

**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΠΙΣΤΗΜΕΣ ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΚΑΙ ΕΠΟΧΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ
ΜΟΡΦΩΝ ΦΩΣΦΟΡΟΥ
ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΤΗΣ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ**

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟΥ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΜΑΡΚΑΚΗ ΖΑΜΠΙΑ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ 2004

'Success isn't measured by what you achieve;

it's measured by the obstacles you overcome'

Ash Wednesday, Ethan Hawke

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος.

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 ερευνητικές προσπάθειες των τελευταίων χρόνων.

Ευχαριστώ τους καθηγητές κ. Ε. Στεφάνου και κ. Σ. Περγαντή που δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην τριμελή επιτροπή της διατριβής μου.

Σε αυτό σημείο θα πρέπει να αναφερθώ στους μεταπτυχιακούς και προπτυχιακούς φοιτητές του εργαστηρίου ECPL.

Θα ξεινήσω από τους 'παλιούς': την Κωνσταντίνα Οικονόμου, την Χάιδω Μπαρδούκη και τον Παύλο Ζάρμπα, που μαζί τους ξεκίνησε η εργαστηριακή μου πορεία. Παιδιά σας ευχαριστώ για την καθοδήγηση και την συμπαράστασή σας.

Πολλά ευχαριστώ στους μετέπειτα συναδέλφους: την Ελένη Λιακάκου, την Πόπη Βιολάκη, την Λία Γιακουμάκη, τον Ανδρέα Φλαμουράκη και την Εύη Κουλούρη, για τις πολλές ευχάριστες στιγμές που μοιραστήκαμε δουλεύοντας. Ένα ευχαριστώ θα ήταν λίγο για την Α. Ξυλούρη. Αλεξάνδρα οι μέρες που περάσαμε αυτό το καλοκαίρι στην Π105 θα μου μείνουν αξέχαστες.

Πολλά ευχαριστώ στην Camille Mettel για την βοήθεια που μου πρόσφερε στον προσδιορισμό του Οργανικού Φωσφόρου. Η συντροφιά της έκανε πολύ πιο εύκολη και ευχάριστη, μια διαδικασία επίπονη και χρονοβόρα.

Ευχαριστώ τους συναδέλφους της Π104 για τις συζητήσεις και το ενδιαφέρον τους. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον διδάκτορα Γ. Κουβαράκη για την προθυμία του να βοηθήσει, την εργαστηριακή καθοδήγηση και τις συμβουλές του.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στο Β. Στεφανόπουλο που όλο αυτό το διάστημα υπήρξε ένας από τους καλύτερους φίλους και συμπαραστάτες 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 αυτή μου την προσπάθεια να ολοκληρώνεται. Θεία, τελικά τα κατάφερα!

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ατμοσφαιρική εναπόθεση θεωρείται πιθανή πηγή ιχνοστοιχείων ηπειρωτικής προέλευσης, σε ωκεάνιες περιοχές. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η εναπόθεση στοιχείων όπως το N, ο P και ο Fe, μιας και αποτελούν απαραίτητο θρεπτικό συστατικό για την ανάπτυξη της ωκεάνιας χλωρίδας και πανίδας. Έχει διαπιστωθεί ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση ιχνοστοιχείων μπορεί να αποτελέσει έναν ιδιαίτερα σημαντικό παράγοντα επηρεασμού των συνθηκών στις oligοτροφικές θάλασσες, όπως η Μεσόγειος και κυρίως η Ανατολική της λεκάνη.

Προκειμένου να εκτιμηθεί η χωρική και χρονική διακύμανση της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης ανόργανου φωσφόρου (IP) στην παραγωγικότητα της ΝΑ Μεσογείου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ολικού και διαλυτού IP σε δείγματα βροχής και αερολυμάτων. Οι δειγματοληψίες έλαβαν χώρα στην Φινοκαλιά και στο Ηράκλειο Κρήτης μια απομακρυσμένη, παράκτια περιοχή και ένα μεγάλο αστικό κέντρο της Ανατολικής λεκάνης της Μεσογείου, αντίστοιχα. Επιπλέον έγιναν μετρήσεις σωματιδιακής κατανομής και συνολικής εναπόθεσης P.

Ακολούθησε σύγκριση των δεδομένων που προέκυψαν από μετρήσεις ξηρής και υγρής εναπόθεσης για τον διαλυτό ανόργανο φώσφορο (DIP), με δεδομένα φωσφορικών συγκεντρώσεων γειτονικών περιοχών, αλλά και με δεδομένα διαλυτού ανόργανου αζώτου (DIN) και βιβλιογραφικά στοιχεία για την θαλάσσια παραγωγικότητα.

Σύμφωνα με μελέτες η Ανατολική Μεσόγειος δεν είναι ελλειμματική ως προς το N. Το παραπάνω διαπιστώθηκε και στη παρούσα εργασία, μιας και ο λόγος DIN/DIP στα δείγματα ξηρής και υγρής εναπόθεσης, βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ 63-349. Υπερβαίνει δηλαδή κατά περίπου 22 φορές τον έως τώρα παρατηρούμενο λόγο N/P, ο οποίος στα θαλάσσια ύδατα κυμαίνεται στο διάστημα 25-28. Πιθανότατα λοιπόν ο P να είναι το στοιχείο που ευθύνεται για το γεγονός ότι η Μεσόγειος είναι oligοτροφική.

Στα δείγματα αερολυμάτων που συλλέχθηκαν στην Φινοκαλιά-Κρήτης παρατηρήθηκε έντονη εποχιακή διακύμανση, τόσο για τον διαλυτό (DIP), όσο και για τον ολικό (TIP) ανόργανο φώσφορο, με μέγιστες τιμές κατά τη θερινή περίοδο.

Επιπλέον βρέθηκε ότι η προέλευση των αερίων μαζών επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τη διαλυτότητα του P. Πιο συγκεκριμένα οι χαμηλότερες τιμές του λόγου DIP/TIP συσχετίστηκαν με αέριες μάζες Νοτίου προελεύσεως, ενώ οι υψηλότερες τιμές με αέριες μάζες προερχόμενες από το Βορρά. Τέλος παρατηρήθηκε ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση DIP μπορεί να αποτελέσει το 20-38% του P που χρησιμοποιείται για νέα παραγωγή, άρα και είναι μια σημαντική πηγή P κατά την περίοδο που παρατηρείται στρωματοποίηση των υδάτων στους ωκεανούς.

Το επόμενο βήμα προκειμένου να διευκρινιστεί πληρέστερα ο ρόλος του φωσφόρου στην παραγωγικότητα της Α. Μεσογείου είναι ο επιτυχής προσδιορισμός της κάθε μορφής του (οργανικού και ανόργανου) στην συγκεκριμένη περιοχή.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μιας πρώτης προσπάθειας προσδιορισμού του συνολικού και κατ' επέκταση οργανικού φωσφόρου σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης. Ο οργανικός φώσφορος βρέθηκε να αποτελεί ένα σχετικά μικρό ποσοστό (0-25%) του συνολικού περιεχομένου των δειγμάτων σε φώσφορο. Αν και ο αριθμός των δειγμάτων είναι σχετικά μικρός ώστε να προκύψουν συμπεράσματα για την εποχική τάση των συγκεκριμένων ειδών, χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι οι μέγιστες τιμές παρατηρήθηκαν κατά την ξηρή περίοδο.

ABSTRACT

Atmospheric deposition is recognized as a potential source of trace elements of continental origin to oceanic areas. Of particular interest are the inputs of elements such as N, P, and Fe, which are essential for the biological growth of oceanic biota. The potential role of atmospheric deposition on the ocean's productivity is expected to be particularly important for oligotrophic oceanic areas, such as the Mediterranean Sea and especially its eastern basin.

Atmospheric deposition of inorganic phosphorus in the Levantine Basin, eastern Mediterranean was examined in order to estimate its spatial and temporal variability and its role in seawater productivity. Total and dissolved inorganic phosphorus (IP) was measured in both rainwater and aerosol samples collected from a remote coastal area on the island of Crete (Greece). Particle size distributions of P, as well as total deposition were also measured.

Wet and dry deposition data of dissolved inorganic phosphorus (DIP) from Crete are compared with phosphorus data from vicinal areas, as well as with simultaneously obtained dissolved inorganic nitrogen (DIN) and with productivity data from the literature.

Our results indicate that in both wet and dry deposition, the DIN/DIP molar ratio ranges between 63 and 349, exceeding by a factor of up to 22 the N/P ratio observed in seawater (ranging from 25 to 28). An observation which is also verified from other studies focused on the Mediterranean sea. So phosphorous could be responsible for the oligotrophic status of the eastern Mediterranean.

At Finokalia, both DIP and TIP present a significant seasonal variation, with higher values being observed during the summer.

The origin of the air mass is of particular importance for phosphorus solubility. Interesting is the fact that the lowest values for the DIP/TIP ratio are associated with the SE and SW sectors, and the highest with the N sectors. Moreover it was found that the atmospheric deposition of DIP could reasonably account for a significant part of the new production (up to 38%) observed during the summer and autumn period (i.e., when water stratification is at its maximum).

The next step towards the better understanding of phosphorus's role in East Mediterranean seawater productivity is the successful determination of the various atmospheric and liquid phosphorous forms.

The results given in the present study are a first attempt to estimate total and organic phosphorous in rainwater and dry deposition samples. The organic part of the total phosphorous content of the samples was quite small (0-25%). Even though the number of samples was

relatively small in order to estimate the temporal variability of these species, it is characteristic that the highest values of total and organic phosphorous were measured during the dry season.

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 ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΟΥ	7
3. ΜΕΣΟΓΕΙΟΣ ΘΑΛΑΣΣΑ.....	11
3.1 Η ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ	11
3.2 ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟΣ- Δυναμική Και Ιδιαίτερα Χαρακτηριστικά.....	14
4. ΦΩΣΦΟΡΟΣ	19
4.1 Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ	19
4.2 ΠΗΓΕΣ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ	22
4.3 ΜΟΡΦΕΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ	25
4.4 ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ ΦΩΣΦΟΡΟΥ	27
5. ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ	31
6. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ	33
6.1 ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ – ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ	33
6.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΛΛΟΓΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ.....	35
6.2.1 Συλλογή Δειγμάτων Υγρής Εναπόθεσης.....	35
6.2.2 Συλλογή Δειγμάτων Ξηρής Εναπόθεσης.....	36
6.2.3 Συλλογή Αερολυμάτων	37
6.3 ΠΕΡΙΟΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ	38
6.4 ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ	39
6.4.1 Δείγματα Υγρής Και Ξηρής Εναπόθεσης.....	39
6.4.2 Δείγματα Αερολυμάτων	40
6.5 ΑΠΩΛΕΙΕΣ ΦΩΣΦΟΡΙΚΩΝ ΜΕ ΤΟ ΧΡΟΝΟ	41

6.5.1	Συντήρηση Δειγμάτων Με Δ/μα Θυμολής	41
6.5.2	Συντήρηση Δειγμάτων Στην Κατάψυξη	43
6.6	ΠΡΟ-ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΣΚΕΥΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΚΑΙ ΓΥΑΛΙΚΩΝ	44
7.	ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ-ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ	45
7.1	ΔΙΑΛΥΤΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΣ	45
7.1.1	Μέθοδος Του Βαναδομολυβδοφωσφορικού οξέος	46
7.1.2	Μέθοδος Του Χλωριούχου Κασσιτέρου	49
7.1.3	Μέθοδος Του Ασκορβικού οξέος	53
7.2	ΟΞΙΝΑ ΥΔΡΟΛΥΤΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΣ	57
7.3	ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΣ	60
7.3.1	Χώνευση Με Υπερθειικό Κάλιο (Persulfate Digestion Method)	61
8.	ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΕΙΣ ΜΕΤΑΞΥ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ	
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ	65	
8.1	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΦ/ΤΡΙΑΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ ..	65
8.1.1	Συσχετισμός Της Μεθόδου Του Χλωριούχου Κασσιτέρου Και Ιοντικής Χρωματογραφίας	65
8.1.2	Συσχετισμός Της Μεθόδου Του Ασκορβικού Οξέος Και Ιοντικής Χρωματογραφίας	66
8.2	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ	67
8.2.1	Σύγκριση Των Μεθόδων Stannous Και Ascorbic	67
8.2.2	Σύγκριση Των Μεθόδων Vanadate Και Stannous	68
9.	ΕΛΕΓΧΟΙ ΚΑΙ ΔΟΚΙΜΕΣ	69
9.1	ΜΕΣΟ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΦΩΣΦΟΡΟΥ	69
9.2	ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΓΝΩΣΤΗΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ (STANDARD ADDITION METHOD)	71
9.2.1	Standard Addition Method Για Διαλυτό Φώσφορο	72
9.2.2	Standard Addition Method Για Οργανικό Φώσφορο	73
10.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	75
10.1	ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΠΑΡΑΓΡΑΦΟΣ	75
10.2	ΑΝΟΡΓΑΝΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΣ	77
10.2.1	Υγρή Εναπόθεση DIP Και TRP	77

10.2.2	Αερολύματα.....	80
10.2.2.1	Χρονική και Εποχική Διακύμανση DIP και TIP.....	80
10.2.2.2	Προέλευση Αερίων Μαζών και Επίπεδα DIP και TIP	83
10.2.2.3	Συσχέτιση Επιπέδων Ca^{+2} και TIP.....	86
10.3	ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ DIP ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ	88
10.4	ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΣ	91
10.4.1	Υγρή Εναπόθεση DOP	92
10.4.2	Ξηρή Εναπόθεση DOP	93
11.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	95
11.1	ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ (Ατμοσφαιρικός λόγος DIN/DIP και Θαλάσσια παραγωγικότητα)	95
11.2	ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ	97
12.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	99

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 την σημερινή του μορφή, αλλά και αποτέλεσε την γενεσιουργό αιτία για την δημιουργία της ζωής.

Η όποια πολιτισμική εξέλιξη του ανθρώπινου είδους είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με το νερό: τις λίμνες, τα ποτάμια, 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 την 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: *την 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 φυτοπλαγκτόν, 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 έχει παρατηρηθεί, λόγω της αυξημένης ατμοσφαιρικής εναπόθεσης θρεπτικών συστατικών, 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:

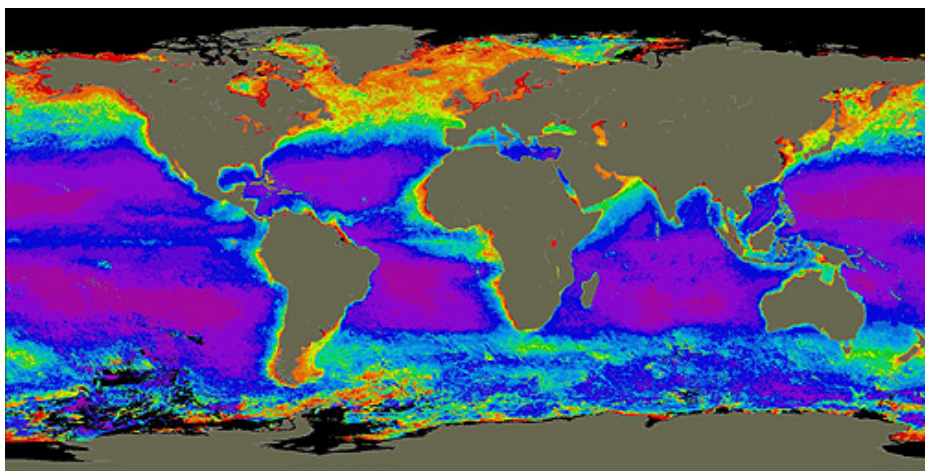
«...και μετεβλήθησαν εις αίμα πάντα τα ύδατα του ποταμού και τα οψάρια, τα εν τω ποταμῷ ετελεύτησαν και ο ποταμός εβρώμισεν, ὡσπερ οἱ Αἰγύπτιοι δεν ἠδύναντο να πίνωσιν ὕδωρ εκ του ποταμού και ἦτο αἷμα καθ’ ὅλην την γην της Αἰγύπτου... και συνεπληρώθησαν ἐπτά ἡμέραι, ἀφού ο Κύριος ἐκτύπησεν τον ποταμόν».

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 την διείσδυση του φωτός στα κατώτερα στρώματα και εν τέλει οδηγεί στην 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 και ο φώσφορος, 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 φυτοπλαγκτόν, 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 στην 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 την 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 ΑΖΩΤΟΥ ΚΑΙ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

Τόσο το άζωτο όσο και ο φώσφορος απαντώνται σε διάφορες μορφές στην 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, καθοριστικές για την ιδιαίτερη σημασία του κάθε στοιχείου στην επιβίωση μιας 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 συντελούνται 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. Το μεγαλύτερο ποσοστό φωσφόρου και αζώτου 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.

Είναι λοιπόν επιβεβλημένη η μελέτη της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης, ώστε να μπορούν να εξαρθούν αξιόπιστα συμπεράσματα για την αλληλεπίδρασή της με την παραγωγικότητα μιας θαλάσσιας περιοχής. Η ανάγκη αυτή είναι πιο επιτακτική στις oligοτροφικά οικοσυστήματα, όπου ο ρόλος της ατμόσφαιρας, κυρίως κατά την θερινή περίοδο, αναμένεται να είναι καθοριστικός.

Η τάση 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 την 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 την βιομηχανική και αγροτική ανάπτυξη (Howarth et al. 1996).

Η αυξημένη εναπόθεση θρεπτικών συστατικών, μεταξύ των οποίων και ο φώσφορος, 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. Αν και το θέμα παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον ελάχιστες είναι οι εργασίες που έχουν πραγματοποιηθεί τόσο στη Μεσόγειο, όσο και στις υπόλοιπες περιοχές του κόσμου.

Τα παραπάνω στοιχεία λοιπόν κάνουν την Μεσόγειο μια περιοχή ιδιαίτερα πρόσφορη για μελέτη. Χρήσιμο λοιπόν σε αυτό το σημείο είναι να αναφερθούν τα γενικά χαρακτηριστικά αλλά και κάποιες από τις ιδιαιτερότητες της συγκεκριμένης περιοχής μιας και σε αυτήν εστιάζει η παρούσα εργασία.

3. ΜΕΣΟΓΕΙΟΣ ΘΑΛΑΣΣΑ

3.1 Η ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΗΣ ΜΕΣΟΓΕΙΟΥ

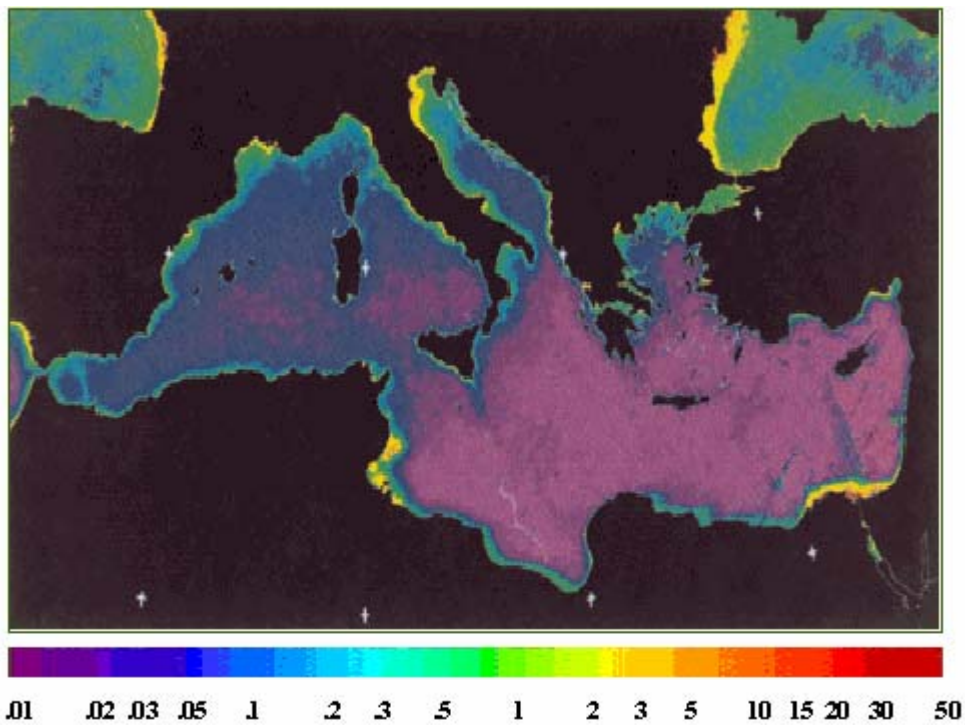
Η Μεσόγειος είναι μια σχεδόν κλειστή θάλασσα με μόνη δίοδο επικοινωνίας με τον Ατλαντικό ωκεανό από τα δυτικά, μέσω των στενών του Γιβραλτάρ. Στα Βόρεια συνορεύει με την Ευρωπαϊκή Ήπειρο, ενώ στα Νότια οριοθετείται από την ευρεία Βόρειο-Αφρικανική ζώνη.

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).



Η θαλάσσια κυκλοφορία στην Μεσόγειο επηρεάζεται από το ‘μικροκλίμα’ της ευρύτερης περιοχής, από την ελλιπή ύπαρξη γλυκών νερών αλλά και από την ιδιαίτερη θαλάσσια κυκλοφορία που χαρακτηρίζει τα στενά του Γιβραλτάρ, γνωστή ως *west-east anti estuarine circulation*. Το φαινόμενο αυτό ουσιαστικά αντιπροσωπεύει την ανταλλαγή νερών μεταξύ της Μεσογείου και του Ατλαντικού ωκεανού και πιο συγκεκριμένα την εισροή επιφανειακών νερών από τον Ατλαντικό και την αντίστοιχη εκροή βαθιών Μεσογειακών νερών.

Η Μεσόγειος θάλασσα θεωρείται ως μία από τις πιο ολιγοτροφικές περιοχές στον κόσμο, όσον αφορά στην πρωτογενή παραγωγή και στις συγκεντρώσεις θρεπτικών αλάτων και χλωροφύλλης ‘α’. Χαρακτηριστικό της περιοχής είναι ότι παρατηρείται διαβάθμιση στη συγκέντρωση των θρεπτικών της συστατικών, και πιο συγκεκριμένα μείωση τους, από τα δυτικά προς τα ανατολικά της Μεσογειακής λεκάνης. Η ιδιαιτερότητα αυτή έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μειωμένων ποσοτήτων χλωροφύλλης ‘α’ στην ΝΑ περιοχή της Μεσογείου. Το συγκεκριμένο φαινόμενο, που είναι εύκολο να παρατηρηθεί με τη βοήθεια δορυφόρων (Εικόνα 2), ουσιαστικά αποτελεί επιβεβαίωση της υπόθεσης πολλών ερευνητών ότι το Ανατολικό κομμάτι της Μεσογείου είναι πιο ολιγοτροφικό σε σχέση με το Δυτικό.



Εικόνα 2 : Μέση τιμή χλωροφύλλης "α" σε mg/m^3 (1979-1982), δορυφορικά δεδομένα

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. Έτσι παρεμποδίζεται η συγκέντρωση χημικών ενώσεων και ιχνοστοιχείων στα μεσαία και βαθιά θαλάσσια ύδατα και κατά συνέπεια και στα ιζήματα του πυθμένα, με αποτέλεσμα την περιορισμένη εσωτερική ανακύκλωσή τους.

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 (dense) νερών κατά τη χειμερινή περίοδο οδηγεί σε έντονη κάθετη ανάμιξη, συμβάλλοντας έτσι στην εσωτερική αναγέννηση θρεπτικών και διευκολύνοντας την πρόωμη αύξηση της πρωτογενούς παραγωγής (Bethoux 1989). Καθ' 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).

3.2 ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟΣ- Δυναμική Και Ιδιαίτερα Χαρακτηριστικά

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. Αν κάποιο από τα συστατικά αυτά 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 υποστήριζαν 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 σημαντικότερος για την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτόν. 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 η παρούσα μελέτη, είναι 26.8 (Krom et al. 1991, 1992). Τα παραπάνω αποτελούν ένδειξη ότι για το Ανατολικό τουλάχιστον κομμάτι της Μεσογείου, ο φώσφορος είναι το ρυθμιστικό στοιχείο 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).

Τα παραπάνω στοιχεία κάνουν την Ανατολική Μεσόγειο μια περιοχή ιδιαίτερα πρόσφορη και ενδιαφέρουσα για μελέτη.

Παρά το ότι έχουν γίνει κάποιες εργασίες σχετικές με το θέμα, ο ρόλος της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης θρεπτικών συστατικών στη παραγωγικότητα των θαλάσσιων οικοσυστημάτων δεν έχει ακόμα αποσαφηνιστεί σε ικανοποιητικό βαθμό. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η σημασία του αζώτου για την παραγωγικότητα μιας περιοχής έχει εκτιμηθεί κατά τη διάρκεια μόλις τριών 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 Μεσογείου 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. 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 Kouvarakis 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.

Έτσι λοιπόν προκύπτει ένα ενδιαφέρον ερώτημα, το οποίο έδωσε και το έναυσμα για την παρούσα διατριβή:

Γιατί η ΝΑ Μεσόγειος έχει ακόμα ολιγοτροφικό χαρακτήρα, παρότι της παρέχονται οι απαιτούμενες ποσότητες σε άζωτο για να αναπτυχθεί;

Η απάντηση βρίσκεται στο ότι η ολιγοτροφικότητα της περιοχής θα πρέπει να ρυθμίζεται από άλλο θρεπτικό συστατικό εκτός του αζώτου. Έχει προταθεί ότι τα στοιχεία κλειδιά για το συγκεκριμένο θαλάσσιο οικοσύστημα μπορεί να είναι είτε ο φώσφορος (Krom et al. 1991, Kouvarakis et al. 2001) ή/και ο σίδηρος (Guieu et al. 2002).

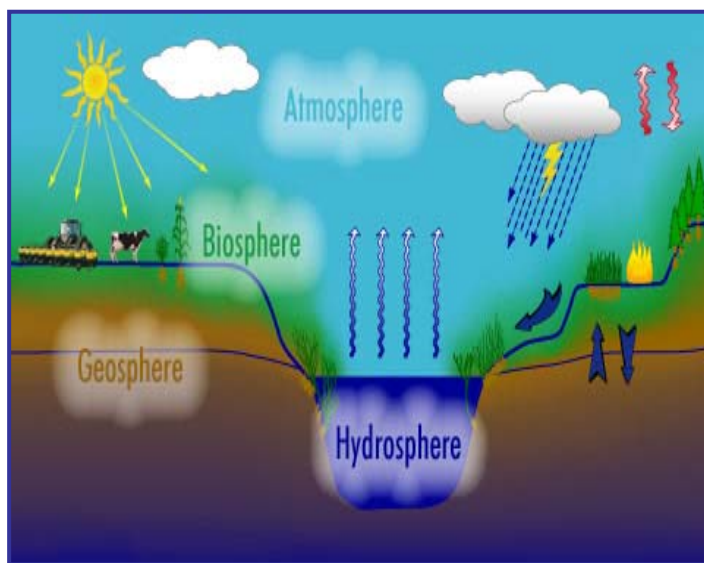
Η παρούσα εργασία εστιάζει σε ένα από τα παραπάνω θρεπτικά συστατικά: τον *φώσφορο*. Κρίνεται λοιπόν σκόπιμο στη συνέχεια να παρατεθούν κάποια γενικά στοιχεία για τον κύκλο του φωσφόρου, τη βιοδιαθεσιμότητα και τη σημασία του για την ανάπτυξη και διατήρηση της ζωής σε πολλά ηπειρωτικά και θαλάσσια οικοσυστήματα.

4. ΦΩΣΦΟΡΟΣ

4.1 Ο ΚΥΚΛΟΣ ΤΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

Ο φώσφορος, το 15ο 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 διαίωσιση 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 αν και δεν υφίσταται σε αέρια κατάσταση, 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. Μέρους των φωσφορικών που είναι παγιδευμένα στα πετρώματα, όταν οι συνθήκες του εδάφους είναι κατάλληλες, απελευθερώνονται στο περιβάλλον ως ορθοφωσφορικά.



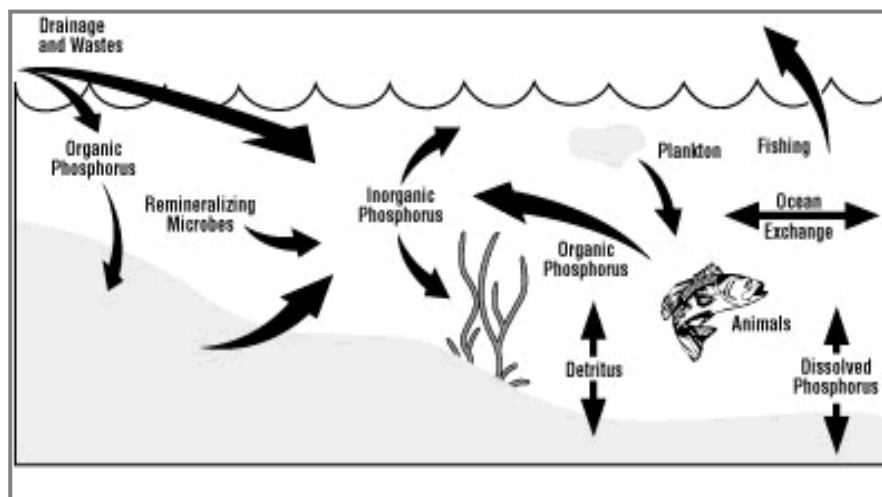
Όπως τα εδάφη στην ξηρά, έτσι και τα ιζήματα στον πυθμένα των ωκεανών και των λιμνών μπορούν να λειτουργήσουν ως αποθήκες φωσφόρου. Τα επιπλέοντα σωματίδια πλούσια σε φωσφορικά καθιζάνουν σταδιακά στο βυθό. Αυτή η συνεχώς επαναλαμβανόμενη διαδικασία καθίζησης οδηγεί τελικά στη μόνιμη απομάκρυνση κάποιων ποσοτήτων φωσφόρου από τη βιοκυκλοφορία, μιας και αυτές ‘θάβονται’ τόσο βαθιά που η επανείσοδός 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 φώσφορος 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 φωσφόρου που έχει προσλάβει. Έτσι ο ανόργανος φώσφορος είναι και πάλι στη διάθεση των μικροοργανισμών για επαναχρησιμοποίηση.

Τα παραπάνω δίδονται σχηματικά στην εικόνα που ακολουθεί:



Εικόνα 3: Ο κύκλος του φωσφόρου σε ένα υδατικό οικοσύστημα (USEPA 1987)

Ένας επιπλέον λόγος για το ιδιαίτερο ενδιαφέρον που παρουσιάζει ο κύκλος του φωσφόρου στο νερό είναι και το γεγονός ότι τα φωσφορικά άλατα συμμετέχουν σε σημαντικό βαθμό στους διάφορους μηχανισμούς διασποράς και κατανομής των μεταλλικών ιόντων στους υδάτινους αποδέκτες.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να αναφερθεί ότι τα φωσφορικά από μόνα τους δεν είναι δυσμενή για την *ανθρώπινη υγεία*. Όταν όμως απαντώνται σε αυξημένα επίπεδα, τότε 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 στα ιζήματα και στα ύδατα και αποτελούν 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 ανάπτυξη της βιομάζας των φυκών και η δημιουργία ευτροφικών συνθηκών δεν αρκεί να υιοθετηθεί απλά μια κάποια πολιτική πρόληψης και 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.

4.2 ΠΗΓΕΣ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

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 1 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 εντατική ανάπτυξη της γεωργίας. Οι εκτιμήσεις για την προβιομηχανική περίοδο βασίστηκαν σε δεδομένα από ιζήματα.

Πίνακας 1: 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>
<i>Σήμερα</i>				
	<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
<i>Προβιομηχανική περίοδος</i>				
	<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.

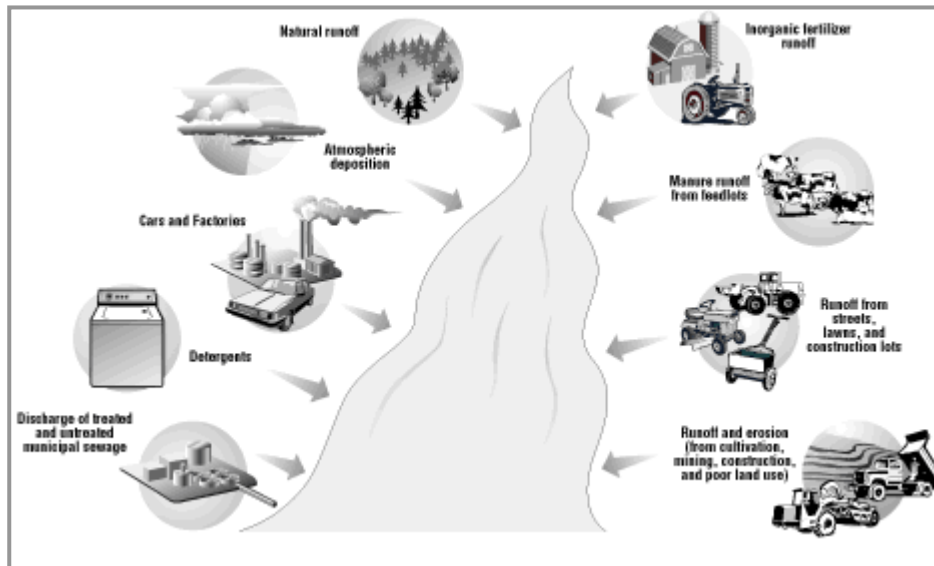
Επιπλέον η ευρεία χρήση γεωργικών λιπασμάτων, πλούσιων σε άζωτο και φώσφορο, έχει αλλάξει κατά πολύ τους βιογεωχημικούς κύκλους αυτών των στοιχείων, αυξάνοντας κατά πολύ τις συγκεντρώσεις τους.

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 P₄O₁₀, το οποίο εξαχνώνεται σε θερμοκρασίες πάνω των 360°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 βίο-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 4: Οι κυριότερες πηγές φωσφόρου σε ένα υδατικό οικοσύστημα.

4.3 ΜΟΡΦΕΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

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** (πύρο-, μέτα-, και άλλα πολυφωσφορικά ιόντα) και
3. **Οργανικά συνδεδεμένα ιόντα**

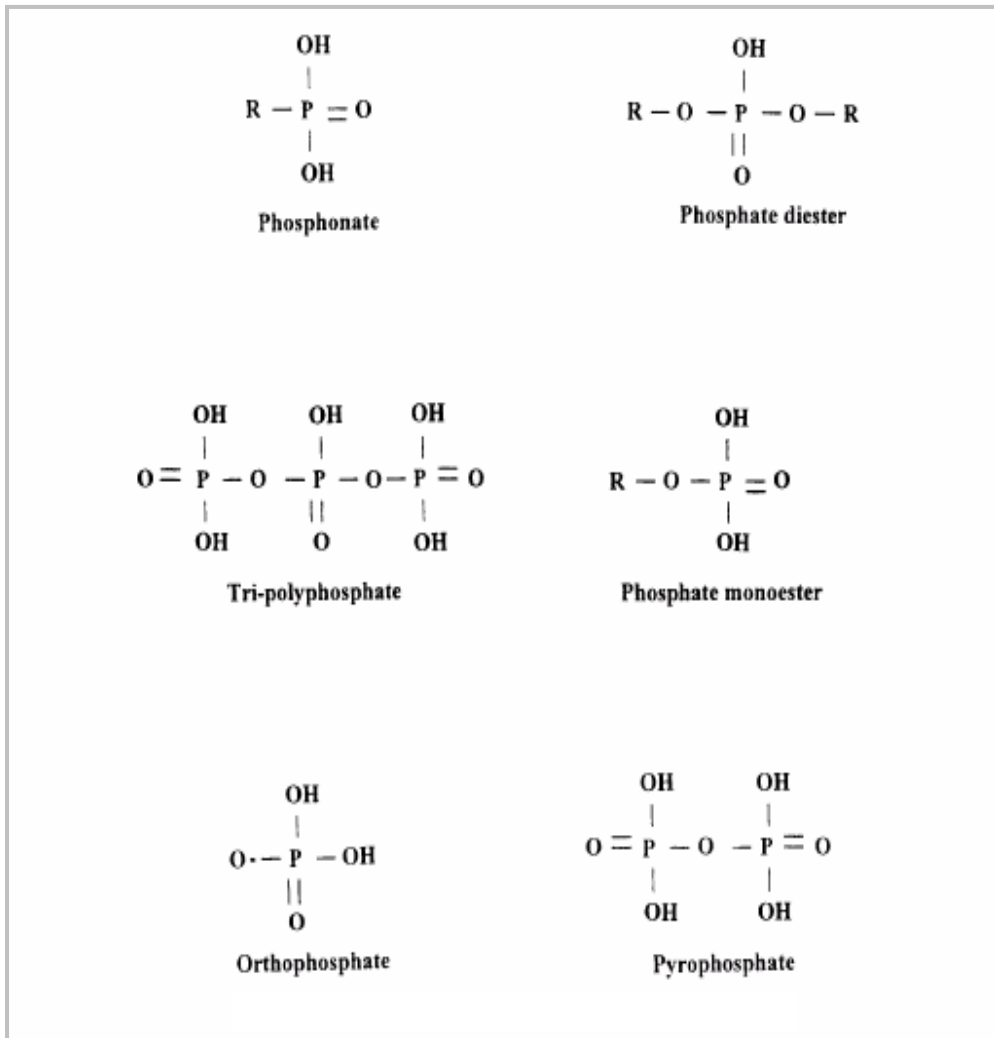
Οι παραπάνω τρεις κατηγορίες των φωσφορικών ενώσεων μπορεί να είναι είτε διαλυτές (π.χ. άλατα των αλκαλίων), είτε αδιάλυτες (κυρίως άλατα του ασβεστίου, ως αιωρούμενα στερεά).

Στον Πίνακα 2 δίδονται κάποιες από τις συχνότερα απαντώμενες μορφές φωσφόρου στη φύση:

Πίνακας 2: Μορφές φωσφόρου στη φύση

<p>Μονοφωσφορικά ιόντα (<i>Monophosphates</i>)</p>	<p>orthophosphoric acid, H_3PO_4</p> <p>sodium phosphate, NaH_2PO_4</p> <p>disodium phosphate, Na_2HPO_4</p> <p>diammonium phosphate, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$</p> <p>trisodium phosphate, Na_3PO_4</p>
<p>Πολυφωσφορικά ιόντα και φωσφορικοί εστέρες (<i>Polyphosphates</i>)</p>	<p>pyrophosphate, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$</p> <p>tripolyphosphate, $\text{P}_3\text{O}_{10}^{4-}$</p> <p>trimetaphosphate, $\text{P}_3\text{O}_9^{3-}$</p> <p>hexametaphosphate $(\text{PO}_3)_6^{3-}$</p>
<p>Πολυφωσφορικά που υδρολύονται σε υδατικά διαλύματα σχηματίζοντας μονοφωσφορικά ιόντα</p>	<p>$\text{P}_2\text{O}_7^{4-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HPO}_4^{2-}$</p>
<p>Οργανικά φωσφορικά ιόντα</p>	<p>DNA, RNA, ATP και φωσφολιπίδια</p>

Στην Εικόνα 5 δίδεται η χημική δομή των πιο κοινών φωσφορικών ενώσεων σε ένα υδάτινο περιβάλλον (Kolowith et al. 2001).



Εικόνα 5: Δομή των συχνότερα απαντώμενων στο υδατικό περιβάλλον φωσφορικών ενώσεων

4.4 ΒΙΟΔΙΑΘΕΣΙΜΟΤΗΤΑ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

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 το συγκεκριμένο στοιχείο. 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 $340\mu\text{mol P m}^{-2}$ (Guieu and Thomas 1996). Η θεωρητική αυτή προσέγγιση φαίνεται αρκετά υψηλή, αλλά αν ληφθεί υπ' όψιν το γεγονός ότι η μέγιστη διαλυτότητα του φωσφόρου αυτής της προέλευσης (κυρίως

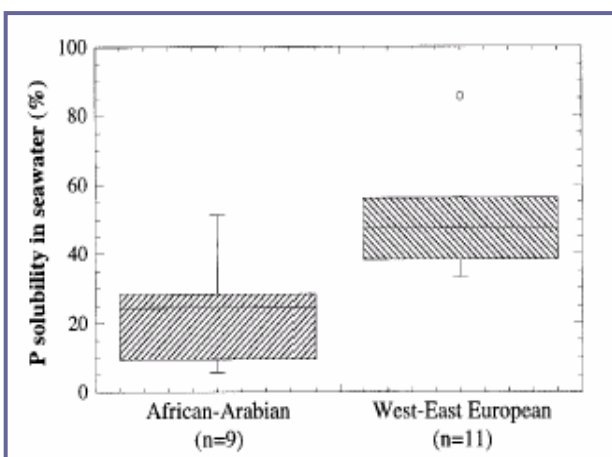
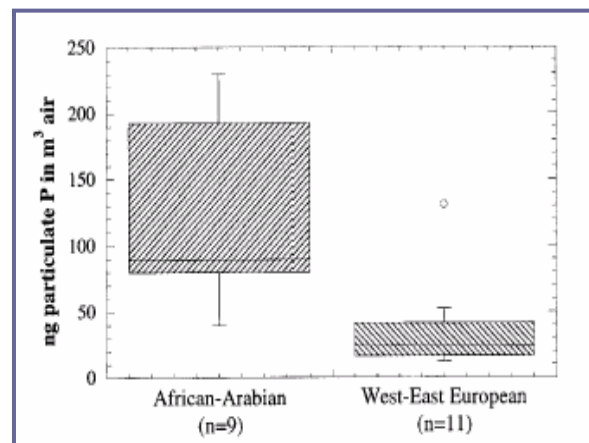
απατίτης), είναι το πολύ 8% (Lepple 1975), τότε η εναπόθεση φωσφόρου μειώνεται στα $27 \mu\text{mol P m}^{-2}$.

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

Στις Εικόνες 6 και 7 φαίνονται κάποια από τα αποτελέσματά της προαναφερθείσας εργασίας για την διαλυτότητα του σωματιδιακού ανόργανου φωσφόρου στο θαλασσινό νερό, ανάλογα με την προέλευση των αέριων μαζών (διάκριση σε δύο τομείς: Νοτιοδυτική Ευρώπη και Αφρική-Αραβία).

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

Εικόνα 6



Εικόνα 7

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

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

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

Στα επιφανειακά ύδατα των ολιγοτροφικών περιοχών ο διαλυτός οργανικός φώσφορος (DOP) αποτελεί ένα σημαντικό μέρος από τα συνολικά αποθέματα διαλυτού φωσφόρου (Jackson and Williams 1985, Karl and Yanagi 1997). Η αναγέννηση φωσφόρου λοιπόν από την διαλυμένη οργανική ύλη είναι μια δυναμικά σημαντική πηγή βιοδιαθέσιμου φωσφόρου. Στα υδατικά στρώματα ανάλογα με την εποχή έχει παρατηρηθεί ταχύτατη μετατροπή του οργανικού φωσφόρου σε ανόργανο, πράγμα που συμβάλει στον εμπλουτισμό των επιπέδων ανόργανου φωσφόρου και υποστηρίζει ένα σεβαστό ποσοστό νέας παραγωγής (Benitez-Nelson and Buesseler 1999).

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

5. ΣΤΟΧΟΙ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

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

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

Μέχρι σήμερα δύο είναι οι σημαντικότερες εργασίες που εστιάζουν στην Μεσόγειο θάλασσα αυτές των Bergametti και Herut-Krom, 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.

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 και όξινα υδρολυτού φωσφόρου σε δείγματα αερολυμάτων. Δυστυχώς όμως ο αριθμός φίλτρων που συνέλεξαν ήταν περιορισμένος (μόλις 20 φίλτρα) και η δειγματοληψία διήρκησε 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.

Η μελέτη των Bergametti et al. (1992) εστιάζει στην Δυτική Μεσόγειο, πράγμα που δεν επιτρέπει την αβίαστη γενίκευση των συμπερασμάτων τους και στο Ανατολικό κομμάτι της Μεσογείου.

Ο κύριος στόχος της εργασίας λοιπόν είναι η πληρέστερη διερεύνηση του ρόλου της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης του φωσφόρου στην παραγωγικότητα της Ανατολικής

Μεσογείου, μέσω μιας ολοκληρωμένης σειράς δεδομένων που να επιτρέπουν την διεξαγωγή συμπερασμάτων σε ετήσια βάση.

Τα παραπάνω σε συνδυασμό με παράλληλη μελέτη της εναπόθεσης του αζώτου θα επιτρέψει την κατανόηση του ρόλου της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης στην ολιγοτροφικότητα της περιοχής.

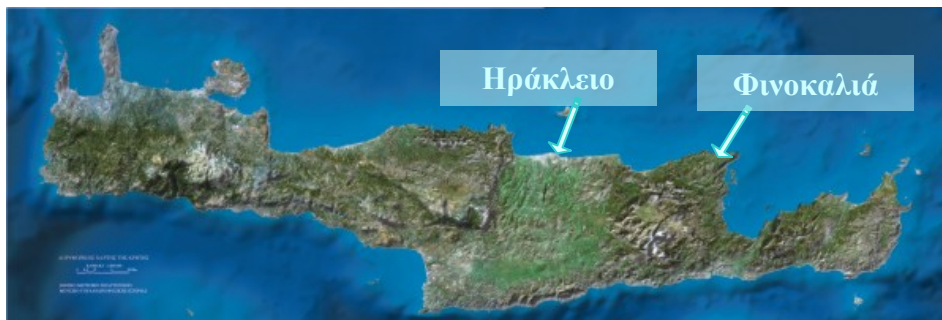
Πιο συγκεκριμένα στην παρούσα εργασία επιδιώκονται τα ακόλουθα:

- Εφαρμογή των αναλυτικών φασματοφωτομετρικών τεχνικών για την μέτρηση διαφόρων μορφών ανόργανου (π.χ. ορθοφωσφορικών, όξινα υδρολυτών φωσφορικών) και οργανικού φωσφόρου.
- Σύγκριση των παραπάνω μεθόδων με άλλες τεχνικές και πιο συγκεκριμένα με την ιοντική χρωματογραφία, προκειμένου να πιστοποιηθεί η ακρίβεια και η εγκυρότητά τους.
- Διενέργεια ατμοσφαιρικών μετρήσεων προκειμένου να διευκρινιστεί η συμμετοχή της ατμόσφαιρας στην μεταφορά και εναπόθεση φωσφόρου στο θαλάσσιο οικοσύστημα της Α. Μεσογείου (μετρήσεις ιχνοποσοτήτων φωσφόρου τόσο σε δείγματα αερολυμάτων, όσο και σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης).
- Εξαγωγή συμπερασμάτων για την εναπόθεση φωσφόρου στην Ανατολική λεκάνη της Μεσογείου τόσο εποχιακά (δεδομένα ενός έτους) όσο και χωρικά (σύγκριση αποτελεσμάτων με δεδομένα άλλων περιοχών).

6. ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ

6.1 ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ – ΓΕΩΓΡΑΦΙΚΗ ΕΠΙΣΚΟΠΗΣΗ

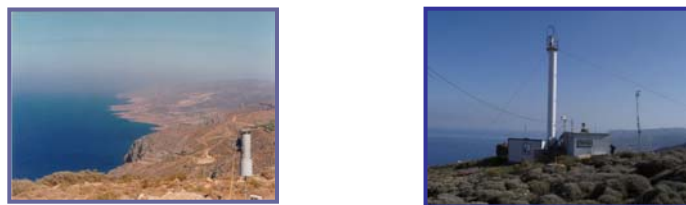
Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες πεδίου κατά τις οποίες συλλέχθηκαν δείγματα από δύο διαφορετικές ως προς τα χαρακτηριστικά τους περιοχές της Κρήτης: Ηράκλειο και Φινοκαλιά (Εικόνα 8).



Εικόνα 8: Γεωγραφική θέση σταθμών δειγματοληψίας (Ηράκλειο και Φινοκαλιά Κρήτης).

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.

Στον σταθμό που βρίσκεται στην *Φινοκαλιά Λασιθίου Κρήτης* ($25^{\circ}40'E$, $35^{\circ}20'N$) συλλέχθηκαν δείγματα ξηρής εναπόθεσης και αερολυμάτων.



Εικόνα 9: Φινοκαλιά-Κρήτης

Ο σταθμός (Εικόνα 9) βρίσκεται στα βόρεια παράλια της Κρήτης, στην κορυφή ενός υψώματος (130m) δίπλα στη θάλασσα, σε απόσταση 20km από κατοικημένες περιοχές.

Στον σταθμό που βρίσκεται στο *Ηράκλειο Κρήτης* ($25^{\circ}07'E$, $35^{\circ}20'N$), ένα από τα μεγαλύτερα αστικά κέντρα του νησιού, συλλέχθηκαν δείγματα υγρής εναπόθεσης. Ο δειγματολήπτης τοποθετήθηκε στον προαύλιο χώρο του Πανεπιστημίου Κρήτης, περίπου 5 χιλιόμετρα από το κέντρο της πόλης.

Στην παρούσα μελέτη θα γίνει λόγος για δύο ακόμα περιοχές:

- το *Erdemli*, μια απομακρυσμένη από μεγάλα αστικά κέντρα περιοχή στα Νότια παράλια της Τουρκίας
- και το *Ostriconi*, μια παραθαλάσσια περιοχή στην Κορσική.

Οι γεωγραφικές θέσεις των συγκεκριμένων σταθμών σημειώνονται στο χάρτη που ακολουθεί (Εικόνα 10).



Εικόνα 10: Γεωγραφική θέση των σταθμών δειγματοληψίας στην Τουρκία και την Κορσική.

6.2 ΜΕΘΟΔΟΙ ΣΥΛΛΟΓΗΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

6.2.1 Συλλογή Δειγμάτων Υγρής Εναπόθεσης

Ως *υγρή εναπόθεση* χαρακτηρίζεται το σύνολο των φυσικών διεργασιών (νέφη, ομίχλη, χιόνι, και κυρίως βροχή) που μεταφέρουν το όποιο ατμοσφαιρικό υλικό στην επιφάνεια της γης. Η *βροχή* αποτελεί 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.



Για τη συλλογή των δειγμάτων υγρής εναπόθεσης χρησιμοποιήθηκε ο *αυτόματος δειγματολήπτης Van Essen* (Εικόνα 11), ο οποίος ήταν τοποθετημένος σε ύψος 2 μέτρων περίπου πάνω από το έδαφος και έχει σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο ώστε να ανοίγει μόνο κατά τη διάρκεια της βροχόπτωσης, αποκλείοντας έτσι τη συνεισφορά της ξηρής εναπόθεσης.

Εικόνα 11: Δειγματολήπτης Van Essen (Παν/μιο Ηρακλείου Κρήτης).

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

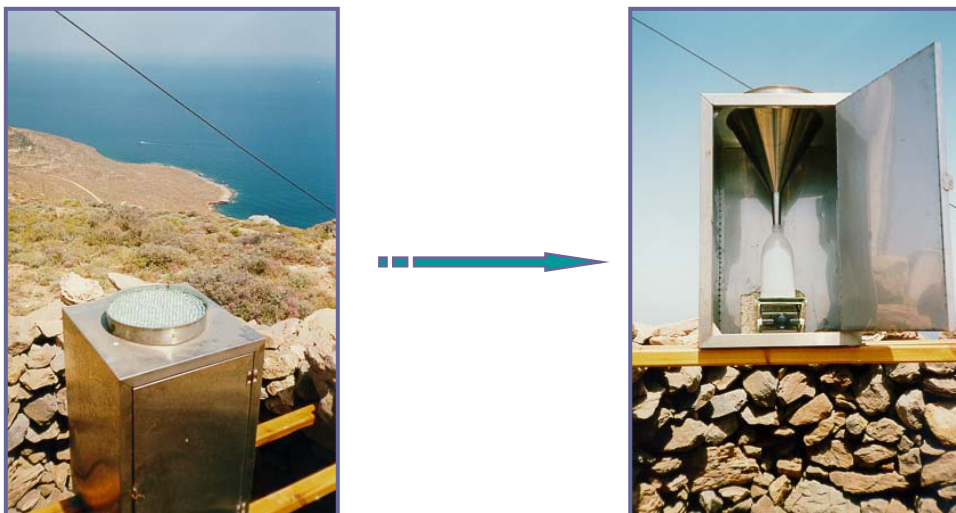
Τα χωνιά και τα δοχεία ξεπλένονται πριν και μετά από κάθε γεγονός βροχόπτωσης με υπερκαθαρό νερό (nanopure) για την απομάκρυνση τυχόν προσκολλημένων σωματιδίων και μικροοργανισμών. Ο δειγματολήπτης ξεπλένονταν και σε περιπτώσεις που δεν υπήρχε βροχόπτωση για περισσότερες από δυο-τρεις ημέρες για την αποφυγή ρύπανσης και ανάπτυξης μικροοργανισμών.

6.2.2 Συλλογή Δειγμάτων Ξηρής Εναπόθεσης

Ως *ξηρή εναπόθεση* χαρακτηρίζεται η άμεση μεταφορά και κατ' επέκταση απορρόφηση σωματιδίων στην επιφάνεια της γης (βλάστηση, εδάφη κτλ) (Fowler, 1980).

Για την συλλογή των δειγμάτων *ξηρής εναπόθεσης* χρησιμοποιήθηκε ο συλλέκτης που αναπαριστάται στην Εικόνα 12.

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 12: 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.

6.2.3 Συλλογή Αερολυμάτων

Για την συλλογή των *αερολυμάτων* χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα Teflon (PTFE Gelman ή Whatman, 47 mm, 0.45 μm). 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.

Η δειγματοληπτική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε δίδεται στην Εικόνα 13.



Εικόνα 13: Σχηματική αναπαράσταση δειγματολήπτη σωματιδιακής φάσης

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

6.3 ΠΕΡΙΟΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΩΝ

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζεται η χρονική περίοδος των δειγματοληψιών ανά περιοχή (Ηράκλειο-Φινοκαλιά), και ανά είδος δείγματος (υγρή, ξηρή εναπόθεση και αερολύματα)

Πίνακας 3: Συνοπτική παρουσίαση των δειγματοληψιών της παρούσας μελέτης

<i>ΠΕΡΙΟΧΗ</i>	<i>ΕΙΔΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ</i>	<i>ΧΡΟΝΙΚΟ ΔΙΑΣΤΗΜΑ</i>	<i>ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ</i>	<i>ΕΙΔΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ</i>
<i>Ηράκλειο</i>	Υγρή εναπόθεση	(09/1999) – (09/2000)	41	Συνολ. Αντιδρών Ανόργ P και Διαλυτός Ανόργανος P
<i>Φινοκαλιά</i>	Ξηρή εναπόθεση	(09/1999) – (09/2000)	41	Διαλυτός Ανόργανος P
<i>Φινοκαλιά</i>	Αερολύματα	(09/1999) – (09/2000)	85	Συνολικός Ανόργανος P και Διαλυτός Ανόργανος P
<i>Φινοκαλιά</i>	Υγρή εναπόθεση	(06/2001) – (06/2003)	40	Συνολικός Διαλυτός P, Διαλυτός P και Διαλυτός Οργανικός P
<i>Φινοκαλιά</i>	Ξηρή εναπόθεση	(06/2001) – (06/2003)	50	Συνολικός Διαλυτός P, Διαλυτός P και Διαλυτός Οργανικός P

6.4 ΣΥΝΤΗΡΗΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

6.4.1 Δείγματα Υγρής Και Ξηρής Εναπόθεσης

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.

Αξίζει να σημειωθεί ότι στα δείγματα συνολικής εναπόθεσης (bulk samples), δηλαδή στα δείγματα ταυτόχρονης συλλογής υγρής και ξηρής εναπόθεσης είχε γίνει προσθήκη διαλύματος θυμόλης (2.5g/l) στο αρχικό δοχείο δειγματοληψίας, προκειμένου να αποφευχθούν απώλειες ιόντων μιας και η χρονική διάρκεια της δειγματοληψίας ήταν αρκετά μεγάλη (περίπου 1 μήνας) (Ayers et al. 2003).

6.4.2 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 απώλεια στο περιεχόμενο των δειγμάτων σε φώσφορο.

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

6.5 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.

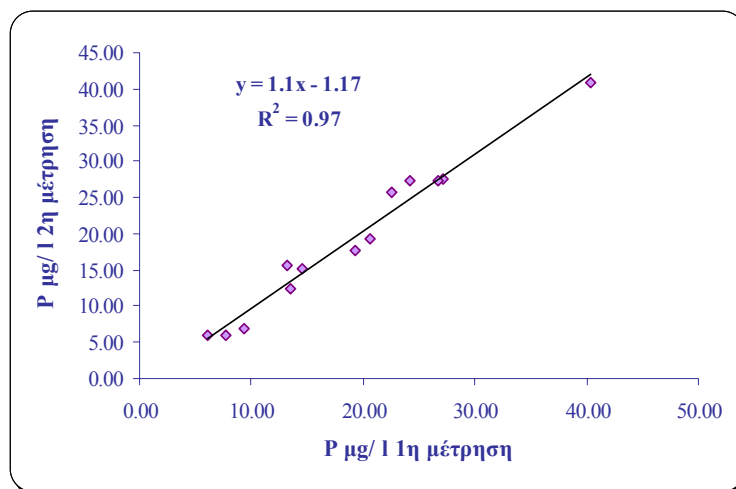
6.5.1 Συντήρηση Δειγμάτων Με Δ/μα Θυμώλης

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 (bulk samples) από το Ostriconi της Κορσικής, αφήνοντας να μεσολαβήσει ένα αρκετά μεγάλο χρονικό διάστημα μεταξύ των μετρήσεων (πάνω από ένας χρόνος → 1^η μέτρηση 09/02 και 2^η μέτρηση 12/03)

Οι τιμές που προέκυψαν από την πρώτη και δεύτερη ανάλυση παρουσιάζονται στον Πίνακα 4 και αναπαρίστανται γραφικά στην Εικόνα 14.

Πίνακας 4: Αποτελέσματα χημικών αναλύσεων(DIP) μεταξύ των οποίων έχει μεσολαβήσει διάστημα περίπου ενός χρόνου.

Δείγμα	1 ^η Μέτρηση (P µg/l)	2 ^η Μέτρηση (P µg/l)
07/ 2001	27.1	27.6
09/ 2001	14.5	15.2
10/ 2001	24.2	27.3
11/ 2001	13.5	12.4
12/ 2001	7.7	6.0
01/ 2002	9.3	7.0
02/ 2002	19.3	17.8
04/ 2002	20.6	19.4
05/ 2002	40.3	40.9
06/ 2002	13.2	15.5
07/ 2002	22.5	25.7
09/ 2002	26.7	27.3
10/ 2002	6.1	6.0



Εικόνα 14: Συσχέτιση δύο διαφορετικών μετρήσεων σε δείγματα συνολικής εναπόθεσης.

Η κλίση 1.1 ($r^2 = 0.97$) δείχνει την καλή συμφωνία μεταξύ των τιμών των δύο μετρήσεων, πράγμα που οδηγεί στο συμπέρασμα ότι 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.

6.5.2 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 (αυτές 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) από τη συγκεκριμένη συσχέτιση προκύπτει το συμπέρασμα ότι 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.

6.6 ΠΡΟ-ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΣΚΕΥΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΚΑΙ ΓΥΑΛΙΚΩΝ

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 $\frac{1}{2}$ 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!

7. ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ-ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ

7.1 ΔΙΑΛΥΤΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΣ

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.

7.1.1 Μέθοδος Του Βαναδομολυβδοφωσφορικού οξέος

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

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

Οργανολογία:

Φασματοφωτόμετρο:

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

Εύρος P (mg/l)	Μήκος Κύματος (nm)
1.0-5.0	400
2.0-10	420
4.0-18	470

Παρεμποδίσεις (Interferences)

Το αρσενικό και το πυρίτιο δύναται να προκαλέσουν θετική παρεμπόδιση στις περιπτώσεις που το δείγμα θερμαίνεται.

Αρνητική παρεμπόδιση προκαλούν το φθόριο, το θόριο, το βισμούθιο, τα σουλφίδια, τα θειοκυανιούχα άλατα και η περίσσεια μολυβδαινίου.

Αντιδραστήρια

- *Vanadate-Molybdate reagent*

Διάλυμα A →

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

Διάλυμα B →

1.25g ammonium metavanadate (NH_4VO_3) διαλύονται σε 300ml υπερκαθαρού νερού με θέρμανση έως βρασμού. Ακολουθεί ψύξη και προσθήκη 330ml πυκνού διαλύματος HCl.

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

- *Πρότυπο διάλυμα φωσφορικών ιόντων*

Για την παρασκευή του πρότυπου διαλύματος διαλύονται 219.5g KH_2PO_4 σε 1l υπερκαθαρού νερού, ώστε η τελική συγκέντρωση του διαλύματος να είναι περίπου 50μg P (ή PO_4^{-3}) ανά 1ml διαλύματος.

Ανάπτυξη Χρώματος

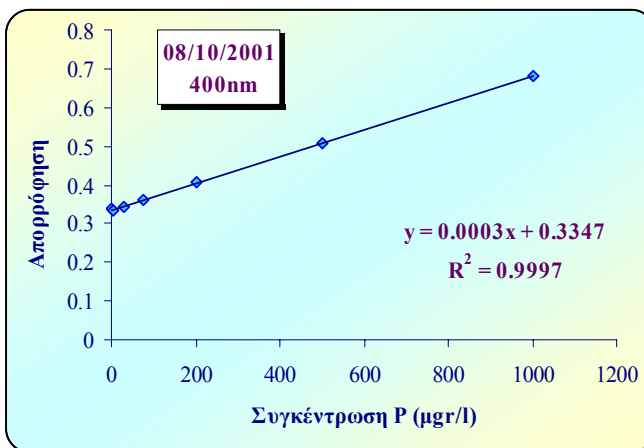
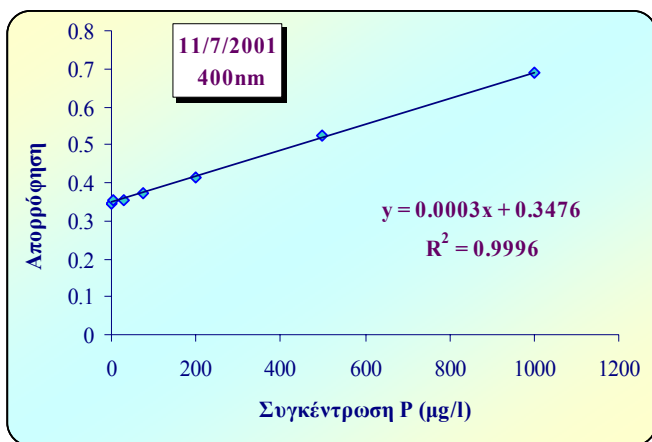
Σε δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετούνται 20ml δείγματος και προστίθενται 6ml vanadate-molybdate reagent. Ο σωλήνας σκεπάζεται με parafilm και ακολουθεί ισχυρή ανάδευση. Το διάλυμα αφήνεται σε ησυχία για 10 λεπτά (τουλάχιστον), προκειμένου να γίνει η ανάπτυξη χρώματος και στη συνέχεια μετριέται η απορρόφηση του στο φασματοφωτόμετρο, σε μήκος κύματος 400nm.

Το χρώμα μένει σταθερό για μέρες και η ένταση του δεν επηρεάζεται από διαφοροποιήσεις της θερμοκρασίας.

Πρότυπη καμπύλη

Παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα φωσφορικών ιόντων συγκεντρώσεων 0-1000μg P/l.

Στην Εικόνα 15 αναπαρίσταται γραφικά η σχέση της συγκέντρωσης φωσφόρου του δείγματος ως προς την απορρόφηση για δύο εργαστηριακές ημέρες που απέχουν αρκετούς μήνες μεταξύ τους. Η συσχέτιση των δύο μεγεθών παρέμεινε σταθερή (επαναλήψιμη κλίση στο 0.0003).

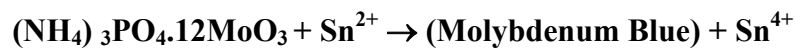


Εικόνα 15: Πρότυπες καμπύλες φωσφορικών (Μεθόδου του Βαναδομολυβδοφωσφορικού οξέος).

7.1.2 Μέθοδος Του Χλωριούχου Κασσιτέρου

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

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



Όριο ανίχνευσης: Για την συγκεκριμένη μέθοδο η ελάχιστη ανιχνεύσιμη συγκέντρωση, φτάνει στα 3 μg P ανά λίτρο.

Εύρος P (mg/l)	Light Path (cm)
0.30-2.0	0.5
0.1-1.0	2.0
0.007-0.2	10.0

Οργανολογία:

Φασματοφωτόμετρο

Προτεινόμενο μήκος κύματος για υδατικά διαλύματα τα 690nm, μιας και τότε παρατηρείται μέγιστη απορρόφηση.

Παρεμποδίσεις (Interferences)

Το αρσενικό και το πυρίτιο δύναται να προκαλέσουν θετική παρεμπόδιση στις περιπτώσεις που το δείγμα θερμαίνεται.

Αρνητική παρεμπόδιση προκαλούν το φθόριο, το θόριο, το βισμούθιο, τα σουλφίδια, τα θειοκυανιούχα άλατα και η περίσσεια μολυβδαινίου.

Αντιδραστήρια

- *Διάλυμα μολυβδαινικού αμμωνίου ή Ammonium Molybdate Reagent I*

Σε 400ml υπερκαθαρού νερού διαλύονται με ιδιαίτερη προσοχή 280ml πυκνού H_2SO_4 . Αφού έχει ψυχθεί το διάλυμα, γίνεται προσθήκη διαλύματος 25g μολυβδαινικού αμμωνίου [ammonium molybdate, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \times 4H_2O$] το οποίο έχει προηγουμένως διαλυθεί σε 175ml υπερκαθαρού νερού. Ακολουθεί αραίωση σε τελικό όγκο ενός λίτρου.

- *Χλωριούχος κασσίτερος*

Σε 100ml γλυκερόλης διαλύονται 2.5g $SnCl_2 \times 2H_2O$. Για να επιτευχθεί πληρέστερη διάλυση συνίσταται θέρμανση σε υδρόλουτρο και ανάδευση. Το αντιδραστήριο είναι αρκετά σταθερό και δεν απαιτεί ιδιαίτερες συνθήκες συντήρησης και αποθήκευσης.

- *Πρότυπο διάλυμα φωσφορικών ιόντων*

Για την παρασκευή του πρότυπου διαλύματος διαλύονται 219.5g Δις-όξινου φωσφορικού καλίου (KH_2PO_4) σε 1 λίτρο υπερκαθαρού νερού, ώστε η τελική συγκέντρωση του διαλύματος να είναι περίπου 50μg P (ή PO_4^{-3}) ανά 1ml διαλύματος.

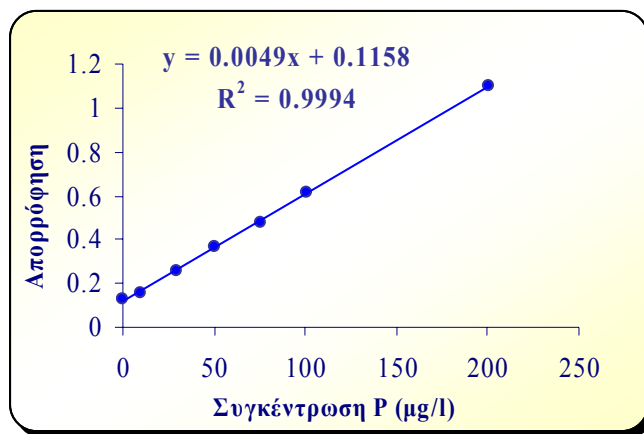
Ανάπτυξη Χρώματος και Μέτρηση Απορρόφησης

Σε δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετούνται 20ml δείγματος και προστίθενται αρχικά 0.8ml διάλυμα μολυβδαινικού αμμωνίου και στην συνέχεια 0.1ml διαλύματος χλωριούχου κασσιτέρου. Ο σωλήνας σκεπάζεται με parafilm και ακολουθεί ισχυρή ανάδευση.

Τόσο ο ρυθμός ανάπτυξης του χρώματος, όσο και η έντασή του επηρεάζονται άμεσα από τις όποιες θερμοκρασιακές αλλαγές του δείγματος. Συγκεκριμένα αύξηση της θερμοκρασίας κατά $1^\circ C$, προκαλεί αύξηση 1% στην ένταση του χρώματος του διαλύματος. Για το λόγο αυτό τα δείγματα, τα πρότυπα διαλύματα και τα αντιδραστήρια πρέπει να διατηρούνται σε θερμοκρασίες μεταξύ των 20 και $30^\circ C$ και να μην έχουν μεταξύ τους θερμοκρασιακή διαφορά μεγαλύτερη των $2^\circ C$. Προκειμένου λοιπόν να επιτευχθεί ομοιογενής θερμοκρασία για όλα τα δείγματα, ώστε να εξασφαλιστεί η αντικειμενικότητα των μετρήσεων, οι δοκιμαστικοί σωλήνες τοποθετούνται σε υδρόλουτρο.

Το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία τουλάχιστον για 10 λεπτά, αλλά όχι παραπάνω από μισή ώρα, προκειμένου να γίνει η ανάπτυξη χρώματος και στη συνέχεια γίνεται μέτρηση της απορρόφησης του στο φασματοφωτόμετρο, σε μήκος κύματος 690nm. Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε ως βέλτιστος χρόνος από πρακτικής σκοπιάς τα 11 λεπτά για τις μετρήσεις όλων των δειγμάτων, ώστε να υπάρχει ομοιογένεια στο χειρισμό τους. Τα 11 λεπτά είναι ιδανικά μιας και παρέχουν αρκετό χρόνο προκειμένου να ολοκληρωθούν οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα, ενώ παράλληλα αποτελούν τον ελάχιστο δυνατό χρόνο ανάλυσης, αυξάνοντας έτσι τον αριθμό δειγμάτων που αναλύονται κάθε εργαστηριακή ημέρα.

Στην Εικόνα 16 αναπαρίσταται γραφικά η σχέση της συγκέντρωσης φωσφόρου του δείγματος ως προς την απορρόφηση. Η κλίση της ευθείας ήταν αρκετά σταθερή (επαναλήψιμη) με τιμή περίπου 0.0049.



Εικόνα 16: Πρότυπη καμπύλη φωσφορικών (μέθοδος του Χλωριούχου Κασσιτέρου).

Επαναληψιμότητα

Ένας άλλος πολύ σημαντικός παράγοντας που είναι χρήσιμο να εξεταστεί σε αυτό το σημείο είναι αυτός της επαναληψιμότητας των μετρήσεων της συγκεκριμένης μεθόδου μιας και αυτή είναι η μέθοδος χημικής ανάλυσης που εφαρμόστηκε στα περισσότερα δείγματα.

Προκειμένου λοιπόν να διευκρινιστεί ο παραπάνω στόχος, την ίδια εργαστηριακή ημέρα, έλαβε χώρα τριπλή χημική ανάλυση διαφόρων δειγμάτων Υγρής και Ξηρής εναπόθεσης (για διαλυτό φώσφορο→DIP) με την μέθοδο του Χλωριούχου Κασσιτέρου. Ενδεικτικά στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται κάποια από τα αποτελέσματα.

Πίνακας 5: Έλεγχος Επαναληψιμότητας

Δείγμα	1 ^η Μέτρηση *	2 ^η Μέτρηση *	3 ^η Μέτρηση *	Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση %
1	5.7	6.1	5.9	5.9	3.4
2	10.4	10.2	10.2	10.3	1.1
3	27.3	25.5	26.5	26.5	3.5
4	206.9	213.5	215.5	212	2.1

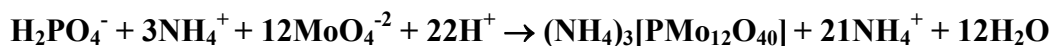
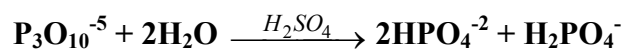
* τιμές φωσφορικών συγκεντρώσεων σε µg/l

Παρατηρήθηκε αρκετά καλή επαναληψιμότητα στις τιμές των μετρήσεων.

7.1.3 Μέθοδος Του Ασκορβικού οξέος

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

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



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

Εύρος P (mg/l)	Light Path (cm)
0.30-2.0	0.5
0.15-1.30	1.0
0.01-0.25	5.0

Οργανολογία:

Φασματοφωτόμετρο

Προτεινόμενο μήκος κύματος τα 880nm για διαδρομή φωτός ίση ή μεγαλύτερη των 2.5cm.

Παρεμποδίσεις (Interferences)

Παρουσία μολυβδαινικού αμμωνίου το αρσενικό (σε συγκεντρώσεις πάνω από 0.1mg/l) δίνει μπλε χρώμα όμοιο με αυτό των φωσφορικών συμπλόκων, προκαλώντας προβλήματα στον προσδιορισμό της πραγματικής συγκέντρωσης των δειγμάτων σε φώσφορο.

Το εξασθενές χρώμιο και τα NO_2^- μειώνουν κατά 3% την μετρούμενη συγκέντρωση φωσφόρου όταν είναι παρόντα στο δείγμα σε συγκέντρωση 1mg/l και κατά 10-15% σε συγκέντρωση 10mg/l.

Αντιδραστήρια

1. *Θεικό οξύ*: Παρασκευάζεται διάλυμα H_2SO_4 συγκέντρωσης 5N με διάλυση 35ml πυκνού H_2SO_4 σε 250ml υπερκαθαρού νερού.
2. *Διάλυμα Τρυγικού Καλιοαντιμονυλίου ή Potassium Antimonyl Tartrate solution*: Σε 400ml υπερκαθαρού νερού διαλύονται 1.3715g $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \times \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ακολουθεί προσθήκη υπερκαθαρού νερού ώστε ο τελικός όγκος του διαλύματος να φτάσει στα 500ml.
3. *Διάλυμα Μολυβδαινικού Αμμωνίου ή Ammonium Molybdate*: 20g μολυβδαινικού αμμωνίου $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{27} \times 4\text{H}_2\text{O}]$ διαλύονται σε 500ml υπερκαθαρού νερού.
4. *Διάλυμα Ασκορβικού οξέος*: Παρασκευάζεται διάλυμα συγκέντρωσης 0.01M, με διάλυση 1.76 g ασκορβικού οξέος σε 100 ml υπερκαθαρού νερού. Το αντιδραστήριο, αν αποθηκευτεί στους 4 °C, παραμένει σταθερό για 1 εβδομάδα.

➤ *Καλυπτικό αντιδραστήριο (combined reagent)*:

Για να προκύψουν 100 ml καλυπτικού αντιδραστηρίου αναμιγνύονται τα διαλύματα που προαναφέρθηκαν με την ακόλουθη σειρά (1,2,3,4) και με την εξής αναλογία αντίστοιχα: 50 ml, 5 ml, 15 ml, 30 ml. Τα επιμέρους αντιδραστήρια πρέπει να βρίσκονται σε θερμοκρασία δωματίου πριν την ανάμιξη, ενώ το διάλυμα καλό θα ήταν να αναμιγνύεται κάθε φορά πριν την προσθήκη του επόμενου αντιδραστηρίου. Σε περίπτωση που παρατηρηθεί θολερότητα, το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για λίγα λεπτά ώσπου αυτή να εξαφανιστεί. Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δοθεί στο γεγονός ότι το αντιδραστήριο από τη στιγμή που θα παρασκευαστεί παραμένει σταθερό μόνο για 4 ώρες, με το πέρας των οποίων και θα πρέπει να παρασκευάζεται εκ νέου.

Ανάπτυξη Χρώματος και Μέτρηση Απορρόφησης

Σε δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετούνται 20 ml δείγματος και προστίθενται σταγόνες δείκτη φαινολοφθαλεΐνης. Αν το διάλυμα χρωματιστεί κόκκινο τότε γίνεται προσθήκη σταγόνων H_2SO_4 5N, έως ότου εξαφανιστεί το χρώμα. Στην συνέχεια προστίθενται 3.2ml καλυπτικού αντιδραστηρίου, ο σωλήνας σκεπάζεται με parafilm και αναδεύεται ισχυρά. Το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία τουλάχιστον για 10 λεπτά, αλλά όχι παραπάνω από μισή ώρα, προκειμένου να γίνει η ανάπτυξη χρώματος και στη συνέχεια μετριέται η απορρόφηση στο φασματοφωτόμετρο, σε μήκος κύματος 880nm. Στην παρούσα εργασία επιλέχθηκε ως βέλτιστος χρόνος από πρακτικής σκοπιάς (πλήρης αντίδραση και αύξηση αριθμού αναλυμένων δειγμάτων) τα 11 λεπτά, ώστε να υπάρχει ομοιογένεια στο χειρισμό όλων των δειγμάτων.

Έγχρωμα και Θολά δείγματα

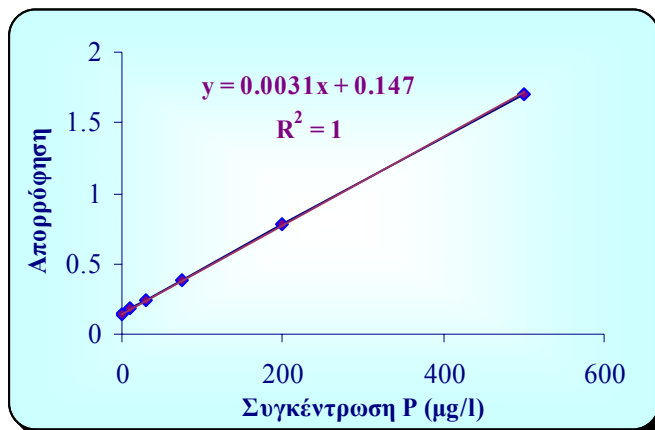
Οι μετρήσεις λαμβάνουν χώρα στα 880 nm. Στο συγκεκριμένο μήκος κύματος το φυσικό χρώμα του νερού δεν απορροφά, άρα και δεν επηρεάζει τα αποτελέσματα. Υπάρχουν όμως δείγματα που ανάλογα με τη μήτρα τους μπορεί να έχουν χρώμα ή να εμφανίζουν θολερότητα ή και τα δύο, πράγμα που μπορεί να κάνει ιδιαίτερα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

Σε αυτό ακριβώς το γεγονός βασίζεται και το μεγάλο πλεονέκτημα της συγκεκριμένη μεθόδου, η οποία παρέχει τη δυνατότητα μέτρησης τυφλού για κάθε δείγμα ξεχωριστά, ώστε να εξουδετερώνεται η επίδραση του χρώματος και της θολερότητας στη μετρήσιμη τιμή απορρόφησης. Το τυφλό παρασκευάζεται με τον εξής τρόπο: Σε 20ml δείγματος προστίθεται η ανάλογη ποσότητα θεικού οξέος και διαλύματος μολυβδαινικού αμμωνίου, δηλαδή τα δύο από τα τέσσερα διαλύματα που αποτελούν το καλυπτικό αντιδραστήριο. Η τιμή της απορρόφησης που θα προκύψει από το τυφλό θα αφαιρεθεί στη συνέχεια από τη συνολική τιμή που θα προκύψει για το συγκεκριμένο δείγμα (μετά την προσθήκη ασκορβικού οξέος και τρυγικού καλιοαντιμονυλίου).

Πρότυπη καμπύλη

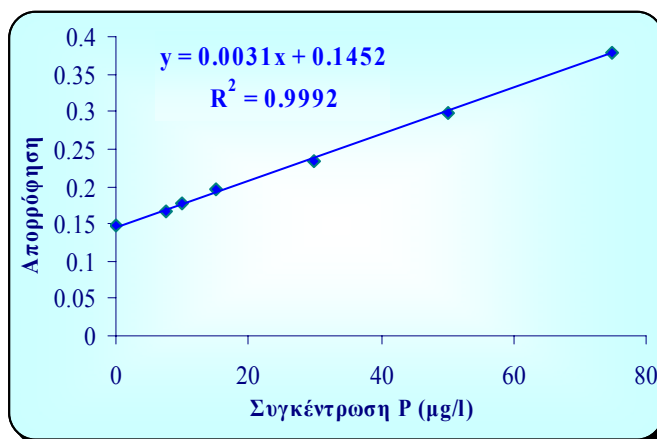
Παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα φωσφορικών ιόντων με εύρος συγκεντρώσεων από 0 – 500 $\mu\text{g P/l}$.

Στην Εικόνα 17 αναπαρίσταται γραφικά η σχέση συγκεντρώσεων φωσφόρου (από 0-500 $\mu\text{g P/l}$) ως προς την απορρόφηση.



Εικόνα 17: Πρότυπη καμπύλη φωσφορικών (μέθοδος του Ασκορβικού Οξέος).

Προκειμένου να υπάρχει ενδεικτική πρότυπη καμπύλη και για δείγματα χαμηλότερων συγκεντρώσεων σε φώσφορο κατασκευάστηκε το γράφημα της Εικόνας 18 σε διάστημα συγκεντρώσεων 0 – 75 $\mu\text{g P/l}$.



Εικόνα 18: Πρότυπη καμπύλη φωσφορικών (μέθοδος του Ασκορβικού Οξέος).

Η κλίση των γραφημάτων παρέμεινε σταθερή στα 0.0031.

7.2 ΟΞΙΝΑ ΥΔΡΟΛΥΤΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΣ

Το περιεχόμενο ενός δείγματος σε όξινα υδρολυτό φώσφορο ορίζεται ως η διαφορά μεταξύ του φωσφόρου που προσδιορίζεται έπειτα από ήπια όξινη υδρόλυση και υποδηλώνει το περιεχόμενο του δείγματος σε συνολικό ανόργανο φώσφορο και του ‘αντιδρώντος’ φωσφόρου που προσδιορίζεται φασματοφωτομετρικά στο δείγμα όπως αυτό έχει μετά τη συλλογή του (ακατέργαστο δείγμα).

$$\text{Όξινα Υδρολυτός Φώσφορος} = \text{Ανόργανος Φώσφορος} - \text{Αντιδρών Φώσφορος}$$

Σημείωση: Για να προκύψουν αξιόπιστα αποτελέσματα πρέπει να χρησιμοποιηθεί η ίδια φασματοφωτομετρική μέθοδος για τον προσδιορισμό τόσο του υδρολυτού, όσο και του αντιδρώντος φωσφόρου.

Οι συνηθέστερα απαντώμενες μορφές ανόργανου φωσφόρου είναι τα πύρο- και τρίπολυ-φωσφορικά καθώς και διάφορα μεγάλου μοριακού βάρους μόρια, όπως το hexametaphosphate. Επιπρόσθετα, σε κάποια φυσικά νερά υπάρχουν οργανικά σύμπλοκα του φωσφόρου που ίσως υδρολύονται σε ορθοφωσφορικά υπό τις συνθήκες της μεθόδου.

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

Οργανολογία:

Για τις ανάγκες της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκαν κυκλικές *Θερμαντικές Πλάκες*.

Αντιδραστήρια

- Δείκτης φαινολοφθαλεΐνης
- Διάλυμα ισχυρού οξέος

Γίνεται αργή προσθήκη 150 ml H₂SO₄ σε 300 ml H₂O. Ακολουθεί ψύξη και προσθήκη 2 ml πυκνού HNO₃. Το διάλυμα αραιώνεται σε τελικό όγκο 500 ml.

- Διάλυμα NaOH 6N

Κατεργασία και προσδιορισμός της συγκέντρωσης δείγματος

Σε δοκιμαστικό σωλήνα τοποθετούνται 20ml δείγματος και προστίθεται μια σταγόνα δείκτη φαινολοφθαλείνης. Αν το διάλυμα χρωματιστεί κόκκινο τότε γίνεται προσθήκη σταγόνων διαλύματος ισχυρού οξέος έως ότου εξαφανιστεί το χρώμα. Στη συνέχεια προστίθενται 0.5ml ισχυρού οξέος και το δείγμα αφήνεται να βράσει σε υδρόλουτρο για 90min. Σε περίπτωση που σημειωθεί μείωση όγκου του δείγματος, τότε γίνεται προσθήκη νερού προκειμένου ο όγκος να παραμείνει σταθερός. Στην παρούσα μελέτη δεν χρειάστηκε αναπροσαρμογή του όγκου του δείγματος. Με το πέρας των 90 λεπτών το δείγμα ψύχεται και εξουδετερώνεται με διάλυμα NaOH.

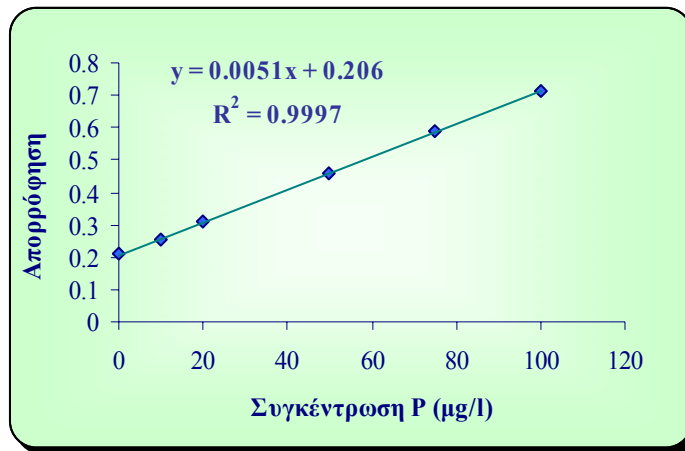
Ακολουθεί η μέτρηση της απορρόφησης του δείγματος με κάποια από τις τρεις μεθόδους που έχουν αναφερθεί ήδη στο κεφάλαιο 7.1. Η μέθοδος που προτιμήθηκε για την περαιτέρω ανάλυση των δειγμάτων είναι αυτή του Χλωριούχου Κασσιτέρου.

Η πρότυπη καμπύλη που χρησιμοποιήθηκε 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. Καλό είναι να αποφεύγεται η χρήση προτύπων διαλυμάτων ορθοφωσφορικών που δεν έχουν υποστεί υδρόλυση. Παράληψη αυτού του σταδίου μπορεί να οδηγήσει σε λάθος αποτελέσματα για την συγκέντρωση ενός δείγματος σε φώσφορο, αφού τα άλατα που δημιουργούνται κατά την υδρόλυση μπορεί να προκαλέσουν αύξηση της έντασης του χρώματος σε κάποιες μεθόδους.

Πρότυπη καμπύλη

Παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα φωσφορικών ιόντων με εύρος συγκεντρώσεων από 0-100 $\mu\text{g P/l}$.

Στην Εικόνα 19 αναπαρίσταται γραφικά η σχέση της συγκέντρωσης σε φώσφορο ως προς την απορρόφηση. Η κλίση κατά την διεξαγωγή των αναλύσεων παρέμεινε σταθερή και ίση με 0.0051.



Εικόνα 19: Πρότυπη καμπύλη φωσφορικών (Οξίνα Υδρολυτός Φώσφορος).

7.3 ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΣ

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)

Ακολουθεί αναλυτική περιγραφή της 3ης μεθόδου μιας και είναι αυτή που προτιμήθηκε στην συγκεκριμένη μελέτη ως πιο εύχρηστη από πρακτικής σκοπιάς.

7.3.1 Χώνευση Με Υπερθειϊκό Κάλιο (Persulfate Digestion Method)

Οργανολογία:

1. *Θερμαντική πλάκα* διαστάσεων 30×50cm επαρκεί για τις ανάγκες της πειραματικής διαδικασίας, ή
2. *Αυτόκαυστρο (Autoclave) ή χύτρα* ικανή να αναπτύσσει πίεση 98 με 137kPa.

Στη παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε αυτόκαυστρο εξαιτίας της μεγάλης χωρητικότητάς του (ανάλυση περισσότερων δειγμάτων), αλλά και προκειμένου να επιτευχθεί καλύτερη ομοιογένεια στην διαδικασία χώνευσης των δειγμάτων.

Αντιδραστήρια

- *Δείκτης φαινολοφθαλεΐνης*
- *Διάλυμα θειικού οξέος*

Γίνεται αργή προσθήκη 150 ml H₂SO₄ σε 300 ml H₂O. Το διάλυμα αραιώνεται με υπερκαθαρό νερό σε τελικό όγκο 500 ml.

- *Διάλυμα NaOH 1N*
- *Στερεό Υπερθειϊκό Κάλιο (Potassium Persulfate-K₂S₂O₈) ή Υπερθειϊκό Αμμώνιο (Ammonium Persulfate-(NH₄)₂S₂O₈)*

Προτιμήθηκε διάλυμα K₂S₂O₈ (0.25 g ουσίας σε 5 ml νερού) αντί της στερεής ουσίας για πρακτικούς λόγους (μείωση του αριθμού των ζυγίσεων και πληρέστερη διάλυση της ουσίας στο περιβάλλον του δείγματος).

Κατεργασία και προσδιορισμός της συγκέντρωσης δείγματος

Σε κωνική φιάλη τοποθετούνται 20 ή 25ml δείγματος και προστίθεται μια σταγόνα δείκτη φαινολοφθαλεΐνης. Αν το διάλυμα χρωματιστεί κόκκινο τότε γίνεται προσθήκη σταγόνων διαλύματος θειικού οξέος, έως αποχρωματισμού του δείγματος. Στην συνέχεια προστίθενται 0.5ml ισχυρού οξέος (κάποιες φορές χρησιμοποιήθηκε περίσσεια οξέος 0.6ml, ώστε να εξασφαλιστούν όξινες συνθήκες ανάλυσης) και 5ml διαλύματος K₂S₂O₈, και το περιεχόμενο της κωνικής αναδεύεται ώστε να ομογενοποιηθεί. Έπειτα το δείγμα τοποθετείται σε κλίβανο αποστείρωσης-αυτόκαυστρο όπου και αφήνεται για 30min σε θερμοκρασία 120°C και πίεση

1.2 bar. Με το πέρας των 30 λεπτών το δείγμα ψύχεται και εξουδετερώνεται με διάλυμα NaOH (1.5 N).

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

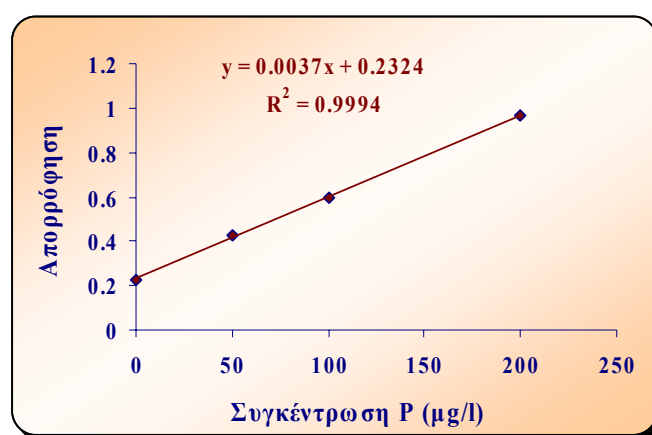
Ακολουθεί η μέτρηση της απορρόφησης του δείγματος με κάποια από τις 3 μεθόδους που έχουν αναφερθεί ήδη στο κεφάλαιο 7.1. Η μέθοδος που προτιμήθηκε για την περαιτέρω ανάλυση των δειγμάτων είναι αυτή του Χλωριούχου Κασσιτέρου.

Η πρότυπη καμπύλη που χρησιμοποιήθηκε 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.

Πρότυπη καμπύλη

Παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα μίγματος ανόργανων φωσφορικών ιόντων ($\text{KH}_2\text{PO}_4^{-3}$) και οργανικού φωσφόρου (Αδενυλικό Οξύ), με εύρος συγκεντρώσεων από 0 έως 200 $\mu\text{g P/l}$.

Στην Εικόνα 20 αναπαρίσταται γραφικά η σχέση της συγκέντρωσης σε φώσφορο ως προς την απορρόφησή του εκάστοτε πρότυπου διαλύματος.



Εικόνα 20: Πρότυπη καμπύλη φωσφορικών (Συνολικός Φώσφορος).

Η κλίση της πρότυπης καμπύλης ήταν αρκετά επαναλήψιμη και κυμάνθηκε περίπου στο 0.0037.

Κάθε εργαστηριακή μέρα και για κάθε σειρά δειγμάτων λάμβανε χώρα ταυτόχρονη ανάλυση και μιας σειράς προτύπων διαλυμάτων.

Επαναληψιμότητα

Προκειμένου να εξακριβωθεί το κατά πόσο τα αποτελέσματα της διαδικασίας 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.

Στον Πίνακα που ακολουθεί δίδονται ενδεικτικά οι συγκεντρώσεις (συνολικός φώσφορος) και η τυπική απόκλιση% για κάποια από τα δείγματα (τριπλή μέτρηση).

Πίνακας 6: Έλεγχος Επαναληψιμότητας Χώνευσης

Δείγμα	Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση %
1	9.5	22.3
2	20.3	11.6
3	26.3	12.7
4	27.2	15.9
5	42.0	9.5
6	66.4	8.7
7	82.1	8.4
8	179.7	3.9
9	108.5	3.4

* τιμές φωσφορικών συγκεντρώσεων σε $\mu\text{g/l}$

Η τυπική απόκλιση βρέθηκε να έχει εύρος περίπου 5-20%, με μεγαλύτερες αποκλίσεις στα δείγματα χαμηλών συγκεντρώσεων.

8. ΣΥΣΧΕΤΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΣΥΓΚΡΙΣΕΙΣ ΜΕΤΑΞΥ ΤΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

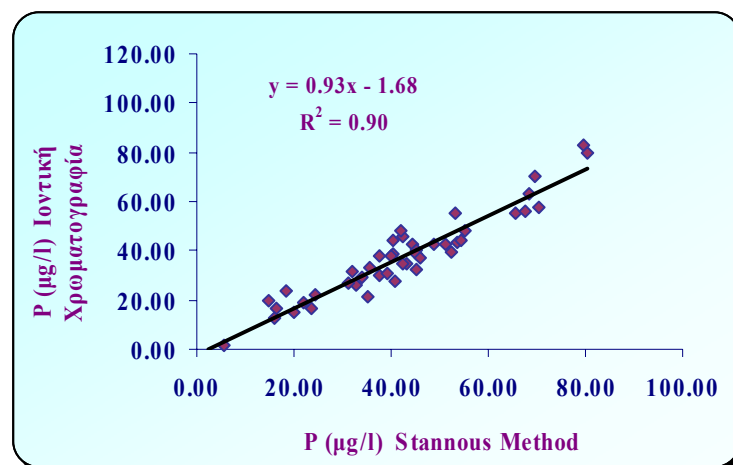
8.1 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΦ/ΤΡΙΑΣ ΚΑΙ ΙΟΝΤΙΚΗΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ

8.1.1 Συσχετισμός Της Μεθόδου Του Χλωριούχου Κασσιτέρου Και Ιοντικής Χρωματογραφίας

Με τον όρο «ιοντική χρωματογραφία» περιγράφεται η χρήση ιονανταλλακτικής στήλης, για τον διαχωρισμό ανιόντων και κατιόντων, σε συνδυασμό με μια δεύτερη στήλη ή μεμβράνη καταστολής (για την απομάκρυνση των ιόντων του διαλύτη έκλυσης) και ενός αγωγιμομετρικού ανιχνευτή. Η ιοντική χρωματογραφία είναι μια ιδιαίτερα αναγνωρισμένη και ευρύτατα χρησιμοποιούμενη τεχνική για την μελέτη της ιονικής σύστασης περιβαλλοντικών δειγμάτων, χάρη στην μικρή ποσότητα δείγματος, την εξαιρετική επαναληψιμότητα και ακρίβεια, τη μηδαμινή προκατεργασία του δείγματος και το σύντομο χρόνο ανάλυσης. Τα πολλά πλεονεκτήματα της μεθόδου καθιστούν την ιοντική χρωματογραφία ιδανική τεχνική για την ανάλυση ατμοσφαιρικών δειγμάτων (Pfaff et al. 1994, Lynch 1995).

Για τους παραπάνω λόγους επιλέχθηκε να επιβεβαιωθεί η ακρίβεια της μεθόδου του Χλωριούχου Κασσιτέρου μέσω της μελέτης της συσχέτισής της με την ιοντική χρωματογραφία. Η χρωματογραφία είναι μια τεχνική ευρύτατη χρησιμοποιούμενη από την εργαστηριακή μας ομάδα, της οποίας η ακρίβεια έχει διαπιστωθεί μέσω διεργαστηριακών συγκρίσεων.

Στην Εικόνα 21 δίδεται η συσχέτιση των επιπέδων φωσφόρου που προσδιορίστηκαν σε 47 δείγματα και με τις δύο τεχνικές χημικής ανάλυσης.



Εικόνα 21: Stannous Chloride Method και Ιοντική Χρωματογραφία

Η κλίση του γραφήματος *Ριοντικής/ Ρφασμ/τρίας* = 0.93 με $r^2=0.9$ και $n=47$, είναι ενδεικτική της πολύ καλής συσχέτισης των δύο μεθόδων και αποδεικνύει την εγκυρότητα της φασματοφωτομετρικής τεχνικής.

8.1.2 Συσχετισμός Της Μεθόδου Του Ασκορβικού Οξέος Και Ιοντικής Χρωματογραφίας

Στη συνέχεια έλαβε χώρα 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.

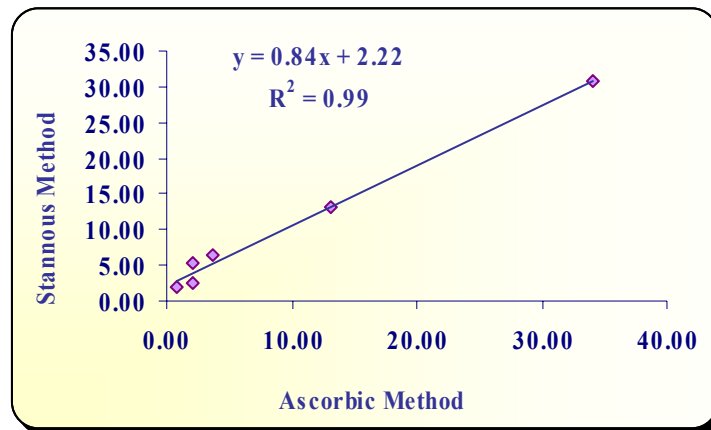
Η συσχέτιση των επιπέδων φωσφόρου που προσδιορίστηκαν σε 83 δείγματα και με τις δύο τεχνικές χημικής ανάλυσης ήταν πολύ καλή \rightarrow *Ριοντικής/ Ρφασμ/τρίας* = 1.01 με $r^2=0.97$, πράγμα που συνηγορεί για την ορθότητα των αποτελεσμάτων της Μεθόδου του Ασκορβικού Οξέος.

8.2 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΚΩΝ ΜΕΘΟΔΩΝ

8.2.1 Σύγκριση Των Μεθόδων Stannous Και Ascorbic

Προκειμένου να βρεθεί η συσχέτιση μεταξύ των μεθόδων του Χλωριούχου Κασσιτέρου (Stannous) και του Ασκορβικού Οξέος (Ascorbic) που χρησιμοποιήθηκαν κατά την ανάλυση των δειγμάτων της παρούσας μελέτης, έλαβε χώρα μέτρηση 6 δειγμάτων ξηρής και υγρής εναπόθεσης και με τις δύο τεχνικές.

Η συσχέτιση των τιμών που προέκυψαν από την πρώτη και δεύτερη ανάλυση παρουσιάζεται στην Εικόνα 22.



Εικόνα 22: Συσχέτιση Stannous και Ascorbic Method (Δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης)

Η κλίση ($P_{ascorbic} / P_{stannous}$) ισούται με 0.84 ($r^2 = 0.99$), τιμή που δείχνει την καλή συμφωνία μεταξύ των τιμών των δύο μετρήσεων, αν και ο αριθμός των δειγμάτων είναι σχετικά περιορισμένος.

8.2.2 Σύγκριση Των Μεθόδων Vanadate Και Stannous

Δέκα δείγματα αερολυμάτων (09/ 1999) από το Erdemli της Τουρκίας αναλύθηκαν με δύο διαφορετικές φασματοφωτομετρικές τεχνικές: τη μέθοδο του Βαναδομολυβδοφωσφορικού οξέος (Vanadate) και τη μέθοδο του Χλωριούχου Κασσιτέρου (Stannous).

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων δίδονται στον Πίνακα 7

Πίνακας 7: Μέτρηση DIP με δύο διαφορετικές φασματοφωτομετρικές τεχνικές

Δείγμα	Vanadate (µg/l)	Stannous (µg/l)
10-12/9/99	610.0	101.8
12-13/9/99	243.3	56.9
15-16/9/99	360.0	44.1
16-17/9/99	650.0	64.4
18-19/9/99	496.6	54.3
20-22/9/99	2103.3	203.2
24-25/9/99	960.0	90.1
26-27/9/99	823.3	72.6
27-28/9/99	1163.3	82.5
28-29/9/99	1226.6	87.9

Οι συγκεντρώσεις που προέκυψαν από την Μέθοδο του Βαναδομολυβδοφωσφορικού Οξέος είναι κατά πολύ ψηλότερες από αυτές της Μεθόδου του Χλωριούχου Κασσιτέρου.

Βέβαια πρέπει να σημειωθεί ότι η μέθοδος του Βαναδομολυβδοφωσφορικού οξέος χρησιμοποιείται κυρίως σε μη υδατικά δείγματα υψηλών συγκεντρώσεων, άρα η συγκεκριμένη τεχνική δεν είναι η καταλληλότερη για την ανάλυση ατμοσφαιρικών δειγμάτων.

9. ΕΛΕΓΧΟΙ ΚΑΙ ΔΟΚΙΜΕΣ

9.1 ΜΕΣΟ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ ΚΑΙ ΔΙΑΛΥΤΟΤΗΤΑ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

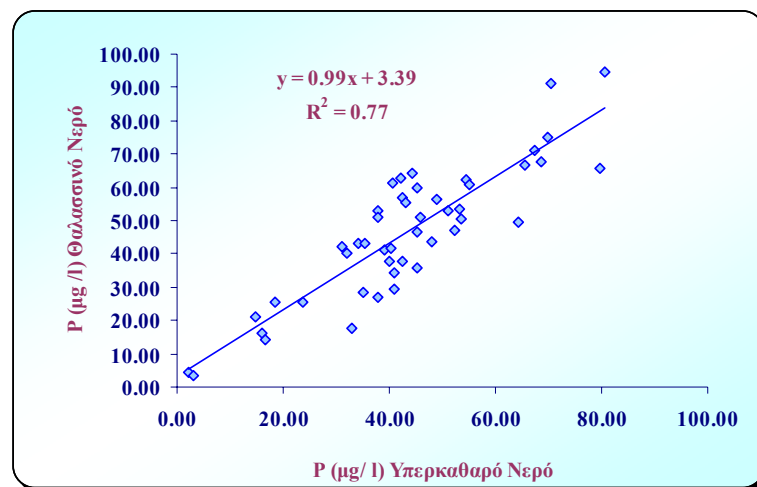
Προκειμένου να διερευνηθεί ο βαθμός και το είδος της επίδρασης του εκχυλιστικού μέσου (διαφοροποίηση διαλυτότητας φωσφορικών ειδών ανάλογα με το pH) και κατ' επέκταση του περιβάλλοντος του δείγματος στην διαλυτότητα του φωσφόρου, πραγματοποιήθηκε εκχύλιση 47 (n) δειγμάτων με υπερκαθαρό και με φιλτραρισμένο, 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 (λεπτομέρειες για την αναλυτική τεχνική δίδονται στην παράγραφο 7.1.2).

Στο γράφημα που ακολουθεί απεικονίζονται οι φωσφορικές συγκεντρώσεις που μετρήθηκαν (σε $\mu\text{g/l}$) και για τα δύο εκχυλιστικά μέσα.



Εικόνα 23: Θαλασσινό και Υπερκαθαρό Νερό

Παρατηρείται μια άριστη συσχέτιση μεταξύ θαλασσινού και υπερκαθαρού νερού με κλίση ($P_{nanopure} / P_{seawater}$) = 0.99 με $r^2 = 0.8$, 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 Ανατολικής Μεσογείου.

9.2 ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΓΝΩΣΤΗΣ ΠΟΣΟΤΗΤΑΣ (STANDARD ADDITION METHOD)

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 περισσότερων δόσεων (2 με 3 προσθήκες) πρότυπου διαλύματος του αναλύτη, σε ίσες ποσότητες δείγματος. Υπό τις συγκεκριμένες συνθήκες η μήτρα του δείγματος παραμένει αναλλοίωτη, ενώ το μόνο που διαφοροποιείται μετά από κάθε προσθήκη είναι η συγκέντρωση του αναλύτη. Μετά την μέτρηση των συγκεντρώσεων των δειγμάτων ο υπολογισμός του αγνώστου γίνεται είτε γραφικά, είτε υπολογιστικά με διάφορους τύπους.

Στις δύο παραγράφους που ακολουθούν δίδονται οι δοκιμές που έγιναν με την βοήθεια της παραπάνω τεχνικής, ώστε να πιστοποιηθεί η αντικειμενικότητα των μετρήσεων που θα παρουσιαστούν στην συνέχεια.

9.2.1 Standard Addition Method Για Διαλυτό Φώσφορο

Προκειμένου λοιπόν να διαπιστωθεί εάν το περιβάλλον του δείγματος επηρεάζει τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας που σχετίζονται με τον Διαλυτό Φώσφορο (DIP), εφαρμόστηκε η Μέθοδος Γνωστής Προσθήκης.

Σε ίσες ποσότητες ενός δείγματος υγρής και ενός δείγματος ξηρής εναπόθεσης έγινε προσθήκη αρχικά 50 και στη συνέχεια 70ml πρότυπου διαλύματος φωσφορικών (KH_2PO_4). Ακολούθησε χημική ανάλυση των δειγμάτων με την διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε και σε όλα τα υπόλοιπα δείγματα (Standard Methods). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8: Standard Addition DIP, σε δείγματα Υγρής και Ξηρής Εναπόθεσης

Υγρή Εναπόθεση				
Θεωρητική Τιμή Προσθήκης	Αρχική Τιμή Δείγματος	Τελική Τιμή Δείγματος	Πειραματική Τιμή Προσθήκης	Ανάκτηση %
77.9	4.9	85.0	80.1	102.8
109.0	4.9	112.0	107.1	98.2
Ξηρή Εναπόθεση				
Θεωρητική Τιμή Προσθήκης	Αρχική Τιμή Δείγματος	Τελική Τιμή Δείγματος	Πειραματική Τιμή Προσθήκης	Ανάκτηση %
77.9	36.8	111.9	75.1	96.4
109.0	36.8	147.1	110.3	101.2

* τιμές σε μg φωσφόρου

Η ανάκτηση [$\text{Πειραματική Τιμή} / \text{Θεωρητική Τιμή} \times 100$] ήταν περίπου 100% με τυπική απόκλιση 3%.

9.2.2 Standard Addition Method Για Οργανικό Φώσφορο

Προκειμένου λοιπόν να διαπιστωθεί εάν το περιβάλλον του δείγματος επηρεάζει τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας που σχετίζονται με τον Οργανικό Φώσφορο (OP), εφαρμόστηκε και πάλι η Μέθοδος Γνωστής Προσθήκης

Σε ίσες ποσότητες δειγμάτων υγρής και ξηρής εναπόθεσης έγινε προσθήκη συγκεκριμένων όγκων (σε μl) πρότυπου διαλύματος οργανικού φωσφόρου (Αδενυλικού Οξέος).

Ακολούθησε χημική ανάλυση των δειγμάτων με την διαδικασία που χρησιμοποιήθηκε και σε όλα τα υπόλοιπα δείγματα (Standard Methods).

Ανάκτηση χαμηλών συγκεντρώσεων:

Τα αποτελέσματα της προσθήκης γνωστής ποσότητας, χαμηλής συγκέντρωσης ως προς οργανικό φώσφορο, σε μια σειρά δειγμάτων Ξηρής εναπόθεσης δίδονται στον Πίνακα 9.

Πίνακας 9: Standard Addition OP σε δείγματα Ξηρής Εναπόθεσης

Ξηρή Εναπόθεση					
Δείγμα	Θεωρητική Τιμή Προσθήκης	Αρχική Τιμή Δείγματος	Τελική Τιμή Δείγματος	Πειραματική Τιμή Προσθήκης	Ανάκτηση %
1	30.9	25.6	50.4	24.8	80.3
2	19.3	13.9	30.2	16.3	84.5
3	46.4	12.0	53.7	41.7	89.9
4	19.3	8.9	27.6	18.7	97.0
5	30.9	4.9	33.2	28.3	91.6
6	61.8	4.9	57.6	52.7	85.3

* τιμές σε μg φωσφόρου

Η ανάκτηση κυμάνθηκε περίπου στα 88% με τυπική απόκλιση 7%.

Ανάκτηση ψηλών συγκεντρώσεων:

Τα αποτελέσματα της προσθήκης γνωστής ποσότητας οργανικού φωσφόρου (σχετικά μεγάλης μάζας) σε δείγματα Υγρής και Ξηρής εναπόθεσης δίδονται στον Πίνακα 10.

Πίνακας 10: Standard Addition DOP σε δείγματα Ξηρής Εναπόθεσης

Υγρή Εναπόθεση							
Δείγμα Rain	Θεωρητική Τιμή Προσθήκης	Αρχική Τιμή Δείγματος	Stdev %	Τελική Τιμή Δείγματος	Stdev %	Πειραμ. Τιμή Προσθήκης	Ανάκτηση %
+80μl	123.9	17.7	15.4	142.2	2.3	124.5	100.5
+160μl	247.9	17.7	15.4	253.8	5.6	236.1	95.2
Ξηρή Εναπόθεση							
Δείγμα DRY	Θεωρητική Τιμή Προσθήκης	Αρχική Τιμή Δείγματος	Stdev %	Τελική Τιμή Δείγματος	Stdev %	Πειραμ. Τιμή Προσθήκης	Ανάκτηση %
+50μl	77.5	13.3	13.4	82.7	4.4	69.4	89.6
+100μl	155.0	13.3	13.4	142.9	3.6	129.6	83.6

* τιμές σε μg φωσφόρου

Η ανάκτηση κυμάνθηκε περίπου στα 92% με τυπική απόκλιση 8%.

10. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

10.1 ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΗ ΠΑΡΑΓΡΑΦΟΣ

Στην ενότητα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για διάφορες μορφές φωσφορικών ειδών, σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης αλλά και σε δείγματα αερολυμάτων.

Επίσης θα γίνει μια προσπάθεια διευκρίνησης της χωρικής και εποχικής διακύμανσης του φωσφόρου στην Ανατολική Μεσόγειο, μέσω σύγκρισης των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας για τον σταθμό της Φινοκαλιάς (Κρήτη), με αποτελέσματα από την περιοχή Erdemli (Τουρκία).

Θα διερευνηθεί ο ρόλος της προέλευσης των αέριων μαζών στα μετρούμενα επίπεδα ανόργανου φωσφόρου, ενώ παράλληλα από μετρήσεις σωματιδιακής κατανομής θα εκτιμηθεί το ποσοστό των φωσφορικών ηπειρωτικής προέλευσης.

Τέλος τα αποτελέσματα θα συσχετιστούν με δεδομένα αζωτούχων ενώσεων από ιζηματοπαγίδες για την θαλάσσια περιοχή της Κρήτης, προκειμένου να εξαρθούν συμπεράσματα για την επίδραση της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης φωσφόρου στην παραγωγικότητα της Ανατολικής Μεσογείου.

Μέρος των αποτελεσμάτων της παρούσας εργασίας παρουσιάζονται αναλυτικά στην δημοσίευση *Markaki et al. 2003*.

Επεξήγηση:

Χρήσιμο θα ήταν πριν την λεπτομερέστερη παρουσίαση και συζήτηση των αποτελεσμάτων να οριστούν οι σημαντικότεροι από τους όρους που θα χρησιμοποιηθούν στην ανάλυση που ακολουθεί για να αποφευχθούν παρερμηνείες.

DIP (Dissolved Inorganic Phosphorous) → Ο διαλυτός ανόργανος φώσφορος που απαντάται τόσο στα δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης, όσο και στα δείγματα αερολυμάτων.

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

TRP (Total Reactive Phosphorous) → Ο συνολικός αντιδρών ανόργανος φώσφορος στα μη φιλτραρισμένα δείγματα υγρής κατακρήμνισης.

DOP (Dissolved Organic Phosphorous) → Ο διαλυτός οργανικός φώσφορος που απαντάται στα δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης.

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

PON (Particulate Organic Nitrogen) → Το σωματιδιακό οργανικό άζωτο που μετρήθηκε με ιζηματοπαγίδες.

10.2 ΑΝΟΡΓΑΝΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΣ

10.2.1 Υγρή Εναπόθεση DIP Και TRP

Στο Ηράκλειο Κρήτης συλλέχθηκαν 41 δείγματα βροχής, την ίδια χρονική περίοδο με αυτήν της δειγματοληψίας αερολυμάτων (Σεπτέμβριος 1999-Σεπτέμβριος 2000). Σύμφωνα με στοιχεία της Μετεωρολογικής Υπηρεσίας Ηρακλείου η συγκεκριμένη δειγματοληψία κάλυψε παραπάνω από το 95% της συνολικής ετήσιας βροχόπτωσης στην περιοχή.

Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για το περιεχόμενο των δειγμάτων σε διαλυτό και συνολικό αντιδρών φώσφορο, δίδονται στον Πίνακα 11. Στον ίδιο πίνακα παρατίθενται και δεδομένα για δύο από τις σημαντικότερες αζωτούχες ενώσεις (μετρήσεις ιοντικής χρωματογραφίας) αλλά και για την οξύτητα των συγκεκριμένων δειγμάτων.

Πίνακας 11: DIP, TRP, DIN στα δείγματα Υγρής Εναπόθεσης Ηρακλείου Κρήτης

<i>Παράμετρος</i>	<i>Τοποθεσία</i>	<i>Περίοδος Δειγματοληψίας</i>	<i>Αριθμός Δειγμάτων (n)</i>	<i>VWM ($\mu\text{mol/l}$)</i>	<i>Ροή*</i>
<i>DIP</i>	Ηράκλειο	(09/1999) – (09/2000)	41	0.13	64.6
<i>TRP</i>	---	---	38	0.24	119.3
<i>NO₃⁻</i>	---	---	41	17.9	9.0
<i>NH₄⁺</i>	---	---	41	21.3	10.7
<i>H⁺</i>	---	---	41	5.0	

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

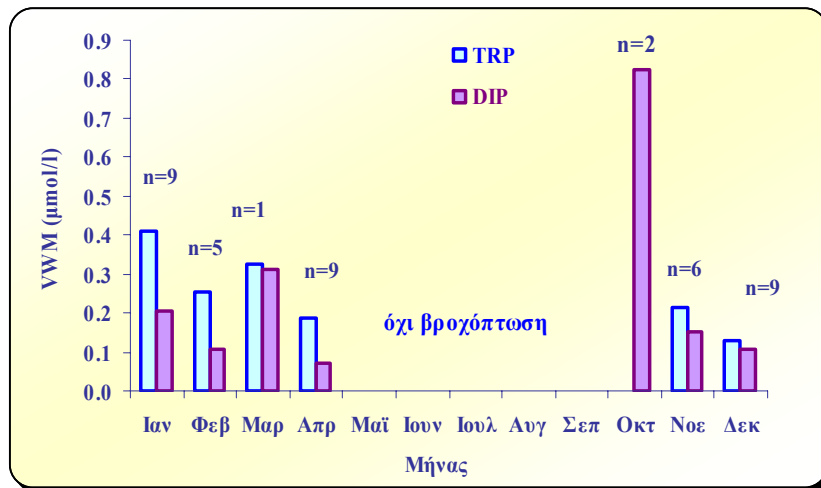
Οι συγκεντρώσεις των αζωτούχων και φωσφορικών ενώσεων στη βροχή δίδονται υπό την μορφή της *Μέσης Τιμής του Σταθμισμένου Όγκου (Volume-Weighted mean, VWM)* (Πίνακας 11, 5^η στήλη).

Η τιμή VWM αντιστοιχεί στη συγκέντρωση μιας ένωσης στην οποία όμως έχει περιληφθεί και το ύψος (ή ο όγκος) της βροχόπτωσης της συγκεκριμένης χρονικής περιόδου. Η μαθηματική έκφραση των VWM έχει ως εξής:

$$VWM(X) = \frac{\sum h_i [X]_i}{\sum h_i} \quad (\text{Εξίσωση 3})$$

όπου h_i ύψος της βροχής σε δείγμα i και $[X]_i$ η συγκέντρωση της ένωσης του συγκεκριμένου δείγματος

Αρχικά λοιπόν προσδιορίστηκε το *VWM* ανά μήνα για τον *DIP*, το οποίο βρέθηκε να ποικίλει από 0.07 έως 0.82 $\mu\text{mol l}^{-1}$ (Εικόνα 24).



Εικόνα 24: Εποχική Διακύμανση *DIP* (μέσες μηνιαίες τιμές) στη βροχή (Ηράκλειο)

Συνολικά η ετήσια τιμή του *VWM* εκτιμήθηκε στα 0.13 $\mu\text{mol l}^{-1}$. Λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι η ετήσια βροχόπτωση στο Ηράκλειο είναι 50cm yr^{-1} , υπολογίζεται ότι ο *DIP* που εναποτίθεται στην περιοχή μέσω της υγρής κατακρήμνισης είναι 64.6 $\mu\text{mol P m}^{-2} \text{yr}^{-1}$. Μελέτες που έγιναν στις ακτές της ΝΑ Γαλλίας (ΒΔ Μεσόγειος, Migon and Sadroni 1999) και του Ισραήλ (Α. Μεσόγειος, Herut et al. 1999) κατέληξαν σε τιμές 95 $\mu\text{mol P m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ (63 για τον αντιδρών *DIP*) και 258 $\mu\text{mol P m}^{-2} \text{yr}^{-1}$ αντίστοιχα. Εκτιμήσεις συγκρίσιμες με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

Στη συνέχεια μετρήθηκε ο *TRP* στο βρόχινο νερό του Ηρακλείου. Βρέθηκε ότι η ετήσια τιμή *VWM* είναι 0.24 $\mu\text{mol/l}$, τιμή περίπου δύο φορές μεγαλύτερη σε σχέση με αυτήν για τον *DIP*.

Ενδιαφέρον ήταν το γεγονός ότι η αναλογία *DIP/TRP* δεν παρέμεινε σταθερή. Διαπιστώθηκε ότι το *pH* του δείγματος ήταν η παράμετρος κλειδί όσον αφορά στη μεταβλητότητα του λόγου *DIP/TRP*. Παρατηρήθηκε συνεχής μείωση της τιμής του λόγου *DIP/TRP* συναρτήσει του *pH*. Πιο συγκεκριμένα όταν οι τιμές *pH* κυμαίνονταν μεταξύ του 4 και του 6 η μέση αναλογία *DIP/TRP* ήταν 0.88 ± 0.15 , ενώ για τιμές *pH* 8 με 9, χαρακτηριστικές βροχοπτώσεων με επίδραση από τη Σαχάρα, η τιμή του λόγου έπεσε στα 0.32 ± 0.19 . Η τάση αυτή μπορεί να δικαιολογηθεί από το γεγονός ότι η διαλυτότητα του

φωσφόρου αυξάνεται σε χαμηλές τιμές pH. Η πιθανότερη όμως ερμηνεία για το συγκεκριμένο φαινόμενο είναι αυτή που παρουσιάζεται από τους Herut et al. (1999): Ύπαρξη αυξημένων ποσοτήτων διαλυτού φωσφόρου στις περιπτώσεις που ο λόγος εμφανίζει υψηλές τιμές, λόγω αέριων μαζών που υπόκεινται σε εντονότερη ανθρωπογενή επίδραση (καύσεις βιομάζας, αποτεφρωτές απορριμμάτων και αποβλήτων, λιπάσματα κτλ).

Χρήσιμο θα ήταν να παρατεθούν για σύγκριση και κάποια αποτελέσματα αναλύσεων που έλαβαν χώρα στο Erdemli, σε μια σειρά δειγμάτων (16) υγρής κατακρήμνισης. Η δειγματοληψία κάλυψε περίπου το 70% της συνολικής ετήσιας βροχόπτωσης στην περιοχή, η οποία έφτασε στα 35 cm. Η χημική ανάλυση των δειγμάτων έγινε με αυτόματο αναλυτή τμηματικής ροής: Segmented Flow Technicon System II Autoanalyzer.

Πίνακας12: TRP και DIN στα δείγματα Υγρής Εναπόθεσης Erdemli (Τουρκία)

<i>Παράμετρος</i>	<i>Τοποθεσία</i>	<i>Περίοδος Δειγματοληψίας</i>	<i>Αριθμός Δειγμάτων (n)</i>	<i>VWM ($\mu\text{mol/l}$)</i>	<i>Ροή*</i>
TRP	Erdemli	(02/1999) – (12/1999)	16	0.48	167.9
NO₃⁻	---	---	16	46.3	16.2
NH₄⁺	---	---	16	1.0	

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

Η ετήσια τιμή VWM (0.48 $\mu\text{mol l}^{-1}$) για τον TRP αν και συγκρίσιμη με αυτήν της Φινοκαλιάς, είναι δύο φορές μεγαλύτερη. Πράγμα που αποδίδεται στις αυξημένες συγκεντρώσεις TIP που έχουν βρεθεί σε δείγματα αερολυμάτων της ίδιας περιοχής, την συγκεκριμένη χρονική περίοδο (συγκεντρώσεις μεγαλύτερες 2.5 περίπου φορές από της Φινοκαλιάς, σύμφωνα με μετρήσεις της εργαστηριακή μας ομάδα).

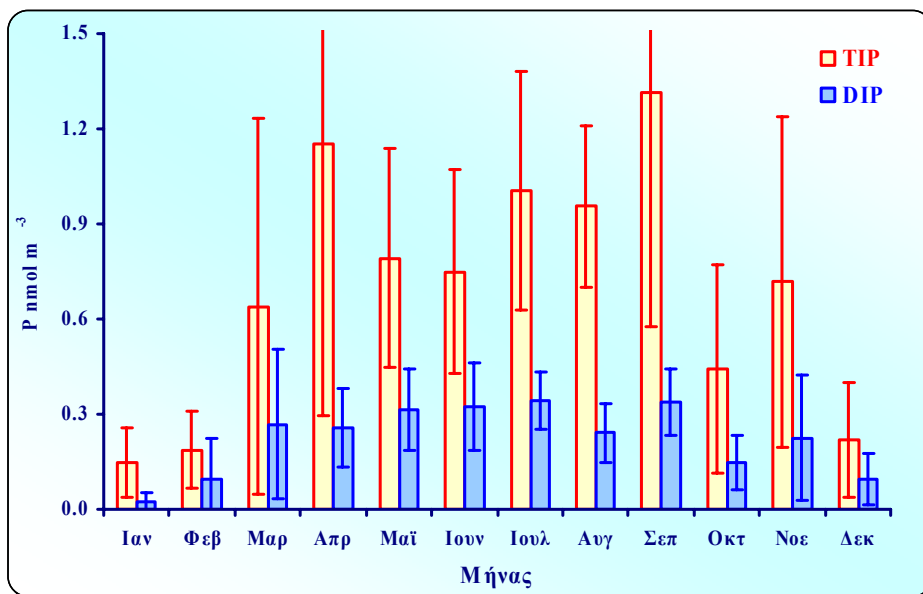
10.2.2 Αερολύματα

Οι τιμές των φωσφορικών που σχετίζονται με τα δείγματα αερολυμάτων και παρουσιάζονται στην συνέχεια έχουν διορθωθεί με τα λευκά των φίλτρων.

Το περιεχόμενο σε φωσφορικά των *PTFE* φίλτρων (*blank*) που χρησιμοποιήθηκαν για τη συλλογή δειγμάτων στην Φινοκαλιά ήταν $0.2 \mu\text{mol PO}_4^{-3}\text{ l}^{-1}$, ενώ τα φίλτρα Whatman-41 της δειγματοληψίας στο Erdemli είχαν ως *blank* 5 και 20% αντίστοιχα των επιπέδων DIP, TIP.

10.2.2.1 Χρονική και Εποχική Διακύμανση DIP και TIP

Στο γράφημα της Εικόνας 25 αναπαρίσταται η χρονική διακύμανση των μηνιαίων μέσων συγκεντρώσεων των DIP και TIP για την περίοδο που διήρκεσε η δειγματοληψία (1999-2000).



Εικόνα 25: Εποχική Διακύμανση TIP και DIP (μέσες μηνιαίες τιμές) σε Αερολύματα (Φινοκαλιά)

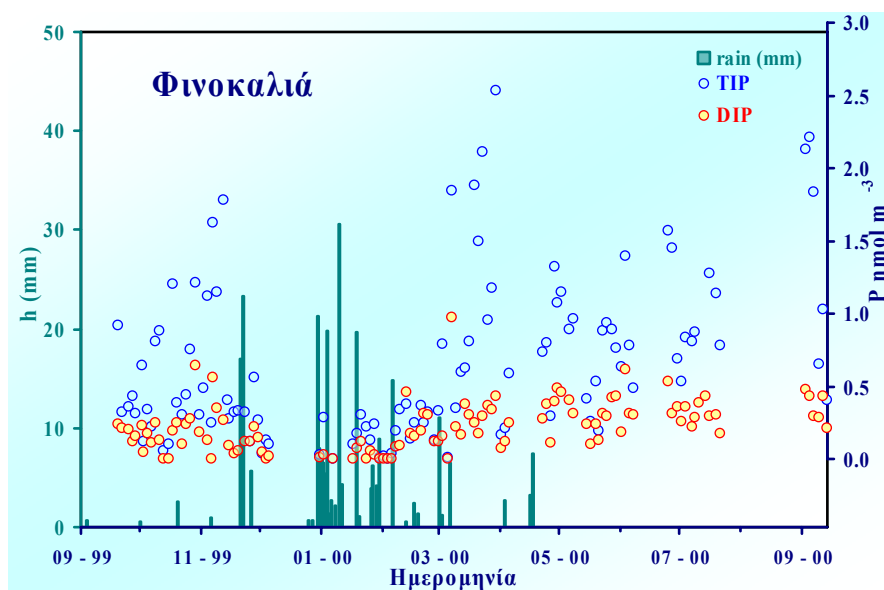
Οι συγκεντρώσεις του *DIP* κυμαίνονταν μεταξύ του ορίου ανίχνευσης της μεθόδου του Χλωριούχου Κασσιτέρου και των $0.97 \text{ nmol P m}^{-3}$ (γεωμετρικός μέσος $0.13 \text{ nmol P m}^{-3}$, $n = 85$), ενώ του *TIP* μεταξύ του ορίου ανίχνευσης και των $2.53 \text{ nmol P m}^{-3}$ (γεωμετρικός μέσος $0.43 \text{ nmol P m}^{-3}$, $n = 85$).

Στον Πίνακα 13 δίδονται οι μέσες τιμές των *DIP* και *TIP* ως συνάρτηση της εποχής. Παρατηρήθηκε έντονη-ξεκάθαρη εποχιακή διακύμανση στην υπό μελέτη περιοχή, τόσο για τον διαλυτό, όσο και για τον συνολικό ανόργανο φώσφορο, με χαμηλότερες τιμές το χειμώνα και μέγιστες κατά τη θερινή περίοδο.

Πίνακας 13: Κατανομή *TIP*, *DIP* και *DIN* (γεωμετρικοί μέσοι) συναρτήσει της Εποχής σε δείγματα Αερολυμάτων (Φινοκαλιά Κρήτης)

ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ ΕΠΟΧΗ	<i>TIP</i> (nmol/m³)	<i>DIP</i> (nmol/m³)	<i>DIP/TIP</i>	<i>NO₃⁻</i> (nmol/m³)	<i>NH₄⁺</i> (nmol/m³)
<i>Χειμώνας</i>	0.13	0.03	0.23	8.9	16.4
<i>Άνοιξη</i>	0.57	0.23	0.40	12.4	21.4
<i>Καλοκαίρι</i>	0.80	0.31	0.39	27.6	41.0
<i>Φθινόπωρο</i>	0.50	0.18	0.36	15.0	17.2
Ετήσιος Μέσος Όρος	0.43	0.13			

Στην Εικόνα 26 δίδεται η συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων των *TIP*, *DIP* και της βροχόπτωσης. Φαίνεται ότι καθώς αυξάνονται τα επίπεδα της βροχόπτωσης, παρατηρείται μείωση των φωσφορικών συγκεντρώσεων και το αντίστροφο. Το παραπάνω 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 26: Εποχική Διακύμανση *TIP*, *DIP* και βροχόπτωσης σε Αερολύματα (Φινοκαλιά)

Οι τιμές των *DIP* και *TIP* που μετρήθηκαν στην Φινοκαλιά είναι συγκρίσιμες με αυτές που δίδονται στην βιβλιογραφία. Στην ΝΑ Μεσόγειο οι Herut et al. 1999 αναφέρουν τιμές *TIP* της τάξης των 0.65 με 2.91 nmol m⁻³ για δείγματα που συλλέχθηκαν υπό ανέμους Ευρωπαϊκής και Αφρό-Αραβικής προέλευσης αντίστοιχα. Όμως από το συγκεκριμένο πακέτο δεδομένων λόγω του μικρού αριθμού δειγμάτων δεν είναι δυνατόν να προκύψει εποχική τάση για τον *TIP*. Το πιο ολοκληρωμένο σύνολο αποτελεσμάτων εποχικής διακύμανσης *TIP* που υπάρχει έως σήμερα, είναι αυτό των Bergametti et al. (1989, 1992) για την Δυτική λεκάνη της Μεσογείου. Τα αποτελέσματα των Bergametti et al. συσχετίζονται αρκετά καλά με τις τιμές της παρούσας εργασίας, ενώ παράλληλα εμφανίζουν έντονη εποχική τάση όμοια με αυτήν που παρατηρήθηκε στην Φινοκαλιά.

Αξίζει να σημειωθεί το γεγονός ότι τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στη συγκεκριμένη μελέτη είναι η πρώτη ολοκληρωμένη σειρά δεδομένων, από την οποία μπορούν να εξαρθούν χρησιμότητα συμπεράσματα για την εποχικότητα του φωσφόρου στο Ανατολικό κομμάτι της Μεσογείου.

Σε γενικές γραμμές ο *DIP* ακολουθεί τις διακυμάνσεις του *TIP* ($r^2=0.59$, Φινοκαλιά), με λόγο *DIP/TIP* περίπου 0.35. Μια πιο προσεκτική μελέτη του συγκεκριμένου λόγου για δείγματα που συλλέχθηκαν υπό την επίδραση επεισοδίων σκόνης από τη Σαχάρα, καταλήγει σε μια χαμηλότερη εκτίμηση του λόγου *DIP/TIP* της τάξης του 0.1 με 0.3.

Είναι λοιπόν εμφανές ότι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας για την ερμηνεία του συγκεκριμένου λόγου, είναι οι μετεωρολογικές συνθήκες συλλογής και η προέλευση των αέριων μαζών κατά την δειγματοληψία. Τα συγκεκριμένα στοιχεία θα εξεταστούν αναλυτικότερα στη συνέχεια.

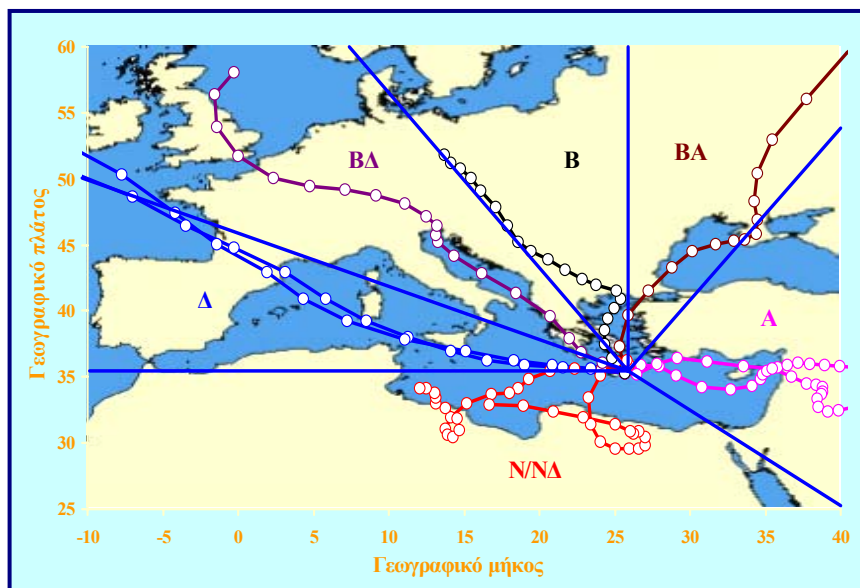
10.2.2.2 Προέλευση Αερίων Μαζών και Επίπεδα DIP και TIP

Προκειμένου να διερευνηθεί ο ρόλος της προέλευσης των αερίων μαζών στα μετρούμενα επίπεδα των TIP και DIP, έλαβε χώρα μελέτη με ρетроπορείες για όλα τα δείγματα.

Ας σημειωθεί ότι τα δείγματα στα οποία παρατηρήθηκαν τοπικά φαινόμενα βροχόπτωσης, παραλήφθηκαν, μιας και τέτοια περιστατικά μπορούν να επηρεάσουν σε σημαντικό βαθμό τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις φωσφόρου, οδηγώντας σε παραπλανητικά συμπεράσματα.

Οι ρетроπορείες των αερίων μαζών υπολογίστηκαν με τη βοήθεια του HYSPLIT-4 (*Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory* → <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>).

Οι κατηγορίες ή αλλιώς οι τομείς που προσδιορίστηκαν ανάλογα με την προέλευση των αερίων μαζών, υπό των οποίων έλαβε χώρα η συλλογή των δειγμάτων δίδονται στην Εικόνα 27.



Εικόνα 27: Προέλευση Αερίων Μαζών και Τομείς (Φινοκαλιά)

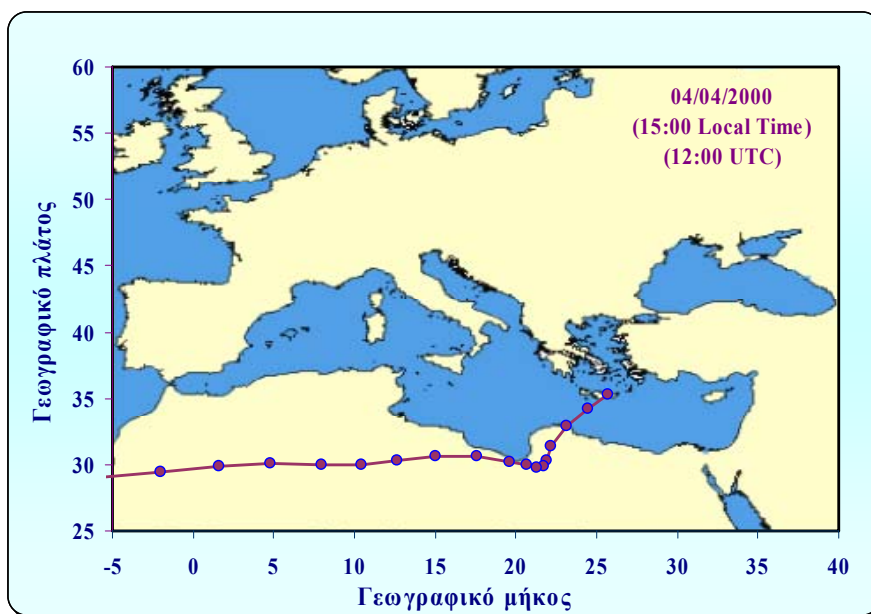
Στον Πίνακα 14 δίδονται τα αποτελέσματα της ταξινόμησης των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων TIP και DIP συναρτήσει του τομέα.

Πίνακας 14: Κατανομή TIP, DIP και DIN (γεωμετρικοί μέσοι) συναρτήσει του Τομέα σε δείγματα Αερολυμάτων (Φινοκαλιά Κρήτης)

ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ ΤΟΜΕΑΣ	TIP <i>(nmol/m³)</i>	DIP <i>(nmol/m³)</i>	DIP/TIP	NO₃⁻ <i>(nmol/m³)</i>	NH₄⁺ <i>(nmol/m³)</i>
B/BA	0.63	0.24	0.37	15.3	36.6
BA	0.70	0.29	0.42	17.6	33.2
Δ	0.60	0.24	0.40	20.5	18.4
NA	1.18	0.26	0.22	17.2	10.7

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 27 ο NA τομέας αντιπροσωπεύει την περιοχή της Σαχάρας, ενώ οι BA και BA τομείς την Ευρώπη. 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 BA και BA τομέα.

Στην Εικόνα 28 φαίνεται η πορεία που ακολούθησαν οι αέριες μάζες που πέρασαν πάνω από το σταθμό της Φινοκαλιάς στις 04/04/00. Στο δείγμα εκείνης της μέρας παρατηρήθηκε μια από τις υψηλότερες συγκεντρώσεις TIP (43.8 ng/m³), πράγμα που αποτελεί ενδεικτικό στοιχείο για την σημαντικότερη επίδραση της Β. Αφρικής και της Σαχάρας στα επίπεδα φωσφόρου των δειγμάτων.



Εικόνα 28: Ρетроπορεία των Αέριων Μαζών → Φινοκαλιά, 04/04/00

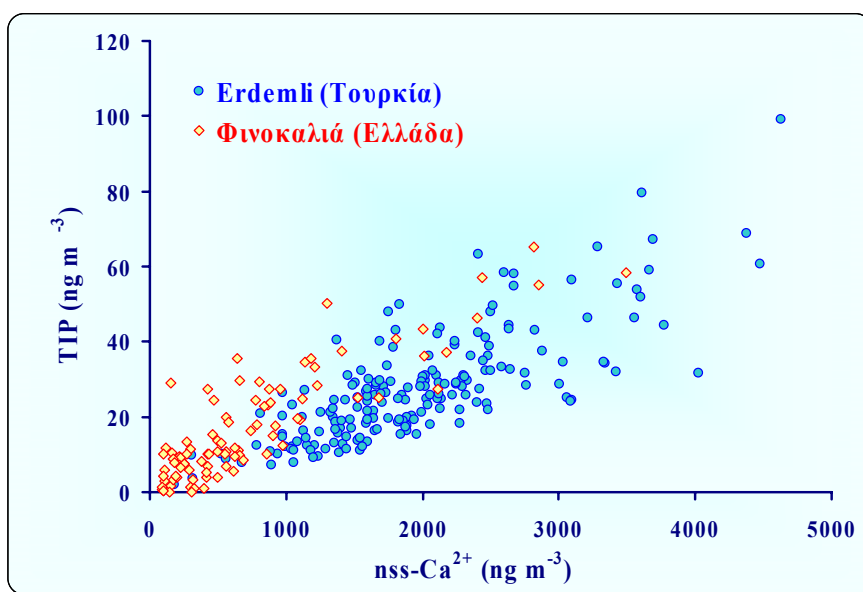
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η διαφοροποίηση του *DIP* και του λόγου *DIP/TIP* συναρτήσει του τομέα. Χαμηλές τιμές του λόγου συσχετίζονται με τον ΝΔ τομείς, ενώ οι υψηλότερες τιμές αποδίδονται στον ΒΔ τομέα. Στην ίδια διαπίστωση έχουν οδηγηθεί και οι Herut et al. το 1999. Το συμπέρασμα αυτό έρχεται σε πολύ καλή συμφωνία και με τα αποτελέσματα της υγρής κατακρήμνισης, που παρουσιάστηκαν προηγουμένως, και στα οποία παρατηρείται μείωση της διαλυτότητας του φωσφόρου σε δείγματα αέριων μαζών που κυριαρχούνται από γεγονότα σκόνης. 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.

Για να κατανοηθούν καλύτερα οι παράγοντες που επηρεάζουν την κατανομή των *TIP* και *DIP* στα αερολύματα, εξετάστηκε το μετεωρολογικό υπόβαθρο των δειγμάτων με την βοήθεια ρετροπορειών των αέριων μαζών. Η περιοχή της ΝΑ Μεσογείου χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη δύο ευδιάκριτων εποχών, ομοιόμορφα μοιρασμένων κατά την διάρκεια του έτους. Η περίοδος από τον Απρίλη και Μάη έως τον Σεπτέμβρη και Οκτώβρη ονομάζεται *ξηρή εποχή*, ενώ αυτή από τον Οκτώβρη έως τον Απρίλη χαρακτηρίζεται ως *υγρή εποχή*.

Σύμφωνα με τους Mihalopoulos et al. (1997) κατά την ξηρή εποχή επικρατούν σε ποσοστό 90% ταχύτατοι άνεμοι Β/ ΒΑ/ ΒΔ κατεύθυνσης, προερχόμενοι δηλαδή από την Κεντρική και Ανατολική Ευρώπη και από τα Βαλκάνια. Το συγκεκριμένο ποσοστό (90%) δικαιολογεί άριστα τις υψηλές τιμές του λόγου *DIP/TIP* που παρατηρήθηκαν στη Φινοκαλιά κατά τη θερινή περίοδο, δηλαδή κατά την ξηρή εποχή, αφού οι αέριες μάζες που προέρχονται από τον Βορά μεταφέρουν, όπως έχει ήδη αναφερθεί, μεγαλύτερες ποσότητες διαλυτού φωσφόρου.

10.2.2.3 Συσχέτιση Επιπέδων Ca^{+2} και TIP

Η συσχέτιση μεταξύ των μη θαλάσσιων Ca^{+2} και των τιμών TIP, είναι ένας πολύ καλός δείκτης προκειμένου να γίνει διάκριση μεταξύ φυσικού εδαφικού και ανθρωπογενούς προέλευσης. Στα δείγματα αερολυμάτων Φινοκαλιάς τα επίπεδα TIP παρουσίασαν σημαντική συσχέτιση με τη συγκέντρωση των μη θαλάσσιων αλάτων του Ca^{+2} ($nss-Ca^{+2}$) (Εικόνα 29). Η κλίση της ευθείας συσχέτισης ήταν 1.86×10^{-2} , $r^2=0.76$, $p=0.0001$.



Εικόνα 29: Συσχέτιση TIP και $nss-Ca^{+2}$

Ο ίδιος συσχετισμός έλαβε χώρα και για μια σειρά αερολυμάτων από το Erdemli, για τα οποία βρέθηκε ότι: 1.4×10^{-2} , $r^2=0.60$, $p=0.0001$ (μετρήσεις TIP για την συγκεκριμένη περιοχή από την εργαστηριακή μας ομάδα). 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. Σημαντικό είναι ότι και οι Herut et al. (1999) αναφέρουν μια παρόμοια σχέση μεταξύ των τιμών TIP και $nss Ca^{+2}$, με κλίση 1.3×10^{-2} (σύμφωνα με την εικόνα 6 του άρθρου τους).

Μέσω ζύγισης των φίλτρων βρέθηκε σημαντική συσχέτιση μεταξύ του TIP και του *TSP* (*Total Suspended Particles* ή συνολικά αιωρούμενα σωματίδια), η οποία εκφράζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$TIP [nmol m^{-3}] = TSP [\mu g m^{-3}] \times 0.77 - 6.67, n = 83, r^2 = 0.67, p < 0.0001 \quad (\text{Εξίσωση 4})$$

Από μια μεγάλη χρονοσειρά δεδομένων για το σταθμό της Φινοκαλιάς έχει προκύψει μια μέση τιμή TSP ($35 \mu g m^{-3}$). Συνδυασμός αυτής της τιμής με την εξίσωση 4 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 του παρόντος πακέτου αποτελεσμάτων. Όμως η ισχύς και εφαρμογή της εξίσωσης 4 και σε άλλες περιοχές της Μεσογείου χρειάζεται περαιτέρω διευκρίνιση.

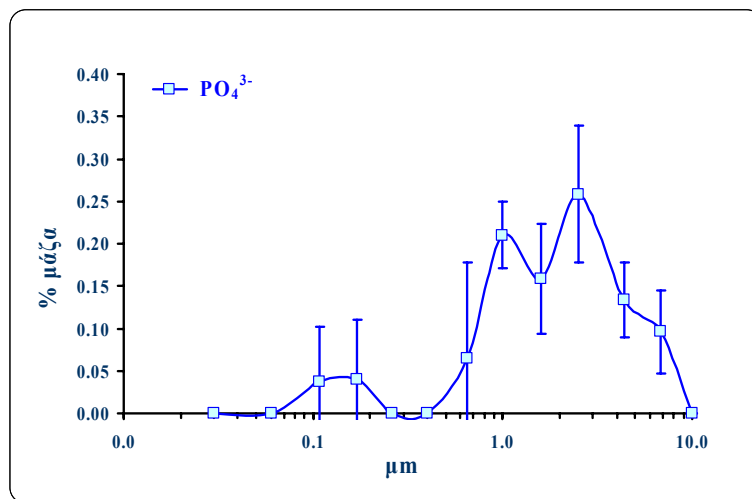
Πολλοί ερευνητές χρησιμοποιούν το Al (αναλογία P/Al=0.013) ως στοιχείο ιχνηθέτη προκειμένου να γίνει διάκριση μεταξύ φωσφόρου εδαφικής και ανθρωπογενούς προέλευσης (Bergametti et al 1992). Στα δείγματα της Φινοκαλιάς όμως δεν πραγματοποιήθηκαν συστηματικές μετρήσεις Al. Για να προκύψει λοιπόν μια σχετική ιδέα για τα επίπεδα φωσφόρου ηπειρωτικής προέλευσης στην περιοχή, χρησιμοποιήθηκαν είτε μηνιαίες τιμές Al από δεδομένα μεγάλης χρονοσειράς για το σταθμό της Φινοκαλιάς (περίοδος 1996–1998, n=343), είτε η πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ Ca και Al της περιόδου 1996 – 1998, αφού υπήρχαν μετρήσεις Ca για τα δείγματα του 1999. Και οι δύο διαδικασίες έδωσαν παρόμοια αποτελέσματα. Βρέθηκε ότι το 25% των επιπέδων TIP στη Φινοκαλιά προέρχονται από το έδαφος, ποσοστό που συσχετίζεται άριστα με το 23% των Bergametti et al. 1992 για την περιοχή της Κορσικής.

10.3 ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ DIP ΣΤΗΝ ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΜΕΣΟΓΕΙΟ

Η ξηρή εναπόθεση (F_d) DIP εκφράζεται από το γινόμενο της ατμοσφαιρικής συγκέντρωσης DIP (C_d) και της ταχύτητας εναπόθεσης (V_d) που προκύπτει από βιβλιογραφικά δεδομένα.

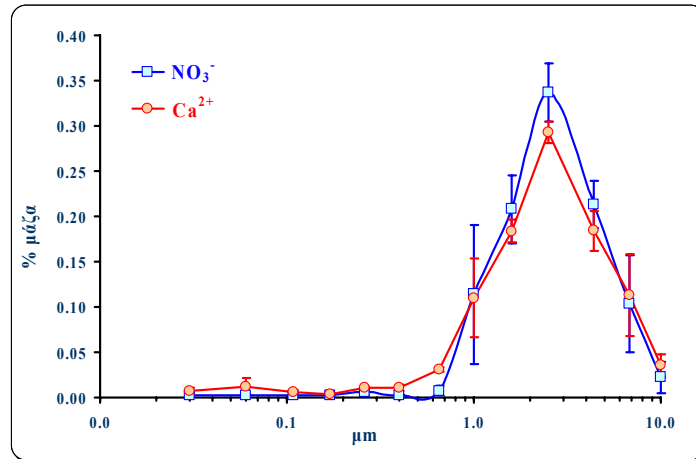
$$F_d = V_d \times C_d \quad (\text{Εξίσωση 5})$$

Η ξηρή εναπόθεση σωματιδίων είναι άμεσα εξαρτώμενη από το μέγεθος. Για αυτό το λόγο πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις σωματιδιακής κατανομής (μεγέθους) DIP. Κατά την διάρκεια της θερινής περιόδου λοιπόν συλλέχθηκαν στην Φινοκαλιά 9 δείγματα με τη βοήθεια κρουστικών διαχωριστήρων (6-(Sierra Andersen), 11-(Moudi) ή 13 σταδίων (Decati) Impactors). Οι δειγματοληψίες έλαβαν χώρα σε περιόδους απαλλαγμένες από επεισόδια σκόνης. Βρέθηκε ότι η κατανομή του DIP είχε χαρακτηριστικά διωνυμικής κατανομής. Πιο συγκεκριμένα εμφανίζεται μια μικρή κορυφή που αντιστοιχεί στα λεπτά αερολύματα (fine), ενώ στο γράφημα (Εικόνα 30) κυρίαρχο ρόλο, και συγκεκριμένα περισσότερο από το 85% του DIP ($d > 1\mu\text{m}$), κατέχει το κομμάτι των αδρών αερολυμάτων (coarse).



Εικόνα 30: Εκατοστιαία κατανομή μάζας PO_4^{3-} συναρτήσει της διαμέτρου

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η κατανομή του DIP δείχνει όμοια με αυτήν των NO_3^- και των Ca^{+2} , που δίδεται στην Εικόνα 31 (Kouvarakis et al. 2002).



Εικόνα 31: Εκατοστιαία κατανομή μάζας NO_3^- και Ca^{+2} συναρτήσει της διαμέτρου

Η αντίδραση αερίου HNO_3 με σκόνη και NaCl στα παράκτια περιβάλλοντα, όπως αυτό της Φινοκαλιάς, συντελεί στη μετατροπή των NO_3^- από αερολύματα λεπτού κλάσματος σε αδρά αιωρούμενα σωματίδια (σχηματισμός $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ και NaNO_3), συνεισφέροντας με αυτόν τον τρόπο αποτελεσματικότερα τόσο στην ξηρή όσο και στην υγρή εναπόθεση των νιτρικών (Spokes et al. 2000). Παρόμοιες αντιδράσεις με αυτές που προαναφέρθηκαν είναι πιθανόν να λαμβάνουν χώρα και για το φώσφορο.

Οι Duce et al. (1991) έχουν προτείνει μια ταχύτητα $V_d=2$ cm/s, για ενώσεις που υπόκεινται κύρια στο αδρό κλάσμα των αιωρουμένων σωματιδίων, μεταξύ των οποίων και αυτά του φωσφόρου. Από τις μετρήσεις φωσφόρου σε αερολύματα και την συνολική εναπόθεση που δίδονται από τους Bergametti et al. (1992) για την ξηρή περίοδο, προκύπτει μια μέση τιμή $V_d=2.7$ cm/s. Από μετρήσεις DIP σε αερολύματα σε συνδυασμό με τα δεδομένα για την ξηρή εναπόθεση DIP, που προέκυψαν από το σύστημα με τις σφαίρες από χαλαζία για τη Φινοκαλιά, εκτιμάται μια μέση τιμή $V_d=2.3$ cm/s. Προκειμένου να είναι δυνατή η σύγκριση αποτελεσμάτων θα χρησιμοποιηθεί η τιμή των Herut et al. (2002) $V_d=2$ cm/s, για την ξηρή εναπόθεση DIP. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι τέτοιου είδους εκτιμήσεις εμπεριέχουν μια αβεβαιότητα ενός παράγοντα 2 με 3 για την υπολογιζόμενη τιμή ροής (Duce et al. 1991).

Στον Πίνακα 15 δίδεται η διακύμανση των DIP και DIN, στην ξηρή και υγρή εναπόθεση, τόσο σε εποχική όσο και σε ετήσια βάση.

Πίνακας 15: Εποχιακή Διακύμανση DIP και DIN σε δείγματα Υγρής και Ξηρής Εναπόθεσης

ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ ΕΠΟΧΗ	Ξηρή DIP*	Υγρή DIP*	Ξηρή DIN*	Υγρή DIN*	Ξηρή DIN/DIP	Συνολικό DIN/DIP
<i>Χειμώνας</i>	0.05	0.55	18.24	143.7	348.9	268.9
<i>Άνοιξη</i>	0.40	0.07	25.15	40.10	63.3	139.6
<i>Καλοκαίρι</i>	0.54	0	54.85	0	102.4	102.4
<i>Φθινόπωρο</i>	0.31	0.13	28.87	31.3	92.8	136.4
<i>Ετήσιος Μέσος Όρος**</i>	<i>125</i>	<i>68.4</i>	<i>11.60</i>	<i>19.7</i>	<i>151.9</i>	<i>161.8</i>

* σε $\mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$

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

Η ετήσια ξηρή εναπόθεση DIP στην Φινοκαλιά βρέθηκε να είναι $125 \mu\text{mol P m}^{-2} \text{yr}^{-1}$, δύο φορές δηλαδή μεγαλύτερη από την υγρή εναπόθεση DIP στην περιοχή.

10.4 ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΣ

Αφού επετεύχθη ο προσδιορισμός διαφόρων μορφών Ανόργανου φωσφόρου (Διαλυτός, Όξινα Υδρολυτός και Συνολικός Ανόργανος Φώσφορος), (αποτελέσματα παρουσιάστηκαν σε προηγούμενες παραγράφους), το επόμενο βήμα είναι να διερευνηθεί το κομμάτι που αφορά στο περιεχόμενο των δειγμάτων σε Οργανικό φώσφορο.

Ο Οργανικός φώσφορος και ιδιαίτερα η διαλυτή του μορφή (DOP), όπως έχει ήδη αναφερθεί είναι θρεπτικό συστατικό που μπορεί να αποβεί καίριας σημασίας (ανάλογα με το ποσοστό βιοδιαθεσιμότητάς) για την παραγωγικότητα και επιβίωση ενός θαλάσσιου οικοσυστήματος.

Πραγματοποιήθηκαν λοιπόν, χημικές αναλύσεις σε μια σειρά δειγμάτων υγρής και ξηρής εναπόθεσης από το σταθμό της Φινοκαλιάς, για την χρονική περίοδο 2001-2003, προκειμένου να προσδιοριστεί το περιεχόμενό τους σε συνολικό και διαλυτό, άρα και κατ' επέκταση σε οργανικό φώσφορο (Παράγραφος 7.3). Τα αποτελέσματα εστιάζουν στον διαλυτό οργανικό φώσφορο μιας και τα δείγματα αμέσως μετά την συλλογή τους υπόκεινται σε διήθηση, ώστε να απομακρυνθεί η σωματιδιακή φάση.

10.4.1 Υγρή Εναπόθεση DOP

Έλαβε χώρα προσπάθεια προσδιορισμού του DOP σε ένα σύνολο 40 περίπου δειγμάτων υγρής εναπόθεσης. Σε γενικές γραμμές τα ποσοστά φωσφόρου σε τέτοιου είδους δείγματα κυμαίνονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα, πλησιάζοντας τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου (3μg/l). Λαμβάνοντας δε υπ' όψιν τα ποσοστά ανάκτησης της χώνευσης και το εύρος της τυπικής απόκλισης της μετρούμενης τιμής, προτιμήθηκε για μεγαλύτερη ασφάλεια στη διεξαγωγή συμπερασμάτων, να παραληφθούν όλα τα δείγματα που οι συγκεντρώσεις τους σε συνολικό και διαλυτό φώσφορο ήταν κάτω των 10μg P/l (δηλαδή έως και 3 φορές πάνω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου).

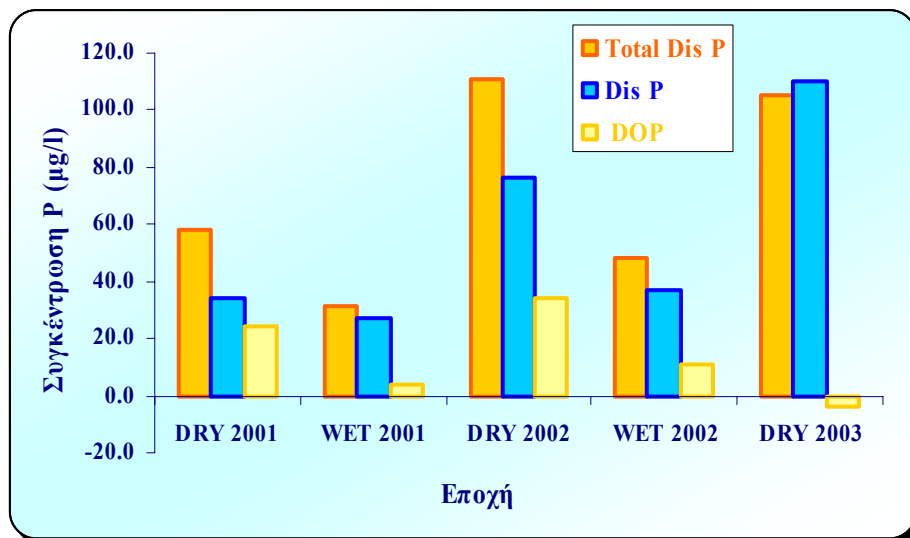
Δυστυχώς ο αριθμός των δειγμάτων μειώθηκε σε τέτοιο βαθμό (σχεδόν το 90% απορρίφθηκε) που να μην είναι δυνατή η εξαγωγή και γενίκευση συμπερασμάτων. Από τα δείγματα που πληρούν τις προϋποθέσεις της προηγούμενης παραγράφου το μόνο που μπορεί να ειπωθεί για εποχιακή διακύμανση DOP είναι:

1. στα δείγματα των μηνών της υγρής εποχής (Νοέμβρης, Δεκέμβρης και Ιανουάριος) παρατηρήθηκαν μηδενικές συγκεντρώσεις DOP (0%).
2. στο δείγμα του Μαΐου (ξηρή εποχή) βρέθηκε ότι το οργανικό κομμάτι (DOP) αποτελεί σχεδόν το 45% του συνολικού φωσφόρου του δείγματος.

10.4.2 Ξηρή Εναπόθεση DOP

Έλαβε χώρα προσπάθεια προσδιορισμού του DOP σε ένα σύνολο 50 περίπου δειγμάτων ξηρής εναπόθεσης. Λαμβάνοντας δε υπ' όψιν τις προϋποθέσεις για το όριο ανίχνευσης της μεθόδου, τα ποσοστά ανάκτησης της χώνευσης και το εύρος της τυπικής απόκλισης της μετρούμενης τιμής, ο αριθμός των δειγμάτων που επιλέχθηκαν να παρουσιαστούν μειώθηκε στο μισό.

Τα 14 εκ των δειγμάτων ανήκαν στην υγρή εποχή και τα υπόλοιπα 11 στην ξηρή. Στο γράφημα της Εικόνας 32 δίδονται ανά εποχή οι συγκεντρώσεις των διαφόρων μορφών φωσφόρου που προσδιορίστηκαν.



Εικόνα 32: Εποχική διακύμανση διαφόρων μορφών φωσφόρου σε δείγματα ξηρής εναπόθεσης

Αν και είναι απαραίτητος μεγαλύτερος αριθμός δειγμάτων, φαίνεται μια γενική τάση για την εποχική διακύμανση και των 3 μορφών φωσφόρου με μέγιστες τιμές την ξηρή εποχή και ελάχιστες κατά την χειμερινή περίοδο. Χαρακτηριστικό είναι ότι ο οργανικός φώσφορος αποτελεί ένα σχετικά μικρό ποσοστό (διάμεσος 25% και μέση τιμή 27%) του συνολικού φωσφόρου.

11. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

11.1 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΑΝΟΡΓΑΝΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

(Ατμοσφαιρικός λόγος DIN/DIP και Θαλάσσια παραγωγικότητα)

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

Μελέτες που εστίασαν στη Μεσόγειο έδειξαν ότι η εναπόθεση θρεπτικών συστατικών από την ατμόσφαιρα στους ωκεανούς, μέσω υγρής και ξηρής κατακρήμνισης, μπορεί να συνεισφέρει στην δραστηριοποίηση, άρα και αύξηση του φυτοπλαγκτόν, υπό ολιγοτροφικές συνθήκες (Martin et al. 1989, Ridame 2001).

Σε μια πρόσφατη μελέτη οι Kouvarakis et al. 2001 έδειξαν ότι το συνολικό ποσοστό του διαλυτού ανόργανου αζώτου που εισέρχεται στην θάλασσα μέσω της ατμοσφαιρικής οδού: ξηρής και υγρής εναπόθεσης, αποτελεί περίπου το 370% του αζώτου που χρησιμοποιείται από τους θαλάσσιους οργανισμούς. Η ετήσια ατμοσφαιρική εναπόθεση DIN στην περιοχή της Κρήτης κυμαίνεται από 31.3 σε 42.9 $\mu\text{mol N m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, θεωρώντας ισοδύναμη τη συνεισφορά των HNO_3^- και NH_3 στην συνολική ξηρή εναπόθεση, σύμφωνα με τους Kouvarakis et al. 2001. Ακόμα και αν θεωρηθεί ότι η χαμηλότερη τιμή είναι η πραγματική, και πάλι η ατμοσφαιρική εναπόθεση DIN είναι 3 φορές υψηλότερη από την ετήσια ροή PON ($10.4 \text{ nmol N m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$, μέτρηση με ιζηματοπαγίδες) στην θαλάσσια περιοχή της Κρήτης. Όμοια είναι η τιμή που έχει μετρηθεί στην περιοχή από τους Tselepidis et al. 2000 για την χρονική περίοδο Σεπτέμβρη 1999 – Σεπτέμβρη 2000, πράγμα που αποδεικνύει ότι κατά την περίοδο τουλάχιστον που έλαβε χώρα η παρούσα μελέτη, η ΝΑ Μεσόγειος δεν ήταν ελλειμματική ως προς το άζωτο. Τα παραπάνω συμφωνούν με την πρόταση των Krom et al. 1991, ότι ο φώσφορος είναι το στοιχείο που ευθύνεται για την ολιγοτροφική κατάσταση που έχει εντοπιστεί στην Ανατολική Μεσόγειο.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η διακύμανση του λόγου DIN/DIP στο νερό της βροχής και στα αερολύματα, μιας και τόσο το DIN, όσο και ο DIP μεταφέρονται στο θαλάσσιο περιβάλλον μέσω υγρής και ξηρής εναπόθεσης. Στον Πίνακα 15 παρουσιάζεται η εποχική διακύμανση του λόγου DIN/DIP, ο οποίος στα δείγματα αερολυμάτων της Κρήτης

κυμαίνεται από 63 έως και 349. Ακόμα και αν ληφθεί υπ' όψιν η συνολική εναπόθεση, ο λόγος DIN/DIP είναι 102 με 269. Σε γενικές γραμμές οι λόγοι DIN/DIP είναι μεγαλύτεροι από 4 έως και 22 φορές από τον αναμενόμενο λόγο N/P του Redfield, ο οποίος ισούται με 16.

Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την παρατήρηση των Herut et al. 1999 ότι η ατμοσφαιρική ροή βιοδιαθέσιμου αζώτου και φωσφόρου οδηγεί σε μια μη ισορροπημένη συνεισφορά στη νέα παραγωγή, ενισχύοντας την ασυνήθιστη αναλογία N/P και δίνοντας πιθανά ρυθμιστικό ρόλο, για την ΝΑ Μεσόγειο τουλάχιστον, στο φώσφορο, μιας και το ατμοσφαιρικό διαλυτό ανόργανο άζωτο (DIN), είναι αρκετό για να δικαιολογήσει την νέα παραγωγή της υπό μελέτη περιοχής (Kouvarakis et al. 2001).

Σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 15 εκτιμάται ότι $193.4 \mu\text{mol P m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ εναποτίθενται κάθε χρόνο μέσω υγρής και ξηρής κατακρήμνισης στο Κρητικό πέλαγος. Εάν θεωρηθεί ότι όλη η ποσότητα του DIP είναι διαθέσιμη για νέα παραγωγή φυτοπλαγκτόν και θεωρώντας τον λόγο Redfield C/P=106, εκτιμάται ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση DIP δύναται να υποστηρίξει νέα παραγωγή της τάξης των $20.5 \text{ mmol C m}^{-2} \text{ yr}^{-1}$.

Κατά την διάρκεια του καλοκαιριού και του φθινοπώρου, όταν παρατηρείται έντονη στρωματοποίηση της στήλης του νερού και επομένως μείωση της συνεισφοράς των βαθύτερων στρωμάτων νερού στην αύξηση των θρεπτικών συστατικών, παρατηρείται μεγιστοποίηση της ατμοσφαιρικής επιρροής στην νέα παραγωγή. Ιζηματοπαγίδες που τοποθετήθηκαν στην Κρητική θάλασσα τα έτη 1995 και 1997-1998, αποκαλύπτουν ότι την περίοδο καλοκαίρι-φθινόπωρο η νέα παραγωγή είναι 0.15 και 0.23 $\text{nmol C m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ αντίστοιχα (Kouvarakis et al. 2001). Συνδυάζοντας αυτές τις τιμές με τα δεδομένα για την ατμοσφαιρική ροή DIP που δίδονται στον Πίνακα 15, εκτιμάται ότι η ατμοσφαιρική εναπόθεση αντιπροσωπεύει το 20 με 38% του φωσφόρου που χρησιμοποιείται για νέα παραγωγή.

Η ατμοσφαιρική εναπόθεση DIP, λοιπόν μπορεί να δράσει ως σημαντική πηγή φωσφόρου κατά την περίοδο στρωματοποίησης των υδάτων, αποτέλεσμα που συμφωνεί με τα συμπεράσματα των Bergametti et al. 1992 για την ΒΔ λεκάνη της Μεσογείου.

11.2 ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΕΝΑΠΟΘΕΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

Προκειμένου να διερευνηθεί η εναπόθεση και ο ρόλος του Οργανικού Φωσφόρου στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου έγινε μια πρώτη προσπάθεια προσδιορισμού του διαλυτού οργανικού φωσφόρου που περιέχεται σε δείγματα υγρής και ξηρής εναπόθεσης της Φινοκαλιάς.

Ο περιορισμένος αριθμός δειγμάτων υγρής εναπόθεσης δεν επιτρέπει την ασφαλή εξαγωγή συμπερασμάτων. Όσον αφορά στην εποχική διακύμανση όμως χαρακτηριστικό είναι το γεγονός ότι αν και σε γενικές γραμμές τα ποσοστά DOP ήταν μηδενικά, η μέγιστη τιμή του παρατηρήθηκε την ξηρή περίοδο.

Στα δείγματα ξηρής εναπόθεσης διαπιστώθηκε ότι ο οργανικός φώσφορος αποτελεί ένα σχετικά μικρό ποσοστό (25%) του συνολικού φωσφόρου των δειγμάτων με μέγιστες τιμές την ξηρή εποχή και ελάχιστες κατά την χειμερινή περίοδο.

Τα αποτελέσματα που παρουσιάστηκαν για το οργανικό κομμάτι των δειγμάτων αποτελούν μια πρώτη προσπάθεια προσέγγισης του θέματος. Προκειμένου να εξαρθούν ασφαλή συμπεράσματα που να σχετίζονται με τον συνολικό και οργανικό φώσφορο σε ατμοσφαιρικά δείγματα είναι απαραίτητη εμπειριστατωμένη και εκτενέστερη μελέτη. Επιβεβλημένη είναι η επεξεργασία μεγαλύτερου αριθμού δειγμάτων (διαφόρων ειδών και περιοχών) ώστε να καθίσταται εφικτή ακριβής εκτίμηση των χωρικών και χρονικών διακυμάνσεων και τάσεων του οργανικού φωσφόρου.

12. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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).
- 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.
- Guerzoni, S., and Others, 1999. *The role of atmospheric deposition in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea*. Prog. Oceanogr. 44: 147–190.
- 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.
- 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.

- 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.
- 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
- 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.
- 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.
- Kolowith, L. C., Ingall, E. D., Benner, R., 2001. *Composition and cycling of marine organic phosphorus*. Limnol. Oceanogr. 46(2), 309-320.
- 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.
- 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., 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.
- 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 Bethoux, J.-P., 2001. *Atmospheric input of anthropogenic phosphorus to the northwest Mediterranean under oligotrophic conditions*. Mar. Environ. Res. 52: 413–426.
- Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pilitsidis, S., and Bousquet, P., 1997. *Tropospheric aerosol ionic composition in the Eastern Mediterranean region*. *Telus*, Ser. B 49: 314–326.
- 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.

- 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., Whitall, 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.
- Prospero, J. M., and Others, 1996. *Atmospheric deposition of nutrients to the North Atlantic Basin*. Biogeochemistry, 35, 27-73.
- 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
- Ridame, C., 2001. *Rôle des apports atmospheriques d'origine continentale dans la biogeochimie marine: Impact des apports sahariens sur la production primaire en Mediterranee*. Ph.D. thesis, Univ. of Paris VI.
- 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.
- 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.

- 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.
- 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.
- 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.