τον DIP.
- Και στους δύο σταθμούς παρατηρήθηκε εποχιακή διακύμανση τόσο για τον διαλυτό, όσο και για τον συνολικό ανόργανο φώσφορο, με ελάχιστες τιμές το χειμώνα και μέγιστες το καλοκαίρι. Χαρακτηριστικό είναι ότι τα επίπεδα βροχόπτωσης παρουσίασαν άμεση συσχέτιση με τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του φωσφόρου, οι οποίες ελαχιστοποιούνταν στις περιπτώσεις με έντονα επεισόδια βροχής.
- Διαπιστώθηκε ότι η προέλευση των αερίων μαζών έχει ιδιαίτερη σημασία για τα μετρούμενα επίπεδα των TIP και DIP στην Φινοκαλιά. Ο λόγος DIP/TIP παρουσίασε μείωση κατά την διάρκεια επεισοδίων σκόνης (δείγματα που η συλλογή τους πραγματοποιήθηκε υπό την επίδραση ανέμων ΝΔ προέλευσης). Υψηλότερες τιμές του λόγου παρατηρήθηκαν όταν οι αέριες μάζες προέρχονταν από την Βόρεια και Κεντρική Ευρώπη, καταδεικνύοντας την μεταφορά μεγαλύτερων ποσοτήτων διαλυτού φωσφόρου, ανθρωπογενούς προέλευσης.

- Από δεδομένα Al και Ca που υπήρχαν για την περιοχή της Φινοκαλιάς βρέθηκε ότι το 25% των επιπέδων TIP προέρχονται από το έδαφος, ποσοστό που συσχετίζεται άριστα με το 23% των Bergametti et al. 1992 για την περιοχή της Κορσικής. Αρκετά κοντά είναι και το ποσοστό 34% που προσδιορίστηκε με ανάλογο τρόπο στο Erdemli της Τουρκίας.

Από την 2^η δειγματοληψία προέκυψαν τα ακόλουθα:

- Ο DIP ακολουθεί όμοιο κύκλο τόσο στην Ανατολική όσο και στην Δυτική Μεσόγειο. Οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του μεγιστοποιούνται το καλοκαίρι και παίρνουν τις ελάχιστες τιμές τους την χειμερινή περίοδο.
- Βρέθηκε ότι ο διαλυτός φώσφορος ανθρωπογενούς προέλευσης (DIPanthr) αποτελεί το 79% του συνολικού διαλυτού φωσφόρου στα δείγματα της Κρήτης και το 83% σε αυτά της Κορσικής. Είναι δηλαδή το κυρίαρχο στοιχείο του DIP.
- Ο DIPanthr συσχετίστηκε πολύ καλά με τα $nss-SO_4^{-2}$, πράγμα που καταδεικνύει την κοινή πηγή προέλευσης των συγκεκριμένων ειδών, ενώ παράλληλα μπορεί να αποτελέσει βοηθητικό στοιχείο για τον τρόπο με τον οποίο μπορεί να συμπεριληφθεί ο DIPanthr σε υπολογιστικά μοντέλα για την παραγωγικότητα μιας υδάτινης μάζας. Η συσχέτιση του DIPanthr με τα $nss-K^+$ έδωσε κοινά μέγιστα κυρίως κατά τις καλοκαιρινές περιόδους, υποδεικνύοντας τον εμπλουτισμό των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων του διαλυτού φωσφόρου κατά την διάρκεια πυρκαγιών.

Επιπλέον από τις τιμές εναπόθεσης που προσδιορίστηκαν για τις διάφορες μορφές φωσφόρου σε 190 περίπου δείγματα συνολικής εναπόθεσης σε σταθμούς που καλύπτουν όλη την έκταση της Μεσογειακής λεκάνης, προέκυψε ότι ο DOP αποτελεί περίπου το 34%, δηλαδή ένα αρκετά σημαντικό ποσοστό, του συνολικού περιεχομένου των δειγμάτων σε διαλυτό φώσφορο.

10. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΙΖΗΜΑΤΟΠΑΓΙΔΩΝ

10.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΠΑΡΑΓΡΑΦΟΣ

Η Μεσόγειος θάλασσα και κυρίως η Ανατολική της λεκάνη, είναι ένα μοναδικό θαλάσσιο οικοσύστημα, του οποίου η δομή και η λειτουργία δεν έχουν ακόμα διερευνηθεί πλήρως. Παρά το γεγονός ότι περικλείεται από στεριά και έτσι δέχεται μεγάλες ποσότητες θρεπτικών συστατικών εδαφικής και ανθρωπογενούς προέλευσης, παραμένει oligοτροφική.

Για την καλύτερη κατανόηση λοιπόν των όσων αφορούν στο ιδιαίτερο αυτό οικοσύστημα, επιβάλλεται να προσδιοριστούν με ακρίβεια τόσο οι συγκεντρώσεις θρεπτικών συστατικών και ιχνοστοιχείων, όσο και η όποια εποχική και χρονική μεταβολή τους στο θαλάσσιο περιβάλλον της Μεσογείου.

Ένα στοιχείο που δεν έχει ακόμα διευκρινιστεί πλήρως και που σχετίζεται άμεσα με την παραγωγικότητα, είναι οι παράμετροι που ελέγχουν την μεταφορά ύλης, οργανικής και μη, από την επιφάνεια στα βαθύτερα στρώματα μιας υδάτινης μάζας. Έχει γίνει η υπόθεση ότι καθοριστικό ρόλο στο φαινόμενο αυτό έχουν οι βιογεωχημικές παράμετροι που χαρακτηρίζουν κάθε θαλάσσιο οικοσύστημα. Η αλληλεπίδραση αυτών των παραμέτρων διαφοροποιείται στο χώρο και το χρόνο επηρεάζοντας ανάλογα την ροή και την σύνθεση της καθιζάνουσας ύλης.

Τα τελευταία χρόνια λοιπόν γίνεται μια παγκόσμια προσπάθεια από πολλές ερευνητικές ομάδες να διευκρινιστούν οι βιογεωχημικοί κύκλοι των ωκεάνιων περιοχών, μέσω του καθορισμού της εποχικής διακύμανσης και της σύνθεσης των σωματιδίων που μεταφέρονται κάθετα στην στήλη του νερού. Πολύτιμη βοήθεια στην προσπάθεια αυτή παρέχουν τα αποτελέσματα από ιζηματοπαγίδες, τα μόνα διαθέσιμα όργανα προς το παρόν, που επιτρέπουν την συλλογή σωματιδίων εντός μιας υδάτινης μάζας.

Στην Μεσόγειο έχει πραγματοποιηθεί μόνο μία μελέτη (Migon et al., 2002) που προσπαθεί να διερευνήσει την αλληλεπίδραση ατμόσφαιρας και θάλασσας και να ερμηνεύσει το γίνεσθαι της ύλης εντός μιας υδάτινης μάζας. Τα συμπεράσματα όμως αυτής της εργασίας είναι ελλιπή αφού προκύπτουν από δεδομένα μόλις έξι μηνών. Αυτό το κενό έρχεται να καλύψει η παρούσα εργασία με μια επταετή δειγματοληψία ιζηματοπαγίδων στην Ανατολική Μεσόγειο και πιο συγκεκριμένα στο Κρητικό Πέλαγος.

Στην ενότητα που ακολουθεί λοιπόν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για μια ποικιλία στοιχείων και παραμέτρων, σε δείγματα ιζηματοπαγίδων από σταθμούς στη θαλάσσια περιοχή του Κρητικού Πελάγους.

Προσδιορίστηκε με ζύγιση η μάζα των δειγμάτων και τα αποτελέσματα συσχετίστηκαν με δεδομένα για το άζωτο, την οργανική ύλη, CaCO_3 και το Si.

Με την βοήθεια του ICP-MS βρέθηκαν οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων σε Al, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd και Pb.

Αφού προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις των δειγμάτων ως προς τα προαναφερθέντα είδη, στη συνέχεια υπολογίστηκε η εναπόθεση τους σε δεκαπενθήμερη (ανά δείγμα) και μηνιαία βάση.

Ο μεγάλος αριθμός δειγμάτων επέτρεψε τη διερεύνηση της εποχικής διακύμανσης των υπό μελέτη στοιχείων. Η ύπαρξη δε δειγματοληπτών σε δύο βάθη απόστασης περίπου 1000m μεταξύ τους, παρείχε τη δυνατότητα διεξαγωγής συμπερασμάτων για τις διαδικασίες μέσω των οποίων επιτυγχάνεται η μεταφορά ουσιών από τα επιφανειακά θαλάσσια ύδατα, στα βαθύτερα στρώματα του νερού.

Παράλληλα έλαβε χώρα φασματοφωτομετρικός προσδιορισμός του περιεχομένου των δειγμάτων σε συνολικό φώσφορο και τα δεδομένα συσχετίστηκαν με τιμές για το άζωτο προκειμένου να υπολογιστεί ο λόγος N/P στο θαλάσσιο περιβάλλον του Κρητικού πελάγους. Η σύγκριση του προσδιορισθέντος λόγου με την ιδανική τιμή του, όπως αυτή έχει μετρηθεί από τον Redfield, θα οδηγήσει σε συμπεράσματα για την έκταση της ολιγοτροφικότητας της περιοχής. Παράλληλα μέσω της συσχέτισής του με τον λόγο N/P που απαντάται στην ατμόσφαιρα της περιοχής, θα καταστεί δυνατή η μελέτη της επίδρασης της ατμόσφαιρας στον εμπλουτισμό της Ανατολικής Μεσογείου με θρεπτικά.

10.2 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ & ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Η δειγματοληψία που διήρκησε 7 έτη, ξεκίνησε τον Απρίλιο του 1999 και ολοκληρώθηκε τον Μάρτιο του 2005. Συνολικά συγκεντρώθηκαν και αναλύθηκαν μέσω του ICP-MS 105 δείγματα από τον δειγματολήπτη στα 500m και 115 δείγματα από τον δειγματολήπτη στα 1715m. Επειδή για κάποια από τα δείγματα δεν υπήρχαν δεδομένα οργανικής ύλης και αζώτου, αυτά εξαιρέθηκαν εντελώς από την όποια στατιστική επεξεργασία πραγματοποιήθηκε, χάριν ομοιογένειας. Έτσι ο τελικός αριθμός των δειγμάτων που θα παρουσιαστούν στους στατιστικούς πίνακες αυτής της ενότητας είναι 89 και 86 στα 500m και 1715m αντίστοιχα.

Μια πρώτη στατιστική ανάλυση των αποτελεσμάτων δίνεται στους πίνακες που ακολουθούν. Παρατίθενται ξεχωριστά τα αποτελέσματα για τα 500m και 1715m.

Πίνακας 33: Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων σε 89 δείγματα ιζηματοπαγίδων στα 500m (mg/g υλικού).

	Μέσος Όρος	Διάμεσος	Τυπική Απόκλιση	Ελάχιστη Τιμή	Μέγιστη Τιμή
Συνολική Μάζα	0.16g	0.08g	0.19g	0.01g	1.10g
Οργανική Ύλη	61.50	53.92	31.34	10.54	194.74
N	3.98	3.68	1.92	1.04	11.69
P	0.69	0.63	0.33	0.13	1.94
Al	11.99	10.60	5.64	2.40	35.36
Ca	44.91	40.40	34.07	3.59	150.23
Ti	0.84	0.82	0.23	0.21	1.49
V	0.07	0.06	0.02	0.02	0.13
Cr	0.12	0.11	0.05	0.04	0.35
Mn	0.57	0.44	0.39	0.10	1.68
Fe	22.12	21.86	9.90	6.38	48.71
Ni	0.11	0.09	0.07	0.00	0.57
Cu	0.11	0.10	0.06	0.04	0.35
Zn	0.53	0.49	0.26	0.18	1.79
Cd	0.47	0.27	0.63	0.00	4.19
Pb	0.07	0.06	0.03	0.02	0.21

* Η συνολική μάζα δίδεται σε g και το Cd σε ng/g υλικού.

Πίνακας 34: Στατιστική ανάλυση αποτελεσμάτων σε 86 δείγματα ιζηματοπαγίδων στα 1715m (mg/g υλικού).

	Μέσος Όρος	Διάμεσος	Τυπική Απόκλιση	Ελάχιστη Τιμή	Μέγιστη Τιμή
Συνολική Μάζα	0.16g	0.08g	0.22g	0.00g	1.41g
Οργανική Ύλη	33.96	29.98	19.77	8.76	124.90
N	1.80	1.74	1.00	0.48	5.75
P	0.32	0.31	0.18	0.01	1.35
Al	10.81	11.33	6.07	0.68	35.41
Ca	82.93	62.49	128.37	2.36	1165.00
Ti	0.70	0.72	0.35	0.04	1.53
V	0.06	0.07	0.03	0.00	0.14
Cr	0.35	0.12	1.17	0.02	10.39
Mn	0.42	0.35	0.33	0.01	1.51
Fe	20.98	17.85	12.73	0.99	65.13
Ni	0.10	0.10	0.07	0.00	0.59
Cu	0.09	0.08	0.07	0.00	0.55
Zn	0.49	0.33	0.75	0.07	6.53
Cd	0.18	0.14	0.24	0.00	1.35
Pb	0.06	0.06	0.03	0.00	0.15

* Η συνολική μάζα δίδεται σε g και το Cd σε ng/g υλικού.

Για την ομαδοποίηση των παραπάνω στοιχείων πραγματοποιήθηκε στατιστική ανάλυση κατά παράγοντες (Factor Analysis) με περιστροφή κατά varimax. Τα αποτελέσματα της στατιστικής ανάλυσης έδειξαν ότι όλα τα υπό μελέτη στοιχεία ομαδοποιούνται σε ένα παράγοντα που καλύπτει το 85% και 83% της διακύμανσης τους για τις πάνω και κάτω παγίδες αντίστοιχα.

Το γεγονός ότι όλα τα στοιχεία εμφανίζουν συσχέτιση με τον ίδιο παράγοντα θα μπορούσε να αποδοθεί στην κοινή προέλευση τους (π.χ. έδαφος και βιογενείς διεργασίες). Κάτι τέτοιο όμως δεν είναι δυνατόν να γενικευτεί για όλα τα υπό μελέτη στοιχεία, αφού είναι γνωστό ότι κάποια από αυτά έχουν ανθρωπογενή και κάποια άλλα εδαφική προέλευση. Πιθανότατα λοιπόν η συσχέτιση αυτή να είναι μια πρώτη ένδειξη ότι τα στοιχεία αυτά υπόκεινται στους ίδιους μηχανισμούς μεταφοράς, εντός της στήλης του νερού. Η υπόθεση αυτή εξετάζεται πιο διεξοδικά στην συνέχεια.

Την πολύ καλή συσχέτιση (r^2) μεταξύ των υπό μελέτη στοιχείων επιβεβαιώνουν και τα αποτελέσματα των επιμέρους συσχετίσεων τους που δίδονται στους πίνακες που ακολουθούν. Στις παγίδες και στα δύο βάθη παρατηρείται ότι για τα περισσότερα στοιχεία το r^2 κυμαίνεται κατά μέσο όρο περίπου στο 0.7 με 0.8. Στατιστικά σημαντικές όμως, για τον συγκεκριμένο αριθμό δειγμάτων, θεωρούνται οι συσχετίσεις μεταξύ όλων των υπό μελέτη στοιχείων.

Πίνακας 35: Συσχέτιση (r^2) των προς ανάλυση στοιχείων σε 89 δείγματα ιζηματοπαγίδων στα 500m.

500m	Σ.Μ.	O.Y.	N	P	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Σ.Μ.	1.00															
O.Y.	0.80	1.00														
N	0.87	0.96	1.00													
P	0.85	0.73	0.82	1.00												
Al	0.91	0.73	0.76	0.81	1.00											
Ca	0.86	0.61	0.69	0.65	0.73	1.00										
Ti	0.94	0.75	0.79	0.78	0.93	0.74	1.00									
V	0.91	0.70	0.74	0.79	0.93	0.67	0.97	1.00								
Cr	0.84	0.64	0.67	0.74	0.86	0.56	0.91	0.96	1.00							
Mn	0.73	0.57	0.60	0.68	0.73	0.59	0.74	0.78	0.76	1.00						
Fe	0.86	0.67	0.70	0.78	0.92	0.72	0.86	0.87	0.81	0.74	1.00					
Ni	0.77	0.56	0.61	0.69	0.78	0.51	0.82	0.89	0.94	0.78	0.76	1.00				
Cu	0.84	0.69	0.73	0.73	0.76	0.61	0.89	0.91	0.91	0.73	0.73	0.85	1.00			
Zn	0.73	0.63	0.65	0.65	0.61	0.58	0.70	0.68	0.67	0.49	0.60	0.59	0.79	1.00		
Cd	0.59	0.45	0.49	0.46	0.51	0.59	0.50	0.50	0.47	0.39	0.52	0.42	0.48	0.52	1.00	
Pb	0.77	0.64	0.67	0.70	0.71	0.44	0.80	0.86	0.90	0.74	0.67	0.88	0.88	0.67	0.39	1.00

Πίνακας 36: Συσχέτιση (r^2) των προς ανάλυση στοιχείων σε 86 δείγματα ιζηματοπαγίδων στα 1715m.

1715m	Σ.Μ.	O.M.	N	P	Al	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
Σ.Μ.	1.00															
O.Y.	0.87	1.00														
N	0.78	0.73	1.00													
P	0.85	0.81	0.90	1.00												
Al	0.85	0.82	0.53	0.71	1.00											
Ca	0.86	0.69	0.51	0.61	0.68	1.00										
Ti	0.93	0.87	0.74	0.86	0.93	0.69	1.00									
V	0.92	0.85	0.90	0.92	0.80	0.63	0.94	1.00								
Cr	0.91	0.89	0.92	0.94	0.78	0.64	0.93	0.99	1.00							
Mn	0.88	0.87	0.82	0.86	0.78	0.66	0.89	0.91	0.91	1.00						
Fe	0.85	0.79	0.59	0.71	0.89	0.68	0.89	0.81	0.79	0.79	1.00					
Ni	0.89	0.82	0.87	0.88	0.72	0.66	0.88	0.93	0.99	0.87	0.75	1.00				
Cu	0.86	0.79	0.96	0.90	0.62	0.60	0.83	0.95	0.95	0.88	0.68	0.92	1.00			
Zn	0.78	0.81	0.67	0.69	0.65	0.65	0.74	0.76	0.86	0.77	0.68	0.77	0.80	1.00		
Cd	0.70	0.60	0.48	0.50	0.58	0.69	0.60	0.58	0.54	0.55	0.59	0.53	0.56	0.66	1.00	
Pb	0.92	0.90	0.79	0.84	0.84	0.70	0.93	0.93	0.93	0.92	0.83	0.90	0.88	0.82	0.62	1.00

10.3 ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΡΟΗ ΜΑΖΑΣ

Από την μάζα που προσδιορίστηκε για κάθε δείγμα, έλαβε χώρα υπολογισμός της θαλάσσιας ροή μάζας, λαμβάνοντας υπόψη ότι η επιφάνεια συλλογής του δειγματολήπτη είναι 0.125m^2 .

Μια συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων για τις ποντίσεις στα δύο βάθη δίνεται στην συνέχεια.

Πίνακας 37: Θαλάσσια ροή μάζας στα 500m και 1715m.

ΡΟΗ ΜΑΖΑΣ σε mg/m^2 ανά 15νθήμερο

	Πόντιση-500m	Πόντιση-1715m
Μέσος Όρος	1445.10	1347.85
Διάμεσος	753.92	753.92
Τυπική Απόκλιση	1645.82	1625.04
Ελάχιστη Τιμή	65.28	10.24
Μέγιστη Τιμή	9081.60	11257.60

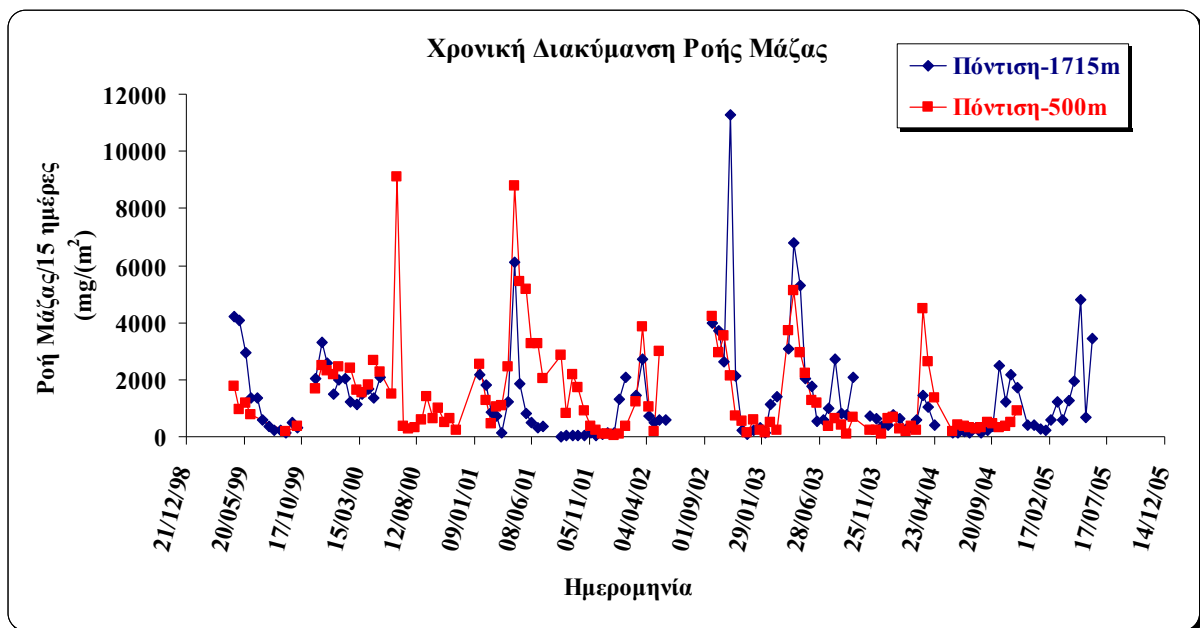
Παρόλο που στις ποντίσεις στα 500m η ροή μάζας παρουσιάζεται λίγο πιο αυξημένη από ότι σε αυτές στα 1715m, η διαφορά δεν είναι τόσο μεγάλη ώστε να θεωρηθεί σημαντική. Η παρατήρηση αυτή παραπέμπει σε ένα υδάτινο σύστημα που δείχνει να είναι αρκετά ομοιογενές, ως προς την απόκρισή του στις ροές μάζας τουλάχιστον.

Οι μελέτες που έχουν ασχοληθεί με τον ποσοτικό προσδιορισμό της ροή της καθιζάνουσας ύλης στα νερά της Μεσογείου είναι πολύ λίγες. Δύο από αυτές τις εργασίες εστιάζουν στο Αιγαίο Πέλαγος (Ανατολική λεκάνη της Μεσογείου) και η τρίτη στην Δυτική Μεσογειακή λεκάνη. Σε αυτό το σημείο κρίνεται χρήσιμο να αναφερθούν, ώστε να γίνει μια πρώτη σύγκριση των αποτελεσμάτων τους με αυτά της παρούσας μελέτης.

- ✱ Κατά την διάρκεια του προγράμματος PELAGOS πραγματοποιήθηκε στα στενά των Αντικυθήρων, πόντιση ιζηματοπαγίδων για μια περίοδο ενός έτους (Ιούνιος 1994-Ιούνιος 1995). Οι ροές μάζας που μέτρησαν διαφοροποιήθηκαν αρκετά ανάλογα με την περιοχή και το βάθος (Ιόνιο και Αιγαίο Πέλαγος, σε τρία διαφορετικά βάθη). Κατά μέσο όρο στο Ιόνιο οι τιμές κυμάνθηκαν στα 1440 και 4485mg/m² το δεκαπενθήμερο, στα 880m και 1345m αντίστοιχα. Στο Αιγαίο σε ιζηματοπαγίδα βάθους 965m βρέθηκε μια μέση τιμή ροής μάζας 3045mg/m² το δεκαπενθήμερο. Στα ανώτερα στρώματα του νερού η μέση τιμή συσχετίζεται αρκετά καλά με αυτές της παρούσας μελέτης. Σε μεγαλύτερα βάθη όμως οι τιμές από το πρόγραμμα PELAGOS είναι αρκετά μεγαλύτερες.
- ✱ Η μελέτη των Stavrakakis et al., 2000 ήταν η δεύτερη εργασία που εστίασε στην Ανατολική λεκάνη της Μεσογείου. Η συγκεκριμένη ομάδα συνέλλεξε δείγματα ιζηματοπαγίδων στο Κρητικό Πέλαγος μόνο για ένα χρόνο, από το Νοέμβρη του 94 έως το Νοέμβρη του 95. Οι ροές μάζας που μέτρησαν κυμάνθηκαν σε ένα εύρος από 49.5 έως 6885mg/m² το δεκαπενθήμερο και ταιριάζουν αρκετά με αυτές της παρούσας μελέτης. Επιπλέον παρατήρησαν μεγάλη ποσοτική διαφοροποίηση μεταξύ της μάζας των ποντίσεων στα 200m και 1500m. Βρήκαν ότι η παγίδα στα βαθύτερα στρώματα του νερού συγκέντρωνε έως και 4 φορές περισσότερη ύλη από αυτήν στα 200m, πράγμα που δεν φαίνεται στα αποτελέσματα του Πίνακα 37. Επιπλέον δεν παρατήρησαν καμία σχεδόν συσχέτιση μεταξύ των μεγίστων στα δύο βάθη.
- ✱ Η εργασία των Migon et al., 2002 αφορά στην μελέτη δειγμάτων ιζηματοπαγίδων από την Δυτική Μεσόγειο (Ligurian Sea). Σε βάθος 200m μέτρησαν ροές μάζας που κυμάνθηκαν από 30 έως 2730mg/m² το δεκαπενθήμερο, δηλαδή σε παρόμοιο εύρος με αυτές της παρούσας μελέτης για την Ανατολική Μεσόγειο. Ας σημειωθεί ότι η συγκεκριμένη είναι η μόνη εργασία που προσπαθεί να εξετάσει τον τρόπο μεταφοράς της θαλάσσιας ύλης εντός της στήλης του νερού, χρησιμοποιώντας και ατμοσφαιρικά δεδομένα. Το ότι όμως τα αποτελέσματά τους βασίζονται σε μία δειγματοληψία μόλις έξι μηνών (11/97 έως 04/98), είναι ένα πολύ σοβαρό μειονέκτημα.

10.4 ΕΠΟΧΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΘΑΛΑΣΣΙΑΣ ΡΟΗΣ ΜΑΖΑΣ

Προκειμένου λοιπόν να εξεταστεί η όποια χρονική μεταβολή της εναπόθεσης μάζας εντός της στήλης του νερού, στην Εικόνα 41 παρουσιάζεται η διακύμανση της ροής της μάζας σε δεκαπενθήμερη βάση για επτά έτη (Απρίλιος 1999-Μάρτιος 2005). Με κόκκινο αναπαρίστανται τα αποτελέσματα για την παγίδα στα 500m και με μπλε αυτά για την παγίδα στα 1715m.



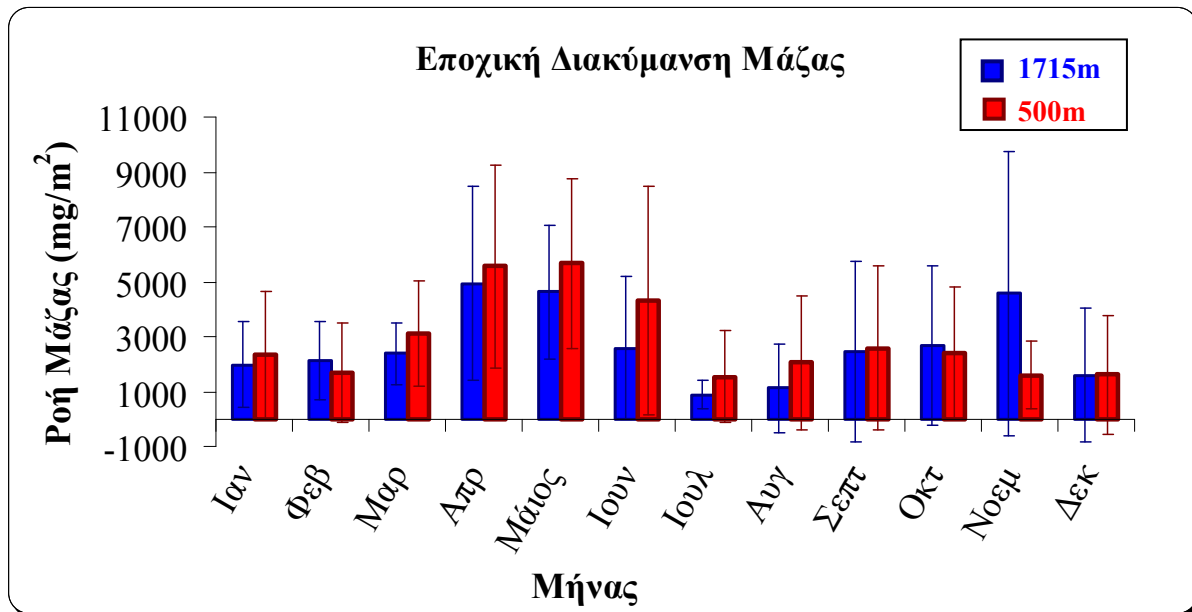
Εικόνα 41: Χρονική Διακύμανση Ροής Μάζας σε ποντίσεις στην Ανατολική Λεκάνη της Μεσογείου

Μια πρώτη ματιά στην μεταβολή των τιμών της Εικόνας 41 δείχνει αρκετά κοινά σημεία (πολλές κοινές κορυφές) για την ροή μάζας που αντιπροσωπεύει τις δύο ποντίσεις. Ακολούθησε μια δείγμα-δείγμα συσχέτιση των τιμών για τα δύο πακέτα αποτελεσμάτων, η οποία αποκαλύπτει ότι υπάρχει μια στατιστικά σημαντική συσχέτιση μεταξύ τους ($r=0,5$ για 105 δείγματα, $p=2.5E-07$). Το γεγονός ότι οι δύο ποντίσεις απέχουν μεταξύ τους μία απόσταση 1000m πιθανότατα επηρεάζει το αποτέλεσμα της συσχέτισης, αφού είναι λογικό να χρειάζεται λίγος χρόνος μέχρι να μεταφερθούν οι όποιες αλλαγές μεταξύ των ποντίσεων.

Φαίνεται δε ότι για τα περισσότερα έτη η πλειονότητα των μέγιστων τιμών παρατηρείται από τον Απρίλιο έως τον Ιούνιο (άνοιξη), αλλά και κοντά στον Νοέμβριο (φθινόπωρο) κάθε έτους.

Για να διερευνηθεί λοιπόν καλύτερα αυτή η εποχική τάση, προσδιορίστηκε η μέση μηνιαία ροή μάζας από τις τιμές επτά ετών και στα δύο βάθη (Εικόνα 42). Τα συμπεράσματα που απορρέουν άμεσα από την συγκεκριμένη κατανομή της σχετίζονται με την ποσότητα της ύλης που συγκεντρώνεται στις παγίδες και με την εποχική μεταβολή που μπορεί αυτή να παρουσιάζει.

Εικόνα 42: Εποχική Διακύμανση Ροής Μάζας σε ποντίσεις στην Ανατολική Μεσόγειο (τιμές 7 ετών)



Αναλυτικότερα λοιπόν φαίνεται ότι στις πάνω παγίδες, για όλους σχεδόν τους μήνες του έτους, συγκεντρώνεται λίγο περισσότερη ύλη από ότι στις κάτω. Η διαπίστωση αυτή έρχεται σε αντίθεση με τα ευρήματα των Stavrakakis et al., 2000, οι οποίο παρατήρησαν στην ίδια περιοχή δειγματοληψίας μια ανάποδη τάση για την ροή μάζας. Τα αποτελέσματά τους όμως βασίζονται σε δειγματοληψία ενός μόνο έτους (11/1994-11/1995), εν αντιθέσει με την παρούσα μελέτη που συνοψίζει δεδομένα από δειγματοληψίες διάρκειας 7 ετών. Πιθανότατα λοιπόν αυτό που παρατήρησαν να ήταν ένα φαινόμενο χαρακτηριστικό του συγκεκριμένου έτους δειγματοληψίας.

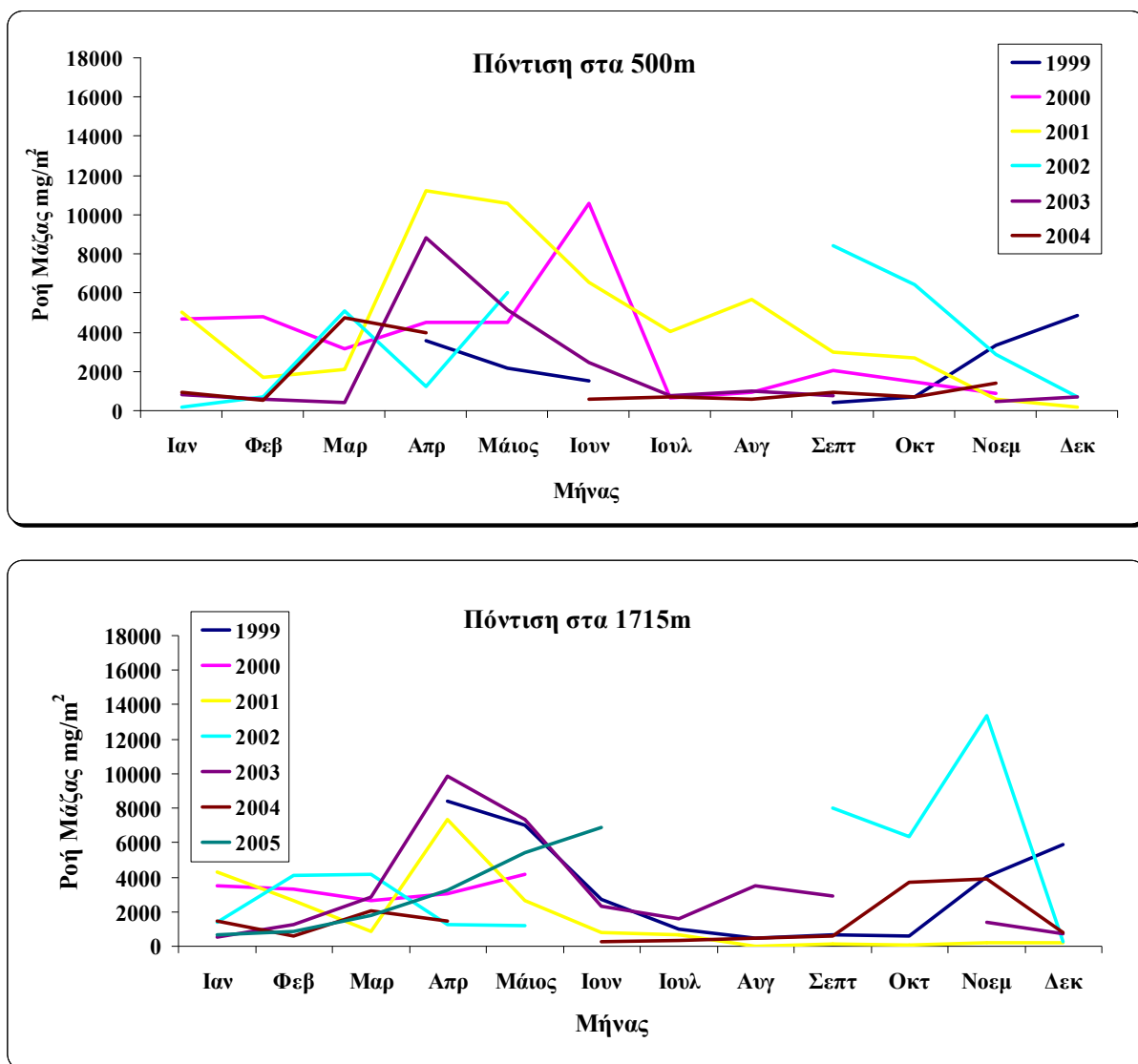
Επιπλέον η κατανομή της Εικόνας 42 επιβεβαιώνει την ύπαρξη των δύο εποχικών μεγίστων, που είχε παρατηρηθεί και στην Εικόνα 41. Το πρώτο είναι εντονότερο και παρατηρείται την άνοιξη. Ξεκινάει τον Μάρτιο και έχει διάρκεια μερικών μηνών. Το δεύτερο μέγιστο που είναι σχετικά πιο ήπιο, εμφανίζεται το φθινόπωρο και κορυφώνεται τον μήνα Νοέμβρη.

Πιθανότατα αυτά τα εποχικά μέγιστα να σχετίζονται με περιόδους κατά τις οποίες λαμβάνει χώρα άνθιση, άρα και αύξηση της βιολογικής δραστηριότητας, στα ανώτερα στρώματα του νερού. Χαρακτηριστικό είναι ότι η πρωτογενής παραγωγή μεγιστοποιείται από τον Μάρτη έως και τον Μάη, ενώ έχουν σημειωθεί αυξημένες τιμές στην ποσότητα βιομάζας μέχρι και τα τέλη Ιουνίου. Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί τόσο στην Δυτική (Migon et al 2002), όσο και στην Ανατολική λεκάνη της Μεσογείου (Psarra et al. 2000), και συμπίπτει χρονικά με την εποχή που εμφανίζεται το πρώτο μέγιστο στην ροή μάζας.

Συχνά δε σημειώνονται μεμονωμένα περιστατικά αύξησης του φυτοπλαγκτού και της παραγωγικότητας κατά την διάρκεια του υπόλοιπου έτους. Τα σποραδικά αυτά επεισόδια άνθισης αποδίδονται είτε στην εισροή θρεπτικών συστατικών από την ατμόσφαιρα (Migon and Sandroni 1999, 2000), είτε στην κάθετη ανάμιξη των υδάτινων στρωμάτων, π.χ. λόγω των φθινοπωρινών ανέμων (Di Tullio and Laws 1991). Το δεύτερο λοιπόν μέγιστο στην ροή μάζας μπορεί να είναι αποτέλεσμα ενός τέτοιου περιστατικού.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονιστεί ότι η εποχική τάση που περιγράφεται παραπάνω δεν είναι αποτέλεσμα επηρεασμένο από τις μέσες μηνιαίες τιμές της ροής μάζας. Εμφανίζεται και στις μηνιαίες τιμές κάθε έτους ξεχωριστά, στις ποντίσεις και στα δύο βάθη (Εικόνα 43).

Μια προσεκτική ματιά στην Εικόνα 43 οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα μέγιστα της άνοιξης και του φθινοπώρου είναι εμφανή για κάθε μεμονωμένο έτος, τόσο στα 500m, όσο και στα 1715m, παρότι υπάρχουν σημαντικές διαφοροποιήσεις από έτος σε έτος.



Εικόνα 43: Εποχική Διακύμανση Ροής Μάζας ανά έτος σε ποντίσεις στην Ανατολική Μεσόγειο.

Το επόμενο ενδιαφέρον στοιχείο που προκύπτει από την εποχική κατανομή που αναπαρίσταται στην Εικόνα 42 είναι ότι σε μηνιαία πλέον βάση αποδεικνύεται ότι η ροή μάζας παρουσιάζει όμοια εποχικότητα στις ποντίσεις και στα δύο βάθη. Αν μάλιστα εξαιρεθεί ο Νοέμβρης για τον οποίο παρατηρείται λίγο πιο υψηλή τιμή για την παγίδα στα 1715m, η συσχέτιση των τιμών έχει $r^2=0.83$. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι παρά τα περίπου 1100m που μεσολαβούν μεταξύ των δύο παγίδων, η μεταφορά μάζας γίνεται σχετικά γρήγορα. Τίθεται λοιπόν το ερώτημα για το μέγεθος και την προέλευση των σωματιδίων που έχουν την δυνατότητα να διανύσουν μια τέτοια απόσταση σε ένα διάστημα περίπου 15 ημερών.

Σύμφωνα με υπολογισμούς βασισμένους στο νόμο του Stokes (Stokes 1901) η ταχύτητα καθίζησης των μεμονωμένων σωματιδίων σκόνης, με διάμετρο έως 5 μ m, εντός μιας υδάτινης μάζας είναι από αμελητέα έως το πολύ 1m/d (Bishop et al 1977). Σε μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στην Νοτιοδυτική Μεσόγειο έχει βρεθεί ότι ο μέσος χρόνος παραμονής των ατμοσφαιρικών σωματιδίων στο νερό είναι 40 ημέρες, πράγμα που αντιστοιχεί σε μεγαλύτερες ταχύτητες καταβύθισης, της τάξης των 5 m/d. Στην παρούσα μελέτη διαπιστώθηκε ότι τα σωματίδια έχουν την δυνατότητα να διασχίσουν μια απόσταση 1215m σε ένα δεκαπενθήμερο. Εκτιμάται λοιπόν ότι η ταχύτητα καθίζησής τους είναι τουλάχιστον $1215\text{m}/15\text{d} = 81\text{m/d}$, δηλαδή πολύ μεγαλύτερη από αυτή των μεμονωμένων σωματιδίων σκόνης εντός της στήλης του νερού. Προκειμένου λοιπόν να προσδιοριστεί το μέγεθος της καθιζάνουσας ύλης εφαρμόστηκε ο νόμος του Stokes. Βρέθηκε ότι τα σωματίδια που καθιζάνουν έχουν μέγεθος περίπου 300 μ m.

Ποια θα μπορούσε όμως να είναι η σύσταση και η προέλευση τόσο μεγάλων σωματιδίων; Η ατμόσφαιρα αποτελεί την κύρια εξωτερική πηγή σωματιδίων στην στήλη του νερού. Η βιολογική δραστηριότητα και οι φυσικοχημικές διεργασίες από την άλλη έχουν ως αποτέλεσμα τον ενδογενή σχηματισμό μιας ποικιλίας σωματιδίων εντός μιας υδάτινης μάζας.

Το μέγεθος διαφόρων κολλοειδών και μικρών οργανικών συσσωματωμάτων που απαντώνται στο θαλάσσιο περιβάλλον ως αποτέλεσμα της δραστηριότητας των μικροοργανισμών, δεν ξεπερνά τα 150 μ m. Αφού λοιπόν τα σωματίδια στα οποία αναφέρεται η παρούσα μελέτη έχουν μέγεθος περίπου 300 μ m, προφανώς περιλαμβάνουν και άλλα συστατικά.

Είναι γνωστό ότι το μέγεθος των αερομεταφερόμενων σωματιδίων ποικίλει, καλύπτοντας ένα εύρος από ένα νανόμετρο έως μερικές εκατοντάδες μικρόμετρα (Jaenicke 1998). Έχει υπάρξει αναφορά για γιγάντια σωματίδια σκόνης (>75 μm) στην στήλη του νερού, αλλά πρέπει να σημειωθεί ότι η ύπαρξή τους είναι ιδιαίτερα σπάνια (Betzer et al. 1988). Σε γενικές γραμμές σε ομοιογενή, καλά αναμεμιγμένα ατμοσφαιρικά αερολύματα η διάμετρος των σωματιδίων δεν ξεπερνά τα 5 μm (Gerasopoulos et al., 2007). Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψιν το μέγεθος των σωματιδίων (300 μm) και την ταχύτητα καθίζησής τους εντός της στήλης του νερού, εύκολα προκύπτει το συμπέρασμα ότι τα σωματίδια που συσσωρεύονται στις παγίδες δεν αποτελούνται μόνο από σκόνη.

Έχει προταθεί ότι αφού η ταχύτητα καθίζησης των ατμοσφαιρικών σωματιδίων στο νερό είναι σχεδόν αμελητέα, αυτά μεταφέρονται από τα επιφανειακά σε βαθύτερα στρώματα του νερού μέσω βιολογικών διεργασιών που τα συσσωματώνουν σε μεγαλύτερου μεγέθους οργανικά μόρια (Deuser et al. 1983, Fowler and Knauer 1986, Fisher et al. 1991). Πιθανότατα λοιπόν τις περιόδους που παρατηρείται άνθηση, δηλαδή έξαρση της βιολογικής δραστηριότητας να επιτυγχάνεται μέσω διαδικασιών συσσωμάτωσης και προσρόφησης η δημιουργία μεγάλου μεγέθους σωματιδίων, αποτελούμενων από υπολείμματα φυτοπλαγκτού, εκκρίσεις μικροοργανισμών, κολλοειδή αλλά και σωματίδια σκόνη. Τα γιγάντια αυτά σωματίδια αμέσως μετά το σχηματισμό τους καθιζάνουν ταχύτατα προς τα βαθύτερα στρώματα νερού.

Το φαινόμενο αυτό παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Για αυτό σε επόμενες παραγράφους θα γίνει μια προσπάθεια να προσδιοριστούν εκτός από την σκόνη και τα υπόλοιπα συστατικά των συσσωματωμάτων που αποτελούν την μάζα που συγκεντρώνεται στις ίζηματοπαγίδες.

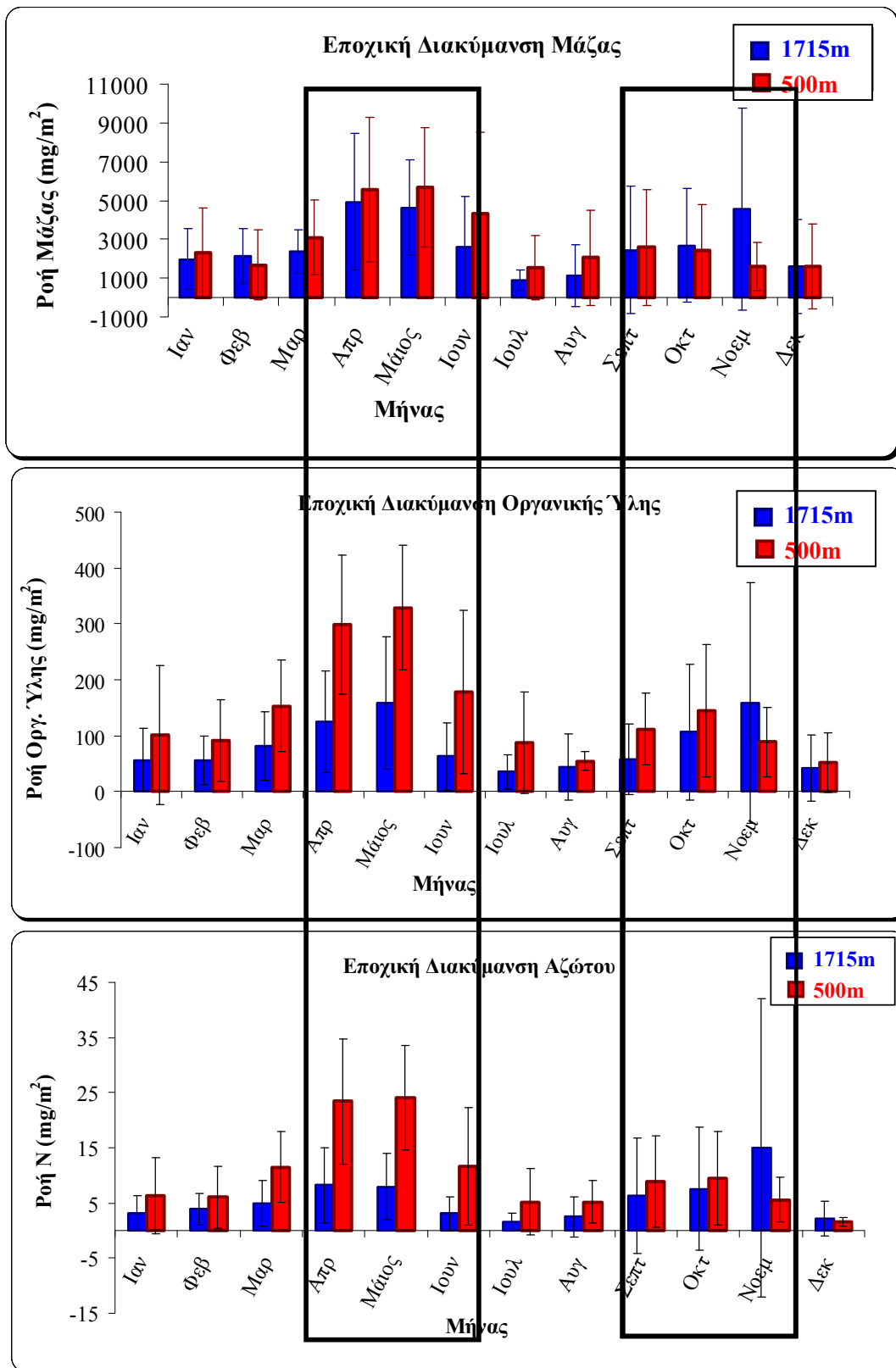
10.5 ΡΟΗ ΜΑΖΑΣ, ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ & ΑΖΩΤΟΥ

Προκειμένου να διερευνηθεί καλύτερα η συσχέτιση της παραγωγικότητας με την εποχική τάση της εναπόθεσης ύλης, κρίθηκε σκόπιμο να προσδιοριστούν παράγοντες που έχουν άμεση συσχέτιση με την αύξηση της θαλάσσιας παραγωγικότητας. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα από αναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν στο ΙΘΑΒΙΚ, για παραμέτρους όπως η σωματιδιακή οργανική ύλη και το σωματιδιακό οργανικό άζωτο. Ας σημειωθεί ότι η σωματιδιακή οργανική ύλη χρίζει ιδιαίτερης σημασίας για τον κύκλο του άνθρακα και έχει την δυνατότητα να επηρεάζει γενικότερα τις βιογεωχημικές ροές σε ένα υδατικό οικοσύστημα.

Αρχικά λοιπόν προσδιορίστηκαν οι μηνιαίες ροές της οργανικής ύλης και του οργανικού αζώτου και υπολογίστηκε μια μέση τιμή για κάθε μήνα της επταετούς διάρκειας δειγματοληψίας. Έτσι προέκυψαν τα γραφήματα της Εικόνας 44.

Παρατηρήθηκε πολύ καλή συμφωνία με την διακύμανση που παρουσίασε η ροή μάζας. Από τους Πίνακες 34 και 35 φαίνεται ότι η συσχέτιση της συνολικής μάζας με το άζωτο ήταν πολύ καλή με $r^2=0.87$ ($n=89$), για τα 500m και $r^2=0.78$ ($n=86$), για το 1715m. Η οργανική ύλη συσχετίζεται εξίσου καλά με την συνολική μάζα των δειγμάτων, με $r^2=0.8$ ($n=89$), για τα 500m και $r^2=0.87$ ($n=86$), για το 1715m.

Το άζωτο και η οργανική ύλη εμφάνισαν μέγιστα τιμών την άνοιξη και το φθινόπωρο, υποδηλώνοντας την όμοια εποχική συμπεριφορά των συγκεκριμένων παραμέτρων τόσο μεταξύ τους, όσο και με την ροή συνολικής μάζας. Αφού δε η όποια αύξηση οργανικής ύλης σχετίζεται άμεσα με μεγαλύτερη βιολογική δραστηριότητα και αύξηση των ποσοτήτων βιομάζας και παραγωγικότητας στην στήλη του νερού, είναι έκδηλο ότι τα μέγιστα στην εναπόθεση μάζας σχετίζονται και με αυτά τα φαινόμενα, για αυτό και παρατηρούνται κατά τις περιόδους άνθησης.



Εικόνα 44: Συσχέτιση εποχικής διακόμανσης ροής Μάζας, Οργ. Ύλης και Αζώτου

Ένα άλλο πολύ ενδιαφέρον στοιχείο που αφορά στην οργανική ύλη είναι ο προσδιορισμός του λόγου C/N. Οι συγκεντρώσεις του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα και του σωματιδιακού οργανικού αζώτου είναι οι συνηθέστερα χρησιμοποιούμενες παράμετροι για τον προσδιορισμό της ποιότητας της καθιζάνουσας οργανικής ύλης, εντός της στήλης του νερού. Επιπλέον η αναλογία C/N χρησιμοποιείται εκτενώς ως κριτήριο για την θρεπτική αξία της αιωρούμενης σε μια υδάτινη μάζα οργανικής ύλης. Έχει παρατηρηθεί ότι καθώς καθιζάνει η οργανική ύλη υπόκειται σε μια σειρά βιοχημικών αλλαγών που οδηγούν στην μείωση της θρεπτικής της αξίας και αύξηση του λόγου C/N (Gordon & Cranford, 1985). Χαρακτηριστικό είναι ότι η ύλη στα επιφανειακά στρώματα του νερού έχει υψηλότερη θρεπτική αξία με λόγο C/N περίπου 7.5, σε σχέση με το 15.0 στα βαθύτερα στρώματα.

Στην παρούσα μελέτη ο λόγος C/N βρέθηκε να είναι 9.1 και 11.6 στα 500m και 1715m αντίστοιχα. Παίρνει δηλαδή τιμές που συσχετίζονται αρκετά καλά με αυτές των Stavrakakis et al., 2000 (8.2 και 11.7, για τα 200m και 1515m αντίστοιχα). Φαίνεται λοιπόν ότι πράγματι καθώς καθιζάνει η οργανική ύλη μειώνεται η θρεπτική της αξία αφού σημειώνεται μείωση του περιεχομένου της σε άνθρακα. Η συγκεκριμένη παρατήρηση εξηγεί εν μέρει τις χαμηλότερες ροές οργανικής ύλης και αζώτου που συγκεντρώνονται στις παγίδες στα 1715m.

Ενδιαφέρον δε είναι το ότι στα επιφανειακά στρώματα του νερού, όπου και λαμβάνει χώρα το μεγαλύτερο μέρος την όποιας βιολογικής δραστηριότητας, η τιμή C/N (9.1) προσεγγίζει αρκετά τον λόγο Redfield C/N=6.6, δίνοντας κάποια ένδειξη για τον τρόπο με τον οποία αφομοιώνει το οικοσύστημα τα συγκεκριμένα θρεπτικά.

Τέλος ας αναφερθεί ότι η οργανική ύλη βρέθηκε να είναι ένα σχετικά μικρό ποσοστό, περίπου 3-5%, της συνολικής μάζας που συγκεντρώνεται στους δειγματολήπτες. Το επόμενο λοιπόν βήμα ήταν αρχικά να εξεταστεί η σύσταση της καθιζάνουσας ύλης και έπειτα να μελετηθεί η χρονική μεταβολή των επιμέρους συστατικών της. Το εγχείρημα αυτό παρουσιάζεται στην επόμενη παράγραφο.

10.6 ΠΟΣΟΣΤΩΣΗ & ΔΙΑΚΥΜΑΣΗ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ ΚΑΘΙΖΑΝΟΥΣΑΣ ΥΛΗΣ

Προηγούμενες μελέτες που έλαβαν χώρα στο Κρητικό πέλαγος έχουν ταυτοποιήσει μέρος των σωματιδίων που συνιστούν τα δείγματα που προέρχονται από ιζηματοπαγίδες. Μέσω σάρωσης με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο έχει διαπιστωθεί ότι στα δείγματα απαντώνται σωματίδια εδαφικής αλλά και βιογενούς προέλευσης.

Έχει διαπιστωθεί ότι το λιθογενές κομμάτι αποτελείται από πολύ λεπτά σε υφή αργιλούχα ορυκτά όπως ο καολινίτης, οι χλωρίτες και ο υλίτης. Επιπλέον περιέχει ίχνη χαλαζία, μαρμαρυγία, άστριο, ασβεστίτη και Mg-ασβεστίτη (σύμπλοκο αρκετά συνηθισμένο στην περιοχή).

Το βιογενές κομμάτι των δειγμάτων έχει κυρίως ασβεστολιθική και πυριτική σύσταση. Πιο συγκεκριμένα το ασβεστολιθικό κλάσμα κυριαρχείται από κοκκολιθοφόρα (*Emiliana Huxleyi*), ενώ στο πυριτικό κλάσμα επικρατούν τα *silicoflagellates* (*Dictyocha fibula*), τμήματα σκελετών και υπολείμματα διατόμων (Stavrakakis et al 2000).

Δεν έχει υπάρξει όμως καμιά εργασία που να αποσκοπεί στον προσδιορισμό της χημικής σύστασης της μάζας που συγκεντρώνεται στις παγίδες. Για το λόγο αυτό η παρούσα μελέτη επιδιώκει τον προσδιορισμό της σύστασης της καθιζάνουσας ύλης μέσω αναλύσεων που έλαβαν χώρα για την εύρεση των επιμέρους συστατικών της.

Χρησιμοποιώντας δεδομένα του ΙΘΑΒΙΚ για το συνολικό και τον οργανικό άνθρακα προσδιορίστηκε έμμεσα, από την διαφορά τους, το περιεχόμενο των δειγμάτων σε ανόργανο άνθρακα. Έπειτα με αναγωγή του ανόργανου άνθρακα σε CaCO_3 , κατέστη δυνατός ο υπολογισμός του ποσοστού του CaCO_3 .

Επιπλέον προσδιορίστηκε το περιεχόμενο των δειγμάτων σε σκόνη. Οι τιμές της σκόνης προσδιορίστηκαν από τον Fe που μετρήθηκε με την βοήθεια του ICP-MS, θεωρώντας ότι αυτός αποτελεί το 3.7% της συνολικής ποσότητας σκόνης που περιέχεται σε ένα δείγμα.

Έμμεσος ήταν και ο υπολογισμός του ποσοστού του πυριτίου, με αφαίρεση από το σύνολο της μάζας, της οργανικής ύλης, του CaCO_3 και της σκόνης, σύμφωνα με την σχέση:

$$\text{Si} = \text{Συνολική Μάζα} - (\text{Οργανική Ύλη} + \text{CaCO}_3 + \text{σκόνη})$$

Αφού λοιπόν προσδιορίστηκαν τα επιμέρους συστατικά της, κατέστη δυνατός ο υπολογισμός της μέσης σύστασης της μάζας των δειγμάτων. Τα όσα βρέθηκαν για τις ποντίσεις στα δύο βάθη δίδονται στον Πίνακα 38:

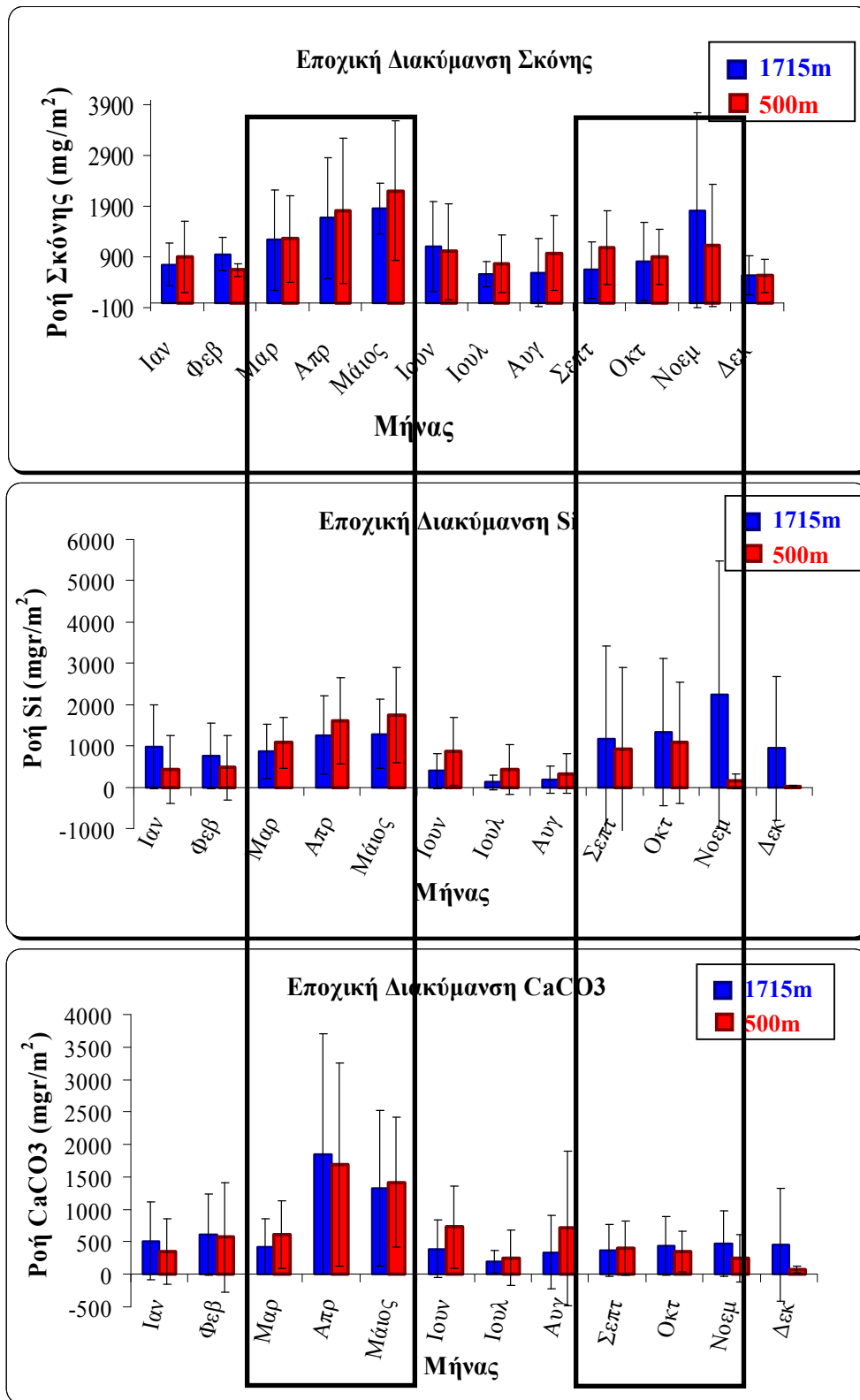
Πίνακας 38: Σύσταση μάζας στα 500m και 1715m.

	Πόντιση-500m	Πόντιση-1715m
Πυρίτιο	27.4%	34.8
Οργανική Ύλη	5.4%	3.2%
CaCO₃	23.5%	22.2%
Σκόνη	43.8%	39.7%
Σύνολο	100.2%	100%

Από τις τιμές των ποσοστών που προσδιορίστηκαν δεν φαίνεται να υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση στην σύσταση της μάζας, μεταξύ των δύο ποντίσεων. Το κυρίαρχο συστατικό της καθιζάνουσας μάζας, τόσο στα 500m όσο και στα 1715m, φαίνεται να είναι η σκόνη. Σημαντικό ρόλο κατέχουν επίσης το πυρίτιο και τα ανθρακικά, ενώ η οργανική ύλη, όπως έχει ήδη αναφερθεί, αντιστοιχεί σε ένα ποσοστό αρκετά χαμηλότερο σε σχέση με τα υπόλοιπα συστατικά.

Σε αυτό το σημείο λοιπόν θα ήταν ενδιαφέρον να εξεταστεί η ύπαρξη κάποιας εποχικής τάσης για τη σκόνη και τα υπόλοιπα συστατικά της συνολικής μάζας.

Υπολογίστηκε λοιπόν η μέση μηνιαία ροή των προαναφερθέντων στοιχείων και εξετάστηκε η εποχική τάση που παρουσίασαν (Εικόνα 45).



Εικόνα 45: Εποχική Διακύμανση ροής σκόνης, CaCO₃ και Si

Για όλες τις παραμέτρους που εξετάστηκαν, παρατηρήθηκε πολύ καλή συμφωνία με την διακύμανση που παρουσίασε η ροή μάζας. Οι θαλάσσιες εναποθέσεις του Si και της σκόνης μεγιστοποιήθηκαν την άνοιξη και το φθινόπωρο, όπως ακριβώς και η μάζα. Το CaCO₃ παρουσιάζει μεν το ανοιξιάτικο μέγιστο, αλλά δεν εμφανίζει το μέγιστο της φθινοπωρινής περιόδου. Παρά την απουσία του δευτέρου μεγίστου, μπορεί να θεωρηθεί ότι και το ανθρακικό ασβέστιο έχει διακύμανση που ομοιάζει αρκετά με αυτή των υπολοίπων στοιχείων.

Η ομοιότητα στην συμπεριφορά όλων αυτών των στοιχείων που συμμετέχουν έμμεσα (σκόνη) ή άμεσα (άνθρακας, άζωτο) στον κύκλο ζωής των θαλάσσιων μικροοργανισμών, είναι ένα δεδομένο που συνηγορεί ως προς την αρχική υπόθεση ότι τα υλικά αυτά συνυπάρχουν σε συσσωματώματα, που εν τέλει καθορίζουν το μέλλον τους στην στήλη του νερού.

Η δημιουργία των συσσωματωμάτων μπορεί να είναι αποτέλεσμα πληθώρας διεργασιών που συντελούνται στα επιφανειακά στρώματα του νερού. Έχει ήδη αναφερθεί ότι η διαλυτή ύλη απομακρύνεται από το θαλάσσιο περιβάλλον μέσω της αφομοίωσής της από το φυτοπλαγκτόν. Ενδιαφέρον λοιπόν παρουσιάζει η τύχη των μη διαλυτών μορφών ατμοσφαιρικής ύλης. Η απομάκρυνση τους από τα επιφανειακά νερά συνδέεται με διαδικασίες βιολογικού πακεταρίσματος σε μεγάλα σε μέγεθος σωματίδια οργανικής ύλης π.χ. προσρόφηση σε θραύσματα φυτοπλαγκτού ή ενσωμάτωση σε σβώλους περιττωμάτων (Fisher et al 1991). Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια επιπλέον προσλαμβάνονται από το ζωοπλαγκτόν και υπόκεινται σε διεργασίες που οδηγούν στην διαλυτοποίησή τους (Moore et al 1984). Αυτή η διαλυτοποιημένη πλέον μορφή είναι πιθανόν να προσλαμβάνεται και να αφομοιώνεται από το φυτοπλαγκτόν.

Η θαλάσσια ροή λοιπόν διαφόρων ουσιών κάτω της εύρωτης ζώνης, φαίνεται να εξαρτάται από εποχικές διακυμάνσεις της βιολογικής δραστηριότητας, που επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από τις υδρολογικές (στρωματοποίηση και αποστρωματοποίηση της στήλης του νερού) και μετεωρολογικές (άνεμοι και ηλιακή ακτινοβολία) συνθήκες. Επιπλέον φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις όπως η ρόφηση ή οι διαδικασίες συσσωμάτωσης συνεισφέρουν αρκετά στην καθίζηση της ατμοσφαιρικής ύλης.

10.7 ΜΟΝΤΕΛΟ ΚΑΘΕΤΗΣ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ ΥΛΗΣ ΣΤΟ ΝΕΡΟ

Καθοριστικό ρόλο λοιπόν στην μεταφορά διαφόρων ουσιών εντός της στήλης του νερού, ιδιαίτερα σε ένα oligοτροφικό σύστημα όπως η Ανατολική Μεσόγειος, κατέχει τόσο ο βαθμός της βιολογικής δραστηριότητας, όσο και υδρολογικές και μετεωρολογικές παράμετροι που εμφανίζουν εποχική διακύμανση.

Παρά το ενδιαφέρον που παρουσιάζει το γίνεσθαι των σωματιδίων σε μια υδάτινη μάζα νερού, δεν υπάρχουν πολλές μελέτες στην Μεσόγειο, που να είναι σε θέση να προτείνουν ένα σενάριο για τις διεργασίες που το καθορίζουν. Οι Migon et al. (2002) σε μια εργασία τους για τη Δυτική Μεσόγειο βασιζόμενοι σε μια σχετικά μικρή χρονοσειρά ιζηματοπαγίδων (μόλις 6 μήνες δειγματοληψίας, 11/97 έως 04/98) προσδιόρισαν την εναπόθεση μάζας και Al, αλλά και κάποιων διαλυτών στοιχείων ανθρωπογενούς προέλευσης (Cd, Pb, Zn) εντός της στήλης του νερού.

Μελετώντας την θαλάσσια ροή μάζας παρατήρησαν τρία εποχικά μέγιστα, ένα κατά την διάρκεια του φθινοπώρου, το δεύτερο τον χειμώνα και το τρίτο την αρχή την άνοιξης. Συνδυάζοντας τα αποτελέσματα των αναλύσεών τους με τις μετεωρολογικές και υδρολογικές συνθήκες που επικρατούν στην Δυτική Μεσόγειο, αλλά και με ατμοσφαιρικά δεδομένα Al, Cd και Pb, πρότειναν ένα μοντέλο για τον τρόπο με τον οποίο συντελείται η μεταφορά ύλης από την επιφάνεια προς τα βαθύτερα υδάτινα στρώματα.

- Το χειμώνα τα υδρολογικά φαινόμενα (κάθετη ανάμιξη των νερών) ευθύνονται για την γρήγορη μεταφορά τόσο διαλυτής όσο και σωματιδιακής ύλης στην στήλη του νερού.
- Την άνοιξη η μεταφορά ύλης σχετίζεται με την βιολογική δραστηριότητα και την δημιουργία μεγάλου μεγέθους σωματιδίων, που ταξιδεύουν γρήγορα προς τα κάτω.
- Το καλοκαίρι και το φθινόπωρο η μεταφορά ύλης καθίσταται από δύσκολη έως αδύνατη, λόγω της στρωματοποίησης των νερών και της απουσίας βιολογικής δραστηριότητας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μέρος της διαλυτής αλλά και σωματιδιακής ύλης που δεν μπορεί να αφομοιωθεί άμεσα, να συγκεντρώνεται πάνω από το θερμοκλινές. Ας σημειωθεί όμως ότι αν οι συνθήκες το επιτρέψουν, π.χ. ανάμιξη των υδάτων λόγω ανέμων ή αύξησης των θρεπτικών εξαιτίας αυξημένης

ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, είναι δυνατόν να παρατηρηθούν ακόμα και τότε κάποια επεισόδια άνθησης και μεμονωμένης μεταφοράς ύλης.

Προκειμένου λοιπόν να εξεταστεί το κατά πόσο ένα τέτοιο μοτίβο απαντάται και στα νερά της Ανατολικής Μεσογείου, τα οποία εξετάζει η παρούσα μελέτη, εκτός από την ροή της μάζας και των βασικών συστατικών της, προσδιορίστηκαν και οι θαλάσσιες ροές του Pb και Cd, δύο διαλυτών, ανθρωπογενούς προέλευσης στοιχείων. Στην συνέχεια διερευνήθηκε η συμπεριφορά τους στο νερό και συσχετίστηκε με αυτήν του Fe, ενός στοιχείου εδαφικής προέλευσης.

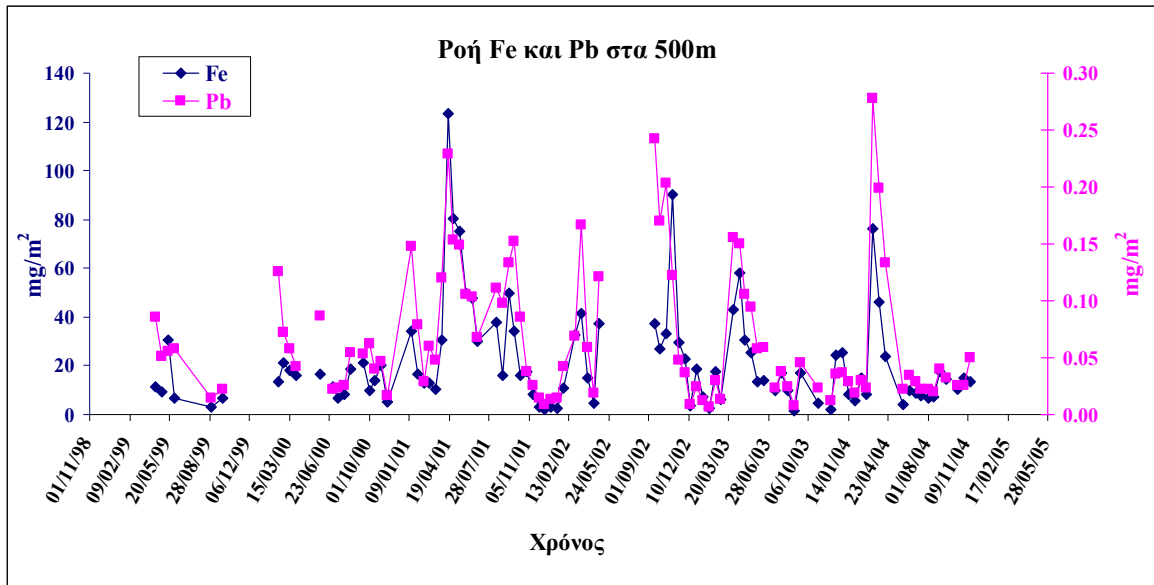
Σε αυτό το σημείο αξ σημειωθεί ότι τις περιόδους που η βιολογική δραστηριότητα είναι χαμηλή, οι διαδικασίες προσρόφησης έχουν καθοριστικό ρόλο στην σάρωση των διαλυτών στοιχείων από τα επιφανειακά στρώματα. Έχει βρεθεί ότι διαλυτά στοιχεία, όπως το Cd και ο Pb έχουν την δυνατότητα να προσροφηθούν στην επιφάνεια οργανικών ή λιθογενών σωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα στο pH της θάλασσας το Cd προσροφάται τόσο στο λιθογενές υλικό (mineral oxide surfaces) (Fu and Allen, 1992), όσο και σε βακτήρια (Fowle and Fein, 2000). Έχει βρεθεί ότι ο Pb παρουσιάζει μεγάλη συγγένεια για την αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη, το Al, το Fe, τα οξείδια του Mn και τα ανθρακικά ιόντα (Scoullou, 1986, Kersten et al, 1991).

Όπως φαίνεται στο γράφημα που παρατίθεται για την πόντιση στα 500m (Εικόνα 46), η δείγμα-δείγμα συσχέτιση των τιμών Fe και Pb για μια περίοδο επτά ετών είναι άριστη. Ανάλογη τάση παρατηρείται και στην παγίδα των 1715m. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει την ύπαρξη κοινής πορείας, όσον αφορά τουλάχιστον στην κάθετη μεταφορά τους στην στήλη του νερού, για το διαλυτό και σωματιδιακό υλικό, βιογενούς και ανθρωπογενούς προέλευσης.

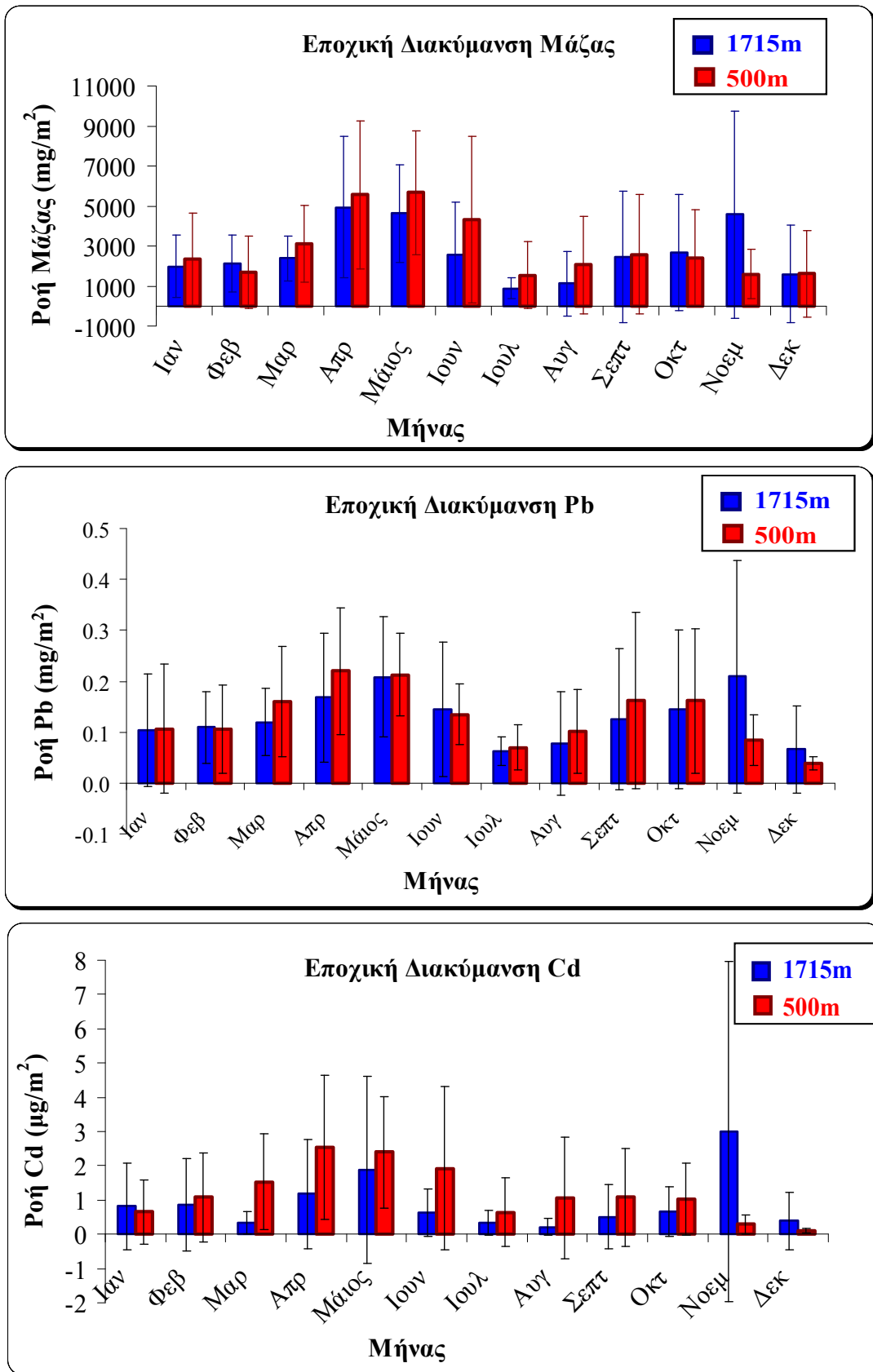
Για να εξεταστεί εκτενέστερα η προηγούμενη θεώρηση για την κάθετη μεταφορά ουσιών σε μια υδάτινη μάζα έγινε το εξής: Προσδιορίστηκε η ροή εναπόθεσής του Pb και του Cd εντός της στήλης του νερού, σε μηνιαία βάση και βρέθηκε η εποχική τους μεταβολή (Εικόνα 47) και για τις δύο ποντίσεις (500m και 1715m).

Εντύπωση προκαλεί το γεγονός ότι ακόμα και στοιχεία που αποτελούν ιχνηθέτες καθαρά ανθρωπογενούς προέλευσης, π.χ. μόλυβδος και κάδμιο, παρουσίασαν την ίδια εποχική τάση με την μάζα και τις υπόλοιπες παραμέτρους.

Το γεγονός αυτό συνηγορεί ως προς την εγκυρότητα της υπόθεσης ότι ακόμα και στοιχεία όπως ο μόλυβδος προφανώς προσροφώνται στα συσσωματώματα που σχηματίζουν τα ατμοσφαιρικά σωματίδια με την αιωρούμενη οργανική ύλη και συμπαρασύρονται όλα μαζί, όταν οι συνθήκες και το μέγεθός τους το επιτρέψουν, προς τα βαθύτερα στρώματα νερού.



Εικόνα 46: Συσχέτιση της χρονικής διακύμανσης ροής Pb και Fe για την πόντιση στα 500m.



Εικόνα 47: Εποχική Διακύμανση ροής Pb και Cd σε σχέση με αυτή της Συνολικής Μάζας.

Από την σύγκριση των ευρημάτων της παρούσας εργασίας για τα νερά της Ανατολικής Μεσογείου με τα όσα έχουν παρατηρηθεί στην Δυτική Μεσόγειο προκύπτουν τα εξής:

Κατά τη διάρκεια της άνοιξης λαμβάνει χώρα θέρμανση της στήλης του νερού, που έχει ως αποτέλεσμα την στρωματοποίησή του. Ο σχηματισμός λοιπόν του θερμοκλινούς απομονώνει τα επιφανειακά από τα κατώτερα στρώματα νερού και εμποδίζει την ανταλλαγή θρεπτικών συστατικών μεταξύ τους, για μια περίοδο περίπου έξι μηνών (Ιούλιος-Δεκέμβριος). Κατά συνέπεια εκείνη την περίοδο η πρωτογενής παραγωγή και η ποσότητα της μάζας του φυτοπλαγκτού ελαχιστοποιούνται (Marty et al. 2002). Τα αποτελέσματα και για τις δύο λεκάνες της Μεσογείου επαληθεύουν αυτόν τον ισχυρισμό. Βέβαια όπως έχει ήδη συζητηθεί υπό κατάλληλες συνθήκες, έχουν παρατηρηθεί κάποια σποραδικά επεισόδια αύξησης του φυτοπλαγκτού και της παραγωγικότητας. Το υλικό λοιπόν που εισέρχεται από την ατμόσφαιρα και δεν μπορεί να αφομοιωθεί άμεσα από το φυτοπλαγκτόν και το ζωοπλαγκτόν παραμένει συγκεντρωμένο στα επιφανειακά στρώματα του νερού. Σε αυτή τη φάση λαμβάνουν χώρα διεργασίες που οδηγούν στο σχηματισμό κολλοειδών και συσσωματωμάτων, που θα επηρεάσουν αργότερα σε σημαντικό βαθμό την μεταφορά ύλης.

Από τα τέλη του καλοκαιριού έως και τα μέσα του φθινοπώρου, τόσο στην Δυτική όσο και στην Ανατολική λεκάνη της Μεσογείου, η μετρούμενη ροή μάζας παρουσιάζει αυξητική τάση, πιθανόν ως αποτέλεσμα της σταδιακής από-στρωματοποίησης των νερών. Στην Δυτική Μεσόγειο λοιπόν το φθινοπωρινό μέγιστο στη ροή μάζας αποδίδεται στην κάθετη μεταφορά ύλης λόγω ανάμιξης στη στήλη του νερού. Στην Ανατολική λεκάνη όμως παράλληλα με το μέγιστο συνολικής ύλης, παρατηρείται αύξηση και στην ροή οργανικής ύλης και αζώτου, πράγμα που υποδηλώνει άνθηση. Το ότι μάλιστα η όλη διαδικασία συνοδεύεται και από μέγιστο στην εναπόθεση σκόνης υποδεικνύει ότι εκτός από την βιολογική δραστηριότητα πιθανότατα και η ατμόσφαιρα να δύναται να συμβάλει στην μεταφορά ουσιών εντός μιας υδάτινης μάζας.

Κατά την διάρκεια του χειμώνα η πρωτογενής παραγωγή παραμένει αρκετά χαμηλή. Ο σχηματισμός πυκνών νερών όμως οδηγεί σε επαρκή κάθετη ανάμιξη, δηλαδή σε πλήρη από-στρωματοποίηση της στήλης του νερού. Έτσι σύμφωνα με τους Migon et al, 2002 το όποιο υλικό έχει συγκεντρωθεί στα επιφανειακά νερά, μεταφέρεται ταχύτατα προς τα κάτω. Σε αυτήν την διαδικασία αποδίδεται το χειμερινό μέγιστο ροής μάζας που παρατηρείται στην

Δυτική Μεσόγειο. Παρόλο που την συγκεκριμένη εποχή λαμβάνει χώρα το ίδιο υδρολογικό φαινόμενο σε όλη την έκταση της Μεσογείου, δεν παρατηρείται εποχικό μέγιστο μάζας στην Ανατολική λεκάνη. Προφανώς λοιπόν οι όποιες μετακινήσεις ύλης στην περιοχή είναι δύσκολο να ανιχνευθούν, αφού είναι πολύ μικρές, λόγω των μικρών ποσοτήτων υλικού στην στήλη του νερού, αλλά και της απουσίας ατμοσφαιρικής εναπόθεσης σκόνης εκείνη την περίοδο.

Στην αρχή της άνοιξης εξαιτίας της έντονης κάθετης ανάμιξης των υδάτων, που συντελείται κατά την διάρκεια του χειμώνα, θρεπτικά συστατικά μεταφέρονται στην επιφάνεια και σε συνδυασμό με την αυξημένη ηλιοφάνεια, συμβάλλουν στην δημιουργία ανοιξιάτικων περιόδων άνθησης που συνεπάγονται μεγιστοποίηση της πρωτογενούς παραγωγής. Στην παρούσα μελέτη το συγκεκριμένο φαινόμενο αντικατοπτρίζεται ξεκάθαρα στα εποχικά γραφήματα της ροής της μάζας, της οργανικής ύλης και του αζώτου, όπου και παρατηρείται ένα έντονο εποχικό μέγιστο από τον Μάρτη έως και τον Μάη. Η ταχύτερη λοιπόν κάθετη μεταφορά ύλης που παρατηρείται την άνοιξη, σε όλο το εύρος της Μεσογείου, πιθανόν οφείλεται στην δημιουργία συσσωματωμάτων μεγάλου μεγέθους που καθιζάνουν σχετικά γρήγορα.

Ενδιαφέρον δε παρουσιάζει το γεγονός ότι την ίδια ακριβώς χρονική περίοδο παρατηρείται και μέγιστο στην εναπόθεσης σκόνης. Είναι μάλιστα η δεύτερη φορά που σημειώνεται το συγκεκριμένο φαινόμενο στα νερά της Ανατολικής Μεσογείου. Το ότι λοιπόν τα μέγιστα στην συνολική ύλη και την σκόνη εμφανίζονται πάντα ταυτόχρονα υποδηλώνει ότι η ατμόσφαιρα επιδρά σε σημαντικό βαθμό στην μεταφορά υλικού από τα επιφανειακά στα βαθύτερα στρώματα του νερού. Το παραπάνω επιτυγχάνεται είτε επειδή η ατμοσφαιρική εναπόθεση δύναται να κινητοποιήσει άμεσα την βιολογική δραστηριότητα επηρεάζοντας την παραγωγικότητα, είτε επειδή απλά συμβάλει στην αύξηση του μεγέθους των συσσωματωμάτων άρα και της ταχύτητας καθίζησης του αιωρούμενου υλικού.

10.9 ΘΑΛΑΣΣΙΟΣ ΛΟΓΟΣ N/P

Ο φώσφορος και το άζωτο είναι στοιχεία καθοριστικής σημασίας για την ανάπτυξη μιας ωκεάνιας περιοχής, αφού αποτελούν δύο από τα σημαντικότερα θρεπτικά συστατικά για ένα θαλάσσιο οικοσύστημα. Τυχόν έλλειψη ή περίσσειά τους έχει άμεση επίδραση στην παραγωγικότητα μιας περιοχής.

Ενδεικτικό στοιχείο για την κατάσταση μιας υδάτινης μάζας, όσον αφορά στα θρεπτικά συστατικά της, είναι ο λόγος N/P. Ο Redfield σε μελέτες του έχει προσδιορίσει ότι η αναλογία N/P πρέπει να κυμαίνεται περίπου στα 16, προκειμένου οι συνθήκες σε ένα θαλάσσιο οικοσύστημα να θεωρηθούν ισορροπημένες άρα και ευνοϊκές για ανάπτυξη.

Ο προσδιορισμός λοιπόν αυτής της αναλογίας χρήζει ιδιαίτερης σημασίας, όταν μελετάται μια θαλάσσια περιοχή, ιδιαίτερα όταν πρόκειται για περιοχή, όπως η Μεσόγειος, για την οποία είναι ήδη γνωστό ότι έχει έλλειμμα θρεπτικών.

Σε προηγούμενα κεφάλαια διαπιστώθηκε ότι για την λεκάνη της Μεσογείου ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που επιδρούν στον λόγο N/P είναι η ατμοσφαιρική εναπόθεση, μέσω της οποίας επιτυγχάνεται εμπλουτισμός των επιφανειακών νερών σε άζωτο και φώσφορο. Επιβεβαιώθηκε επίσης ότι ο ρόλος της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης διαφοροποιείται ανάλογα με την περιοχή. Πιο συγκεκριμένα ο λόγος των ατμοσφαιρικά εναποτιθέμενων N/P βρέθηκε να ακολουθεί αυξητική πορεία από τα Δυτικά (60.3) προς τα Ανατολικά (138.4).

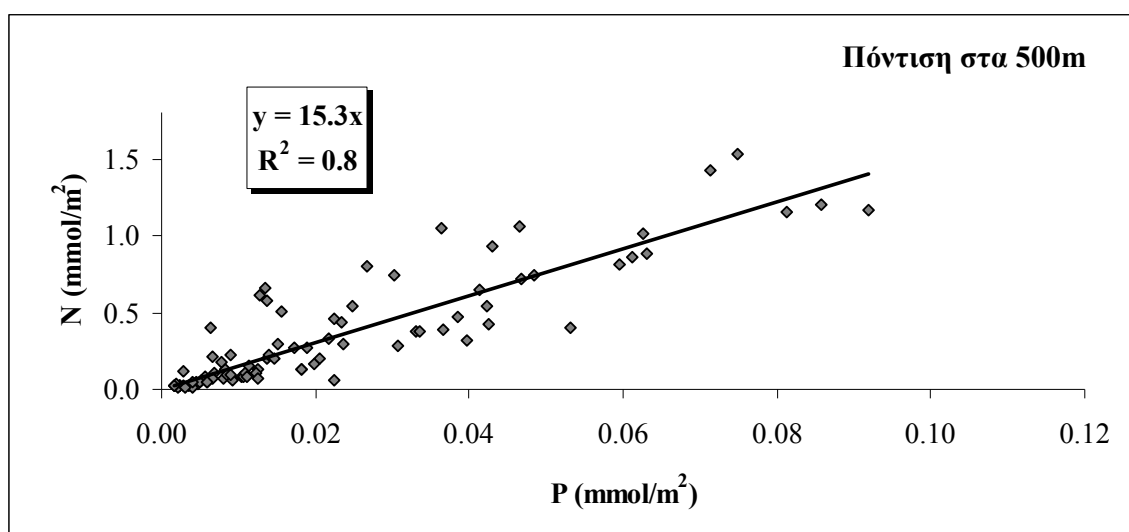
Λαμβάνοντας υπόψη τις ιδιάζουσες συνθήκες που επικρατούν στην Μεσόγειο (γεωγραφία, μετεωρολογία, κτλ), γίνεται κατανοητό ότι αυτή η ανομοιομορφη εναπόθεση N και P αποβαίνει ιδιαίτερης σημασίας για την παροχή θρεπτικών συστατικών στην Μεσογειακή λεκάνη.

Σε μελέτες που έχουν προηγηθεί αυτής της εργασίας έχουν γίνει προσπάθειες υπολογισμού του λόγου N/P. Βρέθηκε λοιπόν ότι ακόμα και εντός της στήλης του νερού η συγκεκριμένη αναλογία παρουσιάζει αξιοσημείωτη διαβάθμιση, αφού η τιμή 22 της Δυτικής Μεσογείου αυξάνεται σε 24 με 29 στην Ανατολική λεκάνη. Οι Krom et al (1991, 1992) μάλιστα βρήκαν ότι η τιμή του λόγου στην ευρύτερη θαλάσσια περιοχή της Κρήτης, στην οποία εστιάζει και η παρούσα μελέτη, είναι περίπου 26-27.

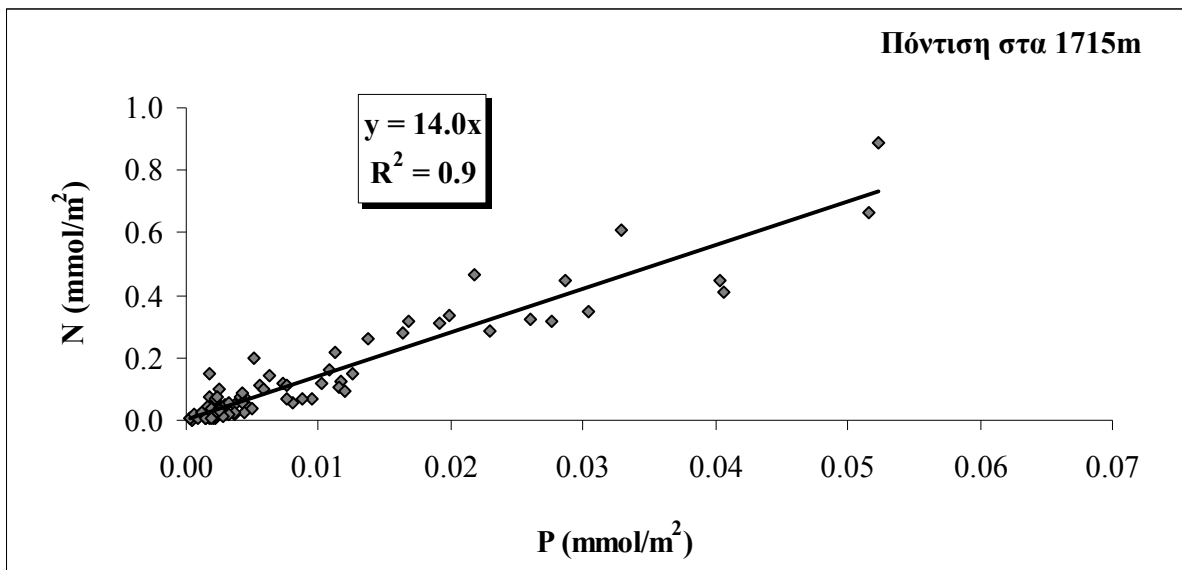
Για να επιτευχθεί μια πιο ολοκληρωμένη προσέγγιση του γίνεσθαι στην λεκάνη της Ανατολικής Μεσογείου, προσδιορίστηκε πέραν του οργανικού αζώτου (έχει παρουσιαστεί αναλυτικά σε προηγούμενη παράγραφο) και το περιεχόμενο των ιζηματοπαγίδων σε φώσφορο, με τη βοήθεια των φασματοφωτομετρικών μεθόδων που περιγράφονται στην παράγραφο 7.1. Βρέθηκε ότι η ροή των φωσφορικών ειδών είναι κατά μέσο όρο 0.02mmol/m^2 (εύρος από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου έως 0.09mmol/m^2) και 0.01mmol/m^2 (εύρος από το όριο ανίχνευσης έως 0.05mmol/m^2), στα 500m και 1715m αντίστοιχα.

Ας σημειωθεί δε ότι οι τιμές που προσδιορίστηκαν για το φώσφορο συσχετίστηκαν πολύ καλά (r^2 από 0.5 έως και 0.9) με αυτές των υπολοίπων προσδιορισθέντων στοιχείων στα δείγματα των ιζηματοπαγίδων και στα δύο βάθη (Πίνακες 34 και 35).

Ακολούθησε συσχέτιση των τιμών αζώτου και φωσφόρου από την οποία (κλίση) προέκυψε ο λόγος N/P στο Κρητικό πέλαγος (Εικόνες 47 και 48).



Εικόνα 48: Συσχέτιση ροής αζώτου και φωσφόρου στην πόντιση των 500m.



Εικόνα 49: Συσχέτιση ροής αζώτου και φωσφόρου στην πόντιση των 1715m.

Μια πρώτη προσέγγιση δείχνει ότι παρατηρήθηκε μια μικρή διαφοροποίηση του λόγου ανάλογα με το βάθος, περίπου 15.3 για την παγίδα στα 500m και 14 για την παγίδα στα 1715m, πράγμα το οποίο πιθανότατα οφείλεται στην μείωση των ποσοτήτων των θρεπτικών συστατικών όσο απομακρυνόμαστε από την εύρωτη ζώνη (Tselepides et al., 2000).

Οι τιμές του λόγου N/P της συγκεκριμένης εργασίας αποκλίνουν από το 24-29 που έχει προσδιοριστεί σε προηγούμενες μελέτες που αφορούν στην Ανατολική Μεσόγειο. Ενώ λοιπόν ο λόγος N/P στο νερό είναι αρκετά μεγαλύτερος από τον ιδανικό λόγο Redfield, η αντίστοιχη αναλογία των οργανικών μορφών αυτών των στοιχείων, όπως αυτές αποβάλλονται από τους μικροοργανισμούς μετά τον θάνατό τους, δεν ακολουθεί την ίδια τάση. Φαίνεται μάλιστα ότι οι τιμές N/P και στα δύο βάθη είναι αρκετά κοντά στο 16 που είναι ο ιδανικός λόγος Redfield.

Ο λόγος N/P των θρεπτικών που εναποτίθενται από την ατμόσφαιρα είναι αρκετά υψηλός (περίπου 140). Το ίδιο παρατηρείται και στην στήλη του νερού (λόγος N/P περίπου 26). Αντίθετα στα ιζήματα που συγκεντρώνονται στις παγίδες προσδιορίστηκε ένας πολύ πιο χαμηλός λόγος (κοντά στο 16). Γίνεται λοιπόν κατανοητό ότι το σύστημα αφομοιώνει τα θρεπτικά συστατικά που βρίσκει διαθέσιμα στην στήλη του νερού με αυτήν την περίπου σταθερή αναλογία Redfield, N/P=16.

Ανεξάρτητα λοιπόν από τις σχετικά αυξημένες ατμοσφαιρικές εναποθέσεις αζώτου, οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις των φωσφορικών ειδών είναι αυτές που θα καθορίσουν τελικά την συνολική ποσότητα θρεπτικών που δύναται να αξιοποιηθεί από το θαλάσσιο οικοσύστημα της Ανατολικής Μεσογείου.

Πιθανότατα λοιπόν η αυξημένη ατμοσφαιρική εναπόθεση φωσφορικών ειδών, λόγω ανθρωπογενών εκπομπών και του φαινομένου της ερημοποίησης, να μπορεί στο μέλλον να επηρεάσει την oligοτροφική κατάσταση που απαντάται στην Μεσόγειο, αφού θα οδηγήσει σε αύξηση της αφομοίωσης αζώτου άρα και της νέας παραγωγής στην περιοχή.

10.10 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η Μεσόγειος είναι ένα σχεδόν κλειστό θαλάσσιο σύστημα. Τα στενά του Γιβραλτάρ αποτελούν την μόνη δίοδο επικοινωνίας της με τον Ατλαντικό ωκεανό. Για το λόγο αυτό η λεκάνη της Μεσογείου παρουσιάζει μια ιδιαίτερη θαλάσσια κυκλοφορία, που επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από το μικροκλίμα της περιοχής. Είναι δε μια υδάτινη μάζα στην οποία παρατηρείται μια μη ισορροπημένη κατανομή θρεπτικών συστατικών, που κορυφώνεται στο Ανατολικό της κομμάτι, δίνοντας του τα χαρακτηριστικά ενός ιδιαίτερος ολιγοτροφικού συστήματος.

Το παραπάνω καθιστά καίριας σημασίας την μελέτη της παραγωγικότητας της περιοχής, αλλά και των παραγόντων που μπορεί να την επηρεάσουν μέσω της αύξησης των θρεπτικών συστατικών της περιοχής. Όπως έχει συζητηθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο η ατμοσφαιρική εναπόθεση θρεπτικών και ιχνοστοιχείων δύναται να εμπλουτίσει ένα θαλάσσιο οικοσύστημα με τα απαραίτητα για την ανάπτυξή του στοιχεία, π.χ. άζωτο, φώσφορο, σίδηρο. Ενδιαφέρον λοιπόν παρουσιάζει η τύχη των ατμοσφαιρικής ύλης από την στιγμή που εκείνη εισέρχεται στο στρώμα του νερού, αλλά και ο τρόπος που μπορεί να επηρεάσει το οικοσύστημα, είτε αυξάνοντας την βιολογική δραστηριότητα, είτε επηρεάζοντας τον τρόπο μεταφοράς της ύλης που αιωρείται στα επιφανειακά νερά.

Δεν είναι δυνατό όμως να υπάρξει απάντηση σε αυτά τα ερωτήματα που αναζητούν συσχέτιση μεταξύ θαλάσσιας παραγωγικότητας και ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, εάν πρώτα δεν μελετηθεί ξεχωριστά η σύσταση της ύλης, η εποχική κατανομή των συστατικών της αλλά και ο τρόπος που αυτή αφομοιώνεται ή απλά καθιζάνει στην στήλη του νερού.

Για το λόγο αυτό τοποθετήθηκαν στο Κρητικό πέλαγος δύο σειρές ιζηματοπαγίδων, με σκοπό την συλλογή της καθιζάνουσας ύλης, στα 500m και στα 1715m. Επετεύχθει η συλλογή μιας αρκετά μεγάλης χρονοσειράς δειγμάτων για μια περίοδο επτά ετών. Η ύπαρξη μεγάλου αριθμού δειγμάτων επέτρεψε την διεξαγωγή συμπερασμάτων για την εποχική τάση των παραμέτρων που προσδιορίστηκαν. Παράλληλα η τοποθέτηση δειγματοληπτών σε δύο βάθη, απόστασης περίπου 1000m μεταξύ τους, έδωσε την δυνατότητα να μελετηθεί η ταχύτητα και το είδος του μηχανισμού μέσω του οποίου πραγματοποιείται η μεταφορά ύλης στην Ανατολική λεκάνη της Μεσογείου.

Από την μελέτη μιας πληθώρας παραμέτρων προέκυψαν οι ακόλουθες διαπιστώσεις:

- Η θαλάσσια εναπόθεση συνολικής μάζας κυμάνθηκε στα $1445 \pm 1646 \text{mg/m}^2$ και $1348 \pm 1625 \text{mg/m}^2$, για τις παγίδες στα 500m και 1715m αντίστοιχα, πράγμα που δείχνει την απουσία σημαντικής διαφοροποίησης μεταξύ τους. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα ήταν το έναυσμα για περαιτέρω διερεύνηση του φαινομένου.
- Βρέθηκε ότι η συνολική ύλη παρουσίασε έντονη εποχική τάση με μέγιστα εναπόθεσης την άνοιξη και το φθινόπωρο. Ενώ οι όποιες μεταβολές στην παγίδα που ήταν πιο κοντά στην επιφάνεια, αντικατοπτρίζονται και στην κάτω παγίδα.
- Μελετώντας στην συνέχεια την εποχική μεταβολή της οργανικής ύλης και του αζώτου, στοιχείων που σχετίζονται άμεσα με την αύξηση της βιολογικής δραστηριότητας σε μια θαλάσσια περιοχή, βρέθηκε ότι εμφανίζουν την ίδια ακριβώς τάση με αυτήν της συνολικής ύλης. Τα δύο λοιπόν μέγιστα που σημειώνονται έχουν συσχέτιση με επεισόδια άνθησης στην στήλη του νερού, τα οποία μεγιστοποιούνται κυρίως την άνοιξη.
- Το γεγονός δε ότι τόσο ποσοτικά όσο και από άποψη διακύμανσης οι δύο παγίδες παρουσίασαν όμοιες διακυμάνσεις, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η επικοινωνία μεταξύ τους είναι αρκετά άμεση (περίπου 15 μέρες). Με τη βοήθεια του νόμου του Stokes προκύπτει ότι προκειμένου να καταφέρει ένα σωματίδιο να διανύσει 1100m στην στήλη του νερού σε τόσο σύντομο χρονικό διάστημα, σίγουρα δεν είναι ένα απλό σωματίδιο σκόνης. Το γεγονός αυτό της ύπαρξης μεγάλου μεγέθους σωματιδίων (περίπου 300 μm) είναι η πρώτη ένδειξη για την δημιουργία συσσωματωμάτων που καθιζάνουν ταχύτατα από την επιφάνεια προς τα βαθύτερα στρώματα.
- Η σύσταση λοιπόν αυτών των συσσωματωμάτων χρειάζεται περαιτέρω διευκρίνηση. Για αυτό προσδιορίστηκαν τα επιμέρους συστατικά της ύλης που είχε συγκεντρωθεί στις παγίδες και διαπιστώθηκε ότι η ατμοσφαιρική σκόνη αποτελεί το μεγαλύτερο ποσοστό 40-44%. Το συγκεκριμένο την καθιστά κύρια συνιστώσα της καθιζάνουσας ύλης. Ακολουθεί το Si με ποσοστό 27-35% και τα ανθρακικά που κυμαίνονται περίπου στο 22-23%. Η οργανική ύλη βρέθηκε να έχει το μικρότερο ποσοστό, περίπου 3-5%.
- Μελετήθηκε δε και η χρονική μεταβολή των συστατικών της μάζας και διαπιστώθηκε ότι και αυτά χαρακτηρίζονται από το ίδιο μοτίβο, με μέγιστα την άνοιξη και το

φθινόπωρο. Πιθανότατα λοιπόν η ύπαρξη σκόνης (ατμοσφαιρικής ύλης) στην υδάτινη μάζα να ενισχύει το φαινόμενα άνθησης, παρέχοντας κάποια θρεπτικά συστατικά στο σύστημα ή/και να συμβάλει στην αύξηση του μεγέθους των σχηματιζόμενων συσσωματωμάτων, επιταχύνοντας την καθίζησή τους.

- Επιπλέον διαπιστώθηκε ότι ακόμα και στοιχεία με χαρακτηριστική ανθρωπογενή προέλευση, όπως ο μόλυβδος και το κάδμιο, έχουν ακριβώς την ίδια εποχική τάση με τις υπόλοιπες παραμέτρους. Αυτή η παρατήρηση ενισχύει την υπόθεση δημιουργίας συσσωματωμάτων που μέσω προσρόφησης συμπαρασύρουν στην κάθοδό τους ακόμα και διαλυτά στοιχεία.
- Βάσει λοιπόν των όσων έχουν αναφερθεί μπορεί να θεωρηθεί ότι το σενάριο μεταφοράς ύλης έχει ως εξής: Την άνοιξη η μεταφορά ύλης σχετίζεται με την βιολογική δραστηριότητα και την δημιουργία μεγάλου μεγέθους σωματιδίων (οργανικού και ανόργανου υλικού), που ταξιδεύουν γρήγορα προς τα κάτω. Το καλοκαίρι και το φθινόπωρο η μεταφορά ύλης καθίσταται από δύσκολη έως αδύνατη, λόγω της στρωματοποίησης των νερών και της απουσίας βιολογική δραστηριότητας. Αυτό έχει ως ποτέλεσμα μέρος της διαλυτής αλλά και σωματιδιακής ύλης που δεν μπορεί να αφομοιωθεί άμεσα, να συγκεντρώνεται πάνω από το θερμοκλινές. Ας σημειωθεί όμως ότι αν οι συνθήκες το επιτρέψουν, π.χ. ανάμιξη των υδάτων λόγω ανέμων ή αύξηση των θρεπτικών εξαιτίας αυξημένης ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, είναι δυνατόν να παρατηρηθούν ακόμα και τότε κάποια επεισόδια άνθησης και μεμονωμένης μεταφοράς ύλης. Το χειμώνα παρά την ύπαρξη κατάλληλων υδρολογικών φαινομένων (κάθετη ανάμιξη των νερών), εξαιτίας των χαμηλών επιπέδων παραγωγικότητας και της ηπιότερης εναπόθεσης ατμοσφαιρικής σκόνης, η θαλάσσια ροή μάζας παραμένει σταθερά σε χαμηλά επίπεδα.
- Τέλος προσδιορίστηκε ο λόγος συνολικού αζώτου προς συνολικό φώσφορο στο Κρητικό πέλαγος και βρέθηκε ότι κυμαίνεται περίπου στο 15. Τιμή που είναι αρκετά κοντινή με το 16 του λόγου Redfield. Φαίνεται λοιπόν ότι το θαλάσσιο οικοσύστημα ακολουθεί το λόγο Redfield για την ανάπτυξή του. Έτσι οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις των φωσφορικών ειδών είναι ο παράγοντας που θα καθορίσει τελικά την συνολική ποσότητα θρεπτικών που δύναται να αξιοποιηθεί από το θαλάσσιο οικοσύστημα της Ανατολικής Μεσογείου.

11. ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ & ΘΑΛΑΣΣΑΣ

11.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΠΑΡΑΓΡΑΦΟΣ

Έχει πλέον διαπιστωθεί η ιδιαίτερη σημασία της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης για τις ωκεάνιες περιοχές (Duce et al., 1991). Η ευρείας κλίμακας μεταφορά ουσιών ευθύνεται για την ύπαρξη πληθώρας χημικών ειδών στην ατμόσφαιρα θαλάσσιων περιοχών. Χαρακτηριστικό της έκτασης που έχει λάβει το φαινόμενο είναι ότι ακόμα και ιδιαίτερα απομακρυσμένες περιοχές εμφανίζονται επηρεασμένες από όχι μόνο φυσικές αλλά και ανθρωπογενείς εκπομπές (Boutron et al., 1991).

Λαμβάνοντας λοιπόν υπόψιν τις διαστάσεις της Μεσογειακής λεκάνης, αλλά και την εγγύτητα της σε πολυάριθμες και έντονες ηπειρωτικές πηγές εκπομπών, αναμένεται ότι θα επηρεάζεται σε πολύ μεγαλύτερη κλίμακα από φαινόμενα αερομεταφοράς, σε σχέση με απομακρυσμένες ωκεάνιες περιοχές. Η σημασία αυτών των φαινομένων καθίσταται ακόμα πιο σημαντική, εάν συμπεριληφθεί και το γεγονός ότι στην λεκάνη της Μεσογείου δεν παρατηρείται σημαντική εισροή χημικών ειδών από εκροές ποταμών ή από φαινόμενα ανακύκλωσης στο επιφανειακό στρώμα της θάλασσας (Guieu et al., 1991). Η ατμόσφαιρα λοιπόν αποτελεί σημαντική πηγή διαλυμένης ύλης, κολλοειδών και μικρών σωματιδίων στη στήλη του νερού.

Σε πολλές ωκεάνιες περιοχές έχει παρατηρηθεί συσχέτιση μεταξύ της ροής μάζας στα βαθύτερα στρώματα νερού, με εποχικά ατμοσφαιρικά φαινόμενα και την πρωτογενή παραγωγικότητα (Deuser 1986, Jickells et al 1998, Ratmeyer et al 1999). Επιπλέον έχει διαπιστωθεί ότι τα ατμοσφαιρικά σωματίδια σκόνης μέσω μιας διαδικασίας σάρωσης έχουν την δυνατότητα να επηρεάσουν και πιο συγκεκριμένα να αυξήσουν την ταχύτητα καθίζησης συσσωματωμάτων που έχουν δημιουργηθεί στα ανώτερα θαλάσσια στρώματα (Ramaswamy et al 1991).

Εύλογα λοιπόν προκύπτουν ερωτήματα για τα οποία αναζητεί απαντήσεις το παρόν κεφάλαιο:

- * Υπάρχει σύζευξη των ατμοσφαιρικών εναποθέσεων διαφόρων στοιχείων με τις αντίστοιχες θαλάσσιες ροές τους;
- * Μπορεί η ατμόσφαιρα να επηρεάσει την παραγωγικότητα της Ανατολικής Μεσογείου;

11.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΣΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΙΚΟΤΗΤΑ

Παρά το ότι έχουν γίνει κάποιες εργασίες που διερευνούν το ρόλο της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης θρεπτικών συστατικών στη παραγωγικότητα των θαλάσσιων οικοσυστημάτων το συγκεκριμένο ζήτημα δεν έχει ακόμα αποσαφηνιστεί σε ικανοποιητικό βαθμό. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η σημασία του αζώτου για την παραγωγικότητα μιας περιοχής έχει εκτιμηθεί κατά τη διάρκεια πολύ λίγων εργασιών παγκοσμίως, από τις οποίες μόνο μία εστιάζει στην Μεσόγειο (Kouvarakis et al. 2001).

Στα πλαίσια της παραπάνω εργασίας μετρήθηκαν για πρώτη φορά στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου (Φινοκαλιά) οι συγκεντρώσεις των διαφόρων μορφών του αζώτου στην υγρή, αέρια και σωματιδιακή φάση. Ταυτόχρονα με τη βοήθεια ιζηματοπαγίδων, εκτιμήθηκε τόσο η παραγωγικότητα, όσο και η ποσότητα του αζώτου που χρησιμοποιείται από τους θαλάσσιους οργανισμούς στο Κρητικό Πέλαγος. Η διεξαγωγή συμπερασμάτων βασίστηκε στο γεγονός ότι σε ετήσια κλίμακα η ποσότητα ύλης που απομακρύνεται από την εύρωτη ζώνη, του στρώματος δηλαδή του νερού που φωτίζεται από το ηλιακό φως, θεωρείται ότι ισοδυναμεί με την εξωτερική παροχή θρεπτικών συστατικών στην ζώνη αυτή (νέα παραγωγή).

Πιο συγκεκριμένα τα αποτελέσματα που προέκυψαν έχουν ως εξής:

1. Διαπιστώθηκε ότι το ατμοσφαιρικό διαλυτό ανόργανο άζωτο (DIN), είναι αρκετό για να δικαιολογήσει την νέα παραγωγή της υπό μελέτη περιοχής.
2. Το συνολικό ποσοστό του διαλυτού ανόργανου αζώτου που εισέρχεται στην θάλασσα μέσω της ατμόσφαιρας (μέσω ξηρής και υγρής εναπόθεσης) αποτελεί περίπου το 370% του αζώτου που χρησιμοποιείται από τους θαλάσσιους οργανισμούς. Είναι δηλαδή 3-4 φορές περισσότερο από την ποσότητα που χρειάζεται το σύστημα για να αναπτυχθεί.
3. Σύγκριση μεταξύ του ατμοσφαιρικού ανόργανου αζώτου και της πρωτογενούς παραγωγής δίνουν ένα λόγο $f = 0.24$ που είναι χαρακτηριστικός για περιοχές πολύ πιο παραγωγικές από την ΝΑ Μεσόγειο.

Σε αυτό το σημείο χρήσιμο θα ήταν να γίνει μια παρένθεση προκειμένου να οριστεί ο όρος πρωτογενής παραγωγή και ο λόγος f .

Ως πρωτογενής παραγωγή ορίζεται η μάζα του ανόργανου άνθρακα που δημιουργείται φωτοσυνθετικά ανά μονάδα χρόνου και όγκου (ή επιφάνειας) δηλαδή $\text{mg C (m}^3\text{d)}^{-1}$ (ή $\text{mg C (m}^2\text{d)}^{-1}$) (Ignatiades 1998).

Η πρωτογενής παραγωγή που οφείλεται σε ποσότητες θρεπτικών συστατικών που προέρχονται εκτός της εύρωτης ζώνης, ονομάζεται νέα παραγωγή, P_N (Dugdale and Goering 1967).

Ανάλογα, αναγεννημένη παραγωγή, P_A ονομάζεται εκείνη που οφείλεται σε αναγεννημένα (ανακυκλωμένα) θρεπτικά συστατικά, εντός της εύρωτης ζώνης. Και οι δύο μαζί αποτελούν την συνολική πρωτογενή παραγωγή (Εξίσωση 1):

$$P_T = P_N + P_A \quad (\text{Εξίσωση 1})$$

Ο λόγος της νέας παραγωγής ως προς τη συνολική δίνει το λόγο f (Εξίσωση 2), ο οποίος χαρακτηρίζει την ποιότητα των θαλασσινών νερών ως προς τη παραγωγικότητα τους. Από αυτόν εξάγονται συμπεράσματα για αν μια περιοχή χαρακτηρίζεται ολιγοτροφική ή μη.

$$f = \frac{P_N}{P_T} \quad (\text{Εξίσωση 2})$$

Σε γενικές γραμμές τα αποτελέσματα των Kounarakis et al., 2001 καταδεικνύουν τον σημαντικότερο ρόλο της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης του αζώτου (το μεγαλύτερο τμήμα της οποίας, πάνω από 70%, ήταν ανθρωπογενούς προέλευσης) στα επίπεδα του αζώτου που χρησιμοποιούνται από τους μικροοργανισμούς για την ανάπτυξη τους.

11.3 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΩΝ & ΘΑΛΑΣΣΙΩΝ ΕΝΑΠΟΘΕΣΕΩΝ

Στο 8^ο κεφάλαιο παρουσιάστηκαν αποτελέσματα για τις ατμοσφαιρικές εναποθέσεις του διαλυτού ανόργανου αζώτου και φωσφόρου στην περιοχή της Μεσογείου. Στο προηγούμενο κεφάλαιο εξετάστηκε το γίνεσθαι αυτών των ειδών εντός της στήλης του νερού και η όποια συσχέτιση παρουσίασαν με την συνολική ροή μάζας.

Σε αυτήν την παράγραφο θα γίνει μια προσπάθεια να συσχετιστούν τα ατμοσφαιρικά και τα θαλάσσια δεδομένα προκειμένου να διαπιστωθεί κατά πόσον η παρατηρούμενη, σε άλλες περιοχές, σύζευξη ατμοσφαιρικών και θαλάσσιων φαινομένων, αληθεύει και για το οικοσύστημα της Μεσογείου.

Θα δοθούν λοιπόν συγκεντρωτικά αποτελέσματα για τις θαλάσσιες και ατμοσφαιρικές ετήσιες ροές στοιχείων όπως το άζωτο και ο φώσφορος, ώστε να διερευνηθεί ποσοτικά η όποια συσχέτισή τους. Το ίδιο θα γίνει και με την ποσότητα σκόνης που εναποτίθεται στην θάλασσα μέσω της ατμόσφαιρας.

Η επιλογή των προαναφερθέντων στοιχείων δεν έγινε τυχαία. Η σκόνη είναι ένα ιδιαίτερα αδρανές υλικό εντός της στήλης του νερού. Αφού λοιπόν δεν υπόκειται σε αλλαγές κατά την ατμοσφαιρική της εναπόθεση και κατά την διάρκεια της καθίζησής της, μπορεί να χρησιμοποιηθεί προκειμένου να μελετηθούν φαινόμενα όπως η σχέση κατακόρυφης και οριζόντιας μεταφοράς ουσιών σε μια υδάτινη μάζα. Μπορεί δηλαδή να χρησιμοποιηθεί για να επιβεβαιώσει ή μη την υπόθεση ότι η χρήση υπολογιστικού μοντέλου μηδέν διαστάσεων, είναι ρεαλιστική ή όχι για την περιγραφή του ισοζυγίου των θρεπτικών στα επιφανειακά στρώματα της Μεσογείου.

Αντίθετα ουσίες όπως ο φώσφορος και το άζωτο κάθε άλλο παρά αδρανείς είναι όταν εισέλθουν σε ένα θαλάσσιο οικοσύστημα. Με την προϋπόθεση ότι βρίσκονται στην διαλυτή τους μορφή, προσλαμβάνονται άμεσα από το φυτοπλαγκτόν και ακόμα ταχύτερα από τα βακτήρια επηρεάζοντας τα επίπεδα της παραγωγικότητας. Διαφοροποιήσεις λοιπόν μεταξύ των εναποτιθέμενων και των θαλάσσιων ποσοτήτων των συγκεκριμένων στοιχείων μπορούν να οδηγήσουν στην διεξαγωγή συμπερασμάτων για τις ποσότητες θρεπτικών που χρειάζεται ένα σύστημα για να αναπτυχθεί, αλλά και για τυχόν περίσσεια ή έλλειμμα κάποιων από αυτά.

Έτσι δύναται να προσδιοριστούν τα θρεπτικά που έχουν τον σημαντικότερο ρόλο στην δημιουργία συγκεκριμένων συνθηκών παραγωγικότητας σε μια υδάτινη μάζα.

Στον Πίνακα 39 δίδονται συγκεντρωτικά οι ετήσιες εναποθέσεις N, P, συνολικής μάζας και σκόνης τόσο στην θαλάσσια όσο και στην ατμόσφαιρα του Κρητικού Πελάγους. Οι θαλάσσιες και ατμοσφαιρικές ετήσιες εναποθέσεις αποτελούν μέσο όρο αποτελεσμάτων για επτά έτη (1999-2005).

Ας σημειωθεί ότι οι θαλάσσιες ροές αφορούν στο οργανικό άζωτο και φώσφορο, ενώ οι ατμοσφαιρικές εναποθέσεις σχετίζονται με τις διαλυτές ανόργανες μορφές αζώτου και φωσφόρου. Η εναπόθεση σκόνης από την ατμόσφαιρα προσδιορίστηκε με ζύγιση των φίλτρων στα οποία διηθήθηκαν τα δείγματα συνολικής εναπόθεσης που συγκεντρώθηκαν στον σταθμό της Φινοκαλιάς.

Πίνακας 39: Συσχέτιση ατμοσφαιρικών και θαλάσσιων ετήσιων τιμών εναπόθεσης.

Σταθμός Φινοκαλιάς Κρητικό Πέλαγος	ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΕΤΗΣΙΑ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ	ΘΑΛΑΣΣΑ ΕΤΗΣΙΑ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ	
		500m	1715m
ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΜΑΖΑ (g/m²y)	-	36.20	35.47
ΣΚΟΝΗ (g/m²y)	12.75	12.69	12.92
ΑΖΩΤΟ (mmol/m²y)	39.70	9.50	5.09
ΦΩΣΦΟΡΟΣ (mmol/m²y)	0.25	0.58	0.32

Από τον Πίνακα 39 φαίνεται ότι η ποσότητα σκόνης που εναποτίθεται από την ατμόσφαιρα απαντάται σχεδόν ακέραια τόσο στα επιφανειακά όσο και στα βαθύτερα στρώματα του νερού. Συνδυάζοντας το συγκεκριμένο γεγονός με την σχετική αδράνεια που παρουσιάζει η σκόνη εντός της θάλασσας είναι δυνατόν να προκύψουν συμπεράσματα για τον τρόπο μεταφοράς του υλικού αυτού όταν εναποτεθεί σε ένα υδατικό οικοσύστημα. Φαίνεται λοιπόν πως η ύλη τείνει να μεταφερθεί κατακόρυφα εντός μίας υδάτινης μάζας, αποφεύγοντας φαινόμενα πλευρικής διάχυσης κατά την καθίζησή της.

Επιπλέον οι τιμές του πίνακα υποδεικνύουν ότι το διαλυτό άζωτο που εναποτίθεται στο Κρητικό Πέλαγος επαρκεί για να καλύψει τις ανάγκες της περιοχής. Μάλιστα για το υπό μελέτη οικοσύστημα δείχνει να υπερβαίνει 4 περίπου φορές την απαιτούμενη ποσότητα αζώτου. Η διαπίστωση αυτή έρχεται σε άριστη συμφωνία με τα ευρήματα των Kouvarakis et al., 2001 για την ίδια περιοχή, οι οποίοι υπολόγισαν ότι το άζωτο που εναποτίθεται, μέσω της ατμόσφαιρας είναι 3 με 4 φορές περισσότερο από αυτό που χρειάζεται το σύστημα για να αναπτυχθεί. Η ατμοσφαιρική εναπόθεση φωσφόρου από την άλλη είναι σχεδόν μισή σε σχέση με την θαλάσσια ροή φωσφορικών.

Παρά λοιπόν την αυξημένη εναπόθεση ατμοσφαιρικού αζώτου, η ελλιπής εναπόθεση διαλυτού φωσφόρου είναι αυτή που εν τέλει καθορίζει το γίνεσθαι της παραγωγικότητας του θαλάσσιου οικοσυστήματος. Το συγκεκριμένο γεγονός αποτελεί άλλο ένα στοιχείο υπέρ της θεωρίας που υποστηρίζει ότι ο φώσφορος είναι το στοιχείο κλειδί για την παραγωγικότητα της Μεσογειακής λεκάνης.

Μια επιπλέον διαπίστωση που προκύπτει και για το δύο θρεπτικά συστατικά, από τις στήλες του Πίνακα 39, είναι πως οι ποσότητές τους παρουσιάζουν μείωση σε σχέση με το βάθος. Παρατήρηση αναμενόμενη αφού οι μεγαλύτερες ποσότητες αζώτου και φωσφόρου καταναλώνονται άμεσα από το φυτοπλαγκτόν και κυρίως από τα βακτήρια στα επιφανειακά στρώματα της στήλης του νερού. Όταν λοιπόν η καθιζάνουσα ύλη φτάνει σε μεγαλύτερα βάθη έχει «απογυμνωθεί» σε μεγάλο βαθμό από θρεπτικά συστατικά.

Αφού λοιπόν έγινε μια πρώτη, γενική, ποσοτική προσέγγιση της συνέχειας που μπορεί να υπάρχει μεταξύ ατμόσφαιρας και θάλασσας στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου, στην επόμενη ενότητα θα παρουσιαστεί η προσπάθεια που έλαβε χώρα για την διερεύνηση της όποιας εποχικής και χρονικής συσχέτισης μεταξύ των δύο συστημάτων.

11.4 ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΕΠΟΧΙΚΩΝ ΜΕΤΑΒΟΛΩΝ

Για να διαπιστωθεί με μεγαλύτερη λεπτομέρεια το κατά πόσον η σύζευξη ατμοσφαιρικής εναπόθεσης και ροής μάζας στο θαλάσσιο περιβάλλον αληθεύει, προσδιορίστηκε η εποχική διακύμανση της συνολικής ατμοσφαιρικής εναπόθεσης και συσχετίστηκε με την θαλάσσια διακύμανση σκόνης (Εικόνα 50).

Η μάζα που εναποτίθεται δια της ατμοσφαιρικής οδού στην θάλασσα φαίνεται να παρουσιάζει την ίδια εποχική μεταβολή με τις θαλάσσιες παραμέτρους. Ακολουθεί διωνυμική κατανομή με ένα πρώτο και πιο ευδιάκριτο μέγιστο την άνοιξη (Απρίλιο) και ένα δεύτερο, μεγαλύτερης διάρκειας, κατά την διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών. Χαρακτηριστικό αποτέλεσμα του γεγονότος ότι τα περισσότερα επεισόδια σκόνης στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Λεκάνης της Μεσογείου παρατηρούνται κυρίως την άνοιξη και το καλοκαίρι, με μέγιστα τον Απρίλιο.

Η καλή ποιοτική συσχέτιση μεταξύ των ατμοσφαιρικών και θαλάσσιων μηνιαίων τιμών ροής μάζας υποδεικνύει την επίδραση της ατμόσφαιρας στη μάζα που συλλέγεται στις ιζηματοπαγίδες. Ας σημειωθεί δε ότι υπάρχει χρονική καθυστέρηση μέχρι να πραγματοποιηθεί η εναπόθεση της ύλης από την ατμόσφαιρα στην θάλασσα. Δεν είναι λοιπόν δυνατόν μια μήνα-μήνα συσχέτιση να είναι απόλυτα συμβατή. Επιπλέον είναι εμφανές ότι η σχετικά καλή συμφωνία που παρατηρείται την άνοιξη, δεν υφίσταται στον ίδιο βαθμό το φθινόπωρο. Προφανώς λοιπόν υπάρχουν και άλλοι παράγοντες, όπως η διαστρωμάτωση του νερού και η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας, που είναι σημαντικοί για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτού.

Προκειμένου το φαινόμενο να μελετηθεί εκτενέστερα εξετάστηκε ξεχωριστά για κάθε χρονιά η εποχική διακύμανση της σκόνης τόσο στην ατμόσφαιρα, όσο και στην θάλασσα (Εικόνα 51). Με την βοήθεια αυτών των γραφημάτων διακρίνονται ευκολότερα τυχόν διαφοροποιήσεις στην χρονική μεταβολή της θαλάσσιας και ατμοσφαιρικής ροής μάζας, με το πέρας του χρόνου.

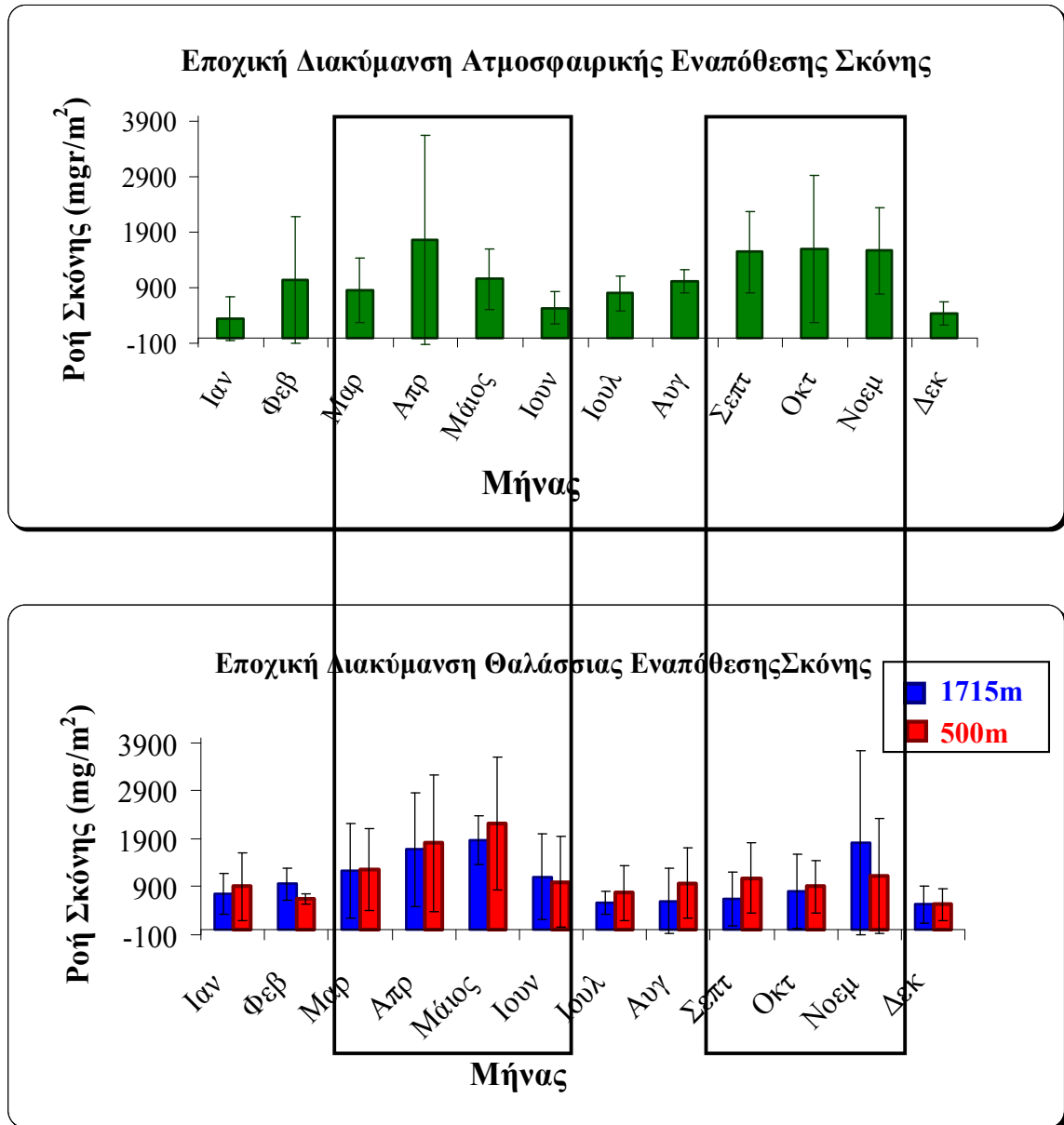
Και μέσω αυτής της προσέγγισης γίνεται και πάλι εμφανής η θαλάσσια εποχική τάση, με αυξημένες τιμές την άνοιξη και το φθινόπωρο. Τάση που ακολουθείται σε ετήσια βάση και

από την ατμοσφαιρική εναπόθεση ύλης, επιβεβαιώνοντας την άμεση συσχέτιση ατμόσφαιρας και θάλασσας.

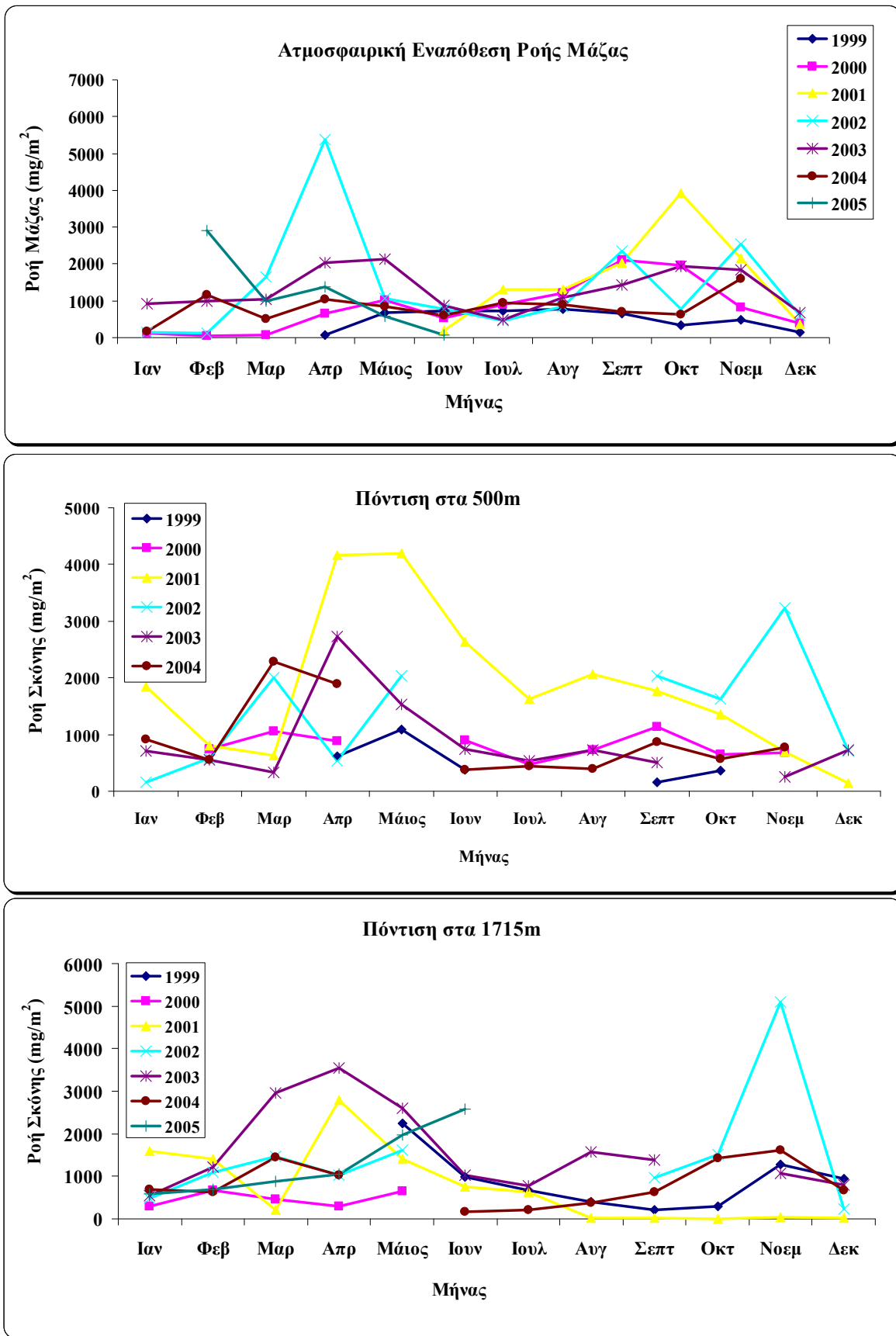
Διαπιστώνεται βέβαια ότι υπάρχουν κάποια μέγιστα η ένταση των οποίων δεν είναι το ίδιο έντονη στην ατμόσφαιρα και στην θάλασσα. Χαρακτηριστικότερο παράδειγμα αποτελεί η χρονιά 2002. Το συγκεκριμένο έτος το φθινοπωρινό θαλάσσιο μέγιστο ήταν αρκετά πιο έντονο σε σχέση με αυτά των υπολοίπων ετών, πράγμα που δεν παρατηρείται στις αντίστοιχες τιμές ατμοσφαιρικής εναπόθεσης. Επιπλέον η ιδιαίτερα αυξημένη τιμή ατμοσφαιρικής εναπόθεσης σκόνης τον Απρίλιο της ίδιας χρονιάς δεν συνοδεύεται από όμοια διαφοροποίηση και στην θαλάσσια ροή.

Έγινε μια προσπάθεια ερμηνείας του φαινομένου με τη χρήση ρετροπορειών των αερίων μαζών. Δυστυχώς όμως κάτι τέτοιο καθίσταται σχεδόν αδύνατον μιας και η συλλογή των δειγμάτων των ιζηματοπαγίδων πραγματοποιήθηκε σε 15νθήμερη βάση και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ανά μήνα προκειμένου να διερευνηθεί τυχόν υπάρχουσα εποχικότητα. Παρόλα αυτά εξετάστηκαν διαχρονικά οι ρετροπορείες των αέριων μαζών κατά την διάρκεια της φθινοπωρινής περιόδου 2001-2005. Τους μήνες Σεπτέμβριο, Οκτώβριο και Νοέμβριο του 2002 παρατηρήθηκαν σε ποσοτικό επίπεδο (όσον αφορά στην συχνότητα και τη χρονική διάρκεια) περισσότερες αέριες μάζες προερχόμενες από τα Νότια, σε σχέση με τα υπόλοιπα έτη. Χαρακτηριστικό είναι ότι σε ένα σύνολο 25 ημερών, από τα μέσα Σεπτεμβρίου έως και τα μέσα Οκτώβριου του 2002, για 18 σχεδόν συνεχόμενες ημέρες η περιοχή δειγματοληψίας ήταν υπό την επίδραση αερίων μαζών νότιας προέλευσης. Ίσως λοιπόν τα αριθμητικά περισσότερα επεισόδια σκόνης που υποδηλώνουν αέριες μάζες τέτοιας προέλευσης να συνέβαλλαν στο ποσοτικά μεγαλύτερο μέγιστο του συγκεκριμένου Νοέμβριου.

Ας σημειωθεί ότι τόσο η μεταφορά, όσο και η κατανομή σκόνης είναι φαινόμενα αρκετά ανομοιογενή. Μοντέλα μεταφοράς και εναπόθεσης σκόνης που έχουν αρχίσει να είναι διαθέσιμα, θα μπορούσαν να δώσουν μια πιο λεπτομερή εικόνα για την εναπόθεση της σκόνης στην περιοχή. Έτσι ίσως να μπορούν να βοηθήσουν στην εξήγηση της διαχρονικότητας που παρατηρήθηκε στην εναπόθεση της σκόνης, στα δείγματα των ιζηματοπαγίδων.



Εικόνα 50: Σύγκριση Εποχικής Διακύμανσης Σκόνης στην Ατμόσφαιρα και στην Θάλασσα.



Εικόνα 51: Εποχική Διακύμανση Ροής Σκόνης ανά χρονιά στην Ατμόσφαιρα και στην Θάλασσα.

11.5 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης χρησιμοποιήθηκε μια αρκετά μεγάλη χρονοσειρά θαλάσσιων και ατμοσφαιρικών δεδομένων (7 έτη), προκειμένου να διερευνηθεί εάν υπάρχει σύζευξη μεταξύ ατμόσφαιρας και θαλάσσιας παραγωγικότητας. Τα όσα προέκυψαν δίδονται στην συνέχεια:

- Διαπιστώθηκε ότι η ατμοσφαιρική σκόνη μεταφέρεται σχεδόν ποσοτικά από τα επιφανειακά στα βαθύτερα στρώματα του νερού. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την μη δραστικότητα της σκόνης εντός μιας υδάτινης μάζας συνηγορεί ως προς την κατακόρυφη μεταφορά ύλης εντός της στήλης του νερού. Επιβεβαιώνοντας το μοντέλο μεταφοράς που παρουσιάστηκε στο 10^ο κεφάλαιο.
- Βρέθηκε ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση διαλυτού αζώτου επαρκεί για να καλύψει τις ανάγκες του θαλάσσιου οικοσυστήματος στο Κρητικό Πέλαγος υπερκαλύπτοντάς τις κατά ένα παράγοντα 4. Αντίθετα η ατμοσφαιρική εναπόθεση φωσφόρου είναι σχεδόν μισή σε σχέση με την θαλάσσια ροή φωσφορικών.
- Το θαλάσσιο οικοσύστημα φαίνεται να ακολουθεί για την ανάπτυξή του το λόγο Redfield για N/P, αφού οι τιμές που προσδιορίζονται στις παγίδες και στα δύο βάθη, είναι πολύ κοντινές με το 16 του Redfield. Παρά λοιπόν την αυξημένη εναπόθεση ατμοσφαιρικού αζώτου, η ελλιπής εναπόθεση διαλυτού φωσφόρου είναι αυτή που εν τέλει καθορίζει το γίνεσθαι της παραγωγικότητας του θαλάσσιου οικοσυστήματος. Το συγκεκριμένο αποτελεί άλλο ένα στοιχείο υπέρ της θεωρίας που υποστηρίζει ότι ο φώσφορος είναι το στοιχείο κλειδί για την παραγωγικότητα της Μεσογειακής λεκάνης.
- Έχει ήδη αναφερθεί ότι στην Ανατολική Μεσόγειο η ατμόσφαιρα αποτελεί το κυριότερο μονοπάτι μεταφοράς ουσιών στην στήλη του νερού. Σε προηγούμενο κεφάλαιο φάνηκε ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση βιοδιαθέσιμου αζώτου και φωσφόρου δεν είναι ομοιογενής σε όλη την έκταση της Μεσογειακής λεκάνης, αφού υψηλότεροι λόγοι DIN/DIP προσδιορίστηκαν στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου. Σε αυτό το κεφάλαιο η συσχέτιση ατμοσφαιρικών και θαλάσσιων δεδομένων για την Ανατολική Μεσογειακή λεκάνη επιβεβαιώνει την προηγούμενη παρατήρηση και υποδηλώνει ότι ως

μηχανισμός η ατμοσφαιρική εναπόθεση είναι σε θέση να συμβάλει σε σημαντικό βαθμό στην δημιουργία ενός ανώμαλου θαλάσσιου λόγου N/P.

- Τέλος η καλή εποχική συσχέτιση μεταξύ των ατμοσφαιρικών και θαλάσσιων μηνιαίων τιμών ροής μάζας υποδεικνύει την επίδραση της ατμόσφαιρας στη μάζα που συλλέγεται στις ιζηματοπαγίδες. Παρά το γεγονός όμως ότι από τα όσα έχουν συζητηθεί μέχρι τώρα η αλληλεπίδραση των δύο συστημάτων είναι δεδομένη, δυστυχώς δεν είναι δυνατόν να διευκρινιστεί ο βαθμός που η ατμοσφαιρική εναπόθεση επηρεάζει την παραγωγικότητα. Είναι όμως δεδομένο ότι συμβάλει στην αύξηση του μεγέθους των συσσωματωμάτων που δημιουργούνται στην στήλη του νερού τις περιόδους με έντονη βιολογική δραστηριότητα, οδηγώντας στην ταχύτατη κάθετη μεταφορά τους. Η συγκεκριμένη σύζευξη λοιπόν θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν σε όλα τα μοντέλα παραγωγικότητας και μεταφοράς στην στήλη του νερού.

12. ΣΥΝΟΨΗ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΩΝ

Η παρούσα μελέτη στοχεύει να διερευνήσει το ρόλο της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης των διαλυτών μορφών θρεπτικών συστατικών (κυρίως αζώτου και φωσφόρου) στην Μεσογειακή λεκάνη. Το συγκεκριμένο σε συνδυασμό με την μελέτη των ατμοσφαιρικών μορφών και πηγών φωσφόρου θα δώσει ενδιαφέρουσες πληροφορίες όχι μόνο για τον κύκλο του φωσφόρου αλλά και για την επίδρασή της ατμόσφαιρας στην παραγωγικότητα ενός ολιγοτροφικού οικοσυστήματος, όπως είναι η Μεσόγειος θάλασσα.

Επιπλέον εξετάζει το γίνεσθαι μιας ποικιλίας στοιχείων εντός της στήλης του νερού και στοχεύει να συσχετίσει τα συγκεκριμένα ευρήματα με τα ατμοσφαιρικά δεδομένα, ώστε να διεξαχθούν συμπεράσματα για την όποια αλληλεπίδραση μεταξύ ατμόσφαιρας και θάλασσας.

Τα σημαντικότερα από τα συμπεράσματα που προέκυψαν συνοψίζονται παρακάτω:

12.1 Ατμοσφαιρική Εναπόθεση DIN & DOP Στην Μεσογειακή Λεκάνη

Για πρώτη φορά κατέστη δυνατός ο ταυτόχρονος προσδιορισμός της εναπόθεσης αλλά και της όποιας εποχικής και χωρικής διακύμανσης αζώτου και φωσφόρου σε ολόκληρη την έκταση της Μεσογείου.

Κατά την διάρκεια του προγράμματος ADIOS οι μηνιαίες τιμές εναπόθεσης διαλυτού ανόργανου φωσφόρου στην Μεσογειακή λεκάνη κυμάνθηκαν κατά μέσο όρο στο $38.4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ (τυπική απόκλιση $30.5 \mu\text{mol}/\text{m}^2$). Αντίστοιχα η μέση μηνιαία τιμή εναπόθεσης διαλυτού ανόργανου αζώτου ήταν $3.2 \text{mmol}/\text{m}^2$ (τυπική απόκλιση 3.6).

Το διαλυτό άζωτο παρουσίασε στους περισσότερους σταθμούς μέγιστα εναπόθεσης κατά την χειμερινή περίοδο. Βρέθηκε δε ότι ο μηχανισμός που έχει τον κυρίαρχο ρόλο στην εναπόθεση DIN στην Μεσόγειο είναι αυτός της υγρής εναπόθεσης, αφού τότε εναποτίθεται 2 έως 8 φορές περισσότερο DIN από ότι τις ξηρές εποχές.

Η εποχική διακύμανση του DIP διαφοροποιήθηκε ανάλογα με την περιοχή. Στην Ανατολική λεκάνη της Μεσογείου τα μέγιστα εναπόθεσης εμφανίστηκαν την ξηρή εποχή, ενώ στην Δυτική λεκάνη, την άνοιξη και το φθινόπωρο. Σημαντικό ρόλο δε στην ενίσχυση της εναπόθεσης DIP βρέθηκε να έχει η υγρή εναπόθεση.

Επίσης διαπιστώθηκε η ύπαρξη και χωρικής διακύμανσης στις ετήσιες εναποθέσεις διαλυτού αζώτου και φωσφόρου. Η εναπόθεση DIN βρέθηκε αυξημένη στην Ανατολική Μεσόγειο, ενώ αυτή του DIP στην Δυτική. Το συγκεκριμένο γεγονός αντικατοπτρίζει την μειωμένη εναπόθεση φωσφορικών ειδών στην Ανατολική Μεσόγειο, αλλά και τις προσπάθειες των Δυτικών χωρών της Μεσογειακής λεκάνης για μείωση των ανθρωπογενών εκπομπών.

Ο λόγος DIN/DIP κυμάνθηκε σε αρκετά υψηλά επίπεδα, από 50 έως και 170. Εμφάνισε δε τάση αύξησης από το Δυτικό προς το Ανατολικό κομμάτι της Μεσογειακής Λεκάνης. Αυτή η παρατήρηση σε συνδυασμό με την παρόμοια τάση που έχει παρατηρηθεί για τον θαλάσσιο λόγο N/P, αποτελεί ένδειξη για την σημαντική επίδραση της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στην τελική τιμή που λαμβάνει ο θαλάσσιος λόγος N/P. Γίνεται δε φανερό ότι η ατμόσφαιρα δύναται να επηρεάσει και μάλιστα με ανομοιόμορφο τρόπο την παραγωγικότητα της Μεσογείου.

12.2 Μορφές και Πηγές Φωσφόρου στην Ατμόσφαιρα της Μεσογείου

Η παρούσα μελέτη είναι η πρώτη που εξέτασε τις πηγές και μορφές των φωσφορικών ενώσεων, χρησιμοποιώντας μια αρκετά μεγάλη χρονοσειρά δεδομένων για όλο το εύρος της Μεσογειακής λεκάνης.

Και στους δύο σταθμούς της Ανατολικής Μεσογείου, Φινοκαλιά και Erdemli, παρατηρήθηκε εποχιακή διακύμανση τόσο για τον διαλυτό, όσο και για τον συνολικό ανόργανο φώσφορο, με ελάχιστες τιμές το χειμώνα και μέγιστες το καλοκαίρι. Χαρακτηριστικό είναι ότι τα επίπεδα βροχόπτωσης παρουσίασαν άμεση συσχέτιση με τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του φωσφόρου, οι οποίες ελαχιστοποιούνταν στις περιπτώσεις με έντονα επεισόδια βροχής.

Η προέλευση των αερίων μαζών βρέθηκε να έχει ιδιαίτερη σημασία για τα μετρούμενα επίπεδα των TIP και DIP στην Φινοκαλιά. Ο λόγος DIP/TIP παρουσίασε μείωση υπό την επίδραση ανέμων Νοτίου προελεύσεως, δηλαδή κατά την διάρκεια επεισοδίων σκόνης, και αύξηση όταν οι αέριες μάζες προέρχονταν από την Βόρεια και Κεντρική Ευρώπη. Διαφαίνεται λοιπόν η μεγαλύτερη διαλυτότητα του φωσφόρου ανθρωπογενούς προέλευσης.

Από δεδομένα Al και Ca που υπήρχαν για την περιοχή της Φινοκαλιάς βρέθηκε ότι το 25% των επιπέδων TIP προέρχονται από το έδαφος, ποσοστό που συσχετίζεται άριστα με το

23% των Bergametti et al. 1992 για την περιοχή της Κορσικής. Αρκετά κοντά είναι και το ποσοστό 34% που προσδιορίστηκε με ανάλογο τρόπο στο Erdemli της Τουρκίας.

Ο DIP ακολουθεί όμοιο εποχικό κύκλο τόσο στην Ανατολική όσο και στην Δυτική Μεσόγειο. Οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις του μεγιστοποιούνται το καλοκαίρι και παίρνουν τις ελάχιστες τιμές τους την χειμερινή περίοδο.

Επίσης βρέθηκε ότι ο διαλυτός φώσφορος ανθρωπογενούς προέλευσης (DIPanthr) αποτελεί την κύρια συνιστώσα του DIP, αφού είναι το 79% του συνολικού διαλυτού φωσφόρου στα δείγματα της Κρήτης και το 83% σε αυτά της Κορσικής. Συσχετίστηκε δε πολύ καλά με τα $nss-SO_4^{-2}$, πράγμα που από τη μια καταδεικνύει την κοινή πηγή προέλευσής τους και από την άλλη μπορεί να αποτελέσει βοηθητικό στοιχείο για τον τρόπο με τον οποίο μπορεί να συμπεριληφθεί ο DIPanthr σε υπολογιστικά μοντέλα για την παραγωγικότητα μιας υδάτινης μάζας. Η συσχέτιση του DIPanthr με τα $nss-K^+$ έδωσε κοινά μέγιστα κυρίως κατά τις καλοκαιρινές περιόδους, υποδεικνύοντας τον εμπλουτισμό των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων του διαλυτού φωσφόρου κατά την διάρκεια πυρκαγιών.

Επιπλέον από τις τιμές εναπόθεσης που προσδιορίστηκαν για τις διάφορες μορφές φωσφόρου σε 190 περίπου δείγματα συνολικής εναπόθεσης σε σταθμούς που καλύπτουν όλη την έκταση της Μεσογειακής λεκάνης, προέκυψε ότι ο DOP αποτελεί περίπου το 34%, δηλαδή ένα αρκετά σημαντικό ποσοστό, του συνολικού περιεχομένου των δειγμάτων σε διαλυτό φώσφορο. Είναι λοιπόν μια μορφή φωσφόρου που πρέπει να προσδιορίζεται προκειμένου να γίνει καλύτερα κατανοητός ο κύκλος του φωσφόρου αλλά και ο ρόλος του σε ένα θαλάσσιο οικοσύστημα.

12.3 Αποτελέσματα Ιζηματοπαγίδων

Για να εξεταστεί ολοκληρωμένα ο ρόλος της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στην παραγωγικότητα, πρέπει εκτός των άλλων να είναι γνωστό το γίνεσθαι των αδιάλυτων ενώσεων στην στήλη του νερού. Για αυτό πραγματοποιήθηκε συλλογή δειγμάτων από ιζηματοπαγίδες σε συστηματική βάση για μια σειρά επτά ετών.

Η μεγάλη χρονοσειρά δεδομένων συνηγορεί ως προς την αντικειμενικότητα των όποιων συμπερασμάτων παρουσιάζονται στην συνέχεια για την υπό μελέτη περιοχή.

Η ροή συνολικής μάζας εντός της στήλης του νερού κυμάνθηκε στα $1445 \pm 1646 \text{ mg/m}^2$ και $1348 \pm 1625 \text{ mg/m}^2$, για τις παγίδες στα 500m και 1715m αντίστοιχα. Προκύπτει λοιπόν ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των ποντίσεων στα δύο βάθη, όσον αφορά τουλάχιστον στην συνολική μάζα που συγκεντρώνεται στις παγίδες.

Βρέθηκε ότι η συνολική ύλη παρουσίασε έντονη εποχική τάση με μέγιστα εναπόθεσης την άνοιξη και το φθινόπωρο. Όμοια ήταν και η χρονική μεταβολή της οργανικής ύλης και του αζώτου, στοιχείων που σχετίζονται άμεσα με την αύξηση της βιολογικής δραστηριότητας σε μια θαλάσσια περιοχή. Τα παρατηρούμενα μέγιστα στην ροή ύλης λοιπόν πιθανότατα σχετίζονται με επεισόδια άνθησης στην στήλη του νερού, τα οποία μεγιστοποιούνται κυρίως την άνοιξη.

Το γεγονός δε ότι τόσο ποσοτικά όσο και από άποψη διακύμανσης οι δύο παγίδες παρουσιάστηκαν όμοιες, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η επικοινωνία μεταξύ τους είναι αρκετά άμεση (λιγότερο από 15 μέρες). Από το νόμο του Stokes προκύπτει ότι για να καταφέρει ένα σωματίδιο να διανύσει 1100m στην στήλη του νερού σε τόσο σύντομο χρονικό διάστημα, πρέπει το μέγεθός του να είναι περίπου 300μm. Σίγουρα λοιπόν δεν πρόκειται για ένα μεμονωμένο σωματίδιο σκόνης. Η διαπίστωση αυτή είναι και η πρώτη ένδειξη για την δημιουργία συσσωματωμάτων που καθιζάνουν ταχύτατα από την επιφάνεια προς τα βαθύτερα στρώματα.

Προκειμένου να διευκρινιστεί η σύσταση των προαναφερθέντων συσσωματωμάτων, προσδιορίστηκαν τα επιμέρους συστατικά της ύλης που είχε συγκεντρωθεί στις παγίδες. Διαπιστώθηκε ότι η σκόνη αποτελεί το μεγαλύτερο ποσοστό 40-44%, ενώ ακολουθεί το Si (27-35%) και τα ανθρακικά (22-23%). Η οργανική ύλη βρέθηκε να έχει τη μικρότερη ποσόστωση, περίπου 3-5%.

Μελετήθηκε δε και η χρονική μεταβολή των συστατικών της μάζας και διαπιστώθηκε ότι και αυτά χαρακτηρίζονται από το ίδιο μοτίβο, με μέγιστα την άνοιξη και το φθινόπωρο. Πιθανότατα λοιπόν η ύπαρξη σκόνης (ατμοσφαιρικής ύλης) στην υδάτινη μάζα να ενισχύει το φαινόμενα άνθησης, παρέχοντας κάποια θρεπτικά συστατικά στο σύστημα ή/και να συμβάλει στην αύξηση του μεγέθους των σχηματιζόμενων συσσωματωμάτων, επιταχύνοντας την καθίζησή τους. Ως προς αυτό το συμπέρασμα συνηγορεί και το γεγονός ότι ακόμα και στοιχεία με χαρακτηριστική ανθρωπογενή προέλευση, όπως ο μόλυβδος και το κάδμιο, έχουν ακριβώς την ίδια εποχική τάση με τις υπόλοιπες παραμέτρους.

Συνδυάζοντας τα όσα προαναφέρθηκαν προέκυψε το ακόλουθο σενάριο μεταφοράς ύλης για την περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου: Την άνοιξη η μεταφορά ύλης σχετίζεται με την βιολογική δραστηριότητα και την δημιουργία μεγάλου μεγέθους σωματιδίων (οργανικού και ανόργανου υλικού), που ταξιδεύουν γρήγορα προς τα κάτω. Το καλοκαίρι και το φθινόπωρο η μεταφορά ύλης καθίσταται από δύσκολη έως αδύνατη, λόγω της στρωματοποίησης των νερών και της απουσίας βιολογική δραστηριότητας. Αποτέλεσμα μέρος της διαλυτής αλλά και σωματιδιακής ύλης που δεν μπορεί να αφομοιωθεί άμεσα, να συγκεντρώνεται πάνω από το θερμοκλινές. Ας σημειωθεί όμως ότι αν οι συνθήκες το επιτρέψουν, π.χ. ανάμιξη των υδάτων λόγω ανέμων ή αύξηση των θρεπτικών εξαιτίας αυξημένης ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, είναι δυνατόν να παρατηρηθούν ακόμα και τότε κάποια επεισόδια άνθησης και μεμονωμένης μεταφοράς ύλης. Το χειμώνα παρά την ύπαρξη κατάλληλων υδρολογικών φαινομένων (κάθετη ανάμιξη των νερών), εξαιτίας των χαμηλών επιπέδων παραγωγικότητας και της ηπιότερης εναπόθεσης ατμοσφαιρικής σκόνης, η θαλάσσια ροή μάζας παραμένει σταθερή και σε χαμηλά επίπεδα.

Τέλος βρέθηκε ότι ο λόγος αζώτου/φωσφόρου στο Κρητικό Πέλαγος είναι περίπου 15, αρκετά κοντινός δηλαδή με το 16 του λόγου Redfield. Προφανώς λοιπόν αφού το οικοσύστημα αφομοιώνει θρεπτικά με μια συγκεκριμένη σταθερή αναλογία, οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις των φωσφορικών ειδών είναι αυτές που θα καθορίσουν τελικά την συνολική ποσότητα θρεπτικών που δύναται να αξιοποιηθεί από το θαλάσσιο οικοσύστημα της Ανατολικής Μεσογείου.

12.4 Αλληλεπίδραση Ατμόσφαιρας και Θαλάσσιου Οικοσυστήματος

Η προσπάθεια να διευκρινιστεί η όποια σύζευξη μεταξύ ατμόσφαιρας και θαλάσσιας παραγωγικότητας οδήγησε στις ακόλουθες διαπιστώσεις:

Η ατμοσφαιρική σκόνη βρέθηκε να μεταφέρεται σχεδόν ποσοτικά από τα επιφανειακά στα βαθύτερα στρώματα του νερού, επιβεβαιώνοντας το μοντέλο κάθετης μεταφοράς των συσσωματωμάτων ύλης που παρουσιάστηκε στο 10^ο κεφάλαιο.

Διαπιστώθηκε ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση διαλυτού αζώτου επαρκεί για να υπερκαλύψει τις ανάγκες του θαλάσσιου οικοσυστήματος στο Κρητικό Πέλαγος σε αντίθεση με την ατμοσφαιρική εναπόθεση φωσφόρου. Αφού λοιπόν το θαλάσσιο οικοσύστημα

φαίνεται να ακολουθεί για την ανάπτυξή του το λόγο Redfield για N/P, παρά την αυξημένη εναπόθεση ατμοσφαιρικού αζώτου, η ελλιπής εναπόθεση διαλυτού φωσφόρου είναι αυτή που εν τέλει καθορίζει το γίνεσθαι της παραγωγικότητας του θαλάσσιου οικοσυστήματος.

Η καλή εποχική συσχέτιση μεταξύ των ατμοσφαιρικών και θαλάσσιων μηνιαίων τιμών ροής μάζας υποδεικνύει επίδραση της ατμόσφαιρας στη μάζα που συλλέγεται στις ιζηματοπαγίδες. Δεν είναι όμως δυνατόν να εξηγήσει πλήρως τα όσα σχετίζονται με την παραγωγικότητα. Το παραπάνω γεγονός υποδηλώνει ότι παρόλο που η ατμόσφαιρα επηρεάζει σε καθοριστικό βαθμό τα επίπεδα παραγωγικότητας, δεν είναι ο μόνος παράγοντας καίριας σημασίας. Προκειμένου η εισρέουσα ατμοσφαιρική ύλη να αποτελέσει κινητήριο δύναμη για την αύξηση της βιολογικής δραστηριότητας άρα και της παραγωγικότητας μιας υδάτινης μάζας, θα πρέπει να συντρέχουν και άλλοι παράγοντες, π.χ. κατάλληλες υδρολογικές και μετεωρολογικές συνθήκες που επίσης διαφοροποιούνται ανάλογα με την εποχή. Είναι όμως δεδομένο ότι συμβάλει στην αύξηση του μεγέθους των συσσωματωμάτων που δημιουργούνται στην στήλη του νερού τις περιόδους με έντονη βιολογική δραστηριότητα, οδηγώντας στην ταχύτατη κάθετη μεταφορά τους. Η συγκεκριμένη σύζευξη λοιπόν θα πρέπει να ληφθεί υπόψιν σε όλα τα μοντέλα παραγωγικότητας και μεταφοράς στην στήλη του νερού.

13. BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Anonymous, 2000. *Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed.* APHA, AWWA, and WEF.
- Andersen, V., and Nival, P., 1988. *Modeles d'ecosysteme pelagique des eux cetieres de la mer Ligure.* In H. J. Minas, and P. Nival, *Oceanographie Pelagique Mediterranee.* Oceanologica Acta, SN 9, 211-217.
- Ayers, G.P., Gillet, R.W., and Selleck, P.W., 2003. *A universal bias in inorganic rainwater chemical composition data.* Geophysical Research Letters, 30, 13, 1715.
- Azov, Y., 1991. *Eastern Mediterranean-a marine dessert?* Marine Pollution Bulletins, 23, 225-232.
- Baker, L.A. 1984, *Mineral and nutrient cycles and their effect on the proton balance of a soft water, acidic lake.* Ph.D. dissertation, University Florida, Gainesville, FL, pp. 159.
- Batiuk, R.A., Orth, R., Moore, K., Stevenson, J.C., Dennison, W., Staver, L., Carter, V., Rybicki, N.B., Hickman, R., Kollar, S., and Bieber, S., 1992. *Chesapeake Bay Submerged Aquatic Vegetation Habitat Requirements and Restoration Targets: A Technical Synthesis.* CBP/TRS 83/92. U.S. EPA Chesapeake Bay Program, Annapolis, Maryland.
- Benitez-Nelson, C.R., and Buesseler, K.O., 1999. *Variability of inorganic and organic phosphorus turnover rates in the coastal ocean.* Nature, 398, 502-505.
- Bergametti, G., Dutot, A.L., Buat Menard., P., Losno, R., and Remoundaki, E., 1989. *Seasonal variability of the elemental composition of atmospheric aerosol particles over the northwestern Mediterranean atmosphere.* Tellus. 41B: 353-361.
- 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., and 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. *Nutrients in the Mediterranean Sea, mass balance and statistical analysis of concentrations with respect to environmental change*. Mar. Chem. 63: 155–169.
- Betzer, P.R., Carder, K.L., Duce, R.A., Merriill, J.T., Tindale, N.W., Uematsu, M., Costello, D.K., Young, R.W., Feely, R.A., Breland, J.A., Bernstein, R.E., Greco, A.M., 1988. *Long-range transport of giant mineral aerosol particles*. Nature 336, 568-571.
- Bishop, J.K.B., Edmond, J.M., Ketten, D.R., Bacon, M.P., Silker, W.B., 1977. *The chemistry, biology and vertical flux of particulate matter from the upper 400m of the equatorial Atl;antic Ocean*. Deep Sea Research I 24, 511-548.
- Bishop, J.K.B., & Rossow, W.B., 1991. *Spatial and temporal variability of global surface solar irradiance*. Journal of Geophysical Research 96, 16839-16858.
- Boutron, C.F., Gorlach, U., Candelone, J.P., Bolshov, M.A., Delmas, R.J., 1991. *Decrease in anthropogenic lead, cadmium and zinc in Greenland snows since the late 1960s*. Nature 353, 153-156.
- Broecker, W. S., and Peng, T. S., 1982. *Tracers in the sea*. Eldigio press
- Chen, L., Arimoto, R., Duce, R. A., 1985. *The sources and forms of phosphorus in marine aerosol-particles and rain from Northern New Zealand*. Atmospheric Environment 19 (5), 779-787.
- Chester, R., Aston, S. R., 1976. in *Chemistry Oceanography* (Eds Riley, J. P., Chester, R.), Vol. 6, pp. 281 - 390 (Academic Press London).
- Civitarese, 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.
- De Angelis, M., Gaudichet, A., 1991. *Saharan dust deposition over Mont Blanc (French Alpes) during the last 30 years*. Tellus 43B, 61-75.

- Dennison, W.C., Orth, R.J., Moore, K.A., Stevenson, J.C., Carter, V., Kollar, S., Bergstrom P.W., and Batiuk, R.A., 1993. *Assessing water quality with submersed aquatic vegetation habitat requirements as barometers of Chesapeake Bay health*. Bioscience 43:86-94.
- Deuser, W.G., 1986. *Seasonal and interannual variations in the deep-water particle fluxes in the Sargasso Sea and their relation to surface hydrography*. Deep-Sea Research I 33, 225-246.
- DiTullio, G.R., Laws, E.A., 1991. *Impact of an atmospheric-oceanic disturbance on phytoplankton community dynamics in the North Pacific Central Gyre*. Deep-Sea Research I 38 (10), 1305-1329.
- Duce, R.A., and Others, 1991. *The atmospheric input of trace species to the world ocean*. Glob. Biogeochem. Cycles 5: 193–259.
- Dugdale, R.C., and Goering, J.J., 1967. *Uptake of new and regenerated forms of nitrogen in primary productivity*. Limnology and Oceanography, 9, 170-184.
- Dugdale, R.C., & Wilkerson, F.P., 1988. *Nutrient sources and primary production in the Eastern Mediterranean*. Oceanologica Acta 9,179-184.
- 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).
- Ezat, U., Dulac, F., Lambert, C.E., Kanakidou, M., Mihalopoulos, N., Kouvarakis, G., 1997. *Dust and lead in rainwaters of Crete*. Journal of Aerosol Science 28 (Suppl. 1), S579-S580.
- Fanning, K.A., 1989. *Influence of atmospheric pollution on nutrient limitation in the ocean*. Nature 339: 460–463.
- Feniet, C., 1990. *L'acide methanesulfonique dans la précipitation antarctique. Implications pour le cycle du soufre aux hautes latitudes*. Thèse de doctorat, CNRS Laboratoire de Glaciologie et Géophysique de l'Environnement.

- Fisher, D., Ceraso, J., Mathew, T., and Oppenheimer, M., 1988. *Polluted coastal waters: The role of acid rain*. New York: Environmental Defence Fund.
- Fowle, D.A., Fein, J.B., 2000. *Experimental measurements of the reversibility of metals-bacteria absorption reactions*. *Chemical Geology* 168, 27-36.
- Fu, G., Allen, H.E., 1992. *Cadmium adsorption by oxic sediment*. *Water Research* 26 (2), 225-233.
- Gerasopoulos, E., Koulouri, E., Kalivitis, N., Kouvarakis, G., Saarikoski, S., Makela, T., Hillamo, R., Mihalopoulos, N., 2007. *Size-segregated mass distributions of aerosols over Eastern Mediterranean: seasonal variability and comparison with AERONET columnar size-distributions*. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 7, 469–497.
- Gordon, D.C.Jr., & Cranford, P.J., 1985. *Detailed distribution of dissolved and particulate organic matter in the Arctic Ocean and comparison with other oceanic regions*. *Deep-Sea Research*, 26, 1083-1092.
- Guerzoni, S., Molinaroli, E., Chester, R., 1997. *Saharan dust inputs to the western Mediterranean Sea: depositional patterns, geochemistry and sedimentological implications*. *Deep Sea Res.* 44 (3–4), 631–654.
- Guerzoni, S., and Others, 1999. *The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea*. *Prog. Oceanogr.* 44: 147–190.
- Guieu, C., Martin, J.M., Thomas, A.J., Elbaz-Poulichet, F., 1991. *Atmospheric versus river inputs of metals to the Gulf of Lions; total concentrations, partitioning and fluxes*. *Marine Pollution Bulletin* 22 (4), 176-183.
- Guieu, and Thomas, A. J., 1996. *Saharan aerosols: From the soil to the ocean*, p. 207–216. In S. Guerzoni and R. Chester [eds.], *The impact of desert dust across the Mediterranean*. Kluwer.
- Guieu, C., Bozec, Y., Blain, S., Ridame, C., Sarthou, G., Leblond, N., 2002a. *Impact of high Saharan dust inputs on dissolved iron concentrations in the Mediterranean Sea*. *Geophys. Res. Lett.* 29 (19), 1911.

- Guieu, C., Loÿe-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.
- Graham, W.F., and Duce, R.A., 1979. *Atmospheric pathways of the phosphorus cycle*. Geochim. Cosmochim. Acta, 43: 1195-1208.
- Herut, B., Krom, M.D., 1996. *Atmospheric input of nutrients and dust to the SE Mediterranean*. In: Chester, R. (Ed.), *The Impact of Desert Dust Across the Mediterranean*. Kluwer Academic Publishers, pp. 349–358.
- Herut, B., Krom, M.D., Pan, G., and Mortimer, R., 1999. *Atmospheric input of nitrogen and phosphorus to the southeast Mediterranean: Sources, fluxes, and possible impact*. Limnol. Oceanogr. 44: 1683–1692.
- Herut, B., Collier, R., and Krom, M. D., 2002. *The role of dust in supplying nitrogen and phosphorus to the southeast Mediterranean*. Limnol. Oceanogr. 47: 870–878.
- Heussner, S., Ratti, C., and Carbonne, J., 1990a. *The PPS 3 time-series sediment trap sample processing techniques used during the ECOMARGE experiment*. Continental Shelf Research, 10, 943-958.
- Ignatiades, L., 1998. *The productive and optical status of the oligotrophic waters of the Southern Aegean Sea (Cretan Sea), Eastern Mediterranean*. J. Plankton Res., 20, 985-995.
- Jackson, G.A., and Williams, P.M., 1985. *Importance of dissolved organic nitrogen and phosphorus to biological nutrient cycling*. Deep-Sea Res., 32, 223-235.
- Jaenicke, R., 1998. *Atmospheric aerosol size distribution*. In: Harrison, R.M., van Grieken, R. (Eds.), *Atmospheric Particles*. Wiley, New York, pp. 1-28.
- Jickells, T.D., Dorling, S., Deuser, W.G., Church, T.M., Arimoto, R., Prospero, J.M., 1998. *Air-borne dust fluxes to a deep-water sediment trap in the Sargasso Sea*. Global Biogeochemical Cycles 12, 311-320.

- Jickells, T.D., 2002. *Emissions from the oceans to the atmosphere, deposition from the atmosphere to the oceans and the interactions between them*. Proceedings of the global change open science conference, Amsterdam, 2001, pp. 93-96.
- Karl, D.M., and Yanagi, K., 1997. *Partial characterization of the dissolved organic phosphorus pool in the oligotrophic North Pacific Ocean*. Limnol. Oceanogr., 42, 1398-1405.
- Kersten, M., Krews, M., Forstner, U., 1991. *Partitioning of trace metals released from polluted marine aerosols in coastal seawater*. Marine Chemistry 15, 251-261.
- Kieber, R.J., Willey, J., Williams, K., Skrabal, S., Avery, G.B., 2001: *Iron speciation I coastal rainwater: concentration and deposition in to seawater*. Marine Chemistry 73, 83-95.
- Kolowitz, L.C., Ingall, E.D., Benner, R., 2001. *Composition and cycling of marine organic phosphorus*. Limnol. Oceanogr. 46(2), 309-320.
- Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., Tselepidis, T., and Stavrakakis, S., 2001. *On the importance of atmospheric inputs of inorganic nitrogen species on the productivity of the eastern Mediterranean Sea*. Glob. Biogeochem. Cycles 15: 805-818.
- Krom, M.D., Kress, N., Brenner, S., and 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 Sea*. Deep-Sea Res. 39:467-480.
- Krom, M.D., Herut, B., Mantoura, R.F.C., 2004. *Nutrient budget for the Eastern Mediterranean: Implications for P limitation*. Limnol. Oceanogr. 49 (5), 1582-1592.
- 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.

- Lepple, F.K., 1975. *Eolian dust over the North Atlantic Ocean*. Ph.D. Thesis, University of Delaware.
- Loye-Pilot, M.D., and Martin, J.M., 1996. Saharan 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.
- Lynch, A. J., 1995. *British Columbia Environmental Laboratory Manual for the Analysis of Discrete Ambient Air Samples*. Air Resources Branch, Ministry of Environment.
- Maki, A.W., Porcella, D.B. and Wendt, R.H., 1983. *The impact of detergent phosphorus bans on receiving water quality*. Water Resources 18(7):893-903.
- Malanotte-Rizzoli, P., Hecht, A., 1988. *Large-scale properties of the eastern Mediterranean: a review*. Oceanologica Acta 11, 323-335.
- Mariolopoulos, E.G., 1961. *An outline of the climate in Greece*. Publications of the Meteorological Institute of the University of Athens.
- 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), 1557–1568.
- Martin, J.M., Whitfield, M., 1983. *The significance of the river input of chemical elements to the ocean*. In: Wong, C.S., Boyle, E.A., Burton, J.D.(Eds.), Trace Metals in sea Water. Plenum, New York, pp. 265-296.
- 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., Gordon, R.M., and Fitzwater, S.E., 1991: *The case for iron*. Limnol. Oceanogr. 36 (8), 1793–1803.

- Marty, J.C., Chiaverini, J., Pizay, M.D., Avril, B., 2002. *Seasonal and interannual dynamics of nutrients and phytoplankton pigments in the western Mediterranean Sea at the DYFAMED time-series station (1991-1999)*. Deep-Sea Research II 49, 1965-1985.
- Michaels, A.F., D.A. Siegel, R.J. Johnson, A.H. Knap, and J.N. Galloway, 1993. *Episodic inputs of atmospheric nitrogen to the Sargasso sea: contributions to new production and phytoplankton blooms*. Global Biochemical Cycles, 7, 339-351.
- Migon, C., Nicolas, E., 1998. *The trace metal recycling component in the Northwestern Mediterranean*. Marine Pollution Bulletin 36 (4), 273-277.
- Migon, C., and Sadroni, V., 1999. *Phosphorus in rainwater: Partitioning, inputs and impact on the surface coastal ocean*. Limnol. Oceanogr. 44: 1160–1165.
- Migon, C., and Sadroni, V., 2000. *Fertilisation of surface seawater by atmospheric inputs of phosphorus: investigations within the programme DYFAMED*. 2nd JGOFS Open Science Conference, Bergen, Norway, 13-17 April 2000, p. 71.
- Migon, C., And Bethoux, J.-P., 2001. *Atmospheric input of anthropogenic phosphorus to the northwest Mediterranean under oligotrophic conditions*. Mar. Environ. Res. 52: 413–426.
- Migon, C., Sandroni, V., Marty, J.C., Gasser, B., Miquel, J.C., 2002. *Transfer of atmospheric matter through the euphotic layer in the north-western Mediterranean: seasonal pattern and driving forces*. Deep-Sea Research II 49, 2125-2141.
- Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pilitsidis, S., and Bousquet, P., 1997. *Tropospheric aerosol ionic composition in the Eastern Mediterranean region*. Tellus, Ser. B 49: 314–326.
- Moulin, C., Lambert, C.E., Dayan, U., Masson, V., Ramonet, M., Bousquet, P., Legrand, M., Balkanski, Y.J., Guelle, W., Marticorena, B., Bergametti, G., Dulac, F., 1998. *Satellite climatology of African dust transport in the Mediterranean atmosphere*. J. Geophys. Res., 103 (D11): 13137-13144.
- Nixon, S.W., 1993. *Nutrients and coastal waters: too much of a good thing?* Oceanus, Summer, 38-47.

- Owens, N.J.P., Rees, A.P., Woodward, E. M.S., and Mantoura, R.F.C., 1989. *Size-fractionated primary production and nitrogen assimilation in the northwest Mediterranean Sea during January 1989*. Water Pollution Research Bulletin, 13, 126-135.
- Özsoy, T., Saydam, C., *Iron Speciation in Precipitation inn the North – Eastern Mediterranean and Its Realtionship with Sahara Dust*. Journal of Atmospheric Chemistry 40: 41–76 ,2001.
- Paerl, H.W., Fogel, M.L, and Bates, P.W., 1993. *Atmospheric nitrogen deposition in coastal waters: implications for the marine primary production and flux*. In R. Guerrero, and C. Pedros-Alio, Trends in microbial ecology (pp. 459-464). Spanish society of Microbiology.
- 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.
- Pearl, H.W., Whittall, D.R., 1999. *Anthropogenically derived atmospheric nitrogen deposition, marine eutrophication and harmful algal bloom expansion: is there a link?* Ambio 28, 307-311.
- Pfaff, J.M., Brockhoff, C.A., and O’Dell, J.W., 1994. *The Determination of Inorganic Anions in Water by Ion Chromatography*. Method 300.0A, U. S. Environmental Protection Agency, Environmental Monitoring Systems Lab., Cincinnati, Ohio.
- Poulos, S.E., Drakopoulos, P.G., Collins, M.B., 1997. *Seasonal variability in sea surface oceanographic conditios in the Aegean Sea (Eastern Mediterranean): an overview*. Journal of Marine Systems 13, 225-244.
- Prospero, J.M., and Others, 1996. *Atmospheric deposition of nutrients to the North Atlantic Basin*. Biogeochemistry, 35, 27-73.
- Psarra, S., Tselepidis, A., & Ignatiades, L., 2000. *Primary productivity in the oligotrophic Cretan Sea (NE Mediterranean): seasonal and interannual variability*. Progress in Oceanography. 46, 187-204.

- Ramaswamy, V., Nair, R.R., Manganini, S., Haake, B., Ittekott, V., 1991. *Lithogenic fluxes to the deep Arabian Sea measure by sediment traps*. Deep-sea Research I 38, 169-184.
- Ratmeyer, V., Balzer, W., Bergametti, G., Chiapello, I., Fisher, G., Wyputta, U., 1999. *Seasonal impact of mineral dust on the deep-ocean particle flux in the eastern subtropical Atlantic ocean*. Marine Geology 159, 241-252.
- Redfield, A.C., 1958. *The influence of the continental shelf on the tides of the Atlantic coast of the United States*. Journal of Marine Research, 16, 432-448.
- Ridame, C., 2001. *Rôle des apports atmosphériques d'origine continentale dans la biogéochimie marine: Impact des apports sahariens sur la production primaire en Méditerranée*. Ph.D. thesis, Univ. of Paris VI.
- Ridame, C., Moutin, T., Guieu, C., 2003. *Does phosphate adsorption onto Saharan dust explain the unusual N/P ratio in the Mediterranean Sea?* Oceanologica Acta 26 (2003) 629–634
- Rodhe, H., 1992. *Modeling biochemical cycles*. Global Biochemical Cycles, 55-72.
- Scoullou, M.J., 1986. *Lead in coastal sediments: the case of the Elefesis Gulf*. The Science of the Total Environment 49, 199-219.
- Smith, R.L., 1990. *Ecology and field biology*. 4th ed. Harper Collins Publishers, New York, NY.
- Spokes, L.J., Yeatman, S.G., Corneli, S.E., and Jickells, T.D., 2000. *Nitrogen deposition to the eastern Atlantic Ocean. The importance of south-easterly flow*. Tellus, 52B, 37-49.
- Stavrakakis, S., Chronis, G., Tselepides, A., Heussner, S., Monaco, A., Abassi, A., 2000. *Downward fluxes of settling particles in the deep Cretan Sea (NE Mediterranean)*. Progress in Oceanography 46, 217-240.
- Theocharis, A., Georgopoulos, D., Laskaratos, A., Nittis, K., 1993. *Water masses and circulation in the central region of the Eastern Mediterranean: Eastern Ionian, South Aegean and Northwest Levantine, 1986-87*. Deep Sea Research, Part II 40, 1121-1142.

- Theocharis, A., Balopoulos E., Kioroglou, S., Kontoyiannis, H., Iona, A., 1999. *A synthesis of the circulation and hydrography of the South Aegean sea and the Straits of the Cretan Arc (March 1994 – January 1995)*. Prog. Oceanogr., 44 (4), 469–509.
- Theocharis, A., Klein, B., Nittis, K., Roethan, W., 2002. *Evolution and status of the Eastern Mediterranean Transiet 1997-99*. Journal of Marine Systems 33-34, 91-116.
- Tiessen Holm, 1996. “*Phosphorus in the Global Environment: Transfers, Cycles and Management*” Scientific Committee On Problems of the Environment (SCOPE).
- Tselepides, A., Zervakis, V., Polychronaki, T., Danovaro, R., and Chronis, G., 2000. *Distribution of nutrients and particulate organic matter in relation to the prevailing hydrographic features of the Cretan Sea (NE Mediterranean)*. Prog. Oceanogr., 46, 113-142.
- 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.
- Velaoras, D. & Lascaratos, A., 2005. *Deep water mass characteristics and interannual variability in the north and Central Aegean Sea*. Journal of Marine Systems 53, 59-85.
- Vollenweider, R.A., Rinaldi, A., Viviani, and Todini, E., 1996. *Assesment of the state of eutrophication in the Mediterranean Sea*. Mediterranean action plan technical reports series, No. 106.
- 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.
- Zhang, Q.I., Carroll, J. J., Dixon, A.J., and Anastasio, Cort, 2002. *Aircraft measurements of nitrogen and phosphorus in and around the Lake Tohoe Basin: Implications for possible sources of atmospheric pollutants to Lake Tahoe*. Environ. Sci. Technol. 36, 4981-4989.
- Zhuang, G., Yi, Z., and Wallace, G.T., 1995: *Iron(II) in rainwater, snow, and surface seawater from a coastal environment*. Mar. Chem. 50, 41–50.