

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

## Δείκτες Τροφικής Κατάστασης & Κύκλοι Θρεπτικών Αλάτων

### Δείκτες Τροφικής Κατάστασης

Η προσθήκη θρεπτικών αλάτων στο νερό, προκαλεί την φυτική ανάπτυξη. Ωστόσο, το πρόβλημα της υπερ-προσφοράς θρεπτικών αλάτων, οδηγεί στην υπερλίπανση των παράκτιων υδατικών συστημάτων, με αποτέλεσμα την εμφάνιση του φαινομένου του ευτροφισμού (eutrophication) στις περιοχές αυτές. Το αποτέλεσμα είναι η απότομη αύξηση και ανάπτυξη της φυτικής βιομάζας, με τη μορφή φυτοπλαγκτού. Η υπερβολική αύξηση της βιομάζας μειώνει τη διαφάνεια των νερών, εμποδίζει την ανανέωση και την οξυγόνωσή τους, περιορίζοντας τις φωτοσυνθετικές δραστηριότητες σε ζώνες μικρού βάθους. Τα παραπάνω έχουν σαν συνέπεια την εμφάνιση μαζικών θανάτων ψαριών από ασφυξία, την απώλεια της υποθαλάσσιας βλάστησης, την απελευθέρωση στα νερά παθογόνων μικρο-οργανισμών και τοξινών και την δημιουργία συχνών έως μόνιμων τοξικών 'εκρήξεων' άλγης (HABs, Harmful Algal Blooms). Προκύπτει επομένως ότι η φόρτιση των παράκτιων υδατικών συστημάτων με υπερβολικές ποσότητες θρεπτικών αλάτων προκαλεί σημαντικές μεταβολές στη ποιότητα του παράκτιου περιβάλλοντος, όπως: α) η εμφάνιση τοξικής άλγης, β) η ανάπτυξη μακροάλγης, γ) η μείωση της βλάστησης στο πυθμένα, λόγω σκίασης από την αύξηση της επιφανειακής θολερότητας, δ) η εμφάνιση υποξικών και ανοξικών συνθηκών, λόγω της αποσύνθεσης της συσσωρευόμενης βιομάζας, και ε) μεταβολές στη δομή των βενθικών κοινωνιών (κοινωνιών πυθμένα), λόγω της μείωσης της συγκέντρωσης οξυγόνου στο πυθμένα ή την παρουσία ειδών τοξικού φυτοπλαγκτού.

Για να κατανοήσουμε τη τροφική κατάσταση των παράκτιων υδατικών σωμάτων τα εντάσσουμε σε κατηγορίες οι οποίες δηλώνουν τη συχνότητα εμφάνισης και την ένταση των ευτροφικών φαινομένων. Έτσι έχουμε:

- Υπερ-Ολιγοτροφικά ΠΥΣ (Ultra-oligotrophic)
- Ολιγοτροφικά ΠΥΣ (Oligotrophic)
- Μεσοτροφικά ΠΥΣ (Mesotrophic)
- Ευτροφικά ΠΥΣ (Eutrophic)
- Υπερτροφικά ΠΥΣ (Hyper-eutrophic, overnourished)

Ο ΟΟΣΑ χρησιμοποιεί το παρακάτω σύστημα ταξινόμησης για τα λιμναία και λιμνοθαλάσσια υδατικά συστήματα.

Παράμετρος	Τροφική Κατάσταση				
	Υπερ-Ολιγοτροφικά	Ολιγοτροφικά	Μεσοτροφικά	Ευτροφικά	Υπερτροφικά
Ολικός Φώσφορος, TP (μg/l)	<4	<10	10-35	35-100	>100
Χλωροφύλλη, Chl-a (μg/l)	<1	<2.5	2.5-8.0	8-25	>25
Secchi Depth, SD (m)	>12	>6	3-6	3-1.5	<1.5

Ένας Δείκτης που αναπτύχθηκε για λιμναία συστήματα αλλά εφαρμόζεται ευρέως σε λιμνοθάλασσες είναι ο Δείκτης TSI που αναπτύχθηκε από τον Carlson (1977). Ο TSI χρησιμοποιεί το συνολικό βάρος της βιομάζας άλγης (φυτοπλαγκτόν) ως βάση για τη τροφική κατάταξη των συστημάτων, οπότε ο υπολογισμός του γίνεται με τη χρήση δύο ανεξάρτητων παραμέτρων: α) της συγκέντρωσης χλωροφύλλης (Chl-a), β) του ολικού φωσφόρου (TP) και γ) του βάθους διαφάνειας Secchi Depth. Οι σχέσεις προσδιορισμού του TSI είναι:

$$TSI_{Chl-a} = 9.81 \ln(Chl - a) + 30.6$$

$$TSI_{TP} = 14.42 \ln(TP) + 4.15$$

$$TSI_{SD} = 10 \left( 6 - \frac{\ln SD}{\ln 2} \right)$$

$$\overline{TSI} = (TSI_{Chl-a} + TSI_{TP} + TSI_{SD}) / 3$$

Οι τιμές του Δείκτη TSI κυμαίνονται από 0 έως 100, αν και θεωρητικά δεν υπάρχει ανώτατο ή κατώτατο όριο. Η διακύμανση των τιμών του δείκτη και των παραμέτρων που τον αποτελούν καθώς και της κατάταξης του ΠΥΣ δίνεται στο Πίνακα 2.

Τροφική Κατάταξη	Chl-a (μg/l)	TP (μg/l)	SD (m)	TSI
Ολιγοτροφική	0-2.6	0-12	>8-4	<30-40
Μεσοτροφική	2.6-7.3	12-24	4-2	40-50
Ευτροφική	7.3-56	24-96	2-0.5	50-70
Υπερτροφική	55-155+	96-384+	0.5-<0.25	70-100+

Για τα παράκτια ύδατα εισάχθηκε ο Δείκτης Τροφικού Επιπέδου (Trophic Level Index, TRIX) από τους Volleinweider et al. (1998). Ο Δείκτης αποτελεί το γραμμικό συνδυασμό των λογαριθμικών τιμών τεσσάρων κύριων παραμέτρων (Χλωροφύλλη-α (Chl-a), Συγκέντρωση Διαλυμένου Ανόργανου Αζώτου (DIN), Συγκέντρωση Ολικού Φωσφόρου (TP), και το απόλυτο ποσοστό εκτροπής από το κορεσμό οξυγόνου ( $aD\%O = abs(100\% - DO_{Measured} \%)$ ). Αυτό σημαίνει ότι ο Δείκτης TRIX είναι ένας σύνθετος δείκτης που ενσωματώνει τη πίεση που δημιουργεί στο σύστημα η υψηλή παρουσία θρεπτικών αλάτων (DIN & TP), τη βιολογική απόκριση στη παρουσία αυτή (Chl-a) και τη περιβαλλοντική υποβάθμιση της ποιότητας του νερού (DO). Η εξίσωση υπολογισμού του Δείκτη Τροφικού Επιπέδου (TRIX), δίνεται:

$$TRIX = \frac{\log(Chl - a * aD\%O * DIN * TP) - (-1.5)}{1.2}$$

Όπου το 1.2 και -1.5 είναι συντελεστές που προέκυψαν από την εφαρμογή του Δείκτη στη Βόρειο Αδριατική Θάλασσα. Για τη παραγωγή των τιμών του παραπάνω Δείκτη παίρνουμε τις τιμές των παραπάνω παραμέτρων, μετρημένες σε διάφορες θέσεις, και τις λογαριθμίζουμε. Στη συνέχεια για το προσδιορισμό της ανώτατης και κατώτατης τιμής της κάθε παραμέτρου δεν παίρνουμε την μέγιστη ή την ελάχιστη τιμή της αλλά τη μέση τιμή  $\pm 2.5$  μονάδες τυπικής απόκλισης (MEAN  $\pm 2.5$  STD). Αριθμητικά ο Δείκτης κυμαίνεται μεταξύ του 0 και του 10, καλύπτοντας μεγάλο εύρος τροφικών συνθηκών. Η κατάταξη των υδατικών συστημάτων με το Δείκτη TRIX γίνεται με την ακόλουθη κλίμακα:

- $2 < TRIX < 4$ , Υψηλό Τροφικό Επίπεδο, Ολιγοτροφισμός
- $4 \leq TRIX < 5$ , Καλό Τροφικό Επίπεδο, Μεσοτροφισμός
- $5 \leq TRIX < 6$ , Μέτριο Τροφικό Επίπεδο, Ευτροφισμός
- $6 \leq TRIX < 8$ , Χαμηλό Τροφικό Επίπεδο, Υπερτροφισμός

Ο Συντελεστής Αποδοτικότητας (Efficiency Coefficient) ορίζεται ως:

$$Eff. Coeff. = \log_{10} \frac{(Chl - a * aD\%O)}{(DIN * TP)}$$

Εκφράζει το λογάριθμο του λόγου μεταξύ της βιολογικής απόκρισης και της παρουσίας θρεπτικών στο σύστημα. Συνήθως οι τιμές είναι αρνητικές κυμαινόμενες μεταξύ -4.48 (για το Ιόνιο Πέλαγος) και 0.45 (ΒΔ Αδριατική). Χαμηλές τιμές αντιστοιχούν σε περιοχές χαμηλής κατανάλωσης θρεπτικών αλάτων, ενώ υψηλές τιμές σε περιοχές υψηλής κατανάλωσης θρεπτικών.

Το γεγονός ωστόσο ότι ο Δείκτης TRIX έχει απόλυτη και όχι σχετική (συγκριτική) σημασία οδήγησε στη δημιουργία ενός εναλλακτικού Δείκτη (UNTRIX) ο οποίος δίνεται από τη παρακάτω σχέση:

$$UNTRIX = \log(Chl - a * aD\%O * DIN * TP)$$

Έτσι, ο Δείκτης UNTRIX μπορεί να χρησιμοποιηθεί για συγκριτικούς σκοπούς, δηλ. για την εξαγωγή σχέσης μεταξύ της μέσης τροφικής κατάστασης σε μία περιοχή χωρίς ανθρωπογενή επίδραση (reference site) και τις άλλες περιοχές μελέτης.

Ένας άλλος Δείκτης ποιότητας παράκτιων υδάτων είναι ο TRBIX, ο οποίος ενσωματώνει τη θολερότητα της στήλης νερού, εκφρασμένης ως το βάθος του δίσκου Secchi. Ο αλγόριθμος είναι ίδιος όπως και στο Δείκτη TRIX, ωστόσο η ερμηνεία είναι πιο πολύπλοκη. Αυτό συμβαίνει γιατί η θολερότητα μπορεί να είναι το αποτέλεσμα τριών τουλάχιστον συνιστωσών που ρυθμίζουν την απορρόφηση και διασπορά του φωτός: α) τις διαλυμένες ουσίες του νερού, β) τη παρουσία βιομάζας (φυτοπλαγκτου και ζωοπλαγκτού), και γ) τη παρουσία ανόργανων αιωρούμενων υλικών. Θεωρώντας ότι το α) δεν είναι τόσο σημαντικό στα παράκτια συστήματα, επικεντρώνουμε στη μεταβολή της θολερότητας λόγω βιομάζας και ανόργανων συστατικών. Η διαφάνεια του νερού σε σχέση με τη συγκέντρωση χλωροφύλλης δίνεται από τη σχέση:

$$TRSP(p) = 30 / (Chl - a)^{(-7)}$$

Για τιμές χλωροφύλλης από 0.2 έως 300 mg/m<sup>3</sup>, παίρνουμε TSRP μεταξύ 48 και 0.3, αντίστοιχα. Από τη παραπάνω σχέση προκύπτει ένας λόγος 'ανόργανων συστατικών προς βιομάζα', ορίζεται ως ο λόγος μεταξύ της δυνητικής (potential, p) και της πραγματικής (actual, a) διαφάνειας, ως:

$$TRBR = \frac{TRSP(p)}{TRSP(a)}$$

Από όπου υπολογίζεται ο Δείκτης TRBIX ως ο λογάριθμος με βάση το 2 του λόγου TRBR.

$$TRBIX = \log_2(TRBR)$$

Σε περίπτωση οπτικού κορεσμού της στήλης νερού από βιομάζα, ο Δείκτης TRBIX = 0; Εάν TRBIX = 1, τότε η χλωροφύλλη και τα ανόργανα συστατικά συμμετέχουν εξίσου στη θολερότητα της περιοχής, και τέλος αν TRBIX = 2, τότε η χλωροφύλλη συμμετέχει κατά 25% στη θολερότητα της περιοχής, κλπ.

Ένας πιο σύνθετος Δείκτης είναι ο WQI (Water Quality Index) ο οποίος χρησιμοποιεί δώδεκα παραμέτρους: α) η θολερότητα (TURB), β) η συγκέντρωση ολικών ανόργανων αιωρούμενων υλικών (ISS), γ) η συγκέντρωση ολικών αιωρούμενων υλικών (TSS), δ) η θερμοκρασία νερού (TEMP), ε) η ηλεκτρική αγωγιμότητα (COND), στ) το pH, ζ) ο ολικός φώσφορος (TP), η) ο διαλυμένος ενεργός φώσφορος (SRP), θ) το ολικό άζωτο (TN), ι) η ολική αμμωνία (TAM), κ) τα ολικά νιτρικά άλατα (TNN) και λ) η χλωροφύλλη-α (CHL-a). Η σχέση προσδιορισμού του WQI είναι:

$$\begin{aligned} \text{WQI} = & +10.0239684 - 0.3154965 \times \log(\text{TURB}) - 0.3656606 \times \log(\text{TSS}) - \\ & 0.3554498 \times \log(\text{ISS}) - 0.3760789 \times \log(\text{TP}) - 0.1876029 \times \log(\text{SRP}) - 0.0732574 \times \log(\text{TAN}) - \\ & 0.2016657 \times \log(\text{TNN}) - 0.2276255 \times \log(\text{TN}) - 0.5711395 \times \log(\text{COND}) - \\ & 1.1659027 \times \log(\text{TEMP}) - 4.3562126 \times \log(\text{pH}) - 0.2287166 \times \log(\text{CHL}) \end{aligned}$$

Ο WQI παίρνει τιμές από -3 (ενδεικτική τιμή της πλέον επιβαρυσμένης περιοχής) έως +3 (ενδεικτική τιμή της πλέον καθαρής περιοχής). Τα υδατικά συστήματα ταξινομούνται με βάση τον WQI ως:

- $\leq -2$ , 'συστήματα πολύ υψηλής υποβάθμισης'
- -2 έως -1, 'συστήματα πολύ υψηλής υποβάθμισης'
- -1 έως 0, 'συστήματα μέτριας υποβάθμισης'
- 0 έως +1, 'συστήματα σε καλή κατάσταση'
- +1 έως +2, 'συστήματα σε πολύ καλή κατάσταση'
- $> +2$ , 'συστήματα σε άριστη κατάσταση'

Η εφαρμογή του WQI στα παράκτια και ενδιάμεσα νερά παράγει τον TWQI (Transitional Water Quality Index) ο οποίος χρησιμοποιεί έξι παραμέτρους: α) το διαλυμένο οξυγόνο (DO), β) το φυτοπλαγκτόν μέσω της συγκέντρωσης χλωροφύλλης (Chl-a), γ) τη συγκέντρωση διαλυμένου ανόργανου αζώτου (DIN), δ) τη συγκέντρωση διαλυμένου ανόργανου φωσφόρου (DIP), ε) τη κάλυψη πυθμένα σε βενθικά φανερόγραμμα (Ph) και στ) τη κάλυψη πυθμένα σε οπορτουμιστικά είδη (Ma). Οι παράμετροι αυτοί αντιπροσωπεύουν την υψηλή παρουσία θρεπτικών αλάτων (DIN, DIP), βασικούς βιολογικούς παράγοντες (Chl-a), δείκτες υποβάθμισης και ευτροφισμού (DO, Ph, Ma).

## Θρεπτικά Άλατα

Τα ανόργανα θρεπτικά άλατα παρέχουν τις στοιχειώδεις δομές ανάπτυξης της ζωής στα υδατικά συστήματα. Ορισμένα απαντώνται σε μεγάλες ποσότητες και καλούνται μακρο-θρεπτικά (macronutrients), όπως ο άνθρακας, το οξυγόνο, το άζωτο, ο φώσφορος, το θείο, το πυρίτιο και ο σίδηρος. Άλλα υπάρχουν σε μικρότερες ποσότητες και καλούνται μικρο-θρεπτικά (micronutrients), όπως το μαγγάνιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, κλπ. Για λόγους απλοποίησης συνήθως αναφερόμαστε μόνο στα κύρια θρεπτικά άλατα που είναι ο φώσφορος, το άζωτο, ο άνθρακας και το πυρίτιο.

### 1. Φώσφορος (Phosphorus)

Ο φώσφορος είναι απαραίτητος σε κάθε μορφή ζωής απαντάται στο DNA και RNA και στα φωσφολιπίδια των μεμβρανών των κυττάρων. Ο φώσφορος απαντάται συνήθως σε χαμηλές ποσότητες σε σχέση με τα υπόλοιπα θρεπτικά άλατα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο φώσφορος δεν απαντάται σε αέρια μορφή, έχει την ιδιότητα να προσκολλάται στα λεπτόκοκκα ιζήματα, προκαλώντας μεταφορά του φωσφόρου στο πυθμένα μέσω της ιζηματοποίησης, ενώ μειώνει το διαλυμένο οξυγόνο του νερού πυθμένα, σχηματίζοντας σύμπλοκα φωσφορικά άλατα. Παρόλα αυτά πολλές ανθρώπινες δραστηριότητες συμβάλλουν στην αύξηση των ποσοτήτων φωσφόρου στα φυσικά συστήματα. Τα ανθρώπινα και ζωικά απόβλητα περιέχουν σημαντικές ποσότητες φωσφόρου, όπως και τα απορρυπαντικά. Επιπλέον, μη-σημειακές πηγές από τη γεωργία και τη βιομηχανία, όπως η χρήση λιπασμάτων και διάβρωση εδαφών, αυξάνουν τις φορτίσεις φωσφόρου στα παράκτια υδατικά συστήματα.

Ο φώσφορος στα υδατικά συστήματα απαντάται σε διάφορες μορφές:

α) Διαλυμένος Ανόργανος Φώσφορος (Dissolved Inorganic Phosphorus, DIP), που επίσης καλείται 'ορθοφωσφορικά άλατα' ή 'διαλυμένος ανόργανος φώσφορος'. Πρόκειται για τις ενώσεις  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ .

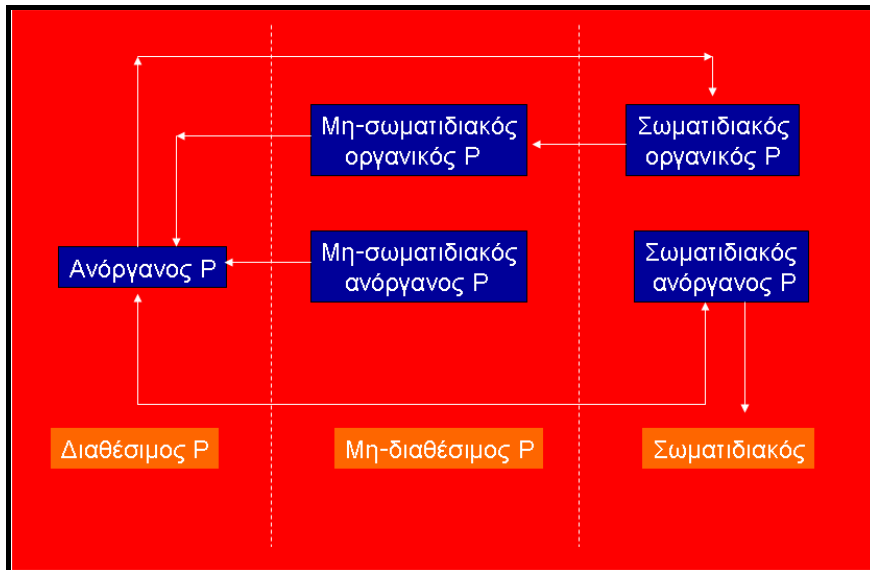
β) Σωματιδιακός Οργανικός Φώσφορος (Particulate Organic P, POP). Είναι η μορφή που απαντάται στα φυτά και τα ζώα, τα βακτήρια καθώς και τη νεκρή οργανική ύλη (detritus).

γ) Διαλυμένος ή Μη-σωματιδιακός Οργανικός Φώσφορος (Dissolved or Non-Particulate Organic P, DOP). Πρόκειται για διαλυμένες ή κολλοειδείς οργανικές ενώσεις που περιέχουν φώσφορο. Προκύπτουν από την αποσύνθεση του σωματιδιακού οργανικού φωσφόρου.

δ) Σωματιδιακός Ανόργανος Φώσφορος (Particulate Inorganic P, PIP). Πρόκειται για τα φωσφορικά ορυκτά, όπως ο απατίτης και διάφορα σύμπλοκα άλατα.

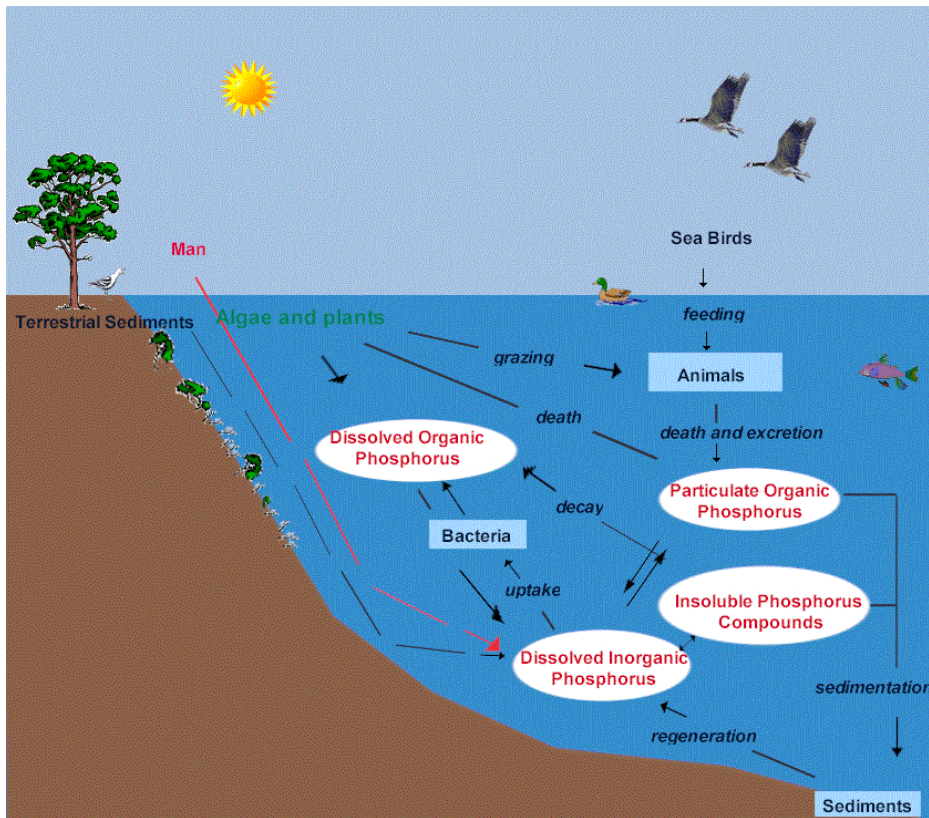
ε) Μη-σωματιδιακός Ανόργανος Φώσφορος (Non-Particulate Inorganic P). Η ομάδα αυτή περιλαμβάνει το συμπυκνωμένο φώσφορο που βρίσκεται στα απορρυπαντικά.

Από τις παραπάνω μορφές οι κύριες ενώσεις που συμβάλουν στη παραγωγή/αποσύνθεση της ζωής στα παράκτια υδατικά συστήματα είναι ο Διαλυμένος Ανόργανος Φώσφορος, ο Διαλυμένος Οργανικός Φώσφορος και ο Σωματιδιακός Οργανικός Φώσφορος (Σχήμα 1).



Σχήμα 1. Μορφές και κύκλος φωσφόρου στα παράκτια συστήματα.

Ο φώσφορος εισέρχεται στα παράκτια νερά λόγω της διάβρωσης φωσφορούχων πετρωμάτων ή της προσθήκης του από τις ανθρώπινες δραστηριότητες, με τη μορφή ανόργανου διαλυμένου φωσφόρου, και προσλαμβάνεται από τα βακτήρια για το σχηματισμό φυτοπλαγκτού (αυτότροφοι οργανισμοί). Μετά την ανάπτυξη φυτοπλαγκτού, σχηματίζεται διαλυμένος οργανικός φώσφορος. Το φυτοπλαγκτόν είτε πεθαίνει άμεσα είτε καταναλώνεται από το ζωοπλαγκτόν (ετερότροφοι οργανισμοί), οπότε σχηματίζεται σωματιδιακός οργανικός φώσφορος. Η μορφή αυτή μαζί με οποιαδήποτε ποσότητα αδιάλυτων φωσφορικών ενώσεων ιζηματοποιείται. Κατά την ανάδευση του ιζήματος λόγω ανέμου, ο ανόργανος διαλυμένος φώσφορος επανέρχεται στην υδάτινη στήλη, και ο κύκλος ξαναρχίζει (Σχήμα 2).



Σχήμα 2. Κύκλος φωσφόρου στα παράκτια συστήματα.

Ο φώσφορος μετράται με διάφορους τρόπους. Το SRP μετράται με τη προσθήκη αμμωνιούχου μολυβδαινίου το οποίο δημιουργεί ένα χρωματισμένο σύμπλοκο με τα φωσφορικά άλατα. Ο Οργανικός φώσφορος δεν ανιχνεύεται με τη μέθοδο αυτή, εκτός αν το δείγμα έχει προηγουμένως υδρολισθεί, δηλ. χωνευθεί σε υψηλή θερμοκρασία μετά από επίδραση οξέος. Επιπλέον, το φιλτράρισμα του δείγματος διαχωρίζει το σωματιδιακό από το διαλυμένο φώσφορο. Η εφαρμογή της μεθόδου SRP σε ένα χωνευμένο, αφιλτράριστο δείγμα δίνει το μέγεθος του ολικού φωσφόρου στο δείγμα (Ολικός Φώσφορος, TP).

## 2. Άζωτο (Nitrogen)

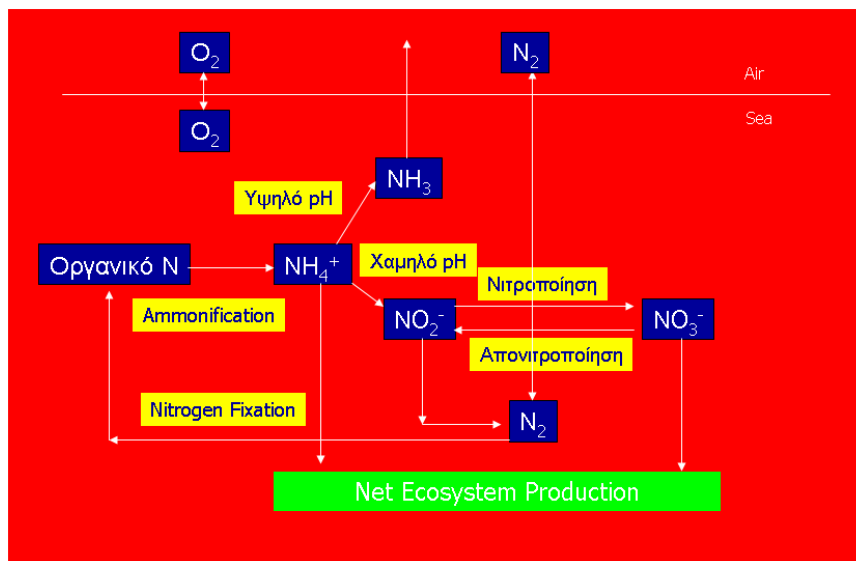
Το άζωτο εισέρχεται στα παράκτια υδατικά συστήματα προερχόμενο από ανθρώπινα και ζωικά λύματα (σημειακές πηγές) καθώς και από λιπάσματα (μη-σημειακές πηγές). Αν και το άζωτο είναι βασικό στοιχείο της ζωής, όπως και ο φώσφορος, διαφέρει από αυτό σε τρία σημεία:

- Το άζωτο βρίσκεται και σε αέρια φάση. Επιπλέον, τα κυανοβακτήρια έχουν τη δυνατότητα σχηματισμού ελεύθερου μοριακού αζώτου.



- Οι ανόργανες μορφές του αζώτου δεν προσκολλώνται στο αιωρούμενο υλικό όπως ο φώσφορος. Έτσι, αν και κάποιες μορφές αζώτου μεταφέρονται στο ίζημα με τη καταβύθιση του αιωρούμενου υλικού, ωστόσο αυτές επιστρέφουν γρήγορα στη στήλη νερού.
- Η απονιτροποίηση αποτελεί μηχανισμό απομάκρυνσης του αζώτου από το σύστημα, κάτι που συμβαίνει με το φώσφορο. Καθώς συμβαίνει μόνο σε συνθήκες έλλειψης οξυγόνου, η απονιτροποίηση δεν αφορά τα επιφανειακά νερά. Ωστόσο, σε πολύ παραγωγικά συστήματα όπου η απονιτροποίηση μπορεί να συμβεί και σε ανοξικά ιζήματα, είναι δυνατόν να προκύψει έλλειμμα αζώτου.

Οι κύριες μορφές του αζώτου στο νερό είναι: το ελεύθερο μοριακό άζωτο ( $N_2$ ), το αμμώνιο ( $NH_4^+$ ) και η αμμωνία ( $NH_3$ ), τα νιτρώδη ( $NO_2^-$ ) και τα νιτρικά άλατα ( $NO_3^-$ ) και το οργανικό άζωτο. Το Σχήμα 3 παρουσιάζει το κύκλο του αζώτου στα παράκτια φυσικά συστήματα.



Σχήμα 3. Κύκλος αζώτου στα παράκτια υδατικά συστήματα.

Όπως προκύπτει το άζωτο επηρεάζει τα επίπεδα της συγκέντρωσης διαλυμένου οξυγόνου. Επιπλέον, από το κύκλο του αζώτου προκύπτουν δύο βασικά προβλήματα ποιότητας νερού: η νιτροποίηση / απονιτροποίηση και ο ευτροφισμός. Οι κύριες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά το κύκλο αζώτου είναι:

1. Πρόσληψη αμμωνίας & νιτρικών. Η πρόσληψη αυτή γίνεται κυρίως από το φυτοπλαγκτόν, το οποίο ωστόσο προτιμά τη κατανάλωση αμμωνίας και κατόπιν αυτή των νιτρικών.

2. Σχηματισμός αμμωνίας (Ammonification). Πρόκειται για τη μετατροπή του οργανικού αζώτου σε αμμωνία. Είναι μία πολύπλοκη διεργασία η οποία περιλαμβάνει πολλούς μηχανισμούς, όπως η αποσύνθεση βακτηριδίων.
3. Νιτροποίηση (Nitrification). Είναι η οξειδωση της αμμωνίας σε νιτρώδη και νιτρικά άλατα, μέσω της δράσης αερόβιων βακτηριδίων. Η διεργασία αυτή καταναλώνει οξυγόνο και θεωρείται μία αντίδραση πρώτου βαθμού. Το γεγονός ότι η μετατροπή των νιτρωδών σε νιτρικά είναι σχετικά γρήγορη, βοηθά στην ενοποιημένη αντίληψη των νιτρωδών και των νιτρικών αλάτων σε μία ενιαία ομάδα που συμμετέχει σε μοντέλα θρεπτικών αλάτων – τροφικής αλυσίδας.
4. Απονιτροποίηση (Denitrification). Υπό αναερόβιες συνθήκες, για παράδειγμα στο εσωτερικό των ιζημάτων πυθμένα ή στο στρώμα πυθμένα όταν επικρατεί έντονη στρωματοποίηση της υδάτινης στήλης, τα νιτρικά και τα νιτρώδη άλατα μετατρέπονται σε ελεύθερο μοριακό άζωτο.
5. Σχηματισμός αζώτου (N-fixation). Ένας αριθμός οργανισμός μπορεί να σχηματίσει ελεύθερο μοριακό άζωτο, όπως τα κυανοβακτήρια, ένα είδος φυτοπλαγκτού. Η παρουσία κυανοβακτηριδίων είναι ιδιαίτερα σημαντική σε κλειστά και ημίκλειστα συστήματα, όπου η υψηλή φόρτιση φωσφόρου προκαλεί μειωμένα επίπεδα αζώτου στο νερό, με αποτέλεσμα το θάνατο ειδών πλαγκτού που δεν μπορούν να συνθέσουν άζωτο. Η δυνατότητα των κυανοβακτηριδίων να συνθέτουν άζωτο τους δίνει ένα συγκριτικό πλεονέκτημα στις συνθήκες έλλειψης αζώτου. Ωστόσο, η επικράτηση των κυανοβακτηριδίων στο οικοσύστημα προκαλεί προβλήματα στη ποιότητα νερού, όπως η εμφάνιση αφρού στην επιφάνεια του νερού.

### 3. Άνθρακας (Carbon)

Ο άνθρακας μπορεί να επηρεάσει τη ποιότητα των παράκτιων υδατικών συστημάτων με τρεις τρόπους:

- Ως θρεπτικά συστατικό, όπως ακριβώς το άζωτο και ο φώσφορος. Ωστόσο, συνήθως θεωρούμε ότι ο άνθρακας δεν περιορίζει την ανάπτυξη πλαγκτού, οπότε δεν τον περιλαμβάνουμε στα θρεπτικά άλατα.
- Ως βιομάζα, καθώς συνιστά ένα μεγάλο αριθμό οργανικών ενώσεων και χρησιμοποιείται ως μέτρο προσδιορισμού της βιομάζας.
- Ως ρύπος, καθώς ο άνθρακας είναι υπεύθυνος και για άλλα προβλήματα ρύπανσης πλέον του ευτροφισμού. Έτσι, η αποσύνθεση του οργανικού άνθρακα προκαλεί μείωση της συγκέντρωσης οξυγόνου. Επιπλέον, είναι

γνωστό ότι πολλές τοξικές ενώσεις προσκολλώνται σε μόρια οργανικού υλικού και μεταφέρονται μέσω αυτών. Τέλος, ο οργανικός άνθρακας μπορεί και ο ίδιος να μετατραπεί σε ιδιαίτερα τοξικό ρύπο, καθώς η χλωρίνη αντιδρά με τις οργανικές ενώσεις σχηματίζοντας τοξικά τριαλομεθάνια.

#### 4. Πυρίτιο (Silicon)

Αν και θεωρείται ως δευτερεύον θρεπτικό συστατικό, το πυρίτιο παίζει σημαντικό ρόλο στη δυναμική του φυτοπλαγκτού, και ιδιαίτερα στη δομή κυττάρων ενός είδους φυτοπλαγκτού, τα διάτομα. Οι οργανισμοί αυτοί προσροφούν διαλυμένο πυρίτιο για να 'κτίσουν' ένα πυριτικό περίβλημα γύρω από το κύτταρό τους. Τα διάτομα του γλυκού νερού προσλαμβάνουν το Si των ποταμών, με αποτέλεσμα να υπάρχει έλλειμμα για τα διάτομα υφάλμυρου και αλμυρού νερού τα οποία πολλές φορές δεν μπορούν να αναπτυχθούν. Το πυρίτιο (σε διαλυμένη και αιωρούμενη μορφή) προσφέρεται στη θάλασσα κατά τη διάβρωση και αποσάθρωση των πετρωμάτων και των εδαφών, μέσω των ποταμών και των χειμάρρων.

### Στοιχειομετρία και Περιοριστικοί Παράγοντες

Πέρα από τα θρεπτικά άλατα, ο πιο βασικός παράγοντας του ευτροφισμού είναι η τροφική αλυσίδα. Η επίδραση της τροφικής αλυσίδας εκφράζεται μέσω της στοιχειομετρικής σύνθεσης του οργανικού υλικού. Είναι γνωστό ότι κατά τη πρωτογενή παραγωγή τα ανόργανα θρεπτικά άλατα μετατρέπονται σε οργανικό υλικό ενώ κατά την αποσύνθεση συμβαίνει το αντίθετο. Η διεργασία της φωτοσύνθεσης – αναπνοής δίνεται παρακάτω:



Συνεπώς, ο σχηματισμός φυτοπλαγκτού συνεπάγεται τη παρουσία αζώτου και φωσφόρου. Η παραπάνω αντίδραση μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προσδιοριστούν οι λόγοι μάζας του άνθρακα ως προς το άζωτο και το φώσφορο:

$$\begin{aligned} C & : N : P \\ 106 \times 12 & : 16 \times 14 : 1 \times 31 \\ 1272 & : 224 : 31 \end{aligned}$$

Είναι επίσης γνωστό ότι το φυτικό πρωτόπλασμα περιέχει περίπου 1% φώσφορο στη ξηρή βιομάζα, οπότε μπορούμε να κανονικοποιήσουμε τους λόγους μάζας ως προς το φώσφορο ως εξής:

$$C : N : P$$

$$40\% : 7.2\% : 1\%$$

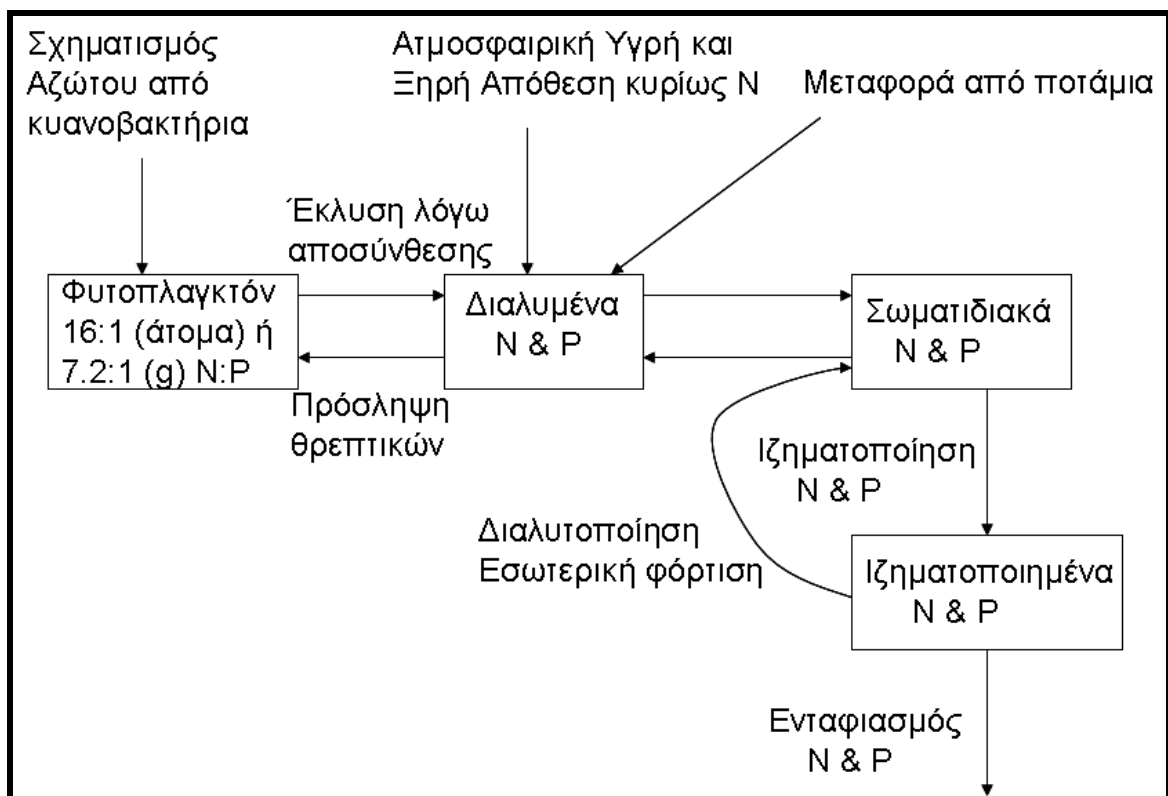
Έτσι, ένα γραμμάριο ξηρού βάρους φυτοπλαγκτού περιέχει περίπου 10 mg φωσφόρου, 72 mg αζώτου και 400 mg άνθρακα. Η σταθερή αυτή στοιχειομετρική σχέση με την οποία τα μόρια φυτοπλαγκτού συντίθενται, παρατηρήθηκε για πρώτη φορά από το Redfield (1973). Παρατήρησε ότι οι συγκεντρώσεις C, N, P, στα ιζήματα βάθους 1000 μ του δυτικού Ατλαντικού Ωκεανού δεν μεταβάλλονταν μόνο με το βάθος αλλά διατηρούσαν τους λόγους αναλογίας τους σταθερούς. Οι λόγοι των C, N, P, βρέθηκαν ίδιοι στους πλαγκτονικούς οργανισμούς, αρχικά στα επιφανειακά νερά και στη συνέχεια στα νερά μεγάλου βάθους. Οι λόγοι αυτοί έγιναν γνωστοί ως λόγοι Redfield. Ο Richards πρόσθεσε και το πυρίτιο στη λίστα της στοιχειομετρίας ως C:N:Si:P=106:16:16:1. Έτσι προέκυψε η έννοια του περιοριστικού παράγοντα (limiting factor), σύμφωνα με την οποία εφόσον κάθε πλαγκτονικός οργανισμός αποτελείται από στοιχεία με σταθερές μεταξύ τους αναλογίες, η πρόσληψη αυτών των στοιχείων θα πρέπει να επηρεάζεται: α) από ζήτηση του πλαγκτόν σε αυτά τα στοιχεία, και β) από τη προσφορά, δηλ. τη παρουσία των στοιχείων αυτών στο νερό. Συνεπώς, υπό σταθερές συνθήκες φωτός, θερμοκρασίας και θολερότητας, αν ένα θρεπτικό στοιχείο βρίσκεται στο νερό σε χαμηλές συγκεντρώσεις, κάτω από ένα όριο, τότε η έλλειψή του μπορεί να περιορίσει την ανάπτυξη φυτοπλαγκτού. Τότε το στοιχείο αυτό καλείται περιοριστικός παράγοντας. Διακρίνουμε τις εξής τρεις περιπτώσεις:

- Περιοριστικός παράγοντας το άζωτο → αν  $N:P < 10$  και  $Si:N > 1$ ,
- Περιοριστικός παράγοντας το πυρίτιο → αν  $Si:N < 1$  και  $Si:P < 10$ ,
- Περιοριστικός παράγοντας ο φώσφορος → αν  $N:P > 22$  και  $Si:P > 22$

Γενικά, στα θαλάσσια και παράκτια συστήματα (υψηλής αλατότητας) ο περιοριστικός παράγοντας είναι συνήθως το άζωτο, ενώ στα λιμναία συστήματα (χαμηλής αλατότητας) ο περιοριστικός παράγοντας είναι ο φώσφορος. Σε πολλές περιοχές ο περιοριστικός παράγοντας μεταβάλλεται εποχιακά, συνήθως δείχνοντας ως περιοριστικό παράγοντα το φώσφορο το χειμώνα και την άνοιξη, και ως περιοριστικό παράγοντα το άζωτο το καλοκαίρι. Το πυρίτιο επίσης μπορεί να αποτελέσει περιοριστικό παράγοντα για τα διάτομα, ειδικά κατά την άνοιξη.

Ο άνθρωπος, όμως, με τις δραστηριότητές του μεταβάλλει τους φυσικούς στοιχειομετρικούς λόγους των θρεπτικών στοιχείων, επηρεάζοντας τη δομή των φυτοπλαγκτικών κοινωνιών. Οι ανθρώπινες εκροές λυμάτων στη θάλασσα, συνήθως έχουν υψηλό λόγο N:P, λόγω της επιλεκτικής κατακράτησης φωσφόρου από τις

μονάδες βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων. Αντίθετα, ο λόγος N:P των λιπασμάτων που εφαρμόζονται στις γεωργικές καλλιέργειες είναι χαμηλός. Συνολικά, η ποσότητα φωσφόρου που εκρέει στη παράκτια θάλασσα εκτιμάται στο επίπεδο των 22 Tg P yr<sup>-1</sup> (Howarth et al., 1995). Η αντίστοιχη ποσότητα εκρών φωσφόρου πριν την εντατικοποίηση της βιομηχανικής δραστηριότητας και των αγροτικών καλλιεργειών ήταν μόλις 8 Tg P yr<sup>-1</sup>, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι σημερινές ανθρώπινες δραστηριότητες προσέθεσαν επιπλέον 14 Tg P yr<sup>-1</sup> στη θάλασσα, μέρος του οποίου μεταφέρθηκε στα παράκτια θαλάσσια ιζήματα πυθμένα. Αντίστοιχη είναι η επίδραση του ανθρώπου στο κύκλο του αζώτου, καθώς παρουσιάζεται σημαντική φόρτιση αζώτου (83 Tg N yr<sup>-1</sup>) στη θάλασσα λόγω της χρήσης συνθετικών οργανικών λιπασμάτων (Galloway et al., 1995). Άλλες πηγές είναι η καλλιέργεια φυτών που συνθέτουν το ατμοσφαιρικό άζωτο, μετατρέποντας το σε βιολογικά διαθέσιμο άζωτο, καθώς και η ατμοσφαιρική εισροή αζώτου στη παράκτια θάλασσα. Οι παραπάνω παράγοντες αυξάνουν τις συγκεντρώσεις N, P των ποτάμιων εκρών, ενώ η φραγματοποίηση των ποταμών μειώνει τις συγκεντρώσεις Si.



Σχήμα 4. Ανασκόπηση κύριων διεργασιών και μηχανισμών μετατροπής N & P.

Από το παραπάνω σχήμα προκύπτει ότι το ισοζύγιο των θρεπτικών στη διαλυμένη και σωματιδιακή φάση και οι κλίμακες χρόνου των μεταξύ τους ανταλλαγών, καθορίζουν τον περιοριστικό παράγοντα. Σε μικρές κλίμακες χρόνου (από δευτερόλεπτα έως

ημέρες), προκύπτει ότι ο κύριος παράγοντας που ρυθμίζει το ρυθμό της πρωτογενούς παραγωγής είναι η επαρκής συγκέντρωση ενός στοιχείου όπως DIN, DIP, νιτρικά, φωσφορικά, αμμωνία, σε βιο-διαθέσιμη μορφή. Ο βραχυπρόθεσμος καθορισμός του περιοριστικού παράγοντα βασίζεται στις μετρήσεις των συγκεντρώσεων DIN και DIP. Αν κάποιο από τα DIN και DIP βρίσκεται σε χαμηλή συγκέντρωση, ενώ η συγκέντρωση χλωροφύλλης είναι υψηλή, τότε καταλαβαίνουμε αμέσως ότι το συστατικό αυτό είναι ο περιοριστικός παράγοντας. Ωστόσο, οι διαχειριστικές αποφάσεις, όπως το ποιες εκπομπές θρεπτικών αλάτων να περιορίσουμε ώστε να μειωθεί ο ευτροφισμός, βασίζονται σε μηνιαίες, ετήσιες ή υπερ-ετήσιες χρονικές κλίμακες. Στη περίπτωση αυτή, οι στιγμιαίες συγκεντρώσεις DIN και DIP δεν βοηθούν στη διαχειριστικών λήψη μέτρων και αποφάσεων, διότι:

- Τα DIN και DIP ανακυκλώνονται γρήγορα, και ο ρόλος τους στον έλεγχο της πρωτογενούς παραγωγής δεν αντανάκλαται από τις συγκεντρώσεις τους. Για παράδειγμα, το ζωοπλαγκτόν μπορεί να εκλύσει τόσο DIN για να καλύψει το 100% της ποσότητας που καταναλώθηκε από το φυτοπλαγκτόν. Σε έντονα παραγωγικά συστήματα, είναι δυνατόν να υπάρξουν και δυσκολίες στη μέτρηση των θρεπτικών αλάτων, καθώς αυτά καταναλώνονται γρήγορα από την άλγη. Έτσι, μόνο όταν τα επίπεδα DIN είναι πολύ υψηλότερα του DIP θεωρούμε απίθανο να είναι περιοριστικός παράγοντας το άζωτο, και μόνο όταν ο λόγος  $DIN:DIP < 1$ , θεωρούμε ότι ο φώσφορος είναι απίθανο να είναι περιοριστικός παράγοντας.
- Το φυτοπλαγκτόν καταναλώνει επίσης και οργανικό N και P.
- Οι συγκεντρώσεις DIN και DIP είναι εξαιρετικά μεταβαλλόμενες, και δεν οδηγούν στη πρόβλεψη της βιομάζας φυτοπλαγκτού ή του ρυθμού της πρωτογενούς παραγωγής,
- Η πρωτογενής παραγωγή στα παράκτια συστήματα μπορεί να επηρεάζεται από διαφορετικά θρεπτικά άλατα σε μακροπρόθεσμο ορίζοντα από ότι σε βραχυπρόθεσμο.

## **Πηγές και Κατανομές θρεπτικών αλάτων σε ΠΥΣ**

Οι πηγές θρεπτικών αλάτων (αζώτου και φωσφόρου) στη παράκτια θάλασσα είναι πολλαπλές, σημειακές και μη-σημειακές ή κατανεμημένες. Περιλαμβάνουν αστικά λύματα, κτηνοτροφικά απόβλητα, γεωργικές απορροές και βιομηχανικές εκπομπές. Ενδεικτικό παράδειγμα που περιλαμβάνει την ανάλυση όλων των παραπάνω κατηγοριών πηγών ρύπανσης αποτελεί ο Κόλπος Καβάλας. Στο Πίνακα 3

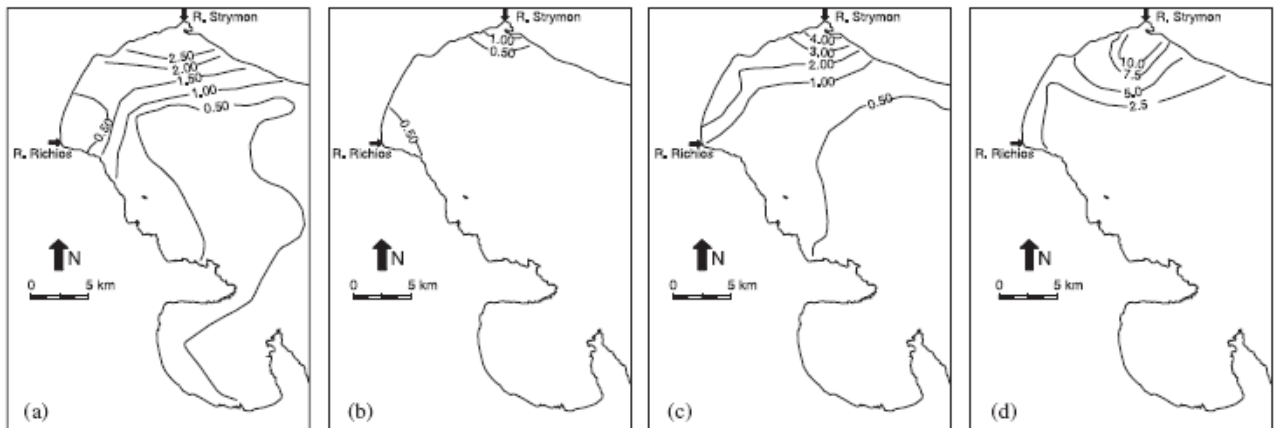
παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ετήσιας φόρτισης της περιοχής σε άζωτο και φώσφορο. Προκύπτει ότι ο Κόλπος Καβάλας δέχεται μία σχετικά μέτρια φόρτιση σε φώσφορο των 125.5 τόνων ανά έτος (ή 15.34 mmol DIP m<sup>-2</sup> per year), και μία σχετικά υψηλή φόρτιση σε άζωτο των 173 τόνων ανά έτος (ή 46.80 mmol DIN m<sup>-2</sup> per year). Διαιρώντας την ολική εκτιμώμενη φόρτιση σε θρεπτικά άλατα με την ολική ποτάμια απορροή, προκύπτει μία μέση συγκέντρωση των 21.5 mmol DIP m<sup>-3</sup> και 65 mmol DIN m<sup>-3</sup>.

Πίνακας 3. Εκτιμώμενες φορτίσεις και ανακυκλώσεις θρεπτικών αλάτων στο Κόλπο Καβάλας (από Sylaios et al., 2005).

Δραστηριότητα	Άζωτο	Φώσφορος
Χερσαία ανθρωπογενής φόρτιση σε τόνους ανά έτος		
Βιολογικός Σταθμός Επεξεργασίας Λυμάτων Καβάλας	110.7	24.8
Βιολογικός Σταθμός Επεξεργασίας Λυμάτων Παληού	6.3	1.4
Ολική Αστική Φόρτιση	117.0	26.2
Ολική Κτηνοτροφική Φόρτιση	8.3	4.0
Ολική Γεωργική Φόρτιση	20.0	1.0
Ολική Βιομηχανική Φόρτιση	27.7	94.5
Συνολική Ετήσια Φόρτιση (τόνοι)	173.0	125.5
Θρεπτικά Άλατα εντός του Συστήματος (τόνοι)		
Υδάτινη Στήλη	1225.6	209.5
Εξωτερικές Ανταλλαγές Θρεπτικών (τόνοι ανά έτος)		
Υπολειπόμενη Εκροή	2.5	0.9
Ροή Διάχυσης	297.3	115.3
Αποθήκευση – Εκπομπή εντός του Συστήματος (τόνοι ανά έτος)		
Αποθήκευση στο Ίζημα		9.2
Σχηματισμός Αζώτου	126.9	
Χρόνος Παραμονής σε έτη		
Υδάτινη Στήλη	8.1	3.1

Η επιφανειακή κατανομή των θρεπτικών αλάτων στα παράκτια υδατικά συστήματα σχετίζεται με τη μεταφορά τους από κάποια χερσαία λεκάνη απορροής (π.χ., ποτάμι,

χείμαρρος, κανάλι), τη μεταφορά τους από μία χερσαία πηγή (αγωγός βιομηχανικών ή αστικών αποβλήτων), ή τη μεταφορά τους από μη-σημειακές πηγές ρύπανσης (διάχυτη ρύπανση από αγροτικές καλλιέργειες). Ένα παράδειγμα τέτοιας τυπικής κατανομής παρουσιάζεται στο Σχήμα 5, όπου η χωρική κατανομή των ανόργανων θρεπτικών αλάτων στο Στρυμονικό Κόλπο σχετίζεται άμεσα με τη ποσότητα γλυκού νερού που εκρέει ο π. Στρυμόνας. Προκύπτει λοιπόν ότι η συγκέντρωση θρεπτικών αλάτων στην επιφάνεια είναι πάντοτε μεγαλύτερη στην εκβολή του π. Στρυμόνα, από ότι στον υπόλοιπο Κόλπο, αναπτύσσοντας μία τυπική βαθμίδα συγκεντρώσεων θρεπτικών αλάτων ανάμεσα στη ζώνη του πλούμιου νερού (γλυκού και υφάλμυρου νερού) και του υπόλοιπου κόλπου.



Σχήμα 5. Επιφανειακή κατανομή Ολικού Ανόργανου Αζώτου (DIN = νιτρικά + νιτρώδη + αμμωνιακά) στο Στρυμονικό Κόλπο.

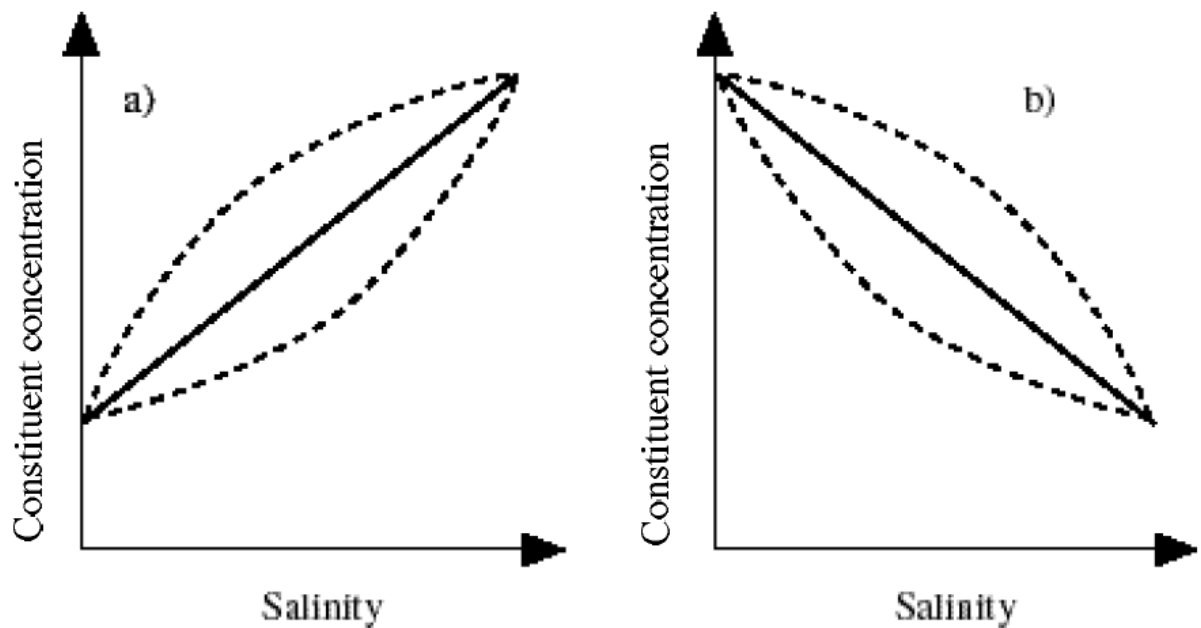
Επιπλέον, σημαντική είναι και η χρονική μεταβολή στη συγκέντρωση των θρεπτικών αλάτων. Στο Στρυμονικό Κόλπο παρατηρήθηκε σημαντική μείωση των συγκεντρώσεων νιτρικών και αμμωνιακών αλάτων από 2.48  $\mu\text{M}$  το χειμώνα σε 0.89  $\mu\text{M}$  το καλοκαίρι. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στη κατανάλωση του αζώτου κατά την άνοιξη, δηλ. τη περίοδο ανάπτυξης του φυτοπλαγκτού. Αντίστροφη συμπεριφορά με το άζωτο είχε η χρονική μεταβολή του φωσφόρου, καθώς η συγκέντρωσή του το καλοκαίρι από 0.66  $\mu\text{M}$  μειώθηκε σε 0.14  $\mu\text{M}$  το χειμώνα. Η εποχιακή αυτή άνοδος των συγκεντρώσεων φωσφόρου και πτώση των συγκεντρώσεων αζώτου το καλοκαίρι οδήγησε σε αλλαγές στο λόγο N:P. Έτσι το χειμώνα ο λόγος N:P είχε πολύ αυξημένες τιμές (24.6:1) ενώ το καλοκαίρι ιδιαίτερα χαμηλές τιμές, με αποτέλεσμα ο Στρυμονικός Κόλπος να μεταβάλλει το περιοριστικό του παράγοντα εποχιακά (φώσφορος το χειμώνα και άζωτο την άνοιξη και το καλοκαίρι). Ανάλογες καλοκαιρινές μειώσεις του λόγου Redfield N:P έχουν παρατηρηθεί σε πολλά άλλα παράκτια συστήματα, όπως ο



π. Hudson, ο π. Δούναβης και ο Κόλπος Chesapeake. Στα περισσότερα συστήματα η αλλαγή του περιοριστικού παράγοντα οφείλεται στην αύξηση των θερινών συγκεντρώσεων του φωσφόρου, ο οποίος απελευθερώνεται από τα ιζήματα πυθμένα του συστήματος κατά τη διάρκεια των θερινών ανοξικών φαινομένων. Ωστόσο, μία τέτοια διεργασία δεν φαίνεται πιθανή για το Στρυμονικό Κόλπο καθώς παρατηρήθηκαν σχετικά υψηλές τιμές διαλυμένου οξυγόνου στο νερό του πυθμένα του καθόλη τη διάρκεια του έτους. Πιο πιθανή φαίνεται η εποχιακή μεταβολή του λόγου N:P λόγω της σημαντικής επίδρασης ανεπεξέργαστων αστικών αποβλήτων και γεωργικών υπολειμμάτων.

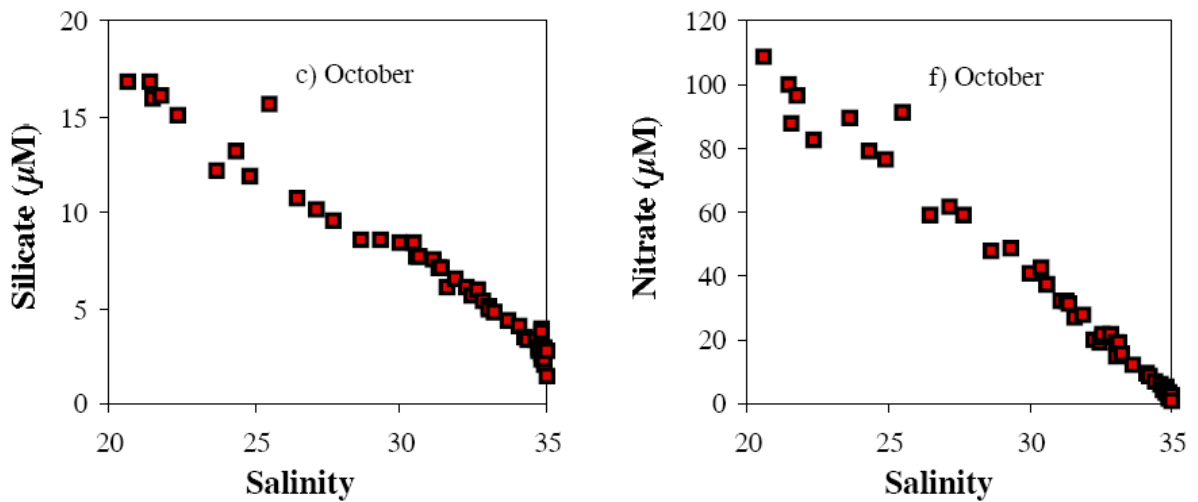
Παράλληλα, ο λόγος Si:N = 1 κατά το καλοκαίρι, σημαίνει ότι υπήρξε σημαντική κατανάλωση αζώτου και πυριτίου, οφειλόμενη στην απότομη ανάπτυξη φυτοπλαγκτού, στον αυξημένο χρόνο παραμονής και στη περιορισμένη κατακόρυφη ανάμειξη λόγω της παρουσίας του θερινού θερμοκλινούς. Το χειμώνα τα πυριτικά άλατα αποκτούν αυξημένη συγκέντρωση ακολουθώντας και υπερβαίνοντας το άζωτο (Si:N = 2.5). Αυτό οφείλεται στη χαμηλή κατανάλωσή τους από το φυτοπλαγκτόν και στην υψηλή προσφορά τους από την επιφανειακή απορροή.

Για το προσδιορισμό περιοχών ενός παράκτιου υδατικού συστήματος οι οποίες αποτελούν πηγές προσφοράς (sources) ή σημεία απώλειας (sinks) λόγω μετασχηματισμού ενός διαλυμένου άλατος (π.χ., νιτρικών, νιτρωδών, αμμωνιακών, φωσφορικών ή πυριτικών) χρησιμοποιούμε τη μέθοδο της ‘καμπύλης μείξης’ (mixing curve method). Ένα παράδειγμα πηγής θα μπορούσε να είναι ένα σημείο εκροής ρύπων, ενώ η πρόσληψη θρεπτικών από το φυτοπλαγκτόν αποτελεί περιοχή απώλειας για το συγκεκριμένο στοιχείο.

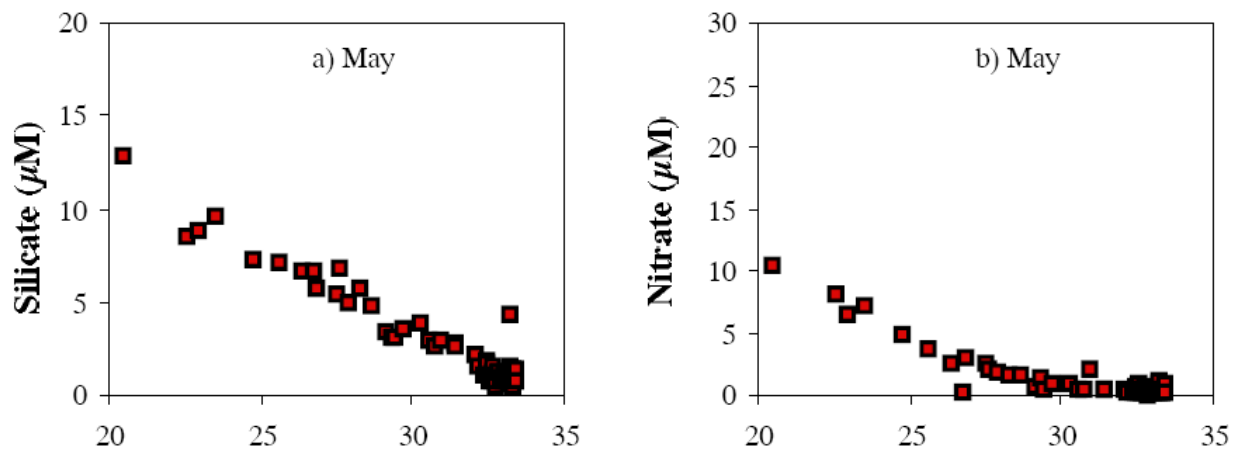


Σχήμα 6. Μέθοδος της καμπύλης μείξης.

Επιπλέον, η μέθοδος της καμπύλης μείξης προσδιορίζει αν τη συντηρητική ή μη-συντηρητική συμπεριφορά των θρεπτικών αλάτων. Συντηρητική είναι η συμπεριφορά όταν ένα θρεπτικό άλας διαλύεται παθητικά από ολοένα και αυξανόμενες ποσότητες γλυκού ή αλμυρού νερού. Στη περίπτωση της συντηρητικής συμπεριφοράς, οι συγκεντρώσεις του θρεπτικού άλατος σε συνάρτηση με την αλατότητα του νερού θα πρέπει να εκφράζονται από μία ευθεία γραμμή. Στο Σχήμα 6 παρουσιάζονται δύο περιπτώσεις α) για θρεπτικό άλας με συγκέντρωση υψηλότερη στο θαλασσινό νερό από ότι στο γλυκό νερό, και β) για θρεπτικό άλας με συγκέντρωση υψηλότερη στο γλυκό νερό από ότι στο θαλασσινό νερό. Στη περίπτωση μη-συντηρητικής συμπεριφοράς, οι συγκεντρώσεις του θρεπτικού άλατος ως συνάρτηση της αλατότητας θα εκφράζονται από καμπύλες πάνω ή κάτω από τις ευθείες γραμμές της συντηρητικής μείξης.



Σχήμα 7. Σχέσεις αλατότητας και θρεπτικών αλάτων όπου προκύπτει συντηρητική συμπεριφορά των θρεπτικών αλάτων.



Σχήμα 8. Σχέσεις αλατότητας και θρεπτικών αλάτων όπου προκύπτει η μη-συντηρητική συμπεριφορά των θρεπτικών αλάτων.

Αν η καμπύλη βρίσκεται πάνω της ευθείας τότε υπάρχει πηγή του συγκεκριμένου θρεπτικού άλατος στο συγκεκριμένο σημείο, ενώ αν η καμπύλη βρίσκεται κάτω από την ευθεία τότε υπάρχει απώλεια του θρεπτικού άλατος λόγω μετασχηματισμού. Παραδείγματα συντηρητικής και μη-συντηρητικής συμπεριφοράς δίνονται στα Σχήματα 7 και 8.

## Ευτροφισμός και Χρόνος Παραμονής ΠΥΣ

Ο χρόνος παραμονής (residence time) ενός παράκτιου υδατικού συστήματος αποτελεί ένα βασικό δείκτη της ποιότητας του νερού του. Ο χρόνος παραμονής εκφράζει το ρυθμό με τον οποίο το γλυκό νερό του ποταμού κινείται έξω από το παράκτιο σύστημα, και συνεπώς χρησιμοποιείται για την εκτίμηση του ρυθμού απομάκρυνσης

των ρύπων του συστήματος. Ο χρόνος παραμονής αποτελεί ταυτόχρονα μέτρο του μέσου χρόνου παραμονής μίας ουσίας στο σύστημα. Έτσι, υψηλός χρόνος παραμονής για ένα σύστημα σημαίνει ότι απαιτείται σημαντικός χρόνος για την απομάκρυνση ενός ρύπου που εισέρχεται στο σύστημα αυτό από κάποια χερσαία πηγή. Η Υπηρεσία Περιβάλλοντος των ΗΠΑ θεωρεί ότι ο χρόνος παραμονής θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη για την αξιολόγηση της ποιότητας νερού μίας παράκτιας περιοχής. Ο χρόνος παραμονής σχετίζεται με τον όγκο του συστήματος  $V$  και το ρυθμό εισροής (ή εκροής)  $Q$ :

$$T = \frac{V_{system}}{Q}$$

Με μεγαλύτερη ακρίβεια ο χρόνος παραμονής μπορεί να υπολογισθεί είτε μέσα από πειράματα πεδίου είτε με τη χρήση μαθηματικών ομοιωμάτων.

Άλλη διαχειριστική παράμετρος με αντίστοιχη χρονική κλίμακα για τα ΠΥΣ είναι ο ‘χρόνος έκπλυσης’ (flushing time). Η παράμετρος αυτή χρησιμοποιείται για να εκφράσει το ρυθμό ανταλλαγής μεταξύ τους παράκτιου συστήματος και της ανοικτής θάλασσας. Ο προσδιορισμός του χρόνου έκπλυσης γίνεται με δύο μεθόδους: τη μέθοδο του ‘παλιρροιακού πρίσματος’ (tidal prism method) και τη μέθοδο ‘τμήματος γλυκού νερού’ (freshwater fraction method).

Η μέθοδος του παλιρροιακού πρίσματος θεωρεί ότι οι ρύποι απομακρύνονται μόνο μέσω των παλιρροιακών ρευμάτων, ενώ στη πραγματικότητα επιδρούν τόσο τα ανεμογενή ρεύματα όσο και η βαροκλιτική κυκλοφορία. Επιπρόσθετα, η μέθοδος θεωρεί ότι η περιοχή είναι πλήρως αναμιγμένη και ότι η ποσότητα του ρύπου που εξέρχεται από το σύστημα ‘χάνεται’ και δεν επανέρχεται στο σύστημα κατά κανένα τρόπο. Η εξίσωση υπολογισμού είναι:

$$T_f = \frac{V_{system} T}{P}$$

όπου  $T$  είναι η παλιρροιακή περίοδος (π.χ., 12.42 hrs για ημι-ημερήσια παλίρροια) και  $P$  το παλιρροιακό πρίσμα. Γενικά, η μέθοδος αυτή υποεκτιμά το χρόνο έκπλυσης του γλυκού νερού στο σύστημα. Η παραπάνω εξίσωση αναπροσαρμόζεται για συστήματα με μερική ανάμειξη ως εξής:

$$T_f = \frac{V_{system} T}{(1-b)P}$$

Όπου  $b$  το τμήμα του όγκου νερού που εξήλθε κατά τη προηγούμενη άμπωτη και επανεισέρχεται κατά την επόμενη πλήμμη. Η παράμετρος  $b$  καλείται return flow factor και παίρνει τιμές μεταξύ 0 και 1. Μηδενική τιμή σημαίνει πλήρης έκπλυση προς την ανοικτή θάλασσα και μηδενική επιστροφή του νερού στο σύστημα, συνήθως λόγω έντονων διαμήκων ρευμάτων.

Η μέθοδος 'τμήματος γλυκού νερού' παρέχει μία εκτίμηση της κλίμακας χρόνου που απαιτείται ώστε οι ρύποι ή άλλο υλικό που εισέρχεται στο παράκτιο σύστημα, να απομακρυνθεί από αυτό. Με βάση τη κατανομή αλατότητας  $S$  στη περιοχή μελέτης, προσδιορίζεται ο συνολικός όγκος γλυκού νερού  $V_f$  που υπάρχει στο σύστημα. Για να γίνει αυτό ορίζουμε μία τιμή για την αλατότητα αναφοράς (reference salinity) του συστήματος,  $S_o$ , η οποία εκφράζει την αλατότητα πάνω από την οποία το νερό θα θεωρείται ως καθαρά ωκεάνιας προέλευσης (πλήρως θαλασσινό νερό). Η περιοχή διαχωρίζεται σε στοιχειώδη τμήματα εμβαδού  $\Delta A$  ενώ η κατακόρυφη στήλη σε στοιχειώδη στρώματα βάθους  $\Delta z$ . Ο συνολικός όγκος γλυκού νερού είναι:

$$V_f = \sum_{x=1}^m \sum_{z=1}^n \frac{(S_o - S)}{S_o} \Delta A \Delta z$$

όπου  $S$  είναι η αλατότητα σε κάθε βάθος και σε κάθε στοιχειώδες τμήμα, όπως προέκυψε από τις μετρήσεις πεδίου, συνήθως με χρήση ενός CTD οργάνου,  $n$  ο μέγιστος αριθμός στρωμάτων βάθους σε κάθε στοιχειώδες τμήμα, και  $m$  ο ολικός αριθμός στοιχειωδών τμημάτων που καλύπτουν τη πλήρη έκταση της περιοχής του συστήματος. Τότε, ο χρόνος έκπλυσης του ποτάμιου νερού εκτιμάται από τη σχέση:

$$T = \frac{V_f}{Q}$$

όπου  $Q$  είναι η παροχή του ποταμού.

Τέλος, άλλη διαχειριστική παράμετρος είναι ο 'χρόνος ανακύκλωσης' του εισερχόμενου ρύπου, ο οποίος ορίζεται ως το χρονικό διάστημα που απαιτείται για να μειωθεί η συγκέντρωση του εισερχόμενου ρύπου κατά  $e^{-1}$  (δηλ. κατά 0.37) της αρχικής του μάζας. Ο χρόνος ανακύκλωσης δίνεται από τη σχέση:

$$T = 0.52 \frac{V + 0.7AR}{0.7AR} \text{ (days)}$$

Όπου  $V$  ο όγκος του συστήματος ή του στρώματος που εισέρχεται ο ρύπος κατά την άμπωτη (σε  $10^6 \text{ m}^3$ ),  $A$  το εμβαδόν του συστήματος (σε  $\text{km}^2$ ),  $R$  είναι το μέσο

παλιρροιακό εύρος (m). Ο όρος 0.52 χρησιμοποιείται για περιοχές που επικρατούν οι ημι-ημερήσιες παλίρροιες.

Ειδικά για τις λιμνοθάλασσες, ο ρυθμός ανταλλαγής του νερού τους με την ανοικτή θάλασσα λόγω της επίδρασης της παλίρροιας (βαροτροπική ανταλλαγή,  $R_{Tide}$ ) δίνεται από τη σχέση:

$$R_{Tide} = \frac{\mu}{t_{tide}} \frac{V_{Prism}}{V_{Lagoon}}$$

Όπου  $\mu$  είναι ο συντελεστής κατακράτησης (retention coefficient) νερού  $= 1 - \frac{V_{Channel}}{V_{Prism}}$ ,

$V_{Prism}$  είναι όγκος του παλιρροιακού πρίσματος,  $V_{Channel}$  ο όγκος του καναλιού εισόδου της λιμνοθάλασσας και  $t_{tide}$  η περίοδος της επικρατούσας παλιρροιακής συνιστώσας.

Αντίστοιχα, ο ρυθμός ανταλλαγής του νερού τους με την ανοικτή θάλασσα λόγω των διαφορών πυκνότητας (βαροκλιτική ανταλλαγή,  $R_{Baroclinic}$ ) δίνεται από τη σχέση:

$$R_{Baroclinic} = \frac{A_C \sqrt{\frac{\Delta\rho}{\rho} gh_{Channel}}}{4V_{Lagoon}}$$

Όπου  $\Delta\rho$  η διαφορά πυκνότητας μεταξύ των δύο άκρων του καναλιού εισόδου της λιμνοθάλασσας,  $h_{Channel}$  το μέσο βάθος του καναλιού εισόδου και  $A_C$  το εμβαδόν της διατομής του καναλιού εισόδου.

Τέλος, ο ρυθμός ανταλλαγής του νερού τους με την ανοικτή θάλασσα λόγω της επίδρασης του ανέμου (ανεμογενής ανταλλαγή,  $R_{Wind}$ ) δίνεται από τη σχέση:

$$R_{Wind} = \frac{\mu}{t_{wind}} \frac{V_{Wind}}{V_{Lagoon}}$$

Όπου  $t_{wind}$  η διάρκεια επίδρασης του ανέμου και  $V_{Wind}$  η μεταβολή στον όγκο της λιμνοθάλασσας λόγω της επίδρασης του ανέμου:

$$V_{Wind} = \frac{V_{Lagoon} \Delta\eta}{2h}$$

Όπου  $h$  το μέσο βάθος της λιμνοθάλασσας και  $\Delta\eta$  η μεταβολή στάθμης θάλασσας στα δύο άκρα της λιμνοθάλασσας, που ορίζεται ως:

$$\Delta\eta = \frac{\beta C_w \rho_{air} L U W}{\rho g h}$$

Όπου  $\beta$  ο συντελεστής εξισορρόπησης της ανεμογενούς τάσης με της πιεσοβαθμίδα ( $=0.8$ ),  $\rho_{\text{air}}$  η πυκνότητα αέρα ( $=1.2 \text{ kg/m}^3$ ),  $C_w$  ο συντελεστής επιφανειακής σύρσης ( $=0.001$ ),  $L$  το μήκος της λεκάνης της λιμνοθάλασσας,  $W$  η ταχύτητα ανέμου και  $U$  η διαμήκης κατά τον άξονα του καναλιού εισόδου συνιστώσα της ταχύτητας ανέμου.

## Συντελεστής Ανταλλαγής σε ΠΥΣ

Ο προσδιορισμός των χαρακτηριστικών ανταλλαγής σε μικρές παλιρροιακές λεκάνες (μικροί κόλποι, λιμνοθάλασσες, λιμένες, μαρίνες, κλπ.), είναι απαραίτητος για το καθορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων κατά την εκροή κάθε ρύπου, με σκοπό να επιβεβαιωθεί ότι είναι επαρκής ο μηχανισμός έκπλυσης του ρύπου από το σύστημα. Έτσι, ο χρόνος παραμονής και η μεταβλητότητά του με βάση τις επικρατούσες συνθήκες είναι εξαιρετικής σημασίας για τη μελέτη αυτών των διεργασιών. Για το προσδιορισμό των ανταλλαγών νερού και ρύπου σε ένα τέτοιο ΠΥΣ χρησιμοποιούμε τη μέθοδο παλιρροιακού πρίσματος, και επιλύουμε τις χρονικά μεταβαλλόμενες εξισώσεις συνέχειας και διατήρησης ρύπου τόσο κατά τη πλήμμη όσο και κατά την άμπωτη. Θεωρούμε ότι η λεκάνη του ΠΥΣ είναι ομοιόμορφα αναμεμιγμένη με αποτέλεσμα να προκύπτει σε κάθε χρονική στιγμή μία μέση τιμή συγκέντρωσης του συγκεκριμένου ρύπου. Παράλληλα, θεωρούμε ότι η λεκάνη του ΠΥΣ δέχεται ομοιόμορφη παλιρροιακή επίδραση. Οι δύο αυτές παραδοχές σημαίνουν ότι το σύστημα που εξετάζουμε θα πρέπει να έχει διαστάσεις της τάξης έως και μερικών χιλιομέτρων.

Ο όγκος της λεκάνης του ΠΥΣ ως συνάρτηση του χρόνου, κατά τη διάρκεια ενός παλιρροιακού κύκλου δίνεται από τη σχέση:

$$V = V_m + V_t \cos(\omega t)$$

Όπου  $V_m$  είναι ο μέσος όγκος της λεκάνης,  $V_t$  η παλιρροιακή διακύμανση του όγκου (δηλ. ο όγκος νερού που εισέρχεται κατά τη πλήμμη και εξέρχεται κατά την άμπωτη),  $t$

ο χρόνος και  $\omega$  η παλιρροιακή γωνιακή συχνότητα ( $\omega = \frac{2\pi}{T}$ ) όπου  $T$  η παλιρροιακή

περίοδος (π.χ., 12,5 ώρες). Η παραπάνω εξίσωση θεωρεί ότι η προσομοίωση ξεκινά από τη μέγιστη ανύψωση στάθμης κατά τη χρονική στιγμή  $t=0$ . Καθώς οι διεργασίες μεταφοράς και ανάμειξης του ρύπου διαφέρουν ανά παλιρροιακή φάση, η ανάλυση θα διαχωρίσει το παλιρροιακό κύκλο σε δύο μέρη και θα ασχοληθεί με τις διεργασίες που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια της πλήμμης και της άμπωτης. Έτσι έχουμε:

### 1. Περίοδος Άμπωτης

Κατά την άμπωτη η συγκέντρωση του ρύπου  $C$  και του όγκου νερού  $V$  στο εσωτερικό της λεκάνης του συστήματος ικανοποιούν τις εξισώσεις:

$$\frac{d}{dt}(CV) = C \frac{dV}{dt} + V \frac{dC}{dt} = QC$$

και

$$\frac{dV}{dt} = Q + Q_f$$

Όπου  $Q$  η παροχή ροής από το στόμιο του συστήματος ( $Q > 0$  κατά τη πλήμμη και  $Q < 0$  κατά την άμπωτη), ενώ  $Q_f$  είναι η παροχή σταθερής εισροής γλυκού νερού στο σύστημα από τη γειτονική χερσαία περιοχή. Συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις και ολοκληρώνοντας κατά τη διάρκεια της άμπωτης, έχουμε:

$$\int_{C_0}^{C_{e(1)}} \frac{dC}{C} = -Q_f \int_0^{\pi/\omega} \frac{dt}{V_m + V_t \cos(\omega t)}$$

Όπου  $C_0$  η αρχική συγκέντρωση ρύπου, κατά την έναρξη της προσομοίωσης ( $t=0$ ) και  $C_{e(1)}$  η συγκέντρωση του ρύπου κατά το τέλος της 1<sup>ης</sup> περιόδου άμπωτης. Απλοποιούμε τη παραπάνω σχέση ως:

$$\int_0^{\pi/\omega} \frac{dt}{V_m + V_t \cos(\omega t)} = \frac{\pi}{\omega \sqrt{V_m^2 - V_t^2}}$$

Οπότε ολοκληρώνοντας προκύπτει η σχέση:

$$C_{e(1)} = C_0 \exp \left\{ \frac{-\pi Q_f}{\omega \sqrt{V_m^2 - V_t^2}} \right\}$$

Εφόσον η παλιρροιακή λεκάνη θεωρούμε ότι δέχεται επαναλαμβανόμενες αρμονικές παλίρροιες ίσου πλάτους, άρα η παραπάνω εξίσωση γράφεται στη γενική της μορφή ως:

$$C_{e(n)} = C_{f(n-1)} \exp \left\{ \frac{-\pi Q_f}{\omega \sqrt{V_m^2 - V_t^2}} \right\}$$

Όπου  $C_{e(n)}$  είναι η συγκέντρωση του ρύπου κατά το τέλος της  $n$ -περιόδου άμπωτης και  $C_{f(n-1)}$  είναι η αντίστοιχη συγκέντρωση κατά το τέλος της προηγούμενης περιόδου πλήμμης.

## 2. Περίοδος Πλήμμης

Κατά την πλήμμη η συγκέντρωση του ρύπου  $C$  και του όγκου νερού  $V$  στο εσωτερικό της λεκάνης του συστήματος ικανοποιούν τις εξισώσεις:



$$\frac{d}{dt}(CV) = C \frac{dV}{dt} + V \frac{dC}{dt} = 0$$

και

$$\frac{dV}{dt} = Q + Q_f$$

Ο όγκος νερού στη λεκάνη κατά τη στιγμή της ελάχιστης στάθμης νερού είναι  $V_m - V_t$  ενώ ο αντίστοιχος όγκος κατά τη μέγιστη στάθμης είναι  $V_m + V_t$ . Συνεπώς οι παραπάνω εξισώσεις μπορούν να ολοκληρωθούν δίνοντας:

$$\int_{C_{e(1)}}^{C_{f(1)}} \frac{dC}{C} = - \int_{V_m - V_t}^{V_m + V_t} \frac{dV}{V}$$

Όπου  $C_{f(1)}$  η συγκέντρωση του ρύπου κατά το τέλος της 1<sup>ης</sup> περιόδου πλήμμης. Ολοκληρώνοντας και αναδιατάσσοντας τους όρους:

$$C_{f(1)} = C_{e(1)} \left[ \frac{V_m - V_t}{V_m + V_t} \right]$$

Ενώ γενικεύοντας το αποτέλεσμα:

$$C_{f(n)} = C_{e(n)} \left[ \frac{V_m - V_t}{V_m + V_t} \right]$$

Αντικαθιστώντας τη σχέση που ορίζει τη συγκέντρωση  $C_{e(n)}$ , για κάθε n-περίοδο πλήμμης, έχουμε:

$$C_{f(n)} = C_0 \left[ \frac{V_m - V_t}{V_m + V_t} \right]^n \exp \left\{ \frac{-\pi Q_f n}{\omega \sqrt{V_m^2 - V_t^2}} \right\}$$

Αντίστοιχα, η συγκέντρωση ρύπου στο τέλος κάθε n-περιόδου άμπωτης είναι:

$$C_{e(n)} = C_0 \left[ \frac{V_m - V_t}{V_m + V_t} \right]^{(n-1)} \exp \left\{ \frac{-\pi Q_f n}{\omega \sqrt{V_m^2 - V_t^2}} \right\}$$

Θεωρώντας όπως προηγουμένα ότι τμήμα του όγκου νερού που εξήλθε κατά τη προηγούμενη άμπωτη, επανεισέρχεται κατά την επόμενη πλήμμη (δηλ. τη παράμετρο  $b$  που καλείται return flow factor), η διακύμανση του παλιρροιακού όγκου εκφράζεται ως:

$$V_t^* = (1-b)V_t$$

Αντικαθιστώντας τον όρο  $V_t^*$  στις παραπάνω σχέσεις έχουμε:

$$C_{f(n)} = C_0 \left[ \frac{V_m - V_t^*}{V_m + V_t^*} \right]^n \exp \left\{ \frac{-\pi Q_f n}{\omega \sqrt{V_m^2 - V_t^{*2}}} \right\}$$

Και

$$C_{e(n)} = C_0 \left[ \frac{V_m - V_t^*}{V_m + V_t^*} \right]^{(n-1)} \exp \left\{ \frac{-\pi Q_f n}{\omega \sqrt{V_m^2 - V_t^{*2}}} \right\}$$

Με βάση τα παραπάνω ορίζουμε το συντελεστή ανταλλαγής ρύπων, E ως τη ποσότητα που εκφράζει την αναλογία του νερού που ανταλλάσει το υδατικό σύστημα κατά τη διάρκεια του κάθε παλιρροιακού κύκλου.

$$E = 1 - \left( \frac{C_{f(n)}}{C_0} \right)^{1/n}$$

Αντικαθιστώντας τη παραπάνω εξίσωση με τις βασικές παραμέτρους του υδατικού συστήματος έχουμε:

$$E = 1 - \left[ \frac{V_m - V_t^*}{V_m + V_t^*} \right] \exp \left\{ \frac{-\pi Q_f}{\omega \sqrt{V_m^2 - V_t^{*2}}} \right\}$$

Αν δεν υπάρχει εισροή γλυκού νερού ( $Q_f = 0$ ) ο συντελεστής ανταλλαγής ρύπου E γίνεται:

$$E = 1 - \left[ \frac{V_m - V_t^*}{V_m + V_t^*} \right]$$

Υψηλές τιμές του E δηλώνουν επαρκή παλιρροιακή ανταλλαγή και άρα απομάκρυνση ρύπων. Το παραπάνω μαθηματικό μοντέλο δείχνει ότι ο ρυθμός ανταλλαγής της παλιρροιακής λεκάνης εξαρτάται από το λόγο του όγκου νερού της λεκάνης κατά την ελάχιστη στάθμη προς τον όγκο νερού της λεκάνης κατά τη μέγιστη στάθμη, δηλ.

$\left[ \frac{V_m - V_t^*}{V_m + V_t^*} \right]$ . Μικρές τιμές του λόγου αυτού μπορεί να οδηγήσουν σε υψηλούς

συντελεστές ανταλλαγής και άρα στην επαρκή έκπλυση του συστήματος από ρύπους. Αντίθετα, υψηλές τιμές του λόγου αυτού (ειδικά αυτές που προσεγγίζουν τη μονάδα) υποδεικνύουν ότι το σύστημα βρίσκεται σε κίνδυνο.