



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Χημική Ωκεανογραφία

Ενότητα 2: Προσδιορισμός οργανικού άνθρακα σε
θαλάσσια ιζήματα

Εμμανουήλ Δασενάκης
Σχολή Θετικών Επιστημών
Τμήμα Χημείας



ΜΟΡΦΕΣ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΠΥΘΜΕΝΑ



Πηγές και κατανομή των ιζημάτων

Κατηγορία ιζήματος	Πηγή	Περιοχές όπου επικρατεί	Ποσοστό βυθού που καλύπτεται
Λιθογενή	Διάβρωση των Ηπείρων	Ηπειρωτικά περιθώρια, υφαλοκρηπίδα, υφαλοπρανές Αβυσσαίες Πεδιάδες	20
Βιογενή	Σκελετικά Υπολείμματα Οργανισμών	Μεγάλο μέρος των βυθών, κάτω από περιοχές με μεγάλη βιολογική παραγωγή, σε βάθη μικρότερα των 5.000 μ	50
Αργίλοι	Προέρχονται	Σε βάθη πάνω από 5.000 μ από διάφορες πηγές και μεταφέρονται από τους ανέμους	30
Υδρογενή	Διαλελυμένα	Σε λίγες μόνο περιοχές Συστατικά	<1
Κοσμογενή	Διάστημα	Είναι εξαιρετικά σπάνια	σχεδόν 0

BIOGENH IZHMATA

The material which constitutes these organic deposits may be classified as follows :

1. *Molluscan shells and their fragments.* They consist of (i) limy plates and spines of starfishes, sea-urchins, ophiurids and crinoids; (ii) calcareous tests or skeletons of alcyonaria, polyzoa, gorgonids; (iii) limy tubes of marine worms; (iv) calcareous tests of foraminifera; (v) limy spicules of sponges, alcyonaria and tunicates; (vi) calcareous exoskeletons or carapaces of crustacea; (vii) teeth, earbones, etc. of whales and sharks; and (viii) on a great scale, calcareous skeletons of reef building corals.

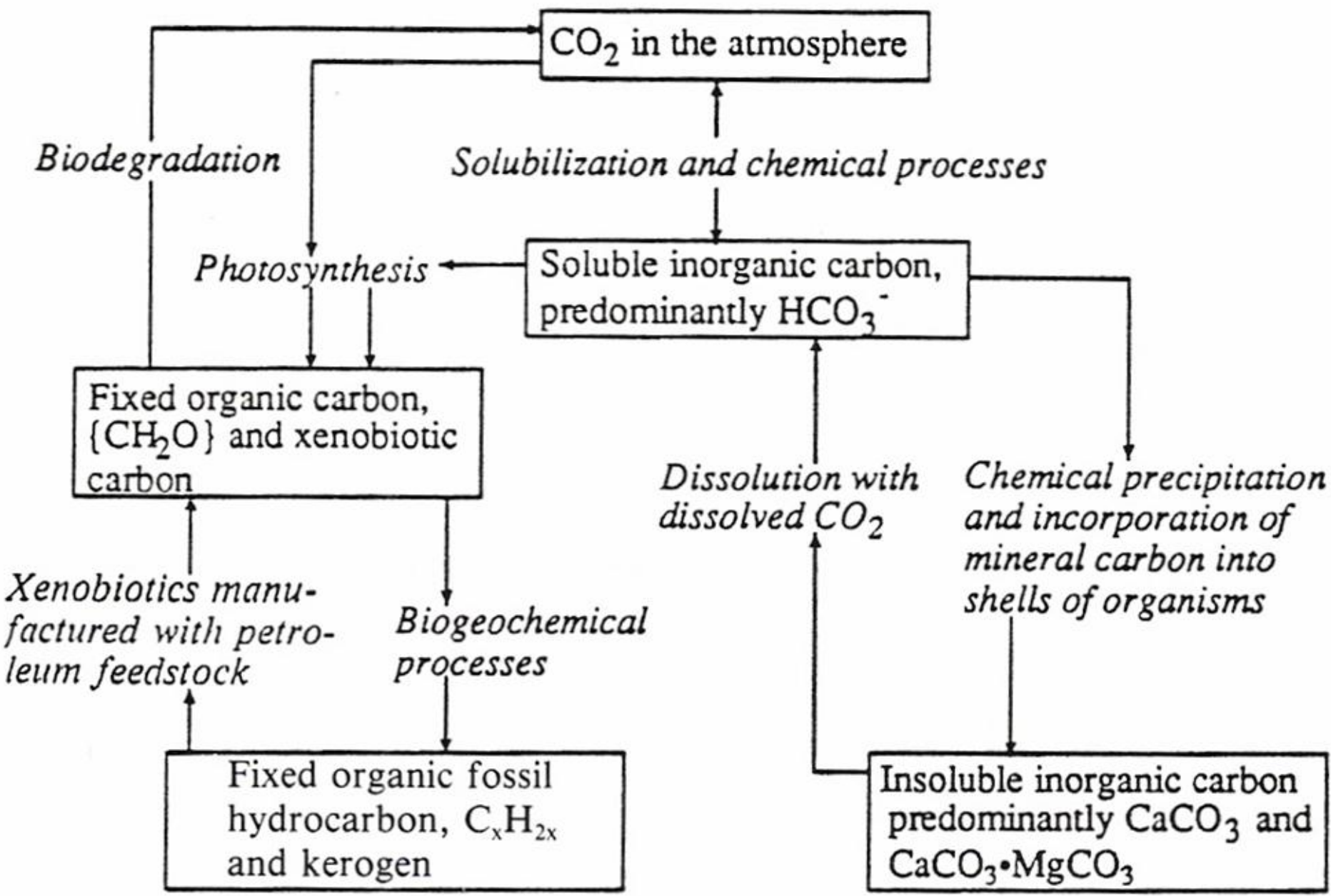
2. *Siliceous animal remains.* They consist of : (i) Skeletons of radiolaria and (ii) spicules of sponges.

3. *Calcareous plant remains.* They include (i) calcareous skeletons of algae—the coral lines, and (ii) coccospheres and rhabdospheres with their disintegrated products.

4. *Siliceous plant remains.* They have the skeletons of frustules of diatoms.

ΚΑΤΑΤΑΞΗ ΚΑΙ ΔΙΑΜΕΤΡΟΣ ΚΟΚΚΩΝ ΤΟΥ ΙΖΗΜΑΤΟΣ

Sediments	Diameter	
	Mm.	Microns
Boulder	256	256,000
Cobble	64	64,000
Pebble	4	4,000
Granule	2	2,000
Very coarse sand	1	1,000
Coarse sand	1/2	500
Medium sand	1/4	250
Fine sand	1/8	125
Very fine sand	1/6	62.5
Silt	1/32	31.2
	1/64	15.6
	1/128	7.8
	1/256	3.9
Clay	1/512	1.95
	1/1024	0.98
	1/2048	0.49
	1/4096	0.25
	1/8192	0.12



ΑΝΘΡΑΚΑΣ ΣΤΗ ΘΑΛΑΣΣΑ

Όταν αναφερόμαστε σε οργανικό άνθρακα εννοούμε το σύνολο των οργανικών ενώσεων που υπάρχουν στο δείγμα. Ο ανόργανος άνθρακας είναι ουσιαστικά τα ανθρακικά ή όξινα ανθρακικά ιόντα και τα αντίστοιχα άλατά τους.

Ο άνθρακας των ιζημάτων διακρίνεται σε:

OC (Οργανικός C)

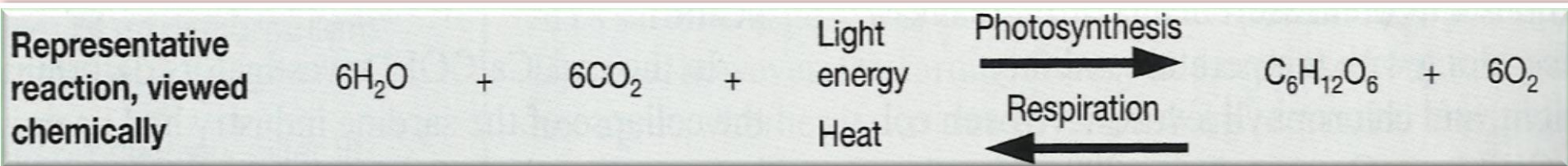
IC (Ανόργανος C)

Ο οργανικός άνθρακας προσδιορίζεται σε όλες τις φάσεις του θαλάσσιου συστήματος:

✓(DOC) (Dissolved Organic Carbon - Διαλυτός οργανικός άνθρακας)

✓(POC) (Particulate Organic Carbon - Σωματιδιακός οργανικός άνθρακας)

✓TOC (Total Organic Carbon) = DOC + POC

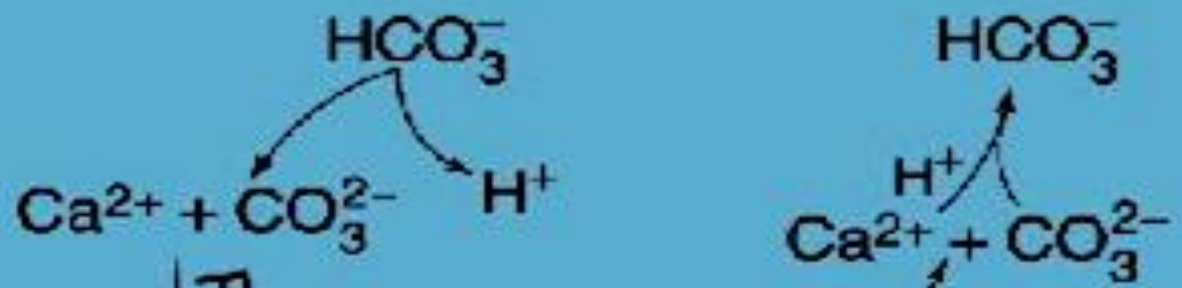


Atmosphere

CO_2 (gas)

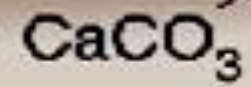


Ocean

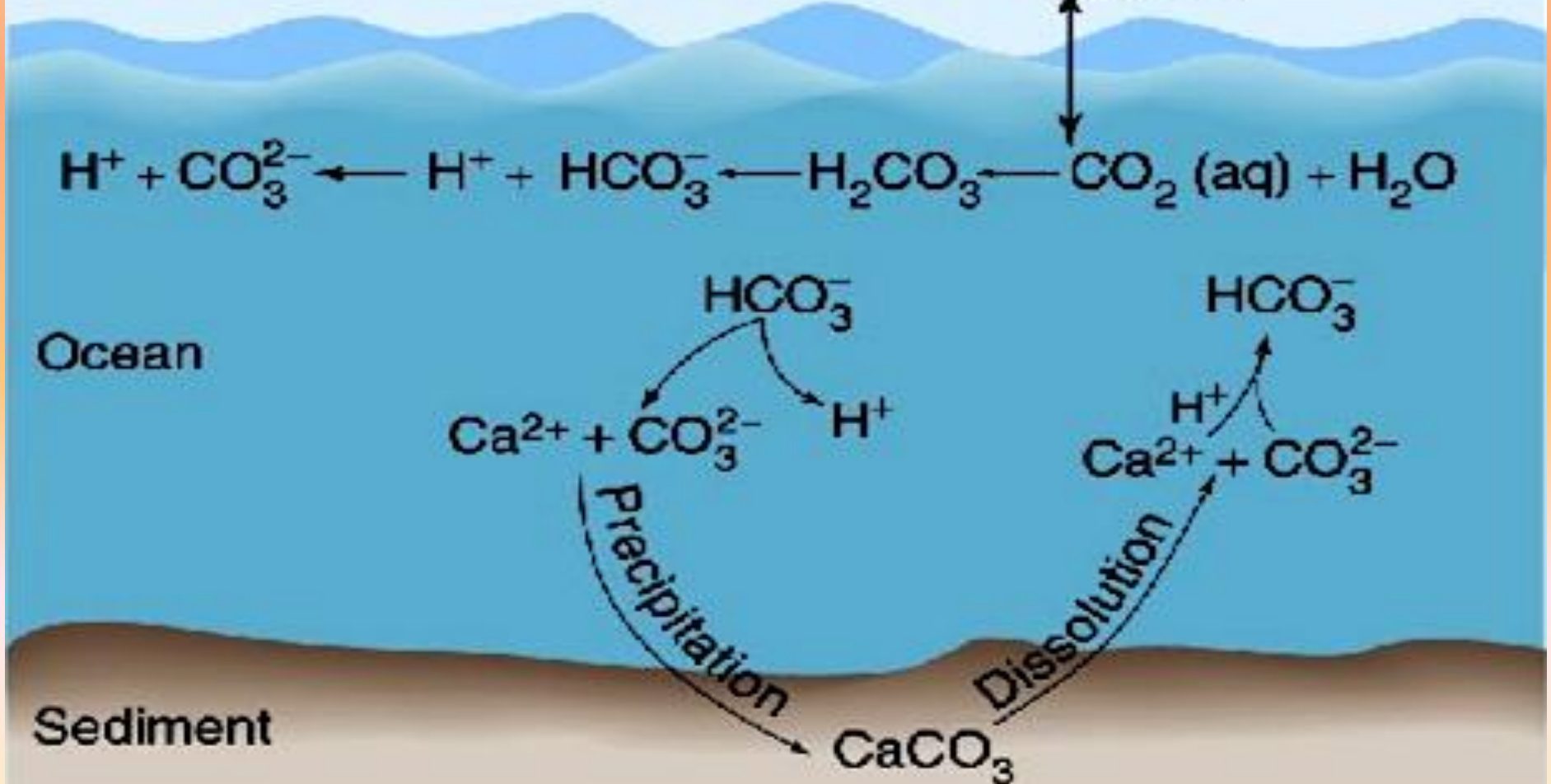


Precipitation

Dissolution

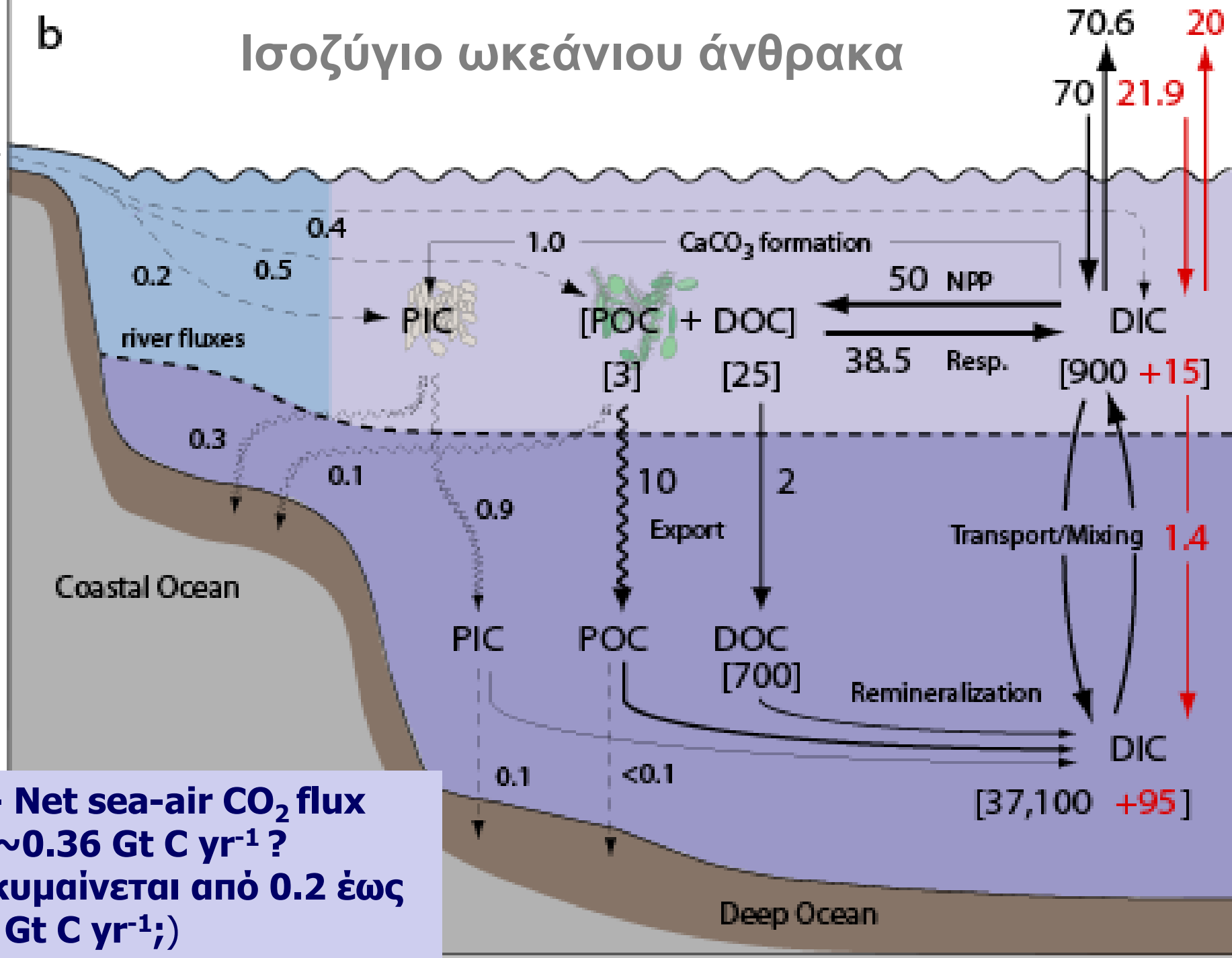


Sediment



b

Ισοζύγιο ωκεάνιου άνθρακα



•- Net sea-air CO₂ flux
 $\sim 0.36 \text{ Gt C yr}^{-1}$?
 (κυμαίνεται από 0.2 έως
 1 Gt C yr^{-1} ;))

Major Classes of Organic Compounds in Soil

Compound Type	Composition	Significance
Humus	Degradation-resistant residue from plant decay, largely C, H, and O	Most abundant organic component, improves soil physical properties, exchanges nutrients, reservoir of fixed N
Fats, resins, and waxes	Lipids extractable by organic solvents	Generally, only several percent of soil organic matter, may adversely affect soil physical properties by repelling water, perhaps phytotoxic
Saccharides	Cellulose, starches, hemi-cellulose, gums	Major food source for soil microorganisms, help stabilize soil aggregates
N-containing organics	Nitrogen bound to humus, amino acids, amino sugars, other compounds	Provide nitrogen for soil fertility
Phosphorus compounds	Phosphate esters, inositol phosphates (phytic acid), phospholipids	Sources of plant phosphate

ΧΟΥΜΙΚΑ ΟΞΕΑ

➔ Το μεγαλύτερο ποσοστό τους στη θάλασσα προέρχεται από την ξηρά. Τα χερσαία προέλευσης χουμικά οξέα έχουν σε μεγάλο βαθμό αρωματικό χαρακτήρα, ενώ τα θαλάσσια προέλευσης έχουν περισσότερο αλειφατικό χαρακτήρα.

➔ Διαχωρίζονται σε τρεις ομάδες ανάλογα με τη διαλυτότητά τους σε οξύ ή βάση:

Χουμικό οξύ (HA): Κλάσμα διαλυτό σε βάση αλλά όχι σε οξύ. Περιλαμβάνει ενώσεις υψηλού MB, μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας, ως επί το πλείστον άπολες, χρώματος καφέ σκούρου ή μαύρου.

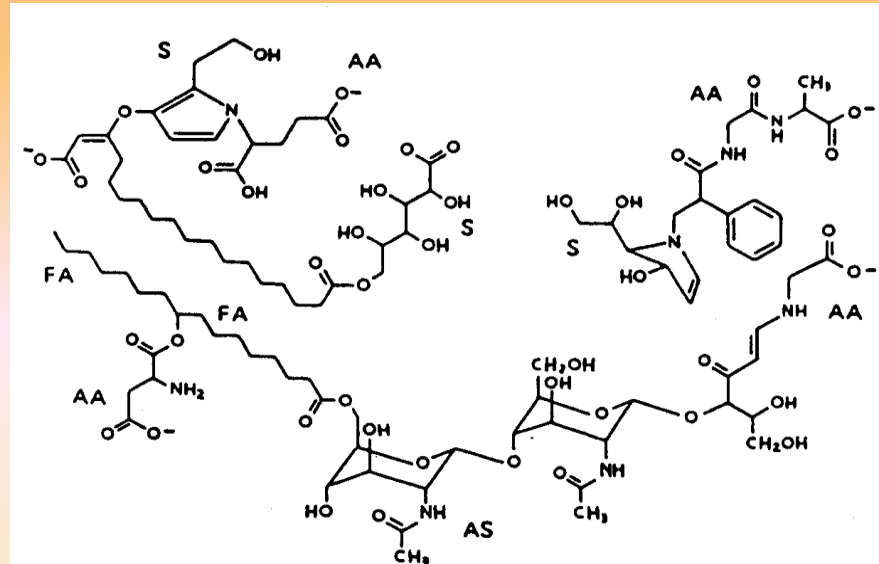
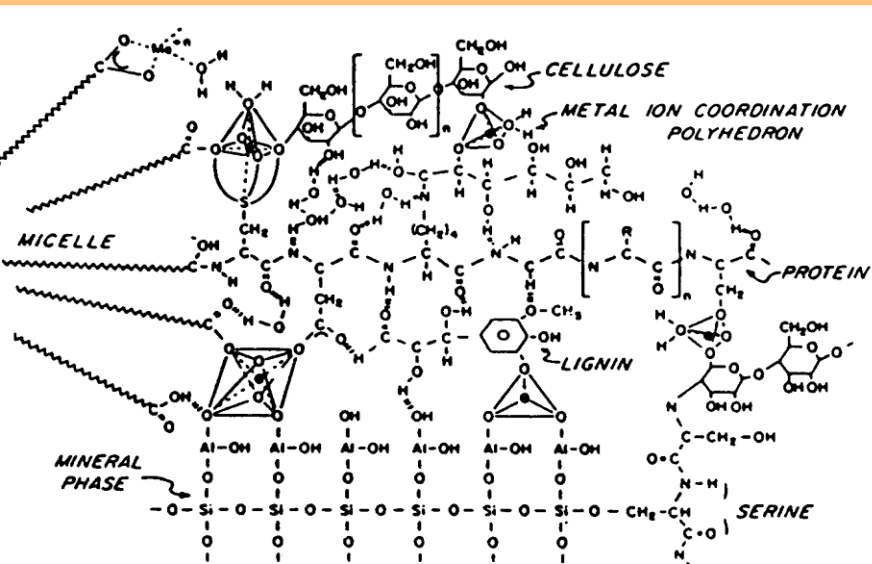
Φουλβικό οξύ (FA): Κλάσμα διαλυτό σε βάση και σε οξύ. Περιλαμβάνει ενώσεις χαμηλού MB, μικρής ανθρακικής αλυσίδας, με περισσότερες οξυγονούχες ανθρακικές ομάδες, χρώματος κίτρινου.

Χουμίνη (ή χούμος): Κλάσμα αδιάλυτο σε βάση και οξύ.

ΧΟΥΜΙΚΑ ΟΞΕΑ

Αποτελούνται από οργανικές ενώσεις, κυρίως αρωματικά οργανικά οξέα, που έχουν προκύψει από αποσύνθεση και διαγένεση οργανικού υλικού από βακτήρια και ένζυμα. Τα χουμικά οξέα είναι άμορφο υλικό, χρώματος καφέ ή μαύρου, υδρόφιλο και όξινο.

Η δομή του μορίου τους είναι πολύπλοκη και το μοριακό τους βάρος κυμαίνεται από μερικές εκατοντάδες μέχρι δεκάδες χιλιάδες. Περιέχουν καρβοξυλομάδες, καρβονυλομάδες, υδροξύλια, φαινολικές ομάδες, S, N, P και συμπλοκοποιημένα κατιόντα μετάλλων. Είναι πολύ δύσκολο να υποστούν περαιτέρω αποικοδόμηση, αφού θεωρούνται το τελευταίο στάδιο της μικροβιακής αποικοδόμησης των φυτών και των ζωικής προέλευσης προϊόντων μεταβολισμού.



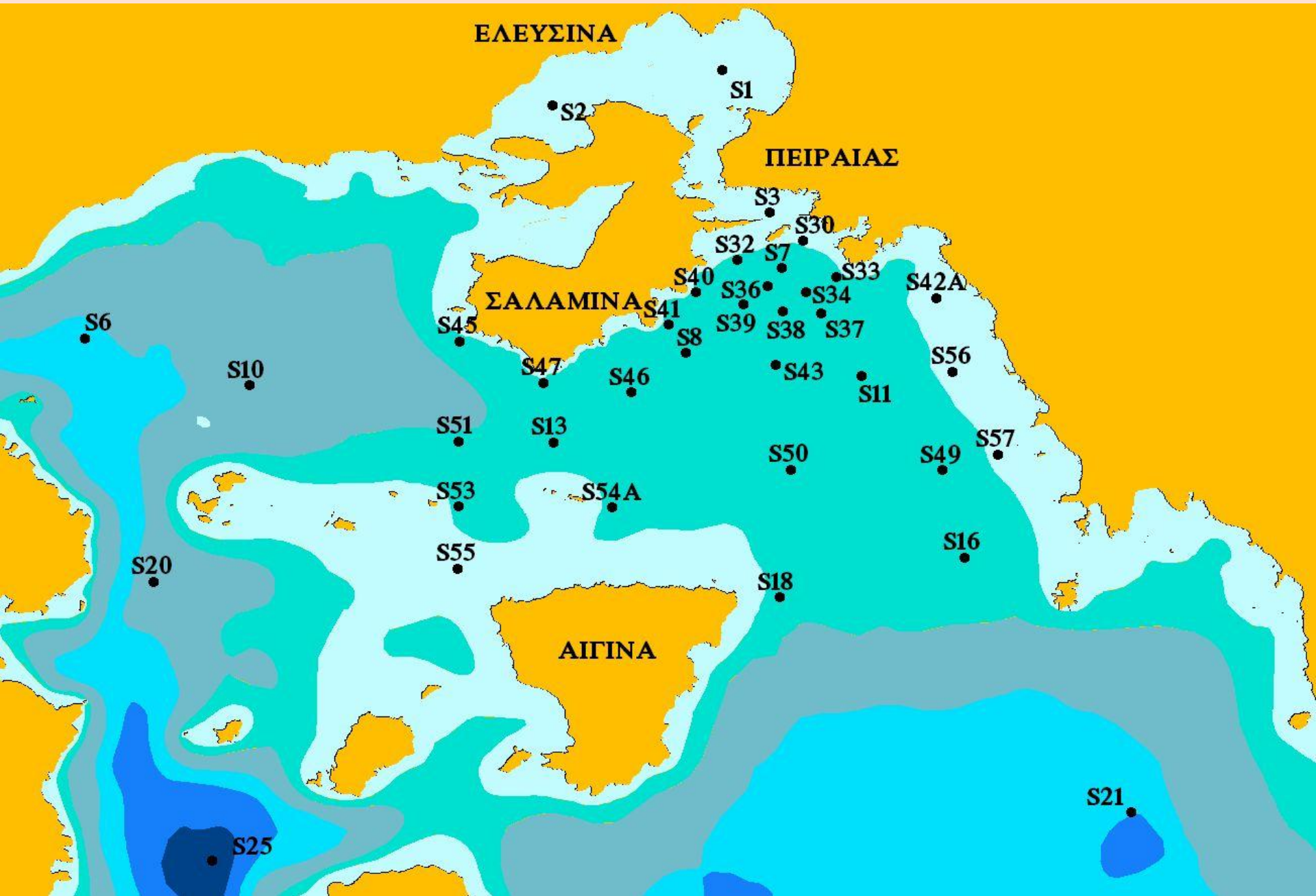
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

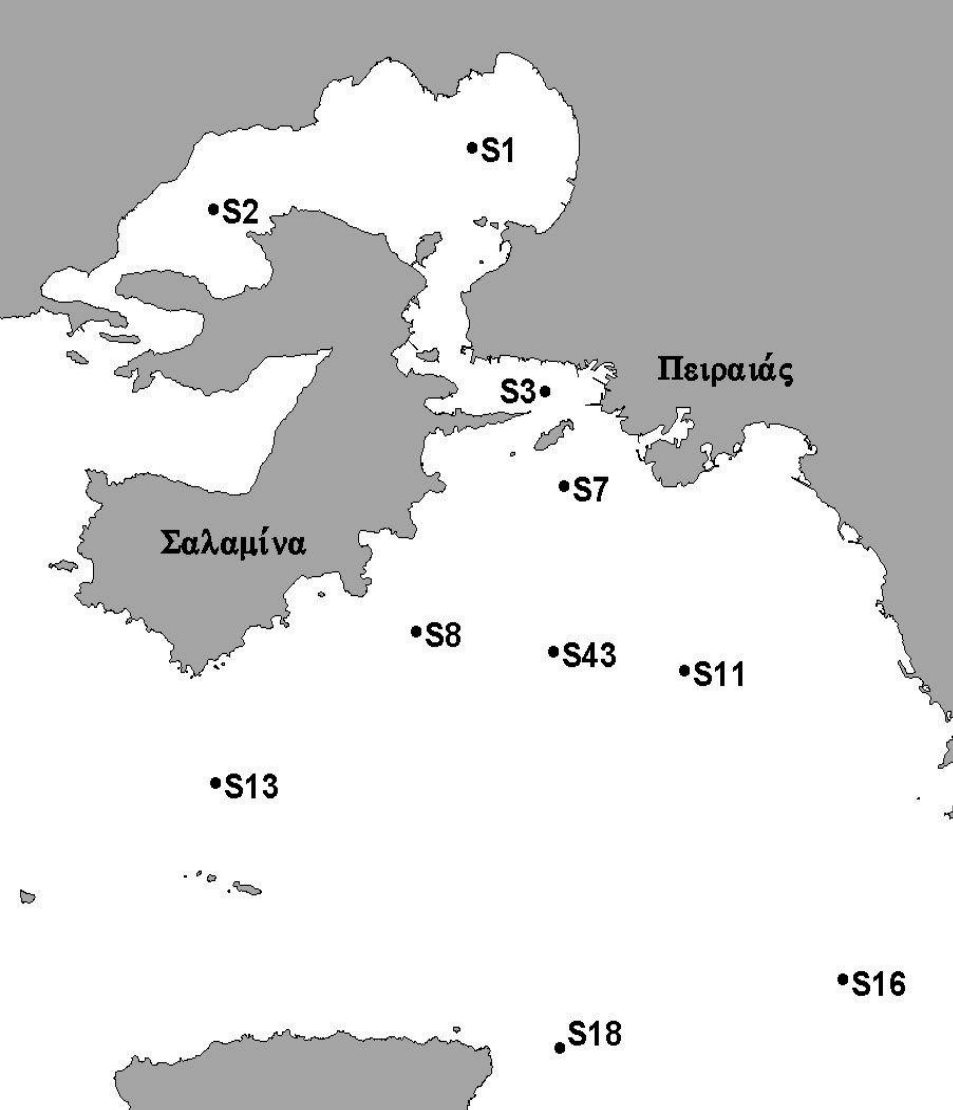
ΣΥΣΚΕΥΗ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑΣ ΙΖΗΜΑΤΩΝ



Η καλύτερη μέθοδος για τη συντήρηση των δειγμάτων νερού ή ιζήματος που θα χρησιμοποιηθούν για τη μέτρηση του οργανικού άνθρακα είναι η κατάψυξη.









ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΟΡΓΑΝΙΚΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ

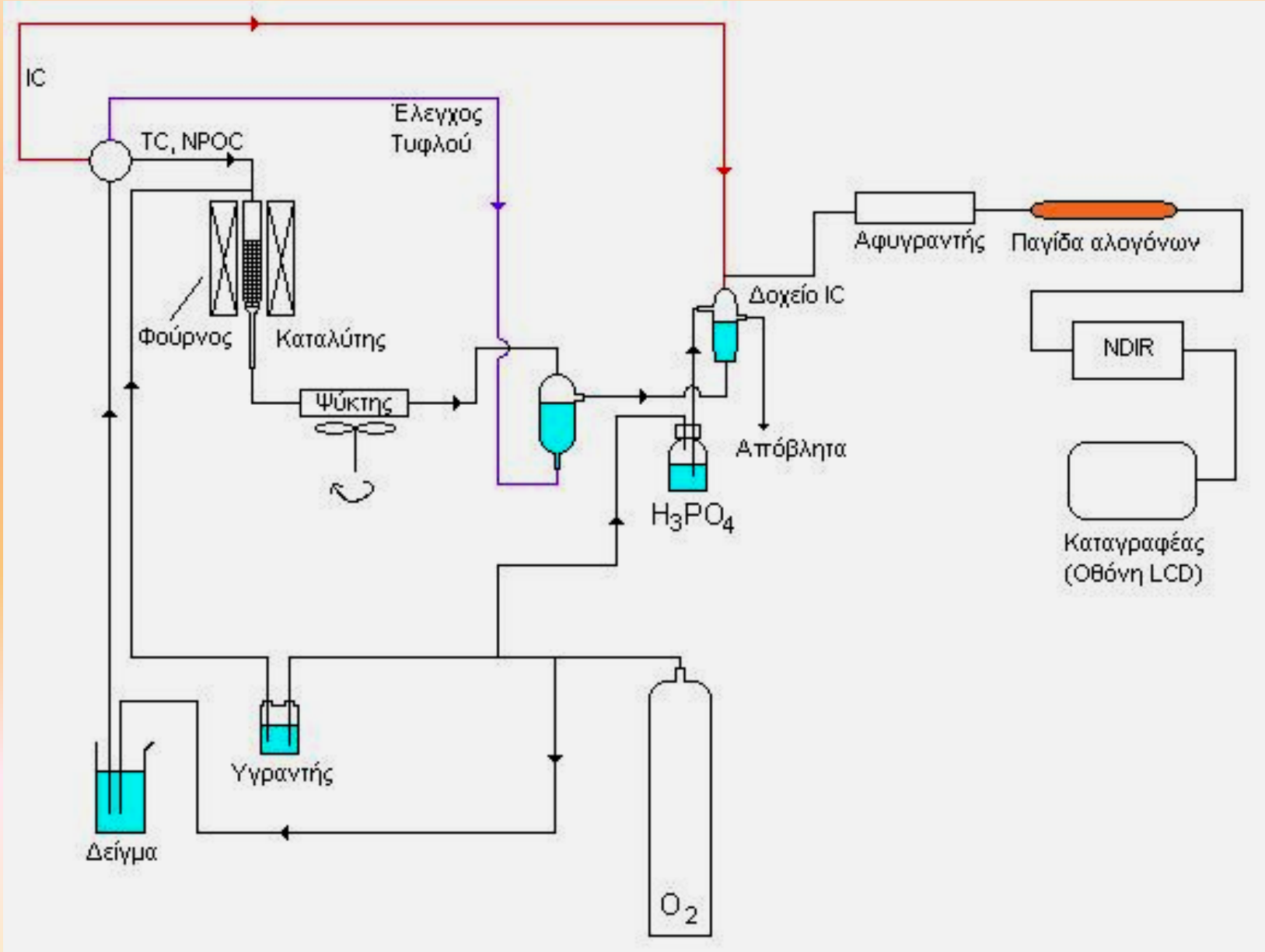
Οι περισσότερες μέθοδοι προσδιορισμού του οργανικού άνθρακα στοχεύουν στη ποσοτική μετατροπή όλων των οργανικών ενώσεων σε CO₂ και επακόλουθη μέτρησή του συνήθως φασματοφωτομετρικά στην υπέρυθρη περιοχή.

Οι κύριες μέθοδοι προσδιορισμού του DOC βασίζονται σε:

✓ Χρήση ισχυρού οξειδωτικού σε όξινο περιβάλλον (K₂Cr₂O₇, HClO₄, KMnO₄). Καθώς η περιεκτικότητα της θάλασσας σε οργανικές ουσίες είναι πολύ μικρή ώστε να υπάρξει ακριβής ογκομετρική μέτρηση του καταναλωθέντος οξειδωτικού, μετράται το παραγόμενο CO₂. Τα Cl⁻ παρεμποδίζουν σημαντικά.

✓ Οξείδωση των οργανικών ουσιών με χρήση υπεριώδους ακτινοβολίας. Για καλύτερα αποτελέσματα μπορεί στο δείγμα να προστεθεί μια μικρή ποσότητα H₂O₂ ή άλλου οξειδωτικού. Η μέθοδος είναι απλή δεν απαιτεί αντιδραστήρια και δίνει πολύ καλά αποτελέσματα. Το παραγόμενο CO₂ οδηγείται σε φασματοφωτόμετρο υπέρυθρου.

Οξείδωση οργανικού άνθρακα σε υψηλή θερμοκρασία (>900°C) σε ρεύμα O₂. Το παραγόμενο CO₂ μετρίεται φασματοφωτομετρικά (IR).



ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ Ο.Σ. ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ

ΑΡΧΗ ΜΕΘΟΔΟΥ: Οξειδωση του οργανικού άνθρακα με $K_2Cr_2O_7$ και π. H_2SO_4 . Η ποσότητα του $K_2Cr_2O_7$ που καταναλώνεται προσδιορίζεται, με οπισθογκομέτρηση της περίσσειάς του με διάλυμα $Fe(II)$. Ως δείκτης χρησιμοποιείται η φερροΐνη.

- ✓ Η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιηθεί χωρίς προκατεργασία του ιζήματος για την απομάκρυνση των ανόργανων ανθρακικών αλάτων.
- ✓ Παρεμπόδιση υπάρχει μόνο από μεγάλη ποσότητα Cl^- , τα οποία οξειδώνονται από το $K_2Cr_2O_7$. Η αντίδραση οξειδωσης του $K_2Cr_2O_7$ σε όξινο περιβάλλον είναι:



- ✓ Το ίζημα πρέπει να ξηρανθεί σε σχετικά χαμηλή θερμοκρασία ($30-40^\circ C$) να κονιοποιηθεί και να ομογενοποιηθεί. Χρήσιμο είναι ιδίως σε περίπτωση όπου το ίζημα είναι υδαρές, να απομακρυνθεί πριν από την ξήρανση το "εσωτερικό" νερό του ιζήματος με φυγοκέντρηση ή εφαρμογή πιέσεως και να προσδιοριστεί και σ' αυτό ο οργανικός άνθρακας.

ΟΓΚΟΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ Ο.Σ. ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ

1. Ζυγίζονται 0,2-0,4 g ιζήματος σε κάθε μια από τις δύο κωνικές φιάλες
2. προστίθεται 10 mL $K_2Cr_2O_7$ με σιφώνιο, ανακίνηση
3. Προστίθεται 20 mL H_2SO_4 (1:1) με κύλινδρο, ανακίνηση
4. 15 min αναμονή προκειμένου να ολοκληρωθεί η αντίδραση

5. Προστίθενται +
- | | |
|---|-----------------------------|
| { | 70 mL νερό |
| | 10 mL H_3PO_4 |
| | 0,2g NaF |
| | 15 σταγόνες δείκτη φερροΐνη |

6. Ογκομέτρηση με $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$.

Αλλαγές χρώματος:

Πορτοκαλί-λαδί → πράσινο-λαδί → σε πράσινο λαμπερό → κόκκινο

✓ 2 επαναλήψεις

7. Εκτέλεση τυφλού προσδιορισμού

✓ Προστίθενται μόνο τα αντιδραστήρια ($K_2Cr_2O_7$ και H_2SO_4) και 100 mL νερό πριν το H_3PO_4 και το NaF

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑΣ Ο.Σ. ΣΕ ΙΖΗΜΑΤΑ

Η περιεκτικότητα του ιζήματος σε οργανικό άνθρακα (% w/w) υπολογίζεται από τον τύπο:

$$\% \text{ ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ} = \frac{V \times [1-(T/T_s)] \times 0.003 \times N \times 100}{W}$$

όπου:

- **V:** Ο όγκος του $K_2Cr_2O_7$ που προστέθηκε
- **N:** Η κανονικότητα του $K_2Cr_2O_7$
- **T:** Ο όγκος του $Fe(II)$ που καταναλώθηκε κατά την ογκομέτρηση
- **T_s:** Ο όγκος του $Fe(II)$ που καταναλώθηκε κατά την ογκομέτρηση του τυφλού
- **W:** Το βάρος του ιζήματος σε g
- **0.003 = 12/4000:** το ισοδύναμο βάρος του C σε meq

ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Ποια είναι η αναλογία ανόργανου / οργανικού άνθρακα στα θαλάσσιο νερά και στα ιζήματα?
2. Σε ποιες περιπτώσεις ή περιοχές ο λόγος είναι μεγάλος και σε ποιες μικρός ?
3. Αναφέρατε χαρακτηριστικές κατηγορίες οργανικών ουσιών που περιλαμβάνονται στον οργανικό άνθρακα (α) των ανοικτών θαλασσών και (β) των ρυπασμένων παράκτιων περιοχών?

Τέλος

Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημειώματα

Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.

Έχουν προηγηθεί οι κάτωθι εκδόσεις:

- Έκδοση διαθέσιμη εδώ <http://eclass.uoa.gr/courses/CHEM162/>



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Μιχαήλ Σκούλλος, Εμμανουήλ Δασενάκης 2015. Μιχαήλ Σκούλλος, Εμμανουήλ Δασενάκης. «Χημική Ωκεανογραφία. Ενότητα 2: Προσδιορισμός οργανικού άνθρακα σε θαλάσσια ιζήματα». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <http://opencourses.uoa.gr/courses/NOC83/>



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.



Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/3)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

Εικόνες/Σχήματα/Διαγράμματα/Φωτογραφίες

Εικόνες 1-2-3-4: Μορφές θαλάσσιου πυθμένα. Copyrighted.

Εικόνα 5: Copyrighted.

Εικόνα 6: A diagram of the chemical reaction that leads to ocean acidification with the introduction of carbon dioxide, CO₂, into the ocean. Copyrighted.

<http://www.energy-without-carbon.org/sites/default/files/ocean%20carboncycle.jpg>

Εικόνα 7: Ισοζύγιο ωκεάνιου άνθρακα. Copyrighted.

Εικόνα 8: Petersen Grab. Copyrighted.

<http://www.marinebio.net/marinescience/01intro/toimg/pgrab.jpg>



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/3)

Εικόνα 9: Δείγμα. Copyrighted.

Εικόνα 10: Copyrighted.

Εικόνα 11: Sampling devices. Copyrighted.

http://geologie.mnhn.fr/Collection_Marine/moyens_mer/Carottage.GIF

Εικόνα 12: Slicing a 5-centimeter long subsample from a core for laboratory analysis. Copyrighted.

http://1.bp.blogspot.com/_L3sNLmoKUI4/S6BmuNEaoZI/AAAAAAAAAEnA/EuAzv633tvE/s320/coring.jpg

Εικόνες 13-14-15: Χάρτες Σαρωνικού με θέσεις δειγματοληψίας. Copyrighted.

Εικόνα 16: Δορυφορικός χάρτης. Copyrighted.

Εικόνα 17: Copyrighted.



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (3/3)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

Πίνακες

Πίνακας 1: Πηγές και κατανομή των ιζημάτων. Copyrighted.

Πίνακας 2: Κατάταξη και διάμετρος κόκκων του ιζήματος. Copyrighted.

Πίνακας 3: Major classes of organic compounds in soil. Copyrighted.

