

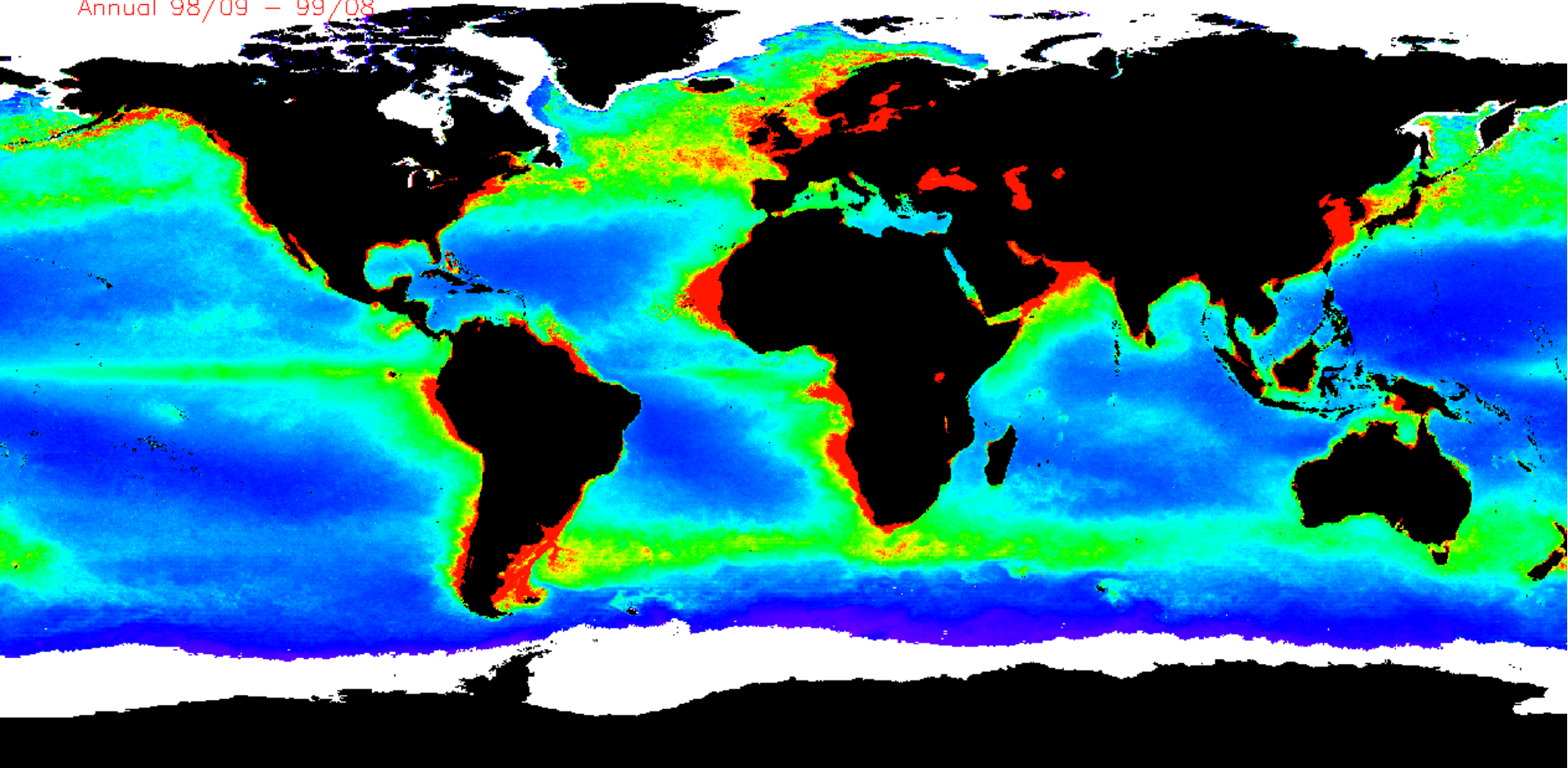
Διαχείριση Παράκτιων Υδατικών Συστημάτων

Κεφάλαιο 4 – Δείκτες Τροφικής Κατάστασης & Κύκλοι
Θρεπτικών Αλάτων

Δρ. Γιώργος Συλαίος
Ωκεανογράφος – Καθηγητής ΤΜΠ-ΔΠΘ

Πρωτογενής Παραγωγή – Εκροή Θρεπτικών Αλάτων

Annual 98/09 – 99/08



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.

Φώσφορος (Phosphorus)

Ο φώσφορος είναι απαραίτητος σε κάθε μορφή ζωής απαντάται στο DNA και RNA και στα φωσfolιπίδια των μεμβρανών των κυττάρων

Γενικά ο φώσφορος απαντάται σε χαμηλές ποσότητες σε σχέση με τα υπόλοιπα θρεπτικά άλατα.

Αυτό οφείλεται:

- α) ο φώσφορος δεν απαντάται σε αέρια μορφή,
- β) έχει την ιδιότητα να προσκολλάται στα λεπτόκοκκα ιζήματα,
- γ) η ιζηματοποίηση προκαλεί τη μεταφορά του φωσφόρου στο πυθμένα, και
- δ) μειώνει το διαλυμένο οξυγόνο του νερού πυθμένα, σχηματίζοντας σύμπλοκα φωσφορικά άλατα.

Φώσφορος (Phosphorus)

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.

Φορτίσεις Αζώτου και Φωσφόρου από Ανθρώπινες Δραστηριότητες

Πηγές Θρεπτικών Αλάτων		Συντελεστές Μεταφοράς		Συνολικά Φορτία (kg/yr)	
Δραστηριότητα	Επίπεδο Δραστηριότητας	N	P	N	P
Οικιακή					
Στερεά Απόβλητα	14.786 κάτοικοι	0,355 kg/person/yr	0,035 kg/person/yr	5.249,0	517,5
Λύματα	14.786 κάτοικοι	0,765 kg/person/yr	0,090 kg/person/yr	11.311,2	1.330,7
Απορρυπαντικά	14.786 κάτοικοι	-----	0,090 kg/person/yr	-----	1.330,7
Συνολική Οικιακή Δραστηριότητα				16.560,2	3.178,9

Ο χρόνος παραμονής του φωσφόρου στη θάλασσα είναι 10.000 έως 20.000 έτη, γεγονός που δείχνει τους πολύ αργούς ρυθμούς με τους οποίους λαμβάνουν χώρα οι διεργασίες.

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 της φωσφορικής ρίζας με το υδρογόνο:



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.

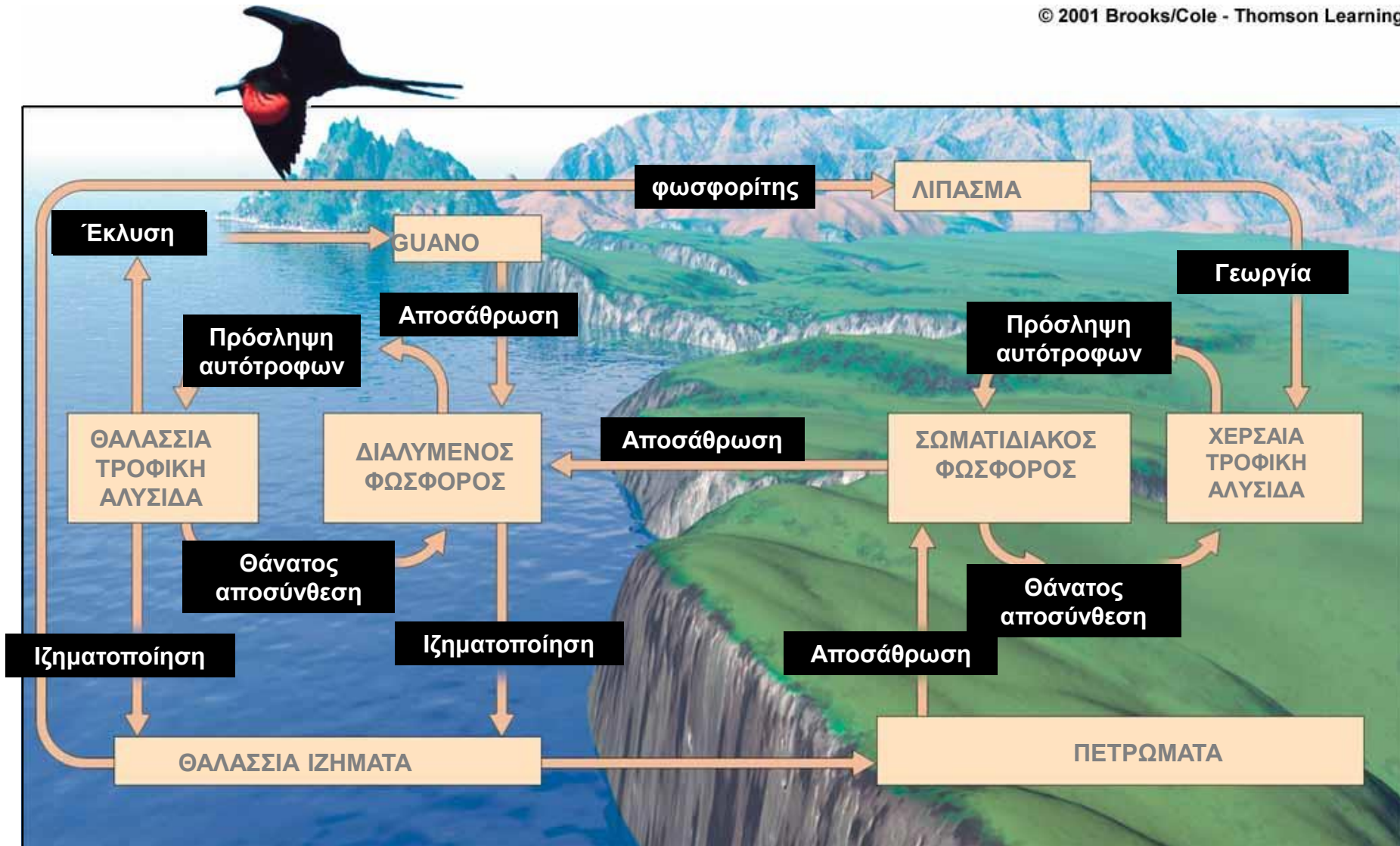
δ) **Σωματιδιακός Ανόργανος Φώσφορος** (Particulate Inorganic P, PIP). Πρόκειται για τα φωσφορικά ορυκτά, όπως ο απατίτης και διάφορα σύμπλοκα άλατα.

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

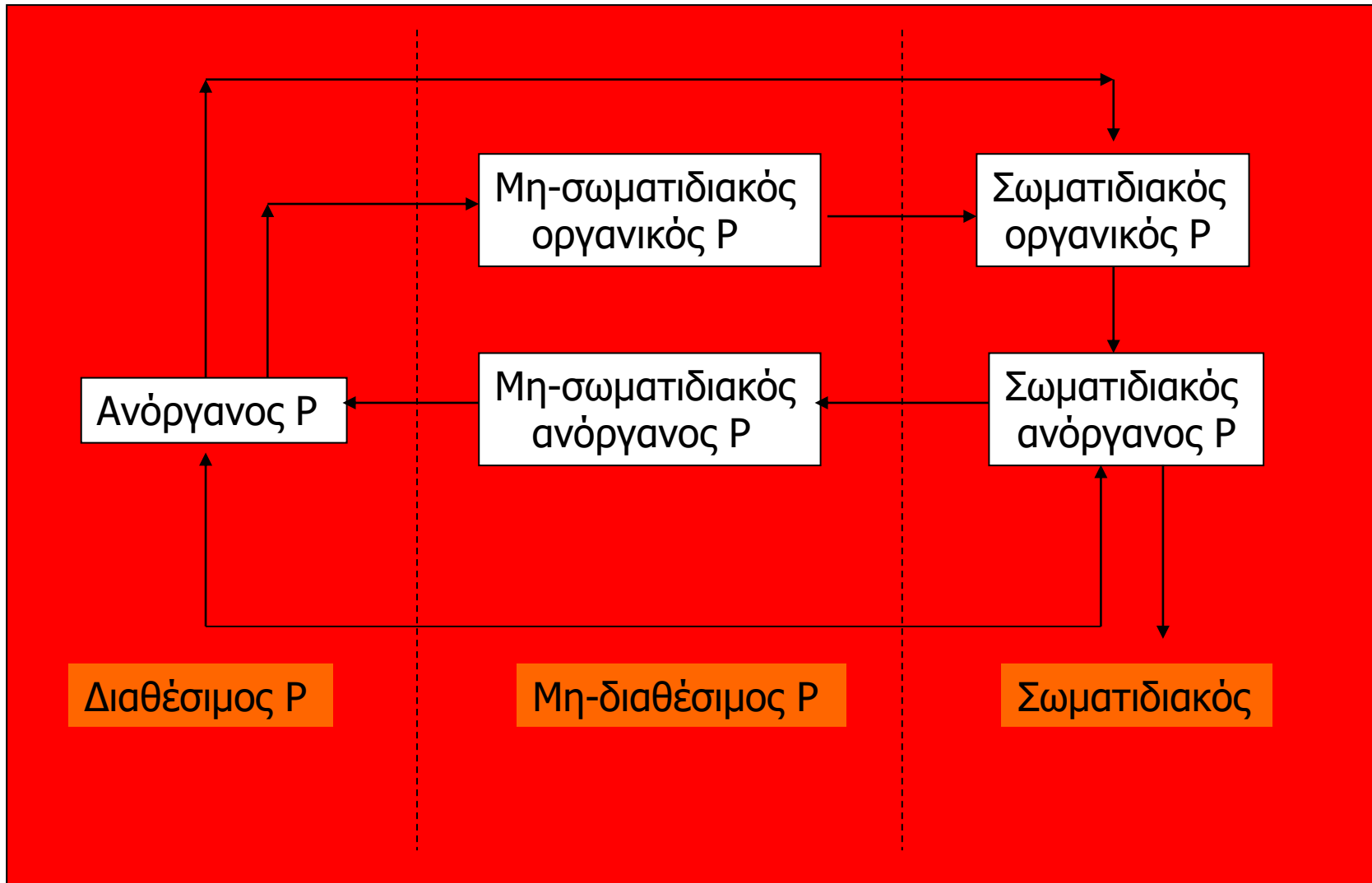
Από τις παραπάνω μορφές οι κύριες ενώσεις που συμβάλουν στη παραγωγή/αποσύνθεση της ζωής στα παράκτια υδατικά συστήματα είναι ο **Διαλυμένος Ανόργανος Φώσφορος**, ο **Διαλυμένος Οργανικός Φώσφορος** και ο **Σωματιδιακός Οργανικός Φώσφορος**.

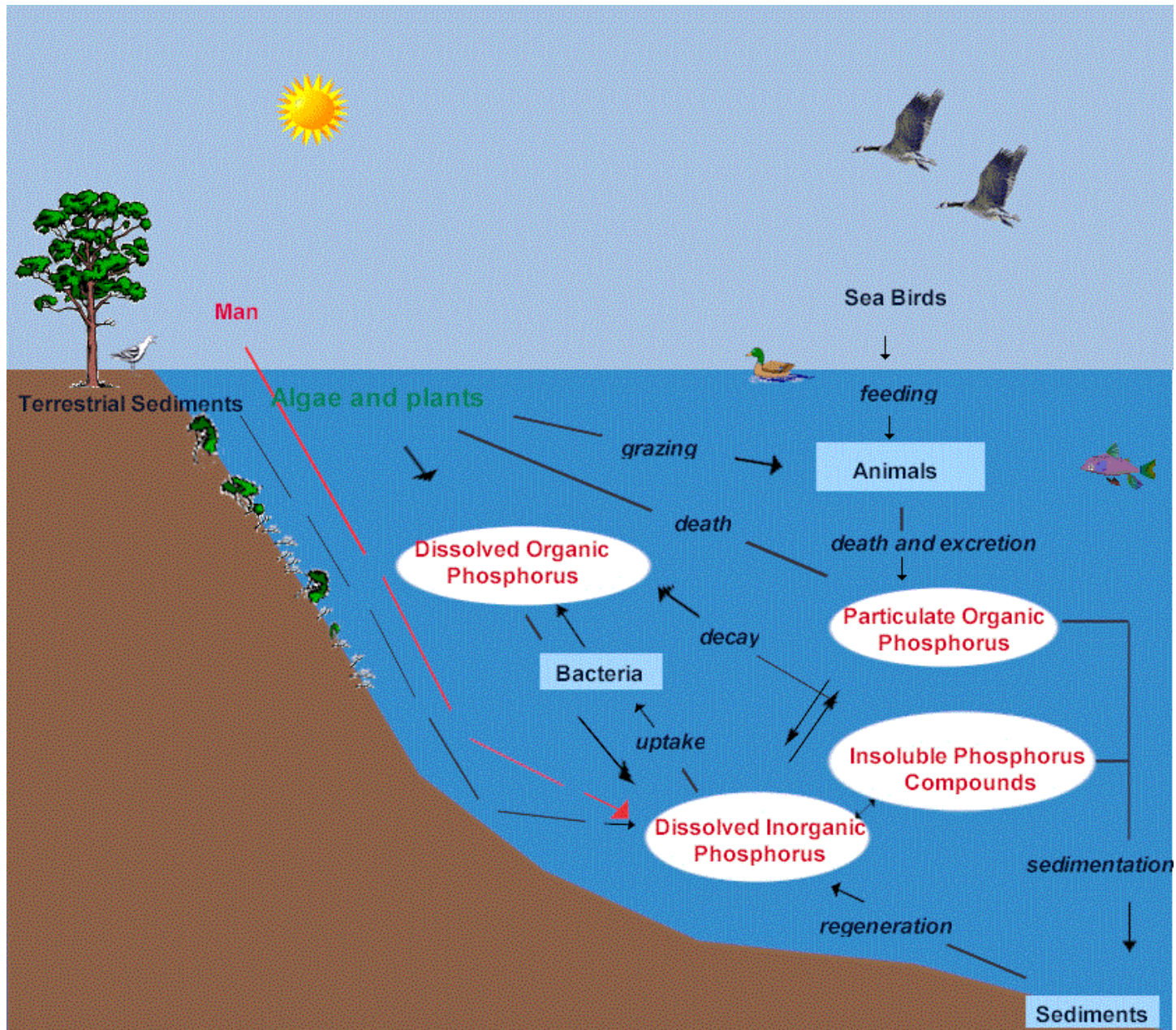
ΟΛΙΚΟΣ ΚΥΚΛΟΣ ΦΩΣΦΟΡΟΥ

© 2001 Brooks/Cole - Thomson Learning



Κύκλος Φωσφόρου στα ΠΥΣ





Άζωτο (Nitrogen)

Το άζωτο εισέρχεται στα παράκτια υδατικά συστήματα προερχόμενο από ανθρώπινα και ζωικά λύματα (σημειακές πηγές) καθώς και από λιπάσματα (μη-σημειακές πηγές).

Διαφέρει από το φώσφορο σε τρία σημεία:

- Το άζωτο βρίσκεται και σε αέρια φάση (N_2) . Επιπλέον, τα κυανοβακτήρια έχουν τη δυνατότητα σχηματισμού ελεύθερου μοριακού αζώτου (nitrogen fixation).
- 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 (denitrification) αποτελεί μηχανισμό απομάκρυνσης του αζώτου από το σύστημα. 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.

Τα διαλυμένα ανόργανα αζωτούχα άλατα ($NO_3^- + NO_2^- + NH_4^+$) αποτελούν το DIN (Dissolved Inorganic Nitrogen).

Ο χρόνος παραμονής του αζώτου στη θάλασσα υπολογίζεται σε 1500 έως 5000 έτη.

Το N_2 αποτελεί το αέριο με τη μεγαλύτερη περιεκτικότητα στην ατμόσφαιρα.

Είναι σχετικά αδρανές χημικά, λόγω του τριπλού δεσμού μεταξύ των ατόμων αζώτου.

Είναι βιολογικά μη διαθέσιμο – μόνο ορισμένα είδη βακτηρίων (nitrogen fixers) μπορούν να χρησιμοποιήσουν το άζωτο ή να το συνθέσουν. Η διεργασία βιολογικής σύνθεσης του αέριου αζώτου από θαλάσσια βακτήρια καλείται nitrogen fixation. Οι οργανισμοί αυτοί καλούνται αυτότροφοι (ή φωτο-αυτότροφοι) γιατί ζουν από το άζωτο που παράγουν.

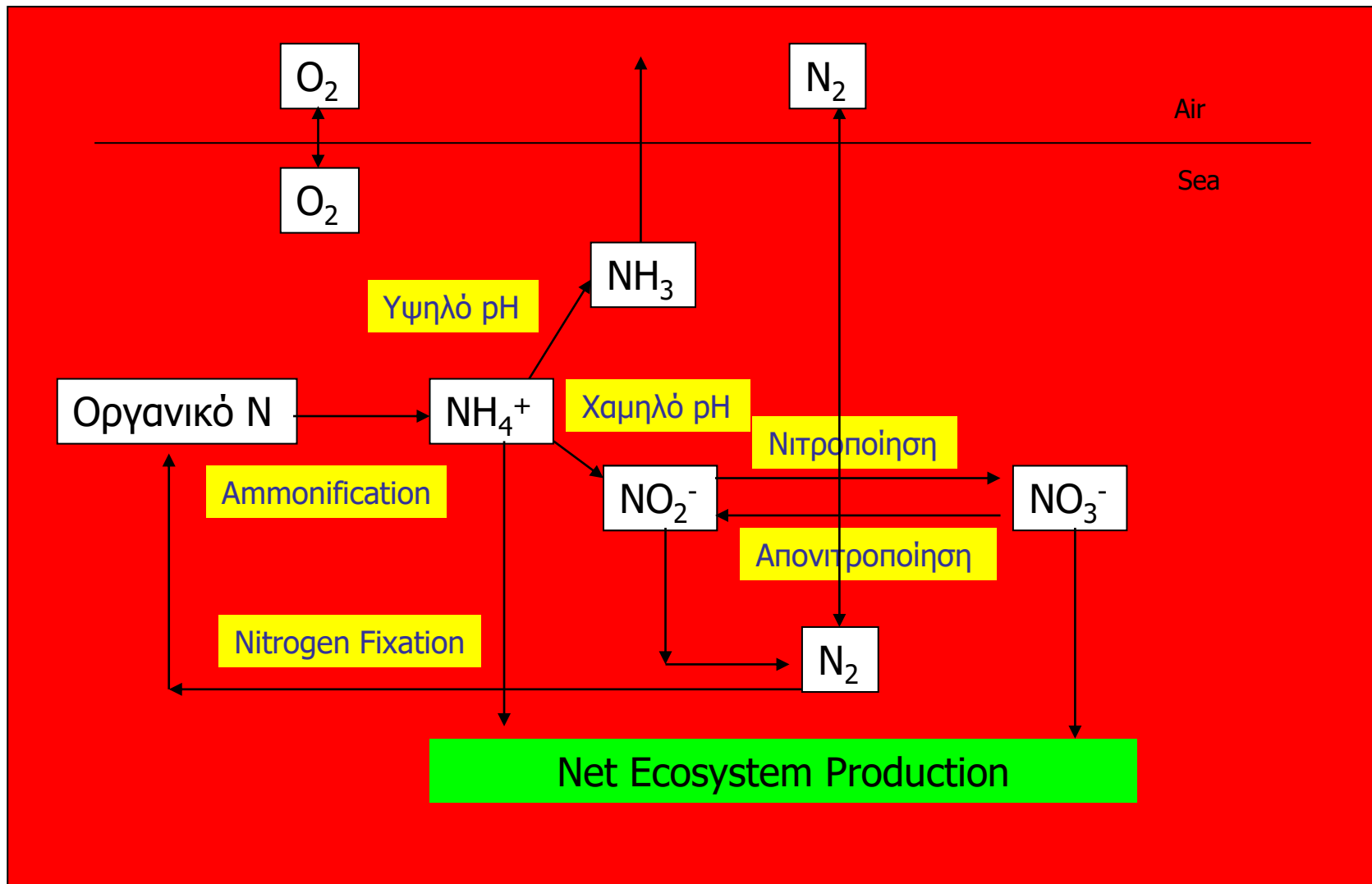
Το μεγαλύτερο ποσοστό του οργανικού αζώτου στο παράκτιο θαλασσινό νερό βρίσκεται στη μορφή του διαλυμένου οργανικού αζώτου (DON).

Εξαίρεση αποτελεί ο ανοικτός ωκεανός όπου επικρατούν τα νιτρικά άλατα.

Η μέση συγκέντρωση DON στα παράκτια επιφανειακά νερά είναι $6 \pm 2 \mu\text{M}$ ενώ στα νερά μεγάλου βάθους είναι $4 \pm 2 \mu\text{M}$.

Το οργανικό σωματιδιακό άζωτο (PON) αντιπροσωπεύει ένα μικρό μόνο μέρος της παράκτιας παρουσίας του αζώτου.

Κύκλος Αζώτου στα ΠΥΣ



Οι κύριες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά το κύκλο αζώτου είναι:

Σχηματισμός αμμωνίας (Ammonification).

Μετατροπή του οργανικού αζώτου σε αμμωνία.

Πολύπλοκη διεργασία που περιλαμβάνει πολλούς μηχανισμούς, όπως η αποσύνθεση βακτηριδίων.

Νιτροποίηση (Nitrification).

Οξείδωση της αμμωνίας σε νιτρώδη και νιτρικά άλατα, μέσω της δράσης αερόβιων βακτηριδίων.

Καταναλώνει διαλυμένο οξυγόνο (DO)

Θεωρείται 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.

Απονιτροποίηση (Denitrification).

Σε αναερόβιες συνθήκες (π.χ., εσωτερικό των ιζημάτων πυθμένα ή στο στρώμα πυθμένα σε στήλη με έντονη στρωματοποίηση), τα νιτρικά και τα νιτρώδη άλατα μετατρέπονται σε ελεύθερο μοριακό άζωτο το οποίο διαφεύγει στην ατμόσφαιρα.

Σχηματισμός αζώτου (N-fixation). Ένας αριθμός οργανισμών μπορεί να σχηματίσει ελεύθερο μοριακό άζωτο, όπως τα **κυανοβακτήρια**, ένα είδος φυτοπλαγκτόν. 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 πλαγκτόν 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.

Η κύρια πηγή αζώτου στο παράκτιο οικοσύστημα είναι ο **βιολογικός σχηματισμός αζώτου** (85-156 Tg N yr⁻¹).

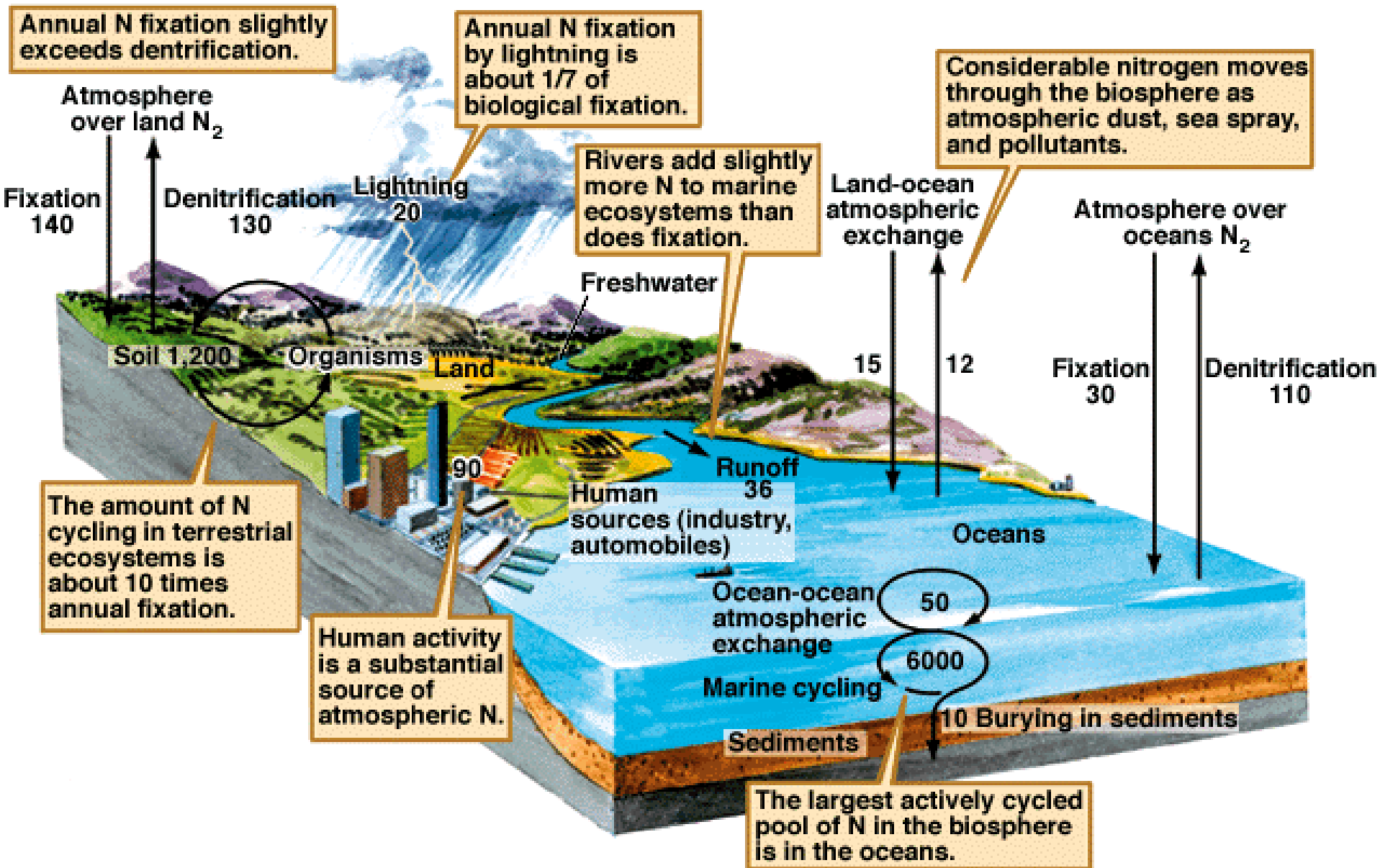
Αντίθετα, η κύρια διεργασία απώλειας αζώτου είναι η **απονιτροποίηση** (150 – 450 Tg N yr⁻¹).

Η **εισροή** αζώτου από τα **ποτάμια** είναι της τάξης των 48 Tg N yr⁻¹ αποτελούμενο από DIN, DON, PON

Προκύπτει ότι τα ποτάμια συμβάλλουν προσφέροντας μία μικρή μόνο ποσότητα αζώτου στο παράκτιο σύστημα. Η ποσότητα αυτή κατά το μεγαλύτερο μέρος της χάνεται μέσω της απονιτροποίησης.

Μία μικρή αλλά σημαντική πηγή αζώτου (33 Tg N yr⁻¹) προκύπτει από την **ατμοσφαιρική κατακρήμνιση** ανόργανων ενώσεων αζώτου (NO, NO₂ και NH₃). Σε σύγκριση με τους ρυθμούς απονιτροποίησης, η αποθήκευση αζώτου στο ίζημα πυθμένα (burial) είναι σχεδόν ασήμαντη.

The nitrogen cycle.



Τα νιτρικά άλατα είναι η κύρια μορφή DIN.

Το παράκτιο φυτοπλαγκτόν απαιτεί προσρόφηση αζώτου με τη μορφή DIN στα κύτταρά του.

Προσροφά είτε αμμωνία, νιτρικά ή νιτρώδη άλατα.

Αρχικά προτιμά την αμμωνία, γιατί με αυτή σχηματίζει αμινοξέα στο κύτταρο του.

Μόλις καταναλωθεί η διαθέσιμη αμμωνία, τότε προτιμά τη προσρόφηση νιτρικών και νιτρωδών αλάτων.

Μέσα στο κύτταρο, οι ενώσεις αυτές μετασχηματίζονται σε αμμώνιο για το σχηματισμό αμινοξέων. Οι αντιδράσεις αυτές απαιτούν τη συνεργασία **ειδικών ενζύμων** για το μετασχηματισμό του DIN.

Παρατηρήθηκε σημαντική απόκλιση των διαφόρων ειδών φυτοπλαγκτόν στην ικανότητά τους να συνθέσουν τα ένζυμα. Καθώς η παράκτια θάλασσα έχει ως περιοριστικό παράγοντα το άζωτο, **η ποσότητα και ο τύπος του διαθέσιμου DIN επηρεάζει την αφθονία και τη ποικιλότητα των ειδών φυτοπλαγκτού**

Ο **βιολογικός σχηματισμός αζώτου** λαμβάνει χώρα σε παράκτια περιβάλλοντα όπου οι συγκεντρώσεις αζώτου (σε οποιαδήποτε μορφή) είναι χαμηλές.

Ο σχηματισμός αζώτου από τα αυτότροφα βακτήρια απαιτεί ένα ένζυμο που ονομάζεται **nitrogenase**.

Ο σίδηρος (σε υψηλές ποσότητες) είναι απαραίτητος παράγοντας παραγωγής της nitrogenase, με αποτέλεσμα να είναι ο κύριος περιοριστικός παράγοντας της διεργασίας σχηματισμού αζώτου.

Η nitrogenase καθιστάται αδρανής σε περιβάλλοντα με διαλυμένο οξυγόνο. Έτσι τα αυτότροφα βακτήρια είναι αναερόβια. Ζουν δηλ. σε ανοξικά ρηχά παράκτια ιζήματα και καλούνται **κυανοβακτήρια**.

Είδη κυανοβακτηριδίων προστατεύουν τη nitrogenase τους από το οξυγόνο, με το σχηματισμό αζώτου μόνο κατά τη διάρκεια της νύχτας, όταν δηλ. η φωτοσύνθεση μηδενίζεται.

Συνεπώς στη θάλασσα, υπάρχουν **περίοδοι παραγωγής οργανικού άνθρακα** (φωτοσύνθεση – ημέρα) οι οποίες διακόπτονται από **περιόδους παραγωγής αζώτου** (σχηματισμός αζώτου – νύχτα).

Τα κυανοβακτήρια είναι δυνατόν να αναπτυχθούν υπερβολικά (ευτροφισμός) σε θερμοκρασίες νερού 20-25°C, όταν λαμβάνει χώρα ο βέλτιστος ρυθμός σχηματισμού αζώτου.

Άνθρακας (Carbon)

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

- Ως θρεπτικό συστατικό, όπως ακριβώς το άζωτο και ο φώσφορος. Επειδή δεν περιορίζει την ανάπτυξη πλαγκτόν, 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 DO. Επίσης, πολλές τοξικές ενώσεις προσκολλώνται σε μόρια οργανικού υλικού και μεταφέρονται μέσω αυτών. Τέλος, ο οργανικός άνθρακας μετατρέπεται σε **ιδιαίτερα τοξικό ρύπο**, όπως όταν η χλωρίνη αντιδρά με τις οργανικές ενώσεις σχηματίζοντας τοξικά τριαλομεθάνια.

- Ο κύκλος του άνθρακα στα οικοσυστήματα λαμβάνει χώρα μέσω τριών διεργασιών:
 - Φωτοσύνθεση/αναπνοή
 - Ανταλλαγή CO₂ μεταξύ ατμόσφαιρας και θάλασσας
 - Ιζηματοποίηση και σχηματισμός ανθρακικών πετρωμάτων

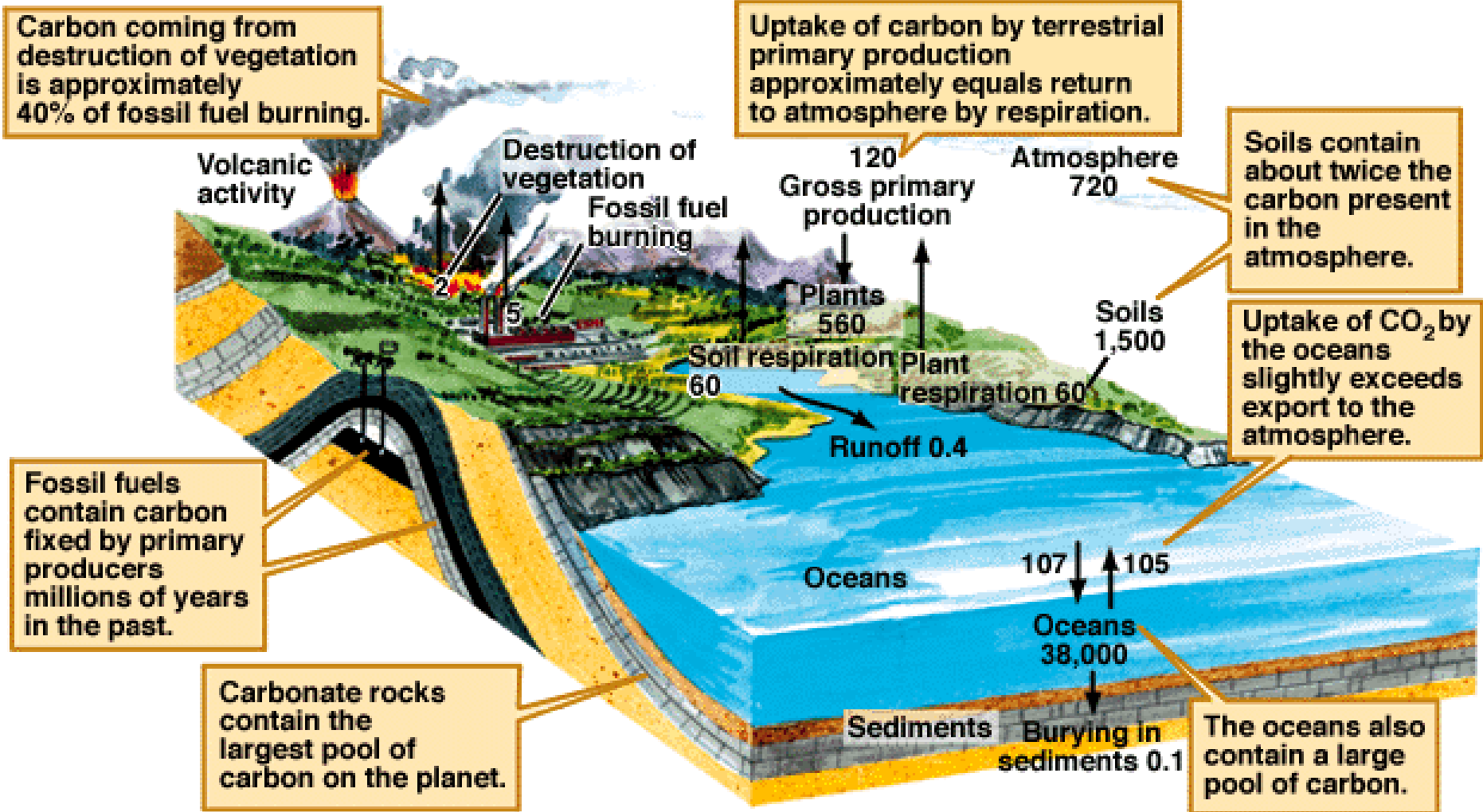
Φωτοσύνθεση - Αναπνοή

- Περίπου 85 GT άνθρακα σχηματίζονται μέσω φωτοσύνθεσης κάθε χρόνο
- Περίπου 2,650 GT άνθρακα βρίσκονται στο ολικό οργανικό υλικό της βιόσφαιρας (ζωντανοί οργανισμοί, νεκρή οργανική ύλη και ίζημα)
- Μέσος χρόνος παραμονής άνθρακα (δηλ. από τη φωτοσυνθετική παραγωγή έως την έκλυση ως CO₂ κατά την αναπνοή):
$$2,650 \text{ GT} / 85 \text{ GT ανά έτος} = 31 \text{ χρόνια}$$

Ανταλλαγή Ατμόσφαιρας - Ωκεανού

- CO_2 διαλυτοποιείται στο νερό; Η θάλασσα περιέχει 50 φορές μεγαλύτερη ποσότητα CO_2 από ότι η ατμόσφαιρα
- CO_2 συνεχώς ανταλλάσσεται στη διεπιφάνεια ωκεανού - ατμόσφαιρας
- Ο ωκεανός αποτελεί σημαντική περιοχή καταβύθισης του πλεονάζοντος CO_2 που παράγουν οι ανθρώπινες δραστηριότητες

The carbon cycle.



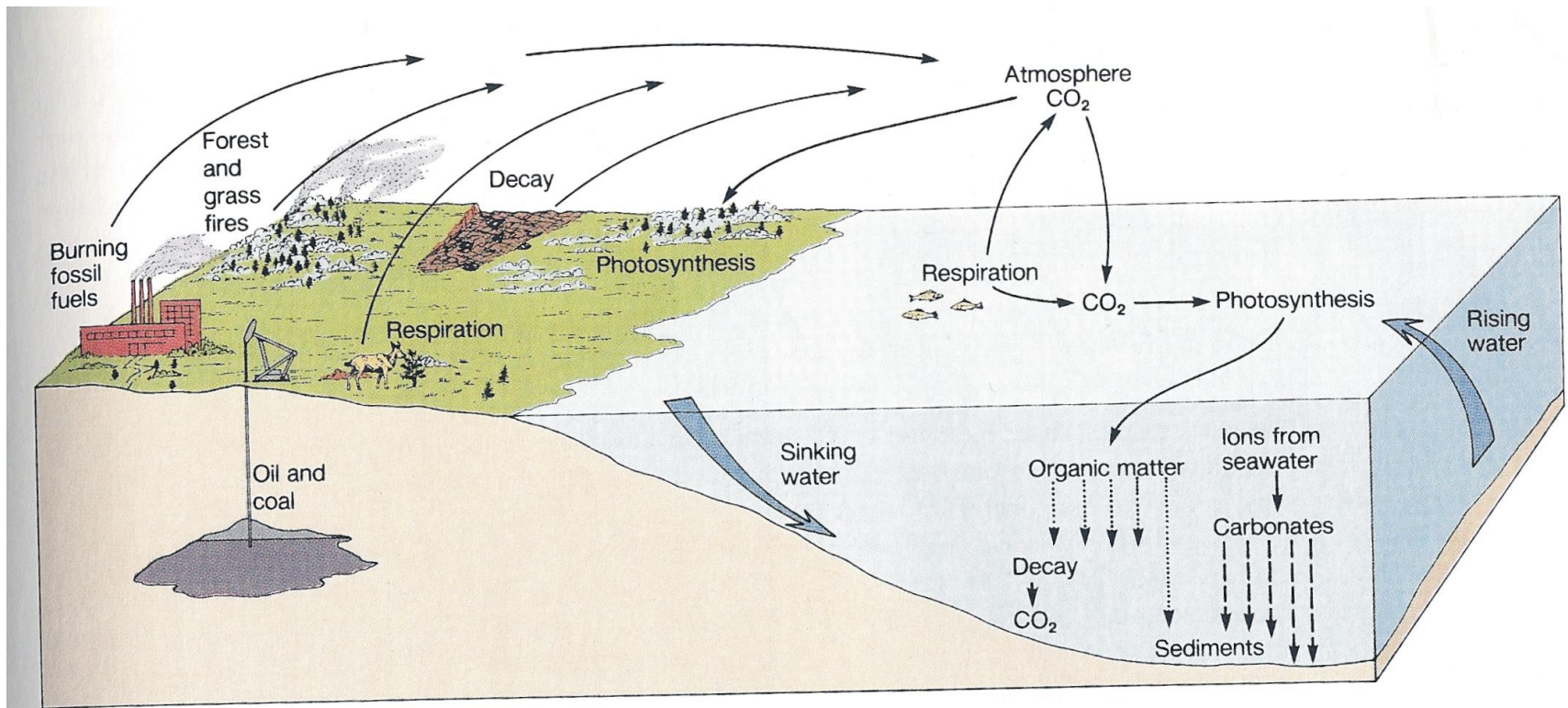
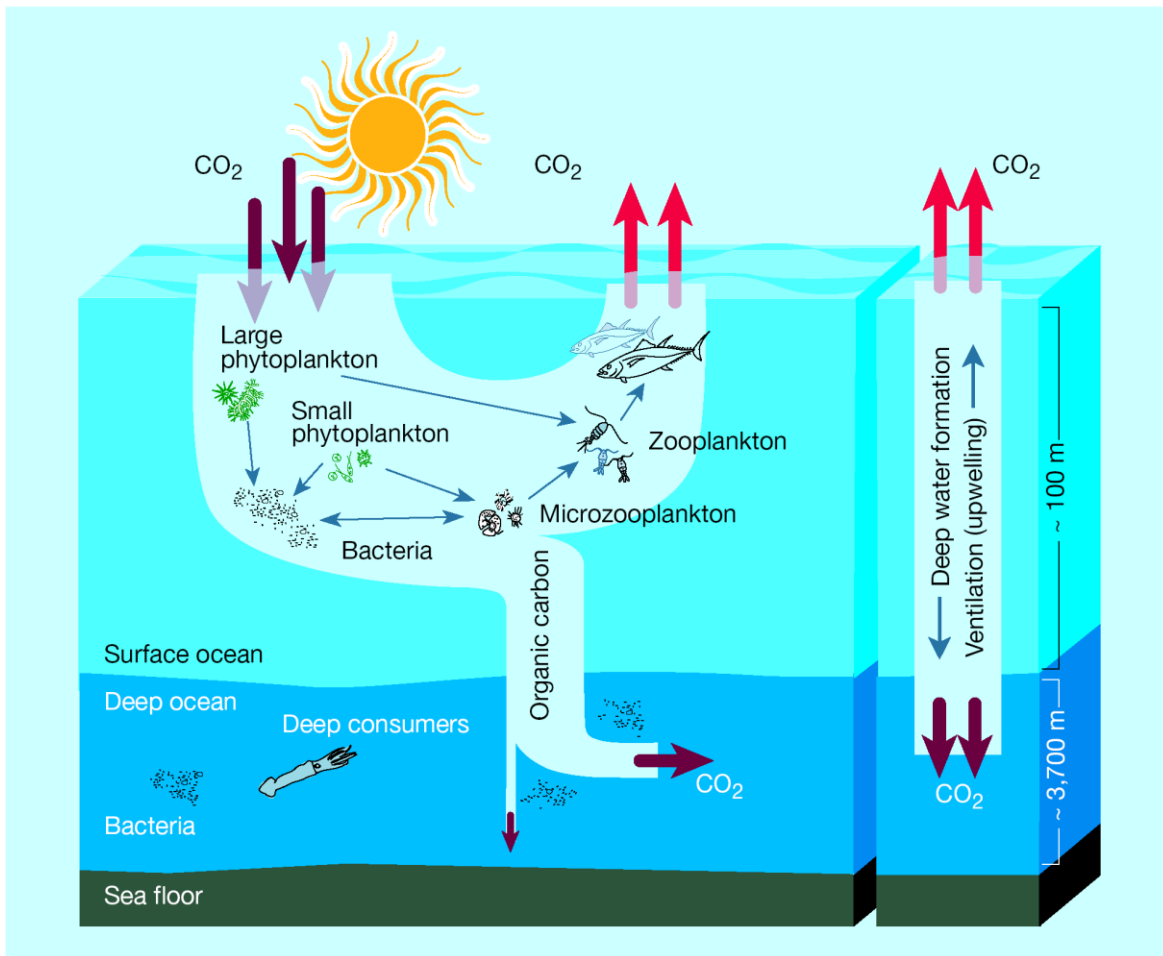


Figure 5.8

Major carbon dioxide pathways through the earth's environment. Weathering and erosion of carbonate land deposits and volcanism also liberate CO₂.

Σχεδόν όλο το βυθιζόμενο σωματιδιακό οργανικό υλικό μετατρέπεται και πάλι σε CO₂ μέσω της αναπνοής σε μεγαλύτερα βάθη του ωκεανού. Η φωτοσύνθεση που ακολουθεί α) τη μεταφορά άνθρακα σε μεγαλύτερα βάθη, και β) τη πρόσληψη από οργανισμούς για τη κατασκευή κελυφους, καλείται «βιολογική αφαίρεση άνθρακα από την ατμόσφαιρα».

Sequestration of Atmospheric Carbon



Πυρίτιο (Silicon)

Θεωρείται ως δευτερεύον θρεπτικό συστατικό.

Ωστόσο, 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

Κύκλος Πυριτίου στα ΠΥΣ

Σημαντικό για την ανάπτυξη διατόμων.

Τα διάτομα γλυκού νερού προσλαμβάνουν Si με αποτέλεσμα να υπάρχει έλλειμμα για τα διάτομα υφάλμυρου και αλμυρού νερού.

- Στοιχειομετρία

Κατά τη πρωτογενή παραγωγή τα ανόργανα θρεπτικά άλατα μετατρέπονται σε οργανικό υλικό ενώ κατά την αποσύνθεση συμβαίνει το αντίθετο.



ΠΛΑΓΚΤΟΝ

$$\text{C} : \text{N} : \text{P} = 106 : 16 : 1 \quad \text{ή} \quad 106 \times 12 : 16 \times 14 : 1 \times 31 \\ 1272 : 224 : 31$$

$$\text{C} : \text{N} : \text{P} = 40\% : 7.2\% : 1\%$$

Περιοριστικός Παράγοντας

a) Περιοριστικός παράγοντας άζωτο:

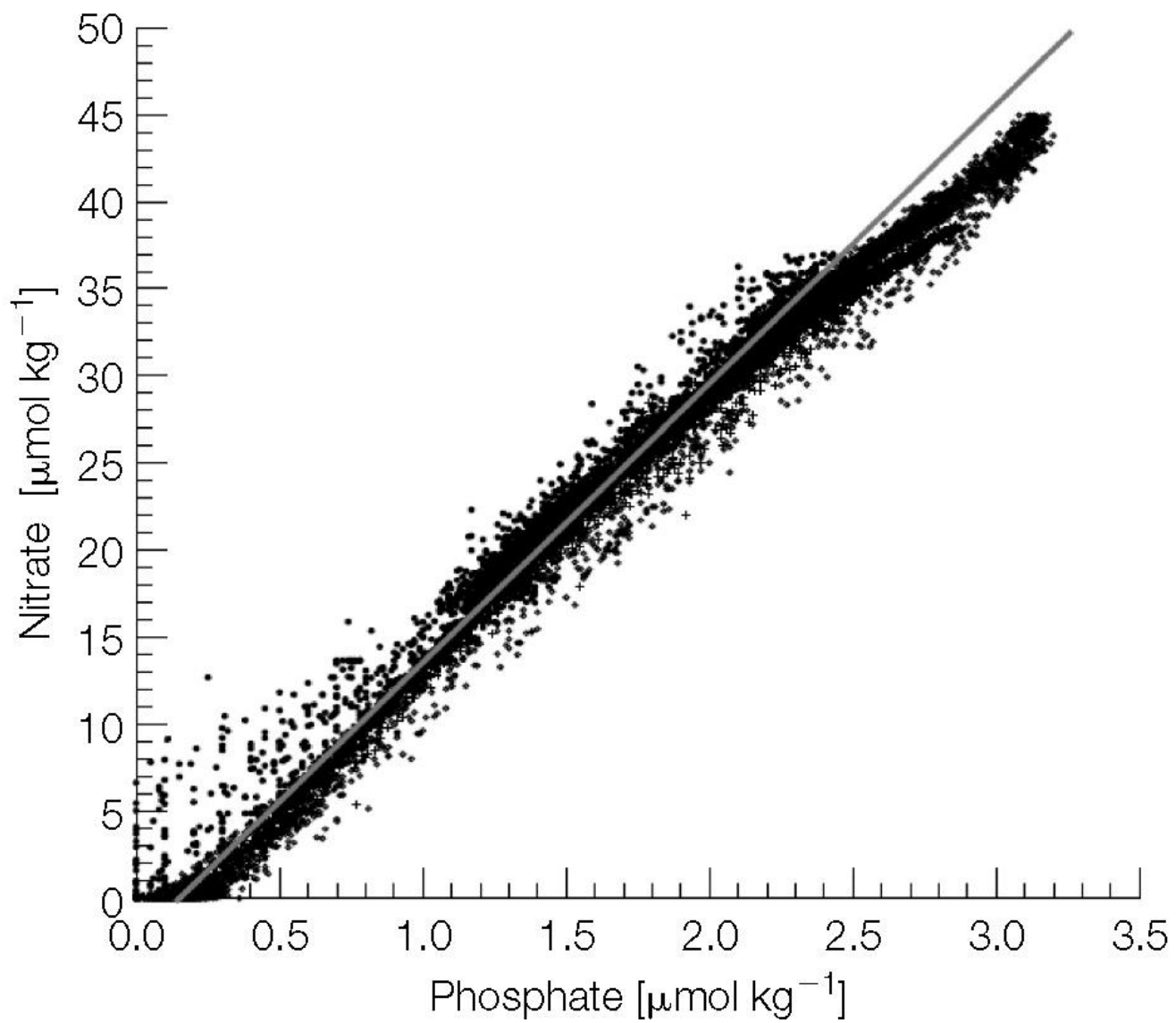
if $N:P < 10$ and $Si:N > 1$,

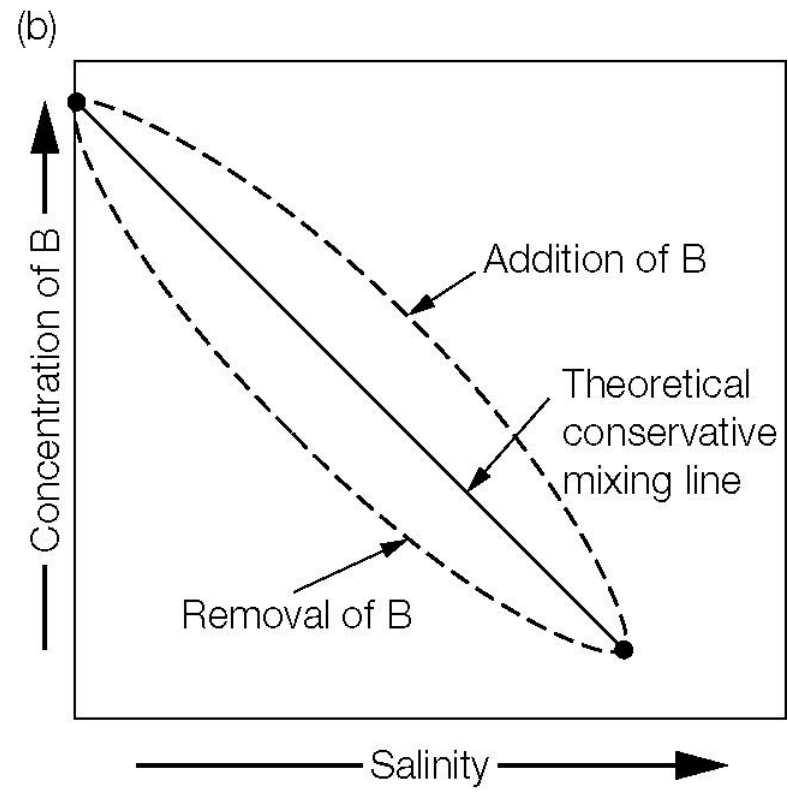
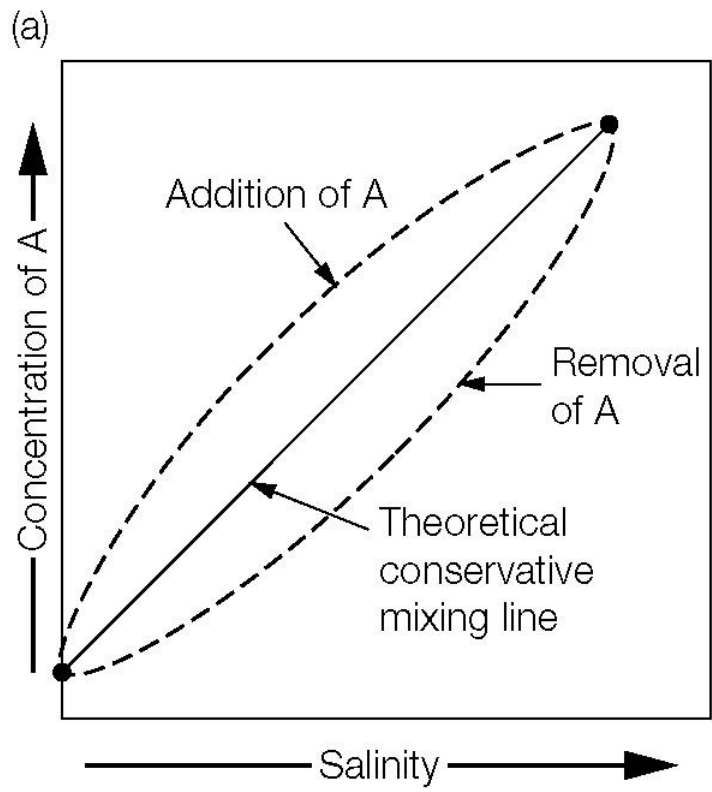
b) Περιοριστικός παράγοντας πυρίτιο:

if $Si:N < 1$ and $Si:P < 10$, και

c) Περιοριστικός παράγοντας φώσφορος:

if $N:P > 22$ and $Si:P > 22$.





Conservative index of mixing

