



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»

«Χημεία και Τεχνολογία Περιβάλλοντος»

**«ΣΥΜΠΛΕΞΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΗ ΔΙΑΠΕΡΩΣΑ ΒΡΟΧΗ ΚΑΙ ΤΟ
ΒΡΟΧΙΝΟ ΝΕΡΟ: ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΒΛΑΣΤΗΣΗΣ»**

ΦΩΤΙΑΔΗΣ ΦΩΤΙΟΣ

ΧΗΜΙΚΟΣ

**ΑΘΗΝΑ
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2014**



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»

«Χημεία και Τεχνολογία Περιβάλλοντος»

**«ΣΥΜΠΛΕΞΗ ΤΟΥ ΧΑΛΚΟΥ ΣΤΗ ΔΙΑΠΕΡΩΣΑ ΒΡΟΧΗ ΚΑΙ ΤΟ ΒΡΟΧΙΝΟ ΝΕΡΟ:
ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΒΛΑΣΤΗΣΗΣ»**

**ΦΩΤΙΑΔΗΣ ΦΩΤΙΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2014

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Φωτιάδης Φώτιος

A.M.: 91212

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Σκούλλος Μιχαήλ, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΣΚΟΥΛΛΟΣ ΜΙΧΑΗΛ

Καθηγητής Τμήματος Χημείας, ΕΚΠΑ

ΔΑΣΕΝΑΚΗΣ ΜΑΝΟΣ

Καθηγητής Τμήματος Χημείας, ΕΚΠΑ

ΜΙΧΟΠΟΥΛΟΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ

Ερευνητής Α', Ι.Μ.Δ.Ο. & Τ.Δ.Π.

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ

8/10/2014

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η ολική βροχόπτωση μπορεί να φτάσει στο έδαφος είτε με τη μορφή βροχής ανοιχτού πεδίου είτε ως διαπερώσα βροχή περνώντας μέσα από την κόμη των δέντρων. Η αλληλεπίδραση των σταγονιδίων βροχής με το φύλλωμα οδηγεί στην τροποποίηση της χημικής σύστασης της διαπερώσας και στον εμπλουτισμό της με οργανικό υλικό λόγω της έκπλυσης των φύλλων και της μικροβιακής δραστηριότητας που λαμβάνει χώρα σε αυτά. Η οργανική ύλη μπορεί να σχηματίσει ισχυρά σύμπλοκα με τα διαλυτά ιχνημέταλλα της βροχής, όπως ο χαλκός. Στην παρούσα εργασία προσδιορίστηκε η συμπλεκτική ικανότητα του χαλκού σε δείγματα βρόχινου νερού και διαπερώσας βροχής με τη χρήση της διαφορικής παλμικής ανοδικής αναδιαλυτικής βολταμμετρίας (DPASV). Είναι η πρώτη φορά, με την έως τώρα γνώση, που πραγματοποιείται προσδιορισμός της συμπλεκτικής ικανότητας του χαλκού στη διαπερώσα βροχή. Τα δείγματα συλλέχθηκαν κατά την περίοδο Σεπτεμβρίου 2013 – Απρίλιος 2014 και προέρχονταν από τη Βαρετάδα Αμφιλοχίας και το Καρπενήσι. Η μέση συμπλεκτική ικανότητα των ιόντων χαλκού στη διαπερώσα βροχή ήταν 2529 nM (2196 - 3143 nM) στη Βαρετάδα και 1854 nM (1472 - 2762 nM) στο Καρπενήσι. Οι παραπάνω συγκεντρώσεις ήταν υψηλότερες σε σύγκριση με εκείνες του βρόχινου νερού (525 nM (126 - 1328 nM) στη Βαρετάδα και 335 nM (35 - 518 nM) στο Καρπενήσι). Η συμπλεκτική ικανότητα του χαλκού στη διαπερώσα βροχή, συγκριτικά με το βρόχινο νερό, ήταν περίπου τέσσερις φορές (379%) μεγαλύτερη στη Βαρετάδα και τρεις φορές (314%) υψηλότερη στο Καρπενήσι. Αποδεικνύεται ότι σημαντική είναι η επίδραση της βλάστησης στην αύξηση της συγκέντρωσης των υποκαταστατών χαλκού στη διαπερώσα βροχή.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Χημεία Περιβάλλοντος

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Διαπερώσα βροχή, συμπλεκτική ικανότητα (L_T), χαλκός, βρόχινο νερό, ατμόσφαιρα

ABSTRACT

The total amount of rainfall can reach the ground either as «open-field» rain or as throughfall which passes through the canopy of trees. The interaction of the rain droplets with foliage leads to the modification of the chemical composition of throughfall and to its enrichment with organic material due to the leaching and the microbial activity which occur in leaves. The organic material can form complexes with soluble trace metals of rain, such as copper. In the present study, the complexing capacity of copper was determined in samples of rainwater and throughfall by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV). This is the first time that complexing capacity of copper is determined in throughfall. The samples were collected during the period September 2013 - April 2014 and the sampling sites were Varetada (Amfilochia) and Karpenisi. The complexing capacity of copper ions in throughfall was measured equal to 2529 nM (2196 - 3143 nM) at Varetada and 1854 nM (1472- 2762 nM) at Karpenisi. These concentrations were greater than those of rainwater (525 nM (126 - 1328 nM) at Varetada and 335 nM (35 - 518 nM) at Karpenisi). Therefore, the complexing capacity of copper in throughfall was higher than that of rainwater, approximately four times (379%) in the case of Varetada and three (314%) in the case of Karpenisi. These results constitute a strong indication for the influence of vegetation on the complexation of copper ions with organic ligands.

SUBJECT AREA: Enviromental Chemistry

KEYWORDS: Throughfall, complexing capacity (L_T), copper, rainfall, atmosphere

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου στον Καθηγητή κ. Μιχαήλ Σκούλλο τόσο για την ανάθεση του θέματος όσο και γιατί μαζί με τον Καθηγητή κ. Μάνο Δασενάκη αποτέλεσαν τους ανθρώπους που μου παρείχαν τη δυνατότητα να συμμετέχω στο ΜΠΣ: “Χημείας, Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος” και να αποκομίσω σημαντικές γνώσεις στο πεδίο της Περιβαλλοντικής Χημείας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Ερευνητή κ. Παναγιώτη Μιχόπουλο για την συμβολή του καθ’ όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Η συμμετοχή του υπήρξε καθοριστική και στάθηκε αρωγός της όλης προσπάθειας. Η συνεισφορά του ήταν πολύπλευρη καθώς κάλυψε το κομμάτι της δειγματοληψίας ενώ συνέβαλε και στις μετρήσεις των φυσικοχημικών παραμέτρων και των ιόντων που πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο του Ινστιτούτου Μεσογειακών Δασικών Οικοσυστημάτων και Τεχνολογίας Δασικών Προϊόντων (Ι.Μ.Δ.Ο. & Τ.Δ.Π.). Θερμές ευχαριστίες πρέπει να αποδοθούν και στους ειδικούς επιστήμονες του Ι.Μ.Δ.Ο. & Τ.Δ.Π. κ. Μπουρλέτσικα Θανάση και κ. Καούκη Κωνσταντίνο για τις μετεωρολογικές πληροφορίες των πειραματικών επιφανειών.

Ξεχωριστές ευχαριστίες αξίζουν στους Δρ. Σωτήρη Καραβόλτσο και τη Δρ. Αικατερίνη Σακελλάρη για την άψογη συνεργασία μας και την πολύτιμη αρωγή τους κατά την περάτωση της εργασίας. Με τη βοήθεια στην επεξεργασία του θέματος και την αδιάλειπτη καθοδήγησή τους συνέβαλαν καταλυτικά στην ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστώ τη συνάδελφο κα. Κων/να Γρηγορίου για την αρμονική συνεργασία και συνύπαρξη στο εργαστήριο της Χημείας Περιβάλλοντος καθώς και όλα τα μέλη του εργαστηρίου καθώς δεν αρνήθηκαν να μου προσφέρουν οποιαδήποτε βοήθεια.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2
2. ΕΙΔΗ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΕΩΝ.....	4
2.1 Ο υδρολογικός κύκλος.....	4
2.2 Υγρή κατακρήμνιση.....	8
2.2.1 Χημική σύσταση βρόχινου νερού.....	8
2.2.2 Δειγματολήπτες βροχής ανοιχτού πεδίου (bulk precipitation)	9
2.3 Ξηρή εναπόθεση.....	9
2.4 Διαπερώσα βροχή.....	11
2.5 Επιφανειακή απορροή.....	11
2.6 Διήθηση.....	12
3. ΔΙΑΠΕΡΩΣΑ ΒΡΟΧΗ.....	15
3.1 Γενικά για τη διαπερώσα βροχή.....	15
3.2 Ο προσεγγιστικός υπολογισμός της διαπερώσας και οι παράγοντες που τον επηρεάζουν.....	15
3.3 Χωρική και χρονική διακύμανση στη σύσταση της διαπερώσας βροχής.....	18
3.4 Επίδραση της διαπερώσας βροχής στο μικροκλίμα και στις ροές των θρεπτικών συστατικών.....	19
3.5 Επίδραση της κόμης των δέντρων στη ροή των μετάλλων.....	20
3.6 Δειγματολήπτες διαπερώσας βροχής (throughfall collectors).....	21

4. ΜΕΤΑΛΛΑ.....	22
4.1 Βαρέα μέταλλα.....	22
4.2 Βιοδιαθεσιμότητα, δραστικότητα και τοξικότητα μετάλλων.....	22
4.3 Μέταλλα στην ατμόσφαιρα.....	23
4.4 Χαλκός στην ατμόσφαιρα.....	24
5. ΔΙΑΛΥΤΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ (DOM) – ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ.....	26
5.1 Γενικά για τη διαλυτή οργανική ύλη – DOM.....	26
5.2 Υποκαταστάτες στην ατμόσφαιρα.....	26
5.3 Οργανικοί υποκαταστάτες στη διαπερώσα βροχή.....	29
5.4 Οργανικοί υποκαταστάτες στο έδαφος.....	30
5.5 Συμπλεκτική Ικανότητα μετάλλων (Complexing Capacity – L_T).....	32
6. ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ – ΠΟΛΑΡΟΓΡΑΦΙΑ.....	34
6.1 Γενικά για τη βολταμμετρία.....	34
6.2 Βολταμμετρικά διαγράμματα.....	36
6.3 Πολαρογραφία.....	38
6.4 Εφαρμογές της αναδιαλυτικής βολταμμετρίας.....	39
6.5 Προσδιορισμός της συμπλεκτικής ικανότητας ιόντων χαλκού στο βρόχινο νερό.....	40

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

7. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ.....	43
7.1 Περιοχές δειγματοληψίας.....	43
7.2 Δειγματοληψία.....	45
7.2.1 Δειγματολήπτες βροχής ανοιχτού πεδίου.....	46
7.2.2 Δειγματολήπτες διαπερώσας βροχής.....	47
7.2.3 Λυσίμετρα μηδενικής τάσεως.....	48
7.2.4 Δειγματολήπτες επιφανειακής απορροής.....	50
8. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ – ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ.....	51
8.1 Φυσικοχημικές παράμετροι.....	51
8.2 Προσδιορισμός της συμπλεκτικής ικανότητας των ιόντων χαλκού.....	51
8.3 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα (TOC).....	55
8.4 Ανόργανα ιόντα.....	56
8.4.1 Προσδιορισμός ανιόντων.....	56
8.4.2 Προσδιορισμός κατιόντων.....	56
8.4.3 Προσδιορισμός ολικού αζώτου (Total N).....	56
8.5 Ολικός χαλκός.....	56

9. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	58
9.1 Φυσικοχημικές παράμετροι.....	58
9.2 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) – ανόργανος άνθρακας (IC).....	61
9.3 Ιόντα στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα βροχή.....	63
9.4 Συμπλεκτική ικανότητα χαλκού στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα βροχή.....	74
9.5 Ολικός χαλκός στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα βροχή.....	76
9.6 Συζήτηση.....	79
9.6.1 Συσχετίσεις παραμέτρων.....	84
9.6.2 Λυσίμετρα.....	85
9.6.3 Επιφανειακή απορροή.....	86
9.7 Συμπεράσματα.....	87
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....	89
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ.....	90
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ.....	92
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	93

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 2.1. Αναπαράσταση του υδρολογικού κύκλου.....	5
Σχήμα 2.2. Κατανομή του νερού της γης.....	5
Σχήμα 2.3. Απεικόνιση των μορφών της απορροής.....	12
Σχήμα 2.4. Απεικόνιση της αποθήκευσης του νερού στο έδαφος.....	13
Σχήμα 5.1. Δομή ενός μορίου χουμικού οξέος.....	28
Σχήμα 6.1. Επεξήγηση βολταμμετρικού διαγράμματος.....	36
Σχήμα 6.2. Διάγραμμα διαφορικής παλμικής πολαρογραφίας, προσθήκης γνωστής ποσότητας μετάλλου (C_{Me}) για αδρανή φυσικά συστήματα.....	41
Σχήμα 8.1. Αναπαράσταση της προκατεργασίας δειγμάτων και των βημάτων ανάλυσης.....	52
Σχήμα 8.2. Βολταμμογράφημα τιτλοδότησης δείγματος διαπερώσας βροχής φυσικού pH, με διαδοχικές προσθήκες πρότυπου διαλύματος ιόντων χαλκού.....	54
Σχήμα 8.3. Διάγραμμα Ruzic δείγματος διαπερώσας βροχής από τη Βαρετάδα.....	55
Σχήμα 9.1. % ποσοστό των τιμών pH των δειγμάτων βρόχινου νερού και διαπερώσας στις δύο περιοχές δειγματοληψίας (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).....	58
Σχήμα 9.2. Διάγραμμα Whisker για το pH. Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).....	59
Σχήμα 9.3. % ποσοστό των τιμών αγωγιμότητας των δειγμάτων βρόχινου νερού και διαπερώσας για τις δύο περιοχές δειγματοληψίας (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).....	60

Σχήμα 9.4. Διάγραμμα Whisker για την αγωγιμότητα. Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).....	60
Σχήμα 9.5. % ποσοστό των τιμών TOC των δειγμάτων βρόχινου νερού και διαπερώσας στις δύο περιοχές δειγματοληψίας (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).....	61
Σχήμα 9.6. Διάγραμμα Whisker για τον TOC. Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).....	62
Σχήμα 9.7. % ποσοστό των τιμών IC των δειγμάτων βρόχινου νερού και διαπερώσας για τις δύο περιοχές δειγματοληψίας (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).....	62
Σχήμα 9.8. Διάγραμμα Whisker για τον IC. Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).....	63
Σχήμα 9.9. Συγκέντρωση Ca^{2+} στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα για όλους τους μήνες δειγματοληψίας (T: διαπερώσα βροχή, B: βρόχινο νερό).....	64
Σχήμα 9.10. Διάγραμμα Whisker για το Ca^{2+} . Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).....	64

Σχήμα 9.11. Συγκέντρωση Mg^{2+} στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα για όλους τους μήνες δειγματοληψίας (T: διαπερώσα βροχή, B: βρόχινο νερό).....	65
Σχήμα 9.12. Διάγραμμα Whisker για το Mg^{2+} . Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).....	65
Σχήμα 9.13. Συγκέντρωση K^+ στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα για όλους τους μήνες δειγματοληψίας (T: διαπερώσα βροχή, B: βρόχινο νερό).....	66
Σχήμα 9.14. Διάγραμμα Whisker για το K^+ . Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).....	66
Σχήμα 9.15. Συγκέντρωση Na^+ στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα για όλους τους μήνες δειγματοληψίας (T: διαπερώσα βροχή, B: βρόχινο νερό).....	67
Σχήμα 9.16. Διάγραμμα Whisker για το Na^+ . Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).....	67
Σχήμα 9.17. Συγκέντρωση NH_4^+ στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα για όλους τους μήνες δειγματοληψίας (T: διαπερώσα βροχή, B: βρόχινο νερό).....	68
Σχήμα 9.18. Διάγραμμα Whisker για το NH_4^+ . Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).....	68
Σχήμα 9.19. Συγκέντρωση NO_3^- στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα για όλους τους μήνες δειγματοληψίας (T: διαπερώσα βροχή, B: βρόχινο νερό).....	69

Σχήμα 9.20. Διάγραμμα Whisker για το NO_3^- . Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).....	69
Σχήμα 9.21. Συγκέντρωση Total N στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα για όλους τους μήνες δειγματοληψίας (T: διαπερώσα βροχή, B: βρόχινο νερό).....	70
Σχήμα 9.22. Διάγραμμα Whisker για Total N. Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).....	70
Σχήμα 9.23. Συγκέντρωση Cl^- στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα για όλους τους μήνες δειγματοληψίας (T: διαπερώσα βροχή, B: βρόχινο νερό).....	71
Σχήμα 9.24. Διάγραμμα Whisker για το Cl^- . Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).....	71
Σχήμα 9.25. Συγκέντρωση SO_4^{2-} στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα για όλους τους μήνες δειγματοληψίας (T: διαπερώσα βροχή, B: βρόχινο νερό).....	72
Σχήμα 9.26. Διάγραμμα Whisker για το SO_4^{2-} . Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).....	72
Σχήμα 9.27. Συγκέντρωση HCO_3^- στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα για όλους τους μήνες δειγματοληψίας (T: διαπερώσα βροχή, B: βρόχινο νερό).....	73
Σχήμα 9.28. Διάγραμμα Whisker για το HCO_3^- . Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό	

Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).....	73
Σχήμα 9.29. Συγκεντρώσεις της L_T στη διαπερώσα (T) και στο βρόχινο νερό (B) για τις δύο περιοχές δειγματοληψίας.....	74
Σχήμα 9.30. Διάγραμμα Whisker για τη L_T . Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).....	75
Σχήμα 9.31. Διάγραμμα Whisker για τη LogK. Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).....	76
Σχήμα 9.32. Διάγραμμα συγκεντρώσεων του TCu στη διαπερώσα βροχή και στο βρόχινο νερό (T: διαπερώσα βροχή, B: βρόχινο νερό).....	76
Σχήμα 9.33. Διάγραμμα Whisker για τον TCu. Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).....	77
Σχήμα 9.34. Διάγραμμα συγκεντρώσεων της L_T και του TCu στα δείγματα της διαπερώσας βροχής.....	78
Σχήμα 9.35. Διάγραμμα συγκεντρώσεων της L_T και του TCu στα δείγματα του βρόχινου νερού.....	78
Σχήμα 9.36. Διάγραμμα Whisker για τις συγκεντρώσεις L_T στα λυσίμετρα (L20(V): λυσίμετρο σε βάθος 20 cm στη Βαρετάδα, L65(V): λυσίμετρο σε βάθος 65 cm στη Βαρετάδα, L20(K): λυσίμετρο σε βάθος 20 cm στο Καρπενήσι, L65(K): λυσίμετρο σε βάθος 65 cm στο Καρπενήσι).....	85

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2.1. Σχηματική απεικόνιση διαπερώσας βροχής.....	11
Εικόνα 3.1. Απεικόνιση της διαπερώσας βροχής (κίτρινο χρώμα) και της κορμοροής (κόκκινο χρώμα).....	16
Εικόνα 6.1. Απεικόνιση βολταμμετρικής κυψελίδας.....	35
Εικόνα 6.2. Απεικόνιση σταγονικού ηλεκτροδίου υδραργύρου.....	39
Εικόνα 7.1. Χάρτης της Ελλάδας με επισημασμένα τα σημεία δειγματοληψίας.....	43
Εικόνα 7.2. Μετεωρολογικός Σταθμός Βαρετάδας.....	44
Εικόνα 7.3. Μετεωρολογικός Σταθμός Καρπενησίου.....	45
Εικόνα 7.4. Δειγματολήπτες βροχής ανοιχτού πεδίου (bulk collectors) στη Βαρετάδα...46	
Εικόνα 7.5. Δειγματολήπτες βροχής ανοιχτού πεδίου (bulk collectors) στο Καρπενήσι.46	
Εικόνα 7.6. Δειγματολήπτες διαπερώσας βροχής στη Βαρετάδα.....	47
Εικόνα 7.7. Δειγματολήπτες διαπερώσας βροχής στο Καρπενήσι.....	48
Εικόνα 7.8. Σχηματική απεικόνιση ενός βυθισμένου ZTLs στο έδαφος.....	48
Εικόνα 7.9. Λυσίμετρα στη Βαρετάδα.....	49
Εικόνα 7.10. Λυσίμετρα στο Καρπενήσι.....	49
Εικόνα 7.11. Επιφανειακή απορροή από το Καρπενήσι.....	50

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1. Μέση ετήσια διακίνηση του νερού.....	6
Πίνακας 9.1. Τιμές λόγων των κυριότερων ιόντων στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα βροχή.....	79
Πίνακας 9.2. Σύγκριση των συγκεντρώσεων L_T της παρούσας εργασίας με άλλες (μέσα σε παρένθεση το εύρος των συγκεντρώσεων).....	81
Πίνακας 9.3. Σύγκριση των κανονικοποιημένων συγκεντρώσεων L_T προς τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις TOC της παρούσας εργασίας με άλλες εργασίες.....	83

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ

ΜΕΡΟΣ

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ατμόσφαιρα διαδραματίζει καίριο ρόλο στον κύκλο των μετάλλων καθώς δέχεται τις εισροές τους και συμβάλλει στη διασπορά τους [1]. Τα ιχνημέταλλα που βρίσκονται σε σωματιδιακή μορφή στο αεροζόλ, μπορούν να εναποτεθούν στη Γη μέσω της ξηρής εναπόθεσης, ενώ απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα, μέσω της ομίχλης, των σταγονιδίων βροχής και γενικά μέσω των διαφόρων μορφών της υγρής κατακρήμνισης [2]. Ο χαλκός, ως ιχνημέταλλο της ατμόσφαιρας, προέρχεται τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές [3] και επηρεάζει πολλές φωτοχημικές αντιδράσεις. Οι μορφές του συμμετέχουν σε μια πληθώρα οξειδοαναγωγικών διαδικασιών, όπως είναι η οξείδωση του SO₂, η δημιουργία ριζών υδροξυλίου (OH[•]) και ο κύκλος του σιδήρου [4].

Το ηπειρωτικό αεροζόλ που μπορεί να είναι βιογενούς και ανθρωπογενούς προέλευσης, περιέχει διαλυτές και αδιάλυτες οργανικές ενώσεις [5]. Ο διαλυτός οργανικός άνθρακας (Dissolved Organic Carbon - DOC) βρίσκεται σε σημαντικές ποσότητες στο βρόχινο νερό και στο αεροζόλ [6],[7]. Οι κύριες πηγές του οργανικού φορτίου της ατμόσφαιρας είναι η βλάστηση και η καύση, ενώ σημαντικές συνεισφορές προέρχονται από τη θάλασσα και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες [7]. Μερικές από αυτές τις οργανικές ενώσεις μπορούν να συμπλεχθούν με το χαλκό ή με άλλα μέταλλα. Οι Okochi and Brimblecombe (2002) υποστηρίζουν ότι τα χουμικά είναι οι πιο πιθανοί υποκαταστάτες των μετάλλων στην ατμόσφαιρα. Πράγματι, τα χουμικά ως υποκαταστάτες (Humic like substances – HULIS), εξαιτίας της περιεκτικότητάς τους σε πολυκαρβοξυλικά οξέα έχουν την τάση να συμπλέκονται με μέταλλα όπως ο Cu στο βρόχινο νερό [4]. Η τάση αυτή των χουμικών, είναι αρκετά γνωστή και είναι πολύ πιθανόν παρόμοιες διαδικασίες οργανικής σύμπλεξης να πραγματοποιούνται στα σταγονίδια του νέφους [8].

Η κόμη των δέντρων μπορεί να κατακρατήσει αέριες ενώσεις και μέρος του αεροζόλ της ατμόσφαιρας [9]. Επίσης, ανάλογα με την αρχιτεκτονική και το μέγεθός της, τροποποιεί σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό το βρόχινο νερό, χωρίζοντάς το σε δύο συνιστώσες. Αυτές είναι η διαπερώσα βροχή και η κορμοροή, οι οποίες παρεμποδίζονται από τη βλάστηση και τον κορμό αντίστοιχα, πριν φτάσουν στην επιφάνεια του εδάφους [10]. Επομένως η χημεία του βρόχινου νερού μπορεί να αλλάξει, καθώς αυτό περνά μέσα

από το φύλλωμα. Η αλλαγή αυτή, συντελείται μέσα από διαδικασίες όπως η έκπλυση των φύλλων, η ξηρή εναπόθεση και η πρόσληψη των θρεπτικών υλικών από την κόμη [11]. Ιόντα όπως το Na^+ και τα SO_4^{2-} προέρχονται από όξινες εναποθέσεις και μέσω της απομάκρυνσής τους από τις επιφάνειες των φύλλων μπορούν να εμπλουτίσουν τη διαπερώσα βροχή. Αντίθετα, έχει διαπιστωθεί ότι το άζωτο μπορεί να απορροφηθεί από τα φύλλα των δέντρων και αυτό είναι κάτι που συμβαίνει τόσο για τα αμμωνιακά όσο και για τα νιτρικά ιόντα [11]. Διαφορές έχουν σημειωθεί και στα επίπεδα του DOC μεταξύ της βροχής ανοιχτού πεδίου και της διαπερώσας, γεγονός που αναμένεται να αποτυπωθεί και στα επίπεδα της συμπλεκτικής ικανότητας του χαλκού στα δύο αυτά είδη βροχής. Ωστόσο, μεγαλύτερη συμπλεκτική ικανότητα δεν συνεπάγεται αυτομάτως και υψηλότερες συγκεντρώσεις DOC. Αυτό όμως που έχει διαπιστωθεί, είναι ότι οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στην κόμη, επιδρούν στην οξύτητα της διαπερώσας και τροποποιούν την κατακρήμνιση που φθάνει στο έδαφος [12], επηρεάζοντας έτσι και την χημεία του εδάφους.

Υπάρχει ένας σημαντικός αριθμός εργασιών στις οποίες έχουν μελετηθεί τα κύρια ιόντα και τα ιχνημέταλλα του βρόχινου νερού και της διαπερώσας βροχής [13,14]. Ωστόσο, δεν έχει δημοσιευθεί μέχρι στιγμής κάποια εργασία σχετικά με την οργανική σύμπλεξη των μεταλλοίωντων της διαπερώσας βροχής, ώστε να εκτιμηθεί η επίδραση της βλάστησης στη χημική σύσταση του βρόχινου νερού. Στην παρούσα εργασία προσδιορίστηκε, για πρώτη φορά η συμπλεκτική ικανότητα των ιόντων χαλκού στο βρόχινο νερό, στη διαπερώσα βροχή, στην επιφανειακή απορροή και σε εδαφικά διαλύματα βροχής που συλλέχθηκαν σε βάθος 20cm και 65cm με τη βοήθεια λυσιμέτρων μηδενικής τάσης (zero - tension closed lysimeter). Οι περιοχές δειγματοληψίας ήταν δύο, η Βαρετάδα Αμφιλοχίας που βρίσκεται σε υψόμετρο 360 m και το Καρπενήσι με υψόμετρο 1170 m. Τα δείγματα αφορούν βροχοπτώσεις που έλαβαν χώρα μεταξύ Σεπτεμβρίου 2013 – Απριλίου 2014.

2. ΕΙΔΗ ΚΑΤΑΚΡΗΜΝΙΣΕΩΝ

Οι διάφορες μορφές ξηρής εναπόθεσης και υγρής κατακρήμνισης αποτελούν συνιστώσες του υδρολογικού κύκλου. Συνεπώς για την κατανόησή τους η αναφορά μας σε αυτόν είναι επιβεβλημένη.

2.1 Ο υδρολογικός κύκλος

Ο υδρολογικός κύκλος (hydrologic cycle) περιλαμβάνει μια σειρά διαδικασιών κατά τις οποίες το νερό κυκλοφορεί μεταξύ της ατμόσφαιρας, της ξηράς και της θάλασσας (σχήμα 2.1). Το νερό της γης βρίσκεται πάντα σε κίνηση και η φυσική του κατάσταση αλλάζει κατά τον υδρολογικό κύκλο, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται σε όλες τις μορφές του: υγρό, αέριο (υδρατμοί), στερεό (χιόνι, χαλάζι). Το σύνολο της ενέργειας που κατευθύνει τον κύκλο του νερού, προέρχεται σχεδόν αποκλειστικά από τον ήλιο. Το συνολικό φαινόμενο της κυκλοφορίας και κατανομής του νερού στην ατμόσφαιρα και τη γη (σχήμα 2.2) μπορεί να εκφρασθεί από τη σχέση 2.1:

$$P = R + E + I \quad (2.1)$$

όπου: P = τα ατμοσφαιρικά κατακρημνίσματα (precipitation), E = η πραγματική εξατμοδιαπνοή (evapotranspiration), R = η επιφανειακή απορροή (runoff) και I = η διήθηση (infiltration) μέρους της κατακρήμνισης στο έδαφος [15].

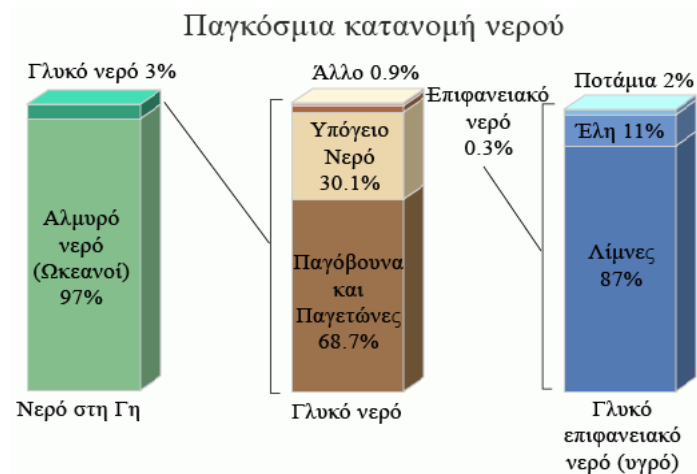
Ο κύκλος του νερού λειτουργεί εδώ και δισεκατομμύρια χρόνια. Η ύπαρξη της ζωής εξαρτάται απ' αυτόν. Η γη θα ήταν πολύ αφιλόξενο μέρος για τη ζωή χωρίς τον υδρολογικό κύκλο.

Η Γεωλογική Υπηρεσία των ΗΠΑ (USGS) έχει διακρίνει συνοπτικά, 16 συνιστώσες του υδρολογικού κύκλου [16]: 1) Αποθήκευση νερού στη θάλασσα, 2) Εξάτμιση, 3) Εξατμοδιαπνοή, 4) Εξάχνωση, 5) Νερό στην ατμόσφαιρα, 6) Συμπύκνωση, 7) Κατακρημνίσματα, 8) Αποθήκευση νερού σε πάγους και χιόνια, 9) Απορροή από το λιώσιμο του χιονιού, 10) Επιφανειακή απορροή, 11) Ροή σε υδατορεύματα, 12) Αποθήκευση γλυκού νερού, 13) Διήθηση στο έδαφος, 14) Αποθήκευση υπόγειου νερού, 15) Εκφόρτιση υπόγειου νερού, 16) Πηγές.



Σχήμα 2.1. Αναπαράσταση του υδρολογικού κύκλου [16].

Ο κύκλος περιλαμβάνει μια χρονική διακύμανση, σύμφωνα με την οποία παρατηρείται αυξημένη κατακρήμιση ή εξάτμιση ανάλογα με την εποχή και μια χωρική, η οποία εξαρτάται από την ανισοκατανομή των ωκεανών και των δασών στον πλανήτη και ευθύνεται για τις βροχοπτώσεις. Ως εκ τούτου τα ποσοστά βροχόπτωσης και εξάτμισης σε διάφορες περιοχές του πλανήτη εμφανίζουν σημαντικές διακυμάνσεις [17].



Σχήμα 2.2. Κατανομή του νερού της Γης [18].

Ειδικότερα, το ενδιαφέρον επικεντρώνεται κυρίως στη δυναμική εικόνα της κυκλοφορίας του νερού στην υδρόγειο και λιγότερο στη στατική εικόνα της αποθήκευσης του. Η υδάτινη κυκλοφορία περιγράφεται από τις ποσότητες διακίνησης του νερού ανάμεσα στις διάφορες μορφές, δηλαδή τις ποσότητες που μεταφέρονται μέσα από τον υδρολογικό κύκλο. Σε μέση ετήσια βάση, οι ποσότητες αυτές δίνονται στον πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1. Μέση ετήσια διακίνηση του νερού.

Εκτίμηση των μέσων ετήσιων φυσικών διακινήσεων του νερού της Γης (συνιστωσών του υδρολογικού κύκλου)				
Επιφάνεια αναφοράς	Έκταση σε δισεκατομμύρια τετραγωνικά χιλιόμετρα	Διακίνηση	Μέσος ετήσιος όγκος σε κυβικά χιλιόμετρα	Ποσοστό επί των κατακρημνισμάτων(%)
Σύνολο επιφανείας Γης	510,0	Κατακρημνίσματα = Εξατμοδιαπνοή	577.000	100,0
Ωκεανοί	361,1	Κατακρημνίσματα	458.000	100,0
		Εξάτμιση	505.000	110,3
Ξηρά	148,9	Κατακρημνίσματα	119.000	100,0
		Εξατμοδιαπνοή	72.000	60,5
		Συνολική απορροή	47.000	39,5
		Επιφανειακή συνιστώσα απορροής	44.700	37,6
		Υπόγεια συνιστώσα απορροής	2.300	1,9

Πηγή: Δ. Κουτσογιάννης και Θ. Ξανθόπουλος, Τεχνική Υδρολογία, Έκδοση 3, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 1999. Η επιφανειακή και η υπόγεια συνιστώσα απορροής αναφέρονται στην έξοδο προς τη θάλασσα.

Ο υδρολογικός κύκλος δεν έχει κάποια συγκεκριμένη αρχή, αλλά για τη μελέτη του είναι βολικό να ξεκινήσει κανείς από τη θάλασσα. Ο ήλιος που παρέχει την απαιτούμενη ενέργεια για την πραγματοποίηση του κύκλου, θερμαίνει το νερό της θάλασσας το οποίο εν μέρει εξατμίζεται και ανυψώνεται με τη μορφή ατμού στον αέρα. Η διαπνοή των φυτών είναι μια ακόμη λειτουργία που αποβάλλει το πλεονάζον νερό του φυτού στην ατμόσφαιρα, με τη μορφή υδρατμών. Η απευθείας εξάτμιση από το έδαφος και η διαπνοή γίνονται ταυτόχρονα στη φύση και συχνά δεν διακρίνονται. Ως εκ τούτου, ο όρος εξατμισοδιαπνοή (evapotranspiration) χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη

συνολική διεργασία μεταφοράς νερού στην ατμόσφαιρα από επιφάνειες με δασική κάλυψη. Μια μικρότερη ποσότητα υδρατμών προέρχεται από την εξάχνωση, μέσω της οποίας μόρια από πάγους και χιόνια μετατρέπονται απευθείας σε υδρατμούς, χωρίς να περάσουν από την υγρή μορφή [16]. Πρώτο βήμα για τη γένεση των κατακρημνισμάτων είναι η δημιουργία θερμοδυναμικής κατάστασης κορεσμού των υδρατμών (συνθήκες υγροποίησης), η οποία συνήθως προκύπτει ως αποτέλεσμα της διόγκωσης και της ψύξης του εμπλουτισμένου σε υγρασία αέρα, κατά την ανοδική πορεία του, η οποία προκαλείται από διαφορές θερμοκρασίας και πίεσης που επάγουν κινήσεις του αέρα (πεδία ανέμων). Ειδικότερα η ανοδική κίνηση ευνοείται σε συνθήκες ασταθούς ατμόσφαιρας, δηλαδή σε συνθήκες απότομης μείωσης της θερμοκρασίας του αέρα όσο μεγαλώνει το υψόμετρο. Το δεύτερο βήμα είναι η συμπύκνωση των υδρατμών σε λεπτά σταγονίδια, ενδεικτικής μέσης διαμέτρου 10 - 30 μm, ή μικρούς κρυστάλλους (ανάλογα με τη θερμοκρασία που επικρατεί). Η υγροποίηση των υδρατμών απαιτεί τη δημιουργία μιας διεπιφάνειας μεταξύ της υγρής και της αέριας φάσης, που προϋποθέτει την ύπαρξη υγροσκοπικών πυρήνων. Στην ατμόσφαιρα κυκλοφορούν σε επαρκείς ποσότητες στερεοί πυρήνες συμπύκνωσης διαφόρων προελεύσεων (σκόνη εδαφικού υλικού, προϊόντα καύσης, κρύσταλλοι άλατος από το θαλάσσιο νερό, κτλ.), τυπικής διαμέτρου μικρότερης του 1 μm, οι οποίοι ευνοούν την ετερογενή πυρηνοποίηση. Η έναρξη της κατακρήμνισης προϋποθέτει ένα τρίτο βήμα, κατά το οποίο παρατηρείται εντυπωσιακή αύξηση της μάζας των σταγόνων (ή των κρυστάλλων πάγου) σε μεγέθη κατακρημνίσιμα, δηλαδή μέχρις ότου οι δυνάμεις βαρύτητας της μεμονωμένης σταγόνας υπερνικήσουν την αιώρηση που της δημιουργεί η τυρβώδης διάχυση. Για να πραγματοποιηθεί ο πολλαπλασιασμός της μάζας των σταγονιδίων πρέπει να προχωρήσουν οι διεργασίες σύμφυσης των σταγονιδίων με τις επαφές που δημιουργούν οι μεταξύ τους συγκρούσεις και η ανάπτυξη των παγοκρυστάλλων, οι οποίοι συμπυκνώνουν γύρω τους τους εναπομένοντες υδρατμούς, απορροφώντας ταυτόχρονα μόρια νερού από τα υγρά σταγονίδια που συνυπάρχουν στην περιοχή [19]. Η μεγαλύτερη ποσότητα κατακρημνισμάτων πέφτει απευθείας στους ωκεανούς.

2.2 Υγρή Κατακρήμνιση

Η κατακρήμνιση διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στον κύκλο των θρεπτικών ουσιών των οικοσυστημάτων. Το βρόχινο νερό περιέχει διαλυτά και σωματιδιακής φύσεως συστατικά, συμπεριλαμβανομένων σημαντικών ποσοτήτων ανόργανου αζώτου, απαραίτητου για την ανάπτυξη των δασών, που προέρχεται από την ατμόσφαιρα [20]. Οι ροές των θρεπτικών συστατικών και η παραγωγικότητα των οικοσυστημάτων καθορίζονται σε μεγάλη κλίμακα από το ισοζύγιο ύδατος της περιοχής, διότι το νερό είναι ένας περιορισμένος φυσικός πόρος στις περισσότερες περιοχές και αποτελεί το κινητήριο υγρό των περισσότερων θρεπτικών ροών. Οι κύκλοι του νερού και των θρεπτικών είναι δύο από τις πιο σημαντικές βιογεωχημικές διαδικασίες που επηρεάζονται ευθέως από τη χρήση και τη δασική κάλυψη της περιοχής. Η ανθρωπογενής επίδραση σε μια περιοχή επιδρά στις χωρικές και χρονικές αρχέτυπες ροές του νερού [21].

2.2.1 Χημική Σύσταση Βρόχινου Νερού

Τα κυριότερα μακροσυστατικά της βροχής είναι το Na^+ , το Ca^{2+} , το Mg^{2+} , το K^+ , τα NH_4^+ , τα NO_3^- , τα SO_4^{2-} , ο P και το Cl^- . Το pH του βρόχινου νερού σε μια μη ρυπασμένη περιοχή είναι 5.6. Η σύνθεση της βροχής σε μια περιοχή μπορεί να ποικίλει ανάλογα με το χρόνο. Σε εργασία που αφορά τις ροές των κύριων μακροστοιχείων της βροχής και διεξήχθη στην περιοχή Τυμφρηστού Ευρυτανίας, διαπιστώθηκε ότι το κυρίαρχο κατιόν του βρόχινου νερού ήταν αυτό του ασβεστίου. Επίσης οι ροές του SO_4^{2-} - S ήταν σημαντικές και κατά κύριο λόγο οφείλονταν στην ύπαρξη θειικών αλάτων που λειτουργούν ως πυρήνες συμπύκνωσης για τη δημιουργία βροχής. Οι ροές του P δεν ήταν μεγάλες αλλά οι μορφές του ήταν άμεσα αφομοιώσιμες από τα φυτά [22]. Σύμφωνα με τους Dise and Wright (1995) [23], οι ροές του ανόργανου αζώτου πρέπει να είναι μεγαλύτερες από $10 \text{ kg ha}^{-1} \text{ yr}^{-1}$ για να προξενήσουν πρόβλημα στον κύκλο των θρεπτικών στοιχείων σε δάση με ώριμες συστάδες. Σε ότι αφορά τα ιχνημέταλλα, μπορούμε να πούμε πως ο Zn, ο Pb, ο Cu και το Cd εμφανίζονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε συμβάντα βροχής που λαμβάνουν χώρα στην Ευρώπη σε σχέση με τα αντίστοιχα της Αφρικής ή του Ατλαντικού [24].

2.2.2 Δειγματολήπτες βροχής ανοιχτού πεδίου (bulk precipitation)

Οι δειγματολήπτες θα πρέπει να τοποθετούνται σε ανοιχτό πεδίο και να βρίσκονται στο ίδιο υψόμετρο του δασικού οικοπέδου. Επίπεδες περιοχές είναι κατάλληλες, αν και πλάγιες με κλίση έως και 15%, είναι αποδεκτές. Επίσης το ύψος της βλάστησης του οικοπέδου δε θα πρέπει να είναι μεγαλύτερο από το μισό του ύψους του δειγματολήπτη, μετρώντας από το έδαφος έως το στόμιο του δειγματολήπτη. Τέλος, αντικείμενα με ύψος μεγαλύτερο του 1m είναι πιθανό να εκτρέψουν τον άνεμο και δεν θα πρέπει να βρίσκονται εντός ακτίνας 5m από το συλλέκτη του βρόχινου νερού. Εάν πρόκειται να προσδιοριστούν βαρέα μέταλλα, δεν θα πρέπει να βρίσκονται τοπικές πηγές μετάλλων κοντά στο οικόπεδο δειγματοληψίας [25].

2.3 Ξηρή Εναπόθεση

Όξινες εναποθέσεις συμβαίνουν όταν όξινοι ρύποι που εκπέμπονται από ανθρωπογενείς και μη διεργασίες υφίστανται πολύπλοκες χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα, οι οποίες συμβάλλουν στην πτώση τους ως υγρή κατακρήμνιση (βροχή, χιόνι, σύννεφο, ομίχλη) ή ξηρή εναπόθεση. Πρόδρομες χημικές ενώσεις των όξινων ρύπων αποτελούν το διοξείδιο του θείου (SO_2) και τα οξειδία του αζώτου (NO_x). Οι αντιδράσεις αυτών των πρόδρομων ενώσεων με το νερό, το οξυγόνο, το διοξείδιο του άνθρακα και το φως του ήλιου οδηγούν στη δημιουργία θειικού οξέος (H_2SO_4), νιτρικού οξέος (HNO_3), νιτρώδους οξέος (HNO_2) και άλλων ενώσεων που βρίσκονται σε αέρια ή σωματιδιακή μορφή. Η ξηρή εναπόθεση αφορά κατά κύριο λόγο την κόμη των δέντρων, καθώς πολλές μελέτες έχουν καταδείξει ότι το φύλλωμα μπορεί να αιχμαλωτίσει αέριες ενώσεις του αεροζόλ της ατμόσφαιρας. Οι ροές των αερίων και των σωματιδίων της ατμόσφαιρας κατά τη διάρκεια ξηρών περιόδων μπορούν να προσδιοριστούν. Το δυναμικό εισροής οξέος (Potential Acid Input - PAI), παρέχει μια μέθοδο υπολογισμού της ολικής όξινης απόθεσης [26]. Το PAI περιλαμβάνει τόσο την υγρή όσο και την ξηρή εναπόθεση και υπολογίζεται αφαιρώντας την ικανότητα εξουδετέρωσης (δηλαδή την εναπόθεση κατιόντων) από την απόθεση των όξινων ουσιών (κυρίως των ενώσεων θείου και αζώτου). Οι Cheng et al. (2001, 1997) παρέχουν μια λεπτομερή περιγραφή της εκτίμησης του συνολικού PAI [26, 27]. Ο υπολογισμός των ατμοσφαιρικών εισροών των στοιχείων βασίζεται κατά κύριο λόγο στη συλλογή του κύριου όγκου των

κατακρήμνισεων [9]. Πρότυπες «παγίδες» βροχής συλλέγουν την υγρή κατακρήμνιση και την ξηρή εναπόθεση. Οι ροές της υγρής κατακρήμνισης μπορούν σχετικά εύκολα να ποσοτικοποιηθούν μέσω του βρόχινου νερού και της ποσότητας των κατακρήμνισεων, αλλά σε ό,τι αφορά την ξηρή εναπόθεση, αυτό δεν μπορεί να υπολογισθεί άμεσα. Σύμφωνα με ορισμένες προσεγγίσεις για να μετρηθεί η ξηρή εναπόθεση στις κόμες των δέντρων χρησιμοποιούνται συχνά οι ροές της διαπερώσας βροχής (NT) σύμφωνα με την εξίσωση 2.2. [28]:

$$NT = T + S - INC \quad (2.2)$$

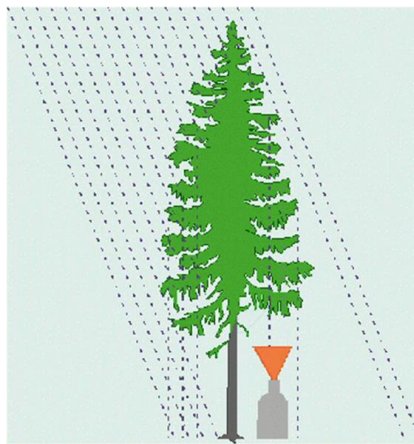
Όπου T = Διαπερώσα (Throughfall), S = Κορμοροή (Stemflow), INC = Συμβάν Κατακρήμνισης (Incident Precipitation).

Ωστόσο, η παράμετρος της κορμοροής είναι σημαντική κυρίως για δέντρα με χοντρούς κορμούς, όπως για παράδειγμα η οξιά, ενώ θεωρείται αμελητέα για μη ώριμες συστάδες δέντρων.

Οι ροές της διαπερώσας βροχής είναι το αποτέλεσμα μιας ισορροπίας μεταξύ τριών διαδικασιών που τροποποιούν τη χημική σύσταση της βροχής. Δύο από αυτές, η έκπλυση ιόντων από το εσωτερικό του φυτικού ιστού (leaching) και η απομάκρυνση των ξηρών εναποθέσεων (wash-off), αυξάνουν τις ροές της διαπερώσας σ' ένα συμβάν βροχής. Η τρίτη διαδικασία, η πρόσληψη ιόντων από την κόμη οδηγεί σε μείωση τους [28]. Η ξηρή εναπόθεση αντιπροσωπεύει μια εξωτερική εισροή στο οικοσύστημα ενώ η έκπλυση κυρίως αποτελεί εσωτερικό σύστημα ανακύκλωσης των θρεπτικών στοιχείων πριν αυτά προσληφθούν από τα δέντρα [2]. Το μέγεθος της ατμοσφαιρικής εναπόθεσης εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι: α) η απόσταση από τις πηγές εκπομπής, β) οι μετεωρολογικές συνθήκες (πχ η συχνότητα και η ποσότητα κατακρήμνισης, η κατεύθυνση του ανέμου κ.ά), γ) η δομή της κόμης των δέντρων [2].

2.4 Διαπερώσα Βροχή

Διαπερώσα βροχή είναι η βροχή που περνάει μέσα από την κόμη των δέντρων (εικόνα 2.1). Στη διαδρομή αυτή εμπλουτίζεται και με άλλα στοιχεία, με τα οποία τροφοδοτεί άμεσα το δασικό έδαφος και ως εκτούτου θεωρείται πολύτιμη [22]. Η κόμη του δέντρου τροποποιεί τις τροχιές των σταγόνων βροχής διαχωρίζοντας το συμβάν της βροχής στη διαπερώσα βροχή και στην κορμοροή. Η χημική σύσταση των ειδών βλάστησης αποτελεί έναν ακόμη παράγοντα που επηρεάζει την ισορροπία μεταξύ της διαπερώσας βροχής, της κορμοροής και της εξατμοδιαπνοής [29].

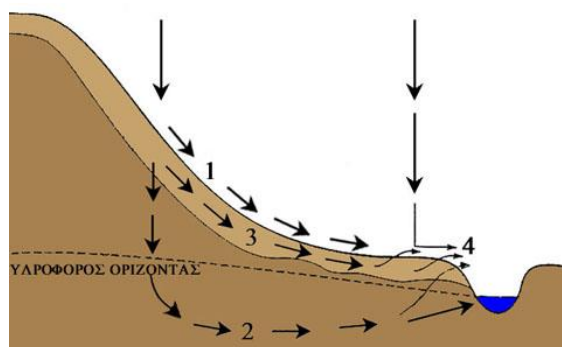


Εικόνα 2.1. Σχηματική απεικόνιση διαπερώσας βροχής.

2.5 Επιφανειακή απορροή

Επιφανειακή απορροή είναι η απορροή κατακρημνισμάτων πάνω από το εδαφικό ανάγλυφο (σχήμα 2.3). Ένα μέρος του νερού που φθάνει στην επιφάνεια της γης από τις ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις κινείται στην επιφάνεια του εδάφους και ένα άλλο διηθείται στο έδαφος. Μέρος από το διηθούμενο νερό κινείται πλευρικά και επανεμφανίζεται στην επιφάνεια του εδάφους ή σε υδατορρεύματα σε χαμηλότερα υψόμετρα ενώ ένα άλλο καταλήγει σε βαθύτερα στρώματα και εμπλουτίζει τους υπόγειους υδροφορείς. Ειδικότερα, το μέρος του νερού που κινείται στην επιφάνεια του εδάφους αποτελεί την επιφανειακή απορροή (surface runoff), το μέρος που αφορά τη διήθηση σε μικρό βάθος την υπεδάφια απορροή (interflow) και τέλος το νερό που καταλήγει σε υδατορρεύματα μέσω των υπόγειων υδροφορέων αποτελεί την υπόγεια

απορροή (ground-water flow). Η συνολική επιφανειακή απορροή καταλήγει στη λεκάνη απορροής που αποτελεί το χαμηλότερο υψομετρικά σημείο του εδαφικού ανάγλυφου [30].



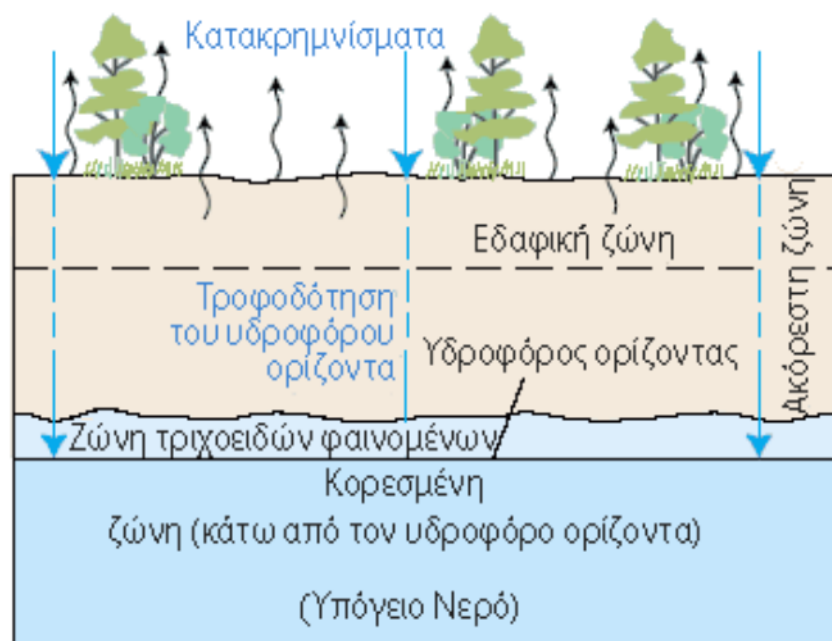
Σχήμα 2.3. Απεικόνιση των μορφών της απορροής [30].

Όπως συμβαίνει με όλα τα μέρη του υδρολογικού κύκλου, η σχέση μεταξύ των κατακρημισμάτων και της επιφανειακής απορροής μεταβάλλεται στο χρόνο και το χώρο. Παρόμοιες καταιγίδες σε μια ζούγκλα και σε μια έρημο προκαλούν διαφορετικές μορφές επιφανειακής απορροής. Η απορροή εξαρτάται τόσο από μετεωρολογικούς παράγοντες, όσο και από τη γεωλογία και το ανάγλυφο της περιοχής. Μόνο το ένα τρίτο περιπτώσεων του όγκου των κατακρημισμάτων που πέφτει πάνω στο έδαφος, απορρέει σε υδατορεύματα και επιστρέφει στη θάλασσα. Τα υπόλοιπα δύο τρίτα, εξατμίζονται, ή διηθούνται προς τα υπόγεια νερά. Τμήμα της επιφανειακής απορροής χρησιμοποιείται επίσης από τον άνθρωπο για δικές του χρήσεις [16].

2.6 Διήθηση

Διήθηση (infiltration) είναι η φυσική διεργασία της εισχώρησης στο έδαφος του νερού που προέρχεται από τη βροχόπτωση, την τήξη του χιονιού ή την άρδευση [31]. Το υπόγειο νερό επομένως προέρχεται και αυτό από την κατακρήμνιση (σχήμα 2.4). Η διεργασία της διήθησης συναρτάται άμεσα με την κίνηση του νερού στο έδαφος σε τέτοιο βαθμό ώστε ο ρυθμός διήθησης να εξαρτάται τόσο από τη διαθεσιμότητα νερού για διήθηση, όσο και από τις ιδιότητες του εδάφους ως προς τη δυνατότητα κίνησης του νερού σε αυτό. Η κίνηση του νερού που συνοδεύει τη διεργασία της διήθησης πραγματοποιείται υπό την επίδραση δύο δυνάμεων πεδίου, διαφορετικής προέλευσης.

Η πρώτη είναι η δύναμη της βαρύτητας, η οποία αποκτά κυρίαρχο ρόλο όταν οι πόροι του εδάφους κορεστούν από νερό. Ωστόσο, όταν οι εδαφικοί πόροι είναι μερικώς κορεσμένοι από νερό και μερικώς από αέρα, δηλαδή στην ακόρεστη ροή, κυριαρχούν οι λεγόμενες δυνάμεις μύζησης (tension, suction), που ισοδυναμούν με αρνητική πίεση σε σχέση με την ατμοσφαιρική και έχουν ως αποτέλεσμα τη συγκράτηση νερού στο έδαφος, ακόμη και μετά από μακρά περίοδο ξηρασίας. Οι κύριες δυνάμεις αυτού του τύπου οφείλονται στους μηχανισμούς προσρόφησης, τριχοειδών και ώσμωσης [32]. Τμήμα του νερού που διηθείται παραμένει κοντά στην επιφάνεια του εδάφους και μπορεί να καταλήξει τελικά σε ένα υδατόρευμα. Ένα άλλο τμήμα του νερού, μπορεί να διηθηθεί πιο βαθιά και να τροφοδοτήσει υπόγειους υδροφορείς. Αν οι υδροφορείς είναι κοντά στην επιφάνεια και αρκετά πορώδεις, ώστε να επιτρέπουν τη γρήγορη κίνηση του νερού, επιτρέπουν την κατασκευή πηγαδιών και την άντληση νερού. Το νερό μπορεί να μεταφερθεί σε μεγάλες αποστάσεις ή να παραμείνει αποθηκευμένο υπόγεια για μεγάλα χρονικά διαστήματα πριν επανέλθει στην επιφάνεια μπαίνοντας σε ποτάμια ή στη θάλασσα [16].



Σχήμα 2.4. Απεικόνιση της αποθήκευσης του νερού στο έδαφος [16].

Καθώς το νερό διηθείται προς το υπέδαφος, σχηματίζει συνήθως μια ακόρεστη και μια κορεσμένη ζώνη. Στην ακόρεστη ζώνη υπάρχει νερό αλλά και αέρας στους πόρους του εδαφικού σχηματισμού. Το άνω μέρος της ακόρεστης ζώνης ονομάζεται εδαφική ζώνη. Αυτή έχει κενά που δημιουργούνται από τις ρίζες των φυτών, τα οποία επιτρέπουν στο νερό να διηθηθεί. Το νερό στην ανώτερη αυτή ζώνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τα φυτά. Κάτω από την ακόρεστη ζώνη βρίσκεται η κορεσμένη, στην οποία το νερό γεμίζει όλους τους πόρους του εδάφους [16].

Στις δασικές λεκάνες απορροής, η κύρια παραγωγή του διαλυτού οργανικού άνθρακα λαμβάνει χώρα στο άνω δασικό στρώμα [33, 34]. Τα εδαφικά διαλύματα παρέχουν πληροφορίες τόσο για τους τρέχοντες μηχανισμούς, όσο και για μακροχρόνιες εδαφικές διαδικασίες [35].

Πολλές διαφορετικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται στη χημεία εδάφους για την επί τόπου συλλογή εδαφικών διαλυμάτων. Οι συνηθέστεροι δειγματολήπτες είναι τα μηδενικής τάσης λυσίμετρα (zero tension lysimeters) στα οποία η συλλογή του δείγματος πραγματοποιείται χωρίς την εφαρμογή τάσης αλλά μέσω της ροής του νερού στα κατώτερα εδαφικά στρώματα, τα επίπεδα λυσίμετρα τάσης (tension plate lysimeters) και τα πορώδη κυπελλοειδή λυσίμετρα (porus cup lysimeters) [35]. Στις δύο τελευταίες κατηγορίες δειγματοληπτών απαιτείται η εφαρμογή τάσης για την άντληση του νερού. Η παραγωγή διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) σε εδάφη ποικίλλει ανάλογα με τις πειραματικές συνθήκες, όπως το σχέδιο άντλησης νερού [36], η θερμοκρασία και η υγρασία [37].

Τα λυσίμετρα αποτελούν διαδεδομένο μέσο δειγματοληψίας εδαφικών διαλυμάτων ή συλλογής στραγγισμάτων και κατά κανόνα έχουν σχεδιαστεί για να εξυπηρετούν μεμονωμένες ερευνητικές απαιτήσεις. Η απλούστερη μέθοδος συλλογής στραγγισμάτων είναι μέσω της χρήσης λυσιμέτρων μηδενικής τάσεως (zero tension lysimeters – ZTLs). Συμβατικά, τα ZTLs αποτελούνται από ρηχά σκεύη ή κοιλότητες που έχουν τοποθετηθεί πλευρικά εντός του εδάφους, ύστερα από σκάψιμο για τη δημιουργία χαρακώματος. Ωστόσο, η συμβατική σχεδίαση και εγκατάσταση ZTLs αντιμετωπίζει μια σειρά προβλημάτων. Η εκσκαφή σε κατάλληλο βάθος για την τοποθέτηση των υλικών δειγματοληψίας μπορεί να είναι ανέφικτη ή δαπανηρή, αλλά και να αλλοιώσει τις φυσικές ιδιότητες του εδάφους οδηγώντας σε τροποποίηση των δεδομένων της περιοχής [38].

3. Διαπερώσα βροχή

3.1 Γενικά για τη διαπερώσα βροχή

Τα δασικά οικοσυστήματα είναι σε γενικές γραμμές ευαίσθητα στις ατμοσφαιρικές εισροές καθώς η κόμη των δέντρων έχει μεγάλη επιφάνεια αλληλεπίδρασης με την ατμόσφαιρα. Ο δείκτης που εκφράζει το εμβαδόν των φύλλων (Leaf Area Index, LAI) κυμαίνεται μεταξύ 0 – 10 [39]. Ο LAI αποτελεί μια αδιάστατη ποσότητα που χαρακτηρίζει την κόμη των δέντρων και ορίζεται ως η επιφάνεια του φύλλου ανά μονάδα επιφανείας του εδάφους. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της κόμης και των ιχνημετάλλων του ατμοσφαιρικού αεροζόλ περιλαμβάνουν τη συσσώρευση της ξηρής εναπόθεσης και την ευθεία αφομοίωση ή την απομάκρυνση των στοιχείων, από την κόμη των δέντρων [40, 41].

3.2 Ο προσεγγιστικός υπολογισμός της διαπερώσας και οι παράγοντες που τον επηρεάζουν

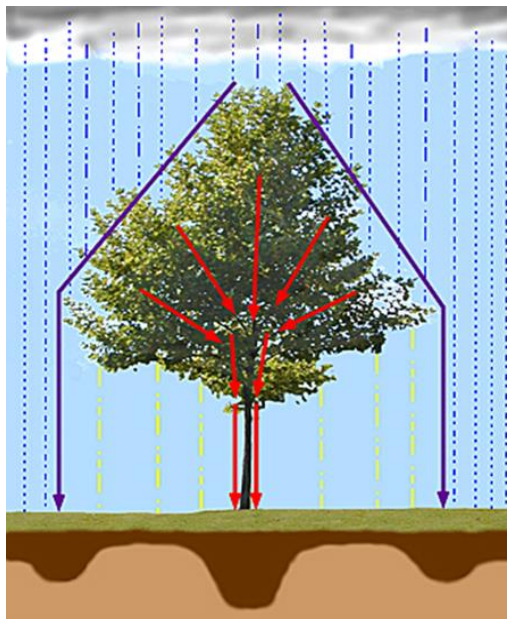
Η κατακράτηση νερού που λαμβάνει χώρα στην κόμη είναι μια σημαντική υδρολογική διαδικασία και είναι ευρέως υπολογισμένη ως η διαφορά μεταξύ του βρόχινου νερού και του αθροίσματος διαπερώσας και κορμοροής (εξίσωση 3.1) [42]. Μία ποσότητα του επεισοδίου βροχής παρεμποδίζεται και παραμένει προσωρινά στην επιφάνεια των φύλλων, των κλαδιών και των κορμών των δέντρων. Ένα μέρος από αυτήν την παρεμποδισμένη βροχή εξατμίζεται ή απορροφάται από την κόμη, μέσω μιας διαδικασίας που είναι γνωστή ως απώλεια παρεμπόδισης (Interception - loss, I_c). Αυτή εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της χλωρίδας, της βροχόπτωσης και τις μετεωρολογικές συνθήκες που καθορίζουν το ρυθμό της εξάτμισης. Στην αρχή του επεισοδίου βροχής, η απώλεια αυτή πραγματοποιείται με μεγάλο ρυθμό, ενώ στη συνέχεια, αφού κορεστεί η χωρητικότητα παρεμπόδισης των φυλλωμάτων, ο ρυθμός της μειώνεται. Ένα δεύτερο κλάσμα διαπερώσας είτε πέφτει από το φύλλωμα σαν σταγόνα είτε περνά διαμέσου των μικρών κενών της κόμης σαν ευθέως διαπερώσα βροχή (Throughfall, T). Ένα τρίτο τμήμα της, διοχετεύεται προς τα κάτω, από τα

πλευρικά κλαδιά στον κορμό του δέντρου και χαρακτηρίζεται ως κορμοροή (Stemflow, S) [43, 44].

Αυτές οι παράμετροι σχετίζονται με την ακόλουθη (εξίσωση 3.1):

$$IC = P_g - T - S \quad (3.1)$$

όπου ο όρος P_g αντιπροσωπεύει την ολική βροχόπτωση, I_c (interception loss) την απώλεια παρακράτησης, T (throughfall) τη διαπερώσα βροχή, S (stemflow) την κορμοροή.



Εικόνα 3.1. Απεικόνιση της διαπερώσας βροχής (κίτρινο χρώμα) και της κορμοροής (κόκκινο χρώμα).

Οι μεταβλητές αυτές διαφοροποιούνται ανάλογα με την αρχιτεκτονική της κόμης, καθώς και με την ηλικία του δέντρου στα πλατύφυλλα και κωνοφόρα δέντρα [29]. Το σχήμα, ο προσανατολισμός και το μέγεθος του φύλλου [45, 46], η γωνία του κλαδιού, το εμβαδόν του φύλλου και τα κενά της κόμης παίζουν επίσης ρόλο στο διαχωρισμό του βρόχινου νερού στις συνιστώσες της κατακρήμνισης [43, 47]. Εκτός από τις φυσικές επιδράσεις στον όγκο και την ένταση της κατακρήμνισης, η παρακράτηση από την κόμη μπορεί να μεταβάλλει και τις χημικές ιδιότητες μέσω διάφορων διαδικασιών που συμβαίνουν στα φύλλα του φυτού και την επιφάνεια του κορμού [48, 49]. Οι κυριότερες είναι α) η

απομάκρυνση των ξηρών (σωματιδιακής και αέριας μορφής) και υγρών αποθέσεων που έχουν συσσωρευτεί στην επιφάνεια των φύλλων (wash-off), β) η έκπλυση από το φύλλωμα των ιόντων που βρίσκονται στο εσωτερικό του φυτικού ιστού (leaching) και γ) η απορρόφηση τους από την κόμη των δέντρων [40, 50]. Οι διαδικασίες αυτές αρχικά επιδρούν στην οξύτητα της διαπερώσας βροχής και της κορμοροής και έτσι τροποποιούν τη φύση της κατακρήμνισης που φτάνει στο έδαφος [12].

Η καθαρή εναπόθεση διαπερώσας βροχής αντιπροσωπεύει την απόθεση ενός στοιχείου από την κόμη λόγω της έκπλυσής του από το φύλλωμα [51]. Σε όλους τους τύπους δασών οι αλληλεπιδράσεις που αναπτύσσονται στο φύλλωμα των δέντρων, κάνουν τη διαπερώσα να έχει υψηλότερες τιμές pH σε σχέση με το βρόχινο νερό [11]. Κάτω από το θόλο των δέντρων έχει παρατηρηθεί η μείωση της οξύτητας της κατακρήμνισης για διάφορους τύπους δασικών οικοσυστημάτων εξαιτίας κυρίως της απομάκρυνσης (wash-off) των ξηρών αποθέσεων και της έκπλυσης (leaching) των κατιόντων Mg^{2+} , Ca^{2+} και K^+ από τα φύλλα των δέντρων που οφείλεται σε μηχανισμούς ιονανταλλαγής [52]. Οι ροές της διαπερώσας βρέθηκε ότι επηρεάζονται μέσω της παθητικής διάχυσης και της ανταλλαγής ιόντων μεταξύ της επιφάνειας του νερού και των ιστών των φύλλων. Η παθητική διάχυση είναι η κύρια αιτία των αυξημένων συγκεντρώσεων των ανιόντων στη διαπερώσα σε σχέση με τη βροχή ανοιχτού πεδίου, ενώ η ανταλλαγή ιόντων συμβάλλει στη διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων των κατιόντων [25].

Η εναπόθεση των περισσότερων στοιχείων στη διαπερώσα είναι συνήθως υψηλότερη από την εναπόθεση στη βροχή ανοιχτού πεδίου [51]. Για πλατύφυλλα δέντρα το εμβαδόν της κόμης (όπως αυτό μετράται από το δείκτη επιφάνειας των φύλλων - LAI) μπορεί να είναι 5 έως 8 φορές μεγαλύτερο από την έκταση του εδάφους που καλύπτει. Το φύλλωμα, όπως ήδη έχουμε αναφέρει, αντιπροσωπεύει μια στεγνή επιφάνεια εναπόθεσης για σωματίδια και αέρια, μπορεί να γίνει ακόμα μεγαλύτερο εξαιτίας των πολλών ινών των φύλλων, των κοιλοτήτων της κόμης και του υψηλού ανάγλυφου της επιδερμίδας των φύλλων [51].

3.3 Χωρική και χρονική διακύμανση στη σύσταση της διαπερώσας βροχής

Η μέτρηση της διαπερώσας βροχής αποτελεί καίριο σημείο στον υπολογισμό της παρακράτησης της βροχής από το θόλο του δέντρου [42]. Συνήθως, η διαπερώσα εμφανίζει σημαντική χωρική διακύμανση στη σύστασή της, καθώς εξαρτάται από το είδος και τη φύση της βλάστησης του δέντρου. Η χρονική διακύμανση είναι ένα ακόμα χαρακτηριστικό της, καθώς η στάγδην κατακρήμνιση νερού από τα φύλλα μπορεί να ενεργοποιηθεί από γεγονότα βροχόπτωσης που υπερβαίνουν ένα ελάχιστο όριο βροχής, είτε σε ποσότητα είτε σε διάρκεια. Είναι επίσης πιθανόν να υπάρξει χρονική διακύμανση εξαιτίας μεγαλύτερων χρονικών περιόδων βροχής, που μπορεί να σχετίζονται με αλλαγές στην φαινολογία των φυτών ή στις εποχικές διαφοροποιήσεις στη φύση των κατακρημνίσεων [53]. Συμπερασματικά μπορούμε να επισημάνουμε πως η αφθονία και η χημική σύνθεση της διαπερώσας ποικίλλουν εποχικά και ως συνάρτηση της ποσότητας και της έντασης της βροχόπτωσης, της σύνθεσης των μαζών του αέρα, της διάρκειας της ξηρής περιόδου μεταξύ δύο γεγονότων βροχής και των χαρακτηριστικών δασοκάλυψης (πυκνότητα και αρχιτεκτονική της κόμης, ηλικία του δέντρου, είδος του εδάφους κ.ά.) [29]. Ωστόσο, απαιτούνται υπολογισμοί της διαπερώσας βροχής σε συγκεκριμένο είδος φυτών ώστε να διαπιστωθεί η θεωρητική διακύμανση που περιμένουμε.

Η χωρική διακύμανση στη διαπερώσα μας οδηγεί στη χρησιμοποίηση δειγματοληπτών με μεγάλη επιφάνεια, όπως κομμάτια από κόντρα πλακέ ή πλαστική μεμβράνη [42], ή ένα δίκτυο από μικρότερα δοχεία δειγματοληψίας που μπορούν να τοποθετηθούν σε διάφορα σημεία [42]. Η τελευταία επιλογή προσφέρει την προοπτική της επίλυσης και της ποσοτικοποίησης των χωρικών μεταβολών στη διαπερώσα βροχή. Η επιλογή για μια προσέγγιση στη μέτρηση εξαρτάται εν μέρει από τα είδη των βάσεων δεδομένων που έχουν καταγραφεί για τη διαπερώσα. Πολλές έρευνες απαιτούν βάση δεδομένων για μεμονωμένα περιστατικά βροχής [42], ενώ άλλες λαμβάνουν δείγματα διαπερώσας συναθροισμένα από πολλαπλά συμβάντα βροχοπτώσεων μέσω περιόδων που διαρκούν από μερικές ημέρες έως και εβδομάδες [42]. Μία εκτίμηση της χωρικής διακύμανσης απαιτεί πολλαπλούς δειγματολήπτες των οποίων η επιφάνεια είναι μικρότερη από το χωρικό επίθεμα ή την πυκνότητα δομής του θόλου βλάστησης [54].

3.4 Επίδραση της διαπερώσας βροχής στο μικροκλίμα και στις ροές των θρεπτικών συστατικών

Η απομάκρυνση των σταγόνων βροχής από την κόμη του δέντρου οδηγεί σε αιφνίδιες αλλαγές στο μικροκλίμα της περιοχής, στις ατμοσφαιρικές εισροές, στην εξατμοδιαπνοή και την πρόσληψη μικροθρεπτικών στοιχείων [55]. Εάν ένα σημαντικό τμήμα του SO_2 διατηρηθεί στο φύλλωμα, μετατοπίζεται από το θόλο στις ρίζες, και αυτό οδηγεί σε μια υποτίμηση της εναπόθεσης του θείου στη διαπερώσα βροχή. Έχει εκτιμηθεί ότι περισσότερο από το 70% του SO_2 που απορροφάται από το φύλλωμα των δέντρων δεν μπορεί στη συνέχεια να απομακρυνθεί μέσω της έκπλυσης [56]. Ωστόσο, ένα μέρος της ξηρής εναπόθεσης του διοξειδίου του θείου εκχυλίζεται από την υδατική στοιβάδα στο εξωτερικό των μεμβρανών των φυτικών κυττάρων και έτσι μέσω της βροχής εμφανίζεται στη διαπερώσα [57]. Σε ό,τι αφορά τις αζωτούχες ενώσεις, η παρούσα γνώση είναι περιορισμένη, λόγω της πολυπλοκότητας των διαδικασιών ανταλλαγής που λαμβάνουν χώρα στην κόμη. Μέχρι σήμερα, η έκπλυση του ανόργανου αζώτου από το φύλλωμα των δέντρων δεν έχει αναφερθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία. Όμως, κάποιες εργασίες έχουν καταδείξει ότι το ανόργανο άζωτο μπορεί να προσληφθεί από φύλλα δέντρων, μίσχους, ή διάφορες άλλες μορφές μικροχλωρίδας. Η κόμη έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι μπορεί να απορροφά και να ενσωματώνει αέριες ενώσεις όπως NO_2 , HNO_3 και NH_3 , καθώς και διαλυτά ιόντα της βροχής όπως τα NO_3^- και τα NH_4^+ . Τα διαλυτά αμμωνιακά ιόντα – NH_4^+ και τα H^+ αποτελούν την κύρια αιτία της ιονανταλλαγής και κατά συνέπεια της έκπλυσης των βασικών κατιόντων [25].

Η αναδάσωση των χορτολιβαδικών εκτάσεων ή του βαλτώδους εδάφους μπορεί να επιφέρει σημαντική επίδραση τόσο στις ατμοσφαιρικές εισροές σε έναν τόπο όσο και στις απώλειες λόγω της εξατμοδιαπνοής [55]. Οι επιδράσεις αυτές, συνδυαζόμενες με τα τροποποιημένα κυκλικά συστήματα των θρεπτικών στοιχείων και τα επίπεδα των χωμάτινων διαδικασιών που καταλήγουν στην ανάπτυξη του δάσους, μπορούν να επιδράσουν στη γονιμότητα του τόπου και την ποιότητα του νερού αποστράγγισης. Το μέγεθος και η φύση των επιδράσεων έχει καταδειχθεί ότι διαφέρουν καθώς εξαρτώνται από τα είδη των δέντρων, το κλίμα, τη ρύπανση και τον τύπο του εδάφους [55].

3.5 Επίδραση της κόμης των δέντρων στη ροή των μετάλλων

Μια μεγάλη επίδραση της κόμης του δέντρου παρατηρείται σε συγκεκριμένα στοιχεία, καθώς δεν εμπλουτίζονται όλα διαμέσου της δασικής κάλυψης. Πράγματι, οι περιβαλλοντικές οδοί των ιχνημετάλλων, η διαθεσιμότητα και η μεταφορά ή ακινητοποίηση τους, συνδέονται ευθέως με το είδος των μετάλλων [58].

Ο υδράργυρος, για παράδειγμα, μπορεί να εναποτεθεί στην κόμη τόσο με την αέρια μορφή του, όσο και με τη μορφή του αερολύματος. Σαν αέριο απαντάται με τη στοιχειακή του μορφή Hg^0 αλλά και ως χλωριούχος υδράργυρος ($HgCl_2$). Μόλις αποτεθεί, μπορεί να αντιδράσει με άλλες ενώσεις στην επιφάνεια του φύλλου και να εκπλυθεί ως διαπερώσα. Η παρουσία του υδραργύρου στη διαπερώσα είχε θεωρηθεί αμελητέα παλαιότερα, επειδή ο Hg στο έδαφος τείνει να παραμένει στενά συνδεδεμένος στις ρίζες, με ελάχιστη μετατόπιση προς το έδαφος [51].

Η πρωτογενής πηγή ενός στοιχείου στη διαπερώσα βροχή, επηρεάζεται από τις τοπικές και περιφερειακές πηγές ξηράς εναπόθεσης, καθώς και από τα μεμονωμένα χαρακτηριστικά των δασών. Γενικά, η ξηρή εναπόθεση είναι σημαντική για στοιχεία που προέρχονται από διεργασίες καύσης, ορυχεία και χυτήρια. Τέτοια στοιχεία είναι το βανάδιο (V), ο χαλκός (Cu), το ασβέστιο (Ca), ο ψευδάργυρος (Zn), το αρσενικό (As), το κάδμιο (Cd), ο υδράργυρος (Hg) και ο μόλυβδος (Pb) [59]. Το λανθάνιο (La), το δημήτριο (Ce) και το αργίλιο (Al) είναι στοιχεία τα οποία δεν έχουν θρεπτική αξία για τα φυτά και ως τέτοια, η πηγή τους στη διαπερώσα αποδίδεται στην έκπλυσή τους, που οδηγεί στην απόθεσή τους στο έδαφος. Η έκπλυση από το φύλλωμα είναι η κύρια πηγή και των βιολογικώς δραστικών στοιχείων, όπως το μαγνήσιο (Mg), το κάλιο (K) και το μαγγάνιο (Mn) αλλά και κάποιων στοιχείων που συμπεριφέρονται σαν μικροθρεπτικά, όπως το ρουβίδιο (Rb), το στρόντιο (Sr) και το βάριο (Ba) [51].

Είδη δέντρων που κατακρατούν σημαντικές ποσότητες ασβεστίου (Ca) συμβάλλουν στη μείωση της οξύτητας του εδάφους, κυρίως μέσω της διαδικασίας της φυλλόπτωσης, καθώς επίσης και στα υψηλότερα επίπεδα ροών στο δασικό τάπητα [60]. Σε αντίθεση, τα κωνοφόρα δέντρα που αποτελούνται κατά κύριο λόγο από φύλλα με χαμηλή περιεκτικότητα σε βασικά κατιόντα και υψηλές συγκεντρώσεις οργανικών οξέων, αποσυντίθενται αργά και ενισχύουν την οξίνιση του εδάφους και διαδικασίες όπως την έκπλυση του DOC [60].

Λιγοστές είναι οι μελέτες που έχουν εξετάσει τα είδη των μετάλλων στη διαπερώσα βροχή (6), με την πιο πρόσφατη να παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για τις διαδικασίες της κόμης. Η συμπλεκτική ικανότητα του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) με το χαλκό και μερικά άλλα μεταλλικά ιχνοστοιχεία, όπως το βισμούθιο (Bi), ο κασσίτερος (Sn) και ο άργυρος (Ag) έχει αποδειχθεί [58].

3.6 Δειγματολήπτες διαπερώσας βροχής (throughfall collectors)

Οι δειγματολήπτες πρέπει να τοποθετούνται έτσι ώστε να είναι αντιπροσωπευτικοί του συνολικού οικοπέδου. Είναι απαραίτητο να εκτιμηθεί η χωρική κατανομή τους και ο ακριβής αριθμός τους για μια δεδομένη περιοχή μελέτης. Έτσι, η περιοχή δειγματοληψίας χωρίζεται σε τετράγωνα ίσου μεγέθους. Μέσα σε κάθε τετράγωνο, τα σημεία δειγματοληψίας επιλέγονται τυχαία. Κατά την κατανομή των δειγματοληπτών της διαπερώσας βροχής πρέπει να αποφεύγονται τα συστηματικά σφάλματα, όπως είναι η τοποθέτηση των συλλεκτών σε ίση απόσταση από τα γειτονικά δέντρα.

Ο αριθμός των δειγματοληπτών της διαπερώσας ποικίλλει ανάλογα με την ετερογένεια του δάσους. Έτσι για: i) ομοιογενή κωνοφόρα είδη δέντρων τοποθετούνται τουλάχιστον 20 δειγματολήπτες, ii) ομοιογενή πλατύφυλλα είδη χρησιμοποιούνται τουλάχιστον 25, iii) ετερογενή δάση με δύο ή περισσότερα είδη δέντρων τοποθετούνται 35 - 40 δειγματολήπτες, iv) ετερογενή δάση με μεγάλα κενά στη δασική κάλυψη απαιτούνται περισσότεροι από 40 [25].

4. ΜΕΤΑΛΛΑ

4.1 Βαρέα μέταλλα

Με τον όρο βαρέα μέταλλα (heavy metals) αναφερόμαστε στα μέταλλα που έχουν ατομικό βάρος μεγαλύτερο από εκείνο του σιδήρου (Fe). 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. Βαρέα μέταλλα όπως ο Pb, το Cd και ο Hg εμφανίζουν τοξικότητα στους ζωντανούς οργανισμούς, ενώ παρουσιάζουν μεγάλη τάση βιοσυσσώρευσης. Αντίθετα ο Cu, το Mn και το Co είναι απαραίτητα συστατικά για τη ζωή σε μικρές ποσότητες.

4.2 Βιοδιαθεσιμότητα, δραστικότητα και τοξικότητα μετάλλων

Τα μέταλλα στα υδάτινα περιβάλλοντα εμφανίζονται κατά κύριο λόγο με τη μορφή συμπλόκων [61, 62]. Στις περισσότερες περιπτώσεις η βιοδιαθεσιμότητα σχετίζεται με τη δραστικότητα των ελεύθερων ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα, παρά με τη συνολική συγκέντρωση του μετάλλου [63, 64, 65]. Η τοξικότητα των διαφόρων μετάλλων μεταπτώσεως στους μικροοργανισμούς μειώνεται λόγω συμπλοκοποίησης, υποδηλώνοντας έτσι ότι τα ελεύθερα ιόντα του μετάλλου αποτελούν τοξικές μορφές [63][66]. Γενικά, οι μη συμπλεγμένες και οι ανόργανες μορφές φαίνεται να χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη τοξικότητα ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς [67], καθώς τα ελεύθερα ιόντα των μετάλλων ή τα σύμπλοκα με ενώσεις μικρού μοριακού βάρους είναι πιο εύκολα διαθέσιμα στους οργανισμούς σε σύγκριση με εκείνα με ενώσεις μεγάλου μοριακού βάρους [68]. Σε κάποιες περιπτώσεις, η ανάπτυξη των μικροοργανισμών φαίνεται να μειώνεται, ως αποτέλεσμα της συμπλοκοποίησης απαραίτητων θρεπτικών ιχνοστοιχείων [69].

4.3 Μέταλλα στην ατμόσφαιρα

Η ατμόσφαιρα ουσιαστικά αποτελεί οδό μεταφοράς των μετάλλων [70]. Το μεγαλύτερο μέρος των ιχνοστοιχείων (Cd, Cu, Ni, Pb και Zn), μπορούν να φτάσουν σε απομακρυσμένες περιοχές [71]. Ακόμα και όταν αυτές βρίσκονται μακριά από άμεσες πηγές των εκπομπών, τα δασικά οικοσυστήματα είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην ατμοσφαιρική ρύπανση δεδομένου ότι η κόμη των δέντρων επιδρά στις ατμοσφαιρικές εισροές και μπορεί να αυξήσει τις ροές των ιχνημετάλλων που φθάνουν στα δασικά εδάφη.

Τα βαρέα μέταλλα διαδραματίζουν καθοριστικό ρόλο στη φθίνουσα τάση των δασών στην Ευρώπη και τη Βόρεια Αμερική [72]. Τα μέταλλα αυτά βρίσκονται στο αεροζόλ της ατμόσφαιρας ενώ έχουν αναγνωρισθεί ως κύριες πηγές ρύπων στα δάση [73]. Τα αιωρούμενα μέταλλα εναποτίθενται στα δάση μέσω της υγρής κατακρήμνισης και της ξηρής εναπόθεσης [74]. Τα μέταλλα στην ατμόσφαιρα προέρχονται κυρίως από το ραφινάρισμα, την καύση ορυκτών καυσίμων, τα καυσαέρια των μηχανών και άλλες ανθρωπογενείς δραστηριότητες και παραμένουν εκεί μέχρι να απομακρυνθούν μέσω μιας ποικιλίας διαδικασιών καθαρισμού, συμπεριλαμβανομένων της ξηρής εναπόθεσης, της σάρωσης και της έκπλυσης από τη βροχή [74]. Βαρέα μέταλλα εκλυόμενα από διεργασίες καύσης, συνήθως έχουν σχετικά υψηλή διαλυτότητα και δραστικότητα, εξαιτίας του μικρού μεγέθους των σωματιδίων με τα οποία μεταφέρονται [75]. Επίσης, διαλύονται σταδιακά στη βροχή, ειδικότερα σε μικρές τιμές pH, ρυπαίνοντας έτσι το βρόχινο νερό [76]. Επί προσθέτως, τα βαρέα μέταλλα που μεταφέρονται σε μικρά, ανθρακώδη σωματίδια μπορούν εύκολα να διατηρηθούν στην κόμη των δέντρων, εξαιτίας της υδροφοβικής φύσης της επιφάνειας των φύλλων [77]. Ο κύκλος των ιχνημετάλλων έχει μελετηθεί εκτενώς γιατί είναι μείζονος σημασίας και συμβάλλει στην ορθή διαχείριση των δασικών οικοσυστημάτων [78]. Σε δασικά οικοσυστήματα, μικροθρεπτικά (Cu, Ni, Zn), καθώς και μη απαραίτητα στοιχεία (Cd, Pb), ανακυκλώνονται από τη βλάστηση μέσω της ριζικής αφομοίωσης και της φυλλόπτωσης [79, 80].

Η βιογεωχημεία των ιχνημετάλλων της ατμόσφαιρας είναι κυρίαρχης σημασίας καθώς αυτά υπάρχουν σαν ελεύθερα μέταλλα που συμμετέχουν στην κατάλυση ενός αριθμού ατμοσφαιρικών αντιδράσεων, όπως έχει ήδη αναφερθεί [81]. Τα ανόργανα είδη μετάλλων της κατακρήμνισης παρέχουν πληροφορίες για την προέλευση του αεροζόλ και για το pH του [15]. Παρά τις μελέτες που έχουν διεξαχθεί τη δεκαετία του 90 σχετικά

με το ρόλο της οργανικής σύμπλεξης στον προσδιορισμό των ειδών των ιχνημετάλλων στο βρόχινο νερό και στο αεροζόλ [82, 83, 84], καθώς επίσης και με την ικανότητα του DOC να τροποποιεί τη διαλυτότητα των μετάλλων στην κατακρήμνιση [85], ακόμα ελάχιστα είναι γνωστά για το θέμα αυτό. Η βιοδιαθεσιμότητα ή η τοξικότητα ενός μετάλλου επηρεάζεται σημαντικά από τη χημική του κατάσταση, συμπεριλαμβανομένης της σύμπλεξης από οργανικούς υποκαταστάτες [86]. Ωστόσο, η διασύνδεση μεταξύ των μεταλλο-ιόντων και του οργανικού υλικού δεν έχει μελετηθεί εκτενώς [82, 87]. Οι Nimmo and Fones (1997) έχουν ερευνήσει τη σύμπλεξη των οργανικών υποκαταστατών με το κοβάλτιο, το νικέλιο, το χαλκό, το μόλυβδο και το κάδμιο στο βρόχινο νερό που συλλέχθηκε σε μια αστική και σε μια παράκτια περιοχή [88].

Οι Hou et al., (2005) μελέτησαν την παρουσία ιχνημετάλλων στη βροχή ανοιχτού πεδίου και στη διαπερώσα βροχή στην πόλη Tsukuba της Ιαπωνίας. Διαπίστωσαν ότι το Mn, ο Fe, ο Cu και ο Zn αποτελούσαν το 99% της ολικής συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στο βρόχινο νερό. Η σειρά της αφθονίας τους ($Zn > Mn > Fe > Cu$) ήταν παρόμοια με αντίστοιχες εργασίες που διεξήχθησαν σε άλλες περιοχές. Αντιθέτως, μέταλλα όπως ο Ag, το In, ο Sn και το Bi αποτελούσαν λιγότερο από το 0.23% των βαρέων μετάλλων. Σε σχέση με τα δύο είδη βροχής που εξετάστηκαν ο Zn και το Sb βρισκόνταν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στη βροχή ανοιχτού πεδίου, ενώ το Mn και ο Fe κυριαρχούσαν στη διαπερώσα [13].

4.4 Χαλκός στην ατμόσφαιρα

Ο χαλκός στην ατμόσφαιρα προέρχεται τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές και τα επίπεδα εκπομπών των δύο πηγών είναι ανάλογης κλίμακας [3]. Οι μορφές φυσικής προέλευσης προέρχονται κυρίως από την ατμοσφαιρική σκόνη και είναι λιγότερο διαλυτές και δραστικές από εκείνες που προέρχονται από διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας [89]. Η παγκόσμια ροή του Cu που απομακρύνεται από την ατμόσφαιρα μέσω της υγρής κατακρήμνισης, είναι $150 * 10^6 \text{ kg yr}^{-1}$ [90]. Η τιμή αυτή αντιστοιχεί σε μια ολοκληρωμένη απομάκρυνση της εκτιμώμενης εισροής χαλκού στην τροπόσφαιρα και υποδεικνύει ότι ουσιαστικά, όλος ο Cu που απελευθερώνεται στην ατμόσφαιρα παγκοσμίως, απομακρύνεται με τη βροχή [91].

Η σύμπλεξη του χαλκού διαδραματίζει σημαντικό ρόλο επηρεάζοντας φωτοχημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα, καθώς παρουσιάζονται μεγάλες διαφορές στη δραστικότητα μεταξύ του ασθενούς και του ισχυρά δεσμευμένου Cu [92]. Οι συμπλεγμένες μορφές του χαλκού με υδροξύλιο ($\text{Cu}(\text{OH})^+$ και $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{aq})$) παρουσιάζουν τοξικότητα, ενώ οι συμπλεγμένες με άλλους ανόργανους υποκαταστάτες (όπως CuHCO_3^+ , CuCO_3 , CuCO_3^{2-}) είναι ισχυρά τοξικές [93, 94]. Είναι δυνατόν η οργανική σύμπλεξη του μετάλλου, η οποία ενισχύει την πρόσληψη των αέριων οργανικών ενώσεων και τη διαλυτοποίηση των μετάλλων στο νερό της ατμόσφαιρας, να είναι υπεύθυνη για τη σχετικά υψηλή απορρόφηση (25%) και την ασυνήθιστη σταθερότητα του Cu(I) στο βρόχινο νερό [90].

Στο βρόχινο νερό και σε pH 7.7 περισσότερο από 99.9% του Cu(II) είναι οργανικά συμπλεγμένο [82]. Οι Cheng et al. (1994) έχουν ερευνήσει τα είδη ιχνημετάλλων στο βρόχινο νερό χρησιμοποιώντας Διαφορική Παλμική Ανοδική Αναδιαλυτική Βολταμμετρία (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry - DPASV) και μέθοδο ιονανταλλαγής κάτω από ατμοσφαιρικές συνθήκες pH. Έχουν καταδείξει ότι η μισή ποσότητα των μετάλλων Zn, Pb και Cd στο διαλυτό κλάσμα είναι παρούσα με τη μορφή υδατικών μεταλλικών ιόντων ή μικρών ανόργανων συμπλόκων. Αντίθετα, η μισή ποσότητα χαλκού στο διαλυτό κλάσμα βρισκόταν με τη μορφή συμπλόκων που περιελάμβαναν φουλβικά και χουμικά οξέα με μοριακά βάρη μεταξύ 1000 και 5000 Da [95].

Ο χαλκός αποτελεί ουσιώδες θρεπτικό στοιχείο σε μικρές συγκεντρώσεις αλλά γίνεται τοξικός σε υψηλά επίπεδα [96]. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι απαραίτητος για τους έμβιους οργανισμούς και τη βλάστηση [97] καθώς δρα ως συστατικό διάφορων ενζύμων και ως καταλύτης σε διάφορες μεταβολικές οδούς [98]. Σε υψηλές συγκεντρώσεις όμως αναστέλλει την ανάπτυξη, παρεμβαίνοντας σε διάφορες κυτταρικές λειτουργίες όπως στη φωτοσύνθεση, την αναπνοή και την ενεργοποίηση ενζύμων [96, 97].

5. ΔΙΑΛΥΤΗ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΥΛΗ (DOM) – ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΕΣ

5.1 Γενικά για τη διαλυτή οργανική ύλη - DOM

Η σημασία της διαλυμένης οργανικής ύλης (Dissolved Organic Matter - DOM) στα δασικά οικοσυστήματα, λόγω του καίριου ρόλου της σε ό,τι αφορά τα θρεπτικά στοιχεία και την ενέργεια που απαιτείται για την έναρξη του βιογεωχημικού τους κύκλου, είναι ευρέως γνωστή [99, 100]. Ο διαλυτός οργανικός άνθρακας αποτελεί κύριο συστατικό τόσο της θαλάσσιας όσο και της ηπειρωτικής βροχής [7]. Ο βιογεωχημικός κύκλος των ενώσεων του άνθρακα επηρεάζεται κυρίως από την κατανομή τους στο περιβάλλον, κατά τη διάρκεια του κύκλου τους [5]. Οι πηγές του οργανικού υλικού της ατμόσφαιρας περιλαμβάνουν τη βλάστηση, την καύση, θαλάσσιες και ανθρωπογενείς εκπομπές [6]. Αυτές οι πηγές εκλύουν οργανικό υλικό στην ατμόσφαιρα σε αέρια και σωματιδιακή μορφή. Η παρουσία του στα δύο αυτά ήδη βροχής, υποδηλώνει ότι η κατακρήμνιση συμβάλλει στην ανταλλαγή των διάφορων μορφών του άνθρακα μεταξύ της ξηράς και των ωκεανών, ιδίως στις παράκτιες περιοχές [101].

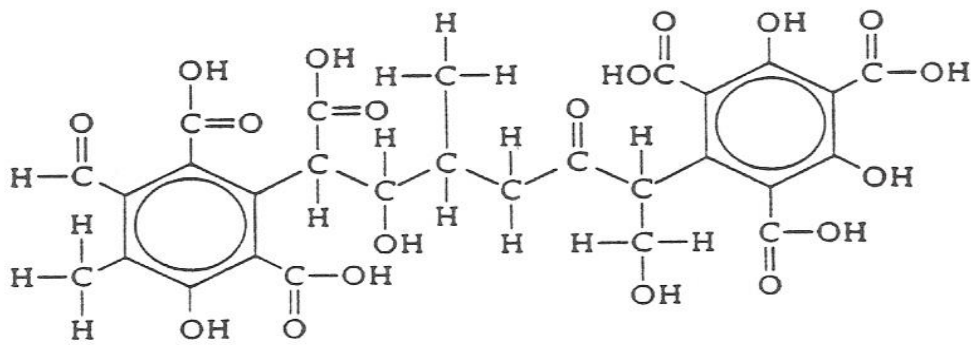
5.2 Υποκαταστάτες στην ατμόσφαιρα

Μετρήσεις της επιφανειακής τάσης σε ατμοσφαιρικά δείγματα έχουν καταδείξει την ύπαρξη επιφανειακού φιλμ σε σταγονίδια ομίχλης και νεφών, σε σταγόνες βροχής καθώς και στην επιφάνεια του ατμοσφαιρικού αερολύματος [102, 103], γεγονός που υποδεικνύει παρουσία επιφανειακά ενεργών οργανικών ενώσεων στα ατμοσφαιρικά σταγονίδια [104]. Οι επιφανειακά ενεργές ενώσεις (Surface active substances – SAS) σχηματίζουν μονομοριακά φιλμ στη ζώνη διεπαφής αέρα – νερού και έτσι μπορούν να επηρεάσουν τις ιδιότητες των ατμοσφαιρικών σταγονιδίων στη διεπιφάνεια. Οι SAS διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον έλεγχο των ατμοσφαιρικών διαδικασιών. Τέτοιες διαδικασίες είναι η μεταφορά των ατμοσφαιρικών αερίων μέσω της διεπιφάνειας, η ενεργοποίηση των πυρήνων των νεφών, η μεταφορά των ρύπων [105].

Οι υποκαταστάτες των μετάλλων μπορεί να είναι ανόργανοι (Cl^- , CO_3^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-} , NH_3 κτλ.) ή οργανικοί, οι οποίοι καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα δομών [106]. Το οργανικό υλικό που περιέχεται στο νερό της ατμόσφαιρας και στα σταγονίδια της ομίχλης αποτελείται,

σε μεγάλο βαθμό, από πολύ-αλκοόλες, πολυαιθέρους, αλειφατικά μόνο- και δι-καρβοξυλικά οξέα και από ακόρεστα χουμικά και φουλβικά οξέα [107, 108]. Οι αλδεΐδες, οι εστέρες, τα οργανικά νιτρικά άλατα, οι αλειφατικές νίτρο-ενώσεις, οι αμίνες και τα αμινοξέα δεν παρουσιάζονται σε σημαντικές ποσότητες ως υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις στο νερό της ατμόσφαιρας [4]. Ενώσεις όπως τα καρβοξυλικά οξέα, οι πρωτεΐνες, τα αμινοξέα, τα τερπένια και τα ισοπρένια έχουν προσδιορισθεί στην ατμόσφαιρα [86]. Η αντιστοιχισή συγκεκριμένων οργανικών υποκαταστατών της κατακρήμνισης με μια συγκεκριμένη πηγή, παραμένει ακόμα πολύ δύσκολη καθώς το διαλυτό οργανικό υλικό φυσικής προέλευσης περιέχει ένα περίπλοκο μείγμα οργανικών ενώσεων ποικίλης σύνθεσης και μοριακού βάρους [109], οι οποίες επηρεάζονται από διάφορες διαδικασίες και παράγοντες όπως η μικροβιακή δραστηριότητα, η θερμοκρασία και η φωτοοξειδωση [110]. Παρά τις προσπάθειες να μελετηθεί ο ρόλος της οργανικής σύμπλεξης των ιχνημετάλλων στο βρόχινο νερό και της τροποποίησης της διαλυτότητάς τους στην κατακρήμνιση [4], οι πληροφορίες για το θέμα αυτό παραμένουν περιορισμένες.

Η παρουσία χουμικών έχει ταυτοποιηθεί στο αεροζόλ, τη βροχή και τα σταγονίδια της ομίχλης [86]. Το νεκρό βιολογικό υλικό και η αιθάλη συνιστούν σημαντικές πηγές των χουμικών ενώσεων. Τα χουμικά οξέα αποτελούνται κυρίως από αρωματικά οργανικά οξέα, που έχουν προκύψει από αποσύνθεση οργανικού υλικού από βακτήρια και ένζυμα. Είναι άμορφα υλικά, χρώματος καφέ ή μαύρου, υδρόφιλα και όξινα. Η δομή του μορίου τους είναι πολύπλοκη και το μοριακό τους βάρος κυμαίνεται από μερικές εκατοντάδες μέχρι δεκάδες χιλιάδες Dalton. Τα χουμικά οξέα είναι πολύ δύσκολο να υποστούν περαιτέρω αποικοδόμηση, αφού θεωρούνται το τελευταίο στάδιο της μικροβιακής αποικοδόμησης των φυτών και των ζωικής προέλευσης προϊόντων μεταβολισμού [111].



Σχήμα 5.1. Δομή ενός μορίου χουμικού οξέος.

Ο διαλυτός οργανικός άνθρακας - DOC μπορεί να σχηματίσει σύμπλοκα με τα ιχνημέταλλα της ατμόσφαιρας και ειδικότερα με το χαλκό στα σταγονίδια της βροχής [82, 91]. Τα χουμικά ως υποκαταστάτες (Humic like substances – HULIS), λόγω της περιεκτικότητάς τους σε πολυκαρβοξυλικά οξέα τα οποία συμπλέκουν μέταλλα όπως ο Cu, κατατάσσονται μεταξύ των συνηθέστερων υποκαταστατών των ιχνημετάλλων στο βρόχινο νερό [4]. Η τάση αυτή των χουμικών, είναι αρκετά γνωστή και είναι πολύ πιθανόν παρόμοιες διαδικασίες οργανικής σύμπλεξης να πραγματοποιούνται στα σταγονίδια του νέφους [8].

Οι Likens και Galloway (1983) έχουν καταδείξει ότι οι διαλυτές μακρομοριακές οργανικές ενώσεις (>1000 Da) υπολογίζονται μεταξύ 35 - 43% του ολικού οργανικού άνθρακα στην κατακρήμνιση [112]. Μελέτη που διεξήχθη από τον Spokes et al., (1996) έδειξε ότι ο Cu βρίσκεται οργανικά συμπλεγμένος σε βρόχινα δείγματα ημιαστικών περιοχών καθώς οι ανόργανοι υποκαταστάτες είναι ασθενείς ώστε να σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα. Οι ολικές μεταλλικές συγκεντρώσεις κυμάνθηκαν γύρω στο 10^{-8} M, η ολική συγκέντρωση του ελεύθερου χαλκού ήταν αρκετά μικρότερη (10^{-12} – 10^{-11} M) λόγω της ισχυρής οργανικής σύμπλεξης (log σταθεράς ισορροπίας $K_s = 11.1$ και 13.2) [82]. Σε δείγματα παράκτιας βροχόπτωσης για το μήνα Απρίλιο ανιχνεύθηκε υψηλή τιμή συμπλεκτικής ικανότητας ιόντων Cu ίση με $1.4 \mu\text{M}$ [5], η οποία είναι πιθανό να οφείλεται στη μεγάλη συνεισφορά βιογενούς οργανικού υλικού, λόγω της έντονης βιολογικής δραστηριότητας κατά τους εαρινούς μήνες [113].

Οι Nimmo and Fones (1997) έχουν μελετήσει την οργανική σύμπλεξη υποκαταστατών για το κοβάλτιο, το νικέλιο, το χαλκό, το μόλυβδο και το κάδμιο σε δείγματα βρόχινου

νερού σε μια αστική και σε μια παράκτια περιοχή. Διαπιστώθηκε ότι το 25 - 35% της ολικής συγκέντρωσης των μετάλλων είναι οργανικά συμπλεγμένο σε αυτές τις δύο περιοχές. Ωστόσο η εργασία τους δεν περιλαμβάνει κάποιο υπολογισμό της σταθεράς σχηματισμού της οργανικής σύμπλεξης [88].

5.3 Οργανικοί υποκαταστάτες στη διαπερώσα βροχή

Τα επίπεδα του DOC που έχουν μετρηθεί στη διαπερώσα βροχή από ένα πλήθος εργασιών, είναι υψηλότερα από τα αντίστοιχα που αφορούν τη βροχή ανοιχτού πεδίου. Ο οργανικός άνθρακας στη διαπερώσα προέρχεται από την έκπλυση του φυλλώματος και από τη μικροβιακή δραστηριότητα που λαμβάνει χώρα στα φύλλα [58]. Επί προσθέτως, καρβοξυλικές και φαινολικές ενώσεις της κόμης των δέντρων αναμένεται ότι μπορούν να σχηματίσουν οργανικά σύμπλοκα με τα ιχνημέταλλα. Η αναλογία των βιοαποικοδομήσιμων υδατανθράκων μπορεί να ανέλθει έως το 50% των οργανικών ενώσεων που βρίσκονται στα φύλλα των δέντρων και προέρχονται κατά κύριο λόγο από τη μικροβιακή δραστηριότητα που λαμβάνει χώρα στην κόμη [114, 115]. Η γνώση μας για τη σωματιδιακή οργανική ύλη (Particulate Organic Matter – POM) είναι περιορισμένη. Μία από τις λίγες σχετικές μελέτες διεξήχθη σε δέντρα δρυός από τους Carlisle et al. (1966), οι οποίοι διαπίστωσαν ότι για σωματίδια μέγεθος της τάξης των 200 μm (0.2 mm) η ετήσια εισροή του σωματιδιακού οργανικού άνθρακα (Particulate Organic Carbon – POC) στη διαπερώσα ήταν 227 kg C ha^{-1} , συμπεριλαμβανομένης και μιας εισόδου υδατανθράκων 89 kg ha^{-1} [116]. Σε σύγκριση με τις εισροές DOC σε πλατύφυλλα δέντρα στη διαπερώσα, οι οποίες κυμάνθηκαν σε 130 $\text{kg C ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ (Qualls et al., 1991), το επιπλέον ποσό του οργανικού άνθρακα που μεταφέρεται μέσω της σωματιδιακής του μορφής είναι περίπου 100 $\text{kg ha}^{-1} \text{ year}^{-1}$ [117]. Υπάρχουν σημαντικές ενδείξεις ότι η εισροή της οργανικής ύλης από την κόμη αντιπροσωπεύει μια σημαντική διαδικασία εμπλουτισμού με οργανική ύλη του δασικού εδάφους. Για παράδειγμα, στα εύκρατα δασικά οικοσυστήματα, οι διακυμάνσεις των DOC και DON στις ροές της διαπερώσας συμβάλλουν αντίστοιχα σε ποσοστό 46% του DOC και 65% του DON στις ροές του δασικού εδάφους [118].

Θεωρητικά θα περίμενε κανείς ότι τα διαφορετικά είδη δέντρων θα οδηγήσουν σε διαφορές της DOM που παράγεται. Πράγματι, έχουν παρατηρηθεί μεγάλες διαφορές

στην ποσότητα και στα είδη του DOC που προκύπτουν από την έκπλυση φύλλων διαφορετικών δέντρων [34, 119, 120]. Συνεπώς, ανάλογα με τα είδη των δέντρων του δασικού οικοσυστήματος, οι ιδιότητες του εδάφους και οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα σε αυτό, διαφοροποιούνται. Οι αλλαγές αυτές εκτιμάται ότι εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το είδος των φυτικών ιστών και από τα θρύμματα των φύλλων που πέφτουν στο δασικό τάπητα [121]. Οι Currie et al. (1996) διαπίστωσαν διαφορές στις ροές του DOC σε δάση με διαφορετικό είδος βλάστησης [100]. Ωστόσο, οι Michalzik et al. (2001) δεν βρήκαν σημαντικές διαφορές μεταξύ κωνοφόρων και φυλλοβόλων δέντρων σε τοπική κλίμακα [122].

5.4 Οργανικοί υποκαταστάτες στο έδαφος

Οι οργανικές ενώσεις αποτελούν αναπόσπαστο τμήμα του βιογεωχημικού κύκλου πολλών στοιχείων στις δασικές λεκάνες απορροής. Ωστόσο, η γνώση μας γύρω από τη σύσταση, τις χημικές ιδιότητες και τις αντιδράσεις αυτών των οργανικών ενώσεων, παραμένει περιορισμένη [123]. Γενικά, το DOC είναι η μόνη μετρήσιμη παράμετρος στα εδαφικά και υδάτινα οικοσυστήματα και παρέχει έναν υπολογισμό του διαλυτού οργανικού υλικού [124]. Η μελέτη της διαλυτής οργανικής ύλης (Dissolved organic matter – DOM) είτε στα εδαφικά είτε στα υδάτινα οικοσυστήματα, αφορά κυρίως στα χημικά χαρακτηριστικά της [10]. Αυτό αναπόφευκτα οδήγησε σε μια επισταμένη μελέτη των χουμικών του εδάφους, λόγω της σχετικής ευκολίας απομόνωσής τους σε επαρκείς ποσότητες [10]. Η διαπερώσα βροχή και η κορμοροή αποτελούν σημαντικές συνεισφορές οργανικού υλικού στα δασικά έδαφος [10].

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις του διαλυτού οργανικού άνθρακα (DOC) στο έδαφος, κυρίως λόγω της παρουσίας οργανικού υλικού στο δασικό τάπητα, έχουν μια σημαντική επίπτωση στην διαλυτότητα του Cu [125]. Σε αντίθεση με τα ελεύθερα ιόντα μετάλλων ή τα ανόργανα σύμπλοκά τους που μπορούν εύκολα να απορροφηθούν σε σωματιδιακή μορφή από το έδαφος, τα οργανομεταλλικά σύμπλοκα τείνουν να διατηρηθούν στη διαλυτή τους μορφή [125, 126, 127]. Έχει αποδειχθεί ότι τα απλά μόρια μεταφέρονται κατά προτίμηση σε βαθύτερα στρώματα του εδάφους [128] και ότι τα μικρά οργανικά οξέα με μοριακό βάρος χαμηλότερο από 500 Da, όπως οξαλικό, κιτρικό, οξικό, μηλικό και μυρμηκικό μπορούν να σχηματίσουν ισχυρά σύμπλοκα με μεταλλικά ιόντα [129,

130]. Σημαντικές ποσότητες Al και Fe δεσμεύονται από την ομάδα αυτή των ενώσεων [129]. Μεγάλες ποσότητες μικρών οργανικών οξέων μπορούν επίσης να επηρεάσουν την εκρόφηση του Pb σε όξινα εδάφη και με αυτό τον τρόπο να διευκολύνουν τη μεταφορά του [131]. Οι Dudal et al. (2005) διαπίστωσαν ότι το κλάσμα της DOM δεν είναι απόλυτα υπεύθυνο για τη μεταφορά των μετάλλων και ότι οι ισχυρές βροχοπτώσεις είναι αυτές που επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη μεταφορά των μετάλλων προς τα υπόγεια ύδατα [132]. Σε εδάφη πλούσια σε οξειδία και υδροξειδία του Al και του Fe, οι συγκεντρώσεις του DOC μειώνονται κατακόρυφα λόγω προσρόφησης του [33, 133]. Στα υδατορεύματα, η DOM μπορεί να απομακρυνθεί γρήγορα από το υδατικό διάλυμα με χημική προσρόφηση σε σωματιδιακή μορφή στα ιζήματα [134, 135], είτε ως εναιώρημα στο νερό [136]. Σε εδάφη καθώς και σε παραποτάμια ιζήματα, η προσρόφηση της DOM σχετίζεται με την παρουσία οξειδίων και υδροξειδίων του Al και του Fe [133, 137].

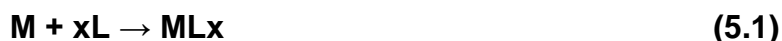
Η σύσταση των στραγγισμάτων του δασικού τάπητα είναι πολύ σημαντική, καθώς οι ροές DOC και των πρωτονίων (H^+) αναμένεται να αυξήσουν την έκπλυση των μετάλλων [100, 122, 138]. Ο DOC είναι εξαιρετικής σημασίας για τα δασικά οικοσυστήματα λόγω της ουσιαστικής συμβολής του στον κύκλο των θρεπτικών ουσιών και των μετάλλων του εδάφους [34, 99]. Είδη δέντρων που εμπλουτίζουν τα στραγγίσματα του δασικού τάπητα με υψηλές συγκεντρώσεις DOC, προκαλούν την έκπλυση των μετάλλων και των βασικών κατιόντων [139].

Ο Sandahl μελέτησε τα είδη των μετάλλων στην απορροή των όμβριων υδάτων χρησιμοποιώντας χημικά μοντέλα ισορροπίας (οπτικό MINTEQ) [140]. Η απορροή έδειξε ότι τα είδη του χαλκού ποικίλλουν ανάλογα με την υδρολογία των καταιγίδων και μερικές φορές από τη διαδρομή τους. Σε γενικές γραμμές, τα οργανικά σύμπλοκα του χαλκού (Cu - DOM) και το $CuCO_3$ είναι αυτά που επικρατούν και ο Cu που βρίσκεται στην οξειδωτική κατάσταση 2+ αποτελεί το 8 - 40% του ολικού [141]. Τα αποτελέσματα των λιγοστών εργασιών σχετικά με τον αναλυτικό προσδιορισμό των μετάλλων στα όμβρια ύδατα συμφωνούν με τα ανωτέρω αποτελέσματα. Στις εργασίες χρησιμοποιείται ένας συνδυασμός κλασματικών τεχνικών, συμπεριλαμβάνων της βολταμμετρίας και της ιονανταλλαγής και τεχνικών εκχύλισης, για να εξετασθούν τα διαλυτά και τα σωματιδιακά είδη των βαρέων μετάλλων στα όμβρια ύδατα [142, 143].

5.5 Συμπλεκτική Ικανότητα μετάλλων (Complexing Capacity – CC)

Η συμπλεκτική ικανότητα μετάλλου (Metal Complexing Capacity – MeCC) αποτελεί μέτρο της ικανότητας ενός δείγματος να συμπλέκει ορισμένη ποσότητα μετάλλου. Ουσιαστικά αφορά έναν υπολογισμό της ποσότητας των υποκαταστατών [L] του δείγματος και ορίζεται ως τα προστιθέμενα moles του μετάλλου που έχουν συμπλεχθεί ανά λίτρο δείγματος [144]. Η συμπλεκτική ικανότητα μπορεί να επηρεαστεί από το βαθμό ευκινήσιας του συστήματος. Ευκίνητο θεωρείται ένα σύστημα όπου ο χρόνος επίτευξης της θερμοδυναμικής ισορροπίας της διάστασης των συμπλόκων του μετάλλου είναι ικανοποιητικά μεγαλύτερος από το χρόνο απόκρισης της αναλυτικής τεχνικής. Στην περίπτωση που τα μεταλλικά σύμπλοκα δε δίστανται κατά τη μέτρηση, τότε το σύστημα χαρακτηρίζεται ως αδρανές. Για να επιτευχθεί πλήρης ευκινήσια 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 σχηματισμού τους [145].

Η διάλυση των μετάλλων στο αερόλυμα πραγματοποιείται μέσω του σχηματισμού συμπλόκων [87]. Ο υποκαταστάτης [L] συμπλέκεται με το μεταλλικό ιόν (M) σύμφωνα με την ακόλουθη ισορροπία (εξίσωση 5.1):



$$K = [ML_x]/[M][L]^x \quad (5.2)$$

Όπου K η σταθερά αντίδρασης και [ML] και [M] οι συγκεντρώσεις (moles/L) των συμπλοκοποιημένων και των ελεύθερων μετάλλων αντίστοιχα [146].

Για να υπολογιστεί ο βαθμός σύμπλεξης απαιτούνται η συγκέντρωση του μη δεσμευμένου υποκαταστάτη [L], η σταθερά K και η στοιχειομετρική αναλογία x.

Η συγκέντρωση αδέσμευτου υποκαταστάτη στο υδατικό δείγμα αναφέρεται συχνά ως συμπλεκτική ικανότητα [146].

Η διάσταση ενός συμπλόκου 1:1 δισθενούς μεταλλικού ιόντος M και του υποκαταστάτη L μπορεί να εκφραστεί με την ακόλουθη ισορροπία (5.3):



Ενώ η επακόλουθη αναγωγή του μεταλλικού ιόντος, σε ηλεκτρόδιο σταγόνας υδραργύρου (Hanging Mercury Drop Electrode - HMDE) δίνεται από την ημιαντίδραση (5.4):



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 λόγω της επακόλουθης οξειδωσης του M. Εάν η διάσταση του ML είναι αργή και η αναγωγή του M^{2+} γρήγορη, η σταθερά που θα μετρηθεί θα είναι η σταθερά διάστασης του μεταλλικού συμπλόκου [83].

6. ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ – ΠΟΛΑΡΟΓΡΑΦΙΑ

6.1 Γενικά για τη Βολταμμετρία

Οι βολταμμετρικές τεχνικές συνιστούν μια ομάδα ηλεκτροχημικών τεχνικών αναλύσεως, 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 μία ηλεκτροδιακή ημιαντίδραση δρουν ως αποπολωτές.

Συνθήκες που ευνοούν την πόλωση του ηλεκτροδίου εργασίας είναι:

1. Ηλεκτρόδιο εργασίας με πολύ μικρή επιφάνεια. Αυτό εξασφαλίζει α) ταχύτατη πόλωση συγκεντρώσεως στην περιοχή του διαλύματος, που το περιβάλλει, β) τιμές ρεύματος, οι οποίες εξαρτώνται αποκλειστικά από τις φαρανταικές διαδικασίες, που πραγματοποιούνται σε αυτό και όχι στο αντιηλεκτρόδιο και γ) πολύ μικρά ρεύματα, γεγονός που επιτρέπει να θεωρηθούν οι μετρήσεις ως μη καταστροφικές του δείγματος.

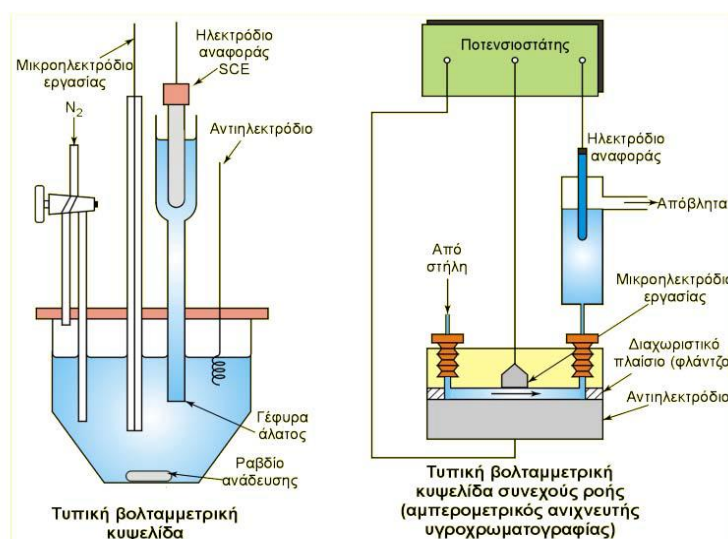
2. Ακίνησία διαλύματος. Το διάλυμα στην ηλεκτρολυτική κυψελίδα διατηρείται ακίνητο (δεν αναδεύεται), γεγονός που σε συνδυασμό με τη μικρή επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας επιταχύνει την πόλωση συγκεντρώσεως.

3. Υλικό ηλεκτροδίου εργασίας. Ως υλικό των ηλεκτροδίων εργασίας χρησιμοποιούνται κατά κύριο λόγο χημικώς αδρανή υλικά, όπως ευγενή μέταλλα, υδράργυρος και διάφορες αγώγιμες μορφές άνθρακα (υαλώδης άνθρακας ή γραφίτης), γεγονός που επεκτείνει την περιοχή πολώσεως σε αρκετά οξειδωτικά δυναμικά. Η χρησιμοποίηση υδραργύρου επεκτείνει την περιοχή πολώσεως σε αναγωγικά δυναμικά, δεδομένου ότι η αποπόλωση υδραργυρικών ηλεκτροδίων με αναγωγή του ύδατος ή των

υδρογονοκατιόντων προϋποθέτει μεγάλο καθοδικό υπερδυναμικό (πόλωση ενεργοποίησης).

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

Βολταμμετρία: Κυψελίδες



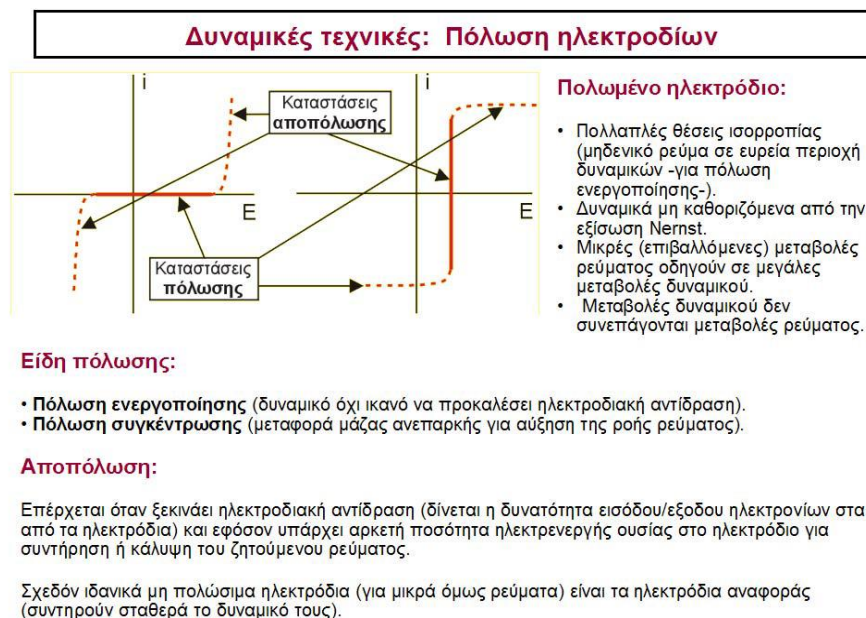
Εικόνα 6.1. Απεικόνιση βολταμμετρικής κυψελίδας [147].

Σχεδόν στο σύνολό τους οι βολταμμετρικές τεχνικές χαρακτηρίζονται γενικά από χαμηλά όρια ανιχνεύσεως (τυπικά 10^0 - 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 βολταμμετρικές τεχνικές χρησιμοποιούνται ευρύτατα σε ηλεκτροχημικές και γενικότερα φυσικοχημικές μελέτες, όπως π.χ. στη διεκρίνιση 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.

6.2 Βολταμμετρικά Διαγράμματα

Το διάγραμμα που παρουσιάζει το ηλεκτρικό ρεύμα, το οποίο διαρρέει ένα βολταμμετρικό στοιχείο, ως συνάρτηση του δυναμικού, που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας, ονομάζεται βολταμμετρικό διάγραμμα και η καμπύλη $i-E$, βολταμμετρική καμπύλη.



Σχήμα 6.1. Επεξήγηση βολταμμετρικού διαγράμματος [147].

Μερικές γενικές παρατηρήσεις στη χρήση και 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. Πρέπει να τονισθεί ότι το πρόσημο και γενικά η τιμή και μόνο του

δυναμικού του ηλεκτροδίου εργασίας δεν αρκεί να 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 στοιχείο του ηλεκτροδίου εργασίας μειώνεται αλγεβρικά τόσο αυξάνεται η αναγωγική του 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.

2. Ρεύματα: Οι τιμές του ηλεκτρικού ρεύματος αναγράφονται ως εξαρτημένη μεταβλητή στον άξονα των τεταγμένων. Κατά κανόνα, ως θετικό 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 θεωρείται αυτό που προκύπτει ως αποτέλεσμα εισόδου ηλεκτροδίων στο ηλεκτρόδιο εργασίας, οπότε το τελευταίο δρα ως άνοδος και το ρεύμα χαρακτηρίζεται ως ανοδικό (i_a).

3. Περιοχές πολώσεως: Περιοχές, όπου η βολταμμετρική καμπύλη εμφανίζεται παράλληλη ή σχεδόν παράλληλη με τον άξονα του δυναμικού, χαρακτηρίζονται ως περιοχές πολώσεως του ηλεκτροδίου εργασίας.

4. Περιοχές αποπόλωσης: Περιοχές, όπου η βολταμμετρική καμπύλη εμφανίζεται με μεγάλη κλίση, χαρακτηρίζονται ως περιοχές αποπόλωσης του ηλεκτροδίου εργασίας που είναι το αποτέλεσμα έναρξης μιας ηλεκτροδιακής ημιαντιδράσεως. Η αποπόλωση χαρακτηρίζεται ως ανοδική ή καθοδική ανάλογα με το είδος της ηλεκτροδιακής ημιαντιδράσεως που προκαλεί την αποπόλωση.

Η συνηθέστερη βολταμμετρική τεχνική αναλύσεως είναι η πολαρογραφία, η οποία ορίζεται ως «βολταμμετρία σταγονικού ηλεκτροδίου υδραργύρου», αφού το τελευταίο χρησιμοποιείται αποκλειστικά και μόνο στην πολαρογραφία ως ηλεκτρόδιο εργασίας [148, 149].

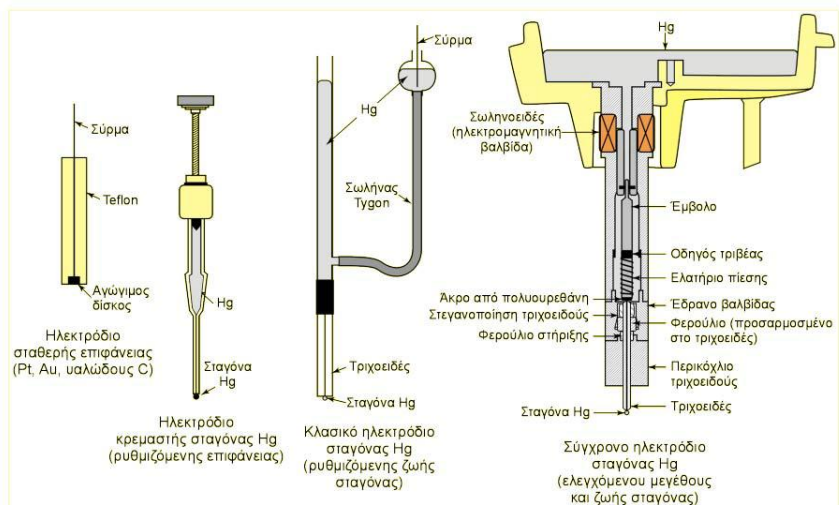
6.3 Πολαρογραφία

Η πολαρογραφία επινοήθηκε από τον Heyrovsky το 1922, ο οποίος για το επίτευγμά του αυτό τιμήθηκε το 1959 με το βραβείο Νόμπελ. Εκτοτε 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 [150].

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 – HDME), που πολώνεται εύκολα και δρα ως κάθοδος κι ενός ευμεγέθους μη πολώσιμου ηλεκτροδίου αναφοράς, συνήθως κορεσμένου ηλεκτροδίου καλομέλανος (ΚΗΚ) που αποτελεί την άνοδο. Το HDME 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 ρεύμα (χωρίς ανάδευση), ώστε η μεταφορά των ηλεκτρενεργών ουσιών από την κύρια μάζα του διαλύματος στην επιφάνεια του HDME να γίνεται πρακτικά μόνο με διάχυση.

Συνοψίζοντας σε ό,τι έχει να κάνει με την πολαρογραφία, πρέπει να τονίσουμε ότι τα πλεονεκτήματά της σχετίζονται: i) με την υψηλή επαναληψιμότητα λόγω της συνεχούς ανανέωσης και της διατήρησης της καθαρότητας του ηλεκτροδίου, ii) με τις αναβαθμισμένες εκδόσεις της (προχωρημένες μέθοδοι πολαρογραφίας) με τις οποίες επιτυγχάνονται πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης (10^{-8} – 10^{-9} M), με σχετικά μικρό κόστος, iii) με την επίτευξη συνθηκών σταθερής κατάστασης χωρίς τη χρήση πολύπλοκων ηλεκτρονικών συστημάτων, iv) με τη λεία ηλεκτροδιακή επιφάνεια αμελητέας τραχύτητας (η γεωμετρική επιφάνεια ταυτίζεται με την πραγματική, οπότε δεν χρειάζεται διόρθωση στην περιοχή κινητικού ελέγχου ή σε επιφανειακές δράσεις).

Βολταμμετρία: Ηλεκτρόδια εργασίας



Υπενθύμιση: Πολαρογραφία είναι η βολταμμετρία με σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου (ανανεούμενης σταγόνας)

Εικόνα 6.2. Απεικόνιση σταγονικού ηλεκτροδίου υδραργύρου [147].

Αντίθετα τα μειονεκτήματα της πολαρογραφίας αφορούν: i) την υψηλή τοξικότητα του υδραργύρου, ii) τη μη ανίχνευση ουσιών που οξειδώνονται, iii) το συχνό καθαρισμό των ηλεκτροδίων DME και HMDE που είναι περίπλοκες διαδικασίες, iv) την παρεμπόδιση εξαιτίας του οξυγόνου, καθώς το διαλυμένο οξυγόνο είναι ηλεκτρενεργός ένωση και ανάγεται στο σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου. Τα κύματα οξυγόνου μπορεί να συμπίπτουν με κύματα προσδιοριζόμενων ουσιών και έτσι να καθιστούν το πολαρογράφημα δυσανάγνωστο, επαυξάνοντας τις πιθανότητες εσφαλμένης ποιοτικής και ποσοτικής εκτιμήσεώς του, v) τα πολαρογραφικά μέγιστα που εμφανίζονται ως οξείες ή διαπλατισμένες κορυφές στην περιοχή δυναμικού και καθιστούν αδύνατη την ορθή μέτρηση του ρεύματος διαχύσεως, ιδίως σε περιπτώσεις πολαρογραφικών μεγίστων που δεν απέχουν πολύ μεταξύ τους.

6.4 Εφαρμογές της αναδιαλυτικής βολταμμετρίας

Με την αναδιαλυτική βολταμμετρία δεν είναι δυνατόν να προσδιορισθεί το πλήθος των ιόντων και των μορίων που προσδιορίζονται με την πολαρογραφία, αλλά μόνο περιορισμένος αριθμός ιόντων βαρέων μετάλλων που σχηματίζουν εύκολα αμαλλάματα

ή αποτίθενται εύκολα στα υδραργυρικά ηλεκτρόδια. Η συνηθισμένη αναλυτική περιοχή κυμαίνεται από 10^{-6} έως 10^{-9} M, έχουν όμως αναφερθεί προσδιορισμοί σε συγκεντρώσεις της τάξεως του 10^{-11} M. Τα εξαιρετικά χαμηλά όρια προσδιορισμού επιβάλλουν τη χρησιμοποίηση αντιδραστηρίων ειδικής καθαρότητας για την επεξεργασία των δειγμάτων και την παρασκευή των διαλυμάτων του φέροντος ηλεκτρολύτη.

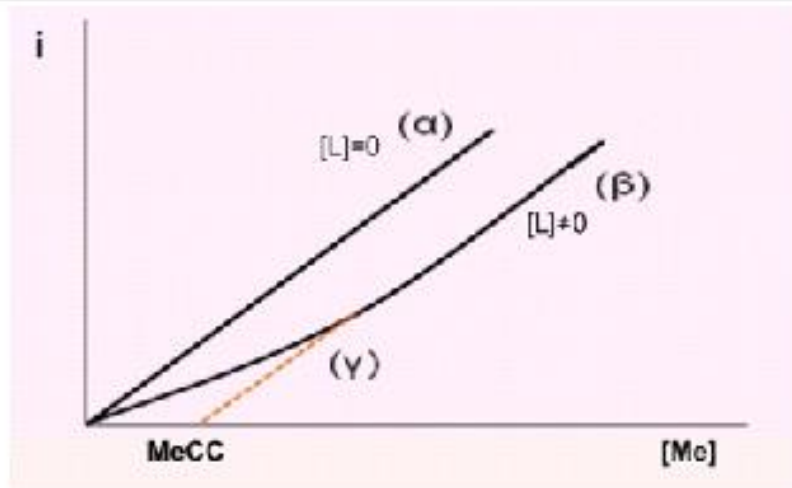
Στον σχετικά περιορισμένο αριθμό μετάλλων που προσδιορίζονται με αναδιαλυτική βολταμμετρία, περιλαμβάνονται και εκείνα τα οποία αποτελούν σημαντική οικολογική απειλή, λόγω της μεγάλης τοξικότητάς τους (Cd, Pb, Hg). Η ακρίβεια των αναλύσεων είναι αρκετά μικρότερη απ' ό,τι με την πολαρογραφία (τα μέσα σφάλματα είναι της τάξεως του 3 - 15%), αλλά αυτό δε θεωρείται ιδιαίτερο μειονέκτημα για προσδιορισμούς μεταλλοιδόντων σε τόσο χαμηλές συγκεντρώσεις. Η συνηθέστερη τεχνική ποσοτικοποίησης των μετρήσεων είναι η τεχνική πολλαπλής προσθήκης γνωστών συγκεντρώσεων, ενώ κατά κανόνα αποφεύγεται η τεχνική της καμπύλης αναφοράς σε πραγματικά δείγματα, λόγω της έντονης επιδράσεως της μήτρας του δείγματος στα μετρούμενα σήματα [149].

6.5 Προσδιορισμός της συμπλεκτικής ικανότητας ιόντων χαλκού στο βρόχινο νερό

Στην παρούσα εργασία, η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της συμπλεκτικής ικανότητας ως προς ιόντα χαλκού, είναι η Διαφορική Παλμική Αναδιαλυτική Βολταμμετρία (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry - DPASV) με τη χρήση σταγονικού ηλεκτροδίου υδραργύρου. Η μέθοδος αυτή, αποτελεί κλάδο της βολταμμετρίας, είναι πολύ ευαίσθητη και ακριβής και αποκλείει κάθε επηρεασμό των αποτελεσμάτων από κινητικούς παράγοντες [145]. Μέσω της DPASV με σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου μπορούν να προσδιορισθούν μέταλλα και ματαλλοειδή όπως Cd, Bi, Cu, Ga, In, Mn, Ni, Pb, Sb, Tl και Zn, με διαφορετική όμως ευαισθησία για το κάθε ένα [148]. Πριν από κάθε βολταμμετρική μέτρηση πρέπει να απαλλαγεί ο ηλεκτρολύτης (το δείγμα) από το διαλυμένο οξυγόνο με απαέρωση. Αυτή η διαδικασία είναι απαραίτητη προκειμένου να αποφευχθεί η εμφάνιση των χαρακτηριστικών κορυφών του οξυγόνου που παρεμποδίζουν την ορθή επεξεργασία των δεδομένων και

μειώνουν την ευαισθησία της μεθόδου. Ως μέσο απαέρωσης συνήθως χρησιμοποιείται καθαρό άζωτο.

Ο προσδιορισμός της συμπλεκτικής ικανότητας μετάλλου (MeCC) σε αδρανή συστήματα βασίζεται σε διαγράμματα 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 (α) σε αδρανή συστήματα από την προέκταση του ευθύγραμμου τμήματος της καμπύλης β στον άξονα των τετμημένων (ευθεία γ) και (β) 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 σε ευκίνητα συστήματα [151].



Σχήμα 6.2. Διάγραμμα διαφορικής παλμικής πολαρογραφίας, προσθήκης γνωστής ποσότητας μετάλλου (C_{Me}) για αδρανή φυσικά συστήματα. Η καμπύλη (α) αντιστοιχεί σε μηδενική συγκέντρωση υποκαταστατών ($C_L=0$), η καμπύλη (β) σε μη μηδενική συγκέντρωση υποκαταστατών ($C_L \neq 0$). Το σημείο τομής του τμήματος (γ) με τον άξονα τον x αντιστοιχεί στην τιμή της προσδιοριζόμενης συμπλεκτικής ικανότητας του μετάλλου (MeCC) [152].

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

7. ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ

7.1 Περιοχές Δειγματοληψίας

Στην παρούσα εργασία συλλέχθηκαν δείγματα βρόχινου νερού, διαπερώσας βροχής, υδάτων επιφανειακής απορροής και υδάτινων εδαφικών διαλυμάτων σε βάθος 20 και 65 cm από δύο σημεία δειγματοληψίας.



1. Βαρετάδα Αμφιλοχίας
2. Άγιος Νικόλαος Ευρυτανίας

Εικόνα 7.1. Χάρτης της Ελλάδας με επισημασμένα τα σημεία δειγματοληψίας.

Το πρώτο σημείο δειγματοληψίας βρίσκεται σε δασική έκταση κοντά στο χωριό Βαρετάδα του νομού Αιτωλοακαρνανίας. Υπάγεται στο δασαρχείο Αμφιλοχίας και βρίσκεται σε υψόμετρο 360 m. Είναι μια λοφώδης περιοχή με σχετικά μικρή κλίση,

γεωγραφικό πλάτος $38^{\circ} 50' 46''$ και γεωγραφικό μήκος $21^{\circ} 18' 18''$. Το ετήσιο ύψος βροχής είναι 1153 mm.

Η βλάστηση της περιοχής αποτελείται από κοντά, πλατύφυλλα, αειθαλή δέντρα, ύψους 10 - 15 m. Ο ολικός αριθμός των δέντρων που περικλείονται στο οικόπεδο δειγματοληψίας είναι 817. Η βλάστηση αποτελείται από δέντρα (*Quercus ilex*, *Arbutus unedo*, *Quercus coccifera*, *Quercus frainetto*, *Cercis siliquastrum*), θάμνους (*Rhamnus alaternus*, *Erica arborea*, *Fraxinus ornus*, *Asparagus maritimus*) και ποώδη φυτά (*Tamus communis*, *Cardamine graeca*).



Εικόνα 7.2. Μετεωρολογικός Σταθμός Βαρετάδας.

Το δεύτερο σημείο δειγματοληψίας βρίσκεται σε υψόμετρο 1170 m στην περιοχή Αγ. Νικόλαος στις ράχες Τυμφρηστού Ευρυτανίας. Περιλαμβάνεται σε λεκάνη απορροής έκτασης 147 ha και έχει γεωγραφικό πλάτος $38^{\circ} 52' 28''$ και γεωγραφικό μήκος $21^{\circ} 51' 57''$. Το ετήσιο ύψος βροχής είναι 1394 mm. Η δασική περιοχή καλύπτεται κατά κύριο λόγο από δέντρα ελάτης ύψους μεταξύ 20 και 25m. Αναλυτικότερα, η βλάστηση αποτελείται από δέντρα (*Abies borisii regis*, *Ilex aquifolium*), θάμνους (*Sambucus nigra*, *Rubus fruticosus*, *Rubus Caesius*) και ποώδη φυτά (*Fragaria vesca*).



Εικόνα 7.3. Μετεωρολογικός Σταθμός Καρπενησίου.

7.2 Δειγματοληψία

Τα δείγματα βροχής που συλλέχθηκαν αφορούν την περίοδο Σεπτεμβρίου 2013 – Απριλίου 2014. Η συλλογή τους πραγματοποιήθηκε σε μηνιαία βάση και ο όγκος τους αποτελούσε το άθροισμα πολλών συμβάντων βροχής που διενεργήθηκαν σε διάστημα ενός μήνα. Για κάθε μήνα παραλήφθηκαν 9 δείγματα εκ των οποίων 4 αφορούσαν την Βαρετάδα και 5 το Καρπενήσι. Αναλυτικά, τα δείγματα της Βαρετάδας αποτελούνταν από ένα δείγμα βροχής ανοιχτού πεδίου (bulk precipitation), ένα διαπερώσας βροχής (throughfall) και δύο δείγματα εδαφικού διαλύματος σε βάθος 20 cm και 65 cm. Αντίστοιχα ήταν και τα δείγματα του Καρπενησίου, με τη διαφορά ότι ελήφθη ένα επιπλέον που αφορούσε την επιφανειακή απορροή. Το σύνολο των δειγμάτων που αναλύθηκαν και από τις δύο περιοχές ήταν 72 (8 μήνες x 9 δείγματα για κάθε μήνα). Μετά τη συλλογή τους τα δείγματα μεταφέρονταν το συντομότερο δυνατό στο εργαστήριο και διατηρούνται υπό ψύξη μέχρι τη στιγμή της ανάλυσής τους. Πρωτίστως σε κάθε δείγμα αναλύθηκαν οι φυσικοχημικές παράμετροι, δηλαδή το pH και η αγωγιμότητα. Μετρήθηκαν επίσης η συμπλεκτική ικανότητα των ιόντων χαλκού (L_T), ο ολικός χαλκός (TCu), ο ολικός οργανικός άνθρακας (Total organic carbon – TOC) και τα ανόργανα ιόντα σε καθένα από τα 72 δείγματα.

7.2.1 Δειγματολήπτες βροχής ανοιχτού πεδίου



Εικόνα 7.4. Δειγματολήπτες βροχής ανοιχτού πεδίου (bulk collectors) στη Βαρετάδα.

Οι συλλέκτες του βρόχινου νερού ήταν δύο για κάθε περιοχή δειγματοληψίας και τοποθετήθηκαν στους Μετεωρολογικούς Σταθμούς. Αποτελούνταν από ένα πλαστικό σωλήνα ύψους 1.05 m και διαμέτρου 0.2 m που στην κορυφή του υπήρχε τοποθετημένο πλαστικό χωνί. Το εμβαδόν των χωνιών ήταν $254,5 \text{ cm}^2$. Τα δείγματα βροχής που συλλέγονταν στα δύο σημεία, μεταφέρονταν σε μηνιαία βάση στο εργαστήριο για ανάλυση.



Εικόνα 7.5. Δειγματολήπτες βροχής ανοιχτού πεδίου (bulk collectors) στο Καρπενήσι.

7.2.2 Δειγματολήπτες διαπερώσας βροχής

Στην περιοχή δειγματοληψίας στη Βαρετάδα, τοποθετήθηκαν 30 συλλέκτες διαπερώσας βροχής, αφού προηγουμένως η δασική περιοχή είχε χωριστεί νοητά σε ίσα τετράγωνα. Σε κάθε τετράγωνο τοποθετήθηκε ένας δειγματολήπτης ανάμεσα στα δέντρα, με τυχαίο τρόπο. Οι δειγματολήπτες είναι ίδιοι με αυτούς για το βρόχινο νερό και έχουν περιγραφεί λεπτομερώς στην ενότητα 7.2.1.



Εικόνα 7.6. Δειγματολήπτες διαπερώσας βροχής στη Βαρετάδα.

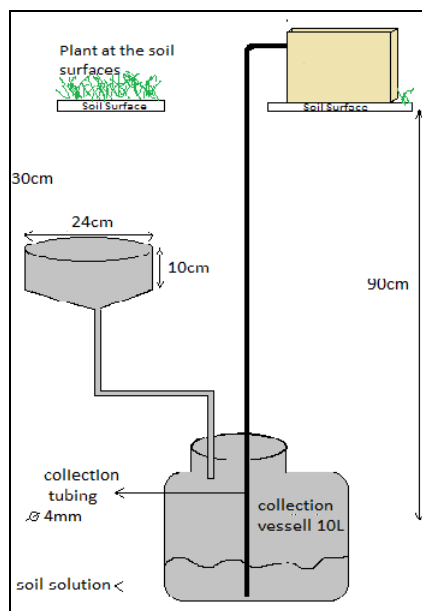
Στην περιοχή του Καρπενησίου, η διαπερώσα βροχή εκτιμήθηκε με 30 συλλέκτες που τοποθετήθηκαν με τρόπο αντίστοιχο όπως αυτοί της Βαρετάδας. Αποτελούνταν από πλαστικό σωλήνα ύψους 1.05 m και διαμέτρου 0.2 m, ενώ στο στόμιο του σωλήνα ήταν προσαρτημένο πλαστικό χωνί διαμέτρου 18 cm. Το εμβαδόν των χωνιών ήταν $254,5 \text{ cm}^2$. Κάθε εβδομάδα συλλέγονταν δείγματα διαπερώσας βροχής στις δύο περιοχές, τα οποία μετά τη μέτρηση του όγκου του νερού, μεταφέρονταν ανά μήνα περίπου σε σφραγισμένα δοχεία στο εργαστήριο για χημική ανάλυση.



Εικόνα 7.7. Δειγματολήπτες διαπερώσας βροχής στο Καρπενήσι.

7.2.3 Λυσίμετρα μηδενικής τάσεως

Τα λυσίμετρα μηδενικής τάσεως (zero tense lysimeter – ZTL) αποτελούνται από σωλήνες πολυαιθυλενίου εσωτερικής διαμέτρου 110 mm και μήκους 0.6 m και μια πλάκα συλλογής εξοπλισμένη με φίλτρο πλέγματος.



Εικόνα 7.8. Σχηματική απεικόνιση ενός βυθισμένου ZTLs στο έδαφος [38].

Η σωλήνωση πρέπει να είναι εύκαμπτη ώστε να παρέχει εύκολη πρόσβαση του δείγματος στο εσωτερικό του λυσιμέτρου όταν αυτό είναι θαμμένο.



Εικόνα 7.9. Λυσιμέτρα στη Βαρετάδα.

Τα λυσιμέτρα που χρησιμοποιήθηκαν για τη δειγματοληψία συνολικά ήταν οχτώ, δηλαδή τέσσερα για κάθε περιοχή. Οι δύο πλάκες συλλογής τοποθετήθηκαν σε βάθος 20 cm από την επιφάνεια του εδάφους και οι υπόλοιπες δύο σε βάθος 65 cm. Για την εγκατάσταση των δειγματοληπτών ανοίχτηκαν δύο κατακόρυφα χαρακώματα, μέσα στα οποία τοποθετήθηκαν τα λυσιμέτρα.



Εικόνα 7.10. Λυσιμέτρα στο Καρπενήσι.

7.2.4 Δειγματολήπτες επιφανειακής απορροής

Η απορροή συλλέχθηκε με σύστημα συλλογής πολλαπλών σωληνώσεων που έχουν σχεδιαστεί και κατασκευαστεί για τη μέτρηση του όγκου απορροής. Ο όγκος του νερού μετριέται μετά από κάθε εκδήλωση απορροής. Τα δείγματα απορροής, μετά τη συλλογή τους αποθηκεύονται υπό ψύξη στους 4°C.



Εικόνα 7.11. Επιφανειακή απορροή από το Καρπενήσι.

Δείγματα επιφανειακής απορροής συλλέχθηκαν μόνο από την περιοχή του Καρπενησίου.

8. ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ – ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΙ

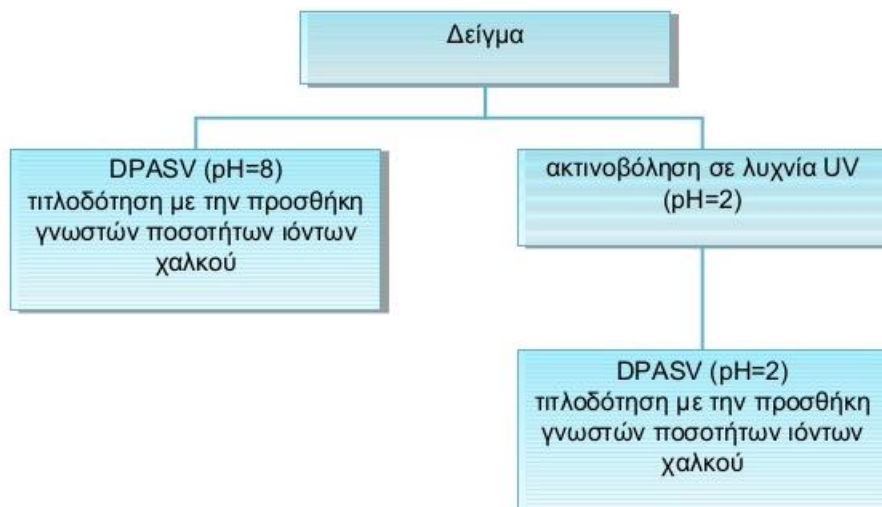
8.1 Φυσικοχημικές παράμετροι

Η μέτρηση του pH πραγματοποιήθηκε με pH-μετρο DL 15 Titrator (Mettler Toledo), ενώ η μέτρηση της αγωγιμότητας με φορητό αγωγιμόμετρο Conductivity TDS Meter (Hach). Ο προσδιορισμός τους πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο του Ινστιτούτου Μεσογειακών Δασικών Οικοσυστημάτων και Τεχνολογιών Δασικών Προϊόντων (Ι.Μ.Δ.Ο. & Τ.Δ.Π.)

8.2 Προσδιορισμός της συμπλεκτικής ικανότητας των ιόντων χαλκού

Η αναλυτική μέθοδος που εφαρμόστηκε είναι η διαφορική παλμική ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία (Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry - DPASV). Η τεχνική αυτή θεωρείται ως η πλέον κατάλληλη για τη μέτρηση της συμπλεκτικής ικανότητας των ιόντων χαλκού [145].

Ο προσδιορισμός της συμπλεκτικής ικανότητας πραγματοποιήθηκε με την προσθήκη γνωστών ποσοτήτων προτύπου διαλύματος ιόντων χαλκού σε δείγματα βρόχινου νερού, διαπερώσας βροχής, επιφανειακής απορροής και εδαφικών διαλυμάτων βρόχινου νερού βάθους 20 και 65 cm. Για τον έλεγχο της απόδοσης του ηλεκτροχημικού αναλυτή κάθε δείγμα αναλύθηκε τόσο στο φυσικό του pH όσο και οξυνισμένο σε pH=2, με την προσθήκη π.HCl. Τα οξυνισμένα δείγματα τοποθετήθηκαν σε φιαλίδια από Teflon που είναι διαπερατά σε UV ακτινοβολία και στη συνέχεια ακτινοβολήθηκαν σε λάμπα UV. Μέσω της ακτινοβολήσεως του οξυνισμένου δείγματος, επιτυγχάνεται η πλήρης διάσπαση των εν δυνάμει οργανικών υποκαταστατών των ιόντων χαλκού και έτσι μέσω της τιτλοδότησής του με πρότυπο διάλυμα Cu^{2+} , είναι δυνατός ο προσδιορισμός της απόκρισης του ηλεκτροχημικού αναλυτή στις διαδοχικές προσθήκες. Για τις μετρήσεις στον ηλεκτροχημικό αναλυτή τόσο για τα φυσικά όσο και για τα οξυνισμένα δείγματα, ο όγκος που εισάγεται στη βολταμμετρική κυψελίδα είναι 25 mL.



Σχήμα 8.1. Αναπαράσταση της προκατεργασίας δειγμάτων και των βημάτων ανάλυσης.

Οι πειραματικές συνθήκες που εφαρμόστηκαν κατά την ανάλυση είναι οι ακόλουθες [145]:

1) Χρόνος απαέρωσης με άζωτο (N₂): 5 λεπτά για τα πρώτα 25 mL δείγματος και 30 δευτερόλεπτα για κάθε επόμενη προσθήκη προτύπου διαλύματος χαλκού. Η απαέρωση είναι απαραίτητη για να μην υπάρξει παρεμπόδιση λόγω του οξυγόνου, καθώς το διαλυμένο οξυγόνο είναι ηλεκτρενεργός ένωση και ανάγεται στο σταγονικό ηλεκτρόδιο υδραργύρου.

2) Πίεση μέσου απαέρωσης: 1.25 bar

3) Χρόνος απόθεσης των σφαιριδίων υδραργύρου: 180 s

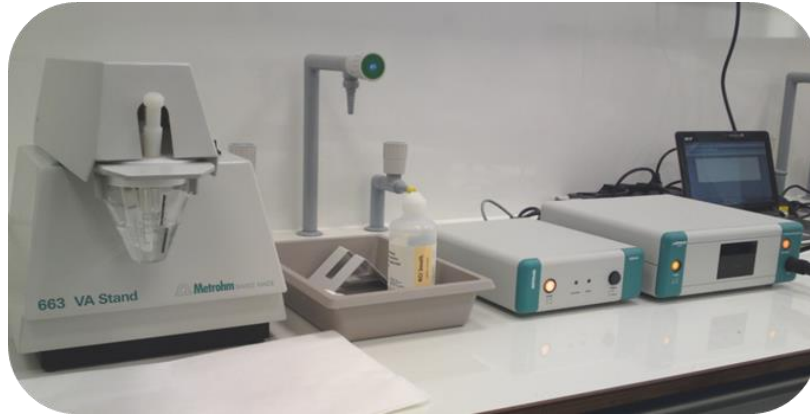
4) Χρόνος εξισορρόπησης πριν από τη μέτρηση: 30 s

5) Δυναμικό απόθεσης: -0.6 V

6) Πλάτος διαμόρφωσης: 25 mV

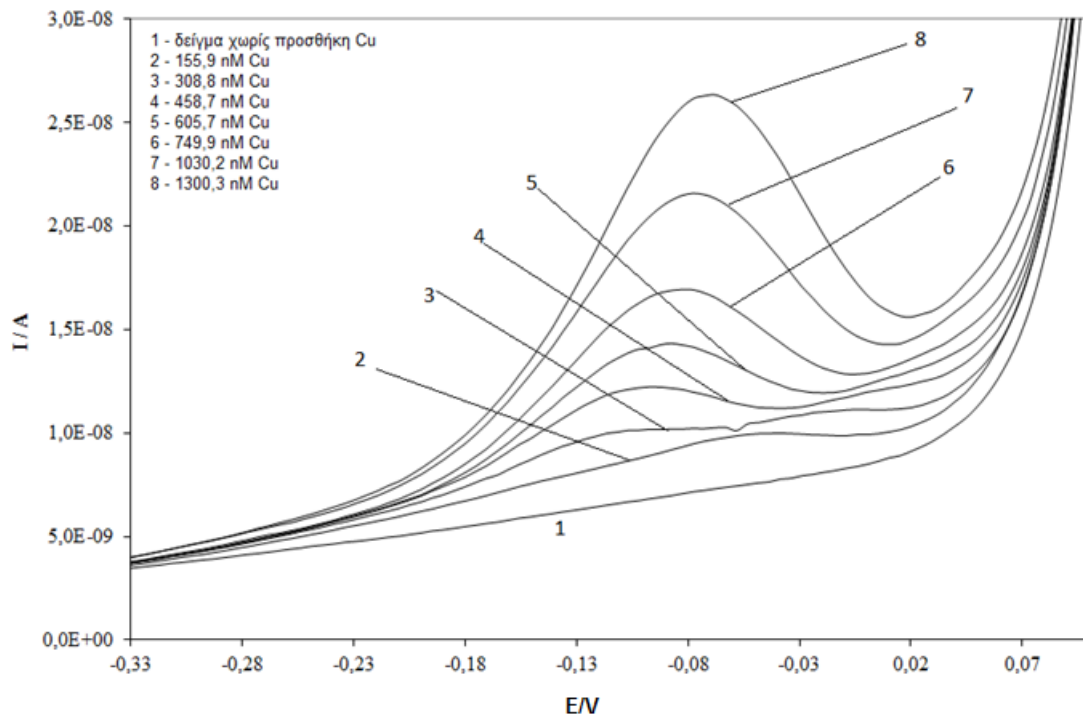
7) Βήμα δυναμικού: 5 mV

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με τον ηλεκτροχημικό αναλυτή ECO – CHEMIE, συνδεδεμένο με κυψελίδα μέτρησης τριών ηλεκτροδίων της Metrohm (VA 663).



Εικόνα 8.1. Ηλεκτροχημικός αναλυτής ECO-CHEMIE συνδεδεμένος με μία κυψελίδα μέτρησης τριών ηλεκτροδίων της Metrohm (VA 663).

Για κάθε δείγμα που αναλύθηκε ελήφθησαν οι καμπύλες τιτλοδότησης της συγκέντρωσης του προστιθέμενου χαλκού που αποτελεί τον άξονα x , συναρτήσει της έντασης του ρεύματος που είναι ο άξονας y , τόσο για τα δείγματα σε φυσικό pH όσο και για τα αντίστοιχα με $pH=2.0$.



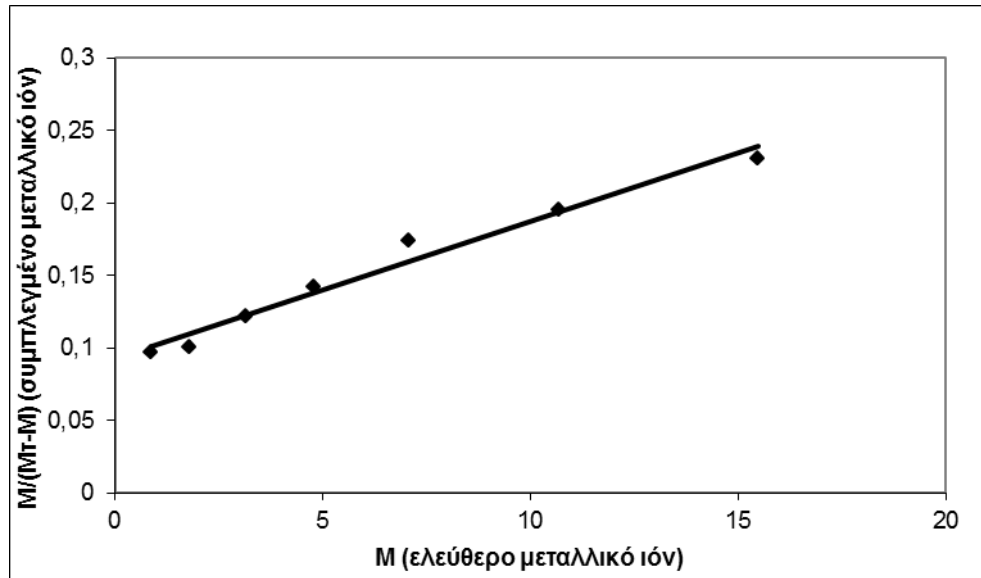
Σχήμα 8.2. Βολταμμογράφημα τιτλοδότησης δείγματος διαπερώσας βροχής φυσικού pH, με διαδοχικές προσθήκες πρότυπου διαλύματος ιόντων χαλκού.

Οι απόλυτες τιμές της συμπλεκτικής ικανότητας και της αντίστοιχης σταθεράς σχηματισμού των συμπλόκων χαλκού υπολογίζονται μέσω του διαγράμματος Ruzic [153]. Αρχικά λαμβάνεται η ευθεία καμπύλη του λόγου $M/(M_T - M)$ ως προς M . Το M εκφράζει το ελεύθερο μεταλλικό ιόν και $(M_T - M)$ είναι η διαφορά του ελεύθερου μεταλλικού ιόντος από τη συνολική του ποσότητα (M_T). Επομένως το $(M_T - M)$ εκφράζει την ποσότητα του συμπλεγμένου μετάλλου [153, 154] (εξίσωση 8.1):

$$[\text{Cu}]/[\text{CuL}] = [\text{Cu}]/\text{CuCC} + 1/\text{KCuCC} \quad (8.1)$$

Όπου $[\text{Cu}]$ η συγκέντρωση του ιόντος χαλκού που ανιχνεύεται από την ανοδική αναδιαλυτική βολταμμετρία, $[\text{CuL}]$ η συγκέντρωση του ιόντος χαλκού που βρίσκεται σε σύμπλοκο με τον υποκαταστάτη L , CuCC η ολική συγκέντρωση των υποκαταστατών σύμπλεξης και K η φαινόμενη σταθερά σχηματισμού. Η σταθερά σχηματισμού (K_{app}) προσδιορίζεται από την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας (τεταγμένη = $1/K_{\text{app}}\text{CuCC}$),

ενώ από την κλίση της ευθείας ($1/CuCC$) προσδιορίζεται η συμπλεκτική ικανότητα των ιόντων χαλκού.



Σχήμα 8.3. Διάγραμμα Ruzic δείγματος διαπερώσας βροχής από τη Βαρετάδα.

8.3 Προσδιορισμός ολικού οργανικού άνθρακα (TOC)

Για τον προσδιορισμό του ολικού οργανικού άνθρακα εφαρμόστηκε η μέθοδος καταλυτικής οξειδωσης σε υψηλή θερμοκρασία (High Temperature Catalytic Oxidation – HTCO) και χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής άνθρακα TOC – 5000A της Shimadzu. Τα δείγματα οξυνίστηκαν με HCl 2M σε $pH < 2$ και στη συνέχεια διαβιβάστηκε σε αυτά υπερκάρθο οξυγόνο για περίπου 12 λεπτά ώστε να απομακρυνθεί πλήρως ο ανόργανος άνθρακας ως CO_2 . Έπειτα, τα δείγματα διαβιβάζονται σε καταλύτη πληρωμένο με Pt - Al_2O_3 στους $680^\circ C$. Με αυτή τη διαδικασία, ο οργανικός άνθρακας οξειδώνεται πλήρως και το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται μετράται σε ανιχνευτή IR.

8.4 Ανόργανα Ιόντα

Ο προσδιορισμός των ιόντων πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο του Ινστιτούτου Μεσογειακών Δασικών Οικοσυστημάτων και Τεχνολογιών Δασικών Προϊόντων (Ι.Μ.Δ.Ο. & Τ.Δ.Π.).

8.4.1 Προσδιορισμός ανιόντων

Ο προσδιορισμός των ανιόντων διεξήχθη με ιοντικό χρωματογράφο Metrohm (IC Modular).

8.4.2 Προσδιορισμός κατιόντων

Ο προσδιορισμός των κατιόντων διεξήχθη με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το φασματόμετρο Perkin Elmer 3110. Η ατομοποίηση των στοιχείων πραγματοποιήθηκε με φλόγα ακετυλενίου (υψίστης καθαρότητας) και οξυγόνου.

8.4.3 Προσδιορισμός ολικού αζώτου (Total N)

Ο προσδιορισμός του ολικού αζώτου πραγματοποιήθηκε με οξειδωσή του με $K_2S_2O_8$ παρουσία π. H_2SO_4 και θέρμανσής του για 3 ώρες στους 160° Η συνολική ποσότητα του αζώτου οξειδώνεται προς νιτρικά ιόντα και ακολουθεί μέτρηση του δείγματος σε φασματόμετρο στην υπεριώδη περιοχή για μήκος κύματος $\lambda=220$ nm.

8.5 Ολικός χαλκός

Ο προσδιορισμός του ολικού χαλκού πραγματοποιήθηκε με φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry - GFAAS). Η μέθοδος βασίζεται στο πρότυπο ISO 15586:2003 και στην απ' ευθείας μέτρηση των δειγμάτων νερού με τη χρήση της καμπύλης βαθμονόμησης. Αποτελεί

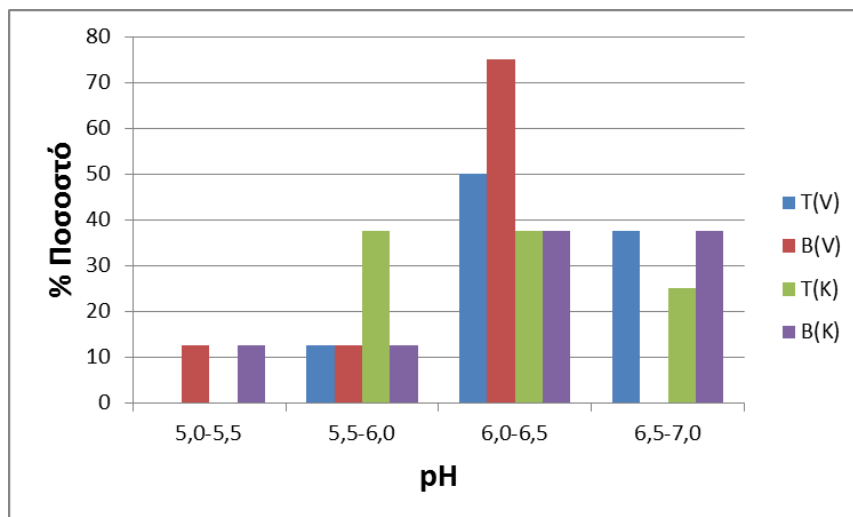
μέθοδο του πεδίου διαπίστευσης του Εργαστηρίου Χημείας Περιβάλλοντος κατά το πρότυπο ISO EN/IEC 17025:2005. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το φασματόμετρο Varian SpectrAA 64 OZ (Mulgrave, Victoria, Australia) εφοδιασμένο με αυτόματο δειγματολήπτη, σύστημα διόρθωσης υποβάθρου σήματος με εφαρμογή του φαινομένου Zeeman και λυχνία κοίλης καθόδου για το χαλκό.

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε ειδικά φιαλίδια επί του αυτόματου δειγματολήπτη στο εσωτερικού 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 πρότυπων 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 υπολογισθεί ίσο με 1.16 μg/L.

9. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

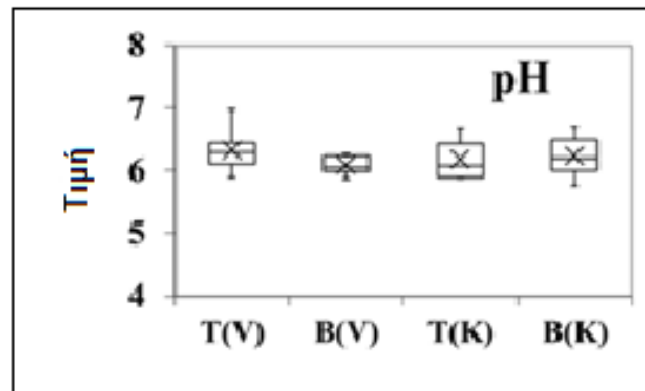
9.1 Φυσικοχημικές παράμετροι

Λαμβάνοντας υπ' όψιν μας τις μετρήσεις των φυσικοχημικών παραμέτρων, διαπιστώνουμε ότι το βρόχινο νερό είναι ελαφρώς πιο όξινο από τη διαπερώσα βροχή στη Βαρετάδα. Είναι κάτι που περιμέναμε θεωρητικά να συμβεί καθώς όπως έχουμε ήδη αναφέρει, οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στην κόμη, οδηγούν στην αύξηση του pH στη διαπερώσα. Αυτή είναι η αιτία που δεν εμφανίζεται κάποιο δείγμα διαπερώσας βροχής σε τιμές pH 5.0 - 5.5 (Σχήμα 9.1). Το μεγαλύτερο ποσοστό των δειγμάτων διαπερώσας για τη Βαρετάδα T(V) έχουν pH 6.0 - 6.5, ενώ αυτών του Καρπενησίου T(K) μοιράζονται μεταξύ των διαστημάτων 5.5 - 6.0 και 6.0 - 6.5. Σε ότι αφορά το βρόχινο νερό, ο κύριος όγκος των δειγμάτων της Βαρετάδας B(V) βρίσκονται μεταξύ 6.0 - 6.5 ενώ τα αντίστοιχα του Καρπενησίου B(K) εμφανίζουν μεγαλύτερη διασπορά (Σχήμα 9.1).



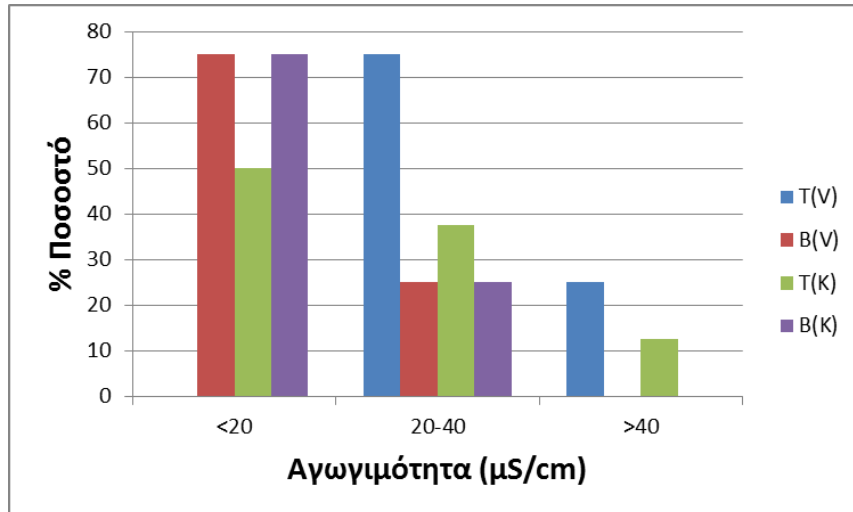
Σχήμα 9.1. % ποσοστό των τιμών pH των δειγμάτων βρόχινου νερού και διαπερώσας στις δύο περιοχές δειγματοληψίας (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).

Σε αντίθεση με τη Βαρετάδα όπου τα δείγματα της διαπερώσας βροχής έχουν υψηλότερες τιμές pH από αυτά του βρόχινου νερού, σε αυτά του Καρπενησίου παρουσιάζεται η αντίστροφη εικόνα. Όπως προκύπτει από το διάγραμμα Whisker η μέση τιμή, η διάμεσος και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20% και 80% είναι μεγαλύτερες στη βροχή σε σχέση με τη διαπερώσα (Σχήμα 9.2).



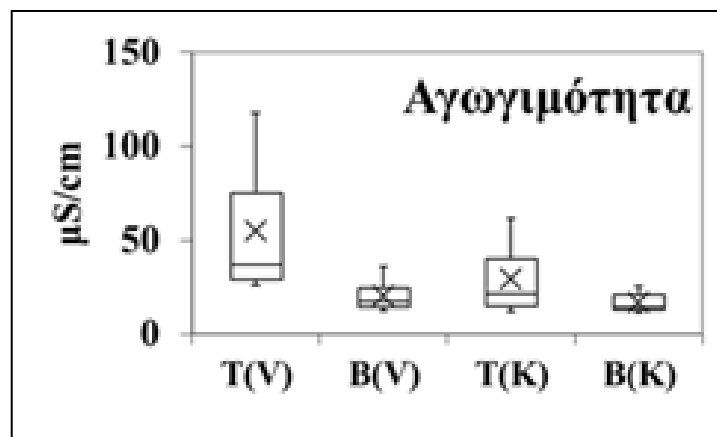
Σχήμα 9.2. Διάγραμμα Whisker για το pH. Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).

Η αγωγιμότητα των δειγμάτων βρόχινου νερού είναι μικρότερη από αυτή της διαπερώσας βροχής (Σχήμα 9.4). Τόσο για τη Βαρετάδα B(V), όσο και για το Καρπενήσι B(K) οι τιμές είναι ως επί το πλείστον μικρότερες από 20 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Σχήμα 9.3). Η αγωγιμότητα της διαπερώσας στη Βαρετάδα T(V) συγκεντρώνεται στο διάστημα 20 - 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ενώ αυτή του Καρπενησίου T(K) εμφανίζει αρκετά μεγάλη διασπορά (Σχήμα 9.3).



Σχήμα 9.3. % ποσοστό των τιμών αγωγιμότητας των δειγμάτων βρόχινου νερού και διαπερώσας για τις δύο περιοχές δειγματοληψίας (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).

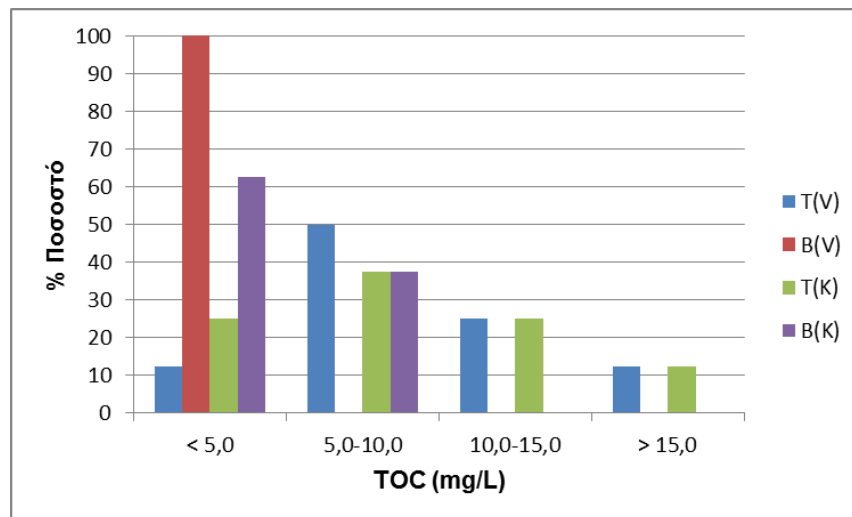
Η ανωτέρω εικόνα αποτυπώνεται καλύτερα στο Σχήμα 9.4 όπου οι μέσες τιμές της αγωγιμότητας στη διαπερώσα είναι 55 μS/cm για τη Βαρετάδα και 29 μS/cm για το Καρπενήσι. Στο βρόχινο νερό είναι 20 μS/cm και 17 μS/cm αντίστοιχα (Παράρτημα Ι).



Σχήμα 9.4. Διάγραμμα Whisker για την αγωγιμότητα. Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).

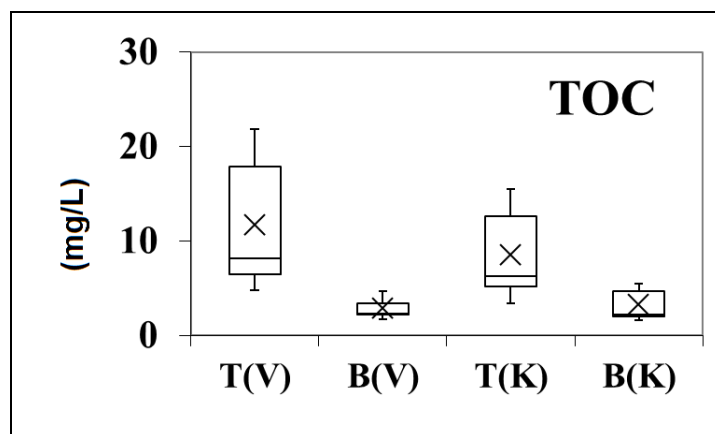
9.2 Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) – Ανόργανος άνθρακας (IC)

Οι συγκεντρώσεις του TOC είναι μικρότερες στο βρόχινο νερό, συγκριτικά με αυτές της διαπερώσας βροχής και στις δύο περιοχές δειγματοληψίας (Σχήμα 9.6). Ειδικότερα για την περιοχή της Βαρετάδας, όλα τα βρόχινα δείγματα (B(V)) έχουν συγκεντρώσεις μικρότερες των 5.0 mg/L (Σχήμα 9.5). Στο Καρπενήσι το 60% περίπου των αντίστοιχων δειγμάτων βρόχινου νερού (B(K)) εμφανίζουν συγκεντρώσεις μέχρι 5.0 mg/L και το υπόλοιπο 40% μεταξύ 5.0 - 10.0 mg/L. Αντίθετα τα δείγματα της διαπερώσας βροχής (T(V) για τη Βαρετάδα, T(K) για το Καρπενήσι) παρουσιάζουν μεγάλη διασπορά συγκεντρώσεων και στις δύο περιοχές δειγματοληψίας (Σχήμα 9.5).



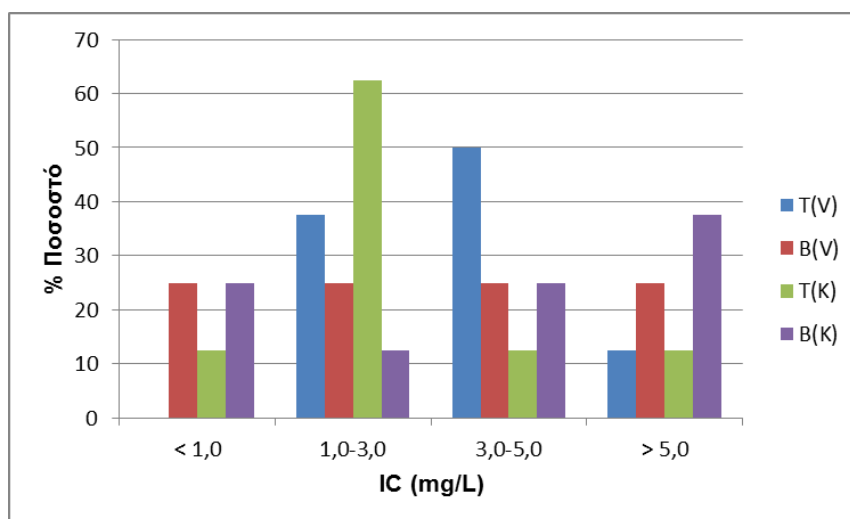
Σχήμα 9.5. % ποσοστό των τιμών TOC των δειγμάτων βρόχινου νερού και διαπερώσας στις δύο περιοχές δειγματοληψίας (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).

Στο Σχήμα 9.6 εμφανίζονται γραφικά οι σημαντικές διαφορές της συγκέντρωσης TOC μεταξύ της διαπερώσας βροχής και του βρόχινου νερού. Στην περιοχή της Βαρετάδας, η μέση συγκέντρωση TOC στα δείγματα διαπερώσας βροχής είναι 11.7 mg/L και σε αυτά του βρόχινου νερού 2.8 mg/L. Οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις στο Καρπενήσι είναι 8.5 mg/L για τη διαπερώσα και 3.2 mg/L για το βρόχινο νερό (Παράρτημα Ι).



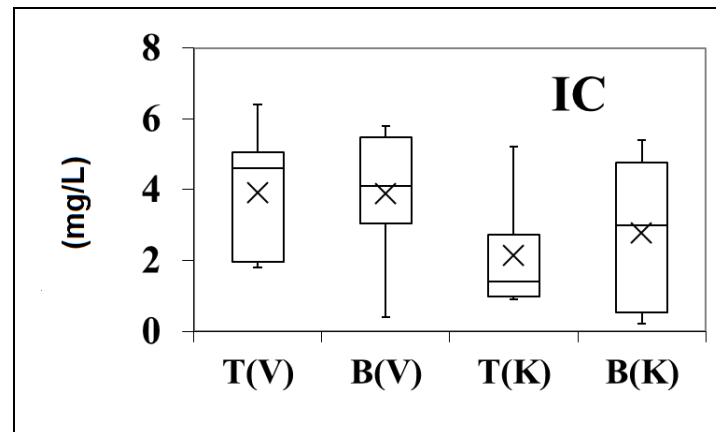
Σχήμα 9.6. Διάγραμμα Whisker για τον TOC. Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).

Οι συγκεντρώσεις του ανόργανου άνθρακα (IC) εμφανίζουν μεγάλη διασπορά και στα δύο είδη βροχής, γεγονός που καταδεικνύει ότι αυτές επηρεάζονται περισσότερο από τις πηγές ανόργανου άνθρακα των δύο περιοχών και λιγότερο από την επίδραση της κόμης των δέντρων στο βρόχινο νερό (Σχήμα 9.7).



Σχήμα 9.7. % ποσοστό των τιμών IC των δειγμάτων βρόχινου νερού και διαπερώσας για τις δύο περιοχές δειγματοληψίας (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).

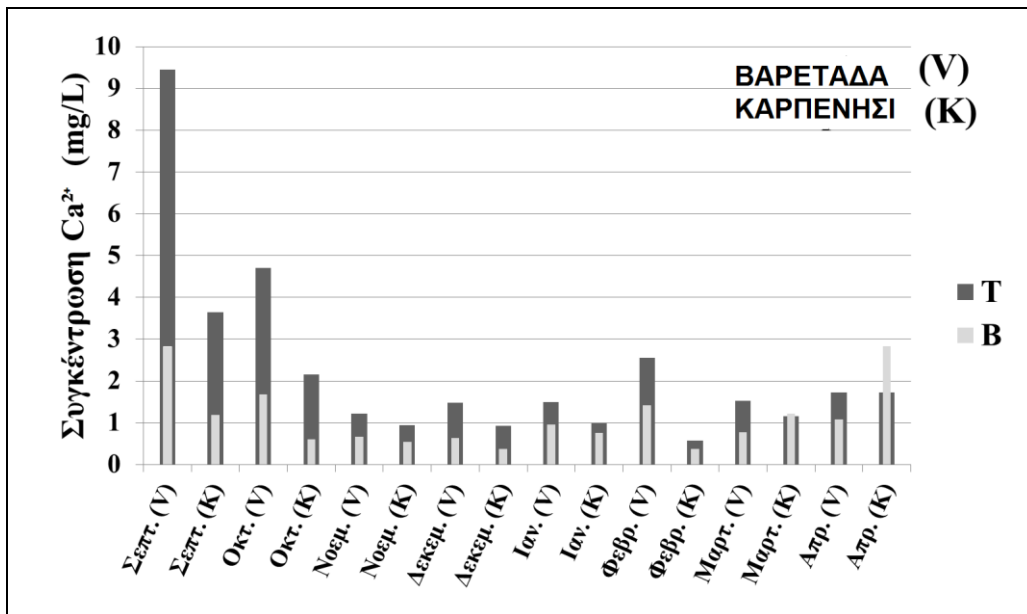
Η μέση τιμή της συγκέντρωσης του IC στη Βαρετάδα είναι 3.9 mg/L για τη διαπερώσα βροχή και 3.8 mg/L για το βρόχινο νερό (Σχήμα 9.8). Στο Καρπενήσι οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις είναι 2.1 mg/L για τη διαπερώσα και 2.8 mg/L για το βρόχινο νερό (βλ. Παράρτημα I).



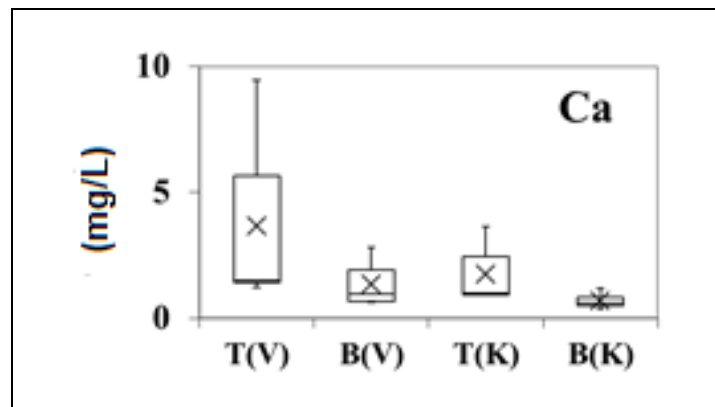
Σχήμα 9.8. Διάγραμμα Whisker για τον IC. Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).

9.3 Ιόντα στο βρόχινο νερό και τη διαπερώσα βροχή

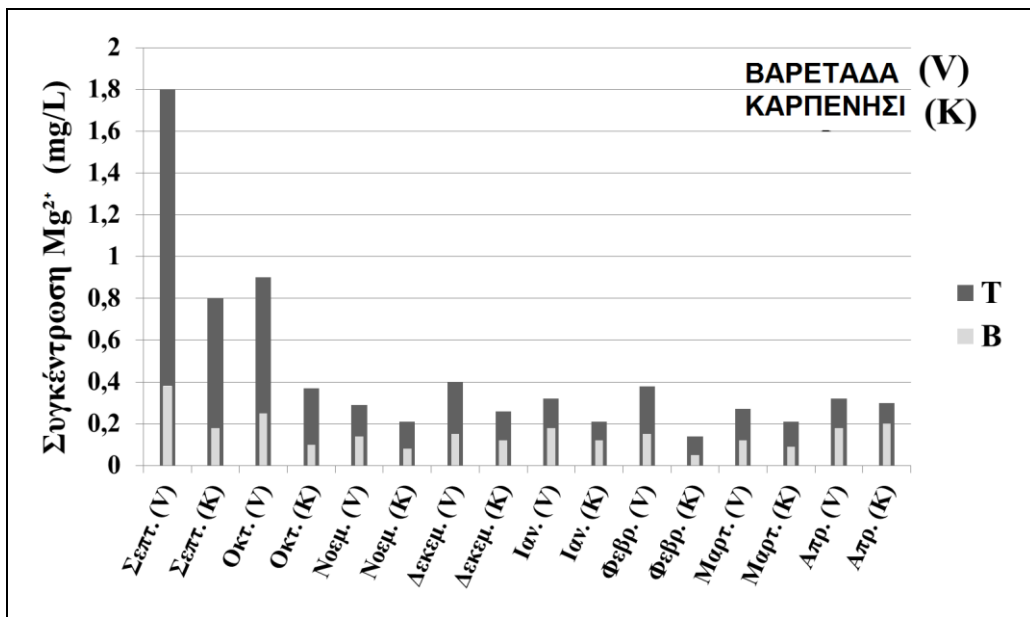
Το Ca^{2+} και το Mg^{2+} είναι δύο από τα κυριότερα ιόντα του βρόχινου νερού. Τα δύο αυτά ιόντα βρίσκονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στη διαπερώσα βροχή καθώς η έκπλυση τους (leaching) από την κόμη των δέντρων, που οφείλεται σε μηχανισμούς ανταλλαγής, συντελεί στην παρουσία τους σε αυτό το είδος βροχής. Η μέση συγκέντρωση του ασβεστίου στη διαπερώσα βροχή είναι 3.7 mg/L για τη Βαρετάδα και 1.7 mg/L για το Καρπενήσι. Στο βρόχινο νερό οι αντίστοιχες είναι 1.4 mg/L και 0.7 mg/L (Σχήμα 9.10). Η μέση συγκέντρωση του μαγνησίου στη διαπερώσα είναι 0.7 mg/L για τη Βαρετάδα και 0.4 mg/L για το Καρπενήσι. Οι μέσες συγκεντρώσεις στο βρόχινο νερό για τις δύο περιοχές είναι 0.2 mg/L και 0.1 mg/L αντίστοιχα. Αντίστοιχη συμπεριφορά με αυτά τα δύο ιόντα παρουσιάζει και το κάλιο (K^+) καθώς η διαπερώσα βροχή αποτελεί το φυσικό τρόπο εμπλουτισμού του εδάφους σε K^+ . Οι μέσες συγκεντρώσεις K^+ στη διαπερώσα είναι 5.9 mg/L για τη Βαρετάδα και 3.4 mg/L για το Καρπενήσι. Αντίστοιχα για το βρόχινο νερό είναι 0.3 mg/L και 0.5 mg/L (βλ. Σχήμα 9.14, Παράρτημα I).



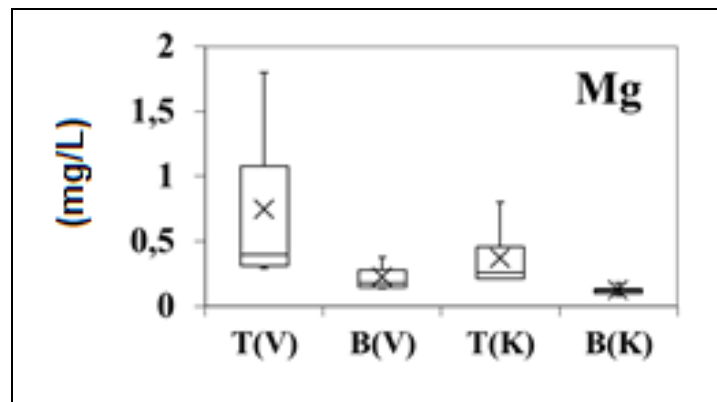
Σχήμα 9.9. Συγκέντρωση Ca^{2+} στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα για όλους τους μήνες δειγματοληψίας (T: διαπερώσα βροχή, B: βρόχινο νερό).



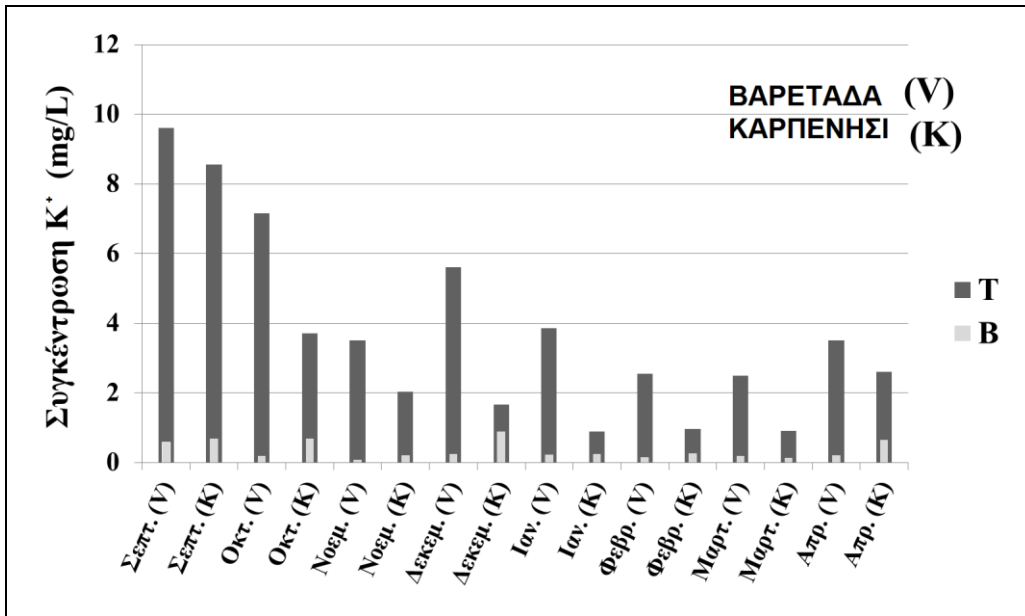
Σχήμα 9.10. Διάγραμμα Whisker για το Ca^{2+} . Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).



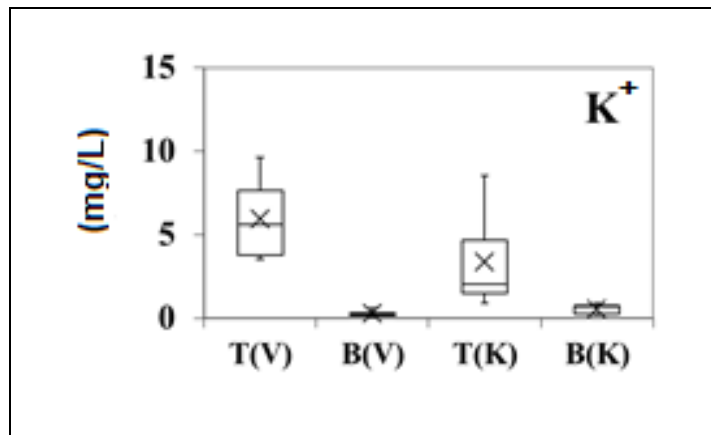
Σχήμα 9.11. Συγκέντρωση Mg²⁺ στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα για όλους τους μήνες δειγματοληψίας (T: διαπερώσα βροχή, B: βρόχινο νερό).



Σχήμα 9.12. Διάγραμμα Whisker για το Mg²⁺. Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).

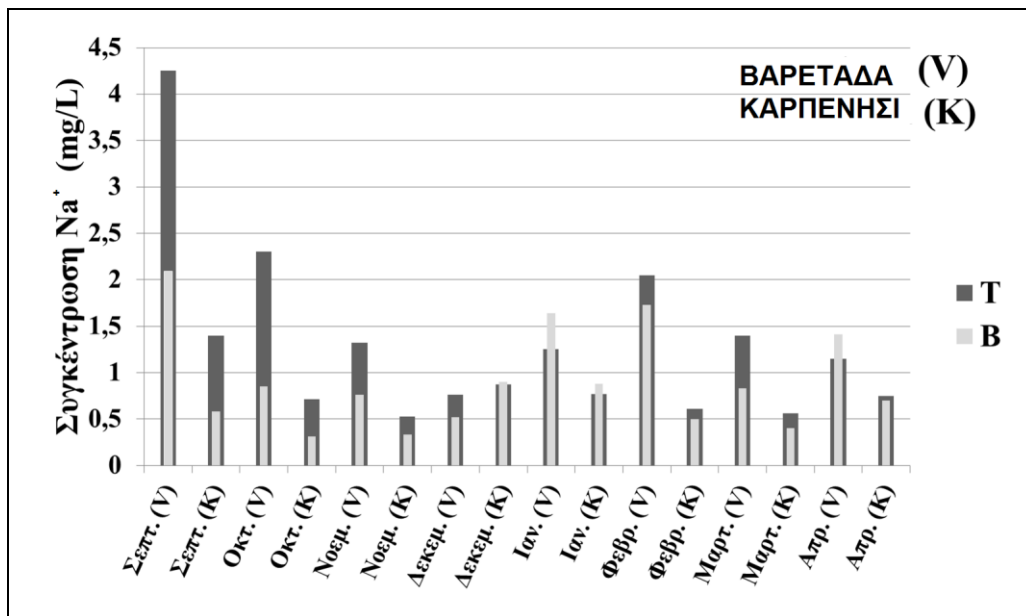


Σχήμα 9.13. Συγκέντρωση K⁺ στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα για όλους τους μήνες δειγματοληψίας (T: διαπερώσα βροχή, B: βρόχινο νερό).

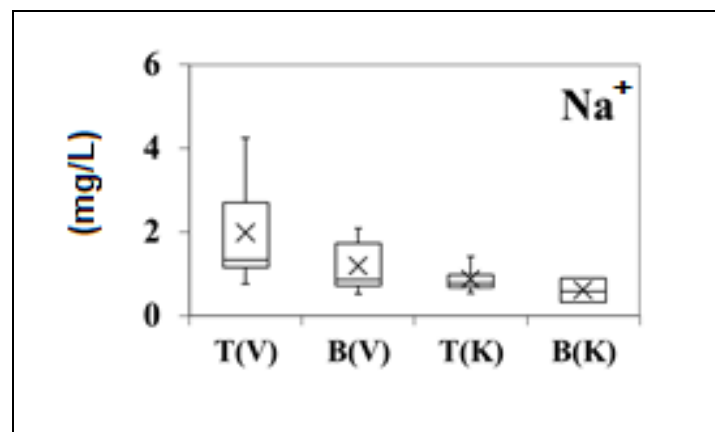


Σχήμα 9.14. Διάγραμμα Whisker για το K⁺. Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).

Η μέση συγκέντρωση ιόντων Na^+ στη διαπερώσα είναι 2.0 mg/L για τη Βαρετάδα και 0.9 mg/L για το Καρπενήσι. Στο βρόχινο νερό είναι 1.2 mg/L και 0.6 mg/L αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις Na^+ στη Βαρετάδα, σε γενικές γραμμές είναι υψηλότερες από αυτές του Καρπενησίου και για τα δύο είδη βροχής, κάτι που σχετίζεται με τα χαρακτηριστικά της περιοχής (Σχήμα 9.15).

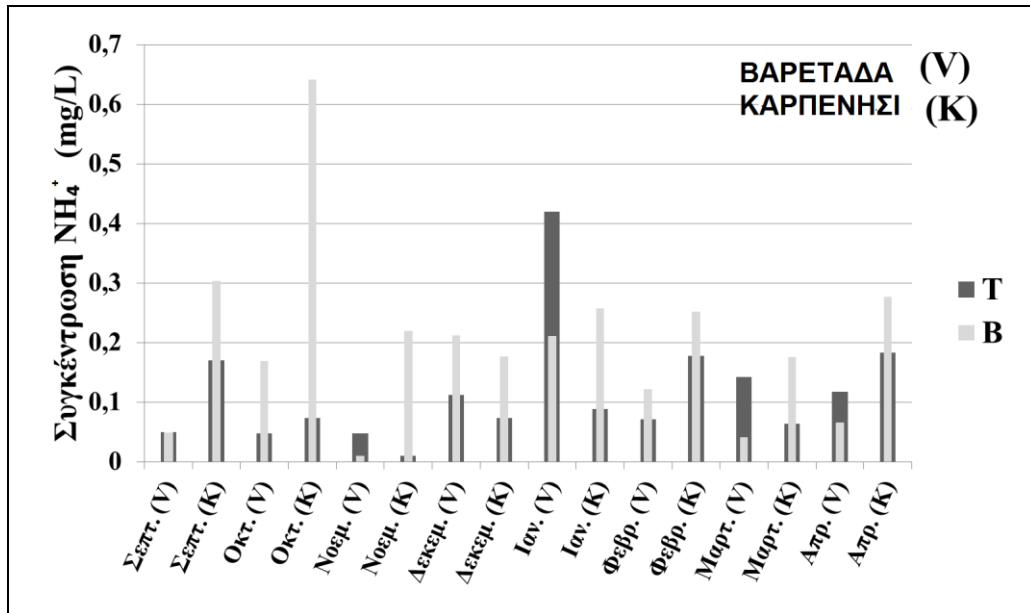


Σχήμα 9.15. Συγκέντρωση Na^+ στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα για όλους τους μήνες δειγματοληψίας (T: διαπερώσα βροχή, B: βρόχινο νερό).

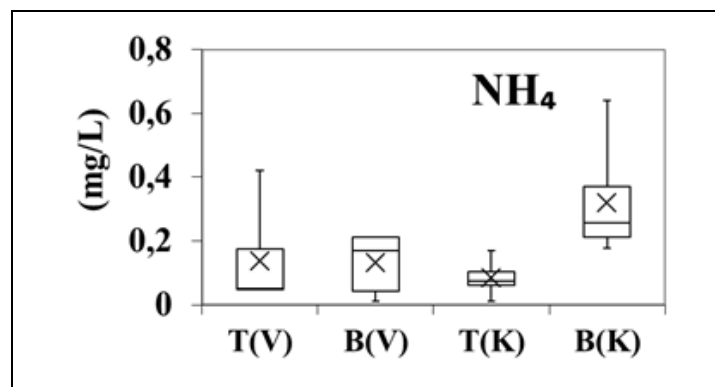


Σχήμα 9.16. Διάγραμμα Whisker για το Na^+ . Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).

Οι ανόργανες μορφές αζώτου μπορούν να απορροφηθούν από την κόμη των δέντρων. Τα NH_4^+ βρέθηκαν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στο βρόχινο νερό σε σχέση με τη διαπερώσα, κάτι που έγινε πιο φανερό στο Καρπενήσι (Σχήμα 9.18).

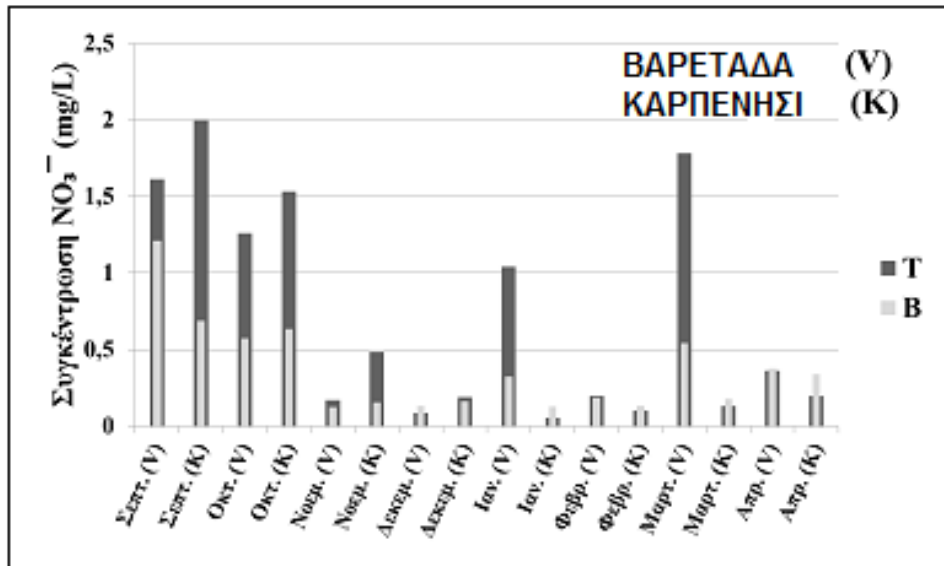


Σχήμα 9.17. Συγκέντρωση NH_4^+ στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα για όλους τους μήνες δειγματοληψίας (T: διαπερώσα βροχή, B: βρόχινο νερό).

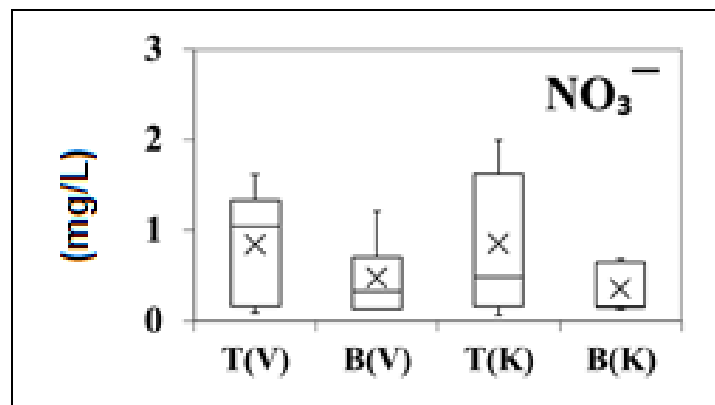


Σχήμα 9.18. Διάγραμμα Whisker για το NH_4^+ . Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιαίες τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).

Οι συγκεντρώσεις NO_3^- είναι παρόμοιες στη διαπερώσα για τις δύο περιοχές (0.8 mg/L για τη Βαρετάδα και 0.9 mg/L για το Καρπενήσι) και υψηλότερες από τις αντίστοιχες στο βρόχινο νερό (0.5 mg/L και 0.4 mg/L) (Σχήμα 9.20).

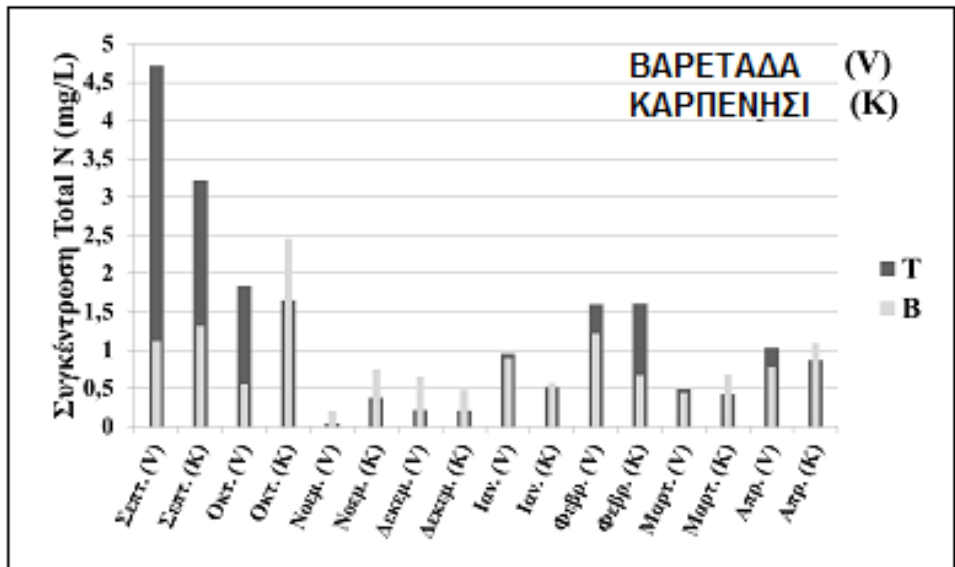


Σχήμα 9.19. Συγκέντρωση NO_3^- στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα για όλους τους μήνες δειγματοληψίας (T: διαπερώσα βροχή, B: βρόχινο νερό).

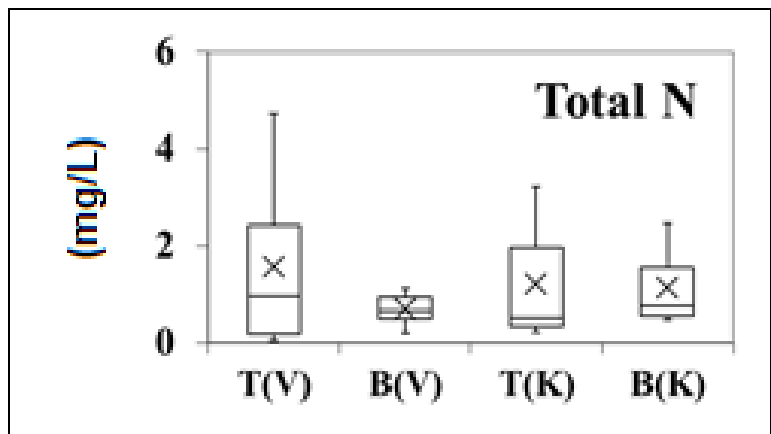


Σχήμα 9.20. Διάγραμμα Whisker για το NO_3^- . Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).

Σε ότι αφορά το ολικό άζωτο, οι μέσες συγκεντρώσεις για το Καρπενήσι είναι παρόμοιες, ενώ στη Βαρετάδα σημειώνεται διαφορά (1.6 mg/L για τη διαπερώσα και 0.7 mg/L για τη βροχή) (Παράρτημα Ι).

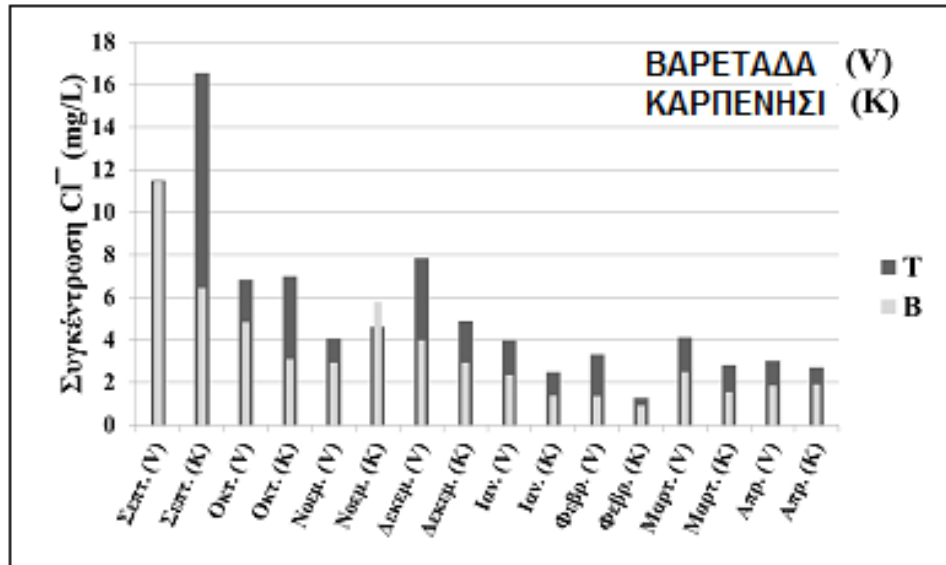


Σχήμα 9.21. Συγκέντρωση Total N στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα για όλους τους μήνες δειγματοληψίας (T: διαπερώσα βροχή, B: βρόχινο νερό).

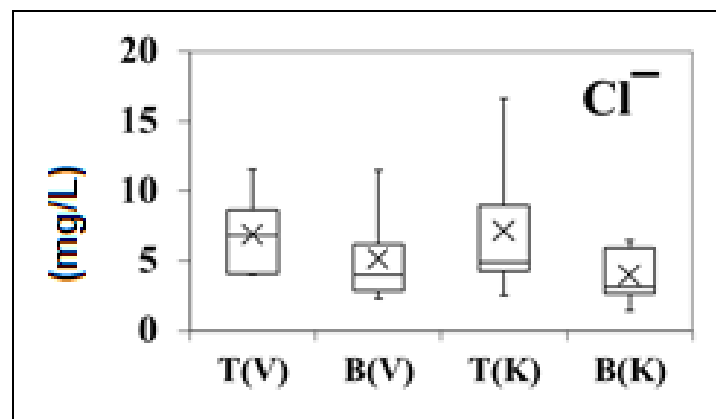


Σχήμα 9.22. Διάγραμμα Whisker για Total N. Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).

Ιόντα όπως τα Cl^- και SO_4^{2-} διαπερνούν μέσα από το φύλλωμα και επομένως εμφανίζονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στη διαπερώσα και για τις δύο περιοχές. Για τα Cl^- οι μέσες συγκεντρώσεις της διαπερώσας είναι 6.8 mg/L για τη Βαρετάδα και 7.1 mg/L για το Καρπενήσι. Στο βρόχινο νερό είναι 5.1 mg/L και 3.9 mg/L αντίστοιχα (Σχήμα 9.24, Παράρτημα Ι).

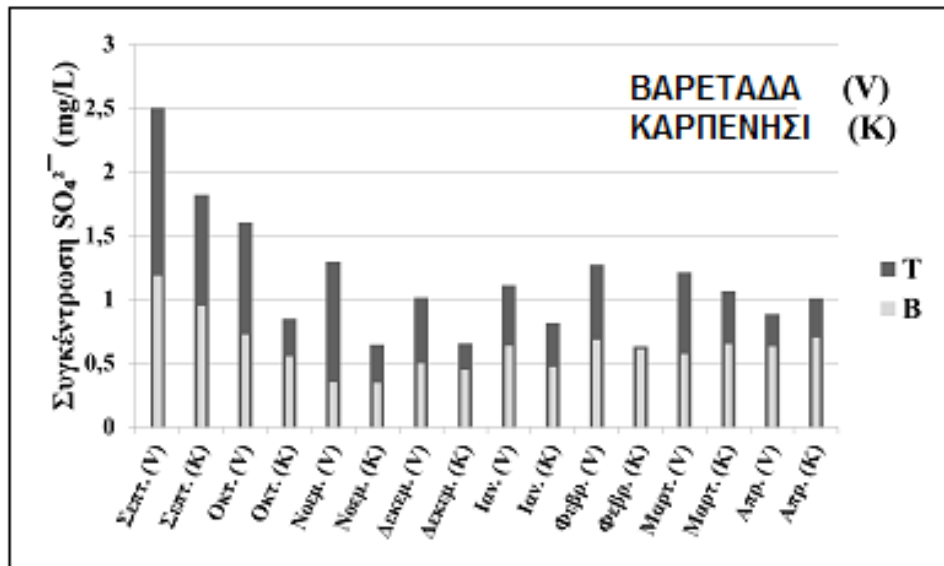


Σχήμα 9.23. Συγκέντρωση Cl^- στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα για όλους τους μήνες δειγματοληψίας (T: διαπερώσα βροχή, B: βρόχινο νερό).

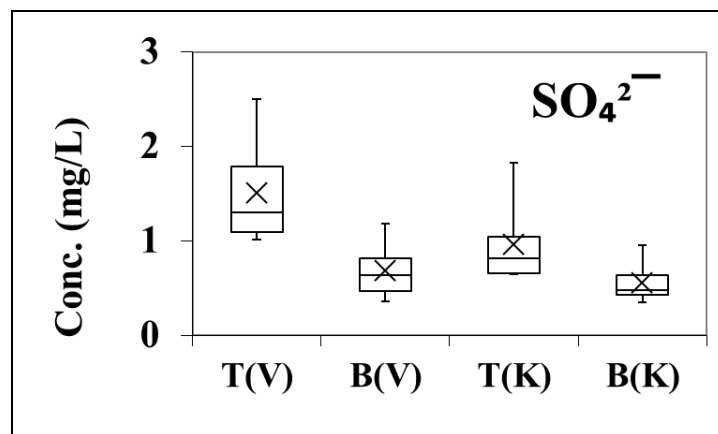


Σχήμα 9.24. Διάγραμμα Whisker για το Cl^- . Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).

Για τα SO_4^{2-} οι συγκεντρώσεις στη διαπερώσα κυμαίνονται μεταξύ 1.0 - 2.5 mg/L για τη Βαρετάδα και 0.7 - 1.8 mg/L για το Καρπενήσι. Στο βρόχινο νερό κυμαίνονται μεταξύ 0.4 - 1.2 mg/L και 0.4 - 1.0 mg/L αντίστοιχα (Σχήμα 9.26).

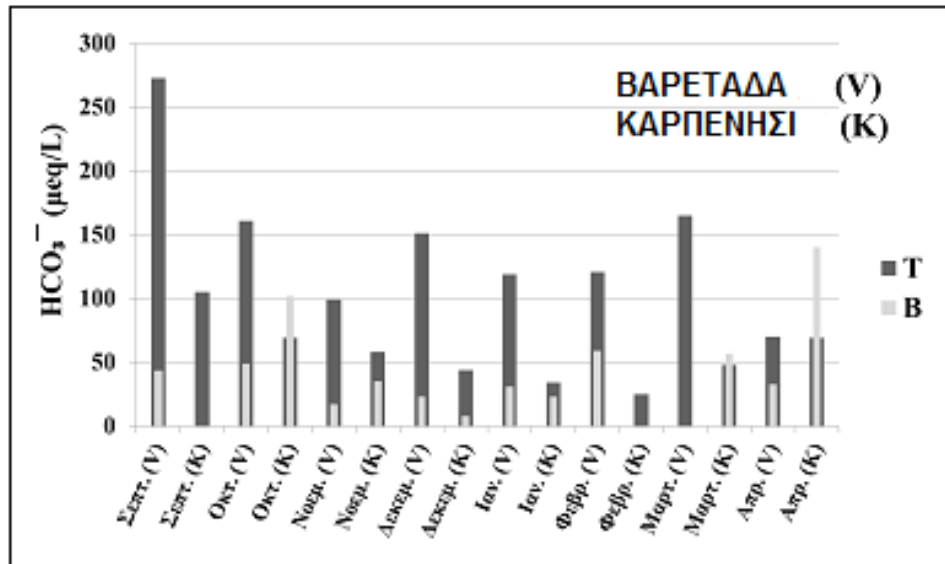


Σχήμα 9.25. Συγκέντρωση SO_4^{2-} στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα για όλους τους μήνες δειγματοληψίας (T: διαπερώσα βροχή, B: βρόχινο νερό).

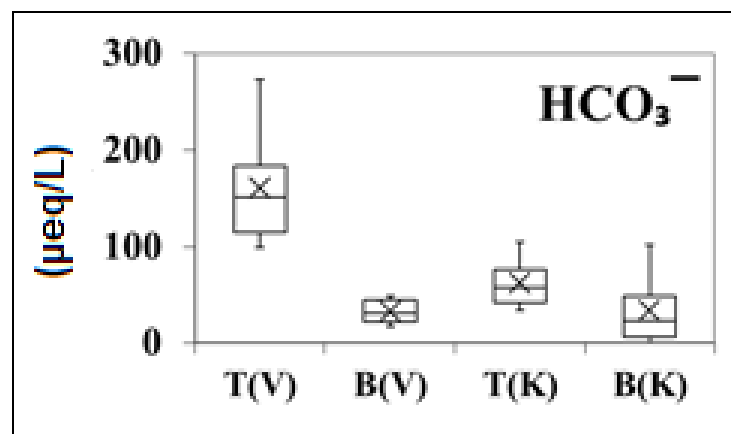


Σχήμα 9.26. Διάγραμμα Whisker για το SO_4^{2-} . Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).

Για τα HCO_3^- τα γραμμοισοδύναμα είναι στη διαπερώσα 161 $\mu\text{eq/L}$ για τη Βαρετάδα και 62 $\mu\text{eq/L}$ για το Καρπενήσι. Στο βρόχινο νερό είναι 33 $\mu\text{eq/L}$ και 34 $\mu\text{eq/L}$ αντίστοιχα (Σχήμα 9.28, Παράρτημα Ι).



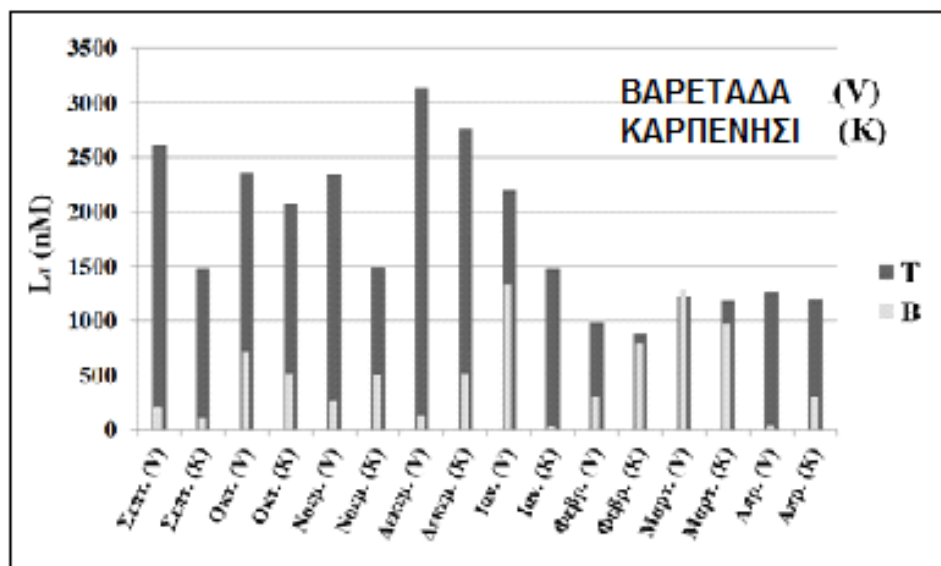
Σχήμα 9.27. Συγκέντρωση HCO_3^- στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα για όλους τους μήνες δειγματοληψίας (T: διαπερώσα βροχή, B: βρόχινο νερό).



Σχήμα 9.28. Διάγραμμα Whisker για το HCO_3^- . Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).

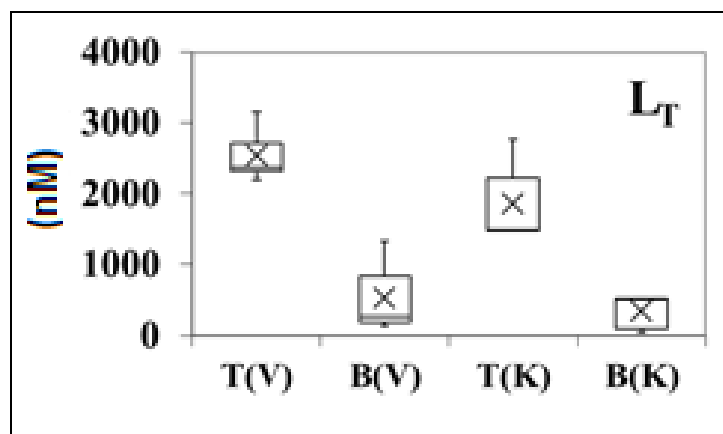
9.4 Συμπλεκτική ικανότητα χαλκού στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα βροχή

Η συμπλεκτική ικανότητα των ιόντων χαλκού παρουσιάζει σημαντικές διαφορές στα δύο είδη βροχής. Σε όλα τα δείγματα η διαπερώσα εμφανίζει υψηλότερες συγκεντρώσεις L_T από τα αντίστοιχα του βρόχινου νερού. Τα δείγματα διαπερώσας της Βαρετάδας έχουν υψηλότερη συμπλεκτική ικανότητα από εκείνα του Καρπενησίου για όλους τους μήνες δειγματοληψιών. Ωστόσο, παρουσιάζονται οι ίδιες εποχικές μεταβολές και στις δύο περιοχές. Οι υψηλότερες τιμές εμφανίζονται τους φθινοπωρινούς μήνες, αλλά η μέγιστη τιμή είναι το μήνα Δεκέμβριο (3143 nM για τη Βαρετάδα και 2762 nM για το Καρπενήσι). Αντίθετα οι μικρότερες τιμές εντοπίζονται το Φεβρουάριο (985 nM για τη Βαρετάδα και 873 nM για το Καρπενήσι) (Σχήμα 9.27).



Σχήμα 9.29. Συγκεντρώσεις της L_T στη διαπερώσα (T) και στο βρόχινο νερό (B) για τις δύο περιοχές δειγματοληψίας.

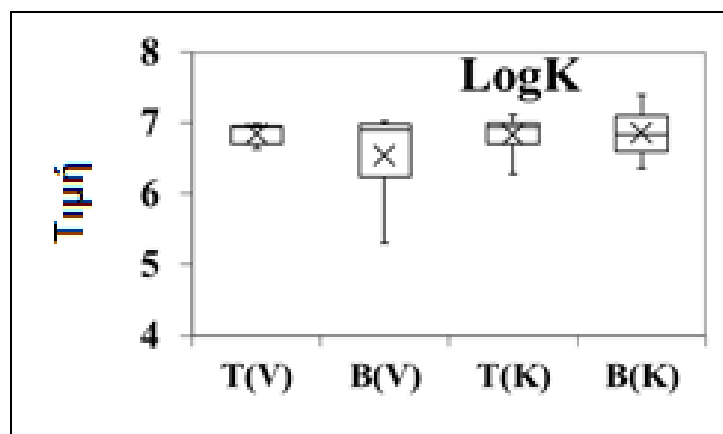
Σε ότι αφορά τα δείγματα του βρόχινου νερού, αυτά δεν παρουσιάζουν παρόμοια εποχική διακύμανση στις δύο περιοχές, όπως καταδεικνύει και το ανωτέρω διάγραμμα.



Σχήμα 9.30. Διάγραμμα Whisker για τη L_T . Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).

Η διάμεσος τιμή των συγκεντρώσεων L_T της διαπερώσας (2362 nM για τη Βαρετάδα και 1483 nM για το Καρπενήσι) είναι σημαντικά υψηλότερη από εκείνη του βρόχινου νερού (258 nM και 498 nM αντίστοιχα) (Σχήμα 9.30; Παράρτημα Ι). Οι συγκεντρώσεις L_T στα δείγματα της διαπερώσας κυμαίνονται μεταξύ 2196 - 3143 nM για τη Βαρετάδα και μεταξύ 1472 - 2762 nM για το Καρπενήσι, και στα δείγματα βρόχινου νερού κυμαίνονται μεταξύ 126 - 1328 nM και 35 - 518 nM αντίστοιχα (Σχήμα 9.30).

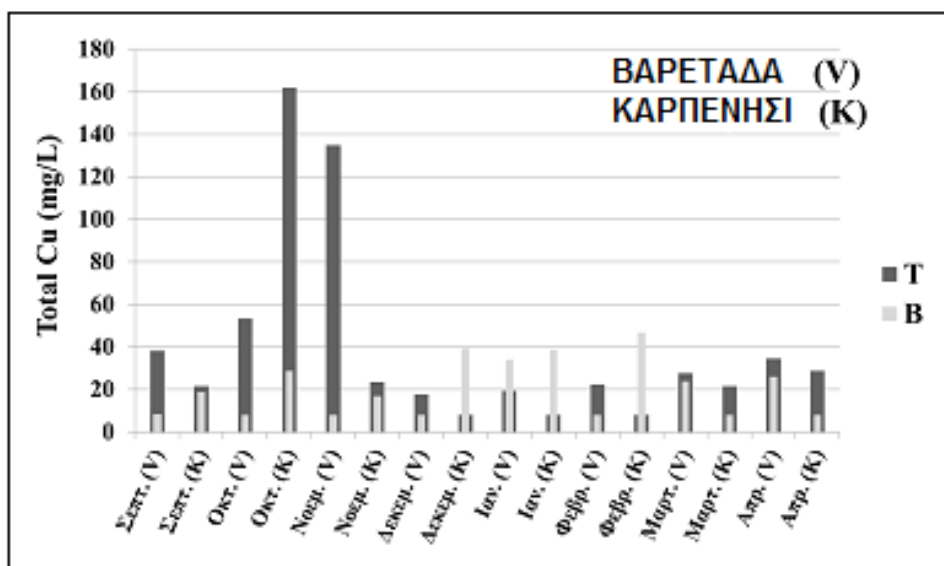
Η σχετική σταθερότητα των συμπλόκων Cu με οργανικούς υποκαταστάτες του βρόχινου νερού μπορεί να εκτιμηθεί από τις τιμές των φαινομενικών σταθερών σχηματισμού ($\log K_{app}$). Οι προσδιοριζόμενες τιμές της φαινόμενης σταθεράς σχηματισμού κυμαίνονται από 6.3 έως 7.1 για τη διαπερώσα βροχή και από 5.3 έως 7.4 για το βρόχινο νερό (Σχήμα 9.31, Παράρτημα Ι).



Σχήμα 9.31. Διάγραμμα Whisker για τη LogK. Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).

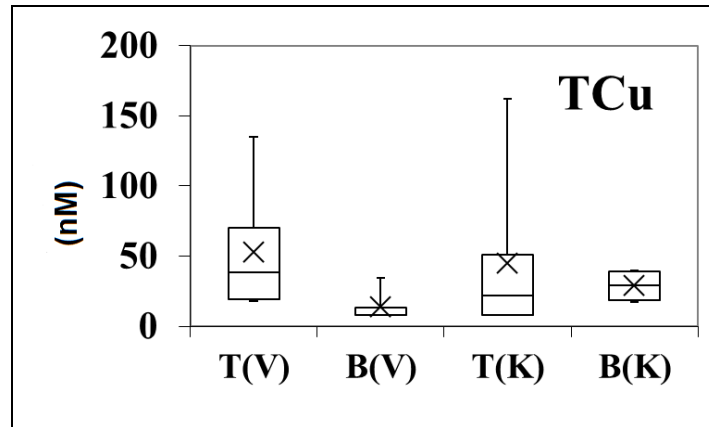
9.5 Ολικός χαλκός στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα βροχή

Οι συγκεντρώσεις του TCu είναι μεγαλύτερες στη διαπερώσα βροχή, με εξαίρεση τους χειμερινούς μήνες στο Καρπενήσι, όπου εμφανίζεται η αντίστροφη εικόνα (Σχήμα 9.32). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις του TCu τον Οκτώβριο και το Νοέμβριο σε Καρπενήσι και Βαρετάδα αντίστοιχα, αποδίδονται στην έκπλυση της ατμόσφαιρας και της κόμης των δέντρων λόγω της έναρξης των βροχοπτώσεων κατά τους φθινοπωρινούς μήνες.



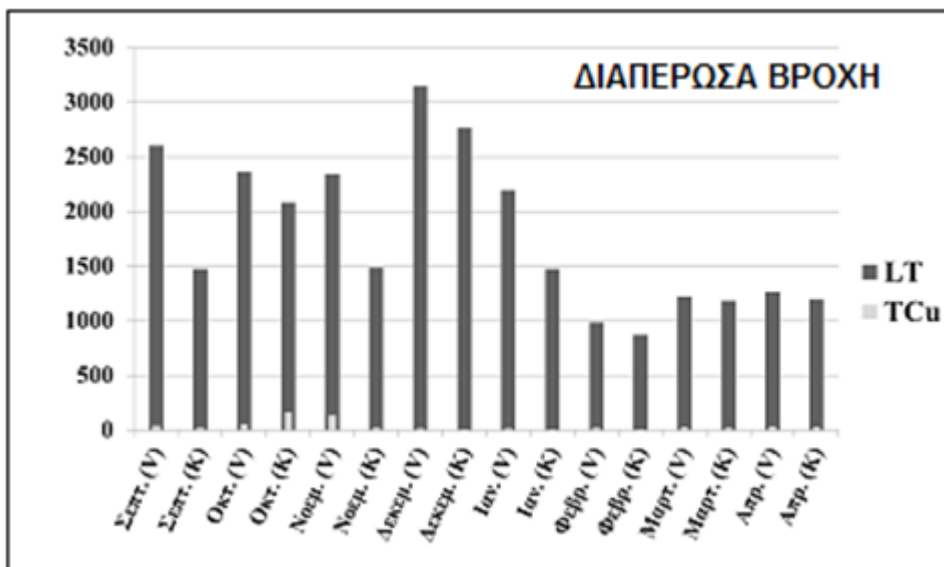
Σχήμα 9.32. Διάγραμμα συγκεντρώσεων του TCu στη διαπερώσα βροχή και στο βρόχινο νερό (T: διαπερώσα βροχή, B: βρόχινο νερό).

Η μέση συγκέντρωση του TCu στη διαπερώσα βροχή είναι 52.8 nM για τη Βαρετάδα T(V) 44.7 nM για το Καρπενήσι T(K). Στο βρόχινο νερό οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις είναι 13.4 nM για B(V) και 28.5 nM για B(K) (Σχήμα 9.33)



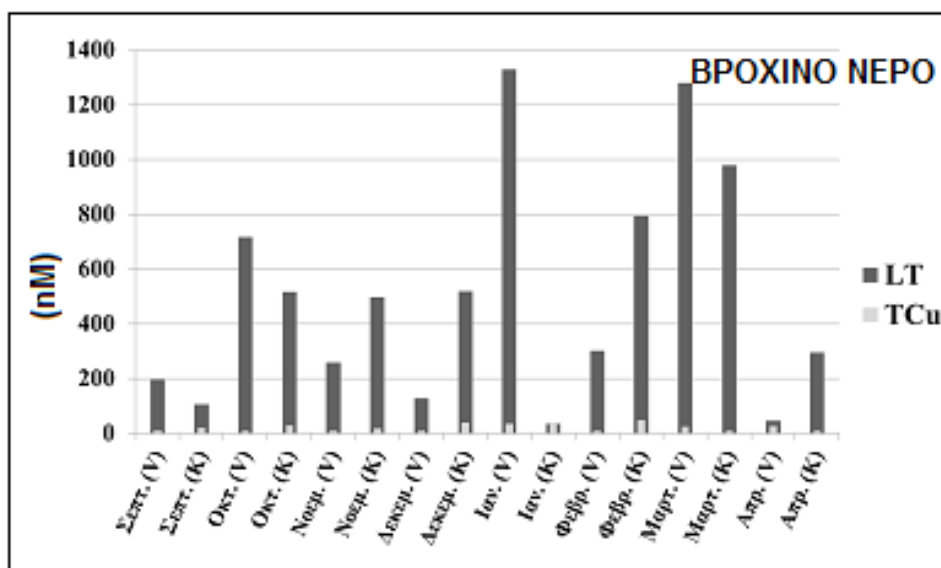
Σχήμα 9.33. Διάγραμμα Whisker για τον TCu. Στο γράφημα αποτυπώνονται η ελάχιστη και η μέγιστη τιμή, η διάμεσος, η μέση τιμή και οι ποσοστιμοριακές τιμές για στάθμη εμπιστοσύνης 20 και 80% (T(V): διαπερώσα βροχή Βαρετάδας, B(V): βρόχινο νερό Βαρετάδας, T(K): διαπερώσα βροχή Καρπενησίου, B(K): βρόχινο νερό Καρπενησίου).

Η μέση συγκέντρωση της L_T στη διαπερώσα βροχή είναι 2529 nM για τη Βαρετάδα και 1853 nM για το Καρπενήσι. Οι μέσες συγκεντρώσεις του TCu είναι 52.8 nM και 44.7 nM αντίστοιχα (Σχήμα 9.34).



Σχήμα 9.34. Διάγραμμα συγκεντρώσεων της L_T και του TCu στα δείγματα της διαπερώσας βροχής.

Αντίστοιχη εικόνα παρουσιάζεται και στο διάγραμμα της L_T και του TCu για το βρόχινο νερό. Η μέση συγκέντρωση της L_T στο βρόχινο νερό είναι 525 nM για τη Βαρετάδα και 335 nM για το Καρπενήσι. Η μέση συγκέντρωση για τον TCu είναι 13.4 nM και 28.5 nM αντίστοιχα (Σχήμα 9.35).



Σχήμα 9.35. Διάγραμμα συγκεντρώσεων της L_T και του TCu στα δείγματα του βρόχινου νερού.

Στις δύο περιοχές μελέτης και σε όλες τις δειγματοληψίες, τόσο στη διαπερώσα βροχή όσο και στο βρόχινο νερό, οι συγκεντρώσεις της L_T ήταν σημαντικά υψηλότερες από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις TCu Αυτό υποδηλώνει την πλήρη σύμπλεξη του Cu τόσο στα δείγματα της διαπερώσας όσο και του βρόχινου νερού.

9.6 Συζήτηση

Η συνηθέστερη μέθοδος για την εκτίμηση της συνεισφοράς των θαλάσσιων αλάτων στην κατακρήμνιση πραγματοποιείται μέσω της σύγκρισης του λόγου Cl^-/Na^+ στο θαλασσινό και το βρόχινο νερό. Το θαλάσσιο αερόλυμα θεωρείται η κυριότερη πηγή των δύο αυτών ιόντων, παρ' όλο που μπορεί αυτά να προέρχονται από άλλες φυσικές και βιομηχανικές πηγές [155]. Οι λόγοι των ιόντων όπως παρουσιάζονται στον πίνακα διαφέρουν σημαντικά σε σχέση με το θαλασσινό νερό, γεγονός που καταδεικνύει ότι η συνεισφορά αλάτων εξαιτίας θαλάσσιου αερολύματος στην κατακρήμνιση των δύο περιοχών είναι μικρή (Πίνακας 9.1).

Πίνακας 9.1. Τιμές λόγων των κυριότερων ιόντων στο βρόχινο νερό και στη διαπερώσα βροχή.

	Cl^-/Na^+	K^+/Na^+	Mg^{2+}/Na^+	Ca^{2+}/Na^+	SO_4^{2-}/Na^+
T(V)	6.81	3.41	0.53	1.94	1.21
B(V)	5.17	0.81	0.21	1.71	1.02
T(K)	3.09	2.64	0.33	1.67	0.75
B(K)	3.17	0.19	0.15	1.02	0.54
Θαλασσινό Νερό(*)	1.8	0.04	0.04	0.1	0.2

*(Orlovic-Leko, 2009)

Έχουν διεξαχθεί κατά το παρελθόν, ορισμένες εργασίες όπου προσδιορίστηκε η συμπλεκτική ικανότητα του χαλκού στο βρόχινο νερό (δεν έχουν βρεθεί αντίστοιχες εργασίες αναφορικά με τη διαπερώσα βροχή). Στον πίνακα που ακολουθεί, παρατίθενται τα αποτελέσματα δύο εξ' αυτών και συγκρίνονται με τα ευρήματα της παρούσας.

Η μία πραγματοποιήθηκε στον ελλαδικό χώρο (Αθήνα, Ελευσίνα, Ηράκλειο και Λιγόρτυνος - Κρήτη) και η άλλη στην Κροατία (Ζάγκρεμπ και Σίμπενικ).

Παρατηρούμε ότι οι συγκεντρώσεις L_T στη διαπερώσα βροχή που προσδιορίζονται για πρώτη φορά στην τρέχουσα εργασία είναι μεγαλύτερες από αυτές του βρόχινου νερού στο σύνολο των περιοχών που παρατίθενται παρακάτω (Πίνακας 9.2). Φαίνεται πως το φύλλωμα των δέντρων παρέχει οργανική ύλη που δρα επικουρικά στο διαλυτό οργανικό απόθεμα του βρόχινου νερού, αυξάνοντας τους υποκαταστάτες που μπορούν να συμπλέξουν ιόντα Cu.

Σε ότι αφορά το βρόχινο νερό οι υψηλότερες μέσες συγκεντρώσεις L_T εντοπίζονται κατά σειρά στη Λιγόρτυνο Κρήτης (809 nM), στην Ελευσίνα (781 nM) και στην Αθήνα (620 nM). Αυτό υποδηλώνει τη σημαντική συνεισφορά της χερσαίας οργανικής ύλης στη σύμπλεξη των ιόντων Cu, είτε αυτή προέρχεται από φυσική λόγω αγροτικών δραστηριοτήτων (βλ. Λιγόρτυνος) είτε από ανθρωπογενή προέλευση (βλ. Ελευσίνα, Αθήνα). Στη συνέχεια ακολουθεί η Βαρετάδα (525 nM), ενώ έπονται το Ηράκλειο (393 nM) και το Σίμπενικ (385 nM) που η σύσταση του βρόχινου νερού επηρεάζεται καθοριστικά από το θαλάσσιο αερόλυμα, καθώς είναι και οι δύο περιοχές παραθαλάσσιες. Οι σχετικά μικρές τιμές L_T σε αυτές τις δύο περιοχές μας οδηγούν στην εκτίμηση ότι η θαλάσσιας προέλευσης οργανική ύλη δε συνεισφέρει σημαντικά στη σύμπλεξη των ιόντων Cu. Ακόμα μικρότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται στο Καρπενήσι (335 nM) και στο Ζάγκρεμπ (175 nM).

Πίνακας 9.2. Σύγκριση των συγκεντρώσεων L_T της παρούσας εργασίας με άλλες (μέσα σε παρένθεση το εύρος των συγκεντρώσεων).

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΤΥΠΟΣ ΒΡΟΧΗΣ	L_T (nM)	ΑΝΑΦΟΡΑ
ΑΘΗΝΑ	ΒΡΟΧΙΝΟ ΝΕΡΟ	620 (250 – 1101)	Karavoltsos et al., 2013 [4]
ΕΛΕΥΣΙΝΑ	ΒΡΟΧΙΝΟ ΝΕΡΟ	781 (372 – 1880)	Karavoltsos et al., 2013
ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΒΡΟΧΙΝΟ ΝΕΡΟ	393 (67 – 918)	Karavoltsos et al., 2013
ΛΙΓΟΡΤΥΝΟΣ	ΒΡΟΧΙΝΟ ΝΕΡΟ	809 (649 – 1119)	Karavoltsos et al., 2013
ΖΑΓΚΡΕΜΠ (ΚΡΟΑΤΙΑ)	ΒΡΟΧΙΝΟ ΝΕΡΟ	175 (10 – 586)	Orlovic – Leko et al., 2009
ΣΙΜΠΕΝΙΚ (ΚΡΟΑΤΙΑ)	ΒΡΟΧΙΝΟ ΝΕΡΟ	385 (66 – 1400)	Orlovic – Leko et al., 2009
ΒΑΡΕΤΑΔΑ	ΔΙΑΠΕΡΩΣΑ ΒΡΟΧΗ	2529 (2196 – 3143)	ΠΑΡΟΥΣΑ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΒΑΡΕΤΑΔΑ	ΒΡΟΧΙΝΟ ΝΕΡΟ	525 (126 – 1328)	ΠΑΡΟΥΣΑ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΚΑΡΠΕΝΗΣΙ	ΔΙΑΠΕΡΩΣΑ ΒΡΟΧΗ	1854 (1472 – 2762)	ΠΑΡΟΥΣΑ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΚΑΡΠΕΝΗΣΙ	ΒΡΟΧΙΝΟ ΝΕΡΟ	335 (35 – 518)	ΠΑΡΟΥΣΑ ΕΡΓΑΣΙΑ

Πληροφορίες για την προέλευση και τα χαρακτηριστικά των οργανικών υποκαταστατών μπορούν να εξαχθούν από την κανονικοποίηση των συγκεντρώσεων L_T προς τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις TOC (L_T/TOC). Στον πίνακα 9.3 συγκρίνονται οι κανονικοποιημένες τιμές των περιοχών δειγματοληψίας της παρούσας εργασίας με τις περιοχές των εργασιών που προαναφέρθηκαν. Οι μέσοι λόγοι L_T/TOC στη διαπερώσα βροχή είναι συγκρίσιμοι για τις δύο περιοχές καθώς υπολογίστηκαν $190 \text{ nM Cu} / \text{mg C}$ για τη Βαρετάδα και $188.6 \text{ nM Cu} / \text{mg C}$ για το Καρπενήσι. Οι αντίστοιχοι λόγοι για το βρόχινο νερό στις δύο περιοχές είναι $183.1 \text{ nM Cu} / \text{mg C}$ και $111.2 \text{ nM Cu} / \text{mg C}$. Ο μέσος λόγος L_T/TOC στη διαπερώσα βροχή είναι μεγαλύτερος από αυτόν του βρόχινου νερού και στις δύο περιοχές δειγματοληψίας της παρούσας εργασίας. Η υψηλότερη τιμή του λόγου L_T/TOC υποδηλώνει πλουσιότερο οργανικό υλικό σε υποκαταστάτες χαλκού. Η διαφορά του λόγου L_T/TOC μεταξύ της διαπερώσας και του βρόχινου νερού που εντοπίζεται στο Καρπενήσι, δεν παρατηρείται και στη Βαρετάδα. Ο λόγος L_T/TOC στο βρόχινο νερό της Βαρετάδας (183.1) είναι συγκρίσιμος με τους αντίστοιχους στο Σίμπενικ της Κροατίας (216.3) και στο Ηράκλειο (218.3). Οι τιμές αυτές παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές από εκείνες του Ζάγκρεμπ (115.7) και του Καρπενησίου (111.2) που είναι σημαντικά μικρότερες κυρίως λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων της L_T .

Πίνακας 9.3. Σύγκριση των κανονικοποιημένων συγκεντρώσεων L_T προς τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις TOC της παρούσας εργασίας με άλλες εργασίες.

ΠΕΡΙΟΧΗ	ΤΥΠΟΣ ΒΡΟΧΗΣ	L_T/TOC (nM Cu/mg C)	ΑΝΑΦΟΡΑ
ΑΘΗΝΑ	ΒΡΟΧΙΝΟ ΝΕΡΟ	387.5	Karavoltsos et al., 2013
ΕΛΕΥΣΙΝΑ	ΒΡΟΧΙΝΟ ΝΕΡΟ	278.9	Karavoltsos et al., 2013
ΗΡΑΚΛΕΙΟ	ΒΡΟΧΙΝΟ ΝΕΡΟ	218.3	Karavoltsos et al., 2013
ΛΙΓΟΡΤΥΝΟΣ	ΒΡΟΧΙΝΟ ΝΕΡΟ	446.6	Karavoltsos et al., 2013
ΖΑΓΚΡΕΜΠ (ΚΡΟΑΤΙΑ)	ΒΡΟΧΙΝΟ ΝΕΡΟ	115.7	Orlovic – Leko et al., 2009
ΣΙΜΠΕΝΙΚ (ΚΡΟΑΤΙΑ)	ΒΡΟΧΙΝΟ ΝΕΡΟ	216.3	Orlovic – Leko et al., 2009
ΒΑΡΕΤΑΔΑ	ΔΙΑΠΕΡΩΣΑ ΒΡΟΧΗ	190	ΠΑΡΟΥΣΑ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΒΑΡΕΤΑΔΑ	ΒΡΟΧΙΝΟ ΝΕΡΟ	183.1	ΠΑΡΟΥΣΑ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΚΑΡΠΕΝΗΣΙ	ΔΙΑΠΕΡΩΣΑ ΒΡΟΧΗ	188.6	ΠΑΡΟΥΣΑ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΚΑΡΠΕΝΗΣΙ	ΒΡΟΧΙΝΟ ΝΕΡΟ	111.2	ΠΑΡΟΥΣΑ ΕΡΓΑΣΙΑ

9.6.1 Συσχετίσεις παραμέτρων

Υπάρχουν σημαντικές διαφορές μεταξύ της διαπερώσας βροχής και του βρόχινου νερού, ως προς τον αριθμό των θετικών συσχετίσεων μεταξύ των παραμέτρων που εξετάστηκαν. Ωστόσο, ένα κοινό στοιχείο μεταξύ των δύο ειδών βροχής είναι η απουσία θετικής συσχέτισης των συγκεντρώσεων της L_T με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις κάποιας από τις υπόλοιπες παραμέτρους (Παράρτημα II).

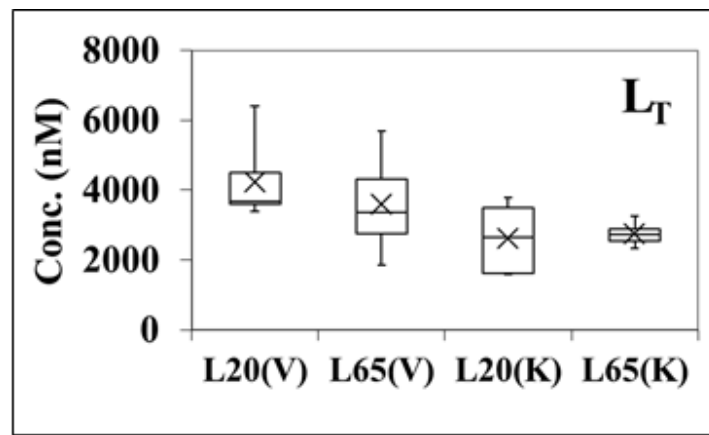
Στη διαπερώσα βροχή διαπιστώνεται θετική συσχέτιση μεταξύ της αγωγιμότητας και των κύριων ιόντων, με μοναδική εξαίρεση τις δύο μορφές του ανόργανου N (NH_4^+ και NO_3^-). Συγκεκριμένα, οι μεγαλύτερες συσχετίσεις εντοπίζονται μεταξύ της αγωγιμότητας και των ιόντων Ca^{2+} ($R=0.981$), Mg^{2+} ($R=0.990$), K^+ ($R=0.912$), Na^+ ($R=0.908$), SO_4^{2-} ($R=0.922$) (Παράρτημα II). Τα κύρια ιόντα του βρόχινου νερού είτε διαπερνούν μέσα από το φύλλωμα είτε εμπλουτίζονται στη διαπερώσα εξαιτίας της αλληλεπίδρασης των σταγόνων της βροχής με τους ιστούς των φύλλων. Αντίθετα τα αμμωνιακά ιόντα – NH_4^+ και τα νιτρικά ιόντα - NO_3^- μπορούν να απορροφηθούν από το φύλλωμα των δέντρων και δεν εμφανίζονται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στη διαπερώσα. Σημαντική θετική συσχέτιση εμφανίζουν μεταξύ τους όλα τα κατιόντα. Οι μεγαλύτερες εντοπίζονται μεταξύ Ca^{2+} και Mg^{2+} ($R=0.991$), Ca^{2+} και Na^+ ($R=0.936$). Τέλος παρουσιάζεται συσχέτιση μεταξύ του TOC και της αγωγιμότητας ($R = 0.879$) (Παράρτημα II – Πίνακας 1).

Στο βρόχινο νερό παρατηρείται μικρότερος αριθμός συσχετίσεων και αυτές περιορίζονται μεταξύ των κύριων ιόντων της βροχής ανοιχτού πεδίου και της αγωγιμότητας. Η σημαντικότερη συσχέτιση εμφανίζεται μεταξύ των NO_3^- και των SO_4^{2-} ($R=0.825$) (Παράρτημα II – Πίνακας 2).

9.6.2 Λυσιμέτρα

Οι συγκεντρώσεις L_T προσδιορίστηκαν στα δείγματα νερού που συλλέχθηκαν με τη χρήση λυσιμέτρων σε βάθος 20 cm και 65 cm. Οι συγκεντρώσεις είναι μεγαλύτερες τόσο σε σύγκριση με τη διαπερώσα βροχή όσο και με το βρόχινο νερό.

Στη Βαρετάδα η μέση τιμή των συγκεντρώσεων L_T των δειγμάτων σε βάθος 20 cm είναι 4223 nM και σε βάθος 65 cm 3574 nM. Οι συγκεντρώσεις είναι σημαντικά υψηλότερες από αυτές της διαπερώσας (2529 nM) και του βρόχινου νερού (525 nM).



Σχήμα 9.36. Διάγραμμα Whisker για τις συγκεντρώσεις L_T στα λυσιμέτρα (L20(V): λυσιμέτρο σε βάθος 20 cm στη Βαρετάδα, L65(V): λυσιμέτρο σε βάθος 65 cm στη Βαρετάδα, L20(K): λυσιμέτρο σε βάθος 20 cm στο Καρπενήσι, L65(K): λυσιμέτρο σε βάθος 65 cm στο Καρπενήσι).

Ομοίως και για το Καρπενήσι όπου η μέση συγκέντρωση της L_T των δειγμάτων σε βάθος 20 cm είναι 2612 nM και σε βάθος 65 cm 2733 nM. Οι αντίστοιχες μέσες συγκεντρώσεις στη διαπερώσα βροχή και στο βρόχινο νερό είναι 1854 nM και 335 nM (Παράρτημα III).

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα (TOC) στο έδαφος, κυρίως λόγω της παρουσίας οργανικού υλικού στο δασικό τάπητα, έχουν μια σημαντική συνεισφορά στην αύξηση της L_T στα εδαφικά διαλύματα. Είναι γνωστό πως η διαπερώσα βροχή και η κορμοροή αποτελούν σημαντικές πηγές οργανικού υλικού στο δασικό έδαφος. Τα ελεύθερα ιόντα μετάλλων ή τα ανόργανα σύμπλοκά τους μπορούν εύκολα να απορροφηθούν σε σωματιδιακή μορφή σε αντίθεση με τα οργανομεταλλικά σύμπλοκα που διατηρούνται στη διαλυτή τους μορφή. Επομένως, σημαντικό μέρος της οργανικής

ύλης βρίσκεται στο νερό της ανώτερης εδαφικής ζώνης με τη μορφή οργανομεταλλικών συμπλόκων. Ωστόσο, οι διαφορές μεταξύ των συγκεντρώσεων οφείλονται σε μια σειρά παραγόντων, καθώς η σύσταση του νερού των λυσιμέτρων επηρεάζεται σημαντικά από τη χημεία του εδάφους.

9.6.3 Επιφανειακή Απορροή

Δείγματα επιφανειακής απορροής συλλέχθηκαν μόνο από την περιοχή του Καρπενησίου και σε αυτά μετρήθηκαν οι παράμετροι L_T , TOC και IC. Σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις της L_T είναι μικρότερες από αυτές της διαπερώσας βροχής και μεγαλύτερες από του βρόχινου νερού. Η μέση συγκέντρωση των δειγμάτων επιφανειακής απορροής είναι 1633 nM (1048 - 2211 nM), ενώ για τη διαπερώσα βροχή 1854 nM (1472 – 2762 nM) και για το βρόχινο νερό 335 nM (35 – 518 nM) (Παραρτήματα I και III). Οι ενδιάμεσες συγκεντρώσεις στην απορροή οφείλονται στο γεγονός ότι τα ύδατα αποτελούνται και από τα δύο είδη βροχής καθώς το μεγαλύτερο μέρος των υγρών κατακρημνίσεων οδηγείται στη λεκάνη απορροής.

Όμοια οι συγκεντρώσεις του TOC που προσδιορίστηκαν στα δείγματα απορροής είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στη διαπερώσα βροχή και μεγαλύτερες από εκείνες του βρόχινου νερού. Τα εύρη των συγκεντρώσεων στην απορροή είναι 1.8 – 6.9 mg/L, στη διαπερώσα 3.4 – 15.5 mg/L και στο βρόχινο νερό 1.6 – 5.5 mg/L (Παραρτήματα I και III).

Τέλος για τον IC, τα επίπεδα συγκεντρώσεων στην επιφανειακή απορροή είναι αρκετά υψηλότερα σε όλους τους μήνες της δειγματοληψίας συγκριτικά με τη διαπερώσα βροχή και το βρόχινο νερό. Το εύρος των συγκεντρώσεων είναι 9.1 – 37.7 mg/L παρουσιάζοντας σημαντικές διαφορές με τους δύο τύπους βροχής, αφού τα αντίστοιχα εύρη συγκεντρώσεων IC στη διαπερώσα ήταν 0.9 – 6.4 mg/L και στο βρόχινο νερό ανοιχτού πεδίου 0.2 – 5.8 mg/L (Παράρτημα III).

9.7 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις L_T σε δείγματα διαπερώσας βροχής και βρόχινου νερού που συλλέχθηκαν από τη Βαρετάδα Αμφιλοχίας και το Καρπενήσι, τη χρονική περίοδο Σεπτέμβριος 2013 – Απρίλιος 2014. Σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις της L_T προσδιορίζονται στη διαπερώσα βροχή σε σύγκριση με το βρόχινο νερό και στις δύο περιοχές δειγματοληψίας. Όμοια διακύμανση με εκείνη της L_T εμφανίζει και ο ΤΟC, με τις συγκεντρώσεις του στη διαπερώσα να είναι εμφανώς μεγαλύτερες λόγω της έκπλυσης της βλάστησης. Ως αποτέλεσμα σημαντική είναι η επίδραση της κόμης των δέντρων στον εμπλουτισμό του βρόχινου νερού με υποκαταστάτες ιόντων χαλκού, κυρίως λόγω της ύπαρξης επιπρόσθετου οργανικού υλικού στο βρόχινο νερό λόγω της έκπλυσης των φύλλων.

Η μέση συγκέντρωση L_T στη διαπερώσα βροχή είναι υψηλότερη στη Βαρετάδα, συγκριτικά με την αντίστοιχη στο Καρπενήσι. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στο είδος και στην πυκνότητα της βλάστησης των δύο περιοχών αλλά και στο μεγαλύτερο υψόμετρο του Καρπενησίου που το καθιστά αποκλεισμένο από πηγές DOC που σχετίζονται με ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Ο λόγος της μέσης συγκέντρωσης L_T στη διαπερώσα βροχή προς την αντίστοιχη του βρόχινου νερού στη Βαρετάδα υπολογίστηκε 3.79, που αντιστοιχεί σε εμπλουτισμό κατά 379% σε υποκαταστάτες χαλκού. Ο ίδιος λόγος στο Καρπενήσι ήταν 3.14 (εμπλουτισμός κατά 314%). Αυτό καταδεικνύει τη σημαντική επίδραση της βλάστησης στον εμπλουτισμό του βρόχινου νερού με οργανικούς υποκαταστάτες χαλκού. Σε ότι αφορά τη διαπερώσα, η μέση συγκέντρωση της L_T στη Βαρετάδα ήταν κατά 23% μεγαλύτερη από αυτή του Καρπενησίου, ενώ όσον αφορά το βρόχινο νερό η μέση συγκέντρωση της L_T στη Βαρετάδα προσδιορίστηκε κατά 12% υψηλότερη (Παράρτημα Ι).

Στα δείγματα της διαπερώσας βροχής και του βρόχινου νερού των δύο περιοχών δεν παρουσιάζονται εμφανείς εποχιακές μεταβολές. Η μέγιστη συγκέντρωση L_T στη διαπερώσα διαπιστώνεται το μήνα Δεκέμβριο και για τις δύο περιοχές δειγματοληψίας. Ωστόσο εμφανίζεται μια σχετική ελάττωση των συγκεντρώσεων L_T τους εαρινούς μήνες (Σχήμα 9.27).

Οι συγκεντρώσεις της L_T είναι σημαντικά μεγαλύτερες από αυτές του TCu καθ' όλη την περίοδο της δειγματοληψίας τόσο στη διαπερώσα βροχή (Σχήμα 9.30) όσο και στο βρόχινο νερό (Σχήμα 9.31). Το γεγονός αυτό φανερώνει ότι όλη η ποσότητα του χαλκού στα δείγματα και των δύο περιοχών βρίσκεται πλήρως συμπλεγμένη. Επίσης σημαντικά υψηλότερες είναι οι συγκεντρώσεις του TCu στη διαπερώσα βροχή σε σχέση με το βρόχινο νερό και στις δύο περιοχές δειγματοληψίας (Παράρτημα Ι).

Ένα επιπλέον στοιχείο που παρατηρείται είναι η διαφοροποίηση στις συγκεντρώσεις των κύριων ιόντων της διαπερώσας βροχής και του βρόχινου νερού. Σημαντικός εμπλουτισμός των ιόντων Ca^{2+} , K^+ , HCO_3^- παρουσιάζεται στη διαπερώσα και των δύο περιοχών καθώς επίσης και για τα Cl^- στη διαπερώσα της Βαρετάδας. Οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα στην κόμη όπως η έκπλυση των φύλλων και η αλληλεπίδραση των σταγόνων της βροχής με τους ιστούς των φύλλων, αποτελούν την κύρια αιτία αυτού του εμπλουτισμού. Το γεγονός αυτό αποτυπώνεται και στα επίπεδα της αγωγιμότητας μεταξύ των δύο ειδών βροχής, όπου αυτά της διαπερώσας είναι αισθητά υψηλότερα. Το αποτέλεσμα είναι να τροποποιείται η χημική σύσταση της κατακρήμνισης που φτάνει στο έδαφος. Χαρακτηριστικό είναι ότι ελαφρώς ελαττώνεται η οξύτητα της διαπερώσας σε σύγκριση με το βρόχινο νερό.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: Ι Μετρήσεις στη διαπερώσα βροχή και στο βρόχινο νερό για Βαρετάδα και Καρπενήσι.

	T(V)			B(V)			T(K)			B(K)		
	M.O. ± Τυπική Απόκλιση	Διάμεσος	P80 %	M.O. ± Τυπική Απόκλιση	Διάμεσος	P80 %	M.O. ± Τυπική Απόκλιση	Διάμεσος	P80 %	M.O. ± Τυπική Απόκλιση	Διάμεσος	P80 %
L_T (nM)	2529 ± 678	2361	2711	525 ± 456	258	838	1853 ± 525	1483	2216	335 ± 283	498	517
Log K	6.84 ± 0.67	6.93	6.95	6.53 ± 0.60	6.90	6.97	6.82 ± 0.56	6.94	6.98	6.85 ± 0.34	6.83	7.10
pH	6.3 ± 0.3	6.3	6.5	6.1 ± 0.4	6.1	6.2	6.2 ± 0.3	6.1	6.4	6.2 ± 0.5	6.2	6.5
Αγωγιμότητα (μS/cm)	55 ± 28	37	75	20 ± 7	17	24	29 ± 15	21	40	17 ± 5	14	21
TOC (mg/L)	11.7 ± 4.9	8.1	17.9	2.8 ± 4.0	2.3	3.4	8.5 ± 4.1	6.2	12.6	3.2 ± 3.7	2.2	4.7
IC (mg/L)	3.9 ± 2.0	4.6	5.0	3.9 ± 2.0	4.1	5.5	2.1 ± 1.9	1.4	2.7	2.8 ± 1.9	3.0	4.8
Ca²⁺ (mg/L)	3.7 ± 2.5	1.5	5.7	1.4 ± 0.6	1.0	1.9	1.7 ± 0.9	1.0	2.5	0.7 ± 0.7	0.6	0.8
Mg²⁺ (mg/L)	0.7 ± 0.5	0.4	1.1	0.2 ± 0.1	0.2	0.3	0.4 ± 0.2	0.3	0.5	0.1 ± 0.0	0.1	0.1
K⁺ (mg/L)	5.9 ± 2.2	5.6	7.6	0.3 ± 0.1	0.2	0.3	3.4 ± 2.3	2.0	4.7	0.5 ± 0.3	0.7	0.7
Na⁺ (mg/L)	2.0 ± 1.0	1.3	2.7	1.2 ± 0.5	0.9	1.7	0.9 ± 0.2	0.8	1.0	0.6 ± 0.2	0.6	0.9
NH₄⁺ (mg/L)	0.1 ± 0.1	0.1	0.2	0.1 ± 0.1	0.2	0.2	0.1 ± 0.1	0.1	0.1	0.3 ± 0.1	0.3	0.4
NO₃⁻ (mg/L)	0.8 ± 0.6	1.0	1.3	0.5 ± 0.3	0.3	0.7	0.9 ± 0.7	0.5	1.6	0.4 ± 0.2	0.2	0.6
Total N (mg/L)	1.6 ± 1.3	1.0	2.4	0.7 ± 0.3	0.7	1.0	1.2 ± 0.9	0.5	2.0	1.1 ± 0.6	0.8	1.5
Cl⁻ (mg/L)	6.8 ± 2.6	6.8	8.6	5.1 ± 2.9	4.0	6.1	7.1 ± 4.3	4.9	8.9	3.9 ± 1.8	3.1	5.9
SO₄²⁻ (mg/L)	1.5 ± 0.5	1.3	1.8	0.7 ± 0.2	0.6	0.8	1.0 ± 0.4	0.8	1.0	0.6 ± 0.2	0.5	0.6
HCO₃⁻ (μεq/L)	160 ± 54	151	183	33 ± 17	31	44	62 ± 22	58	76	34 ± 45	23	48
Total Cu (nM)	52.8 ± 34.2	38.3	69.8	13.4 ± 34.1	8.2	13.4	44.7 ± 34.1	21.7	51.2	28.5 ± 34.0	28.8	38.9

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: II Ανάλυση συσχετίσεων μεταξύ των παραμέτρων για τη διαπερώσα βροχή και το βρόχινο νερό.

Πίνακας 1. Ανάλυση συσχετίσεων στη διαπερώσα βροχή (συντελεστές Pearson).

	L _T	pH	Αγωγι- μότητα	TOC	IC	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Total N	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Total Cu
L _T	1															
pH	-0.182	1														
Αγωγιμό- τητα	0.405	0.211	1													
TOC	0.408	0.439	0.879*	1												
IC	0.144	-0.252	0.469	0.293	1											
Ca ²⁺	0.317	0.200	0.981	0.888	0.511	1										
Mg ²⁺	0.394	0.166	0.990	0.873	0.491	0.991	1									
K ⁺	0.485	0.290	0.912	0.822	0.258	0.833	0.874	1								
Na ⁺	0.285	0.231	0.908	0.744	0.599	0.936	0.914	0.726	1							
NH ₄ ⁺	-0.085	-0.087	-0.114	-0.285	0.212	-0.190	-0.174	-0.010	-0.150	1						
NO ₃ ⁻	0.113	0.163	0.619	-0.586	-0.140	0.573	0.575	0.666	0.482	0.148	1					
Total N	0.047	0.209	0.881	0.808	0.338	0.884	0.875	0.765	0.776	-0.014	0.628	1				
Cl ⁻	0.388	0.202	0.726	0.665	-0.047	0.634	0.696	0.867	0.463	-0.066	0.700	0.687	1			
SO ₄ ²⁻	0.258	0.393	0.922	0.844	0.381	0.910	0.913	0.858	0.890	-0.069	0.616	0.802	0.699	1		
HCO ₃ ⁻	0.445	0.128	0.845	0.644	0.509	0.823	0.822	0.780	0.868	-0.032	0.572	0.596	0.525	0.846	1	
Total Cu	0.522	0.525	0.092	0.255	0.305	0.073	0.050	0.141	0.033	-0.265	0.240	0.014	0.093	0.077	0.054	1

* P<0.01, N=16, R>0.684

Πίνακας 2. Ανάλυση συσχετίσεων στο βρόχινο νερό (συντελεστές Pearson).

	L _T	pH	Αγωγι- μότητα	TOC	IC	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	Total N	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Total Cu
L _T	1															
pH	-0.435	1														
Αγωγι- μότητα	-0.259	0.553	1													
TOC	-0.144	0.062	0.377	1												
IC	0.002	-0.121	0.148	0.614	1											
Ca ²⁺	-0.199	0.504	0.805*	0.320	0.217	1										
Mg ²⁺	-0.257	0.303	0.791	0.057	0.138	0.800	1									
K ⁺	-0.246	0.289	0.534	0.343	0.024	0.214	0.209	1								
Na ⁺	-0.068	-0.010	0.397	-0.014	-0.060	0.473	0.681	-0.048	1							
NH ₄ ⁺	-0.033	0.426	0.208	0.333	0.063	-0.179	-0.323	0.478	-0.504	1						
NO ₃ ⁻	-0.052	0.200	0.809	0.204	0.089	0.591	0.766	0.400	0.410	0.033	1					
Total N	-0.138	0.571	0.559	0.401	-0.060	0.184	0.078	0.499	-0.024	0.779	0.442	1				
Cl ⁻	-0.258	0.184	0.606	0.006	0.266	0.445	0.717	0.322	0.292	-0.125	0.770	0.162	1			
SO ₄ ²⁻	-0.114	0.278	0.761	0.459	0.359	0.736	0.767	0.328	0.521	-0.080	0.825	0.335	0.618	1		
HCO ₃ ⁻	-0.111	0.740	0.571	0.245	-0.122	0.581	0.183	0.241	-0.039	0.442	0.132	0.562	0.084	0.123	1	
Total Cu	-0.341	-0.477	-0.135	0.157	0.066	-0.573	-0.461	0.212	-0.089	0.299	-0.230	0.004	-0.378	0.157	-0.388	1

* P<0.01, N=16, R>0.684

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ: III Μετρήσεις στα λυσίμετρα και στις απορροές.

	L(20) ΒΑΡΕΤΑΔΑ	L(65) ΒΑΡΕΤΑΔΑ	L(20) ΚΑΡΠΕΝΗΣΙ	L(65) ΚΑΡΠΕΝΗΣΙ
L_T (nM)	3383 - 6394	1860 - 5693	1593 - 3771	2325 - 3249

	LT (nM)	TOC (mg/L)	IC (mg/L)
ΑΠΟΡΡΟΗ (ΚΑΡΠΕΝΗΣΙ)	1048 - 2211	1.8 – 6.9	9.1 – 37.7

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. J.N. Rauch, M. Pacyna, *Earth's global Ag, Al, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, and Zn cycles*, Global Geochemical Cycles 23 (GB2001), 2009, pp. 1-16.
2. A. Avila, A. Rodrigo, *Trace metal fluxes in bulk deposition, throughfall and stemflow at two evergreen oak stands in NE Spain subject to different exposure to the industrial environment*, Atmospheric Environment 38, 2004, pp. 171-180.
3. J.O. Nriagu, J.M. Pacyna, *Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals*, Nature 333, 1988, pp. 134-139.
4. Σ. Καραβόλτσος, Κ. Σακελλάρη, Α. Μακαρόνα, Μ. Plavsic, Δ. Αμπατζόγλου, Ε. Μπακέας, Μ. Δασενάκης, Μ. Σκούλλος, *Copper complexation in wet precipitation: Impact of different ligand sources*, Atmospheric Environment 80, 2013, pp. 13-19.
5. P. Orlovic-Leko, M. Plavsic, E. Bura-Nakic, Z. Kozarac, B. Cosovic, *Organic matter in the bulk precipitations in Zagreb and Sibenik, Croatia*, Atmospheric Environment 43, 2009, pp. 805-811.
6. M.C. Jacobson, H.C. Hannson, K.J. Noone, R.J. Charlson, *Organic atmospheric aerosols: review and state of the science*, Reviews of Geophysics 38 (2), 2000, pp. 267-294.
7. J.D. Willey, R.J. Kieber, M.S. Eyman, G.B. Avery Jr., *Rainwater dissolved organic carbon: concentrations and global flux*, Global Biogeochemical Cycles 14 (1), 2000, pp. 139-148.
8. M.C. Facchini, *Organic compounds in clouds: present knowledge and future perspectives*, International Global Atmospheric Chemistry 23, 2001, pp. 10-12.
9. A. Stachurski, J.R. Zimka, *Atmospheric input of elements to forest ecosystems: a method of estimation using artificial foliage placed above rain collectors*, Environmental Pollution 110, 2000, pp. 345-356.

10. M.C. Wang, C.P. Liu, B.H. Sheu, *Characterization of organic matter in rainfall, throughfall, stemflow, and streamwater from three subtropical forest ecosystems*, *Journal of Hydrology* 289, 2004, pp. 275-285.
11. Y. Ashagrie, W. Zech, *Water and nutrient inputs in rainfall into natural and managed forest ecosystems in south-eastern highlands of Ethiopia*, *Ecology and Hydrobiology* 10, 2010, 2-4, pp. 169-182.
12. A.D. Brown, G. Sposito, *Acid-base chemistry of dissolved organic matter in aqueous leaf extracts: application to organic acids in throughfall*, *J. Environm. Qual.* 20, 1991, pp. 839-845.
13. H. Hou, T. Takamatsu, M. Koshikawa, M. Hosomi, *Copper complexing capacity of throughfall and its environmental effect*, *Water, Air, and Soil Pollution* 162 (1-4), 2005a, pp. 229-245.
14. M.R. Casartelli, M.D.C. Peralba, N. Mirlean, J. Schifino, *Study of metal – complexed organic matter in throughfall by gel filtration and atomic absorption spectrometry*, *Fresenius Environmental Bulletin* 15 (12b), 2006, pp. 1595-1600.
15. Θ. Δούτσος, *Γεωλογία: Αρχές και Εφαρμογές*, Leader Books, 1^η Έκδοση, Αθήνα, 2000.
16. Γεωλογική Υπηρεσία των Η.Π.Α. (USGS) - www.usgs.gov/edu/watercyclegreel.html
17. M.J. Scoullios, *Chemical Oceanography, Part A: An introduction to the chemistry of the marine environment*, University of Athens, Third Edition, 1997, p. 254.
18. P.H. Gleick, *Water resources*, *In Encyclopedia of Climate and Weather*, ed. S. H. Schneider, Oxford University Press, New York, vol. 2, 1996, pp. 817-823.
19. C.D. Ahrens, *Essentials of Meteorology: An Invitation to the Atmosphere*, West Publishing, Minneapolis, 1993.
20. R.H. Waring, W.H. Schlesinger, *Forest Ecosystems: Concepts and management*, Academic Press, Orlando, USA, 1985, p. 340.

21. J.M. Bosch, J. D. Hewlett, *A review of catchment experiments to determine the effect of vegetation changes on water yield and evaporation*, J. Hydrol. 55, 1982, pp. 3-23.
22. Π. Μιχόπουλος, Γ. Μπαλούτσος, Α. Οικονόμου, Α. Μπουρλέτσικας, Ν. Θωμαΐδης, Κ. Σαμαρά, Ε. Φαρμάκη, Ι. Πασιάς, Κ. Μπαρκονίκος, Α. Κούρας, Σ. Κασσιώτη, *Βιογεωχημικός κύκλος θρεπτικών στοιχείων σε οικοσύστημα ελάτης*, 4^ο Περιβαλλοντικό Συνέδριο Μακεδονίας, 2011.
23. N.B. Dise, R.F. Wright, *Nitrogen leaching from European forests in relation to nitrogen deposition*, Forest Ecology and Management 71: 1995, pp. 153-161.
24. A. Avila, M. Alarcon, A. Rodrigo, *Heavy metal deposition and cycling at two holm oak (Quercus ilex L.) forests in Northeastern Spain*, Journal of Physics, IV France 107, 2003, pp.75-78.
25. United Nations Economic Commission (UNEC), *Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests*, Part XIV, Sampling and Analysis of Deposition, 2010.
26. L. Cheng, D.L. Bates, B. Myrick, *Acidic Deposition Monitoring and Calculations in Alberta*, Draft 5. Alberta Environment, Edmonton, 2001, p. 28.
27. L. Cheng, K. McDonald, D. Fox, R. Angle, *Total Potential Acid Input in Alberta. Alberta Environmental Protection*, Edmonton, 1997, p. 27.
28. G.G. Parker, *Throughfall and stemflow in the forest nutrient cycle*, Advances in Ecological Research 13, 1983, pp. 57-113.
29. A. Park, J.L. Cameron, *The influence of canopy traits on throughfall and stemflow in five tropical trees growing in a Panamanian plantation*, Forest Ecology and Management 255: 2008, pp. 1915-1925.
30. Δ. Κουτσογιάννης, Θ. Ξανθόπουλος, *Τεχνική Υδρολογία*, Έκδοση 3, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 1999.
31. Α. Ευστρατιάδης, Δ. Κουτσογιάννης, Ν. Μαμάσης, Π. Δημητριάδης, Α. Μαχαίρας, *ΔΕΥΚΑΛΙΩΝ – Εκτίμηση πλημμυρικών ροών στην Ελλάδα σε συνθήκες υδροκλιματικής μεταβλητότητας: Ανάπτυξη φυσικά εδραιωμένου*

εννοιολογικού-πιθανοτικού πλαισίου και υπολογιστικών εργαλείων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Οκτώβριος, 2012.

32. R.C Ward, M. Robinson, *Principles of Hydrology*, 3rd edition, McGraw-Hill, London, 1989.
33. W.H. McDowell, G.E. Likens, *Origin, composition, and flux of dissolved organic carbon in the Hubbard Brook Valley*, Ecol. Monographs 58, 1988, pp. 177-195.
34. R.G. Qualls, B.L. Haines, *Geochemistry of dissolved organic nutrients in water percolating through a forest ecosystem*, Soil. Sci. Soc. Am. J. 55, 1991, pp. 1112-1123.
35. J. Ranger, R. Marques, J.H. Jussy, *Forest soil dynamics during stand development assessed by lysimeter and centrifuge solutions*, Forest Ecology and Management 144: 2001, pp. 129-145.
36. M.J. Christ, M.B. David, *Dynamics of extractable organic carbon in spodosol forest floor*, Soil. Biol. Biochem. 28, 1996, pp. 1171-1179.
37. M.J. Christ, M.B. David, *Temperature and moisture effects on the production of dissolved organic carbon in a spodosol*, Soil. Biol. Biochem. 28, 1996, pp. 1191-1199.
38. R.M.S.R. Mohamed, A.H.M. Kassim, M. Anda, S. Dallas, 2012. *Zero-Tension Lysimeter for Use in Greywater Irrigation Monitoring*, International Journal of Integrated Engineering, Vol. 4, No. 2, 2012, pp. 15-21.
39. E. Ulrich, N. Lelong, M. Lanier, A. Scheiner, 1995. *Interception des pluies en forêt: facteurs déterminants. Interprétation des mesures réalisées dans le sous réseau*, CATAENAT (I) de RENECOFOR (2), ONF e Bulletin Technique 30, 1995, pp. 33-44.
40. G. Lovett, S. Lindberg, *Dry deposition and canopy exchange in a mixed oak forest as determined by analysis of throughfall*, Journal of Applied Ecology 21, 1984, pp. 1013-1027.
41. R. Balestrini, S. Arisci, M.C. Brizzio, R. Mosello, M. Rogora, A. Tagliaferri, 2007, *Dry deposition of particles and canopy exchange: comparison of wet, bulk and throughfall deposition at five forest sites in Italy*, Atmospheric Environment 41 (4), 2007, pp. 745-756.

42. D. Dunkerley, *A new method for determining the throughfall fraction and throughfall depth in vegetation canopies*, Journal of Hydrology 385, 2010, pp. 65-75.
43. R.H. Crockford, D. P. Richardson, *Partitioning of rainfall into throughfall, stemflow and interception: effect of forest type, ground cover and climate*, Hydrol. Process. 14, 2000, pp. 2903-2920.
44. N.A. Chappell, K. Bidin, W. Tych, *Modelling rainfall and canopy controls on net-precipitation beneath selectively-logged tropical forest*, Plant Ecol. 153, 2001, pp. 215-229.
45. I.R. Calder, *Canopy processes: implications for transpiration, interception and splash induced erosion, ultimately for forest management and water resources*, Plant. Ecol. 153, 2001, pp. 203-214.
46. K. Namko, N. Hotta, M. Suzuki, *Evaluating the influence of canopy species and meteorological factors on throughfall drop size distribution*, J. Hydrol. 329, 2006, pp. 422-431.
47. M.S. Johnson, J. Lehmann, *Double-funelling of trees: stemflow and root-induced preferential flow*, Ecoscience 13, 2006, pp. 324-333.
48. M.K. Mahendrappa, *Chemical composition of stemflow from some eastern Canadian tree species*, Can. J. Forest. Res. 4, 1974, pp. 1-7.
49. C.S. Cronan, W.A. Reiners, *Canopy processing of acidic precipitation by coniferous and hardwood forests in New England*, Oecologia (Berlin) 59, 1983, pp. 216-223.
50. F. André, M. Jonard, Q. Ponette, *Spatial and temporal patterns of throughfall chemistry within a temperate mixed oak-beech stand*, Sci Total Environ 397: 2008, pp. 215–28.
51. A.W. Rea, S.E. Lindberg, G.J. Keeler, *Dry deposition and foliar leaching of mercury and selected trace elements in deciduous forest throughfall*, Atmospheric Environment 35, 2001, pp. 3453–3462.
52. WBK & Associates Inc, *Dry Deposition Monitoring Methods in Alberta*, Edmonton, Alberta, 2006.

53. A. Zimmermann, S. Germer, C. Neil, A.V. Krusche, H. Elsenbeer, *Spatio-temporal patterns of throughfall and solute deposition in an open tropical rain forest*, Journal of Hydrology 360, 2008, pp. 87-102.
54. C. Asdak, P.G. Jarvis, van Gardingen, A. Fraser, *Rainfall interception loss in unlogged and logged forest areas of central Kalimantan, Indonesia*, Journal of Hydrology 206, 1998, pp. 237-244.
55. S.M.C. Robertson, M. Hornung, V.H. Kennedy, *Water chemistry of throughfall and soil water under four tree species at Gisburn, northwest England, before and after felling*, Forest Ecology and Management 129, 2000, pp. 101-117.
56. J.N. Cape, *Variability within forests in throughfall and stemflow*, Monitoring Air Pollution and Forest Ecosystems Research, AHM Bresser and P. Mathy (Ed.), Air Pollution Report Series 21, 1989, pp. 155-159.
57. A.J. Robson, C. Neal, G.P. Ryland, M. Harrow, *Spatial variations in throughfall chemistry at the small plot scale*, Journal of Hydrology, 158, 1994, pp. 107-122.
58. L. Gandois, E. Tipping, C. Dumat, A. Probst, *Canopy influence on trace metal atmospheric inputs on forest ecosystems*: Atmospheric Environment 44, 2010, pp. 824-833.
59. J.B. Milford, C.I. Davidson, *The sizes of particulate trace elements in the atmosphere*, Journal of Air Pollution Control Association 35, 1985, pp. 1249-1260.
60. L.V. Nevel, J. Mertens, A.D. Schrijver, L. Baeten, S.D. Neve, F.M.G. Tack, E. Meers, K. Verheyen, *Forest floor leachate fluxes under six different tree species on a metal contaminated site*, Science of the Total Environment 447, 2013, pp. 99-107.
61. M. Filella, R. Town, J. Buffle, *Speciation in fresh waters*. In *chemical speciation in the Environment*, A.M. Ure, C.M. Davidson, Eds. Chapman and Hall, London, 1995, pp. 169-200.
62. D.R. Turner, *Problems in trace metal speciation modelling*. In *metal speciation and Bioavailability in Aquatic Systems*, Tessier, A., Turner, D.R., (EDS.) John Wiley, Chichester, 2001, pp. 149-203.

63. W. Sunda, R.R.L. Guillard, *The relationship between cupric anion activity and the toxicity to phytoplankton*, Journal of marine Research, 34 (4), 1976, pp. 511-528.
64. F.M.N. Morel, *Principles of aquatic chemistry*, New York. 7, 1983, Wiley Intersciences.
65. W.G. Sunda, R.L. Ferguson, *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, 1983.
66. H.E. Allen, R.H. Hall, T.D. Brisbin, *Metal Speciation, Effects on aquatic toxicity*, Environmental Science and Technology, 14, 1980, pp. 441-446.
67. M. Smies, *Biological aspects of trace element speciation in the aquatic environment*, In: Trace Metal Speciation in Surface Waters (Edited by G.G. Leppard), Plenum Press, N.Y., 1983, pp. 177-194.
68. J.H. Campell, R.D. Evans, *Inorganic and organic ligand binding of lead and cadmium and resultant implications for bioavailability*, The Science of the Total Environment 61, 1987, pp. 219-227.
69. M.A. Anderson, F.M.M. Morel, R.B.L. Guillard, *Growth limitation of a coastal diatom by low zinc ion activity*, Nature, 276, 1978, pp. 70-71.
70. R.A. Duce, P.S. Liss, J.T. Merrill, E.L. Atlas, P. Buat-Menard, B.B. Hicks, J.M. Miller, J.M. Prospero, R. Arimoto, T.M. Church, W. Ellis, J.N. Galloway, L. Hansen, T.D. Jickells, A.H. Knap, K.H. Reinhardt, B. Schneider, A. Soudine, J.J. Tokos, S. Tsunogai, R. Wollast, M. Zhou, *The atmospheric input of trace species to the world ocean*, Global Biogeochemical cycles 5 (3), 1991, pp. 193-259.
71. E. Steinnes, A.J. Friedland, *Metal contamination of natural surface soils from long-range atmospheric transport: existing and missing knowledge*, Environmental Reviews 14 (3), 2005, pp. 169-186.
72. A.H. Johnson, T.G. Siccama, *Acid deposition and forest decline*, Environmental Science and Technology 17, 1983, pp. 294-305.
73. J. Matschullat, P. Kritzer, W. Maenhaut, *Geochemical fluxes in forested acidified catchments*, Water, Air, and Soil Pollution 85, 1995, pp. 859-864.

74. H. Hou, T. Takamatsu, M. Koshikawa, M. Hosomi, *Trace metals in bulk precipitation and throughfall in a suburban area of Japan*, Atmospheric Environment 39, 2005, pp. 3583-3595.
75. J.O. Nriagu, *Changing Metal Cycles and Human Health (Life Science Research Reports, 28)*, Springer, (Ed.), Berlin, 1984, p. 445.
76. C. Migon, B. Journel, E. Nicolas, *Measurement of trace metal wet, dry and total atmospheric fluxes over the Ligurian Sea*, Atmospheric Environment 31, 1997, pp. 889-896.
77. T. Takamatsu, J. Takada, R. Matsushita, H. Sase, *Aerosol elements on tree leaves-antimony as a possible indicator of air pollution*, Global Environmental Research 4 (1), 2000, pp. 49-60.
78. L. Gandois, M. Nicolas, G. Van der Heijden, A. Probst, *The importance of biomass net uptake for a trace metal budget in a forest stand in north-eastern France*, Science of the Total Environment 408 (2010), pp. 5870–5877.
79. B. Bergkvist, L. Folkesson, D. Berggren, *Fluxes of Cu, Zn, Pb, Cd, Cr and Ni in temperate forest ecosystems*, A literature review. Water Air Soil Pollut. 47, 1989, pp. 217–86.
80. L. Sevel, H. Hansen, K. Raulund-Rasmussen, *Mass balance of cadmium in two contrasting oak forest ecosystems*, J Environ Qual, 38(3): 2009, pp. 93-102.
81. D.L Sedlak, J. Hoigne, *The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters*, Atmos. Environ. 27, 1993, pp. 2173-2185.
82. L.J. Spokes, M.L.A.M. Campos, T.D. Jickells, *The role of organic matter in controlling copper speciation in precipitation*, Atmos. Environ. 30, 1996, pp. 3959-3966.
83. J. Cheng, C.L. Chakrabarti, M.N. Back, W.H. Schroeder, *Chemical speciation of Cu, Zn, Pb and Cd in rain water*, Anal. Chim. Acta 288, 1994, pp. 141-156.
84. R. Chester, K.J.T. Murphy, F.J. Lin, A.S. Berry, G.A. Bradshaw, P.A. Corcoran, *Factors controlling the solubilities of trace metals from non-*

- remote marine aerosols deposited in the sea surface by the "dry" deposition mode*, Mar. Chem. 42, 1993, pp. 107-126.
85. G. Zhuang, R.A. Duce, *The absorption of dissolved iron on marine aerosol particles in surface waters of the open ocean*, Deep-Sea Res. 40, 1993, pp. 1413-1429.
86. M. Witt, T. Jickells, *Copper complexation in marine and terrestrial rain water*, Atmospheric Environment 39, 2005, pp. 7657-7666.
87. H. Okochi., P. Brimblecombe, *Metal-organic complexes in aqueous aerosols*, Sci. World J. 2, 2002, pp. 767-786.
88. M. Nimmo, G.R. Fones, *The potential pool of Co, Ni, Cu, Pb and Cd organic complexing ligands in coastal and urban rain waters*, Atmospheric Environment 31, 1997, pp. 693-702.
89. J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*, Wiley-Interscience Publications, New York, 1998.
90. R.J. Kieber, S.A. Skrabal, C. Smith, J.D. Willey, *Redox speciation of copper in rainwater: temporal variability and atmospheric deposition*, Environmental Science and Technology 38 (13), 2004, pp. 3587-3594.
91. M. Witt, S. Skrabal, R.J. Kieber, J.D. Willey, *Copper complexation in coastal rainwater, southeastern USA*, Atmospheric Environment 41, 2007a, pp. 3619-3630.
92. M. Witt, S. Skrabal, R.J. Kieber, J.D. Willey, *Photochemistry of organic copper complexation in rainwater*, Journal of Atmospheric Chemistry 58, 2007b, pp. 89-109.
93. Z. Wang, S. Huang, Q. Liu, *Use of anodic stripping voltammetry in predicting the toxicity of copper in river water*, Environmental Toxicology Chemistry, 21, 2002, pp. 1788-1795.
94. S. Huang, Z. Wang, *Application of anodic stripping voltammetry to predict the bioavailable/toxic concentration of Cu in natural water*, Applied Geochemistry, 18, 2003, pp. 1215-23.

95. J. Cheng, C.L. Chakrabarti, M.H. Back, W.H. Schroeder, *Chemical speciation of Cu, Zn, Pb and Cd in rainwater*, *Analytica Chimica Acta* 288, 1994, pp. 141-156.
96. R. Chester, *Marine Geochemistry*, Blackwell science, Oxford, 2000, pp. 698.
97. A. Devez, E.T. Gomez, R. Gilbin, F. Elbaz-Poulicheta, F. Persin, P. Andrieux, C. Casellas, *Assessment of copper bioavailability and toxicity in vineyard runoff waters by DPASV and algal bioassay*, *Science of the Total Environment*, 348, 2005, pp. 82-92.
98. M. Plavsic, B. Cosovic, *The effect of surface active substances on the electrochemical behavior of copper ions in chloride solutions and in natural waters*, *Water Research*, 23, 12, 1989, pp. 1545-1553.
99. R.G. Qualls, B.L. Haines, W.T. Swank, *Fluxes of dissolved organic nutrients and humic substances in a deciduous forest*, *Ecology* 72, 1991, pp. 254– 266.
100. W.S. Currie, J.D. Aber, W.H. McDowell, R.D. Boone, A.H. Magill, *Vertical transport of dissolved organic C and N under long-term N amendments in pine and hardwood forests*, *Biogeochemistry* 35, 1996, pp. 471– 505.
101. G.B. Avery Jr., J.D. Wiley, R.J. Kieber, *Carbon isotopic characterization of dissolved organic carbon in rainwater: terrestrial and marine influences*, *Atmospheric Environment* 40, 2006, pp. 7539-7545.
102. W. Seidel, G. Hanei, *Surface-active substances on rain water and atmospheric particles*, *Atmospheric Environment*, 34, 1983, pp. 4917-4932.
103. M.C. Facchini, S. Decesari, M. Mircea, S. Fuzzi, G. Loglio, *Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition*, *Atmospheric Environment*, 34, 2000, pp. 4853-4857.
104. B. Cosovic, *Absorption kinetics of the complex mixture of organic solutes at model and natural phase boundaries*, In: W. Stumm, (ed.) *Aquatic Chemical Kinetics*, Wiley, New York, 1990, pp. 291-311.

105. Z. Kozarac, B. Cosovic, V. Vojvodic, *Effects of natural and synthetic surface active substances on the electrochemical reduction of cadmium in natural waters*, Water Research, 20, 1986, pp. 295-300.
106. K.W. Bruland, E.L. Rue, J.R. Donat, S.A. Skrabal, J.W. Moffett, *Intercomparison of voltammetric techniques to determine the chemical speciation of dissolved copper in a coastal seawater sample*, Analytica Chimica Acta, 405 (1-2), 2000, pp. 99-113.
107. P. Saxena, L.M. Hildemann, *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, 1996, pp. 57-109.
108. B.K. Pun, C. Seigneur, D. Grosjean, P. Saxena, *Gas-phase formation of water-soluble organic compounds in the atmosphere: a retrosynthetic analysis*, Journal of Atmospheric Chemistry 35, 2000, pp. 199-223.
109. E.M. Perdue, J.D. Ritchie, In: J.I. Drever, (Ed.) *Surface and Ground Water, Weathering, Erosion and Soils*, Elsevier-Pergamon, Oxford, 2003.
110. R.A. Bourbonniere, W.L. Miller, R.G. Zepp., *Distribution, flux and photochemical production of carbon monoxide in a boreal beaver impoundment*, Journal of Geophysical Research 102 (29), 1997, pp. 321-329.
111. Μ. Σκούλλος, *Χημική Ωκεανογραφία, Μια Εισαγωγή στη Χημεία του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος*, Σ. Αθανασόπουλος – Σ. Παπαδήμας & ΣΙΑ Ε.Ε., Αθήνα, 3^η έκδοση, 1997.
112. G.E. Likens, J.N. Galloway, *The composition and deposition of organic carbon in precipitation*, Tellus 35B, 1983, pp. 16-24.
113. C.D. O' Dowd, M.C. Facchini, F. Cavalli, D. Ceburnis, M. Mircea, S. Decesari, S. Fuzzi, Y.J. Yoon, J.P. Putaud, *Biogenically driven organic contribution to marine aerosol*, Nature, 431, 2004, pp. 676-680.
114. G. Guggenberger, W. Zech, 1994, *Composition and dynamics of dissolved organic carbohydrates and lignin-degradation products in two coniferous forests*, N.E. Bavaria, Germany, Soil. Biol. Biochem. 26, 1994, pp. 19– 27.

115. B. Stadler, T. Müller, *Effects of herbivores on epiphytic micro-organisms in canopies of forest trees*, Can. J. Forest Res. 30, 2000, pp. 631–638.
116. A. Carlisle, A.H.F. Brown, E.J. White, *The organic matter and nutrient elements in the precipitation beneath a sessile oak (Quercus petraea) canopy*, J. Ecol. 54, 1966, pp. 87–98.
117. R.G. Qualls, B.L. Haines, W.T. Swank, *Fluxes of dissolved organic nutrients and humic substances in a deciduous forest*, Ecology 72, 1991, pp. 254–266.
118. B. Michalzik, B. Stadler, *Importance of canopy herbivores to dissolved and particulate organic matter fluxes to the forest floor*, Geoderma 127 (3-4), 2005, pp. 227-236.
119. D. Hongve, P.A.W. Van Hees, U.S. Lundström, *Dissolved components in precipitation water percolated through forest litter*, European Journal of Soil Science 51, 2000, pp. 667-677.
120. A. Don, K. Kalbitz, *Amounts and degradability of dissolved organic carbon from foliar litter at different decomposition stages*, Soil Biology and Biochemistry 37, 2005, pp. 2171-2179.
121. P.B. Reich, J. Oleksyn, J. Modrzyński, P. Mrozinski, S.E. Hobbie, D.M. Eissenstat, J. Chorover, O.A. Chadwick, C.M. Hale, M.G. Tjoelker, *Linking litter calcium, earthworms and soil properties: a common garden test with 14 tree species*, Ecology Letters 8, 2005, pp. 811-818.
122. B. Michalzik, K. Kalbitz, J-H. Park, S. Solinger, E. Matzner, *Fluxes and concentrations of dissolved organic carbon and nitrogen in a synthesis for temperate forests*, Biogeochemistry 52, 2001, pp. 173-205.
123. K.O.H. Dai, M.B. David, G.F. Vance, *Characterization of solid and dissolved carbon in a spruce-fir Spodosol*, Biogeochemistry 35, 1996, pp. 339-365.
124. C.T. Driscoll, R.D. Fuller, W.D. Schecher, *The role of organic acids in the acidification of surface waters in the eastern US*, Water Air Soil Pollut. 43, 1989, pp. 21-40.

125. V.J. Camobreco, B.K. Richards, T. Stenhuis, J.H. Peverly, M.B. McBride, *Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns*, Soil Sci. 161, 1996, pp. 740–750.
126. Z.B. Li, L.M. Shuman, *Mobility of Zn, Cd and Pb in soils as affected by poultry litter extract-I. Leaching in soil columns*, Environ. Pollut. 95, 1997, pp. 219–226.
127. D.J. Ashworth, B.J. Alloway, *Soil mobility of sewage sludge derived dissolved organic matter, copper, nickel and zinc*, Environ. Pollut. 127, 2004, pp. 137–144.
128. M. Corvasce, A. Zsonlay, V. D’Orazio, R. Lopez, T.M. Miano, *Characterization of water extractable organic matter in a deep soil profile*, Chemosphere 62, 2006, pp. 1583–1590.
129. P.A.W. Van Hees, U.S. Lundstrom, R. Giesler, *Low molecular weight organic acids and their Al-complexes in soil solution-composition, distribution and seasonal variation in three podzolized soils*, Geoderma 94, 2000, pp. 173–200.
130. L.H. Wu, Y.M. Luo, P. Christie, M.H. Wong, *Effects of EDTA and low molecular weight organic acids on soil solution properties of a heavy metal polluted soil*, Chemosphere 50, 2003, pp. 819–822.
131. J.Y. Yang, X.E. Yang, Z.L. He, T.Q. Li, J.L. Shentu, P.J. Stoffella, *Effects of pH, organic acids, and inorganic ions on lead Desorption from soils*, Environ. Pollut. 143, 2006, pp. 9–15.
132. Y. Dudal, G. Sevenier, L. Dupont, E. Guillon, *Fate of the metalbinding soluble organic matter throughout a soil profile*, Soil Sci. 170 (9), 2005, pp. 707–715.
133. K. Kaiser, G. Guggenberger, W. Zech, *Sorption of DOM and DOM fractions to forest soils*, Geoderma 74, 1996, pp. 281-304.
134. W.H. McDowell, *Kinetics and mechanisms of dissolved organic carbon retention in a headwater stream*, Bio-geochemistry 1, 1985, pp. 329-352.
135. D.M. McKnight, K.E. Bencala, *The chemistry of iron, aluminum, and dissolved organic material in three acidic, metal-enriched, mountain*

- streams, as controlled by watersheds and in-stream processes*, Water Resources Research 26, 1990, pp. 3087-3100.
136. J.R. Ertel, J.I. Hedges, A.H. Devol, J.E. Richey, M. Ribeiro, *Dissolved humic substances of the Amazon River system*, Limnology and Oceanography 31, 1986, pp. 739-754.
137. D. McKnight, K.E. Bencala, G.W. Zellweger, G.R. Aiken, G.L. Feder, K.A. Thorn, *Sorption of dissolved organic carbon by hydrous aluminum and iron oxides occurring at the confluence of Deer Creek with the Snake River, Summit County, Colorado*, Environmental Science and Technology 26, 1992, pp. 1388-1396.
138. C.S. Cronan, G.R. Aiken, *Chemistry and transport of soluble humic substances in forested watersheds of the Adirondack Park, New York*, Geochimica et Cosmochimica Acta 49, 1985, pp. 1697-1705.
139. B.W. Strobel, HCB Hansen, O.K. Borggaard, M.K. Andersen, K. Raulund-Rasmussen, *Composition and reactivity of DOC in forest floor soil solutions in relation to tree species and soil type*, Biogeochemistry 56, 2001, pp. 1-26.
140. J.F. Sandahl, D.H. Baldwin, J.J. Jenkins, N.L. Scholz, *A sensory system at the interface between urban stormwater and salmon survival*, Environmental Science and Technology 41, 2007, pp. 2998-3004.
141. C.M. Dean, J.J. Sansalone, F.K. Cartledge, J.H. Pardue, *Influence of hydrology on rainfall-runoff metal element speciation*, Journal of Environmental Engineering-ASCE 131, 2005, pp. 632-642.
142. D.M. Revitt, G.M. Morrison, *Metal speciation variations within separate stormwater systems*, Environmental Technology Letters 8, 1987, pp. 373-380.
143. G.M. Morrison, D.M. Revitt, J.B. Ellis, *Metal speciation in separate stormwater systems*, Water Science and Technology 22, 1990, pp. 53-60.
144. I. Rivera-Duarte, A. Zirino, *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, 2004, p. 3139.

145. M. Plavsic, D. Krznaric D, M. Brannica, *Determination of the apparent copper complexing capacity of seawater by anodic stripping voltammetry*, Marine Chemistry, 11, 1982, pp. 17-31.
146. T.A. Neubecker, H.E. Allen, *The measurement of complexation capacity and conditional stability constants for ligands in natural waters*, Water Research, 17, 1983, pp. 1-14.
147. http://www.chem.uoa.gr/courses/electroanalysis/handouts_electroanalysis_3.pdf
148. A. Verduyck, *Evaluation of analytical methods in biological systems: Hazardous metals in human toxicology*, Elsevier Science, vol.4 part B New York, 1984.
149. Κ.Η. Ευσταθίου, Θ.Π. Χατζηγιάννου, *Ενόργανες Τεχνικές Αναλύσεως, Τόμος Α, Εισαγωγή-Ηλεκτροχημικές τεχνικές*. Αθήνα, 1992.
150. Θ.Π. Χατζηγιάννου, Μ.Α. Κουππάρης, *Ενόργανη Ανάλυση*, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα, 2002.
151. Σ. Καραβόλτσος, *Μελέτη του ρόλου των μακροφυκών στις μορφές των μετάλλων στο θαλάσσιο περιβάλλον*, Διδακτορική Διατριβή, 2002, Πανεπιστήμιο Αθηνών.
152. W. Davidson, *Defining the electrochemically measured species in natural water samples*, Journal of Electroanalytical Chemistry, 87, 1978, p. 395.
153. I. Ruzic, *Theoretical aspects of the direct titration of natural waters and its information yield for trace metal speciation*, Analytica Chimica Acta, 140, 1982, pp. 99-113.
154. C.M.G. Van den Berg, *Determination of copper complexation with natural organic ligands in seawater by equilibration with manganese dioxide*, Marine Chemistry 11, 1982, pp. 307-322.
155. O.A. Al-Khashman, *Study of the chemical composition in wet atmospheric precipitation in Eshidiya area, Jordan*, Atmospheric Environment, 39, 2005, pp. 6175-6183.

