

Χαρακτηρισμός της οργανικής ύλης και
αλληλεπίδραση με τις μορφές του χαλκού στο
θαλάσσιο επιφανειακό φίλμ παράκτιων περιοχών



Διατμηματικό πρόγραμμα
μεταπτυχιακό σπουδών:
Ωκεανογραφία και Διαχείριση
Θαλάσσιου Περιβάλλοντος
Καλαμπόκης Ευάγγελος
Χημικός

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ:

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 1. ΕΙΣΑΣΩΓΗ.....	14
1.2 Σκοπός της εργασίας.....	15
Κεφάλαιο 2. ΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟ ΜΙΚΡΟΦΙΛΜ.....	17
2.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά.....	17
2.2 Φωτο- και Βιο- μετασχηματισμοί και αποκοδόμηση στο SML.....	19
2.3 Επιφανειακές ιδιότητες των πολυσύνθετων φιλμ.....	20
2.4 Βιολογικά χαρακτηριστικά του SML.....	23
2.5 Ο γεωχημικός ρόλος του θαλάσσιου επιφανειακού μικροφίλμ στις ανταλλαγές μεταξύ ατμόσφαιρας-θάλασσας.....	26
2.6 Φυσαλίδες και αερολύματα και η γεωχημική τους σημασία.....	27
2.7 Τεχνικές δειγματοληψίας του θαλάσσιου επιφανειακού μικροφίλμ.....	28
2.7 Μεθοδολογική προσέγγιση της μελέτης του επιφανειακού φίλμ.....	30
Κεφάλαιο 3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ ΚΑΙ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕ ΤΙΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟ ΦΙΛΜ.....	32
3.1 Ο ρόλος της οργανικής ύλης στη σύμπλεξη των μετάλλων στο επιφανειακό φίλμ.....	32
3.2 Συμπλεκτική ικανότητα μετάλλων στο επιφανειακό φίλμ.....	34
3.3 Επιφανειακά-δραστικές ενώσεις.....	36
3.4 Διαφανή εξωπολυμερή σωματίδια (TEP).....	41
Κεφάλαιο 4. ΤΟ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟ ΦΙΛΜ, Η ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΟΙ ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ ΤΗΣ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ.....	46
4.1 Το επιφανειακό φίλμ και η θαλάσσια ρύπανση.....	46
4.1.1 Οργανικοί ρύποι στο θαλάσσιο επιφανειακό φίλμ.....	47
4.1.2 Ιχνημέταλλα στο θαλάσσιο επιφανειακό φίλμ	48
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
Κεφάλαιο 5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ.....	51
5.1 Περιοχές μελέτης.....	51
5.1.1 Γενικά.....	51
5.1.2 Κόλπος Ελευσίνας.....	52

5.1.3 Σαρωνικός κόλπος.....	56
5.1.4 Εκβολές του Βοιωτικού Ασωπού ποταμού.....	57
5.1.5: Στενό Αυλίδας (βόρεια της νήσου Πασσά).....	61
5.2 Δειγματοληψία.....	62
5.3 Μεθοδολογία – Προσδιορισμοί.....	63
5.3.1 Προσδιορισμός της συμπλεκτικής ικανότητας και της σταθεράς σχηματισμού ιόντων χαλκού.....	64
5.3.2 Προσδιορισμός των επιφανειακά-δραστικών ενώσεων.....	67
5.3.3 Προσδιορισμός των διαφανών εξωπολυμερών σωματιδίων.....	69
5.3.4 Προσδιορισμός του διαλυτού οργανικού άνθρακα και του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα.....	74
5.3.5 Προσδιορισμός μόνο- και πολυσακχαριτών.....	74
5.3.6 Προσδιορισμός χλωροφύλλης α στο θαλασσινό νερό.....	76
5.3.7 Προσδιορισμός της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης.....	77
5.3.8 Προσδιορισμός του λόγου ισοτοπικής σύστασης ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$).....	77
Κεφάλαιο 6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	78
6.1 Φυσικοχημικές παράμετροι.....	78
6.2 Αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη.....	81
6.3 Κατανομή της οργανικής ύλης στο επιφανειακό φιλμ και το υποκείμενο στρώμα νερού....	82
6.3.1 Διαλυτός και σωματιδιακός οργανικός άνθρακας.....	82
6.3.2 Χλωροφύλλη-α.....	83
6.3.3 Μονο- και πολυσακχαρίτες.....	86
6.4 Επιφανειακά-δραστικές ενώσεις.....	88
6.5 Συμπλεκτική ικανότητα ιόντων χαλκού, ολικός και ευκίνητος χαλκός, σταθερά σχηματισμού συμπλόκων χαλκού.....	91
6.6 Διαφανή εξωπολυμερή σωματίδια (TEP).....	94
6.6.1 Φωτομετρική μέθοδος προσδιορισμού των TEP.....	94
6.6.2 Μικροσκοπική μέθοδος προσδιορισμού των TEP.....	96
6.7 Λόγος ισοτοπικής σύστασης ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$).....	99

Κεφάλαιο 7. ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	101
Κεφάλαιο 8 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	113
Κεφάλαιο 9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	115
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι: Συντμήσεις-Ακρώνυμα.....	135

Κατάλογος Σχημάτων

Σελ.

Σχ. 2.1: Απλοποιημένη παρουσίαση της χαρακτηριστικής καμπύλης των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του επιφανειακού φιλμ και το φαινομενικό πάχος του μικροφίλμ (πρότυπο πολλαπλών στρώσεων).....	18
Σχ. 2.2: Σχηματική παρουσίαση των Π-Α ισοθέρμων και αντίστοιχα σχήματα της διάταξης των μορίων στην επιφάνεια του νερού.....	21
Σχ. 3.1: Εξίσωση της θερμοδυναμικής ισορροπίας της διάστασης των συμπλόκων του μετάλλου (MeL)...	34
Σχ. 3.2: Εννοιολογικό μοντέλο για τη ρύθμιση της συγκέντρωσης των ελεύθερων μεταλλικών ιόντων στο θαλασσινό νερό μέσω της απελευθέρωσης οργανικών υποκαταστατών που συμπλέκουν ισχυρά τον χαλκό από τα φύκη.....	35
Σχ. 3.3: Εποχιακή διακύμανση της επιφανειοδραστικής ενεργότητας στη Βόρεια Αδριατική Θάλασσα τη περίοδο 1998 - 2000.....	38
Σχ. 3.4: Σχηματική απεικόνιση του σχηματισμού των διαφανών εξοπολυμερών σωματιδίων (TEP) και της αξιοποίησής τους στον ολιγοτροφικό ανοιχτό ωκεανό υπό συνθήκες στρωμάτωσης.....	42
Σχ. 4.1: Σχηματικό διάγραμμα που απεικονίζει τις ιδιότητες και τις αλληλεπιδράσεις του θαλάσσιου επιφανειακού φιλμ (SML).....	47
Σχ. 4.2: Εναλλακτικές οδοί για την τύχη των ιχνημετάλλων στη διεπαφάνεια αέρα-θαλάσσης.....	50
Σχ. 5.1: Γενικός χάρτης των περιοχών δειγματοληψίας.....	51
Σχ. 5.2: Σταθμοί δειγματοληψίας στον Σαρωνικό κόλπο.....	52
Σχ. 5.4: Σχηματική αναπαράσταση της προετοιμασίας των δειγμάτων και των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά τον προσδιορισμό της συμπλεκτικής ικανότητας.....	64
Σχ. 5.5: Βολταμμογραφήματα διαδοχικών προσθηκών πρότυπου διαλύματος ιόντων χαλκού για το δείγμα SML από την Πάχη (4-7-2013) σε φυσικό pH.....	66
Σχ. 5.6: Διάγραμμα Ruzic για το δείγμα SML της Πάχης	67
Σχ. 5.7: Βολταμογράφημα από τον προσδιορισμό των SAS για το δείγμα του Λουτρόπυργου.....	69
Σχ. 5.8: Σχηματική αναπαράσταση της πορείας των αναλύσεων για τον προσδιορισμό του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) και του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC).....	74
Σχ. 5.9: Σχηματική αναπαράσταση της πορείας των αναλύσεων για τον προσδιορισμό των μόνο- και πολυσακχαριτών.....	77
Σχ. 6.1, 6.2, 6.3: Τιμές της θερμοκρασίας, της αλατότητας και του pH στο επιφανειακό μικροφίλμ (μπλέ γραμμή) και το υποεπιφανειακό στρώμα νερού (κόκκινη γραμμή).....	80
Σχ. 6.4: Συγκεντρώσεις της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης στο επιφανειακό μικροφίλμ (SML) και το υποκείμενο στρώμα νερού (ULW).....	81

Σχ. 6.5: Συγκεντρώσεις του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) και του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC).....	83
Σχ. 6.6: Συγκεντρώσεις της χλωροφύλλης-α στο θαλάσσιο επιφανειακό μικροφίλμ (SML) και υποεπιφανειακό στρώμα νερού (ULW).....	84
Σχ. 6.5: Συγκεντρώσεις του διαλυτού κλάσματος των επιφανειακά δραστικών ενώσεων (SASd) και του σωματιδιακού κλάσματος των επιφανειακά δραστικών ενώσεων (SASp).....	89
Σχ. 7.1: Συσχέτιση των συγκεντρώσεων των SAS και TOC που μετρήθηκαν για τα δείγματα SML και ULW.....	103
Σχ. 7.2: Συγκεντρώσεις των διαφανών εξωπολυμερών σωματιδίων (TEP) που προσδιορίστηκαν με τη φωτομετρική μέθοδο για όλα τα δείγματα. Με τη μπλέ γραμμή απεικονίζονται τα δείγματα SML και με τη κόκκινη γραμμή τα δείγματα ULW.....	105
Σχ. 7.3: Ισοδύναμη σφαιρική διάμετρος (ESD) των διαφανών εξωπολυμερών σωματιδίων (TEP) για όλα τα δείγματα. Με τη μπλέ γραμμή απεικονίζονται τα δείγματα SML και με τη κόκκινη γραμμή τα δείγματα ULW.....	103
Σχ. 7.4: Συμπλεκτική ικανότητα ως προς ιόντα χαλκού (LT) για το σύνολο των δειγμάτων.....	109

Κατάλογος Εικόνων

Εικ. 1: Τρία παραδείγματα διατάξεων δειγματοληψίας του επιφανειακού φίλμ.....	29
Εικ. 5.3: Βαθυμετρικός χάρτης του κόλπου της Ελευσίνας.....	53
Εικ. 5.4: Σημειακές πηγές ρύπανσης στον κόλπο της Ελευσίνας.....	54
Εικ. 5.5: Κυκλοφορία των υδάτων στον κόλπο της Ελευσίνας κατά τη θερινή περίοδο.....	56
Εικ. 5.6: Κυκλοφορία των υδάτων στον κόλπο της Ελευσίνας κατά τη χειμερινή περίοδο.....	56
Εικ. 5.7. Ο Σαρωνικός κόλπος: Υποπεριοχές και βαθυμετρία.....	57
Εικ. 5.8: Θαλάσσια κυκλοφορία στο Σαρωνικό κόλπο.....	58
Εικ. 5.9: Οι εκβολές του Βοιωτικού Ασωπού ποταμού.....	59
Εικ. 5.10: Ν. Πάσσα (Χαλκίδα).....	61
Εικ. 5.11: Δειγματοληψία με τη χρήση γυάλινου και Garrett δειγματολήπτη.....	63
Εικ. 5.12: Ηλεκτροχημικός αναλυτής ECO-CHEMIE συνδεδεμένος με κυψελίδα μέτρησης τριών ηλεκτροδίων της Metrohm (VA 663).....	65
Εικ. 5.13: Η κυψελίδα μέτρησης του ηλεκτροχημικού αναλυτή μαζί με τα ηλεκτρόδια.....	65
Εικ. 5.14 - 5.21: Μικροσκοπική απεικόνιση των διαφανών εξωπολυμερών σωματιδίων (TEP) ύστερα από χρώση τους με δ/μα Alcian Blue, με τη χρήση μικροσκοπίου Optica.....	72-73

Κατάλογος Πινάκων

Πίν. 1: Παράγοντες εμπλουτισμού στο μικροφίλμ σε σχέση με το υποκείμενο νερό για την ολική και την υδρόφοβη επιφανειακή δραστηριότητα (SA) και τις διαλυτές οργανικές ουσίες (DOC) και σωματιδιακές οργανικές ουσίες (POC).....	40
Πίν. 6.1: Ημερομηνίες δειγματοληψιών, κλιματολογικές συνθήκες και φυσικοχημικές παράμετροι.....	79
Πίν. 6.2: Συγκεντρώσεις του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC), του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC), του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης (SPM), της χλωροφύλλης-α (Chl-a), και οι αντίστοιχοι παράγοντες εμπλουτισμού (EF) στο επιφανειακό φίλμ.....	85
Πίν. 6.3: Συγκεντρώσεις των μονοσακχαριτών (MCHOs), των πολυσακχαριτών (PCHOs), των ολικών υδατανθράκων (TCHOs), η αναλογία μονοσακχαριτών προς πολυσακχαρίτες και το ποσοστό των ολικών σακχάρων επί του DOC.....	87
Πίν. 6.4: Συγκεντρώσεις των επιφανειακά δραστικών ενώσεων (SAS).....	90
Πίν. 6.5: Συγκεντρώσεις της συμπλεκτικής ικανότητας χαλκού(LT), ο παράγοντας εμπλουτισμού (EF), η φαινομενική σταθερά ισορροπίας (log K _{app}) των συμπλόκων του χαλκού και οι τιμές LT/DOC και LT/SAS.....	93
Πίν. 6.6: Συγκεντρώσεις των διαφανών εξωπολυμερών σωματιδίων (TEP _{color}) που προσδιορίστηκαν με τη φωτομετρική μέθοδο, οι παράγοντες εμπλουτισμού (EF) και η κολλητικότητα (α).....	95
Πίν. 6.7: Συγκεντρώσεις των διαφανών εξωπολυμερών σωματιδίων (TEP _{micro}) που προσδιορίστηκαν με τη μικροσκοπική μέθοδο.....	98
Πίν. 7.1: Συγκριτικός πίνακας των μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί στο θαλάσσιο επιφανειακό μικροφίλμ.....	99
Πίν. 7.2: Συγκεντρώσεις των διαφανών εξωπολυμερών σωματιδίων (TEP) που έχουν καταγραφεί από διαφορετικά πελαγικά περιβάλλοντα.....	100

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου θα ήθελα να απευθύνω στους Καθηγητές κ. Μιχαήλ Σκούλλο και κ. Εμμανουήλ Δασενάκη για την ανάθεση του θέματος και την δυνατότητα που μου παρείχαν να αποκομίσω σημαντικές γνώσεις και εμπειρίες στον κλάδο της Ωκεανογραφίας και της Διαχείρισης του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. Σωτήρη Καραβόλτσο για την πολύτιμη βοήθεια του στην επεξεργασία του θέματος, καθώς και την Δρ. Αικατερίνη Σακελλάρη για την άψογη συνεργασία και την συνεχή καθοδήγησή της κατά την διάρκεια όλης της προσπάθειάς μου.

Επιπλέον ευχαριστώ θερμά την Δρ. Ελισάβετ Ντότσικα και τον φοιτητή του χημικού Πέτρο Κάραλη από το Ινστιτούτο Νανοεπιστημών και Νανοτεχνολογίας του Δημόκριτου που πραγματοποιήσαν τη μελέτη του λόγου ισοτοπικής σύστασης ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$), καθώς επίσης και την Δρ. Marta Plavšić (ερευνήτρια του Ινστιτούτου Ruder Bošković της Κροατίας) για την πολύτιμη βοήθεια της στην κατασκευή του δειγματολήπτη επιφανειακού μικροφίλμ και στις επισημάνσεις της πάνω στον προσδιορισμό των επιφανειακά-δραστικών ενώσεων.

Περίληψη:

Το θαλάσσιο επιφανειακό μικροφίλμ (SML) αντιπροσωπεύει τη θαλάσσια οριακή περιοχή μεταξύ του ωκεανού και της ατμόσφαιρας, με τυπικό πάχος από 30 έως 300 μm . Το SML είναι γνωστό ότι υφίσταται ακόμα και σε υψηλότερες από τις παγκόσμιες μέσες ταχύτητες ανέμου, και επομένως καλύπτει το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του ωκεανού κατά το μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, ως εκ τούτου είναι παγκόσμιας βιογεωχημικής σημασίας. Στα πρώτα 50 μm , πάνω από 20 ιδιότητες όπως η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων, η πυκνότητα, το pH, η χημική και βιολογική σύνθεση, η συμπλεκτική ικανότητα, και άλλες παράμετροι, αλλάζουν απότομα. Αυτά τα μοναδικά χαρακτηριστικά συμβάλλουν στην αύξηση της διεπιφανειακής επίδρασης του θαλάσσιου επιφανειακού μικροφίλμ, το οποίο διαθέτει μια μοναδική χημική σύνθεση και διεργασίες.

Το SML αποτελείται γενικά από προσροφημένες επιφανειοδραστικές ενώσεις (SAS), που είναι αμφίφιλα μόρια που μειώνουν την επιφανειακή τάση της διεπαφάνειας νερού-αέρα. Το SML περιλαμβάνει μια μεγάλη ποικιλία ουσιών όπως πολυσακχαρίτες, διαφανή εξωπολυμερή σωματίδια (TEP), πολυπεπτίδια, επιφανειοδραστικά λιπίδια, καθώς επίσης και ζωντανά βακτήρια και φυτοπλαγκτόν. Η χημική σύσταση των SML και οι παράγοντες εμπλουτισμού των μεμονωμένων ουσιών, παρουσιάζουν διακύμανση τόσο χρονικά όσο και χωρικά, ανάλογα με την τροφική κατάσταση του συστήματος, την ένταση του ανέμου, την εποχικότητα και την ανθρωπογενή ρύπανση. Οι μηχανισμοί εμπλουτισμού περιλαμβάνουν την ανοδική μεταφορά των σωματιδίων που προσκολλώνται σε φυσαλίδες καθώς και τις ατμοσφαιρικές εναποθέσεις και διεργασίες διάχυσης, οι οποίες δυνητικά είναι μοναδικές ως προς τις πηγές και τα χαρακτηριστικά της συγκεκριμένης ένωσης. Η μεταφορά των φυσαλίδων ή η ανοδική μεταφορά των ενώσεων που προσκολλώνται στα σωματίδια έχει προταθεί ως ο κύριος φορέας για τον εμπλουτισμό του SML.

Τα τελευταία χρόνια, η έρευνα πάνω στις επιφανειοδραστικές ενώσεις και τα TEP στο SML έχει κερδίσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας καθώς οι επιφανειοδραστικές ενώσεις μπορούν να προκαλέσουν βλαβερές επιπτώσεις στο περιβάλλον. Έχει δειχθεί ότι οι επιφανειοδραστικές ενώσεις στο θαλάσσιο επιφανειακό μικροφίλμ αποτελούνται από χαμηλού μοριακού βάρους (LMW) καρβονυλικές ενώσεις οι οποίες παράγονται στο SML, ιδιαίτερα από φυτοπλαγκτονικές εκκρίσεις και τα προϊόντα αποικοδόμησής τους. Η παραγωγή αυτού του υλικού φαίνεται να είναι εποχική και έχει συνδεθεί με τους κύκλους βιολογικής παραγωγικότητας. Αυτές οι ενώσεις παράγονται φωτοχημικά από την αποικοδόμηση της ανθεκτικής διαλυτής οργανικής ύλης (DOM), όπως οι χουμικές ενώσεις, στην επιφάνεια της θάλασσας, και είναι βιολογικά ασταθείς, καθώς προσλαμβάνονται γρήγορα από τους μικροοργανισμούς. Πρόσφατα υποστηρίχθηκε ότι τα διαφανή εξωπολυμερή σωματίδια (TEP) συσσωρεύονται στο SML. Τα TEP είναι πανταχού παρόντα και σε μεγάλη αφθονία ζελατινώδη σωματίδια στην υδάτινη στήλη, διαθέτουν ισχυρές επιφανειοδραστικές ιδιότητες και σχηματίζονται κυρίως από την κροκίδωση των διαλυτών υδατανθράκων. Το 2004 οι Azetsu-Scott και Passow επισήμαναν ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις TEP σε συσσωματώματα διατόμων μπορεί να οδηγήσει σε ανοδική ροή μέσω της θετικής πλευστότητας, δηλαδή μπορούν να δράσουν ως όχημα για τη μεταφορά των σωματιδίων-επιφανειακά δραστικών ενώσεων στην επιφάνεια των ωκεανών. Τέτοιες ανοδικές ροές ενδεχομένως διαδραματίζουν έναν πολύ σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό των

SML. Οι έρευνες πάνω στη συμπλεκτική ικανότητα των μετάλλων και τη βιογεωχημική συμπεριφορά των TEP στο θαλάσσιο επιφανειακό μικροφίλμ είναι ελάχιστες.

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι να διερευνήσει και να χαρακτηρίσει την οργανική ύλη που συγκεντρώνεται στο θαλάσσιο επιφανειακό μικροφίλμ (SML) και να μελετήσει την σύμπλεξη της με τον χαλκό στο SML σε δείγματα που συλλέγησαν από παράκτιες περιοχές του Σαρωνικού και Ευβοϊκού κόλπου, μέσω μιας σύνθετης μεθοδολογικής προσέγγισης. Μια πολυπαραμετρική προσέγγιση χρησιμοποιήθηκε, περιλαμβανομένων των προσδιορισμών στα διαλυτό και σωματιδιακό κλάσμα του οργανικού άνθρακα (OC), των επιφανειοδραστικών ενώσεων (SAS), καθώς και τον προσδιορισμό της συμπλεκτικής ικανότητας Cu (L_T), των μονο-και πολυ-σακχαριτών (MCHOs, PCHOs) στην διαλυτή φάση, της χλωροφύλλης-α και των διαφανών εξωπολυμερών σωματιδίων (TEP) τόσο με τη χρωματομετρική όσο και τη μικροσκοπική μέθοδο. Ο μικροσκοπικός προσδιορισμός του φάσματος μεγέθους των TEP, από όσο γνωρίζουμε, εφαρμόστηκε για πρώτη φορά στη μελέτη του επιφανειακού μικροφίλμ.

Στη διάρκεια ενός χρόνου, συνελέγησαν δείγματα του επιφανειακού μικροφίλμ (SML) και του υποκείμενου στρώματος νερού (ULW) σε 3 διαφορετικές περιόδους από 5 διαφορετικά μικροπεριβάλλοντα. Η οργανική ύλη στο SML προσδιορίστηκε ότι είναι ιδιαίτερα εμπλουτισμένη σε επιφανειοδραστικές ενώσεις (SAS) (μέση τιμή EF=5.8) και διαφανή εξωπολυμερή σωματίδια (μέση τιμή TEP_{color} EF=2.0; μέση τιμή TEP_{micro} EF = 3.8). Η σχετικά μικρή αύξηση του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) στο SML (μέση τιμή EF=1.9) οφείλεται κυρίως στην αύξηση της συγκέντρωσης των TEP. Η δεξαμενή της οργανικής ύλης ήταν κυρίως υδρόφιλου χαρακτήρα. Η συμπλεκτική ικανότητα των ιόντων χαλκού (L_T) είχε μεγαλύτερο εύρος στο SML (51.5 έως 679.6 nM με μέση τιμή 229.6 nM) από ότι στο ULW (55.2 έως 346.4 nM με μέση τιμή 208.5 nM). Ο μέσος παράγοντας εμπλουτισμού (EF) της Chl-α στο SML ήταν 1,4 το οποίο είναι κοντά στο EF της L_T (1.2). Αυτό υποδεικνύει τη βιολογική παραγωγικότητα, ως σημαντική πηγή υποκαταστατών στο SML. Κατά τη διάρκεια του χειμώνα (Φεβρουάριος 2013) ο εμπλουτισμός της L_T στο SML παρατηρήθηκε στο σύνολο των σημείων δειγματοληψίας που εξετάστηκαν, παράλληλα με τη συσσώματωση των TEP.

Ο προσδιορισμός της ισοτοπικής σύστασης ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{13}\text{C}$) των δειγμάτων έδειξε ότι οι περισσότεροι σταθμοί βρίσκονται γύρω από τη ζώνη ανάμιξης μεταξύ της τοπικής γραμμής κατακρημνίσης νερού (PWL) και του θαλασσινού νερού. Τα δείγματα από τις περιοχές του Λουτρόπυργου, της Πάχης και του Βουρκαρίου, εντός του Σαρωνικού κόλπου, αντιστοιχούν κυρίως σε θαλασσινό νερό, τα δείγματα του Ασωπού επηρεάζονται από τα τοπικά μετεωρικά ύδατα, ενώ τα δείγματα της Χαλκίδας φαίνεται να επηρεάζονται από τις τοπικές εισροές γλυκού νερού που εκλύονται από το βιολογικό καθαρισμό της πόλης.

Abstract

The surface microlayer (SML) of the ocean represents the boundary layer between the atmosphere and the ocean surface body, having a typical thickness of 30–300 μm . SML is known to exist even at higher than global average wind speeds, potentially covering most of the ocean's surface at any time, hence they are of global importance. In the first 50 μm , over 20 properties such as the concentration of suspended particles, density, pH value, chemical and biological composition, complexing capacity and others change sharply; these unique characteristics contribute to an increase in the interfacial effect of the sea microlayer, which features a unique chemical composition and processes.

The SML consists generally of adsorbed surface active substances (SAS) that are amphiphilic molecules reducing the surface tension of the water-air interface. This includes a large variety of substances such as polysaccharides, transparent exopolymer particles (TEP), polypeptides, lipid-like material but also living bacteria and phytoplankton. The chemical composition of the SML and the enrichment factors of individual substances vary widely in time and space, depending on the trophic state of the system, wind regime, seasonality, and anthropogenic pollution. Mechanisms of enrichment include upward transport of particles clinging to bubbles, and atmospheric deposition and diffusion processes, and may be unique to the sources and characteristics of a particular component. Bubble transport or upward transport of components attached to buoyant particles has been proposed to be a major vector for SML enrichment of microorganisms.

In recent years, research on the presence of surfactants and TEP in SML has gained in interest since surfactants can exert harmful effects on the environment. It has been shown that surfactants in the sea-surface microlayer consist of low-molecular-weight (LMW) carbonyl compounds which were generated in the SML, particularly by phytoplankton exudates and their degradation products. Production of this material appears to be seasonal and has been linked to biological productivity cycles. These compounds are produced photo-chemically from the degradation of refractory dissolved organic matter (DOM), such as humic substances, in the ocean surface water, and they are biologically labile as they are taken up quickly by micro organisms. Recently has been supported by the report that transparent exopolymer particles (TEPs) accumulate in the SML. TEPs are the most ubiquitous and abundant gel particles in the ocean, possessing strong surface-active properties, and mainly formed by coagulation of dissolved carbohydrates. Azetsu-Scott and Passow (2004) pointed out that high TEP content in diatom aggregates can lead to an upward flux through positive buoyancy and can act as a vehicle in transporting particle-reactive chemicals towards the surface of the ocean. Such upward fluxes may play an important role in the formation of the SML. To the best of the authors' knowledge studies concerning metal complexing capacity and the biogeochemical behavior of TEP in the sea surface microlayer are limited.

The aim of the present study is to investigate and characterize organic matter and its complexation with copper in the sea surface microlayer, in a time series sampling of coastal areas in Eastern Mediterranean (Saronic and Evoikos gulf) for which such data do not exist. These coastal areas constitute different microenvironments both due topographical and geographical features as well as to anthropogenic activities. A multiparameter approach was

used, including determinations in the dissolved and particulate fraction of organic carbon (OC), surface active substances (SAS), as well as measurements of Cu complexing capacity (L_T), mono- and poly-saccharides (MCHOs, PCHOs) in the dissolved phase, Chlorophyll α and transparent exopolymer particles (TEP) with both colorimetric and microscopic methods. TEP microscopic determination of size spectrum is according to the authors' knowledge applied for the first time in the study of the surface film.

In a time-series study, surface microlayer (SML) and underlying (ULW) water samples were collected in 3 different seasons from 5 coastal microenvironments of the eastern Mediterranean. Organic matter in SML was found particularly enriched in surface active substances (SAS) (mean enrichment factor $EF=5.8$) and transparent exopolymer particles (mean TEP_{color} $EF=2.0$; mean TEP_{micro} $EF=3.8$). The relative increase of particulate organic carbon (POC) concentration in SML (mean $EF=1.9$) was mainly attributed to a rise in TEP concentration. The organic matter pool studied was mostly hydrophilic. Cu complexing capacity (L_T) had a wider range at SML (51.5 to 679.6 nM with an average value of 229.6 nM) than in the underlying waters (55.2 to 346.4 nM with an average value of 208.5 nM). The mean enrichment factor (EF) of Chl-*a* in SML was 1.4 which is close to the EF of L_T (1.2). This points to biological production as a significant source of ligands in the SML. During winter (February 2013) an enrichment of L_T in SML was detected in the total of the sampling sites examined, paralleled by TEP aggregation.

Examination of the isotopic composition ($\delta^{18}O$, δ^2H and $\delta^{13}C$) of the water samples demonstrated that most of them lie around the mixing zone between the greek/local precipitation water line (PWL) and seawater. Samples from the areas of Loutropyrgos, Pahi and Vourkari within the Saronikos Gulf correspond mainly to seawater, the Asopos samples are influenced by the local meteoric waters, whereas Chalkida samples seem to be affected by local fresh water inputs attributed to the discharge site of a sewage treatment plant.

Keywords: Sea surface microlayer; Organic matter; Surfactant activity; Transparent exopolymer particles; Cu complexing capacity

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΕΙΣΑΣΩΓΗ

Παρά τη σπουδαιότητα της ωκεάνιας διαλυτής οργανικής ύλης (DOM) ως μιας από τους κύριους ταμιευτήρες άνθρακα στη γη, οι βιογεωχημικές και δυναμικές διεργασίες που καθορίζουν τη σύσταση και ανακύκλωση της δεν έχουν ακόμη πλήρως περιγραφεί. Η ευφωτική ζώνη είναι η κύρια περιοχή παραγωγής της οργανικής ύλης στον ανοιχτό ωκεανό. Το μέγεθος και η σύσταση της DOM που παράγεται κατά τη διάρκεια γεγονότων φυτοπλαγκτονικών ανθήσεων διαφέρει σημαντικά και ελέγχεται από μια σειρά βιολογικών, χημικών και φυσικών παραμέτρων.^{[1], [2]}

Οι περισσότερες βιογεωχημικές διεργασίες στα φυσικά ύδατα λαμβάνουν χώρα σε διαφορετικές φασικές ασυνέχειες, μεταξύ των οποίων η μεγαλύτερη είναι το όριο ατμόσφαιρας-ωκεανού. Η διεπιφάνεια αέρα-νερού, που καλύπτει το 71 % της επιφάνειας της γης, έχει ειδικές φυσικές, χημικές και βιολογικές ιδιότητες που είναι μετρήσιμα διακρίτες από το υποκείμενο στρώμα νερού, και που ελέγχουν τις διεργασίες ανταλλαγής μεταξύ της ατμόσφαιρας και του ωκεανού προκαλώντας διεπιφανειακή κλασμάτωση των ιχνοστοιχείων. Τα διεπιφανειακά διαλύματα αέρα-θάλασσας εμφανίζουν χαρακτηριστικά υψηλές συγκεντρώσεις ιχνημετάλλων, μικροοργανισμών και οργανικών ενώσεων σε σχέση με τα υποκείμενα διαλύματα. Η διεπιφάνεια αέρα-θάλασσας είναι ένας συλλέκτης πολλών ανθρωπογενών ρύπων όπως βαρέων μετάλλων, υδρογονανθράκων, πλαστικών σωματιδίων, φυτοφαρμάκων, χλωριωμένων οργανικών ενώσεων κ.α., ενώ οι θαλάσσιοι οργανισμοί που εντοπίζονται στο επιφανειακό φίλμ εκτίθενται σε υψηλότερα επίπεδα τοξικών ουσιών και σε υψηλότερη ένταση ηλιακής και υπεριώδους ακτινοβολίας απ' ό,τι στα υποκείμενα νερά.^[3]

Το θαλάσσιο επιφανειακό μικροφίλμ (SML), ως το οριακό σύνορο μεταξύ της ατμόσφαιρας και της θάλασσας, αντιπροσωπεύει ένα διακριτό και πολύπλοκο θαλάσσιο οικοσύστημα, όπου μοναδικές διεργασίες όπως η επίδραση των ανέμων, η διαπνοή του νερού, η ροή της ηλιακής ενέργειας και οι ατμοσφαιρικές εισροές λαμβάνουν χώρα.^[4] Είναι πλέον ευρέως αποδεκτό ότι διαδραματίζει πολύ σημαντικό ρόλο στις διεργασίες ανταλλαγής των αερίων, σωματιδιακού υλικού και ενέργειας μεταξύ του ωκεανού και της ατμόσφαιρας, κατέχοντας έτσι σημαντικό ρόλο στο παγκόσμιο κλίμα. ^[5]

Τα θαλάσσια επιφανειακά φίλμ (SML) παράκτιων και ωκεάνιων υδάτων είναι γνωστό ότι συσσωρεύουν επιφανειο-δραστικές οργανικές ενώσεις, όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λιπίδια και χουμικές ενώσεις.^{[6],[7],[8]} Η διαδικασία αυτή του εμπλουτισμού σχηματίζει σύνθετα λεπτά επιφανειοδραστικά φίλμ στην επιφάνεια των θαλασσών, τα οποία επηρεάζουν σημαντικά τις διαδικασίες μεταφοράς μεταξύ του ωκεανού και της ατμόσφαιρας^[4], περιλαμβανομένης της μείωσης των ανταλλαγών των αερίων διαμέσου της διεπιφάνειας αέρα-νερού.^{[9],[10],[11]} Μια διαβάθμιση στη μείωση της ανταλλαγής αερίων της τάξης του 5-15% στα ωκεάνια ύδατα και έως 50% στα παράκτια ύδατα έχει βρεθεί^[9]. Συνεπώς, τα προσωροφητικά φίλμ μπορούν να επηρεάσουν τον κύκλο του άνθρακα στους ωκεανούς ^[12].

Οι ανταλλαγές των αερίων διαμέσου της επιφάνειας της θάλασσας και η τύχη και οι επιδράσεις των αερομεταφερόμενων ρύπων και σωματιδιακών εισαγωγών στη θάλασσα

επηρεάζονται έντονα από τις διεργασίες που συμβαίνουν στο SML. Αυτές οι διεργασίες είναι παγκόσμιας βιογεωχημικής σημασίας για τη περιβαλλοντική προστασία και τη παγκόσμια κλιματική αλλαγή.^[4]

Η Μεσόγειος Θάλασσα είναι μια ημίκλειστη θάλασσα, η οποία χαρακτηρίζεται από υψηλή ανθρωπογενή πίεση πολλών τύπων (αστικά απόβλητα, ποτάμια και χείμαρροι, ναυάγια πετρελαιοικών δεξαμενόπλοιων, ατμοσφαιρικές εναποθέσεις, κτλ.). Επίπρόσθετα η Μεσόγειος Θάλασσα χαρακτηρίζεται από υψηλή ηλιακή ακτινοβολία, κατά τη διάρκεια μεγάλου μέρους του χρόνου, η οποία προσφέρει εντατικές συνθήκες υπεριώδους ακτινοβολίας. Συνεπώς, αναμένεται ότι οι διεργασίες στην επιφάνεια της θάλασσας ενδεχομένως να διαδραματίζουν έναν σημαντικό ρόλο στη βιογεωχημεία των υλών στη Μεσόγειο Θάλασσα, όπως τονίστηκε στο συνέδριο CIESM, το οποίο πραγματοποιήθηκε στο Παρίσι το 1999.^[13]

Συνεπώς, ο ρόλος που κατέχει το SML στη διεπιφάνεια αέρα-θάλασσας συνδέει την υδρόσφαιρα με την ατμόσφαιρα, γεγονός που σημαίνει ότι το SML είναι κεντρικής σημασίας σε μια σειρά βιογεωχημικών και σχετιζόμενων με την αλλαγή του κλίματος διεργασιών.

1.2 Σκοπός της εργασίας

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της οργανικής ύλης που συγκεντρώνεται στο θαλάσσιο επιφανειακό μικροφίλμ (SML) και το υποκείμενο στρώμα νερού (ULW) και της αλληλεπίδρασής της με τις μορφές των μετάλλων, σε διαφορετικά μικροπεριβάλλοντα παράκτιων περιοχών, μέσω μιας πολυ-παραμετρικής μεθοδολογικής προσέγγισης.

Αυτό το πολύ σημαντικό βιογεωχημικό και οικολογικό σύστημα είναι κρίσιμης σημασίας για ένα ευρύ φάσμα διαδικασιών της Γης, συμπεριλαμβανομένου της σύνθεσης, του μετασχηματισμού και της ανακύκλωσης της οργανικής ύλης και τις μέσω της διεπιφάνειας αέρα-νερού ανταλλαγές των αερίων, των σωματιδίων και των αερολυμάτων.^[14] Το SML θεωρείται ότι διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη μεταφορά και τον μετασχηματισμό των ρύπων στο θαλάσσιο περιβάλλον και έχει μια δυνητική σημασία στην ανακύκλωση τους και τις βιολογικές επιπτώσεις.^[15] Ωστόσο, οι διεργασίες που συμβαίνουν στο SML παραμένουν σε μεγάλο βαθμό άγνωστες. Ιδιαίτερα στην Αν. Μεσόγειο οι μελέτες σχετικά με το θαλάσσιο επιφανειακό μικροφίλμ είναι πολύ λίγες, επικεντρωμένες κυρίως στον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των ρύπων, ενώ για τον Ελλαδικό χώρο δεν υπάρχουν δημοσιεύσεις απ' όσο γνωρίζουμε.

Σύμφωνα με την Β. Čosoníć το επιφανειακό μικροφίλμ είναι δυνατό να χαρακτηριστεί ως ένας φυσικός ολοκληρωτής των πληροφοριών για τις οικολογικές διεργασίες σε ολόκληρη την υδάτινη στήλη. Τα ρηχά παράκτια ύδατα είναι περιοχές στις οποίες οι SML διεργασίες επικρατούν περισσότερο στις φυσικοχημικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ της ατμόσφαιρας και της θάλασσας.^[3]

Είναι πολύ πιθανό ότι η συσσώρευση των ιχνημετάλλων στη διεπιφάνεια αέρος-θάλασσας μπορεί να αναμένεται να ποικίλει εποχιακά, ανάλογα με τη δυναμική ισορροπία μεταξύ των δυνάμεων που ελέγχουν τις ροές προς και από τη διεπιφάνεια. Επομένως, οι

διεργασίες στη διεπιφάνεια αέρα-θάλασσας υποθέτουμε ότι έχουν μεγάλη σημασία στους βιογεωχημικούς κύκλους των ιχνημετάλλων, ιδιαίτερα του χαλκού στη στήλη του νερού.^[3]

Χρήσιμες πληροφορίες αναφορικά με την φύση και τις ιδιότητες των οργανικών ενώσεων στα φυσικά ύδατα μπορούμε να αποκτήσουμε μελετώντας την αλληλεπίδραση των μεταλλικών ιόντων με την οργανική ύλη^{[16],[17],[18]}, η οποία μπορεί να επηρεάσει τη διαθεσιμότητα τους στους υδάτινους οργανισμούς και τη σύνδεση τους με σωματίδια και ιζήματα στο σύστημα. Η ποσότητα των υπάρχοντων συμπλεκτικών υπακαταστατων μπορεί να προσδιοριστεί με τιτλοδότηση του δείγματος με πρότυπο διάλυμα χαλκού ακολουθούμενο από την διαδικασία της τιτλοδότησης με ανοδική αναδιαλυτική βολταμετρία (DPASV).^[19]

Σύμφωνα με τα παραπάνω, επιλέξαμε να μελετήσουμε το επιφανειακό μικροφίλμ σε πέντε παράκτια θαλάσσια μικροπεριβάλλοντα που παρουσιάζουν διαφορετικά φυσικοχημικά και υδρολογικά χαρακτηριστικά και που δέχονται διαφορετικές ανθρωπογενείς πιέσεις.

2. ΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟ ΜΙΚΡΟΦΙΛΜ

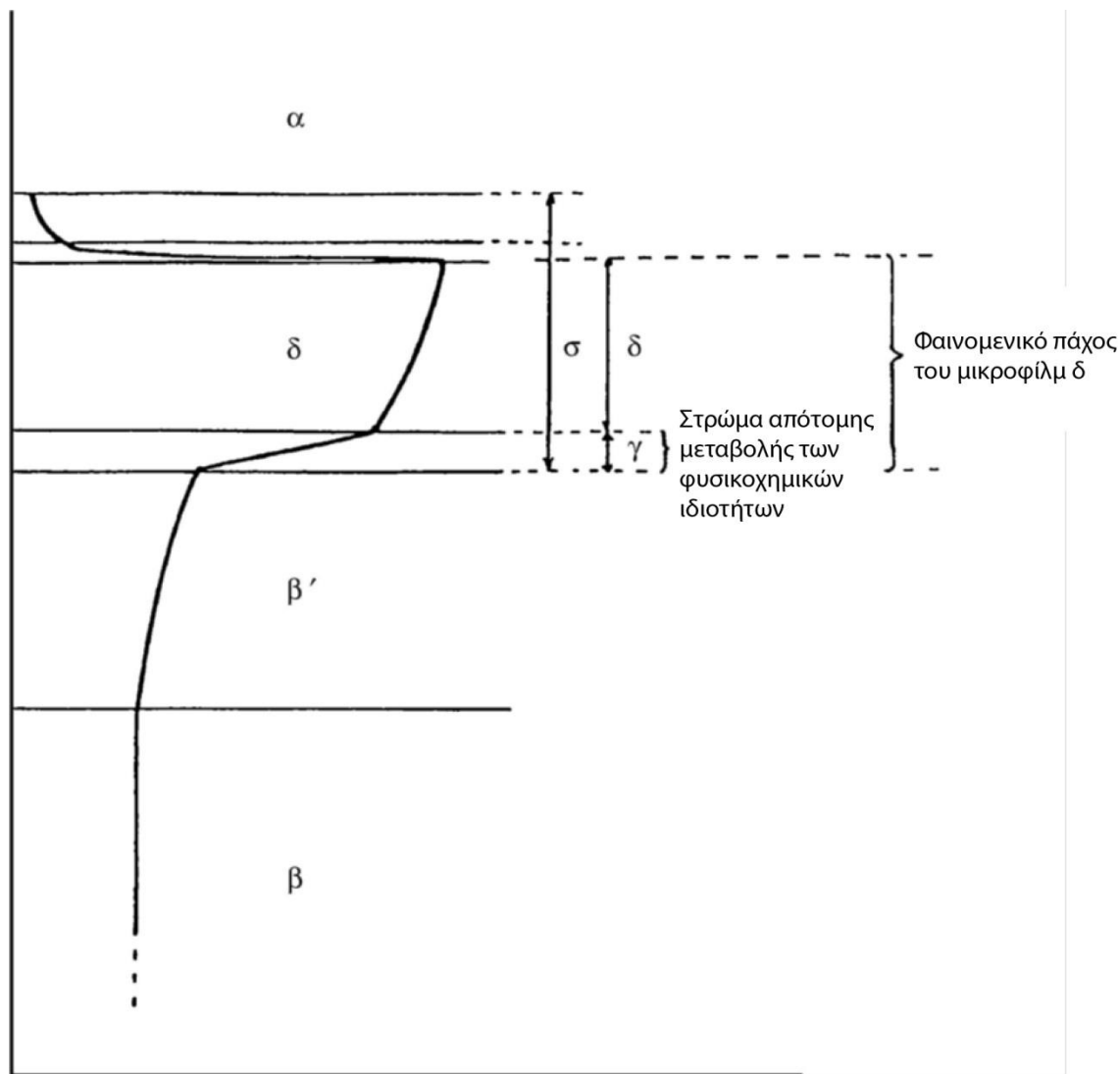
2.1 Φυσικοχημικά χαρακτηριστικά

Το θαλάσσιο επιφανειακό μικροφίλμ (SML) είναι ένα λεπτό στρώμα που αντιπροσωπεύει τη θαλάσσια οριακή περιοχή μεταξύ του ωκεανού και της ατμόσφαιρας, με τυπικό πάχος από 30 έως 300 μm .^[3] Το SML θεωρείται ότι αποτελεί ένα σύνθετο και μοναδικό οικοσύστημα, το οποίο περιλαμβάνει μια σειρά από υποστρώματα με ξεχωριστές φυσικές, βιολογικές και χημικές ιδιότητες^[20]. Μια απλοποιημένη σχηματική απεικόνιση του μοντέλου πολλαπλών στρώσεων του θαλάσσιου SML δίνεται στο Σχήμα 2.1.

Η συγκέντρωση διαλυτών συστατικών στο επιφανειακό στρώμα είναι πάντα διαφορετική από αυτή στο υποκείμενο διάλυμα λόγω της προσρόφησης στο επιφανειακό διάλυμα. Η εξίσωση προσρόφησης του Gibbs θεωρείται ότι είναι μια θεμελιώδης εξίσωση της διεπιφανειακής επιστήμης. Το επιφανειακό στρώμα προσρόφησης είναι μια μη-ομοιόμορφη μεταβατική φάση σ μεταξύ των φάσεων α (αέρια) και β (υγρή), οι οποίες είναι ομοιόμορφες.^[3]

Ένα σημαντικό δεδομένο, που υποστηρίζεται από πειραματικές μετρήσεις, είναι ότι υπάρχει ένα στρώμα που υποδηλώνεται στο μοντέλο ως γ , στο οποίο συμβαίνουν ξαφνικές μεταβολές στις συγκεντρώσεις των συστατικών και στις φυσικοχημικές παραμέτρους (επιφανειακή τάση, pH, χλωροφύλλη- a , BOD και COD, διαλυτά θρεπτικά συστατικά) μεταξύ του SML και του υποεπιφανειακού στρώματος (SSL). Μεταξύ του υποκείμενου θαλασσινού νερού και του SML υπάρχει το υποεπιφανειακό στρώμα, β' . Οι συγκεντρώσεις των συστατικών στο υπο-επιφανειακό στρώμα είναι μεταξύ αυτών στο υποκείμενο νερό και το SML. Οι βαθμίδες συγκέντρωσης στο υποεπιφανειακό στρώμα είναι πολύ μικρότερες απ' ό,τι στο στρώμα γ , με μια ξαφνική αλλαγή στις φυσικοχημικές ιδιότητες.

Λαμβάνοντας υπόψη εργαστηριακά αποτελέσματα τα οποία δείχνουν ότι όλες οι ιδιότητες (pH, επιφανειακή τάση, χλωροφύλλη- a , BOD) που σχετίζονται με φυσικοχημικές παραμέτρους μεταβάλλονται σε ένα δειγματοληπτικό πάχος περίπου 50 μm , οι Zhang et. al.^[21] πρότειναν το φαινομενικό πάχος δειγματοληψίας του SML να είναι περίπου 50 ± 10 μm . Οι δειγματολήπτες ύαλινης πλάκας και το περιστρεφόμενο τύμπανο (rotating drum) προτάθηκαν για τη συλλογή του SML προκειμένου να εξασφαλίσουμε πάχος δειγματοληψίας του εντός των 50 μm .^[3]



Σχήμα 2.1: Απλοποιημένη παρουσίαση της χαρακτηριστικής καμπύλης των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του επιφανειακού φίλμ και το φαινομενικό πάχος του μικροφίλμ (πρότυπο πολλαπλών στρώσεων) [21],[22]

Η χημική σύνθεση και οι φυσικοχημικές ιδιότητες της οργανικής ύλης στα φυσικά θαλάσσια φίλμ αποκαλύπτουν την παρουσία ενός πολύπλοκου μίγματος μορίων που καλύπτουν μια ευρεία περιοχή διαλυτοτήτων, επιφανειακής δραστηριότητας και μοριακών μαζών με μια φαινομενική δομική οργάνωση, παρουσιάζοντας μια χωρική και χρονική διακύμανση^{[13],[23]}.

Τα SML αποτελούνται από: πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες, χουμικού τύπου ύλες, κηρούς και ισχυρά επιφανειοδραστικά λιπίδια. Η χημική σύνθεση του SML εξαρτάται από τη χημική κλασμάτωση της οργανικής ύλης στο όριο αέρα/θάλασσας.

2.2 Φωτο- και Βιο- μετασχηματισμοί και αποκοδόμηση στο SML

Οι διεργασίες μετασχηματισμού των ενώσεων στην ατμόσφαιρα καθοδηγούνται κυρίως από (φωτό-) χημικές διεργασίες, ενώ οι βιογεωχημικές ροές στον ωκεανό είναι κυρίως βιολογικά καθοδηγούμενες. Στο SML οι χημικές και βιολογικές διεργασίες μετασχηματισμού αλληλεπιδρούν με ένα σύνθετο τρόπο. Προφανώς, το SML διαδραματίζει έναν κρίσιμο ρόλο στην αλληλεπίδραση μεταξύ του ωκεανού και της ατμόσφαιρας, ωστόσο, η κατανόηση των χημικών και βιολογικών του ιδιοτήτων και του ρόλου του στις βιογεωχημικές ροές είναι ελλιπής.^[13]

Το θαλάσσιο επιφανειακό μικροφίλμ δέχεται υψηλές συγκεντρώσεις ηλιακής ακτινοβολίας και συχνά περιέχει υψηλές πυκνότητες νευστονικών οργανισμών. Η ηλιακή ενέργεια που φθάνει στην επιφάνεια της θάλασσας μετατρέπεται σε άλλες μορφές ενέργειας, π.χ. θερμική και χημική, εκ των οποίων η τελευταία αποθηκεύεται στις οργανικές ενώσεις. Αυτές οι ενώσεις αποτελούν τη βάση των αρχικών μετασχηματισμών και της ανακύκλωσης στην επιφάνεια της θάλασσας. Πέρα από τη διέγερση των διαδικασιών της ζωής, η ηλιακή ενέργεια διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις διεργασίες φωτοαποικοδόμησης. Η φωτοαποικοδόμηση αυτών των οργανικών ενώσεων μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό ακόμα πιο τοξικών ενώσεων (π.χ φαινολών). Η ακτινοβολία, ειδικά η UVB, ευθύνεται για την αναστολή των χημικών διεργασιών συμπεριλαμβανομένης της φωτοσύνθεσης στο SML^[23] όπου τα νευστονικά είδη και η DOM φαίνεται να επηρεάζονται. Πρόσφατες μετρήσεις του DOC και αποτελέσματα φασματομετρίας απορρόφησης στη Βαλτική Θάλασσα ανταποκρίνονταν σε αυτή την υπόθεση^{[13],[24]}.

Η ύλη που προσροφάται στα σύνθετα επιφανειακά οργανικά φίλμ (SML) εμπλέκεται στους παρακάτω τύπους αντιδράσεων:

α.) Προσρόφηση της χημικά και βιολογικά δραστικής ύλης σε αδρανή σωματίδια. Σ' αυτή τη διεργασία, η προσροφούμενη ύλη καθίσταται αδρανής (χουμοποίηση). Το πολυμερές οργανικό στρώμα του SML, διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στη σταθεροποίηση της φυσικής δομής του μικροφίλμ και λειτουργεί ως αδρανής αποθέτης (inertsink) για την οργανική ύλη. Επίσης, η θραύση των κυμάτων και ο επακόλουθος σχηματισμός φυσαλίδων ενισχύει τη συσσώρευση της οργανικής ύλης για το σχηματισμό πολυμερικών σωματιδίων.

β.) Σχηματισμός ιχνηαερίων (CO_2 , CO, COS) μέσω φωτόλυσης. Παραμένει αδιευκρίνιστο το καίριο ερώτημα του αν ελέγχεται η ροή εισαγωγής του CO_2 από την ατμόσφαιρα από τον βαθμό της φωτοχημικής καταστροφής του οργανικού άνθρακα στο SML. Αυτό είναι επακόλουθο της "flux capping" υπόθεσης ^[15]. Η ισχυρή UVB ακτινοβολία προκαλεί φωτοανοργανοποίηση του οργανικού άνθρακα στο SML, οδηγώντας σε μια αύξηση της συγκέντρωσης του διαλυτού ανόργανου άνθρακα. Ταυτόχρονα η φωτοσύνθεση περιορίζεται, κάτι που συνεπάγεται μείωση στην αφομοίωση του ανόργανου άνθρακα. Η steady-state ροή του CO_2 εξαρτάται από τη βαθμίδα συγκέντρωσης: όταν η συγκέντρωση του ανόργανου άνθρακα αυξάνεται στο SML, τότε η ροή από την ατμόσφαιρα μειώνεται.

γ.) Παραγωγή ελεύθερων ριζών και δραστικών ενώσεων μέσω φωτόλυσης. Πολλές ιδιότητες του μικροφίλμ ευνοούν το σχηματισμό ελεύθερων ριζών. Αρχικά, η ηλιακή (ιδιαίτερως η UVB) ακτινοβολία είναι στο μεγαλύτερο της μέρος μη εξασθενημένη με τη

διέλευση μέσω αυτού του λεπτού στρώματος θαλασσινού νερού. Την ίδια στιγμή, οι συγκεντρώσεις της δραστικής οργανικής ύλης, ιδιαίτερα των λιπιδίων και των πρωτεϊνών, καθώς και των μετάλλων μεταπτώσεως (τα οποία μπορούν να δράσουν ως καταλύτες) είναι συχνά υψηλές κοντά στην επιφάνεια της θάλασσας.

δ.) Σχηματισμός μέσω φωτόλυσης χαμηλού μοριακού βάρους ευκίνητων (labile) ενώσεων όπως οργανικά οξέα (π.χ. καρβοξυλικά οξέα και καρβονυλικές ενώσεις), αμμωνία και φωσφορικά.^[13]

2.3 Επιφανειακές ιδιότητες των πολυσύνθετων φιλμ

Τα οργανικά φιλμ και οι δυνάμεις επιφανειακής τάσης παρέχουν φυσική σταθερότητα στο SML, όπου μπορούν να συγκεντρωθούν ουσίες, αιωρούμενα σωματίδια και οργανισμοί. Η φυσική σταθερότητα συνδέεται με την επιφανειακή τάση ως δύναμη που προκαλείται στην επιφάνεια από δυνάμεις συνοχής. Η επιφανειακή τάση, γ , ελαττώνεται υπό την παρουσία της επιφανειακά-δραστικής ένωσης, ενώ το μέγεθος κατά το οποίο μειώνεται Π , ορίζει την επιφανειακή πίεση και ορίζεται ως:

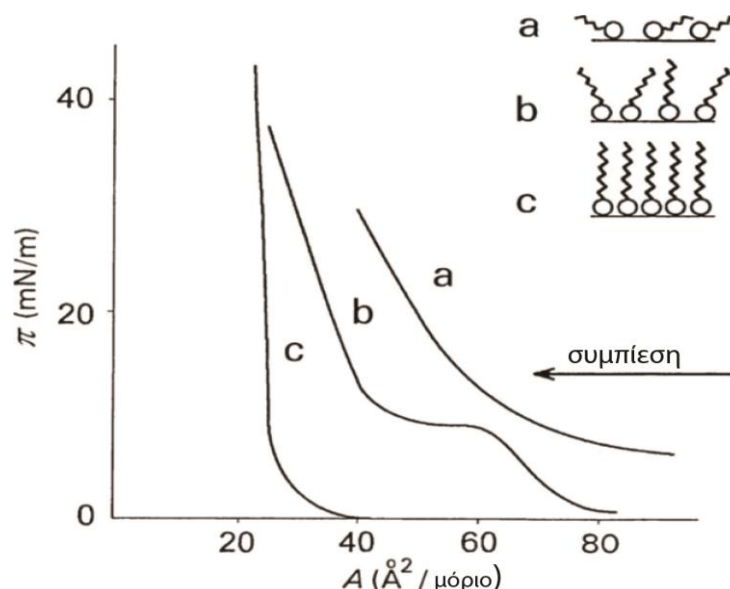
$$\Pi = \gamma_0 - \gamma \quad (\text{εξίσωση 2.1})$$

όπου γ_0 η τιμή της επιφανειακής τάσης απουσία της επιφανειακά-δραστικής ένωσης. Οι γραφικές παραστάσεις της επιφανειακής πίεσης (Π) σε σχέση με το εμβαδό ανά μόριο ή το ειδικό εμβαδό (A) (Π - A ισόθερμες) είναι χρήσιμες στο να εξακριβώσουμε τις μοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ επιφανειοδραστικών μορφών, συμπεριλαμβανομένων δυσδιάστατων αλλαγών φάσης και στατικής επιφανειακής ελαστικότητας (ή Gibbs ελαστικότητας), η οποία ορίζεται ως:

$$\varepsilon = \partial\gamma / \partial \ln A \quad (\text{εξίσωση 2.2})$$

και αναπαριστά το μέτρο ανάκτησης της επιφανειακής τάσης μετά από πίεση, όπως συμπίεση και διαστολή. Τρεις κύριες μορφές επιφανειοδραστικών φιλμ είναι διαφοροποιημένες πάνω στη βάση των Π - A ισόθερμων τους: αέρια, υγρή και στερεή (Σχ. 2.2). Οι ισόθερμες των φυσικών θαλασσινών επιφανειοδραστικών φιλμ έχει βρεθεί ότι είναι γενικά παρόμοιες. Τα σχήματα τους είναι παρόμοια με αυτά των υγρών και στερεών φιλμ.^[3]

Παρά τη γενική ομοιότητα των Π - A ισόθερμων που έχουν καταγραφεί σε μια ποικιλία ωκεάνιων συστημάτων, υποδηλώνοντας ότι οι επιφανειακές ιδιότητες είναι ουσιαστικά κυμαινόμενες σε σύνθετα μείγματα, μια λεπτομερής σειρά μετρήσεων σε ένα σύνολο δειγμάτων που συνελέγησαν στο νότιο τμήμα της Καλιφόρνιας έδειξε ότι η χημική ετερογένεια αντικατοπτρίζεται στις Π - A ισόθερμες^{[25],[26]}.



Σχήμα 2.2: Σχηματική παρουσίαση των Π-Α ισοθέρμων και αντίστοιχα σχήματα της διάταξης των μορίων στην επιφάνεια του νερού: α. ένα αέριο φίλμ, β. υγρό φιλμ με μεταβατική φάση, γ. στερεό φίλμ [27]

Τα επιφανειακά μικροφίλμ κατατάσσονται σε παράκτια και ανοικτής θάλασσας. Σε παλαιότερες έρευνες^{[25],[26]} έχει βρεθεί ότι τα επιφανειακά μικροφίλμ ήταν λιγότερο ελαστικά κόντα στις ακτές του Ειρηνικού της Βόρειας Αμερικής παρά σε περιοχές που βρίσκονται σε απόσταση από την τελευταία, αντανakλώντας τη διαφορά στη χημική σύσταση των θαλάσσιων επιφανειοδραστικών ενώσεων. Μια χαμηλότερη αναλογία υδατανθρακών και λιπιδίων προς τις πρωτεΐνες (C/N αναλογία) που καταγράφεται σε περισσότερο παραγωγικές παράκτιες περιοχές αντιστοιχεί σε ένα επιφανειακό μικροφίλμ μειωμένης ελαστικότητας, ενώ στα ανοικτά, λόγω της χαμηλής παραγωγικότητας των υδάτων μια αυξημένη αναλογία C/N οδηγεί σε φίλμ αυξημένης ελαστικότητας.

Οι επιφανειακές ιδιότητες είναι σημαντικές επειδή επηρεάζουν αρκετές μακροσκοπικές διεργασίες όπως την κυματική απόσβεση, τη μικροκυματική οπισθοσκέδαση, τις ανταλλαγές αερίων, την κυματική θραύση και το σχηματισμό φυσαλίδων και αερολυμάτων [28],[29],[30],[31],[32].

Η ανταλλαγή αερίων από τους ωκεανούς είναι ένα σημαντικό στοιχείο του παγκόσμιου ισοζυγίου για την ανακύκλωση των κλιματικά σημαντικών αερίων, συμπεριλαμβανομένου του διοξειδίου του άνθρακα και άλλων ιχνηαερίων. Η ταχύτητα ανταλλαγής συνήθως παραμετροποιείται ως συνάρτηση της ταχύτητας του ανέμου. Εργαστηριακά πειράματα που διεξήχθησαν κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες σε δεξεμενές ανέμου ταχύτητας πρότειναν ότι το stress του ανέμου από μόνο του δεν είναι επαρκής για να παραμετροποιήσει την ταχύτητα ανταλλαγής, αλλά ότι η διαδικασία ανταλλαγής επηρεάζεται από άλλους παράγοντες.^[33] Πρόσφατα παρατηρήθηκε ότι τα επιφανειακά-δραστικά συστατικά που βρίσκονται φυσικά στη θάλασσα αλλά και σε ελεγχόμενες εργαστηριακές συνθήκες έχουν σημαντική επίδραση στην ταχύτητα ανταλλαγής αερίων.^[32] Η

παρουσία του επιφανειακού μικροφίλμ είναι αποτελεσματική στη μείωση της ταχύτητας μεταφοράς αερίων σε σταθερό stress ανέμου^[3].

Σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν σε δεξαμενές ανέμου-κύματος (wind-wave tanks) υπό προσεκτικά ελεγχόμενες επιφανειακά-δραστικές συνθήκες, χρησιμοποιήθηκε το Triton-X-100, μια ιδιαίτερα υδατοδιαλυτή επιφανειακά-δραστική ένωση σε ιδιαίτερα αραιά διαλύματα ώστε να επιτευχθεί προσομοίωση των επιφανειακά-δραστικών ενώσεων του θαλασσινού νερού. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι υδατοδιαλυτές επιφανειακά-δραστικές ενώσεις ήταν ικανές να διατηρήσουν σημαντική ιξωδοελαστικότητα στη διεπιφάνεια, παρά τη συνεχή διατάραξη της επιφάνειας από τη συσκευή αφρού, γεγονός που συνεπάγεται ότι οι φυσικά διαλυτές επιφανειακά-δραστικές ενώσεις στο θαλασσινό νερό θα μπορούσαν επίσης να επηρεάσουν τη μεταφορά αερίων, υπό συνθήκες όπου τα φίλμ των μη υδατοδιαλυτών επιφανειακά-δραστικών ενώσεων διαταράσσονται από τη διάτμηση του ανέμου και τη θραύση των κυμάτων.^[3]

Η ανάμιξη ελέγχεται από ρεολογικές ιδιότητες του μέσου, δηλαδή, την ελαστικότητα και το ιξώδες.^[35] Οι σταθερές (μέτρο διάτμησης) ιξώδους και ελαστικότητας που προσδιορίστηκαν σε διαφορετικούς ρυθμούς διάτμησης και σε συνδυασμό με ποικίλες βιολογικές ωκεανογραφικές ιδιότητες, τόσο σε θαλασσινό νερό από τη Βόρεια Θάλασσα όσο και σε θαλασσινό νερό από τη Μεσόγειο Θάλασσα, έδειξαν ότι η θετική συσχέτιση μεταξύ της Chl (ή της φυτοπλαγκτονικής βιομάζας) και της ιξωδοελαστικότητας μπορεί να είναι γενική^[36]. Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι συσχετίσεις σε μεγαλύτερες κλίμακες θα μπορούσαν να εξηγηθούν από την παραγωγή των πηκτωματικών πολυμερών από τους ίδιους τους πλαγκτονικούς οργανισμούς. Στοιχεία και από τις έρευνες αυτές σε καλλιέργειες και παρατηρήσεις στις φυτοπλαγκτονικές ανθήσεις έδειξαν ότι η ποσότητα και η φύση των πηκτωματικών ενώσεων που υπάρχουν είναι πιθανό να εξαρτώνται όχι μόνο από τη βιομάζα και την πρωτογενή παραγωγικότητα του πλαγκτού, αλλά επίσης από την ταξινόμηση και φυσιολογική του κατάσταση, καθώς και από την αποικοδόμηση και διασπορά. Μετρήσεις του φθορισμού αποπόλωσης του συνολικού εγγενους (εσωτερικού) ιξώδους των φυσικών ωκεάνιων μικροφίλμ έδειξαν ότι δείγματα μικροφίλμ από κηλιδωμένες επιφάνειες είναι περισσότερο ιξώδη απ' ότι δείγματα από παρακείμενες ακηλίδωτες επιφάνειες.^[37] Οι τεχνικές φθορισματικής αποπόλωσης προσδιορίζουν την περιστροφική ελευθερία των φθορίζοντων μορίων στο διάλυμα: εάν τα μόρια πριν από την εκπομπή διεγερθούν με πολωμένο φως, η περιστροφή των διεγερμένων μορίων θα οδηγήσει στην αποπόλωση του εκπεμπόμενου φωτός, ενώ ο βαθμός αποπόλωσης είναι μια άμεση ένδειξη του ιξώδους του διαλύματος.^[3]

Τα επιφανειοδραστικά φίλμ στα φυσικά υδάτινα σώματα διακρίνονται σε ορατά και αόρατα επιφανειακά φίλμ, με βάση τις διαφοροποιήσεις στις φυσικοχημικές τους ιδιότητες. Τα ορατά επιφανειακά φίλμ συχνά αναφέρονται και ως κηλίδες (slicks). Οι κηλίδες είναι μονομοριακά φίλμ (monolayers) με τυπικό πάχος 2-3 nm και είναι χαρακτηριστικό των θαλάσσιων επιφανειών όταν η σύγκέντρωση των αδιάλυτων επιφανειοδραστικών ενώσεων υπερβαίνει μια ορισμένη οριακή τιμή και γίνονται ορατές στην επιφάνεια των ωκεανών ως μπλέ-γκρί ρίγες ή ζώνες κατά τη διάρκεια καλών καιρικών συνθηκών, ήρεμης θάλασσας και χαμής ταχύτητας του ανέμου. Είναι γνωστές ως χώροι έντονης συσσώρευσης οργανικής ύλης οι οποίοι σχηματίζουν ένα λεπτό μικροφίλμ που αλλάζει την ηλιακή αντανάκλαση μέσω

μιας αποσβεστικής επίδρασης στα capillary μικροκύματα [34]. Το φαινόμενο των κηλίδων συχνά αναφέρεται ως επίδραση Marangoni και αποτελεί σημαντικό μέρος των επιστημονικών συζητήσεων που ασχολούνται με τις επιπτώσεις της κυματικής απόσβεσης στην επιφάνεια των ωκεανών και κατά συνέπεια των διαδικασιών μεταφοράς αέρα/θάλασσας. Η ένταση της επίδρασης Marangoni εξαρτάται από την συγκέντρωση και την σύνθεση των επιφανειοδραστικών ενώσεων των κηλίδων. [38],[39],[40],[41]

Οι χρονικές διαστάσεις των κηλίδων στην επιφάνεια της θάλασσας (χρόνος-ζωής, εποχικές αλλαγές, συχνότητες σχηματισμού, κ.α) είναι ελλιπώς τεκμηριωμένες. Μελέτη δυο χρόνων με φωτογραφίες της επιφάνειας της θάλασσας σε μια παράκτια περιοχή της Μεσογείου έδωσε στατιστικά αποτελέσματα σύμφωνα με τα οποία οι κηλίδες είναι παρούσες σε περισσότερο από 25% του χρόνου καταγραφής, επομένως η συχνότητα εμφάνισης τους μπορεί να ξεπεράσει το 60%, ανάλογα με την ώρα και την εποχή.^[42] Ο σχηματισμός κηλίδων εξαρτάται από την ταχύτητα του ανέμου και οι κηλίδες ποτέ δεν υφίστανται σε ταχύτητες ανέμου μεγαλύτερες από 7 m/s. Κάτω από το ανώτερο αυτό όριο η μεγαλύτερη πιθανότητα σχηματισμού κηλίδας σε συνάρτηση με την ταχύτητα των ανέμων είναι μεταξύ 2 και 4 m/s. Βρέθηκε ότι οι κηλίδες χρειάζονται αρκετό χρόνο για να σχηματιστούν, μετά από μείωση της ταχύτητας των ανέμων, καθώς και για να διασκορπιστούν μετά από μετά από εμφάνιση εντονότερων ανεμολογικών συνθηκών. [3]

Η τοπική επίδραση των επιφανειοδραστικών φίλμ στις μέσω αέρα-θάλασσας διεργασίες ανταλλαγής σε χαμηλές ταχύτητες ανέμου μπορεί να είναι ιδιαίτερος σημαντική. Τα λεπτά επιφανειοδραστικά φίλμ επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες του στρώματος νερού. Αυξάνουν το αποτελεσματικό πάχος του και επομένως μεταβάλλουν τη θερμοκρασία του επιφανειακού φίλμ του νερού και μειώνουν το ρυθμό μεταφοράς οξυγόνου. Στην ανοικτή θάλασσα, τα λεπτά επιφανειοδραστικά φίλμ, συμπεριλαμβανομένων των βιολογικών φίλμ, μειώνουν το ρυθμό μεταφοράς αερίων κυρίως με απόσβεση των capillary μικροκυμάτων. Επιφανειοδραστικά φίλμ μεγάλου πάχους, λόγω του στατικού φαινομένου και της δικής τους αντίστασης, επιβραδύνουν την εξάτμιση, αυξάνουν τη θερμοκρασία του επιφανειακού φίλμ του νερού και μειώνουν το ρυθμό αερισμού. [3]

2.4 Βιολογικά χαρακτηριστικά του SML

Το θαλάσσιο επιφανειακό στρώμα νερού έχει μοναδικά βιολογικά και χημικά χαρακτηριστικά πολύ διαφορετικά από αυτά των υποκείμενων νερών και χωρίζεται σύμφωνα με τον Hardy σε τρία μέρη: α) Το επιφανειακό νανο-στρώμα που εκτείνεται από την επιφάνεια μέχρι βάθους αρκετών εκατοστο-νανόμετρων, είναι τυπικά εμπλουτισμένο σε λιπίδια, υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, κήρους εστέρες, βακτήρια και ιούς. β) Το επιφανειακό μικρο-στρώμα (μικροφίλμ) μέχρι το βάθος αρκετών εκατοστό-μικρόμετρων είναι ένα υλικό (matrix) από οργανικά και ανόργανα σωματίδια, βακτήρια, πρωτόζωα, μικροφύκη και νεκρά υπολείμματα (detritus). γ) Το επιφανειακό μιλι-στρώμα που εκτείνεται έως το βάθος του ενός χιλιοστού, περιέχει μεγαλύτερα σωματίδια, μικρά μετάζωα (> 500 μm) καθώς και τα αυγά και τις προνύμφες από πολυάριθμα ψάρια και οστρακόδερμα.^[43]

Το SML είναι ένα ασυνήθιστο και ακραίο περιβάλλον για τους ζωντανούς οργανισμούς. Ο όρος «νευστόν» εισήχθη το 1917 από τον Einar Naumann για να προσδιορίσει τους μικροοργανισμούς που σχετίζονται με την επιφανειακή τάση του φίλμ και είναι οικολογικά διακριτοί από το πλαγκτόν στο υποεπιφανειακό στρώμα νερού. Από τότε που ο Zaitsev ανακάλυψε το θαλάσσιο νευστόν στη Μαύρη Θάλασσα (1959) επεκτάθηκε σε όλους τους οργανισμούς που σχετίζονται με το επιφανειακό φίλμ. Συγκεκριμένα οι νευστονικοί οργανισμοί περιλαμβάνουν μια ευρεία ποικιλία ιών, βακτηρίων, μικροφυκών, πρωτίστων και ζωοπλαγκτού. Τα φυτο-, ζωο- και βακτηριο-νευστόν έχουν διαφορετικές συνθέσεις ειδών στο μικροφίλμ σε σύγκριση με εκείνες των υποεπιφανειακών υδάτων [44],[45].

Η αφθονία της οργανικής ύλης στην επιφάνεια της θάλασσας παρέχει ένα υπόστρωμα για την ανάπτυξη των οργανισμών που διαβιούν στο θαλάσσιο επιφανειακό μικροφίλμ, το νευστόν. Οι περισσότερες έρευνες καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η επιφάνεια της θάλασσας είναι μια ιδιαίτερα παραγωγική, μεταβολικά ενεργή διεπιφάνεια και ένα ζωτικής σημασίας βιολογικό ενδιαίτημα. Το νευστόν ποικίλλει σε μέγεθος από λίγα μικρά έως ένα μέτρο. Οργανισμοί από τις περισσότερες κύριες τάξεις του φυτικού και ζωικού βασιλείου διαβιούν, αναπαράγονται και τρέφονται στα επιφανειακά στρώματα. Το βακτηριονευστόν, το φυτονευστόν, το ζωνευστόν και το ιχθυονευστόν, πολύ συχνά προσεγγίζουν υψηλότερες πυκνότητες απ' ότι παρόμοιοι οργανισμοί που βρίσκονται στα υποεπιφανειακά νερά. Το νευστό μπορεί να παραμείνει στο ανώτερο μίλι- ή centi- στρώμα έως ότου ο στροβιλισμός που δημιουργείται από τους ανέμους, που ξεπερνά τα 10-15 m/s, τα διασκορπίσει.[43],[46]

Η οριζόντια κατανομή του νευστού, ιδιαίτερα του βακτηριονευστού, στο SML εξαρτάται από τη συζευγμένη δράση του ανέμου που προκαλεί μετατόπιση της επιφάνειας και την ενεργή επιφανειοδραστική μετάδοση κατά μήκος των βαθμίδων επιφανειακής τάσης. Αυτό μπορεί να παρέχει έναν ταχύ μηχανισμό διασποράς σε εκατοντάδες έως χιλιάδες χιλιόμετρα σε ολόκληρο τον ανοικτό ωκεανό[47],[48]. Οι επιφανειοδραστικές ουσίες που εισάγονται στο θαλάσσιο περιβάλλον από χερσαίες πηγές μπορεί να είναι ικανές να διασπείρουν βακτήρια κατά μήκος των βαθμίδων επιφανειακής τάσης, γεγονός που οδηγεί σε μεταβολή των νευστονικών και πλαγκτονικών κοινοτήτων μακριά από την πηγή.[3]

Η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων ρύπων στο SML, όπως αυτές που έχουν βρεθεί σε διαφορετικές περιοχές της Μεσογείου[49], μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά το νευστόν. Η ρύπανση επιδρά μέσω παθητικών μηχανισμών, όπως η προσρόφηση ή η διάχυση προς τις βιολογικές μεμβράνες ανάλογα με τις φυσικοχημικές ιδιότητες του ρύπου. Οι πλαγκτονικοί βοσκητές που διαβιούν στο SML και το υποεπιφανειακό στρώμα ακολούθως καταναλώνουν αυτούς τους ρυπασμένους οργανισμούς. Ανάλογα με τις ροές βύθισης, αυτές οι τροφικές σχέσεις μπορούν να συμβάλλουν στη μεταφορά των τοξικών ενώσεων και στοιχείων διαμέσου ολόκληρης της τροφικής αλυσίδας, καταλήγοντας στον άνθρωπο. Ένας τρόπος με τον οποίο μπορεί να συμβεί η αρχική μεταφορά των ρύπων στις βαθύτερες τροφικές αλυσίδες είναι η καθίζηση των σφαιρικών εκκρίσεων (fecal pellets) και άλλων μορφών βιοεκκρίσεων από νευστονικούς βοσκητές, καθώς επίσης και τα καθιζάνοντα συσσωματώματα φυτοπλαγκτονικών κυττάρων. Τα σωματίδια αυτά απομακρύνονται από το SML, καταναλώνονται και «επανασυνσκευάζονται» από τους βοσκητές και τους εκκριματοφάγους που διαβιούν στο υποεπιφανειακό στρώμα (SSL). Παρόλο που είναι πολύ πιθανό η αρχική αυτή φάση σχηματισμού των σωματιδιακών ρύπων να συμβαίνει στο SML,

τίποτα δεν είναι γνωστό για τις διεργασίες που εμπλέκονται ή τους ρυθμούς σχηματισμού ή μεταφοράς εκτός του SML.^[13]

Οι νευστονικοί οργανισμοί μπορεί να είναι σημαντικοί για το βιολογικό μετασχηματισμό και την αποικοδόμηση των χημικών ρύπων. Σύμφωνα με τους Ofstad και Lunde (1978)^[50], συγκεκριμένες βακτηριακές κοινότητες στο τροφικό πλέγμα μπορούν να συμβάλλουν στο μετασχηματισμό τοξικών ενώσεων όπως τα βαρέα μέταλλα και οι οργανικές ενώσεις. Κάποιες προηγούμενες έρευνες έχουν σαφώς δείξει ότι τα βακτήρια που απομονώνονται από το SML από διαφορετικά υδάτινα συστήματα, μπορούν να προσαρμοστούν σε υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων με οριζόντια (gene) μεταφορά ^{[51],[52]}. Ο ρόλος αυτών των βακτηρίων έχει εκτενώς ερευνηθεί για τη βιοαποκατάσταση, αλλά δεν φαίνεται να έχουν πραγματοποιηθεί συγκεκριμένες διευρενήσεις του ρόλου του SML σ' αυτές τις διεργασίες. Εάν το νευστόν είναι ικανό να μειώσει την τοξικότητα ρύπων μέσω του βιομετασχηματισμού, τότε το SML μπορεί να θεωρηθεί ως ένας βιοαντιδραστήρας, που διαδραματίζει έναν κρίσιμο ρόλο στην απο-τοξικοποίηση, μειώνοντας με αυτό τον τρόπο τον κίνδυνο για τα υποκείμενα νερά και τους οργανισμούς.^[13]

Επίσης το φυτονευστόν διαδραματίζει σημαντικούς βιογεωχημικούς ρόλους, ιδιαίτερα στα παράκτια ύδατα.^{[53],[54]} Οι αυτότροφοι νευστονικοί οργανισμοί σε συνδυασμό με τους SML ετερότροφους, καθορίζουν την καθαρή μεταβολική κατάσταση της διεπιφάνειας αέρα-θάλασσας και μπορούν επομένως να ελέγξουν τις ανταλλαγές του O₂ και του CO₂. ^{[55],[56]}

Λόγω της συσσώρευσης οργανικής και ανόργανης ύλης στο όριο μεταξύ του ωκεανού και της ατμόσφαιρας, το SML αντιπροσωπεύει ένα πιο θρεπτικό μέσο για τη μικροβιακή ανάπτυξη και κατά συνέπεια την υδρολυτική δραστηριότητα απ' ό,τι τα υποεπιφανειακά ύδατα. Μια ευαίσθητη τεχνική φθορισμού χρησιμοποιήθηκε για να διερευνήσει τις διαφορές μεταξύ της εξωκυττάριας ενζυματικής πεπτιδικής υδρόλυσης στο θαλάσσιο SML και τα αντίστοιχα υποεπιφανειακά νερά από το λιμάνι Stony Brook, της Νέας Υόρκης ^[32]. Ο πεπτιδικός κύκλος ήταν πάντα ταχύτερος στο μικροφίλμ απ' ό,τι στα υποεπιφανειακά ύδατα, παρουσιάζοντας εποχιακή διακύμανση με γενικά υψηλότερες σταθερές ταχύτητας της πεπτιδικής υδρόλυσης την περίοδο άνοιξη/καλοκαίρι από ό,τι την περίοδο φθινόπωρο/χειμώνας. Η ενισχυμένη υδρόλυση στο SML και οι εποχιακές μεταβολές στην κατανομή της υδρολυτικής δραστηριότητας θεωρήθηκε ότι αντικατοπτρίζουν τους μηχανισμούς εμπλουτισμού του DOC.^[3]

Οι θαλάσσιοι οργανισμοί στο SML εκτίθενται σε υψηλότερα επίπεδα τοξικών ενώσεων και έντασης ηλιακής και της υπεριώδους ακτινοβολίας σε σχέση με υποκείμενο νερό. Η δραστηκή μείωση του στρατοσφαιρικού όζοντος πάνω από την Ανταρκτική και την Αρκτική, καθώς και μέτριες μειώσεις της ολικής στήλης του όζοντος στα μεγάλα και μεσαίου γεωγραφικού πλάτους νερά, αύξησαν το ενδιαφέρον σχετικά με τις επιπτώσεις της ακτινοβολίας UV-B στα υδάτινα οικοσυστήματα. Μια επισκόπηση των πρόσφατων μελετών των επιπτώσεων της ακτινοβολίας στο DOC, τους αποικοδομητές, τους πρωτογενείς και δευτερογενείς παραγωγούς έγινε από τους Hader et. al.^[58]. Το γενικό συμπέρασμα της αξιολόγησης αυτής είναι ότι, ανεξάρτητα από τις σχετιζόμενες με το όζον αυξήσεις, η υπεριώδης ακτινοβολία αποτελεί ενά σημαντικό οικολογικό στρες που επηρεάζει την ανάπτυξη, την επιβίωση και την κατανομή του φυτοπλαγκτού (ο.π.π.).

Οι νευστονικοί οργανισμοί που διαβιούν στην επιφάνεια της θάλασσας, συμπεριλαμβανομένων των αυγών των ψαριών και των προνυμφών, μέσω της βιοσυσσώρευσης των χημικών ενώσεων στο SML, μπορούν να είναι χρήσιμοι δείκτες της παρουσίας ρύπων. Λόγω του ότι οι νευστονικοί οργανισμοί είναι γενικά διασκορπισμένοι, μπορούν να χρησιμεύσουν ως βιοδείκτες πρόσφατης εισροής ρυπογόνων ενώσεων από παράκτιες πηγές αλλά και ατμοσφαιρικών ρύπων που μεταφέρονται σε μεγάλες αποστάσεις. Σ' αυτό βοηθούν και οι υπάρχουσες πρότυπες τεχνικές δειγματοληψίας του SML, που είναι σχετικά φθηνές και μπορούν να εφαρμοστούν από μικρά σκάφη.^[59]

2.5 Ο γεωχημικός ρόλος του θαλάσσιου επιφανειακού μικροφίλμ στις ανταλλαγές μεταξύ ατμόσφαιρας-θάλασσας

Οι ανταλλαγές μεταξύ αέρα-θάλασσας περιγράφουν τις διεργασίες προσθήκης στη μεσεπιφάνεια, μεταφορά διαμέσου της μεσεπιφάνειας και εκπομπής από αυτή διαφόρων υλικών μεταξύ της τοπικής ατμόσφαιρας και του νερού. Αναλυτικά πρόκειται για την ατμοσφαιρική εναπόθεση σωματιδίων και αερίων στη διεπιφάνεια από την παγίδευση της βροχής και του νερού, την ξηρή εναπόθεση σωματιδίων, την ανταλλαγή αερίων και σωματιδίων στη διεπιφάνεια αέρα-νερού, τη ρόφηση των αερίων στη διεπιφάνεια και την εκπομπή των σωματιδίων και των αερίων στην ατμόσφαιρα ^[60].

Η ανταλλαγή αερίων διαμέσου της επιφάνειας της θάλασσας είναι μια σημαντική διεργασία στην παγκόσμια βιογεωχημεία. Μια σειρά από σημαντικά αέρια για τη χημεία και τη φυσική της ατμόσφαιρας και των ωκεανών παράγονται στο νερό και τον αέρα και ακολούθως διακινούνται μέσω της διεπιφάνειας αέρα-νερού. Για παράδειγμα, οι ωκεανοί συνιστούν την αποθήκη του 40% περίπου του ανθρωπογενούς προέλευσης διοξειδίου του άνθρακα που εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα από την καύση ορυκτών καυσίμων. Από την άλλη πλευρά, οι ωκεανοί είναι η μεγαλύτερη φυσική πηγή θείου (με τη μορφή του διμέθυλσουλφιδίου (DMS) προς την ατμόσφαιρα, όπου ύστερα από οξείδωση προς θειικά ιόντα διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην οξύνιση των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων και της βροχής, καθώς επίσης στον έλεγχο της λευκάγειας (albedo) του πλανήτη. Οι μηχανισμοί με τους οποίους αυτά και πολλά άλλα αέρια διακινούνται μέσω της διεπιφάνειας αέρα-νερού έχουν γίνει αντικείμενο εντατικής έρευνας τα τελευταία 30 χρόνια. Παρόλα αυτά, ο ρόλος που μπορεί να διαδραματίζουν τα μικροφίλμ στην επιφάνεια της θάλασσας στις διεργασίες μεταφοράς δεν έχει ακόμη μελετηθεί διεξοδικά.^[61]

Προηγούμενες απόπειρες εκτίμησης της πιθανής σημασίας του επιφανειακού μικροφίλμ στον περιορισμό των ανταλλαγών αερίων διαμέσου αέρα-θάλασσας επικεντρώνονται στα λιπιδικά-φίλμ (oilfilms), ή τα μονο-στρώματα καλά καθορισμένων «ξηρών» επιφανειοδραστικών ενώσεων. Όπως προβλεπόταν από τη θεωρία^[61], οποιαδήποτε επίδραση ήταν πολύ πιο σημαντική για τα αέρια των οποίων η μεταφορά αέρα-θάλασσας ελεγχόταν από διεργασίες που λάμβαναν χώρα στην πλευρά της ατμόσφαιρας (π.χ. H₂O, NH₃, SO₂), σε αντίθεση με τα αέρια για τα οποία η υδάτινη-πλευρά των διεργασιών μεταφοράς ήταν κυρίαρχη (CO₂, DMS, οργανοαλογονωμένες ενώσεις, μη-μεθανικοί υδρογονάνθρακες).

Πιο πρόσφατα, η προσοχή των ερευνητών εστιάστηκε στον πιθανό ρόλο που διαδραματίζουν οι αποκαλούμενες «υγρές» επιφανειο-δραστικές ενώσεις. Αυτές οι ενώσεις δεν σχηματίζουν συνεκτικά φιλμ στην επιφάνεια της θάλασσας αλλά είναι σε αφθονία καθώς τα μόρια που τις αποτελούν είναι κλάσμα της γενικότερης οργανικής ύλης στο θαλασσινό νερό. Εργαστηριακά πειράματα έδειξαν ότι μπορούν να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικές στη μείωση των ανταλλαγών των αερίων διαμέσου της διεπιφάνειας αέρα-νερού των οποίων οι ανταλλαγές είναι υπό τον έλεγχο της υδάτινης-πλευράς (και των οποίων η ομάδα εμπεριέχει τα περισσότερα από τα βιογεωχημικά σημαντικά αέρια)^{[62],[63]}. Επίσης οι ίδιες έρευνες σε θαλάσσια δείγματα κατέδειξαν ότι οι υγρές επιφανειοδραστικές ενώσεις φαίνεται να εμφανίζουν ιδιαίτερα σημαντική επίδραση η οποία μειώνεται σε μέγεθος όσο απομακρυνόμαστε από την ακτή.

2.6 Φυσαλίδες και αερολύματα και η γεωχημική τους σημασία

Οι φυσαλίδες που δημιουργούνται στο ανώτερο στρώμα του ωκεανού εμπλέκονται σε πολλές φυσικές διαδικασίες γεωχημικής σημασίας ^{[64],[65]}. Οι φυσαλίδες μπορούν να δημιουργηθούν στην επιφάνεια της θάλασσας με πολλούς μηχανισμούς αλλά η κύρια πηγή είναι ο εγκλωβισμός του αέρα στα κύματα κατά τη θραύση τους. Οι φυσαλίδες συμβάλλουν στη μέσω αέρα-θάλασσας μεταφορά αερίων και τη διακίνηση του οργανικού υλικού. Οι φυσαλίδες περισυλλέγουν υλικό από το ανώτερο στρώμα του ωκεανού ενώ βυθίζονται και από το SML όταν σκάνε. Ο ρόλος που διαδραματίζουν οι φυσαλίδες στη δημιουργία πλούσιων σε οργανικά σωματιδίων είναι επίσης σημαντικός. Από τη στιγμή που η DOC δεξαμενή στον παγκόσμιο ωκεανό υπερβαίνει τη POC δεξαμενή κατά τουλάχιστον 1 τάξη μεγέθους ^[66], διαδικασίες που μετατρέπουν το DOC σε POC μπορεί να έχουν μια σημαντική επίδραση στο ωκεάνιο POC ισοζύγιο. Η συσσωμάτωση της διαλύτης και κολλοειδούς ύλης από τις ανοδικά κινούμενες φυσαλίδες στη διεπιφάνεια αέρα-θάλασσας είναι γνωστή ως επιφανειακή κροκίδωση και συνεισφέρει στη παγκόσμια παγίδευση του DOC σε POC ^{[67],[68]}. Η ποσότητα του POC που σχηματίζεται ετησίως μέσω παγίδευσης του DOC από τις φυσαλίδες υπολογίζεται σε 1.9 gt C/year. ^{[3],[65]}

Ο ρυθμός παγίδευσης του DOC από τις φυσαλίδες αναπαριστά περίπου το 1.7% της ροής της παγκόσμιας ωκεάνιας DOC δεξαμενής και κάθε χρόνο παράγεται μια ποσότητα POC ισοδύναμη με το 17% της POC δεξαμενής στα ανώτερα 300 m του ωκεανού ^[65].

Κατά τη διαδικασία της θραύσης των κυμάτων η κατάρρευση των φυσαλίδων-αερίων αντιπροσωπεύουν το πιο σημαντικό δημιουργό θαλάσσιων αερολυμάτων εξαιτίας του πολύ υψηλού ρυθμού παραγωγής και κατάρρευσης των. Το θαλάσσιο αερόλυμα αποτελεί περιβαλλοντικό «υλικό» με ολοένα αυξανόμενη σημασία λόγω του ότι θεωρείται υπεύθυνο για τη μεταφορά τοξικών ενώσεων στη βλάστηση των παράκτιων περιοχών. Ποικίλλες ανθρωπογενείς ενώσεις μπορούν να μεταφερθούν με μέσο το αερόλυμα από το θαλασσινό νερό προς τον αέρα ακόμα και σε μεγάλες αποστάσεις.^{[70],[71]}

Πειράματα σε τεχνητής σύνθεσης αερόλυμα με τη χρήση τροποποιημένου Gershey συλλέκτη θαλασσινού οργανικού υλικού^[72] επέτρεψαν την εκτίμηση του ισοζυγίου μάζας της οργανικής ύλης που εμπλέκεται στις διαδικασίες αερολύματος^[69]. Τα στοιχεία δείχνουν ότι οι

ενώσεις με μεγαλύτερη πτητικότητα {αλκυλοβενζόλια, μικρότερου μοριακού βάρους n-αλκάνια (λιγότερα από 16 άτομα άνθρακα)} μεταφέρονται κατευθείαν στην ατμόσφαιρα. [3]

Η κυρίαρχη παρουσία αερολύματος με συστατικά θαλασσινής προέλευσης στο παράκτιο χιόνι της Ανταρκτικής κατέδειξε τη σημασία της αλληλεπίδρασης αερά-θάλασσας σε φαινόμενα μεγάλων αποστάσεων. Η παρουσία στο χιόνι της Ανταρκτικής φθορίζουσας επιφανειο-δραστικής οργανικής ύλης θαλάσσιας προέλευσης με χαρακτηριστικά φουλβικής ύλης, έχει επιβεβαιωθεί. Επομένως, ένα μεγάλο μέρος αυτών των συνθετικών οργανικών ενώσεων που βρέθηκαν στο χιόνι της Ανταρκτικής θα πρέπει κατά κύριο λόγο να συνδέεται με τη θαλάσσια μεταφορά αερολυμάτων, τόσο ως αποτέλεσμα των επιφανειακών τους ιδιοτήτων και των αλληλεπιδράσεών τους με φθορίζουσα επιφανειο-δραστική οργανική ύλη.[3]

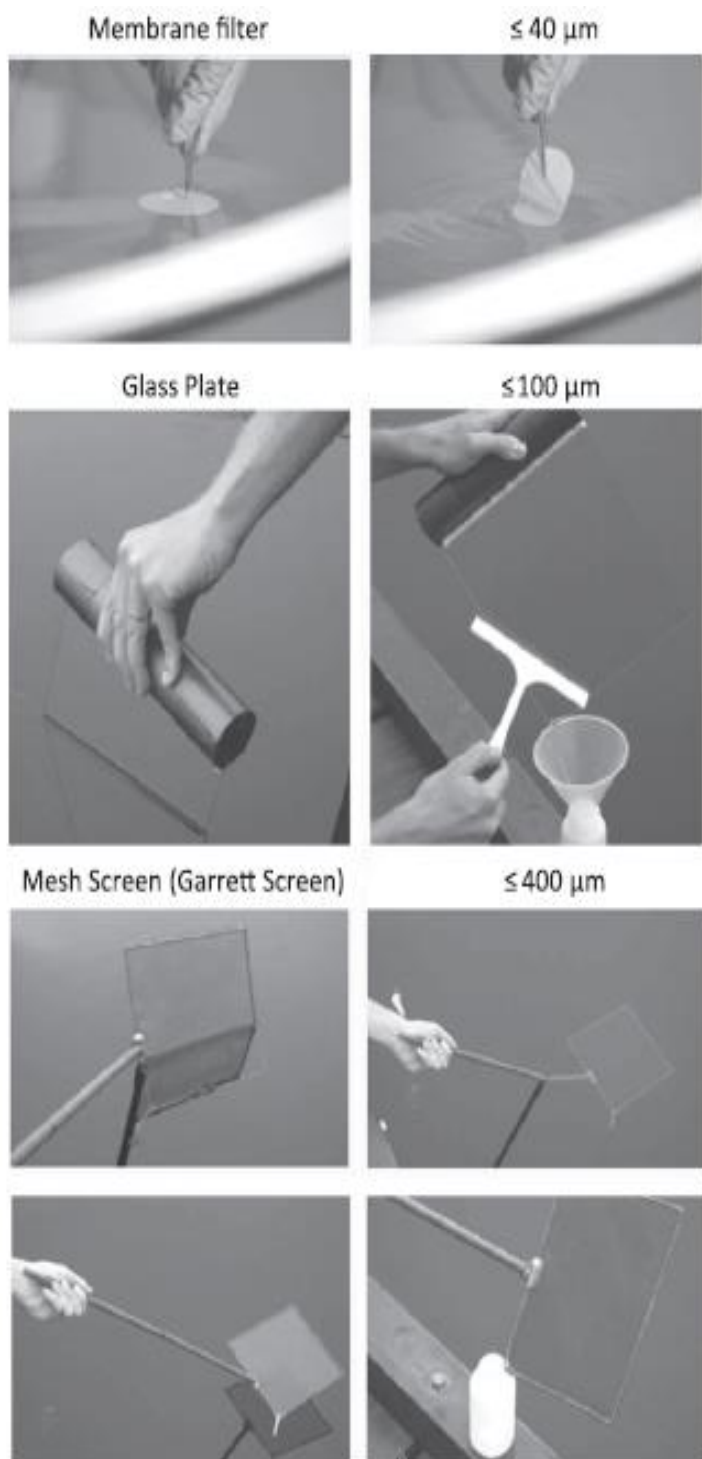
Τέλος, μια άλλη πτυχή της γεωχημικής σημασίας των αερολυμάτων είναι ο πιθανός ρόλος του ενζύμου καρβονική ανυδράση στην προώθηση των ανταλλαγών CO₂ αερίων διαμέσου αέρα-θάλασσας. Είναι γνωστό ότι οι θαλάσσιοι οργανισμοί συνθέτουν αυτό το ένζυμο προκειμένου να προωθήσουν την πρόσληψη του διαλυτού διοξειδίου του άνθρακα στο νερό κατά τη διάρκεια της φωτοσύνθεσης. Το ερώτημα είναι κατά πόσο εκπέμπεται από το πλαγκτόν είτε ενεργητικά είτε παθητικά (π.χ κατά το θάνατο ή την κατανάλωσή του) σε μορφή που μπορεί να παραμείνει ενεργή στο νερό. Είναι γνωστό ότι η καρβονική ανυδράση είναι επιφανειακά δραστική, και ως εκ τούτου τείνει να συσσωρεύεται στο μικροφίλμ. Ο Matthews (1999)^[73] δημοσίευσε ορισμένα εργαστηριακά αποτελέσματα τα οποία σαφώς δείχνουν ότι το φυτοπλαγκτόν που φωτοσυνθέτει μπορεί να ενισχύσει τις ανταλλάγες αέρα-νερού του CO₂ σε σχέση με άλλα αέρια. Ωστόσο, είναι δύσκολο να εξάγουμε αυτά τα αποτελέσματα στον πραγματικό ωκεανό και επομένως να εκτιμήσουμε το σχετικό τους ρόλο στον παγκόσμιο κύκλο του φυσικού και ανθρωπογενούς διοξειδίου του άνθρακα^[61].

2.7 Τεχνικές δειγματοληψίας του θαλάσσιου επιφανειακού μικροφίλμ

Τις τελευταίες δεκαετίες, διάφορες τεχνικές έχουν αναπτυχθεί για τη δειγματοληψία του θαλάσσιου επιφανειακού μικροφίλμ. Εντούτοις, η συλλογή δειγμάτων SML αποδεκτής αξιοπιστίας παραμένει ζητούμενο. Οι λόγοι γι' αυτό είναι: α) το SML είναι χημικά, φυσικά και βιολογικά ετερογενές. Για παράδειγμα, το πάχος του SML αλλάζει σε συνάρτηση με την ταχύτητα του ανέμου, ενώ ο κυματισμός μπορεί να καταστρέψει το SML. Η χημική του σύσταση είναι επίσης αντικείμενο ταχέων μετατροπών σε περιοχές φυσικών κηλίδων (slicks), όπου η επιφανειακή τάση είναι υψηλότερη, β) η διαδικασία συλλογής δειγμάτων με υψηλή επαναληψιμότητα απαιτεί εμπειρία, γ) η περίοδος της δειγματοληψίας μπορεί να είναι σημαντική προκειμένου να συλλεχθεί ένας επαρκής όγκος δείγματος SML για την ανάλυση ιχνηποσοτήτων ρύπων. Κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, τα χαρακτηριστικά και οι συγκεντρώσεις των χημικών ενώσεων στο SML μπορεί να μεταβληθούν σημαντικά.^[74]

Ορισμένοι πρώιμοι δειγματολήπτες, συμπεριλαμβανομένου ενός πλωτού δίσκου (floating tray) (Hatcher and Parker, 1974), ενός ψυχόμενου ανιχνευτή (freezing probe, Hamilton and Clifton, 1979) και μίας διάταξης επιφανειακής άντλησης (Ιγνατιάδης, 1987), είχαν όλες ένα μεγάλο πάχος δειγματοληψίας, μεγαλύτερο από 1.000 μm. Οι αρχικοί

δειγματολήπτες τύπου Garrett, που αποτελούνταν από μια πλάκα με μεταλλικό πλέγμα. (Garrett, 1965) και η υάλινη πλάκα (Harvey, 1966; Harvey και Burzell, 1972) είναι ακόμα και σήμερα οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι και μπορούν να συλλέξουν συνήθως τα ανώτερα 150-300 μm και 20-150 μm αντίστοιχα (βλ. Εικ. 1). Οι βελτιωμένες εκδόσεις του αρχικού δειγματολήπτη περιστρεφόμενου τυμπάνου ή “surface skimmer” (Harvey, 1966) μπορούν να συλλέξουν τα ανώτερα 50 μm (Brooks et al., 2009).^[75]



Το πάχος του δείγματος SML που συλλέγεται με τις διάφορες διατάξεις εξαρτάται επίσης από έναν αριθμό περιβαλλοντικών παραγόντων που επικρατούν κατά το χρόνο της συλλογής συμπεριλαμβανομένης της θερμοκρασίας του νερού, της παρουσίας και της πυκνότητας των επιφανειακών κηλίδων και, στην περίπτωση του δειγματολήπτη περιστρεφόμενου τύμπανου, της ταχύτητας περιστροφής του. Ο δειγματολήπτης περιστρεφόμενου τυμπάνου επιτρέπει τη συλλογή αρκετών λίτρων δείγματος εντός 20-60 λεπτά, ελαχιστοποιώντας έτσι κινδύνους επιμόλυνσης του δείγματος. Σε γενικές γραμμές το πάχος του SML που συλλέγονται με τη μέθοδο της γυάλινης πλάκας, ή του δειγματολήπτη γυάλινου τύμπανου, είναι συνεπής με το πιο πρόσφατο αναφερθέν πραγματικό πάχος του SML των $50 \pm 10 \mu\text{m}$.^[8] Γενικά, ο δειγματολήπτης περιστρεφόμενου τύμπανου μπορεί να θεωρηθεί ως η “state of the art” συσκευή δειγματοληψίας του SML, αλλά παραμένουν ερωτήματα ως προς το αν το προσκολλημένο στο τύμπανο νερό αραιώνει το δείγμα SML και ως προς την ακεραιότητα του δείγματος σε σχέση με τα υλικά κατασκευής της συσκευής.^[74]

Εικ. 1: Τρία παραδείγματα διατάξεων δειγματοληψίας του επιφανειακού φίλμ, συμπεριλαμβανομένων των τυπικών παχών δειγματοληψίας της κάθε μεθόδου. (Michael Cunliffe et. al., 2013)^[75]

Σε συγκριτική μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους N. Garcia-Flor et. al (2005)^[76] και τους Falkowska et. al. (1999)^[24] για την βέλτιστη τεχνική δειγματοληψίας του SML ως οι πιο κατάλληλοι προτάθηκαν ο μεταλλικός και ο υάλινος δειγματολήπτης.

2.8 Μεθοδολογική προσέγγιση της μελέτης του επιφανειακού φιλμ

Στο συνέδριο του CIESM^[13] με θέμα το «Ρόλο του θαλάσσιου επιφανειακού μικροφίλμ στη βιογεωχημεία της Μεσογείου Θάλασσας» που πραγματοποιήθηκε το 1999 στο Παρίσι προτάθηκε από τους εισηγητές μια μεθοδολογική προσέγγιση για τη μελέτη του SML, στην οποία υποδεικνύονται τα κυριότερα στοιχεία που αφορούν τη δειγματοληψία και την μεταχείριση των δειγμάτων SML:

- i. Πρέπει να ερευνάται η χωρική κατανομή του SML όπως αυτή σχετίζεται με τη χημική σύσταση του οργανικού φιλμ και τους χημικούς ρύπους.
- ii. Η θερμοκρασία και η ηλιακή ακτινοβολία είναι σημαντικοί παράγοντες για τον μετασχηματισμό των χημικών ενώσεων στο SML.^[24] Οι εποχικές τάσεις των χημικών συγκεντρώσεων και της σύστασης των ενώσεων στο SML είναι επίσης σημαντικά ζητήματα.
- iii. Οι μετεωρολογικές συνθήκες πρέπει να λαμβάνονται υπόψη όταν διερευνάται η χημική σύσταση του SML, ιδιαίτερα για τους παράγοντες που ελέγχουν τον παράγοντα εμπλουτισμού των χημικών ενώσεων στο SML.
- iv. Η διερεύνηση της κατανομής των ρύπων του SML μεταξύ διαλυτής, κολλοειδούς και σωματιδιακής φάσης προκειμένου να κατανοήσουμε τις διεργασίες στην υπερκείμενη ατμόσφαιρα και την υποκείμενη υδάτινη στήλη (π.χ. την πρόσληψη από τους οργανισμούς) είναι ιδιαίτερης σπουδαιότητας.
- v. Για συγκριτικές μελέτες (π.χ. σε διαφορετικές περιοχές) είναι σημαντικό να χρησιμοποιείται η ίδια συσκευή δειγματοληψίας.
- vi. Είναι σημαντικό να γίνεται ταυτόχρονη δειγματοληψία αερολυμάτων και SML προκειμένου να είναι εφικτός ο ακριβής συσχετισμός της χημικής σύστασης των διαφορετικών αυτών υλικών.
- vii. Ειδικοί μοριακοί δείκτες και κατάλληλες παράμετροι (αναλογίες συγκεντρώσεων ενώσεων) μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να ταυτοποιηθεί η παρουσία διαφόρων ρύπων από τις πιθανές πηγές. Κάποιες ενώσεις που προτείνονται είναι:
 - Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες και ειδικοί ανιχνευτές για πετρελαϊκή ρύπανση
 - PAHs(πετρογενείς, πυρογενείς και ρητίνες)
 - PCBs, φυτοφάρμακα και επιλεγμένες χλωριωμένες ενώσεις
 - Φθαλικές ενώσεις
 - Επιφανειοδραστικές ενώσεις
 - Κοπροστανόλη (π.χ. ως δείκτης αστικών λυμάτων)
 - Βαρέα μέταλλα (π.χ. Pb, Cd, Hg, οργανομεταλλικές ενώσεις κ.α)

- viii. Οι μετρήσεις του DOC και του POC στο SML είναι χρήσιμες ως γενικοί παράμετροι και για την κανονικοποίηση των παραπάνω αναφερθέντων δεικτών.^[59]

3. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΥΛΗΣ ΚΑΙ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΜΕ ΤΙΣ ΜΟΡΦΕΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΤΟ ΘΑΛΑΣΣΙΟ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟ ΦΙΛΜ

3.1 Ο ρόλος της οργανικής ύλης στη σύμπλεξη των μετάλλων στο επιφανειακό μικροφίλμ

Ο οικολογικός ρόλος της διαλυτής οργανικής ύλης (DOM-Dissolved Organic Matter) στο θαλασσινό νερό δεν έχει πλήρως κατανοηθεί. Ο προσδιορισμός των πηγών της διαλυτής οργανικής ύλης στο θαλασσινό νερό και των παραγόντων που ρυθμίζουν την παραγωγή και κατανάλωσή της είναι κρίσιμος για την κατανόηση και την περιγραφή του κύκλου του άνθρακα, ο οποίος αλληλεπιδρά σε αρκετά σημεία του με τα διαλυτά μέταλλα.^[77] Μια σαφής λειτουργία της DOM πηγάζει από τη συμπλεκτική της ικανότητα με ιχνημέταλλα υπό τις συνθήκες που επικρατούν στο θαλασσινό νερό^[78].

Η διαλυτή οργανική ύλη στους ωκεανούς είναι ένας από τους μεγαλύτερους βιοενεργούς ταμιευτήρες άνθρακα της γης^[79]. Προσφάτως, το ενδιαφέρον των επιστημόνων εστιάστηκε στο ρόλο της DOM στον κύκλο του άνθρακα στους ωκεανούς. Μέχρι στιγμής, υπάρχει μικρή κατανόηση των οικολογικών ρόλων της ωκεάνιας DOM, εκτός του τμήματος που σχετίζεται με την τροφική αλυσίδα των θαλασσίων βακτηρίων. Αυτό, εν μέρει, οφείλεται στο γεγονός ότι το μεγαλύτερο μέρος της DOM στο θαλασσινό νερό παραμένει αχαρακτήριστο σε μοριακό επίπεδο^[77].

Οι οργανικοί υποκαταστάτες που βρίσκονται στα φυσικά ύδατα αποτελούνται στο μεγαλύτερο μέρος τους από αχαρακτήριστη οργανική ύλη, που προκύπτει από το συνδυασμό βιολογικών και γεωχημικών δραστηριοτήτων και ρύπανσης ^[80]. Το υπόλοιπο, μικρότερο μέρος, της οργανικής ύλης έχει ταυτοποιηθεί και κατατάσσεται σε συγκεκριμένες ομάδες, όπως: υδατάνθρακες, αμινοξέα, πρωτεΐνες, λιπαρά οξέα, λιπίδια και υδρογονάνθρακες^{[81],[82]}. Ο σχηματισμός οργανικών συμπλόκων με ιόντα χαλκού επηρεάζει τη διαθεσιμότητα του χαλκού στους υδάτινους οργανισμούς και τη σύνδεσή του με σωματίδια και ιζήματα στο σύστημα. Όλες αυτές οι ιδιότητες έχουν άμεση σχέση με τη βιοδιαθεσιμότητα και την τοξικότητα του χαλκού στους ζωντανούς οργανισμούς^{[83],[84]}.

Μελέτες πάνω στις μορφές μετάλλων (speciation)^{[85],[86],[87],[88],[89]} έχουν αποκαλύψει ότι τα ιχνημέταλλα (Cu, Fe, Zn και άλλα) που βρίσκονται διαλυμένα στο θαλασσινό νερό σχηματίζουν σύμπλοκα με θέσεις σύνδεσης (υποκαταστάτες) στη DOM^[78]. Το speciation των στοιχείων στο υδάτινο περιβάλλον είναι ένα από τα πιο σημαντικά θέματα στο πεδίο της αναλυτικής χημείας, της γεωχημείας, της τοξικολογίας και της περιβαλλοντικής χημείας. Είναι βασικό για τη διερεύνηση της χημικής δραστηριότητας των ιχνοστοιχείων στο περιβάλλον, της βιολογικής διαθεσιμότητας και τοξικότητάς τους, καθώς και της γεωχημικής τους συμπεριφοράς^[90]. Στα φυσικά ύδατα, η συμπλοκοποίηση με τη φυσική διαλυτή οργανική ύλη (DOM) μπορεί να επικρατήσει στο speciation των ιχνημετάλλων και επομένως να ελέγχει την τοξικότητα και βιοδιαθεσιμότητά τους ^[91].

Η οργανική σύμπλεξη θεωρείται υπεύθυνη για τη διατήρηση των βιοενεργών μετάλλων στη διαλυτή φάση των επιφανειακών υδάτων, καθώς μειώνει σημαντικά την

προσρόφηση τους στα καθιζάνοντα σωματίδια. Ειδικότερα, τη δεκαετία του '90, αποκαλύφθηκε ότι τα θαλάσσια κολλοειδή, ως μέρος της DOM, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην αλληλεπίδραση με τις μορφές των μετάλλων στο θαλασσινό νερό^{[92]-[98]}. Παρόλα αυτά, δεν γνωρίζουμε επακριβώς γιατί το μεγαλύτερο μέρος από τα διαλυτά βιοενεργά ιχνημέταλλα είναι συνδεδεμένα με διαλυτούς οργανικούς υποκαταστάτες (DOL). Προκειμένου να κατανοήσουμε καλύτερα τους οικολογικούς ρόλους των μεταλλικών συμπλόκων στο θαλασσινό νερό, είναι απαραίτητο να κατανοήσουμε πρώτα τους βιογεωχημικούς ρόλους των διαλυτών οργανικών υποκαταστατών (DOL)^[78].

Τα ιχνημέταλλα τείνουν να σχηματίζουν σύμπλοκα με οργανικούς και ανόργανους υποκαταστάτες στα φυσικά ύδατα^{[99],[100]}, συνδεδεμένα σε διαφορετικές θέσεις του συμπλεκτικού παράγοντα (πολυλειτουργικός), προσροφημένα ή εγκλωβισμένα σε κολλοειδές υλικό. Έρευνες έχουν δείξει ότι τα οργανικά σύμπλοκα του χαλκού και του ψευδαργύρου δεν είναι άμεσα διαθέσιμα στο φυτοπλαγκτό και ότι η πρόσληψη αυτών των μετάλλων ελέγχεται από τη συγκέντρωση των ελεύθερων μεταλλικών ιόντων. Αυτοί οι οργανικοί υποκαταστάτες, μειώνοντας τις συγκεντρώσεις των ελεύθερων μεταλλικών ιόντων, προστατεύουν την ανάπτυξη των θαλασσίων οργανισμών.^[101]

Οι πρωτεΐνες, οι πολυσακχαρίτες, τα λιπίδια, οι χουμικές ενώσεις, καθώς και τα προϊόντα αποικοδόμησης και κυρίως επαναπολυμερισμού των προϊόντων αποσύνθεσης των μακρομορίων αυτών συνιστούν μεταξύ άλλων, κολλοειδή μακρομόρια με πλήθος φορτισμένων θέσεων στις οποίες μπορούν να συνδεθούν ιόντα ιχνημετάλλων. Δεδομένου ότι η βιοδιαθεσιμότητα των μετάλλων στους μικροοργανισμούς που βρίσκονται στη βάση της τροφικής αλυσίδας είναι σε αρκετές περιπτώσεις ανάλογη των συγκεντρώσεων των ιοντικών μορφών τους, η οργανική σύμπλεξη μειώνει την άμεση διαθεσιμότητα εκείνων των μετάλλων που έχουν συμπεριφορά παρόμοια με αυτή των θρεπτικών (nutrient-like) (Fe, Cu, Cd, Ni, Co, Zn και Mn).^[102]

Η οργανική ύλη που υπάρχει στο θαλάσσιο περιβάλλον μπορεί να διακριθεί σε ευκίνητες και αδρανείς ενώσεις, των οποίων η σχετική σημασία μπορεί να έχει ισχυρές επιπτώσεις στη διαγένεση της οργανικής ύλης και στις μετατροπές του οργανικού άνθρακα.^[103] Το ευκίνητο κλάσμα περιλαμβάνει κυρίως υδατάνθρακες, λιπαρά οξέα και πρωτεΐνες που αποικοδομούνται ταχέως. Αντιθέτως, το αδρανές κλάσμα της οργανικής ύλης, το οποίο αποτελείται σε μεγάλο βαθμό από σύνθετα μακρομόρια, απαιτεί μεγαλύτερο χρονικό διάστημα προκειμένου να αποικοδομηθεί και μπορεί εύκολα να εισαχθεί στο βενθικό τροφικό δίκτυο κατά την είσοδό του στο ίζημα.^[104]

Ως κυριότερη πηγή οργανικής ύλης στο θαλάσσιο περιβάλλον θεωρείται το φυτοπλαγκτόν. Ως εκ τούτου, η μεγαλύτερη παραγωγή οργανικής ύλης διεξάγεται στην επιφάνεια των ωκεανών, κι επομένως η διαλυτή οργανική ύλη των επιφανειακών υδάτων περιλαμβάνει μεγαλύτερο κλάσμα προσφάτως παραχθείσας και δραστηκής διαλυτής οργανικής ύλης σε σχέση με εκείνη των βαθέων υδάτων, η οποία θεωρείται ιδιαίτερα αδρανής ως προς τη βιολογική αποικοδόμηση^[102].

Εάν η απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων από τις διαφορετικές θέσεις σύμπλεξης ευνοηθεί θερμοδυναμικά και οι διεργασίες διάλυσης είναι ανεξάρτητες και προκύψουν ταυτόχρονα, τότε οι ρυθμοί διάλυσης εξαρτώνται από τη φύση των λειτουργικών ομάδων, τη

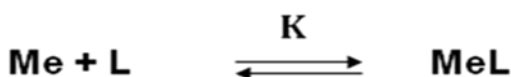
θέση που καταλαμβάνουν στους μακρομοριακούς συμπλεκτικούς παράγοντες και το υπολλειματικό φορτίο αυτών.^[105]

3.2 Συμπλεκτική ικανότητα μετάλλων στο επιφανειακό φιλμ

Μέτρο της ικανότητας των φυσικών υδάτων να συμπλέκουν τα βαρέα μέταλλα, μετατρέποντάς τα σε χημικές μορφές λιγότερο τοξικές από τις μη συμπλεγμένες αποτελεί η παράμετρος της συμπλεκτικής ικανότητας ως προς ένα μέταλλο (Complexing Capacity-CC),^[106] η οποία αποτελεί, ουσιαστικά, μέτρο της ποσότητας των υποκαταστατών [L] του μετάλλου στο δείγμα^{[107],[108],[109]}. Η συμπλεκτική ικανότητα ενός δείγματος ως προς ένα μεταλλικό ιόν, ορίζεται ως τα προστιθέμενα moles του μετάλλου που έχουν συμπλεχθεί ανά λίτρο δείγματος, και είναι θεμελιώδους σημασίας για την ποσοτική εκτίμηση της «τύχης» των ρυπογόνων μετάλλων στα φυσικά νερά^[110]. Η συμπλεκτική ικανότητα είναι επίσης ένα μέτρο της αφθονίας των οργανικών υποκαταστατών (συμπλεκτικών παραγόντων) στο φυσικό νερό.

Η αφθονία των υποκαταστατών στα φυσικά ύδατα καθορίζει τη συμπλεκτική ικανότητα των μετάλλων. Ο σχηματισμός σταθερών χηλικών ενώσεων του χαλκού, για παράδειγμα, σε παράκτια ύδατα φαίνεται ότι εμποδίζει την είσοδό του στις θαλάσσιες γεωχημικές διαδικασίες.^[110]

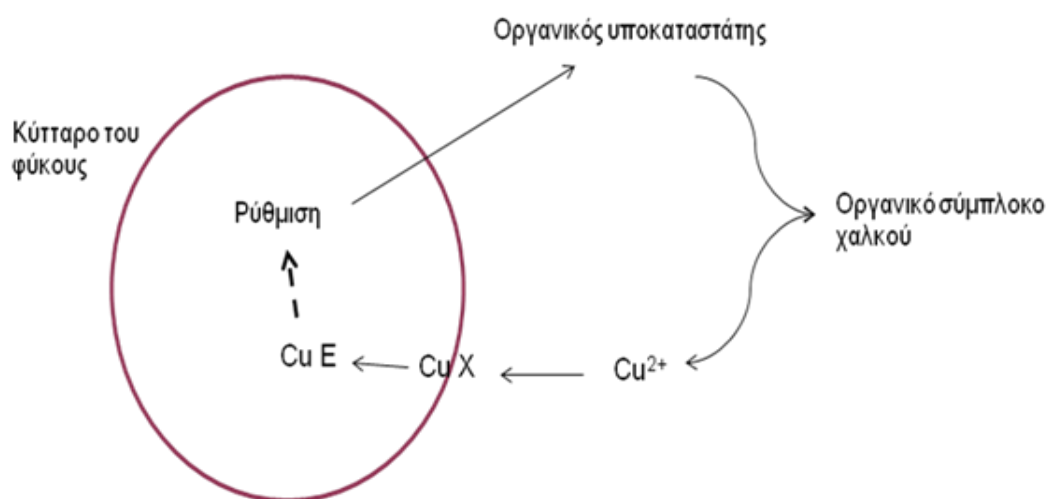
Ο προσδιορισμός της συμπλεκτικής ικανότητας μπορεί να επηρεαστεί από το βαθμό ευκινησίας του συστήματος. Ευκίνητο θεωρείται ένα σύστημα όταν ο χρόνος επίτευξης της θερμοδυναμικής ισορροπίας της διάστασης των συμπλόκων του μετάλλου (MeL) (εξίσωση 3.1) είναι ικανοποιητικά μεγαλύτερος από το χρόνο απόκρισης της χρησιμοποιούμενης αναλυτικής τεχνικής. Στην περίπτωση που τα μεταλλικά σύμπλοκα δεν διίστανται κατά τη μέτρηση, τότε το σύστημα χαρακτηρίζεται ως «αδρανές». Για να επιτευχθεί η πλήρης ευκινησία χρειάζονται μεγάλοι χρόνοι ανάλυσης (σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1

Τα ανόργανα και οργανικά μεταλλικά σύμπλοκα μπορούν να διαχωριστούν παραιτέρω σε ευκίνητα και μη ευκίνητα (αδρανή), ανάλογα με τις σταθερές σχηματισμού τους^[111]. Μεγάλο τμήμα των ιχνημετάλλων στα φυσικά και ρυπασμένα ύδατα υφίσταται με τη μορφή αδρανών συμπλόκων, τα οποία επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα των μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς^[112], τα σωματίδια και τα ιζήματα των υδάτινων συστημάτων. Τα σύμπλοκα μπορούν να αλλάξουν σημαντικά τη φυσική, χημική και βιολογική συμπεριφορά των μετάλλων, ενώ μειώνουν την τοξικότητά τους στους οργανισμούς^{[113],[114],[115]}

Χρήσιμες πληροφορίες αναφορικά με την φύση και τις ιδιότητες των οργανικών ενώσεων στα φυσικά ύδατα μπορούμε να συλλέξουμε μελετώντας την αλληλεπίδραση των μεταλλικών ιόντων με την οργανική ύλη,^{[80],[116]} η οποία μπορεί να επηρεάσει τη διαθεσιμότητά τους στους υδάτινους οργανισμούς και τη σύνδεσή τους με σωματίδια και ιζήματα στο σύστημα. Η ποσότητα των διαθέσιμων υποκαταστατών μπορεί να προσδιοριστεί με τιτλοδότηση του δείγματος με πρότυπο διάλυμα χαλκού ακολουθούμενο από την διαδικασία της τιτλοδότησης με ανοδική αναδιαλυτική βολταμετρία (DPASV).^[117]



Σχήμα 3.2: Εννοιολογικό μοντέλο για τη ρύθμιση της συγκέντρωσης των ελεύθερων μεταλλικών ιόντων στο θαλασσινό νερό μέσω της απελευθέρωσης οργανικών υποκαταστατών που συμπλέκουν ισχυρά τον χαλκό από τα φύκη.

Η σημαντικότερη παράμετρος για το χαρακτηρισμό της συμπλεκτικής ικανότητας των υποκαταστατών ενός μετάλλου είναι η σταθερά ισορροπίας, η οποία είναι θερμοδυναμικά μοναδική για κάθε σύμπλοκο μεταξύ ενός μεταλλικού ιόντος με έναν οργανικό υποκαταστάτη. Η σταθερά ισορροπίας καθορίζεται από τις χημικές ιδιότητες τόσο των οργανικών υποκαταστατών όσο και του μεταλλικού ιόντος. Με τον ακριβή προσδιορισμό της μπορούμε να εκτιμήσουμε τις χημικές ιδιότητες (το είδος των ατόμων δωρητών, τον αριθμό τους κ.α.) του οργανικού υποκαταστάτη και των σχετικών μεταλλικών συμπλόκων, μέσω σύγκρισης με τις τιμές που δίνονται για τα μεταλλικά σύμπλοκα με γνωστούς υποκαταστάτες. Οι συγκεντρώσεις των οργανικών υποκαταστατών στο θαλασσινό νερό μπορούν να προσδιοριστούν και με τη συμβατική (ή καταστατική) σταθερά ισορροπίας των φυσικών μεταλλικών συμπλόκων.^[118]

Πρόσφατες ερευνητικές εργασίες πάνω στις μορφές (speciation) του Cu στο θαλασσινό νερό αποκάλυψαν ότι πάνω από το 90% του Cu βρίσκεται υπό τη μορφή οργανικών συμπλόκων, των οποίων η καταστατική σταθερά ισορροπίας βρίσκεται στην περιοχή μεταξύ 10^9 και 10^{15} .^[118] Σ' αυτές τις εργασίες η καταστατική σταθερά ισορροπίας K_{cML} , ορίζεται ως:

$$K_{cML} = [ML][M^{n+}]^{-1} [L]^{-1}, \quad (\text{εξίσωση 3.2})$$

όπου: $[ML]$, $[M^{n+}]$ και $[L]$ υποδηλώνουν αντίστοιχα τις συγκεντρώσεις του μεταλλικού συμπλόκου, του ελεύθερου μεταλλικού ιόντος και των υποκαταστατών. Ο υποκαταστάτης στο θαλασσινό νερό βρίσκεται ενωμένος με άλλα μεταλλικά ιόντα όπως για παράδειγμα τα ιόντα Ca^{2+} και Mg^{2+} που υπάρχουν σε περίσσεια. Συνεπώς, η ολική συγκέντρωση των υποκαταστατών μπορεί να εκφραστεί ως η συγκέντρωση των ελεύθερων υποκαταστατών μέσω της σταθεράς πλευρικής αντίδρασης (side-reaction coefficient) του υποκαταστάτη. Η σταθερά πλευρικής αντίδρασης (side-reaction coefficient) $\alpha_{L(H,N)}$ δίνεται από τη εξίσωση 3.3:

$$\alpha_{L(H,N)} = 1 + \Sigma \beta_{HIL}[H^+]^i + \Sigma K_{NL}[N^{n+}], \quad (\text{εξίσωση 3.3})$$

όπου: β_{HIL} και K_{NL} υποδεικνύουν τις σταθερές πρωτονίωσης του υποκαταστάτη και ισορροπίας των συμπλόκων του με άλλα μεταλλικά ιόντα (N^{n+}), αντίστοιχα. Πρέπει να σημειωθεί ότι το θαλασσινό νερό σε μεγάλες συγκεντρώσεις Ca και Mg θεωρείται ως ρυθμιστικό διάλυμα υποκαταστατών (ligand buffer) του L. ^[118]

Σύμφωνα με τις καταστατικές σταθερές ισορροπίας των οργανικών συμπλόκων Cu(II), οι οργανικοί υποκαταστάτες στο θαλασσινό νερό χωρίζονται πρακτικά σε τρεις τάξεις: στους ισχυρότερους, L1, ($\log K^{c_{CuL}} > 13$), σε ισχυρούς, L2, ($\log K^{c_{CuL}} \sim 12$) και σε αδύναμους υποκαταστάτες, L3, ($\log K^{c_{CuL}} < 10$). Ως γενική τάση, οι συγκεντρώσεις των οργανικών υποκαταστατών που συμπλέκονται με τον Cu (II) είναι στην ακόλουθη σειρά: L1 < L2 < L3. ^[118]

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το κατά πόσον ο ισχυρότερος τύπου L1 υποκαταστάτης που αντιδρά με το Cu, είναι χημικά ο ίδιος συμπλεκτικός παράγοντας άλλων μετάλλων όπως του Fe(III) και του Zn. ^[118]

3.3 Επιφανειακά-δραστικές ενώσεις

Οι επιφανειακά-δραστικές ενώσεις (Surface-Active Substances, SAS) είναι μια σημαντική υποομάδα της διαλυτής οργανικής ύλης στο θαλασσινό νερό^[119]. Οι επιφανειακά-δραστικές ενώσεις είναι οργανικές ενώσεις συγκεκριμένης δομής, που περιέχουν υδρόφοβες και υδρόφιλες λειτουργικές ομάδες^[120]. Η υψηλή επιφανειακή τάση της διεπιφάνειας αέρα-νερού ευνοεί ενεργειακά την προσρόφηση των αμφιφιλικών οργανικών ενώσεων, που σχηματίζουν μηκύλλια. Εξαιτίας των μοριακών τους ιδιοτήτων, οι επιφανειακά-δραστικές χημικές μορφές προσροφώνται στη διεπιφάνεια αέρα-θάλασσας, δηλαδή η συγκέντρωση τους αυξάνεται αυθόρμητα. Τα φυσικά υδάτινα συστήματα περιέχουν ένα μεγάλο αριθμό οργανικών ενώσεων με διάφορες λειτουργικές ομάδες και διαφορετικές υδρόφοβες ιδιότητες. Στην προσρόφηση σε διεπιφάνειες, ανάλογα με την προσροφημένη ουσία και τη διεπιφάνεια, υπάρχουν υδροφιλικές, ηλεκτροστατικής ενυδάτωσης και υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις. Οι υδρόφιλες αλληλεπιδράσεις εξαρτώνται από την παρουσία λειτουργικών ομάδων όπως οι: -OH, -NH₂, > C = O και -NH-CH = O, καθώς και ιονικές ομάδες που καθορίζουν την ηλεκτροστατική ενυδάτωση^[3]. Η επιφανειοδραστική ενεργότητα ορισμένων υδρόφιλων ενώσεων πηγάζει από το υψηλό μοριακό τους βάρος, όπως στην περίπτωση των πολυσακχαριτών^[121]. Υδρόφοβες αλληλεπιδράσεις προκύπτουν από την απροθυμία των μη πολικών μορίων ή μοριακών ομάδων να περιβάλλονται από πολικούς

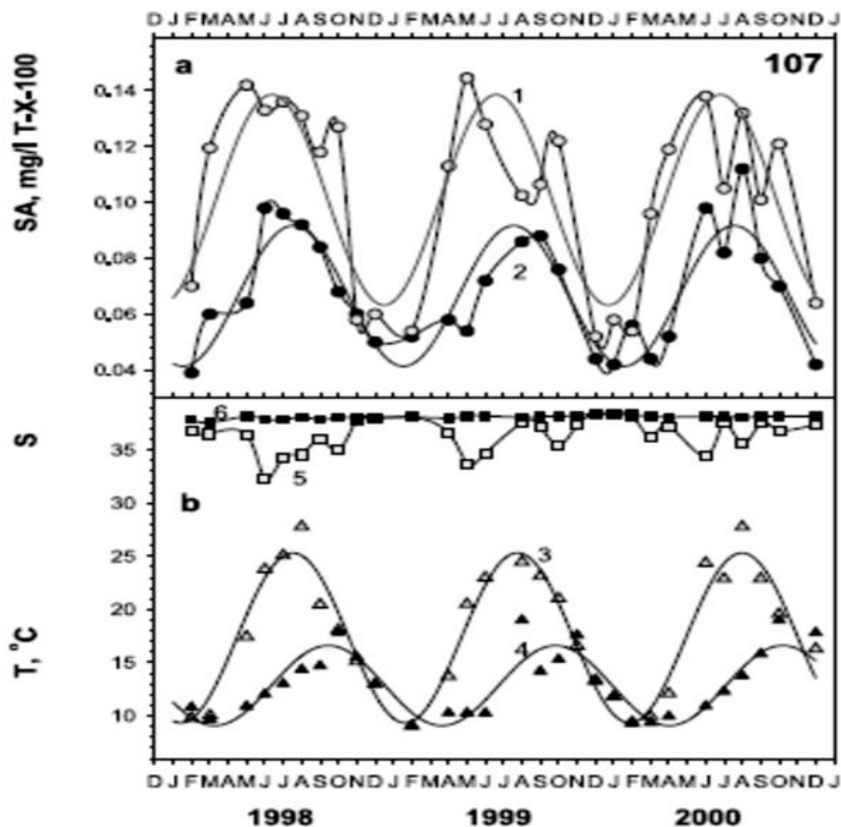
υδρογονικούς δεσμούς λόγω της ευθραυστότητας των δεσμών υδρογόνου η οποία προκαλείται από την παρουσία τους^[3].

Το επιφανειακό μικροφίλμ παράκτιων και ωκεάνιων υδάτων είναι μια περιοχή συσσώρευσης των επιφανειακά-δραστικών ενώσεων (SAS), όπως υδατανθρακών, πρωτεϊνών, λιπιδίων και χουμικών ενώσεων^{[12],[122],[123]}. Οι διεργασίες εμπλουτισμού διαμορφώνουν σύνθετα λεπτά επιφανειο-δραστικά φίλμ, τα οποία επηρεάζουν σημαντικά τις διεργασίες μεταφοράς μεταξύ ωκεανού και ατμόσφαιρας.^[4] Σ' αυτές περιλαμβάνεται η μείωση των ανταλλαγών αερίων μεταξύ αέρα-θάλασσας, μέσω της παρεμπόδισης της μοριακής διάχυσης κατά μήκος της διεπιφάνειας και μέσω της επίδρασης στα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά της κίνησης του νερού στην διεπιφάνεια. Μια διαβάθμιση στη μείωση της ανταλλαγής αερίων της τάξης του 5-15 % στα ωκεάνια ύδατα έως 50 % στα παράκτια ύδατα έχει βρεθεί.^{[124],[125],[126]} Επομένως κατ' αυτόν τον τρόπο τα προσροφητικά φίλμ μπορούν να επηρεάσουν τον κύκλο του άνθρακα στους ωκεανούς.^{[12],[125]}

Τα φυσικά φίλμ αποτελούνται από μία ευρεία ποικιλία χημικών ενώσεων που έχουν διαφορετικούς βαθμούς επιφανειοδραστικής ενεργότητας. Ποιοτικά τα θαλάσσια SML αποτελούνται από πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες, χουμικού τύπου ενώσεις και κηρούς. Η παρουσία σχετικά μικρών ποσοτήτων ισχυρά επιφανειο-δραστικών λιπιδίων, όπως τα λιπαρά οξέα και οι αλκοόλες, μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τις φυσικοχημικές ιδιότητες των πολυσύνθετων φίλμ. Εκτός από τις φυσικά απαντώμενες ενώσεις, διάφορες ανθρωπογενείς ουσίες εισάγονται στα φυσικά ύδατα ως αποτέλεσμα των ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Ιδιαίτερα σημαντικά στο SML είναι τα τενσίδια (tensides), τα ορυκτέλαια και οι φθαλικές ενώσεις. Σε πρόσφατες δημοσιεύσεις αναφέρθηκε αυξημένη επιφανειοδραστικότητα σε κάποιους σταθμούς στη Δυτική ακτή Ίστριαν (Κροατία), που είναι εκτεθειμένη σε αστική και εργοστασιακή ρύπανση και σε διαρροή πετρελαίου ^{[126],[127],[3]}.

Οι θαλάσσιες επιφανειακά-δραστικές ενώσεις θεωρείται ότι προέρχονται είτε από φυτοπλαγκτονικές απεκκρίσεις και τα προϊόντα αποικοδόμησής τους, είτε μέσω της ζωοπλαγκτονικής βόσκησης ^{[129],[130]}. Η παραγωγή αυτής της ύλης φαίνεται να είναι εποχιακή και έχει συνδεθεί με τους κύκλους βιολογικής παραγωγικότητας ^{[131],[132]}. Η σύσταση των εκλυόμενων SAS ποικίλλει σε σχέση με τις φυτοπλαγκτονικές κοινότητες, ωστόσο το κύριο κλάσμα αποτελείται από υδατάνθρακες, με τις πρωτεΐνες και τα λιπίδια να αποτελούν μικρότερα κλάσματα.

Η εποχιακή μεταβλητότητα της επιφανειοδραστικής ενεργότητας στη Βόρεια Αδριατική Θάλασσα, στο επιφανειακό και το υποκείμενο στρώμα, συγκρινόμενη με τον εποχιακό κύκλο της θερμοκρασίας του νερού, παρουσιάζεται στο Σχ. 3.2. Οι μεγαλύτερες κορυφές των τιμών επιφανειοδραστικής ενεργότητας στη Βόρεια Αδριατική συμπίπτουν με έντονη φυτοπλαγκτονική άνθηση^{[129],[136]}. Μια ισχυρή κυριαρχία των υδρόφιλων πολυσακχαριτικών ενώσεων συνοδεύεται από την αφθονία των διατόμων ^[136]. Πρόσφατα, παρατηρήθηκε ότι τα πρωτόζωα θηρευτές συνιστούν δυνητικά μια σημαντική πηγή επιφανειακά-ενεργού υλικού σε περιοχές όπου τα πρωτόζωα είναι άφθονα, όπως η διεπιφάνεια ιζήματος-νερού και σε ολιγοτροφικές περιοχές με κύριο χαρακτηριστικό την παρουσία μικροβιακών κύκλων. ^{[137],[3]}



Σχήμα 3.3: Εποχιακή διακύμανση της επιφανειοδραστικής ενεργότητας (SA) (1 - ° επιφάνεια και 2 - υποκείμενο • στρώμα), b θερμοκρασίας (3 - επιφάνεια και 4 - υποκείμενο στρώμα) και η αλατότητα (5 - επιφάνεια και 6 - υποκείμενο στρώμα) για το σταθμό 107 στη Βόρεια Αδριατική θάλασσα τη περίοδο 1998 - 2000 ^[120]

Μετρήσεις της επιφανειακής τάσης σε θαλάσσια μικροφίλμ για την ποσοτικοποίηση των επιφανειακά-δραστικών ενώσεων δεν μπορούν να παρέχουν ικανοποιητικά αποτελέσματα. Οι ηλεκτροχημικές τεχνικές εισήχθησαν σε μετρήσεις των επιφανειακά-δραστικών ενώσεων με μεγάλη επιτυχία ^[138]. Η προσρόφηση των οργανικών μορίων στα ηλεκτρόδια προκαλεί μεταβολή στην χωρητικότητα διπλής-στιβάδας του ηλεκτροδίου. Αυτό είναι το αποτέλεσμα μιας ανταλλαγής μεταξύ του αντισταθμιστικού ιόντος και των μορίων του νερού πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου με επιφανειακά δραστικά μόρια από το διάλυμα, η οποία ακολουθείται από αλλαγές στις διηλεκτρικές ιδιότητες και το πάχος της διπλής στιβάδας στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, δηλαδή τις παραμέτρους που καθορίζουν την χωρητικότητα του ηλεκτροδίου. Η τιμή της χωρητικότητας που μετράται με βολταμμετρία εναλλασσόμενου ρεύματος (AC) εξαρτάται από την προσροφημένη συγκέντρωση και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ποσοτικοποίηση του επιφανειακά-δραστικού περιεχομένου σε φυσικά υδάτινα δείγματα^[139]. Μια προσροφημένη οργανική στιβάδα πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μπορεί να επηρεάσει σημαντικά τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά ηλεκτροδίου των άλλων ιόντων και μορίων, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτροχημικοί ανιχνευτές. Αυτοί είναι, για παράδειγμα, η πτώση

(suppression) του πολαρογραφικού μέγιστου^[140,141] και η χρήση της ο-νιτροφαινόλης ως ανιχνευτή ^[142,143]. Στην ηλεκτροχημική μέθοδο που βασίζεται στο πολαρογραφικό μέγιστο, η αναγωγή του Hg^{2+} σε Hg^0 πάνω στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου εναπόθεσης υδραργύρου μετράται σε ένα εύρος δυναμικών. Η μείωση στο ύψος κορυφής που προκαλείται από την παρουσία επιφανειακά-δραστικού υλικού βαθμονομείται με ένα εξωτερικό πρότυπο. Με την παρουσία προσροφημένων στρωμάτων οργανικής ύλης πάνω στο ηλεκτρόδιο υδραργύρου, τα ηλεκτροχημικά χαρακτηριστικά της ο-νιτροφαινόλης, όπως το δυναμικό μέγιστο, το ύψος και το σχήμα, και η προκορυφή, αλλάζουν με διαφορετικούς τρόπους, ανάλογα με τις ιδιότητες των προσροφημένων οργανικών ενώσεων, όπως είναι η υδροφοβικότητα, η οξύτητα και το μοριακό βάρος.^{[144],[145],[3]}

Το βασικό πλεονέκτημα των ηλεκτροχημικών μεθόδων συνίσταται στο ότι είναι απλές, γρήγορες και μη καταστρεπτικές, καθώς προκατεργασία του δείγματος δεν είναι απαραίτητη. Ο προσδιορισμός των επιφανειακά-δραστικών ουσιών σε φυσικά ύδατα με τη χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων είναι μια συλλογική παράμετρος, δηλαδή το σύνολο των συνυπαρχόντων προσροφημένων ουσιών εμπλέκονται στην προσρόφηση πάνω στο ηλεκτρόδιο κατά έναν ανταγωνιστικό τρόπο. Η κατάλληλη βαθμονόμηση των μετρούμενων αποτελεσμάτων και η σύγκριση της συμπεριφοράς προσρόφησης των πραγματικών δειγμάτων με εκείνη κατάλληλα επιλεγμένων πρότυπων ουσιών^[116], βοηθούν στην καλύτερη κατανόηση της φύσης της κυρίαρχης επιφανειακά-δραστικής οργανικής ένωσης σε φυσικά δείγματα. Σε σύγκριση με άλλες μεθόδους, που μπορούν να μετρήσουν μόνο ένα περιορισμένο αριθμό προσροφημένων οργανικών ενώσεων, για παράδειγμα την επιφανειοδραστική φθορίζουσα οργανική ύλη ^[131] που απαντά σε μεγάλη αφθονία στη χουμική ύλη, η προσρόφηση στα ηλεκτρόδια καλύπτει ένα ευρύ φάσμα προσροφημένων ουσιών, συμπεριλαμβανομένων των υδροφιλικών πολυσακχαριτών^{[3],[121],[145]}.

Οι δυο συχνότερα χρησιμοποιούμενες ηλεκτροχημικές μέθοδοι για την ποσοτικοποίηση του επιφανειο-δραστικού περιεχομένου των θαλάσσιων δειγμάτων, δηλαδή το πολαρογραφικό μέγιστο και η βολταμμετρία εναλλασσόμενου ρεύματος, παρουσιάζουν διαφορετική ευαισθησία σε διαφορετικές λειτουργικές ομάδες. Η καταστολή του πολαρογραφικού μέγιστου είναι συγκριτικά πιο ευαίσθητη σε όλες τις κατηγορίες επιφανειο-δραστικών ουσιών (η λεγόμενη συνολική επιφανειο-δραστικότητα) και συνήθως εμφανίζει γραμμική συσχέτιση μεταξύ των τιμών της επιφανειοδραστικής ενεργότητας και των διαλυμένων οργανικών ουσιών (DOCs). Οι Hunter και Liss^[146] ανέφεραν ότι για τα θαλάσσια και εκβολικά δείγματα την ακόλουθη σχέση: $SA \text{ (milligrams of Triton-X-100 Eq/l)} = 1.3 \text{ DOC (mgC/l)}$, όπου SA είναι η επιφανειακή δραστικότητα. ^[3]

Η βολταμμετρία εναλλασσόμενου ρεύματος (μετρήσεις χωρητικότητας) είναι πολύ ευαίσθητη ειδικά για υδρόφοβα μόρια ^{[147],[148]}. Σε θαλάσσια δείγματα υδρόφοβες επιφανειακά-δραστικές ενώσεις παρουσιάζουν σπάνια σημαντική συσχέτιση με τις τιμές του DOC ^[149]. Παρά το γεγονός ότι κάποιος μπορεί να πραγματοποιήσει εξωτερική βαθμονόμηση με την ίδια επιφανειο-δραστική ένωση, το Triton-X-100, τα αποτελέσματα που λαμβάνονται με τη χρήση διαφορετικών μεθόδων πρέπει να εξεταστούν προσεκτικά λαμβάνοντας υπόψη τις διαφορές μεταξύ των μεθόδων. Η μεγαλύτερη προσροφητικότητα των υδρόφοβων επιφανειακά-δραστικών ενώσεων αντανάκλαται επίσης στους υψηλότερους παράγοντες εμπλουτισμού στο SML, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1.^[3]

Πίνακας 1: Παράγοντες εμπλουτισμού στο μικροφίλμ σε σχέση με το υποκείμενο νερό για την ολική και την υδρόφοβη επιφανειακή δραστηριότητα (SA) και τις διαλυτές οργανικές ουσίες (DOC) και σωματιδιακές οργανικές ουσίες (POC).

Περιοχή	SAS _T mg/LT-X-100	EF _{SAS}	CuCC nM/L	DOC mg/L	POC mg/L	Ref
Αδριατική Θάλασσα		1.1– 8		—	—	Ćosović et. al.(1985) ^[131]
B. Αδριατική Θάλ.		1.1– 1.4		1.3–1.6	2.3-5.0	Marty et. al. (1988) ^[247]
Παράκτια-υπεράκτια Περού		—		2.9	7.0	Williams (1967) ^[248]
Κόλπος Καλιφόρνια		—		1.5	5.3	Williams et. al.(1986) ^[123]
Δ. Ακτή Baja, Καλιφόρνια		—		1.3	2.2	
B. Αδριατική Θάλ.	0.04-0.16					
Santa Barbara Channel, Καλιφόρνια	551	2.4	—	—	—	Wurl et. al.(2009)
Νορβηγικά φίορδ	0.121-0.21	1.21-2.8	90-1790	1.21-2.83	—	Gašparović et. al.(2007) ^[12]

Ο εμπλουτισμός των επιφανειακά-δραστικών ενώσεων στο SML είναι πάντα μεγαλύτερος απ' ότι για το DOC, όπως φαίνεται και από τις τιμές DOC. Ωστόσο, η συσσώρευση σωματιδιακών οργανικών ουσιών (POCs) στο μικροφίλμ είναι πιο έντονη απ' ότι για τις διαλυμένες ουσίες· το ίδιο ισχύει για τα λιπίδια στο θαλασσινό νερό και το μικροφίλμ. Οι Julien et. al.^[150] παρουσίασαν μια ολοκληρωμένη ανάλυση των πρωτεϊνών, των υδατανθράκων και των λιπιδίων στη σωματιδιακή ύλη πολλών δειγμάτων από την επιφάνεια της θάλασσας και τα υποκείμενα νερά, από ρυπασμένα και παρθένα παράκτια Μεσογειακά νερά, τα οποία έδειξαν εμπλουτισμό των λιπιδίων στο μικροφίλμ.^[3]

Όσον αφορά τον προσδιορισμό των πραγματικών συγκεντρώσεων και την ποσοτικοποίηση των διεπιφανειακών επιπτώσεων των αδιάλυτων ή ελάχιστα διαλυτών ενώσεων σε υδατικά συστήματα αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι αυτές οι ενώσεις μπορούν να μετασχηματιστούν κατά τη διάρκεια διαφορετικών διαδικασιών μεταχείρισης του δείγματος.^[ο.π.π]

Όσον αφορά τις υδατοδιαλυτές επιφανειο-δραστικές ενώσεις, το σημαντικότερο μέρος τους αποτελείται από τους πολυσακχαρίτες. Ανήκουν στην ομάδα της υδρόφιλης οργανικής ύλης. Η παρουσία τους στη θάλασσα έχει βρεθεί ότι έχει στενή συσχέτιση με την παραγωγή θαλάσσιων διατόμων^{[151],[152],[153]}. Η πρόσφατη ιστορία των φαινομένων φυτοπλαγκτονικής πληθυσμιακής έκρηξης συνοδευμένης από την εμφάνιση βλεννώδους υλικού (mucus) στη Βόρεια Αδριατική Θάλασσα καταδεικνύει αυξημένη παραγωγή σακχαριτών στον περιορισμένο, λόγω ολιγοτροφικότητας, πληθυσμό διατόμων αυτής της περιοχής^[154]. Παρά τις μεγάλες διαφορές στη δομή των πολυσακχαριτών που ερευνήθηκαν, αυτές οι μακρομοριακές ενώσεις έδειξαν μεγάλη συγγένεια ως προς την προσρόφηση πάνω στην υδρόφοβη επιφάνεια του ηλεκτροδίου υδραργύρου ^[155]. Οι επιφανειοδραστικές ιδιότητες των υδρόφιλων οργανικών ενώσεων στα φυσικά θαλάσσια δείγματα μπορούν να μελετηθούν μετά από κλασμάτωση της οργανικής ύλης ανάλογα με την υδροφοβικότητα με χρήση ρητίνης XAD 8. Οι υδρόφιλες ενώσεις δεν κατακρατώνται στη ρητίνη και συνεπώς μπορούν να διαχωριστούν από τις υδρόφοβες.

Συνοψίζοντας, αναφορικά με τις υδατοδιαλυτές επιφανειοδραστικές ενώσεις, η Cosonic (2005)^[3] κατέληξε συμπερισματικά στα εξής: 1) υπάρχει μεγάλη διακύμανση στις επιφανειο-δραστικές ιδιότητες των υδρόφιλων υδατο-διαλυτών επιφανειο-δραστικών ενώσεων στη θάλασσα, 2) οι υδρόφιλες οργανικές ενώσεις ως περισσότερο προσροφούμενες είναι υψηλά εμπλουτισμένες στο SML, στο όριο αέρα-θάλασσας, 3) σε παραγωγικές περιοχές οι υδατο-διαλυτές και υδρόφιλες επιφανειο-δραστικές ενώσεις μπορούν να έχουν μια κυρίαρχη επίδραση στη χημική σύνθεση και τις ιδιότητες του SML.^[3]

3.4 Διαφανή εξωπολυμερή σωματίδια (TEP)

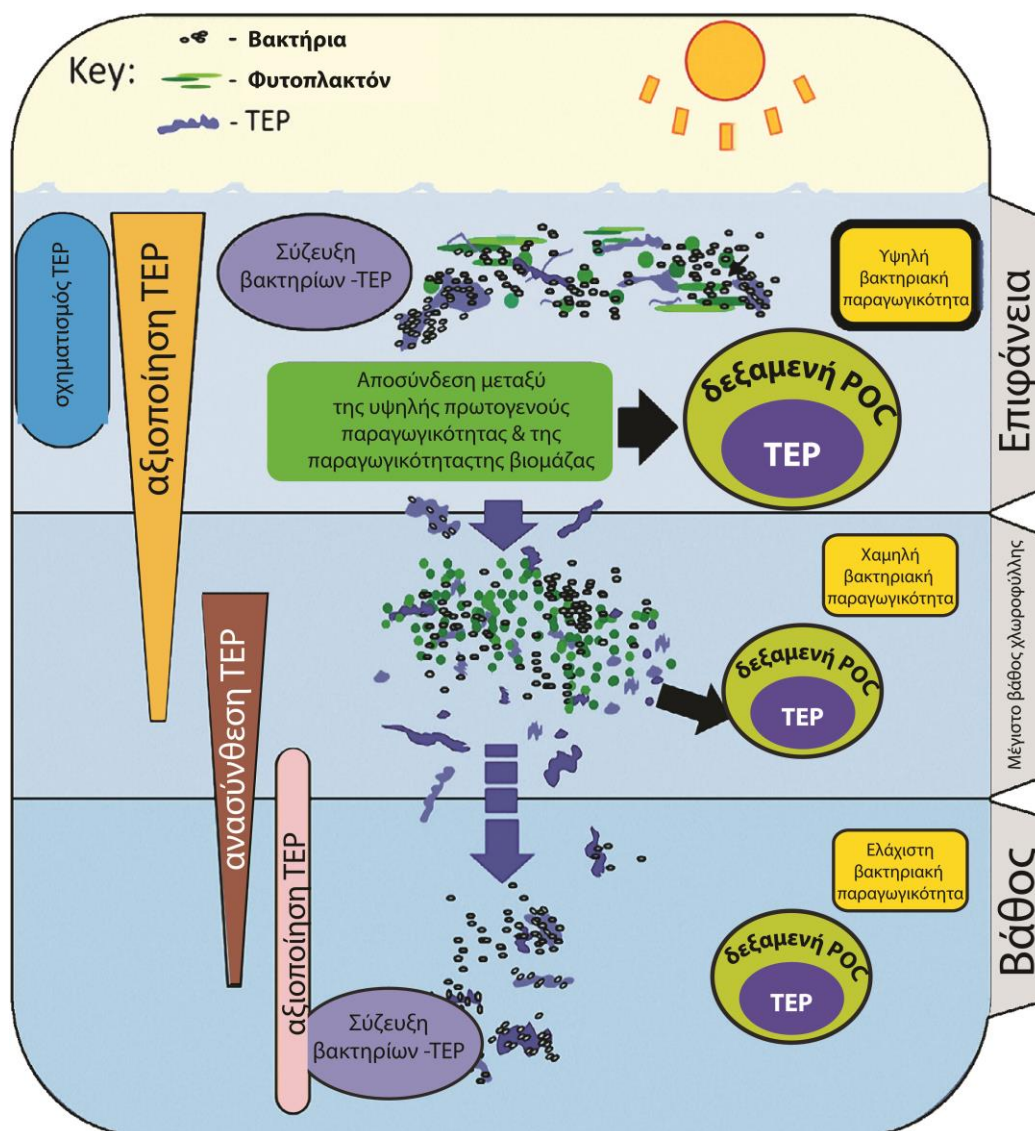
Τα διαφανή εξωπολυμερή σωματίδια (TEP, Transparent Exopolymer Particles) είναι μικροσκοπικά (από 1 έως > 200 μm) οργανικά σωματίδια που αποτελούνται κυρίως από όξινους πολυσακχαρίτες. Τα TEP ορίζονται λειτουργικά ως οι όξινοι πολυσακχαρίτες που καθίστανται ορατοί μετά από χρώση με διάλυμα Alcian Blue ^[156] και βρίσκονται παντού σε θαλασσινά και γλυκού νερού περιβάλλοντα^[157]. Εξαφανίζονται με την προσθήκη γλυκοσιδάσης επιβεβαιώνοντας το γεγονός ότι αποτελούνται κυρίως από σάκχαρα.^[158]

Στον ανοιχτό ωκεανό, τα TEP προκύπτουν μέσω δύο οδών: (1) αβιοτικά, με κροκίδωση (coagulation) των κολλοειδών πρόδρομων ενώσεων στη δεξαμενή της διαλυτής οργανικής ύλης (DOM)^{[159],[160]} και από κυτταρικά θραύσματα φυτοπλαγκτονικών οργανισμών, ή (2) βιοτικά, παραγόμενα άμεσα από φυτικές ή βακτηριακές εξωκυττάρειες απεκκρίσεις, αποβολή βλέννας από κυτταρικές επιφάνειες ή από μικροβιακή θραύση των μεγαλύτερων σωματιδίων «θαλάσσιου χιονιού».

Ο προτεινόμενος από τους Alldredge et. al. (1994)^[161] μηχανισμός σχηματισμού των διαφανών εξωπολυμερών σωματιδίων στο θαλασσινό νερό έχει ως εξής: Σωματίδια μεγέθους μικρότερου από 1 μm, συμπεριλαμβανομένων των κολλοειδών, τα οποία σχηματίζονται από διαλυτά μόρια πολυσακχαριτών που ευθυγραμμίζονται με γέφυρες κατιόντων και συνδέονται παραιτέρω για να σχηματίσουν κολλοειδή ^{[162],[163]}, βρίσκονται στο θαλασσινό νερό σε συγκεντρώσεις της τάξεως των 10¹⁵ ανά mL ^{[164],[165]}. Επιπλέον, περισσότερο από το 30% της διαλυτής οργανικής ύλης στα επιφανειακά νερά μπορεί να υφίσταται ως κολλοειδής ύλη, ένα μεγάλο μέρος της οποίας εμφανίζεται με τη μορφή «δραστικών πολυσακχαριτών» ^[166], υποδεικνύοντας ότι ορισμένα φυσικά κολλοειδή σωματίδια μπορεί να προέρχονται από προϊόντα αποβολής φυτοπλαγκτονικών κυττάρων. Τα κολλοειδή και τα μικροϊνίδια που σχηματίζονται από εξωπολυμερή που αποβάλλονται, υφίστανται περαιτέρω κροκίδωση μέσω διεργασιών συσσωμάτωσης^[167] ή συνδέονται προκειμένου να σχηματίσουν τα μεγαλύτερα σωματίδια των TEP. Η πολυσακχαριτική σύνθεση των TEP, το σχήμα ινιδίου που τα χαρακτηρίζει, η μεγάλη αφθονία τους σε καλλιέργειες διατόμων και κατά την άνθιση του φυτοπλαγκτού και η καταστροφή των συσσωματωμάτων αυτών με EDTA (που υποδεικνύει την παρουσία κατιόντων) συνολικά υποστηρίζουν την παραπάνω υπόθεση. ^[102]

Ο σχηματισμός των TEP από διαλυτές πρόδρομες ενώσεις μπορεί να ενισχύεται από το στροβιλισμό (turbulence) ή την προσρόφηση σε φυσαλίδες ^{[157],[168]}. Επίσης έχει δειχτεί ότι τα φύκη και κυανοβακτήρια που υφίστανται γήρανση ή στρές λόγω έλλειψης θρεπτικών παράγουν TEP ^{[169],[170],[171]}. Επομένως, σχετικά μεγαλύτερες τιμές TEP μπορούμε να

αναμένουμε στις τελικές φάσεις των φυτοπλαγκτονικών ανθήσεων (ειδικά σε ανθήσεις που κυριαρχούνται από διάτομα) ^[157] ή σε ολιγοτροφικές υδάτινες μάζες ^[170].



Σχήμα 3.4: Σχηματική απεικόνιση του σχηματισμού των διαφανών εξοπολυμερών σωματιδίων (TEP) και της αξιοποίησής τους στον ολιγοτροφικό ανοιχτό ωκεανό υπό συνθήκες στρωμάτωσης. Στην ανώτερη ευφωτική ζώνη, το φυτοπλαγκτόν υφιστάμενο στρές λόγω έλλειψης θρεπτικών απελευθερώνει μεγάλες ποσότητες TEP εκτός από το DOC. Τα βακτήρια αξιοποιούν αποτελεσματικά τον άνθρακα υπο μορφή των TEP και το εξωκυττάριο DOC. Συνεπώς η βακτηριακή παραγωγικότητα (BP) είναι επίσης υψηλή. Καθώς τα TEP εγκαθίστανται στο μέγιστο βάθος χλωροφύλλης (DCM), αποικοδομούνται από βακτήρια και ζωοπλαγκτονικούς θηρευτές. Στο DCM οι συγκεντρώσεις TEP είναι ελάχιστες και η BP είναι επίσης χαμηλότερη απ' ότι στην άνω ευφωτική ζώνη. TEP ενδεχομένως προερχόμενα από πικοφυτοπλαγκτόν και βακτήρια είναι πολύ μικρά και με λίγα προσδεδεμένα βακτήρια. Με την αύξηση του βάθους κάτω από το DCM, συσσωμάτωση

των κολλοειδών πρόδρομων ενώσεων και πρόσφατα σχηματισμένα ΤΕΡ οδηγούν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αυτών των σωματιδίων. Κάτω από τα 300 m, τα ΤΕΡ εμφανίζονται ως μεγάλα άμορφα σωματίδια, μερικώς συνδεδεμένα με βακτήρια.

Η χημική σύσταση των ΤΕΡ ποικίλλει ανάλογα με τις πρόδρομες ενώσεις τους, δηλαδή τους διαλυτούς πολυσακχαρίτες που εκκρίνονται από τα διάφορα είδη (με κυρίαρχους μονοσακχαρίτες τις: φουκόζη, ραμνόζη και αραβινόζη), και από τις επικρατούσες συνθήκες ανάπτυξης, καθώς επίσης και από τη βακτηριακή δραστηριότητα, λόγω του ότι ο βακτηριακός μετασχηματισμός, η αποικοδόμηση και η παραγωγή οργανικής ύλης, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη δυναμική των ΤΕΡ ^{[157],[172]}. Η πολυσακχαριτική σύνθεση τόσο των προϊόντων του φυτοπλαγκτού όσο και των διαφανών εξωπολυμερών σωματιδίων προσομοιάζει τους πολυσακχαρίτες που αποτελούν τα κύρια συστατικά της διαλυτής οργανικής ύλης υψηλού μοριακού βάρους του θαλασσινού νερού. Επιπλέον, οι εποχιακές κάθετες κατανομές της διαλυτής οργανικής ύλης που ελευθερώνεται από το φυτοπλαγκτό και των διαφανών εξωπολυμερών σωματιδίων είναι παραπλήσιες, γεγονός που αποτελεί ένδειξη σχηματισμού αυτών από τη διαλυτή οργανική ύλη ^[157].

Πολλές σοβαρές ενδείξεις υποδεικνύουν ότι τα ΤΕΡ χαρακτηρίζονται ως γέλες (gels): (1) η πανταχού παρουσία των όξινων πολυσακχαριτών στο ΤΕΡ, (2) τα πιθανά συστατικά των ΤΕΡ (καραγηνικά, αλγινικό οξύ και ξανθάνη) είναι γνωστό ότι σχηματίζουν γέλες, (3) τα ΤΕΡ μπορούν να περάσουν από 0.4 ή 0.2 φίλτρα, (4) τα ΤΕΡ σχηματίζονται αυθόρμητα από διαλυτά ινώδη κολλοειδή και (5) τα ΤΕΡ διασπώνται άμεσα ύπο την παρουσία χηλικών συμπλόκων Ca, όπως το EDTA. ^{[173],[156],[158]}.

Ο ρόλος που διαδραματίζουν τα διαφανή εξωπολυμερή σωματίδια σε πελαγικές διεργασίες αγνοείτο μέχρι πρόσφατα, παρά το γεγονός ότι η υψηλή αφθονία τους στον ωκεανό συμμετέχει στη συσσώματωση μονάδων που προέρχονται από ανθίσεις διατόμων^[163] αλλά και σε δομές της τροφικής αλυσίδας, σε μικροβιακές διεργασίες, στον ανθρακικό κύκλο και το ευρύτερο χημικό σύστημα του ωκεανού ^[173].

Τα ΤΕΡ είναι ιδιαίτερα σημαντικά στις διεργασίες καθίζησης και στον κύκλο του άνθρακα στη θάλασσα, επειδή λόγω της ζελατινώδους δομής τους, της μεγάλης τους επιφάνειας και της κολλώδους φύσης τους υποστηρίζουν τη διαδικασία κροκίδωσης (coagulation) των διαλυτών πολυσακχαριτών, ενισχύοντας έτσι το σχηματισμό και την καθίζηση των μεγαλύτερων συσσωμάτων, όπως ο σχηματισμός «θαλάσσιου χιονιού» (marine snow) και η συσσώματωση των ανθήσεων διατόμων ^{[157],[173],[174],[175]}. Η επίδραση των ΤΕΡ στη δημιουργία μικροενδιαιτημάτων και στον κύκλο των ιχνοστοιχείων και των ενώσεων παρουσιάζει διακυμάνσεις ανάλογα με την κατάσταση των πολυμερών, είτε ως σωματιδίων είτε ως διαλυτών βλεννών. Επειδή τα ΤΕΡ σχηματίζονται απευθείας από το DOC, αντιπροσωπεύουν δυνητικά μια «γέφυρα» μέσω της οποίας το DOC μετασχηματίζεται σε POC και δεσμεύεται μέσω της καθίζησης ^[176].

Τα διαφανή εξωπολυμερή σωματίδια παρέχουν «αόρατες» επιφάνειες προσκόλλησης για βακτήρια και μικροοργανισμούς, μεταβάλλοντας πιθανόν τις μικροβιακές κατανομές και

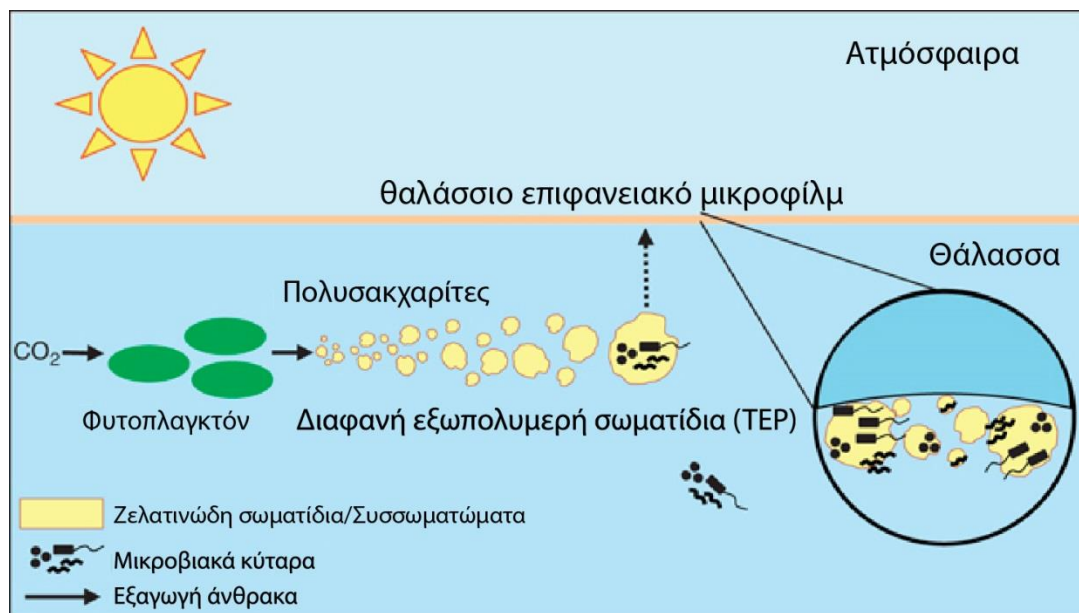
προσφέροντας υποστρώματα για αυξημένη μεταβολική δραστηριότητα. Σε κάποια θαλάσσια οικοσυστήματα το 50 – 90 % της συνολικής θαλάσσιας βακτηριακής κοινότητας μπορεί να σχετίζεται με αυτά τα σωματίδια και να σχηματίζει “hotspots” έντονης μικροβιακής δραστηριότητας αλλά και να συμμετέχει στην ανακύκλωση των θρεπτικών και του POC σε DOC [157],[176],[177]. Συνεπώς, η μετατροπή διαλυτής οργανικής ύλης μέσω της αβιοτικής οδού των βιοτικά παραγόμενων εξωπολυμερών σε σωματιδιακές μορφές, μπορεί να συνεισφέρει στην κατανόηση των άλλοτε ανεξήγητα υψηλών ρυθμών μετατροπής καθώς και των μεγάλων ροών διαλυτής οργανικής ύλης, συνδέοντας τη μικροβιακή τροφική αλυσίδα με το κλασσικό τροφικό πλέγμα [157].

Σπουδαίος είναι παράλληλα και ο ρόλος των TEP ως επιφανειών προσρόφησης μιας πληθώρας μορφών χημικών ουσιών στο θαλασσινό νερό, μεταξύ των οποίων και τα βαρέα μέταλλα. Με τη μορφή των διαλυτών πολυμερών, τα TEP αναμιγνύονται με το νερό και δεν είναι δυνατή ούτε η διήθηση ούτε η συσσωμάτωσή τους, ενώ λόγω της μεγάλης τους αφθονίας, του μεγάλου μεγέθους και της έντονης κολλότητάς τους ενισχύουν ή και διευκολύνουν τη συσσωμάτωση στερεών μη κολλωδών σωματιδίων. Η λειτουργία των διαφανών εξωπολυμερών σωματιδίων ως υποκαταστατών μετάλλων και ιχνημετάλλων του θαλασσινού νερού έχει αρχίσει να παρουσιάζει έντονο ενδιαφέρον, καθώς η σημασία των όξινων πολυσακχαριτών στο βιογεωχημικό κύκλο των στοιχείων αυτών αρχίζει σταδιακά να αποκαλύπτεται σε βάθος [178],[179],[180]. Ο ρόλος των προϊόντων έκκρισης στον κύκλο των ιχνημετάλλων, ιδιαίτερα του σιδήρου και η βιοδιαθεσιμότητα του συνδεδεμένου με διαφανή εξωπολυμερή σωματίδια σιδήρου αποτελούν άκρως ενδιαφέροντα πεδία μελλοντικής έρευνας. Οι συντελεστές κατανομής του ^{234}Th και άλλων μετάλλων (Fe, Mn, Zn, Pb και Pu) βρέθηκαν να είναι κατά μια τάξη μεγέθους μεγαλύτεροι για το κλάσμα της κολλοειδούς οργανικής ύλης που ήταν εμπλουτισμένο σε πολυσακχαρίτες σε σχέση με την πρωτογενή οργανική ύλη [147]. Σε έρευνα των Santschi et. al. [181] δείχθηκε ότι οι επιφανειακά ενεργοί πολυσακχαρίτες (από τους οποίους αποτελούνται τα TEP) είναι υπεύθυνοι για τη σύμπλεξη του ^{234}Th .

Λόγω του υψηλού οργανικού περιεχομένου τους τα TEP μπορεί να είναι ιδιαίτερα σημαντικά στη διαδικασία μεταφοράς της σωματιδιακής οργανικής ύλης και των μικροοργανισμών στα μέσο- και βαθυπελαγικά νερά, επιτελώντας έτσι έναν πολύ σημαντικό ρόλο στο θαλάσσιο κύκλο του άνθρακα και τη δέσμευσή του [177],[182],[183]. Κατά τη διάρκεια της καθίζησης, τα TEP μπορεί να λειτουργήσουν ως άμεση πηγή άνθρακα και άλλων θρεπτικών στοιχείων για τους οργανισμούς υψηλότερων τροφικών επιπέδων, όπως τα πρώτιστα, το μικρο-ζωοπλαγκτόν, ακόμα και το νεκτόν [157],[170].

Παρ' όλα αυτά πρόσφατες έρευνες προτείνουν ότι το υψηλό περιεχόμενο σε TEP των συσσωματωμάτων διατόμων μπορεί να οδηγήσει σε ανοδική ροή μέσω της πλευστότητας και να δράσει ως όχημα στη μεταφορά των σωματιδιακά-ενεργών ουσιών προς την επιφάνεια του ωκεανού. Τα TEP μπορούν να μεταφερθούν προς την επιφάνεια μέσω την παγίδευσής τους σε φυσαλίδες [180],[184],[185],[186]. Τα TEP των οποίων η παραγωγή από το φυτοπλαγκτόν εντείνεται κατά τη φάση γήρανσής του, κατά την οποία τα θρεπτικά συστατικά έχουν εξαντληθεί από το σύστημα [170], είναι εξαιρετικά επιφανειοδραστικά [187] και μια πληθώρα από χημικές ουσίες σε ίχνη είναι δυνατόν να συνδεθούν σε αυτά. Επόμενως, τα TEP θα μπορούσαν να θεωρηθούν και ως μια από τις πηγές του επιφανειακού μικροφίλμ της

θάλασσας (SML), το οποίο είναι συνήθως εμπλουτισμένο σε ιχνημέταλλα, οργανικές ενώσεις και μικροοργανισμούς και ενίοτε σε θρεπτικά συστατικά [188].



Σχήμα 3.5: Ο σχηματισμός των διαφανών εξωπολυμερών σωματιδίων (TEP) στο θαλάσσιο επιφανειακό φιλμ και ο κρίσιμος ρόλος που διαδραματίζουν στον παγκόσμιο κύκλο του άνθρακα.[176]

4. ΤΟ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟ ΦΙΛΜ, Η ΘΑΛΑΣΣΙΑ ΡΥΠΑΝΣΗ ΚΑΙ ΟΙ ΣΥΝΕΠΕΙΕΣ ΤΗΣ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ

4.1 Το επιφανειακό φιλμ και η θαλάσσια ρύπανση

Ένα ευρύ φάσμα χημικών ρύπων είναι γνωστό ότι συσσωρεύεται στο SML λόγω της μοναδικής χημικής του σύστασης, με δυνητικά υψηλό εμπλουτισμό ρύπων σε σχέση με το υποκείμενο θαλασσινό νερό. Το SML είναι ένα σημαντικό ενδιαίτημα της νευστονικής κοινότητας συμπεριλαμβανομένων των αυγών και προνυμφών των ψαριών και ο εμπλουτισμός του σε ρύπους δέκα έως εκατοντάδες φορές σε σχέση με τα ύποεπιφανειακά νερά, μπορεί να οδηγήσει σε σοβαρές οικοτοξικολογικές επιπτώσεις στην νευστονική κοινότητα. Συνεπώς, οι SML ρύποι μπορούν να έχουν ένα εύρος δυνητικών περιβαλλοντικών και οικοτοξικολογικών επιπτώσεων στη λειτουργία του SML οικοσυστήματος.^[189]

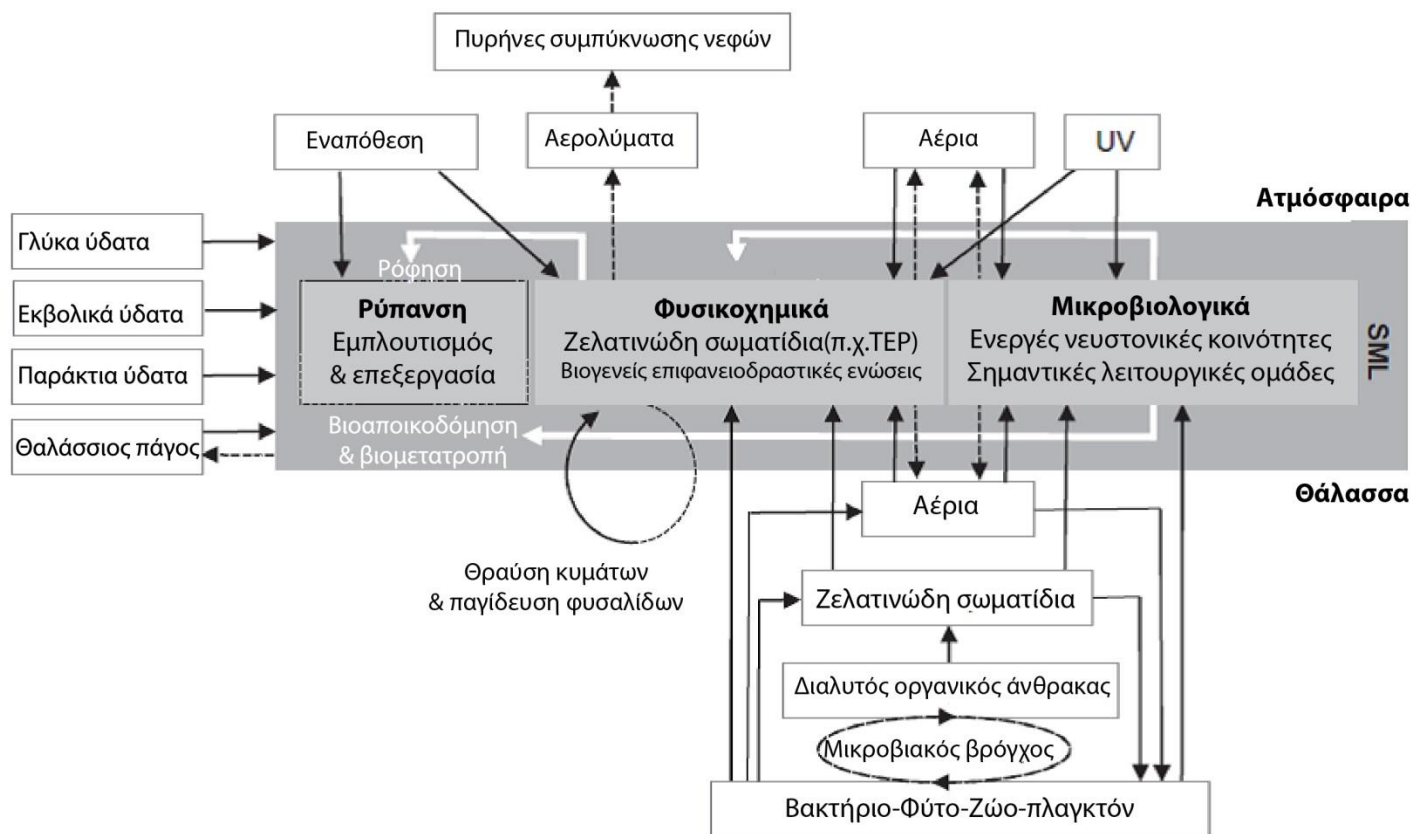
Οι πηγές των SML ρύπων στο θαλάσσιο περιβάλλον μπορούν να αποδοθούν στις προερχόμενες από τη χέρσο απορρίψεις λυμάτων, τις γεωργικές και βιομηχανικές απορροές, τις ξηρές και υγρές ατμοσφαιρικές εναποθέσεις, τα κατάλοιπα καύσεων καθώς και τις ναυτιλιακές δραστηριότητες. Σε γενικές γραμμές, οι παράγοντες εμπλουτισμού των ρύπων στο SML είναι σημαντικά μικρότεροι στον ανοιχτό ωκεανό και τις ημί-κλειστες θάλασσες (κυμαινόμενοι μεταξύ 0.8 και 5) σε σχέση με τα παράκτια και τα εκβολικά θαλάσσια ύδατα, καθώς επίσης και τους κλειστούς κόλπους, τα λιμάνια και τις μαρίνες όπου έχουν αναφερθεί τιμές συντελεστών εμπλουτισμού έως και 1500 ^{[189],[190],[191]}. Τα βιομηχανικά λιμάνια ιδιαίτερα, σχετίζονται με υψηλές συγκεντρώσεις οργανοχλωριομένων ενώσεων, PAHs και βαρέων μετάλλων στο SML, τα οποία είναι γνωστό ότι προξενούν οξείες συνέπειες στους θαλάσσιους οργανισμούς. Τοξικές συγκεντρώσεις οργανοκασσιτεριικών ενώσεων στο SML σχετίζονται συγκεκριμένα με μαρίνες, αθλητικά σκάφη και ιστιοπλοϊκές δραστηριότητες.^[189]

Οι διακυμάνσεις στην οργανική σύσταση του SML είναι πιθανότερο ότι συνδέονται με πολύπλοκους μηχανισμούς που ευθύνονται για τη συσσώρευση και τη παγίδευση των ιχνημετάλλων στο SML. Λόγω της ετερογενούς φύσης του SML είναι σημαντικό να συγκρίνουμε τη συγκέντρωση των ρύπων από διαφορετικές περιοχές, ή ακόμα και σε διαφορετικούς χρόνους από μια συγκεκριμένη τοποθεσία. Η κατανομή των ρύπων, η μεταφορά και η τύχη τους, εξαρτάται από την υδροδυναμική της διεπιφάνειας αέρα-θάλασσας και τους βιογεωχημικούς μετασχηματισμούς στο SML (π.χ. φωτοαντίδραση και βιοαποικοδόμηση), σε συμφωνία με τις ποικίλες φυσικοχημικές τους ιδιότητες.^[192]

Οι SML ρύποι συμμετέχουν σε διεργασίες από τη μοριακή κλίμακα (π.χ. τους βιοχημικούς μετασχηματισμούς) μέχρι την κλίμακα του οικοσυστήματος (π.χ. τις ανταλλαγές αέρα-θάλασσας). Οι υδρόφοβοι οργανικοί ρύποι και τα μέταλλα εμπλέκονται σε διεργασίες ρόφησης εντός του βιογενούς υλικού του SML^[193]. Υπάρχουν επίσης ενδείξεις ότι ο μικροβιακός μεταβολισμός των οργανικών ρύπων, όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες είναι σημαντικός στο SML ^{[194],[195]}.

Σε σχέση με τις ανταλλαγές μέσω αέρα-θάλασσας των βιογενών αερίων που γρήγορα διαπερνούν το SML, η πλειοψηφία των συσσωρευμένων οργανικών ρύπων αναστέλλουν τη μεταφορά των αερίων ευνοώντας την πιο περίπλοκη διάχυση, την μεταφορά μέσω της βροχής και των αερολυμάτων-σωματιδίων διαμέσω της διεπιφάνειας αέρα-

Σχήμα 4.1: Σχηματικό διάγραμμα που απεικονίζει τις ιδιότητες και τις αλληλεπιδράσεις του θαλάσσιου επιφανειακού φύλμ (SML)^[192]



Η σημασία της πετρελαϊκής ρύπανσης της θάλασσας και η συσσώρευση υδρογονανθράκων στο SML των ωκεανών, λόγω της χαμηλής πυκνότητας τους και της σύζευξής τους με επιφανειοδραστικές ενώσεις, εδραιώθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1960 [203],[204],[205]. Οι Marty και Saliot [206] βασίστηκαν σε μια διεξοδική ανάλυση των διαλύτων και σωματιδιακών υδρογονανθράκων στο SML και στο υποκείμενο νερό, που συλλέχθηκαν με μεταλλική επιφάνεια σε παράκτια ύδατα της Μάγχης, σε παράκτια ύδατα της Μεσογείου, σε παράκτια ύδατα στο upwelling της δυτικής Αφρικής, και στη ρυπασμένη παράκτια περιοχή της Μασσαλίας. Το περιεχόμενο σε n-αλκάνια κυμαινόταν από 0.11 έως 5,66 $\mu\text{g/L}$ στο υποκείμενο νερό, ενώ οι συγκεντρώσεις στο επιφανειακό μικροφίλμ ήταν υψηλότερες, έως 1200 $\mu\text{g/L}$. Από την κατανομή των n-αλκανίων οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι

οι υδρογονάνθρακες ήταν σε γενικές γραμμές βιολογικής προέλευσης. Ανθρωπογενείς υδρογονάνθρακες βρέθηκαν συσσωρευμένοι σε ιστούς νευστικών οργανισμών, δηλαδή σε οργανισμούς που συνδέονται με το επιφανειακό μικροφίλμ [207],[3]

Λίγες έρευνες έχουν διεξαχθεί πάνω στο χαρακτηρισμό των οργανικών ρύπων στο SML των Μεσογειακών υδάτων (όπως αναφέρθηκε και στο συνέδριο CIESM,)[13]. Οι αλειφατικοί και αρωματικοί υδρογονάνθρακες και φθαλικοί εστέρες έχουν προσδιοριστεί σε δείγματα στο SML, στο υπο-επιφανειακό στρώμα νερού και σε αερολύματα που συλλέχθηκαν στην Τυρρηναϊκή Θάλασσα κοντά στο Λιβόρνο [190]. Δείγματα αερολύματος κλασματοποιημένα με βάση το μέγεθος τους συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν για ενώσεις που είναι ιδιαίτερα σημαντικές για την αξιολόγηση του βαθμού της θαλάσσιας ρύπανσης, επειδή τα αλκυλοβενζόλια, οι φθαλικές ενώσεις και τα PAHs εισάγονται στο θαλάσσιο περιβάλλον μόνο από ανθρωπογενείς πηγές, ενώ τα n-αλκάνια μπορεί να είναι βιογενούς και/ή ανθρωπογενούς προέλευσης. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από εννέα σταθμούς, που βρίσκονταν στο λιμάνι και σε αυξητικά διαβαθμισμένες αποστάσεις από το λιμάνι, κατά τη διάρκεια του Σεπτεμβρίου-Οκτωβρίου του 1999, έδειξαν ότι στο SML οι συγκεντρώσεις διέφεραν σημαντικά μεταξύ των σημείων δειγματοληψίας, με τα υψηλότερα επίπεδα (n-αλκάνια 3674 $\mu\text{g/L}$, φθαλικές ενώσεις 177 $\mu\text{g/L}$, συνολικά PAHs 226 $\mu\text{g/L}$) να υπολογίζονται στη σωματιδιακή φάση στο λιμάνι του Λιβόρνο. Οι χημικές ενώσεις που βρίσκονται στο SML μεταφέρονται στην ατμόσφαιρα μέσω των θαλάσσιων αερολυμάτων και εμπλουτίζονται σωματιδιακά ιδιαίτερα στα πιο μικρά σωματίδια, τα οποία μπορούν να συμμετέχουν στη μεταφορά των ρύπων σε μεγάλες αποστάσεις. [3]

Πρόσφατα, PAHs-στόχοι (φλουορένιο, φαινανθρένιο, ανθρακένιο, φλουορανθένιο, πυρένιο, χρυσένιο και βενζο(α)πυρένιο) μετρήθηκαν στο SML και τα υπο-επιφανειακά νερά στη Μεσογειακή ακτή της Αλεξάνδρειας και το επιφανειακό μικροφίλμ αξιολογήθηκε ως ζώνη εμπλουτισμού για τα PAHs [208]. Τα ολικά επίπεδα PAHs στο μικροφίλμ κυμαίνονταν από 103 έως 523 ng/L , ενώ στα υποεπιφανειακά δείγματα κυμαίνονταν από 13 - 120 ng/L . Τα κυρίαρχα PAHs στο επιφανειακό μικροφίλμ και το υπο-επιφανειακό στρώμα ήταν το φθορανθένιο, το πυρένιο και το βενζο[α]πυρένιο. Το SML συλλέχθηκε με την τεχνική της επιφάνειας, ενώ το πάχος του μικροφίλμ ήταν $332 \pm 36 \mu\text{m}$. [3]

4.1.2 Ιχνημέταλλα στο θαλάσσιο επιφανειακό φίλμ

Οι συγκεντρώσεις των ιχνημετάλλων στο θαλάσσιο SML είναι συχνά 10- ως 1000- φορές πάνω από εκείνες που βρίσκουμε στα υποεπιφανειακά νερά [209]. Μολονότι ο εμπλουτισμός του μικροφίλμ σε σχέση με τα υποεπιφανειακά νερά έχει μελετηθεί για πολλές μη Μεσογειακές περιοχές, παρ' όλα αυτά υπάρχει ακόμα σημαντική έλλειψη δεδομένων για τη Μεσόγειο.[3]

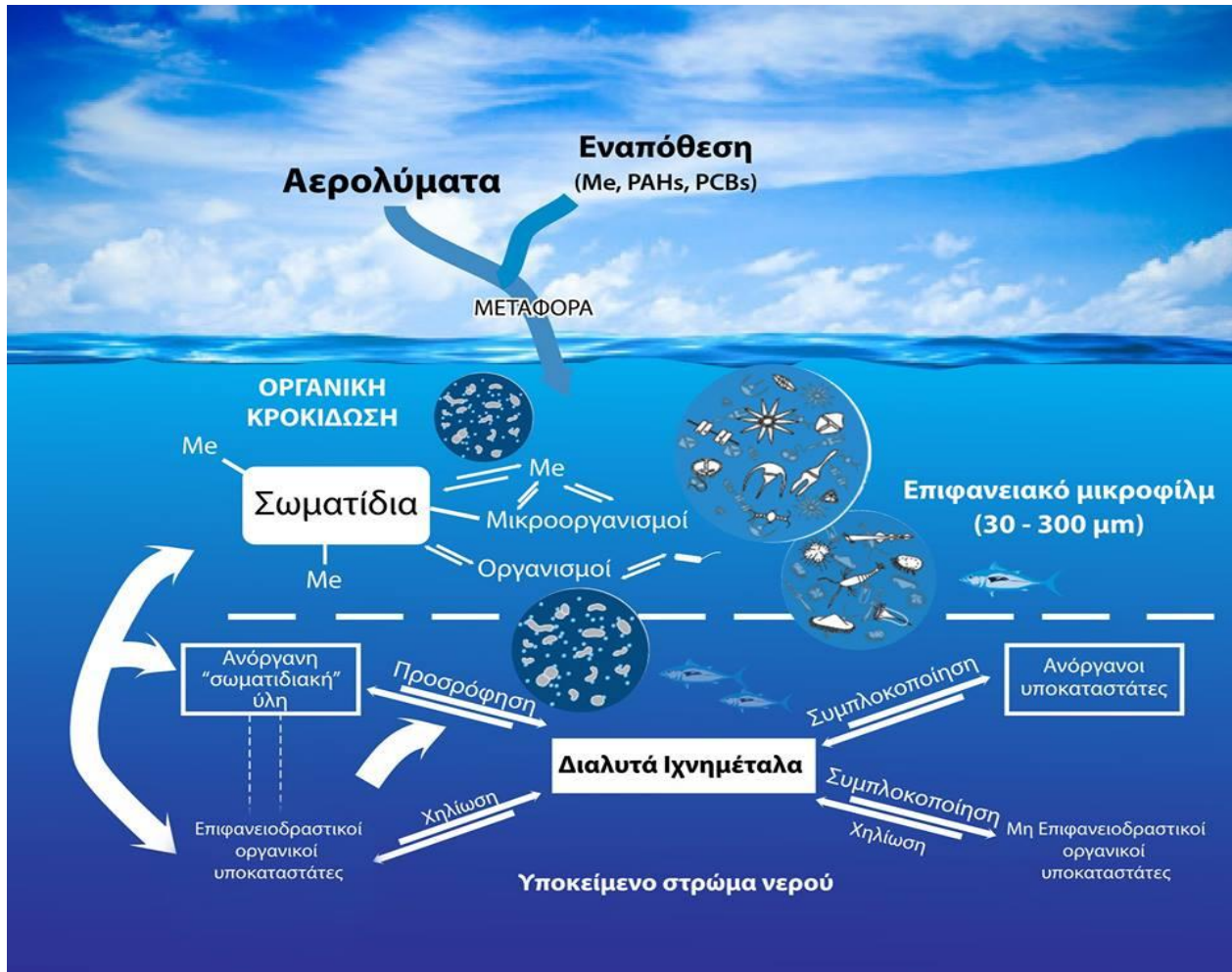
Οι Martin et. al. (1989)[210] αντιπερέβαλαν τα υπάρχοντα δεδομένα για τις ποτάμιες και ατμοσφαιρικές εισροές διαφόρων ανόργανων στοιχείων και ενώσεων στη δυτική Μεσόγειο. Παρά τις μεγάλες αβεβαιότητες, η ατμοσφαιρική εισροή είναι πιθανό να επικρατεί σαφώς για ιχνημέταλλα όπως το Cd, ο Pb και ο Cu και για τα τεχνητά ραδιονουκλείδια όπως το ^{137}Cs , το $^{239}\text{Pu} + ^{240}\text{Pu}$ και το ^{241}Am . Η ατμοσφαιρική εισροή του Cu, Pb και Cd υπερβαίνει

τις ποτάμιες εισροές κατά 1 ή 2 τάξεις μεγέθους. Αυτή η ατμοσφαιρική εισροή είναι ιδιαίτερα σημαντική στη ζώνη της υφαλοκρηπίδας και τις ημίκλειστες θάλασσες όπως η Μεσόγειος, η οποία βρίσκεται κοντά σε πηγές ρύπανσης στη βορεία Ευρώπη και υπόκειται στην εισροή της κοκκινής σκόνης της Σαχάρας. Οι ερευνητές έχουν επισημάνει ότι για μια εκτίμηση της βιογεωχημικής σημασίας των ποτάμιων και ατμοσφαιρικών εισφορών με περισσότερη ακρίβεια, πρέπει να εφαρμοστούν ερευνητικά προγράμματα για να εξηγήσουν καλύτερα τις ροές μέσω των στενών της Σικελίας και του Γιβραλτάρ. [3]

Οι συγκεντρώσεις Cu, Cd, Pb και Zn μετρήθηκαν σε βοριοδυτική περιοχή της Μεσογείου σε τρεις διαφορετικούς ταμιευτήρες (ατμόσφαιρα, θαλάσσιο SML και το υποεπιφανειακό νερό) το 1994 με στόχο τη σύγκριση των αντίστοιχων περιεχομένων τους^[211]. Θεωρείται ότι τα ατμοσφαιρικά ιχνημέταλλα που εναποτίθενται πανω στην επιφάνεια της θάλασσας και εν μέρει συγκεντρώνονται στο επιφανειακό μικροφίλμ, ανακύκλώνονται από το θαλασσινό νερό με ενσωμάτωση στα θαλάσσια αερολύματα (seaspray) και επιστρέφουν στα παράκτια ή ηπειρωτικά περιβάλλοντα. Οι παράγοντες εμπλουτισμού σε Cd, Cu, Pb και Zn κανονικοποιημένοι ως προς Na στο ατμοσφαιρικό αερόλυμα και στο SML έδειξαν ότι οι άμεσες εισροές μετάλλων (δηλ. από την στεριά) είναι πολύ πιο σημαντικές από ό, τι εκείνες που προέρχονται από την επιφάνεια της θάλασσας (δηλ. τις ανακυκλούμενες εισροές). Στη βορειοδυτική Μεσόγειο οι πηγές εκπομπών ρύπανσης είναι άφθονες και βρίσκονται κοντά στην ανοικτή θάλασσα. Κατά συνέπεια, οι άμεσες ατμοσφαιρικές εισροές είναι πολύ σημαντικές, συγκρινόμενες με το ανακυκλωμένο περιεχόμενο το οποίο δεν συμβάλλει σημαντικά. Αντίθετα, σε απομακρυσμένες περιοχές (π.χ. τροπικές νότιου Ειρηνικού ή πολικές περιοχές), οι συγκεντρώσεις των αερομεταφερούμενων μετάλλων μειώνονται κατά αρκετές τάξεις μεγέθους, από τις πηγές εκπομπής προς τις ωκεάνιες περιοχές, και αναμένεται ότι το ανακυκλωμένο περιεχόμενο επικρατεί. [3]

Ωστόσο, ο εμπλουτισμός των ιχνημετάλλων στο SML διαμεσολαβείται από την συνδεση με τις επιφανειακο-δραστικές οργανικές ενώσεις. Η σημασία της επιφανειακο-δραστικής οργανικής ύλης για το speciation του χαλκού στο θαλασσινό νερό εξετάστηκε σε μεγαλύτερο βάθος. Πηγές επιφανειοδραστικής οργανικής ύλης στη στήλη του νερού μπορεί να περιλαμβάνει την in situ παραγωγή από το φυτοπλαγκτόν ^[129]. Η ικανότητα της επιφανειακά-δραστικής οργανικής ύλης να σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα με τα μέταλλα έχει επίσης παρατηρηθεί.^{[212],[213]} Η ροή των επιφανειοδραστικών οργανικών συμπλόκων του χαλκού στη διεπιφάνεια αέρα-θάλασσας στις παράκτιες θαλάσσιες περιοχές εκτιμήθηκε λαμβάνοντας υπόψη τη μοριακή διάχυση και τη παγίδευση των φυσαλίδων.^[215] Η χρονική διακύμανση των ρυθμών ροής ήταν συνδεδεμένη άμεσα με τα εκτιμώμενα ποσοστά της πρωτογενούς παραγωγής του κόλπου της Μασαχουσέτης, που πιθανώς οφείλεται στη βιολογική παραγωγή επιφανειακά-δραστικής οργανικής ύλης εντός του υποκείμενου νερού. Οι χρόνοι παραμονής του χαλκού στο SML, με βάση μια συνολική εκτίμηση της ροής του χαλκού από υποκείμενο νερό και ατμοσφαιρικές πηγές, κυμάνθηκαν από 2 λεπτά κατά τη διάρκεια μιας άνθησης του φυτοπλαγκτού ως 21 λεπτά κατά τη διάρκεια των μηνών του χειμώνα. Ως αποτέλεσμα των εκτιμήσεων ροής του χαλκού, ένα σημαντικό τμήμα του χαλκού που εισέρχεται στο επιφανειακό στρώμα ανάμιξης ανακυκλώνεται μέσω του μικροφίλμ πριν την απομάκρυνση του σε πιο βαθιά νερά. Είναι πολύ πιθανό ότι η συσσώρευση ιχνημετάλλων στη διεπιφάνεια αέρα-θάλασσας μπορεί να αναμένεται να κυμαίνεται εποχιακά, ανάλογα με

τη δυναμική ισορροπία μεταξύ των δυνάμεων που ελέγχουν τις ροές προς και από τη διεπαφάνεια. Συνεπώς, οι διεργασίες στη διεπιφάνεια αέρα-θάλασσας θεωρούνται ότι διαδραματίζουν έναν σημαντικό ρόλο στον βιογεωχημικό κύκλο των ιχνημετάλλων (κυρίως του χαλκού) στη στήλη του νερού. [3]



Σχήμα 4.2: Εναλλακτικές οδοί για την τύχη των ιχνημετάλλων στο θαλάσσιο επιφανειακό μικροφίλμ και ο σημαντικός ρόλος των οργανικών υποκαταστατών.

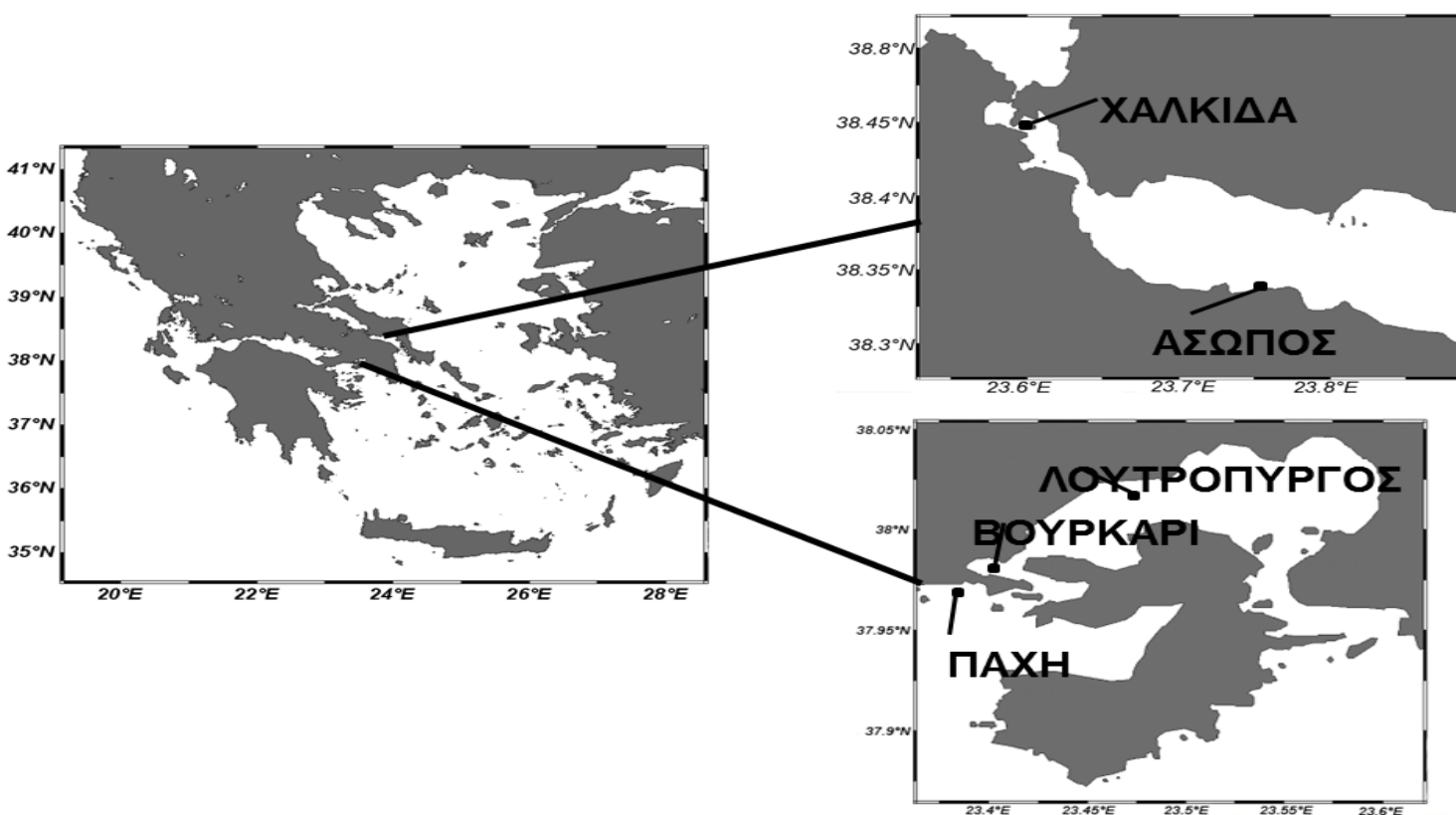
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

5.1 Περιοχές μελέτης

5.1.1 Γενικά

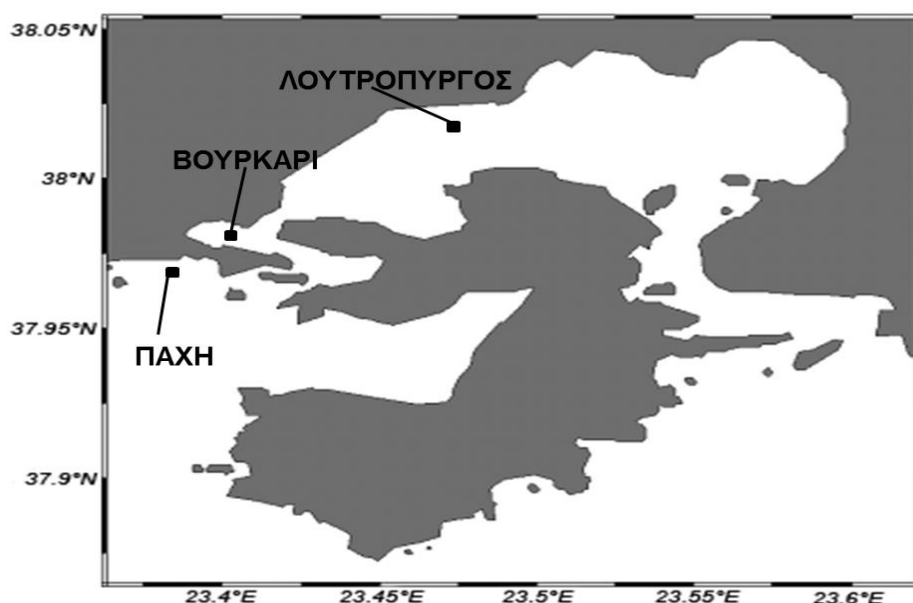
Στην παρούσα εργασία συνελέγησαν δείγματα από παράκτιες περιοχές του κόλπου της Ελευσίνας, το δυτικό τμήμα του Σαρωνικού κόλπου, τις εκβολές του Ασωπού ποταμού και τη Χαλκίδα (βόρεια της νήσου Πασσα όπου εντοπίζεται η μονάδα επεξεργασίας αστικών λυμμάτων). Πιο συγκεκριμένα επελέγησαν πέντε παράκτιοι σταθμοί δειγματοληψίας: 1. Λουτρόπυργος, 2. Βουρκάρι, 3. Πάχη Μεγάρων, 4. Εκβολές Ασωπού, 5. Στενό Αυλίδας (σχήμα 5.1). Οι συγκεκριμένες περιοχές επελέγησαν λόγω των διαφορετικών μικροπεριβάλλοντων που αποτελούν και των διαφορετικών περιβαλλοντικών πιέσεων που δέχονται, καθιστώντας τις εξαιρετικά ενδιαφέρουσες ως προς τη διερεύνηση των διαφόρων βιογεωχημικών μηχανισμών που λαμβάνουν χώρα στο θαλάσσιο επιφανειακό φίλμ.



Σχήμα 5.1: Γενικός χάρτης των περιοχών δειγματοληψίας

5.1.2 Κόλπος Ελευσίνας

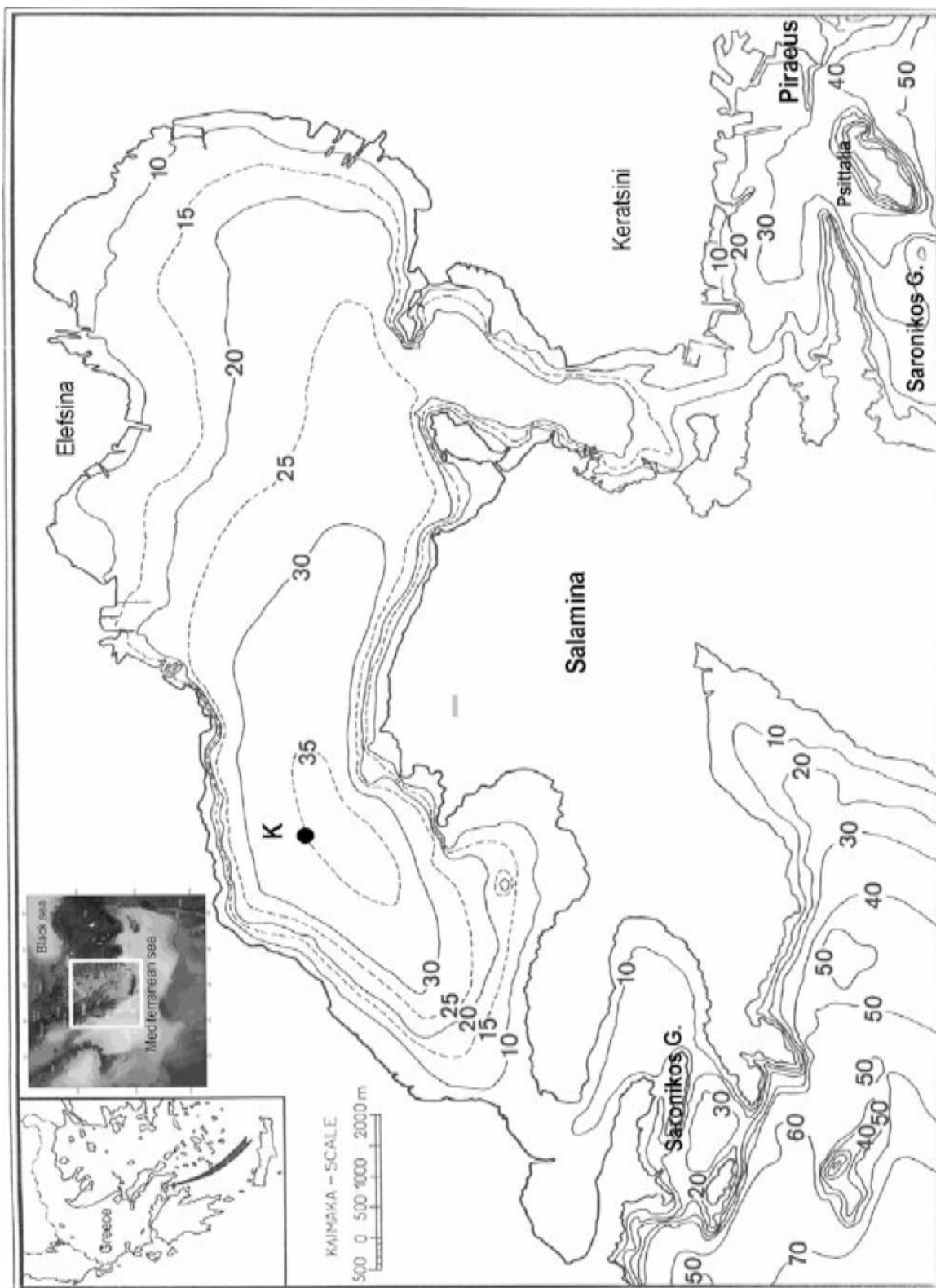
Ο κόλπος της Ελευσίνας, το βόρειο άκρο του Σαρωνικού κόλπου, είναι μια μικρή και αβαθής λεκάνη, που μπορεί να χαρακτηριστεί ως κλειστή θάλασσα. Με μέγιστο βάθος τα 33 m, έχει περιορισμένη επικοινωνία με τον υπόλοιπο Σαρωνικό, μέσω στενών διαύλων και συγκεκριμένα του ανατολικού διαύλου των Μεγάρων, του οποίου το εσωτερικό στόμιο έχει πλάτος 600 m και βάθος 8 m και μέσω του ανατολικού διαύλου, του οποίου το εσωτερικό στόμιο ορίζεται από τις νησίδες Λέρος και Κυρά και έχει πλάτος 1.2 km και μέγιστο βάθος 25 m.^{[216],[217]}



Σχήμα 5.2: Σταθμοί δειγματοληψίας στον Σαρωνικό κόλπο.

Ο κόλπος χωρίζεται σε δύο φυσικές λεκάνες, την ανατολική και τη δυτική, μέσω δύο ακρωτηρίων, το ένα στις ακτές της Αττικής (ακρωτήριο Αγ. Νικολάου-Ευταξία) και το άλλο στις ακτές της νήσου Σαλαμίνας, τα οποία περιορίζουν το πλάτος του στα 2.5 km στο στενότερο σημείο. ^{[217],[218],[219],[220]}

Ο κόλπος της Ελευσίνας ήταν αρχικά μια ιδιαίτερα προνομιούχος περιοχή με εντυπωσιακή βιοποικιλότητα. Τεράστια ζημιά προκλήθηκε στον κόλπο την εικοσαετία 1960-1980 με τη διοχέτευση στη θάλασσα ακατέργαστων τοξικών αποβλήτων της Χαλυβουργικής (αμμωνιακό υγρό κωκερίας με φαινόλες και κυάνιο), οργανικού φορτίου (βυνάσας) των δυο οινόπνευματείων (Κρόνος, Βότρυς) και λαδιών των δυο διυλιστηρίων (Πετρόλα, ΕΛ.Δ.Α.). Επίσης συμμετοχή στη ρύπανση είχαν οι τσιμεντοβιομηχανίες (Τιτάν και Χαλύψ) καθώς και τα ναυπηγεία Σκαραμαγκά και Ελευσίνας. Μεγάλη συμμετοχή είχε επίσης και ο Κεντρικός Αποχετευτικός Αγωγός (Κ.Α.Α) μιας και είχε υπολογιστεί ότι το 20% των λυμάτων και αποβλήτων απ' αυτόν έφταναν στον κόλπο της Ελευσίνας (ΕΛΚΕΘΕ, 1999).

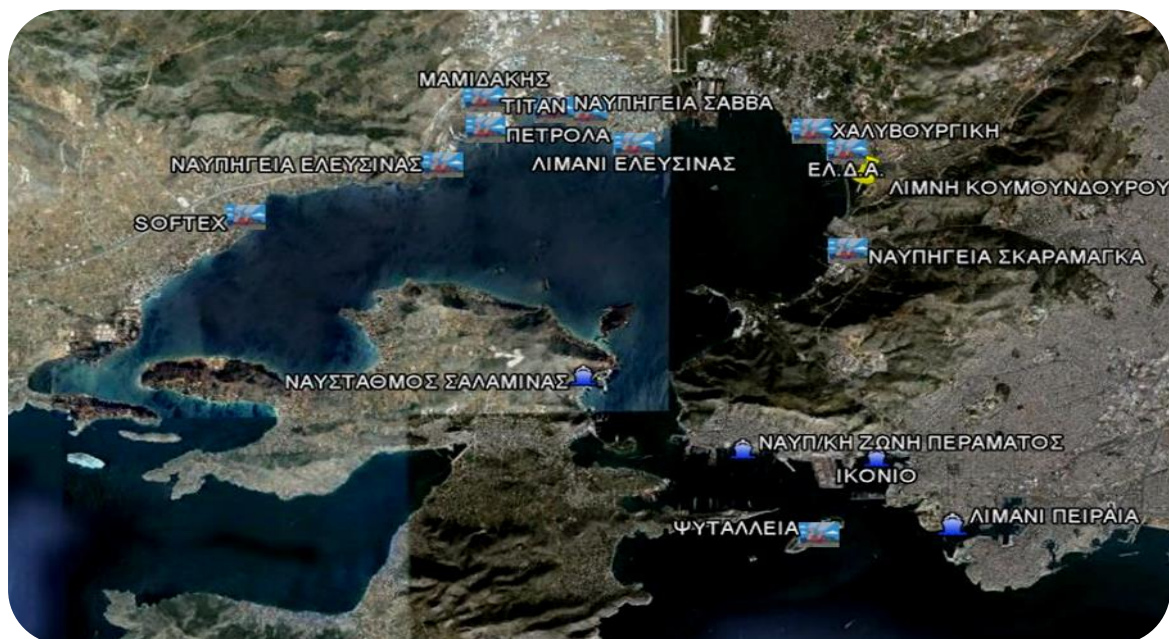


Εικόνα 5.3: Βαθυμετρικός χάρτης του κόλπου της Ελευσίνας ^[221]

Το γεγονός ότι πολλές από τις βιομηχανικές μονάδες δεν διέθεταν κατάλληλες εγκαταστάσεις για την επεξεργασία και την διάθεση των αποβλήτων τους, συνδυαζόμενο με την αύξηση των επιπέδων των θρεπτικών και τη σχετικώς μακρά χρονική παραμονή του νερού των χαμηλότερων στρωμάτων της υδάτινης στήλης στον κόλπο, είχε ως επακόλουθο την εξάπλωση της ρύπανσης, η οποία συνοδεύτηκε από μεταβολή του οικοσυστήματος

(μειώθηκε η βιοποικιλότητα, εισήχθησαν και εξαπλώθηκαν οργανισμοί ανθεκτικοί στην ρύπανση όπως για παράδειγμα χλωροφύκη του γένους *Ulva*). Η σημαντικότερη ρύπανση οφειλόταν και ως ένα βαθμό εξακολουθεί να προέρχεται από τις πετρελαιοκηλίδες, τις τοξικές οργανικές ενώσεις και τα βαρέα μέταλλα. [220],[222],[223],[224]

Στον κόλπο της Ελευσίνας και κυρίως στην ανατολική πλευρά του Σαρωνικού βρίσκονται συγκεντρωμένες οι περισσότερες και μεγαλύτερες βιομηχανίες της Αττικής, μεταξύ των οποίων συγκαταλέγονται διυλιστήρια πετρελαίου, ναυπηγεία, χυτήρια, βιομηχανίες τσιμέντου, χημικές βιομηχανίες, μικρά βυρσοδεψεία, μονάδες γαλακτωμικών προϊόντων, νηματοουργεία, μονάδες εμφιάλωσης αναψυκτικών, οινοπνευματοποιεία, μονάδες επεξεργασίας τροφίμων και ποτών κ.α. Στις ακτές του Σαρωνικού δημιουργήθηκαν επίσης οι σημαντικότερες λιμενικές, ναυτικές και ναυπηγοεπισκευαστικές εγκαταστάσεις της χώρας.[225] Οι περισσότερες βιομηχανικές μονάδες είναι συνδεδεμένες με τον κεντρικό αποχετευτικό αγωγό της Αθήνας και συμβάλλουν στο ολικό υδραυλικό φορτίο που απορρίπτεται στον Σαρωνικό, διαμορφώνοντάς το σε 660.000 m³/ημέρα, με το οργανικό ρυπαντικό φορτίο να φτάνει τους 59.385 τόνους/έτος (BOD) και τους 118.770 τόνους/έτος (COD), ενώ το φορτίο σε ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) να ανέρχεται σε 42.815 τόνους/έτος. [226]



Εικόνα 5.4: Σημειακές πηγές ρύπανσης στον κόλπο της Ελευσίνας

Στον κόλπο της Ελευσίνας βρίσκεται ένας σημαντικός αν και μεταβλητός αριθμός αγκυροβολημένων πλοίων, παροπλισμένων ή σε αναμονή. Πολυ σημαντικές βιομηχανικές μονάδες της περιοχής είναι τα Ελληνικά Διυλιστήρια Ασπροπύργου (ΕΛ.Δ.Α) και η Πετρόλα.

Επίσης πρέπει να αναφέρουμε ότι στον κόλπο της Ελευσίνας απορρίπτονται 13.200 m³/ημέρα βιομηχανικά απόβλητα με 61 τόνους/έτος BOD και 446 τόνους/έτος COD .^[226]

Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται αργή μεν αλλά αισθητή ανάκαμψη του οικοσυστήματος, ιδιαίτερα της δυτικής λεκάνης του κόλπου (επανεμφάνιση πολλών βενθικών οργανισμών, αύξηση της βιοποικιλότητας, αύξηση των ποσοτήτων και των ειδών των αλιευμάτων).^[227] Η βελτίωση που παρατηρείται οφείλεται στους εξής παράγοντες:

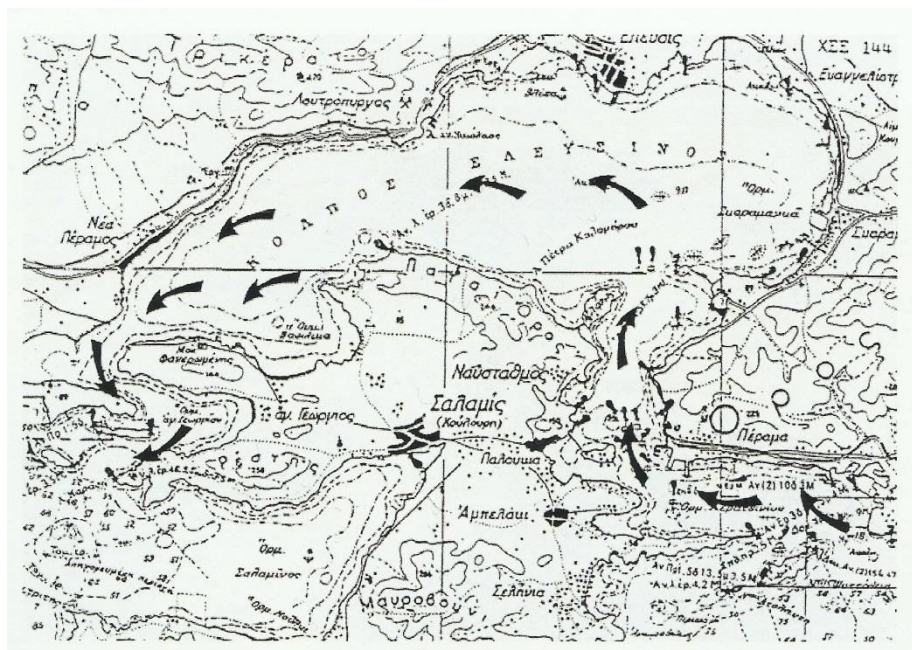
- ✚ Μειώθηκε από το 1980 και μετά ο όγκος των βιομηχανικών αποβλήτων κατά 70% με ανάλογη μείωση του ρυπαντικού φορτίου (έκλεισαν ιδιαίτερα ρυπογόνες βιομηχανίες όπως Βότρυς και Κρόνος, ενώ η Χαλυβουργική άλλαξε μέθοδο παραγωγής σιδήρου).
- ✚ Αρκετές βιομηχανίες εγκατέστησαν συστήματα καθαρισμού των αποβλήτων τους (π.χ. ΕΛ.Δ.Α., ΠΕΤΡΟΛΑ, Χαλυβουργική)
- ✚ Μειώθηκε σημαντικά ο αριθμός των παροπλισμένων πλοίων.
- ✚ Από τον Νοέμβριο του 1994 έπαψε να εκβάλλει στο Κερατσίνι ο Κεντρικός Αποχετευτικός Αγωγός (Κ.Α.Α). Τώρα πια λειτουργεί το κέντρο επεξεργασίας λυμάτων (Κ.Ε.Λ.) της Ψυτάλειας όπου πραγματοποιείται δευτεροβάθμιος καθαρισμός των αστικών λυμάτων και αποβλήτων.

➤ Η κυκλοφορία στον κόλπο της Ελευσίνας

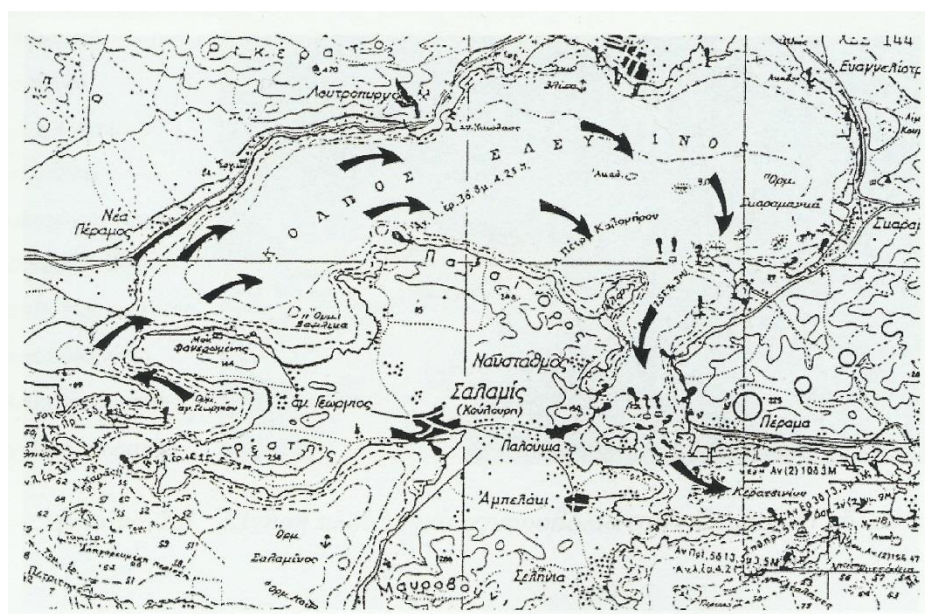
Στον κόλπο της Ελευσίνας κυριαρχεί κατά βάση η κυκλωνική φυσική κυκλοφορία των υδάτων, καθώς το νερό εισέρχεται στον κόλπο από το στενό του Πόρου Μεγάρων και εξέρχεται από το ανατολικό στενό του Κερατσινίου ^[186]. Μειωμένης αλατότητας υδάτινες μάζες κατά μήκος της υδάτινης στήλης αποδίδονται στην εισροή «γλυκών» υδάτων τόσο στην επιφάνεια όσο και κοντά στην περιοχή του πυθμένα. ^{[217],[220],[228]}

Το αβαθές και η αργή κυκλοφορία του νερού έχει ως επακόλουθο το επιφανειακό στρώμα νερού στον κόλπο της Ελευσίνας να χαρακτηρίζεται από υψηλότερη μέση θερμοκρασία απ' ότι ο υπόλοιπος Σαρωνικός κόλπος. Χαρακτηριστικό είναι το ισχυρό θερμοκλινές που σχηματίζεται στα βαθύτερα μέρη του κόλπου της Ελευσίνας κατά τους θερινούς μήνες ^[218]. Η υψηλή εξάτμιση, αποτέλεσμα των σχετικά υψηλών θερμοκρασιών, των σχετικά ισχυρών ανέμων και της αργής ανανέωσης του νερού, έχει ως επακόλουθο η αλατότητα στην επιφάνεια να κυμαίνεται μεταξύ 38.0 και 38.9 psu (υψηλότερες τιμές σε σύγκριση με τον υπόλοιπο Σαρωνικό). Λόγω της μεγαλύτερης πυκνότητας των βαθέων υδάτων (εξαιτίας των χαμηλότερων θερμοκρασιών) σε σύγκριση με τα αντίστοιχα βάθη του υπόλοιπου Σαρωνικού, αναμένονται και όντως ανιχνεύονται εκροές υδάτων από τον κόλπο της Ελευσίνας προς τον υπόλοιπο Σαρωνικό κόλπο. ^{[220],[229],[230]}

Τα υδρογραφικά χαρακτηριστικά του Κόλπου της Ελευσίνας συμβάλλουν στην αργή αποδόμηση των ρύπων και ευνοούν την παραμονή τους στο νερό σε διαλυμένη μορφή. Ο μέσος χρόνος ανανέωσης των νερών είναι 2-3 μήνες.^{[231], [232],[233],[234]}



Εικόνα 5.5: Κυκλοφορία των υδάτων στον κόλπο της Ελευσίνας κατά τη θερινή περίοδο



Εικόνα 5.6: Κυκλοφορία των υδάτων στον κόλπο της Ελευσίνας κατά τη χειμερινή περίοδο [217]

5.1.3 Σαρωνικός κόλπος

Ο τρίτος παράκτιος σταθμός δειγματοληψίας, η Πάχη Μεγάρων, βρίσκεται στο Σαρωνικό κόλπο και πιο συγκεκριμένα στον δυτικό Σαρωνικό. Ο δυτικός Σαρωνικός οριοθετείται νοτιοανατολικά από τη γραμμή Αίγινα-Μέθανα και ανατολικά από τη γραμμή Αίγινα-Σαλαμίνα, μήκους 11 χιλιομέτρων. Στην υποπεριοχή αυτή του Σαρωνικού εντοπίζονται τα μεγαλύτερα βάθη του (400 m). Η δυτική λεκάνη περιλαμβάνει τις υπολεκάνες των Μεγάρων και της Επιδαύρου με προσανατολισμό Βοράς-Νότος και μέγιστο βάθος τα 416 m, δυτικά των Μεθάνων. Η εκτεταμένη λεκάνη των Μεγάρων έχει μέσο βάθος τα 150 m, ενώ το μέγιστο βάθος της λεκάνης αυτής φτάνει τα 230 m.^{[1216],[226]}



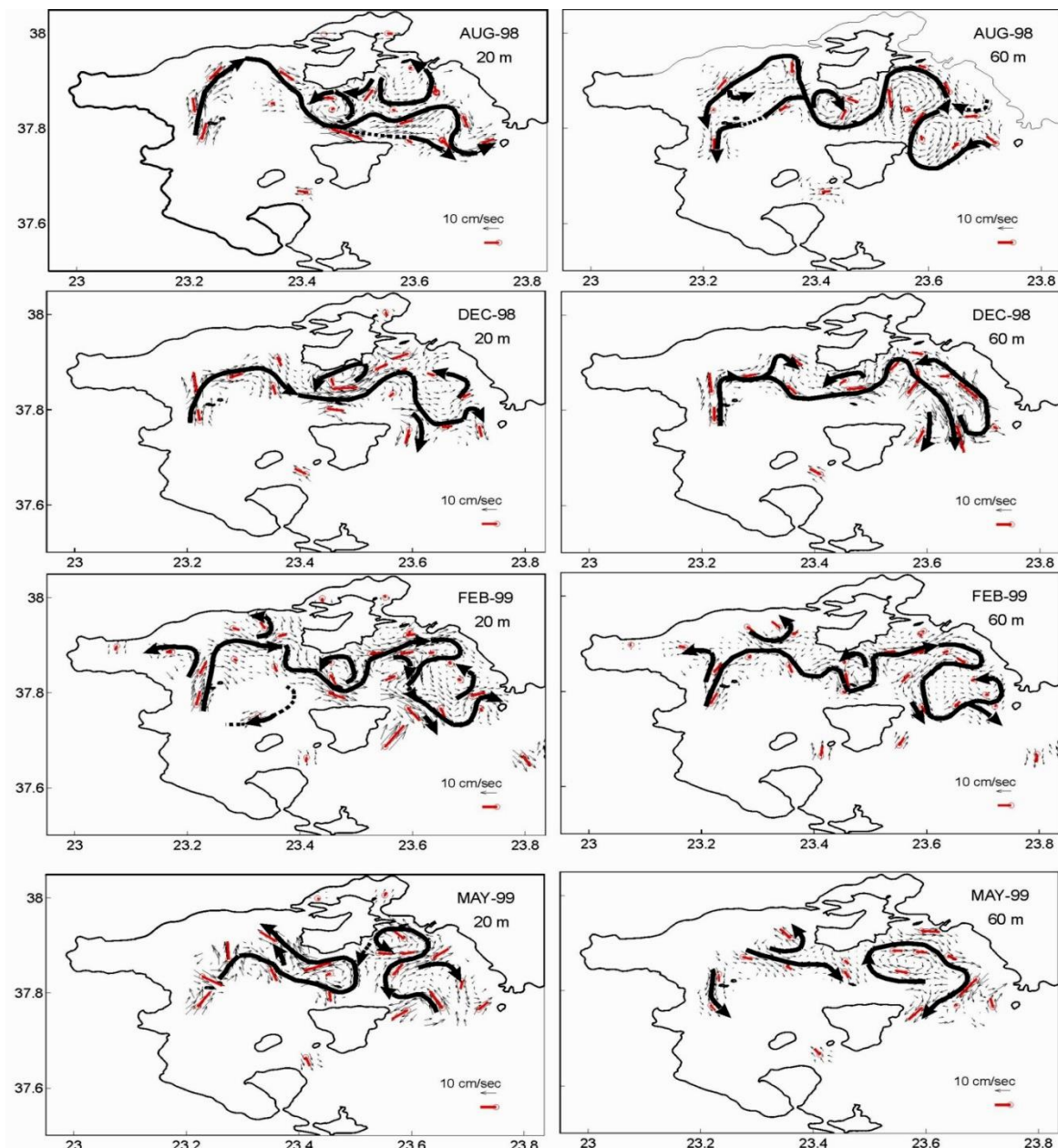
Εικόνα 5.7. Ο Σαρωνικός κόλπος: Υποπεριοχές και βαθυμετρία

Έχει εκτιμηθεί ότι ο ελάχιστος χρόνος ανανέωσης των υδάτων στο δυτικό Σαρωνικό είναι τα 8.1 έτη, ενώ τα νερά στα βαθιά στρώματα (κάτω από 150 m) θεωρούνται σχεδόν στάσιμα, όπως προκύπτει από τις τιμές αλατότητας και θερμοκρασίας, που ελάχιστα μεταβάλλονται κατά τη διάρκεια του έτους. Η περιοχή αυτή χαρακτηρίζεται «μεσότροφη» και πρέπει να σημειωθεί ότι πρόσφατες εκτιμήσεις κάνουν λόγο για μετακίνηση μιας ποσότητας λυμάτων από τον αγωγό της Ψυτάλλειας προς τον δυτικό Σαρωνικό, μέσω ρευμάτων σε βάθη κάτω από τα 100 m.^{[235],[236]}

Η επιφανειακή θερμοκρασία κυμαίνεται το καλοκαίρι μεταξύ 25 και 27 °C ενώ το χειμώνα μειώνεται στους 13-15°C. Κατά τους καλοκαιρινούς μήνες σχηματίζονται έντονα θερμοκλινή σε βάθος 30-50 m, ενώ στα μεγαλύτερα βάθη η θερμοκρασία παραμένει σταθερή στους 13-14 °C. Η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στον Σαρωνικό κόλπο υπό φυσιολογικές συνθήκες ανέρχεται στα 5.5 ml/L περίπου.^[216]

Η αλατότητα στον κόλπο του Σαρωνικού κυμαίνεται στα 37-39 psu. Παρατηρούνται θερινά μέγιστα λόγω εξάτμισης, με τις μεγαλύτερες τιμές να εμφανίζονται το Νοέμβριο. Επίσης, επηρεάζεται εποχιακά από το ανοιχτό Αιγαίο ανάλογα με την κίνηση των ρευμάτων που παρατηρούνται. ^[216]

Ο Σαρωνικός κόλπος δέχεται πολύ σημαντικό ρυπαντικό φορτίο. Ο Σαρωνικός ήταν η πρώτη ελληνική θαλάσσια περιοχή που εμφάνισε έντονα περιβαλλοντικά προβλήματα λόγω της ραγδαίας βιομηχανικής και οικιστικής ανάπτυξης. Στην υποπεριοχή του δυτικού Σαρωνικού και συγκεκριμένα στην περιοχή των Μεγάρων, βρίσκεται η μεγάλη βιομηχανική μονάδα των διυλιστηρίων της Motorgoil. Στο βορειοδυτικό τμήμα του Σαρωνικού απορρίπτονται 2.950 m³/ημέρα βιομηχανικά απόβλητα με 21.5 τόνους/έτος BOD και 5.4 τόνους TSS. ^[226]



Εικόνα 5.8: Θαλάσσια κυκλοφορία στο Σαρωνικό κόλπο[237]

➤ Κυκλοφορία των υδάτων στον Σαρωνικό κόλπο

Η κυκλοφορία των θαλασσίων μαζών του Σαρωνικού κόλπου στη δυτική λεκάνη και πάνω από το θερμοκλινές (βάθος 20 m) είναι αντικυκλωνική με είσοδο νερού από τη δίοδο Μεθάνων-Αίγινας (εικόνα 5.6). Κατόπιν ένα τμήμα της ροής αυτής διοχετεύεται στον εσωτερικό Σαρωνικό.[237],[238]

Ο αντικυκλώνας αυτός παρουσιάζει μεταβλητότητα στην έντασή του και τείνει να επεκταθεί προς τα ανατολικά, επηρεάζοντας όλο και περισσότερο την περιοχή μεταξύ Σαλαμίνας και Αίγινας. Η κυκλοφορία κάτω από το θερμοκλινές (βάθος 60 m) εμφανίζεται αντίστροφη από ότι πάνω από το θερμοκλινές. Το νερό κινείται κυκλωνικά και ένα μέρος αυτού εξέρχεται από τη δίοδο Αίγινας-Μεθάνων δεδομένου ότι η μορφολογία του πυθμένα δυτικά από την Αίγινα, με βάθη που δεν ξεπερνούν τα περίπου 50 m, το εμποδίζει να κινηθεί σε κλειστή τροχιά. [226]

5.1.4 Εκβολές του Ασωπού ποταμού

Ο τέταρτος σταθμός δειγματοληψίας είναι οι εκβολές του Ασωπού ποταμού. Ο Ασωπός ποταμός πηγάζει από το όρος Λεύκτρα κοντά στον κόλπο των Αλκυονίδων, περνά από τη Βοιωτία και την Αττική και εκβάλλει στο Νότιο Ευβοϊκό κόλπο κοντά στην πόλη του Ωρωπού. Έχει μήκος 60 km και η λεκάνη απορροής του καταλαμβάνει έκταση 750 km².^[239]

Σύμφωνα με τη μορφοδυναμική ταξινόμηση των δέλτα (Haslett 2001), το δέλτα του Ασωπού είναι ακιδωτού τύπου και διαμορφώνεται από την επίδραση κυρίως της θάλασσας και λιγότερο του ποταμού (sea/river dominated). Οι ποτάμιες αποθέσεις, οι οποίες αποτελούνται από λεπτόκοκκο υλικό, διευθετούνται με τη δράση των παράκτιων ρευμάτων και δημιουργούν σχετικά ομαλή ακτογραμμή. Το δέλτα του Ασωπού έχει έκταση 7 km².^[239]



Εικόνα 5.9: Οι εκβολές του Βοιωτικού Ασωπού ποταμού (Φωτογραφία: Google Earth)

Ο Ασωπός ποταμός παρά τη μεγάλη επιφάνεια απορροής που διαθέτει, διατηρεί νερό στην κοίτη του για ελάχιστο χρονικό διάστημα μιας και αυτό καταφέρνει και διεισδύει στους υδροφόρους ορίζοντες της λεκάνης του. Γενικότερα ο Ασωπός έχει χαρακτήρα ενός ορμητικού χειμάρρου, του οποίου τα νερά διηθούνται εμπλουτίζοντας τον υδροφόρο ορίζοντα. Εκτιμάται ότι περίπου 55×10^6 m³ νερού απορρέουν από τον Ασωπό ποταμό στο παράκτιο περιβάλλον του Νότιου Ευβοϊκού κόλπου ετησίως και υπολογίζεται ότι το 34 % των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων διηθείται στο έδαφος, ενώ μόλις το 16 % αυτών απορρέει επιφανειακά. Συμπερασματικά, η μικρή απορροή του Ασωπού ποταμού και οι εποχιακές διακυμάνσεις της περιοχής διαμορφώνουν έναν τύπο χειμάρρου με τις υψηλές ροές να αναμένονται μετά από έντονες και μικρής διάρκειας βροχοπτώσεις, ενώ χαμηλές έως και μηδενικές ροές να αναμένονται κατά τις περιόδους ανομβρίας.^{[239],[240]}

Η εκβολή του Ασωπού ποταμού μπορεί να χαρακτηριστεί ως εκβολή αλατούχου σφήνας ή, ίσως, μερικής στρωμάτωσης κατά τους χειμερινούς μήνες αυξημένης ροής (συνήθης αλατότητα υδάτων μεταξύ 1.8 και 2.9 psu). Ο προσανατολισμός όμως του Ν. Ευβοϊκού κόλπου, διεύθυνση ΒΑ-ΒΔ, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι η επικρατέστερη

διεύθυνση του ανέμου είναι η βόρεια, καθιστούν σημαντική την επίδραση του ανέμου στην εισροή του θαλασσινού νερού στο χώρο των εκβολών, ιδιαίτερα τις περιόδους μειωμένης ροής του ποταμού.^[241] Τους μήνες αυτούς η εκβολή κατακλύζεται αποκλειστικά από θαλασσινό νερό και η συνήθης αλατότητα των υδάτων κυμαίνεται μεταξύ 34.8 και 37.9 psu. Η θερμοκρασία των υδάτων κατά τη διάρκεια του χρόνου κυμαίνεται μεταξύ 12.2 και 29.8 °C, με τις υψηλότερες τιμές να εμφανίζονται τον Ιούλιο και τις χαμηλότερες τους χειμερινούς μήνες.^{[242],[243],[244]}

Η βιομηχανία του νομού Βοιωτίας έχει παρουσιάσει ραγδαία ανάπτυξη την τελευταία εικοσαετία και ο Ασωπός ποταμός αποτελεί τον περιβαλλοντικό δέκτη των αθροιστικών δραστηριοτήτων με συνέπεια τη σημαντικότερη επιβάρυνση-υποβάθμιση του οικοσυστήματος. Οι βιομηχανικές και βιοτεχνικές μονάδες που συναντώνται στη βορειοανατολική γεωγραφική περιοχή της κοίτης του Ασωπού ποταμού αριθμούν τις 407 με ημερήσιο όγκο υγρών αποβλήτων που κυμαίνεται από 0.3 m³/ημέρα έως 3000 m³/ημέρα ανάλογα με την παραγωγική διαδικασία που ακολουθείται και το μέγεθος της επιχείρησης. Τα απόβλητα παράγονται από ποικίλες μονάδες όπως είναι οι μονάδες κλωστοϋφαντουργίας, μεταλλουργίας, χρωμάτων, τροφίμων και φαρμάκων καθώς και από βασικές ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως είναι η γεωργία και η κτηνοτροφία.^[245]

Ο συνολικός όγκος των παραγόμενων βιομηχανικών αποβλήτων για το έτος 1997 ανερχόταν στα 9500 m³/ημέρα, ενώ το έτος 2008 ανήλθε στα 12150 m³/ημέρα παρουσιάζοντας αύξηση της τάξης του 30%. Πιο συγκεκριμένα το 57% των παραγόμενων αποβλήτων προέρχεται από τον κλάδο της κλωστοϋφαντουργίας, ακολουθεί ο κλάδος των τροφίμων με ποσοστό 34% και ο κλάδος της μεταλλουργίας με ποσοστό 6%, ενώ οι υπόλοιποι κλάδοι συμμετέχουν σε μικρότερα ποσοστά.^[246]

Οι οικισμοί του Σχηματαρίου και των Οиноφύτων διαθέτουν συστήματα βιολογικής επεξεργασίας που ωστόσο υπολειπούνται. Οι κοινότητες του Δήμου Ωρωπού δεν διαθέτουν συστήματα βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων και αποχετεύονται σε βόθρους.^[239]

Ανατολικά των εκβολών του Ασωπού εκτείνεται η Περιοχή Κοινοτικού Ενδιαφέροντος (ΠΚΕ- τύπου Β) που έχει ενσωματωθεί στο δίκτυο NATURA 2000. Η συγκεκριμένη περιοχή είναι ένας σημαντικός υγρότοπος και χαρακτηρίζεται από την παρουσία των εκβολών του Ασωπού στο δυτικό τμήμα, καθώς και ένα σύνθετο σύστημα αμμωδών και λασπωδών εκτάσεων και από μια λιμνοθάλασσα στο ανατολικό του τμήμα. Το κεντρικό του τμήμα αποτελείται από ένα έλος, το οποίο έχει κατακερματιστεί πρόσφατα από κτίρια και δρόμους. Ειδικότερα η περιοχή χαρακτηρίζεται από μικρές ελώδεις εκτάσεις με *Juncus spp.*, διάσπαρτες μεταξύ κτιρίων και δρόμων στο κεντρικό τμήμα του οικοτόπου, αμμώδεις και λασπώδεις εκτάσεις στο ανατολικό τμήμα της περιοχής που καλύπτονται εποχικώς από τη θάλασσα, σχηματίζοντας λιμνοθάλασσες και μεταβάλλοντας την τοπογραφία των θαλάσσιων εισροών και τέλος υδρόφιλη βλάστηση, όπως παραποτάμιες διαπλάσεις με *Vitex agnuscastus*, *Arundo donax*, κτλ, που καλύπτουν τις όχθες του Ασωπού σε απόσταση 100m περίπου από την ακτή.^{[239],[245]}

Η σπουδαιότητα του υγρότοπου έγκειται στο γεγονός ότι εξυπηρετεί τα μεταναστευτικά πουλιά ως ενδιάμεσος σταθμός ανάπαυσης, ενώ ο πλέον χαρακτηριστικός

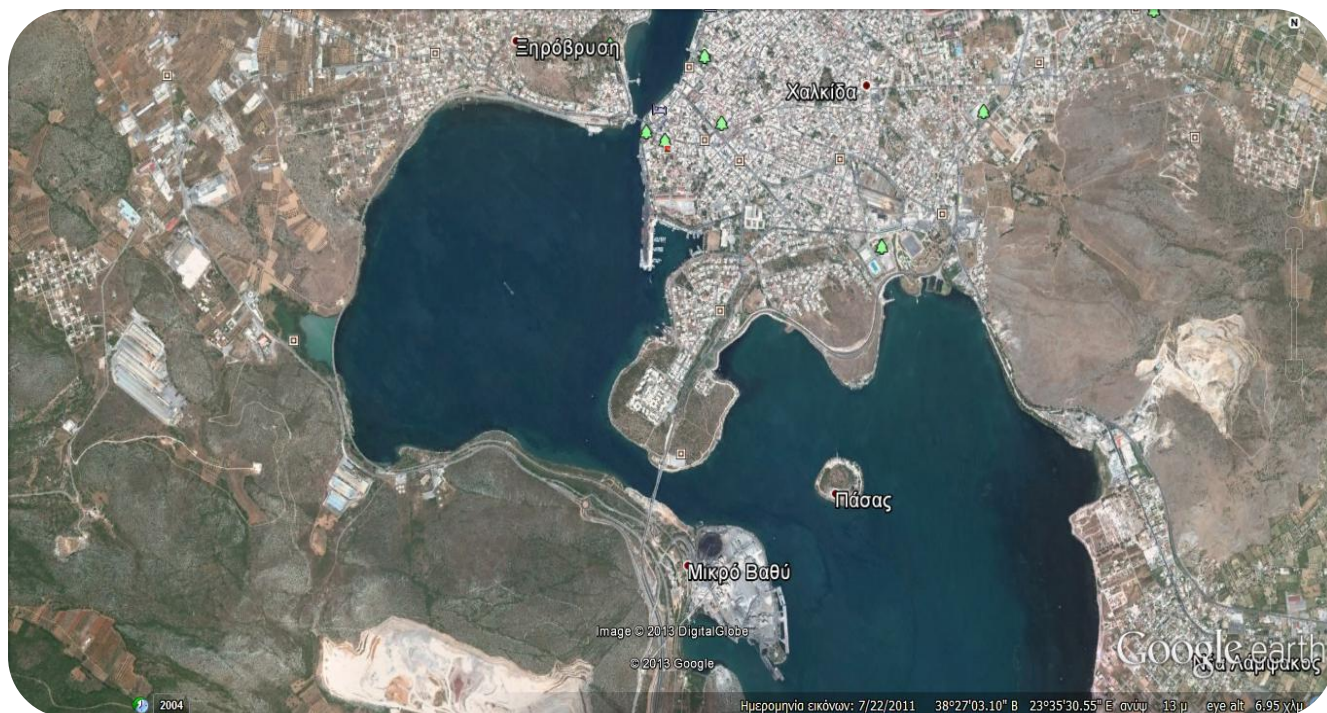
τύπος οικότοπου (οι εποχικές κατακλυζόμενες αμμώδεις και λασπώδεις εκτάσεις) τον καθιστούν μοναδικό για την ανατολική κεντρική Ελλάδα (Ε.Κ.Β.Υ.,1997).^[247]

5.1.5: Στενό Αυλίδας (βόρεια της νήσου Πασσά)

Ο τελευταίος παράκτιος σταθμός δειγματοληψίας της παρούσας εργασίας είναι η περιοχή γύρω από τη νήσο Πασσά, όπου εντοπίζονται οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας αστικών αποβλήτων της Χαλκίδας. Η νήσος Πασσά βρίσκεται μεταξύ Εύβοιας και Βοιωτίας, στη θέση Στενό Αυλίδας, στον κεντρικό Ευβοϊκό κόλπο. Ο Ευβοϊκός κόλπος είναι μια ημίκλειστη, θαλάσσια περιοχή του δυτικού τμήματος του Αιγαίου πελάγους. Ο κόλπος διαιρείται από τα στενά του Ευρίπου, που έχουν πλάτος περίπου 40 m.

Λόγω της κλειστής τοπογραφίας και της μορφολογίας των ακτών, η ανάπτυξη έντονου κυματισμού στην περιοχή του Ευβοϊκού κόλπου είναι μικρή. Ωστόσο, η μορφολογία της περιοχής επιτρέπει την ανάπτυξη ενός ισχυρού παλιρροιακού ρεύματος (περίπου 12 km/h στο στενότερο μέρος), του οποίου η κατεύθυνση αλλάζει κάθε έξι ώρες. Η παλίρροια του Ευρίπου και του βόρειου και νότιου Ευβοϊκού κόλπου είναι ένα σύνθετο ωκεανογραφικό φαινόμενο με περιοδικές ανυψώσεις και πτώσεις της μέσης στάθμης του νερού.^[248]

Τα νερά του κεντρικού και νότιου Ευβοϊκού κόλπου είναι αβαθή και σπάνια ξεπερνούν τα 50 m βάθος κοντά στην ακτή. Συγκεκριμένα, στην περιοχή βόρεια της νήσου Πασσά όπου βρίσκεται ο σταθμός δειγματοληψίας, το μέγιστο βάθος δεν ξεπερνά τα 3 m.



Εικόνα 5.10: Ν. Πάσσα (Χαλκίδα) (Φωτογραφία: Google Earth)

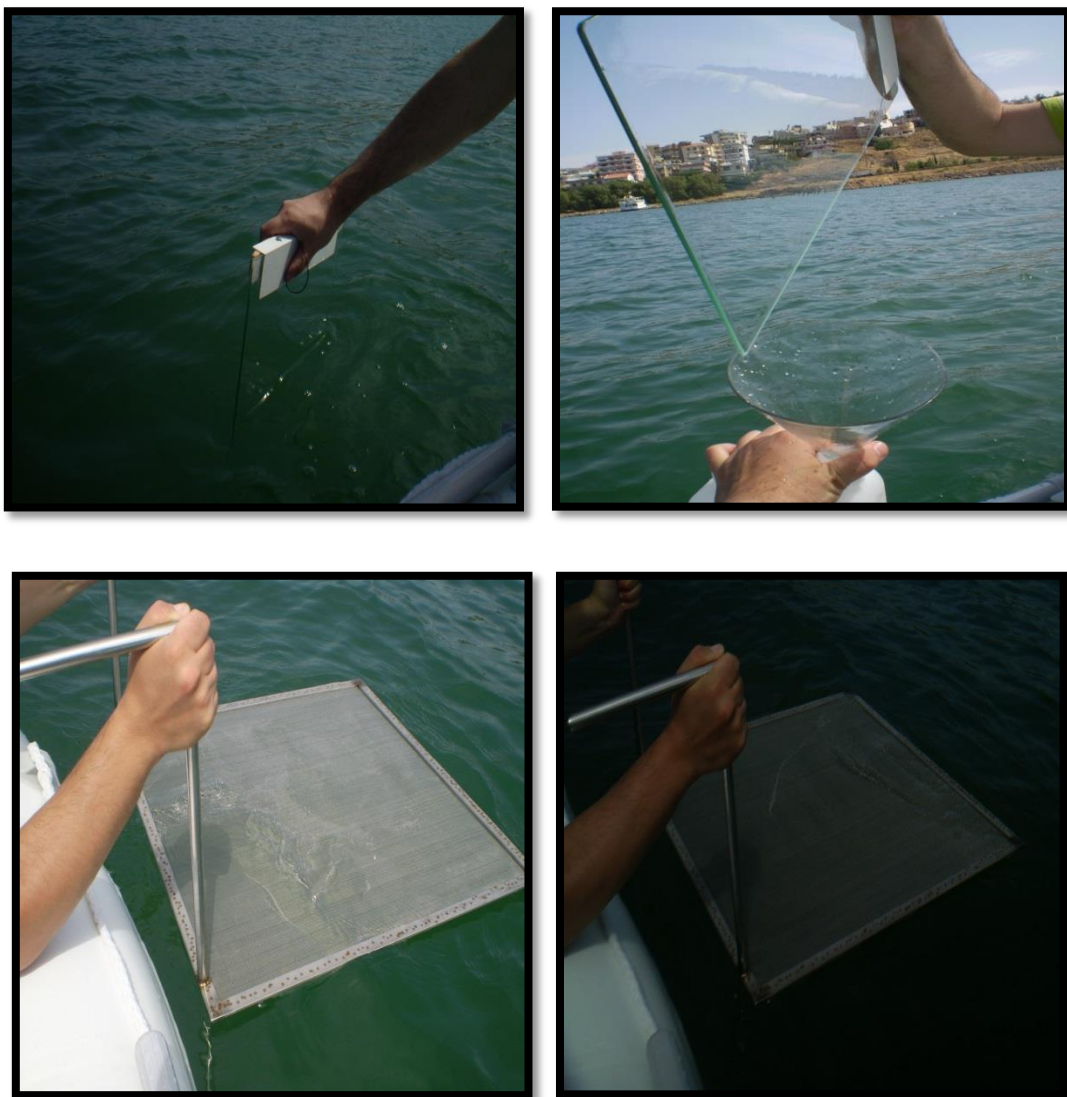
Η κατασκευή της πρώτης φάσης του βιολογικού καθαρισμού στη νήσο Πασσά ολοκληρώθηκε το 1986, ενώ η δεύτερη το 1994. Η επέκταση αυτή είχε ως αποτέλεσμα η ικανότητα επεξεργασίας ανά ημέρα να φτάσει τα 9350 m³ αστικών λυμάτων και 1600 m³ βοθρολυμάτων, ενώ η εγκατάσταση απέκτησε την ικανότητα αφαίρεσης αζώτου και φωσφόρου (τριτοβάθμια επεξεργασία). Το 1998 ολοκληρώθηκε το τμήμα προχωρημένης επεξεργασίας λυμάτων. Η μέγιστη ικανότητα επεξεργασίας ανέρχεται σε 4000 m³. Ο αγωγός, μέσω του οποίου απελευθερώνεται το επεξεργασμένο λύμα στο θαλάσσιο περιβάλλον εντοπίζεται περίπου 200 m νοτίως της νήσου. [248]

5.2 Δειγματοληψία

Δείγματα θαλάσσιου επιφανειακού μικροφίλμ (surface-microlayer; SML) και υποεπιφανειακού στρώματος νερού (subsurface-layer; SSL) συνελέγησαν μεταξύ Οκτωβρίου 2012 και Ιουλίου 2013. Πραγματοποιήθηκαν τρεις εποχιακές δειγματοληψίες (Οκτώβριος-Νοέμβριος 2012, Φεβρουάριος 2013 και Ιούνιος-Ιούλιος 2013) σε κάθε έναν από τους πέντε σταθμούς δειγματοληψίας. Όλες οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν υπό ήρεμες καιρικές συνθήκες (ένταση ανέμου 1-2 beaufort) με τη βοήθεια φουσκωτής βάρκας.

Για τη λήψη των δειγμάτων του SML χρησιμοποιήθηκε ο δειγματολήπτης τύπου Garrett με δίχτυ από ανοξείδωτο ατσάλι που συλλέγει τα ανώτερα 150 μ m θαλασσινού νερού. Με την τεχνική Garrett συνελέγησαν τα δείγματα που προορίζονταν για τις αναλύσεις οργανικών παραμέτρων, και πιο συγκεκριμένα, για τους προσδιορισμούς της συμπλεκτικής ικανότητας ιόντων χαλκού, των επιφανειο-δραστικών ενώσεων, των μόνο- και πολυ-σακχαριτών, της χλωροφύλλης-α, των TEP και του DOC-POC. Επίσης χρησιμοποιήθηκε και η υάλινη πλάκα (τύπου Harvey and Burzell)^[249] που συλλέγει τα ανώτερα 50 μ m θαλασσινού νερού για τον προσδιορισμό του λόγου ισοτόπων $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{13}\text{C}$. Οι δύο δειγματολήπτες είναι ακόμα και σήμερα οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενοι και ευχρηστοί μέθοθοδοι δειγματοληψίας. Η λήψη των δειγμάτων γινόταν με κατακόρυφη βύθιση του δειγματολήπτη τύπου Garrett και στη συνέχεια με οριζόντια ανύψωση συλλεγόταν το δείγμα SML και αποστραγγιζόταν άμεσα σε υάλινο δοχείο με τη βοήθεια υάλινου χωνιού. Ο υάλινος δειγματολήπτης αποτελείται από υάλινη επιφάνεια με ξύλινη λαβή στο ένα άκρο.. Η λήψη των δειγμάτων με τον υάλινο δειγματολήπτη γινόταν με κατακόρυφη εμβάπτιση του δειγματολήπτη και στη συνέχεια με αργή ανύψωση και αποστράγγιση του δείγματος σε πλαστικό δοχείο με τη βοήθεια υάλινου χωνιού και ξύστρας από πλαστικό. Ταυτόχρονα γινόταν λήψη του υποεπιφανειακού στρώματος νερού (στα 0.5 m) σε υάλινα και πλαστικά δοχεία για τους αντίστοιχους προσδιορισμούς.

Τα δείγματα αποθηκεύονταν σε σκουρόχρωμες φιάλες στους 4 °C και μεταφέρονταν άμεσα στο εργαστήριο. Όλα τα υάλινα δοχεία που χρησιμοποιήθηκαν για τη συλλογή των δειγμάτων, καθαρίστηκαν πριν από τη χρήση τους με χρωμοθειικό οξύ και εκπλύθηκαν αρκετές φορές με νερό 18.2 M Ω .cm (Millipore, Bedford, MA, USA). Τα πλαστικά δοχεία αρχικά εκπλύθηκαν αρκετές φορές με νερό 18.2 M Ω .cm, στη συνέχεια γινόταν παλαίωσή τους με HCl 1:1 και εκπλύνονταν ξανά αρκετές φορές με νερό 18.2 M Ω .cm.



Εικόνα 5.11: Δειγματοληψία με τη χρήση γυάλινου και Garrett δειγματολήπτη

Κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας γινόταν καταγραφή της ταχύτητας του ανέμου (με το ανεμόμετρο TESTO 425), της θερμοκρασίας του αέρα και της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας (για τις μετρήσεις της έντασης της ηλ. ακτινοβολίας στο ορατό χρησιμοποιήθηκε το όργανο DELTA OHM DO9721 - probe LP9021). Επίσης με τη βοήθεια φορητού σαλινομέτρου καταγραφόταν η θερμοκρασία, η αλατότητα και το pH τόσο στην επιφάνεια όσο και στο υποεπιφανειακό στρώμα νερού.

5.3 Μεθοδολογία – Προσδιορισμοί

Αμέσως μετά τη συλλογή τους τα δείγματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο όπου πραγματοποιήθηκαν απ' ευθείας οι μετρήσεις των επιφανειοδραστικών ενώσεων (SAS) σε αδιήθητα και σε διηθημένα (από 0.45 μm φίλτρα) δείγματα. Στη συνέχεια για το διαχωρισμό της σωματιδιακής από τη διαλυτή οργανική ύλη, στα δείγματα θαλασσινού νερού πραγματοποιήθηκε διήθηση (- 50 kPa), με τη χρήση ηθμών από ίνες υάλου Whatman GF/F

(0.7 μm μέγεθος πόρων). Κατόπιν πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις της συμπλεκτικής ικανότητας (CuCC) σε αδιήθητα δείγματα εντός 4 – 5 ημερών από τη δειγματοληψία, χρονικό διάστημα κατά το οποίο τα δείγματα συντηρήθηκαν υπό ψύξη ($4\text{ }^{\circ}\text{C}$) και σε σκοτάδι. Τα δείγματα για τον προσδιορισμό των TEP, των μόνο- και των πολυ-σακχαριτών, της χλωροφύλης-α, του DOC και του POC διατηρήθηκαν σε υάλινες αμπούλες που κλείστηκαν με φλόγιστρο και φυλάχτηκαν μέχρι την ανάλυση τους στην κατάψυξη.

5.3.1 Προσδιορισμός της συμπλεκτικής ικανότητας και της σταθεράς σχηματισμού ιόντων χαλκού

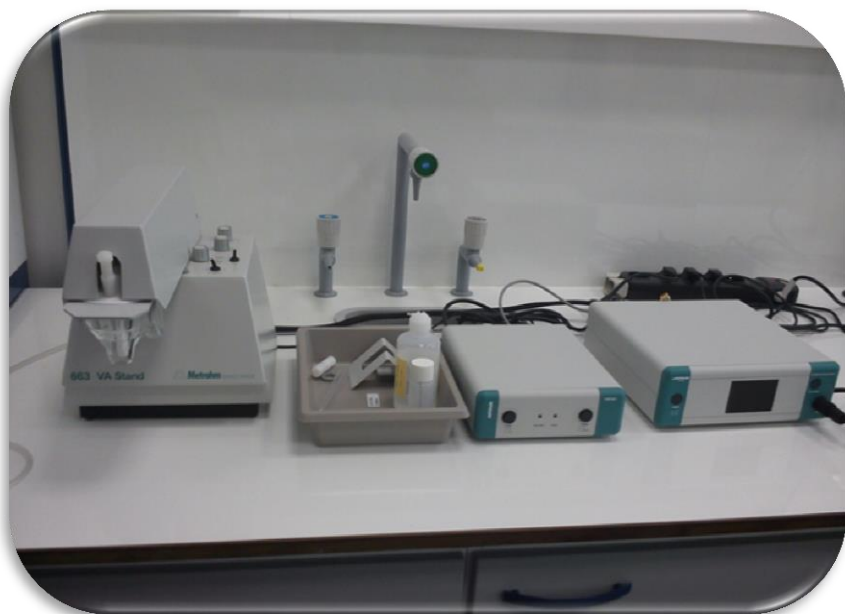
Η αναλυτική μέθοδος που εφαρμόστηκε είναι η διαφορική παλμική ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry – DPASV), η οποία θεωρείται ως η πλέον κατάλληλη για τη μέτρηση της συμπλεκτικής ικανότητας των ιόντων χαλκού.^[19]

Ο προσδιορισμός της συμπλεκτικής ικανότητας πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη γνωστών ποσοτήτων προτύπου διαλύματος ιόντων χαλκού σε δείγμα στο φυσικό pH και σε οξυνισμένο δείγμα ($\text{pH}=2$) (με προσθήκη HCl s.p.), που προηγουμένως είχε ακτινοβοληθεί με την εφαρμογή UV ακτινοβολίας (Σχήμα 5.1). Μέσω της ακτινοβόλησης του οξυνισμένου δείγματος επιτυγχάνεται η πλήρης διάσπαση των εν δυνάμει υποκαταστατών των ιόντων χαλκού και ως αποτέλεσμα μέσω της τιτλοδότησης του συγκεκριμένου δείγματος είναι δυνατός ο προσδιορισμός της ευαισθησίας/απόκρισης του ηλεκτροχημικού αναλυτή στις διαδοχικές προσθήκες γνωστής ποσότητας ιόντων χαλκού. Για την ακτινοβόληση των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε λυχνία UV ισχύος 750 W (Philips). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φιαλίδια από Teflon FEP (Nalgene), τα οποία είναι διαπερατά σε UV ακτινοβολία και παρέμειναν για ακτινοβόληση για 20 περίπου ώρες.

Σχήμα 5.4: Σχηματική αναπαράσταση της προετοιμασίας των δειγμάτων και των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν κατά τον προσδιορισμό της συμπλεκτικής ικανότητας.



Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τον ηλεκτροχημικό αναλυτή ECO-CHEMIE (Εικ. 5.8) συνδεδεμένο με κυψελίδα μέτρησης τριών ηλεκτροδίων της Metrohm (VA 663) (Εικόνα 5.13). Για τις μετρήσεις στον ηλεκτροχημικό αναλυτή τόσο σε φυσικό pH όσο και σε pH=2, χρησιμοποιήθηκε ποσότητα δείγματος ίση με 25 mL.

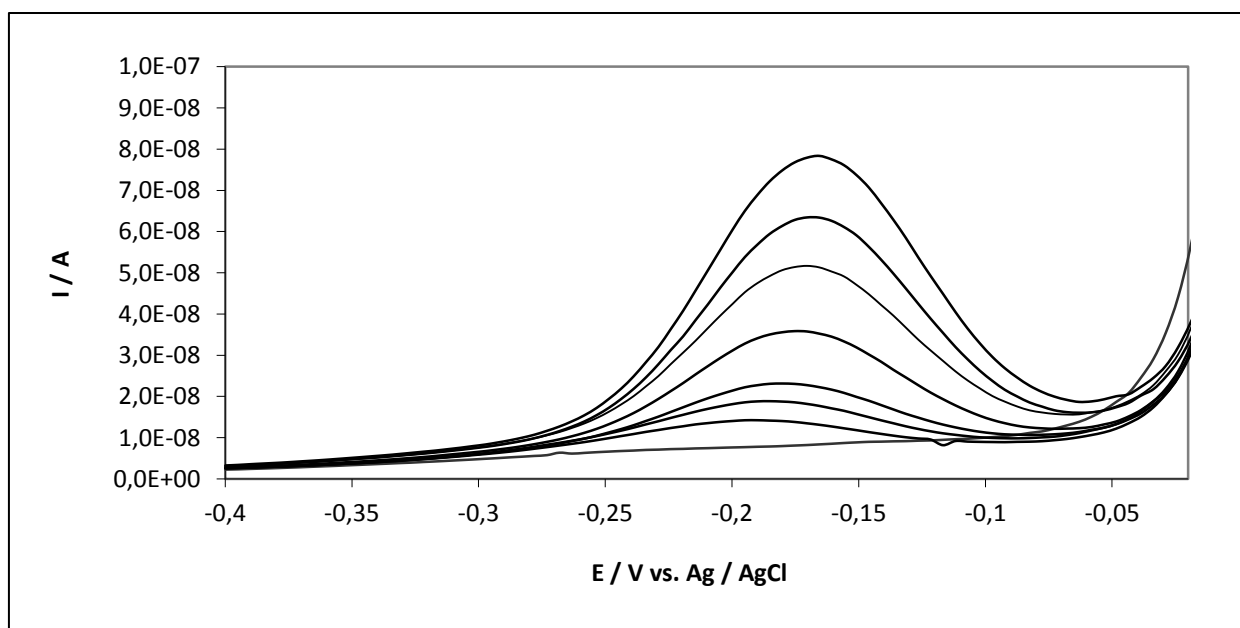


Εικόνα 5.12 κ' 5.13: Ηλεκτροχημικός αναλυτής ECO-CHEMIE συνδεδεμένος με κυψελίδα μέτρησης τριών ηλεκτροδίων της Metrohm (VA 663) (αριστερά) και κυψελίδα μέτρησης ηλεκτροχημικού αναλυτή μαζί με τα ηλεκτρόδια (δεξιά).

Οι πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν στον ηλεκτροχημικό αναλύτη είναι οι ακόλουθες^[19]:

- **Χρόνος απαέρωσης με άζωτο (N₂):** 5 min, έπειτα από την αρχική πλήρωση της κυψελίδας μέτρησης με δείγμα, 15 sec, έπειτα από κάθε προσθήκη προτύπου διαλύματος Cu γνωστής ποσότητας.
- **Πίεση μέσου απαέρωσης:** 1.2 bar
- **Χρόνος απόθεσης:** 180 s
- **Χρόνος εξισορρόπησης (πριν τη μέτρηση):** 30 s
- **Δυναμικό απόθεσης:** -0.06 V
- **Χρόνος διαμόρφωσης:** 0.04 s
- **Διάστημα χρόνου:** 0.31 s
- **Πλάτος διαμόρφωσης:** 25 mV
- **Βήμα δυναμικού:** 5 mV

Για κάθε δείγμα που αναλύθηκε ελήφθησαν οι καμπύλες τιτλοδότησης της συγκέντρωσης του προστιθέμενου χαλκού ($Cu_{added}/\mu g/L$) (άξονας χ) συναρτήσει της έντασης του ρεύματος (i/A) (άξονας ψ) για τα δείγματα σε φυσικό pH και pH=2 (σχήμα 5.5).



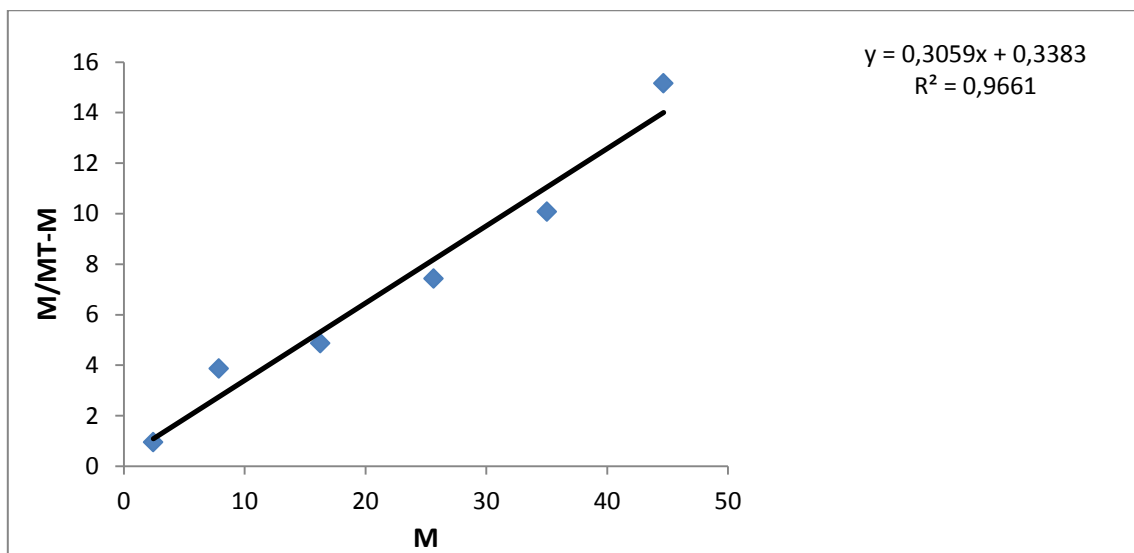
Σχήμα 5.5: Βολταμμογραφήματα διαδοχικών προσθηκών πρότυπου διαλύματος ιόντων χαλκού για το δείγμα SML από την Πάχη (4-7-2013) σε φυσικό pH. Η πρώτη καμπύλη είναι χωρίς προσθήκη χαλκού, και ακολουθούν οι προσθήκες των 5, 7, 10, 20, 30, 40, 50 $\mu g/L$ χαλκού.

Οι συγκεντρώσεις της συμπλεκτικής ικανότητας και οι τιμές της αντίστοιχης σταθεράς σχηματισμού των συμπλόκων χαλκού των δειγμάτων που αναλύθηκαν υπολογίστηκαν με εφαρμογή του διαγράμματος Ruzic^[250]. Πιο συγκεκριμένα, λαμβάνεται αρχικά η ευθεία καμπύλη του λόγου $M/(M_T - M)$ (άξονας ψ) ως προς M (άξονας χ) (Σχήμα) όπου M το ελεύθερο μεταλλικό ιόν και $M_T - M$ το συμπλεγμένο μέταλλο (M_T είναι η συνολική ποσότητα του μετάλλου).^{[250],[251]}

Η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό είναι η εξής:

$$[Cu]/[CuL] = [Cu]/CuCC + 1/KCuCC$$

όπου $[Cu]$ η συγκέντρωση του ιόντος χαλκού που ανιχνεύεται από την ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία, $[CuL]$ η συγκέντρωση του ιόντος χαλκού που βρίσκεται σε σύμπλοκο με τον υποκαταστάτη L , $CuCC$ η ολική συγκέντρωση των συμπλεκτικών υποκαταστατών (συμπλεκτική ικανότητα) και K η φαινομενική σταθερά σχηματισμού. Η σταθερά σχηματισμού (K_{app}) προσδιορίζεται από την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας (τεταγμένη = $1/K_{app} CuCC$), ενώ από την κλίση της ευθείας (κλίση = $1/CuCC$) προσδιορίζεται η συμπλεκτική ικανότητα των ιόντων χαλκού.



Σχήμα 5.6: Διάγραμμα Ruzic για το δείγμα SML της Πάχης (Νοέμβριος 2012). Ευθεία καμπύλη του λόγου $M/MT-M$ (του ελεύθερου ιοντικού χαλκού προς τον συμπλεγμένο) ως προς M (τον ελεύθερο ιοντικό χαλκό)

5.3.2 Προσδιορισμός των επιφανειακά-δραστικών ενώσεων

Ο προσδιορισμός των επιφανειακά δραστικών ενώσεων στο θαλασσινό νερό πραγματοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη με τη χρήση βολταμμετρίας εκλεκτικής φάσης εναλλασσομένου ρεύματος (PSACV – Phase Selective Alternating Current Voltammetry) με ηλεκτρόδιο υδραργύρου, η οποία έχει εφαρμοστεί επανειλημμένως στη μελέτη των φυσικών υδάτων [138],[252],[253]. Η βολταμμετρία εκλεκτικής φάσης εναλλασσομένου ρεύματος επιτρέπει τον προσδιορισμό είτε του ρεύματος χωρητικότητας i_c (που απαιτείται για την ανάπτυξη συγκεκριμένου δυναμικού στο ηλεκτρόδιο, αντικατοπτρίζοντας την ηλεκτρική στοιβάδα στη μεσεπιφάνεια του ηλεκτροδίου και του διαλύματος) είτε του φαρανταϊκού ρεύματος i_F (που αντιπροσωπεύει την ένταση του ρεύματος που απαιτείται για τη μεταφορά ηλεκτρονίων στη μεσεπιφάνεια), διότι το ρεύμα χωρητικότητας i_c βρίσκεται συνεχώς σε διαφορά φάσης 90° με το εφαρμοζόμενο δυναμικό ενώ το φαρανταϊκό ρεύμα i_F βρίσκεται σε συμφωνία φάσης. [254]

Τα οργανικά μόρια που προσροφώνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου υδραργύρου έχουν μικρότερη διηλεκτρική σταθερά από τα μόρια του νερού, προκαλώντας την ελάττωση της ηλεκτρικής χωρητικότητας της διπλοστοιβάδας. Η ολική χωρητικότητα, C , της μεσεπιφάνειας του ηλεκτροδίου και του διαλύματος δίνεται από τη σχέση:

$$\Theta = (C_0 - C_\theta) / (C_0 - C_{org}) \quad (5.2)$$

όπου Θ ($\Theta = \Gamma / \Gamma_{max}$) είναι η κάλυψη της επιφάνειας του ηλεκτροδίου από την προσροφούμενη σε αυτή οργανική ύλη, ενώ οι δείκτες «0», « θ » και «org» αναφέρονται σε μηδενική, μερική ή πλήρη κάλυψη αντιστοίχως της επιφάνειας του ηλεκτροδίου από οργανικά μόρια. Το ρεύμα χωρητικότητας i_c είναι ανάλογο της ολικής χωρητικότητας C και συγκεκριμένα ισχύει:

$$\Theta = (i_{c,0} - i_{c,\theta}) / (i_{c,0} - i_{c,org}) \quad (5.3)$$

Οι μετρήσεις εκτός φάσης έχουν βρει ευρεία εφαρμογή στη μελέτη επιφανειακά δραστικών ουσιών σε θαλάσσια και μη συστήματα ^{[138],[211],[252]}. Η μείωση του ρεύματος χωρητικότητας παρουσία επιφανειακά δραστικού οργανικού υλικού σε τιμή μικρότερη από αυτή του καθαρού ηλεκτρολύτη αποτελεί μέτρο της ποσότητας του υλικού αυτού που προσροφάται επάνω στο ηλεκτρόδιο^[254] και μπορεί να εκφραστεί ποσοτικά ως η ισοδύναμη ποσότητα μιας επιλεγμένης επιφανειακά δραστικής ένωσης (SAS). Επομένως, η ενεργότητα των μετρούμενων επιφανειακά δραστικών ενώσεων εκφράζεται ως ισοδύναμη μιας πρότυπης ένωσης, στη συγκεκριμένη περίπτωση ισοδύναμης σε mg/L της μη ιονικής επιφανειακά δραστικής ένωσης Triton-X-100¹. Το σχήμα των βολταμμογραφημάτων του ρεύματος χωρητικότητας ως προς το εφαρμοζόμενο δυναμικό είναι χαρακτηριστικό της προσδιοριζόμενης ουσίας^[138].

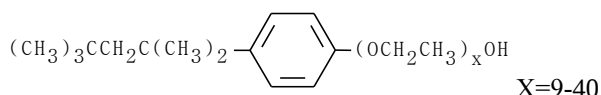
Αρχή μεθόδου: Η επιφάνεια της σταγόνας υδραργύρου είναι φορτισμένη σε υδατικά διαλύματα αλλά όταν το δυναμικό μεταβάλλεται προς αρνητικότερες τιμές τότε σε συγκεκριμένη τιμή του εφαρμοζόμενου δυναμικού το φορτίο στην επιφάνεια του υδραργύρου μηδενίζεται. Το δυναμικό αυτό χαρακτηρίζεται ως ηλεκτροχημικό μέγιστο (ECM – Electro Capillary Maximum) του υδραργύρου και είναι περίπου ίσο με -0.6 V ως προς ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl σε διάλυμα 0.55 M NaCl που αντιστοιχεί σε νερό αλατότητας 38 psu. Μεταβάλλοντας το δυναμικό στο ηλεκτρόδιο υδραργύρου μεταβάλλεται επίσης ο τύπος της οργανικής ύλης που προσροφάται στην επιφάνειά του.

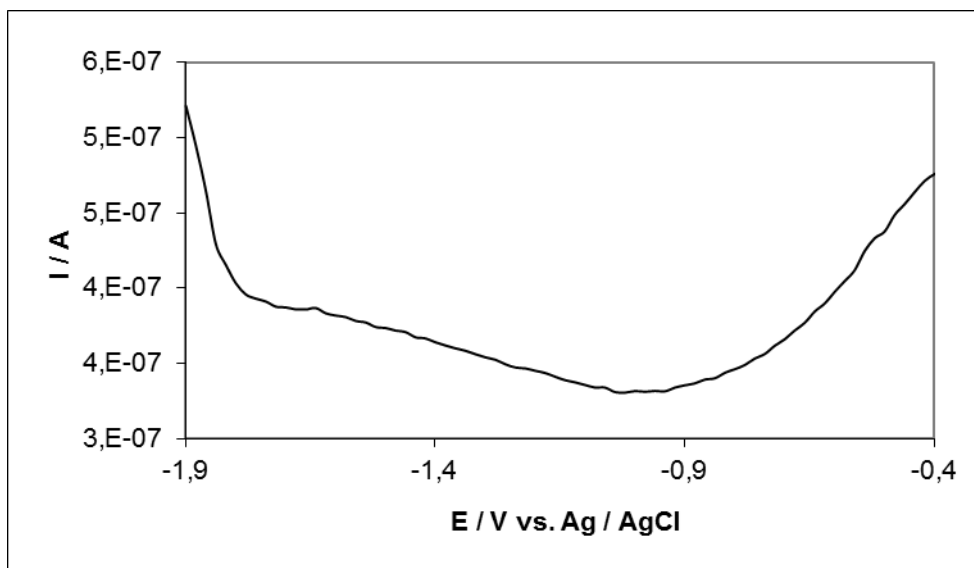
Χρησιμοποιούμενο όργανο: Χρησιμοποιήθηκε πολαρογράφος Eco Chemie (The Netherlands) συνδεδεμένος με κυψελίδα τριών ηλεκτροδίων Metrohm (VA 663, Metrohm stand, Switzerland).

Πειραματική διαδικασία: Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των επιφανειακά δραστικών ενώσεων στα δείγματα, πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση μέσω της μη ιονικής ένωσης Triton-X-100. Κατά συνέπεια, η ενεργότητα των μετρούμενων επιφανειακά δραστικών ενώσεων εκφράζεται ως ισοδύναμη της πρότυπης αυτής ένωσης.

Οι πειραματικές συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν στις μετρήσεις ήταν: συχνότητα 77Hz, παλμός 10 mV και διαφορά φάσης 90° ώστε να μετράται μόνο το ρεύμα χωρητικότητας (i_c) ως προς το εφαρμοζόμενο δυναμικό (E). Η επιφάνεια της σταγόνας υδραργύρου ήταν 0.0054 cm². Το δυναμικό προσρόφησης της οργανικής ύλης στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ήταν -0.6 V ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/AgCl, τιμή που βρίσκεται κοντά στο σημείο μηδενικής φόρτισης του υδραργύρου, όπου λαμβάνει χώρα προσρόφηση αφόρτιστων, υδρόφοβων κυρίως, μορίων. Ο συνολικός χρόνος προσρόφησης που τηρήθηκε ήταν 60 sec ακολουθούμενος από μια περίοδο ηρεμίας 10 sec και στη συνέχεια σάρωση των δυναμικών προς αρνητικές τιμές, με σύγχρονη καταγραφή της καμπύλης του ρεύματος χωρητικότητας (i_c) ως προς το δυναμικό (E). Διάλυμα 0.55 M NaCl χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρολύτης.

¹ Triton-X-100:





Σχήμα 5.6: Γράφημα από τον προσδιορισμό των SAS για το δείγμα του Λουτρόπυργου (SML, 4-7-2013, διηθημένο)

5.3.3 Προσδιορισμός των διαφανών εξωπολυμερών σωματιδίων (TEP)

Οι συγκεντρώσεις των διαφανών εξωπολυμερών σωματιδίων (TEP) μετρήθηκαν σύμφωνα με τη φωτομετρική μέθοδο των Passow and Alldredge (1995) καθώς επίσης και μικροσκοπικά με την οπτικοποίηση των TEP.

Η φωτομετρική μέθοδος πλεονεκτεί έναντι της μικροσκοπικής, η οποία είναι λιγότερο ακριβής καθώς επηρεάζεται από τις αλλαγές στα σχήματα των TEP και είναι περισσότερο χρονοβόρα, ενώ η ολική αφθονία και το μέσο μέγεθος των TEP είναι μικρότερα σε δείγματα πεδίου καθιστώντας δυσχερέστερη την καταμέτρησή τους. Εάν όμως θέλουμε να παρατηρήσουμε την κατανομή του μεγέθους των TEP είναι προτιμότερο να επιλέξουμε τη μικροσκοπική μέθοδο.^{[102],[157]}

A.) Φωτομετρική μέθοδος προσδιορισμού των TEP

Αρχή μεθόδου: Σύμφωνα με τη συγκεκριμένη ημιποσοτική μέθοδο τα TEP προσδιορίζονται χρωματομετρικά με χρώση τους με δ/μα Alcian blue, μέσω της οποίας διακρίνονται επί του ηθμού με τη μορφή ινιδίων, δίσκων ή μεμβρανών μήκους έως 100 μm. Οι πλευρικές αλυσίδες της χρωστικής αντιδρούν με τις όξινες ομάδες των πολυσακχαριτών παράγοντας ένα αδιάλυτο, μη ιονικό έγχρωμο προϊόν. Παρόλα αυτά ο ακριβής μηχανισμός της αντίδρασης μεταξύ της χρωστικής και του υποστρώματος δεν είναι απόλυτα κατανοητός (Passow and Alldredge, 1995). Η χρωστική ένωση αναδιαλύεται στη συνέχεια και μετράται φασματοφωτομετρικά. Βασικό μειονέκτημα της μεθόδου συνιστά ο ημιποσοτικός χαρακτήρας της, καθώς ο προσδιορισμός είναι έμμεσος, δηλαδή η μέτρηση βασίζεται σε ικανότητα χρώσης (δηλαδή η απορροφώμενη ποσότητα της χρωστικής συνδέεται με το βάρος ενός πολυσακχαρίτη).^{[157],[255]}

Πειραματική Διαδικασία: Ποσότητα δείγματος θαλασσινού νερού όγκου 100 mL διηθείται ήπια υπό σταθερό κενό από πολυανθρακικά φίλτρα (PC filters) Millipore 0.4 μm . Τα σωματίδια που συλλέγονται στον ηθμό υφίστανται χρώση για χρονικό διάστημα μικρότερο των 2 sec με 0.5 mL υδατικού διαλύματος alcian blue (8GX) σε οξικό οξύ. Μετά τη χρώση, ο ηθμός εκπλένεται μία φορά με απεσταγμένο νερό προκειμένου να απομακρυνθεί η περίσσεια της χρωστικής και εμβαπτίζεται για 2 h σε 6 mL H_2SO_4 80%. Η απορρόφηση του προκύπτοντος διαλύματος μετράται κατόπιν στα 787 nm σε κυψελίδα οπτικής διαδρομής 1 cm ως προς απεσταγμένο νερό. Χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο UV διπλής δέσμης Cary-1E Varian. Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού εκφράζονται σε μg xanthan equiv/L.

Όσον αφορά την ακρίβειά της, η μέθοδος είναι ημι-ποσοτική και η υπολογιζόμενη τυπική απόκλιση παρουσιάζει διακυμάνσεις, αλλά είναι συνήθως μικρότερη από 10%. Το όριο ανίχνευσης της μεθόδου υπολογίστηκε σε 5 μg Gum Xanthan equiv./L.^[170]

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν τα εξής:

✚ Alcian blue

Υδατικό διάλυμα της χρωστικής ένωσης Alcian blue (Fluca) συγκέντρωσης 0.02% σε 0.06% CH_3COOH . Το pH του διαλύματος θα πρέπει να είναι 2.5 (ρύθμιση με προσθήκη HCl ή NaOH). Η χρωστική του ενεργότητα μεταβάλλεται με την παραμονή και γι' αυτό θα πρέπει να βαθμονομείται σε κάθε παρτίδα δειγμάτων.

✚ H_2SO_4 80%. Φυλάσσεται από την υγρασία

✚ Πρότυπο διάλυμα βαθμονόμησης Gum Xanthan (GX)

Διαλύονται 15 mg GX σε 200 mL απεσταγμένου νερού. Το διάλυμα ομογενοποιείται σε συσκευή άλεσης ιστών, αναμιγνύεται για 30 min και ομογενοποιείται ξανά με σκοπό την καταστροφή των σωματιδίων γέλης που σχηματίζονται.

Ο υπολογισμός των συγκεντρώσεων των TEP πραγματοποιείται με τη βοήθεια καμπύλης αναφοράς, η οποία κατασκευάζεται με διήθηση διαφορετικών ποσοτήτων του προτύπου διαλύματος βαθμονόμησης του GX. Διηθούνται δηλαδή από 0.5 έως 3.0 mL του προτύπου διαλύματος, πραγματοποιείται χρώση με alcian blue, αναδιάλυση του τελευταίου σε H_2SO_4 80% και μέτρηση της απορρόφησης του προκύπτοντος διαλύματος στα 787 nm, σύμφωνα με το πρωτόκολλο που περιγράφηκε παραπάνω. Ταυτόχρονα, προκειμένου να υπολογιστεί το ξηρό βάρος που αντιστοιχεί σε κάθε κλάσμα του προτύπου διαλύματος που διηθείται για την κατασκευή της καμπύλης, διηθούνται αντίστοιχοι όγκοι σε προζυγισμένα φίλτρα και υπολογίζεται εκ διαφοράς η ποσότητα του GX που έχει κατακρατηθεί στο φίλτρο. Η μάζα αυτή του GX είναι που χρησιμοποιείται για την κατασκευή της καμπύλης αναφοράς. Σε τιμές απορρόφησης μικρότερες του ~ 0.4 , η απορρόφηση συνδέεται γραμμικά με την ποσότητα του GX.

Τα χρησιμοποιούμενα υαλικά και οι κυψελίδες μέτρησης καθαρίζονται με 10% HCl για 12 h και κατόπιν εκπλύνονται με νερό Milli-Q. Ακολουθεί θέρμανσή τους για 3h στους 500°C.

Στους υπολογισμούς για την εξαγωγή της συγκέντρωσης των TEP στα δείγματα θαλασσινού νερού χρησιμοποιούνται οι εξής παράμετροι:

Ο συντελεστής βαθμονόμησης f_x που υπολογίζεται συσχετίζοντας τις μετρήσεις ξηρού βάρους των σωματιδίων GX που κατακρατώνται στο φίλτρο με τη χρωστική ενεργότητά τους, σύμφωνα με τη σχέση (5.4):

$$f_x = W * [(est_{787} - C_{787}) * V_{st}^{-1}]^{-1} \quad (5.4)$$

όπου W είναι το ξηρό βάρος του προτύπου (μg/L), est_{787} η μέση απορρόφηση, C_{787} η απορρόφηση του τυφλού και V_{st} ο όγκος σε L του διαλύματος που διηθήθηκε για τη χρώση. Ο παράγων βαθμονόμησης μπορεί επίσης να υπολογιστεί από την κλίση της καμπύλης βαθμονόμησης η οποία προκύπτει μέσω εφαρμογής της μαθηματικής θεώρησης των ελαχίστων τετραγώνων. Συγκεκριμένα, η κλίση της καμπύλης ισούται με το αντίστροφο του συντελεστή βαθμονόμησης (f_x^{-1}).

Η συγκέντρωση των TEP (C_{TEP}) που εκφράζεται ως ισοδύναμο του GX (μg/L) και υπολογίζεται από τη σχέση (5.5):

$$C_{TEP} = (E_{787} - C_{787}) * V_f^{-1} * f_x \quad (5.5)$$

όπου E_{787} είναι η απορρόφηση του δείγματος, C_{787} είναι η απορρόφηση του τυφλού, V_f ο όγκος του δείγματος που διηθήθηκε σε λίτρα και f_x ο παράγων βαθμονόμησης σε μg.

Το περιεχόμενο σε άνθρακα (TEP - C) των TEP μπορεί να υπολογιστεί μέσω του χρωματομετρικού προσδιορισμού, σύμφωνα με τη σχέση (5.6):

$$TEP - C = 0.75 * TEP_{colour} \quad (5.6)$$

όπου το περιεχόμενο των TEP σε άνθρακα (TEP - C) δίνεται σε μg και το TEP_{colour} σε μg xanthan equiv^[255]. Η εμπειρική αυτή σχέση ενέχει την παραδοχή ότι η πολυσακχαριτική σύνθεση των TEP είναι παραπλήσια με εκείνη της μάζας που ελευθερώνεται από το μίγμα των διατόμων στα οποία βασίζεται η εξαγωγή της. Η αναλογία μεταξύ TEP - C (μg) και TEP (μg xanthan equiv) κυμάνθηκε μεταξύ 0.51 και 0.88 μεταξύ τριών ειδών διατόμων που εξετάστηκαν.^[255]

B.) Μικροσκοπική μέθοδος προσδιορισμού των TEP (οπτικοποίηση)

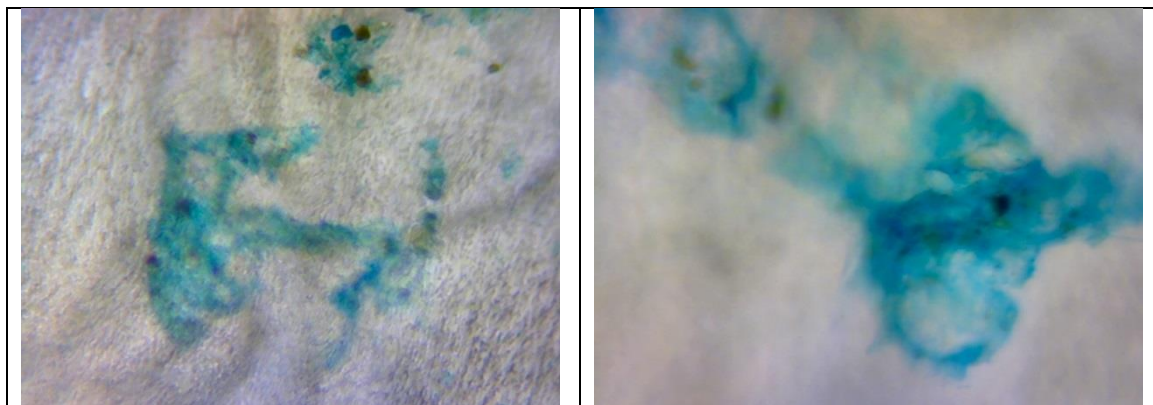
Για την οπτικοποίηση των TEP 100 ml από κάθε δείγμα διηθήθηκαν από πολυανθρακικά φίλτρα (PC filters) Millipore 0.4 μm, προσεχτικά σε χαμηλή πίεση (< 100 mbar) και στη συνέχεια έγινε χρώση των ηθμών με δ/μα Alcian blue όπως περιγράφηκε πιο πάνω και ξεπλύθηκαν με 2 ml Mili-Q προκειμένου να απομακρυνθεί η περίσσεια της χρωστικής. Στη συνέχεια οι ηθμοί τοποθετήθηκαν σε καλύπτρες Cytoclearslide (Clearing Slides, GE Osmonics Lab store) και έγινε προσθήκη μιας σταγόνας immersion oil. Όλα τα TEP φίλτρα παρασκευάστηκαν εις τριπλούν. Οι καλυπτρίδες φυλάσσονταν στην κατάψυξη στους -20 °C στο σκοτάδι και αναλύθηκαν εντός 6 βδομάδων. Τα TEP φίλτρα μεταφέρθηκαν στη

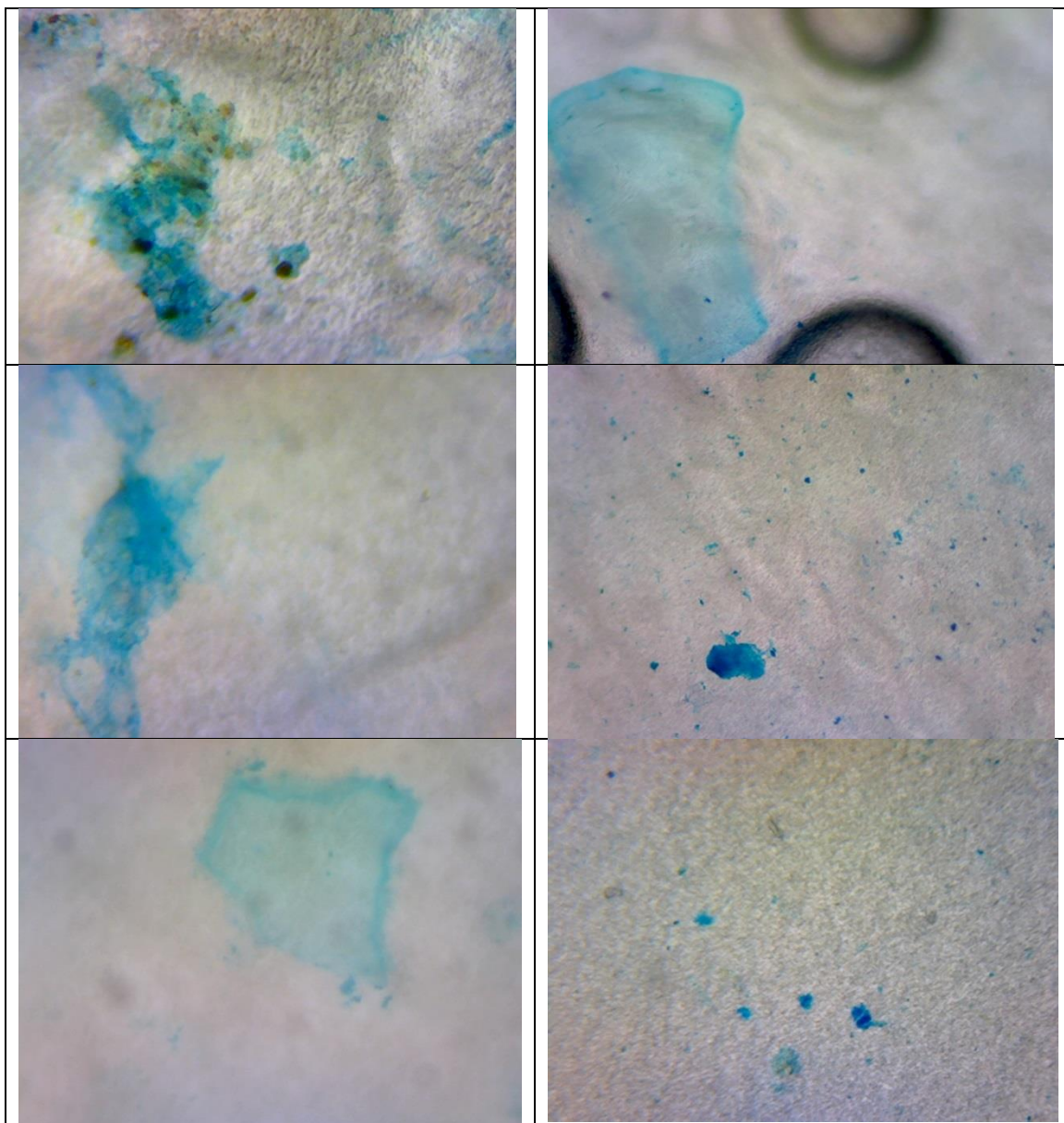
συνέχεια σε μικροσκόπιο OPTICA και φωτογραφήθηκαν με την βοήθεια μιας ψηφιακής κάμερας Celestron συνδεδεμένης με ηλεκτρονικό υπολογιστή. Περίπου 25 καρέ ανα φίλτρο επιλέχθηκαν σε μια διατομή του φίλτρου και ψηφιοποιήθηκαν με τη βοήθεια του WCIF ImageJ λογισμικού. Οι σύνθετες εικόνες χωρίστηκαν σε κόκκινο, πράσινο και μπλε συστατικά (RGB Split) χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα ανάλυσης εικόνας WCIF ImageJ (πρόγραμμα ελεύθερης χρήσης που αναπτύχθηκε στο Εθνικό Ινστιτούτο Υγείας των ΗΠΑ, <http://www.uhnresearch.ca/facilities/wcif/fdownload.html>). Το κόκκινο τμήμα αναδεικνύει το μπλε-χρωματισμένο TEP και χρησιμοποιήθηκε στη περαιτέρω ανάλυση. Τα TEP με εμβαδό μεγαλύτερο από 0.2mm^2 καταμετρήθηκαν και ταξινομήθηκαν σε ομάδες ανάλογα με το μέγεθος.

Η ισοδύναμη σφαιρική διάμετρος (ESD) υπολογίστηκε για τα μεμονωμένα σωματίδια από το εμβαδό, με αποτέλεσμα να ταξινομηθούν σε ομάδες των 0.5-90 mm (ESD). Η συγκέντρωση και το εμβαδό των TEP υπολογίστηκε ημι-αυτόματα μέσω του λογισμικού. Η ισοδύναμη σφαιρική διάμετρος (ESD) και ο ισοδύναμος σφαιρικός όγκος (ESV) των επιμέρους TEP υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις του εμβαδού υποθέτοντας την συμμετρία μίας σφαίρας για τα επιμέρους TEP σωματίδια.^[256]

Τα TEP ταξινομήθηκαν σύμφωνα με το ESD τους σε 20 λογαριθμικές τάξεις μεγέθους. Οι κατανομές μεγέθους των TEP σχηματίστηκαν με τη χρήση power-law σχέση: $dN/d(d_p) = k d_p^\delta$, όπου dN είναι ο αριθμός των σωματιδίων ανα μονάδα όγκου στο εύρος μεγέθους d_p έως $[d_p + d(d_p)]$. Η σταθερά, k , εξαρτάται από τη συγκέντρωση των σωματιδίων και τη φασματική κλίση, δ (με $\delta < 0$), περιγράφει την κατανομή μεγέθους. Αμφότερες οι σταθερές προκύπτουν από τη καμπύλη του $\log[dN/d(d_p)]$ ως προς $\log[d_p]$.

Το δ σχετίζεται με τη κλίση της αθροιστικής κατανομής μεγέθους $N = \alpha d_p^\beta$, $\delta = \beta + 1$. Οι φασματικές κλίσεις δ , χρησιμοποιήθηκαν για να περιγράψουν την κατανομή μεγέθους των TEP, μια αύξηση στο δ οφείλεται στην αύξηση του κλασματος των μεγάλων TEP. Η συγκέντρωση όγκου ορίζεται εδώ ως η μέση όγκος των σωματιδίων που ανήκουν σε μια τάξη μεγέθους στο το δείγμα, μεταβολές της ποσότητας αυτής υποδεικνύουν μερικές αλλαγές στη δυναμική των σωματιδίων λόγω των διαδικασιών συσσωμάτωσης/επιμερισμού.





Εικόνες 5.14 - 5.21: Μικροσκοπική απεικόνιση των διαφανών εξωπολυμερών σωματιδίων (TEP) ύστερα από χρώση τους με δ/μα Alcian Blue, με τη χρήση μικροσκοπίου Optica.

Το περιεχόμενο TEP-C (TEP-C_{micro}, μM) προσδιορίστηκε με τη μικροσκοπική προσέγγιση υποθέτοντας ότι ο όγκος των TEP είναι ανάλογος προς το r^D , όπου r είναι η ισοδύναμη σφαιρική διάμετρος σε μm και D η fractal διάσταση που συνδέεται με τη κατανομή μεγέθους των σωματιδίων. Συνεπώς TEP-C_{micro} υπολογίστηκε από το φάσμα μεγέθους των TEP σύμφωνα με τη εξίσωση που ροτάθηκε από Mari (1999). Για το κάθε δείγμα, το D εξάχθηκε από τη φασματική κλίση, δ , σύμφωνα με την ημι-εμπειρική σχέση^[257]:

$$D = (64 - \delta)/26.2 \quad (5.7)$$

Επομένως, το TEP-C_{micro} υπολογίστηκε από το ιστόγραμμα κατανομής, σύμφωνα με την σχέση:

$$\text{TEP-C}_{\text{micro}} = \alpha/12 \sum n_i r_i^D, \quad (5.8)$$

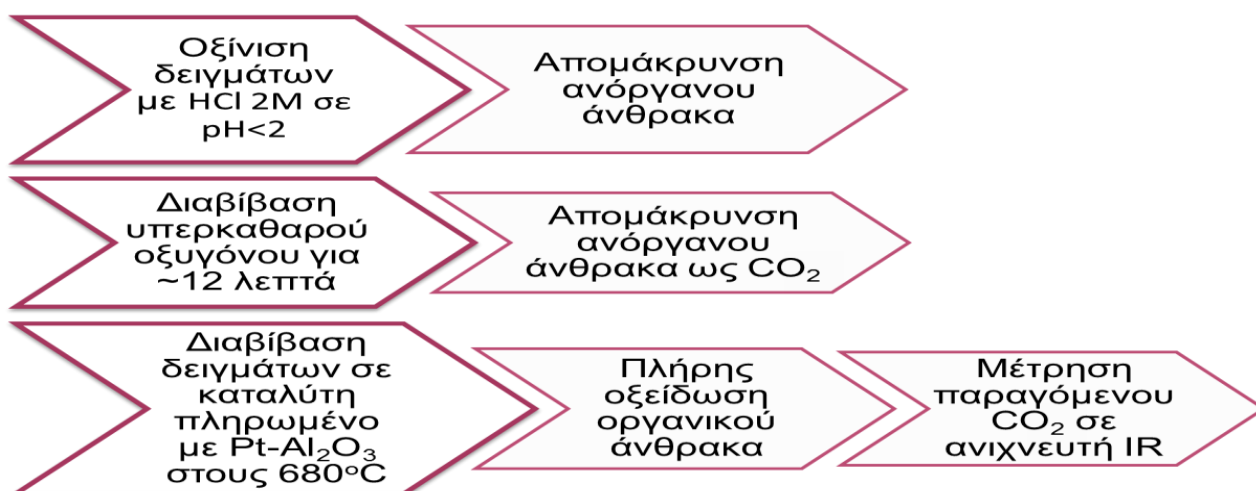
όπου n_i είναι η συγκέντρωση των ΤΕΡ της τάξης μεγέθους i και r_i η μέση ισοδύναμη σφαιρική ακτίνα αντίστοιχα. Η σταθερά, $\alpha = 0.25 \times 10^{-6} \mu\text{g C}$, προσδιορίστηκε από τη Mari (1999).^[258]

5.3.4 Προσδιορισμός του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) και του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC)

Για τον προσδιορισμό του διαλυτού οργανικού άνθρακα εφαρμόστηκε η μέθοδος της καταλυτικής οξείδωσης σε υψηλή θερμοκρασία (HTCO, High Temperature Catalytic Oxidation) (Sugimura and Suzuki 1988) και χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής διαλυτού οργανικού άνθρακα TOC-5000A της Shimadzu.

Τα δείγματα οξυνίστηκαν με HCl 2M σε pH<2 και στη συνέχεια διαβιβάστηκε σε αυτά υπερκάθαρο οξυγόνο για περίπου 12 λεπτά ώστε να απομακρυνθεί πλήρως ο ανόργανος άνθρακας ως CO₂. Έπειτα, τα δείγματα διαβιβάζονται σε καταλύτη πληρωμένο με Pt-Al₂O₃ στους 680 °C. Με αυτή τη διαδικασία, ο οργανικός άνθρακας οξειδώνεται πλήρως και το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται μετράται σε ανιχνευτή IR.

Σχήμα 5.7: Σχηματική αναπαράσταση της πορείας των αναλύσεων για τον προσδιορισμό του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) και του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC)



5.3.5 Προσδιορισμός μόνο- και πολυσακχαριτών

Στην παρούσα εργασία προσδιορίστηκαν οι μόνο και πολυ-σακχαρίτες των δειγμάτων καθώς και τα ολικά σάκχαρα. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για αυτές τις μετρήσεις είναι το φασματοφωτόμετρο UV διπλής δέσμης Cary-1E Varian.

Αρχή μεθόδου: Οι μονοσακχαρίτες που βρίσκονται εν διαλύσει σε υδατικά δείγματα ή τα μη ανάγοντα σάκχαρα και οι πολυσακχαρίτες που μετατρέπονται σε ανάγοντα σάκχαρα κατόπιν υδρόλυσης των γλυκοσιδικών δεσμών τους υφίστανται αντίδραση οξείδωσης σε αλκαλικό pH, κατά την οποία ο τρισθενής σίδηρος (Fe³⁺) μετατρέπεται σε δισθενή (Fe²⁺). Ο

δισθενής σίδηρος προσδιορίζεται στη συνέχεια φασματοφωτομετρικά μετά από συμπύκνωση με το χρωμογόνο 2,4,6-τριπυδyl-s-τριαζίνη (TPTZ) δίνοντας ιώδες χρώμα λόγω του σχηματισμού του $\text{Fe}(\text{TPTZ})_2^{2+}$. Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονται με νερό milli-Q.

Πειραματική διαδικασία: Χρησιμοποιήθηκαν τρία αντιδραστήρια (Α, Β, Γ) τα οποία παρασκευάστηκαν ως εξής:

A Σιδηρικυανιούχο κάλιο 0.7 μM

400 mg NaOH, 20 g Na_2CO_3 και 230 mg $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ανά λίτρο διαλύματος σε νερό milli-Q.

B Χλωριούχος τρισθενής σίδηρος

42 g κιτρικό οξύ, 164 g CH_3COONa (άνυδρο) και 300 g CH_3COOH ανά λίτρο διαλύματος σε νερό milli-Q. Στη συνέχεια, 32.4 mg FeCl_3 (άνυδρου) διαλύονται σε 100 ml του διαλύματος αυτού. Μετά την προσθήκη του FeCl_3 το αντιδραστήριο Β μπορεί να χρησιμοποιηθεί για 2 ημέρες.

Γ TPTZ (2,4,6 τριπυδyl-s-τριαζίνη) 2.5 mM

0.78 mg ανά ml σε οξικό οξύ 3M. Το αντιδραστήριο Γ είναι σταθερό για τουλάχιστον 1 εβδομάδα.

1 mL θαλασσινού νερού, προϊόν υδρόλυσης αυτού ή προτύπου διαλύματος αναγόντων σακχάρων αναμιγνύεται εντός δοκιμαστικού σωλήνα με 1mL αντιδραστηρίου Α και τοποθετείται για 10 min σε ζέον υδρόλουτρο. Έπειτα, 1 mL του αντιδραστηρίου Β και 1 mL του αντιδραστηρίου Γ προστίθενται αμέσως και το διάλυμα αναδεύεται σε αναδευτήρα Vortex. Μετά την πάροδο 30 min η απορρόφηση του διαλύματος μετράται στα 595 nm σε κυψελίδα οπτικής διαμέτρου 20 mm ως προς απεσταγμένο νερό. Η απορρόφηση του τυφλού δείγματος σε θαλασσινό νερό απηλλαγμένο σακχάρων ή νερό Milli-Q αφαιρείται από τις απορροφήσεις δειγμάτων και προτύπων πριν τον υπολογισμό του περιεχομένου των μονοσακχαριτών στο δείγμα μέσω της καμπύλης αναφοράς.

Τα αποτελέσματα του προσδιορισμού εκφράζονται σε $\mu\text{mol C/L}$, δηλαδή $\mu\text{moles γλυκόζης-C/L}$. Η μονάδα $\mu\text{g γλυκόζης/L}$ προκύπτει με πολλαπλασιασμό της μονάδας $\mu\text{mol C/L}$ επί 30. Η ακρίβεια της μεθόδου είναι 5-10% και δίνεται ως συντελεστής διακύμανσης.^{[259],[260]}

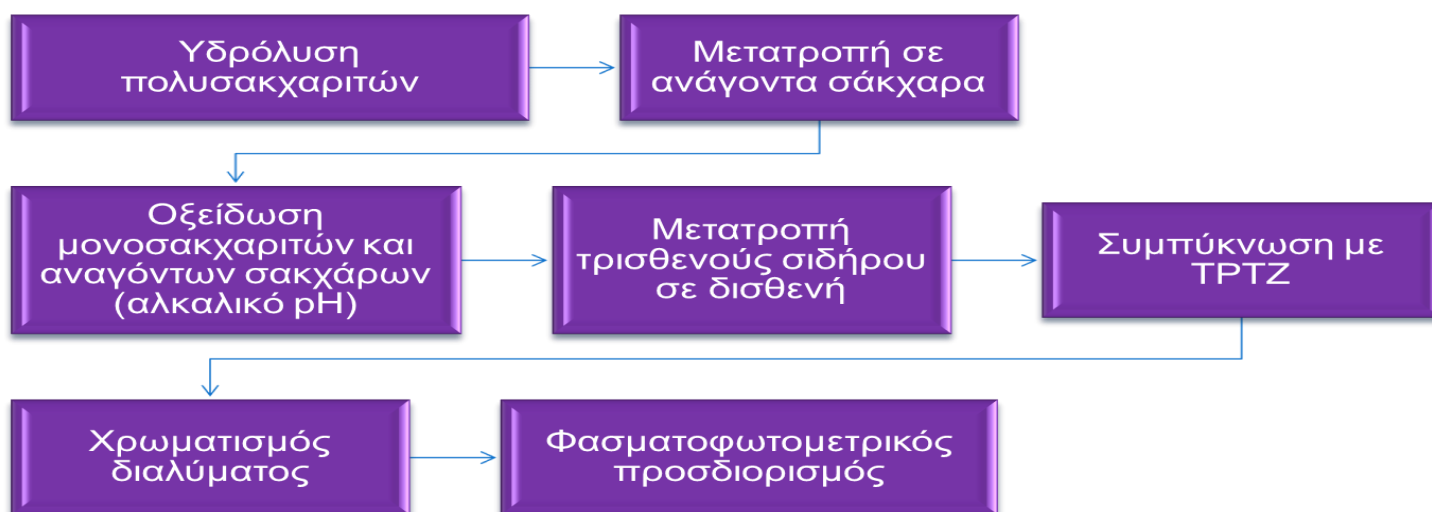
Για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων χρησιμοποιείται καμπύλη αναφοράς η οποία κατασκευάζεται με κατάλληλες αραιώσεις πυκνού προτύπου διαλύματος γλυκόζης συγκέντρωσης 10 mg/L, το οποίο παρασκευάζεται με τη διάλυση γλυκόζης που έχει απαλλαγεί από την υγρασία κατόπιν παραμονής σε ξηραντήρα κενού για 24h. Από το πυκνό πρότυπο διάλυμα παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης 0.25, 0.5, 1.0 και 2.0

mg/L ισοδύναμα με 8.33, 16.67, 33.33 και 66.67 $\mu\text{moles C}$ ανά λίτρο. Η καμπύλη αναφοράς χρησιμοποιείται στον υπολογισμό του περιεχομένου των δειγμάτων σε μονοσακχαρίτες.

Τα χρησιμοποιούμενα υαλικά και οι κυψελίδες μέτρησης καθαρίζονται με 10% HCl για 12h και κατόπιν εκπλύνονται με νερό Milli-Q. Ακολουθεί θέρμανσή τους για 3h στους 500°C.

Για την υδρόλυση των δειγμάτων με σκοπό τον προσδιορισμό των πολυσακχαριτών εκ διαφοράς των μονοσακχαριτών από τα ολικά σάκχαρα, 4 mL δείγματος θαλασσινού νερού και 0.4 mL 1M HCl εισάγονται σε υάλινες αμπούλες χωρητικότητας 10 mL. Οι αμπούλες σφραγίζονται και τοποθετούνται σε πυριαντήριο στους 150°C για 1h. Κατόπιν ολοκλήρωσης της υδρόλυσης, οι αμπούλες ψύχονται προτού ανοιχθούν και το περιεχόμενό τους εξουδετερώνεται με 1M NaOH και ζυγίζονται. Το δείγμα αναλύεται όπως περιγράφηκε προηγουμένως. Η συγκέντρωση των πολυσακχαριτών υπολογίζεται με αφαίρεση του περιεχομένου των μονοσακχαριτών με χρήση της καμπύλης αναφοράς η οποία βασίζεται στο μονομερές της γλυκόζης. Ταυτόχρονα, οι συγκεντρώσεις των πολυσακχαριτών διορθώνονται λόγω της αραίωσης που υφίσταται το δείγμα κατά την υδρόλυση λόγω της προσθήκης του HCl και κατόπιν του NaOH, με πολλαπλασιασμό της τελικής τους συγκέντρωσης επί 1.2.^[261]

Σχήμα 5.8: Σχηματική αναπαράσταση της πορείας των αναλύσεων για τον προσδιορισμό των μόνο- και πολυσακχαριτών



5.3.6 Προσδιορισμός της χλωροφύλλης-α στο θαλασσινό νερό

Ο προσδιορισμός της χλωροφύλλης α στο θαλασσινό νερό πραγματοποιήθηκε φασματοφωτομετρικά, σύμφωνα με τη μέθοδο που προτάθηκε αρχικά από τους Strickland and Parsons (1968)^[262]. Χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο UV διπλής δέσμης Cary-1E Varian.

Αρχή μεθόδου: Τα φυτοπλαγκτονικά κύτταρα δείγματος θαλασσινού νερού που περιέχουν χλωροφύλλη α συγκρατώνται επί κατάλληλου ηθμού και η χρωστική παραλαμβάνεται με την επίδραση διαλύματος ακετόνης. Το προκύπτον διάλυμα

φωτομετράται και από την απορρόφηση του υπολογίζεται η ποσότητα της χλωροφύλλης α στο δείγμα.

Πειραματική διαδικασία: Για την παραλαβή της χρωστικής, οι ηθμοί (παράγραφος 6.1, σχήμα 6.1) αλέθονται και εμβαπτίζονται σε 10 mL ακετόνη 90% για περίπου 20 h υπό ψύξη, σε απόλυτο σκοτάδι. Κατόπιν φυγοκέντρωσης, η απορρόφηση του υπερκρεμμένου διαλύματος μετράται σε κυψελίδα οπτικής διαδρομής 5 cm στα μήκη κύματος των 665 and 750 nm ως προς 90% ακετόνη σαν διάλυμα αναφοράς. Προστίθενται κατόπιν μερικές σταγόνες HCl 1:1 στην κυψελίδα, το διάλυμα αναδεύεται και η μέτρηση επαναλαμβάνεται στα ίδια μήκη κύματος. Η ίδια διαδικασία εκτελείται ταυτόχρονα και για τυφλό δείγμα, για το οποίο οι τιμές της απορρόφησης που λαμβάνονται πριν και μετά την προσθήκη διαλύματος HCl στα 665 και 750 nm αφαιρούνται από τις αντίστοιχες κάθε δείγματος.

5.3.7 Προσδιορισμός της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης

Η αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη (suspended particulate matter; spm) προσδιορίστηκε με διήθηση των δειγμάτων από φίλτρα κυτταρίνης Millipore (0.45 μm μέγεθος πόρων: διαμέτρου 47 mm) μέσα σε μια στρωτή ροή cabinet. Η αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη που κατακρατήθηκε στα φίλτρα ξηράνθηκε στη συνέχεια σε ξηραντήρα μέχρι σταθερού βάρους και μετά από ζύγιση τους έγινε ο προσδιορισμός της spm.

5.3.8. Προσδιορισμός του λόγου ισοτοπικής σύστασης ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$)*

*Ο προσδιορισμός του λόγου ισοτοπικής σύστασης ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$) πραγματοποιήθηκε από την dr. Ελισάβετ Ντότσικα και τον φοιτητή του χημικού Πέτρο Κάραλη στο Ινστιτούτο Νανοεπιστημών και Νανοτεχνολογίας του Δημόκριτου.

Οι τιμές $\delta^{18}\text{O}$ του θαλασσινού νερού στα δείγματα SML και ULW προσδιορίστηκαν από το CO_2 που εξισορροπείται από το νερό.^[263] Οι τιμές $\delta^2\text{H}$ μετρήθηκαν από το H_2 που παράγεται με την μέθοδο αναγωγής του Zn.^[264] Ο διαλυτός ανόργανος άνθρακας στο θαλασσινό νερό, για την ανάλυση του ^{13}C , συλλέχθηκε ως BaCO_3 ίζημα. Ο προσδιορισμός των διαφορετικών λόγων ισοτόπων έχει τις ακόλουθες ακρίβειες: $\pm 1\text{‰}$ για το $\delta^2\text{H}$, $\pm 0.1\text{‰}$ για το $\delta^{18}\text{O}$, $\pm 0.2\text{‰}$ για το $\delta^{13}\text{C}$. Η ισοτοπική ανάλυση πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το όργανο Delta V plus IRMS (Φασματόμετρο μάζας λόγου ισοτόπων) συζευγμένο με Αέριο Bench II (για το ^{18}O και ^2H) και Flash Στοιχειακό Αναλυτή (για το ^{13}C) (Thermo Electron Corporation, Finnigan).

Η ισοτοπική σύσταση (^2H , ^{18}O , ^{13}C) υποδεικνύεται με το σύμβολο δ , έναντι του VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) και του CDT (Pee Dee Belemnite) προτύπου ως:

$$\delta = [(R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}) / R_{\text{standard}}] * 1000$$

όπου R_{sample} and R_{standard} είναι αντίστοιχα ισοδύναμα με τους λόγους $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ και $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ του δείγματος και του προτύπου.

6. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Φυσικοχημικές παράμετροι

Η διακύμανση των βασικών υδρογραφικών και μετεωρολογικών παραμέτρων κατά τη περίοδο μελέτης του θαλάσσιου επιφανειακού μικροφίλμ για τους πέντε σταθμούς δειγματοληψίας παρουσιάζεται στον πίνακα 6.1. Οι διακυμάνσεις της θερμοκρασίας κατά τη περίοδο μελέτης ήταν αναμενόμενες για εύκρατες κλιματολογικές συνθήκες, με χαρακτηριστικές εποχικές μεταβολές. Κατά τη πρώτη περίοδο δειγματοληψιών (Οκτ. – Νοεμ. 2012) την υψηλότερη θερμοκρασία 22,7 °C βρίσκουμε στον Λουτρόπυργο στο υποκείμενο στρώμα νερού (0,5 m), ενώ η χαμηλότερη θερμοκρασία 16,2 °C μετρήθηκε στο Βουρκάρι στο υποκείμενο στρώμα. Κατά τη δειγματοληψία του χειμώνα (Φεβρουάριος 2013) η υψηλότερη θερμοκρασία 15,8 °C εντόπιζεται στο SML στρώμα της Πάχης ενώ η χαμηλότερη θερμοκρασία 13,2 °C στο ULW στρώμα στο Βουρκάρι. Κατά τη θερινή δειγματοληψία, όπως αναμενόταν λόγω και της δημιουργίας θερμοκλινούς, βρίσκουμε υψηλότερες θερμοκρασίες σε όλους τους σταθμούς δειγματοληψίας με τις μεγαλύτερες να εντοπίζονται στο επιφανειακό στρώμα της Χαλκίδας 23,8 °C και του Ασωπού 23,7 °C ενώ η χαμηλότερη 22,9 °C καταγράφηκε στη Πάχη (SML) και στο Λουτρόπυργο (SML & ULW).

Σε ότι αφορά τις υπόλοιπες φυσικοχημικές παραμέτρους για την πρώτη δειγματοληψία η αλατότητα κυμαίνεται από 36,5 (Χαλκίδα SML) μέχρι 38,8 psu (Βουρκάρι SML & Λουτρόπυργος ULW) με τη μέση αλατότητα στη φθινοπωρινή δειγματοληψία να είναι 38,2 psu. Στη δεύτερη δειγματοληψία (χειμερινή) κυμαίνεται από 17,2 (Ασωπός SML) έως 38,3 psu (Πάχη SML) με τη μέση αλατότητα στη χειμερινή δειγματοληψία να είναι 33,84 psu. Στην τρίτη δειγματοληψία (θερινή) παρατηρούμε υψηλότερες τιμές αλατότητας σε όλους τους σταθμούς που οφείλεται στους υψηλότερους ρυθμούς εξάτμισης καθώς και στην δημιουργία θερμοκλινούς κατά τους θερινούς μήνες, με τη μεγαλύτερη αλατότητα 38,8 psu να μετράται στο επιφανειακό στρώμα της Πάχης και στο υποεπιφανειακό στρώμα του Λουτρόπυργου ενώ η χαμηλότερη αλατότητα 35,7 psu καταγράφηκε στο επιφανειακό στρώμα της Χαλκίδας και του Ασωπού, με τη μέση αλατότητα να είναι 37,63.

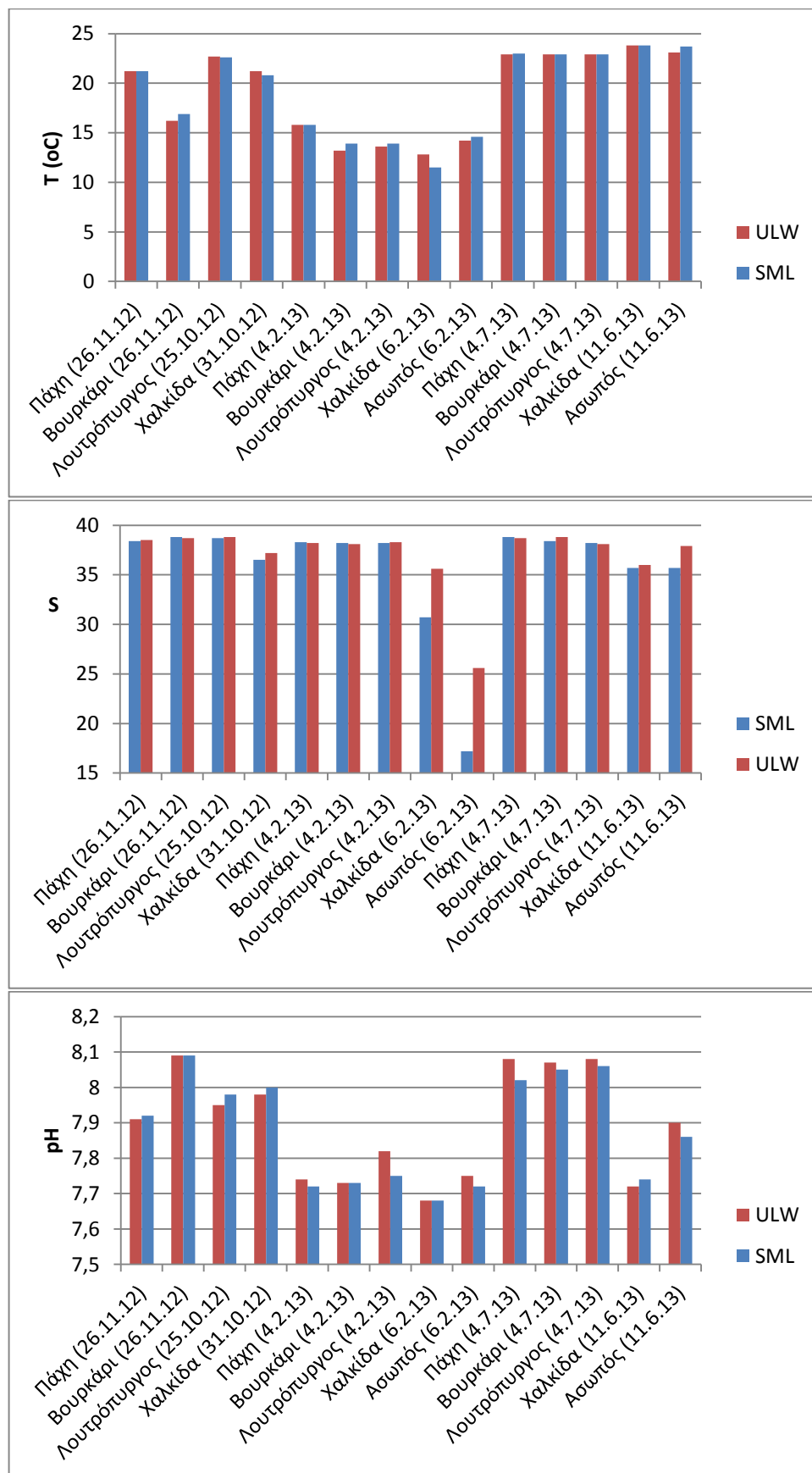
Στη πρώτη δειγματοληψία, το pH κυμαίνεται από 7,91 (Πάχη ULW) μέχρι 8,09 (Βουρκάρι SML & ULW) με τη μέση τιμή του pH να είναι 7,99. Στη χειμερινή δειγματοληψία το pH κυμάνθηκε από 7,68 (Χαλκίδα SML & ULW) έως 7,82 (Λουτρόπυργος ULW) με τη μέση τιμή του pH να είναι 7,73. Στη θερινή δειγματοληψία τέλος το pH κυμάνθηκε από 7,72 (Χαλκίδα ULW) έως 8,08 (Πάχη ULW & Λουτρόπυργος ULW), με τη μέση τιμή του pH να είναι 7,96.

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν πάντοτε υπο καλές καιρικές συνθήκες με την ταχύτητα του ανέμου να μην ξεπερνά περίπου τα 3 m/s. Σε ότι αφορά τη δειγματοληψία στον Λουτρόπυργο στις 04-07-13 σημειώθηκε ξαφνική αύξηση της ταχύτητας του ανέμου από 4 m/s σε 7,50 m/s κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Οι Wurl et. al. (2011)^[265] έδειξαν ότι το SML είναι αρκετά σταθερό για να υφίσταται πάνω από το παγκόσμιο μέσο όρο ταχύτητας του ανέμου 6.6 m s⁻¹, χωρίς να παρατηρηθεί μείωση/καταστροφή της οργανικής ύλης στο SML πάνω από ταχύτητα ανέμου των 5 ms⁻¹. Άλλες μελέτες υποστηρίζουν αυτό το συμπέρασμα, με εμπλουτισμό της οργανικής ύλης που παρατηρείται σε ταχύτητες ανέμου μέχρι 10 m/s.^{[266],[267],[268]}

Πίνακας 6.1: Ημερομηνίες δειγματοληψιών, κλιματολογικές συνθήκες και φυσικοχημικές παράμετροι

Δείγμα	Ημερομηνία δειγμ.	Ώρα δειγμ/ιας h	Καιρικές συνθήκες	Ένταση ηλ. Ακτινοβολίας, W/m ²	T _{air} , °C	Ταχύτητα ανέμου, m/s	T _{sea} , °C	pH	Αλατότητα S (‰)
Πάχη SML	26-11-12	7.50-10.30	Ηλιοφάνεια	15500	17,6	1,30	21,2	7,92	38,4
Πάχη ULW	26-11-12						21,2	7,91	38,5
Βουρκάρι SML	26-11-12	11.30-13.10	Ηλιοφάνεια	43000	18,2	2,80	16,9	8,09	38,8
Βουρκάρι ULW	26-11-12						16,2	8,09	38,7
Λουτρόπυργος SML	25-10-12	8.10-10.30	Ηλιοφάνεια	29000	17,6	2,50	22,6	7,98	38,7
Λουτρόπυργος ULW	25-10-12		με σύννεφα				22,7	7,95	38,8
Χαλκίδα SML	31-10-12	9.15-11.30	Ηλιοφάνεια	17500	16,6	1,85	20,8	8,00	36,5
Χαλκίδα ULW	31-10-12						21,2	7,98	37,2
Πάχη SML	04-02-13	7.30-10.00	Ηλιοφάνεια	19000	16,4	0,80	15,8	7,72	38,3
Πάχη ULW	04-02-13						15,8	7,74	38,2
Βουρκάρι SML	04-02-13	10.45-13.00	Ηλιοφάνεια	50500	19,1	1,50	13,9	7,73	38,2
Βουρκάρι ULW	04-02-13						13,2	7,73	38,1
Λουτρόπυργος SML	04-02-13	14.10-16.15	Ηλιοφάνεια	35000	22,5	0,50	13,9	7,75	38,2
Λουτρόπυργος ULW	04-02-13						13,6	7,82	38,3
Χαλκίδα SML	06-02-13	8.15-10.30	Ηλιοφ. παροδική	66500	13,0	1,80	11,5	7,68	30,7
Χαλκίδα ULW	06-02-13		συννεφιά				12,8	7,68	35,6
Ασωπός SML	06-02-13	11.50-14.20	Ηλιοφάνεια	95000	15,0	0,90	14,6	7,72	17,2
Ασωπός ULW	06-02-13						14,2	7,75	25,6
Πάχη SML	04-07-13	7.15-10.00	Ηλιοφάνεια	30000	29,0	2,50	23,0	8,02	38,8
Πάχη ULW	04-07-13						22,9	8,08	38,7
Βουρκάρι SML	04-07-13	10.45-13.00	Ηλιοφάνεια	92000	30,0	3,80	22,9	8,05	38,4
Βουρκάρι ULW	04-07-13						22,9	8,07	38,8
Λουτρόπυργος SML	04-07-13	13.45-16.10	Ηλιοφάνεια	95000	29,5	7,50 ^α	22,9	8,06	38,2
Λουτρόπυργος ULW	04-07-13		& κυματισμός ^α				22,9	8,08	38,1
Χαλκίδα SML	11-06-13	12.10-14.20	Ηλιοφάνεια	90000	28,0	0,95	23,8	7,74	35,7
Χαλκίδα ULW	11-06-13						23,8	7,72	36
Ασωπός SML	11-06-13	8.40-11.00	Ηλιοφάνεια	40000	26,5	1,15	23,7	7,86	35,7
Ασωπός ULW	11-06-13		με σύννεφα				23,1	7,90	37,9

^αΚατα τη διάρκεια της δειγματοληψίας στον Λουτρόπυργο στις 04-07-13 σημειώθηκε ξαφνική αύξηση της έντασης του ανέμου από 4 m/s σε 7.5 m/s.



Σχήμα 6.1, 6.2, 6.3: Τιμές της θερμοκρασίας, της αλατότητας και του pH στο επιφανειακό μικροφίλμ (μπλέ γραμμή) και το υποεπιφανειακό στρώμα νερού (κόκκινη γραμμή).

6.2 Αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη

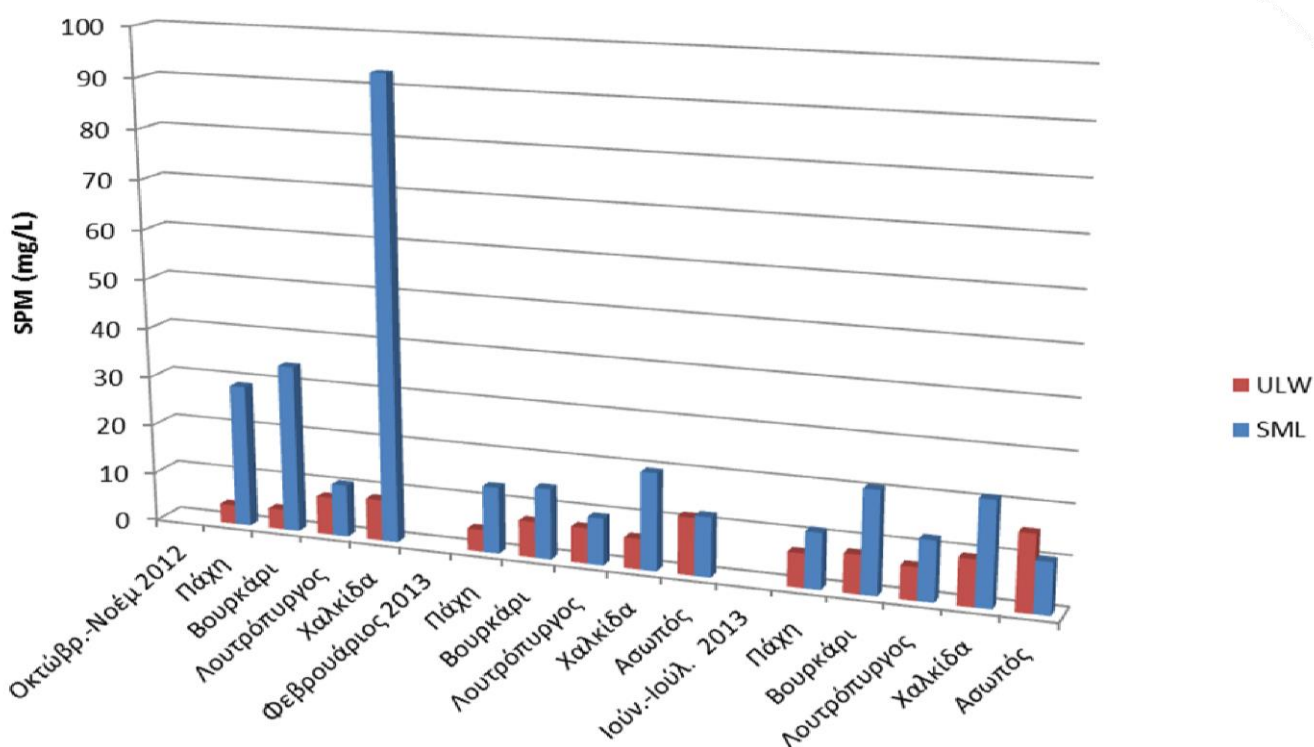
Η αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη προσδιορίστηκε να κυμαίνεται από 9.5 έως 93.0 mg/L στο επιφανειακό μικροφίλμ, ενώ στο υποεπιφανειακό στρώμα κυμάνθηκε από 3.9 έως 15.5 mg/L, με τον μεγαλύτερο εμπλουτισμό $EF=11.1$ (Enrichment Factor) να σημειώνεται στο σταθμό της Χαλκίδας στη φθινοπωρινή δειγματοληψία.

Στην πρώτη δειγματοληψία (Οκτ. – Νοεμ., 2012) η χαμηλότερη τιμή αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης (SPM) μετρήθηκε στο σταθμό της Πάχης (3,9 mg/L), και η υψηλότερη τιμή στο σταθμό της Χαλκίδας (93,0 mg/L). Παρατηρούμε υψηλές τιμές του παράγοντα εμπλουτισμού (EF) στην επιφάνεια της στήλης του νερού, με υψηλότερη τιμή EF να σημειώνεται στο σταθμό της Χαλκίδας ($EF= 11,1$), ακολουθούμενη από το Βουρκάρι ($EF= 8,3$). Όπως αναφέραμε και στο θεωρητικό μέρος στο θαλάσσιο επιφανειακό φίλμ (SML) σε ήρεμες καιρικές συνθήκες (ταχ. ανέμου < 6 m/s) δημιουργείται ένα ζελατινώδες μικρο-στρώμα στο SML με αποτέλεσμα να έχουμε συσσώρευση αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης τόσο από την ατμόσφαιρα όσο και από την στήλη του νερού.

Στην δεύτερη δειγματοληψία (Φεβρουάριος, 2013) η χαμηλότερη συγκέντρωση της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης (SPM) μετρήθηκε στο σταθμό της Πάχης (4,5 mg/L), και η υψηλότερη στην Χαλκίδα (19,7 mg/L). Η υψηλότερη τιμή EF προσδιορίστηκε στην Χαλκίδα ($EF= 3,2$).

Στην τρίτη δειγματοληψία (Ιουν.-Ιούλ., 2013) η χαμηλότερη τιμή αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης (SPM) προσδιορίστηκε στον Λουτρόπυργο (6,6 mg/L), και η υψηλότερη στην Χαλκίδα (21,2 mg/L). Η υψηλότερη τιμή EF προσδιορίστηκε στο Βουρκάρι ($EF= 2,7$).

Σχημα 6.4: Συγκεντρώσεις της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης στο επιφανειακό μικροφίλμ (SML) και το υποκείμενο στρώμα νερού (ULW).



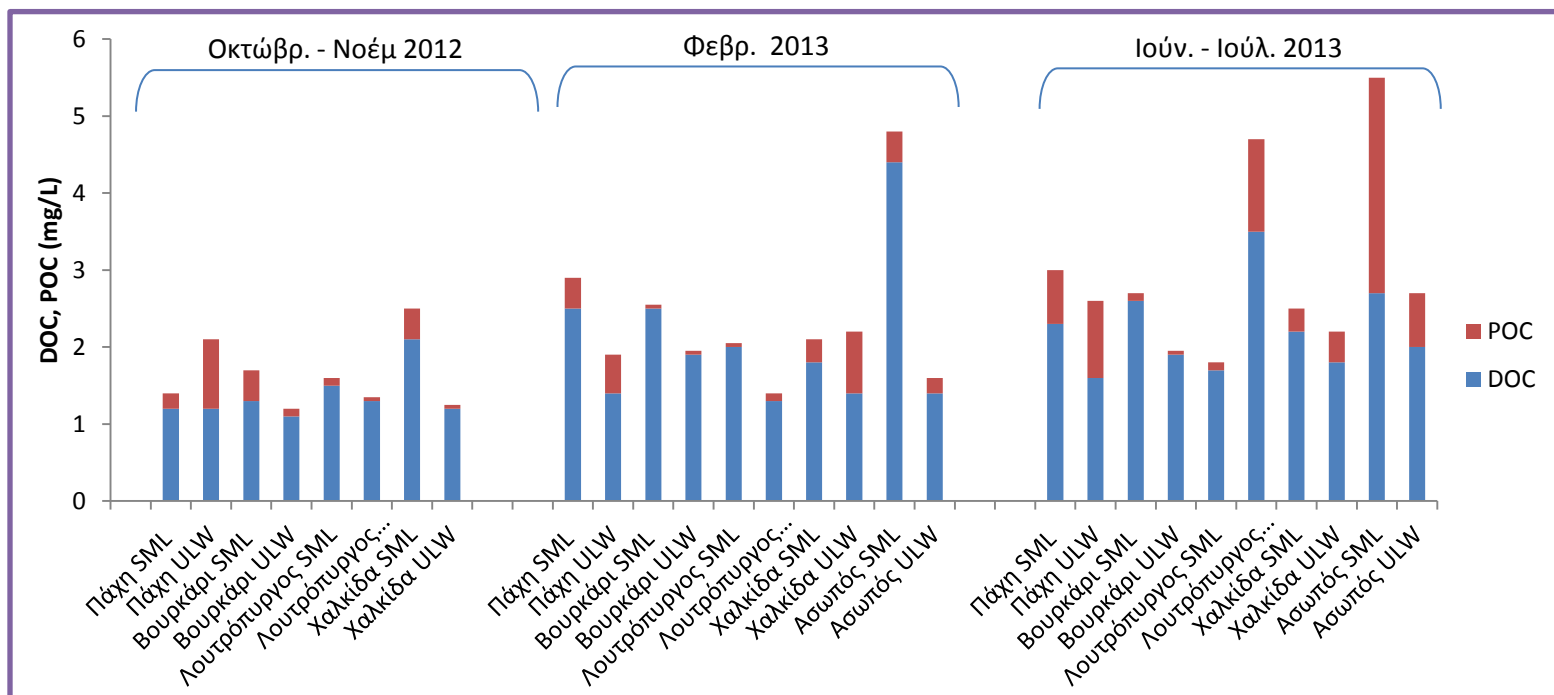
6.3 Κατανομή της οργανικής ύλης στο επιφανειακό φιλμ και το υποκείμενο στρώμα νερού

6.3.1 Διαλυτός και σωματιδιακός οργανικός άνθρακας

Οι συγκεντρώσεις του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) προσδιορίστηκαν να κυμαίνονται από 1.2 έως 4.4 mg/L για όλα δείγματα SML, ενώ για τα δείγματα ULW οι συγκεντρώσεις του DOC προσδιορίστηκαν να κυμαίνονται από 1.1 έως 3.5 mg/L. Οι παράγοντες εμπλουτισμού (EF) του DOC σε όλα τα δείγματα κυμαίνονται από 0.5 έως 3.1 με μέσο όρο $EF=1.4$. Οι χαμηλότερη συγκέντρωση του DOC μετρήθηκε τον Νοέμβριο (Βουρκαρι ULW; 1.1 mg/L), ενώ η υψηλότερη τον Φεβρουάριο (Ασωπός SML; 4.4 mg/L). Στην δειγματοληψία Οκτωβρ.-Νοεμ. 2012 η μέση τιμή του DOC στο SML ήταν 1.5 mg/L ενώ στο ULW 1.2 mg/L. Στην δειγματοληψία του Φεβρουαρίου 2013 η μέση τιμή του DOC στο SML ήταν 2.6 mg/L και στο ULW 1.5 mg/L, ενώ στην δειγματοληψία του Ιουν.-Ιουλ. 2013 η μέση τιμή του DOC στο SML ήταν 2.3 mg/L και στο ULW 2.2 mg/L.

Παρατηρούμε ότι σε όλους τους σταθμούς (με εξαίρεση τη Χαλκίδα) μετρήθηκαν υψηλότερες συγκεντρώσεις του διαλυτού οργανικού άνθρακα κατά τη δειγματοληψία του Φεβρουαρίου σε σχέση με τις άλλες δειγματοληψίες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τους μήνες Φεβρουαρίου-Μαρτίου έχουμε άνθιση του φυτοπλαγκτού και συνακόλουθα των φυτοπλαγκτονικών εκκρίσεων (detritus) που συνεισφέρουν στο μεγαλύτερο μέρος της διαλυτής οργανικής ύλης, με αποτέλεσμα να παρατηρούμε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του DOC κατά την εποχική δειγματοληψία του Φεβρουαρίου σε σχέση με τις άλλες δειγματοληψίες. Σε ότι αφορά το σταθμό δειγματοληψίας της Χαλκίδας αυτός επηρεάζεται κυρίως από το ότι βρίσκεται πλησίον του αγωγού εξόδου επεξεργασμένου λύματος της μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων που βρίσκεται στη νήσο Πάσσα.

Οι συγκεντρώσεις του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) προσδιορίστηκαν να κυμαίνονται από 0.05 έως 2.8 mg/L στα δείγματα SML, και στα δείγματα ULW από 0.05 έως 1.2 mg/L. Οι παράγοντες εμπλουτισμού (EF) του POC υπολογίστηκαν να κυμαίνονται από 0,2 έως 4,0 με μέσο όρο $EF= 1,4$. Στην δειγματοληψία Οκτωβρ.-Νοεμ. 2012 η μέση τιμή του POC στο SML ήταν 0.3 mg/L και στο ULW 0.2 mg/L, στην δειγματοληψία του Φεβρουαρίου 2013 η μέση τιμή του POC στο SML ήταν 0.2 mg/L και στο ULW 0.3 mg/L, και στην δειγματοληψία του Ιουν.-Ιουλ. 2013 η μέση τιμή του POC στο SML ήταν 0.8 mg/L ενώ στο ULW 0.7 mg/L. Ειδικότερα παρατηρούμε ότι σχεδόν σε όλες τις δειγματοληψίες οι συγκεντρώσεις του POC κυμαίνονται στην περιοχή μεταξύ 0,1 έως 0.4 mg/L με εξαίρεση τη θερινή δειγματοληψία στις εκβολές του Ασωπού όπου παρατηρούμε μια μεγάλη συγκέντρωση POC που πιθανώς οφείλεται στο αιωρούμενο υλικό που μεταφέρει το ποτάμι. Επίσης παρατηρούμε ότι σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις η συγκέντρωση του POC είναι μεγαλύτερη στο υποκείμενο στρώμα του νερού.



Σχήμα 6.5: Συγκεντρώσεις του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) και του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC).

Οι συγκεντρώσεις του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) κυμαίνονται μεταξύ 1,4 και 5,5 mg/L για όλα δείγματα SML, ενώ για τα δείγματα ULW οι συγκεντρώσεις του TOC κυμαίνονται μεταξύ 1,2 και 4,7 mg/L. Οι παράγοντες εμπλουτισμού (EF) του TOC ήταν στην περιοχή από 0,7 μέχρι 3,0 με μέσο όρο $EF = 1,4$. Στην δειγματοληψία Οκτωβρ.-Νοεμ. 2012 η μέση τιμή του TOC στο SML ήταν 1.8 mg/L ενώ στο ULW 1.4 mg/L. Στην δειγματοληψία του Φεβρουαρίου 2013 η μέση τιμή του TOC στο SML ήταν 2.9 mg/L ενώ στο ULW 1.8 mg/L. Στην δειγματοληψία του Ιουν.-Ιουλ. 2013 η μέση τιμή του TOC στο SML ήταν 3.1 mg/L ενώ στο ULW 2.8 mg/L.

Η διαφορά στις συγκεντρώσεις μεταξύ του TOC και DOC υποδηλώνει ότι ένα μέρος, μέχρι 51% (με μέση τιμή 16%) του ολικού οργανικού υλικού είναι σε σωματιδιακή ή κολλοειδή μορφή.

6.3.2 Χλωροφύλλη-α

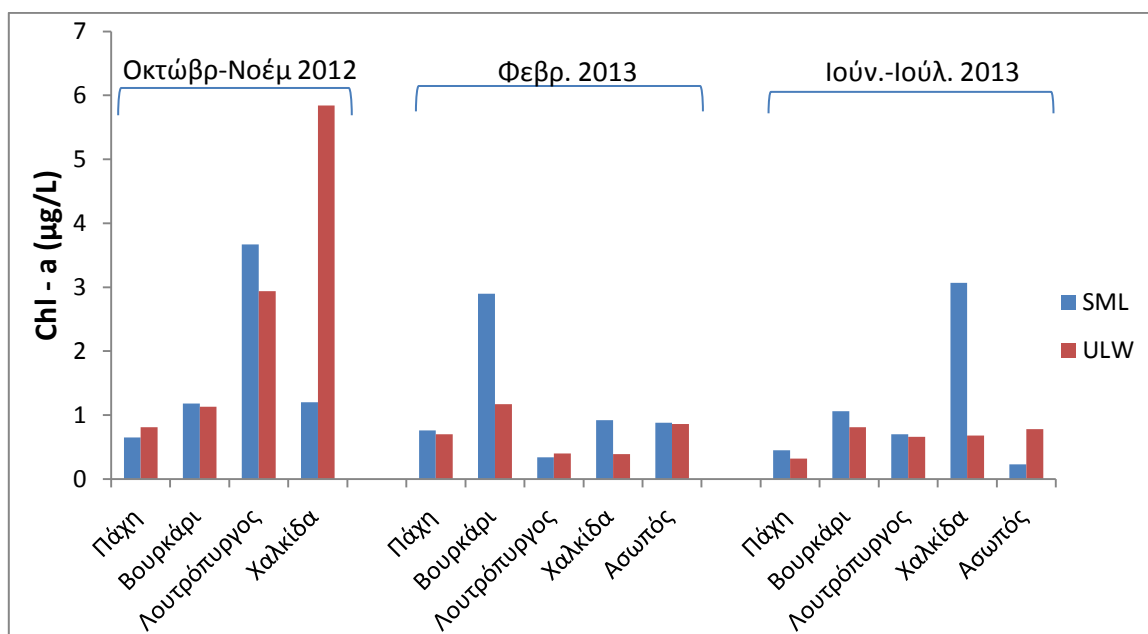
Οι συγκεντρώσεις της χλωροφύλλης-α προσδιορίστηκαν να κυμαίνονται από 0.23 έως 5.85 $\mu\text{g/L}$. Οι παράγοντες εμπλουτισμού (EF) της χλωροφύλλης-α σε όλα τα δείγματα κυμαίνονται από 0.2 έως 4.5 με μέσο όρο $EF = 1.4$.

Στην πρώτη δειγματοληψία οι συγκεντρώσεις της χλωροφύλλης-α προσδιορίστηκαν να κυμαίνονται από 0.65 έως 5.84 $\mu\text{g/L}$ με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να καταγράφονται στους σταθμούς της Χαλκίδας (ULW: 5,84 $\mu\text{g/L}$) και του Λουτρόπυργου (SML: 3,67 $\mu\text{g/L}$ και ULW: 2,94 $\mu\text{g/L}$).

Στην δεύτερη δειγματοληψία οι συγκεντρώσεις της χλωροφύλλης-α προσδιορίστηκαν να κυμαίνονται από 0.34 έως 2.90 $\mu\text{g/L}$ με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις να καταγράφονται στο Βουρκάρι (SML: 2,90 $\mu\text{g/L}$ και ULW: 1,17 $\mu\text{g/L}$).

Στην τρίτη δειγματοληψία οι συγκεντρώσεις της χλωροφύλλης-α προσδιορίστηκαν να κυμαίνονται από 0.23 έως 3.07 $\mu\text{g/L}$ με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να καταγράφονται στην Χαλκίδα (SML: 3,07 $\mu\text{g/L}$) και το Βουρκάρι (SML: 1,06 $\mu\text{g/L}$).

Οι συγκεντρώσεις της χλωροφύλλης-α δεν φαίνονται ιδιαίτερα αυξημένες στο επιφανειακό φίλμ με εξαίρεση τους σταθμούς του Λουτρόπυργου και του Βουρκαρίου στη χειμερινή δειγματοληψία και τον σταθμό της Χαλκίδας στη θερινή δειγματοληψία. Οι συγκεντρώσεις αυτές είναι συγκρίσιμες εκείνων που αναφέρονται για τον ευρύτερο Σαρωνικό κόλπο, τον κόλπο της Ελευσίνας και τον Ευβοϊκό κόλπο.^{[102],[221]}



Σχήμα 6.6: Συγκεντρώσεις της χλωροφύλλης-α στο θαλάσσιο επιφανειακό μικροφίλμ (SML) και υποεπιφανειακό στρώμα νερού (ULW)

Πίνακας 6.2: Συγκεντρώσεις του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC), του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC), του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης (SPM), της χλωροφύλλης-α (Chl-a), και οι αντίστοιχοι παράγοντες εμπλουτισμού (EF) στο επιφανειακό φίλμ.

Δείγμα	DOC mg/l	EF _{DOC}	POC mg/l	EF _{POC}	TOC mg/l	EF _{TOC}	SPM mg/l	EF _{SPM}	Chl-a μg/l	EF _{Chl-a}
<i>Οκτώβρ.-Νοέμ 2012</i>										
Πάχη SML	1.2	1.0	0.2	0.2	1.4	0.7	29.0	7.4	0.65	0.8
Πάχη ULW	1.2		0.9		2.1		3.9		0.81	
Βουρκάρι SML	1.3	1.2	0.4	4.0	1.7	1.4	34.0	8.3	1.18	1.0
Βουρκάρι ULW	1.1		0.1		1.2		4.1		1.13	
Λουτρόπυργος SML	1.5	1.2	0.1	-	1.6	1.2	10.6	1.4	3.67	1.2
Λουτρόπυργος ULW	1.3		n.d.		1.3		7.7		2.94	
Χαλκίδα SML	2.1	1.8	0.4	-	2.5	2.1	93.0	11.1	1.20	0.2
Χαλκίδα ULW	1.2		n.d.		1.2		8.4		5.84	
<i>Φεβρουάριος 2013</i>										
Πάχη SML	2.5	1.8	0.4	0.8	2.9	1.5	13.5	3.0	0.76	1.0
Πάχη ULW	1.4		0.5		1.9		4.5		0.70	
Βουρκάρι SML	2.5	1.3	n.d.	-	2.5	1.3	14.3	2.0	2.90	2.5
Βουρκάρι ULW	1.9		n.d.		1.9		7.3		1.17	
Λουτρόπυργος SML	2.0	1.5	n.d.	-	2.0	1.4	9.5	1.3	0.34	0.8
Λουτρόπυργος ULW	1.3		0.1		1.4		7.2		0.40	
Χαλκίδα SML	1.8	1.3	0.3	0.4	2.1	1.0	19.7	3.2	0.92	2.3
Χαλκίδα ULW	1.4		0.8		2.2		6.2		0.39	
Ασωπός SML	4.4	3.1	0.4	2.0	4.8	3.0	12.1	1.0	0.88	1.0
Ασωπός ULW	1.4		0.2		1.6		11.6		0.86	
<i>Ιούν.-Ιούλ. 2013</i>										
Πάχη SML	2.3	1.4	0.7	0.7	3.0	1.2	11.3	1.6	0.45	1.4
Πάχη ULW	1.6		1.0		2.6		6.9		0.32	
Βουρκάρι SML	2.6	1.4	0.1	-	2.7	1.4	20.8	2.7	1.06	1.3
Βουρκάρι ULW	1.9		n.d.		1.9		7.8		0.81	
Λουτρόπυργος SML	1.7	0.5	0.1	0.1	1.8	0.4	12.2	1.8	0.70	1.0
Λουτρόπυργος ULW	3.5		1.2		4.7		6.6		0.66	
Χαλκίδα SML	2.2	1.1	0.3	0.7	2.5	1.2	21.2	2.3	3.07	4.5
Χαλκίδα ULW	1.8		0.4		2.2		9.4		0.68	
Ασωπός SML	2.7	1.4	2.8	4.0	5.5	2.0	10.4	0.7	0.23	0.3
Ασωπός ULW	2.0		0.7		2.7		15.5		0.78	

6.3.3 Μονο- και πολυσακχαρίτες

Οι συγκεντρώσεις των μονοσακχαριτών στα δείγματα του θαλασσινού νερού (SML & ULW) που αναλύθηκαν κυμαίνονται από 0,08 έως 0,12 mg/L για τη δειγματοληψία του Οκτωβρ.-Νοεμβρ. 2012. Για τη δειγματοληψία του Φεβρουαρίου 2013, οι συγκεντρώσεις των μονοσακχαριτών κυμαίνονται από 0,46 έως 0,87 mg/L, ενώ για τη δειγματοληψία του Ιουν.-Ιουλ. 2013 οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται από 0,55 έως 0,96 mg/L. Η μικρότερη τιμή M-CHOs μετρήθηκε στο σταθμό του Βουρκαρίου (ULW; 0,08 mg/L) στην δειγματοληψία του Νοεμβρίου 2012, ενώ η μεγαλύτερη τιμή M-CHOs μετρήθηκε στο σταθμό του Ασωπού (ULW; 0,96 mg/L) τον Ιούνιο 2013.

Αντίστοιχα, οι συγκεντρώσεις των πολυσακχαριτών για τη δειγματοληψία του Οκτωβρ.-Νοεμβρ. 2012 προσδιορίστηκαν να κυμαίνονται από 0,09 έως 0,27 mg/L, για τη δειγματοληψία του Φεβρουαρίου 2013 κυμαίνονται από 0,45 έως 0,93 mg/L, και για τη δειγματοληψία του Ιουν.-Ιουλ. 2013 από 0,06 έως 0,22 mg/L. Η μικρότερη τιμή P-CHOs μετρήθηκε στο σταθμό της Χαλκίδας (ULW; 0,06 mg/L) τον Ιούνιο 2013, ενώ η μεγαλύτερη τιμή P-CHOs μετρήθηκε στο σταθμό του Λουτρόπυργου (SML; 0,93 mg/L) και της Χαλκίδας τον Φεβρουάριο (ULW; 0,93 mg/L).

Το ποσοστό των ολικών σακχάρων επί του DOC κυμαίνεται από 7,7% έως 20% για τη δειγματοληψία του Οκτωβρ.-Νοεμβρ. 2012, από 39,7% έως 100%, για τον Φεβρουάριο 2013 και από 24,8% έως 50% για τον Ιουν.-Ιουλ. 2013. Οι τιμές αυτές είναι συγκρίσιμες με αντίστοιχες της βιβλιογραφίας, που έχουν επιλεγεί από μελέτες στις οποίες ο προσδιορισμός των υδατανθρακών έχει πραγματοποιηθεί αποκλειστικά μέσω φασματοφωτομετρικών μετρήσεων.

Οι διακυμάνσεις μεταξύ των μονο- και πολυ-σακχαριτών ως προς τους ολικούς υδατάνθρακες, τόσο ως προς τις εποχικές περιόδους που εξετάστηκαν όσο και μεταξύ των διαφορετικών περιοχών που μελετήθηκαν είναι πιθανό να οφείλονται σε μεταβολές στη σύνθεση των φυτοπλαγκτονικών ειδών, οι οποίες μπορεί να επηρεάσουν και τη σύνθεση των σακχάρων.^{[273],[274]} Από παρατηρήσεις που κατέγραψαν οι Pakulski and Benner (1994)^[269] σε τρία διαφορετικά θαλάσσια περιβάλλοντα υποστήριξαν ότι οι πολυσακχαρίτες συνιστούν «φρέσκο» και ενεργό μέρος του DOC, στο οποίο η αναλογία M-CHOs προς P-CHOs στα επιφανειακά νερά κυμαίνεται μεταξύ 0.6 και 2.2. Οι Borsheim et. al. (1999)^[259] κατέγραψαν παραπλήσιες αναλογίες σε επιφανειακά θαλάσσια ύδατα 1.1-12.4 (με την πλειοψηφία των δεδομένων να βρίσκονται στην περιοχή 1-3), όπως και οι Hung et. al. (2001)^[260] με τις τιμές του λόγου να κυμαίνονται μεταξύ 1,1 και 2.6. Στην παρούσα μελέτη ο λόγος των συγκεντρώσεων των M-CHOs προς P-CHOs για την πλειονότητα των τιμών κυμαίνεται από 0,5 – 5,8, με εξαίρεση τη θερινή δειγματοληψία στους σταθμούς του Λουτρόπυργου, Ασωπού και Βουρκαρίου. Στην παρούσα μελέτη ο λόγος των συγκεντρώσεων των M-CHOs προς P-CHOs κυμαίνεται από 0.5 – 12.1. Οι χαμηλές τιμές του λόγου των M-CHOs προς τους P-CHOs, στις δειγματοληψίες του φθινοπώρου και του χειμώνα υποδηλώνουν απέκκριση από υγιή κύτταρα παρά αποικοδόμηση τόσο εντός των κυττάρων όσο και στο φυσικό περιβάλλον, ενώ στις θερινές δειγματοληψίες παρατηρούνται υψηλές τιμές του λόγου των M-CHOs προς τους P-CHOs που υποδηλώνουν την αποικοδόμηση τόσο εντός των κυττάρων όσο και στο φυσικό περιβάλλον.^[259]

Πίνακας 6.3: Συγκεντρώσεις των μονοσακχαριτών (MCHOs), των πολυσακχαριτών (PCHOs), των ολικών υδατανθρακων (TCHOs), η αναλογία μονοσακχαριτών προς πολυσακχαρίτες και το ποσοστό των ολικών σακχάρων επί του DOC.

Δείγμα	MCHOs (mg/L)	PCHOs (mg/L)	TCHOs (mg/L)	MCHOs/ PCHOs	TCHOs/DOC x100
<i>Οκτώβρ.-Νοέμ 2012</i>					
Πάχη SML	nd	0,12	0,12	-	10%
Πάχη ULW	nd	0,24	0,24	-	20%
Βουρκάρι SML	0,12	0,09	0,21	1,3	16,1%
Βουρκάρι ULW	0,08	0,14	0,22	0,5	20%
Λουτρόπυργος SML	nd	0,15	0,15	-	10%
Λουτρόπυργος ULW	nd	0,10	0,10	-	7,7%
Χαλκίδα SML	nd	0,27	0,27	-	12,8%
Χαλκίδα ULW	nd	0,14	0,14	-	11,6%
<i>Φεβρουάριος 2013</i>					
Πάχη SML	0,71	0,45	1,16	1,5	46,4%
Πάχη ULW	0,68	0,72	1,40	0,9	100%
Βουρκάρι SML	0,78	0,63	1,41	1,2	56,4%
Βουρκάρι ULW	0,73	0,68	1,41	1,0	74,2%
Λουτρόπυργος SML	0,60	0,93	1,53	0,6	76,5%
Λουτρόπυργος ULW	0,57	0,68	1,25	0,8	96,1%
Χαλκίδα SML	0,60	0,56	1,16	1,0	64,4%
Χαλκίδα ULW	0,46	0,93	1,39	0,5	99,3%
Ασωπός SML	0,87	0,88	1,75	0,99	39,7%
Ασωπός ULW	0,72	0,48	1,20	1,5	85,7%
<i>Ιούν.-Ιούλ. 2013</i>					
Πάχη SML	0,60	0,18	0,78	3,3	33,9%
Πάχη ULW	0,58	0,22	0,80	2,6	50%
Βουρκάρι SML	0,66	0,01	0,67	66	24,8%
Βουρκάρι ULW	0,55	0,18	0,73	3,0	38,4%
Λουτρόπυργος SML	0,64	0,11	0,75	5,8	44,1%
Λουτρόπυργος ULW	0,90	nd	0,90	-	25,7%
Χαλκίδα SML	0,87	0,21	1,08	4,1	43,2%
Χαλκίδα ULW	0,73	0,06	0,79	12,1	35,9%
Ασωπός SML	0,81	0,09	0,90	9	33,3%
Ασωπός ULW	0,96	nd	0,96	-	48%

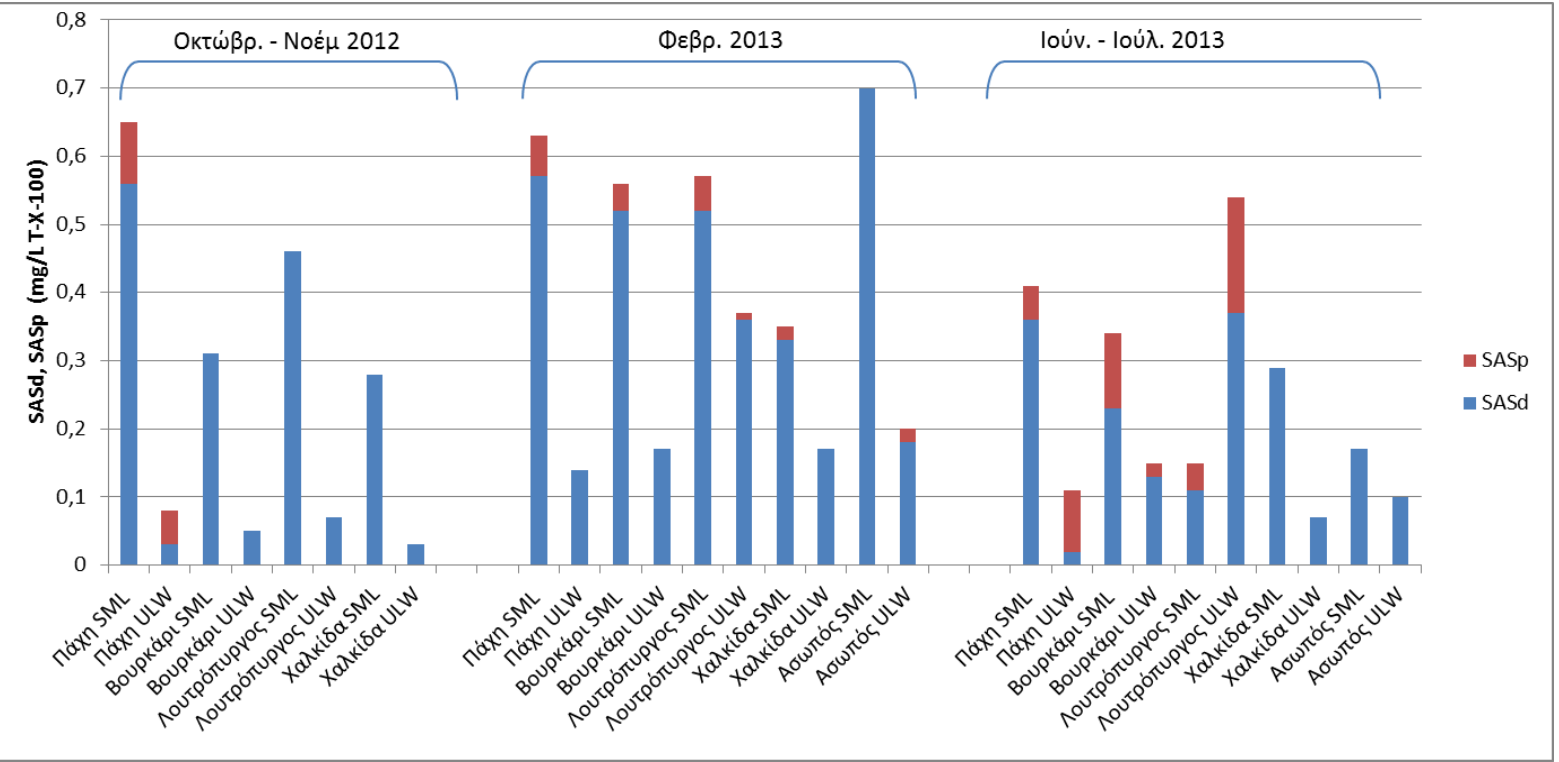
6.4 Επιφανειακά-δραστικές ενώσεις

Η ολική συγκέντρωση των SAS (SAS_T) που μετρήθηκε από τα μη διηθημένα δείγματα, στο επιφανειακό μικροφίλμ προσδιορίστηκε να κυμαίνεται από 0,15 έως 0,70 mg/L eq. T-X-100 [132] με μέση συγκέντρωση 0,42 mg/L eq. T-X-100. Στο υποκείμενο στρώμα η συγκέντρωση των SAS_T προσδιορίστηκε να κυμαίνεται από 0,03 έως 0,54 mg/L eq. T-X-100 με μέση συγκέντρωση 0,16 mg/L eq. T-X-100. Ο εμπλουτισμός του ολικού SAS στο επιφανειακό φίλμ, όπως φαίνεται από τους παράγοντες εμπλουτισμού (EF), κυμαίνεται στην περιοχή από 1,5 έως 9,3 (με εξαίρεση με εξαίρεση τον σταθμό του Λουτρόπυργου κατά τη θερινή δειγματοληψία όπου είχαμε σπάσιμο του επιφανειακού φίλμ), με μέση τιμή $EF=4,1$ (Πίνακας 6.4).

Η συγκέντρωση των διαλυτών SAS (SAS_D), που μετρήθηκε στα διηθημένα δείγματα νερού, στο SML προσδιορίστηκε να κυμαίνεται από 0,11 έως 0,70 eq. mg/l T-X-100, με μέση συγκέντρωση 0,39 mg/L eq. T-X-100. Στο ULW η συγκέντρωση των SAS_D κυμαίνεται στην περιοχή από 0,03 έως 0,37 mg/L eq. T-X-100 με μέση συγκέντρωση 0,14 mg/L eq. T-X-100. Ο παράγοντας εμπλουτισμού (EF) υπολογίστηκε να κυμαίνεται από 1,4 έως 18,7, με μέση τιμή $EF=5,8$.

Οι επιφανειακά δραστικές ενώσεις σε σωματιδιακή μορφή (SAS_P) προσδιορίστηκαν από τη διαφορά μεταξύ της ολικής συγκέντρωσης (SAS_T) και του διαλυτού κλάσματος (SAS_D). Η συνεισφορά του σωματιδιακού κλάσματος των SAS (SAS_P) στην ολική συγκέντρωση των SAS (SAS_T) ήταν σημαντικά κυμαινόμενη, στο SML από 1% έως 32%, και στο ULW από 3% έως 31% (εάν εξαιρέσουμε τα δείγματα που συλλεγησαν από την Πάχη τον Οκτ.-Νοεμ. 2012 και τον Ιουν.-Ιούλ. 2013, όπου η αντίστοιχη συνεισφορά των SAS_P υπολογίστηκε ότι είναι ίση με 63% και 82% αντίστοιχα).

Πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τα χαρακτηριστικά της οργανικής ύλης μπορούν επίσης να αποκτηθούν εξετάζοντας τις τιμές επιφανειακής δραστηριότητας (συγκέντρωση των SAS) κανονικοποιημένες ως προς τις συγκέντρώσεις της διαλυτής οργανικής ύλης (SAS/DOC) μετρημένες στα ίδια δείγματα. Μια υψηλότερη αναλογία SA/DOC υποδηλώνει μια υψηλότερη συνεισφορά υδρόφοβων ενώσεων στην οργανική ύλη. Όπως έχει προσδιοριστεί, σε προηγούμενες μελέτες, από τη συμπεριφορά πρότυπων ουσιών, η υψηλότερη συνεισφορά στην επιφανειακή δραστηριότητα μπορεί να αποδοθεί, σε μεγάλο βαθμό, στις σε μεγάλο βαθμό υδρόφοβες ενώσεις όπως τα λιπαρά οξέα (ο λόγος SAS/DOC είναι 2,39 για το λινολεϊκό οξύ), για τα χουμικά οξέα και τις πρωτεΐνες οι τιμές είναι από 0,19 έως 0,34, ενώ ορισμένοι πολυσακχαρίτες όπως η ξανθάνη έχουν πολύ μικρή συνεισφορά στην επιφανειακή δραστηριότητα στο DOC (0,04).^[6]



Σχήμα 6.5: Συγκεντρώσεις του διαλυτού κλάσματος των επιφανειακά δραστικών ενώσεων (SAS_d) και του σωματιδιακού κλάσματος των επιφανειακά δραστικών ενώσεων (SAS_p).

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 6.4 οι τιμές της ολικής επιφανειακής δραστηριότητας (SAS_T) είναι κανονικοποιημένες ως προς τον ολικό οργανικό άνθρακα (DOC+POC), ενώ τα δεδομένα για τη SAS_D είναι κανονικοποιημένα ως προς το DOC περιεχόμενο τους. Όλες οι κανονικοποιημένες τιμές της ολικής επιφανειακής δραστηριότητας (SAS_T/TOC) κυμαίνονται από 0,03 έως 0,46 mg/L eq. T-X-100, ενώ οι κανονικοποιημένες τιμές της διαλυτής επιφανειακής δραστηριότητας (SAS_D/DOC) κυμαίνονται από 0,03 έως 0,47 mg/L eq. T-X-100. Οι υψηλότερες τιμές όπως παρατηρούμε στον πίνακα 6.4 σημειώνονται για την οργανική ύλη στο περισσότερο παραγωγικό SML στρώμα. Παρατηρούμε ότι σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις έχουμε αυξημένες συγκεντρώσεις των SAS στο επιφανειακό μικροφίλμ σε σύγκριση με το υποεπιφανειακό στρώμα νερού.

Πίνακας 6.4: Συγκεντρώσεις των επιφανειακά δραστικών ενώσεων (SAS)

Δείγμα	SAS _T mg/L T-X-100	EF (SAS _T)	SAS _D mg/L T-X-100	EF (SAS _D)	SAS _p mg/L T-X-100	EF (SAS _p)	SAS _T /TOC	SAS _D /DOC
<i>Οκτώβρ.-Νοέμ 2012</i>								
Πάχη SML	0.65	8.1	0.56	18.7	0.09	1.8	0.46	0,47
Πάχη ULW	0.08		0.03		0.05		0.04	0.03
Βουρκάρι SML	0.31	6.2	0.31	6.2	n.d	-	0.18	0.24
Βουρκάρι ULW	0.05		0.05		n.d		0.04	0.05
Λουτρόπυργος SML	0,46	6.6	0.46	6.6	n.d	-	0.29	0.31
Λουτρόπυργος ULW	0.07		0.07		n.d		0.05	0.05
Χαλκίδα SML	0.28	9.3	0.28	9.3	n.d	-	0.11	0.13
Χαλκίδα ULW	0.03		0.03		n.d		0.03	0.03
<i>Φεβρουάριος 2013</i>								
Πάχη SML	0.63	4.5	0.57	4.1	0.06	-	0.22	0.23
Πάχη ULW	0.14		0.14		n.d		0.07	0.10
Βουρκάρι SML	0.56	3.3	0.52	3.1	0,04	-	0.22	0.21
Βουρκάρι ULW	0.17		0.17		n.d		0.09	0.09
Λουτρόπυργος SML	0.57	1.5	0.52	1.4	0.05	5	0.29	0.26
Λουτρόπυργος ULW	0.37		0.36		0.01		0.26	0.28
Χαλκίδα SML	0.35	2.1	0.33	1.9	0.02	-	0.17	0.18
Χαλκίδα ULW	0.17		0.17		n.d		0.08	0.12
Ασωπός SML	0.70	3.5	0.70	3.9	n.d	-	0.15	0.16
Ασωπός ULW	0.20		0.18		0.02		0.13	0.13
<i>Ιούν.-Ιούλ. 2013</i>								
Πάχη SML	0,41	3.7	0.36	18.0	0.05	0.6	0.14	0.16
Πάχη ULW	0,11		0.02		0.09		0.04	0.01
Βουρκάρι SML	0,34	2.3	0.23	1.8	0.11	5.5	0.13	0.09
Βουρκάρι ULW	0,15		0.13		0.02		0.08	0.07
Λουτρόπυργος SML	0,15	0.3	0.11	0.3	0.04	0.2	0.08	0.06
Λουτρόπυργος ULW	0,54		0.37		0.17		0.11	0.11
Χαλκίδα SML	0,29	4.1	0.29	4.1	n.d	-	0.13	0.12
Χαλκίδα ULW	0,07		0.07		n.d		0.04	0.03
Ασωπός SML	0,17	1.7	0.17	1.7	n.d	-	0.03	0.06
Ασωπός ULW	0,10		0.10		n.d		0.04	0.05

6.5 Συμπλεκτική ικανότητα ιόντων χαλκού, ολικός και ευκίνητος χαλκός, σταθερά σχηματισμού συμπλόκων χαλκού

Η συμπλεκτική ικανότητα των ιόντων χαλκού ισοδυναμεί με την ολική συγκέντρωση των υποκαταστατών που σχηματίζουν σύμπλοκα με τον Cu στο δείγμα. Στον Πίνακα 6.5 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις της συμπλεκτικής ικανότητας των ιόντων χαλκού, ο παράγοντας εμπλουτισμού (EF), οι τιμές της φαινομενικής σταθεράς ισορροπίας ($\log K_{app}$) των συμπλόκων του χαλκού, καθώς και οι κανονικοποιημένες τιμές συμπλεκτικής ικανότητας χαλκού ως προς TOC και ως προς SAS, αντίστοιχα για τα δείγματα του επιφανειακού φίλμ (SML) και του υποκείμενου στρώματος νερού (ULW).

Η συμπλεκτική ικανότητα των ιόντων χαλκού προσδιορίστηκε να κυμαίνεται στην περιοχή από 51.5 έως 679.6 nM Cu²⁺/L (με μέση τιμή 229.6 nM Cu²⁺/L) για τα δείγματα του επιφανειακού φίλμ, ενώ για τα δείγματα του υποκείμενου στρώματος από 55.2 έως 346.4 nM Cu²⁺/L (με μέση τιμή 208.5 nM Cu²⁺/L) (Πίνακας 6.5). Η υψηλότερη συγκέντρωση της συμπλεκτικής ικανότητας χαλκού προσδιορίστηκε στο δείγμα του Ασωπού στο SML τον Φεβρουάριο 2013 στο SML ενώ η χαμηλότερη τιμή συμπλεκτικής ικανότητας μετρήθηκε στο δείγμα της Πάχης στο SML τον Νοέμβριο 2012. Ο παράγοντας εμπλουτισμού (EF) κυμάνθηκε μεταξύ 0.3 και 2.5 με τον μεγαλύτερο εμπλουτισμό να παρατηρείται στον Ασωπό κατά τη χειμερινή δειγματοληψία. Στο 54% των δειγμάτων που αναλύθηκαν προσδιορίστηκε εμπλουτισμός της L_T στο SML. Ο παραπάνω εμπλουτισμός καταγράφηκε σε όλες τις περιοχές δειγματοληψίας που εξετάστηκαν κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών που διενεργήθηκαν κατά το τέλος του χειμώνα (Φεβρουάριος 2013). Ωστόσο, το αντίθετο παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια της θερινής δειγματοληψίας όπου σε κανένα από τα δείγματα δεν καταγράφηκε εμπλουτισμός στο SML.

Πιο αναλυτικά οι συγκεντρώσεις της L_T για το σύνολο των δειγμάτων στη πρώτη δειγματοληψία (Οκτ.-Νοεμβρ. 2012) κυμάνθηκαν από 51.5 nM Cu²⁺/L (Πάχη SML) έως 195.5 (Βουρκάρι ULW) με μέση τιμή 115.4 nM Cu²⁺/L. Στην δεύτερη δειγματοληψία (Φεβρουάριος 2013) οι συγκεντρώσεις της L_T κυμάνθηκαν από 52.0 (Βουρκάρι ULW) έως 350.8 nM Cu²⁺/L (Χαλκίδα SML), με μέση τιμή 300.6 nM Cu²⁺/L. Αντίστοιχα στην τρίτη δειγματοληψία (Ιουν.-Ιουλ. 2013) οι τιμές της CuCC κυμάνθηκαν από 170.8 (Λουτρόπυργος ULW) έως 346,4 nM Cu²⁺/L (Βουρκάρι ULW) με μέση τιμή 244.5 nM Cu²⁺/L. Τα δείγματα που συνελλέγησαν τον Φεβρουάριο χαρακτηρίζονται από υψηλότερες συγκεντρώσεις συμπλεκτικής ικανότητας, με τη μέση συγκέντρωση L_T στο SML να είναι 341.1 nM Cu²⁺/L και στο ULW 211.9 nM Cu²⁺/L. Ταυτόχρονα σε αυτή τη δειγματοληψία διαπιστώνονται οι υψηλότεροι σε L_T εμπλουτισμοί στο επιφανειακό μικροφίλμ. Για τη περίοδο Ιουν.-Ιουλ. η μέση συγκέντρωση L_T στο SML είναι 218.4 nM Cu²⁺/L και στο ULW 270.6 nM Cu²⁺/L. Τα δείγματα που συνελλέγησαν τη περίοδο Οκτ.-Νοεμβ. χαρακτηρίζονται από τις χαμηλότερες τιμές συμπλεκτικής ικανότητας, με τη μέση συγκέντρωση L_T στο SML να είναι 104.4 nM Cu²⁺/L και στο ULW να είναι 126.5 nM Cu²⁺/L.

Η σχετική σταθερότητα των συμπλόκων του χαλκού αξιολογείται μέσω της σύγκρισης των τιμών της φαινομενικής σταθεράς ισορροπίας (apparent stability constant, $\log K_{app}$). Στο επιφανειακό μικροφίλμ η μεγαλύτερη τιμή της φαινομενικής σταθεράς ισορροπίας υπολογίστηκε στο σταθμό της Πάχης στα δείγματα της θερινής δειγματοληψίας ($\log K_{app}$:

8.6) ενώ η μικρότερη τιμή υπολογίστηκε στο σταθμό του Βουρκαρίου στη φθινοπωρινή δειγματοληψία ($\log K_{app}$: 6.7), Στο υποεπιφανειακό στρώμα νερού η μεγαλύτερη τιμή K_{app} υπολογίστηκε στο σταθμό του Βουρκαρίου στη χειμερινή δειγματοληψία ($\log K_{app}$: 7.8), ενώ η μικρότερη στο σταθμό του Λουτρόπυργου στα δείγματα της χειμερινής δειγματοληψίας ($\log K_{app}$: 6.6). Παρατηρούμε ότι υπάρχουν διαφορές στις τιμές $\log K_{app}$ που υπολογίστηκαν για τα δείγματα του επιφανειακού φίλμ (μεση τιμή $\log K_{app}$ =7.38) και τα δείγματα του υποκείμενου υδάτινου στρώματος (μεση τιμή $\log K_{app}$ =7.16). Πιο συγκεκριμένα παρατηρούμε μια γενική τάση για μεγαλύτερες τιμές φαινομενικής σταθεράς ισορροπίας στο επιφανειακό φίλμ, κάτι που υποδηλώνει ότι οι SML υποκαταστάτες σχηματίζουν πιο σταθερά σύμπλοκα, με εξαίρεση τις δειγματοληψίες της πρώτης περιόδου στους σταθμούς Βουρκαρίου και Χαλκίδας και της θερινής περιόδου στον Ασωπό όπου παρατηρούμε αντιστροφή αυτής της τάσης (παρ'όλα αυτά οι τιμές $\log K_{app}$ στο SML και ULW στρώμα για αυτά τα δείγματα είναι παραπλήσιες).

Στο σχήμα παρουσιάζονται δυο αντιπροσωπευτικές καμπυλές τιτλοδότησης για τα δείγματα SML, που δείχνουν τη καμπύλη οξείδωσης (oxidation current) ως συνάρτηση των προστιθέμενων ιόντων χαλκού. Τα δείγματα δεν παρουσιάζουν βολταμετρικά ευκίνητο χαλκό σε χαμηλές συγκεντρώσεις προστιθέμενου και η καμπυλότητα/κυρτότητα (curvature) αυξάνεται με την αύξηση της προσθήκης Cu, υποδηλώνοντας σημαντικές συγκεντρώσεις από περίσσεια συμπλεκτικών παραγόντων σε αυτά τα δείγματα.

Οι συγκεντρώσεις της συμπλεκτικής ικανότητας χαλκού κανονικοποιημένες ως προς τις συγκεντρώσεις TOC (L_T/TOC) μας υποδεικνύουν την ποσότητα των υποκαταστατών Cu ανα μονάδα ολικού οργανικού άνθρακα. Οι τιμές L_T/TOC προσδιορίστηκαν κυμαίνονται στο επιφανειακό φίλμ από 0.03 έως 0.17 $\mu\text{M}/\text{mg}$, ενώ στο υποκείμενο στρώμα νερού κυμαίνονται από 0.03 έως 0.18 $\mu\text{M}/\text{mg}$.

Οι τιμές της συμπλεκτικής ικανότητας κανονικοποιημένες ως προς την επιφανειοδραστικότητα (L_T/SAS_T) για τα ίδια υδάτινα δείγματα (Πίνακας), μας δίνουν πληροφορίες όσον αφορά τη συμπλεκτική ικανότητα μέρους της οργανικής ύλης που εμφανίζει τις ίδιες ιδιότητες επιφανειοδραστικότητας. Όπως φαίνεται οι υψηλότερες συγκεντρώσεις τέτοιας μορφής υποκαταστατών βρίσκονται στα δείγματα ULW του Βουρκαρίου (3,91 $\mu\text{M}/\text{mg}$) και της Χαλκίδας (3,80 $\mu\text{M}/\text{mg}$). Επίσης παρατηρούμε μια τάση των κανονικοποιημένων τιμών L_T/SAS_T να είναι μεγαλύτερες στο υποκείμενο στρώμα σε σχέση με το επιφανειακό φίλμ σε όλες τις δειγματοληψίες.

Πίνακας 6.5: Συγκεντρώσεις της συμπλεκτικής ικανότητας χαλκού(L_T), ο παράγοντας εμπλουτισμού (EF), η φαινομενική σταθερά ισορροπίας ($\log K_{app}$) των συμπλόκων του χαλκού και οι τιμές L_T/DOC και L_T/SAS .

Δείγμα	L _T nM/L	EF	log K _{app}	L _T /TOC ^α μM/mg	L _T /SAS _T ^β μM/mg
Οκτώβρ.-Νοέμ 2012					
Πάχη SML	51.5	0.3	7.8	0.04	0.08
Πάχη ULW	165.1		7.6	0.08	2.06
Βουρκάρι SML	177.2	0.9	6.7	0.10	0.57
Βουρκάρι ULW	195.5		7.0	0.16	3.91
Λουτρόπυργος SML	108.2	1.2	7.6	0.07	0.24
Λουτρόπυργος ULW	90.0		7.5	0.07	1.29
Χαλκίδα SML	80.6	1.5	6.8	0.03	0.29
Χαλκίδα ULW	55.2		7.0	0.05	1.84
Φεβρουάριος 2013					
Πάχη SML	195.6	1.1	7.7	0.07	0.31
Πάχη ULW	176.0		7.2	0.09	1.26
Βουρκάρι SML	161.3	3.1	7.9	0.06	0.29
Βουρκάρι ULW	52.0		7.8	0.03	0.31
Λουτρόπυργος SML	318.0	1.3	6.9	0.16	0.56
Λουτρόπυργος ULW	240.9		6.6	0.17	0.65
Χαλκίδα SML	350.8	1.1	6.9	0.17	1.00
Χαλκίδα ULW	322.1		6.9	0.15	1.89
Ασωπός SML	679.6	2.5	7.2	0.14	0.97
Ασωπός ULW	268.6		7.0	0.17	1.34
Ιούν.-Ιουλ. 2013					
Πάχη SML	172.9	0.7	8.6	0.06	0.42
Πάχη ULW	247.4		7.2	0.10	2.25
Βουρκάρι SML	273.3	0.8	7.5	0.11	0.80
Βουρκάρι ULW	346.4		7.0	0.18	2.31
Λουτρόπυργος SML	120.5	0.7	6.8	0.07	0.80
Λουτρόπυργος ULW	170.8		6.8	0.04	0.32
Χαλκίδα SML	257.8	1.0	7.7	0.12	0.89
Χαλκίδα ULW	265.7		7.1	0.15	3.80
Ασωπός SML	267.5	0.8	7.3	0.05	1.57
Ασωπός ULW	322.8		7.6	0.12	3.23

^a Η συμπλεκτική ικανότητα κανονικοποιημένη ως προς TOC σε mg/l.

^b Η συμπλεκτική ικανότητα κανονικοποιημένη ως προς SAS_T σε mg/l T-X-100.

6.6 Διαφανή εξωπολυμερή σωματίδια (TEP)

6.6.1 Φωτομετρική μέθοδος προσδιορισμού των TEP

Οι συγκεντρώσεις των διαφανών εξωπολυμερών σωματιδίων (TEP_{color}) κυμάνθηκαν στην περιοχή από 177 μέχρι 2057 $\mu\text{g X}_{\text{eq}} \text{L}^{-1}$ στα δείγματα του επιφανειακού μικροφίλμ (αποκλείσαμε την συγκέντρωση στο Λουτρόπυργό κατά τη θερινή δειγματοληψία λόγω της σημαντικής διαταραχής του SML κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας), με τη μέση συγκέντρωση στο SML να είναι 928 $\mu\text{g X}_{\text{eq}} \text{L}^{-1}$. Στα δείγματα του υποεπιφανειακού στρώματος νερού οι συγκεντρώσεις των TEP_{color} κυμάνθηκαν στην περιοχή από 130 μέχρι 837 $\mu\text{g X}_{\text{eq}} \text{L}^{-1}$ με τη μέση συγκέντρωση στο ULW να είναι 487 $\mu\text{g X}_{\text{eq}} \text{L}^{-1}$. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις TEP μετρήθηκαν στα δείγματα SML της θερινής δειγματοληψίας της Χαλκίδας (2057 $\mu\text{g X}_{\text{eq}} \text{L}^{-1}$) και του Ασωπού (1743 $\mu\text{g X}_{\text{eq}} \text{L}^{-1}$). Οι παράγοντες εμπλουτισμού (EF) των TEP κυμάνθηκαν από 0.5 έως 5.8, με την μέση τιμή εμπλουτισμού να είναι EF=2.0. Στο 86% των δειγμάτων που αναλύθηκαν προσδιορίστηκε εμπλουτισμός των TEP στο SML.

Πιο συγκεκριμένα κατά τη φθινοπωρινή δειγματοληψία (Οκτ. – Νοέμ. 2012) οι συγκεντρώσεις των TEP_{color} κυμάνθηκαν από 710 (Βουρκάρι SML) μέχρι 1337 (Λουτρόπυργος SML) $\mu\text{g X}_{\text{eq}} \text{L}^{-1}$ με μέση συγκέντρωση 1090 $\mu\text{g X}_{\text{eq}} \text{L}^{-1}$ στα δείγματα του SML, ενώ στα δείγματα του ULW οι συγκεντρώσεις των TEP_{color} κυμάνθηκαν από 312 (Λουτρόπυργος ULW) μέχρι 741 (Πάχη ULW) $\mu\text{g X}_{\text{eq}} \text{L}^{-1}$ με μέση συγκέντρωση 553 $\mu\text{g X}_{\text{eq}} \text{L}^{-1}$, με τον μεγαλύτερο εμπλουτισμό να σημειώνεται στο σταθμό του Λουτρόπυργου (EF= 4.3).

Στη χειμερινή δειγματοληψία (Φεβρ. 2013) οι συγκεντρώσεις των TEP_{color} κυμάνθηκαν από 177 (Χαλκίδα SML) μέχρι 883 (Πάχη SML) $\mu\text{g X}_{\text{eq}} \text{L}^{-1}$ με μέση τιμή 371 $\mu\text{g X}_{\text{eq}} \text{L}^{-1}$ στα δείγματα του SML ενώ στα δείγματα του ULW οι συγκεντρώσεις των TEP_{color} κυμάνθηκαν από 130 (Βουρκάρι ULW) μέχρι 553 (Πάχη ULW) $\mu\text{g X}_{\text{eq}} \text{L}^{-1}$ με μέση τιμή 281 $\mu\text{g X}_{\text{eq}} \text{L}^{-1}$ με τον μεγαλύτερο εμπλουτισμό να σημειώνεται στο σταθμό του Βουρκαρίου (EF= 2.3).

Στη θερινή δειγματοληψία (Ιούν. – Ιούλ. 2013) οι συγκεντρώσεις των TEP_{color} ήταν σημαντικά υψηλότερες σε σχέση με τις προηγούμενες δειγματοληψίες, και κυμάνθηκαν από 960 μέχρι 2057 $\mu\text{g X}_{\text{eq}} \text{L}^{-1}$, με μέση τιμή 1467 $\mu\text{g X}_{\text{eq}} \text{L}^{-1}$ στα δείγματα του SML, ενώ στα δείγματα του ULW οι συγκεντρώσεις των TEP_{color} κυμάνθηκαν από 354 μέχρι 837 $\mu\text{g X}_{\text{eq}} \text{L}^{-1}$ με μέση τιμή 640 $\mu\text{g X}_{\text{eq}} \text{L}^{-1}$ με τον μεγαλύτερο εμπλουτισμό να σημειώνεται στο σταθμό της Χαλκίδας (EF= 5.8).

Η κολλητικότητα (stickiness), α , δηλαδή η πιθανότητα ότι δυο σωματίδια θα κολλήσουν μεταξύ τους μετά από σύγκρουση, έχει υπολογιστεί στο υποεπιφανειακό στρώμα νερού μέσω της σχέσης:

$$\alpha = 6.38 \cdot 10^{-4} (\text{TEP:Chl-a}) - 0.0038 \quad (1)$$

όπως προτάθηκε από την Engel (2000)^[270]. Η μέση τιμή της κολλητικότητας που υπολογίστηκε με βάση τη σχέση (1) για όλα τα δείγματα είναι $\alpha=0,44$ με τη Πάχη κατά τη θερινή δειγματοληψία να είναι σημαντικά μεγαλύτερη.

Πίνακας 6.6: Συγκεντρώσεις των διαφανών εξωπολυμερών σωματιδίων (TEP_{color}) που προσδιορίστηκαν με τη φωτομετρική μέθοδο, οι παράγοντες εμπλουτισμού (EF) και η κολλητικότητα (α).

Δείγμα	TEP _{color} (μg εq. xanthan/L)	EF	α
Οκτώβρ.-Νοέμ 2012			
Πάχη SML	984	1.3	
Πάχη ULW	741		0.58
Βουρκάρι SML	710	1.3	
Βουρκάρι ULW	566		0.32
Λουτρόπυργος SML	1337	4.3	
Λουτρόπυργος ULW	312		0,06
Χαλκίδα SML	1330	2.2	
Χαλκίδα ULW	592		0,06
Φεβρουάριος 2013			
Πάχη SML	883	1.6	
Πάχη ULW	553		0.50
Βουρκάρι SML	294	2.3	
Βουρκάρι ULW	130		0.07
Λουτρόπυργος SML	248	1.3	
Λουτρόπυργος ULW	186		0.29
Χαλκίδα SML	177	0.5	
Χαλκίδα ULW	354		0.58
Ασωπός SML	254	1.4	
Ασωπός ULW	182		0.13
Ιούν.-Ιούλ. 2013			
Πάχη SML	960	1,3	
Πάχη ULW	721		1.43
Βουρκάρι SML	1087	1,3	
Βουρκάρι ULW	837		0.66
Λουτρόπυργος SML	31	0,1	
Λουτρόπυργος ULW	485		0.47
Χαλκίδα SML	2057	5,8	
Χαλκίδα ULW	354		0.33
Ασωπός SML	1743	2,2	
Ασωπός ULW	803		0.65

6.6.2 Μικροσκοπική μέθοδος προσδιορισμού των TEP

Η μικροσκοπική μέθοδος προσδιορισμού των TEP επέτρεψε την καταμέτρηση τους και την ταξινόμηση τους σε τάξεις μεγέθους, με βάση την ισοδύναμη σφαιρική διάμετρό τους (ESD). Η κατανομή της συχνότητας μεγέθους (size frequency distribution) των TEP_{micro} έδειξε μια κυριαρχία (> 90%) των σωματιδίων που είναι μικρότερα από 10 μm (ESD) στα δείγματα του επιφανειακού μικροφίλμ. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις TEP_{micro} μετρήθηκαν στα δείγματα του επιφανειακού μικροφίλμ όπως φαίνεται αναλυτικά στον Πίνακα 6.7. Η μεγαλύτερη τιμή TEP_{micro} υπολογίστηκε στον επιφανειακό μικροφίλμ του Βουρκαρίου ($37.4 \times 10^3 \text{ mL}^{-1}$) όπου σημειώθηκε και ο μεγαλύτερος εμπλουτισμός (EF=4.1).

Πιο συγκεκριμένα κατά τη φθινοπωρινή δειγματοληψία (Οκτ. – Νοέμ. 2012) η μεγαλύτερη συγκέντρωση TEP_{micro} υπολογίστηκε στο SML στρώμα του Βουρκαρίου ($37.4 \times 10^3 \text{ mL}^{-1}$), ενώ η μικρότερη τιμή υπολογίστηκε στο ULW στρώμα του Λουτρόπυγου ($4.5 \times 10^3 \text{ mL}^{-1}$) με τη μέση τιμή στο SML να είναι $20.9 \times 10^3 \text{ mL}^{-1}$ ενώ στο ULW να είναι $10.5 \times 10^3 \text{ mL}^{-1}$. Η μέση ισοδύναμη διάμετρος (ESD) για όλα τα δείγματα της φθινοπωρινής δειγματοληψίας (SML+ULW) ήταν ESD= 6.7 μm. Στο SML η μέση ισοδύναμη διάμετρος ήταν ESD= 6.9 μm, ενώ στο ULW ήταν ESD= 6.5 μm.

Στη χειμερινή δειγματοληψία (Φεβρ. 2013) η μεγαλύτερη συγκέντρωση TEP_{micro} υπολογίστηκε στο SML στρώμα της Χαλκίδας ($16.1 \times 10^3 \text{ mL}^{-1}$), ενώ η μικρότερη τιμή υπολογίστηκε στο ULW στρώμα του Βουρκαρίου ($5.8 \times 10^3 \text{ mL}^{-1}$) με τη μέση τιμή στο SML να είναι $10.0 \times 10^3 \text{ mL}^{-1}$ ενώ στο ULW να είναι $8.6 \times 10^3 \text{ mL}^{-1}$. Η μέση ισοδύναμη διάμετρος (ESD) για όλα τα δείγματα της χειμερινής δειγματοληψίας (SML+ULW) ήταν ESD= 8.7 μm. Στο SML η μέση ισοδύναμη διάμετρος ήταν ESD= 9.4 μm, ενώ στο ULW ήταν ESD= 8.2 μm.

Στη θερινή δειγματοληψία (Ιούν. – Ιούλ. 2013) η μεγαλύτερη συγκέντρωση TEP_{micro} υπολογίστηκε στο SML στρώμα της Χαλκίδας ($36.9 \times 10^3 \text{ mL}^{-1}$), ενώ η μικρότερη τιμή υπολογίστηκε στο ULW στρώμα του Βουρκαρίου ($4.4 \times 10^3 \text{ mL}^{-1}$) με τη μέση τιμή στο SML να είναι $15.9 \times 10^3 \text{ mL}^{-1}$ ενώ στο ULW να είναι $9.2 \times 10^3 \text{ mL}^{-1}$. Η μέση ισοδύναμη διάμετρος (ESD) για όλα τα δείγματα της θερινής δειγματοληψίας (SML+ULW) ήταν ESD= 5.7 μm. Στο SML η μέση ισοδύναμη διάμετρος ήταν ESD= 5.5 μm, ενώ στο ULW ήταν ESD= 6.0 μm.

Η κατανομή μεγέθους των TEP_{micro} μπορεί να περιγραφεί επίσης από τη φασματική κλίση, δ, με τις λιγότερο αρνητικές τιμές να υποδηλώνουν μια αύξηση του κλάσματος των μεγάλων σωματιδίων και, δυνητικά, της TEP συσσώματωσης. Οι τιμές της φασματικής κλίσης, δ, για όλους τους σταθμούς κυμάνθηκαν μεταξύ -2.99 και -1.11.

Για τον σταθμό της Πάχης παρατηρούμε μια μικρή αύξηση του δ (-1.41 → -1.27) στη χειμερινή δειγματοληψία, κάτι που υποδηλώνει ότι έχει γίνει συσσώματωση του TEP εκείνη τη χρονική περίοδο. Αντίθετα στη θερινή δειγματοληψία παρατηρούμε μείωση του δ (-1.27 → -1.86) που σε συνδυασμό με την αύξηση της συγκέντρωσης στη θερινή δειγματοληψία θα μπορούσε να αποδοθεί στην παραγωγή μικρότερου μεγέθους TEP τον Ιούλιο.

Στον σταθμό του Βουρκαρίου παρατηρούμε μια σημαντική αύξηση του δ (-2.73 → -1.4) στη χειμερινή δειγματοληψία, κάτι που υποδηλώνει ότι έχει γίνει συσσώματωση του TEP εκείνη τη χρονική περίοδο. Αντίθετα στη θερινή δειγματοληψία παρατηρούμε μείωση του δ (-

1.4 → -2.01) που σε συνδυασμό με την αύξηση της συγκέντρωσης στη θερινή δειγματοληψία θα μπορούσε να αποδοθεί στην παραγωγή μικρότερου μεγέθους TEP τον Ιούλιο.

Στον σταθμό του Λουτρόπυργου παρατηρούμε μια μεγάλη αύξηση του δ (-2.99 → -0.95) στη χειμερινή δειγματοληψία, κάτι που υποδηλώνει ότι έχει γίνει συσσώματωση του TEP εκείνη τη χρονική περίοδο. Αντίθετα στη θερινή δειγματοληψία παρατηρούμε μείωση του δ (-0.95 → -1.51).

Στον σταθμό της Χαλκίδας παρατηρούμε μια μικρή αύξηση του δ (-1.6 → -1.18) στη χειμερινή δειγματοληψία, κάτι που πιθανώς υποδηλώνει ότι έχει γίνει συσσώματωση του TEP εκείνη τη χρονική περίοδο. Αντίθετα στη θερινή δειγματοληψία παρατηρούμε μια σημαντική μείωση του δ (-1.18 → -2.2) που σε συνδυασμό με την αύξηση της συγκέντρωσης στη θερινή δειγματοληψία θα μπορούσε να αποδοθεί στην παραγωγή μικρότερου μεγέθους TEP τον Ιούλιο.

Τέλος, στον σταθμό του Ασωπού παρατηρούμε μια μεγάλη μείωση του δ (-1.11 → -2.95) στη θερινή δειγματοληψία.

Ο υπολογισμός του περιεχόμενου σε άνθρακα των TEP (TEP-C_{micro}) έδειξε ότι στο επιφανειακό μικροφίλμ οι συγκεντρώσεις του TEP-C_{micro} κυμάνθηκαν μεταξύ 71.8 μg/L (Ασωπος, 3^η δειγματοληψία) και 1137.5 μg/L (Χαλκίδα 2^η δειγματοληψία) ενώ και στο Βουρκάρι (1^η δειγματοληψία) είχαμε υψηλή τιμή TEP-C_{micro} 1116.9 μg/L. Αντίστοιχα στο υποεπιφανειακό στρώμα οι συγκεντρώσεις του TEP-C_{micro} κυμάνθηκαν μεταξύ 56.0 μg/L (Λουτρόπυργος, 1^η δειγματοληψία) και 918.3 μg/L (Ασωπος, 2^η δειγματοληψία).

Η μικροσκοπική οπτικοποίηση-ανάλυση των TEP έδειξε άφθονα ($15.2 \times 10^3 \text{ mL}^{-1}$ στο SML; $9.4 \times 10^3 \text{ mL}^{-1}$ στο ULW στρώμα), σχετικά μικρά (7.3 μm στο SML; 6.9 στο ULW) μορφής φύλλου χρωσμένα με δ/μα Alcian Blue σωματίδια που συχνά φαίνεται να διαρρηγνύονται από διαφορετικά μικρο-φυτοπλαγκτονικά κύτταρα. Η συνολική συγκέντρωση των TEP προσδιορίστηκε στο SML στρώμα ότι είναι 0.23 ppm ενώ στο ULW στρώμα ότι είναι 0.17 ppm.

Η κλασματική κλιμάκωση (fractal scaling) των TEP (D), που προκύπτει από η φασματική κλίση δ (Εξ. 5.7), $D=2.51$ είναι πολύ κοντά στην τιμή 2,55 που προτάθηκε από τους Mari και Burd (1998) για φυσικά διαφανή εξωπολυμερή σωματίδια.

Πίνακας 6.7: Συγκεντρώσεις των διαφανών εξωπολυμερών σωματιδίων (TEP_{micro}) που προσδιορίστηκαν με τη μικροσκοπική μέθοδο.

Δείγμα	C (mL ⁻¹)	EF _{micro}	C (ppm)	EF	TEP-C (μg/L)	ESD (μm)	V (μm ³)	δ	logK	D
Οκτώβρ.-Νοέμ 2012										
Πάχη SML	13718	1.1	0,24	0.6	536,9	7,6	1737	-1,41	4,04	2,50
Πάχη ULW	12011		0,37		613,6	8,5	3119	-1,17	3,79	2,49
Βουρκάρι SML	37440	4.1	0,40	5	1116,9	6,5	1063	-2,73	4,91	2,55
Βουρκάρι ULW	9100		0,08		293,5	7	880	-1,49	3,85	2,50
Λουτρόπυργος SML	10803	2.4	0,16	16	232,0	5,7	1440	-2,99	4,74	2,56
Λουτρόπυργος ULW	4528		0,01		56,0	4,8	216,1	-1,26	3,64	2,49
Χαλκίδα SML	21618	1.3	0,29	1.9	916,3	7,8	1354	-1,6	4,28	2,50
Χαλκίδα ULW	16350		0,15		344,5	5,9	940	-1,6	4,15	2,50
Φεβρουάριος 2013										
Πάχη SML	9630	1.2	0,54	0,6	837,9	10,5	5612	-1,27	3,66	2,49
Πάχη ULW	7910		0,87		366,2	8,1	11035	-1,49	3,74	2,50
Βουρκάρι SML	5836	0.6	0,04	0,4	257,4	7,9	626	-1,4	3,57	2,50
Βουρκάρι ULW	10287		0,1		325	6,9	973	-1,73	3,98	2,51
Λουτρόπυργος SML	6580	2.0	0,09	1,5	391,3	9,1	1400	-0,95	3,39	2,48
Λουτρόπυργος ULW	3224		0,06		203,3	9,1	1737	-1,73	3,35	2,51
Χαλκίδα SML	16119	2.1	0,27	4.5	1137,5	9,7	1688	-1,18	3,87	2,49
Χαλκίδα ULW	7583		0,06		272,5	7,4	804	-1,17	3,48	2,49
Ασωπός SML	11836	0.8	0,8	1.8	824,7	9,6	6738	-1,11	3,7	2,49
Ασωπός ULW	14235		0,45		918,3	9,3	3194	-1,35	3,96	2,49
Ιούν.-Ιουλ. 2013										
Πάχη SML	18635	3.1	0,17	17	289,1	5,2	897	-1,86	4,34	2,51
Πάχη ULW	5987		0,01		76,4	4,8	193	-1,56	3,66	2,50
Βουρκάρι SML	15417	3.4	0,04	2	222,6	5	249	-2,01	4,39	2,52
Βουρκάρι ULW	4465		0,02		124,8	6,6	480	-1,41	3,4	2,50
Λουτρόπυργος SML	6246	0.9	0,03	0,7	111,4	5,5	409	-1,51	3,67	2,50
Λουτρόπυργος ULW	6816		0,04		194,6	6,6	577	-1,91	3,98	2,52
Χαλκίδα SML	36924	2.1	0,07	1.2	505,6	4,9	202	-2,2	4,87	2,53
Χαλκίδα ULW	17371		0,06		267,6	5,2	321	-1,84	4,31	2,51
Ασωπός SML	2167	0.2	0,01		71,8	6,8	310	-2,95	4,98	2,56
Ασωπός ULW	11271		0,08	0.1	309,1	6,6	695	-1,45	3,89	2,50

6.7 Λόγος ισοτοπικής σύστασης ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$)

Η ισοτοπική συσχέτιση μεταξύ των $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{13}\text{C}$ είναι ιδιαιτέρως χρήσιμη στην ανίχνευση των διεργασιών ανάμιξης και για να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις πηγές νερού. Οι ισοτοπικές τιμές του νερού κυμαίνονται από -6.3‰ έως 1.2‰ για το $\delta^{18}\text{O}$ και από -39‰ έως 6‰ για το $\delta^2\text{H}$, με τις υψηλότερες τιμές να προσδιορίζονται στον Λουτρόπυργο, την Πάχη και το Βουρκάρι (Πίνακας 6.8).

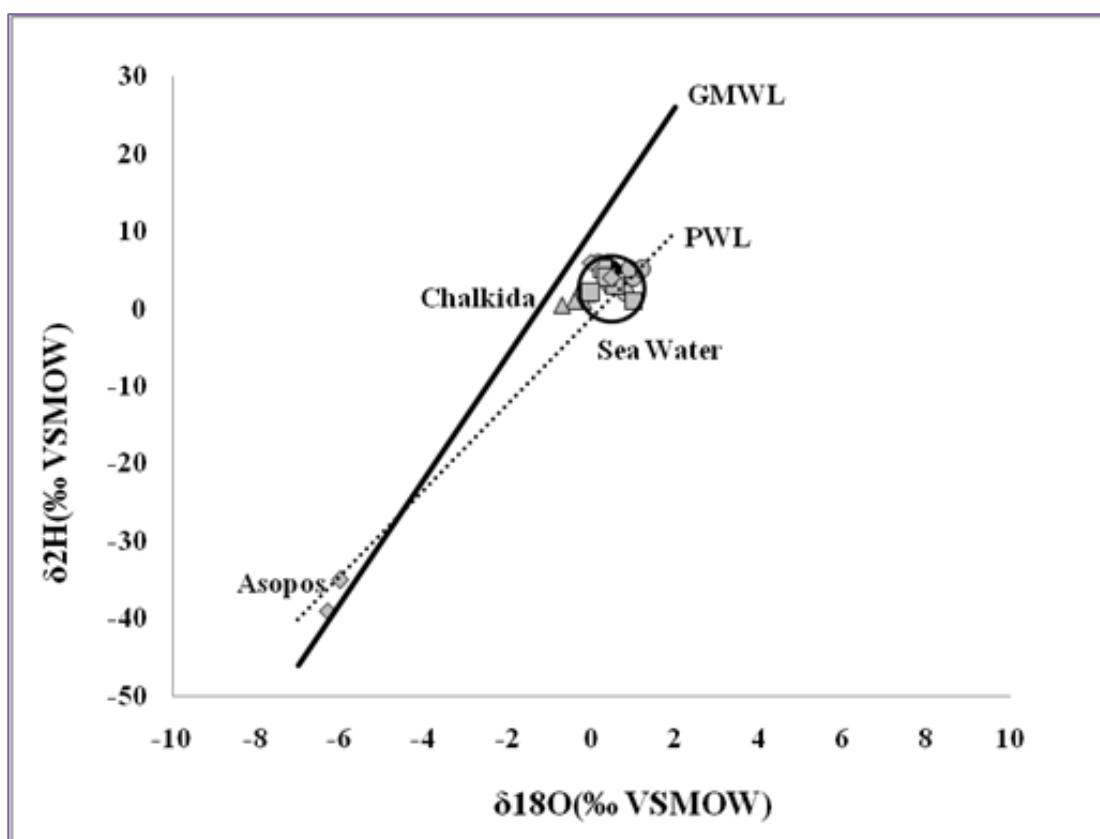
Πίνακας 6.8: Ισοτοπική σύνθεση ($\delta^{18}\text{O}$ ‰, $\delta^2\text{H}$ ‰ and $\delta^{13}\text{C}$ ‰) στα δείγματα SML και ULW.

Δείγμα	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\delta^2\text{H}$ ‰	$\delta^{13}\text{C}$ ‰
Οκτώβριος-Νοέμβριος 2012			
Πάχη SML	0.5	3	0.5
Πάχη ULW	0.8	2	1.1
Βουρκάρι SML	0.3	5	0.4
Βουρκάρι ULW	0.6	3	0.6
Λουτρόπυργος SML	0.4	6	-0.8
Λουτρόπυργος ULW	0.3	4.5	-0.3
Χαλκίδα SML	-*	-	-
Χαλκίδα ULW	-0.2	1	-2.2
Φεβρουάριος 2013			
Πάχη SML	0.2	6	0.9
Πάχη ULW	1	4	1
Βουρκάρι SML	0	2	-0.2
Βουρκάρι ULW	0.4	4	0.1
Λουτρόπυργος SML	0.6	5	0.2
Λουτρόπυργος ULW	-	-	-
Χαλκίδα SML	-0.7	0.5	-3
Χαλκίδα ULW	-0.4	1	-1.9
Ασωπός SML	-6.3	-39	-14.8
Ασωπός ULW	0	6	-0.5
Ιούνιος-Ιούλιος 2013			
Πάχη SML	0.9	5	0.1
Πάχη ULW	1.2	5	-0.2
Βουρκάρι SML	1	1	-0.1
Βουρκάρι ULW	-	-	-
Λουτρόπυργος SML	0.7	5	0.6
Λουτρόπυργος ULW	1	6	-0.6
Χαλκίδα SML	-0.3	2	-2.7
Χαλκίδα ULW	-0.1	2	-3.2
Ασωπός SML	-6	-35	-16.3
Ασωπός ULW	0.5	4	-0.8

*Απώλεια του δείγματος

Το Σχήμα 2 αναπαριστά την καμπύλη του $\delta^2\text{H}$ ως προς το $\delta^{18}\text{O}$ στα δείγματα SML και ULW που μελετήθηκαν, καθώς επίσης την παγκόσμια μετεωρική γραμμή του νερού (GMWL), τη γραμμή ατμοσφαιρικής κατακρήμνισης (PWL), τη ζώνη θαλασσινού νερού και τη ζώνη ανάμιξης μεταξύ του θαλασσινού και γλυκού νερού.^{[271],[272]} Τα δείγματα από τον

Λουτρόπυργο, τη Πάχη και το Βουρκάρι βρίσκονται μέσα στη ζώνη αναμείξεως, κοντά στο θαλασσινό νερό (Σχ. 2). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει κυρίως θαλάσσιας προέλευσης νερό, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τις τιμές του $\delta^{13}\text{C}$. Τα δείγματα νερού του Ασωπού εμφανίζονται στην ομάδα των γλυκών νερών κατά μήκος της τοπικής μετεωρικής γραμμής του νερού (Σχ. 2), υποδεικνύοντας μια μετεωρική προέλευση του νερού, που απορρέουν από το χαρακτήρα εκβολικού ποταμού της συγκεκριμένης περιοχής. Τα δείγματα νερού της Χαλκίδας δεν συνίστανται αποκλειστικά από θαλασσινό νερό, αλλά φαίνεται να επηρεάζονται από μια είσοδο, πιο έντονη στο συγκεκριμένο χώρο, τοπικού γλυκού νερού, το οποίο επιβεβαιώνεται και από την τιμή $\delta^{13}\text{C}$ που είναι μικρότερη από -2‰ .



Σχήμα 6.6: Συσχέτιση μεταξύ των τιμών $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ στα δείγματα θαλασσινού νερού SML και ULW που μελετήθηκαν (◆: Λουτρόπυργος; ■: Βουρκάρι; ●: Πάχη; ◇: Ασωπός; ▲: Χαλκίδα), με υπόδειξη της Παγκόσμιας Μετεωρικής Γραμμής Νερού (GMWL: —) και της γραμμής των νερών Βροχόπτωσης (PWL:). Ο κύκλος αντιπροσωπεύει το θαλασσινό νερό.

7. ΣΥΖΗΤΗΣΗ

7.1 Συζήτηση ανα παράμετρο

Οι συγκεντρώσεις του διαλυτού και ολικού οργανικού άνθρακα στο θαλάσσιο επιφανειακό μικροφίλμ των παράκτιων σταθμών δειγματοληψίας που μελετήθηκαν είναι συγκρίσιμες με αντίστοιχες έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί σε παράκτια οικοσυστήματα (Πίνακας 7.1). Λαμβάνοντας υπόψιν ότι στις μελέτες που πραγματοποιήθηκαν^{[7],[273],[274],[275],[276]} είχαν χρησιμοποιηθεί διαφορετικοί μέθοδοι δειγματοληψίας που έχουν ως αποτέλεσμα τη συλλογή SML δειγμάτων διαφορετικού πάχους, η σύγκριση πραγματοποιήθηκε μόνο για τα δείγματα που συνελλέγησαν με το μεταλλικό δειγματολήπτη. Οι συγκεντρώσεις του DOC προσδιορίστηκαν να κυμαίνονται στο SML από 1.2 έως 4.4 mg/L και είναι συγκρίσιμες με αντίστοιχες έρευνες που έχουν γίνει στο θαλάσσιο επιφανειακό μικροφίλμ. Πιο συγκεκριμένα σε παράκτια περιοχή της Καλιφόρνια προσδιορίστηκε να κυμαίνεται στη περιοχή από 0.86 έως 1.66 mg/L, με μέση τιμή EF=1.4.^[7] Στη Β. Αδριατική οι DOC συγκεντρώσεις ήταν 1.35, 1.39 και 3.24 mg/L^[275], ενώ σε έρευνα στα Νορβηγικά φιόρδ^[12] κυμάνθηκαν από 0.121 έως 0.21 mg/L. Σημαντικά υψηλότερες DOC συγκεντρώσεις, από 4.2 έως 20.4 mg/L, καταγράφησαν στον κόλπο Chesapeake, ένα κλειστό θαλάσσιο σύστημα που είναι σημαντικά επιβαρημένο από αστικές και αγροτικές δραστηριότητες.

Η συσσώρευση του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (POC) στο επιφανειακό μικροφίλμ είναι σχετικά πιο έντονη σε σχέση με το DOC. Παρομοίως, οι Williams et. al.^[123] υπολόγισαν τις μέσες τιμές EF του DOC και POC αντίστοιχα 1.3 και 3.3, στη Δυτική ακτή Baja, στη Καλιφόρνια και αντίστοιχα 1.5 και 5.3 στο κόλπο της Καλιφόρνια, ενώ ο Williams^[248] 2.9 και 7.0 αντίστοιχα σε παράκτια και ανοιχτής θάλασσας δείγματα στο Περού.

Περιοχή	SAS _T mg/LT-X-100	EF _{SAS}	CuCC nM/L	DOC mg/L	POC mg/L	Ref
Αδριατική Θάλασσα	—	1.1–8	—	—	—	Ćosović et. al.(1985) ^[131]
Β. Αδριατική Θάλ.	—	1.1–1.4	—	1.3–1.6	2.3–5.0	Marty et. al. (1988) ^[247]
Παράκτια-υπεράκτια Περού	—	—	—	2.9	7.0	Williams (1967) ^[248]
Κόλπος Καλιφόρνια	—	—	—	1.5	5.3	Williams et. al.(1986) ^[123]
Δ. Ακτή Baja, Καλιφόρνια	—	—	—	1.3	2.2	
Β. Αδριατική Θάλ.	0.04–0.16	—	—	—	—	
Santa Barbara Channel, Καλιφόρνια	551	2.4	—	—	—	Wurl et. al.(2009) ^[119]
Νορβηγικά φιόρδ	0.121–0.21	1.21–2.8	90–1790	1.21–2.83	—	Gašparović et. al.(2007) ^[12]
Σαρωνικός Κόλπος	0.15 – 0.65	1.5–8.1	51.5–318	1.2–2.6	0.1–0.7	Παρούσα εργασία
Ευβοϊκός Κόλπος	0.17 – 0.70	1.7–9.3	80.6–679.6	1.8–4.4	0.3–2.8	Παρούσα εργασία

Πίνακας 7.1: Συγκριτικός πίνακας των μελετών που έχουν πραγματοποιηθεί στο θαλάσσιο επιφανειακό μικροφίλμ.

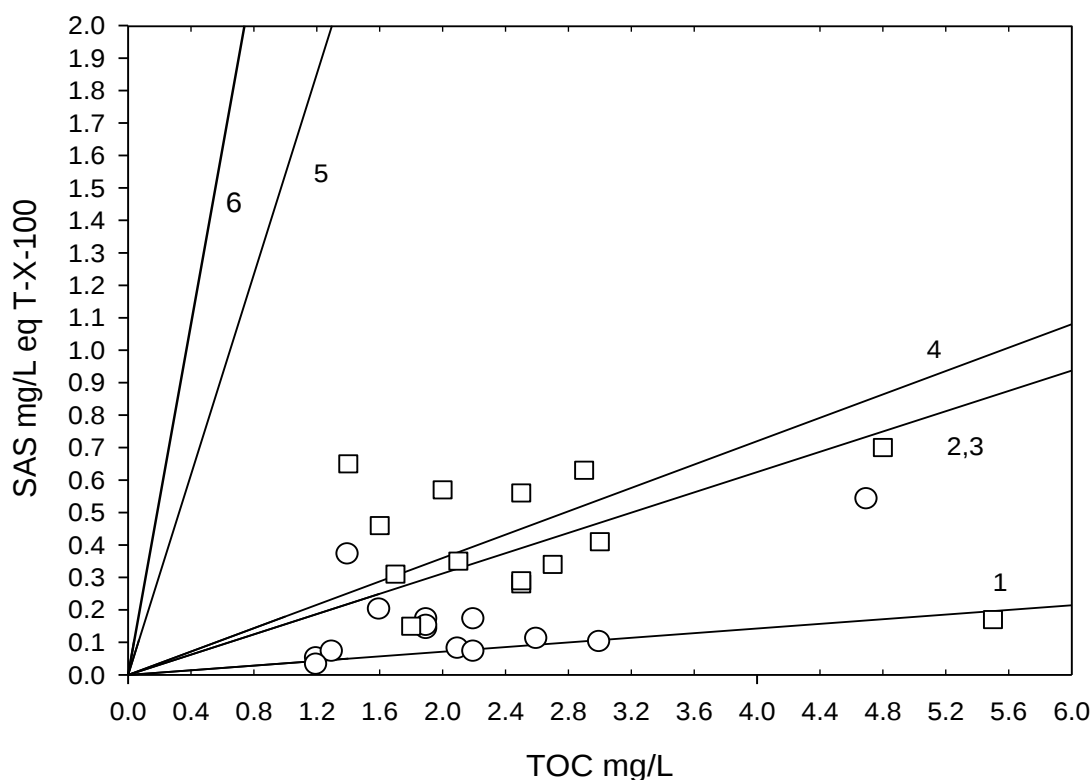
Οι συγκεντρώσεις των επιφανειακά-δραστικών ενώσεων που προσδιορίστηκαν στο SML σε όλους τους σταθμούς δειγματοληψίας κυμαίνονται από 0,15 έως 0,70 mg/L eq. T-X-100 και είναι συγκρίσιμες με το εύρος που έχει προσδιοριστεί από διάφορους ερευνητές για τα νερά της Μεσογείου (Πίνακας 7.1). Οι συντελεστές εμπλουτισμού (EF) των SAS είναι

σημαντικά μεγαλύτεροι σε σχέση με αντίστοιχες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στο SML. Η παραγωγή των SAS φαίνεται να είναι εποχική και να συνδέεται με τους κύκλους βιολογικής παραγωγικότητας. Η τάση αυτή έχει καταδειχθεί και σε παλαιότερες μελέτες πάνω στη βιογεωχημική συμπεριφορά των SAS.^[120]

Πολύτιμες πληροφορίες σχετικά με τα χαρακτηριστικά της οργανικής ύλης μπορούν επίσης να αποκτηθούν εξετάζοντας τις τιμές επιφανειακής δραστηριότητας (συγκέντρωση των SAS) κανονικοποιημένες ως προς τις συγκεντρώσεις της διαλυτής οργανικής ύλης (SAS/DOC) μετρημένες στα ίδια δείγματα. Μια υψηλότερη αναλογία υποδηλώνει μια κυρίαρχη συνεισφορά των υδρόφοβων ενώσεων στην οργανική ύλη, ενώ μια χαμηλότερη αναλογία SAS/DOC υποδεικνύει την παρουσία και συνεισφορά στην οργανική ύλη περισσότερων υδρόφιλων ενώσεων όπως τα φουλβικά/χουμικά οξέα, τα αμινοξέα και οι πολυσακχαρίτες.^[12] Όπως έχει προσδιοριστεί, σε προηγούμενες μελέτες, από τη συμπεριφορά πρότυπων ουσιών, η υψηλότερη συνεισφορά στην επιφανειακή δραστηριότητα μπορεί να αποδοθεί, σε μεγάλο βαθμό, στις σε μεγάλο βαθμό υδρόφοβες ενώσεις όπως τα λιπαρά οξέα (ο λόγος SAS/DOC είναι 2,39 για το λινολεϊκό οξύ), τα χουμικά οξέα και τις πρωτεΐνες των οποίων οι τιμές κυμαίνονται από 0,19 έως 0,34, ενώ ορισμένοι πολυσακχαρίτες όπως η ξανθάνη έχουν πολύ μικρή συνεισφορά στην επιφανειακή δραστηριότητα στο DOC (0,04).^[6] Όλες οι κανονικοποιημένες τιμές επιφανειοδραστικής ενεργότητας βρίσκονται στη περιοχή από 0.06 έως 0.47 για τα δείγματα SML και από 0.01 έως 0.28 στα δείγματα ULW και είναι συγκρίσιμες με αυτές που προσδιορίστηκαν από τους Gašparović et. al.^[12]. Οι σχετικά χαμηλές τιμές SAS/DOC που προσδιορίστηκαν (με εξαίρεση το σταθμό της Πάχης τον Νοεμ. του 2012) στην παρούσα εργασία μπορούν να αποδοθούν στη συνεισφορά στην οργανική ύλη του SML περισσότερο υδρόφιλων ενώσεων, όπως οι πολυσακχαρίτες (Πίνακας 6.4).

Αυτό διαφαίνεται επίσης και από τη συσχέτιση των συγκεντρώσεων των SAS_T και του TOC και τη σύγκριση τους με διαφορετικές πρότυπες ουσίες. Στο σχήμα 7.1 παρουσιάζεται η συσχέτιση μεταξύ των SAS_T και του TOC. Οι ευθείες γραμμές λαμβάνονται όταν οι συγκεντρώσεις των SAS για διαφορετικές πρότυπες ουσίες και διαφορετικές συγκεντρώσεις, στην περίπτωση μας: η ξανθάνη (γραμμή 1), το φουλβικό οξύ και η αλβουμίνη (γραμμές 2 και 3), ο πολυσακχαρίτης δεξτράνη T-500 (γραμμή 4), το Triton-X-100 (γραμμή 5) και το ολεϊκό οξύ (γραμμή 6) συσχετίζονται με τις αντίστοιχες τιμές του TOC. Όταν οι τιμές SAS και TOC που προσδιορίστηκαν στα SML και ULW δείγματα τοποθετηθούν στη γραφική παράσταση τότε τοποθετούνται μεταξύ και/ή πάνω στις γραμμές των πρότυπων ουσιών. Όσο πιο κοντά ένα σημείο βρίσκεται στις γραμμές, τόσο μεγαλύτερη είναι η ομοιότητα του αντίστοιχου δείγματος με τη σχετική πρότυπη ουσία. Είναι γνωστό ότι η μοριακή μάζα των προσροφούμενων ουσιών αντιπροσωπεύει ένα καθοριστικό παράγοντα στη διαδικασία της προσρόφησης με βάση τη κινητική αυτής της διαδικασίας.^[138] Η πλειοψηφία των SML δειγμάτων κατέδειξε παρόμοια χαρακτηριστικά προσρόφησης με εκείνα του φουλβικού οξέος/αλβουμίνης καθώς επίσης και τον πολυσακχαρίτη δεξτράνη (πολυμερές της γλυκόζης με μοριακή μάζα 500000), ενώ στα δείγματα ULW κατέδειξε παρόμοια χαρακτηριστικά προσρόφησης με εκείνα του πολυσακχαρίτη ξανθάνη, ενός βακτηριακού πολυσακχαρίτη με πολύ μεγάλη μοριακή μάζα (2000000), που περιέχει υδρόφιλες ομάδες, όπως για παράδειγμα καρβοξυλικές ομάδες του ουρονικού και πυροβικού οξέος. Γενικά παρατηρούμε κυρίως την

παρουσία υδρόφιλης ύλης (που αντιστοιχεί σε πολυσακχαρίτες, φουλβικά οξέα και πρωτεΐνες) τόσο στο SML όσο και στο ULW, ωστόσο για τα δείγματα ULW αυτό είναι πιο έντονο. Οι υδρόφιλες αλληλεπιδράσεις εξαρτώνται από την παρουσία λειτουργικών ομάδων όπως: $-OH$, $-NH_2$, $>C=O$ and $-NH-CH=O$, όπως επίσης ιονικών ομάδων οι οποίες καθορίζουν την ηλεκτροστατική ενυδάτωση. Τα ευρήματα αυτά είναι σε συμφωνία με εκείνα της *Cossoni*^[3] η οποία υποστήριξε ότι ποσοτικά τα θάλασσα SML αποτελούνται από πρωτεΐνες, πολυσακχαρίτες, χουμικά τύπου ύλης και κηρούς. Πιο συγκεκριμένα σε μακροχρόνια μελέτη πάνω στις υδατοδιαλυτές επιφανειοδραστικές ενώσεις, η *Cossoni*^[3] κατέληξε στο συμπέρασμα ότι: 1) υπάρχει μεγάλη διακύμανση στις επιφανειο-δραστικές ιδιότητες των υδρόφιλων υδατο-διαλυτών επιφανειο-δραστικών ενώσεων στη θάλασσα, 2) οι υδρόφιλες οργανικές ενώσεις ως περισσότερο προσροφούμενες είναι υψηλά εμπλουτισμένες στο SML, στο όριο αέρα-θάλασσας, 3) σε παραγωγικές περιοχές οι υδατο-διαλυτές και υδρόφιλες επιφανειο-δραστικές ενώσεις μπορούν να έχουν μια κυρίαρχη επίδραση στη χημική σύνθεση και τις ιδιότητες του SML. Τα συμπεράσματα αυτά επαληθεύονται και από τη δική μας έρευνα καθώς παρατηρήθηκαν σαφώς σημαντικοί εμπλουτισμοί στο SML ενώ στη πιο παραγωγική περιοχή του Ασωπού προσδιορίστηκαν υψηλές συγκεντρώσεις των SAS



Σχήμα 7.1: Συσχέτιση των συγκεντρώσεων των SAS και TOC που μετρήθηκαν για τα δείγματα SML και ULW. Οι γραμμές αντιστοιχούν σε διαφορετικές πρότυπες ουσίες: 1. ο μικροβιακός πολυσακχαρίτης ξανθάνη, 2. η πρωτεΐνη αλουβίνη, 3. το φουλβικό οξύ, 4. ο πολυσακχαρίτης δεξτράνη T-500, 5. το Triton-X-100, 6. ολεϊκό οξύ.

Οι διαφορετικές τιμές του λόγου SAS_d/DOC που ελήφθησαν για τα SML και τα αντίστοιχα ULW (Πίνακας 6.4) υποδηλώνουν ότι διαφορετικές μορφές SAS συνεισφέρουν στην επιφανειοδραστική ενεργότητα τόσο του SML όσο και του ULW. Η παρουσία σχετικά μικρών συγκεντρώσεων ισχυρών επιφανειακά-δραστικών ενώσεων όπως τα λιπαρά οξέα και οι αλκοόλες, μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά τις φυσικοχημικές ιδιότητες των πολυσύνθετων επιφανειακών μικροφίλμ.

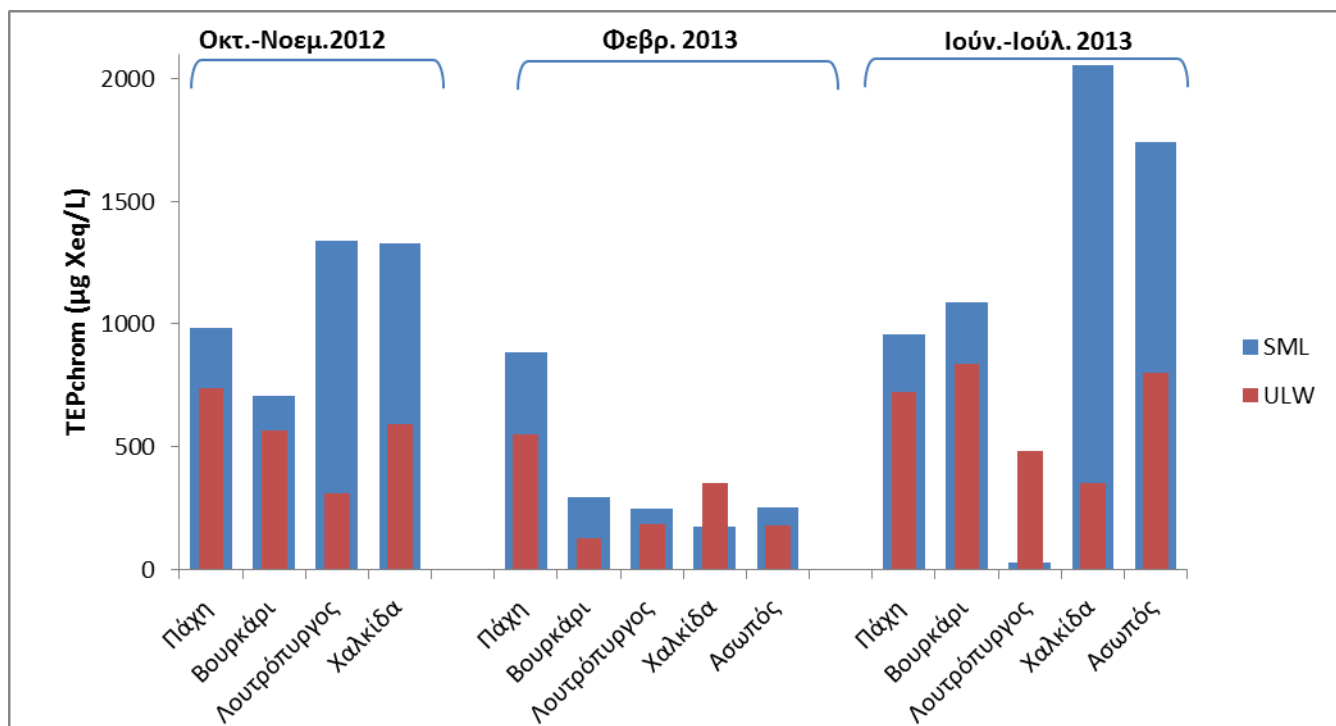
Από προηγούμενες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί πάνω στα διαφανή εξωπολυμερή σωματίδια (TEP) γνωρίζουμε ότι η μαζική συσσωμάτωση (aggregation) των TEP συνήθως συμβαίνει σε μεταγενέστερες φάσεις των φυτοπλακτονικών ανθήσεων (ειδικά σε ανθήσεις που κυριαρχούνται από διάτομα) ^[157] ή σε ολιγοτροφικές υδάτινες μάζες ^[170], καθώς ο σχηματισμός αυτής της κατηγορίας των βλενωδών ουσιών είναι συχνά το αποτέλεσμα των εποχικών αλλαγών στην ακτινοβολία και την διαθεσιμότητα των θρεπτικών. Επίσης έχειδειχτεί ότι τα φύκη και τα κυανοβακτήρια που υφίστανται γήρανση ή στρές λόγω έλλειψης θρεπτικών παράγουν TEP ^{[169],[170],[171]}. Η τάση αυτή φαίνεται να υποστηρίζεται και στην παρούσα μελέτη (Σχήμα 7.2.).

Οι συγκεντρώσεις των TEP_{color} προσδιορίστηκαν να κυμαίνονται από 177 έως 2054 $\mu g X_{eq} L^{-1}$ και είναι συγκρίσιμες με το ευρος συγκεντρώσεων που έχει προταθεί από την Passow^[157] (<100 έως 3000 $\mu g X_{eq} L^{-1}$). Επίσης παρατηρούμε ότι τα πιο ευτροφικά συστήματα της Χαλκίδας και του Ασωπού εμφανίζουν σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις TEP, ενώ στη Πάχη (το σταθμό δειγματοληψίας με το μεγαλύτερο βάθος ~50 m και σε άμεση επαφή με τον ανοιχτό Σαρωνικό κόλπο) παρατηρούνται σταθερά σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις TEP στο επιφανειακό μικροφίλμ και στις τρεις δειγματοληψίες, που πιθανώς οφείλεται στην ανοδική ροή μέσω της πλευστότητας των TEP συσσωμάτων και μπορεί να δράσει ως όχημα στη μεταφορά των σωματιδιακά-ενεργών ουσιών προς την διεπιφάνεια αέρα-θάλασσας, φαινόμενο το οποίο είναι γνωστό στη βιβλιογραφία και ως επιφανειακή κροκίδωση ^{[180],[184],[185],[186]}.

Ο οργανικός άνθρακας που περιέχεται στα TEP ($TEP-C_{micro}$) ως ποσοστό επί του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) δείχνει σημαντική διακύμανση, που κυμαίνεται από 1.3 έως 66%, με μέση τιμή 21%. Ένα σημαντικό κλάσμα του οργανικού άνθρακα ως εκ τούτου περιλαμβάνεται στα TEP, τα οποία φαίνεται ότι συνιστούν ένα σημαντικό ταμειυτήρα του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα. Το $TEP-C_{micro}$ είναι εμπλουτισμένο στο SML (μέσο $EF_{TEP-C}=2.1$), κάτι που δεν ισχύει στην περίπτωση των ολικών υδατανθρακών όπου παρατηρείται μείωση στην επιφάνεια (μέσο $EF_{TEP-C}=2.1$). Σύμφωνα με τους Wurl et. al.^[119] ο άμεσος σχηματισμός των TEP από τις πρόδρομες ενώσεις, π.χ. διαλυτοί υδατάνθρακες εντός του SML, συμβαίνει έναντι της μεταφοράς TEP από το υποκείμενο στρώμα νερού. Οι διεργασίες των φυσαλίδων (μεγέθυνση και θραύση), οι οποίες μπορεί να είναι κυρίαρχες υπο συνθήκες αυξημένης έντασης ανέμων όπου έχουμε θραύση πολλών κυμάτων, είναι επίσης γνωστό ότι παράγουν σωματίδια, περιλαμβανομένου των TEP. Κατά τη διάρκεια της παρούσας μελέτης, λόγω της παντελούς έλλειψης κυματισμού, η δημιουργία φυσαλίδων δεν αναμένεται να συνεισφέρει σημαντικά στο σχηματισμό TEP. Από τους Alldredge et. al.^[173] έχει προταθεί ότι τα TEP σχηματίζονται από διαλυτούς πολυσακχαρίτες που απελευθερώνονται κατά τις διεργασίες μικροβιακής παραγωγής και αποσύνθεσης. Δραστικά συστατικά των

μικροβιακών πολυσακχαριτών όπως τα ουρονικά οξέα διευκολύνουν την προσκόλληση και την επακόλουθη μικρο- και μακρο-ζελατινώδη συσσωμάτωση.^[176]

Σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις TEP στο επιφανειακό μικροφίλμ προσδιορίστηκαν κατά τη θερινή δειγματοληψία (Ιούν.-Ιουλ. 2013; μέση τιμή 1467 $\mu\text{g/L}$ xanthan equiv.) σε σύγκριση με τη θερινή δειγματοληψία (Φεβρουάριος 2013; μέση τιμή 371 $\mu\text{g/L}$ xanthan equiv.) και τη φθινοπωρινή δειγματοληψία (Οκτ.-Νοέμ. 2012; μέση τιμή 1090 $\mu\text{g/L}$ xanthan equiv.), τάση η οποία επαληθεύεται και στη μικροσκοπική μέθοδο προσδιορισμού των TEP. Ωστόσο, στη δειγματοληψία του Φεβρουαρίου, παρατηρείται σημαντική τάση συσσωμάτωσης σε σύγκριση με το μικρό μέγεθος των TEP στη θερινή δειγματοληψία, τάση η οποία αποδίδεται στην πρώιμη άνθιση του φυτοπλαγκτού που έχει παρατηρηθεί και σε παλαιότερες μελέτες, προς το τέλος του χειμώνα, σε αρκετες παράκτιες περιοχές όπως ο Σαρωνικός κόλπος^{[102],[277]}, ο Ευβοϊκός^[102], ο Μαλιακός^{[278],[279]} και ο Θερμαϊκός κόλπος^[280].



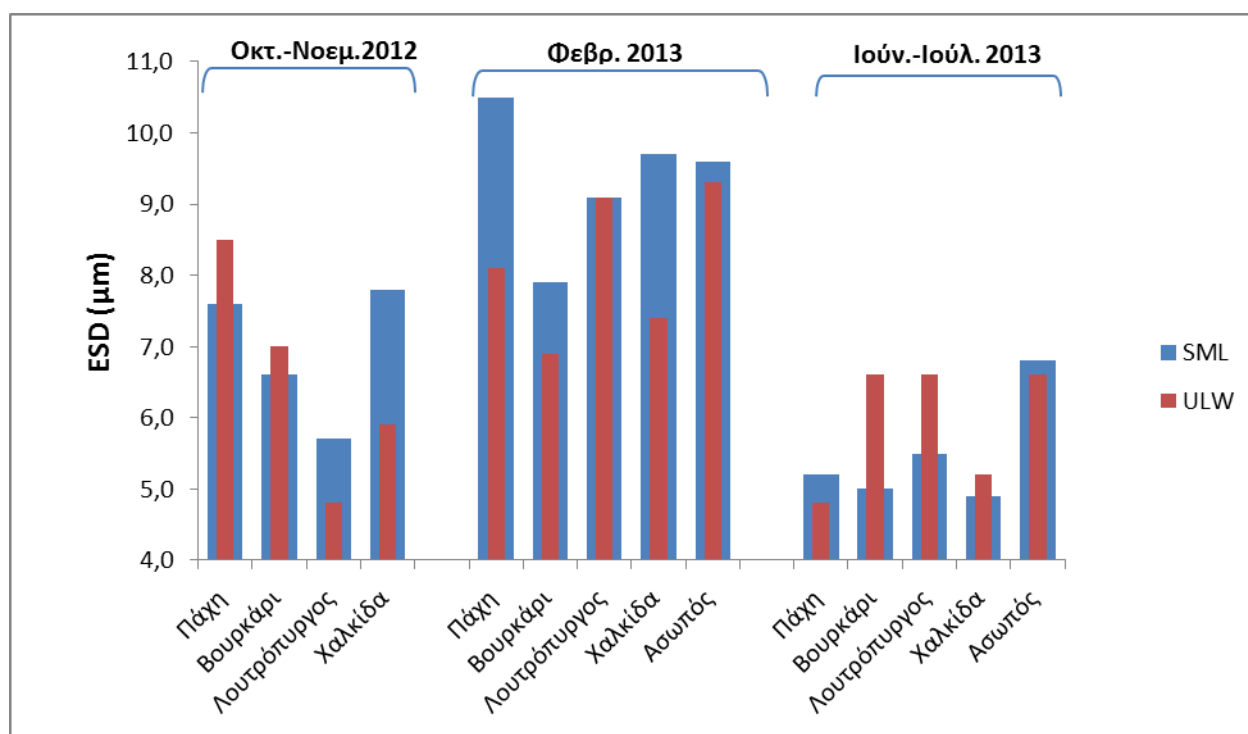
Σχήμα 7.2: Συγκεντρώσεις των διαφανών εξωπολυμερών σωματιδίων (TEP) που προσδιορίστηκαν με τη φωτομετρική μέθοδο για όλα τα δείγματα. Με τη μπλέ γραμμή απεικονίζονται τα δείγματα SML και με τη κόκκινη γραμμή τα δείγματα ULW

Όπως φαίνεται από την ισοτοπική ανάλυση (Πίνακας 6.8) ο σταθμός δειγματοληψίας της Χαλκίδας επηρεάζεται σημαντικά από την επεξεργασία των λυμάτων που απορρίπτονται στη θάλασσα από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της περιοχής. Δεδομένου ότι δεν υπόκεινται σε καμία απολύμανση είναι πλούσια σε μικροβιακή επιβάρυνση.^[248] Επιπρόσθετα έχει βρεθεί ότι η μικροβιακή ζωή στις εκβολές του Ασωπού είναι σημαντική υψηλή.^[248] Οι συγκεντρώσεις TEP_{color} που προσδιορίστηκαν στα δείγματα της Χαλκίδας και του Ασωπού

ήταν υψηλότερες στο SML σε σύγκριση με αυτά που συλλέχθηκαν στα υπολοιπα σημεία δειγματοληψίας στη θερινή δειγματοληψία. Ο ρόλος της βακτηριακής δραστηριότητας στο σχηματισμό των TEP φαίνεται ότι είναι σημαντικός κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Απαιτείται περαιτέρω έρευνα σε αυτό το θέμα, δεδομένου ότι μια ταυτόχρονη αναστολή της βακτηριονευστονικής δραστηριότητας λόγω της UV ακτινοβολίας μπορεί να λάβει χώρα,^[276] ωστόσο, υπάρχουν ορισμένες ενδείξεις ότι νευστονικοί μικροοργανισμοί χρησιμοποιούν ειδικές προσαρμογές για να ελαχιστοποιηθεί η ζημιά από την UV ακτινοβολία, όπως η αυξημένη παραγωγή των mycosporine χρωστικών που απορροφούν την UV.^[281]

Συμφωνα με την Passow^[157], οι συγκεντρώσεις των TEP και της Chl-a παρουσιάζουν σημαντική συσχέτιση κατά τη διάρκεια της εκθετικής αύξησης μιας καλλιέργειας ή κατά τις φυτοπλαγκτονικές ανθήσεις. Η σχέση αυτή είναι ειδική σε κάθε φυτοπλαγκτονική άνθιση και δεν μπορεί να προκύψει μια γενική συνολική συσχέτιση μεταξύ των TEP και της Chl-a, καθώς εμπλέκονται πολλοί παράγοντες. Ωστόσο έχει προταθεί η εμπειρική σχέση $TEP = a (Chl-a)^b$ ως η καλύτερη συσχέτιση μεταξύ των TEP και της Chl-a. Ο εκθέτης b μπορεί να ληφθεί ως η κλίση της γραμμικής παλινδρόμησης όταν TEP και Chl-a μετασχηματιστούν σε λογαριθμικές τιμές. Οι τιμές του b είναι γενικά <1 , υποδηλώνεται ότι είτε διαδικασίες απώλειας αντισταθμίζουν τη παραγωγή και συσσώρευση των TEP ή ότι ο ειδικός ρυθμός παραγωγής των TEP μειώνεται καθώς η άνθιση εξελίσσεται, υποστηρίζοντας την υπόθεση ότι ο σχηματισμός των TEP είναι μια συνάρτηση του ρυθμού ανάπτυξης παρά του αποθέματος τους.^[157] Η τιμή του b υπολογίστηκε στην παρούσα μελέτη ότι είναι 0.12, τιμή η οποία είναι χαμηλή και σε συνδυασμό με την αντίστοιχη χαμηλό συντελεστή γραμμικής παλινδρόμησης ($r^2=0.01$; $n=27$) συνεπάγεται τη σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των παράκτιων σταθμών δειγματοληψίας της παρούσας μελέτης, τα οποία αντιπροσωπεύουν διαφορετικά μικροπεριβάλλοντα. Συνεπώς άλλες διεργασίες φαίνεται να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη παραγωγή των TEP, όπως ο βακτηριακός μετασχηματισμός, εκτός από τη φυτοπλαγκτονική ανάπτυξη..

Από τη σημαντικά υψηλότερη τιμή της μέσης ισοδύναμης διαμέτρου των TEP (Πίνακας 6.7) που προσδιορίστηκε στη φωτομετρική μέθοδο το Φεβρουάριο (ESD= 8.7 μm) σε σχέση με τη δειγματοληψία του Οκτ.-Νοεμ. (ESD= 6.7 μm) και τη δειγματοληψία του Ιουν.-Ιουλ. (ESD= 6.7 μm), συμπεραίνουμε ότι κατά τη χειμερινή δειγματοληψία (δειγμ. Φεβρουαρίου 2013) συμβαίνει μια ταχεία συσσωμάτωση των TEP σε σχέση με τη φθινοπωρινή και θερινή δειγματοληψία όπου παρατηρείται μείωση του μεγέθους των TEP. Στη θερινή δειγματοληψία παρόλο που προσδιορίστηκαν αυξημένες συγκεντρώσεις σε όλους τους σταθμούς δειγματοληψίας, παρατηρούμε μια αισθητή μείωση του μεγέθους των TEP, τάση η οποία φαίνεται να εξηγείται από την αυξημένη βακτηριακή δραστηριότητα στο SML. Επίσης μπορούμε να παρατηρήσουμε ότι στο επιφανειακό μικροφίλμ ευνοείται σημαντικά η συσσωμάτωση των TEP καθώς παρατηρήθηκαν κατά κανόνα μεγαλύτερες τιμές ESD στο SML σε σχέση με το υποκείμενο στρώμα νερού. Η σημαντική τάση συσσωμάτωσης των TEP στο επιφανειακό μικροφίλμ σε σχέση με το υποκείμενο στρώμα νερού καθώς και η συσχέτιση της συσσωμάτωσης με την πρώιμη φυτοπλαγκτονική άνθιση που συμβαίνει στις περιοχές αυτές απεικονίζεται στο παρακάτω γράφημα (Σχήμα 7.3).



Σχήμα 7.3: Ισοδύναμη σφαιρική διάμετρος (ESD) των διαφανών εξωπολυμερών σωματιδίων (TEP) για όλα τα δείγματα. Με τη μπλέ γραμμή απεικονίζονται τα δείγματα SML και με τη κόκκινη γραμμή τα δείγματα ULW.

Οι παράγοντες εμπλουτισμού (EF) τόσο στην φωτομετρική όσο και στην μικροσκοπική μέθοδο έδειξαν ότι υπάρχει ένας σημαντικός εμπλουτισμός των TEP στο επιφανειακό μικροφίλμ. Τα TEP, όπως προαναφέραμε στο θεωρητικό μέρος, έχουν προταθεί ότι διαδραματίζουν έναν κεντρικό ρόλο ως υποκαταστάτες των ιχνημετάλλων καθώς και στον βιογεωχημικό τους κύκλο [282],[283],[284],[285],[286],[287],[288],[289],[290],[291]. Συνεπώς οι σχετικά μεγάλες συγκεντρώσεις των TEP που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία μπορούν να λειτουργήσουν ως επιφάνεια προσρόφησης των ιχνημετάλλων, επηρεάζοντας ακολούθως το speciation των ιχνημετάλλων.[286]

Επιπρόσθετα, λόγω του υψηλού οργανικού περιεχομένου, όπως αυτό προσδιορίστηκε στον Πίνακα 6.7, καθώς επίσης και του ότι TEP διαλυτές πρόδρομες τους ενώσεις επιδεικνύουν μια υψηλή συγγένεια με διάφορα ιχνημετάλλα (Th, Fe κ.α.),[283],[291],[292],[293],[294],[295] τα TEP μπορεί να είναι ιδιαίτερα σημαντικά στη μεταφορά των ιχνημετάλλων στα βαθύτερα στρώματα της υδάτινης στήλης, ιδιαίτερα μετά απο γεγονότα φυτοπλακτονικής άνθησης όπου παρατηρείται ταχεία καθίζηση των συσσωμάτων.

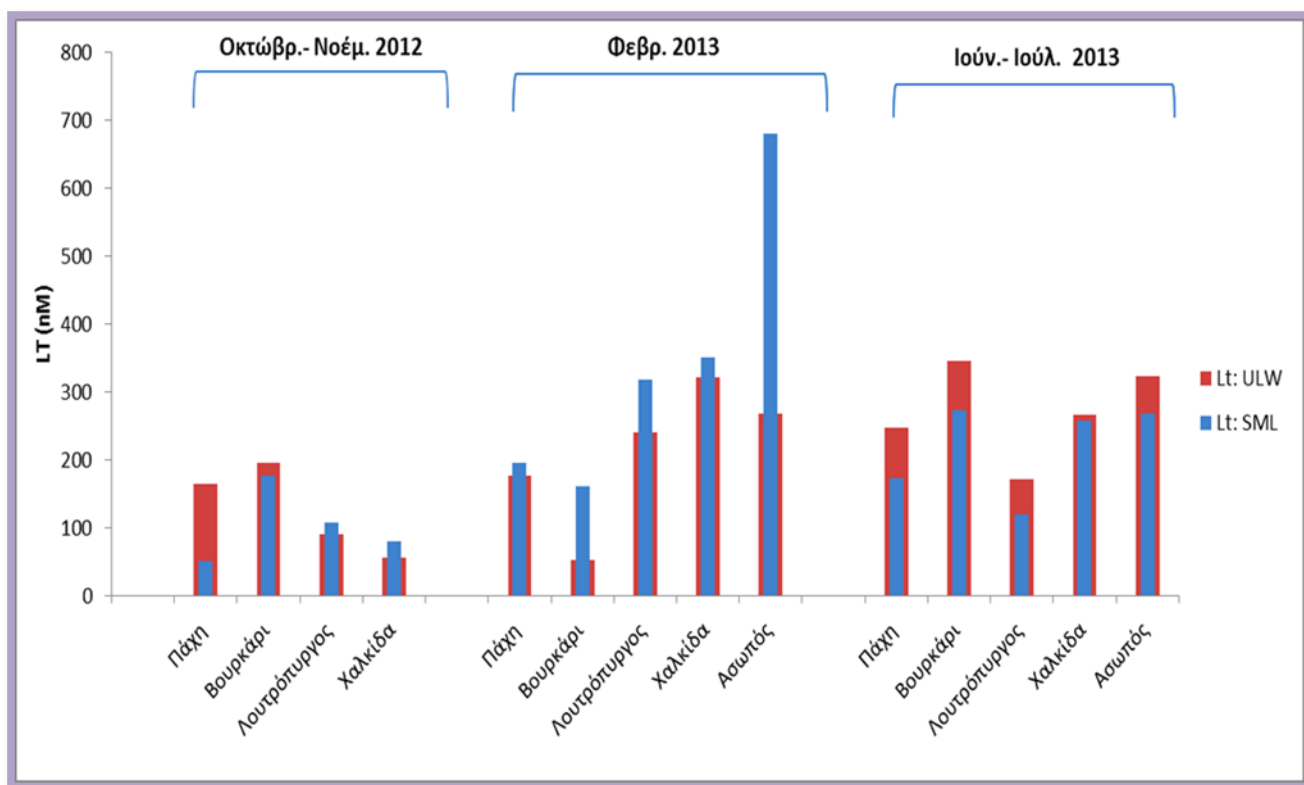
Πίνακας 7.2: Συγκεντρώσεις των διαφανών εξωπολυμερών σωματιδίων (TEP) που έχουν καταγραφεί από διαφορετικά πελαγικά περιβάλλοντα (όπου n: ο αριθμός των δειγμάτων).

Περιοχή Δειγματοληψίας	TEP ($\mu\text{g Χε}\alpha\text{ L}^{-1}$)	Πηγή
Ειρηνικός		
Monterey Bay	50–310, n = 18	Passow & Alldredge (1995)
Great Barrier Reef	23–791, n = 14	Wild (2000)
East Sound	73–159, n = 50	Kjørboe et al. (1996)
Singapore Strait*	94-1297	Wurl & Holmes (2008)
Santa Barbara Channel*	1620-5600 (4120),n=11	Wurl et. al. (2009)
Υποαρκτικός Ειρηνικός, Ιαπωνία	901-1442	Ramaiah et. al. (2001)
Δυτικός Υποαρκτικός Ειρηνικός	40-60	Ramaiah et. al. (2005)
Ατλαντικός		
ΒΑ Ατλαντικός, 47° Β	27–279	Engel (2004)
Νότια Θάλασσα		
Ανταρκτική Χερσόνησος	15.4 (0–48.9)	Ortega-Retuerta et al. (2009)
Θάλασσα Ross	308–2800	Hong et al. (1997)
Στενό Bransfield, Ανταρκτική	56.77, n= 136	Corzo et. al. (2005)
Ερυθρά Θάλασσα		
Κόλπος της Αqaba	25–230, n = 16	Bar Zeev et al. (2009)
Βόρεια Θάλασσα		
Φιορδ Νορβηγίας	100-255	Passow & Alldredge (1995)
Βαλτική Θάλασσα		
	145-322	Engel et. al., (2002)
	175-307	Engel & Passow (2001)
Μεσόγειος Θάλασσα		
Κόλπος του Κάδιθ	100–600	García et al. (2002)
Στενά του Γιβραλτάρ	41–296	Prieto et al. (2006)
Θάλασσα Alboran	<25–539, n = 13	Prieto et al. (2006)
Β. Αδριατική (εκδήλωση βλέννας)	4–14800 (570)	Radic et. al. (2005)
Μεσόγειος Θάλασσα (εκτός της Λεβαντίνης)	4.5–94.3, n = 123	Ortega-Retuerta et al. (2010)
Λεβαντίνη	19–600, n = 72	Bar Zeev et al. (2011)
Ευβοϊκός Κόλπος	171-493	Κ. Σακελλάρη (2006) ^[102]
Κόλπος Ελευσίνας	101-529	Κ. Σακελλάρη (2006) ^[102]
Μαλιακός Κόλπος	192-437	Κ. Σακελλάρη (2006) ^[102]
Σαρωνικός Κόλπος	186-984, n=18	Παρούσα εργασία
Ευβοϊκός Κόλπος	177-1330, n=10	Παρούσα εργασία

Από παρατηρήσεις που κατεγράφησαν, σε δυο διαφορετικές επιστημονικές έρευνες^{[269],[296]}, σε τρία διαφορετικά θαλάσσια περιβάλλοντα, οι επιστήμονες υποστήριξαν ότι οι πολυσακχαρίτες συνιστούν «φρέσκο» και ενεργό μέρος του DOC, στο οποίο η αναλογία

M-CHOs προς P-CHOs στα επιφανειακά νερά κυμαίνεται μεταξύ 0.6 και 2.2. Οι Borsheim et. al.^[259] κατέγραψαν παραπλήσιες αναλογίες σε επιφανειακά θαλάσσια ύδατα 1.1-12.4 (με την πλειοψηφία των δεδομένων να βρίσκονται στην περιοχή 1-3), όπως και οι Hung et. al.^[260] με τις τιμές του λόγου να κυμαίνονται μεταξύ 1.1 και 2.6. Στην παρούσα μελέτη ο λόγος των συγκεντρώσεων των M-CHOs προς P-CHOs κυμαίνεται από 0.5 – 12.1. Οι χαμηλές τιμές του λόγου των M-CHOs προς τους P-CHOs, στις δειγματοληψίες του φθινοπώρου και του χειμώνα υποδηλώνουν απέκκριση από υγιή κύτταρα παρά αποικοδόμηση τόσο εντός των κυττάρων όσο και στο φυσικό περιβάλλον, ενώ στις θερινές δειγματοληψίες παρατηρούνται υψηλές τιμές του λόγου των M-CHOs προς τους P-CHOs που υποδηλώνουν την αποικοδόμηση τόσο εντός των κυττάρων όσο και στο φυσικό περιβάλλον.^[259]

Οι μοναδικές μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι στιγμής πάνω στην συμπλεκτική ικανότητα μετάλλων στο θαλάσσιο επιφανειακό μικροφίλμ αφορά στις εργασίες των B. Gasparovic et. al.^{[12],[297]}. Η συμπλεκτική ικανότητα των ιόντων χαλκού στις μελέτες αυτές προσδιορίστηκε να κυμαίνεται στην περιοχή από 230 έως 1790 nM Cu²⁺/L για τα δείγματα του επιφανειακού μικροφίλμ στην υποαρκτική περιοχή των Νορβηγικών φιορδ, ενώ για τα δείγματα του υποκείμενου στρώματος από 90 έως 370 nM Cu²⁺/L (Πίνακας 7.1) και σε λίγα δείγματα στη ΝΔ Μεσόγειο (παράκτια νερά από τη Γαλλία και την Ισπανία) για τα οποία οι τιμές προσδιορίστηκαν να κυμαίνονται από 280 έως 940 nM. Παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις L_T που προσδιορίστηκαν στην παρούσα εργασία είναι συγκρίσιμες με τη παραπάνω μελέτη. Παρόλα αυτά στα Νορβηγικά φιορδ καταγράφησαν υψηλότεροι παράγοντες εμπλουτισμού σε σχέση με την παρούσα μελέτη (μέση τιμή EF: 2.5 και 1.2 αντίστοιχα).



Σχήμα 7.4: Συμπλεκτική ικανότητα ως προς ιόντα χαλκού (LT) για το σύνολο των δειγμάτων

Αξιίζει να σημειωθεί ότι οι συγκεντρώσεις συμπλεκτικής ικανότητας του χαλκού που μετρήθηκαν στην παρούσα εργασία συμπίπτουν με το ευρος που έχει προσδιοριστεί σε δείγματα επιφανειακού θαλασσινού νερού (όχι SML) στον Σαρωνικό και Ευβοϊκό κόλπο από την Α. Σακελλάρη^[102].

Η σύγκριση μεταξύ των φαινομενικών σταθερών ισορροπίας ($\log K$) μεταξύ των SML δειγμάτων και των αντίστοιχων ULW δειγμάτων δεν έδειξε διαφορές μεγαλύτερες από 0.3 (με εξαίρεση 4 ζεύγη δειγμάτων; Πίνακας 6.5) γεγονός που υποδηλώνει ότι οι οργανικοί υποκαταστατες έχουν παρόμοια συγγένεια με τα ιόντα Cu μεταξύ SML και ULW. Η σχετικά υψηλότερη τιμή του $\log K$ στη περιοχή της Πάχης ενισχύει την άποψη ότι η φυσική, θαλάσσια προέλευσης οργανική ύλη στο επιφανειακό μικροφίλμ συνεισφέρει ιδιαίτερα στη σύμπλεξη του Cu. Σημαντική φαίνεται να είναι η επίδραση των φυτοπλακτονικών εκκρίσεων στο SML, καθώς παρατηρούμε ότι στη Πάχη σημειώθηκαν σταθερά μεγάλες συγκεντρώσεις TEP , SAS_T , TOC και $TCHOs$ που συνεισφέρουν σημαντικά σε οργανικούς υποκαταστάτες που συμπλέκουν ισχυρά τον Cu. Ωστόσο, αξίζει να σημειώσουμε ότι οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις συνθήκες που εφαρμόζονται κατά τη διάρκεια της μέτρησης με αποτέλεσμα η K_{app} και η L_T που υπολογίστηκαν μπορεί να διαφέρουν σημαντικά εάν εφαρμοστούν διαφορετικές συνθήκες.^{[19],[84],[298]}

Ένας παράγοντας ιδιαίτερου ενδιαφέροντος για τη μελέτη των διαφόρων παραμέτρων στην επιφάνεια μικροφίλμ είναι η προέλευση του νερού, δεδομένου ότι ενδεχομένως επηρεάζει τη σύσταση και τα χαρακτηριστικά του, κυρίως σε παράκτιες περιοχές που επηρεάζονται σημαντικά από την ανάμιξη με χερσαίο νερό. Ο προσδιορισμός του λόγου ισοτόπων διασαφηνίζει την προέλευση των δειγμάτων που μετρήθηκαν αποδίδοντας τα δείγματα από τον Λουτρόπυργο, τη Πάχη και το Βουρκάρι κυρίως ως θαλάσσια προέλευσης. Τα δείγματα του Ασωπού θα μπορούσαν να ταξινομηθούν ως προέλευσης γλυκού νερού σε αντιστοιχία με το τοπικό PWL Στο σταθμό δειγματοληψίας της Χαλκίδας, η περιοχή εξόδου των επεξεργασμένων λυμάτων από την εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων της πόλης φαίνεται να επηρεάζει τα δείγματα που λαμβάνονται από αυτό τον σταθμό. Γενικώς, τα δείγματα SML παρουσιάζουν περισσότερο αρνητικές τιμές σε σχέση με τις αντίστοιχες στο ULW γεγονός που υποδηλώνει εξάτμιση του νερού από την επιφάνεια.

7.2 Χωρική ανάλυση

Στη Πάχη παρατηρούμε ότι στην δειγματοληψία του Νοεμβρίου είχαμε έναν υψηλότερο λόγο SAS/DOC (0.47) σε σχέση με τις άλλες δειγματοληψίες, γεγονός που υποδηλώνει μια ενδεχόμενη σχετικά υψηλότερη συνεισφορά υδρόφοβων ενώσεων στην οργανική ύλη του SML. Όπως έχει αναφερθεί σε προηγούμενες ερευνες, από τη μελέτη της συμπεριφοράς πρότυπων ουσιών, η υψηλότερη συνεισφορά στην επιφανειακή δραστηριότητα μπορεί να αποδοθεί, σε μεγάλο βαθμό, στις σε μεγάλο βαθμό υδρόφοβες ενώσεις όπως τα λιπαρά οξέα, τα χουμικά οξέα και οι πρωτεΐνες. Η τάση αυτή παρατηρούμε ότι εμφανίζεται σε όλους τους σταθμούς. Παρατηρούμε ότι υπάρχει σημαντική συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων του TOC και της L_T ($R=0.73$, $p=0.01$), μεταξύ POC και SAS_T ($R=0.79$, $p=0.01$), καθώς και μεταξύ των συγκεντρώσεων της $Chl-a$ και των SAS_T ($R=0.85$, $p=0.01$), γεγονός που υποδηλώνει ότι η αφθονία των υποκαταστατων των ιχνημετάλλων επηρεάζεται σημαντικά από την εποχική διακύμανση της οργανικής ύλης στο SML. Αυτή η σχέση φαίνεται και απο το ότι οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις L_T , SAS και των $t-CHOs$ στο SML καταγράφηκαν κατά τη δειγματοληψία του Φεβρουαρίου. Επίσης παρατηρούμε ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της L_T

και SAS ($R=0.56$, $p=0.05$), στοιχείο που υποδηλώνει ότι οι επιφανειοδραστικές ενώσεις (κυρίως SAS στη διαλυτή φάση) διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο ως υποκαταστάτες των ιχνημετάλλων. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η υψηλότερη φαινομενική σταθερά σχηματισμού για το χαλκό καταγράφηκε και στις τρεις δειγματοληψίες, γεγονός που υποδεικνύει ότι στη συγκεκριμένη περιοχή δειγματοληψίας υπάρχουν περισσότερο εξειδικευμένες θέσεις σύμπλεξης όσον αφορά το χαλκό.

Στο **Βουρκάρι** παρατηρούμε ότι κατά τη φάση της πληθυσμιακής αύξησης του φυτοπλαγκτού μετρήθηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των SAS, με σημαντική συσχέτιση των συγκεντρώσεων SAS και TOC ($R=0.79$, $p=0.01$) καθώς και DOC και T-CHOs ($R=0.63$, $p=0.01$), χωρίς ωστόσο να υπάρχει ανάλογη τάση συσχέτισης με τις συγκεντρώσεις των TEP. Η συμπλεκτική ικανότητα δεν φαίνεται να συσχετίζεται με την φυτοπλαγκτονική άνθηση του Φεβρουαρίου, με τις μεγαλύτερες τιμές L_T να καταγράφονται στη θερινή δειγματοληψία. Το οικοσύστημα του Βουρκαρίου προσομοιάζει με μια λιμνοθάλασσα. Σε τέτοια θαλάσσια περιβάλλοντα έχει δειχτεί ότι ο χρόνος παραμονής των υδάτινων μαζών ρυθμίζει σημαντικά τη μεταφορά και τη συμπεριφορά των ιχνημετάλλων^[299] καθώς και τη μεταφορά του πργανικού άνθρακα από τη διαλυτή στη σωματιδιακή φάση μέσω του ελέγχου της φυσικοχημικής δραστηριότητας των TEP^[300].

Στο **Λουτρόπυργο** τον Φεβρουάριο παρατηρούνται οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις συμπλεκτικής ικανότητας και παρατηρούμε ότι υπάρχει σημαντική συσχέτιση της L_T με τη διακύμανση των συγκεντρώσεων της χλωροφύλλης-α ($R=0.71$, $p=0.01$) καθώς και με τη διακύμανση της συγκέντρωσης των ολικών σακχάρων ($R=0.93$, $p=0.01$). Επίσης παρατηρούμε ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της L_T και SAS ($R=0.66$, $p=0.05$), στοιχείο που υποδηλώνει ότι οι επιφανειοδραστικές ενώσεις (κυρίως SAS στη διαλυτή φάση) διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο ως υποκαταστάτες των ιχνημετάλλων.

Στην **Χαλκίδα** λόγω της επίδρασης του αγωγού εξόδου λυμάτων από τον βιολογικό καθαρισμό αλλά και του κλειστού συστήματος που δεν επιτρέπει την ευκολη διαταραχή του επιφανειακού μικροφίλμ, δημιουργούνται οι κατάλληλες φυσικοχημικές συνθήκες για τη δημιουργία ενός ζελατινώδους στρώματος με σημαντικές συγκεντρώσεις υποκαταστατών ιχνημετάλλων ανα μονάδα ολικού οργανικού άνθρακα. Οι συγκεντρώσεις TEP_{color} που προσδιορίστηκαν στα δείγματα της Χαλκίδας ήταν υψηλότερες στο SML σε σύγκριση με αυτά που συλλέχθηκαν στα υπολοιπα σημεία δειγματοληψίας στη θερινή δειγματοληψία. Όπως αναφέραμε και παραπάνω, ο ρόλος της βακτηριακής δραστηριότητας στο σχηματισμό των TEP φαίνεται ότι είναι σημαντικός κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Επίσης παρατηρούμε σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις να καταγράφονται στη Χαλκίδα σε σχέση με τις άλλες περιοχές για τις παραμέτρους της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης, της χλωροφύλλης-α, των ολικών σακχάρων, της συμπλεκτικής ικανότητας καθώς και του λόγου L_T/TOC , χωρίς ωστόσο η να υπάρχει σημαντική συσχέτιση μεταξύ της συμπλεκτικής ικανότητας και των TEP.

Στο εκβολικό σύστημα του **Ασωπού**, τα SML δείγματα είναι πιο επιρρεπή στην επίδραση των παροχών γλυκού νερού από τον Ασωπό, το οποίο έχει ως συνέπεια διακυμάνσεις στην αλατότητα, ενώ αντίθετα το υποκείμενο στρώμα νερού είναι περισσότερο ομοιόμορφο σχετικά με τις παραμέτρους της αλατότητας και της θερμοκρασίας.

Στο Ασωπό, τον Φεβρουάριο, στο SML προσδιορίστηκε η υψηλότερη συγκέντρωση της συμπλεκτικής ικανότητας χαλκού στο SML και είχαμε τον μεγαλύτερο εμπλουτισμό ($EF=2.5$) σε σχέση με τους άλλους σταθμούς. Τις προηγούμενες μέρες προηγήθηκαν βροχοπτώσεις, κάτι που μπορούμε να παρατηρήσουμε καί από την πολύ χαμηλή αλατότητα στο SML (17.2), με αποτέλεσμα να έχουμε την δημιουργία μιας αλατούχου σφήνας γλυκού νερού στο εκβολικό σύστημα του Ασωπού. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα η αφθονία των υποκαταστατων χαλκού να είναι σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με τις άλλες δειγματολήψεις, μια σχέση που έχει αναφερθεί και σε προηγούμενες έρευνες.^{[301],[302],[303]} Αυτό επαληθεύεται από την αρνητική συσχέτιση που παρατηρούμε μεταξύ της συμπλεκτικής ικανότητας και της αλατότητας ($R=0.78$, $p=0.01$). Επίσης παρατηρούμε ότι στη δειγματοληψία αυτή σημειώνεται η υψηλότερη συγκέντρωση, της χλωροφύλλης-α, των SAS (0.70 mg/L T-X-100) που ενισχύει την άποψη μας ότι με την εισροή του γλυκού νερού στο επιφανειακό μικροφίλμ είχαμε συσσώρευση οργανικής ύλης με σημαντικές συγκεντρώσεις οργανικών υποκαταστατων με σημαντική επιφανειοδραστική ενεργότητα.

Αξίζει να σημειώσουμε ότι στον Ασωπό παρατηρήθηκε σημαντική συσχέτιση συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων της L_T και των SAS ($R=0.96$, $p=0.01$) καθώς και της L_T και των TEP_m ($R=0.82$, $p=0.01$). Η σημαντική συσχέτιση των TEP με τη συμπλεκτική ικανότητα των ιόντων χαλκού, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι από τη βιβλιογραφία γνωρίζουμε ότι τα SAS αλληλοεπικαλύπτονται ως τάξη ενώσεων με τα TEP , μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι τα διαφανή εξωπολυμερή σωματίδια μπορούν να παρέχουν θέσεις πρόσδεσης σε ιχνημέταλλα λειτουργώντας ως υποκαταστάτες συμβάλλοντας με το τρόπο αυτό στην εισροή των ιχνημετάλλων στην υδάτινη στήλη.

8. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία μελετήσαμε τα χαρακτηριστικά της οργανικής ύλης στο θαλάσσιο επιφανειακό μικροφίλμ πέντε παράκτιων περιοχών με διαφορετικές ανθρωπογενείς πιέσεις που συνιστούν διαφορετικά μικροπεριβάλλοντα, προσπαθώντας να κατανοήσουμε περισσότερο τους βιογεωχημικούς κύκλους των ιχνημετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Η οργανική ύλη διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στους ανωτέρω κύκλους, μέσω της σύμπλεξης των μετάλλων, επηρεάζοντας με τον τρόπο αυτό το speciation των ιχνημετάλλων.^[286]

Η καλύτερη κατανόηση του θαλάσσιου επιφανειακού μικροφίλμ και της σύνθετης και δυναμικής χρονικής αλληλεπίδρασης των θαλάσσιων βιογεωχημικών και φυσικών μεταβλητών θα μπορούσε να επιτευχθεί με μια μελέτη των παράκτιων συστημάτων που θα συνδύαζε μια χρονοσειρά δειγματοληψιών στις ίδιες περιοχές. Τα παραπάνω έχουν ιδιαίτερη εφαρμογή στην περιοχή της Μεσογείου, όπου τοπικά φαινόμενα (όπως οι φυτοπλαγκτονικές ανθήσεις) καθώς επίσης και παγκόσμιας κλίμακας διαδικασίες (όπως ο ρόλος των μικροβίων στις ανταλλαγές μεταξύ ατμόσφαιρας/θάλασσας, ο κύκλος του άνθρακα και η θαλάσσια ρύπανση) που λαμβάνουν χώρα έχουν συνέπειες στη δομή και τη λειτουργία του SML.

Τα χαρακτηριστικά της οργανικής ύλης, όπως περιγράφηκαν παραπάνω, παρουσιάζουν σημαντική διακύμανση μεταξύ των διαφορετικών περιοχών μελέτης. Ωστόσο στον Ασωπό, την Πάχη και τον Λουτρόπυργο παρατηρήθηκε σημαντική συσχέτιση μεταξύ της συμπλεκτικής ικανότητας των ιόντων χαλκού, των SAS και των TEP, γεγονός που υποδηλώνει ότι στις περιοχές αυτές τα διαφανή εξωπολυμερή σωματίδια (τα οποία είναι εξαιρετικά πλούσια σε όξινους πολυσακχαρίτες καθιστώντας τα έτσι εξαιρετικά επιφανειοδραστικά) μέσω των θέσεων προσδεσης με ιχνημέταλλα και τις εξαιρετικές συγκολλητικές τους ιδιότητες ^{[152],[304]} μπορούν ενδεχομένως να λειτουργήσουν ως οδο εισροής των αερομεταφερόμενων ιχνημετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον.

Στα θαλάσσια μικροπεριβάλλοντα που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία βρέθηκε ότι η οργανική ύλη στο επιφανειακό μικροφίλμ ήταν ιδιαίτερα εμπλουτισμένη σε SAS (μέση τιμή EF=5.8) και λιγότερο σε TEP (μέση τιμή TEP_{color} EF=2.0; μέση τιμή TEP_{micro} EF=3.8) και POC. Παρότι γενικά έχει βρεθεί ότι το SML είναι εμπλουτισμένο στο σωματιδιακό κλάσμα της οργανικής ύλης^[3], στην παρούσα εργασία ήταν ελαφρώς εμπλουτισμένο στο SML (μέση τιμή EF=1.9) σε σύγκριση με το DOC (μέση τιμή EF=1.4). Η αύξηση της συγκέντρωσης του POC στο επιφανειακό μικροφίλμ αποδίδεται κυρίως στην αύξηση της συγκέντρωσης των TEP. Ο μέσος παράγοντας εμπλουτισμού της χλωροφύλλης-α στο SML ήταν 1.4, τιμή η οποία είναι παρόμοια με τον συντελεστή εμπλουτισμού της συμπλεκτικής ικανότητας (EF_{LT}= 1.2). Αυτό δείχνει τη βιολογική παραγωγικότητα ως μια σημαντική πηγή υποκαταστατών στο SML, κάτι που υποστηρίζεται από τον υδρόφιλο χαρακτήρα της οργανικής ύλης. Οι συγκεντρώσεις της συμπλεκτικής ικανότητας (L_T) κυμάνθηκαν από 55.1 έως 679.6 nM και μόνο στο 54% των ζευγών δειγμάτων που αναλύθηκαν βρέθηκε εμπλουτισμός της L_T στο SML. Στη χειμερινή δειγματοληψία σε όλες τις περιοχές παρατηρήθηκε εμπλουτισμός της L_T στο SML, η οποία συνδυάζεται με την αυξημένη συσσώματωση των TEP.

Η μελλοντική έρευνα πάνω στο συγκεκριμένο θέμα θα πρέπει επίσης να εξετάσει τις επιπτώσεις του γλυκού νερού, των εκβολικών, των παράκτιων και των ατμοσφαιρικών

πηγών νερού στο SML, για το οποίο μια προσπάθεια έγινε στη παρούσα έρευνα μελετώντας την ισοτοπική σύσταση ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$) των δειγμάτων.

9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

1. Hansell, D.A., 2002. DOC in the global ocean carbon cycle. In: Hansell, D.A., Carlson, C.A. (Eds.), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Academic Press, San Diego, 685–715.
2. Carlson, C.A., 2002. Production and removal processes. In: Hansell, D.A., Carlson, C.A. (Eds.), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Academic Press, San Diego, 91–139.
3. Ćosović, B., 2005. Surface-active properties of the sea-surface microlayer and consequences for pollution in the Mediterranean Sea. In: Saliot, A. (Ed.), *HdbEnv. Chem.*, vol. 5. Springer, Berlin, 269–296.
4. Liss, P.S., Duce, R.A., 1997. *The Sea Surface and Global Change*. University Press, Cambridge.
5. Frka S., Kozarac, Z., Ćosović, B., 2009, Characterization and seasonal variations of surface active substances in the natural sea surface micro-layers of the coastal middle Adriatic stations. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **85**, 555–564.
6. Sieburth et. al., 1976, Dissolved organic matter and heterotrophic microneuston in the surface microlayers of the North Atlantic *Science* 24 December 1976: Vol. 194 no. 4272, 1415-1418.
7. Williams, P.M., Carlucci, A.F., Henrichs, S.M., Vanvleet, E.S., Horrigan, S.G., Reid, F.M.H., Robertson, K.J., 1986. Chemical and microbiological studies of seasurface films in the southern gulf of California and off the west-coast of Baja-California. *Marine Chemistry* **19**, 17–98.
8. Calace, N., Mirante, S., Petronio, B.M., Pietroletti, M., Rugo, C., 2004. Fulvic acid enrichment in the microlayer of the Gerlache Inlet Sea (Antarctica): preliminary results. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **84**, 413–421.
9. Goldman, J.C., Dennett, M.R., Frew, N.M., 1988. Surfactant effects on air–sea gas exchange under turbulent conditions. *Deep-Sea Research* **35**, 1953–1970.
10. Frew N.M., Nelson R.K., McGillis W.R., Edson J.B., 2002, *Spatial Variations in Surface Microlayer Surfactants and their Role in Modulating Air-Sea Exchange*, *Water Surfaces*, 2002 - Wiley Online Library
11. Zhang, Z., Gong, H., Liu, L., Zhang, C., 2006. The SML pump of carbon cycles in the ocean. *Sci. China (B)* **49**, 126–132.
12. Gašparović B., Plavšić M., Ćosović B., Saliot A., 2007. Organic matter characterization in the sea surface microlayers in the subarctic Norwegian fjords region, *Marine Chemistry* **105**, 1-14
13. Ciesm Workshop Series Vol. 9. Role of sea surface microlayer processes in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea, Paris (France), 1999.
14. Cunliffe M, Engel A, Frka S., Gašparović B., Guitart C., Murrell J.C., Salter M., Stolle M., Upstill-Goddard R, Wurl O., 2013, Sea surface microlayers: A unified physicochemical and biological perspective of the air–ocean interface, *Progress in Oceanography* **109**, 104–116.
15. GESAMP, The Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection, 1995. *The sea-surface microlayer and its role in global change*. Report No. **59**, London.

16. Buffle, J., 1988. Complexation Reactions in Aquatic Systems. Ellis Horwood, Chichester, p. 692.
17. Paulson, A.J., Curl, H.C., Gendron, J.F., 1994. Partitioning of Cu in estuarine waters. Control of partitioning by the biota. *Mar. Chem.* **45**, 81–93.
18. Plavšić, M., Čosović, B., Lee, C., 2006. The copper complexing properties of melanoidins and marine humic material. *Sci. Total Environ.* **366**, 310–319.
19. Plavšić, M., Krznarić, D., Branica, M., 1982. Determination of the apparent copper complexing capacity of seawater by anodic stripping voltammetry. *Marine Chemistry* **11**, 17–31.
20. K.A. Hunter, P.S. Liss, 1977. The input of organic material to the oceans: air—sea interactions and the organic chemical composition of the sea surface *Marine Chemistry* **5**, 361–379.
21. Zhang, Z.B., Liu, L., Liu, C., Cai, W., 2003. Studies on the sea surface microlayer. II. The layer of sudden change of physical and chemical properties. *Journal of Colloid and Interface Science* **264**, 148–159
22. Zhang, Z.B., Liu, L.S., Wu, Z.J., Li, J., Ding, H.B., 1998. Physicochemical studies of the sea surface microlayer – I. Thickness of the sea surface microlayer and its experimental determination. *Journal of Colloid and Interface Science* **204**, 294–299.
23. Hardy J.T. and Apts C.W., 1989. Photosynthetic carbon reduction: high rates in the sea surface microlayer. *Marine Biology* **101**, 411–417.
24. Falkowska, L., 1999. Sea surface microlayer: a field evaluation of Teflon plate, glass plate and screen sampling techniques. Part 1. Thickness of microlayer samples and relation to wind speed. *Oceanologia* **41**, 211–221.
25. Bock E.J., Frew N.M., 1993. Static and dynamic response of natural multicomponent oceanic surface films to compression and dilation: Laboratory and field observations *Journal of Geophysical Research: Volume 98, Issue C8*, pages 14599–14617.
26. Frew N.M., Nelson R.K., 1992. Scaling of marine microlayer film surface pressure-area isotherms using chemical attributes, *Journal of Geophysical Research: Volume 97, Issue C4*, pages 5291–5300, 15 April 1992
27. Gladyshev M.I., 2002. Biophysics of the surface microlayer of aquatic ecosystems. IWA, London
28. Lucassen-Reynders EH, Lucassen J., 1969. Properties of capillary waves. *Advances in Colloid and Interface Science* **2**: 347–395.
29. Hühnerfuss H., Walter W., Lange P., Alpers W., 1987. Attenuation of wind waves by monomolecular sea slicks and the Marangoni Effect, *Journal of Geophysical Research* **92**, Issue C4, pages 3961–3963,
30. Cini R, Lombardini PP, Hühnerfuss H., Remote sensing of marine slicks utilizing their influence on wave spectra, *International Journal of Remote Sensing Volume 4, Issue 1*, 1983
31. D'Arrigo J.S., 1984. Surface properties of microbubble—surfactant monolayers at the air/water interface, *Journal of Colloid and Interface Science Volume 100, Issue 1*, 106–111.
32. Frew N.M., Bock E.J., McGillis W.R., Karachintsev A.V., Hara T., Münsterer T., Jähne B., 1997. Variation of air–water gas transfer with wind stress and surface viscoelasticity.

33. Jähne B, Münnich O, Börsinger R, Dutzi A, Huber W, Libner P, 1987. On the parameters influencing air-water gas exchange, Volume 92, Issue **C2**, 1937–1949.
34. W.D. Garrett, 1967. The organic chemical composition of the ocean surface, Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts Volume 14, Issue **2**, 221–224, IN13–IN14, 225–227
35. Jenkinson J.R., 1993. Bulk-phase viscoelastic properties of seawater, *Oceanologica Acta* **16**, 317–334.
36. Jenkinson J.R., Biddanda B.A., 1995. Bulk-phase viscoelastic properties of seawater: relationship with plankton components, *Journal of Plankton Research*, **17**, 2251–2274.
37. Carlson D.J., 1987. Viscosity of sea-surface slicks, *Nature* **329**, 823–825.
38. Botte, V., Mansutti, D., 2005. Numerical modelling of the Marangoni effects induced by plankton-generated surfactants. *Journal of Marine Systems* **57**, 55–69.
39. Hühnerfuss, H., 2006b. New chemical insights into the structure and morphology of sea slicks and their geophysical interpretation. In: Gade, M., Hühnerfuss, H., Korenowski, G. (Eds.), *Marine Surface Films*. Springer, Berlin, 38–44.
40. Kozarac, Z., Ćosović B., Frka, S., Möbius, D., Hacke, S., 2003. Complex methodological approach to the studies of natural microlayers at the air/water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **219**, 173–186.
41. McKenna, S.P., Bock, E.J., 2006. Physicochemical effects of the marine microlayer on air-sea gas transport. In: Gade, M., Hühnerfuss, H., Korenowski, G. (Eds.), *Marine Surface Films*. Springer, Berlin, 77–92.
42. Romano J.C., Marquet R., 1991. Occurrence frequencies of sea-surface slicks at long and short time-scales in relation to wind speed, *Estuarine, Coastal and Shelf Science* Volume 33, Issue **5**, 445–458.
43. Hardy J. T., “Biology, contamination and toxicity of the sea surface”, CIESM Workshop Series, Vol. **9**, 1999
44. Zaitsev Y., 1997. Neuston of seas and oceans In: Liss PS, Duce RA (eds) *The sea surface and global change*. Cambridge University Press, Cambridge, p 371.
45. Hardy J.T., 1997. Biological effect of chemicals in the sea-surface microlayer. In: Liss PS, Duce RA (eds) *The sea surface and global change*. Cambridge University Press, Cambridge, p 339.
46. Zaitsev Y.P., 1971. *Marine Neustonology*. Translated from Russian by: Israel Program for Scientific Translation, Jerusalem.
47. Hale M.S., Mitchell J.G., 1997. Sea surface microlayer and bacterioneuston spreading dynamics. *Marine Ecology Progress Series* Vol **147**, 269–276.!!!!!!
48. Hale M.S., Mitchell J.G. 1997. Sea surface microlayer and bacterioneuston spreading dynamics, *Mar Ecol Prog Ser*, Vol. **147**, 269–276,
49. Cincinelli A., A.M Stortini, M Perugini, L Checchini, L Lepri, 2001. Organic pollutants in sea-surface microlayer and aerosol in the coastal environment of Leghorn—(Tyrrhenian Sea) Volume **76**, Issues 1–2, Pages 77–98.
50. Ofstad E.B., Lunde G. ,1978. A comparison of the chlorinated organic compounds present in the fatty surface film of water and the water phase beneath, Pergamon Press, New York, pp 461–462.

51. Lebaron P., Servais P., Troussellier M., et. al., 1999. "Changes in bacterial community structure in seawater mesocosms differing in their nutrient status. *Aquatic Microbial Ecol.*, **19**: 155-267.
52. Dahlberg C., C. Linberg, V.L. Torsuik, M. Harmansson, 1997. Conjugative plasmids isolated from bacteria in marine environments show various degrees of homology to each other and are not closely related to well-characterized plasmids.. *Applied and Environmental Microbiology* **63**, 4692-4697.
53. Montes-Hugo, M.A., Alvarez-Borrego, S., 2007. Differences in photosynthetic pigment signatures between phytoneuston and phytoplankton communities in a coastal lagoon of Baja California. *Marine Biology* **151**, 1225-1236.
54. Yang, G.P., Levasseur, M., Michaud, S., Merzouk, A., Lizotte, M., Scarratt, M., 2009. Distribution of dimethylsulfide and dimethylsulfoniopropionate and its relation with phytoneuston in the surface microlayer of the western north Atlantic during summer. *Biogeochemistry* **94**, 243-254.
55. Ploug, H., 2008. Cyanobacterial surface blooms formed by *Aphanizomenon* sp. and *Nodularia spumigena* in the Baltic sea: small-scale fluxes, pH, and oxygen microenvironments. *Limnology and Oceanography* **53**, 914-921.
56. Calleja, M.L., Duarte, C.M., Navarro, N., Agustí, S., 2005. Control of air-sea CO₂ disequilibria in the subtropical NE Atlantic by planktonic metabolism under the ocean skin. *Geophysical Research Letters* **32**, L08606.
57. Kuznetsova M., Lee C., 2001. Enhanced extracellular enzymatic peptide hydrolysis in the sea-surface microlayer, *Marine Chemistry Volume* **73**, Issues 3-4, 319-332.
58. Häder D.P., Kumar H.D., Smith R.C., Worrest R.C., 1998 Effects on aquatic ecosystems, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology Volume* **46**, Issues 1-3, 53-68.
59. Briand F. et. al., 1999.. Role of sea surface microlayer processes in the biogeochemistry of the Mediterranean Sea, Paris (France), Ciesm Workshop Series Vol. **9**.
60. Steven J. Eisenreich and Jordi Dachs, 1999. "Air-Sea exchange of semi-volatile organic compounds: transfer processes and the role of phytoplankton", CIESM Workshop Series, Vol. **9**,
61. Peter S. Liss, 1999 " The role of sea surface microlayer in air-gas exchange", , CIESM Workshop Series, Vol. **9**..
62. Goldman J.C., Dennett M.R. and Frew N.M., 1988. "Surfactant effects on air-sea gas exchange under turbulent conditions", *Deep-Sea Research*, **35**: 1957-1970.
63. Frew N.M., Goldman J.C., Mark R., Dennett A., Sherwood J., 1990. Impact of phytoplankton-generated surfactants on air-sea gas exchange, *Journal of Geophysical Research*, **95**, Issue C3, 3337-3352,
64. Wolf D.K., 1997. Bubbles and their role in gas exchange. In: Liss PS, Duce EA (eds) *The sea surface and global change*. Cambridge University Press, Cambridge, 173.
65. Monahan E.C., Dam H.G. 2001. Bubbles: An estimate of their role in the global oceanic flux of carbon, *Journal of Geophysical Research*, Volume **106**, Issue C5, pages 9377-9383.
66. Kepkay, P., 1994. Particle aggregation and the biological reactivity of colloids. *Mar. Ecol., Prog. Ser.* **109**, 293-304.
67. Johnson B.D., Zhou X., Wangersky P.J., 1986. Surface coagulation in sea water, *Netherlands Journal of Sea Research Volume* **20**, Issues 2-3, 201-210.

68. Passow U., Formation of transparent exopolymer particles, TEP, from dissolved precursor material, *Marine Ecological Progress Series*, **192**:1-11.
69. Cini R, DegliInnocenti N, Loglio G, Stortini AM, Tesei U (1994), Correlation between damping of sea ripples and other physico-chemical properties in coastal marine water, *Int J Environ AnalChem* **55**:285.
70. Cini R., DegliInnocenti N., Loglio G., Oppo C., Orlandi G., Stortini A.M., Tesei U., Udisti R., 1996. Air-Sea Exchange: Sea Salt and Organic Microcomponents in Antarctic Snow, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Volume **63**, Issue 1.
71. Cini R., Desideri P., Lepri L. 1994a. Transport of organic compounds across the air/sea interface of artificial and natural marine aerosols, *Analytica Chimica Acta* Volume **291**, Issue 3, Pages 329–340.
72. Gershey R.M., 1983. A bubble adsorption device for the isolation of surface-active organic matter in seawater. *Limnol Oceanogr* **28**:309.
73. Mathews B.J.H., 1999. The rate of air-sea CO₂ exchange: Chemical enhancement and catalysis by marine microalgae. Ph.D. Thesis, University of East Anglia. In: CIESM Workshop Series, Vol. **9**.
74. Oliver Wurl and Jeffrey Phillip Obbard, 2004. A review of pollutants in the sea-surface microlayer (SML):a unique habitat for marine organisms, *Marine Pollution Bulletin* **48** 1016–1030.
75. Michael Cunliffe et. al., 2013. Sea surface microlayers: A unified physicochemical and biological perspective of the air–ocean interface, *Progress in Oceanography* **109**, 104–116.
76. García-Flor, N., Guitart, C., Abalos, M., Dachs, J., Bayona, J.M., Albaigés, J., 2005. Enrichment of organochlorine contaminants in the sea surface microlayer in theNW Mediterranean. An organic carbon driven process. *Marine Chemistry* **96**, 331–346.
77. Benner, R., 2002. Chemical composition and reactivity. In: Hansell, D.A., Carlson, C.A. (Eds.), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Academic Press, pp. 59–85.
78. K. Hirose, 2007. Metal–organic matter interaction: Ecological roles of ligands in oceanic DOM, *Applied Geochemistry* **22**, 1636–1645
79. Hansell, D.A., 2002. DOC in the global carbon cycle. In: Hansell, D.A., Carlson, C.A. (Eds.), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Academic Press, pp. 685–711.
80. Buffle, J., 1988. *Complexation Reactions in Aquatic Systems*. Ellis Horwood, Chichester, pp. 692.
81. Lee, C., Wakeham, S.G., 1988. Organic matter in seawater: biogeochemical processes. In: Riley, J.P., Skirrow, G. (Eds.), *Chemical Oceanography*, vol. 9. Academic Press, New York, 1–51.
82. Hansell, D.A., Carlson, C.A. (Eds.), 2002. *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Academic Press, London, p. 774.
83. Bruland, K.W., Donat, J.R., Hutchins, D.A., 1991. Interactive influences of bioactive trace metals on biological production in oceanic waters. *Limnology and Oceanography* **36**, 1555–1577.
84. Buck, K.N., Bruland, K.W., 2005. Copper speciation in San Francisco Bay: a novel approach using multiple analytical windows. *Marine Chemistry* **96**, 185–198.

85. Bruland, K.W., 1989. Oceanic zinc speciation: complexation of zinc by natural organic ligands in the central North Pacific. *Limnol. Oceanogr.* **34**, 267–283.
86. Donat, J., Bruland, K.W., 1995. Trace elements in the Ocean. In: Salbu, B., Steinness, E. (Eds.), *Trace Element in the Natural Waters*. CRC Press, 247–281.
87. Hirose, K., Dokiya, Y., Sugimura, Y., 1982. Determination of conditional stability constants of organic copper and zinc complexes dissolved in seawater using ligand exchange method with EDTA. *Mar. Chem.* **11**, 343–354.
88. Moffett, J.W., Brand, L.E., Croot, P.L., Barbeau, K., 1997. Cu speciation and cyanobacterial distribution in harbors subject to anthropogenic Cu input. *Limnol. Oceanogr.* **42**, 789–799.
89. Tang, T., Warnken, K.W., Santschi, P.H., 2001. Organic complexation of copper in surface waters of Galveston Bay. *Limnol. Oceanogr.* **46**, 321–330.
90. Mantoura R. F. C., Organometallic interactions in natural waters. In “Marine Organic Chemistry”, ed. E. K. Duursma and R. Dawson, 1981, Elsevier Amsterdam, 179.
91. Herbert E. A., Hansen D. J., 1996. The importance of trace metal speciation to water quality criteria, *Water Environment Research*, Volume **68**, Number 1, pp. 42-54.
92. Muller, F.L.L., 1996. Interactions of copper, lead and cadmium with the dissolved, colloidal and particulate components of estuarine and coastal waters. *Mar. Chem.* **52**, 245–268.
93. Muller, F.L.L., 1999. Evaluation of the effects of naturally dissolved and colloidal organic ligands on the electrochemical lability of Cu, Pb and Cd in the Arran Deep, Scotland. *Mar. Chem.* **67**, 43–60.
94. Nishioka, J., Takeda, S., 2000. Change in the concentrations of iron in different size fractions during growth of the oceanic diatom *Chaetoceros* sp.: importance of small colloidal iron. *Mar. Biol.* **137**, 231–238.
95. Tang, T., Warnken, K.W., Santschi, P.H., 2001. Organic complexation of copper in surface waters of Galveston Bay. *Limnol. Oceanogr.* **46**, 321–330.
96. Wells, M.L., 2002. Marine colloids and trace metals. In: Hansell, D.A., Carlson, C.A. (Eds.), *Biogeochemistry of Marine Dissolved Organic Matter*. Academic Press, pp. 367–397.
97. Wen, L.-S., Santschi, P.H., Tang, D., 1997. Interactions between radiocatively labeled colloids and natural particles: evidence for colloidal pumping. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**, 2867–2878.
98. Wu, J., Luther, G.W., 1994. Size-fractionated iron concentrations in the water column of the northwest Atlantic Ocean. *Limnol. Oceanogr.* **39**, 1119–1129.
99. Sunda W., Guillard R.R.L., 1976. The relationship between cupric ion activity and the toxicity to phytoplankton. *Journal of Marine Research*, **34**, 511–529.
100. Brand L.E., Sunda W.G., Guillard R.R.L., 1986. Reduction of marine phytoplankton reproduction rates by copper and cadmium. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **96**, 225–250.
101. E. Graneli and J.T. Turner, *Ecology of Harmful Algae*, Springer, Berlin, 2007, p. 419.
102. Σακελλαρή Α., 2006. Βιογεωχημική μελέτη μετάλλων: Μελέτη κύκλου ιχνοστοιχείων σε θαλάσσιο νερό και ίζημα και διερεύνηση των επιπτώσεων τους στην τροφική αλυσίδα, Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας.

103. Fabiano M., Danovaro R., Frascchetti S., 1995. A three year time series of elemental and biochemical composition of organic matter in subtidal sandy sediments of the Ligurian Sea (northwestern Mediterranean). *Continental Shelf Research* **15**(11/12): 1453-1469
104. Fabiano M., Danovaro R., 1994. Composition of organic matter in sediments facing a river estuary (Tyrrhenian Sea): relationships with bacteria and microphytobenthic biomass. *Hydrobiologia* **277**: 71-84
105. Cheng J.G., Chakrabarti C.L., Back M.H., Schroeder W.H., 1994. Chemical speciation of Cu, Zn, Pb and Cd in rain water. *Analytica Chimica Acta*, **288** (3), 141-156.
106. Hart B.T., 1981. Trace metal complexing capacity of natural waters: a review. *Environmental Technology Letters*, **2**, 95-110.
107. Mantoura R. F. C., 1981. Organo-metallic interactions in natural waters. In: *Marine Organic Chemistry*, (Eds), Elsevier Oceanography Series, **31**, Amsterdam.
108. Apte S.C., Gardner M.J., Ravenscroft J.E., Turrel J.A., 1990. Examination of the range of copper complexing ligands in natural waters using a combination of cathodic stripping voltammetry and computer simulation. *Analytica Chimica Acta*, **235**, 281-287.
109. Rivera-Duarte I., Zirino A., 2004. Response of the Cu(II) ion selective electrode to Cu titration in artificial and natural shore seawater and in the measurement of the Cu complexation capacity. *Environmental Science and Technology*, **38**, 3139.
110. Schmidt R.L., 1978. Copper in Marine environment. *Critical reviews in Environmental Control (CRC)*, **1**, 151-152.
111. Plavšić M., Krznarić D., Brannica M., 1982. Determination of the apparent copper complexing capacity of seawater by anodic stripping voltammetry. *Marine Chemistry* **11**, 17-31.
112. Georg S.G., 1980. Correlation of metal accumulation in mussels with the mechanisms of uptake, metabolism and detoxification: Biochemical and ultrastructure studies, *Chemistry of the Mediterranean*, 59-63.
113. Nielson L.K., 1972. Some comments on the determination of copper fractions in natural waters. *Deep-Sea Research*, **19**, 889-902.
114. Stokes P., Hutchinson T.C., 1975. Copper toxicity to phytoplankton as affected by organic ligands. Other cations and inherent tolerance of algae to copper, source: Information Systems Division, National Agricultural Library, Homepage: <http://www.nal.usda.gov/>
115. Swallow K.C., Westall J.C., Mc Knight D.M., Morel N.M.L., Morel F.M.M., 1978. Potentiometric determination of copper complexation by phytoplankton exudates. *Limnology and Oceanography*, **23**, 538-542.
116. M. Plavšić, B. Ćosović, 1989. The effect of surface active substances on the electrochemical behaviour of copper ions in chloride solutions and in natural waters, *Water Research*, Volume **23**, Issue 12, 1545-1553.
117. B. Ćosović and V. Voivodić, 1998. Voltammetric analysis of surface active substances in natural seawater. *Electroanalysis*, **10**, No 6.
118. K. Hirose, 2006. Chemical Speciation of Trace Metals in Seawater: a Review. *Analytical Sciences* August 2006, Vol. **22**.
119. Wurl O., Millera L., Röttgers R., Vagle S., 2009. The distribution and fate of surface-active substances in the sea-surface microlayer and water column, *Marine Chemistry* **115**, 1-9.

120. B.Gašparović, B. Ćosović, 2003. Surface-active properties of organic matter in the North Adriatic Sea, *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **58**, 555–566.
121. Plavšić M., Ćosović B., 2000. Adsorption properties of different polysaccharides on mercury in sodium chloride solutions. *Electroanalysis* **12**, 895–900.
122. Sieburth MCN., Willis P.J., Johnson K.M., Burney S.M., Lavoie D.M, Hinga K.R., Caron D.A., French F.W. III, Johnson P.W., P.G. Davis. Dissolved Organic Matter and Heterotrophic Microneuston in the Surface Microlayers of the North Atlantic, *Science* 24 December 1976: Vol. 194 no. **4272**, 1415-1418
123. Williams P.M., Carlucci A.F., Henricks E.S., Van Vleet E.S., Horrigan S.G., Reid FMH, Robertson K.J., 1986. Chemical and microbiological studies of sea-surface films in the Southern Gulf of California and off the West Coast of Baja California, *Marine Chemistry*, Volume **19**, Issue 1, 17–98
124. Goldman, J.C., Dennet, M.R., Frew, N.M., 1988. Surfactant effects on air–sea gas exchange under turbulent conditions. *Deep-Sea Research* **35**, 1953–1970.
125. Frew N.M., 1997. The role of organic films in air-sea gas exchange. In: Liss PS, Duce RA (eds) *The sea surface and global change*. Cambridge University Press, Cambridge, p 121.
126. Ćosović B., Žutic, V., Kozarac Z., 1977. Surface-active substances in sea-surface microlayer by electrochemical methods. *Croatia Chemica Acta* 50:229
127. B. Ćosović, Žutic, V. Voivodić, Pleše T (1985) *Mar Chem* 17:127
128. Zhang et al., *Physicochemical Studies of the Sea-Surface Microlayer*, Front. Chem. China, 2006.
129. Žutic, V., Ćosović, B., Marčenko, E., Bihari, N., Krsinic, F., 1981. Surfactant production by marine phytoplankton. *Mar. Chem.* **10**, 505–520.
130. Kujawinski, E.B., Farrington, J.W., Moffett, J.W., 2002. Evidence for grazing-mediated production of dissolved surface-active material by marine protists. *Mar. Chem.* 77,133–142.
131. B. Ćosović, Žutic, V. Voivodić, Pleše T, 1985. Determination of surfactant activity and anionic detergents in seawater and sea surface microlayer in the Mediterranean *Marine Chemistry*, Volume 17, Issue **2**, 127–139.
132. B.Gašparović, B. Ćosović, 2001. Distribution of surface-active substances in the northern Adriatic Sea *Marine Chemistry* **75**, 301–313
133. Mykkestad, S.M., 1995. Release of extracellular products by phytoplankton with special emphasis on polysaccharides. *Sci. Total Environ.* **165**, 155–164.
134. Penna, A., Berluti, S., Penna, N., Magnani, M., 1999. Influence of nutrient ratios on the *in vitro* extracellular polysaccharide production by marine diatoms from the Adriatic Sea. *J. Plankton Res.* **21**, 1681–1690.
135. Žutic, V., B. Ćosović, Marčenko, E., Krsinic F., 198. Surfactant production by marine phytoplankton *Marine Chemistry* **10**, 505–520.
136. Voivodić V., Ćosović B., 1996. Fractionation of surface active substances on the XAD-8 resin: Adriatic Sea samples and phytoplankton culture media, *Marine Chemistry* **54**, 119-133.
137. Kujawinski E. B., Farrington J. W., Moffet J. W., Evidence for grazing-mediated production of dissolved surface-active material by marine protists, *Marine Chemistry* Volume **77**, Issues 2–3, February 2002, 133–142.

138. Cosovic B., 1985. Aqueous surface chemistry. Adsorption characteristics of organic solutes. Electrochemical evaluation. In: Stumm, W. (Ed.) Chemical Processes in Lakes. Wiley, New York, p 55-80.
139. B. Ćosović, V. Vojvodić, 1982. The application of ac polarography to the determination of surface-active substances in seawater, *Limnol. Oceanogr.* **27**:361.
140. B. Ćosović, M. Branica, 1973. Study of the adsorption of organic substances at a mercury electrode by the Kalousek commutator technique, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* Volume **46**, Issue 1, 63–69
141. Hunter K.A., Liss P.S., 1981. Polarographic measurement of surface-active material in natural waters, *Water Research* **15**:203.
142. B.Gašparović and B. Ćosović 1994. Electrochemical estimation of the dominant type of surface active substances in seawater samples using o-nitrophenol as a probe, *Marine Chemistry*, Volume **46**, Issues 1–2, 179–188.
143. Gašparović B., Ćosović 1995 B.. Electrochemical reduction of o-nitrophenol as a tool for the rough characterization of organic matter in seawater samples, *Electroanalysis* **7**:1136
144. Ćosović B., 1990. Adsorption kinetics of the complex mixture of organic solutes at model and natural phase boundaries. In: Stumm W. (ed) Aquatic chemical kinetics. Wiley, New York, 291.
145. Oppo C, Bellandi S, Degli Innocente N, Storini AM, Loglio G, Schiavuta E, Cini R (1999) *Marine Chemistry* **63**:235
146. Hunter K.A., Liss P.S., 1981. Polarographic measurement of surface-active material in natural waters, *Water Research* **15**:203-215.
147. Ulrich H.J., Stumm W., Cosovic B., 1988. Adsorption of aliphatic fatty acids on aquatic interfaces. Comparison between two model surfaces: the mercury electrode and δ - Al_2O_3 colloids *Environmental Science Technology* **22** (1), 37–41.
148. Ćosović B., Voivodić V., 1989. Adsorption behaviour of the hydrophobic fraction of organic matter in natural waters, *Marine Chemistry* **28**:183-198.
149. Myklestad S., Haug A. 1972. Production of carbohydrates by the marine diatom *Chaetoceros affinis* var. *willei* (Gran) Hustedt. I. Effect of the concentration of nutrients in the culture medium. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology* **9**:125-136.
150. Jullien D, Cauwet G, Marty JC, Saliot A., 1982. Particulate organic-matter in the surface microlayer of sea-water, budget, accumulation and complexation, *Academic Science Paris* **295**:367.
151. Percival E., Rahman M.A., Weigel H., 1980. Chemistry of the polysaccharides of the diatom *Coscinodiscus nobilis*. *Phytochemistry* **19**:809-811.
152. Mopper K, Zhou I, Ramana KS, Passow U, Dam HG, Drapeau DT, 1995. Role of surface-active carbohydrates in the flocculation of a diatom bloom in a mesocosm. *Deep-Sea Research II*, **42**, 47-73.
153. Degobbi D., Fonda-Umani S., Franco P., Malej A., Precali R., Smolaka N., 1995. Changes in the northern Adriatic ecosystem and the hypertrophic appearance of gelatinous aggregates, *Science of The Total Environment* Volume **165**, Issues 1–3, , 43–58.

154. Plavšić M., Ćosović B. 2000. Adsorption Properties of Different Polysaccharides on Mercury in Sodium Chloride Solutions, *Electroanalysis* 12:895-900.
155. Vojvodic V, B. Ćosović, 1996. Fractionation of surface active substances on the XAD-8 resin: Adriatic Sea samples and phytoplankton culture media, *Marine Chemistry* **54**:119-133.
156. U. Passow, A. L. Alldredge, 1995, Aggregation of a diatom bloom in a mesocosm: The role of transparent exopolymer particles (TEP), *Deep Sea Research*, Volume **42**, Issue 1, 99–109
157. U. Passow, 2002, Transparent exopolymer particles (TEP) in aquatic environments, *Progress in Oceanography* **55**, 287–333
158. Smith D. C., G. F. Steward, R. A. Long and F. Azam (1995) Bacterial mediation of carbon fluxes during a diatom bloom in a mesocosm. *Deep-Sea Research II*. **42**, 7.5-97.
159. U. Passow, Formation of transparent exopolymer particles, TEP, from dissolved precursor material, *Marine ecology-progress series*, 2000. Vol. **192**, 1-11.
160. Verdugo P., Santschi P. H., 2010. Polymer dynamics of DOC networks and gel formation in seawater, *Deep-Sea Research II* **57**, 1486–1493
161. Alldredge et. al. 1994. The role of particulate carbohydrate exudates in the flocculation of diatom blooms, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* Volume **41**, Issue 2, 335–357
162. M Søndergaard, JP Jensen 1982., Release of extracellular organic carbon during a diatom bloom in Lake Mossö: molecular weight fractionation. *Freshwater Biology*, Volume **12**, Issue 4, pages 313–320.
163. U. Passow, A. L. Alldredge and B. E. Logant, The role of particulate carbohydrate exudates in the flocculation of diatom blooms, *Deep-Sea Research* 1, Vol. 41, No. 2, pp. 335–357. 1994
164. Koike, I., Hara, S., Terauchi, K., Kogure, K., 1990. Role of submicrometre particles in the ocean. *Nature* **345**, 242– 244.
165. Wells M.L., Goldberg E.D., Occurrence of small colloids in sea water *Nature*, 1991.
166. R. Benner, J. D. Pakulski, M. McCarthy, J. I. Hedges, P. G. Hatcher, 1992. Bulk Chemical Characteristics of Dissolved Organic Matter in the Ocean, *Science* **20**.
167. I. N. McCave, 1984. Size spectra and aggregation of suspended particles in the deep ocean, *Deep Sea Research*, Volume **31**, Issue 4, 329–352.
168. Jian Zhoul, Kenneth Mopper, Uta Passow, 1998. The role of surface-active carbohydrates in the formation of transparent exopolymer particles by bubble adsorption of seawater, *Limnol. Oceanogr.* **43**(8), 1860-1871.
169. Grossart HP, Simon M, Logan BE, 1997. Formation of macroscopic organic aggregates (lake snow) in a large lake: the significance of transparent exopolymer particles (TEP), phyto- and zooplankton. *Limnol Oceanogr* **42**:1651–1659.
170. Anja Engel, 2004. Distribution of transparent exopolymer particles (TEP) in the northeast Atlantic Ocean and their potential significance for aggregation processes, *Deep-Sea Research I* **51**, 83–92.
171. Ilana Berman-Frank, Gad Rosenberg, Orly Levitan, Liti Haramaty and Xavier Mari, 2007. Coupling between autocatalytic cell death and transparent exopolymeric particle production in the marine cyanobacterium *Trichodesmium*, *Environmental Microbiology* **9**(6), 1415–1422.

172. Ramaiah et. al., Abundance and relationship of bacteria with transparent exopolymer particles during the 1996 summer monsoon in the Arabian Sea, *Earth and Planetary Sciences*, **109** (4). 443-451.
173. Alldredge A.L., Passow U, and Logant B.E., 1993. The abundance and significance of a class of large, transparent organic particles in the ocean, *Deep Sea Research*, Vol 40, No 6, 1131-1140,
174. Logan B.E., Passow U., Alldredge A.L., Grossart H.P., Somont M., 1995. Rapid formation and sedimentation of large aggregates is predictable from coagulation rates (half-lives) of transparent exopolymer particles (TEP), *Deep-Sea Research II*. Vol. **42**, No. 1, 203-214.
175. L. Patara et. al., Particle fluxes in the deep Eastern Mediterranean basins: the role of ocean vertical velocities, *Biogeosciences (BG)*, **6** (3). 333-348.
176. Verdugo P., Alldredge A.L., Azam F., Kirchman D.L., Passow U., Santschi P.H., 2004 The oceanic gel phase: a bridge in the DOM-POM continuum, *Marine Chemistry*, Volume **92**, Issues 1-4, 67-85.
177. F. Azam and F. Malfatti, 2007. Microbial structuring of marine ecosystems, *Nature Reviews Microbiology* **5**, 782-791.
178. Guo, L., Hung, C.-C., Santschi, P.H., Walsh, I.D., 2002. ^{234}Th scavenging and its relationship to acid polysaccharide abundance in the Gulf of Mexico. *Marine Chemistry* **78**, 103-119.
179. Quigley M.S., Santschi, P.H., Hung, C.-C., Guo, L., Honeyman, B.D., 2002. Importance of polysaccharide for ^{234}Th complexation to marine organic matter. *Limnology and Oceanography* **47**, 367-377.
180. Azetsu-Scott and Niven, 2005. The role of transparent exopolymer particles (TEP) in the transport of ^{234}Th in coastal water during a spring bloom, 2005, *Continental Shelf Research* Volume **25**, Issue 9, 1133-1141.
181. Santschi, P.H., Hung, C.-C., Schultz, G., Alvarado-Quiroz, N., Guo, L., Pinckney, J., Walsh, I., 2003. Control of acid polysaccharide production and ^{234}Th and POC export fluxes by marine organisms. *Geophysical Research Letters* **30**, 1044.
182. Smith D.C., Azam F., 1992. A simple, economical method for measuring bacterial protein synthesis rates in seawater using ^3H -leucine, *Mar. Microb. Food Webs*, 1992.
183. Bar-Zeev E., Berman-Frank I., Stambler N., Vázquez Domínguez E., Zohary T., Capuzzo E., Meeder E., Suggett D.J., Iluz D., Dishon G., Berman T., 2009, Transparent exopolymer particles (TEP) link phytoplankton and bacterial production in the Gulf of Aqaba, *Aquatic microbial ecology*, Vol. **56**, 217-225.
184. Verdugo P., Santschi. P.H., 2010. Polymer dynamics of DOC networks and gel formation in seawater, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* Volume **57**, Issue 16, 15, 1486-1493
185. Engel and Schartau, Influence of transparent exopolymer particles (TEP) on sinking velocity of *Nitzschia closterum* aggregates, *Marine Ecology Progress Series* **182**, 69-76.
186. Azetsu-Scott K., Passow U., 2004. Ascending marine particles: Significance of transparent exopolymer particles (TEP) in the upper ocean *Limnol. Oceanogr.*, **49**(3), , 741-748.

187. Mopper K., Zhou J., Ramana K.S., Passow U., Dam H.G., Drapeau D.T., 1995. The role of surface-active carbohydrates in the flocculation of a diatom bloom in a mesocosm, *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography* Volume **42**, Issue 1, 47–73.
188. Z.B. Zhang, L.S. Liu, Z.J. Wu, J. Li, H.B. Ding., 1998. Physicochemical studies of the sea surface microlayer - I. Thickness of the sea surface microlayer and its experimental determination, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. **204**, No.2, 294-299.
189. Wurl, O., Obbard, J.P., 2004. A review of pollutants in the sea-surface microlayer (SML): a unique habitat for marine organisms. *Marine Pollution Bulletin* **48**, 1016–1030.
190. Cincinelli, A., Stortini, A.M., Perugini, M., Checchini, L., Lepri, L., 2001. Organic pollutants in sea-surface microlayer and aerosol in the coastal environment of Leghorn (Tyrrhenian Sea). *Marine Chemistry* **76**, 77–98.
191. Guitart, C., García-Flor, N., Bayona, J.M., Albaigés, J., 2007. Occurrence and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal surface microlayer. *Marine Pollution Bulletin* **54**, 186–194.
192. M. Cunliffe, A. Engel, S. Frka, B. Gašparovic', C. Guitart, J. C. Murrell, M. Salter, C. Stolle, R. Upstill-Goddard, O. Wurl., 2013 Sea surface microlayers: A unified physicochemical and biological perspective of the air–ocean interface, *Progress in Oceanography* **109**, 104–116.
193. Coelho, F.J.R.C., Sousa, S., Santos, L., Santos, A.L., Almeida, A., Gomes, N.C.M., Cunha, Â., 2011. Exploring hydrocarbonoclastic bacterial communities in the estuarine surface microlayer. *Aquatic Microbial Ecology* **64**, 185–195.
194. Guerin, W.F., 1989. Phenanthrene degradation by estuarine surface microlayer and bulk water microbial populations. *Microbial Ecology* **17**, 89–104.
195. Guitart et al., Occurrence and fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in the coastal surface microlayer, *Marine Pollution Bulletin* Volume **54**, Issue 2, February 2007, 186–194
196. Lim et al., Lim, L., Wurl, O., Karuppiah, S., Obbard, J.P., 2007. Atmospheric wet deposition of PAHs to the sea-surface microlayer. *Marine Pollution Bulletin* **54**, 1212–1219.
197. Marcomini et al., Marcomini, A., Pojana, G., Giacometti, A., Oppo, C., 2001. Aerosolization of an anionic surfactant (LAS) and dissolved organic carbon (DOC) under laboratory conditions. *Chemosphere* **44**, 257–262.
198. Saint-Louis, R., Pelletier, E., 2004. Sea-to-air flux of contaminants via bubbles bursting. An experimental approach for tributyltin. *Marine Chemistry* **84**, 211–224.
199. Guitart, C., García-Flor, N., Bayona, J.M., Miquel, J.C., Fowler, S., Albaigés, J., 2010. Effect of the accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the sea surface on their coastal air–sea exchange. *Journal of Marine Systems* **79**, 210–217
200. Guitart, C., Frickers, T., Horrillo-Caraballo, J.M., Law, R.J., Readman, J.W., 2008. Characterisation of sea surface chemical contamination after shipping accidents. *Environmental Science and Technology* **42**, 2275–2285.

201. Romano, J.C., Garabetian, F., 1996. Photographic records of sea surface microlayers as a survey of pollution daily rhythm in coastal waters. *Marine Environmental Research* **41**, 265–279.
202. Burns, K.A., Brinkman, D.L., Brunskill, G.J., Logan, G.A., Volk, H., Wasmund, K., Zagorskis, I., 2010. Fluxes and fate of petroleum hydrocarbons in the Timor sea ecosystem with special reference to active natural hydrocarbon seepage. *Marine Chemistry* **118**, 140–155.
203. Blumer M., 1972. Submarine Seeps: Are They a Major Source of Open Ocean Oil Pollution?, *Science*, Vol. **176**, 1257-1258.
204. Duce R.A. et. al., Enrichment of Heavy Metals and Organic Compounds in the Surface Microlayer of Narragansett Bay, Rhode Island *Science* 14 April 1972: Vol. **176** no. 4031, 161-163.
205. Garrett W.D., 1976. The organic chemical composition of the ocean surface, *Deep Sea Research*, **14**:221-224.
206. Marty J.C., Saliot A., Relationship between the lipid compositions of marine aerosols, the sea surface microlayer, and subsurface water, *Journal of Geophysical Research: Volume* **84**, Issue C9, 5707–5716.
207. Marty J.C., Saliot A., 1976. Hydrocarbons (normal alkanes) in the surface microlayer of seawater. *Journal Deep-Sea Research* **23**:863-873.
208. El Nemr A., Abd-Allah A.M.A., 2003. Contamination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in microlayer and subsurface waters along Alexandria coast, Egypt. *Chemosphere Volume* 52, Issue **10**, 1711–1716.
209. Hardy J.T., Apts C.W., Crecelius E.A., Bloom N.S., 1985. Sea-surface microlayer metals enrichments in an urban and rural bay *Estuarine Coastal Shelf Sci* **20**:299.
210. Martin J.M. et. al., River versus atmospheric input of material to the mediterranean sea: an overview, *Marine Chemistry Volume* **28**, Issues 1–3, December 1989, 159–182.
211. Migon Ch., Nicolas E., 1998. Effects of antipollution policy on anthropogenic lead transfers in the Ligurian Sea, *Marine Pollution Bulletin* **36**:273.
- 212Z. Kozarac, M. Plavšić, B. Ćosović, 1989. Interaction of cadmium and copper with surface-active organic matter and complexing ligands released by marine phytoplankton, *Marine Chemistry Volume* 26, Issue **4**, 313–330.
213. Shine J.P., Wallace G.T., 1995. The formation of surface-active organic complexes of copper in coastal marine waters *Marine Chemistry Volume* 51, Issue **2**, 145–157.
214. Lion and Leckie, The biogeochemistry of the air-sea interface, *Earth Planet Sci.* 1981, **9**:449-86.
215. Shine J.P., Wallace G.T., 1996. Flux of surface-active organic complexes of copper to the air-sea interface in coastal marine waters *Journal of Geophysical Research* **101**: 12017–12026.
216. Foster Wheeler Italiana (FWI), 2007. Έργο Εκσυγχρονισμού – Αναβάθμισης Διυλιστηρίου Ελευσίνας, Μελέτη Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων.

217. Ασωνίτου Ε., 2010. Διερεύνηση συγκεντρώσεων και κατανομών των βαρέων μετάλλων Pb, Cd, Ni στον εσωτερικό Σαρωνικό κόλπο την περίοδο 2008 – 2009. Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας
218. Scoullou M., An assessment of the State of Marine Pollution in the Elefsis Gulf. Proceeding of the Int. Conf. Parchi Costieri Mediter., 1973b: 561-584.
219. Scoullou M., Chemical Studies of the Gulf of Elefsis, Ph.D. thesis, University of Liverpool, 1979.
220. Mavrikis A., Theocharatos G., Christidis A., 2000. Study of the parameters of marine pollution in the gulf of Elefsina, Proceedings 3d Panellenic Symposium of Oceanography and Fishery, organized by National Center of Marine Resources, Chios, May 23-26, Greece, **1**, 19-24
221. Τσουμελέκα Ε. Χ., 2010. Μελέτη αζώτου, φωσφόρου, άνθρακα και χλωροφύλλης-α σε παράκτια μικροπεριβάλλοντα του κόλπου της Ελευσίνας. Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας.
222. Pavlidou A., Kontoyiannis H., Anagnostou C., Siokou-Frangou I., Pagou K., Krasakopoulou E., Assimakopoulou G., Zervoudaki S., Zeri Ch., Chatzianestis J., Psyllidou-Giouranovits R., 2013. Biogeochemical Characteristics in the Elefsis Bay (Aegean Sea, Eastern Mediterranean) in Relation to Anoxia and Climate Changes. Chemical Structure of Pelagic Redox Interfaces, Volume 22, pp 161-201
223. Καραβόλτσος Σ. , 2002. Μελέτη του ρόλου των μακροφυκών στις μορφές των μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον. Διδακτορική διατριβή, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας.
224. ΥΠΕΧΩΔΕ, ΟΡΣΠΠ, Στρατηγική Μελέτη Περιβαλλοντικών Επιπτώσεων του Σχεδίου Επικαιροποίησης του Ρυθμιστικού Σχεδίου Αθηνών, 2009.
225. Φριλίγκος Ν., Θαλάσσια ρύπανση και ειδικά του κόλου της Ελευσίνας. Χημικά Χρονικά **43**, 1978,.
226. Pantazidou M., , Kapniaris S., Katsiri A., Christidis A., 2007. Pollutant trends and hazard ranking in Elefsis Bay, Greece, Desalination Volume 210, Issues 1-3, 69-82.
227. Χαλκιαδακη Ό., 2010. Διερεύνηση συγκεντρώσεων και κατανομών των βαρέων μετάλλων Cu, Mn, Zn στον εσωτερικό Σαρωνικό κόλπο την περίοδο 2008-2009. Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Χημείας.
228. Ζερβουδάκη Σ., Σιώκου-Φράγκου Ι., Ζωοπλαγκτό, στην τεχνική έκθεση: Παρακολούθηση της Επίδρασης του Βιολογικού Καθαρισμού της Ψυτάλλειας στο Οικοσύστημα του Σαρωνικού Κόλπου, ΕΛΚΕΘΕ σε συνεργασία με την Ιατρική σχολή του ΕΚΠΑ. 1999:18-61.
229. Χριστιανίδης Σ., 1991. Φυσικές Παράμετροι, στην τεχνική έκθεση: Παρακολούθηση των Βιολογικών Παραμέτρων στον Σαρωνικό Κόλπο, (Ed.), Σιώκου-Φράγκου Ι., (NCMR 3-60).
230. Scoullou M., Riley J.P. Water circulation in the Gulf of Elefsis Greece, Thalassia Jugoslavica, 1978, **14**: 357-370.

231. Κοντογιάννης Η., Παπαδόπουλος Β., Υδρογραφία και κυκλοφορία, στην τεχνική έκθεση: Παρακολούθηση της Επίδρασης του Βιολογικού Καθαρισμού της Ψυτάλλειας στο Οικοσύστημα του Σαρωνικού Κόλπου, ΕΛΚΕΘΕ σε συνεργασία με την Ιατρική σχολή του ΕΚΠΑ. 1999:18-61
232. Friligos, N. & Barbetseas, S., 1989. Water Masses and Eutrophication in a Greek Anoxic Marine Bay. *Toxicological and Environment Chemistry*, **28**: 11-23.
233. Ασημακόπουλος, Δ. & Αμπατζόγλου, Γ., 1989. Χρονική και χωρική κατανομή ρυπαντικού φορτίου στο Κόλπο της Ελευσίνας. Συνέδριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, Τόμος Α: 355-360.
234. Βούγας, Γ., Μαρκάτος, Ν. & Ασημακόπουλος, Δ., 1989. Επί της μαθηματικής μοντελοποίησης της ρύπανσης λιμνών, ποταμών και θαλασσών, με εφαρμογή στον Κόλπο της Ελευσίνας. Συνέδριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας, Τόμος Β: 370-377.
235. Παπαδάτος Π., Βαββάς Δ., Θεοχαράτος Γ., Μαυράκης Α., Χρηστίδης Α., Συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα αιωρούμενα σωματίδια του κόλπου της Ελευσίνας, 9th Symposium on Oceanography & Fisheries, 2009 - Proceedings, Volume I.
236. ΥΠΕΧΩΔΕ, 2^ο Κοινοτικό Πλαίσιο Στήριξης – Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Περιβάλλον» Εταιρεία Διαχείρισης Τεχνικής Βοήθειας Ε.Π.Ε. – Εκπόνηση Συνθετικής Μελέτης Πενταετίας 1993-1997, Νέων Προδιαγραφών Εκτέλεσης και Νέου Σχεδίου Σύμβασης Τριετίας 1998-2000 του Διεθνούς Προγράμματος MED-POL για την Προστασία της Μεσογείου από την Ρύπανση, Αθήνα, Οκτώβριος 1999.
237. Sheppard C., Seas at the Millenium: An environmental evaluation, Elsevier Science, 2000.
238. Kontoyannis H., 2009. Observations on the circulation of Saronikos Gulf: A Mediterranean embayment sea border of Athens/Greece, Sybmitted to Journal of Geophysical Research – Oceans
239. Μπότσου Φ., 2007. Μελέτη της επίδρασης των χειμαρρικών συστημάτων στο παράκτιο θαλάσσιο περιβάλλον: Η περίπτωση του Βοιωτικού Ασωπου. Διδακτορική διατριβή στη Χημ. Ωκεανογραφία, Παν. Αθηνών, Τμήμα Χημείας.
240. Μπότσου Φ., Πούλος Ε., Δασενάκης Μ., Σκούλλος Μ. Εκτίμηση της επιφανειακής απορροής του Ασωπου ποταμού στον Ευοϊκό κόλπο, 8ο Ελληνικό Υδρογεωλογικό Συνέδριο.
241. Πάνου Ε., 2002. Μελέτη των εποχικών διακυμάνσεων θρεπτικών συστατικών και ιχνημετάλλων στο εκβολικό σύστημα Ωροπού-Ασωπού. Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Ωκεανογραφίας, ΕΚΠΑ.
242. Σκουλικίδης Ν., Χαρακτηριστικά και τύποι των ποτάμιων λεκανών απορροής της Ελλάδας, 6ο Πανελλήνιο Συμπόσιο Ωκεανογραφίας και Αλιείας, σελ: 206-21.
243. F. Botsou, A.P. Karageorgis, E. Dassenakis , M. Scoullous. Assessment of heavy metal contamination and mineral magnetic characterization of the Asopos River sediments (Central Greece), *Marine Pollution Bulletin* **62**, 2011.

244. Παρινός Κων/νος, 2010. Μελέτη της χημικής συμπεριφοράς και διακίνησης βαρέων μετάλλων και θρεπτικών συστατικών σε εκβολικά συστήματα επηρεαζόμενα από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Διδακτορική διατριβή στη Χημεία και Τεχνολογία Περιβάλλοντος, Παν. Αθηνών, Τμήμα Χημείας.
245. Καρακώστας Γ., 2011. Προσδιορισμός βαρέων μετάλλων σε ποτάμια και εκβολικά συστήματα: Η περίπτωση του Βοιωτικού Ασωπου. Μεταπτυχιακή εργασία ειδίκευσης, Παν. Αθηνών, Τμήμα Χημείας.
246. Λοϊζίδου Μ., Σπανός Ι., Λαγούδη Α., Γεωργιοπούλου Μ. Προκαταρκτική Έρευνα για το Έργο της Ίδρυσης και Λειτουργίας Κεντρικής Μονάδας Επεξεργασίας των Βιομηχανικών Αποβλήτων της περιοχής του Ασωπού και των Αστικών Λυμάτων της Περιοχής του Αυλώνα, Τμήμα Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα, 1997.
247. Ε.Κ.Β.Υ., 1997. Οδηγία 92/43/ΕΟΚ- Το έργο οικοτόπων στην Ελλάδα: Δίκτυο Φύση 2000, Αθήνα.
248. Τζάφη Α., 2012. Μελέτη της διασποράς μικροβιολογικών παραμέτρων και θρεπτικών συστατικών στο θαλάσσιο χώρο γύρω από την έξοδο μονάδας επεξεργασίας αστικών λυμάτων, Μεταπτυχιακή εργασία ειδίκευσης, Παν. Αθηνών, Τμήμα Χημείας.
249. Harvey, G.W., Burzell, L.A., 1972. A simple microlayer method for small samples. *Limnol. Oceanogr.* **17**, 156–157.
250. Ruzic I., 1982. Theoretical aspects of the direct titration of natural waters and its information yield for trace metal titration. *Analytica Chimica Acta* **140**, 99-113.
251. Van den Berg, C.M.G., 1998. Determination of copper complexation with natural organic ligands in seawater by equilibration with manganese dioxide: I Theory. *Marine Chemistry* **15**: 1-18.
252. Plavsic M., Vojvodic V., Cosovic B., 1990. Characterization of surface active substances during a semi-field experiment of a phytoplankton bloom. *Analytica Chimica Acta* **232**: 131-140.
253. Plavsic M., Cosovic B., 1994. Influence of surface-active substances on the redox processes of metal ions: a contribution to the speciation analysis of metals in aquatic systems. *Analytical Chimica Acta*: **284**: 539-545.
254. Jehring H., 1974. Electrosorption analyse mit dem Wechselstrom – Polgraphie Akademie Verlag, Berlin, 26-60.
255. Engel A., Passow U., 2001. Carbon and nitrogen content of transparent exopolymer particles (TEP) in relation to their Alcian Blue adsorption. *Marine Ecology Progress Series* **219**, 1-10.
256. Mari, X., Kiorboe, T., 1996. Abundance, size distribution and bacterial colonization of transparent exopolymeric particles (TEP) during spring in the Kattegat. *Journal of Plankton Research* **18**, 969–986.
257. Mari, X., Burd, A., 1998. Seasonal size spectra of transparent exopoly- meric particles (TEP) in a coastal sea and comparison with those predicted using coagulation theory. *Marine Ecology-Progress Series* **163**, 63–76.

258. Mari, X., 1999. Carbon content and C:N ratio of transparent exopolymeric particles (TEP) produced by bubbling exudates of diatoms. *Marine Ecology-Progress Series* **183**, 59–71.
259. Borsheim K.Y., Mykkestad S.M., Sneli J.A., 1999. Monthly profiles of DOC, mono- and polysaccharides at two locations in the Trondheimsfjord (Norway) during two years. *Marine Chemistry* **63**: 255-272.
260. Hung C.C., Tang D., Warnken K.W., Santschi P.H., 2001. Distribution of carbohydrates, including uronic acids, in estuarine waters of Galveston Bay. *Marine Chemistry* **73**: 305-318.
261. Witter A., Luther III G.W., 2002. Spectrophotometric measurement of sea water carbohydrate concentrations in neritic and oceanic waters from the U.S. Middle Atlantic Bight and the Delaware estuary. *Marine Chemistry* **77**: 143-156.
262. Strickland J.D.H., Parsons T.R., 1968. A practical handbook of sea water analysis. Fisheries Research Board of Canada, Ottawa, Bulletin **167**.
263. Epstein, S., Mayeda, T., 1953. Variation of ^{18}O content of waters from natural sources. *Geochim. Cosmochim. Acta* **4**(5), 213–224.
264. Coleman, M.L., Shepard, T.J., Durham, J.J., Rouse, J.E., Moore, G.R., 1982. Reduction of water with Zinc for hydrogen analysis. *Anal. Chem.* **54**, 993–995.
265. Wurl O., Wurl E., Miller L., Johnson K., Vagle S., 2011. Formation and global distribution of sea-surface microlayers. *Biogeosciences* **8**, 121-135.
266. Carlson, D.J., 1983. Dissolved organic materials in surface microlayers: temporal and spatial variability and relation to sea state. *Limnol. Oceanogr.* **28**, 415–431.
267. Kuznetsova, M., Lee, C., Aller, J., Frew, N.M., 2004. Enrichment of amino acids in the sea-surface microlayers at coastal and open ocean sites in the north Atlantic ocean. *Limnology and Oceanography* **49**, 1605–1619.
268. Reinthaler, T., Sintes, E., Herndl, G.J., 2008. Dissolved organic matter and bacterial production and respiration in the sea-surface microlayer of the open Atlantic and the western Mediterranean sea. *Limnology and Oceanography* **53**, 122–136.
269. Pakulski J.D., Benner R., 1994. Abundance and distribution of carbohydrates on the ocean. *Limnology and Oceanography* **39**: 930-940.
270. Engel, A., 2000. The role of transparent exopolymer particles (TEP) in the increase in apparent particles stickiness (a) during the decline of a diatom bloom. *Journal of Plankton Research* **22**, 485–497.
271. Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science* **133**, 1702-1703.
272. Dotsika, E., Poutoukis, D., Michelot, J.L., Raco, B., 2009. Natural tracers for identifying the origin of the thermal fluids emerging along the Aegean Volcanic arc (Greece): Evidence of Arc-Type Magmatic Water (ATMW) participation. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **179**, 19-32.
273. Zuev, B.K., Chudinova, V.V., Kovalenko, V.V., Yagov, V.V., 2001. The conditions of formation of the chemical composition of the sea surface microlayer and techniques for studying organic matter in it. *Geochem. Int.* **39**, 702–710.

274. Momzikoff, A., Brinis, A., Dallot, S., Gondry, G., Saliot, A., Lebaron, P., 2004. Field study of the chemical characterization of the upper ocean surface using various samplers. *Limnol. Oceanogr.: Methods* **2**, 374–386.
275. Gašparović, B., Kozarac, Z., Saliot, A., Ćosović, B., Möbius, D., 1998b. Physico-chemical characterization of natural and ex-situ reconstructed sea-surface microlayers. *J. Colloid Interface Sci.* **208**, 191–202.
276. Reinthaler, T., Sintes, E., Herndl, G.J., 2008. Dissolved organic matter and bacterial production and respiration in the sea-surface microlayer of the open Atlantic and the western Mediterranean sea. *Limnology and Oceanography* **53**, 122–136.
277. H.C.M.R., 1999. Monitoring of the Saronikos Gulf ecosystem affected by the Psittalia sea outfalls. Technical Report of the Hellenic Centre for Marine Research, Athens.
278. Kormas K.A., Garametsi V., Nikolaidou A., 2002. Size-fractionated phytoplankton chlorophyll in a Eastern Mediterranean coastal system (Maliakos Gulf, Greece). *Helgoland Marine Research* **56**: 125-133.
279. Kormas K.A., Papaspyrou S., 2004. Growth of marine bacterioplankton on river and seawater dissolved organic carbon in a Mediterranean coastal system. *Cahiers de Biologie Marine* **45**: 55-64.
280. Price N.B., Karageorgis A.P., Kaberi H., Zeri C., Krasakopoulou E., Voutsinou-Taliadouri F., Lindsay F., Assimakopoulou G., Pagou K., 2005. Temporal and spatial variations in the geochemistry of major and minor particulate and dissolved elements of Thermaikos Gulg, Northwestern Aegean Sea. *Continental Shelf Research* **25**: 2428-2455.
281. Tilstone, G., Airs, R., Martinez-Vicente, V., Widdicombe, C., Llewellyn, C., 2010. High concentrations of mycosporine like amino acids and coloured dissolved organic matter in the sea surface microlayer off the Iberian Peninsular. *Limnology and Oceanography* **55**, 1835-1850.
282. Leal M.F.C., Vasconcelos M.T.S.D., van den Berg C.M.G., 1999. Copper-induced release of complexing ligands similar to thiols by *Emiliania huxleyi* in seawater cultures. *Limnol Oceanogr* **47**:1750–1762.
283. Quigley M.S., Santschi P.H., Guo L., Honeyman B.D., 2001. Sorption irreversibility and coagulation behavior of ²³⁴Th with marine organic matter. *Mar Chem* **76**:27–45.
284. Benner R., 2002. Chemical composition and reactivity. In:Hansell DA, Carlson C (eds) *Biogeochemistry of dissolved organic matter*. Academic Press, Elsevier Science, New York, NY, 59–90.
285. Laglera L.M., van den Berg C.M.G., 2003. Copper complexation by thiol compounds in estuarine waters. *Mar Chem* **82**: 71–89.
286. Muller F.L.L., Jacquet S.P., Wilson W.H., 2003. Biological factors regulating the chemical speciation of Cu, Zn, and Mn under different nutrient regimes in a marine mesocosm experiment. *Limnol Oceanogr* **48**:2289–2302.
287. Blake A.C., Chadwick D.B., Zirino A., Rivera-Duarte .I, 2004. Spatial and temporal variations in copper speciation in San Diego Bay. *Estuaries* **27**:437–447.

288. Bhaskar P.V., Bhosle N.B., 2006. Bacterial extracellular polymeric substance (EPS): a carrier of heavy metals in the marine food-chain. *Environ Int* **32**:191–198.
289. Laglera L.M., van den Berg C.M.G., 2006. Photochemical oxidation of thiols and copper complexing ligands in estuarine waters. *Marine Chemistry* **101**:130–140.
290. Dryden C.L., Gordon A.S., Donat J.R., 2007. Seasonal survey of copper-complexing ligands and thiol compounds in a heavily utilized, urban estuary: Elizabeth River, Virginia. *Marine Chemistry* **103**:276–288.
291. Zhang S., Xu C., Santschi P.H., 2008. Chemical composition and ^{234}Th (IV) binding of extracellular polymeric substances (EPS) produced by the marine diatom *Amphora* sp. *Mar Chem* **112**:81–92.
292. Honeyman B, Santschi P (1991) Coupling adsorption and particle aggregation: laboratory studies of 'colloidal pumping' using ^{59}Fe -labeled hematite. *Environmental Science Technology* **25**:1739–1747.
293. Guo L, Hung CC, Santschi PH, Walsh ID, 2002. ^{234}Th scavenging and its relationship to acid polysaccharide abundance in the Gulf of Mexico. *Marine Chemistry* **78**:103–119.
294. Passow U, Dunne J, Murray JW, Balistrieri LS, Alldredge AL (2006) Organic carbon to ^{234}Th ratios of marine organic matter. *Marine Chemistry* **100**:323–336.
295. Santschi PH, Murray JW, Baskaran M, Benitez-Nelson CR and others (2006) Thorium speciation in seawater. *Mar Chem* **100**:250–268.
296. Bhosle N.B., Bhaskar P.V., Ramachandran S., 1998. Abundance and dissolved polysaccharides in the oxygen minimum layer of the Northern Indian Ocean. *Marine Chemistry* **63**: 171-182.
297. Plavšić, M., Gašparović, B., Čosović, B., 2007. Copper complexation and surfactant activity of organic matter in coastal seawater and surface microlayer samples from North Norwegian Fjords and NW Mediterranean region. *Fresen. Environ. Bull.* **16**(4), 372-378.
298. Van den Berg CMG, Nimmo M, Daly P, Turner DR (1990) Effects of the detection window on the determination of organic copper speciation in estuarine waters. *Analytica Chimica Acta* **232**:149–159.
299. Migon, C., Ouillon, S., Mari, X., Nicolas, E., 2007. Geochemical and hydrodynamic onstraints on the distribution of trace metal concentrations in the lagoon of Nouméa, New Caledonia. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* **74**, 657–666.
300. Mari, X., Rochelle-Newall, E., Torréton, J.P., Pringault, O., Jouon, A., Migon, C., 2007. Water residence time: a regulatory factor of the DOM to POM transfer efficiency. *Limnology Oceanography* **52**, 808–819.
301. Van den Berg, Adri G.A. Merks, Egbert K. Duursma, 1987. Organic complexation and its control of the dissolved concentrations of copper and zinc in the Scheldt estuary. Volume 24, Issue **6**, 785–797.
302. Mounier, S., Braucher, R., Benaim, J.Y., 1999. Differentiation of organic matter's properties of the Rio Negro basin by cross-flow ultra-filtration and UV spectrofluorescence. *Water Research* **33**, 2363–2373.

303. Plavšić M., Gašparović B., Strmečki S., Vojvodić V., Tepić N., 2009. Copper complexing ligands and organic matter characterization in the northern Adriatic Sea. Volume **85**, Issue 2, 10, 299–306.
304. Zhou J., Mopper K., Passow U., 1998. The role of surface-active carbohydrates in the formation of transparent exopolymer particles by bubble adsorption of seawater. *Limnol Oceanogr* **43**:1860–1871.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Ακρωνύμια-Συντμήσεις

- + SML (Sea Surface Microlayer): θαλάσσιο επιφανειακό μικροφίλμ
- + ULW (Underlying Water Layer): υποκείμενο στρώμα νερού
- + SSL (Subsurface Layer): ύποεπιφανειακό στρώμα νερού
- + DPASV (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry): διαφορική παλμική ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία
- + DOM (Dissolved Organic Matter): διαλυτή οργανική ύλη
- + DOC (Dissolved Organic Carbon): διαλυτός οργανικός άνθρακας
- + DOL (Dissolved Organic Ligands): διαλυτοί οργανικοί υποκαταστάτες
- + POC (Particulate Organic Matter): σωματιδιακός οργανικός άνθρακας
- + TOC (Total Organic Carbon): ολικός οργανικός άνθρακας
- + CIESM (Mediterranean Science Commission): Μεσογειακή Επιτροπή Επιστημών
- + BOD (Biological Oxygen Demand): βιολογικώς απαιτούμενο οξυγόνο
- + COD (Chemical Oxygen Demand): χημικά απαιτούμενο οξυγόνο
- + DMS (Dimethylsulfide): διμέθυλσουλφιδίο
- + CuCC (Copper Complexing Capacity): συμπλεκτική ικανότητα των ιόντων χαλκού
- + TEP (Transparent Exopolymer Particles): διαφανή εξωπολυμερή σωματίδια
- + SAS (Surface-Active Substances): επιφανειακά-δραστικές Ενώσεις
- + SPM (Suspended Particulate Matter): αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη