



Σύμπλεξη του χαλκού στην
ατμοσφαιρική κατακρίμνηση
παράκτιων περιοχών

Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης

Άννα Μακαρώνα

Εργαστήριο Χημείας
Περιβάλλοντος
Τμήμα Χημείας

Διατμηματικό Π.Μ.Σ.
Ωκεανογραφίας και
Διαχείρισης Θαλασσίου
Περιβάλλοντος

Αθήνα
2012



Διατμηματικό Π.Μ.Σ.
Ωκεανογραφίας και Διαχείρισης
Θαλασσίου Περιβάλλοντος

Ερευνητική Εργασία Διπλώματος Ειδίκευσης

Σύμπλεξη του χαλκού στην ατμοσφαιρική κατακρίμνηση παράκτιων περιοχών

Άννα Μακαρώνα
Α.Μ. 21012

Τριμελής Εξεταστική Επιτροπή:
Σκούλλος Μιχαήλ, Καθηγητής (Επιβλέπων)
Δασενάκης Εμμανουήλ, Καθηγητής
Ρούσσης Βασίλειος, Καθηγητής

Αθήνα
Ιούλιος, 2012

Περίληψη

Οι μορφές υπό τις οποίες υφίσταται ο χαλκός στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον συμμετέχουν σε πολλές και σημαντικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και αποτελούν σημαντικό μηχανισμό ελέγχου της βιογεωχημείας άλλων μετάλλων. Στην εργασία αυτή προσδιορίστηκε η σύμπλεξη του χαλκού σε δείγματα βρόχινου νερού με τη χρήση της διαφορικής παλμικής ανοδικής αναδιαλυτικής βολταμετρίας (DPASV), από την οποία προκύπτει η ύπαρξη 1:1 συμπλόκων ιόντων χαλκού υποκαταστατών. Τα δείγματα βρόχινου νερού συλλέχθηκαν κατά την περίοδο βροχοπτώσεων (Σεπτέμβριος 2011 - Μάιος 2012) σε τέσσερις διαφορετικούς σταθμούς δειγματοληψίας οι οποίοι βρίσκονται σε μικρή απόσταση από τη θάλασσα, δύο από τους οποίους στο νομό Αττικής (Αθήνα, Ελευσίνα) και δύο στο νησί της Κρήτης (Ηράκλειο, Λιγόρτυνος). Η συμπλεκτική ικανότητα των ιόντων χαλκού των δειγμάτων βρόχινου νερού κυμάνθηκε μεταξύ 0.07 και 1.9 μM . Οι φαινόμενες σταθερές σχηματισμού ($\log K_{\text{app}}$) που προσδιορίστηκαν κυμαίνονταν μεταξύ 6.5 – 9.6. Οι πηγές των οργανικών υποκαταστατών στα δείγματα είναι πολλαπλές, καθώς στο Ηράκλειο επικρατεί το θαλάσσιο αερόλυμα, στη Λιγόρτυνο ένας συνδυασμός τοπικής σκόνης και θαλασσίου αερολύματος και στην Ελευσίνα κυρίως βιομηχανικές εκπομπές. Μεταξύ των πηγών αυτών, οι οργανικοί υποκαταστάτες χερσαίας φυσικής προέλευσης εμφανίζουν ιδιαίτερη σημασία.

Θεματική Περιοχή: Χημική Ωκεανογραφία

Λέξεις-κλειδιά: Συμπλεκτική ικανότητα χαλκού, σύμπλεξη βαρέων μετάλλων, ατμοσφαιρικός χαλκός, βρόχινο νερό, οργανικό υλικό, ατμοσφαιρική κατακρίμνηση

Abstract

Copper speciation is implicated in many important atmospheric redox reaction and constitutes an important control mechanism of the biogeochemistry of other metals. Complexation of copper was measured in rainwater samples by the method of differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV), which presumes the existence of 1:1 copper ion-ligand complexes. The rainwater samples were collected during the rainy period (September 2011 - May 2012) in four sampling stations located at a small distance from the sea, two of which at Attiki prefecture (Athens, Elefsina) and two at Crete island (Heraklio, Ligortynos). The complexing capacity of copper ions in the rainwater samples ranged between 0.07 and 1.9 μM . Apparent stability constants ($\log K_{\text{app}}$) determined were in the range of 6.5 – 9.6. The sources of organic ligands in the samples are multiple, as marine aerosol prevails in Heraklion, a combination of local dust and marine aerosol in Ligortinos, whereas Elefsina is characterized by industrial emissions. Among these sources organic ligands of natural terrestrial origin are of great importance.

Subject Area: Chemical Oceanography

Keywords: Copper complexing capacity, heavy metals complexation, atmospheric copper, rainwater, organic matter, atmospheric precipitation

Ευχαριστίες

Τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου θα ήθελα να απευθύνω στον Καθηγητή κ. Μιχαήλ Σκούλλο πρωταρχικά για την ανάθεση του θέματος και στον Καθηγητή κ. Μάνο Δασενάκη για τη δυνατότητα που μου παρείχαν να αποκομίσω σημαντικές γνώσεις και εμπειρίες στον κλάδο της Χημικής Ωκεανογραφίας. Θερμά ευχαριστώ επίσης τον Καθηγητή κ. Βασίλη Ρούσση για τη συμμετοχή του στην τριμελή εξεταστική επιτροπή.

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

Επιπλέον ευχαριστώ θερμά το Διδακτορικό Φοιτητή Δημήτρη Αμπατζόγλου (Ελευσίνα), τους Κων/νο και Άννα Ασκορδαλάκη (Λιγόρτυνος) καθώς και τους Μηνά Μακαρώνα και Ασκορδαλάκη Βάσω (Ηράκλειο) για την πολύτιμη συνδρομή τους σε όλες τις δειγματοληψίες βρόχινου νερού.

Περιεχόμενα

		Σελ.
	Κατάλογος Σχημάτων	9
	Κατάλογος Εικόνων	10
	Κατάλογος Πινάκων	10
ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ		
Κεφάλαιο	1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	11
Κεφάλαιο	2. Η ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ	13
	2.1. Ο υδρολογικός κύκλος	13
	2.2. Αλληλεπιδράσεις ατμόσφαιρας-ύδατος	14
	2.3. Υγρή ατμοσφαιρική κατακρίμνηση	15
	2.3.1 Χημική σύσταση βρόχινου νερού	16
	2.3.2. Κύρια κατιόντα του βρόχινου νερού	16
	2.3.3. Κύρια ανιόντα του βρόχινου νερού	17
	2.4 Όξινη βροχή	18
	2.4.1. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις όξινης βροχής	19
Κεφάλαιο	3. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	21
	3.1. Μέταλλα στο θαλάσσιο περιβάλλον	22
	3.2. Μέταλλα στην ατμόσφαιρα	22
	3.3. Χαλκός	23
	3.4. Τοξικότητα χαλκού	24
Κεφάλαιο	4. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΣΥΜΠΛΕΞΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	26
	4.1. Συμπλεκτική ικανότητα μετάλλων	26
	4.2. Υποκαταστάτες μετάλλων στην ατμόσφαιρα	29
	4.2.1. Υποκαταστάτες χαλκού στην ατμόσφαιρα	29
	4.3. Διαλυτή οργανική ύλη στην ατμόσφαιρα	30
	4.4. Επιφανειακά ενεργές ενώσεις στην ατμόσφαιρα	31
	4.5. Συμπλεκτική ικανότητα χαλκού	32
Κεφάλαιο	5. ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ	35
	5.1. Εισαγωγή - Ορολογία	35
	5.2. Βολταμμετρικές τεχνικές	35
	5.2.1. Βολταμμετρικά διαγράμματα	37
	5.3. Πολαρογραφία	39
	5.3.1. Οργανολογία πολαρογραφίας	42
	5.3.2. Παράγοντες που επιδρούν στο πολαρογραφικό ρεύμα	44
	5.3.2.1. <i>Επίδραση συμπλεκτικών αντιδραστηρίων επί του $E_{1/2}$</i>	45
	5.3.2.2. <i>Επίδραση του pH επί του $E_{1/2}$</i>	45
	5.3.2.3. <i>Επίδραση του οξυγόνου</i>	46
	5.3.2.4. <i>Πολαρογραφικά μέγιστα και συμπίεστές τους</i>	47
	5.3.3. Πολαρογραφικές μέθοδοι ποσοτικής ανάλυσης	47
	5.3.4. Εφαρμογές πολαρογραφίας	49
	5.3.4.1. <i>Εφαρμογές πολαρογραφίας στην ποσοτική ανάλυση</i>	49
	5.3.5. Παραλλαγές κλασικής πολαρογραφίας	49

5.3.5.1.	<i>Παλμικές μέθοδοι</i>	50
5.3.5.2.	<i>Μέθοδοι εναλλασσόμενου ρεύματος</i>	52
5.3.5.3.	<i>Αναδιαλυτικές μέθοδοι</i>	53
5.3.6.	Προσδιορισμός συμπλεκτικής ικανότητας ιόντων χαλκού στα φυσικά ύδατα	57

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο	6.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	59
	6.1.	Περιοχές δειγματοληψίας	59
	6.2.	Δειγματοληψία	61
	6.3.	Μεθοδολογία-προσδιορισμοί	61
	6.3.1.	Φυσικοχημικές παράμετροι	62
	6.3.2.	Ολικός οργανικός και ανόργανος άνθρακας	62
	6.3.3.	Ανόργανα ιόντα	62
	6.3.4.	Ολικός χαλκός	63
	6.3.5.	Συμπλεκτική ικανότητα χαλκού και σταθερά σχηματισμού ιόντων χαλκού	63
Κεφάλαιο	7.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	67
	7.1.	Μετεωρολογικά δεδομένα	67
	7.2.	Φυσικοχημικές παράμετροι	69
	7.3.	Ολικός οργανικός και ανόργανος άνθρακας	70
	7.4.	Ανόργανα ιόντα	72
	7.5.	Συμπλεκτική ικανότητα ιόντων χαλκού, ολικός και ευκίνητος χαλκός, σταθερά σχηματισμού Κ	77
	7.6.	Ανάλυση συσχετίσεων	82
	7.7.	Συζήτηση	85
	7.8.	Συμπεράσματα	86
Κεφάλαιο	8.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	87

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα	Σελ.
2.1	13
5.1.	38
5.2.	41
5.3.	58
6.1.	59
6.2.	64
6.3.	66
6.4.	66
7.1.	69
7.2.	69
7.3.	70
7.4.	70
7.5.	71
7.6.	71
7.7.	72
7.8.	72
7.9.	73
7.10.	74
7.11.	74
7.12.	74
7.13.	75
7.14.	75
7.15.	75
7.16.	76
7.17.	76

Σχήμα		Σελ.
7.18.	Συγκεντρώσεις CuCC και TCu σε όλα τα δείγματα βρόχινου νερού που συνελέγησαν από την περιοχή των Αθηνών	79
7.19.	Συγκεντρώσεις CuCC και TCu σε όλα τα δείγματα βρόχινου νερού που συνελέγησαν από την περιοχή της Ελευσίνας	79
7.20.	Συγκεντρώσεις CuCC και TCu σε όλα τα δείγματα βρόχινου νερού που συνελέγησαν από την περιοχή του Ηρακλείου	80
7.21.	Συγκεντρώσεις CuCC και TCu σε όλα τα δείγματα βρόχινου νερού που συνελέγησαν από την περιοχή της Λιγορτύνου	80
7.22.	Συσχέτιση μεταξύ CuCC και ύψους βροχής για την περιοχή των Αθηνών και την περιοχή του Ηρακλείου	82
7.23.	Συσχετίσεις μεταξύ των παραμέτρων CuCC-pH, CuCC-Αγωγιμότητα, CuCC-TOC και CuCC-IC για το σύνολο των δειγμάτων από όλες τις περιοχές δειγματοληψίας που μελετήθηκαν	83-84

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα		Σελ.
2.1.	Ο υδρολογικός κύκλος	14
2.2.	Τα στρώματα της ατμόσφαιρας	15
2.3.	Οι επιπτώσεις της όξινης βροχής στο μνημείο του Παρθενώνα	20
2.4.	Οι επιπτώσεις της όξινης βροχής στο μνημείο του Παρθενώνα	20
2.5.	Η επίδραση της όξινης βροχής σε μνημείο του εξωτερικού	20
6.1.	Περιοχή δειγματοληψίας βρόχινου νερού από την περιοχή των Αθηνών και της Ελευσίνας	59
6.2.	Περιοχή δειγματοληψίας βρόχινου νερού από την περιοχή του Ηρακλείου και της Λιγορτύνου	60
6.3.	Ηλεκτροχημικός αναλυτής ECO-CHEMIE συνδεδεμένος με κυψελίδα μέτρησης τριών ηλεκτροδίων της Metrohm	64

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας		Σελ.
2.1.	Σύγκριση μεταξύ των ποτάμιων και ατμοσφαιρικών εισροών στους παγκόσμιους ωκεανούς	15
5.1.	Διάφορες τεχνικές, μορφή δυναμικού σάρωσης, ταχύτητα, ελάχιστος διαχωρισμός, κατώτατο όριο προσδιορισμού και τυπική μορφή πολαρογραφήματος	51
5.2.	Τιμές συμπλεκτικής ικανότητας χαλκού που έχουν ληφθεί με διαφορετικές βολταμμετρικές τεχνικές για διαφορετικής φύσης υδατικά δείγματα	58
7.1.	Μετεωρολογικά στοιχεία των περιστατικών βροχόπτωσης στις πόλεις των Αθηνών και του Ηρακλείου	68
7.2.	Τιμές λόγων των κυριότερων ιόντων στα δείγματα βρόχινου νερού και αντίστοιχες τιμές για το θαλασσινό νερό	77
7.3.	Μέσες τιμές, τυπικές αποκλίσεις, διάμεσοι και ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 80% για το σύνολο των παραμέτρων που εξετάστηκαν στα δείγματα βρόχινου νερού από όλες τις περιοχές δειγματοληψίας	81

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ατμόσφαιρα είναι μια από τις βασικές οδούς διά των οποίων τα μεταλλικά ιόντα όπως ο Pb^{2+} , ο Zn^{2+} , ο Ag^{2+} , ο Hg^{2+} , το Cd^{2+} και ο Cu^{2+} εισέρχονται στα υδάτινα συστήματα (Jickells, 1995). Στην ατμόσφαιρα τα ιχνημέταλλα, ως ελεύθερα μεταλλικά ιόντα, συμμετέχουν στην κατάλυση ατμοσφαιρικών αντιδράσεων όπως η οξειδωση του SO_2 , η παραγωγή των ριζών του OH^\cdot και ο κύκλος του Fe (Graedel et al., 1985; Sedlak and Hoigné, 1993).

Ο διαλυτός οργανικός άνθρακας (DOC) που περιέχεται στη θαλάσσια και την ηπειρωτική βροχή (Willey et al., 2000) καθώς και στο αερόλυμα (Jacobson et al., 2000; Willey et al., 2000) είναι πιθανόν να σχηματίζει σύμπλοκα με ιχνημέταλλα και ιδιαίτερα με το $Cu(II)$ στα ατμοσφαιρικά σταγονίδια (Spokes et al., 1996; Witt et al., 2007). Ως εκ τούτου η παρουσία των μετάλλων στην ατμόσφαιρα επηρεάζεται από εκείνη του οργανικού άνθρακα. Η παρουσία θαλάσσιας και χερσαίας προέλευσης DOC στο νερό της βροχής υποδηλώνει την ανταλλαγή άνθρακα, μέσω της κατακρίμνησης, μεταξύ χέρσου και θάλασσας, ειδικά σε παράκτιες περιοχές (Avery et al., 2006). Ο βιογεωχημικός κύκλος των ενώσεων του άνθρακα επηρεάζεται σημαντικά από την κατανομή τους στα διάφορα τμήματα του υδρολογικού κύκλου όπως η ατμόσφαιρα, η κατακρίμνηση, η θάλασσα αλλά και το επιφανειακό μικροφίλμ της. Τα τμήματα αυτά περιέχουν διαφορετικές μακρο- και μικροσυνιστώσες, οι οποίες αλληλεπιδρούν με τις ενώσεις του άνθρακα και επηρεάζουν την οξειδωτική κατάσταση των ατόμων του ή/και προωθούν το μετασχηματισμό και τις χημικές αντιδράσεις των ενώσεων αυτών, π.χ. το σχηματισμό συμπλόκων με ιχνημέταλλα και οργανικά στις κατακρημνίσεις (Okochi and Brimbelcombe, 2002; Plavšić et al., 2008).

Το θαλάσσιο αερόλυμα σχηματίζεται από τη δράση των ανέμων στην επιφάνεια της θάλασσας, η οποία καλύπτεται από ένα οργανικό φιλμ πάχους 1-1000 μm . Το επιφανειακό αυτό φιλμ είναι πιθανόν να επηρεάσει διεργασίες όπως η μεταφορά ατμοσφαιρικών αερίων και ρύπων μέσω της διεπιφάνειας, η ενεργοποίηση πυρήνων νεφών, η πρόσληψη υδρόφοβων ενώσεων καθώς και το ρυθμό, το μηχανισμό και τα προϊόντα χημικών αντιδράσεων (Donaldson and Vaida, 2006). Το επιφανειακό μικροφίλμ σχηματίζεται από διαφορετικές οργανικές ενώσεις όπως υδατάνθρακες, πρωτεΐνες, λιπίδια, τασιενεργές ουσίες, ρύπους και άλλα οργανικά κατάλοιπα (Liss and Duce, 1997; del Vento and Dachs, 2007). Το ηπειρωτικό αερόλυμα, είτε βιογενούς είτε ανθρωπογενούς προέλευσης, περιέχει διαλυτά και αδιάλυτα οργανικά συστατικά (McDowell et al., 1990; Chebbi and Carlier, 1996; Zappoli et al., 1999; Decesari et al., 2000, 2001; Fuzzi et al., 2001; Krivácsy et al., 2008).

Μεταξύ των οργανικών ουσιών που διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στις ατμοσφαιρικές διεργασίες συγκαταλέγονται οι επιφανειακά ενεργές ενώσεις (Surface Active Substances-SAS), οι οποίες μπορούν να σχηματίσουν μονομοριακά φιλμ στη διεπιφάνεια αέρα-ύδατος και να επηρεάσουν έτσι τις

διεπιφανειακές ιδιότητες των ατμοσφαιρικών σταγονιδίων. Αντίστοιχα οι χουμικές ενώσεις που απαντούν στο φυσικό περιβάλλον έχουν την τάση να σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με μεταλλικά ιόντα και είναι πιθανόν να προκύψουν ποικίλες διεργασίες μέσα στα σταγονίδια των νεφών που περιέχουν τις ουσίες αυτές (Facchini, 2001).

Η οργανική σύμπλεξη του Cu συμμετέχει στον έλεγχο της συμπεριφοράς του στην ατμόσφαιρα. Κατ'επέκταση η ύπαρξη οργανικού φορτίου στην ατμόσφαιρα και η συμπλεκτική του δράση ως προς το χαλκό μπορεί να επηρεάσουν αβαθή, παράκτια συστήματα, που αποτελούν αποδέκτες της ατμοσφαιρικής κατακρίμνησης.

Οι εργασίες που έχουν δημοσιευθεί μέχρι στιγμής σχετικά με τη σύμπλεξη του Cu από οργανικούς υποκαταστάτες σε συστήματα θαλασσών, λιμνών και ποταμών είναι πολυάριθμες, σε αντίθεση με τις λιγοστές που αφορούν την ατμοσφαιρική κατακρίμνηση (Witt and Jickells, 2005; Witt et al., 2007; Plavšić et al., 2008; Orlović-Leko et al., 2009). Στην παρούσα εργασία μελετάται για πρώτη φορά σε ελληνικό επίπεδο η σύμπλεξη ιόντων Cu από οργανικούς υποκαταστάτες στην ατμοσφαιρική κατακρίμνηση. Για λόγους σύγκρισης οι μετρήσεις της συμπλεκτικής ικανότητας των ιόντων Cu μέσω Διαφορικής Παλμικής Ανοδικής Αναδιαλυτής Βολταμμετρίας (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry-DPSAV) πραγματοποιούνται σε δείγματα διαδοχικών βροχοπτώσεων που έλαβαν χώρα καθ'όλη τη διάρκεια της βρόχινης περιόδου μεταξύ Σεπτεμβρίου 2011 και Μαΐου 2012, σε τέσσερις διαφορετικές μεταξύ τους τοποθεσίες οι οποίες εντοπίζονται σε μέγιστη απόσταση 10 km από τη θάλασσα. Αναλυτικά, πρόκειται για την πόλη των Αθηνών (Καματερό, αστική περιοχή), την πόλη της Ελευσίνας (αστική-βιομηχανική περιοχή), την πόλη του Ηρακλείου Κρήτης (αστική περιοχή) και τέλος μια αγροτική περιοχή στο χωριό Λιγόρτυνος, στη Ν.Κρήτη.

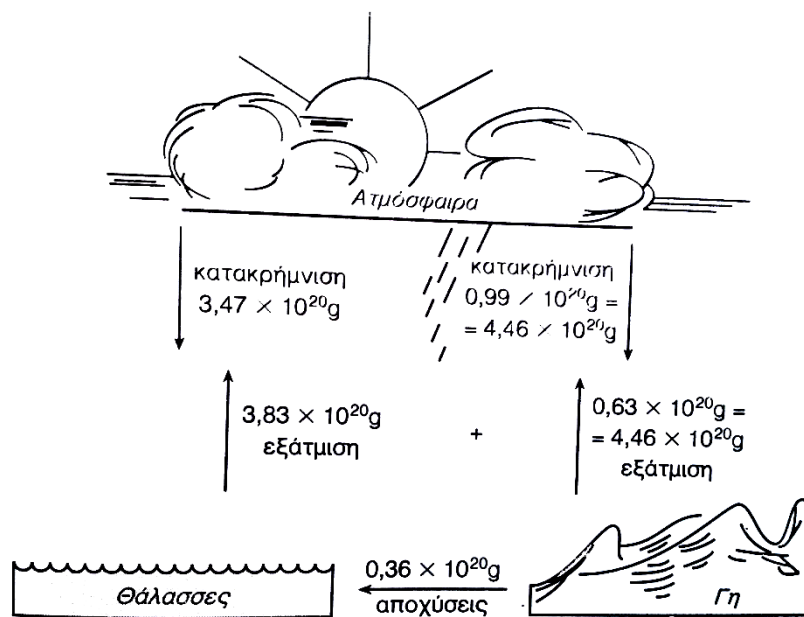
Παράλληλα εξετάστηκε η σύσταση του βρόχινου νερού στα δείγματα που προαναφέρθηκαν και συγκεκριμένα οι φυσικοχημικές παράμετροι του pH και της αγωγιμότητας, ο ολικός οργανικός άνθρακας (TOC), ο ανόργανος άνθρακας (IC), ο ολικός Cu (TCu) και τα βασικά ανιόντα (F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-}) και κατιόντα (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) του βρόχινου νερού.

2. Η ΠΑΡΟΥΣΙΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

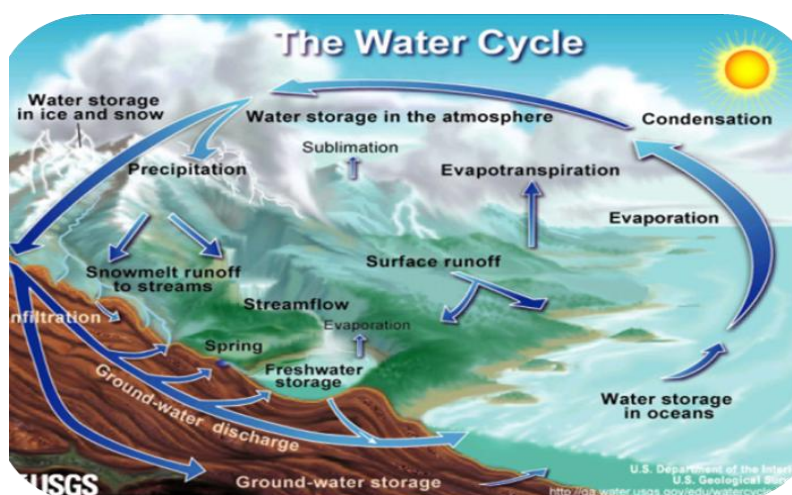
2.1. Ο υδρολογικός κύκλος

Η υδρόσφαιρα παραμένει σταθερή στις μετεωρολογικές χρονικές κλίμακες, χωρίς όμως να λαμβάνονται υπόψη οι πολύ αργές κλιματικές αλλαγές. Η αρχή του υδρολογικού κύκλου καθορίζεται από την εξάτμιση του ύδατος από τους ωκεανούς, τις λίμνες κ.α. αλλά και μέσω της διαπνοής από τα φύλλα και τον κορμό των φυτών, η οποία μπορεί να φτάσει το 10% του συνολικού εξεαμιζόμενου ύδατος. Η μετατροπή του υγρού ύδατος σε υδρατμούς πραγματοποιείται είτε μέσω θέρμανσης από την ηλιακή ακτινοβολία είτε μέσω των ανέμων.

Ο υδρολογικός κύκλος περιλαμβάνει την κυκλική αλληλουχία διεργασιών όπως η εξάτμιση, η μεταφορά των υδρατμών, η κατακρήμνιση σε θάλασσα και ξηρά και η απορροή προς τη θάλασσα. Ο κύκλος περιλαμβάνει μια χρονική διάσταση, σύμφωνα με την οποία παρατηρείται αυξημένη κατακρήμνιση ή εξάτμιση ανάλογα με την εποχή και μια χωρική, η οποία εξαρτάται από την ανισοκατανομή στον πλανήτη των ωκεανών και των δασών, που ευθύνονται για τις βροχοπτώσεις. Ως εκ τούτου τα ποσοστά βροχόπτωσης-εξάτμισης σε διάφορες περιοχές παγκοσμίως εμφανίζουν σημαντικές διακυμάνσεις (Scoullou, 1997).



Σχήμα 2.1. Ο υδρολογικός κύκλος με τις αντίστοιχες ποσότητες ύδατος που διακινούνται στα διάφορα τμήματά του (Scoullou, 1997)



Εικόνα 2.1. Ο υδρολογικός κύκλος (windows2universe.org)

2.2. Αλληλεπιδράσεις Ατμόσφαιρας-Ύδατος

Η ατμόσφαιρα είναι μια σημαντική ζώνη μεταφοράς ρύπων, ευαίσθητη όμως σε διαταραχές, καθώς αποτελεί μικρότερη «δεξαμενή» συγκρινόμενη με τη γη ή τους ωκεανούς και γι' αυτό το λόγο παρουσιάζει μικρότερους χρόνους παραμονής των στοιχείων. Η ατμόσφαιρα περιλαμβάνει 4 μηχανισμούς αυτοκαθαρισμού (Stumm and Morgan, 1996):

1. Τη μετατροπή ρύπων, μέσω χημικών αντιδράσεων, σε μη βλαβερές μορφές
2. Την απόπλυση μέσω της κατακρίμνησης (βροχή ή χιόνι) (Washout)
3. Τη δημιουργία υδροσταγόνων, στις οποίες οι ρύποι είτε προσροφώνται είτε λειτουργούν ως πυρήνες συμπύκνωσης (Snowout, Rainout)
4. Την ξηρή απόθεση μέσω των ανέμων

Οι τελευταίοι τρεις μηχανισμοί έχουν ως αποτέλεσμα τη μεταφορά των ρύπων στο έδαφος.

Οι ατμοσφαιρικές εισροές οι οποίες υπερβαίνουν κατά πολύ τα φυσικά επίπεδα, ως αποτέλεσμα της ανθρώπινης παρέμβασης (Church et al., 1990), καταλήγουν απ' ευθείας στην ωκεάνια ευφοτική ζώνη, ενώ αντίθετα οι εισροές των ποταμών υπόκεινται σε μετατροπές, λόγω των βιογεωχημικών διεργασιών στα εκβολικά και παράκτια ύδατα, πριν αναμειχθούν με τον ωκεανό (Jickells, 1995). Για παράδειγμα οι ατμοσφαιρικές εισροές αζωτούχων ενώσεων σε μια λεκάνη απορροής μπορεί να επηρεάσουν τις συνολικές, σταθερές ροές του αζώτου στα παράκτια ύδατα (Duce, 1991). Στην περίπτωση των ιχνημετάλλων οι καύσεις σε υψηλές θερμοκρασίες έχουν ως αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό της ατμόσφαιρας με μέταλλα (Church et al., 1990). Ταυτόχρονα οι ατμοσφαιρικές αυτές εκπομπές ενισχύουν το εύρος μεταφοράς των μετάλλων στην ατμόσφαιρα (Jickells, 1995).

Πίνακας 2.1. Σύγκριση μεταξύ ποτάμιων και ατμοσφαιρικών εισροών στον παγκόσμιο ωκεανό (Duce et al., 1991)

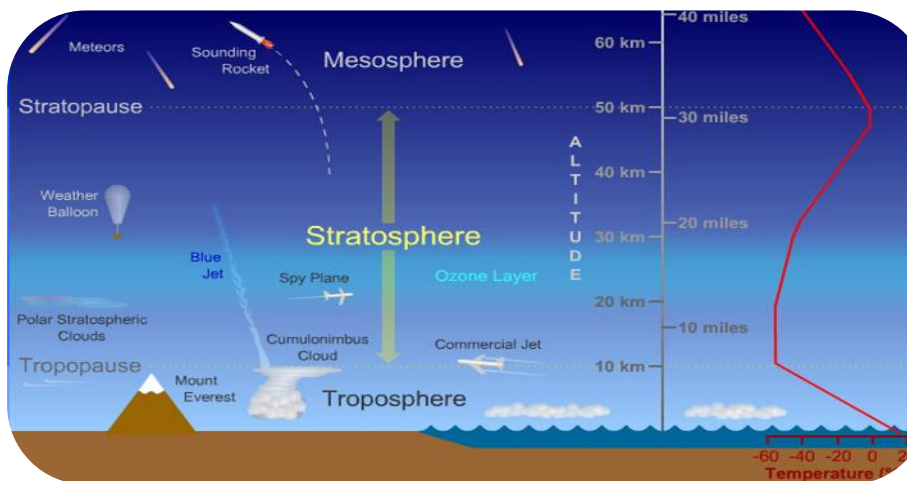
Στοιχείο	Ποτάμιες Εισροές ^a (10 ⁹ moles/yr)	Ατμοσφαιρικές Εισροές ^b (10 ⁹ moles/yr)
N	1500-3570	2140
Cd	0.0027	0.0036-0.0063
Cu	0.16	0.03-0.11
Ni	0.19	0.24-0.29
Fe	19.7	519
Pb	0.01	0.43
Zn	0.09	0.17-0.92

^aΔιαλυτά συστατικά, το σωματιδιακό υλικό θεωρείται πως έχει ήδη αποτεθεί στις παράκτιες περιοχές.

^bΟλική εισροή (διαλυτό+σωματιδιακό υλικό).

2.3. Υγρή Ατμοσφαιρική Κατακρίμνηση

Η θάλασσα είναι η βασική πηγή βροχοπτώσεων, καθώς μέρος του ύδατος των ωκεανών εξατμίζεται και οι υδρατμοί απορροφώνται από τα διερχόμενα ρεύματα αέρος (Bjerknes and Solberg, 1921). Ο υγρός αέρας ανέρχεται κατόπιν στην τροπόσφαιρα, ψύχεται και τελικά οι υδρατμοί συμπυκνώνονται και σχηματίζουν νέφη (Scoullou, 1997). Με την αύξηση του υψομέτρου μειώνεται η θερμοκρασία αλλά και η ικανότητα της ατμόσφαιρας να συγκρατεί τους υδρατμούς. Δηλαδή, με τη μετακίνηση μιας μάζας αέρα υψηλότερα ο αέρας θα ψυχθεί και είναι πιθανόν να κορεστεί σε υδρατμούς. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται μέχρι το ύψος των 10km από την επιφάνεια της θάλασσας (τροπόπαυση) (Εικόνα 2.2). Στην ζώνη αυτή ο αέρας είναι ιδιαίτερα ξηρός λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών και οι υδρατμοί που φτάνουν εκεί επιστρέφουν στην κατώτερη ατμόσφαιρα (τροπόσφαιρα) (Bjerknes and Solberg, 1921).



Εικόνα 2.2. Τα στρώματα της ατμόσφαιρας (theresilientearth.com)

Ο μέσος χρόνος παραμονής των υδρατμών στην ατμόσφαιρα είναι 11 ημέρες, χρονικό διάστημα μέσα στο οποίο η αέρια μάζα μπορεί να μεταφερθεί ακόμη και χιλιάδες χιλιόμετρα μακριά (Bjerknes

and Solberg, 1921). Η υγρασία είτε σε μορφή υδρατμών είτε σε μορφή νεφών μεταφέρεται από τους επικρατούντες ανέμους σε μεγάλες αποστάσεις και τελικά επιστρέφει στη γη μέσω της κατακρίμνησης. Όταν το νερό φτάσει στην επιφάνεια της γης μπορεί να εξατμιστεί, να εισχωρήσει στο έδαφος και να ενσωματωθεί στα υπόγεια ύδατα ή να οδηγηθεί στους ωκεανούς μέσω των ποταμών ή των ρευμάτων, απ' όπου ο κύκλος συνεχίζεται (Soullos, 1997).

Το πρώτο βήμα για τη δημιουργία των σταγόνων βροχής είναι η συμπύκνωση. Αρχικά τα σταγονίδια μπορεί να έχουν μέγεθος 5-10 μm και παραμένουν αιωρούμενα στον αέρα λόγω της ύπαρξης ρευμάτων. Η μετατροπή του υδρατμού σε υγρό απαιτεί το σχηματισμό μεσεπιφάνειας υγρού-αερίου ή στερεού-αερίου. Ο σχηματισμός της μεσεπιφάνειας αυτής αντιπροσωπεύει ένα ενεργειακό φράγμα, που επιβραδύνει τη διαδικασία. Τα πρώτα σταγονίδια που σχηματίζονται είναι μικρά (πυρήνες) και παρουσιάζουν μεγάλη επιφάνεια σε σχέση με τον όγκο τους. Το στάδιο αυτό διευκολύνεται από την παρουσία στερεής επιφάνειας (αερόλυμα). Με το σχηματισμό ενός κρυστάλλου πάγου ή μιας σταγόνας σε μια επιφάνεια, μειώνεται η μεσεπιφάνεια υγρού-αερίου ή στερεού-αερίου, με αποτέλεσμα να χαμηλώνει το ενεργειακό φράγμα. Ο σχηματισμός μιας σταγόνας βροχής προκύπτει από συγχώνευση σταγονιδίων μέχρι το μέγεθος των 1000 μm . Τα ρεύματα δεν μπορούν να συγκρατήσουν τις σταγόνες λόγω βάρους και έτσι η σταγόνα φτάνει στην επιφάνεια της γης (Bjerknes and Solberg, 1921).

2.3.1. Χημική σύσταση βρόχινου νερού

Η βροχή αποτελεί μείγμα διαλυμένων ουσιών με κυριότερα συστατικά της τα ιόντα Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ και NO_3^- . Η σύνθεση της βροχής σε μια περιοχή, μπορεί να ποικίλει σημαντικά με το χρόνο.

2.3.2. Κύρια κατιόντα του βρόχινου νερού

Το Ca είναι το 5^ο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της γης, φτάνοντας μέχρι και σε περιεκτικότητα 3.22%. Οι φυσικές μορφές του ασβεστίου περιλαμβάνουν τον ασβεστόλιθο (CaCO_3), το γύψο ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) και το φθορίτη (CaF_2). Χρησιμοποιείται στην παραγωγή ασβέστη, τούβλων, τσιμέντου, σμάλτου, υάλου, χρωμάτων, χάρτου και ζάχαρης.

Το Na είναι το 6^ο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της γης και αποτελεί περίπου το 2.6% αυτού. Το στοιχείο αυτό είναι από τα πιο άφθονα αλκαλιμέταλλα, δεν εμφανίζεται ελεύθερο στη φύση και πιο κοινή του ένωση είναι το κοινό αλάτι (NaCl). Χρησιμοποιείται σε βιομηχανίες υάλου, σαπώνων, χάρτου, υφασμάτων, χημικών, πετρελαίου και μετάλλων.

Το Κ είναι το 7^ο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της γης, φτάνοντας μέχρι το 2.4%, δεν υπάρχει ελεύθερο στη φύση, αλλά εντοπίζεται σε ενώσεις όπως ο καρναλίτης. Χρησιμοποιείται κυρίως ως λίπασμα.

Το Mg είναι το 8^ο πιο άφθονο στοιχείο στο φλοιό της γης. Στη φύση δεν υπάρχει ελεύθερο, αλλά εντοπίζεται κυρίως ως ορυκτό όπως ο μαγνητίτης και ο δολομίτης. Το Mg χρησιμοποιείται σε πυροτεχνικούς (ενίοτε και σε εμπρηστικούς) μηχανισμούς, σε πυρίμαχα σκεύη αλλά και σε φάρμακα (About.com-Chemistry). Το Ca και το Mg καταλήγουν φυσικά στα ύδατα, καθώς ρέουν μέσω ορυκτών αποθέσεων και πετρωμάτων και συνεισφέρουν στην ολική σκληρότητα του ύδατος (US EPA).

2.3.3. Κύρια ανιόντα του βρόχινου νερού

Το Cl βρίσκεται στη φύση σε διάφορες ενώσεις με πιο κοινές το NaCl, τον καρναλίτη και το συλβίτη. Χρησιμοποιείται για την παραγωγή υφασμάτων, χάρτου, χρωμάτων, βαφών, φαρμάκων, εντομοκτόνων, απολυμαντικών, τροφίμων, διαλυτών, πλαστικών και προϊόντων πετρελαίου.

Το F καταλήγει φυσικά στα ύδατα, βρίσκεται κυρίως στο ορυκτό φθορίτη και στον κρύολιθο, ενώ χρησιμοποιείται στην παραγωγή ουρανίου και αρκετών χημικών.

Το Br στη φύση βρίσκεται κυρίως στο θαλάσσιο περιβάλλον και σε υπεράλυρα ύδατα Απαντάται ως άλατα βρωμιδίου ή οργανικές ουσίες βρωμιδίου (Kurokama et al, 1986) και χρησιμοποιείται στην παραγωγή καθαριστικών, λευκαντικών, διαλυτών, αντιδραστηρίων, επιβραδυντικών φλόγας, φαρμάκων και υφασμάτων (About.com-Chemistry).

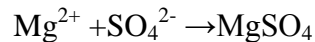
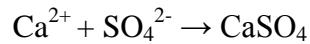
Τα νιτρικά ιόντα προέρχονται κυρίως από λιπάσματα νιτρικού καλίου (KNO_3) ή/και νιτρικού αμμωνίου (NH_4NO_3). Τα άλατα αυτά είναι ιδιαίτερα διαλυτά κι έτσι τα νιτρικά μεταφέρονται εύκολα στα υπόγεια ύδατα (Para, 2001). Η παρουσία του αζώτου με τη μορφή των νιτρικών, υποδηλώνει παλαιότερα γεγονότα ρύπανσης.

Τα φωσφορικά ιόντα προέρχονται κυρίως από ανθρωπογενείς πηγές όπως οικιακά λύμματα πλούσια σε απορρυπαντικά, αγροτικές απορροές εμπλουτισμένες με ανόργανα λιπάσματα, κοπριά και λάσπη από αγροκτήματα εκτροφής βοοειδών, απόβλητα από χαρτοπολτό και τη βιομηχανία χάρτου, απόβλητα από επεξεργασία φρούτων και λαχανικών, καθώς και τη βιομηχανία χημικών, λιπασμάτων και απορρυπαντικών (Rail, 1989; Karavoltzos et al., 2008).

Οι φυσικές πηγές των θεικών ιόντων περιλαμβάνουν την ηφαιστειακή δραστηριότητα, η οποία μπορεί να εμπλουτίσει την ατμόσφαιρα μιας περιοχής, την οργανική αποσύνθεση και σε μικρότερο ποσοστό τις υδροθερμικές πηγές (Αλεξοπούλου και συνεργάτες, 2000).

2.4. Όξινη Βροχή

Λόγω της μεγάλης περιεκτικότητας της ατμόσφαιρας σε CO₂ η βροχή είναι φυσικά όξινη, με το pH της να κυμαίνεται από 5-7 (Δικαιάκος, 1987). Οι ατμοσφαιρικές κατακρίμνισεις θεωρούνται όξινες για pH<5. Η φυσική οξύτητα όμως της βροχής είναι μεγαλύτερη εκείνης των βροχοπτώσεων βιομηχανικών περιοχών (Δημόπουλος, 2002). Η οξύτητα της βροχής επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως η συγκέντρωση των ιόντων Ca²⁺ και Mg²⁺, καθώς τα κατιόντα αυτά εξουδετερώνουν τα ισχυρά οξέα που προκαλούν την όξινη βροχή, σύμφωνα με τις εξισώσεις:



Το θειικό ασβέστιο είναι δυσδιάλυτο κι έτσι τα θειικά ιόντα που βρίσκονται μέσα στη σταγόνα βροχής καθίστανται ανενεργά. Αλκαλικό χαρακτήρα εμφανίζει και το θαλασσίνο νερό, συνεισφέροντας έτσι στη μείωση της οξύτητας των σταγονιδίων με προέλευση τη θάλασσα (Κανελλοπούλου και συνεργάτες, 1998).

Η παρουσία μεγάλων ποσοτήτων οξειδίων του αζώτου, τα οποία συμβολίζονται «NO_x» και SO₂ στην ατμόσφαιρα είναι επίσης υπεύθυνη για την εμφάνιση όξινης κατακρίμνισης (Stumm and Morgan, 1996). Τα NO_x και SO₂ αφού εισέλθουν στην ατμόσφαιρα επιστρέφουν στο έδαφος ως ξηρή απόθεση μέσω των ανέμων ή μετατρέπονται με διάφορες διαδικασίες σε οξέα (H₂SO₄ και HNO₃) (Σκούλλος και Δαγρέ, 1982). Τα οξέα αυτά προσροφώνται σε σωματίδια που βρίσκονται στα νέφη ή διαλύονται σε υδρατμούς και υδροσταγονίδια, τα οποία μέσω συμπύκνωσης επιστρέφουν στη γη (Αλεξοπούλου και συνεργάτες, 2000).

Αναλυτικότερα, τα οξείδια του αζώτου μπορεί να προέρχονται είτε από φυσικές πηγές (βλάστηση, ζωικά απόβλητα, βακτηριακή δράση στο έδαφος, πυρκαγιές, κεραυνοί και ηφαιστειακή δράση), είτε από ανθρωπογενείς (γεωργία, εξατμίσεις αυτοκινήτων και καύσεις ορυκτών καυσίμων), οι οποίες αποτελούν το 95% των πηγών (Κανελλοπούλου, 1998). Παρουσία O₃ και νερού λαμβάνει χώρα η παραγωγή του HNO₃, το οποίο είναι σημαντική πηγή οξύτητας της βροχής.

Οι εκπομπές SO₂ στην ατμόσφαιρα είναι υπεύθυνες για το 60-70% των όξινων κατακρημνίσεων που λαμβάνουν χώρα παγκοσμίως. Οι πηγές του είναι κυρίως ανθρωπογενείς κατά 90% και οφείλονται στις καύσεις ορυκτών καυσίμων όπως γαιάνθρακα και πετρελαίου, καθώς αυτά περιέχουν προσμίξεις θείου σε ποσοστό 2-3%. Στις διεργασίες μετατροπής του SO₂ σε H₂SO₄ περιλαμβάνονται η φωτοοξείδωση, η οξείδωση με O₂ και η οξείδωση με O₃. Η συνεισφορά της πρώτης διεργασίας θεωρείται αμελητέα, η δεύτερη διεργασία χρειάζεται την παρουσία καταλύτη, ενώ η τρίτη είναι αυτή που θεωρείται ότι έχει υπολογίσιμη συνεισφορά στην παραγωγή H₂SO₄. Το SO₂ που δε μετατρέπεται σε H₂SO₄ επιστρέφει στη γη (Αλεξοπούλου και συνεργάτες, 2000).

Ο όξινος χαρακτήρας υποβαθμίζει την ποιότητα του βρόχινου νερού και μειώνει την ικανότητά του ως συστήματος εξουδετέρωσης οξέων. Η ικανότητα αυτή είναι ένα κριτήριο της οξύτητας που μπορεί εξουδετερωθεί σε ένα λίτρο διαλύματος και μπορεί να χαρακτηριστεί ως η ικανότητα του νερού μιας λίμνης ή ενός ποταμού να εξουδετερώσει ισχυρά οξέα. Αποτελεί μέτρο της επίδρασης της όξινης απόθεσης καθώς και δείκτη χημικής ανάκαμψης από αυτή (EMEP, 2005). Η ισορροπία οξέων-βάσεων των επιφανειακών υδάτων επηρεάζεται από την παρουσία φυσικών οργανικών οξέων, τα οποία μειώνουν την ικανότητα εξουδετέρωσης του νερού.

2.4.1. Περιβαλλοντικές επιπτώσεις όξινης βροχής

Η πτώση της όξινης βροχής στο έδαφος οδηγεί σε αύξηση της οξύτητάς του, η οποία συνεπάγεται την κινητοποίηση μετάλλων στα επιφανειακά ύδατα (Vos et al., 1986). Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση διαλυτοποίησης του αργιλίου από ιζήματα και βράχους λόγω όξινης βροχής (Driscoll et al., 2001). Έχει καταγραφεί από τους ίδιους συγγραφείς μέγιστη τοξικότητα αργιλίου σε ψάρια σε $pH \approx 5$. Συνέπεια της ανωτέρω περίπτωσης της όξινης βροχής στα υδάτινα συστήματα αποτελεί η πρόσληψη από τους ζωντανούς οργανισμούς βαρέων μετάλλων που έχουν διαλυτοποιηθεί με αποτέλεσμα ακόμη και τη μείωση των πληθυσμών τους σε ακραίες συνθήκες (Ρήγας, 1998).

Εδάφη τα οποία έχουν έρθει σε επαφή με όξινη βροχή χάνουν την ικανότητα να εξουδετερώνουν τις συνεχόμενες εισροές ισχυρών οξέων και παρέχουν ανεπαρκείς συνθήκες για την ανάπτυξη των φυτών, με αποτέλεσμα το οικοσύστημα να χρειάζεται περισσότερο χρόνο προκειμένου να επανέλθει. Η όξινη εναπόθεση μεταβάλλει το έδαφος με τρεις τρόπους (Driscoll et al., 2007):

1. Αφαιρεί τα διαθέσιμα αποθέματά του σε Ca^{2+} , Mg^{2+} και K^+ .
2. Διευκολύνει την κινητικότητα του διαλυμένου Al.
3. Βοηθάει τη συσσώρευση S και N.

Η όξινη βροχή όταν κατακρημνιστεί και εισχωρήσει στο οικοσύστημα, ευθύνεται για την οξύνιση των επιφανειακών υδάτων, την υποβάθμιση του εδάφους, την εξαφάνιση της χλωρίδας και πανίδας και την καταστροφή των δασών. Οι επιπτώσεις της στα μνημεία της πολιτιστικής κληρονομιάς αφορούν κυρίως περιστατικά διάβρωσής τους, κατά την οποία το μάρμαρο μετατρέπεται σε γύψο και διαλυτοποιείται κατόπιν με την επίδραση του νερού (Εικόνες 2.3, 2.4 και 2.5.) (Driscoll et al., 2007; Sicard et al., 2007).



Εικόνα 2.3 και 2.4. Επιπτώσεις της όξινης βροχής στο μνημείο του Παρθενώνα (propertiesofmatter.si.)



Εικόνες 2.5. Η επίδραση της όξινης βροχής σε μνημείο του εξωτερικού. Η εικόνα στα αριστερά χρονολογείται από το 1908, ενώ εκείνη στα δεξιά το 1968 μετά από περιστατικά όξινης βροχής (chanjuliana.tripod.com)

3. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Ο όρος βαρέα μέταλλα (heavy metals) αναφέρεται στα μέταλλα τα οποία έχουν ατομικό βάρος μεγαλύτερο από εκείνο του Fe. Ορισμένα βαρέα μέταλλα είναι απαραίτητα συστατικά για τη ζωή σε μικρές ποσότητες όπως ο Cu, το Mn και το Co. Άλλα εμφανίζουν τοξικότητα στους ζωντανούς οργανισμούς όπως ο Pb, το Cd και ο Hg. Τα βαρέα μέταλλα συγκαταλέγονται μεταξύ των πλέον τοξικών ρύπων στο περιβάλλον, καθώς αυτά και οι ενώσεις τους δεν αποικοδομούνται αλλά παραμένουν για μεγάλο χρονικό διάστημα στο περιβάλλον και εισέρχονται σε μικρούς ή μεγάλους βιογεωχημικούς κύκλους. Οι ανθρώπινες δραστηριότητες συχνά διαταράσσουν την ισορροπία των βιογεωχημικών κύκλων και οδηγούν σε μεγάλες συγκεντρώσεις των μετάλλων αυτών στους ζώντες οργανισμούς (Κουϊμτζής, 1989).

Τα μέταλλα σε υδάτινα περιβάλλοντα εμφανίζονται κατά κύριο λόγο με τη μορφή συμπλόκων (Filella et al., 1995; Turner, 2001). Οι μορφές τους στα φυσικά ύδατα καθορίζουν την τοξική τους δράση στους υδρόβιους οργανισμούς και την κατανομή τους μεταξύ διαλυτής και σωματιδιακής φάσης (Apte et al., 1990). Οι μορφές των μετάλλων καθορίζουν διεργασίες όπως η προσρόφηση-εκρόφηση αυτών και των σωματιδίων τους, η ανταλλαγή τους μεταξύ ιζήματος-θαλασσινού νερού, ο εμπλουτισμός της διεπιφάνειας ατμόσφαιρας-θάλασσας σε αυτά και η βιοδιαθεσιμότητά τους (Hanson et al., 1988), η οποία επηρεάζεται από τη διαλυτότητά τους όχι μόνο στο υδάτινο περιβάλλον αλλά και στα κύτταρα και τους ιστούς (Filella et al., 1995; Turner, 2001). Η μορφή του μετάλλου, η κινητικότητα και η μοίρα του καθορίζεται από τη συμπλοκοποίησή του με οργανικούς υποκαταστάτες (Harrison et al., 1986; Piccolo, 1996; Nierop et al., 2002). Όσον αφορά το ελεύθερο ιόν η δραστηριότητά του καθορίζει τη βιοδιαθεσιμότητά του και τη δυνατότητα ατμοσφαιρικής κατάλυσης αντιδράσεων, όπως η οξείδωση του SO₂ ή η παραγωγή ελεύθερων ριζών OH⁻ (Weschler et al., 1986).

Στις περισσότερες περιπτώσεις η βιοδιαθεσιμότητα σχετίζεται με τη δραστηριότητα (ανάλογη με τη συγκέντρωση) των ελεύθερων ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα, παρά με τη συνολική συγκέντρωση του μετάλλου (Sunda and Guillard, 1976; Morel, 1983; Sunda and Ferguson, 1983). Η τοξικότητα των διαφόρων μετάλλων μεταπτώσεως στους μικροοργανισμούς μειώνεται λόγω συμπλοκοποίησης, υποδηλώνοντας έτσι ότι τα ελεύθερα ιόντα του μετάλλου αποτελούν τοξικές μορφές (Sunda & Guillard, 1976; Allen et al., 1980). Γενικά, οι μη συμπλεγμένες και οι ανόργανες μορφές φαίνεται να χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη τοξικότητα ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς (Smies, 1983), καθώς τα ελεύθερα ιόντα των μετάλλων ή τα σύμπλοκα με ενώσεις μικρού μοριακού βάρους είναι πιο εύκολα διαθέσιμα στους οργανισμούς από εκείνα με ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους (Campbell and Evans, 1987). Σε κάποιες περιπτώσεις αντίθετα, η ανάπτυξη των μικροοργανισμών φαίνεται να μειώνεται, ως αποτέλεσμα της συμπλοκοποίησης απαραίτητων θρεπτικών ιχνοστοιχείων (Anderson et al., 1978).

3.1. Μέταλλα στο Θαλάσσιο Περιβάλλον

Οι ανθρώπινες δραστηριότητες συντελούν στην αύξηση των επιπέδων των μετάλλων στα φυσικά υδάτινα συστήματα. Οι απορροές ορυχείων, οι βιομηχανικές και αστικές εκροές, οι γεωργικές απορροές, η όξινη βροχή κτλ. έχουν συνεισφέρει στο φορτίο των μετάλλων στα φυσικά ύδατα (Neubecker and Allen, 1983). Επιπλέον έχει αναφερθεί ότι ο Fe και άλλα ιχνημέταλλα (π.χ. ο Cu, το Mn, ο Zn) επηρεάζουν τη βιολογική δραστηριότητα στα θαλάσσια ύδατα (Coale and Bruland, 1990). Το μοντέλο φυσικής ανακύκλωσης ιχνοστοιχείων (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) επηρεάζεται σημαντικά από τις ανθρωπογενείς εκπομπές (Helmerts and Schrems, 1995).

Τα μέταλλα στο υδάτινο περιβάλλον βρίσκονται τόσο στη σωματιδιακή όσο και στη διαλυτή φάση, στη δεύτερη κυρίως ως α) ενυδατωμένα ιόντα, β) ανόργανα ασταθή σύμπλοκα και γ) οργανικά αδρανή σύμπλοκα (Barić and Branica, 1967; Batley and Florence, 1976; Bilinski et al., 1977; Branica et al., 1977; Branica and Konrad, 1980; Nürnberg, 1983).

3.2. Μέταλλα στην Ατμόσφαιρα

Η ατμόσφαιρα αποτελεί σημαντικό τμήμα του γήινου συστήματος και παρουσιάζει μεγάλη χωρική και χρονική μεταβλητότητα ως προς τις συγκεντρώσεις των ενεργών αερίων και του σωματιδιακού υλικού. Η μεταβλητότητα αυτή αντικατοπτρίζεται για παράδειγμα στις ραγδαίες μεταβολές που παρατηρούνται από μέρα σε μέρα στις συγκεντρώσεις του Pb στο αερόλυμα που μεταφέρεται ακόμη και σε αγροτικές περιοχές, λόγω των αλλαγών στην ατμοσφαιρική μεταφορά και στις διεργασίες απομάκρυνσης, καθώς και σε μαζικές αλλαγές στα φορτία σκόνης πάνω από τον Ειρηνικό Ωκεανό ως αποτέλεσμα των εποχιακών καταιγίδων σκόνης στην Ασία (Prospero et al., 1989).

Από την ατμόσφαιρα τα μέταλλα μεταφέρονται στο γήινο σύστημα (Duce et al., 1991). Η ατμόσφαιρα αποτελεί δηλαδή τμήμα του βιογεωχημικού κύκλου των βαρέων μετάλλων, τα οποία στα αερολύματα συνδέονται με μόρια σκόνης (Dulka and Risby, 1976). Καθώς τα βαρέα μέταλλα δεν βιοαποικοδομούνται συμμετέχουν σε παγκόσμιους οικο-βιολογικούς κύκλους, στους οποίους περιλαμβάνονται και τα ύδατα (Nürnberg, 1985). Τα ιχνημέταλλα λαμβάνουν μέρος στην κατάλυση ατμοσφαιρικών αντιδράσεων όπως η οξειδωση του SO₂, η παραγωγή ριζών OH[•] και ο κύκλος οξειδοαναγωγής του Fe, αλλά και σε αντίστοιχες διεργασίες που βασίζονται στην παρουσία του ελεύθερου μεταλλικού ιόντος (Graedel et al., 1985; Sedlak and Hoigné, 1993). Επίσης, μπορεί να θεωρηθούν ως ίχνη της προέλευσης της αέριας μάζας, η οποία μπορεί να έχει διανύσει πορεία χιλιάδων χιλιομέτρων (Rahn and Lowenthal, 1984).

Τα βαρέα μέταλλα αποτίθενται στην επιφάνεια της θάλασσας ή της ξηράς μέσω ξηρής απόθεσης ή υγρής κατακρίμνησης, μορφές της οποίας αποτελούν η βροχή, το χιόνι και το χαλάζι (Cheng et al.,

1994). Η σχετική σημασία καθεμιάς εκ των μορφών αυτών ποικίλει από περιοχή σε περιοχή (εξαρτάται κυρίως από τη συχνότητα βροχόπτωσης) και ως προς τα μελετούμενα στοιχεία. Ανάλογα με τη γεωγραφική περιοχή, την εποχή και τα είδη των στοιχείων, επικρατεί είτε ξηρή ή υγρή απόθεση (Helmers and Schrems, 1995). Γενικά, η υγρή απόθεση είναι πιο σημαντική από την ξηρή για ουσίες που συνδέονται με μικρότερου μεγέθους σωματίδια που περιλαμβάνουν πολλά στοιχεία και χημικές μορφές, των οποίων οι ατμοσφαιρικές πηγές κυριαρχούνται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (Church et al., 1990). Το αερόλυμα που προέρχεται από το φλοιό της γης και από το θαλάσσιο περιβάλλον συνδέεται με μεγαλύτερο αερόλυμα και αποτίθεται μέσω της ξηρής απόθεσης (Arimoto and Duce, 1986).

3.3. Ο χαλκός

Φυσικές πηγές του Cu στην ατμόσφαιρα είναι η αερομεταφερόμενη σκόνη, η βλάστηση και το θαλάσσιο αερόλυμα (Nriagu, 1979), ενώ στις ανθρωπογενείς περιλαμβάνονται δραστηριότητες όπως η εξόρυξη μετάλλων, η καύση ορυκτών καυσίμων και η παραγωγή φυτοφαρμάκων για τον έλεγχο της μούχλας και άλλων ασθενειών από μύκητες σε αμπελώνες. Στις περιοχές της Μεσογείου η αγωγή αυτή χρησιμοποιείται από τα τέλη του 18^{ου} αιώνα (Branas, 1984), με συνέπεια τον εμπλουτισμό του επιφανειακού εδάφους των αντίστοιχων καλλιεργούμενων εκτάσεων (Chaignon et al., 2003) και τη μεταφορά του Cu μέσω των επιφανειακών απορροών (Ribolzi et al., 2002).

Οι φυσικές και ανθρωπογενείς εκπομπές του Cu είναι παρόμοιας κλίμακας (Nriagu and Pacyna, 1988; Nriagu, 1989). Οι μορφές φυσικής προέλευσης προέρχονται κυρίως από τη σκόνη (dust matrix) και είναι λιγότερο διαλυτές και δραστικές από εκείνες που προέρχονται από διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας (Seinfeld and Pandis, 1998).

Εκτιμήσεις δείχνουν πως η ολική, παγκόσμια ροή χαλκού που απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα μέσω της υγρής απόθεσης είναι $150 \times 10^6 \text{ kg/yr}$ (Kieber et al., 2004). Αυτό αντιπροσωπεύει την πλήρη απομάκρυνση των υπολογιζόμενων εισροών χαλκού στην τροπόσφαιρα και υποδεικνύει πως ο χαλκός που ελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα παγκοσμίως απομακρύνεται από τη βροχή (Witt et al., 2007). Σημαντικό ποσοστό του Cu που φθάνει στους ωκεανούς μέσω της υγρής κατακρίμνησης συνδέεται ισχυρά με οργανικά σύμπλοκα με αποτέλεσμα τον περιορισμό της βιοδιαθεσιμότητάς του (Sunda and Guillard, 1976). Αυτό ίσως να ισχύει και για άλλα ιχνημέταλλα, καθώς η σύμπλεξη μετάλλων όπως το Co, το Ni, ο Pb, το Cd και ο Zn, έχει παρατηρηθεί σε παράκτια και αστικά δείγματα βρόχινου νερού μέσω αρκετών μεθόδων (Chakrabarti et al., 1993; Cheng et al., 1994; Nimmo and Fones, 1997).

Ο Cu συμμετέχει σε πολλές σημαντικές ατμοσφαιρικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, οι οποίες εξαρτώνται από τις μορφές του όπως ο κύκλος του OH^\cdot , του H_2O_2 και του O_2 (Matthijsen et al., 1995; Sedlak and Hoigné, 1993), η οξείδωση του SO_2 (Graedel et al., 1985), ο οξειδοαναγωγικός κύκλος του

Fe (Sedlak and Hoigné, 1993), η παραγωγή του OH⁻ (Graedel et al., 1985), ενώ μπορεί να επηρεάσει και το ρυθμό απώλειας του O₃ (Matthijssen et al., 1995). Ο Cu διαδραματίζει επίσης σημαντικό ρόλο στις μορφές άλλων ιχνημετάλλων στην τροπόσφαιρα όπως ο Fe και το Cr (Erel et al., 1993; Faust and Zerr, 1993; Zuo, 1995; Abu-Saba et al., 2000). Ο ρόλος του ατμοσφαιρικού χαλκού στις διεργασίες αυτές δεν καθορίζεται πλήρως από τις ολικές συγκεντρώσεις του αλλά από τις επιμέρους μορφές του, οι οποίες επηρεάζουν σημαντικά τη δραστηριότητά του (Witt et al., 2007).

3.4. Τοξικότητα Χαλκού

Ο Cu και τα ιόντα του είναι σημαντικά για τα βιολογικά συστήματα, καθώς είναι απαραίτητα ως θρεπτικά συστατικά. Το εύρος συγκέντρωσης όμως εντός του οποίου η επίδρασή του στις μεταβολικές διεργασίες των οργανισμών είναι η βέλτιστη είναι ιδιαίτερα στενό (Plavsic and Cosovic, 1989). Σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι απαραίτητος για τους έμβιους οργανισμούς και κυρίως για τη βλάστηση (Devez et al., 2005) και δρα ως συστατικό διαφόρων ενζύμων και ως καταλύτης οξειδοαναγωγής σε μια ποικιλία μεταβολικών οδών (Plavsic and Cosovic, 1989). Σε υψηλές συγκεντρώσεις εντούτοις ο Cu αναστέλλει την ανάπτυξη και παρεμβαίνει σε διάφορες κυτταρικές λειτουργίες όπως η φωτοσύνθεση, η αναπνοή, η δραστηριότητα των ενζύμων, η σύνθεση των χρωστικών και των πρωτεϊνών και ο διαχωρισμός των κυττάρων (Chester, 2000; Devez et al., 2005). Η ευρεία εφαρμογή του Cu και των αλάτων του στη βιομηχανία και τη γεωργία, καθώς και η υψηλή τοξικότητά του σε υψηλότερο εύρος συγκεντρώσεων τον καθιστούν δυνητικά τοξικό ιχνοστοιχείο (Plavsic and Cosovic, 1989).

Ο Cu είναι μέταλλο ιδιαίτερου ενδιαφέροντος καθώς οι συγκεντρώσεις των ιόντων του, μέσα στο εύρος, το οποίο είναι κοινό για τα φυσικά ύδατα, μπορεί να είναι τοξικές για το φυτοπλαγκτόν και τους οργανισμούς (π.χ. σε περιπτώσεις νερών ανάβλυσης) (Steeman Nielsen and Wium-Anderson, 1970; Brand et al., 1986; Apte et al., 1990). Πολλοί φυσικοί οργανικοί υποκαταστάτες στο έδαφος, το νερό και τα ιζήματα μπορούν να συμπλέξουν το Cu και να επηρεάσουν τη δραστηριότητά του, την παραμονή και την κινητικότητά του στο έδαφος και το νερό (Lage et al., 1996; Piccolo, 1996; Nierop et al., 2002). Τα ιόντα του χαλκού που συνδέονται με το χουμικό υλικό συγκαταλέγονται μεταξύ των σημαντικότερων μορφών στα γλυκά και εκβολικά ύδατα (Mantoura et al., 1978). Στο θαλασσινό νερό ο ανταγωνισμός για αντιδράσεις με άλλα μέταλλα και υποκαταστάτες μειώνουν τη συμπλεκτική αντίδραση του χαλκού με το χουμικό υλικό (Plavsic and Cosovic, 1989). Ποσοστό μεγαλύτερο από 99,9% του Cu είναι συμπλοκοποιημένο με υποκαταστάτες στις υγρές κατακρμνήσεις (Spokes et al., 1996).

Μεταξύ των διαφόρων δισθενών μετάλλων ή μετάλλων μεταπτώσεως ο Cu σχηματίζει ιδιαίτερα σταθερά οργανικά σύμπλοκα (Mackay and Mackay, 1969; Sunda and Guillard, 1976; Brand et al., 1986). Οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης επηρεάζουν τη βιοδιαθεσιμότητα των ιόντων χαλκού, καθώς

και τις αντιδράσεις προσρόφησής του σε σωματιδιακό υλικό. Η βιοδιαθεσιμότητα του Cu είναι πιθανόν να ελέγχεται επίσης από την κινητική διαχωρισμού των μεταλλικών συμπλόκων (Sunda, 1989; Vasconcelos et al., 1997). Οι συμπλεγμένες μορφές του χαλκού με υδροξύλιο ($\text{Cu}(\text{OH})^+$ και $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{aq})$) παρουσιάζουν τοξικότητα (Meador, 1991; He et al., 2001), ενώ οι συμπλεγμένες μορφές με ανόργανους υποκαταστάτες (CuHCO_3^+ , CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ και $\text{CuCl}_n^{-(n-2)}$) είναι τοξικές (Wang et al., 2002; Huang and Wang, 2003). Τα μεταλλικά σύμπλοκα με λιπόφιλους οργανικούς υποκαταστάτες είναι ικανά να διαπεράσουν τις κυτταρικές μεμβράνες (Florence et al., 1992), με αποτέλεσμα την τοξική δράση τους. Ο διαχωρισμός του χαλκού μεταξύ διαλυτών και σωματιδιακών μορφών προκύπτει από τον ανταγωνισμό μεταξύ των διαλυμένων υποκαταστατών και των θέσεων σύμπλεξης στα σωματίδια (Coale and Bruland, 1988).

4. ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΣΥΜΠΛΕΞΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Τα ιχνημέταλλα τείνουν να σχηματίζουν σύμπλοκα με οργανικούς και ανόργανους υποκαταστάτες στα φυσικά ύδατα (Sunda and Guillard, 1976; Brand et al., 1986), συνδεδεμένα σε διαφορετικές θέσεις του συμπλεκτικού παράγοντα (πολυλειτουργικός), προσροφημένα ή εγκλωβισμένα σε κolloειδές υλικό. Εάν η απομάκρυνση/διάλυση των μεταλλικών ιόντων από τις διαφορετικές θέσεις σύμπλεξης ευνοηθεί θερμοδυναμικά και οι διεργασίες διάλυσης είναι ανεξάρτητες και προκύπτουν ταυτόχρονα, τότε οι ρυθμοί διάλυσης εξαρτώνται από τη φύση των λειτουργικών ομάδων, τη θέση που καταλαμβάνουν στους μακρομοριακούς συμπλεκτικούς παράγοντες και το υπολειμματικό φορτίο αυτών (Cheng et al. 1994).

Οι διεργασίες που θα επηρεαστούν σημαντικά από την αλλαγή μορφής των μεταλλικών ιόντων στον υδρολογικό κύκλο είναι (Nimmo and Fones, 1997):

1. Η βιολογική πρόσληψη
2. Η βιοτοξικότητα
3. Οι αντιδράσεις προσρόφησης/εκρόφησης
4. Οι αντιδράσεις κατακρίμνησης/διαχωρισμού.

Το ενδεχόμενο σύμπλεξης σημαντικών ποσοτήτων μετάλλων μπορεί να επηρεάσει τη διαλυτότητα αυτών και των οργανικών τους ενώσεων στην υδατική φάση ή να μεταβάλλει τη διαθεσιμότητα των μετάλλων ως προς τις βιολογικές και καταλυτικές αντιδράσεις (Palmer et al., 1998; Okochi and Brimblecombe, 2002). Η ενίσχυση όμως του διαμερισμού είναι σχετικά σπάνια, καθώς απαιτεί ιδιαίτερες προϋποθέσεις, όπως (Okochi and Brimblecombe, 2002):

1. Η συγκέντρωση του μετάλλου να είναι τουλάχιστον παρόμοια με τη συγκέντρωση του διαλυμένου υποκαταστάτη.
2. Ο υποκαταστάτης να έχει μια μέτρια σταθερά του νόμου του Henry, ώστε να μην διαχωρίζεται ανεξάρτητα από τη σύμπλεξη και
3. Η οξύτητα του υποκαταστάτη να είναι ισχυρή ώστε να είναι δύσκολο να διαχωριστεί στις ατμοσφαιρικές τιμές του pH.

4.1. Συμπλεκτική Ικανότητα Μετάλλων

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) (Hart, 1981), η οποία αποτελεί, ουσιαστικά, μέτρο της ποσότητας των υποκαταστατών του [L] στο δείγμα (Schmidt, 1978; Mantoura, 1981; Apte et al., 1990). Η συμπλεκτική ικανότητα ενός δείγματος ως προς ένα μεταλλικό

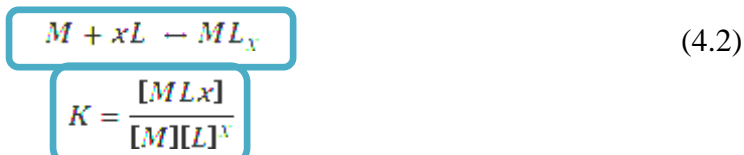
ιών, ορίζεται ως τα προστιθέμενα moles του μετάλλου που έχουν συμπλεχθεί ανά λίτρο δείγματος (Mantoura, 1981).

Η συμπλεκτική ικανότητα 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 4.1) είναι ικανοποιητικά μεγαλύτερος από το χρόνο απόκρισης της χρησιμοποιούμενης αναλυτικής τεχνικής. Στην περίπτωση που τα μεταλλικά σύμπλοκα δε δίστανται κατά τη μέτρηση, τότε το σύστημα χαρακτηρίζεται ως αδρανές. Για να επιτευχθεί πλήρης ευκινησία χρειάζονται μεγάλοι χρόνοι ανάλυσης.



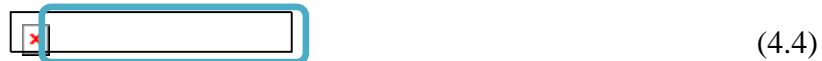
Τα μεταλλικά σύμπλοκα είναι είτε ανόργανα είτε οργανικά και μπορούν να διαχωριστούν περαιτέρω σε ευκίνητα και μη ευκίνητα (αδρανή), ανάλογα με τις σταθερές αστάθειας/ σχηματισμού τους (Planšić et al., 1982). Μεγάλο τμήμα των ιχνημετάλλων στα φυσικά και ρυπασμένα ύδατα υφίστανται με τη μορφή αδρανών συμπλόκων, τα οποία επηρεάζουν τη διαθεσιμότητα των μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς (Georg, 1980), τα σωματίδια και τα ιζήματα των υδατικών συστημάτων. Τα σύμπλοκα μπορούν να αλλάξουν σημαντικά τη φυσική, χημική και βιολογική συμπεριφορά των μετάλλων, ενώ μειώνουν την τοξικότητά τους στους οργανισμούς (Steeman-Nielsen and Wiium-Andersen, 1970; Nielsen, 1972; Stokes and Hutchinson, 1975; Swallow et al., 1978; Allen and Brisbin, 1980).

Η διάλυση των μετάλλων στο αερόλυμα πραγματοποιείται μέσω του σχηματισμού συμπλόκων (Okochi and Brimblecombe, 2002). Ο υποκαταστάτης (L) συμπλέκεται με το μεταλλικό ιόν (M) σύμφωνα με την ακόλουθη ισορροπία (εξίσωση 4.2):



όπου K η σταθερά της αντίδρασης και [ML] και [M] οι συγκεντρώσεις (moles/L) των συμπλοκοποιημένων και μη μετάλλων, αντίστοιχα (Neubecker and Allen, 1983). Για να υπολογιστεί ο βαθμός σύμπλεξης απαιτούνται η συγκέντρωση του μη δεσμευμένου υποκαταστάτη [L], η σταθερά K και η στοιχειομετρική αναλογία x. Η συγκέντρωση του αδέσμευτου υποκαταστάτη στο υδατικό δείγμα αναφέρεται συχνά ως συμπλεκτική ικανότητα (Neubecker and Allen, 1983).

Η διάσταση ενός 1:1 συμπλόκου δισθενούς μεταλλικού ιόντος M και του υποκαταστάτη L (εξίσωση 4.3) και η επακόλουθη αναγωγή του μεταλλικού ιόντος, σε ηλεκτρόδιο σταγόνας υδραργύρου (Hanging Mercury Drop Electrode) (εξίσωση 4.4), μπορεί να εκφραστεί ως:



Όταν το σύμπλοκο ML δεν ανάγεται στο δεδομένο δυναμικό, η ηλεκτροαπόθεση πραγματοποιείται λόγω της αναγωγής των ιόντων M^{2+} , που προέρχονται από τη διάσταση του ML και το ρεύμα αναδιάλυσης επιτυγχάνεται εξαιτίας της επακόλουθης οξειδωσης του M. Εάν η διάσταση του ML (εξίσωση 4.3) είναι αργή και η αναγωγή του M^{2+} γρήγορη (εξίσωση 4.4), η σταθερά που θα μετρηθεί θα είναι η σταθερά διάστασης k_d του μεταλλικού συμπλόκου (εξίσωση 4.3) (Cheng et al., 1994).

Ένδειξη για την πιθανή αστάθεια του σχηματιζόμενου συμπλόκου παρέχεται από το λόγο του κινητικού ρεύματος i_k^1 προς το ρεύμα διάχυσης i_d^2 (i_k/i_d), ο οποίος συνδέεται με τις σταθερές ρυθμού k_t και k_d , τη συγκέντρωση του υποκαταστάτη, το πάχος του στρώματος διάλυσης, το συντελεστή διάλυσης του μεταλλικού ιόντος στο υδατικό μέσο και την ακτίνα της σταγόνας Hg (Turner and Whitfield, 1979). Θεωρείται ότι το μεταλλικό σύμπλοκο ML δεν ανάγεται άμεσα στο δεδομένο δυναμικό, δηλαδή το μεταλλικό ιόν σχηματίζεται από τη διάλυση του συμπλόκου μετάλλου-υποκαταστάτη, πριν αναχθεί και αποτεθεί στο ηλεκτρόδιο σταγόνας υδραργύρου. Εάν το δεδομένο δυναμικό είναι πολύ υψηλό, το μεταλλικό σύμπλοκο μπορεί να αναχθεί άμεσα, αντί να διασταθεί πριν την αναγωγή του μεταλλικού ιόντος στο HMDE (εξίσωση 4.5). Υπάρχει επίσης η πιθανότητα, ακόμη και σε χαμηλό δυναμικό, μόνο το οργανικό τμήμα του υποκαταστάτη του ML να αναχθεί για το σχηματισμό του ML_{red} (εξίσωση 4.6).



Για τον περιορισμό της άμεσης αναγωγής του μεταλλικού συμπλόκου, το εφαρμοζόμενο δυναμικό απόθεσης επιλέγεται να είναι μόλις επαρκώς αρνητικό, ώστε να παρέχει τη μέγιστη τιμή ρεύματος για το ελεύθερο μεταλλικό ιόν στο δεδομένο μέσο (Cheng et al, 1994).

¹ Φαρανταϊκό ρεύμα το οποίο αντιστοιχεί στην αναγωγή ή οξείδωση μιας ηλεκτρενεργού ουσίας που σχηματίζεται μέσω χημικής αντίδρασης από μια άλλη ουσία μη ηλεκτρενεργή και η οποία ελέγχεται ολικώς ή μερικώς από το ρυθμό της αντίδρασης αυτής. Η αντίδραση μπορεί να είναι ετερογενής, λαμβάνοντας χώρα στη μεσεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος (αντίδραση επιφάνειας) ή ομογενής, λαμβάνοντας χώρα σε κάποια απόσταση από τη μεσεπιφάνεια (αντίδραση όγκου) (IUPAC, 1997).

² Το ρεύμα που παρατηρείται για συγκέντρωση του μεταλλικού ιόντος ίση με εκείνη του δείγματος αλλά απουσία υποκαταστάτη.

4.2. Υποκαταστάτες μετάλλων στην ατμόσφαιρα

Οι υποκαταστάτες των μετάλλων ανόργανοι (Cl^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-} , NH_3 κτλ.) ή οργανικοί (αμινοξέα, πρωτεΐνες, χουμικά οξέα κτλ.) καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα δομών και ισχύος (Neubecker and Allen, 1983; Bruland et al., 2000; Town and Filella, 2002). Όσον αφορά συγκεκριμένα το ατμοσφαιρικό περιβάλλον το οργανικό υλικό που περιέχεται στα μόρια ατμοσφαιρικού ύδατος και ομίχλης περιλαμβάνει σε ποσοστό 77% πολυαλκοόλες, πολυαιθέρους, αλειφατικά μονο- και δικαρβοξυλικά οξέα και ακόρεστες πολυόξινες ενώσεις (πιθανόν φουλβικά/ χουμικά οξέα) (Saxena and Hildemann, 1996; Pun et al., 1999). Οι αλδεΐδες, οι εστέρες, τα οργανικά νιτρικά άλατα, οι αλειφατικές νιτροενώσεις, οι αμίνες και τα αμινοξέα έχουν μικρή συνεισφορά στο σύνολο των υδατοδιαλυτών οργανικών ενώσεων (Decessari et al., 2001; Okochi and Brimblecombe, 2002).

Μέσω της σύμπλεξης μπορεί να επιτευχθεί σταθεροποίηση των μετάλλων σε διάφορες οξειδωτικές καταστάσεις και να πραγματοποιηθούν φωτοχημικές αντιδράσεις όπως ο μετασχηματισμός ανόργανων και οργανικών ατμοσφαιρικών ρύπων παρουσία H_2O_2 , ριζών OH^\cdot , ηλιακού φωτός και συμπλόκων μετάλλων με οργανικά οξέα (Zuo and Hoigné, 1992, 1994). Ταυτόχρονα, η σύμπλεξη των μεταλλικών ιόντων μπορεί να επηρεάσει την ικανότητά τους να δρουν ως καταλύτες στο αερόλυμα (Maring and Duce, 1989; Zhang and Duce, 1993; Spokes et al., 1996). Οι φωτοχημικές αντιδράσεις συμπλόκων δικαρβοξυλικών οξέων και α-κετο οξέων (οξαλικό, πυροσταφιλικό και γλυοξυλικό οξύ) με ιόντα μετάλλων οδηγούν σε μείωση των οργανικών οξέων στην ατμόσφαιρα (Okochi and Brimblecombe, 2002).

4.2.1. Υποκαταστάτες χαλκού στην ατμόσφαιρα

Οι υποκαταστάτες του Cu έχουν χωριστεί σε δύο κατηγορίες, ανάλογα με τον τύπο των συμπλόκων που σχηματίζουν (Hirose, 1994). Η πρώτη περιλαμβάνει τις χηλικές ενώσεις ($\log K > 12$) οι οποίες σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα με το συγκεκριμένο μέταλλο και η δεύτερη τις ενώσεις εκείνες με τις οποίες ο Cu σχηματίζει ασθενέστερα σύμπλοκα ($\log K > 8-11$). Οι δύο αυτές κατηγορίες καλύπτουν μεγάλο μέρος του φάσματος ισχύος των υποκαταστατών Cu που διαφέρουν ως προς την προέλευση, τη δομή και το μοριακό τους βάρος (Hirose, 1994; Town and Filella, 2002). Χουμικές ενώσεις που θεωρούνται ως πιθανή πηγή υποκαταστατών Cu (Wang et al., 1999; Astrom and Corin, 2000; Witt and Jickells, 2005) έχουν ανιχνευθεί στην ατμόσφαιρα ως συστατικό του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) σε δείγματα αερολύματος, βροχής και υδατικής ομίχλης (Likens et al., 1983; Mukai and Ambe, 1986; Gelenscher et al., 2000; Krivancy et al., 2000). Οι χουμικές ενώσεις είναι ικανές να σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα με το χαλκό παρόμοιας ισχύος με αυτά που βρίσκονται στο βρόχινο νερό (Wang et al., 1999; Astrom and Corin, 2000; Witt and Jickells, 2005). Δείγματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις και τύπους διαλυτού οργανικού υλικού (DOM) και ανόργανων διαλυμένων ουσιών, μπορεί να έχουν

την ίδια συγκέντρωση Cu^{2+} και τις ίδιες βιολογικές επιδράσεις ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του συνολικού χαλκού (Erickson et al., 1996).

4.3. Διαλυτή οργανική ύλη στην ατμόσφαιρα

Η φυσική διαλυτή οργανική ύλη (Dissolved Organic Matter-DOM) της ατμόσφαιρας περιλαμβάνει ένα περίπλοκο μείγμα οργανικών ενώσεων με διαφορετική σύνθεση, μοριακό βάρος, χημικές και φυσικές ιδιότητες (Perdue and Ritchie, 2003), οι οποίες επηρεάζονται από παράγοντες όπως η μικροβιακή δράση, η θερμοκρασία και η φωτοοξείδωση (Dehaan, 1993; Bourbonniere et al., 1997; Molot and Dillon, 1997). Η ηλιακή ακτινοβολία είναι υπεύθυνη για πολυάριθμες φυσικοχημικές αλλαγές όπως η φωτοοξείδωση, η οποία προκαλεί αναγωγή των ισχυρών υποκαταστατών του χαλκού σε φωτοοξειδωμένη DOM σε ποσοστό 20-90% (Sander et al., 2005; Shank et al., 2006). Έχει δειχθεί ότι όταν το ηλιακό φως απορροφηθεί από τη φυσική DOM το μέσο μοριακό βάρος της μειώνεται και σχηματίζεται μια ποικιλία φωτοπροϊόντων (Zepp et al., 1995), μερικά από τα οποία είναι ανόργανες ενώσεις όπως CO , CO_2 και άλλες μορφές διαλυτού ανόργανου άνθρακα, ενώ άλλα είναι οργανικά μόρια, που αν και μικρότερα σε μέγεθος από το μητρικό, παραμένουν μέρος του αποθέματος της DOM. Έτσι, τυχόν αλλαγές στις φυσικοχημικές ιδιότητες της DOM αποδίδονται μερικώς στις φωτοχημικές διεργασίες, που μεταβάλλουν τη βιολογική ενεργότητα των οργανικών υλικών και των εμπλεκόμενων μεταλλικών ιόντων (Lou and Huixiang, 2006; Tonietto et al., 2011).

Η DOM επηρεάζει τις ιδιότητες του αερολύματος (Saxena et al., 1995), τη μεταφορά C και N (Lary et al., 1999; Cornell et al., 2003) και τον κύκλο του I (Baker et al., 2000). DOM θαλάσσιας προέλευσης μπορεί να παρασυρθεί από ανερχόμενες φυσαλλίδες και να εγχυθεί στην ατμόσφαιρα με ταχέως κινούμενα σταγονίδια (jet-drops) (Kleefeld et al., 2002). Το βρόχινο νερό περιέχει σημαντικά επίπεδα οργανικού υλικού, με τη συγκέντρωση του ολικού οργανικού άνθρακα να φτάνει περίπου τα 5mg/L (Likens et al., 1983), ενώ περίπου το 80% αυτού είναι διαλυτό και περιλαμβάνει υδρογονάνθρακες, λιγνίνες, ταννίνες, καρβοξυλικά οξέα, αλδεΐδες και αδιάλυτες ενώσεις του άνθρακα (Spokes et al., 1996). Στην ατμόσφαιρα έχουν αναγνωριστεί επίσης μορφές όπως τα καρβοξυλικά οξέα, οι πρωτεΐνες, τα αμινοξέα, οι κηροί, τα τερπένια, τα ισοπρένια (Simoneit and Mazurek, 1982; Keen et al., 1983; Bank and Castillo, 1987; Guenther et al., 1991; Baldocchi et al., 1995; Street et al., 1997; Cornell et al., 2003). Οι οργανικές ενώσεις χερσαίας προέλευσης συνεισφέρουν επίσης στη συμπλεκτική ικανότητα των μετάλλων στα βρόχινα νερά.

Ο διαλυτός οργανικός άνθρακας (Dissolved Organic Carbon-DOC) αποτελεί σημαντικό συστατικό της βροχής τόσο θαλάσσιας όσο και ηπειρωτικής προέλευσης (Willey et al., 2000) και του αερολύματος (Jacobson et al., 2000; Willey et al., 2000). Η παρουσία θαλάσσιας και χερσαίας προέλευσης DOC υποδηλώνει την ανταλλαγή άνθρακα, μέσω της κατακρίμνησης, μεταξύ χέρσου και

θάλασσας ειδικά σε παράκτιες περιοχές (Avery et al., 2006). Οι πηγές του οργανικού υλικού στην ατμόσφαιρα περιλαμβάνουν τη βλάστηση, την καύση και τις ωκεάνιες και ανθρωπογενείς εκπομπές (Jacobson et al., 2000). Οι πηγές αυτές απελευθερώνουν οργανικό υλικό στην ατμόσφαιρα σε αέρια ή σωματιδιακή μορφή. Οι βιογενείς εκπομπές από τη βλάστηση και τη θαλάσσια επιφάνεια, καθώς και η φωτοχημική παραγωγή κατά τη διάρκεια των καλοκαιρινών μηνών, όπου η θερμοκρασία και η ηλιακή ακτινοβολία είναι υψηλές, εξηγούν πιθανόν τις διαφορές στις συγκεντρώσεις του DOC, με τις υψηλότερες τιμές να καταγράφονται τους μήνες Απρίλιο-Σεπτέμβριο (O'Dowd et al., 2004).

4.4. Επιφανειακά ενεργές ενώσεις στην ατμόσφαιρα

Μετρήσεις της επιφανειακής τάσης σε ατμοσφαιρικά δείγματα έχουν δείξει την ύπαρξη επιφανειακού φιλμ σε σταγονίδια ομίχλης και νέφων, σε σταγόνες βροχής καθώς και στην επιφάνεια του αερολύματος (Seidel and Hanei, 1983; Facchini et al., 2000; Seidel, 2000; Donaldson and Vaida, 2006). Αυτό αποτελεί απόδειξη για την ύπαρξη επιφανειακά ενεργών οργανικών ενώσεων στα ατμοσφαιρικά σταγονίδια (Kozarac et al., 1986; Čosović, 1990). Στην πραγματικότητα οι επιφανειακά ενεργές ενώσεις (Surface Active Substances-SAS) αντιπροσωπεύουν σημαντικό μέρος του διαλυτού οργανικού υλικού (DOC) (Kozarac et al. 1986; Čosović, 1990) και διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο των ατμοσφαιρικών διεργασιών, καθώς σχηματίζουν μονομοριακά φιλμ στη διεπιφάνεια αέρα-ύδατος επηρεάζοντας με αυτόν τον τρόπο τις διεπιφανειακές ιδιότητες των ατμοσφαιρικών σταγονιδίων.

Οι ατμοσφαιρικές χουμικές ουσίες για τις οποίες συχνά χρησιμοποιείται ο όρος “HULIS” (HUmic Like Substances) χαρακτηρίζονται ως ιδιαίτερα επιφανειοδραστικές μορφές μέσα στα ατμοσφαιρικά σταγονίδια (Zappoli et al., 1999; Facchini et al., 2000; Kiss et al., 2003; 2005). Η τάση των φυσικών χουμικών ουσιών να σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τα ιόντα των μετάλλων είναι γνωστή και είναι πιθανές παρόμοιες διεργασίες μέσα στα σταγονίδια των νεφών που περιέχουν HULIS (Mantoura et al., 1978; Musani et al., 1980; Facchini, 2001). HULIS έχουν ανιχνευθεί από αρκετούς ερευνητές στο αερόλυμα, στη βροχή και στο νερό ομίχλης (Likens et al., 1983; Mukai and Ambe, 1986; Krivacsy et al., 2000). Αποτελούν τους πιθανότερους υποκαταστάτες στις ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις, καθώς τα πολυκαρβοξυλικά οξέα που περιέχουν συμπλέκουν αποτελεσματικά μέταλλα όπως ο χαλκός (Okochi and Brimblecombe, 2002). Οι διαφορές μεταξύ HULIS και χουμικών ενώσεων περιλαμβάνουν τη μεγαλύτερη επιφάνεια δραστηριότητας των πρώτων, τις μικρότερες διαμέτρους δραστηριότητας των σταγονιδίων, τα μικρότερα μοριακά μεγέθη, τη χαμηλότερη αρωματικότητα³, την

³Το σύνολο των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των αρωματικών ενώσεων. www.chem.uoa.gr/vocabulary

υψηλότερη μοριακή αναλογία H/C και την ασθενέστερα όξινη φύση των HULIS (Graber and Rudich, 2006).

4.5. Συμπλεκτική Ικανότητα Χαλκού

Η συμπλεκτική ικανότητα μετάλλου (Metal Complexing Capacity- MeCC) ενός δείγματος είναι η ικανότητά του να συμπλέκει ορισμένη ποσότητα μετάλλου. Η συμπλεκτική ικανότητα ως προς ένα μέταλλο ουσιαστικά αποτελεί μέτρο της ποσότητας των υποκαταστατών του στο δείγμα και ορίζεται ως τα προστιθέμενα moles του μετάλλου που έχουν συμπλεχθεί ανά λίτρο δείγματος (Mantoura, 1981; Rivera-Duarte and Zirino, 2004). Κάποιοι ερευνητές χρησιμοποιούν τη φαινομενική συμπλεκτική ικανότητα (Apparent Complexing Capacity-ACC) η οποία είναι λειτουργική και δεν μπορεί να χαρακτηρίσει τις μορφές υπό τις οποίες υφίσταται ο Cu ή άλλα μέταλλα (Florence and Barley, 1977).

Η αφθονία των υποκαταστατών στα φυσικά ύδατα καθορίζει τη συμπλεκτική ικανότητα των μετάλλων. Ο σχηματισμός σταθερών χηλικών ενώσεων του Cu σε παράκτια ύδατα και ιζήματα, φαίνεται να εμποδίζει την είσοδό τους στις θαλάσσιες γεωχημικές διεργασίες. Η οργανική ύλη και ο περιεχόμενος στα θαλάσσια ιζήματα χαλκός συσχετίζονται άμεσα, γεγονός που αποτελεί ένδειξη της σύμπλεξης του Cu με οργανική ύλη κατά την περίοδο απόθεσης των ιζημάτων (Schmidt, 1978).

Σε αντίθεση με τη μελέτη της οργανικής σύμπλεξης του Cu στη θάλασσα (Buckley and van den Berg, 1986; Coale and Bruland, 1988; Campos and van den Berg, 1994) στις εκβολές των ποταμών (Donat et al., 1994; Jin and Gogan, 2000) και σε υπόγεια ύδατα (Christensen et al., 1999), οι εργασίες που έχουν δημοσιευθεί και αφορούν μετρήσεις συμπλεκτικής ικανότητας μετάλλου σε δείγματα βρόχινου νερού είναι περιορισμένες (Vos et al., 1986; Nimmo and Fones, 1996; Orlović-Leko et al., 2004; Witt and Jickells, 2005; Witt et al., 2007; Plavšić et al., 2008; Orlović-Leko et al., 2009), ενώ τα αποτελέσματά τους παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Σε δείγματα παράκτιας βροχόπτωσης για το μήνα Απρίλιο ανιχνεύθηκε υψηλή τιμή συμπλεκτικής ικανότητας ιόντων Cu ίση με 1.4μM (Orlović-Leko et al., 2004), η οποία είναι πιθανό να συνδέεται με τη μεγάλη συνεισφορά βιογενούς οργανικού υλικού, λόγω της έντονης βιολογικής δραστηριότητας κατά τους εαρινούς μήνες (O'Dowd et al., 2004).

Σε δείγματα βρόχινου νερού σε παράκτια περιοχή του Ατλαντικού με τη χρήση της μεθόδου ACSV (Βλ. Κεφάλαιο 5), παρατηρήθηκαν ανιχνεύσιμες συγκεντρώσεις ισχυρών υποκαταστατών Cu, με σταθερές σχηματισμού συμπλόκων κυμαινόμενες μεταξύ 10^3 και 10^6 , για πάνω από 80% των βροχοπτώσεων. Στα μισά δείγματα η ολική συγκέντρωση του διαλυμένου Cu ήταν υψηλότερη από αυτή των διαλυμένων υποκαταστατών, γεγονός που υποδεικνύει ότι ένα σημαντικό κλάσμα του Cu υφίσταται ως ελεύθερο ιόν και με τη μορφή ασθενέστερων συμπλόκων. Στα υπόλοιπα δείγματα οι συγκεντρώσεις των υποκαταστατών ήταν ίσες ή μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις του Cu, γεγονός

το οποίο υποδεικνύει την πρακτικά πλήρη (>99%) σύμπλεξη του Cu. Ανιχνεύθηκαν δύο τάξεις υποκαταστατών με διαφορετικές σταθερές σχηματισμού, κάτι που δηλώνει ότι οι υποκαταστάτες του χαλκού πιθανότατα αναπαριστούν ένα φάσμα οργανικών συμπλόκων. Τα δείγματα βροχής ηπειρωτικής προέλευσης περιείχαν υψηλότερες συγκεντρώσεις χαλκού και οργανικών υποκαταστατών σε σχέση με τις καταιγίδες θαλάσσιας προέλευσης, υποδηλώνοντας την παρουσία μιας ισχυρής χερσαίας ή/και ανθρωπογενούς πηγής Cu στη βροχή αυτής της περιοχής. Η μεταβλητότητα στις μορφές του Cu ενδέχεται να επηρεάζει μια ποικιλία ατμοσφαιρικών αντιδράσεων οξειδοαναγωγής, καθώς οι ελεύθερες και οι συμπλεγμένες μορφές του μετάλλου έχουν πολύ διαφορετική ενεργότητα (Witt et al., 2007).

Έχει προταθεί ότι η οργανική σύμπλεξη είναι υπεύθυνη για τη σχετικά υψηλή αφθονία (25%) και τη σταθερότητα του Cu(I) στο βρόχινο νερό (Kieber et al., 2004). Από τα μέχρι στιγμής δεδομένα φαίνεται πως η μεγαλύτερη ποσότητα διαλυμένου χαλκού στο βρόχινο νερό υφίσταται με τη μορφή ισχυρών οργανικών συμπλόκων (Spokes et al, 1996; Nimmo and Fones, 1997; Witt and Jickells, 2005). Ο βαθμός σύμπλεξης του Cu με οργανικούς υποκαταστάτες έχει άμεση επίδραση στη χημεία των ατμοσφαιρικών υδάτων, καθώς είναι το ελεύθερο ενυδατωμένο ιόν του Cu που ελέγχει την κατάλυση αντιδράσεων όπως η οξείδωση του SO₂ (Weschler et al., 1986).

Σε ημιαστικά δείγματα βρόχινου νερού ανιχνεύθηκαν ολικές συγκεντρώσεις Cu περίπου ίσες με 10⁻⁸ M, με πολύ μικρότερη συγκέντρωση εκείνη του ελεύθερου ιόντος (Cu²⁺) (10⁻¹²-10⁻¹¹ M), λόγω της ισχυρής οργανικής σύμπλεξης (logK=11.1 και 13.2) (Spokes et al., 1996).

5. ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ

5.1. Εισαγωγή - Ορολογία

Σύμφωνα με τον Henze (2001), «πολαρογραφία» και γενικότερα «βολταμμετρία» ονομάζονται οι αναλυτικές μέθοδοι που βασίζονται στις μετρήσεις ρεύματος-δυναμικού σε ηλεκτροχημικές κυψελίδες. Το αναλυτικό σήμα είναι το ρεύμα (συνήθως φαρανταϊκό ρεύμα), το οποίο ρέει μέσα στην κυψελίδα κατά τη διάρκεια της αντίδρασης του αναλύτη στο μικρής επιφάνειας ηλεκτρόδιο εργασίας. Ο αναλύτης μπορεί να είναι κατιόν, ανιόν ή μόριο.

Η μέθοδος αυτή δημιουργήθηκε από τον Jaroslav Heyrovsky, ο οποίος εισήγαγε το σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου ως το ηλεκτρόδιο εργασίας. Το ηλεκτρόδιο αυτό αποτελείται από γυάλινο τριχοειδές παχέως τοιχώματος, από το οποίο ο υδράργυρος στάζει μέσα στο διάλυμα του δείγματος υπό την πίεση μιας στήλης υδραργύρου. Οι όροι «πολαρογραφία» και «βολταμμετρία» χρησιμοποιούνται συχνά με την αντίστροφη έννοια ή δίχως ακρίβεια. Σύμφωνα με τους κανόνες της IUPAC, ο όρος «πολαρογραφία» χρησιμοποιείται όταν η καμπύλη ρεύματος-δυναμικού καταγράφεται με τη χρήση υγρού ηλεκτροδίου εργασίας, του οποίου η επιφάνεια μπορεί να ανανεώνεται περιοδικά ή συνεχώς (πχ. με τη μορφή σταγόνων). Αυτό περιλαμβάνει το κλασικό σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου (Dropping Mercury Electrode—DME) και το στατικό σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου (Static Mercury Drop Electrode—SMDE), που αναπτύχθηκε στη συνέχεια. Ο όρος «βολταμμετρία» χαρακτηρίζει το σύνολο των μεθόδων στις οποίες οι μετρήσεις ρεύματος-δυναμικού πραγματοποιούνται σε στατικά και σταθερά ηλεκτρόδια εργασίας (ανεξαρτήτως του υλικού τους). Αυτά περιλαμβάνουν το σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου (HDME), το ηλεκτρόδιο λεπτού φιλμ υδραργύρου (TFME), τα υαλώδη ηλεκτρόδια άνθρακα (GCE) και τα ηλεκτρόδια πάστας άνθρακα (CPE). Τα ηλεκτρόδια εργασίας ευγενών μετάλλων (πχ. χρυσού ή λευκόχρυσου) χρησιμοποιούνται λιγότερο συχνά. Στην πολαρογραφία ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιείται αποκλειστικά το σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου (HDME).

5.2. Βολταμμετρικές τεχνικές

Οι βολταμμετρικές τεχνικές (ή πληρέστερα βολταμπερομετρικές) συνιστούν μια ομάδα ηλεκτροχημικών τεχνικών ανάλυσεως, στις οποίες η αναλυτική πληροφορία προκύπτει από διαγράμματα i - E , όπου i είναι το ρεύμα που διαρρέει το ηλεκτρολυτικό στοιχείο και E το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας. Οι επιμέρους βολταμμετρικές τεχνικές διαφέρουν μεταξύ τους κυρίως ως προς τον τρόπο με τον οποίο μεταβάλλεται το δυναμικό με το χρόνο και ως προς τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ηλεκτροδίου εργασίας. Γενικά, οι μετρήσεις στις βολταμμετρικές τεχνικές γίνονται σε συνθήκες που ευνοούν την πόλωση του ηλεκτροδίου εργασίας σε ευρείες περιοχές δυναμικού του έτσι ώστε, όταν διέρχεται ηλεκτρικό ρεύμα, η τιμή του να μπορεί να συσχετισθεί άμεσα

με τη συγκέντρωση των ηλεκτρενεργών χημικών σωματιδίων, τα οποία συμμετέχοντας σε μια ηλεκτροδιακή ημιαντίδραση δρουν ως αποπολωτές.

Συνθήκες που ευνοούν την πόλωση του ηλεκτροδίου εργασίας και ως εκ τούτου χρησιμοποιούνται μόνες ή σε συνδυασμό στις επιμέρους βολταμετρικές τεχνικές είναι:

1. Ηλεκτρόδιο εργασίας με μικρή επιφάνεια. Η χρησιμοποίηση ηλεκτροδίου εργασίας με πολύ μικρή επιφάνεια (μικροηλεκτρόδιο) σε σχέση με την επιφάνεια του άλλου ηλεκτροδίου του ηλεκτρολυτικού στοιχείου (αντιηλεκτροδίου ή βοηθητικού ηλεκτροδίου) εξασφαλίζει α) ταχύτατη πόλωση συγκεντρώσεως στην περιοχή του διαλύματος που το περιβάλλει, β) τιμές ρεύματος οι οποίες εξαρτώνται αποκλειστικά από τις φαρανταϊκές διαδικασίες που πραγματοποιούνται σε αυτό και όχι στο αντιηλεκτρόδιο ή βοηθητικό ηλεκτρόδιο (καθίσταται το 'καθοριστικό' του ρεύματος ηλεκτρόδιο) και γ) πολύ μικρά ρεύματα (μερικές δεκάδες μA ή μικρότερα), γεγονός που επιτρέπει να θεωρηθούν οι μετρήσεις ως μη καταστροφικές του δείγματος, αφού μόνο ένα πολύ μικρό κλάσμα της ηλεκτρενεργού ουσίας του ηλεκτρολυτικού διαλύματος υφίσταται οξείδωση ή αναγωγή κατά τη διάρκεια κάθε μέτρησης.
2. Ακίνησια διαλύματος. Το διάλυμα στην ηλεκτρολυτική κυψελίδα διατηρείται ακίνητο (δεν αναδεύεται), γεγονός που σε συνδυασμό με τη μικρή επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας επιταχύνει την πόλωση συγκεντρώσεως.
3. Υλικό ηλεκτροδίου εργασίας. Ως υλικό των ηλεκτροδίων εργασίας χρησιμοποιούνται κατά το δυνατόν χημικώς αδρανή υλικά όπως ευγενή μέταλλα, υδράργυρος και διάφορες αγωγίμες μορφές άνθρακα (υαλώδης άνθρακας ή γραφίτης), γεγονός που επεκτείνει την περιοχή πολώσεως σε αρκετά οξειδωτικά δυναμικά. Η χρησιμοποίηση υδραργύρου επεκτείνει την περιοχή πολώσεως και σε αρκετά αναγωγικά δυναμικά, ακόμη και σε όξινα διαλύματα, δεδομένου ότι η αποπόλωση υδραργυρικών ηλεκτροδίων με αναγωγή του ύδατος ή των υδρογονοκατιόντων προϋποθέτει μεγάλο καθοδικό υπερδυναμικό (πόλωση ενεργοποιήσεως).

Το ηλεκτρολυτικό στοιχείο στο οποίο ισχύουν μία ή περισσότερες από τις παραπάνω συνθήκες και χρησιμοποιείται σε μια βολταμετρική τεχνική ανάλυσεως θα ονομάζεται στο εξής βολταμετρικό στοιχείο ή βολταμετρική κυψελίδα (voltammetric cell).

Σχεδόν στο σύνολό τους οι βολταμετρικές τεχνικές χαρακτηρίζονται γενικά από χαμηλά όρια ανιχνεύσεως (τυπικά $10^{-5} - 10^{-10}$ M, ανάλογα με τη συγκεκριμένη τεχνική) και ικανοποιητική εκλεκτικότητα. Διακρίνονται από τις άλλες ηλεκτροχημικές τεχνικές ως προς το ότι πολλές από αυτές επιτρέπουν την ποιοτική ταυτοποίηση, όπως και τον ταυτόχρονο προσδιορισμό περισσότερων του ενός ηλεκτρενεργών συστατικών. Εκτός από τις καθαρά αναλυτικές εφαρμογές οι βολταμετρικές τεχνικές χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε ηλεκτροχημικές και γενικότερα φυσικοχημικές μελέτες, όπως π.χ. στη διευκρίνιση μηχανισμών ηλεκτροδιακών αντιδράσεων, σε μελέτες χημικών ισορροπιών

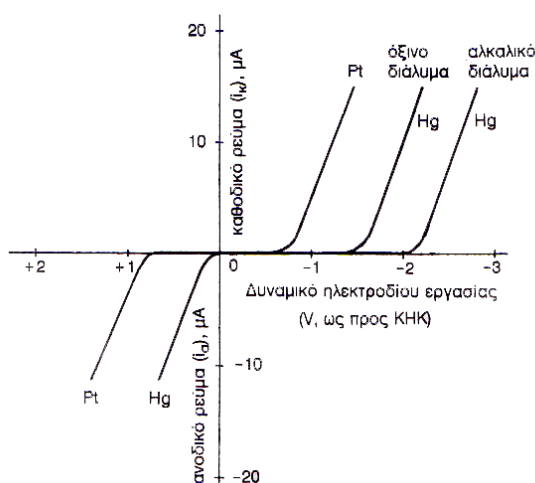
(προσδιορισμός συντάξεως και σταθερών σχηματισμού συμπλόκων), σε κινητικές μελέτες και καταλύσεις αντιδράσεων και στην παρακολούθηση βραχύβιων ηλεκτρενεργών σωματιδίων.

Η συνηθέστερη βολταμετρική τεχνική αναλύσεως είναι η πολαρογραφία, η οποία ορίζεται ως «βολταμετρία σταγονικού ηλεκτροδίου υδραργύρου», αφού το τελευταίο χρησιμοποιείται αποκλειστικά και μόνο στην πολαρογραφία ως ηλεκτρόδιο εργασίας (Verduyssen, 1984; Ευσταθίου και Χατζηγιάννου, 1992).

5.2.1. Βολταμετρικά διαγράμματα

Το διάγραμμα που παρουσιάζει το ηλεκτρικό ρεύμα, το οποίο διαρρέει ένα βολταμετρικό στοιχείο ως συνάρτηση του δυναμικού, που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας, ονομάζεται βολταμετρικό διάγραμμα (voltammetric diagram) και η καμπύλη i - E βολταμετρική καμπύλη (voltammetric curve). Εάν το βολταμετρικό διάγραμμα έχει ληφθεί με τη βοήθεια καταγραφέα (κάτι που αποτελεί και τον κανόνα) ονομάζεται βολταμμογράφημα (voltammogram).

Στο σχήμα 5.1. φαίνεται ένα τυπικό βολταμετρικό διάγραμμα, ενδεικτικό της «βολταμετρικής συμπεριφοράς» μικροηλεκτροδίων λευκοχρύσου και υδραργύρου σε υδατικά διαλύματα με διαφορετική οξύτητα. Τα διαγράμματα αυτά ουσιαστικά είναι οι καμπύλες πολώσεως των αντίστοιχων ηλεκτροδίων και αποτελούν τη γραμμή βάσεως (baseline) ή το σήμα υποβάθρου (background signal) για πολλές βολταμετρικές τεχνικές, πάνω στο οποίο θα εμφανισθούν τα αναλυτικά σήματα (ως κορυφές ή «κύματα») των προσδιοριζόμενων ουσιών. Ως εκ τούτου, η μελέτη των διαγραμμάτων αυτών έχει ιδιαίτερη σημασία.



Σχήμα 5.1. Βολταμετρικά διαγράμματα μικροηλεκτροδίων λευκοχρύσου και υδραργύρου σε υδατικά διαλύματα που έχουν διαφορετική οξύτητα. Οι τιμές των ρευμάτων είναι ενδεικτικές και αφορούν ηλεκτρόδια με ενεργό επιφάνεια λίγων mm^2 .

Μερικές γενικές παρατηρήσεις στη χρησιμοποίηση ή ερμηνεία των βολταμμετρικών διαγραμμάτων είναι οι εξής:

1. **Δυναμικά:** Το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας ως προς το δυναμικό ενός ηλεκτροδίου αναφοράς αναγράφεται (ως ανεξάρτητη μεταβλητή) στον άξονα των τετμημένων και συμβατικά οι θετικές τιμές δυναμικού τοποθετούνται στο αριστερό τμήμα του άξονα, ενώ οι αρνητικές στο δεξιό τμήμα. Πρέπει να τονισθεί ότι το πρόσημο και γενικά η τιμή και μόνο του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας δεν αρκεί για να προσδιορισθεί το εάν το ηλεκτρόδιο θα δράσει ως άνοδος ή κάθοδος. Η δράση του θα εξαρτηθεί και από τη φύση της ηλεκτρενεργού ουσίας. Γενικά όμως, όσο το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας μειώνεται αλγεβρικά, τόσο αυξάνεται η αναγωγική ισχύς και αναμένεται να δράσει ως κάθοδος, ενώ όσο το δυναμικό του αυξάνεται αλγεβρικά, τόσο αυξάνεται η οξειδωτική του ισχύς και αναμένεται να δράσει ως άνοδος. Μεταβολή του δυναμικού προς αλγεβρικά μεγαλύτερες ή μικρότερες τιμές, ονομάζεται μεταβολή προς ανοδική και καθοδική κατεύθυνση, αντίστοιχα. Πρέπει να τονισθεί ότι η μηδενική τιμή του δυναμικού δεν οριοθετεί δύο διακριτές καταστάσεις και τυχόν αλλαγή του είδους του χρησιμοποιούμενου ηλεκτροδίου αναφοράς θα είχε ως αποτέλεσμα την προς τα αριστερά ή δεξιά παράλληλη μετατόπιση της βολταμμετρικής καμπύλης.
2. **Ρεύματα:** Οι τιμές του ηλεκτρικού ρεύματος αναγράφονται (ως εξαρτημένη μεταβλητή) στον άξονα των τεταγμένων. Σε αντίθεση με το δυναμικό, η μηδενική τιμή του ηλεκτρικού ρεύματος οριοθετεί δύο διαφορετικές καταστάσεις λειτουργίας του ηλεκτροδίου εργασίας και αυτό γιατί το ηλεκτρικό ρεύμα, σε αντίθεση με το δυναμικό χαρακτηρίζεται και από τη φορά του. Κατά κανόνα, ως θετικό ρεύμα θεωρείται το ρεύμα που προκύπτει ως αποτέλεσμα εξόδου ηλεκτρονίων από το ηλεκτρόδιο εργασίας, οπότε το τελευταίο δρα ως κάθοδος και το ρεύμα χαρακτηρίζεται ως καθοδικό (i_k). Αντίστοιχα, ως αρνητικό ρεύμα θεωρείται το ρεύμα που προκύπτει ως αποτέλεσμα εισόδου ηλεκτρονίων στο ηλεκτρόδιο εργασίας, οπότε το τελευταίο δρα ως άνοδος και το ρεύμα χαρακτηρίζεται ως ανοδικό (i_a). Όταν το ρεύμα έχει μηδενική τιμή, τότε το ηλεκτρόδιο εργασίας βρίσκεται σε ισορροπία με το διάλυμα και δεν πραγματοποιείται καμιά ηλεκτροδιακή αντίδραση. Η κατάσταση μηδενικού ρεύματος συναντάται στην ποτενσιομετρία, η οποία μπορεί να θεωρηθεί ως βολταμμετρία μηδενικού ρεύματος.
3. **Περιοχές πολώσεως:** Περιοχές, όπου η βολταμμετρική καμπύλη εμφανίζεται παράλληλη ή (στην πράξη) σχεδόν παράλληλη με τον άξονα του δυναμικού, χαρακτηρίζονται ως περιοχές πολώσεως του ηλεκτροδίου εργασίας.
4. **Περιοχές αποπολώσεως:** Περιοχές, όπου η βολταμμετρική καμπύλη εμφανίζεται κάθετη ή (στην πράξη) με μεγάλη κλίση, χαρακτηρίζονται ως περιοχές αποπολώσεως του ηλεκτροδίου εργασίας με αποπόλωση, που είναι το αποτέλεσμα ενάρξεως μιας ηλεκτροδιακής αντίδρασης. Η αποπόλωση

χαρακτηρίζεται ως ανοδική ή καθοδική ανάλογα με το είδος της ηλεκτροδιακής ημιαντίδρασης που την προκαλεί (Ευσταθίου και Χατζηιωάννου, 1992).

5.3. Πολαρογραφία

Η πολαρογραφία επινοήθηκε από τον Heyrovsky το 1922, ο οποίος για το επίτευγμά του αυτό τιμήθηκε το 1959 με το βραβείο Νόμπελ. Έκτοτε αναπτύχθηκε και χρησιμοποιήθηκε ευρέως στη χημική ανάλυση. Με την πολαρογραφία είναι δυνατή η ταυτοποίηση και ο προσδιορισμός ανόργανων και οργανικών ουσιών, που μπορούν να αναχθούν ή να οξειδωθούν ηλεκτροχημικά (Χατζηιωάννου και Κουμπάρης, 2002).

Κατά την πολαρογραφική ανάλυση διάλυμα του δείγματος φέρεται σε ειδικό ηλεκτρολυτικό δοχείο (κυψελίδα) και υφίσταται ηλεκτρόλυση μεταξύ δύο ηλεκτροδίων, ενός μικροηλεκτροδίου (του σταγονικού ηλεκτροδίου υδραργύρου-HMDE), που πολώνεται εύκολα και δρα ως κάθοδος (εξ'ού και η ονομασία της τεχνικής) κι ενός ευμεγέθους μη πολώσιμου ηλεκτροδίου αναφοράς, συνήθως κορεσμένου ηλεκτροδίου καλομέλανας (ΚΗΚ) (αντιθέτως μπορεί να χρησιμοποιηθεί μεγάλη επιφάνεια υδραργύρου), που αποτελεί την άνοδο. Το HMDE αποτελεί το ηλεκτρόδιο εργασίας του ηλεκτρολυτικού στοιχείου και για μεγαλύτερη ακρίβεια χρησιμοποιείται και ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο, συνήθως λευκοχρύσου, από το οποίο διέρχεται το ρεύμα, σχεδόν κατά αποκλειστικότητα, ενώ το ρεύμα που διέρχεται από το ηλεκτρόδιο αναφοράς του ΚΗΚ είναι αμελητέο. Η ηλεκτρόλυση γίνεται παρουσία περίσσειας φέροντος ηλεκτρολύτη, σε απόλυτα ήρεμο διάλυμα (χωρίς ανάδευση), ώστε η μεταφορά των ηλεκτρενεργών ουσιών από την κύρια μάζα του διαλύματος στην επιφάνεια του HMDE να γίνεται πρακτικά μόνο με διάχυση. Μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων εφαρμόζεται συνεχώς μεταβαλλόμενη τάση E , κατά κανόνα ισοταχώς (συνήθως προς αρνητικότερες τιμές από +0,1 έως -1,9 V ως προς το ΚΗΚ) και καταγράφεται η ένταση του ρεύματος i (καθοδικό ρεύμα).

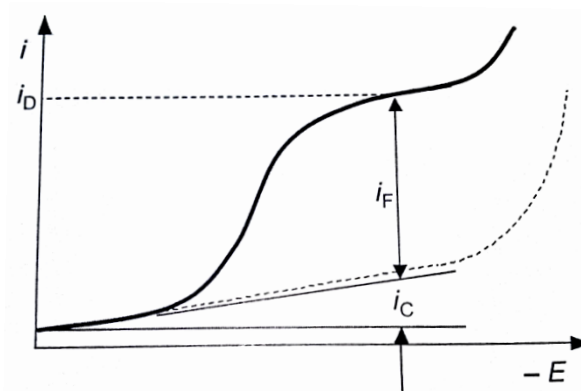
Στην αρχή της ηλεκτρόλυσης παρατηρείται ένα πολύ ασθενές ρεύμα, το βασικό ρεύμα, που οφείλεται σε ίχνη ηλεκτρενεργών προσμίξεων του φέροντος ηλεκτρολύτη και σε χωρητική φόρτιση του HMDE. Όταν η τάση E γίνει ίση με το δυναμικό αποσυνθέσεως της ηλεκτρενεργού ουσίας A του διαλύματος, παρατηρείται γρήγορη αύξηση της εντάσεως του ρεύματος που συνεχίζεται μέχρι μια οριακή τιμή i_1 (ρεύμα κόρου ή ύψος κύματος), η οποία αντιστοιχεί στην αναγωγή ή οξείδωση όλων των μορίων ή ιόντων της ουσίας A , που βρίσκονται πολύ κοντά στο ηλεκτρόδιο εργασίας HMDE (είναι αδύνατον να αυξηθεί περισσότερο ο ρυθμός προσελεύσεως νέων μορίων ή ιόντων της ουσίας A στο HMDE αποκλειστικά και μόνο με διάχυση). Επειδή στην προκειμένη περίπτωση το ρεύμα κόρου οφείλεται πρακτικά στη διάχυση, η διαφορά $i_1 - i_r$ ονομάζεται ρεύμα διαχύσεως i_D . Η απότομη μεταβολή της εντάσεως i του ρεύματος καλείται πολαρογραφικό κύμα ή βαθμίδα, ενώ η καμπύλη εντάσεως-τάσεως αποτελεί το πολαρογράφημα, το οποίο λαμβάνεται αυτόματα από τον πολαρογράφο. Στην

περίπτωση του μείγματος ηλεκτρενεργών ουσιών με σαφή διαφορά στο δυναμικό αποσυνθέσεως, λαμβάνονται διαδοχικά πολαρογραφικά κύματα.

Οι μεταβολές αυτές της εντάσης του ρεύματος εξαρτώνται από την τιμή της εφαρμοζόμενης τάσεως και από τη φύση και τη συγκέντρωση των ηλεκτρενεργών ουσιών, γι'αυτό και είναι δυνατή η ταυτοποίηση και ο προσδιορισμός των ουσιών αυτών από το διάγραμμα i_D - E ως εξής: το δυναμικό που αντιστοιχεί στο σημείο της καμπύλης «έντασης-τάσης» στο οποίο $i = i_d/2$ καλείται δυναμικό μισού κύματος ή δυναμικό ημικύματος $E_{1/2}$, αποτελεί χαρακτηριστική σταθερά για κάθε ηλεκτρενεργό ουσία υπό καθορισμένες συνθήκες και χρησιμοποιείται για την ταυτοποίησή της. Το ρεύμα διαχύσεως i_d είναι συνήθως ανάλογο της συγκεντρώσεως C ($i_D = k \cdot C_1$, k : σταθερά αναλογίας) της ηλεκτρενεργού ουσίας στο διάλυμα και χρησιμοποιείται για τον ποσοτικό προσδιορισμό της (Χατζηιωάννου και Κουπάρης, 2002).

Στην απλούστερη περίπτωση η αρχή μέτρησης της πολαρογραφίας βασίζεται στην καταγραφή του ρεύματος που ρέει μέσω του DME ως ηλεκτροδίου εργασίας κατά τη διάρκεια μιας γραμμικής (άμεσης) αλλαγής της τάσης (κλασική άμεση πολαρογραφία ρεύματος). Το ηλεκτρόδιο καταμέτρησης είναι συνήθως ηλεκτρόδιο καλομέλανος ή χλωριούχου αργύρου, το οποίο αποτελεί και το ηλεκτρόδιο αναφοράς.

Το ρεύμα που ρέει διαμέσου του ηλεκτροδίου εργασίας αποτελείται από δύο συνιστώσες: το φαρανταϊκό ρεύμα i_F , το οποίο βασίζεται στην αναγωγή ή οξειδωση του αναλύτη και το χωρητικό ρεύμα i_C , το οποίο προκαλείται μέσω της φόρτισης και αποφόρτισης της ηλεκτροχημικής διπλής στοιβάδας στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Στους περισσότερους πολαρογραφικούς προσδιορισμούς το i_F παρέχει το σήμα μέτρησης (χρήσιμο σήμα) και το i_C την ανεπιθύμητη παρεμβολή (σχήμα 5.2). Στην πράξη το i_C μπορεί να φθάσει μέχρι και την τιμή 10^{-7} A, εμπίπτοντας στο εύρος του ρεύματος i_D που προκύπτει για το διάλυμα ενός αναλύτη συγκεντρώσεως 10^{-5} mol/L. Στην περίπτωση που $i_C = i_F$, τότε το χρήσιμο σήμα δεν μπορεί να διαχωριστεί από την ανεπιθύμητη παρεμβολή, δηλαδή το όριο αντίχενυσης για άμεσους πολαρογραφικούς προσδιορισμούς περιορίζεται από τη σχέση ανάμεσα στο χρήσιμο σήμα και στην παρεμβολή (επίσης γνωστή ως «αναλογία σήματος-θορύβου»).



Σχήμα 5.2. Η σχέση μεταξύ του φαρανταϊκού i_F και του χωρητικού ρεύματος i_C σε ένα πολαρογράφημα συνεχούς ρεύματος, i_D το ρεύμα διάχυσεως (Henze, 2003).

Το ρεύμα διάχυσης i_D είναι η μέγιστη τιμή του i_F , η οποία λαμβάνεται όταν όλα τα μόρια του αναλύτη που έχουν μεταφερθεί στην επιφάνεια της σταγόνας υδραργύρου μέσω διάχυσης έχουν τροποποιηθεί πχ. αναχθεί ή οξειδωθεί (αντίδραση μεταφοράς φορτίου). Η σχέση μεταξύ του ρεύματος διάχυσης και της συγκέντρωσης του αναλύτη περιγράφεται από την εξίσωση Ilkovic:

$$i_D = 0,607 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t_d^{1/6} \cdot C_a$$

όπου n ο αριθμός των ηλεκτρονίων που ανταλλάσσονται στην αντίδραση μεταφοράς φορτίου, D ο συντελεστής διάχυσης του αναλύτη, m ο ρυθμός ροής του υδραργύρου, t_d ο χρόνος ροής της σταγόνας υδραργύρου και C_a η συγκέντρωση του αναλύτη.

Ο πολαρογραφικός προσδιορισμός με μεγαλύτερη ευαισθησία είναι δυνατός μόνο εάν η αναλογία i_F/i_C μπορεί να βελτιωθεί με άλλες τεχνικές μέτρησης (πχ. αυξάνοντας το i_F ή μειώνοντας το i_C). Για τη μερική εξάλειψη του χωρητικού ρεύματος δημιουργήθηκαν η πολαρογραφία συνεχούς ρεύματος (Direct Current-DC) και οι παλμικές μέθοδοι. Για την αύξηση του φαρανταϊκού ρεύματος δημιουργήθηκε η αναδιαλυτική βολταμμετρία, στην οποία ο αναλύτης συσσωρεύεται ηλεκτρολυτικά σε ένα σταθερό ηλεκτρόδιο εργασίας, πριν το βολταμμετρικό προσδιορισμό. Επίσης, η απόδοση των πολαρογραφικών και βολταμμετρικών μεθόδων έχει βελτιωθεί με τη χρήση του στατικού σταγονικού ηλεκτροδίου υδραργύρου (SMDE) και με την καταγραφή των πολαρογραφημάτων στα ψηφιακά όργανα μέσω γραμμικής σάρωσης (Henze, Metrohm 2003).

5.3.1. Οργανολογία πολαρογραφίας

Η διάταξη που απαιτείται για τις βολταμμετρικές μετρήσεις αποτελείται από τρία κύρια μέρη:

- Σύστημα μέτρησης (measuring stand)
- Σύστημα διασύνδεσης (interface) με μικροεπεξεργαστή
- Ηλεκτρονικό υπολογιστή

Όσον αφορά το σύστημα της μέτρησης αυτό περιλαμβάνει:

- Ποτενσιοστάτη (ηλεκτρονική μονάδα με την οποία μπορεί να ελεγχθεί και να ρυθμιστεί επακριβώς η τιμή του ηλεκτροδίου εργασίας – ως προς το δυναμικό ηλεκτροδίου αναφοράς τόσο για την προεπιλεγμένη διαμόρφωση του δυναμικού [τετραγωνικού κύματος, κανονική πολαρογραφία και πολαρογραφία διαφορικών παλμών] όσο και για πολαρογραφία εναλλασσόμενου ρεύματος)
- Ενισχυτή μέτρησης ρεύματος για τη μέτρηση – καταγραφή της έντασης του ρεύματος
- Αναλογικοψηφιακό μετατροπέα
- Ψηφιακοαναλογικό μετατροπέα
- Ρυθμιστές βαλβίδων αερίων
- Κυψελίδα μέτρησης τριών ηλεκτροδίων με αναδευτήρα.

Εκτός από τα ηλεκτρόδια εργασίας και αναφοράς, η κυψελίδα μέτρησης περιλαμβάνει επίσης βοηθητικό ηλεκτρόδιο, η προσθήκη του οποίου προκαλεί μείωση στη ροή του ρεύματος μεταξύ του ηλεκτροδίου αναφοράς και του ηλεκτροδίου εργασίας. Ως εκ τούτου η ροή του ρεύματος λαμβάνει χώρα ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο εργασίας και στο βοηθητικό, έτσι ώστε το ηλεκτρόδιο αναφοράς να λειτουργεί αποκλειστικά ως σημείο αναφοράς για τον καθορισμό του δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς συνήθως χρησιμοποιούνται τα ηλεκτρόδια Ag/AgCl, εκτός από το ηλεκτρόδιο καλομέλανος που χρησιμοποιείται παλαιότερα.

Όσον αφορά το απαιτούμενο σύστημα διασυνδέσεως (interface), εκεί πραγματοποιείται η επιλογή των πειραματικών συνθηκών (είδος μέτρησης, εύρος δυναμικού, χρόνοι απαέρωσης και ανάδευσης, γνωστή προσθήκη), οι οποίες από εκεί μεταφέρονται στο λειτουργικό σύστημα ελέγχου και υπολογισμών, όπου παράγονται τα αποτελέσματα.

Οι σημαντικότεροι τύποι ηλεκτροδίων εργασίας είναι τα ηλεκτρόδια υδραργύρου ελεγχόμενα μέσω βαλβίδας, τα οποία αποτελούνται από λεπτά τριχοειδή με εσωτερική διάμετρο περίπου 50μm συνδεδεμένα με δεξαμενή υδραργύρου. Η ροή του Hg ελέγχεται μέσω βαλβίδας, η οποία ανοίγει για μικρό χρονικό διάστημα (20-200 ms) και κλείνει ξανά γρήγορα προκειμένου να σχηματιστεί μια μεμονωμένη σταγόνα Hg με σταθερή επιφάνεια 0,1-0,6 mm² ή κατόπιν επανάληψης μια σειρά σταγόνων Hg. Το σταγονικό ηλεκτρόδιο Hg με σταθερό μέγεθος σταγόνας Hg πλεονεκτεί έναντι εκείνου του οποίου η επιφάνεια αυξάνεται όσο η σταγόνα πέφτει, καθώς το ρεύμα καταγράφεται κατά τη μέτρηση πάντοτε σε σταθερή επιφάνεια ηλεκτροδίου, ώστε να επιτευχθεί μεγαλύτερη ευαισθησία.

Η προτίμηση του HMDE έναντι των άλλων μικροηλεκτροδίων οφείλεται στα παρακάτω πλεονεκτήματά του:

A. Η αναγέννηση της επιφάνειας (σταγόνας) του ηλεκτροδίου εργασίας είναι συνεχής και επαναλήψιμη. Ως εκ τούτου, δεν υπάρχει κίνδυνος δηλητηριάσεως (δηλ. αλλοίωσης της χημικής σύστασης της επιφάνειας) του ηλεκτροδίου από τη συνεχή απόθεση προϊόντων ηλεκτροδιακών

ημιαντιδράσεων και η συμπεριφορά του δεν επηρεάζεται από την προϊστορία του, αφού οι συνθήκες που επικρατούν στην επιφάνεια κάθε νέας σταγόνας είναι ανεξάρτητες από τις συνθήκες που επικρατούσαν στην προηγούμενη σταγόνα.

- B. Ο υδράργυρος παρουσιάζει μεγάλο (κατά απόλυτη τιμή) καθοδικό υπερδυναμικό στην αντίδραση αναγωγής ιόντων υδρογόνου και γι' αυτό το ηλεκτρόδιο Hg μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε ισχυρώς όξινα διαλύματα και μέχρι τάσεως $-2,8\text{ V}$ ως προς το ΚΗΚ με φέροντες ηλεκτρολύτες άλατα του τετρακτυλαμμωνίου σε μη υδατικό διαλύτη ή μείγματα ύδατος-οργανικού διαλύτη.
- Γ. Ο υδράργυρος σχηματίζει αμαλγάματα με πολλά μέταλλα και γι' αυτό διευκολύνει την αναγωγή των αντίστοιχων μεταλλοϊόντων.
- Δ. Το HMDE πολώνεται ταχύτατα λόγω της πολύ μικρής επιφάνειας των σταγόνων υδραργύρου (διάμετρος $0,5\text{ mm}$), με αποτέλεσμα το ρεύμα διαχύσεως να αποκτά αμέσως μια σταθερή και αναπαραγωγίμη μέση τιμή. Επιπλέον, η μεταβολή στις συγκεντρώσεις των αναγόμενων (ή οξειδούμενων) ουσιών είναι ανεπαίσθητη και γι' αυτό η πολαρογράφηση του ίδιου διαλύματος μπορεί να επαναληφθεί μια ή περισσότερες φορές χωρίς αισθητή διαφοροποίηση στα αποτελέσματα.
- Ε. Οι μικρές διαστάσεις του HMDE επιτρέπουν τη χρησιμοποίηση μικρών ποσοτήτων διαλύματος.
- Στ. Το HMDE επιτρέπει την ανάλυση πολύ αραιών διαλυμάτων ($\sim 10^{-5}\text{ M}$).
- Z. Ρεύματα διαχύσεως, που λαμβάνονται με HMDE είναι περισσότερο αναπαραγωγίμα και ερμηνεύονται ευκολότερα ποσοτικά από αυτά που λαμβάνονται με στερεά μικροηλεκτρόδια.

Βασικό μειονέκτημα του HMDE αποτελεί η σχετική ευκολία οξειδωσης του υδραργύρου, που περιορίζει τη χρήση του σε τάσεις μικρότερες από $+0,3\text{ V}$ ως προς το ΚΗΚ (για $E_{\text{HMDE}} > +0,3\text{ V}$ ως προς το ΚΗΚ, ο Hg οξειδώνεται προς Hg(I), οπότε το ανοδικό κύμα του καλύπτει τα πολαρογραφικά κύματα των άλλων ηλεκτρενεργών ουσιών του διαλύματος). Ως μειονέκτημα μπορεί να θεωρηθούν ακόμη η απαίτηση του ηλεκτροδίου σε Hg υψηλής καθαρότητας, καθώς ίχνη ακαθαρσιών μπορούν εύκολα να επηρεάσουν τη σταθερότητα της ροής του Hg ή και να αποφράξουν τον τριχοειδή σωλήνα αχρηστεύοντάς τον και η τοξικότητα των ατμών του Hg που απαιτεί ειδικούς χειρισμούς.

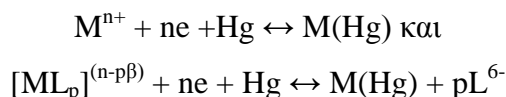
5.3.2. Παράγοντες που επιδρούν στο πολαρογραφικό ρεύμα

Η ένταση του ρεύματος που διέρχεται από την πολαρογραφική κυψελίδα εξαρτάται από την ταχύτητα της ηλεκτροδιακής αντίδρασης, δηλαδή της αντιδράσης που γίνεται στην επιφάνεια του HMDE και από την ταχύτητα μεταφοράς της ηλεκτρενεργού ουσίας στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Όταν η εφαρμοζόμενη τάση στο HMDE είναι επαρκώς αρνητική, ώστε να εμφανίζεται το ρεύμα κόρου, η ταχύτητα της ηλεκτροδιακής αντίδρασης είναι τόσο μεγάλη, ώστε ο καθοριστικός παράγοντας για την ένταση του ρεύματος να είναι η ταχύτητα μεταφοράς της ηλεκτρενεργού ουσίας

στην επιφάνεια του HMDE. Χαρακτηριστικό της συνήθους πολαρογραφίας είναι ότι οι συνθήκες της πολαρογράφησης ρυθμίζονται κατάλληλα, ώστε η μεταφορά της ηλεκτρενεργού ουσίας να γίνεται πρακτικώς μόνο με διάχυση, π.χ. η μεταφορά της ηλεκτρενεργού ουσίας στην επιφάνεια του HMDE με μεταφορά διαλύματος αποφεύγεται με πολαρογράφηση σε ακίνητο (μη αναδευόμενο διάλυμα), ενώ η μεταφορά λόγω ηλεκτροστατικών επιδράσεων καθίσταται αμελητέα με την προσθήκη μεγάλης ποσότητας φέροντος ηλεκτρολύτη, σε συγκέντρωση τουλάχιστον 100πλάσια από εκείνη της ηλεκτρενεργού ουσίας. Με τον τρόπο αυτό, ο φέρον ηλεκτρολύτης γίνεται ο κύριος μεταφορέας φορτίου μέχρι το ηλεκτρόδιο, όπου η μεταφορά του φορτίου γίνεται μόνο από την ηλεκτρενεργό ουσία, γιατί ο ηλεκτρολύτης στη χρησιμοποιούμενη περιοχή τάσεων είναι ηλεκτρικά ανενεργός. Η προσθήκη του ηλεκτρολύτη αποσκοπεί επίσης στη μείωση τόσο του βασικού ρεύματος, όσο και της ωμικής πτώσεως iR , που επηρεάζει την ορθή μέτρηση του δυναμικού του HMDE. Σε ορισμένες περιπτώσεις, ο φέρον ηλεκτρολύτης βελτιστοποιεί τις συνθήκες για μια συγκεκριμένη ανάλυση με ρύθμιση του pH, σύμπλεξη παρεμποδιζόντων ιόντων κλπ.

5.3.2.1. Επίδραση συμπλεκτικών αντιδραστηρίων επί του $E_{1/2}$.

Κατά τη συμπλοκοποίηση του μεταλλοϊόντος M^{n+} , το δυναμικό μισού κύματος $(E_{1/2})_c$ του συμπλόκου είναι κατά κανόνα αρνητικότερο από το δυναμικό μισού κύματος του M^{n+} . Για τις ημιαντιδράσεις:



η διαφορά των δυναμικών μισού κύματος του συμπλόκου ιόντος και του ιόντος M^{n+} δίνεται από την εξίσωση 5.2 στους 25°C.

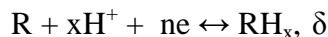
$$(E_{1/2})_c - E_{1/2} = (0.591/n) \log K_{inst} - (0.05916/n)p \log [L^{6-}] \quad (5.2)$$

όπου K_{inst} η σταθερά αστάθειας του συμπλόκου και $[L^{6-}]$ η συγκέντρωση του ελεύθερου υποκαταστάτη (υποτίθεται ότι οι συντελεστές διαχύσεως του M^{n+} και του συμπλόκου δεν διαφέρουν σημαντικά). Από την τελευταία εξίσωση φαίνεται ότι η καμπύλη $(E_{1/2})_c - E_{1/2} = f(\log[L])$ είναι ευθεία με κλίση ίση με $-0,05916p/n$ και τεταγμένη επί την αρχή ίση με $(0,05916/n) \log K_{inst}$. Για το λόγο αυτό, εάν η τιμή του n είναι γνωστή, μπορούν να υπολογιστούν οι τιμές των K_{inst} και p .

Η επίδραση συμπλεκτικών αντιδραστηρίων επί του $E_{1/2}$, χρησιμοποιείται στην ποιοτική ανάλυση μείγματος μεταλλοϊόντων, για το διαχωρισμό πολαρογραφικών κυμάτων, που επικαλύπτονται.

5.3.2.2. Επίδραση του pH επί του $E_{1/2}$

Το pH του διαλύματος επηρεάζει το $E_{1/2}$ και είναι δυνατόν να επηρεάζει και την ταυτότητα των προϊόντων που λαμβάνονται, ιδίως στην οργανική πολαρογραφία. Η επίδραση του pH στην αμφίδρομη πολαρογραφική αναγωγή της οργανικής ουσίας R προς την ουσία RH_x , σύμφωνα με την ημιαντίδραση:



δίνεται από την εξίσωση:

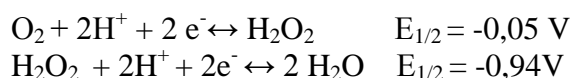
$$E_{1/2} = E_0 - (0.05916x/n) \text{ pH}$$

όπου E_0 το κανονικό δυναμικό αναγωγής της ουσίας R (συνήθως $x=n$). Από την παραπάνω εξίσωση, φαίνεται ότι το $E_{1/2}$ είναι γραμμική συνάρτηση του pH του διαλύματος και μετατοπίζεται προς αρνητικότερες τιμές κατά $0,05916x/n$ V για αύξηση του pH κατά μία μονάδα. Το pH δεν επηρεάζει το ρεύμα διαχύσεως.

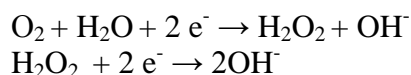
5.3.2.3. Επίδραση του οξυγόνου

Το οξυγόνο που περιέχεται στα υδατικά διαλύματα σε συγκεντρώσεις μέχρι 10^{-3} mol/L είναι ηλεκτρενεργός ένωση, ανάγεται εύκολα στο HMDE και παρέχει δύο περίπου ισοϋπή πολαρογραφικά κύματα που οφείλονται στις παρακάτω ημιαντιδράσεις

Αναγωγή οξυγόνου σε όξινο διάλυμα:



Αναγωγή οξυγόνου σε αλκαλικό διάλυμα:



(τα δυναμικά $E_{1/2}$ αναφέρονται ως προς το ηλεκτρόδιο καλομέλανος σε φέροντα ηλεκτρολύτη KCl 0,1M). Τα κύματα οξυγόνου μπορεί να συμπίπτουν με κύματα προσδιοριζόμενων ουσιών ή να υπερκαλύπτουν ασθενέστερα πολαρογραφικά κύματα καθιστώντας το πολαρογράφημα δυσανάγνωστο και αυξάνοντας τις πιθανότητες εσφαλμένης ποιοτικής και ποσοτικής εκτίμησής του.

Είναι επίσης δυνατόν το διαλυμένο οξυγόνο ή το παραγόμενο H_2O_2 κατά το πρώτο στάδιο αναγωγής να αντιδράσουν με προσδιοριζόμενες ουσίες. Για τους λόγους αυτούς απαιτείται η εκδίωξη του οξυγόνου από το μετρούμενο διάλυμα πριν από την πολαρογράφιση (απαέρωση), που επιτυγχάνεται συνήθως με διαβίβαση καθαρού αδρανούς αερίου αζώτου ή αργού μέσα από το διάλυμα με τη βοήθεια ειδικών σωλήνων της πολαρογραφικής κυψελίδας (5-10 min για υδατικά διαλύματα και 30-40 min για οργανικούς διαλύτες). Η διαβίβαση αζώτου μπορεί να συνεχιστεί και κατά τη διάρκεια της πολαρογράφισης, πάνω από το διάλυμα, για να αποφευχθεί η επαναδιάλυση ατμοσφαιρικού

οξυγόνου. Σε αλκαλικά διαλύματα το οξυγόνο μπορεί να απομακρυνθεί αναγωγικά με προσθήκη στερεού Na_2SO_3 .

5.3.2.4. Πολαρογραφικά μέγιστα και συμπεστές τους

Συχνά τα πολαρογραφικά κύματα παρουσιάζονται παραμορφωμένα εξαιτίας της εμφάνισης πολαρογραφικών μεγίστων, τα οποία εμφανίζονται ως οξείες ή διαπλατισμένες κορυφές στην περιοχή δυναμικού όπου αναπτύσσεται το κανονικό πολαρογραφικό κύμα. Η τιμή του ρεύματος στην κορυφή του μεγίστου υπερβαίνει σημαντικά τη θεωρητικά αναμενόμενη από την εξίσωση Ilkovic και μετά μειώνεται στην αναμενόμενη τιμή. Τα πολαρογραφικά μέγιστα συνήθως οφείλονται σε ανάδευση του διαλύματος, που προκαλείται από ταχεία επαπτομενική ροή του ηλεκτρολύτη γύρω από τη σταγόνα του υδραργύρου όπως επίσης και σε φαινόμενα προσρόφησης ηλεκτρενεργών ουσιών στην επιφάνεια της σταγόνας υδραργύρου. Τα πολαρογραφικά μέγιστα καθιστούν δύσκολο τον προσδιορισμό του $E_{1/2}$ και τη μέτρηση του ρεύματος διάχυσης, ιδίως στις περιπτώσεις πολαρογραφικών κυμάτων που δεν απέχουν πολύ μεταξύ τους. Ο σχηματισμός των πολαρογραφικών μεγίστων αποφεύγεται με την προσθήκη στο διάλυμα μικροποσότητας (0,002-0,1%) διαφόρων επιφανειοδραστικών ουσιών (συμπεστές μεγίστων), οι οποίες είναι κατά κανόνα μεγαλομοριακές οργανικές ουσίες όπως π.χ. ζελατίνη (πρωτεΐνη), Triton X-100 (μη ιονικό απορρυπαντικό) και ερυθρό του μεθυλίου (αζώχρωμα). Οι ουσίες αυτές έχουν την ιδιότητα να προσροφώνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου Hg, να ακινητοποιούν την ηλεκτρική διπλοστοιβάδα της σταγόνας και έτσι να αποφεύγεται η ανάδευση. Σε μια ποσοτική ανάλυση, η ποσότητα του προστιθέμενου συμπεστή μεγίστων πρέπει να είναι η ίδια ακριβώς σ' όλα τα πολαρογραφούμενα διαλύματα (πρότυπα και άγνωστα) και η ελάχιστη δυνατή (η απαιτούμενη ποσότητα προσδιορίζεται πειραματικά με δοκιμές), επειδή μεγαλύτερη ποσότητα είναι δυνατόν να προκαλέσει μείωση του ρεύματος διάχυσης και αλλοίωση του πολαρογραφήματος.

5.3.3. Ποσοτικές μέθοδοι πολαρογραφικής ανάλυσης

Οι ποσοτικές μέθοδοι πολαρογραφικής ανάλυσης βασίζονται στη γραμμική σχέση μεταξύ του ρεύματος διάχυσης και της συγκέντρωσης της ηλεκτρενεργού ουσίας και ταξινομούνται στις παρακάτω τέσσερις κατηγορίες:

1. Άμεση (απόλυτη) μέθοδος. Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται η εξίσωση:

$$C = i_D / I_m^{2/3} t^{1/6}$$

Οι όροι i_D , m και t προσδιορίζονται πειραματικά, ενώ η τιμή της σταθεράς I λαμβάνεται από τη βιβλιογραφία. Οι συνθήκες της μέτρησης πρέπει να συμπίπτουν με εκείνες στις οποίες προσδιορίστηκε η σταθερά I . Η μέθοδος αυτή σπάνια χρησιμοποιείται, γιατί είναι δύσκολη η ακριβής γνώση όλων των παραμέτρων που υπεισέρχονται στην εξίσωση Ilkovic.

2. Μέθοδος της καμπύλης αναφοράς. Στη μέθοδο αυτή μετράται το ρεύμα διαχύσεως σε μια σειρά προτύπων διαλυμάτων της προσδιοριζόμενης ουσίας, της ίδιας κατά το δυνατόν συστάσεως με τα δείγματα και κατασκευάζεται καμπύλη αναφοράς $i_D=f(C)$, από την οποία υπολογίζονται οι συγκεντρώσεις της ουσίας στα πολαρογραφούμενα δείγματα, με βάση τα αντίστοιχα ρεύματα διαχύσεως. Τα πρότυπα διαλύματα πρέπει να καλύπτουν την περιοχή συγκεντρώσεων εντός της οποίας βρίσκονται οι συγκεντρώσεις των αγνώστων δειγμάτων. Η πολαρογράφιση προτύπων διαλυμάτων και αγνώστων δειγμάτων πρέπει να διεξάγεται υπό τις ίδιες ακριβώς συνθήκες. Η καμπύλη αναφοράς δεν είναι απαραίτητο να είναι ευθεία, γι' αυτό και η συγκεκριμένη μέθοδος είναι η μόνη χρησιμοποιούμενη οποτεδήποτε δεν υπάρχει γραμμική σχέση μεταξύ έντασης ρεύματος και συγκέντρωσης.

2. Μέθοδος προσθήκης γνωστής ποσότητας. Στη μέθοδο αυτή μετρείται το ρεύμα διαχύσεως πριν $(i_d)_1$ και μετά $(i_d)_2$ την προσθήκη μικρού όγκου V_s προτύπου διαλύματος συγκέντρωσης C_s της προσδιοριζόμενης ουσίας σε όγκο V_u του αγνώστου διαλύματος συγκέντρωσης C_u . Ισχύει η σχέση:

$$C_u = [C_s V_s (i_d)_1] / [(V_u + V_s) (i_d)_2 - V_u (i_d)_1]$$

από την οποία υπολογίζεται η άγνωστη συγκέντρωση C_u . Η μέθοδος είναι περισσότερο ακριβής όταν $(i_d)_2 = 2(i_d)_1$. Επίσης, για περισσότερη ακρίβεια γίνονται περισσότερες της μιας προσθήκες.

Στη μέθοδο αυτή απαιτείται η παρασκευή ενός μόνο προτύπου διαλύματος πανομοιότυπου με το άγνωστο διάλυμα ως προς το pH, τη συγκέντρωση του φέροντος ηλεκτρολύτη και την ιονική ισχύ. Η μέθοδος αυτή είναι η κατ'έξοχην χρησιμοποιούμενη στις περιπτώσεις στις οποίες τα συστατικά του δείγματος είναι δυνατό να επηρεάσουν το ρεύμα διαχύσεως της προσδιοριζόμενης ουσίας.

3. Μέθοδος του οδηγού ιόντος ή μέθοδος του εσωτερικού προτύπου. Η μέθοδος βασίζεται στο ότι ο λόγος των τιμών των ρευμάτων διαχύσεως για δύο ηλεκτρενεργές ουσίες ενός διαλύματος είναι ανάλογος του λόγου των συγκεντρώσεών τους. Σε κάθε πολαρογραφούμενο διάλυμα προστίθεται γνωστή ποσότητα μιας οδηγού (πιλότου) ουσίας, που πρέπει όμως να είναι απόλυτα βέβαιο ότι δεν προϋπάρχει στα διαλύματα και μετρούνται τα ρεύματα διαχύσεως της οδηγού ουσίας και των προσδιοριζόμενων ουσιών. Η άγνωστη συγκέντρωση C_u υπολογίζεται από τη σχέση:

$$C_u = I_p(i_d)_u C_p / I_u(i_d)_p = R(i_d)_u C_p / (i_d)_p$$

όπου I_p και I_u οι σταθερές ρεύματος διαχύσεως της οδηγού και της άγνωστης ουσίας αντίστοιχα, $(i_d)_p$ και $(i_d)_u$ τα ρεύματα διαχύσεώς τους και C_p η συγκέντρωση της οδηγού ουσίας στο πολαρογραφούμενο διάλυμα. Για να εφαρμοστεί η συγκεκριμένη μέθοδος θα πρέπει να υπάρχει επαρκής διαφορά μεταξύ των δυναμικών ημικύματος της οδηγού και της προσδιοριζόμενης ουσίας, ώστε σε κάθε πολαρογράφημα να εμφανίζονται δύο καθαρά κύματα. Η μέθοδος επιτρέπει τον προσδιορισμό πολλών ουσιών από το πολαρογράφημα ενός διαλύματος, το οποίο περιέχει μία οδηγό ουσία σε γνωστή συγκέντρωση.

5.3.4. Εφαρμογές πολαρογραφίας

Η πολαρογραφία χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό μεγάλου αριθμού ανόργανων και οργανικών ουσιών, μοριακών ή ιονικών, οι οποίες ανάγονται ή οξειδώνονται στο σταγονικό ηλεκτρόδιο Hg σε δυναμικά μεταξύ +0,3V και -2,8V ως προς ηλεκτρόδιο καλομέλανα. Η περιοχή των προσδιοριζόμενων συγκεντρώσεων μπορεί να εκτείνεται μέχρι και 10^{-8} M για τη διαφορική παλμική πολαρογραφία ή 10^{-10} M για την αναδιαλυτική βολταμμετρία.

5.3.4.1. Εφαρμογές πολαρογραφίας στην ποσοτική ανάλυση

Κυριότερες εφαρμογές της πολαρογραφίας στην ποσοτική ανάλυση είναι οι εξής:

1. Προσδιορισμός μεταλλοϊόντων, μέσω κατάλληλης επιλογής φέροντος ηλεκτρολύτη, pH και συμπλεκτικών μέσων. Μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί και ανάλυση μίγματος μεταλλοϊόντων όταν τα δυναμικά ημικύματος διαφέρουν επαρκώς μεταξύ τους ώστε να εμφανίζεται διακριτό κύμα για κάθε ένα εξ'αυτών και να δύναται να μετρηθεί το αντίστοιχο ρεύμα διάχυσης.

2. Προσδιορισμός ανόργανων ανιόντων.

3. Προσδιορισμός ουδέτερων μορίων π.χ. διαλυμένου οξυγόνου σε υδατικά διαλύματα, οξειδίων αζώτου και θείου, H_2O_2 κλπ.

4. Προσδιορισμός οργανικών ουσιών και χαρακτηριστικών ομάδων και παρακολούθηση της κινητικής πολλών οργανικών αντιδράσεων.

5.3.5. Παραλλαγές κλασσικής πολαρογραφίας.

Οι πολαρογραφικοί προσδιορισμοί με υψηλότερη ευαισθησία είναι δυνατοί όταν ο λόγος i_F/i_C μπορεί να βελτιωθεί με άλλες τεχνικές μέτρησης (με αύξηση του i_F ή με μείωση του i_C). Οι απαιτήσεις για μερική μείωση του i_C οδήγησαν στη δειγματοληπτική πολαρογραφία (Sampled DC Polarography) και στις παλμικές μεθόδους, ενώ οι απόπειρες αύξησης του i_F στην αναδιαλυτική βολταμμετρία, στην οποία ο αναλυτής συσσωρεύεται ηλεκτρολυτικά σε στατικό ηλεκτρόδιο εργασίας πριν από το βολταμμετρικό προσδιορισμό του.

5.3.5.1. Παλμικές μέθοδοι

- Πολαρογραφία κανονικού παλμού (normal pulse polarography)

Στην πολαρογραφία κανονικού παλμού εφαρμόζονται στο σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου (HMDE), σε τακτά χρονικά διαστήματα (2-4 s), βραχύβιοι παλμοί δυναμικού (διάρκεια 40-100 ms), που το ύψος τους αυξάνεται (απολύτως) γραμμικά με το χρόνο. Οι σταγόνες Hg συγχρονίζονται με τη συχνότητα των παλμών και εξαναγκάζονται σε πτώση με τη λήξη του παλμού. Στην αρχή του παλμού

διέρχεται έντονο σύνθετο ρεύμα (χωρητικό + φαρανταϊκό), αλλά η χωρητική συνιστώσα μειώνεται πολύ ταχύτερα απ'ότι η φαρανταϊκή και στο τέλος του παλμού έχει απομείνει μόνο η τελευταία. Το ρεύμα, που αντιστοιχεί στα τελευταία 10-20 ms του παλμού, δειγματοληπτείται και καταγράφεται (πίνακας 5.1).

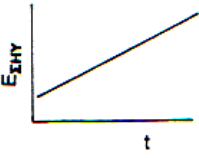
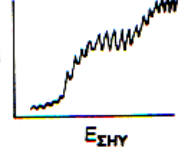
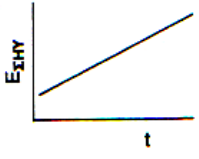
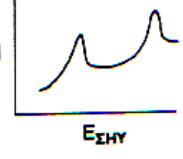
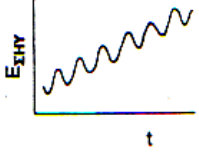
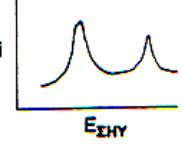
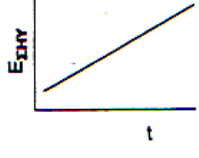
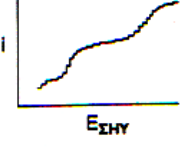
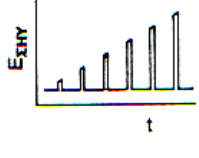
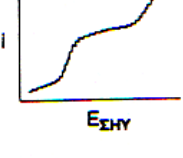
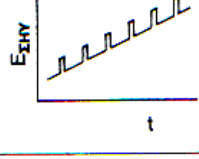
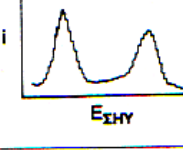
Ο συνδυασμός μειωμένου χωρητικού ρεύματος και εκτελέσεως της δειγματοληψίας κατά το χρόνο, που η επιφάνεια της σταγόνας Hg είναι μέγιστη και το πάχος της διπλοστοιβάδας της ηλεκτρενεργού ουσίας A στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (Hg) είναι μικρό (με αποτέλεσμα την ταχύτερη διάχυση της A προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου), συνεπάγεται αύξηση της ευαισθησίας.

- Διαφορική παλμική πολαρογραφία (differential pulse polarography)

Στη διαφορική παλμική πολαρογραφία εφαρμόζεται στο σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου γραμμικά μεταβαλλόμενο δυναμικό, στο οποίο προστίθενται σε τακτά χρονικά διαστήματα (2-4 s) βραχύβιοι παλμοί δυναμικού (διάρκειας 40-100 ms) σταθερού ύψους (20-250 mV). Όπως και στην πολαρογραφία κανονικού παλμού, οι παλμοί εφαρμόζονται κατά το τελευταίο τέταρτο της ζωής της σταγόνας, όπου πλέον η επιφάνεια του σταγονικού ηλεκτροδίου υδραργύρου μεταβάλλεται ελάχιστα με το χρόνο. Οι σταγόνες Hg συγχρονίζονται στη συχνότητα των παλμών και εξαναγκάζονται σε πτώση μετά τη λήξη του παλμού. Δειγματοληπτούνται δύο τιμές του ρεύματος i_1 και i_2 , που αντιστοιχούν στο ρεύμα αμέσως πριν από την εφαρμογή του παλμού και στο ρεύμα αμέσως πριν από τη λήξη του παλμού και καταγράφεται η διαφορά $\Delta i = i_2 - i_1$ (διαφορικό ρεύμα), ως συνάρτηση του δυναμικού του HMDE. Το πολαρογραφικό κύμα εμφανίζεται ως κορυφή.

Κύριο πλεονέκτημα της διαφορικής πολαρογραφίας είναι ότι το χωρητικό ρεύμα (διαφορικό χωρητικό ρεύμα) είναι ανεξάρτητο από το δυναμικό του ηλεκτροδίου και επομένως μπορούν να χρησιμοποιηθούν καταγραφικές κλίμακες μεγάλης ευαισθησίας με σταθερή αντιστάθμιση (offset) του χωρητικού ρεύματος. Η ευαισθησία αυξάνεται με αύξηση του ύψους του παλμού, έτσι όμως μειώνεται η ικανότητα διακρίσεως δύο γειτονικών κορυφών.

Πίνακας 5.1. Διάφορες τεχνικές, μορφή δυναμικού σάρωσης, ταχύτητα, ελάχιστος διαχωρισμός, κατώτατο όριο προσδιορισμού και τυπική μορφή πολωρογραφήματος

Ονομασία τεχνικής	Μορφή δυναμικού σάρωσης	Ταχύτητα σάρωσης, mV/s	Ελάχιστος διαχωρισμός $\Delta E_{1/2}$, mV	Κατώτατο όριο προσδιορισμού, M	Τυπική μορφή πολωρογραφήματος
Κλασική πολωρογραφία (DC)		2 - 10	200	10^{-5}	
Πολωρογραφία ταχείας σάρωσης		100 - 800	50	10^{-7}	
Πολωρογραφία AC		2 - 10	40	10^{-6}	
Πολωρογραφία Tast		2 - 10	100	10^{-6}	
Πολωρογραφία κανονικού παλμού		2 - 20	50	10^{-7}	
Διαφορική παλμική πολωρογραφία		2 - 20	50	10^{-8}	

Η διαφορική παλμική πολωρογραφία πλεονεκτεί έναντι της κλασικής πολωρογραφίας ως προς την ευαισθησία (όριο προσδιορισμού $\sim 10^{-8}M$) και τη διαχωριστική ικανότητα $\Delta E_{1/2} \geq 0,05V$, γιατί είναι ευκολότερη η διάκριση δύο μερικώς αλληλεπικαλυπτόμενων κορυφών παρά η διάκριση δύο αλληλεπικαλυπτόμενων πολωρογραφικών κυμάτων (Ευσταθίου και Χατζηγιάννου, 1992).

5.3.5.2. Μέθοδοι εναλλασσόμενου ρεύματος

- Πολαρογραφία εναλλασσόμενου ρεύματος (AC polarography)

Στην πολαρογραφία AC εφαρμόζεται στο HMDE δυναμικό γραμμικά μεταβαλλόμενο, όπως στην κλασική πολαρογραφία (συνεχής συνιστώσα E_{DC}), στο οποίο όμως έχει προστεθεί ημιτονικό εναλλασσόμενο δυναμικό μικρού πλάτους (1-100 mV) και συχνότητας 10-60 Hz (εναλλασσόμενη συνιστώσα E_{AC}). Το μετρούμενο ρεύμα που διαρρέει την κυψελίδα είναι επίσης εναλλασσόμενο (i_{AC}). Με τη βοήθεια του κυκλώματος ενισχυτών με χωρητική ζεύξη (σύζευξη μονάδων με πυκνωτές), η συνιστώσα του ολικού ρεύματος, η οποία προέρχεται από το συνεχές ρεύμα, δε φθάνει στην έξοδο.

Για μια αντιστρεπτή ημιαντίδραση το πολαρογράφημα εναλλασσόμενου ρεύματος i_{AC} ως συνάρτηση του E_{DC} είναι μια συμμετρική κορυφή, που ουσιαστικά είναι η πρώτη παράγωγος του κλασικού πολαρογραφήματος ($i_{id} = f(E)$) του δείγματος (πίνακας 5.1). Το εύρος της κορυφής στο μισό της ύψος, για μια αντιστρεπτή ημιαντίδραση ισούται με $90/n$ mV. Εάν δεν πραγματοποιείται ηλεκτροδιακή ημιαντίδραση, το ρεύμα είναι καθαρά χωρητικό και οφείλεται στη συνεχή διαδικασία φορτίσεως και εκφορτίσεως της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας του HMDE. Όταν η τιμή του δυναμικού του HMDE φθάσει σε τιμή, όπου μπορεί να πραγματοποιηθεί ηλεκτροδιακή ημιαντίδραση, η τιμή του i_{AC} αυξάνεται, αφού στο χωρητικό ρεύμα προστίθεται το φαρανταϊκό ρεύμα, που οφείλεται στο συνεχή κύκλο οξειδώσεως – αναγωγής της ηλεκτρενεργού ουσίας. Το i_{AC} φθάνει στη μέγιστη τιμή, όταν η συνεχής συνιστώσα του εφαρμοζόμενου δυναμικού καταστεί ίση προς το $E_{1/2}$ της ηλεκτρενεργού ουσίας, όπου οι συγκεντρώσεις της ανηγμένης και της οξειδωμένης μορφής της ηλεκτρενεργού ουσίας είναι ίσες. Το ρεύμα i_{AC} υφίσταται ανόρθωση και καταγράφεται κανονικά σε καταγραφέα. Το πολαρογράφημα περιέχει κορυφές ισάριθμες με τα κύματα του αντίστοιχου κλασικού πολαρογραφήματος. Η θέση μιας κορυφής εξαρτάται από την ταυτότητα της ηλεκτρενεργού ουσίας, ενώ το ύψος αυτής είναι ανάλογο της συγκέντρωσής της και για μια αντιστρεπτή ημιαντίδραση, της τετραγωνικής ρίζας της συχνότητας της εναλλασσόμενης συνιστώσας. Η πολαρογραφία AC επιτρέπει τη διάκριση κορυφών ουσιών με $\Delta E_{1/2} \geq 0,04$ V (πλεονέκτημα έναντι της κλασικής πολαρογραφίας, όπου απαιτείται $\Delta E_{1/2} \geq 0,02$ V).

Το κύριο πλεονέκτημα της πολαρογραφίας AC είναι η δυνατότητα μέτρησης μικρής συγκέντρωσης ηλεκτρενεργού ουσίας A παρουσία πολύ μεγαλύτερης συγκέντρωσης άλλης ηλεκτρενεργού ουσίας B, της οποίας η κορυφή προηγείται εκείνης της A. Ακόμη, η πολαρογραφία AC χρησιμοποιείται για μελέτες της ταχύτητας ηλεκτροδιακών ημιαντιδράσεων. Μειονεκτήματα αποτελούν η σχετικά πολύπλοκη οργανολογία και η αδυναμία μέτρησης ηλεκτρενεργών ουσιών που δεν παρέχουν αντιστρεπτές ηλεκτροδιακές ημιαντιδράσεις (Ευσταθίου και Χατζηγιάννου, 1992).

5.3.5.3. Αναδιαλυτικές μέθοδοι

Όλες οι αναδιαλυτικές τεχνικές οφείλουν τη μεγάλη ευαισθησία τους στο ότι είναι τεχνικές δύο σταδίων. Γενικά, στις αναδιαλυτικές τεχνικές κατά το πρώτο στάδιο, γνωστό ως στάδιο προσυγκέντρωσης (preconcentration step), πραγματοποιείται απόθεση ενός μικρού ποσοστού των υπό προσδιορισμό ουσιών στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας υπό συνθήκες που ευνοούν την όσο το δυνατόν ταχύτερη και επαναλήψιμη μεταφορά μάζας, π.χ. με έντονη ανάδευση του διαλύματος ή με τη βοήθεια περιστρεφόμενων ηλεκτροδίων. Η προσυγκέντρωση κατά κανόνα πραγματοποιείται με ηλεκτραπόθεση (faradaic preconcentration), αλλά υπάρχουν και αναδιαλυτικές τεχνικές στις οποίες η προσυγκέντρωση πραγματοποιείται με προσρόφηση ή με χημική δέσμευση της ουσίας στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (non faradaic preconcentration). Στην αναδιαλυτική βολταμετρία, κατά το στάδιο της προσυγκέντρωσης, το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας ποτενσιοστατείται σε τιμή κατάλληλη για την αναγωγή όλων των προσδιοριζόμενων ιόντων.

Κατά το δεύτερο στάδιο, γνωστό ως στάδιο αναδιαλύσεως (stripping step), πραγματοποιείται ηλεκτροχημική (στην αναδιαλυτική βολταμετρία) ή χημική αναδιάλυση (στην αναδιαλυτή ποτενσιομετρία). Κατά το στάδιο αυτό δημιουργείται το αναλυτικό σήμα, που παρέχει πληροφορία ως προς την ποιοτική και ποσοτική σύσταση του διαλύματος στο οποίο πραγματοποιήθηκε το στάδιο της προσυγκέντρωσης.

Στο ηλεκτρόδιο εργασίας (ακίνητη σταγόνα ή λεπτό στρώμα υδραργύρου) αποτίθεται ένα πολύ μικρό ποσοστό από τη συνολική ποσότητα κάθε μεταλλοϊόντος που βρίσκεται στην κυψελίδα. Το ποσοστό αυτό διατηρείται σταθερό από μέτρηση σε μέτρηση (π.χ. κατά τη μέτρηση προτύπων και αγνώστων) με αυστηρό έλεγχο των συνθηκών απόθεσης. Έτσι από μέτρηση σε μέτρηση πρέπει να διατηρούνται σταθερά: η διάρκεια απόθεσης, η ταχύτητα ανάδευσης, η ποσότητα του διαλύματος στην κυψελίδα και η γεωμετρική διευθέτηση των ηλεκτροδίων καθώς και η θερμοκρασία. Η απόθεση διαρκεί από 0,5 – 30 min. Όσο χαμηλότερες είναι οι συγκεντρώσεις των προσδιοριζόμενων συστατικών, τόσο μεγαλύτεροι χρόνοι απόθεσης χρησιμοποιούνται για να αυξηθεί η ποσότητα του αποτιθέμενου μετάλλου.

Πριν από την απόθεση ή κατά τη διάρκεια της διαβιβάζεται μέσω του διαλύματος αδρανές αέριο (π.χ. N₂ ή Ar) για να απομακρυνθεί το διαλυμένο οξυγόνο και να αποφευχθεί η παράλληλη χημική οξείδωση των αποτεθέντων μετάλλων κατά το στάδιο της αναδιάλυσης. Πριν από το δεύτερο στάδιο, μεσολαβεί ένα ενδιάμεσο στάδιο «ανάπαυσης» (15 – 30 s), κατά το οποίο η ανάδευση του διαλύματος διακόπτεται, για να ηρεμήσει το διάλυμα και συγχρόνως να ομοιογενοποιηθεί το αμάλγαμα των μετάλλων που αποτέθηκαν στο ηλεκτρόδιο εργασίας.

Στο δεύτερο στάδιο, τα αποτεθέντα μέταλλα αναδιαλύονται με ισοταχή (γραμμική) σάρωση του δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας, από την τιμή που είχε στο στάδιο της απόθεσης, μέχρι την τιμή

στην οποία θα επανοξειδωθεί και το λιγότερο ηλεκτροθετικό από τα μέταλλα που έχουν αποθεθεί και οπωσδήποτε πριν από το δυναμικό οξειδωσης του ίδιου του υδραργύρου. Έτσι εάν έχουν αποθεθεί τα μέταλλα Cd, Pb και Cu σε δυναμικό -1,00 V ως προς ΚΗΚ, το δυναμικό σαρώνεται γραμμικά μέχρι την τιμή 0,00 V, οπότε κατά τη φάση της αναδιάλυσης επιστρέφουν ως ιόντα στο διάλυμα πρώτο το Cd, δεύτερος ο Pb και τελευταίος ο Cu. Η αναδιάλυση κάθε μετάλλου συνοδεύεται από εμφάνιση ανοδικού ρεύματος με τη μορφή κορυφών. Το δυναμικό, στο οποίο εμφανίζεται η κάθε κορυφή ρεύματος, εξαρτάται από τη φύση κάθε μετάλλου και το είδος του φέροντος ηλεκτρολύτη και ουσιαστικά συμπίπτει με τις τιμές $E_{1/2}$ της κλασικής πολαρογραφίας.

Για σταθερές συνθήκες απόθεσης και σταθερή ταχύτητα σάρωσης, το ύψος (ή η επιφάνεια) κάθε κορυφής, μετά τη διόρθωση ως προς το βασικό ρεύμα, είναι ανάλογο της συγκέντρωσης του μεταλλοϊόντος στο αρχικό διάλυμα.

- Αναδιαλυτική Βολταμμετρία (Stripping Voltammetry)

Η αναδιαλυτική βολταμμετρία είναι από τις πιο αποτελεσματικές ηλεκτροχημικές τεχνικές για την ανάλυση ιχθών ουσιών και διαφορετικών μορφών. Η ασυνήθιστα υψηλή ευαισθησία και εκλεκτικότητα βασίζονται στο γεγονός ότι ο αναλύτης συσσωρεύεται πριν προσδιοριστεί και τόσο η συσσώρευση όσο και ο προσδιορισμός είναι ηλεκτροχημικές διαδικασίες των οποίων η εξέλιξη μπορεί να ελεγχθεί. Τα όρια ανίχνευσης της μεθόδου αυτής είναι περίπου $10^{-9} - 10^{-11}$ mol/L και σε μερικές περιπτώσεις ακόμη και 10^{-12} mol/L. Η συσσώρευση και ο προσδιορισμός πραγματοποιούνται στο ίδιο ηλεκτρόδιο, χωρίς την ανάγκη αλλαγής σκευών, με αποτέλεσμα η εμφάνιση συστηματικών σφαλμάτων λόγω επιμόλυνσης ή εξάτμισης να παραμένει σε πολύ χαμηλά επίπεδα.

Κατά τον προσδιορισμό μιας ηλεκτρενεργού ουσίας A με αναδιαλυτική βολταμμετρία γίνεται ηλεκτρολυτική απόθεση της ουσίας σε κρεμάμενη σταγόνα υδραργύρου ή άλλο μικροηλεκτρόδιο (Pt ή C) και στη συνέχεια αναστρέφεται η εφαρμοζόμενη τάση, οπότε γίνεται αναδιάλυση της αποθεθείσας ουσίας A και προσδιορισμός της.

Τυπικό παράδειγμα της εφαρμογής αποτελεί η ανάλυση διαλύματος που περιέχει ιχνοποσότητες διαφόρων μεταλλοϊόντων. Το διάλυμα ηλεκτρολύεται για 5-30 min σε κρεμάμενη σταγόνα υδραργύρου σε αρνητική τάση, ώστε να αποθεθούν σε αυτή όλα τα μεταλλοϊόντα. Στη συνέχεια το ηλεκτρόδιο υδραργύρου καθίσταται άνοδος και εφαρμόζεται συνεχώς αυξανόμενη τάση (προς θετικότερες τιμές), οπότε πραγματοποιείται αναδιάλυση των αποθεθέντων μετάλλων κατά το πρώτο στάδιο.

Υπάρχουν δύο είδη αναδιαλυτικής βολταμμετρίας, η ανοδική και η καθοδική, από τις οποίες η πρώτη είναι και η ευρύτερα χρησιμοποιούμενη. Το λαμβανόμενο πολαρογράφημα περιέχει κορυφές, το ύψος (επιφάνεια) των οποίων για ένα μεταλλοϊόν είναι ανάλογο της συγκέντρωσής του στο αρχικό

διάλυμα. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης γίνεται συνήθως από καμπύλη αναφοράς - ύψος (επιφάνεια) κορυφής σε συνάρτηση προς τη συγκέντρωση – η οποία λαμβάνεται με σειρά πρότυπων διαλυμάτων, που υφίστανται την ίδια ακριβώς κατεργασία με τα άγνωστα διαλύματα. Η αναδιαλυτική βολταμετρία είναι πολύ ευαίσθητη μέθοδος λόγω της προσυγκέντρωσης του ιόντος, που επιτυγχάνεται με την απόθεση (Χατζηιωάννου και Κουμπάρης, 2002) .

Στην ανοδική αναδιαλυτική βολταμετρία (anodic stripping voltammetry - ASV) η σάρωση του δυναμικού στο στάδιο της αναδιάλυσης γίνεται με θετική (ανοδική) κατεύθυνση και οι κορυφές οφείλονται σε ανοδικό ρεύμα. Με την ανοδική αναδιαλυτική βολταμετρία προσδιορίζονται κατά κανόνα μέταλλα που σχηματίζουν εύκολα αμαλγάματα με τον υδράργυρο.

Στην καθοδική αναδιαλυτική βολταμετρία (cathodic stripping voltammetry - CSV), η σάρωση του δυναμικού γίνεται με αρνητική (καθοδική) κατεύθυνση και οι κορυφές οφείλονται σε καθοδικό ρεύμα. Η καθοδική αναδιαλυτική βολταμετρία έχει περιορισμένες αναλυτικές εφαρμογές και έχει χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό ουσιών που διευκολύνουν την οξειδωση του υδραργύρου και προσυγκεντρώνονται στο ηλεκτρόδιο εργασίας, σχηματίζοντας με αυτόν δυσδιάλυτες ενώσεις (Ευσταθίου και Χατζηιωάννου, 1992).

- **Ανοδική Αναδιαλυτή Βολταμετρία (Anodic Stripping Voltametry)**

Η μέθοδος αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό όλων των μετάλλων, τα οποία είναι διαλυτά στον υδράργυρο με σχηματισμό αμαλγαμάτων ή που μπορούν να αποτεθούν ηλεκτρολυτικά σε ηλεκτρόδια άνθρακα ή ευγενών μετάλλων (Lazar et al., 1981; Zirino and Bruland, 1998).

Στην πρώτη φάση (συσσώρευση) ο αναλύτης αποτίθεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας σε σταθερό δυναμικό και με το διάλυμα υπό συνεχή ανάδευση. Οι συνθήκες εργασίας θα πρέπει να ελέγχονται αυστηρά, προκειμένου να επιτυγχάνονται αναπαραγωγίμες μετρήσεις (χρόνος απόθεσης, δυναμικό απόθεσης, σχήμα, μέγεθος και διάταξη αναδευτήρα, ταχύτητα περιστροφής, όγκος δείγματος, επιφάνεια ηλεκτροδίου).

Στη δεύτερη φάση παύει η ανάδευση του διαλύματος το οποίο παραμένει σε ηρεμία, οπότε το καθοδικό ρεύμα μειώνεται λόγω έλλειψης συναγωγής. Το διάλυμα έρχεται σε ισορροπία και το αποτεθέν μέταλλο κατανέμεται ομοιόμορφα στη σταγόνα υδραργύρου.

Στην τρίτη φάση καθορίζεται ο ρυθμός σάρωσης δυναμικού, που αντιστοιχεί στο ρυθμό στον οποίο καταγράφεται το ανοδικό αναδιαλυτικό βολταμμογράφημα, ενώ στην τέταρτη φάση το μετρούμενο σήμα είναι το ρεύμα το οποίο στην τρίτη φάση μεταβάλλεται στο ανοδικό ρεύμα για την αναδιάλυση του ηλεκτροδίου υδραργύρου.

Η συσσώρευση, δηλαδή η ποσότητα του μετάλλου που αποτίθεται καθοδικά ή η συγκέντρωση του μετάλλου στο αμάλγαμα εξαρτάται από το ρεύμα ηλεκτρόλυσης, τη διάρκεια συσσώρευσης και τον όγκο της σταγόνας ή του φιλμ Hg. Στην ASV ο προσδιορισμός βασίζεται στην ανοδική αναδιάλυση του συσσωρευμένου αναλύτη. Η διαδικασία αυτή ακολουθείται βολταμμετρικά και παράγει μια κορυφή ρεύματος η οποία, όταν χρησιμοποιείται το σταγονικό ηλεκτρόδιο Hg, είναι ανάλογη του ρυθμού σάρωσης του δυναμικού και της ακτίνας της σταγόνας Hg.

- Καθοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία (cathodic stripping voltammetry)

Η CSV χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό ανόργανων και οργανικών ανιόντων (van den Berg et al., 1987; Zirino and Bruland, 1998). Για τη συσσώρευση ο αναλύτης αποτίθεται ανοδικά ως ευδιάλυτο άλας (I) ή καθοδικά ως διμεταλλική ένωση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Ο μηχανισμός της CSV είναι:



Με CSV επίσης προσδιορίζονται και οργανικές ενώσεις όπως θειόλες, μερκαπτάνες, κυστεΐνη, γλουταθειόνη, θειουρία, βαρβιτουρικό οξύ κλπ.

5.3.6. Προσδιορισμός συμπλεκτικής ικανότητας ιόντων χαλκού σε φυσικά ύδατα

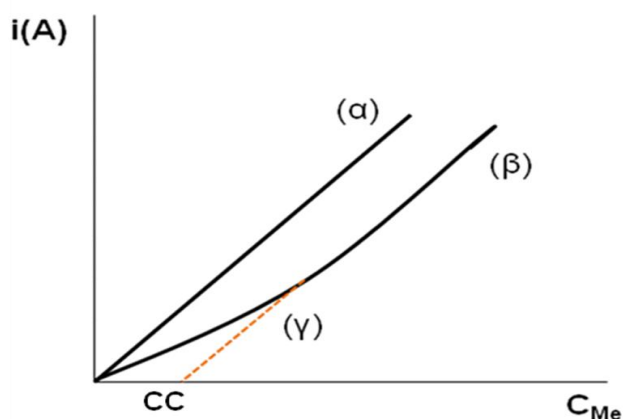
Στα φυσικά ύδατα η συμπλεκτική ικανότητα αναφέρεται κυρίως στο χαλκό, λόγω της μεγάλης εκλεκτικότητάς του για τους οργανικούς υποκαταστάτες.

Ο χαλκός είναι μέταλλο με μεγάλη βιολογική σημασία για τους οργανισμούς και σχηματίζει σταθερά σύμπλοκα, τα οποία επηρεάζουν έντονα τη βιοδιαθεσιμότητά του. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της συμπλεκτικής ικανότητας ως προς τα ιόντα χαλκού είναι η DPASV (Διαφορική Παλμική Ανοδική Αναδιαλυτική Βολταμμετρία) με τη χρήση σταγονικού ηλεκτροδίου υδραργύρου. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα εργασία. Είναι ευαίσθητη και ακριβής και αποκλείει κάθε επηρεασμό των αποτελεσμάτων από κινητικούς παράγοντες (Plavsic et al., 1982; Neubecker and Allen, 1983; Nürnberg, 1984).

Ο προσδιορισμός της συμπλεκτικής ικανότητας μετάλλου (CCMe) σε αδρανή συστήματα βασίζεται σε διαγράμματα (Σχήμα. 5.3.) (Davison, 1978) που αναπαριστούν τη μετρούμενη ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος (i) συναρτήσει της συγκέντρωσης (προσθήκη γνωστής ποσότητας) του μετάλλου (C_{Me}) και τα οποία εξαρτώνται από την ισχύ της σύμπλεξης. Σε ευκίνητα συστήματα τα διαγράμματα αυτά εξαρτώνται επίσης από το συντελεστή διάχυσης των οργανικών υποκαταστατών. Βάσει των συγκεκριμένων διαγραμμάτων, η συμπλεκτική ικανότητα προσδιορίζεται:

A) σε αδρανή συστήματα από την προέκταση του ευθύγραμμου τμήματος της καμπύλης β στον άξονα των τετμημένων (ευθεία γ) και

B) σε ευκίνητα συστήματα από τον εντοπισμό του σημείου όπου καταγράφεται αλλαγή στην κλίση της καμπύλης i (έχει επέλθει κορεσμός των υποκαταστατών). Το σημείο αυτό σε αρκετές περιπτώσεις είναι δύσκολο να εντοπιστεί με ακρίβεια και για αυτό θα πρέπει να αποφεύγεται ο προσδιορισμός της συμπλεκτικής ικανότητας στα συστήματα αυτά.



Σχήμα 5.3. Διάγραμμα διαφορικής παλμικής πολαρογραφίας, προσθήκης γνωστής ποσότητας μετάλλου (C_{Me}) για αδρανή φυσικά συστήματα. Η καμπύλη (α) αντιστοιχεί σε μηδενική συγκέντρωση υποκαταστατών ($L=0$), η καμπύλη (β) σε μη μηδενική συγκέντρωση υποκαταστατών ($L \neq 0$) και το τμήμα (γ) στην προέκταση του παράλληλου με την ευθεία (α) τμήματος της καμπύλης (β). Το σημείο τομής του τμήματος (γ) με τον άξονα x αντιστοιχεί στην τιμή της προσδιοριζόμενης συμπλεκτικής ικανότητας (CC) (Davison, 1978)

Πίνακας 5.2. Τιμές συμπλεκτικής ικανότητας ιόντων χαλκού που έχουν ληφθεί με διαφορετικές βολταμετρικές τεχνικές για διαφορετικής φύσης υδατικά δείγματα

Είδος Δείγματος	Περιοχή	Τεχνική	log K	CCCu - [L] (nM)	Citation
Βρόχινο	Norwich, Ηνωμένο Βασίλειο	CSV	11.42-12.57	10.2-34.5	Spokes et al., 1996
Βρόχινο	Παράκτιος Ατλαντικός	ACSV	10^{13} - 10^{16}	20.2 ± 4.2 3-82 nM	Witt et al., 2007
Βρόχινο	Šibenik ¹ /Zagreb ²	DPSAV	-	66-1400 / 10-586	Orlović-Leko et al., 2009

Εκβολή	Ολλανδία	CSV	11.7-12.1/ 13.0 ± 14.8	28-206	Van den Berg et al., 1987
Ευτροφική λίμνη	Ελβετία	DPSCV	13.9 - 14.9 _{sl} / 11.8- 12.9 _{wl}	40-90 _{sl} / 250-550 _{wl}	Xue and Sigg, 1993
Θαλασσινό	Κεντρικός Βόρειος Ειρηνικός	DPSAV	10.50-10.92	0.62-1.95	Coale and Bruland, 1988
Θαλασσινό	Ινδικός Ωκεανός	DPSCV	12.6 ± 0.5 _t	4.13±0.05 _t	Donat and van den Berg, 1992
Θαλασσινό	Βόρεια Θάλασσα	DPSCV	12.4 ± 0.8 _t 15.6 ± 7 _c	16.2±0.8 _t 7.82±0.66 _c	Donat and van den Berg, 1992
Θαλασσινό	Ατλαντικός Ωκεανός	DPSAV/ DPSCV	8.0-9.0/ 11.0-12.07	21-64 /4.4-23	Buckley and van den Berg, 1986

¹ Παράκτια Κροατία ² Ηπειρωτική Κροατία

_t:tropolone

_c:catechol

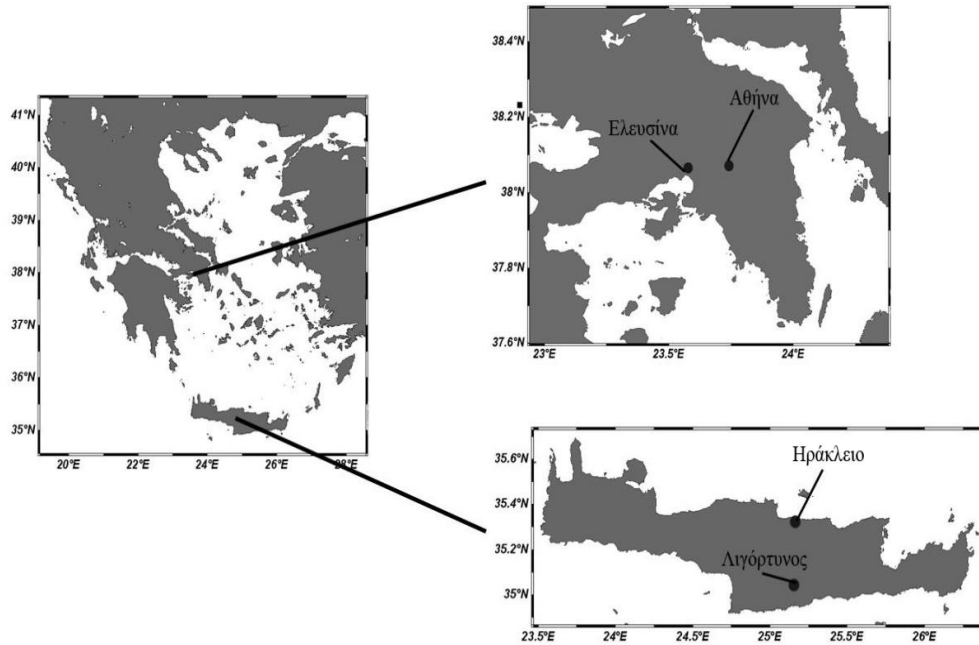
_{sl}:Strong ligands

_{wl}:weak ligands

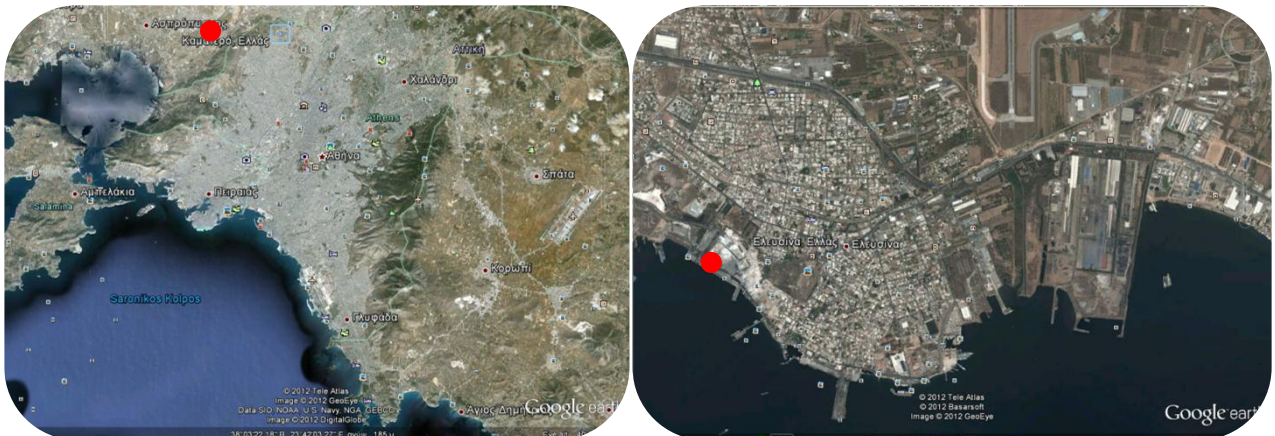
6. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1. Περιοχές δειγματοληψίας

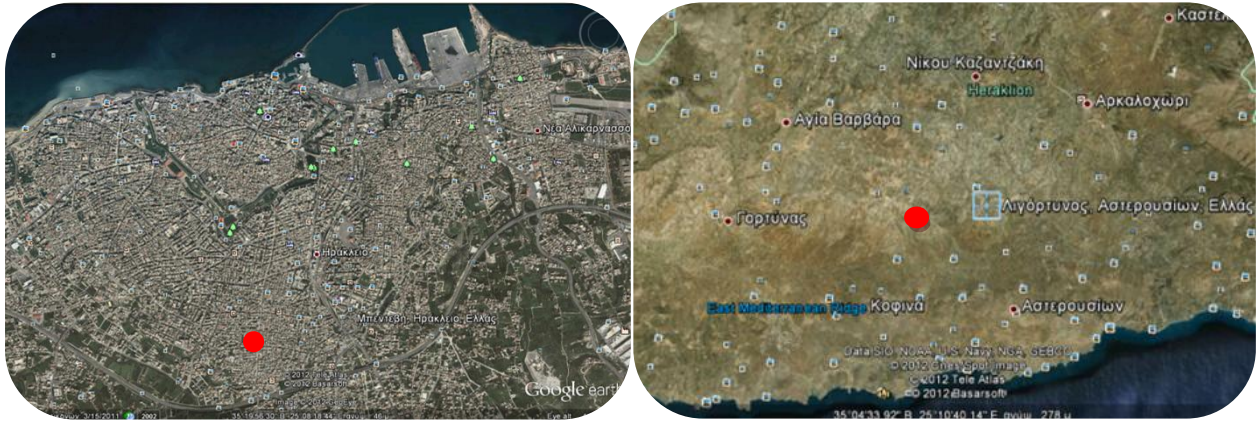
Στην παρούσα εργασία συνελέγησαν δείγματα βρόχινου νερού από τέσσερις διαφορετικές μεταξύ τους τοποθεσίες οι οποίες εντοπίζονται μέγιστη απόσταση 10 km από τη θάλασσα. Αναλυτικά πρόκειται για την πόλη των Αθηνών (Καματερό, αστική περιοχή), την πόλη της Ελευσίνας (αστική-βιομηχανική περιοχή) (Εικόνα 6.1), την πόλη του Ηρακλείου Κρήτης (αστική περιοχή) και τέλος μια αγροτική περιοχή στο χωριό Λιγόρτνος (Εικόνα 6.2).



Σχήμα 6.1. Γενικός χάρτης των περιοχών δειγματοληψίας



Εικόνα 6.1. Σημεία δειγματοληψίας δειγμάτων βρόχινου νερού από την περιοχή των Αθηνών (αριστερά) και της Ελευσίνας (δεξιά)



Εικόνα 6.2. Σημεία δειγματοληψίας δειγμάτων βρόχινου νερού από την περιοχή του Ηρακλείου (αριστερά) και της Λιγορτύνου (δεξιά)

Το πολεοδομικό συγκρότημα της πόλης των Αθηνών καταλαμβάνει έκταση 412.000 στρεμμάτων καλύπτοντας το λεκανοπέδιο που περιβάλλεται από τα όρη Αιγάλεω, Πάρνηθα, Πεντέλη και Υμηττός. Ο πληθυσμός της Αθήνας αποτελεί σχεδόν το 1/3 του συνολικού πληθυσμού της Ελλάδας και ανέρχεται, σύμφωνα με την απογραφή του 2011, σε 3.074.160. Το υψόμετρο στο κέντρο της πόλης υπολογίζεται σε 20 μέτρα από τη στάθμη της θάλασσας, ενώ η μορφολογία του λεκανοπεδίου είναι σχετικά πολύμορφη, με λοφίσκους και ορεινούς όγκους. Η ανεξέλεγκτη δόμηση έχει οδηγήσει στην καταστροφή πολλών ποταμών του λεκανοπεδίου Αττικής, με αποτέλεσμα την εμφάνιση πλημμυρικών φαινομένων κατά τη διάρκεια έντονων βροχοπτώσεων.

Η Ελευσίνα είναι πόλη του νομού Αττικής, έδρα της Νομαρχίας Δυτικής Αττικής και βρίσκεται σε απόσταση 20 km από την Αθήνα. Έχει έκταση 20 km² και πληθυσμό 30.000, σύμφωνα με την απογραφή του 2011. Είναι γνωστή για την αρχαία ιστορία της αλλά και τη σύγχρονη βιομηχανική της δραστηριότητα και είναι η πόλη με τις περισσότερες βιομηχανίες στην Ελλάδα, οι οποίες βρίσκονται στο Θριάσιο πεδίο. Οι βασικότερες βιομηχανίες της περιοχής είναι η τσιμεντοβιομηχανία Τιτάν, η Χαλυβουργική, τα Διυλιστήρια Πετρόλα, τα Ναυπηγεία Ελευσίνας και Σκαραμαγκά και τα Διυλιστήρια Ασπροπύργου.

Το Ηράκλειο είναι η πρωτεύουσα και μεγαλύτερη πόλη της Κρήτης, καθώς και ο μεγαλύτερος λιμένας του νησιού με μεγάλη κίνηση επιβατών και εμπορευμάτων. Το Ηράκλειο έχει πληθυσμό 131.000 κατοίκους (απογραφή του 2001), αλλά υπολογίζεται ότι στο δήμο Ηρακλείου μαζί με το γειτονικό δήμο Αλικαρνασσού (κοντά στο αεροδρόμιο) οι κάτοικοι ανέρχονται στις 200,000. Κύριοι οικονομικοί τομείς της πόλης είναι ο τουρισμός, η γεωργία και το εμπόριο, ενώ η βιομηχανική περιοχή της πόλης βρίσκεται 4 km νοτιοανατολικά του κέντρου. Το Ηράκλειο διαθέτει επίσης ένα από τα μεγαλύτερα αεροδρόμια της χώρας (διεθνές αεροδρόμιο "Νίκος Καζαντζάκης").

Η Λιγόρτυνος είναι παραδοσιακό χωριό με περίπου 480 κατοίκους (από την απογραφή του 2001) και ανήκει στην επαρχία Μονοφατσίου. Οι κάτοικοί της ασχολούνται με την αμπελοκαλλιέργεια, την ελαιοκομία και την κτηνοτροφία. Η οικονομία του χωριού βασίζεται κυρίως στο ελαιόλαδο και τη σταφίδα.

6.2. Δειγματοληψία

Τα δείγματα βρόχινου νερού συνελέγησαν μεταξύ Σεπτεμβρίου 2011 και Μαΐου 2012. Συνελέγησαν συνολικά 25 δείγματα από την περιοχή των Αθηνών, 6 από την Ελευσίνα, 26 από το Ηράκλειο και 7 από τη Λιγόρτυνο. Οι χρονοσειρές για την περιοχή των Αθηνών και του Ηρακλείου είναι πλήρεις, γεγονός που δεν ισχύει για την περιοχή της Ελευσίνας και της Λιγορτύνου.

Η λήψη των δειγμάτων πραγματοποιείται στη βάση κάθε περιστατικού υγρής κατακρίμνησης, με τη χρήση υάλινου χωνιού διαμέτρου 25 cm προσαρμοσμένου σε υάλινη φιάλη 2L. Η διάταξη τοποθετείται πάντοτε σε ύψος ≥ 5 m από την επιφάνεια του εδάφους για τη συλλογή του δείγματος. Όλα τα υάλινα μέρη του δειγματολήπτη καθαρίστηκαν πριν από τη χρήση τους με χρωμοθευικό οξύ και εκπλύθηκαν αρκετές φορές με νερό 18.2 ΜΩ.cm (Millipore, Bedford, MA, USA). Η συσκευή δειγματοληψίας τοποθετείται κάθε φορά στο σημείο δειγματοληψίας με την έναρξη της βροχόπτωσης και αποσυρόταν αμέσως μετά τη λήξη της. Οι όγκοι των δειγμάτων που συνελέγησαν κυμαίνονται μεταξύ 100 και 600 mL.

6.3. Μεθοδολογία – Προσδιορισμοί

Αμέσως μετά τη συλλογή τους τα δείγματα μεταφέρθηκαν στο εργαστήριο όπου πραγματοποιήθηκαν απ'ευθείας οι μετρήσεις του pH και της αγωγιμότητας. Οι μετρήσεις της CuCC πραγματοποιήθηκαν σε αδιήθητο δείγμα εντός 1-2 ημερών από την κατακρήμνιση, χρονικό διάστημα κατά το οποίο τα δείγματα συντηρήθηκαν υπό ψύξη (4 °C) και σε σκοτάδι. Τα δείγματα για τον προσδιορισμό ανόργανων ιόντων τοποθετήθηκαν σε πλαστικά φιαλίδια και φυλάχθηκαν αδιήθητα υπό ψύξη (4 °C) έως την ανάλυσή τους. Για τον προσδιορισμό του οργανικού και ανόργανου άνθρακα τα δείγματα διατηρήθηκαν σε υάλινα φιαλίδια στην κατάψυξη, ενώ οι μετρήσεις του ολικού χαλκού πραγματοποιήθηκαν σε δείγματα οξυνοσιμένα σε pH=2 με προσθήκη μικρής ποσότητας π. HNO₃.

6.3.1. Φυσικοχημικές παράμετροι

Η μέτρηση του pH διεξήχθη με το pH-μετρο Jenway 3310 κατόπιν βαθμονόμησης με διαλύματα σε pH 4 και 7, ενώ η μέτρηση της αγωγιμότητας διεξήχθη με αγωγιμόμετρο Radiometer CDM 230 κατόπιν βαθμονόμησης με πρότυπο διάλυμα γνωστής αγωγιμότητας.

6.3.2. Οργανικός (TOC) και οργανικός άνθρακας (IC)

Ο οργανικός άνθρακας προσδιορίστηκε με τη μέθοδο καταλυτικής οξείδωσης σε υψηλή θερμοκρασία (High Temperature Catalytic Oxidation- HTCO) με τον αναλυτή TOC-5000A Shimadzu (Shimadzu Scientific Instruments, Columbia, MD), με καταλύτη Pt (1.3% Pt με υποστήριξη πυριτίου) στους 680 °C (Sugimura and Suzuki, 1988).

Ο οργανικός άνθρακας μετρήθηκε μετά την απομάκρυνση του ανόργανου, κατόπιν οξύνισης του δείγματος και διαβίβασης υπερκάθαρου οξυγόνου για περίπου 12 min, ώστε να απομακρυνθεί πλήρως ο ανόργανος άνθρακας ως CO₂. Η ακρίβεια της μεθόδου υπολογίστηκε ως η τυπική απόκλιση μεταξύ διαδοχικών εκχύσεων και ήταν μικρότερη από 5% της μέσης τιμής.

Ο ανόργανος άνθρακας προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της οξείδωσης με τη χρήση διαλύματος H₃PO₄ 25% με τον αναλυτή TOC-5000A Shimadzu (Shimadzu Scientific Instruments, Columbia, MD).

6.3.4. Ανόργανα ιόντα

Ο προσδιορισμός των ανιόντων και κατιόντων διεξήχθη με ιοντικό χρωματογράφο Metrohm (IC Modular). Τα όρια ανίχνευσης (LOD) υπολογίστηκαν σε 0.05 mg/L για το φθόριο, 0.5 mg/L για το χλώριο, 0.05 mg/L για τα νιτρικά και τα νιτρώδη, 0.05 mg/L για το βρώμιο, 0.05 mg/L για τα φωσφορικά, 1 mg/L για τα θειικά, 0.2 mg/L για το κάλιο, 0.05 mg/L για το νάτριο, 1.5 mg/L για το ασβέστιο και 0.6 mg/L για το μαγνήσιο. Ο υπολογισμός του ορίου ανίχνευσης διεξήχθη με πολλαπλασιασμό της τυπικής απόκλισης των συγκεντρώσεων 7 επαναληπτικών δειγμάτων που παρασκευάστηκαν σε κατάλληλα χαμηλή συγκέντρωση επί 3.14. Στην περίπτωση μη ανίχνευσης κάποιας παραμέτρου, κατά τη στατιστική επεξεργασία θεωρείται ότι η συγκεκριμένη παράμετρος έχει τιμή ίση με το λόγο του ορίου ανίχνευσης προς $\sqrt{2}$.

6.3.5. Ολικός χαλκός

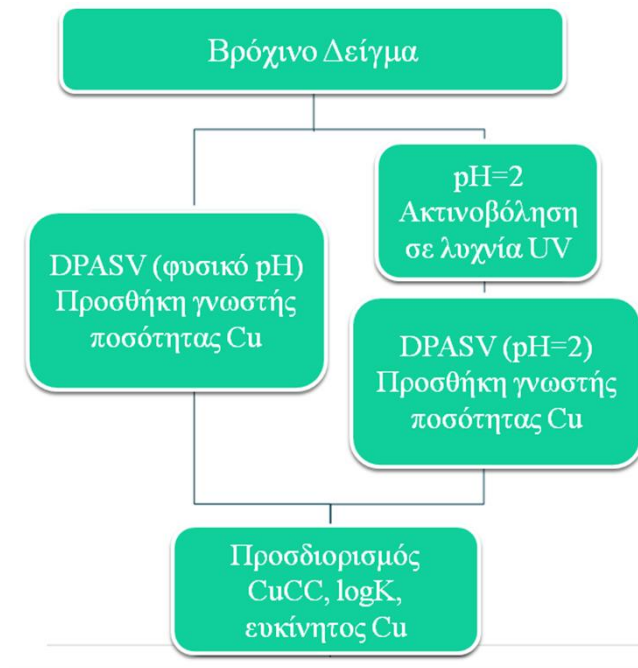
Για τον προσδιορισμό του ολικού χαλκού των βρόχινων δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry-GFAAS). Η μέθοδος βασίζεται στο πρότυπο ISO 15586:2003 και στην απευθείας μέτρηση των δειγμάτων νερού με τη χρήση της καμπύλης βαθμονόμησης. Αποτελεί μέθοδο του πεδίου διαπίστευσης του Εργαστηρίου Χημείας Περιβάλλοντος κατά το πρότυπο ISO EN/IEC 17025:2005. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το φασματόμετρο Varian SpectrAA 640Z (Mulgrave, Victoria, Australia) εφοδιασμένο με αυτόματο δειγματολήπτη, σύστημα διόρθωσης υποβάθρου σήματος με εφαρμογή του φαινομένου zeeman και λυχνία κοίλης καθόδου για το χαλκό. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ειδικά φιαλίδια επί του αυτόματου δειγματολήπτη του φασματομέτρου και μια μικρή ποσότητα του δείγματος διαβιβάστηκε μέσω του αυτόματου δειγματολήπτη στο εσωτερικό του φούρνου γραφίτη του φασματομέτρου. Ο φούρνος γραφίτη

θερμαίνεται ηλεκτρικά. Με σταδιακή αύξηση της θερμοκρασίας σε διαδοχικά βήματα το δείγμα ξηραίνεται, πυρολύεται και ατομοποιείται.

Η διασφάλιση της ποιότητας των μετρήσεων (quality assurance) προκύπτει από την επικύρωση-επαλήθευση της μεθόδου με τη χρήση προτύπων υδατικών διαλυμάτων αναφοράς (BCR 609, BCR 610, BCR 713), στα οποία μετρώνται οι συγκεντρώσεις του χαλκού απ'ευθείας ή κατόπιν κατάλληλης αραίωσης με νερό. Το όριο ανίχνευσης (limit of detection) της μεθόδου για το χαλκό έχει υπολογιστεί ίσο με 1,16 $\mu\text{g/L}$.

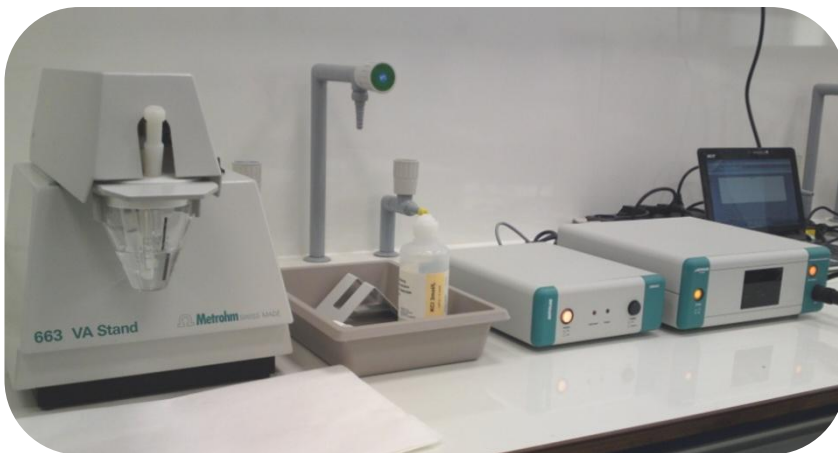
6.3.6. Συμπλεκτική ικανότητα και σταθερά σχηματισμού ιόντων χαλκού

Η αναλυτική μέθοδος που εφαρμόστηκε είναι η διαφορική παλμική ανοδική αναδιαλυτική βολταμετρία (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry-DPASV), η οποία θεωρείται ως η πλέον κατάλληλη για τη μέτρηση της συμπλεκτικής ικανότητας των ιόντων χαλκού (Plavšić et al., 1982). Ο προσδιορισμός της συμπλεκτικής ικανότητας πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη γνωστών ποσοτήτων πρότυπου διαλύματος ιόντων χαλκού σε δείγμα βρόχινου νερού σε φυσικό pH (~5,6) και σε οξυνισμένο δείγμα (pH=2) (με προσθήκη HCl s.p.), που προηγουμένως είχε ακτινοβοληθεί με την εφαρμογή UV ακτινοβολίας (Σχήμα 6.2). 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 6.2. Σχηματική αναπαράσταση προετοιμασίας δειγμάτων και των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν.

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τον ηλεκτροχημικό αναλυτή ECO-CHEMIE (Εικόνα 6.3) συνδεδεμένο με κυψελίδα μέτρησης τριών ηλεκτροδίων της Metrohm (VA 663) (Εικόνα 6.4). Για τις μετρήσεις στον ηλεκτροχημικό αναλυτή τόσο σε φυσικό pH όσο και σε pH=2, χρησιμοποιήθηκε ποσότητα δείγματος ίση με 25mL.



Εικόνα 6.3. 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 αναλυτή είναι οι ακόλουθες (Plavsic et al., 1982):

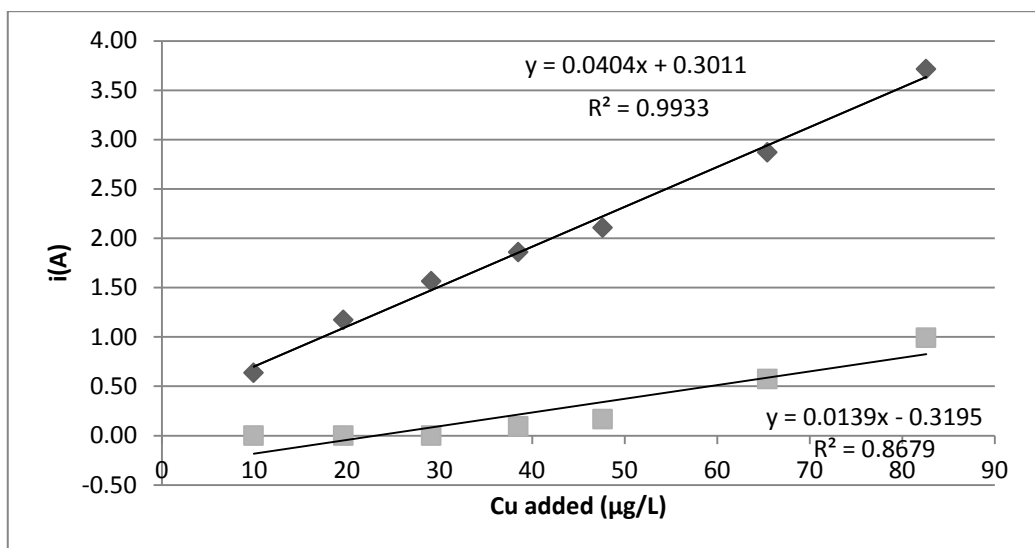
- **Χρόνος απαέρωσης με άζωτο (N₂):** 5 min, έπειτα από την αρχική πλήρωση της κυψελίδας μέτρησης με δείγμα, 15 sec, έπειτα από κάθε προσθήκη πρότυπου διαλύματος Cu γνωστής ποσότητας.
- **Πίεση μέσου απαέρωσης:** 1.2 bar
- **Χρόνος απόθεσης:** 180 s
- **Χρόνος εξισορρόπησης (πριν τη μέτρηση):** 30 s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

Η τυπική απόκλιση (σ) που υπολογίστηκε από επαναλαμβανόμενες μετρήσεις ($n=5$) ήταν ίση με 10%. Οι τιμές της συμπλεκτικής ικανότητας καθώς και η αντίστοιχη σταθερά σχηματισμού υπολογίστηκαν με την εφαρμογή του διαγράμματος Ruzic (Ruzic, 1982). Πιο συγκεκριμένα λαμβάνεται αρχικά η ευθεία καμπύλη του λόγου $M/(M_T-M)$ (άξονας y) ως προς M (άξονας x) (Σχήμα 6.3) όπου M το ελεύθερο μεταλλικό ιόν και M_T-M το συμπλεγμένο μέταλλο (M_T είναι η συνολική ποσότητα του μετάλλου) (Ruzic, 1982; van den Berg, 1982).

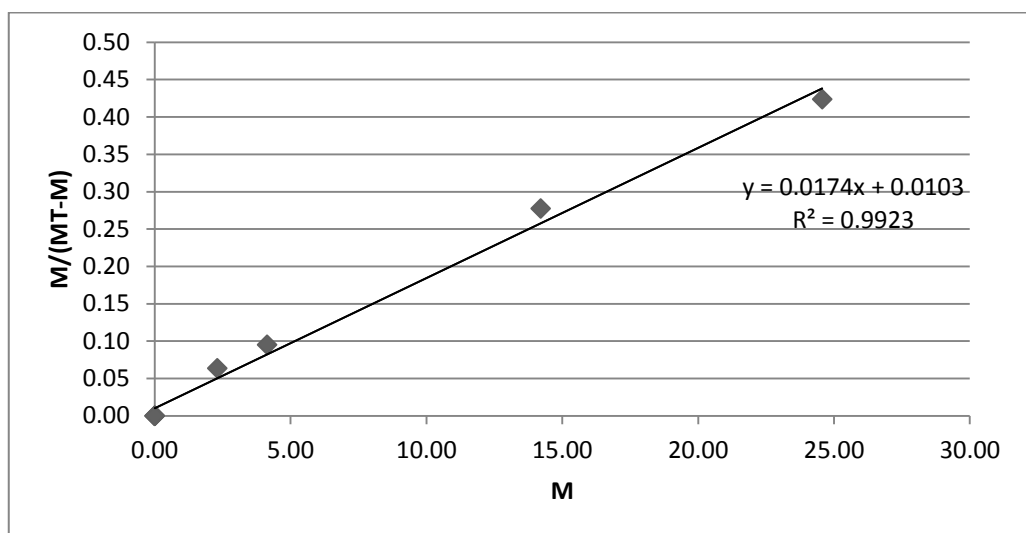
Η εξίσωση που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό είναι η εξής:

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

όπου $[Cu]$ η συγκέντρωση του ιόντος χαλκού που ανιχνεύεται από την ανοδική αναδιαλυτική βολταμετρία, $[CuL]$ 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 φαινόμενη 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 6.3. Καμπύλη τιτλοδότησης δείγματος βρόχινου νερού από την Αθήνα στις 22-12-2011. Τα γκρι τετράγωνα αντιστοιχούν σε δείγμα σε φυσικό pH και οι μαύροι ρόμβοι σε οξυνισμένο δείγμα (pH=2).



Σχήμα 6.4. Διάγραμμα Ruzic βρόχινου δείγματος από την Αθήνα στις 22-12-2011

7. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

7.1. Μετεωρολογικά δεδομένα

Μετεωρολογικά δεδομένα (διεύθυνση ανέμου και ύψος βροχής) ελήφθησαν από την Εθνική Μετεωρολογική Υπηρεσία για την περιοχή των Αθηνών και την περιοχή του Ηρακλείου, καθώς μόνο σε αυτές τις περιοχές υπήρχαν εγκατεστημένοι μετεωρολογικοί σταθμοί με διαθέσιμα δεδομένα. Για την περιοχή των Αθηνών το ύψος της βροχής κυμάνθηκε από 0.7 έως 36 mm, ενώ για την περιοχή του Ηρακλείου από 2.2 έως 43 mm (Πίνακας 7.1). Στην περιοχή της Αθήνας κατά τη διάρκεια των βροχοπτώσεων επικράτησαν άνεμοι βόρειας διεύθυνσης σε ποσοστό 52% ακολουθούμενοι από ανέμους μεταβλητής (29%) και νότιας διεύθυνσης (19%), ενώ στην περιοχή του Ηρακλείου επικράτησαν άνεμοι μεταβλητής διεύθυνσης σε ποσοστό 63%, ακολουθούμενοι από ανέμους βόρειας (23%) και νότιας (14%).

Όσον αφορά τη μεταφορά σκόνης και την απόθεση στην επιφάνεια του εδάφους μέσω της υγρής κατακρήμνισης, ελήφθησαν δεδομένα από το Σύστημα Πρόβλεψης Σκόνης και Εναπόθεσης/SKIRON της Ομάδας Ατμοσφαιρικών Μοντέλων και Πρόβλεψης Καιρού του Πανεπιστημίου Αθηνών (Spyrou et al., 2010). Πρόκειται κυρίως για σκόνη που προέρχεται από τη βόρεια Αφρική με προέλευση τη Σαχάρα. Οι υψηλότερες τιμές σκόνης στην υγρή κατακρήμνιση διαπιστώθηκαν στην Αττική (Αθήνα, Ελευσίνα) στις 18/4/2012 (περίπου 3800 mg/m²), 6/2/2012 (350 mg/m²) και 24/1/2012 (200-300 mg/m²) και στην Κρήτη (Ηράκλειο, Λιγόρτυνος) στις 6/2/2012 (300-900 mg/m²), 12/2/2012 (600 mg/m²), 12/3/2012 (500 mg/m²) και στις 6/1/2012, 24/1/2012 και 22/12/2011 με συγκεντρώσεις περίπου 300-400 mg/m²).

Πίνακας 7.1. Μετεωρολογικά στοιχεία (ύψος βροχής, διεύθυνση ανέμου) των περιστατικών βροχόπτωσης στις πόλεις των Αθηνών και του Ηρακλείου (πηγή: Ε.Μ.Υ.)

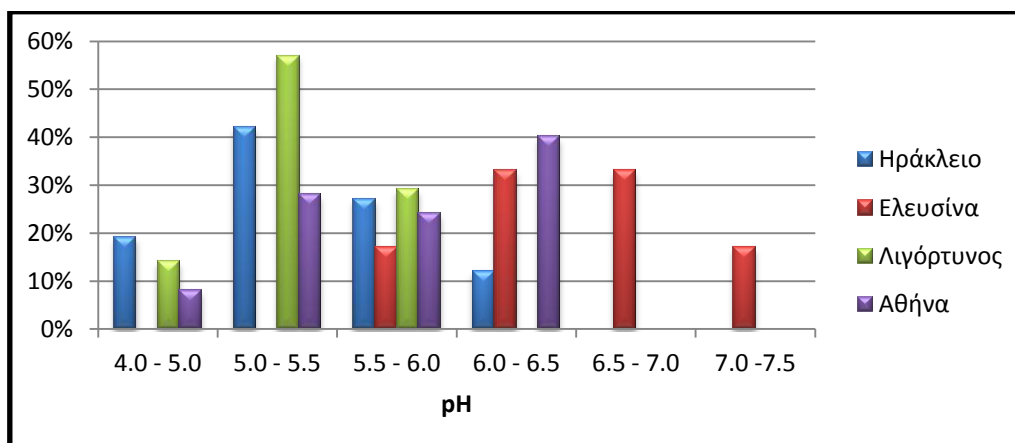
Αθήνα		
Ημερομηνία Βροχόπτωσης	Ύψος βροχής (mm)	Διεύθυνση ανέμου⁴
9/10/2011	2.2	Δ-ΝΔ-Ν
10/10/2011	36.0	ΒΒΔ
15/10/2011	-	ΒΒΔ-Β-ΒΑ
16/10/2011	13.6	Β
7/12/2011	1.7	ΒΒΔ
18/12/2011	0.7	ΒΒΔ-ΒΒΑ
19/12/2011	12.9	Ν
21/12/2011	0.0	Β-ΝΝΑ
22/12/2011	31.2	ΝΝΑ-ΝΑ-Β
23/12/2011	19.2	ΒΒΔ-Β
6/1/2012	0.7	Ν-ΝΝΔ-Δ
11/1/2012	12.1	ΒΒΔ-Β
24/1/2012	5.4	-
2/2/2012	1.2	Α-Β
6/2/2012	10.0	ΝΝΑ-Α
7/2/2012	13.2	ΝΝΑ
11/2/2012	-	ΒΒΑ
12/2/2012	9.7	ΒΒΔ
14/2/2012	0.7	ΝΝΑ-Ν
22/2/2012	3.6	ΒΒΑ
27/2/2012	4.1	Β-ΒΒΑ
5/3/2012	9.9	ΝΝΑ-ΒΒΔ

Ηράκλειο		
Ημερομηνία Βροχόπτωσης	Ύψος βροχής (mm)	Διεύθυνση ανέμου¹
17/10/2011	29.4	ΒΒΔ-Β
18/10/2011	4.2	Β-ΝΝΔ-Ν
14/11/2011	10.8	Β
23/12/2011	3.3	ΝΝΔ-Ν-ΒΒΔ-Β
30/12/2011	5.5	Ν-ΝΝΔ
31/12/2011	4.2	Ν-ΝΝΔ-ΒΒΔ
6/1/2012	14.7	Ν-ΝΝΔ
8/1/2012	11.1	Β-ΝΝΔ-Δ
9/1/2012	3.9	ΝΝΔ-Ν-Β
10/1/2012	43.0	ΒΒΔ-ΒΒΑ
11/1/2012	5.2	ΒΒΔ-Β
12/1/2012	20.2	Β
16/1/2012	14.8	Β-ΒΒΔ-ΝΝΑ
29/1/2012	6.5	ΒΑ-ΝΔ-ΝΑ-ΒΔ
8/2/2012	7.0	Ν-ΒΒΔ-ΝΝΑ
9/2/2012	12.7	ΝΝΔ-ΒΒΔ
13/2/2012	0.0	Ν-ΝΝΑ-ΝΝΔ-Β
22/2/2012	7.6	ΝΝΔ-ΝΝΑ-Α
23/2/2012	27.2	Α-ΝΝΑ-Δ
24/2/2012	13.5	ΝΝΔ-Β-ΒΒΔ
27/2/2012	2.2	ΝΝΔ-Ν
28/2/2012	17.7	ΝΝΔ-Β

⁴ Β: Βόρειοι, Ν: Νότιοι, Α: Ανατολικοί, Δ: Δυτικοί

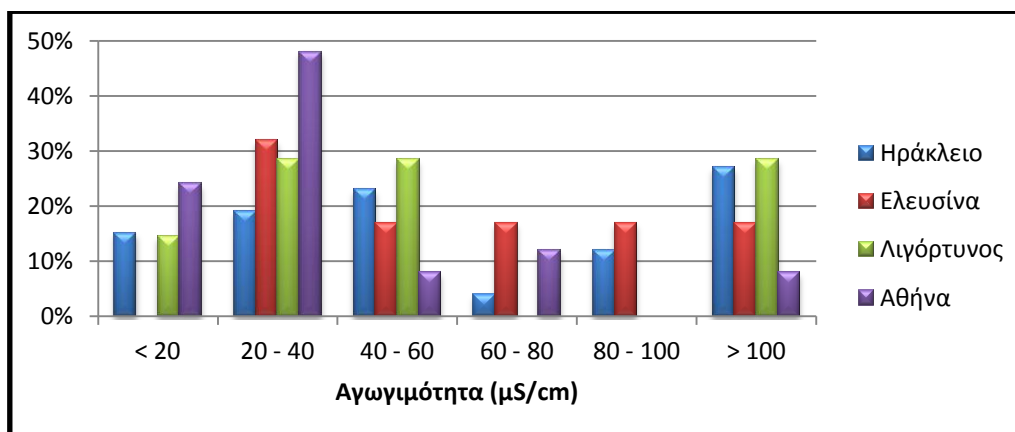
7.2. Φυσικοχημικές παράμετροι

Σύμφωνα με τις μετρήσεις του pH διαπιστώθηκαν περιστατικά όξινης βροχής ($\text{pH} < 5.0$) για το 19% των περιστατικών βροχής του Ηρακλείου, το 14% της Λιγορτύνου και το 8% της Αθήνας. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.1, οι τιμές του pH στις περιοχές του Ηρακλείου και της Λιγορτύνου εμφανίζονται μετατοπισμένες προς περισσότερο όξινες τιμές, στην περιοχή της Ελευσίνας προς πιο ουδέτερες τιμές pH, ενώ για την περιοχή της Αθήνας παρουσιάζεται μια ενδιάμεση κατάσταση.



Σχήμα 7.1. % ποσοστό των τιμών pH του βρόχινου νερού σε διαφορετικές περιοχές της κλίμακας pH για το σύνολο των δειγμάτων που ελήφθησαν

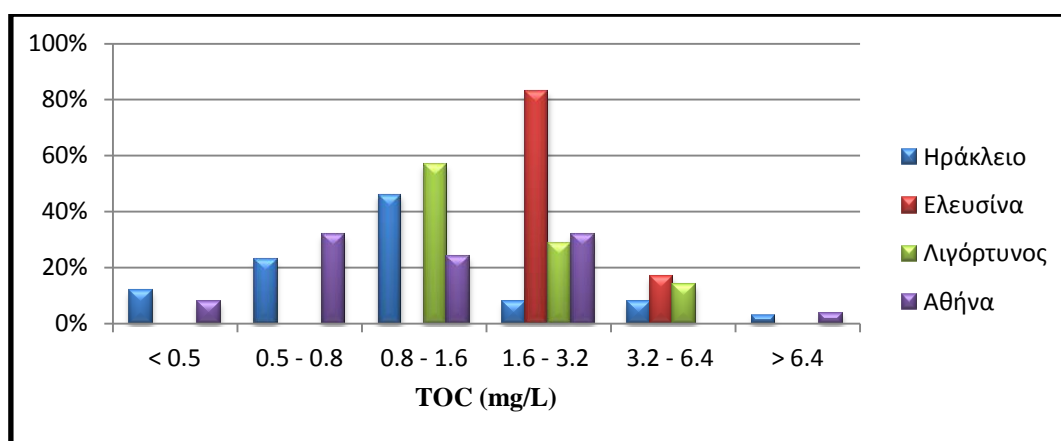
Σύμφωνα με τις μετρήσεις της αγωγιμότητας, η μέση τιμή στην Αθήνα ήταν $43 \mu\text{S}/\text{cm}$ (7-170 $\mu\text{S}/\text{cm}$), στην Ελευσίνα $72 \mu\text{S}/\text{cm}$ (37-153 $\mu\text{S}/\text{cm}$), στο Ηράκλειο $77 \mu\text{S}/\text{cm}$ (9-268 $\mu\text{S}/\text{cm}$) και στη Λιγόρτυνο $55 \mu\text{S}/\text{cm}$ (20-104 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Οι υψηλότερες τιμές καταγράφηκαν στο Ηράκλειο και τη Λιγόρτυνο και αποδίδονται στη σημαντική επίδραση του θαλάσσιου αερολύματος σε αυτές τις περιοχές. Αντίθετα, οι μικρότερες τιμές προσδιορίστηκαν στην περιοχή των Αθηνών, πιθανόν λόγω της μεγαλύτερης απόστασης του συγκεκριμένου σημείου δειγματοληψίας από τη θάλασσα. Στην Ελευσίνα οι μετρήσεις ποσοτικά εντοπίζονται μεταξύ 20–40 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Σχήμα 7.2).



Σχήμα 7.2. % ποσοστό των τιμών της αγωγιμότητας του βρόχινου νερού σε διαφορετικές περιοχές της κλίμακας αγωγιμότητας για το σύνολο των δειγμάτων που ελήφθησαν

7.3. Ολικός οργανικός (TOC) και ανόργανος άνθρακας (IC)

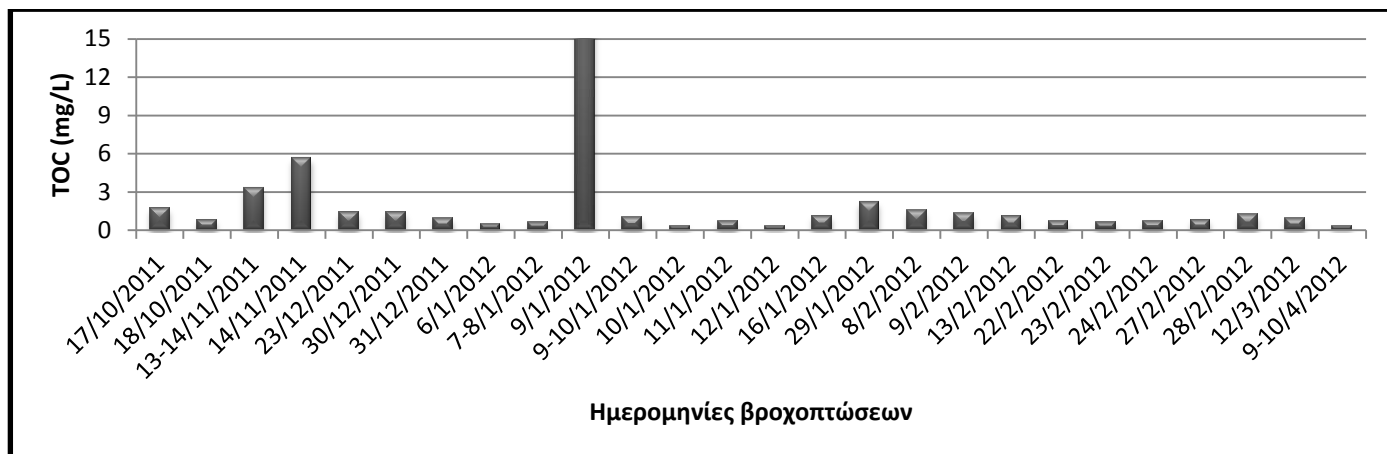
Η υψηλότερη μέση συγκέντρωση του TOC προσδιορίστηκε στην Ελευσίνα ίση με 2.8 mg/L (2.0-5.2 mg/L), ακολουθούμενη από εκείνη του Ηρακλείου 1.8 mg/L (0.4-16.2 mg/L), της Λιγορτύνου 1.8 mg/L (0.9-3.2 mg/L) και τέλος της Αθήνας 1.6 mg/L (0.4-11.9 mg/L) (Πίνακας 7.3). Οι υψηλότερες μεμονωμένες συγκεντρώσεις του ολικού οργανικού άνθρακα προσδιορίστηκαν στο Ηράκλειο και την Αθήνα. Η Ελευσίνα παρουσίασε σχετικά υψηλές τιμές, με την πλειονότητα των βρόχινων δειγμάτων της να περιέχουν ολικό οργανικό άνθρακα κυμαινόμενο μεταξύ 1.6 και 3.2 mg/L (Σχήμα 7.3).



Σχήμα 7.3. % ποσοστό των τιμών TOC του βρόχινου νερού σε διαφορετικές περιοχές συγκεντρώσεων για το σύνολο των δειγμάτων που ελήφθησαν

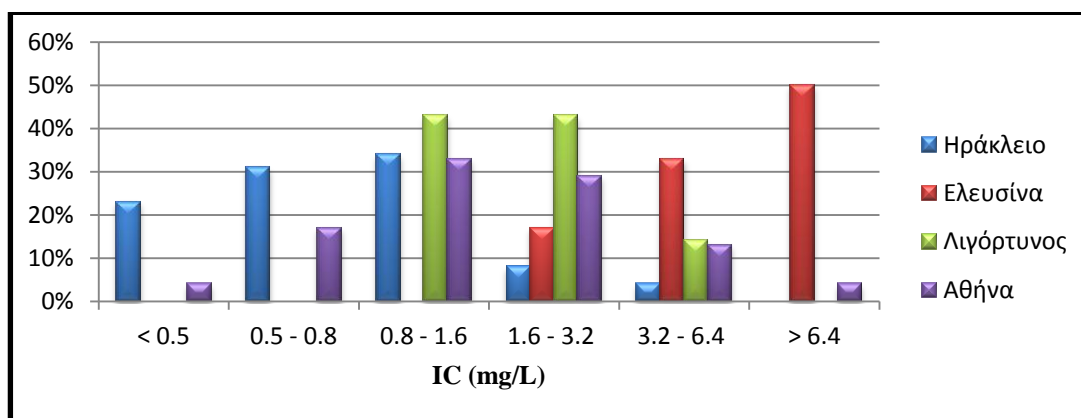


Σχήμα 7.4. Συγκεντρώσεις TOC στο σύνολο των δειγμάτων βρόχινου νερού που συνελέγησαν από την περιοχή των Αθηνών

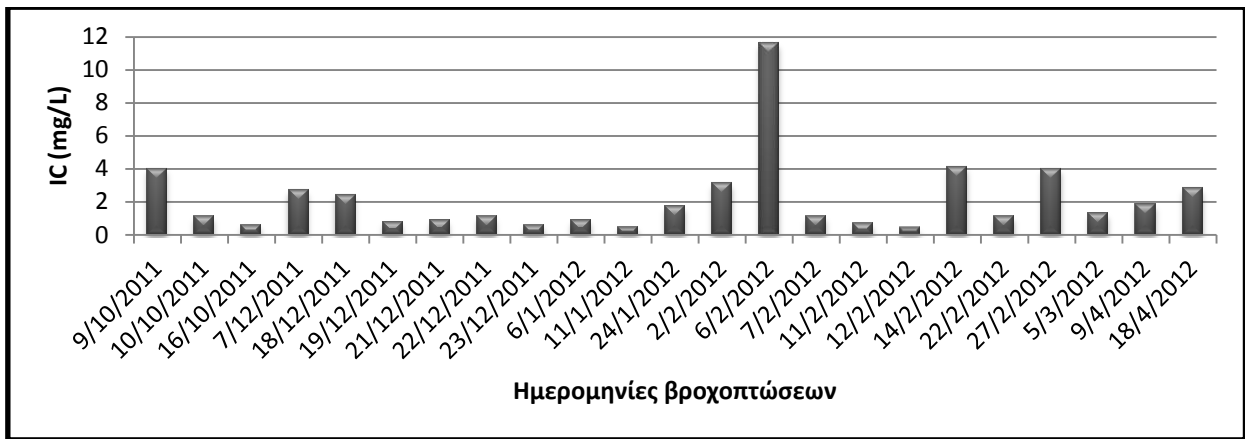


Σχήμα 7.5. Συγκεντρώσεις TOC στο σύνολο των δειγμάτων βρόχινου νερού που συνελέγησαν από την περιοχή του Ηρακλείου

Η υψηλότερη μέση συγκέντρωση του ολικού ανόργανου άνθρακα (IC) προσδιορίστηκε στην Ελευσίνα ίση με 7.7 mg/L (2.4-18.1 mg/L), ακολουθούμενη από εκείνη της Αθήνας 2.2 mg/L (0.4-11.6 mg/L), της Λιγορτύνου 1.8 mg/L (1.2-3.5 mg/L) και τέλος του Ηρακλείου 1.0 mg/L (0.3-3.2 mg/L) (Πίνακας 7.1). Το 50% των βρόχινων δειγμάτων από την περιοχή της Ελευσίνας εμφάνισε συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα μεγαλύτερη από 6.4 mg/L (Σχήμα 7.6), καθώς οι βιομηχανικές εκπομπές αερίων στην περιοχή αυτή φαίνεται να συνεισφέρουν στις υψηλές συγκεντρώσεις IC και στις ελαφρά αυξημένες συγκεντρώσεις TOC στο βρόχινο νερό. Στο Ηράκλειο το 88% των δειγμάτων βρόχινου νερού είχαν συγκέντρωση IC μικρότερη από 1.6 mg/L με τις σχετικά χαμηλές τιμές IC να αποδίδονται στη σημαντική επίδραση του θαλάσσιου αερολύματος. Στη Λιγόρτυνο στο 86% των δειγμάτων η συγκέντρωση του ολικού ανόργανου άνθρακα κυμάνθηκε μεταξύ 0.8–3.2 mg/L. Οι υψηλότερες μεμονωμένες συγκεντρώσεις IC προσδιορίστηκαν στην Ελευσίνα και την Αθήνα και αποδίδονται σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπου περιλαμβάνονται οι βιομηχανικές εκπομπές και οι εκπομπές οχημάτων.



Σχήμα 7.6. % ποσοστό των τιμών IC του βρόχινου νερού σε διαφορετικές περιοχές συγκεντρώσεων για το σύνολο των δειγμάτων που ελήφθησαν



Σχήμα 7.7. Συγκεντρώσεις IC στο σύνολο των δειγμάτων βρόχινου νερού που συνελέγησαν από την περιοχή των Αθηνών

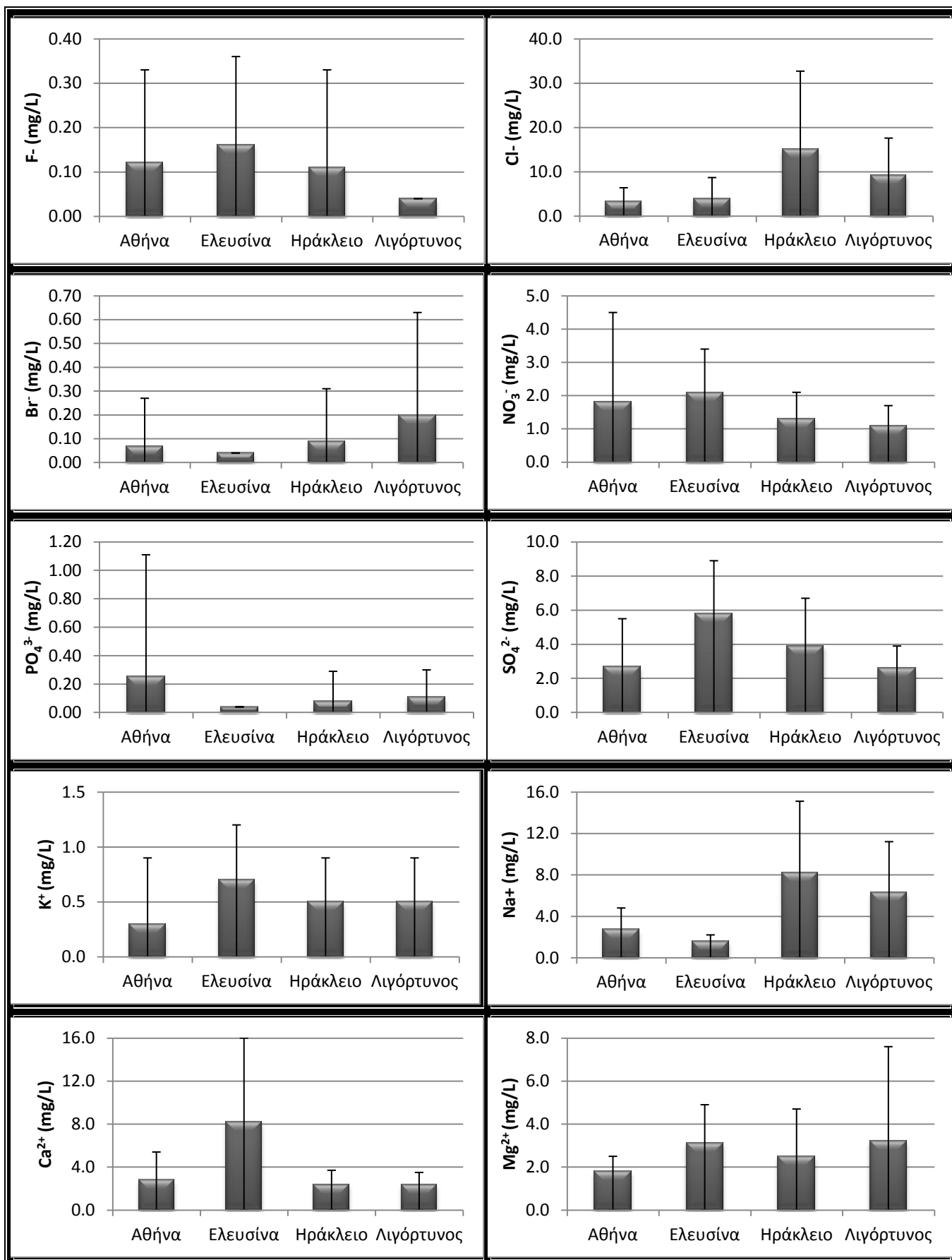


Σχήμα 7.8. Συγκεντρώσεις IC στο σύνολο των δειγμάτων βρόχινου νερού που συνελέγησαν από την περιοχή του Ηρακλείου

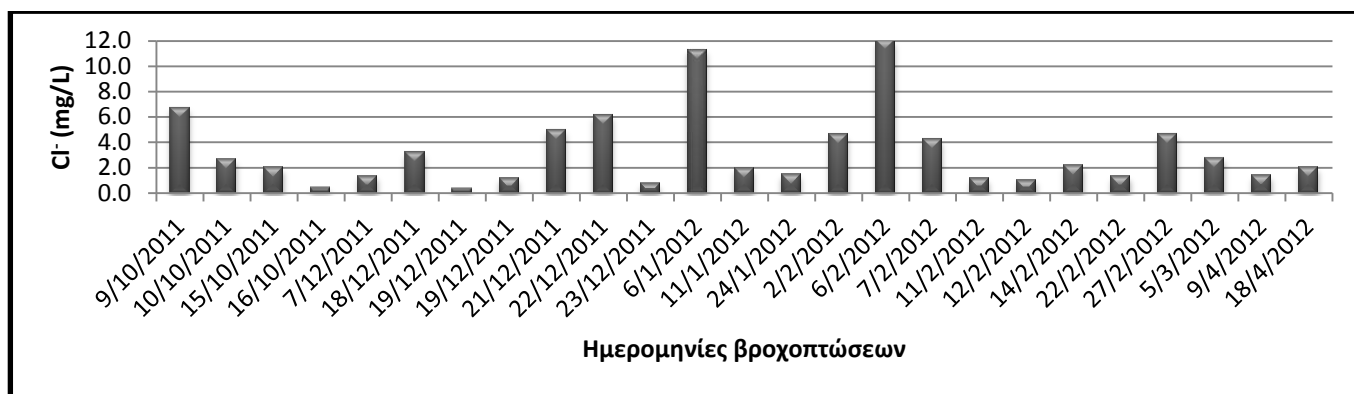
7.4. Ανιόντα – Κατιόντα

Οι υψηλότερες μέσες συγκεντρώσεις των ιόντων Cl^- και Na^+ προσδιορίστηκαν στο Ηράκλειο (15.1 και 8.2 mg/L αντίστοιχα) και τη Λιγόρτυνο (9.3 και 6.3 mg/L), ενώ οι χαμηλότερες στην Αθήνα και την Ελευσίνα και αποδίδονται στη σημαντική επίδραση του θαλάσσιου αερολύματος στις περιοχές του Ηρακλείου και της Λιγορτύνου.

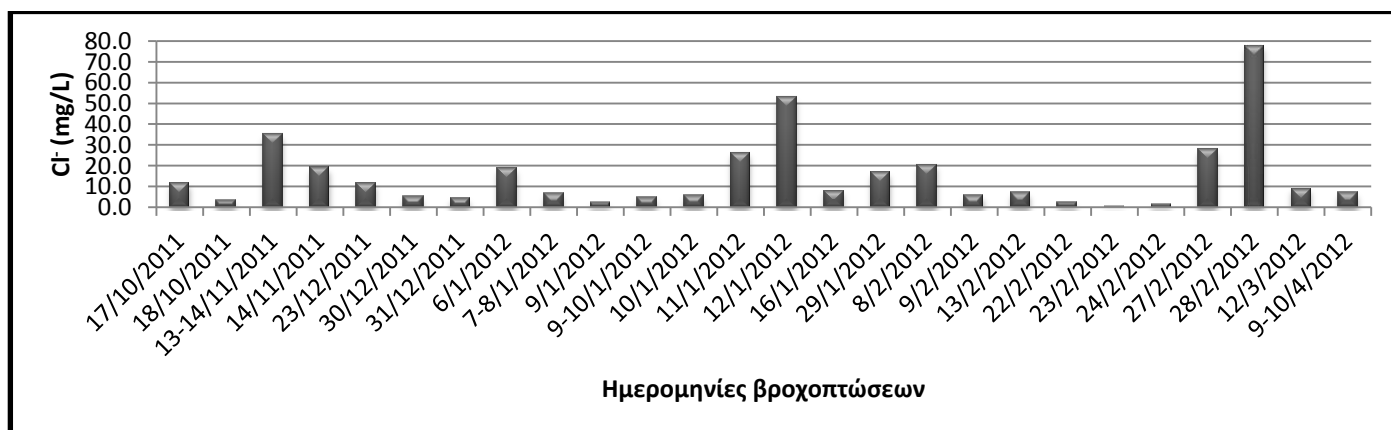
Οι υψηλότερες μέσες συγκεντρώσεις των NO_3^- ιόντων προσδιορίστηκαν στην Ελευσίνα (2.1 mg/L) και την Αθήνα (1.8 mg/L) και αποδίδονται στις βιομηχανικές εκπομπές καθώς και τις εκπομπές από την κυκλοφορία οχημάτων. Οι βιομηχανικές εκπομπές σχετίζονται επίσης και με την υψηλή μέση συγκέντρωση SO_4^{2-} στην Ελευσίνα (5.8 mg/L) (Σχήμα 7.4.1).



Σχήμα 7.9. Μέσες συγκεντρώσεις (ράβδοι) και τυπικές αποκλίσεις (ευθύγραμμα τμήματα) των ανιόντων και κατιόντων που προσδιορίστηκαν σε όλες τις περιοχές δειγματοληψίας



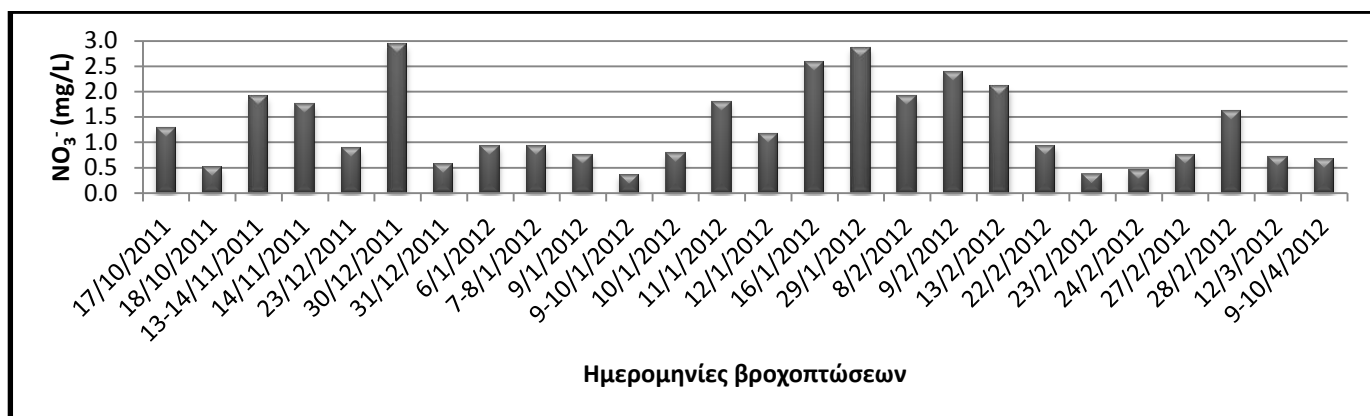
Σχήμα 7.10. Συγκεντρώσεις Cl⁻ σε όλα τα δείγματα βρόχινου νερού που συνελέγησαν από την περιοχή των Αθηνών



Σχήμα 7.11. Συγκεντρώσεις Cl⁻ σε όλα τα δείγματα βρόχινου νερού που συνελέγησαν από την περιοχή του Ηρακλείου



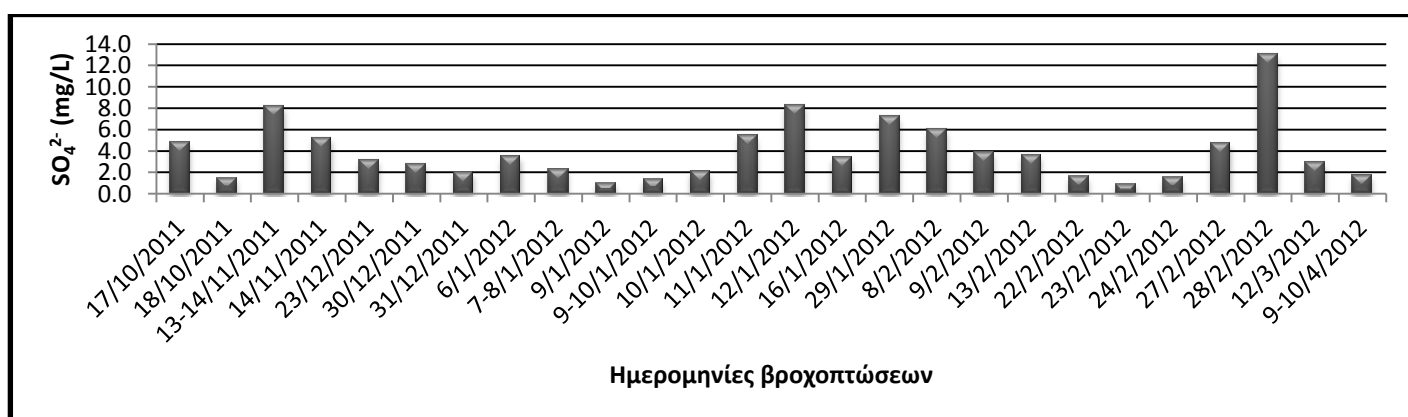
Σχήμα 7.12. Συγκεντρώσεις NO₃⁻ σε όλα τα δείγματα βρόχινου νερού που συνελέγησαν από την περιοχή των Αθηνών



Σχήμα 7.13. Συγκεντρώσεις NO₃⁻ σε όλα τα δείγματα βρόχινου νερού που συνελέγησαν από την περιοχή του Ηρακλείου



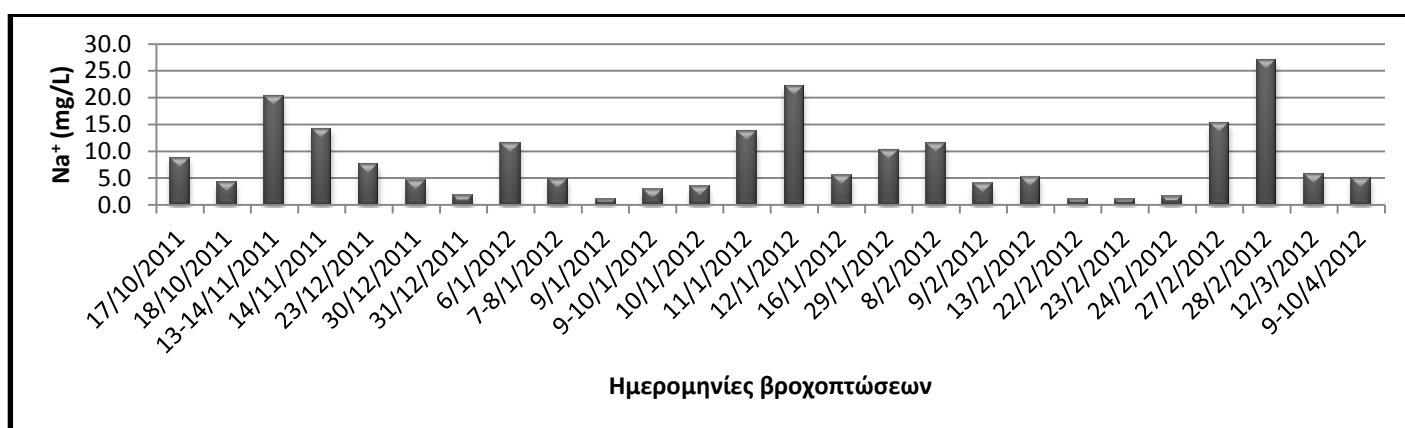
Σχήμα 7.14. Συγκεντρώσεις SO₄²⁻ σε όλα τα δείγματα βρόχινου νερού που συνελέγησαν από την περιοχή των Αθηνών



Σχήμα 7.15. Συγκεντρώσεις SO₄²⁻ σε όλα τα δείγματα βρόχινου νερού που συνελέγησαν από την περιοχή του Ηρακλείου



Σχήμα 7.16. Συγκεντρώσεις Na⁺ σε όλα τα δείγματα βρόχινου νερού που συνελέγησαν από την περιοχή των Αθηνών



Σχήμα 7.17. Συγκεντρώσεις Na⁺ σε όλα τα δείγματα βρόχινου νερού που συνελέγησαν από την περιοχή του Ηρακλείου

Η συνηθέστερη μέθοδος για την εκτίμηση της συνεισφοράς των θαλάσσιων αλάτων στο περιεχόμενο σε ιόντα της κατακρίμνησης γίνεται με τη σύγκριση της τιμής του λόγου Cl⁻/Na⁺ του θαλασσινού νερού, με εκείνη του λόγου που αντιστοιχεί στα βρόχινα δείγματα. Το θαλασσινό νερό θεωρείται ως η κυριότερη πηγή των δύο αυτών ιόντων, παρ'όλο που μπορεί αυτά να προέρχονται και από άλλες φυσικές και βιομηχανικές πηγές (Al-Khashman, 2005). Ο ανωτέρω λόγος στο Ηράκλειο (Cl⁻/Na⁺=1.8) προσδιορίστηκε ίσος με εκείνον του θαλασσινού νερού, ενώ ελαφρώς χαμηλότερες τιμές του λόγου προσδιορίστηκαν στη Λιγόρτυνο (Cl⁻/Na⁺=1.5) και την Αθήνα (Cl⁻/Na⁺=1.2). Η Ελευσίνα παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή του λόγου (Cl⁻/Na⁺=2.4) από τις άλλες περιοχές που εξετάστηκαν, η οποία αποδίδεται στην περίσσεια ιόντων Cl⁻ στα δείγματα βρόχινου νερού λόγω της παρουσίας αερίου HCl_(g) (de Mello and de Almeida, 2004) (Πίνακας 7.2).

Οι υπόλοιποι λόγοι που μελετήθηκαν υποδηλώνουν την πιθανή συνεισφορά άλλων παραγόντων, όπως για παράδειγμα της σκόνης εδάφους που επηρεάζει κάθε περιοχή (Al-Khashman, 2005) (Πίνακας 7.2). Η Ελευσίνα εμφανίζει σημαντικά διαφοροποιημένους λόγους ιόντων υποδεικνύοντας τη διαφορετική προέλευσή τους, καθώς όπως ήδη έχει αναφερθεί, σε αυτή την περιοχή είναι ιδιαίτερα σημαντικές οι βιομηχανικές εκπομπές.

Πίνακας 7.2. Τιμές λόγων των κυριότερων ιόντων στα δείγματα βρόχινου νερού και αντίστοιχες τιμές για το θαλασσινό νερό

	Cl^- / Na^+	K^+ / Na^+	Mg^{2+} / Na^+	Ca^{2+} / Na^+	SO_4^{2-} / Na^+
Αθήνα	1.2	0.11	0.67	1.0	1.0
Ελευσίνα	2.4	0.44	1.94	5.1	3.6
Ηράκλειο	1.8	0.06	0.30	0.2	0.5
Λιγόρτυνος	1.5	0.08	0.51	0.4	0.4
Θαλασσινό Νερό *	1.8	0.04	0.04	0.1	0.2

*(Orlovic-Leko, 2009)

7.5. Συμπλεκτική ικανότητα ιόντων χαλκού, ολικός και ευκίνητος χαλκός, σταθερά σχηματισμού K

Η υψηλότερη μέση συγκέντρωση της συμπλεκτικής ικανότητας ιόντων Cu (CuCC) προσδιορίστηκε στη Λιγόρτυνο 809 nM (649–1119 nM), ακολουθούμενη κατά σειρά από εκείνη της Ελευσίνας 781 nM (372–1880 nM), της Αθήνας 620 nM (250–1101 nM) και του Ηρακλείου 393 nM (67–918 nM) (Πίνακας 7.3).

Οι υψηλότερες μεμονωμένες συγκεντρώσεις CuCC προσδιορίστηκαν στην Ελευσίνα (1880 nM) και τη Λιγόρτυνο (1119 nM Cu^{2+}), γεγονός που υποδεικνύει ότι η οργανική ύλη της αγροτικής περιοχής συνεισφέρει στην υψηλή σύμπλεξη. Η ακραία υψηλή τιμή που ελήφθη για το δείγμα της Ελευσίνας αφορά μεμονωμένη περίπτωση δείγματος, το οποίο αν εξαιρεθεί, η μέση συγκέντρωση CuCC στην Ελευσίνα λαμβάνει την τιμή 562 nM, η οποία είναι μικρότερη από την αντίστοιχη μέση τιμή για τα δείγματα των Αθηνών. Η υψηλή αυτή συγκέντρωση CuCC (1880 nM) του δείγματος από την περιοχή της Ελευσίνας αποτελεί ταυτόχρονα την υψηλότερη συγκέντρωση που μετρήθηκε στο σύνολο των δειγμάτων βρόχινου νερού που εξετάστηκαν και αναφέρεται στο δείγμα που συνελέγει στις 6/2/2012. Στο ίδιο δείγμα προσδιορίστηκαν υψηλές συγκεντρώσεις ολικού χαλκού (TCu) (450 nM), ανόργανου άνθρακα (IC) (18.1 mg/L) και ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) (5.2 mg/L). Την ίδια ημερομηνία ελήφθη δείγμα βρόχινου νερού και από το σταθμό της Αθήνας που απέχει μόλις 20 km από την Ελευσίνα. Στο δείγμα από την Αθήνα προσδιορίστηκαν υψηλές συγκεντρώσεις TOC και IC (11.9 και 11.6 mg/L, αντίστοιχα) και παρόμοιες συγκεντρώσεις ιόντων Cl^- και SO_4^{2-} σε σύγκριση με το δείγμα από την Ελευσίνα. Παρ'όλ'αυτά, στο δείγμα από την Αθήνα προσδιορίστηκαν σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις CuCC και TCu (438 nM και 24 nM αντίστοιχα). Φαίνεται επομένως ότι ενώ η σύσταση του βρόχινου νερού από τις δύο αυτές γειτονικές περιοχές είναι κοινή, τοπικοί παράγοντες οδηγούν σε σημαντική διαφοροποίηση στις συγκεντρώσεις CuCC και TCu. Η παρουσία σημαντικής ποσότητας τέφρας στο δείγμα της Ελευσίνας, ορατής δια γυμνού οφθαλμού, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι σημαντικές ποσότητες

προϊόντων βιομηχανικής καύσης εγκλωβίστηκαν στην περιοχή από τις τοπικές μετεωρολογικές συνθήκες και ακολούθως παρασύρθηκαν από το βρόχινο νερό.

Τα εύρη των συγκεντρώσεων της CuCC (του TCu) βρέθηκαν ίσα με 250-1101 nM (και 9-875) nM, στην Αθήνα, 67-918 nM (16-500 nM) στο Ηράκλειο, 649-1119 nM (42-804 nM) στη Λιγόρτυνο και 372-1880 nM (17-450 nM) στην Ελευσίνα (Σχήματα 7.18-7.21), όπου δεν παρατηρείται σημαντική εποχική διαφοροποίηση. Υψηλότερες συγκεντρώσεις TCu ως προς CuCC για το ίδιο δείγμα βρόχινου νερού προσδιορίστηκαν σε 3 δείγματα από το Ηράκλειο (12%), σε 1 από την Αθήνα (4%) και σε 1 από τη Λιγόρτυνο (14%). Στην Ελευσίνα η συγκέντρωση του TCu δεν ξεπερνούσε την αντίστοιχη της CuCC για το σύνολο των δειγμάτων που εξετάστηκαν.

Η υψηλότερη μέση συγκέντρωση TCu προσδιορίστηκε στη Λιγόρτυνο (204 nM) ενώ στις υπόλοιπες περιοχές δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφοροποίηση. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις TCu που καταγράφηκαν στην έναρξη των βροχοπτώσεων το φθινόπωρο αποδίδονται στην έκπλυση (wash out) της ατμόσφαιρας μετά από εκτεταμένο χρονικό διάστημα κατά το οποίο δεν είχαν σημειωθεί βροχοπτώσεις. Κάτι αντίστοιχο δεν παρατηρείται στις συγκεντρώσεις CuCC. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα της πρώτης βροχόπτωσης στην Αθήνα (9/10/2011), όπου προσδιορίστηκε η μεγαλύτερη συγκέντρωση TCu (875 nM). Η υψηλότερη μέση συγκέντρωση TCu που προσδιορίστηκε στη Λιγόρτυνο (204 nM), αποδίδεται στην εκτεταμένη χρήση, για πολλές δεκαετίες, γεωργικών σκευασμάτων που περιέχουν χαλκό, καθώς πρόκειται αποκλειστικά για αγροτική περιοχή. Η γεωργική αυτή πρακτική συνεπάγεται το σημαντικό εμπλουτισμό του εδάφους σε χαλκό, με αποτέλεσμα η σκόνη που προέρχεται από αυτό να είναι πλούσια στο συγκεκριμένο μέταλλο (Branas, 1984; Chaignon et al., 2003).

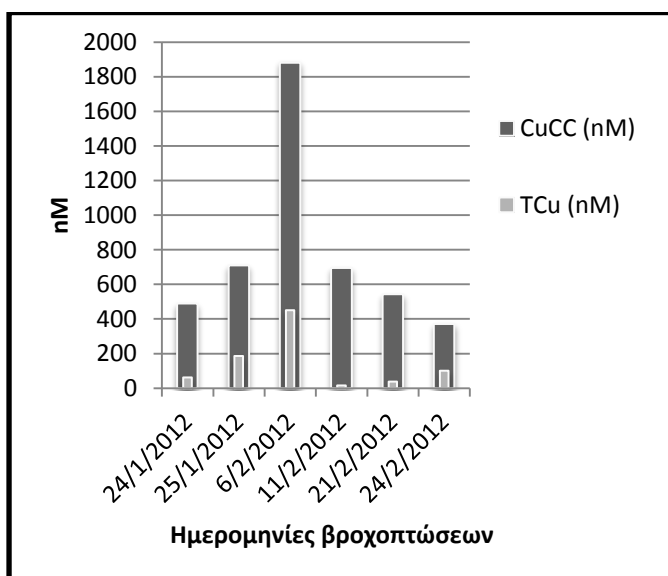
Σε ορισμένα δείγματα βρόχινου νερού προσδιορίστηκε ευκίνητος διαλυτός χαλκός ως προς DPASV (κυρίως σε ιοντική μορφή). Αναλυτικά, ευκίνητος χαλκός προσδιορίστηκε στο 23% των δειγμάτων του Ηρακλείου (6 δείγματα) και στο 12% εκείνων της Αθήνας (3 δείγματα). Σε κανένα δείγμα από τη Λιγόρτυνο ή την Ελευσίνα δεν προσδιορίστηκε ευκίνητος χαλκός.

Η σχετική σταθερότητα των συμπλόκων Cu με οργανικούς υποκαταστάτες του βρόχινου νερού μπορεί να εκτιμηθεί από τις τιμές των φαινομενικών σταθερών σχηματισμού ($\log K_{app}$). Οι προσδιοριζόμενες τιμές της φαινόμενης σταθεράς σχηματισμού ($\log K_{app}$) για το σύνολο των δειγμάτων που εξετάστηκαν κυμαίνονται από 6.5 έως 9.6 και είναι συγκρίσιμες με εκείνες των Orlović-Leko et al. (2009) (6.1-10) για τις περιοχές του Sibenik και του Zagreb στην Κροατία. Η παραπάνω σύγκριση είναι εφικτή καθώς και στις δύο περιπτώσεις χρησιμοποιήθηκαν οι ίδιες ηλεκτροχημικές μέθοδοι με κοινό «παράθυρο ανίχνευσης» (Buckley and van den Berg, 1986; van den Berg and Donat, 1992). Οι υψηλές τιμές της $\log K_{app}$ (Λιγόρτυνος: 9.6 και 9.4) αποδίδονται στην παρουσία οργανικών υποκαταστατών, οι οποίοι συμπλέκουν τα ιόντα Cu. Σύμφωνα με τους

Plavšić et al. (2006), οι σταθερές σχηματισμού που προσδιορίστηκαν για πρότυπες χουμικές και φουλβικές ενώσεις κυμαίνονταν μεταξύ 6.5 και 8.4



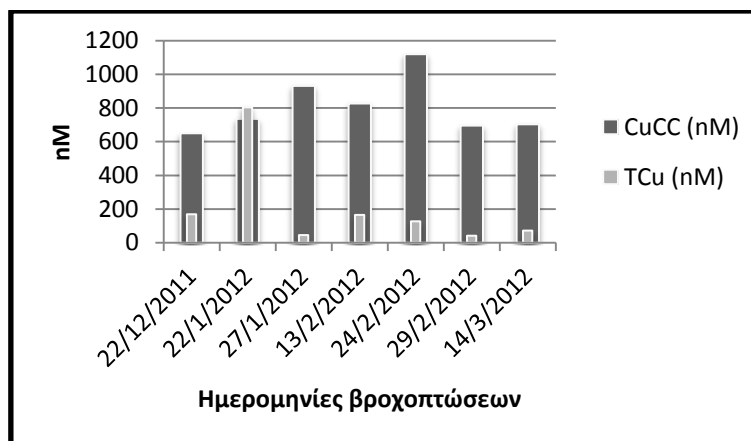
Σχήμα 7.18. Συγκεντρώσεις CuCC και TCu σε όλα τα δείγματα βρόχινου νερού που συνελέγησαν από την περιοχή των Αθηνών (CuCC: 250-1101 nM και TCu: 9-875 nM)



Σχήμα 7.19. Συγκεντρώσεις CuCC και TCu σε όλα τα δείγματα βρόχινου νερού που συνελέγησαν από την περιοχή της Ελευσίνας (CuCC: 378-1880 nM και TCu: 63-450 nM)



Σχήμα 7.20. Συγκεντρώσεις CuCC και TCu σε όλα τα δείγματα βρόχινου νερού που συνελέγησαν από την περιοχή του Ηρακλείου (CuCC: 67-918 nM και TCu: 16-500 nM)



Σχήμα 7.21. Συγκεντρώσεις CuCC και TCu σε όλα τα δείγματα βρόχινου νερού που συνελέγησαν από την περιοχή της Λιγορτόνου (CuCC: 649-1119 nM και TCu: 42-804 nM)

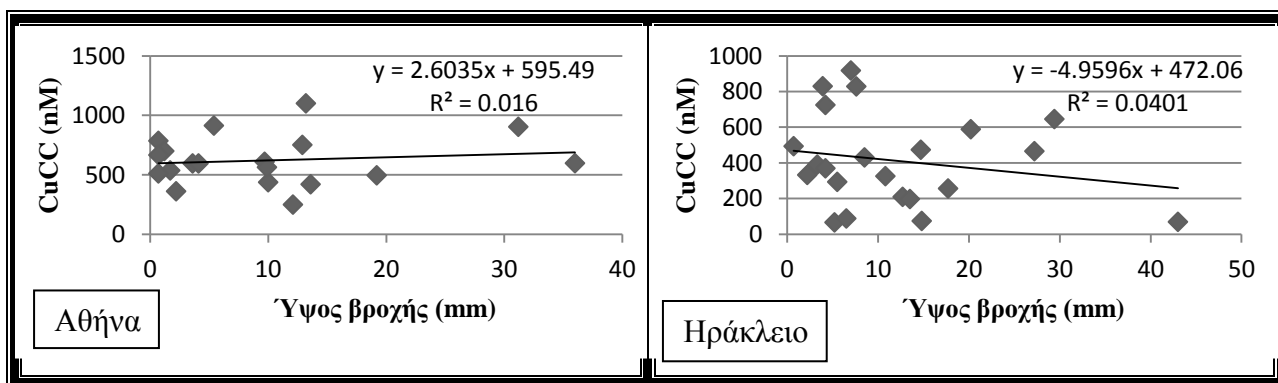
Πίνακας 7.3. Μέσες τιμές, τυπικές αποκλίσεις, διάμεσοι και ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 80% για το σύνολο των παραμέτρων που εξετάστηκαν στα δείγματα βρόχινου νερού από όλες τις περιοχές δειγματοληψίας

	Αθήνα			Ελευσίνα			Ηράκλειο			Λιγόρτυνος		
	Μ.Ο. ± Τυπ. Αποκλ.	Διάμεσος	P80 %	Μ.Ο. ± Τυπ. Αποκλ.	Διάμεσος	P80 %	Μ.Ο. ± Τυπ. Αποκλ.	Διάμεσος	P80 %	Μ.Ο. ± Τυπ. Αποκλ.	Διάμεσος	P80 %
CuCC (nM)	620 ± 205	597	773	781 ± 553	619	709	393 ± 238	381	589	804 ± 167	735	910
logK	7.7 ± 0.5	7.6	8.1	7.8 ± 0.9	8.1	8.5	7.6 ± 0.6	7.5	8.1	8.5 ± 0.7	8.3	9.2
TCu (nM)	119 ± 194	31	159	142 ± 162	82	186	117 ± 132	54	231	204 ± 270	127	168
Αγωγιμότητα (μS/cm)	43 ± 42	29	54	72 ± 45	66	83	77 ± 66	55	108	55 ± 35	42	94
pH	5.68 ± 0.46	5.73	6.14	6.54 ± 0.60	6.50	6.85	5.37 ± 0.61	5.42	5.78	5.31 ± 0.28	5.21	5.52
TOC (ppm)	1.6 ± 2.2	0.9	1.8	2.8 ± 1.2	2.4	2.8	1.8 ± 3.1	1.0	1.5	1.8 ± 0.9	1.5	2.7
IC (ppm)	2.2 ± 2.3	1.2	2.9	7.7 ± 5.7	6.6	9.1	1.0 ± 0.8	0.7	1.3	1.8 ± 0.8	1.6	2.1
F⁻ (ppm)	0.12 ± 0.21	0.04	0.13	0.16 ± 0.20	0.09	0.15	0.11 ± 0.22	0.04	0.14	0.04 ± 0	0.04	0.04
Cl⁻ (ppm)	3.3 ± 3.1	2.0	4.7	3.9 ± 4.9	2.0	2.2	15 ± 18	7.5	21	9.3 ± 8.3	6.1	14
Br⁻ (ppm)	0.07 ± 0.20	0.04	0.04	0.04 ± 0.00	0.04	0.04	0.09 ± 0.22	0.04	0.04	0.16 ± 0.43	0.04	0.04
NO₃⁻ (ppm)	1.8 ± 2.7	1.2	1.6	2.1 ± 1.3	1.6	3.3	1.3 ± 0.8	0.9	1.9	1.1 ± 6.3	1.0	1.4
PO₄³⁻ (ppm)	0.25 ± 0.86	0.04	0.04	0.04 ± 0.00	0.04	0.04	0.08 ± 0.21	0.04	0.04	0.11 ± 0.19	0.04	0.04
SO₄²⁻ (ppm)	2.7 ± 2.1	1.6	3.0	5.8 ± 3.2	5.6	6.6	3.9 ± 2.8	3.3	5.5	2.6 ± 1.3	2.0	3.6
K⁺ (ppm)	0.3 ± 0.6	0.2	0.4	0.7 ± 0.5	0.7	0.8	0.5 ± 0.4	0.3	1.0	0.5 ± 0.4	0.4	0.6
Na⁺ (ppm)	2.7 ± 2.1	1.6	4.3	1.6 ± 0.6	1.5	1.9	8.2 ± 6.9	5.3	14	6.3 ± 4.9	4.7	9.9
Ca²⁺ (ppm)	2.8 ± 2.6	2.1	3.2	8.2 ± 7.8	6.6	7.7	2.4 ± 1.3	2.1	3.7	2.4 ± 1.1	2.2	3.0
Mg²⁺ (ppm)	1.8 ± 0.7	1.6	2.4	3.1 ± 1.8	3.0	4.0	2.5 ± 2.2	1.9	2.8	3.2 ± 4.4	1.3	2.4

7.6. Ανάλυση συσχετίσεων

Εξετάστηκε η πιθανή συσχέτιση της CuCC με το ύψος βροχής, το pH, την αγωγιμότητα, το TOC και IC.

Η επίδραση του ύψους βροχόπτωσης στις συγκεντρώσεις της CuCC μελετήθηκε μέσω γραμμικής προσαρμογής (regression analysis) (Pena et al., 2002; Orlović-Leko et al., 2009), για την περιοχή των Αθηνών και του Ηρακλείου (Σχήμα 7.22), καθώς μόνο για αυτές τις περιοχές υπήρχαν διαθέσιμα μετεωρολογικά δεδομένα (Πίνακας 7.2). Η συσχέτιση για την περιοχή των Αθηνών και του Ηρακλείου δίνει μικρό συντελεστή και στις δύο περιπτώσεις, γεγονός που δηλώνει πως η CuCC είναι ουσιαστικά ανεξάρτητη από τον όγκο του βρόχινου δείγματος για τις δύο αυτές περιοχές (Αθήνα: $\log CuCC = -0.0046 \cdot \log(\text{rainwater volume}) + 2.7729$; $R^2 = 0.0003$; Ηράκλειο: $\log CuCC = -0.1941 \cdot \log(\text{rainwater volume}) + 2.6825$; $R^2 = 0.0508$) υποδηλώνοντας πως οι συγκεντρώσεις της οργανικής ύλης δεν ελέγχονται από τη διάλυση. Παρόμοια, οι Orlović-Leko et al. (2009) έδειξαν πως οι συγκεντρώσεις του DOC και των SAS δεν εξαρτώνται από τον όγκο του βρόχινου δείγματος. Σύμφωνα δε με τη βιβλιογραφία υπάρχει συνεχής ανατροφοδότηση του DOC κατά τα περιστατικά βροχόπτωσης (Orlović-Leko et al., 2009 και περιλαμβανόμενες αναφορές). Μέρος αυτού του DOC αποτελείται από εν δυνάμει υποκαταστάτες των ιόντων Cu.



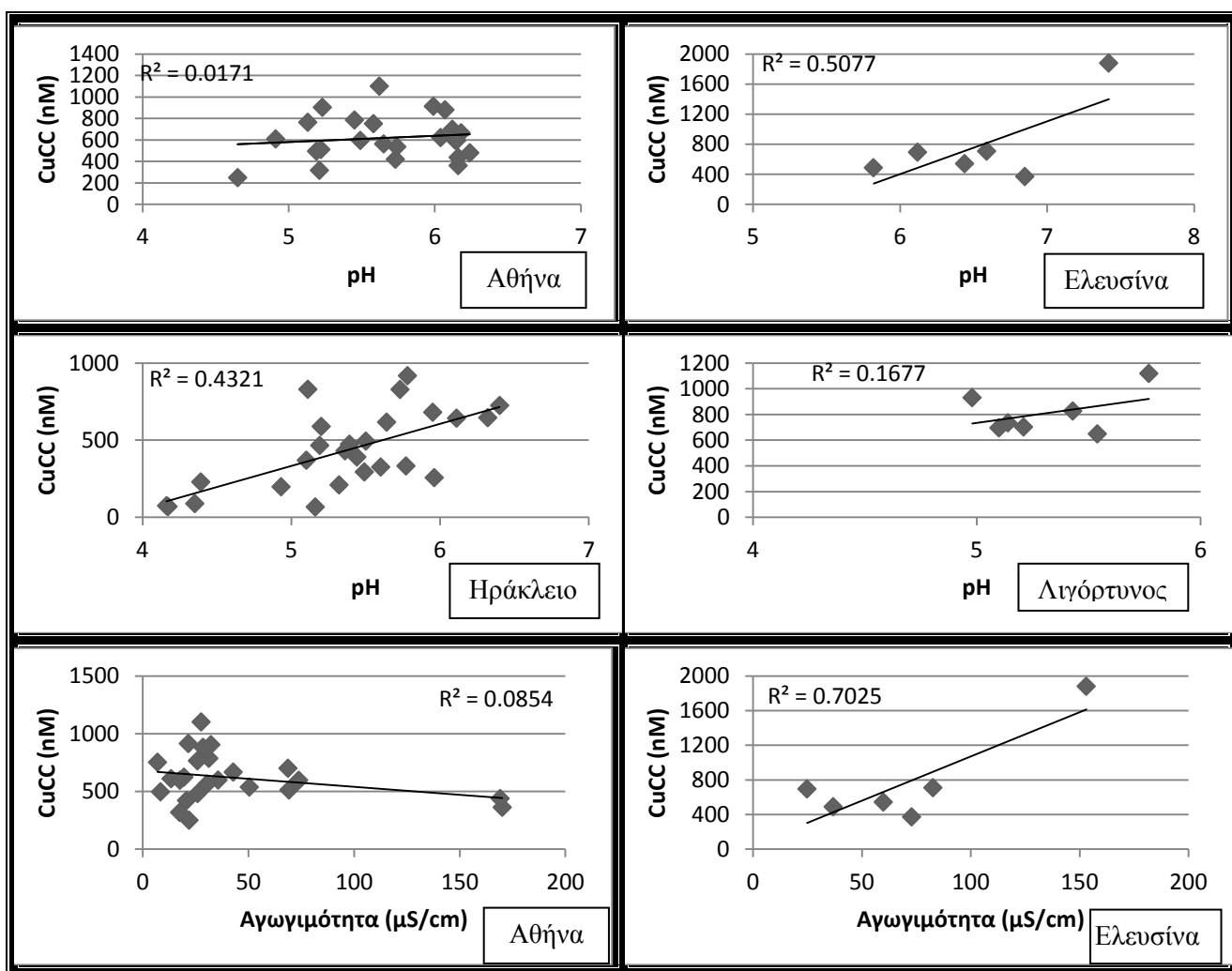
Σχήμα 7.22. Συσχέτιση μεταξύ CuCC και ύψους βροχής για την περιοχή των Αθηνών και την περιοχή του Ηρακλείου.

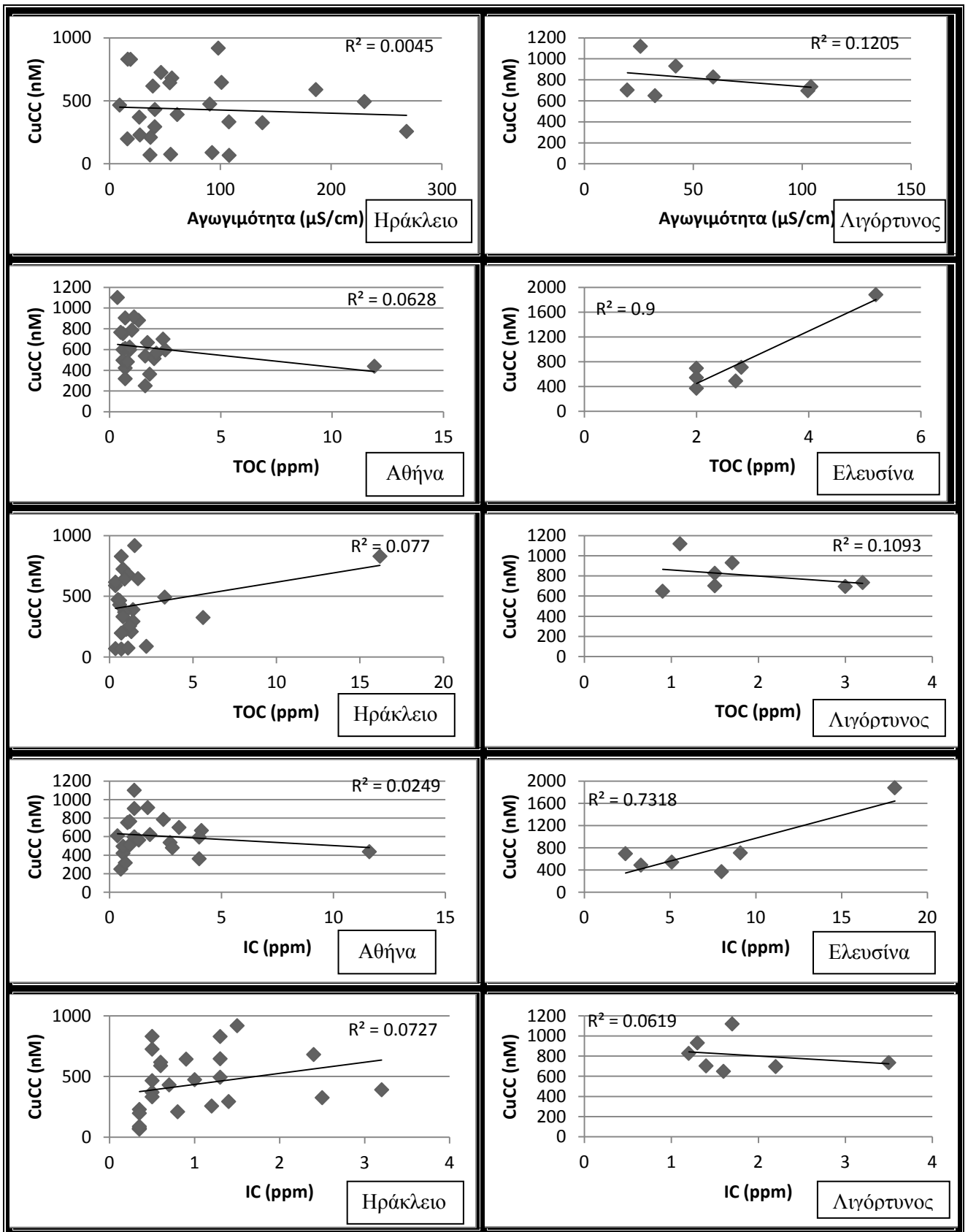
Οι συσχετίσεις μεταξύ της CuCC και του pH, της αγωγιμότητας, του TOC και του IC μελετήθηκαν για όλες τις περιοχές που εξετάστηκαν (Σχήμα 7.23), για τις οποίες δεν βρέθηκε σημαντική συσχέτιση, με εξαίρεση εκείνη για την περιοχή της Ελευσίνας, όπου διαπιστώθηκε συσχέτιση της CuCC με το pH, τον TOC και IC (Pearson correlation coefficient: 0.50, 0.90, 0.73 αντίστοιχα, N=6). Η παραπάνω συσχέτιση αποδίδεται στη

διαφορετική προέλευση των υποκαταστατών που συμπλέκουν το Cu σε αυτή την περιοχή, καθώς αυτοί προέρχονται κυρίως από βιομηχανικές δραστηριότητες.

Ισχύει γενικά ότι όσο χαμηλότερες είναι οι τιμές του pH τόσο χαμηλότερες είναι οι συγκεντρώσεις της CuCC (Orlionić-Leko et al., 2009). Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Planšić and Čosović, 1994) σε υψηλότερες τιμές pH περισσότερες θέσεις σύμπλεξης είναι διαθέσιμες λόγω του μεγαλύτερου βαθμού διάστασης, οπότε ευνοείται η σύμπλεξη των ιόντων Cu του δείγματος. Τα παραπάνω φαίνεται να ισχύουν στην περίπτωση των δειγμάτων του Ηρακλείου όπου μετρήθηκαν χαμηλές τιμές pH και συγκεντρώσεων CuCC, όχι όμως και στην περιοχή της Λιγορτύνου όπου ενώ οι τιμές του pH ήταν χαμηλές μετρήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις CuCC.

Δεν διαπιστώθηκε συσχέτιση της αερομεταφερούμενης σκόνης από τη Σαχάρα στην υγρή κατακρήμνιση με τις συγκεντρώσεις της CuCC στις περιοχές μελέτης.





Σχήμα 7.23. Συσχετίσεις μεταξύ των παραμέτρων CuCC-pH, CuCC-Αγωγιμότητα, CuCC-TOC και CuCC-IC για το σύνολο των δειγμάτων από όλες τις περιοχές δειγματοληψίας που μελετήθηκαν.

7.7. Συζήτηση

Τα δείγματα βρόχινου νερού από την περιοχή του Ηρακλείου, η οποία επηρεάζεται σημαντικά από το θαλάσσιο αερόλυμα, εμφανίζουν τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις CuCC, υποδηλώνοντας ότι η θαλάσσια προέλευσης οργανική ύλη δεν συνεισφέρει σημαντικά στη σύμπλεξη ιόντων Cu. Αντίθετα, λόγω των υψηλών συγκριτικά συγκεντρώσεων CuCC στη Λιγορτύνο και την Ελευσίνα, σημαντική συμβολή στη σύμπλεξη των ιόντων Cu στο βρόχινο νερό φαίνεται να έχει η χερσαία προέλευσης οργανική ύλη, της οποίας η προέλευση είναι δυνατό να είναι είτε φυσική (περιοχή Λιγορτύνου) είτε ανθρωπογενής κυρίως μέσω βιομηχανικών δραστηριοτήτων (περιοχή Ελευσίνας). Επιβεβαιώνεται επομένως η εκτίμηση των Spokes et al. (1996), οι οποίοι συνέλεξαν δείγματα βρόχινου νερού από το Norwich (Νοτιοανατολική Αγγλία), σύμφωνα με την οποία, οι οργανικοί υποκαταστάτες του βρόχινου νερού είναι πιθανότερο να είναι χερσαίας προέλευσης. Οι Santos et al. (2012) έδειξαν ότι η διαλυτή οργανική ύλη στο βρόχινο νερό αποτελείται κυρίως από αλειφατικές αλυσίδες με ομάδες $-COOH$, $-CH_2OH$, $-COCH_3$ και $-CH_3$ ως τελικές και μόνο από μια μικρή αρωματική συνιστώσα. Έτσι η οργανική ύλη που περιέχεται στο βρόχινο νερό έχει εντονότερο αλειφατικό χαρακτήρα και μικρότερο αρωματικό περιεχόμενο σε σύγκριση με τις υδατικές χουμικές ενώσεις. Οι ίδιοι συγγραφείς προτείνουν ότι η διαλυτή οργανική ύλη στο βρόχινο νερό, αλλά και στα ατμοσφαιρικά σωματίδια, ίσως να προέρχεται δευτερογενώς από την οξείδωση ασταθών/πτητικών οργανικών ενώσεων διαφορετικής προέλευσης.

Οι σχετικά παρόμοιες μέσες τιμές του $\log K$ (7.6 έως 8.5) (Πίνακας 7.3) που προσδιορίστηκαν σε όλες τις περιοχές δειγματοληψίας υποδηλώνουν ότι οι οργανικοί υποκαταστάτες του Cu είναι παρόμοιας χημικής σύστασης, παρά τα διαφορετικά ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της κάθε περιοχής. Η σχετικά υψηλότερη τιμή του $\log K$ στην περιοχή της Λιγορτύνου ενισχύει την άποψη ότι η φυσική, χερσαία προέλευσης οργανική ύλη στο βρόχινο νερό συνεισφέρει ιδιαίτερα στη σύμπλεξη του Cu. Σημαντική φαίνεται να είναι η επίδραση της βλάστησης, καθώς έχει αποδειχθεί ότι οι υποκαταστάτες που συμπλέκουν Cu και απελευθερώνονται από τα δέντρα μεταβάλλονται όχι μόνο ποσοτικά ανά εποχή αλλά και ποιοτικά (Hou et al., 2005). Σύμφωνα με τον Hongve (1999) τα φυλλώματα της βλάστησης είναι σημαντική πηγή φυσικού DOC καθώς το εκχύλισμα του φυλλώματος από το βρόχινο νερό περιέχει σημαντικά κλάσματα χρωματισμένων και ισχυρά υδρόφοβων οξέων (χουμικές ενώσεις) και μεταβλητά κλάσματα βιοαποδομήσιμων ενώσεων.

7.8. Συμπεράσματα

Στην ερευνητική αυτή εργασία μελετήθηκε η κατανομή της CuCC σε δείγματα βρόχινου νερού που συλλέχθηκαν από το Σεπτέμβριο 2011 έως το Μάιο 2012 σε τέσσερις παράκτιες περιοχές με διαφορετικά χαρακτηριστικά. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν υποδεικνύουν την ύπαρξη ενός διαλυτού οργανικού αποθέματος στα δείγματα βρόχινου νερού, με υποκαταστάτες που είναι δυνατό να συμπλέξουν ιόντα Cu. Τα ιόντα Cu βρέθηκαν συμπλεγμένα σε όλα τα δείγματα και η σύμπλεξή τους προσδιορίστηκε να είναι σχετικά σημαντική. Οι φαινόμενες σταθερές σχηματισμού ($\log k_{app}$) ανέρχονται μέχρι την τιμή 9.6, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία υποκαταστατών περισσότερο εξειδικευμένων ως προς τη σύμπλεξη ιόντων Cu. Το ποσοστό της μάζας του TOC που συμπλέχθηκε με το χαλκό στα βρόχινα δείγματα φτάνει το 4%.

Από τις αναλύσεις ιόντων συμπεραίνουμε ότι η περιοχή του Ηρακλείου επηρεάζεται σημαντικά από το θαλάσσιο αερόλυμα, η Λιγόρτυνος εν μέρει από το θαλάσσιο αερόλυμα και την τοπική χερσαίας προέλευσης σκόνη, ενώ η Ελευσίνα και η Αθήνα εμφανίζονται σημαντικά διαφοροποιημένες, με την πρώτη εξ αυτών να επηρεάζεται κυρίως από βιομηχανικές εκπομπές και τη δεύτερη από τις συνήθεις πηγές που χαρακτηρίζουν τα μεγάλα αστικά κέντρα, όπως το κυκλοφοριακό και στις εγκαταστάσεις κεντρικής θέρμανσης. Από τη διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων CuCC μεταξύ των δειγμάτων βρόχινου νερού που συνελέγησαν από τις 4 περιοχές υποστηρίζεται ότι οι οργανικοί υποκαταστάτες που συνεισφέρουν στη σύμπλεξη των ιόντων Cu είναι κυρίως φυσικής χερσαίας προέλευσης, ενώ υπό προϋποθέσεις συνεισφέρουν στη σύμπλεξη ιόντων Cu και ανθρωπογενείς πηγές όπως είναι οι βιομηχανικές εκπομπές και η κυκλοφορία οχημάτων.

Βιβλιογραφία

- Abu-Saba K.E., Sedlak D.L., Flegal A.R., 2000. Indirect reduction of hexavalent chromium by copper in the presence of superoxide. *Marine Chemistry*, 69 (1–2), 33–41.
- Al-Khashman O.A., 2005. Study of the chemical composition in wet atmospheric precipitation in Eshidiya area, Jordan. *Atmospheric Environment*, 39, 6175-6183.
- Allen H.E., Brisbin T.D., 1980. Prediction of bioavailability of copper in natural waters. In: *Abstr. VI Int. Symp. Rovinj, Yugoslavia. Chemistry of the Mediterranean*, May 5-10, 8-10.
- Allen H.E., Hall R.H., Brisbin T.D., 1980. Metal speciation. Effects on aquatic toxicity. *Environmental Science and Technology*, 14, 441-446.
- Anderson M.A., Morel F.M.M., Guillard R.B.L., 1978. Growth limitation of a coastal diatom by low zinc ion activity. *Nature*, 276, 70-71.
- Apte S.C., Gardner M.J., Ravenscroft J.E., Turrell 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, 281-297.
- Arimoto R., Duce R.A., 1986. Dry deposition models and the air/sea exchange of trace elements. *Journal of Geophysical Research*, 91, 2781-2192.
- Astrom M., Corin N., 2000. Abundance, sources and speciation of trace elements in humus-rich streams affected by acid sulphate soils. *Aquatic Geochemistry* 6, 367–383.
- Avery Jr.G.B., Willey J.D., Kieber R.J., 2006. Carbon isotopic characterisation of dissolved organic carbon in rainwater: terrestrial and marine influences. *Atmospheric Environment*, 40, 7539–7545.
- Baker A.R., Thompson D., Campos M.L.A.M., Parry S.J., Jickells T.D., 2000. Iodine concentration and availability in atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment*, 34 (25), 4331–4336.
- Baldocchi D., Guenther A., Harley P., Klinger L., Zimmerman P., Lamb B., Westberg H., 1995. The fluxes and air chemistry of isoprene above a deciduous hardwood forest. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A*, 351 (1696), 279–296.
- Bank S., Castillo R., 1987. Analysis of organic matter from cloud particles. *Geophysical Research Letters*, 14 (3), 210–212.
- Barić A., Branica M., 1967. Polarography of seawater. I. Ionic state of cadmium and zinc in seawater. *Journal of Polarographic Society*, 13, 4-8.
- Batley G.E., Florence T.M., 1976. Determination of the chemical forms of dissolved cadmium, lead and copper in seawater. *Marine Chemistry*, 4, 347-363.
- Bilinski H., Kozar S., Kwokal, Branica M., 1977. Model adsorption studies of Pb(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II) on MnO₂ added to an Adriatic Sea water sample. *Thalassia Jugoslavia*, 13, 101-108.
- Bjerknes J., Solberg H., 1921. Meteorological conditions for the formation of rain. *Geoff's Publications*, 2, 3.
- Bourbonniere R.A., Miller W.L., Zepp R.G., 1997. Distribution, flux and photochemical production of carbon monoxide in a boreal beaver impoundment, *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 102, 29321.
- Branas J., 1984. Histoire et fonction du cuivre dans la viticulture de qualité. *Le progrès Agricole et Viticole*, 22, 521–523.
- 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.

- Branica M., Konrad, Z. (Editors), 1980. Lead in the Marine Environment. Proc. Int. Experts Discussion on Lead Occurrence, Fate and Pollution in the Marine Environment, Rovinj, Yugoslavia, October 18-22, 1977. Pergamon, New York, NY.
- Branica M., Novak D.M., Bubid S., 1977. Application of anodic stripping voltammetry to determination of the state of complexation of traces of metal ions at low concentration levels. *Croatica Chemica Acta*, 49, 539-547.
- 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.
- Bruland K.W., Rue E.L., Donat J.R., Skrabal S.A., Moffett J.W., 2000. Intercomparison of voltammetric techniques to determine the chemical speciation of dissolved copper in a coastal seawater sample. *Analytica Chimica Acta*, 405 (1-2), 99-113.
- Buckley P.J.M., van den Berg C.M.G., 1986. Copper complexation profiles in the Atlantic Ocean. A comparative study using electrochemical and ion exchange techniques. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam-Printed in The Netherlands. *Marine Chemistry*, 19, 281-296.
- Campbell J.H., Evans R.D., 1987. Inorganic and organic ligand binding of lead and cadmium and resultant implications for bioavailability. *The Science of the Total Environment* 61, 219-227.
- Campos M.L.A.M., van den Berg, C.M.G., 1994. Determination of copper complexation in sea water by cathodic stripping voltammetry and ligand competition with salicyclaldoxime. *Analytica Chimica Acta*, 284, 481-496.
- Chaignon V, Sanchez-Neira I, Herrmann P, Jaillard B, Hinsinger P, 2003. Copper bioavailability and extractability as related to chemical properties of contaminated soils from a vine-growing area. *Environmental Pollution*, 123, 229- 38.
- Chakrabarti C.L., Lu Y., Cheng J., Black M.H., Schroeder W.H., 1993. Studies on metal speciation in the natural environment. *Analytica Chimica Acta*, 267, 47-64.
- Chebbi A., Carlier P., 1996. Carboxylic acid in the troposphere, occurrence, source and sinks: a review. *Atmospheric Environment*, 30 (24), 4233-4249.
- Cheng J.G., Chakrabarti C.L., Black M.H., Schroeder W.H., 1994. Chemical Speciation of Cu, Zn, Pb and Cd in Rain Water. *Analytica Chimica Acta*, 288 (3), 141-156.
- Chester R., 2000. *Marine Geochemistry*. Blackwell science, Oxford, pp 698.
- Christensen J.B., Botma J.J., Christensen T.H., 1999. Complexation of Cu and Pb by DOC in polluted groundwater: a comparison of experimental data and predictions by computer speciation models (WHAM and MINTQA2). *Water Research*, 33 (15), 3231-3238.
- Church T.M., Arimoto R., Barrie L.A., Dehairs F., Dulac F., Jickells T.D., Mart L., Sturgess W.T., Zoller W.H. 1990. The long-range atmospheric transport of trace elements: A critical evaluation. In: A.H. Knap, (Editor), *The long range atmospheric transport of natural and contaminant substances*. Kluwer, Dordrecht, 37-58.
- Coale K.H., Bruland K.W., 1988. Copper complexation in the Northeast Pacific. *Limnology and Oceanography*, 33(5), 1084-1101.
- Coale K.H., Bruland K.W., 1990. Spatial and temporal variability in copper complexation in the North Pacific. *Deep-Sea Research*, 34, 317-336.
- Cornell S.E., Jickells T.D., Cape J.N., Rowland A.P., Duce R.A., 2003. Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: a review of methods and data. *Atmospheric Environment*, 37 (16), 2173-2191.
- 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, 291-311.

- Davison W., 1978. Defining the electrochemically measured species in a natural water samples. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 87, 395.
- de Mello W.Z., de Almeida M.D., 2004. Rainwater chemistry at the summit and southern flank Itataia massif, Southeastern Brazil. *Environmental Pollution*, 129, 63-68.
- Decesari S., Facchini M.C., Fuzzi S., Tagliavini E., 2000. Characterization of water soluble organic compounds in atmospheric aerosol: a new approach. *Journal of Geophysical Research*, 105, 1481–1489.
- Decesari S., Facchini M.C., Matta E., Lettina F., Mirceola M., Fuzzi S., Tagliavini M.E., Putaud J.P., 2001. Chemical features and seasonal trend of water soluble organic compounds in the Po valley fine aerosol. *Atmospheric Environment*, 35, 3691–3699.
- Dehaan H., 1993. Solar UV-light penetration and photodegradation of humic substances in peaty lake water., *Limnology and Oceanography*, 38, 1072- 1076.
- del Vento S., Dachs J., 2007. Influence of the surface microlayer on the atmospheric deposition of aerosols and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Atmospheric Environment*, 41, 4920–4930.
- Devez A., Gomez E.T., Gilbin R., Elbaz-Poulicheta F., Persin F., Andrieux P., Casellas C., 2005. Assessment of copper bioavailability and toxicity in vineyard runoff waters by DPASV and algal bioassay. *Science of the Total Environment*, 348 (2005) 82– 92.
- Donaldson D.J., Vaida V., 2006. The influence of organic films at the air-aqueous boundary on atmospheric processes. *Chemical Reviews*, 106, 1445–1461.
- Donat J.R., Lao K.A., Bruland K.W., 1994. Speciation of dissolved copper and nickel in South San Francisco Bay: a multi-method approach. *Analytica Chimica Acta*, 284, 547–571.
- Driscoll C.T., Lambert K.F., Chen L., 2007. Acid in the environment Lessons Learned and Future Prospects. Chapter 3. Acidic Deposition: Sources and Ecological Effects, Springer, 27-53.
- Driscoll C.T., Lawrence G.B., Bulger A.J., Butler T.J., Cronan C.S., Eagar C., Lambert K.F., Likens G.E., Stoddard J.L., Weathers K.C., 2001. Acid Rain Revisited: Advances in scientific understanding since the passage of the 1970 and 1990. Clean Air Act Amendments. Hubbard Brook Research Foundation. Science Links Publication. 1, 1.
- Duce R.A., 1991. Chemical exchange at the air-coastal sea interface. In: R.F.C. Mantoura, J.-M. Martin and R. Wollast (Editors), *Ocean Margin Processes in Global Change*. Wiley, Chichester, 91-109.
- Duce R.A., Liss P.S., Merrill J.T., Atlas E.L., Buat-Menard P., Hicks B.B., Miller J.M., Prospero J.M., Arimoto R., Church T.M., Ellis W., Galloway J.N., Hansen L., Jickells T.D., Knapp A.H., Reinhardt K.H., Schneider B., Soudine A., Tokos J.J., Tsunogai S., Wollast R., Zhou M., 1991. The atmospheric input of trace species to the world ocean. *Global Biogeochemical cycles* 5 (3), 193–259.
- Dulka J.J., Risby T.H., 1976. Ultratrace metals in some environmental and biological systems. *Analytical Chemistry*, 48, 640A.
- EMEP, September 2005. Acid Rain- Learning from the past and looking to the future: A primer. NYSERDA.
- Erel Y., Pehkonen S.O., Hoffmann M.R., 1993. Redox chemistry of iron in fog and stratus clouds. *Journal of Geophysical Research-Atmosphere* 98 (D10), 18423–18434.
- Erickson R.J., Benoit D A., Mattson V.R, Nelson Jr. H.P., Leonard E.N., 1996. The effects of water chemistry on the toxicity of copper to fathead minnows. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 15, 181.
- Facchini M.C., 2001. Organic compounds in clouds: present knowledge and future perspectives. *International Global Atmospheric Chemistry* 23, 10–12.

- Facchini M.C., Decesari S., Mircea, M., Fuzzi S., Loglio G., 2000. Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition. *Atmospheric Environment*, 34, 4853–4857.
- Faust B.C., Zepp R.G., 1993. Photochemistry of aqueous iron(III) polycarboxylate complexes—roles in the chemistry of atmospheric and surface waters. *Environmental Science and Technology*, 27 (12), 2517–2522.
- Filella M., Town R., Buffle J., 1995. Speciation in fresh waters. In *Chemical Speciation in the Environment*. Ure, A.M. and Davidson, C.M., Eds. Chapman and Hall, London. 169–200.
- Florence T.M., Batley G.E., 1977. Determination of the chemical forms of trace metals in natural waters. With special reference to copper, lead, cadmium and zinc. *Talanta*, 24, 151-158.
- Florence T., Powell H., Stauber J., Town R., 1992. Toxicity of lipid-soluble copper(II) complexes to the marine diatom *Nitzschia closterium*: amelioration by humic substances. *Water Research*, 26: 1187– 93.
- Fuzzi S., Decesari S., Facchini M.C., Matta E., Mircea M., 2001. A simplified model of the water soluble organic component of atmospheric aerosol. *Geophysical Research Letters*, 28 (21), 4079–4082.
- Gelencser A., Sallai M., Krivacsy Z., Kiss G., Meszaros E., 2000. Voltammetric evidence for the presence of humic-like substances in fog water. *Atmospheric Research*, 54, 157–165.
- Georg S.G., 1980. Correlation of metal accumulation in mussels with the mechanisms of uptake, metabolism and detoxification: Biochemical and ultrastructure studies. In: *Abstr. VI Int. Symp.: Rovinj, Yugoslavia, May 5-10, Chemistry of the Mediterranean*, 59-63.
- Graber E.R., Rudich Y., 2006. Atmospheric HULIS: How humic-like are they? A comprehensive and critical review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 729–753.
- Graedel, T.E., Weschler, C.J., Mandich, M.L., 1985. Influence of transition metal complexes on atmospheric droplet acidity. *Nature* 317, 240–242.
- Guenther A.B., Monson R.K., Fall R., 1991. Isoprene and monoterpene emission rate variability: observations with eucalyptus and emission rate algorithm development. *Journal of Geophysical Research* 96 (D6), 10799–10808.
- Hanson Jr. A.K., Sakamoto-Arnold C.M., Huizenga D.L., Kester D.R., 1988. Copper complexation in Sargasso Sea and Gulf Stream warm-core ring waters. *Marine Chemistry*, 23, 181-203.
- Harrison R.M., 1986. In: *Nriagu J.O., Davidson C.I. (Eds.) Toxic Metals in the Atmosphere*, Vol. 17, Wiley, New York, 319.
- Hart B.T., 1981. Trace metal complexing capacity of natural waters: a review. *Environmental Technology Letters*, 2, 95-110.
- Helmers E., Schrems O., 1995. Wet deposition of metals to the tropical north and the south atlantic ocean. *Atmospheric Environment*, 29, 18, 2475-2484.
- Henze G, 2001. *Polarographie und Voltammetrie- Grundlagen und Analytische Praxis*. Springer, Verlag, Berlin Heidelberg New York, Translation in english by Metrohm Ltd, Herisau, Switzerland, 2003, pp. 60
- Hirose K., 1994. Conditional stability constants of metal complexes of organic ligands in sea water: past and present, and a simple coordination chemistry model. *Analytica Chimica Acta*, 284, 621–634.
- Hou H., Takamatsu T., Koshikawa K., Hosomi M., 2005. Copper complexing capacity of throughfall and its environmental effect. *Water, Air and Soil Pollution*, 162, 229-245.

- Hongve D., 1999. Production of dissolved organic carbon in forested catchments. *Journal of Hydrology*, 224, 91-99.
- Huang S., Wang Z., 2003. Application of anodic stripping voltammetry to predict the bioavailable/toxic concentration of Cu in natural water. *Applied Geochemistry*, 18, 1215-23.
- IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd Edition (1997)
- Jacobson M.C., Hansson H.C., Noone K.J., Charlson R.J., 2000. Organic atmospheric aerosols: review and state of the science. *Reviews of Geophysics*, 38 (2), 267-294.
- Jickells T., 1995. Atmospheric inputs of metals and nutrients to the oceans: their magnitude and effects. *Marine Chemistry*, 48 199-214
- Jin L., Gogan N.J., 2000. Copper complexing capacities of freshwaters by adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, 412, 77-88.
- Karavoltos S., 2002. Study of the role of macroalgae in metal speciation in marine environment. Phd, University of Athens.
- Karavoltos S., Sakellari A., Mihopoulos N., Dassenakis M., Scoullou M.J., 2008. Evaluation of the quality of drinking water in regions of Greece. *Desalination*, 224, 317-329
- Keen W.C., Galloway J.N., Holden J.D.J., 1983. Measurements of weak organic acidity in precipitation from remote area of the world. *Journal of Geophysical Research*, 88, 5122-5130.
- Kieber R.J., Skrabal S.A., Smith C., Willey J.D., 2004. Redox speciation of copper in rainwater: temporal variability and atmospheric deposition. *Environmental Science and Technology*, 38 (13), 3587-3594.
- Kiss G., Tombacz E., Varga B., Alsberg T., Persson L., 2003. Estimation of the average molecular weight of humic-like substances isolated from fine atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment*, 37, 3783-3794.
- Kiss G., Tombacz E., Hansson H.C., 2005. Surface tension effects of humic-like substances in the aqueous extract of troposphere fine aerosol. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 50, 279-294.
- Kleefeld S., Hoffer A., Krivácsy Z., Jennings S.G., 2002. Importance of organic, and black carbon in atmospheric aerosols at Mace head, on the West Coast of Ireland. *Atmospheric Environment*, 36, 4479-4490.
- Kozarac Z., Čosović B., Vojvodić V., 1986. Effects of natural and synthetic surface active substances on the electrochemical reduction of cadmium in natural waters. *Water Research*, 20, 295-300.
- Krivácsy Z., Kiss G., Ceburnis D., Jennings G., Maenhaut W., Salma I., Shooter D., 2008. Study of water-soluble atmospheric humic matter in urban and marine environments. *Atmospheric Research*, 87, 1-12.
- Krivácsy Z., Kiss G., Varga B., Galambos I., Sárvái Z.S., Glencsér A., Molnár A., Fuzzi S., Facchini M.C., Zappoli S., Andracchio A., Alsberg T., Hansson H.C., Persson L., 2000. Study of humic-like substances in fog and interstitial aerosol by size-exclusion chromatography and capillary electrophoresis. *Atmospheric Environment*, 34, 2481-4273.
- Kurokama Y., Takayama S., Konishi Y., Hiasa Y., Asahini S., Takahashi M., Maekawa A., Hayashi Y., 1986. Long-term in vivo carcinogenicity tests of potassium bromate, sodium hypochlorite and sodium chlorite conducted in Japan. *Environmental Health Perspectives.*, 69, 221-235.
- Lage O.M., Soares H.M.V.M., Vasconcelos M.T.S.D., Parente A.M., Salema R., 1996. Toxicity effects of copper (II) on the marine dinoflagellate *Amphidinium carterea*: influence of metal speciation.

- Lary D.J., Shallcross D.E., Toumi R., 1999. Carbonaceous aerosols and their potential role in atmospheric chemistry. *Journal of Geophysical Research*, 104 (D13), 15, 929–15,940.
- Lazar B., Katz A., 1981. Copper complexing capacity of seawater: a critical Appraisal of the direct ASV method. *Marine Chemistry*, 10, 221-231.
- Likens G.E., Edgerton E.S., Galloway J.N., 1983. The composition and deposition of organic carbon in precipitation. *Tellus*, 35B, 16-24.
- Liss P.S., Duce R.A., 1997. *The Sea Surface and Global Change*. University Press, Cambridge, pp. 519.
- Lou T.; Huixiang X., 2006. Photochemical alteration of the molecular weight of dissolved organic matter. *Chemosphere*, 65, 2333.
- Luoma, S.N., 1983. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms-A Review. *Science of The Total Environment*, 28, 1.
- Mackay K.M., Mackay R. A., 1969. *Introduction to Modern Inorganic Chemistry*. Intertext, London.
- Mantoura R.F.C., 1981. Organo-metallic interactions in natural waters. In: *Marine Organic Chemistry*, (Eds) Duursma E.K., Dawson R., Elsevier Oceanography Series, 31, Amsterdam.
- Mantoura R.F.C., Dickson, A., Riley J.P., 1978. The complexation of metals with humic materials in natural waters. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 6, 387–408.
- Maring H. B., Duce R. A., 1989. The impact of atmospheric aerosols on trace metal chemistry in open ocean surface seawater: 2. Copper. *Journal of Geophysical Research*, 94, 1039-1045.
- Matthijssen J., Bultjes P.J.H., Sedlak D.L., 1995. Cloud model experiments of the effect of iron and copper on tropospheric ozone under marine and continental conditions. *Meteorology and Atmospheric Physics*, 57, 43–60.
- McDowell W.H., Sanchez G.C., Asbury C.E., Perez R.R., 1990. Influence of sea salt aerosols and long range transport on precipitation chemistry at El Verde, Puerto Rico. *Atmospheric Environment*, 24A, 2813–2821.
- Molot L.A.; Dillon, P.J., 1997. Photolytic regulation of dissolved organic carbon in northern lakes.; *Global Biogeochemical Cycles*, 11, 357.
- Morel F.M.N., 1983. *Principles of aquatic chemistry*. New York.7 Wiley Intersciences.
- Mukai H., Ambe Y., 1986. Characterization of humic acid-like brown substance in airborne particulate matter and tentative identification of its origin. *Atmospheric Environment*, 20 (5), 813–819.
- Musani L.J., Valenta P., Nürnberg H.W., Konrad Z., Brancia M., 1980. On the chelation of toxic metals by humic acid of marine origin. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 11, 639–649.
- Neubecker T.A, Allen H.E., 1983. The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters. *Water Research*, 17, 1-14.
- Nielsen L.K., 1972. Some comments on the determination of copper fractions in natural waters. *Deep-Sea Research*, 19, 889-902.
- Nierop K.G.J., Jansen B., Vrugt J.A., Verstraten J.M., 2002. Copper complexation by dissolved organic matter and uncertainty assessment of their stability constants. *Chemosphere*, 49, 1191–1200.
- Nimmo M., Fones G.R., 1997. The potential pool of Co, Ni, Cu, Pb and Cd organic complexing ligands in coastal and urban rain waters. *Atmospheric Environment*, 31, 693–702.
- Nriagu J.O., 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338 (2), 47–49.

- Nriagu J.O., Pacyna, J.M., 1988. Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature*, 333, 134–1393.
- Nürnberg H.W., 1983. Investigations on heavy metal speciation in natural waters by voltammetric procedures. *Fresenius Z. Analytical Chemistry*, 316, 557-565.
- Nürnberg H.W. 1984. The voltammetric approach in trace metal chemistry of natural waters and atmospheric precipitation. *Analytica Chimica Acta*, 164, 1-21.
- Nürnberg H.W., 1985. Applications and potentialities of voltammetry in environmental chemistry of ecotoxic metals. In *Electrochemistry in research and Development* (Edited by Kalvoda R. and Parsons R.), Plenum Press, N.Y. 121-150
- O'Dowd C.D., Facchini M.C., Cavalli F., Ceburnis D., Mircea M., Decesari S., Fuzzi S., Yoon Y.J., Putaud J.P., 2004. Biogenically driven organic contribution to marine aerosol. *Nature*, 431, 676–680.
- Okochi H., Brimblecombe P., 2002. Metal-organic complexes in aqueous aerosols. *Scientific World Journal* 2, 767–786.
- Orlović-Leko P., Kozarac Z., Čosović B., 2004. Surface active substances (SAS) and dissolved organic matter (DOC) in atmospheric precipitation of urban area of Croatia (Zagreb). *Water, Air and Soil Pollution*, 158 (1), 295–310.
- Orlović-Leko P., Plavšić M., Bura-Nakić E., Kozarac Z., Čosović B., 2009. Organic matter in the bulk precipitations in Zagreb and Šibenik, Croatia. *Atmospheric Environment*, 43, 805–811.
- Palmer F.B., Butler C.A., Timperley M.H., Evans C.W., 1998. Toxicity to embryo and adult zebrafish of copper complexes with two malonic acids as models for dissolved organic matter. *Environmental Toxicology Chemistry*, 17, 1538–1545.
- Papa G., 2001. Hygienic importance of chemical parameters in drinking water. Hellenic Ministry of Health and Welfare, National School of Public Health, [in Greek].
- Pena R.M., Garcia S., Herrero C., Losada M., Vazquez A., Lucas T., 2002. Organic acids and aldehydes in rain water un the northwest region of Spain. *Atmospheric Environment*, 36, 5277-5288.
- Perdue E.M., Ritchie J.D., 2003. In *Surface and Ground Water, Weathering, Erosion and Soils*; ed.: Drever, J.I., Elsevier-Pergamon: Oxford.
- Piccolo A., 1996. *Humic Substances in Terrestrial Ecosystems*. Elsevier, New York. pp. 171.
- Plavšić M., Čosović B., 1989. The effect of surface active substances on The electrochemical behavior of copper ions In chloride solutions and in natural waters. *Water Research*, 23, 12, 1545-1553.
- Plavšić M., Čosović B., 1994. Influence of surface active substances on the oxido-reduction processes of metal ions- a contribution to the speciation of metals in aquatic systems. *Analytica Chimica Acta*, 284, 539-545.
- Plavšić M., Krznaric D., Brannica M., 1982. Determination of the apparent copper complexing capacity of seawater by anodic stripping voltametry. *Marine Chemistry*, 11, 17-31.
- Plavšić M., Lee C., Čosović B., 2006. Copper complexation properties of melanoidins and marine humic material. *Science of Total Environment*, 366, 310-319.
- Plavšić M., Orlović-Leko P., Kozarac Z., Bura-Nakić E., Strmečki S., Čosović B., 2008. Complexation of copper ions in atmospheric precipitation in Croatia. *Atmospheric Research*, 87/1, 80–87.
- Prospero J.M., Uematsu M., Savoie D.L., 1989. Mineral aerosol transport to the Pacific Ocean. In: J.P. Riley, R. Chester and R.A. Duce (Editors), *Academic*, London, *Chemical Oceanography*, 10, 188-218.
- Pun B.K., Seigneur C., Grosjean D., Saxena P., 1999. Gas-phase formation of water-soluble organic compounds in the atmosphere: a retrosynthetic analysis. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 35, 199–223.

- Rahn K. A. and Lowenthal D. H., 1984. *Science*, (Washington, D.C.) 223, 132.
- Rail C.D., 1989. *Groundwater Contamination: Sources, Control and Preventative Measures*, Technomic Publishing, Lancaster, PA.
- Ribolzi O, Valles V, Gomez L, Voltz M., 2002. Speciation and origin of particulate copper in runoff water from a Mediterranean vineyard catchment. *Environmental Pollution*, 117, 261–71.
- 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.
- Ružić I., 1982. Theoretical aspects of the direct titration of natural waters and its information yield for trace metal speciation. *Analytica Chimica Acta*, 140, 99-113.
- Sander S., Kima J.P., Anderson B., Hunter K.A., 2005. *Environmental Chemistry*, 2, 56.
- Santos, P.S.M., Santos, E.B.H., Duarte, A.C., 2012. First spectroscopic study on the structural features of dissolved organic matter isolated from rainwater in different seasons. *Science of the Total Environment*, 426, 172-179.
- Saxena P., Hildemann L.M., Mcmurry P.H., Seinfeld J.H., 1995. Organics alter hygroscopic behaviour of atmospheric particles. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 100 (D9), 18755–18770.
- Saxena P., Hildemann L.M., 1996. Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 24, 57–109.
- Schmidt R.L., 1978. Copper in marine environment. *Critical Reviews in Environmental Control (CRC)*, 1, 151-152.
- Scoullos M.J., 1997. *Chemical Oceanography. Part A: An introduction to the chemistry of the marine environment*. University of Athens. Third Edition. pp 254.
- Sedlak D.L., Hoigné J., 1993. The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters. *Atmospheric Environment*, 27A (14), 2173-2185.
- Seidel W. 2000. Model for a surface film of fatty acids on rain water and aerosol particles. *Atmospheric Environment*, 34, 4917–4932.
- Seidel W., Hanei G. 1983. Surface-active substances on rain water and atmospheric particles. *Pure and Applied Geophysics*, 121, 1077–1093.
- Seinfeld J.H., Pandis S.N., 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*. Wiley-Interscience Publications, New York.
- Shank G.C., Whitehead R.F., Smith M.L., Skrabal S.A., Kieber R.J., 2006. Photodegradation of strong copper-complexing ligands in organic-rich estuarine waters *Limnology and Oceanography*, 51, 884.
- Sicard P., Coddeville P., Sauvage S., Galloo J.C., 2007. Trends in Chemical Composition of Wet-only Precipitation at Rural French Monitoring Stations Over the 1990–2003 Period. *Springer Science & Business Media B.V. Water, Air and Soil Pollution, Focus*, 7, 49–58.
- Simoneit B.R.T., Mazurek M.A., 1982. Organic matter of the troposphere II. Natural background of biogenic lipid matters over the rural western United States. *Atmospheric Environment*, 16, 2139–2159.
- Smies M., 1983. Biological aspects of trace element speciation in the aquatic environment. In: *Trace Element Speciation in Surface Waters* (Edited by Leppard G. G.), Plenum Press, N.Y., 177-194.
- Spokes L.J., Campos M.L.A.M., Jickells T.D., 1996. The role of organic matter in controlling copper speciation in precipitation. *Atmospheric Environment*, 30, 3959–3966.

- Spyrou C., Mitsakou, C., Kallos, G., Louka, P., Vlastou, G., 2010. An improved limited area model for describing the dust cycle in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, 115, D17211.
- Steeaman-Nielsen E., Wium-Andersen S., 1970. Copper ions as poison in the sea and in fresh water. *Marine Biology*, 6, 93-97.
- Stokes P., Hutchinson T.C., 1975. Copper toxicity to phytoplankton as affected by organic ligands. Other cations and inherent tolerance of algae to copper. In: R.W. Andrew, P.V. Hodson and D.E. Konashewich (Editors), *Toxicity to Biota of Metal Forms in Natural Waters*. Proc. Workshop, Duluth, MN, October 7-8, 159-185.
- Street R.A., Hewitt C.N., Mennicken S., 1997. Isoprene and monoterpene emissions from a eucalyptus plantation in Portugal. *Journal of Geophysical Research*, 102 (D13), 15, 875-887.
- Stumm W., Morgan J.J., 1996. *Aquatic chemistry: Chemical Equilibria and rates in natural waters*. Edition 3rd. Willey, New York. pp 1040.
- Sunda W.G., 1989. Trace metal interactions with marine phytoplankton. *Journal of Phycology*, 16, 28-35.
- Sunda W.G., Ferguson R. L., 1983. Sensitivity of natural bacterial communities to additions of copper and to cupric ion activity: A bioassay of copper complexation in seawater. In *Trace Metals in Seawater* (ed.) Wong C.S.). Plenum Press, New York, London.
- Sunda W., Guillard R.R.L., 1976. The relationship between cupric ion activity and the toxicity to phytoplankton. *Journal of Marine Research*, 34 (4), 511–529.
- Swallow K.C., Westall J.C., McKnight 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.
- Tonietto A.E., Lombardi A.T., Vieira A.A.H., 2011. The Effects of Solar Irradiation on Copper Speciation and Organic Complexation. *Journal of Brazilian Chemical Society*, 22, 9, 1695-1700.
- Town R.M., Filella M., 2002. Crucial role of the detection window in metal ion speciation analysis in aquatic systems: the interplay of thermodynamic and kinetic factors as exemplified by nickel and cobalt. *Analytica Chimica Acta*, 466 (2), 285–293.
- Turner D.R., 2001. Problems in trace metal speciation modelling. In *Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*. Tessier, A., Turner, D.R., (Eds.) John Wiley, Chichester, 149–203.
- Turner D.R., Whitfield M.J., 1979. The reversible electrodeposition of trace metal ions from multi-ligand systems. Part II. *Electroanalytical Chemistry*, 103, 73.
- US Environmental Protection Agency (www.epa.gov).
- van den Berg C.M.G., Merks A.G.A., Duursma E., 1987. Organic Complexation and its Control of the Dissolved Concentrations of Copper and Zinc in the Scheldt Estuary. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 24, 785-797.
- Vasconcelos M.T.S.D., Azenha M.A.G.O., Cabral J.P.S., 1997. Comparison of availability of copper (II) complexes with organic ligands to bacterial cells and to chitin. *Environmental and Toxicology Chemistry*, 16, 2029–2039.
- Vercruyse A., 1984. *Evaluation of analytical methods in biological systems: Hazardous metals in human toxicology*, vol.4 part B, Elsevier Science, New York.
- Vos L., Komyb Z., Reggers G., Roekens E., Van Grieke R., 1986. Determination of trace metals in rain water by Differentialpulse stripping voltammetry. Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam - Printed in The Netherlands. *Analytica Chimica Acta*, 184, 271-280.

- Wang C., Zhu B., Li H., 1999. Theoretical analysis and determination of the heterogeneous stability constant of copper(II)-humic acids complex at chemically modified carbon paste electrode. *Electroanalysis*, 11 (3), 183–187.
- Wang Z, Huang S, Liu Q., 2002. Use of anodic stripping voltammetry in predicting the toxicity of copper in river water. *Environmental Toxicology Chemistry*, 21, 1788–1795.
- Weschler C.J., Mandich M.L., Graedel T.E., 1986. Speciation, photosensitivity, and reactions of transition metal ions in atmospheric droplets. *Journal of Geophysical Research*, 91 (D4), 5189–5204.
- Willey J.D., Kieber R.J., Eyman M.S., Avery Jr. G.B., 2000. Rainwater dissolved organic carbon: concentrations and global flux. *Global Biogeochemical Cycles*, 14 (1), 139–148.
- Witt M., Jickells T.D., 2005. Copper complexation in marine and terrestrial rain water. *Atmospheric Environment*, 37 (40), 7657–7666.
- Witt M., Skrabal S., Kieber R., Willey J., 2007. Copper complexation in coastal rainwater, southeastern USA. *Elsevier. Atmospheric Environment*, 41, 3619–3630.
- Zappoli S., Andracchio A., Fuzzi S., Facchini M.C., Gelensér A., Kiss G., Krivácsy Z., Molnár A., Mészáros E., Hansson H.C., Rosman K., Zebühr Y., 1999. Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmospheric Environment*, 33, 2733–2743.
- Zepp R.G., Callaghan T., Erickson D. 1995. Effects of increased solar ultraviolet radiation on biogeochemical cycles. *Ambio Journal*, 24, 181.
- Zirino A., Bruland K., 1998. The analytical chemistry of copper in seawater. In: Editors. Seligman P.F. and Zirino A. *Chemistry, Toxicity and bioavailability of copper and its relationship to regulation in the marine environment*. Office of Naval Research Workshop Report. Technical Document, 3044. San Diego.
- Zhuang G., Duce R.A., 1993. The adsorption of dissolved iron on marine aerosol particles in surface waters of the open ocean. *Deep Sea Research*, 40, 1413-1429.
- Zuo Y.G., Hoigné, J., 1992. Formation of hydrogen-peroxide and depletion of oxalic-acid in atmospheric water by photolysis of iron(III) oxalato complexes. *Environmental Science and Technology*, 26, 1014–1022.
- Zuo Y.G., Hoigné, J., 1994. Photochemical decomposition of oxalic, glyoxalic, and pyruvic acid catalyzed by iron in atmospheric waters. *Atmospheric Environment*, 28, 1231–1239.

Ελληνικές Αναφορές

- Αλεξοπούλου Θ., Καραωδεινού Ο., Σπυροπούλου Α. 2000. Το φαινόμενο της όξινης βροχής και η μελέτη του στην ευρύτερη περιοχή της Αττικής.
- Δημόπουλος Μ. 2002. Καταλληλότητα υπόγειου νερού άδρευσης της επαρχίας Φαρσάλλων-νιτροποίηση. Ποιότητα πόσιμου νερού δυτικής Θεσσαλίας.
- Δικαϊάκος, Γ. 1987. Δειγματοληψία και χημική ανάλυση της βροχής στην Αθήνα.
- Ευσταθίου Κ.Η. και Χατζηγιάννου Θ.Π., 1992. Ενόργανες τεχνικές αναλύσεως, τόμος Α. Εισαγωγή-Ηλεκτροχημικές τεχνικές. Αθήνα.
- Κανελλοπούλου Ε. 1998. Ρύπανση του Περιβάλλοντος και Στοιχεία Εφαρμοσμένης Κλιματολογίας.
- Κανελλοπούλου Ε., Νάστος Π., Παγώνης Κ., Σίσκος Π. 1998. Αγωγιμότητα και pH των βροχοπτώσεων ψυχρής περιόδου στην Αθήνα.
- Κουϊμτζής Θ. 1989. Χημεία περιβάλλοντος.
- Ρήγας Φ. 1998. Επιστήμη και τεχνολογία περιβάλλοντος.
- Σκούλλος Μ. και Δαγρέ Β. 1982. Δειγματοληψία και χημική ανάλυση της βροχής στην Αθήνα.

Χατζηιωάννου Θ.Π. και Κουμπάρης Μ.Α. 2002. Ενόργανη Ανάλυση. Αθήνα. Πανεπιστήμιο Αθηνών

Ιστοσελίδες

1. <http://chemistry.about.com/> (2 Απριλίου 2012)
2. <http://www.theresilientearth.com/> (26 Απριλίου 2012)
3. <http://www.windows2universe.org/> (4 Απριλίου 2012)
4. www.chem.uoa.gr/vocabulary (5 Μαΐου 2012)
5. <http://www.propertiesofmatter.si.edu/dissolvinghistory.html> (5 Ιουνίου 2012)
6. <http://chanjuliana.tripod.com/> (15 Ιουνίου 2012)
7. <http://www.propertiesofmatter.si.edu/> (15 Ιουνίου 2012)