



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»  
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ «ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»**

**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ  
ΒΙΟΓΕΝΩΝ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΚΑΙ  
ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΒΙΟΓΕΝΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΤΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ  
ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ PM<sub>10</sub>**

**ΚΑΜΠΕΡΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ  
ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ**

**ΜΑΡΤΙΟΣ 2017**



## **ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

Ανάπτυξη και επικύρωση μεθόδου προσδιορισμού: Βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων και δευτερογενών βιογενών ενώσεων στα αιωρούμενα σωματίδια PM<sub>10</sub>

**ΚΑΜΠΕΡΗΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ**

**A.M.: 91405**

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:**

**Ευάγγελος Μπακέας, Επίκουρος Καθηγητής Χημείας, ΕΚΠΑ**

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

**ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΜΠΑΚΕΑΣ**

**Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Χημείας, ΕΚΠΑ**

**ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΔΑΣΕΝΑΚΗΣ**

**Καθηγητής Τμήματος Χημείας, ΕΚΠΑ**

**ΑΝΤΩΝΗΣ ΚΑΛΟΚΑΙΡΙΝΟΣ**

**Καθηγητής Τμήματος Χημείας, ΕΚΠΑ**

**ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ ΜΑΡΤΙΟΣ 2017**



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος του τμήματος Χημείας Αθήνας. Σκοπός της διπλωματικής αυτής εργασίας ήταν η μελέτη των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων (BVOCs) και των δευτερογενών βιογενών ενώσεων στα αιωρούμενα σωματίδια PM<sub>10</sub> στην περιοχή της Πανεπιστημιούπολης των Αθηνών. Πιο συγκεκριμένα εξετάστηκαν οι βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις : κουμένιο, α-πινένιο, β-πινένιο, 3-καρένιο και λιμονένιο. Για τον προσδιορισμό των δευτερογενών βιογενών ενώσεων μελετήθηκαν οι ενώσεις : του ηλεκτρικού οξέος, του γλουταρικού οξέος, του αδιπικού οξέος, του πινονικού οξέος, της μεθυλερυθρίτης, του πιμελικού οξέος, του πινικού οξέος, του φθαλικού οξέος, του σουβερικού οξέος, του ισοφθαλικού οξέος, του παλμιτικού οξέος και του στεατικού οξέος. Πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές δειγματοληψιών και χρησιμοποιήθηκαν ενεργοί δειγματολήπτες (αντλία) για τις βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις και ένας δειγματολήπτης μεγάλου όγκου HiVol για τα αιωρούμενα σωματίδια PM<sub>10</sub>. Η πρώτη σειρά πραγματοποιήθηκε τους θερινούς μήνες Ιούνιο-Αύγουστο του έτους 2016 και η δεύτερη σειρά τους χειμερινούς μήνες Νοέμβριο-Δεκέμβριο του έτους 2016. Ακόμα συλλέχθηκαν 24 ώρα και 3 ώρα δείγματα κατά την διάρκεια μιας πλήρους ημέρας. Εξαιτίας των πολικών ομάδων των ενώσεων που προσδιορίστηκαν για τις δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις χρησιμοποιήθηκε το αντιδραστήριο παραγωγοποίησης BSTFA. Ο προσδιορισμός των ουσιών που αναφέρθηκαν πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αέριου χρωματογράφου συζευγμένου με φασματοσκοπία μαζών.

Η επικύρωση της μεθόδου έγινε μέσω εξέτασης χαρακτηριστικών όπως η ειδικότητα, η γραμμικότητα, η πιστότητα, οι ανακτήσεις και τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης. Η μέθοδος παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα ανακτήσεων και επαναληψιμότητας. Η απόκριση του ανιχνευτή ήταν γραμμική στην περιοχή 5 έως 100 ng/mL για τις βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις και στην περιοχή 0.5 έως 50 µg/mL για τις δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις.

Στόχος της παρούσας εργασίας ήταν ο συσχετισμός των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων με τα προϊόντα οξειδωσης τους δηλαδή τις δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις στα αιωρούμενα σωματίδια PM<sub>10</sub>.

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις και δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις στα αιωρούμενα σωματίδια PM<sub>10</sub>-Ανάπτυξη και επικύρωση μεθόδου.

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** BVOCs, δευτερογενές οργανικό αερόλυμα, BSTFA, συσχετισμός πρωτογενών και δευτερογενών ουσιών, αεριοχρωματογραφική ανάλυση.

## ABSTRACT

This thesis took place at the Laboratory of Environmental Chemistry of the University of Athens. The goal of this thesis was to study the biogenic volatile organic compounds and the secondary biogenic organic compounds in particulate matter PM<sub>10</sub> in the wider area of Athens and more specifically in the area of the University of Athens. To be more accurate cumene,  $\alpha$ -pinene,  $\beta$ -pinene, 3-carene and limonene was the compounds which was examined for the category of biogenic volatile organic compounds. For the determination of the secondary biogenic organic compounds in particulate matter PM<sub>10</sub> the compounds that was examined are: succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pinonic acid, methylerythritol, pimelic acid, pinic acid, phthalic acid, suberic acid, isophthalic acid, palmitic acid and stearic acid. Two series of samplings took place. One pump sampler and one high volume sampler were used for the samplings of biogenic volatile organic compounds and for the particulate matter PM<sub>10</sub>. The first series of samplings took place during the summer months June-August of the year 2016 and the second series of samplings took place during the winter months November-December of the year 2016. Moreover the samplings are divided in samplings of 24 hours and 3 hours during a full day. A derivatization reagent BSTFA it was used because of the polar groups of the compounds in the particulate matter PM<sub>10</sub>. The determination of the compounds which have already mentioned above it was done with the use of gas chromatography mass spectrometry.

The validation of the method was realized through the examination of some characteristics such as specificity, linearity, precision, recoveries and limits of detection and quantification. The method represents satisfactory results recoveries and repeatability. The detector's response was linear, within the range 5 to 100 ng/mL for the biogenic volatile organic compound and 0.5 to 50 ug/mL for the secondary biogenic organic compounds.

The purpose of this thesis was the correlation of biogenic volatile organic compounds with their oxidation products namely the secondary biogenic organic compounds in particulate matter PM<sub>10</sub>.

**SUBJECT AREA:** Biogenic volatile organic compounds and secondary biogenic organic compounds in particulate matter PM<sub>10</sub>-Development and Validation of method

**KEYWORDS:** BVOCs, secondary organic aerosol, BSTFA, correlation of primary and secondary compounds, gas-chromatography.



*Αφιερώνω την εργασία αυτή στους γονείς μου Δημήτρη και Τζίνα και στις αδελφές μου Ελεάννα και Ναταλία*



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Πριν την παρουσίαση των αποτελεσμάτων της παρούσας διπλωματικής αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω ορισμένους από τους ανθρώπους που γνώρισα, συνεργάστηκα μαζί τους και έπαιξαν πολύ σημαντικό ρόλο στην ολοκλήρωση της.

Για τη διεκπεραίωση της παρούσας ερευνητικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή μου Ευάγγελο Μπακέα. Η συμβολή του στην ολοκλήρωση της εργασίας ήταν πολύτιμη και η βοήθειά του συνεχής, ουσιαστική και διαφωτιστική. Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτωρ Αθανασία Μολογούση και Κωνσταντίνο Κουκουλάκη. Τους ευχαριστώ πολύ για την άψογη συνεργασία, για την καθοδήγηση και για την υπομονή τους ως επαγγελματίες. Φυσικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, για την αμέριστη βοήθεια και συμπαράσταση που μου πρόσφεραν.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ</b> .....	<b>25</b>
<b>1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1</b> .....	<b>27</b>
1.1 Εισαγωγή - Ενώσεις τερπενίων στην ατμόσφαιρα.....	27
1.2 Χρόνος ζωής των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων στην τροπόσφαιρα .....	30
<b>2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2</b> .....	<b>33</b>
2.1 Αιωρούμενα σωματίδια.....	33
2.2 Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων.....	34
2.3 Μορφές εκπομπής σωματιδίων στην ατμόσφαιρα .....	34
2.4 Διαχωρισμός των αιωρούμενων σωματιδίων με βάση την αεροδυναμική διάμετρο .....	35
2.5 Πρωτογενή και δευτερογενή αιωρούμενα σωματίδια .....	35
2.6 Φυσικοί μηχανισμοί δημιουργίας δευτερογενών αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα .....	36
2.6.1 Συσσωμάτωση.....	36
2.6.2 Συμπύκνωση .....	36
2.6.3 Πυρηνογέννεση.....	36
2.7 Χημική σύσταση των σωματιδίων.....	37
2.8 Μηχανισμοί απομάκρυνσης των αιωρούμενων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα .....	37
2.8.1 Ξηρή εναπόθεση.....	37
2.8.2 Υγρή εναπόθεση.....	38
2.9 Χρόνος παραμονής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.....	38
2.10 Επιδράσεις στην ατμόσφαιρα τη Γης από την εισροή της ηλιακής ακτινοβολίας .....	38
2.10.1 Άμεσες επιδράσεις από την εισροή της ηλιακής ακτινοβολίας .....	38
2.10.2 Έμμεσες επιδράσεις από την εισροή της ηλιακής ακτινοβολίας.....	39
2.11 Επίδραση στην ορατότητα .....	41
2.12 Κατάταξη αιωρούμενων σωματιδίων με κριτήριο την διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό .....	41
2.12.1 Εισπνεύσιμα σωματίδια (inhalable particles) .....	41
2.12.2 Θωρακικά σωματίδια (thoracic particles) .....	41
2.12.3 Αναπνεύσιμα σωματίδια (respirable particles).....	41
2.13 Επίδραση σωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό .....	42
<b>3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3</b> .....	<b>43</b>
3.1 Κατηγορίες αερολυμάτων με βάση τα γεωγραφικά χαρακτηριστικά και τη χημική τους σύσταση .....	43
3.1.1 Θαλάσσιο αερόλυμα .....	43

3.1.2	Θειικό αερόλυμα .....	43
3.1.3	Αστικό αερόλυμα .....	43
3.1.4	Ηφαιστιακό αερόλυμα .....	43
3.1.5	Οργανικό αερόλυμα .....	43
3.2	Σχηματισμός δευτερογενούς αερολύματος στο περιβάλλον .....	44
3.3	Αντιδράσεις σχηματισμού των οξειδωτικών ριζών του υδροξυλίου, των νιτρικών και του όζοντος στην τροπόσφαιρα .....	45
3.3.1	Ρίζες υδροξυλίου ( $\cdot\text{OH}$ ) στην τροπόσφαιρα.....	45
3.3.2	Νιτρικές ρίζες ( $\cdot\text{NO}_3$ ) στην τροπόσφαιρα.....	46
3.3.3	Όζον .....	46
3.4	Αντίδραση ισοπρενοειδών με τη ρίζα υδροξυλίου ( $\cdot\text{OH}$ ) .....	47
3.5	Αντίδραση ισοπρενοειδών με το όζον ( $\text{O}_3$ ) .....	50
3.6	Αντίδραση ισοπρενοειδών με τη νιτρική ρίζα ( $\cdot\text{NO}_3$ ).....	54
<b>4.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 .....</b>	<b>57</b>
4.1	Παραγωγοποίηση- Μέθοδος ανίχνευσης πολικών ενώσεων .....	57
4.2	Σιλιανοποίηση .....	57
4.3	Παράγοντες που επηρεάζουν την σιλιανοποίηση.....	57
4.4	Παραγωγοποίηση με BSTFA.....	58
4.5	Πλεονεκτήματα αντιδραστήριου παραγωγοποίησης BSTFA.....	59
<b>5.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 .....</b>	<b>61</b>
5.1	Αέρια χρωματογραφία-Αρχή Μεθόδου .....	61
5.2	Οργανολογία Αεριοχρωματογράφου.....	61
5.2.1	Φέρον Αέριο.....	62
5.2.2	Ρυθμιστής πίεσης-ροόμετρο .....	62
5.2.3	Σύστημα εισαγωγής δείγματος.....	62
5.2.4	Θερμοστατούμενος κλίβανος .....	62
5.2.5	Στήλη .....	63
5.2.6	Αέριο-στερεοχρωματογραφία.....	63
5.2.7	Αέριο-υγρό-χρωματογραφία .....	63
5.2.8	Ανιχνευτής .....	64
5.2.9	Σύστημα λήψης και επεξεργασίας δεδομένων .....	64
5.3	Φασματομετρία μαζών-Εισαγωγή.....	64
5.3.1	Οργανολογία.....	65
5.3.2	Συστήματα εισαγωγής δείγματος .....	65
5.3.3	Πηγές ιοντισμού .....	66
5.3.4	Αναλυτές μαζών.....	67
5.3.5	Ανιχνευτής .....	68

5.4	Διασύνδεση της αεριοχρωματογραφίας με τη φασματομετρία μαζών .....	69
<b>6.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....</b>	<b>71</b>
6.1	Αναλυτική μεθοδολογία και μελετούμενες ενώσεις.....	71
6.2	ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ, ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ .....	73
6.2.1	Οργανολογία.....	73
6.2.2	Αντιδραστήρια.....	74
6.2.3	Λοιπά Αντιδραστήρια: .....	75
6.2.4	Διαλύτες:.....	75
6.2.5	Προσροφητικά – Πληρωτικά Υλικά.....	75
6.3	ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ, ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ .....	75
6.3.1	Δειγματοληψία βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων .....	75
6.3.2	Κατεργασία φίλτρων υαλονημάτων πριν τη δειγματοληψία- Μέθοδος δειγματοληψίας 76	
6.4	Συντήρηση δειγμάτων.....	77
6.5	Κατεργασία σωλήνων ενεργού άνθρακα (Charcoal) .....	77
6.6	Κατεργασία φίλτρων υαλονημάτων.....	77
6.7	Σχολιασμός πορείας κατεργασίας.....	78
6.8	Χρωματογραφική Ανάλυση.....	79
<b>7.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ .....</b>	<b>81</b>
7.1	Μέθοδος ποσοτικοποίησης βάσει του εσωτερικού προτύπου .....	81
7.2	Επαναληψιμότητα χρόνων ανάσχεσης .....	82
7.2.1	Επαναληψιμότητα χρόνων ανάσχεσης των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων 82	
7.2.2	Επαναληψιμότητα χρόνων ανάσχεσης των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων .....	82
7.3	Αναπαραγωγιμότητα χρόνων ανάσχεσης.....	84
7.3.1	Αναπαραγωγιμότητα χρόνων ανάσχεσης των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων .....	84
7.3.2	Αναπαραγωγιμότητα χρόνων ανάσχεσης των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων .....	84
7.4	Γραμμικότητα και καμπύλες βαθμονόμησης πρότυπων διαλυμάτων.....	86
7.4.1	Γραμμικότητα και καμπύλες βαθμονόμησης πρότυπων διαλυμάτων των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων .....	86
7.4.2	Γραμμικότητα και καμπύλες βαθμονόμησης πρότυπων διαλυμάτων των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων .....	89
7.5	Ειδικότητα της μεθόδου .....	95
7.5.1	Ειδικότητα της μεθόδου για τις βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις .....	95

7.5.2	Ειδικότητα της μεθόδου για τις δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις και τα λιπαρά οξέα	96
7.6	Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης.....	96
7.6.1	Όρια και ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης του οργάνου για τις βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις.....	96
7.6.2	Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης του οργάνου για τις δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις και τα λιπαρά οξέα.....	97
7.6.3	Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου για τις βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις.....	98
7.6.4	Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου για τις δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις και τα λιπαρά οξέα.....	98
7.7	Ανακτήσεις.....	99
7.7.1	Ανακτήσεις βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων.....	99
7.7.2	Ανακτήσεις δευτερογενών βιογενών ενώσεων και λιπαρών οξέων.....	100
7.8	Σχολιασμός μεθόδου.....	101
<b>8.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 Εφαρμογή των μεθόδων σε δείγματα.....</b>	<b>103</b>
8.1	Δεδομένα δειγματοληψίας.....	103
8.2	Ανιχνευθείσες ουσίες στα πραγματικά δείγματα των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων.....	106
<b>9.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>113</b>
9.1	Βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις.....	113
9.2	Δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις και λιπαρά οξέα.....	115
9.3	Ανιχνευθείσες ενώσεις (Προϊόντα οξειδωσης του ισοπρενίου και των μονοτερπενίων-ενώσεις λιπαρών οξέων, σάκχαρων και η ένωση της λεβογλυκοζάνης).....	119
9.4	Διαγράμματα διακύμανσης βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων.....	134
9.5	Διαγράμματα διακύμανσης των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων	136
9.6	Διαγράμματα διακύμανσης των προϊόντων οξειδωσης του ισοπρενίου και των μονοτερπενίων, των λιπαρών οξέων των σακχάρων και της λεβογλυκοζάνης.....	140
9.7	Συσχέτιση βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων και των σχηματιζόμενων δευτερογενώς βιογενών ενώσεων στα αιωρούμενα σωματίδια PM <sub>10</sub> .....	142
<b>10.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>	<b>143</b>
<b>11.</b>	<b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ.....</b>	<b>144</b>
<b>12.</b>	<b>Συντμήσεις – Αρκτικόλεξα – Ακρωνύμια.....</b>	<b>147</b>
<b>13.</b>	<b>ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....</b>	<b>149</b>



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1.1.1 : Οξειδωση πτητικών οργανικών ενώσεων από το όζον ,τη ρίζα υδροξυλίου και τη νιτρική ρίζα. <sup>6</sup> .....	30
Σχήμα 3.2.1 : Σχηματισμός δευτερογενούς οργανικού αερολύματος. <sup>4</sup> .....	45
Σχήμα 3.4.1 : Αντίδραση της ρίζας υδροξυλίου με τον διπλό δεσμό ενός τερπενίου. ....	47
Σχήμα 3.4.2 : Μηχανισμός οξειδωσης του ισοπρενίου από τη ρίζα του υδροξυλίου. <sup>28</sup> .....	48
Σχήμα 3.5.1 : Αντίδραση οζονόλυσης του β-πινένιου. <sup>32</sup> .....	51
Σχήμα 3.5.2 : Οζονόλυση του α-πινένιου. <sup>33</sup> .....	52
Σχήμα 3.5.3 : Οζονόλυση του α-κεδρένιου. <sup>34</sup> .....	53
Σχήμα 3.6.1 : Αντίδραση της ρίζας του υδροξυλίου με τον διπλό δεσμό ενός τερπενίου. ....	54
Σχήμα 3.6.2 : Αντίδραση της ρίζας του υδροξυλίου με τον διπλό δεσμό ενός τερπενίου. <sup>31</sup> .....	55
Σχήμα 5.3.1 : Γραμμικός τετράπολος αναλυτής μαζών. <sup>37,39</sup> .....	68
Σχήμα 7.4.1 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του κουμενίου. ....	86
Σχήμα 7.4.2 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του α-πινένιου.....	87
Σχήμα 7.4.3 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του β-πινένιου.....	87
Σχήμα 7.4.4 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του 3-καρένιου. ....	88
Σχήμα 7.4.5 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του λιμονένιου.....	88
Σχήμα 7.4.6 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του ηλεκτρικού οξέος. ....	89
Σχήμα 7.4.7 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του γλουταρικού οξέος.....	90
Σχήμα 7.4.8 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του αδιπικού οξέος. ....	90
Σχήμα 7.4.9 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του πινονικού οξέος. ....	91
Σχήμα 7.4.10 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση της μεθυλερυθριτόλης.....	91
Σχήμα 7.4.11 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του πιμελικού οξέος. ....	92
Σχήμα 7.4.12 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του πινικού οξέος.....	92
Σχήμα 7.4.13 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του φθαλικού οξέος.....	93
Σχήμα 7.4.14 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του σουβερικού οξέος. ....	93
Σχήμα 7.4.15 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του ισοφθαλικού οξέος.....	94
Σχήμα 7.4.16 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του παλμιτικού οξέος. ....	94
Σχήμα 7.4.17 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του στεατικού οξέος. ....	95
Σχήμα 9.4.1 : Διακύμανση των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων στη διάρκεια μίας θερινής ημέρας 18/7/2016.....	134
Σχήμα 9.4.2 : Διακύμανση των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων στη διάρκεια μίας χειμερινής ημέρας 26/11/2016.....	135
Σχήμα 9.4.3 : Διακύμανση των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων στη διάρκεια της θερινής περιόδου από ημέρα σε ημέρα.....	135

Σχήμα 9.5.1 : Διακύμανση των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων στα αιωρούμενα σωματίδια PM <sub>10</sub> το μήνα Ιούνιο. ....	136
Σχήμα 9.5.2 : Διακύμανση των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων στα αιωρούμενα σωματίδια PM <sub>10</sub> το μήνα Ιούλιο. ....	137
Σχήμα 9.5.3 : Διακύμανση των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων στα αιωρούμενα σωματίδια PM <sub>10</sub> το μήνα Αύγουστο. ....	137
Σχήμα 9.5.4 : Διακύμανση των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων στα αιωρούμενα σωματίδια PM <sub>10</sub> το μήνα Νοέμβριο. ....	138
Σχήμα 9.5.5 : Διακύμανση των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων στα αιωρούμενα σωματίδια PM <sub>10</sub> το μήνα Δεκέμβριο. ....	138
Σχήμα 9.5.6 : Διακύμανση των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων κατά τη διάρκεια μιας θερινής ημέρας. ....	139
Σχήμα 9.5.7 : Διακύμανση των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων κατά τη διάρκεια μιας χειμερινής ημέρας. ....	139
Σχήμα 9.6.1 : Μέσος όρος διακύμανσης των προϊόντων οξείδωσης του ισοπρενίου τη θερινή και τη χειμερινή περίοδο. ....	140
Σχήμα 9.6.2 : Μέσος όρος διακύμανσης των προϊόντων οξείδωσης των μονοτερπενίων κατά τη θερινή και τη χειμερινή περίοδο. ....	140
Σχήμα 9.6.3 : Μέσος όρος διακύμανσης των λιπαρών οξέων τη θερινή και τη χειμερινή περίοδο. ....	141
Σχήμα 9.6.4 : Μέσος όρος διακύμανσης των σακχάρων τη θερινή και τη χειμερινή περίοδο. ..	141



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1.1.1 : Στερεοχημική δομή τερπενίων. <sup>1</sup> .....	27
Εικόνα 1.1.2 : Σύνδεση ισοπρενικών μονάδων (κανόνας ισοπρενίου). <sup>2</sup> .....	28
Εικόνα 1.1.3 : Ενώσεις ισοπρενοειδών. <sup>3</sup> .....	28
Εικόνα 2.2.1 : Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. <sup>12</sup> .....	34
Εικόνα 2.4.1 : Μέγεθος χονδροκόκκων και λεπτόκοκκων σωματιδίων. <sup>14</sup> .....	35
Εικόνα 2.10.1 : Αύξηση της ανακλαστικότητας εξαιτίας της αυξημένης συγκέντρωσης υδροσταγονιδίων. <sup>19</sup> .....	40
Εικόνα 2.10.2 : Τροποποίηση της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας λόγω μηχανισμών σκέδασης, ανάκλασης και απορρόφησης. <sup>20</sup> .....	40
Εικόνα 2.11.1 : Επίδραση των σωματιδίων στην ορατότητα. <sup>21</sup> .....	41
Εικόνα 2.12.1 : Διεισδυτικότητα των σωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό. <sup>11</sup> .....	42
Εικόνα 3.1.1 : Πηγές σωματιδίων αερολύματος στην ατμόσφαιρα. <sup>25</sup> .....	44
Εικόνα 4.4.1 : Παραγωγοποίηση με το αντιδραστήριο BSTFA. <sup>36</sup> .....	59
Εικόνα 4.5.1 : Παραγωγοποίηση πιονικού οξέος με BSTFA. <sup>21</sup> .....	60
Εικόνα 4.5.2 : Παραγωγοποίηση μεθυλερυθριτόλης με BSTFA. <sup>21</sup> .....	60
Εικόνα 5.4.1 : Διασύνδεση του αεριοχρωματογράφου με τον αναλυτή μαζών. <sup>51</sup> .....	69
Εικόνα 6.3.1 : Αντλία συνδεδεμένη με σωλήνα πληρωμένο με ενεργό άνθρακα. ....	76
Εικόνα 6.3.2 : Δειγματοληπτής μεγάλου όγκου. ....	77
Εικόνα 7.5.1 : Τυπικό χρωματογράφημα λευκού δείγματος για τις βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις. ....	95
Εικόνα 7.5.2 : Τυπικό χρωματογράφημα λευκού δείγματος δευτερογενών βιογενών ενώσεων και λιπαρών οξέων. ....	96

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1.2.1 : Χρόνος ζωής των πτητικών οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα.....	30
Πίνακας 3.4.1 : Τέσσερα κύρια προϊόντα οξειδωσης του ισοπρενίου από τη ρίζα του υδροξυλίου. .....	48
Πίνακας 3.4.2 : Προϊόντα οξειδωσης του α-πινένιου στην αέρια φάση από τη ρίζα υδροξυλίου (·OH). <sup>30</sup> .....	49
Πίνακας 3.4.3 : Προϊόντα οξειδωσης Δ <sup>3</sup> -καρένιου στην αέρια φάση από τη ρίζα υδροξυλίου (·OH). <sup>30</sup> .....	49
Πίνακας 3.5.1 : Προϊόντα οζονόλυσης του β-καρυοφυλλένιου. <sup>31</sup> .....	53
Πίνακας 3.6.1 : Προϊόντα της αντίδρασης του α-πινένιου με τη νιτρική ρίζα (·NO <sub>3</sub> ). <sup>31</sup> .....	55
Πίνακας 6.1.1 : Δομή και κύρια ιόντα των μελετώμενων βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων. .....	71
Πίνακας 6.1.2 : Μοριακά βάρη και κύρια ιόντα των μελετώμενων δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων.....	72
Πίνακας 6.8.1 : Συνθήκες λειτουργίας αεριοχρωματογραφικού συστήματος. ....	79
Πίνακας 6.8.2 : Θερμοκρασιακό πρόγραμμα για τις βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις. ....	79
Πίνακας 6.8.3 : Θερμοκρασιακό πρόγραμμα για τις δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις και τα λιπαρά οξέα.....	80
Πίνακας 7.2.1 : Μέση τιμή των χρόνων ανάλυσης (t <sub>R</sub> ), τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD(%)) του μίγματος των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων από τα πρότυπα διαλύματα του μίγματος αυτών 10 και 50 ng/mL κατά τη διάρκεια μιας ημέρας (N=6).....	82
Πίνακας 7.2.2 : Μέση τιμή των χρόνων ανάλυσης (t <sub>R</sub> ), τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD(%)) του μίγματος των δευτερογενών βιογενών ενώσεων από τα πρότυπα διαλύματα του μίγματος αυτών 0.5 και 1 μg/mL κατά τη διάρκεια μιας ημέρας (N=6).....	83
Πίνακας 7.3.1 : Μέση τιμή των χρόνων ανάλυσης (t <sub>R</sub> ), τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD(%)) των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων από τα πρότυπα διαλύματα από ημέρα σε ημέρα (N=6). ....	84
Πίνακας 7.3.2 : Μέση τιμή των χρόνων ανάλυσης (t <sub>R</sub> ), τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD(%)) του μίγματος των δευτερογενών βιογενών ενώσεων από τα πρότυπα διαλύματα του μίγματος αυτών 5 και 10 μg/mL από ημέρα σε ημέρα (N=6).....	85
Πίνακας 7.4.1 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 5, 10, 25, 50 και 100 ng/mL του κουμενίου και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)). ....	86
Πίνακας 7.4.2 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 5, 10, 25, 50 και 100 ng/mL του α- πινένιου και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)). ....	87

Πίνακας 7.4.3 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 5, 10, 25, 50 και 100 ng/mL του β-πινένιου και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).	87
Πίνακας 7.4.4 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 5, 10, 25, 50 και 100 ng/mL του 3-καρένιου και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).	88
Πίνακας 7.4.5 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 5, 10, 25, 50 και 100 ng/mL του λιμονένιου και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).	88
Πίνακας 7.4.6 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0.5, 1, 5, 10, 25, 50 μg/mL του ηλεκτρικού οξέος και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).	89
Πίνακας 7.4.7 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0.5, 1, 5, 10, 25, 50 μg/mL του γλουταρικού οξέος και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).	90
Πίνακας 7.4.8 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0.5, 1, 5, 10, 25, 50 μg/mL του αδιπικού οξέος και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).	90
Πίνακας 7.4.9 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0.5, 1, 5, 10, 25, 50 μg/mL πιονικού οξέος και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).	91
Πίνακας 7.4.10 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0.5, 1, 5, 10, 25, 50 μg/mL της μεθυλερυθριτόλης και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).	91
Πίνακας 7.4.11 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0.5, 1, 5, 10, 25, 50 μg/mL του πιμελικού οξέος και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).	92
Πίνακας 7.4.12 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0.5, 1, 5, 10, 25, 50 μg/mL του πινικού οξέος και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).	92
Πίνακας 7.4.13 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0.5, 1, 5, 10, 25, 50 μg/mL του φθαλικού οξέος και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).	93
Πίνακας 7.4.14 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0.5, 1, 5, 10, 25, 50 μg/mL του σουβερικού οξέος και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).	93

Πίνακας 7.4.15 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0.5, 1, 5, 10, 25, 50 µg/mL του ισοφθαλικού οξέος και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).....	94
Πίνακας 7.4.16 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0.5, 1, 5, 10, 25, 50 µg/mL του παλμιτικού οξέος και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).....	94
Πίνακας 7.4.17 : : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0.5, 1, 5, 10, 25, 50 µg/mL του στεατικού οξέος και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)). .....	95
Πίνακας 7.6.1 : Όρια ανίχνευσης και όρια ποσοτικοποίησης του οργάνου για τις βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις.....	96
Πίνακας 7.6.2 : Όρια ανίχνευσης και όρια ποσοτικοποίησης του οργάνου για τις δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις και τα λιπαρά οξέα. ....	97
Πίνακας 7.6.3 : Όρια ανίχνευσης και όρια ποσοτικοποίησης της μεθόδου για τις βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις.....	98
Πίνακας 7.6.4 : Όρια ανίχνευσης και όρια ποσοτικοποίησης της μεθόδου για τις δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις και τα λιπαρά οξέα. ....	99
Πίνακας 7.7.1 : Μέσος όρος εκατοστιαίου ποσοστού ανάκτησης των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων σε δύο επίπεδα συγκέντρωσης 10 και 50 ng/mL. ....	100
Πίνακας 7.7.2 : Μέσος όρος εκατοστιαίου ποσοστού ανάκτησης των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων σε δύο επίπεδα συγκέντρωσης 10 και 50 ng/mL.....	100
Πίνακας 8.1.1 : Ενεργητική δειγματοληψία σωλήνων ενεργού άνθρακα κατά την θερινή περίοδο. ....	103
Πίνακας 8.1.2 : Ενεργητική δειγματοληψία σωλήνων ενεργού άνθρακα κατά την χειμερινή περίοδο. ....	103
Πίνακας 8.1.3 : Δειγματοληψία θερινής και χειμερινής περιόδου για τα αιωρούμενα σωματίδια PM <sub>10</sub> . ....	104
Πίνακας 8.2.1 : Παραγωγοποιημένα προϊόντα ισοπρενίου - Δομές και Κύρια Ιόντα.....	106
Πίνακας 8.2.2 : Παραγωγοποιημένα προϊόντα ισοπρενίου - Δομές και Κύρια Ιόντα.....	107
Πίνακας 8.2.3 : Παραγωγοποιημένα προϊόντα μονοτερπενίων - Δομές και Κύρια Ιόντα.....	108
Πίνακας 8.2.4 : Λιπαρά Οξέα.....	109
Πίνακας 8.2.5 : Σάκχαρα. ....	110
Πίνακας 8.2.6 : Ένωση της λεβογλυκοζάνης. ....	111
Πίνακας 9.1.1 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της ενεργητικής δειγματοληψίας της θερινής περιόδου για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων. Συγκεντρώσεις σε ng/m <sup>3</sup> . ....	113

Πίνακας 9.1.2 : Πίνακας: Αποτελέσματα των δειγμάτων της ενεργητικής δειγματοληψίας της χειμερινής περιόδου για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων. Συγκεντρώσεις σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .....	114
Πίνακας 9.2.1 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων $\text{PM}_{10}$ τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων. Συγκεντρώσεις σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . ....	115
Πίνακας 9.2.2 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων $\text{PM}_{10}$ τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων. Συγκεντρώσεις σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . ....	115
Πίνακας 9.2.3 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων $\text{PM}_{10}$ τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων. Συγκεντρώσεις σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . ....	116
Πίνακας 9.2.4 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων $\text{PM}_{10}$ τη χειμερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων. Συγκεντρώσεις σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . ....	117
Πίνακας 9.2.5 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων $\text{PM}_{10}$ κατά τη διάρκεια μιας ημέρας τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων. Συγκεντρώσεις σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . ....	118
Πίνακας 9.2.6 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων $\text{PM}_{10}$ κατά τη διάρκεια μιας ημέρας τη χειμερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων. Συγκεντρώσεις σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . ....	118
Πίνακας 9.3.1 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων $\text{PM}_{10}$ τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των προϊόντων οξείδωσης του ισοπρενίου. Συγκεντρώσεις σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .....	119
Πίνακας 9.3.2 Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων $\text{PM}_{10}$ τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των προϊόντων οξείδωσης του ισοπρενίου. Συγκεντρώσεις σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .....	120
Πίνακας 9.3.3 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων $\text{PM}_{10}$ τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των προϊόντων οξείδωσης του ισοπρενίου. Συγκεντρώσεις σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .....	121
Πίνακας 9.3.4 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων $\text{PM}_{10}$ τη χειμερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των προϊόντων οξείδωσης του ισοπρενίου. Συγκεντρώσεις σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .....	121
Πίνακας 9.3.5 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων $\text{PM}_{10}$ κατά τη διάρκεια μιας ημέρας τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των προϊόντων οξείδωσης του ισοπρενίου. Συγκεντρώσεις σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . ....	122



Πίνακας 9.3.18 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM <sub>10</sub> κατά τη διάρκεια μιας ημέρας τη χειμερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων. Συγκεντρώσεις σε μg/m <sup>3</sup> . .....	129
Πίνακας 9.3.19 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM <sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των σακχάρων. Συγκεντρώσεις σε μg/m <sup>3</sup> . .....	130
Πίνακας 9.3.20 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM <sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των σακχάρων. Συγκεντρώσεις σε μg/m <sup>3</sup> . .....	130
Πίνακας 9.3.21 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM <sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των σακχάρων. Συγκεντρώσεις σε μg/m <sup>3</sup> . .....	130
Πίνακας 9.3.22 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM <sub>10</sub> τη χειμερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των σακχάρων. Συγκεντρώσεις σε μg/m <sup>3</sup> . .....	131
Πίνακας 9.3.23 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM <sub>10</sub> κατά τη διάρκεια μιας ημέρας τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των σακχάρων. Συγκεντρώσεις σε μg/m <sup>3</sup> . .....	131
Πίνακας 9.3.24 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM <sub>10</sub> κατά τη διάρκεια μιας ημέρας τη χειμερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων. Συγκεντρώσεις σε μg/m <sup>3</sup> . .....	131
Πίνακας 9.3.25 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM <sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για την προσδιοριζόμενη ένωση της λεβογλυκοζάνης. Συγκεντρώσεις σε μg/m <sup>3</sup> . .....	132
Πίνακας 9.3.26 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM <sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για την προσδιοριζόμενη ένωση της λεβογλυκοζάνης. Συγκεντρώσεις σε μg/m <sup>3</sup> . .....	132
Πίνακας 9.3.27 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM <sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για την προσδιοριζόμενη ένωση της λεβογλυκοζάνης. Συγκεντρώσεις σε μg/m <sup>3</sup> . .....	132
Πίνακας 9.3.28 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM <sub>10</sub> τη χειμερινή περίοδο για την προσδιοριζόμενη ένωση της λεβογλυκοζάνης. Συγκεντρώσεις σε μg/m <sup>3</sup> . .....	132
Πίνακας 9.3.29 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM <sub>10</sub> κατά τη διάρκεια μιας ημέρας τη θερινή περίοδο για την προσδιοριζόμενη ουσία της λεβογλυκοζάνης. Συγκεντρώσεις σε μg/m <sup>3</sup> . .....	133

Πίνακας 9.3.30 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> κατά τη διάρκεια μιας ημέρας τη χειμερινή περίοδο για την προσδιοριζόμενη ουσία της λεβογλυκοζάνης. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>..... 133



## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος του τμήματος Χημείας Αθήνας, στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος «Χημεία και Τεχνολογία Περιβάλλοντος». Πραγματοποιήθηκε, υπό τον επιβλέποντα Καθηγητή, κ. Ευάγγελο Μπακέα. Αντικείμενο της εργασίας είναι η μελέτη των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων και των δευτερογενών βιογενών ενώσεων στα αιωρούμενα σωματίδια  $PM_{10}$ . Οι δειγματοληψίες των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων και των αιωρούμενων σωματιδίων  $PM_{10}$  πραγματοποιήθηκαν τη θερινή περίοδο τους μήνες Ιούνιο-Αύγουστο του έτους 2016 και τη χειμερινή περίοδο τους μήνες Νοέμβριο-Δεκέμβριο του έτους 2016. Ακόμα παρατίθενται σε γραφήματα οι διακυμάνσεις που παρατηρήθηκαν από περίοδο σε περίοδο και οι διακυμάνσεις κατά τη διάρκεια μιας πλήρους ημέρας.



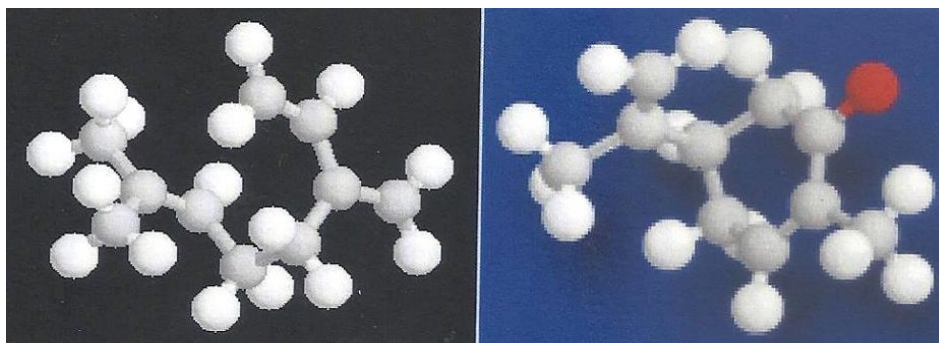
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

### 1.1 Εισαγωγή - Ενώσεις τερπενίων στην ατμόσφαιρα

Το ισοπρένιο και τα μονοτερπένια ανήκουν στην κατηγορία των ισοπρενοειδών (ή τερπενοειδών). Ανάλογα με τα άτομα του άνθρακα που έχουν στην αλυσίδα τους χωρίζονται στις επόμενες κατηγορίες:

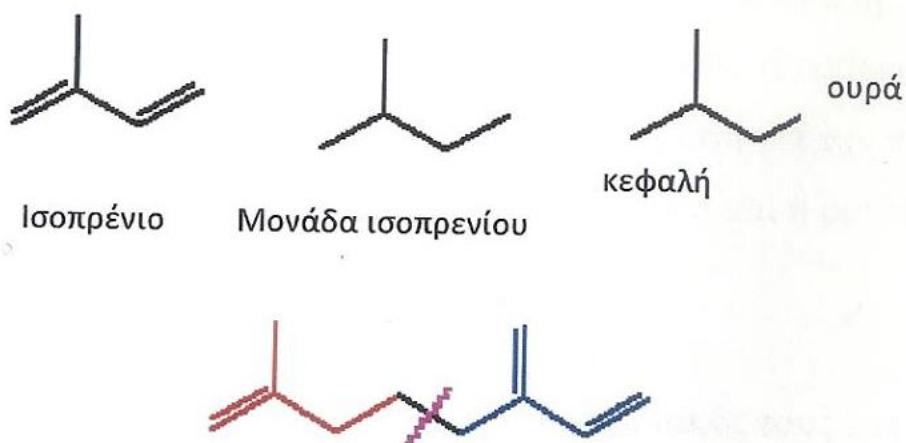
1. ερμιτερπένια ( $C_5$ , π.χ. ισοπρένιο),
2. μονοτερπένια ( $C_{10}$ , π.χ.  $\alpha$ -πινένιο,  $\beta$ -πινένιο,  $\Delta^3$ -καρένιο),
3. σεσκιτερπένια ( $C_{15}$ , π.χ.  $\beta$ -καρνοφυλλένιο,  $\alpha$ -κεδρένιο),
4. διτερπένια ( $C_{20}$ , π.χ. ρετινόλη, τοκοφερόλη, φυτόλη),
5. τριτερπένια ( $C_{30}$ , π.χ. στερόλες, σαπωνίνες) και
6. τετρατερπένια ( $C_{40}$ , π.χ. καροτενοειδή) και πρενόλες και πολυτερπένια ( $>C_{45}$ , πλαστοκινόνη, ουμπικινόνη. Στην ατμοσφαιρική χημεία οι πιο σημαντικές ενώσεις είναι οι πιο πτητικές δηλαδή το ισοπρένιο και τα μονοτερπένια.

Όλα τα τερπένια σχετίζονται μεταξύ τους, ανεξάρτητα από τις εμφανείς δομικές διαφορές τους. Συγκεκριμένα τα τερπένια είναι αποτέλεσμα της βιοσύνθεσης διαφορετικών μονάδων ισοπρενίου ( $C_5H_8$ -2-μέθυλο-1,3-βουταδιένιο) οι οποίες ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν είτε γραμμικές είτε κυκλικές σκελετικές δομές, σύμφωνα με τον κανόνα του ισοπρενίου.



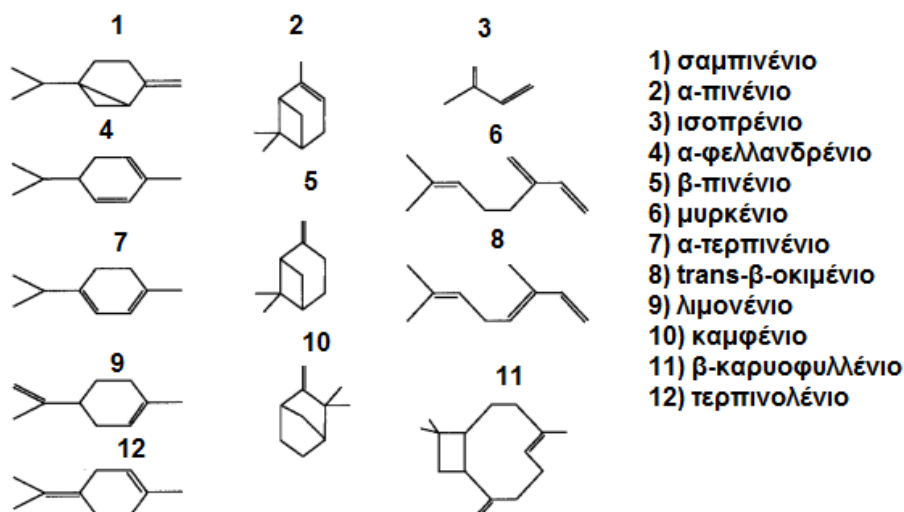
Εικόνα 1.1.1 : Στερεοχημική δομή τερπενίων.<sup>1</sup>

Ο κανόνας του ισοπρενίου προτάθηκε από τον Leopold Ruzicka και αναφέρει ότι η συνένωση των ισοπρενικών μονάδων λαμβάνει χώρα, όπως φαίνεται και στην παραπάνω εικόνα, ανάμεσα σε δύο μονάδες ισοπρενίου και συγκεκριμένα ανάμεσα στην ουρά του πρώτου και στην κεφαλή του δεύτερου. Ως αποτέλεσμα αυτής της συνένωσης λαμβάνεται ο μεγάλος αριθμός των τερπενίων ο οποίος ποικίλλει ανάλογα με τον αριθμό των μονάδων ισοπρενίου που περιλαμβάνει το καθένα από αυτά.<sup>1</sup>



Εικόνα 1.1.2 : Σύνδεση ισοπρενικών μονάδων (κανόνας ισοπρενίου).<sup>2</sup>

Στην επόμενη εικόνα παρατίθενται η ένωση του ισοπρενίου, ενώσεις που ανήκουν στην κατηγορία των μονοτερπενίων και η ένωση του β-καρυοφυλλένιου που ανήκει στην κατηγορία των σесκιτερπενίων.<sup>2</sup>



Εικόνα 1.1.3 : Ενώσεις ισοπρενοειδών.<sup>3</sup>

Στα μεγάλα αστικά κέντρα κατά την θερινή περίοδο οι εκπομπές των **βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων (Biogenic Volatile Organic Compounds, BVOCs)** είναι της ίδιας κλίμακας μεγέθους με τις ανθρωπογενείς πηγές των **πτητικών οργανικών ενώσεων (Volatile Organic compounds, VOCs)**. Το ισοπρένιο είναι η πιο σημαντική ένωση από τις ενώσεις της κατηγορίας των BVOCs. Οι παγκόσμιες εκπομπές του ισοπρενίου υπολογίζονται από 250 έως 503Tg/year.

Το ισοπρένιο εκπέμπεται σχεδόν αποκλειστικά κατά την διάρκεια της ημέρας. Η αντίδραση με τη ρίζα του υδροξυλίου ( $\cdot\text{OH}$ ) είναι υπεύθυνη για την κύρια αποσύνθεση του. Οι μεγαλύτερες εκπομπές ισοπρενίου εντοπίζονται σε μεγάλα τροπικά δάση εξαιτίας της αυξημένης χλωρίδας και της χαμηλής συγκέντρωσης  $\text{NO}_x$ , ( $\text{NO} < 110\text{ppb}$ ).<sup>3</sup>

Τα τερπένια (το ισοπρένιο, τα μονοτερπένια και τα σεσκιτερπένια), οι αλκοόλες και οι κετόνες είναι οι κύριες ενώσεις που εκπέμπονται από τα φυλλοβόλα και τα κωνοφόρα δέντρα.<sup>4</sup>

Η ένωση του ισοπρενίου είναι μια από τις πιο σημαντικές ενώσεις για την μελέτη του όζοντος. Εκπέμπεται από τα φυλλοβόλα δέντρα και με την αύξηση της θερμοκρασίας παρατηρείται παράλληλα αύξηση της συγκέντρωσης του. Το ισοπρένιο δημιουργείται ως παραπροϊόν της φωτοσύνθεσης ή της αναπνοής των φυτών. Η κύρια λειτουργία του ισοπρενίου είναι η προστασία των φυτών απέναντι στις γρήγορες και συχνές αλλαγές της θερμοκρασίας.<sup>5</sup> Το ισοπρένιο δεν αποθηκεύεται ποτέ στα φυτά μετά την παραγωγή του αλλά απομακρύνεται γρήγορα εξαιτίας της πτητικότητας του.<sup>2</sup>

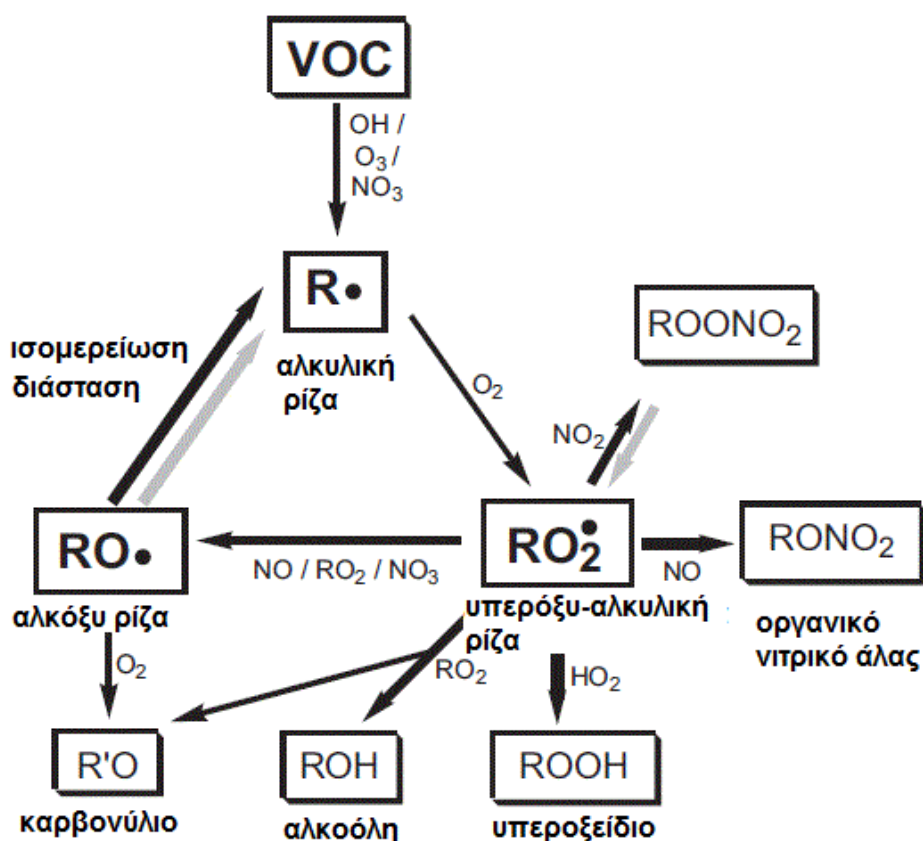
Οι ενώσεις των μονοτερπενίων εκπέμπονται κυρίως από τα κωνοφόρα δέντρα. Τα μονοτερπένια χαρακτηρίζονται από ένα πλήθος οικολογικών ρόλων όπως:

1. η δημιουργία αμυντικής λειτουργίας ενάντια στα φυτοφάγα,
2. η προσέλκυση γόνιμων εντόμων,
3. η παραγωγή φερομονών και
4. η αλληλοπάθεια μεταξύ των φυτών.

Οι εκπομπές των μονοτερπενίων εξαρτώνται συχνά από την θερμοκρασία.<sup>5</sup>

Το ισοπρένιο συμβάλλει στον σχηματισμό του τροποσφαιρικού όζοντος ( $O_3$ ) παίζοντας σημαντικό ρόλο στους φωτοχημικούς μετασχηματισμούς τόσο σε αστικές περιοχές όσο και σε πιο απομακρυσμένες που επηρεάζονται μόνο από τις βιογενείς εκπομπές, και εμφανίζονται ως η σημαντικότερη βιογενής οργανική χημική ένωση του ατμοσφαιρικού οριακού στρώματος. Οι βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις και πιο συγκεκριμένα το ισοπρένιο αντιδρά πολύ ισχυρά με το υδροξύλιο ( $\cdot OH$ ), το όζον ( $O_3$ ), και τη νιτρική ρίζα ( $\cdot NO_3$ ), με σταθερές ταχύτητας αντίδρασης σε θερμοκρασία δωματίου της τάξεως του  $10^{-10}$ ,  $10^{-12}$ ,  $10^{-17}$   $cm^3/(molecule \times sec)$ , αντίστοιχα και οι εκπομπές του είναι συγκρίσιμες με τις ανθρωπογενείς εκπομπές των μη μεθανικών υδρογονανθράκων.<sup>6</sup>

Ο μηχανισμός οξειδωσης στην ατμόσφαιρα για ένα μεγάλο εύρος πτητικών οργανικών ενώσεων συνοψίζεται στο επόμενο σχήμα:



Σχήμα 1.1.1 : Οξειδωση πτητικών οργανικών ενώσεων από το όζον ,τη ρίζα υδροξυλίου και τη νιτρική ρίζα.<sup>6</sup>

## 1.2 Χρόνος ζωής των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων στην τροπόσφαιρα

Στον επόμενο πίνακα παρατίθενται οι χρόνοι ζωής του ισοπρενίου, των μονοτερπενίων και των σεσκιτερπενίων πριν οξειδωθούν στην ατμόσφαιρα από τη ρίζα του υδροξυλίου, το όζον και τη νιτρική ρίζα. Οι χρόνοι ζωής δίνονται με βάση τη συγκέντρωση του υδροξυλίου  $[OH]=2.0 \times 10^{11}$  molecules/cm<sup>3</sup>, του όζοντος  $[O_3]=7 \times 10^{11}$  molecules/cm<sup>3</sup> και της νιτρικής ρίζας  $[NO_3]=2.5 \times 10^8$  molecules/cm<sup>3</sup>.<sup>7</sup>

Πίνακας 1.2.1 : Χρόνος ζωής των πτητικών οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα.

Βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις	Χρόνος ζωής στην ατμόσφαιρα εξαιτίας της οξειδωσης		
	OH	O <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>
Ισοπρένιο (C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> )	1.4 ώρες	18 ημέρες	1.6 ώρες
Μονοτερπένια (C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> )			
Καμφένιο	2.6 ώρες	18 ημέρες	1.7 ώρες
2-Καρένιο	1.7 ώρες	1.7 ώρες	4 λεπτά
3-Καρένιο	1.6 ώρες	11 ώρες	7 λεπτά
Λιμονένιο	49 λεπτά	2.0 ώρες	5 λεπτά

Μυρκένιο	39 λεπτά	50 λεπτά	6 λεπτά
Cis-/trans-Οκιμένιο	33 λεπτά	44 λεπτά	3 λεπτά
α-Φελλανδρένιο	27 λεπτά	8 λεπτά	0.9 λεπτά
β-Φελλανδρένιο	50 λεπτά	8.4 ώρες	8 λεπτά
α-Πινένιο	2.6 ώρες	4.6 ώρες	11 λεπτά
β-Πινένιο	1.8 ώρες	1.1 ημέρες	27 λεπτά
Σαμπινένιο	1.2 ώρες	4.8 ώρες	7 λεπτά
α-Τερπινένιο	23 λεπτά	1 λεπτό	0.5 λεπτά
γ-Τερπινένιο	47 λεπτά	2.8 ώρες	2 λεπτά
Τερπινολένιο	37 λεπτά	13 λεπτά	0.7 λεπτά
<b>Σεσκιτερπένια (C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>)</b>			
β-Καρυοφυλλένιο	42 λεπτά	2 λεπτά	3 λεπτά
α-Κεδρένιο	2.1 ώρες	14 ώρες	8 λεπτά
α-Κοπένιο	1.5 ώρες	2.5 ώρες	4 λεπτά
α-Χουμουλένιο	28 λεπτά	2 λεπτά	2 λεπτά
Λογκιφολένιο	2.9 ώρες	>33 ημέρες	1.6 ώρες





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### 2.1 Αιωρούμενα σωματίδια

**Αιωρούμενα σωματίδια (Particulate Matter, PM)** χαρακτηρίζονται τα στερεά ή υγρά σωματίδια που βρίσκονται στον αέρα και έχουν αεροδυναμικές διαμέτρους που κυμαίνονται από 2nm μέχρι 200μm. Τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν μεταβαλλόμενη χημική σύσταση, σχήμα και μέγεθος.<sup>8</sup> Ως αεροδυναμική διάμετρο ορίζουμε τη διάμετρο ενός σφαιρικού σωματιδίου πυκνότητας 1g/cm<sup>3</sup> το οποίο έχει τις ίδιες ιδιότητες με το υπό εξέταση σωματίδιο.<sup>9</sup>

Η φυσική σύνθεση, η μορφολογία, οι φυσικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες των σωματιδίων μεταβάλλονται ανάλογα με τη γεωγραφική περιοχή και το χρόνο παραμονής τους σε διάφορες γεωγραφικές περιοχές και παρουσιάζουν χρονική μεταβλητότητα.

Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των σωματιδίων αυτών είναι η μεγάλη μεταβολή στο μέγεθος τους, που κυμαίνεται από λίγα νανόμετρα μέχρι αρκετά μικρόμετρα, όπως είδη αναφέραμε. Για παράδειγμα, σωματίδια που προέρχονται από μηχανές εσωτερικής καύσης (εκπομπές από αυτοκίνητα και εργοστάσια παραγωγής ενέργειας) έχουν μέγεθος που κυμαίνεται από 0,003 έως 1μm. Η γύρη από τα λουλούδια και τα δένδρα καθώς και η σκόνη από το έδαφος αποτελούνται κυρίως από σωματίδια από 2μm. Ακόμα σωματίδια που προέρχονται από την καύση του άνθρακα έχουν μέγεθος μεταξύ 0,1 και 50μm.

Τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να συμμετέχουν σε φυσικο-χημικές μεταβολές στην ατμόσφαιρα που περιλαμβάνουν αλλαγές στη χημική τους σύσταση και στο μέγεθος τους. Σε αυτές τις αλλαγές συμπεριλαμβάνονται, η πυρηνοποίηση, η συσσωμάτωση, η εξάτμιση, η συμπύκνωση, η κατακάθιση καθώς και η συμμετοχή σε χημικές αντιδράσεις.

Ο χρόνος ζωής των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα μεταβάλλεται μεταξύ ολίγων ημερών (για σωματίδια μεγάλου μεγέθους (>2μm)) και ολίγων εβδομάδων (για σωματίδια μικρού μεγέθους (<2μm)).<sup>8</sup>

Τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να χαρακτηριστούν με βάση:

1. τα φυσικά τους χαρακτηριστικά,
2. τη χημική τους σύνθεση και
3. το μέγεθος τους

Τα φυσικά χαρακτηριστικά των αιωρούμενων σωματιδίων περιλαμβάνουν τον τρόπο μεταφοράς και εναπόθεσής τους, τη συνολική τους συγκέντρωση και το μέγεθος της διασποράς τους. Τα αέρια επίπεδα συγκέντρωσης μετριοούνται σε μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο (μg/m<sup>3</sup>). Η χημική τους σύνθεση, καθορίζει την επίδραση που έχουν τα σωματίδια αυτά στην υγεία. Το μέγεθός τους μετριέται με βάση την αεροδυναμική τους διάμετρο. Αξίζει εδώ να αναφέρουμε δύο σημαντικές κατηγορίες σωματιδίων που είναι ο **μαύρος καπνός (Black Smoke, BS)** και τα **ολικά αιωρούμενα σωματίδια (Total Suspended Particulates, TSP)**.<sup>10</sup> Ο όρος ολικά αιωρούμενα σωματίδια TSP δόθηκε στο σύνολο των αιωρούμενων στερεών σωματιδίων και σταγονιδίων.<sup>11</sup> Τα

σωματίδια που αποτελούν τις παραπάνω κατηγορίες είναι πολύ μεγαλύτερα (έχουν μεγαλύτερη αεροδυναμική διάμετρο) και είναι λιγότερο επικίνδυνα για την υγεία.<sup>1</sup>

## 2.2 Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων

Όπως παρουσιάζονται και στην επόμενη εικόνα οι πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να είναι φυσικές ή ανθρωπογενείς. Σημαντικές φυσικές πηγές αιωρούμενων σωματιδίων είναι τα ηφαίστεια, το έδαφος, οι ωκεανοί και η καύση της βιομάζας. Οι φυσικές εκπομπές υπερβαίνουν τις ανθρωπογενείς και επηρεάζουν τις ολικές συγκεντρώσεις σωματιδίων σε παγκόσμια κλίμακα. Οι ανθρωπογενείς πηγές εντοπίζονται στις βιομηχανικές διεργασίες, στις διαφεύγουσες εκπομπές, στις βιομηχανικές καύσεις και στις εκπομπές από τα οχήματα.<sup>12</sup>



Εικόνα 2.2.1 : Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.<sup>12</sup>

## 2.3 Μορφές εκπομπής σωματιδίων στην ατμόσφαιρα

Τα σωματίδια εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα με διάφορες μορφές, οι πιο σημαντικές είναι οι παρακάτω:

1. **Καπνός (smoke):** Το ορατό αερόλυμα που προκύπτει κατά τις ατελείς καύσεις ενώσεων.
2. **Σκόνη (dust):** Μικρά στερεά σωματίδια, με διάμετρο μικρότερη των 75μm προερχόμενα από τον κατακερματισμό στερεών σωμάτων. Αυτά έχουν την ιδιότητα να μπορούν να αιωρούνται για κάποιο χρονικό διάστημα και να κατακάθονται λόγω της βαρύτητάς τους.
3. **Καπνιά (soot):** Ανθρακούχα σωματίδια, που σχηματίστηκαν από ατελή καύση και παρέμειναν κοντά στο σημείο καύσης χωρίς να παρασυρθούν στα απαέρια.
4. **Ιπτάμενη τέφρα (fly ash):** Λεπτόκοκκα διαμερισμένα σωματίδια τέφρας που συμπαρασύρονται με τα καπναέρια διαφόρων καύσεων.
5. **Αερόλυμα (aerosol):** Στερεά ή υγρά σωματίδια μικροσκοπικού μεγέθους, που βρίσκονται σε διασπορά στην αέρια φάση π.χ. καπνός, ομίχλη, αχλύς.

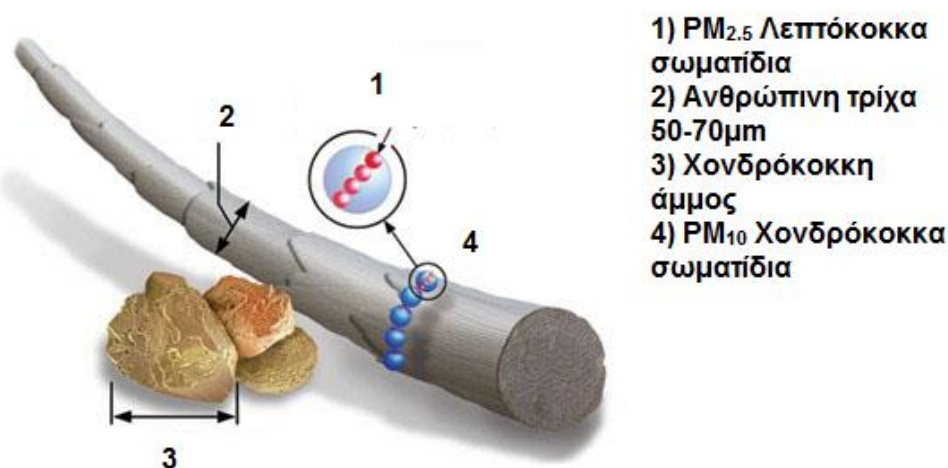
6. **Αχλός (mist):** Σταγονίδια αιωρούμενα στην ατμόσφαιρα, τα οποία σχηματίζονται από μηχανικές δράσεις ή από συμπύκνωση αερίων.
7. **Ομίχλη (fog):** Είναι μια μορφή αερολύματος όπου τα υγρά σωματίδια χημικών ουσιών σε διασπορά είναι ορατά. Ο όρος χρησιμοποιείται κυρίως στη μετεωρολογία, όπου το ύδωρ είναι η ουσία που βρίσκεται σε διασπορά.
8. **Καπνομίχλη ή αιθαλομίχλη (smog):** Εκτεταμένη ατμοσφαιρική ρύπανση η οποία προέρχεται από μετασχηματισμούς των πρωτογενών ρύπων με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας.

Ορισμένα από τα σωματίδια είναι μεγάλα και ορατά με γυμνό μάτι, όπως η καπνιά και η καπνομίχλη, ενώ άλλα είναι τόσο μικρά, τα οποία ανιχνεύονται μόνο με μικροσκόπιο.<sup>13</sup>

#### 2.4 Διαχωρισμός των αιωρούμενων σωματιδίων με βάση την αεροδυναμική διάμετρο

Ως **χονδρόκοκκα σωματίδια (coarse particles)** αναφέρονται τα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των **10 $\mu\text{m}$  (Particulate Matter 10, PM<sub>10</sub>)**. Με τον όρο **λεπτόκοκκα σωματίδια (fine particles)** αναφέρονται τα σωματίδια που είναι μικρότερα των χονδρόκοκκων σωματιδίων. Πρόκειται για σωματίδια που έχουν αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των **2.5 $\mu\text{m}$  (Particulate Matter 2.5, PM<sub>2.5</sub>)**. Σωματίδια μικρότερα των 0,1 $\mu\text{m}$  αναφέρονται ως σωματίδια **πολύ λεπτόκοκκα σωματίδια (ultra fine particles)**. Η πλειονότητα των αιωρούμενων σωματιδίων βρίσκεται στην περιοχή των πολύ λεπτόκοκκων σωματιδίων.<sup>9</sup>

Στην επόμενη εικόνα παρατίθενται παραδείγματα για το μέγεθος των χονδρόκοκκων και των λεπτόκοκκων σωματιδίων.



Εικόνα 2.4.1 : Μέγεθος χονδρόκοκκων και λεπτόκοκκων σωματιδίων.<sup>14</sup>

#### 2.5 Πρωτογενή και δευτερογενή αιωρούμενα σωματίδια

Τα χονδρόκοκκα σωματίδια σχηματίζονται κατά την διάσπαση μεγαλύτερων στερεών σωματιδίων. Περιλαμβάνουν τη σκόνη που προέρχεται από δρόμους, από τις γεωργικές δραστηριότητες, από

τις μεταλλευτικές δράσεις καθώς επίσης και από τα άκαυστα προϊόντα καύσεων. Η γύρη, οι μύκητες καθώς και τα έντομα μπορούν να συμβάλλουν στη αύξηση της συγκέντρωσης των χονδρόκοκκων σωματιδίων. Ακόμα, η εξάτμιση του θαλασσινού νερού μπορεί να παράγει μεγάλο αριθμό σωματιδίων κοντά στην ακτή. Τα συγκεκριμένα αιωρούμενα σωματίδια χαρακτηρίζονται ως **πρωτογενή σωματίδια (primary particles)**.

Τα λεπτόκοκκα σωματίδια παράγονται κατά κύριο λόγο από αέρια. Πιο συγκεκριμένα τα πολύ λεπτόκοκκα σωματίδια δημιουργούνται με την αποκαλούμενη ως διαδικασία **πυρηνογέννεσης (nucleation)** η οποία αποτελεί το αρχικό στάδιο ώστε ένα αέριο να σχηματίσει σωματίδιο. Τα σωματίδια αυτά μπορούν να φθάσουν μέχρι και το μέγεθος του 1μm είτε μέσω συμπυκνώσεων (όταν επιπλέον αέρια συμπυκνώνονται στα σωματίδια) είτε μέσω συνένωσης (δύο ή περισσότερα σωματίδια ενώνονται και δημιουργούν ένα μεγαλύτερο σωματίδιο). Σωματίδια που παράγονται έμμεσα από την αντίδραση αέριων καλούνται **δευτερογενή σωματίδια (secondary particles)**.<sup>9</sup>

## **2.6 Φυσικοί μηχανισμοί δημιουργίας δευτερογενών αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα**

### **2.6.1 Συσσωμάτωση**

**Συσσωμάτωση (coagulation)** είναι η διαδικασία κατά την οποία ατμοσφαιρικά αιωρήματα συγκρούονται μεταξύ τους λόγω της σχετικής κίνησης που έχουν το ένα με το άλλο και σχηματίζουν μεγαλύτερα σωματίδια. Το αποτέλεσμα των συγκρούσεων αυτών είναι η μείωση του αριθμού των σωματιδίων και η αύξηση του μεγέθους τους. Όταν η σχετική κίνηση μεταξύ των σωματιδίων προέρχεται από την κίνηση Brown, η διεργασία ονομάζεται θερμική συσσωμάτωση. Η σχετική κίνηση των σωματιδίων μπορεί να προέρχεται από εξωτερικές δυνάμεις όπως από τη βαρύτητα, τα αεροδυναμικά φαινόμενα ή τις ηλεκτρικές δυνάμεις. Στην περίπτωση αυτή η διεργασία ονομάζεται κινηματική συσσωμάτωση.<sup>8</sup>

### **2.6.2 Συμπύκνωση**

Όταν τα σταγονίδια στην ατμόσφαιρα έχουν δημιουργηθεί, τότε θα συνεχίζουν να αυξάνονται σε μέγεθος με τη διαδικασία της **συμπύκνωσης υδρατμών (condensation)**. Ο ρυθμός αύξησης του μεγέθους των σταγονιδίων εξαρτάται από τη σχετική υγρασία, το μέγεθος του σωματιδίου και το σχετικό μέγεθος των σωματιδίων ως προς το μέσο ελεύθερο μήκος.

### **2.6.3 Πυρηνογέννεση**

Η πυρηνογέννεση είναι μια από τις βασικότερες διεργασίες που συμβαίνουν στην ατμόσφαιρα και έχει πρωταρχικό ρόλο σε φαινόμενα όπως, η συμπύκνωση, η δημιουργία νέων σωματιδίων και νεφών στην ατμόσφαιρα, η κρυστάλλωση και ο βρασμός. Η πυρηνογέννεση ορίζεται ως η μεταβολή καταστάσεως της ύλης μιας ουσίας (π.χ. από την αέρια στην υγρή φάση). Η μεταβολή από την αέρια φάση στην υγρή φάση δεν γίνεται άμεσα αλλά μέσω της δημιουργίας μικρών συσσωματώσεων μορίων σε μορφή **πυρήνων (clusters)**.

Η πυρηνογέννεση που γίνεται χωρίς την ύπαρξη σωματιδίων που προϋπάρχουν ονομάζεται **ομογενής πυρηνοποίηση (homogeneous nucleation)**, ενώ όταν προϋπάρχουν σωματίδια ονομάζεται **ετερογενής πυρηνοποίηση (heterogeneous nucleation)**.<sup>8</sup>

## **2.7 Χημική σύσταση των σωματιδίων**

Η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε την πηγή προέλευσης τους.<sup>15</sup>

Τα λεπτόκοκκα σωματίδια ως προς την χημική τους σύσταση, αποτελούνται από θειικά ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), νιτρικά ( $\text{NO}_3^+$ ), και αμμωνιακά άλατα ( $\text{NH}_4^+$ ), στοιχεία μεταπτώσεως (Cu, Mn, Zn, As, Ni, Pb), στοιχειακό άνθρακα (αιθάλη) και οργανικές ενώσεις που προέρχονται από διαδικασίες καύσης, από οχήματα και βιομηχανικές δραστηριότητες. Τα χονδρόκοκκα σωματίδια περιέχουν κυρίως οξείδια μετάλλων που αποτελούν συστατικά του χώματος, άλατα και οργανικές ενώσεις βιογενούς προέλευσης όπως Al, Si, Ca, Fe, Ti, K, Mn, Sr, Na, Cl, και S σε κρυσταλλική και ιοντική μορφή.

Η ορυκτής προέλευσης ενώσεις και τα θαλάσσια άλατα, συνεισφέρουν περισσότερο στην αύξηση των συγκεντρώσεων των χονδρόκοκκων σωματιδίων ενώ το κατιόν αμμωνίου ( $\text{NH}_4^+$ ), τα θειικά ιόντα (όχι θαλάσσιας προέλευσης,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) και η οργανική ύλη συνεισφέρουν περισσότερο στο κλάσμα των λεπτόκοκκων σωματιδίων. Ο στοιχειακός άνθρακας και τα νιτρικά ιόντα ( $\text{NO}_3^-$ ) συνεισφέρουν περισσότερο στο κλάσμα των λεπτόκοκκων σωματιδίων ενώ η συνεισφορά τους στα χονδρόκοκκα σωματίδια είναι σαφώς μικρότερη. Η οργανική ύλη, στο κλάσμα των λεπτόκοκκων σωματιδίων μπορεί να προέρχεται από πρωτογενείς εκπομπές, από διαδικασίες καύσεως ή από την οξειδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC).<sup>16</sup>

## **2.8 Μηχανισμοί απομάκρυνσης των αιωρούμενων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα**

### **2.8.1 Ξηρή εναπόθεση**

Η ξηρή εναπόθεση των χημικών ενώσεων όσο και των σωματιδίων, είναι η διαδικασία μεταφοράς τους, απουσία βροχόπτωσης, από την ατμόσφαιρα στην επιφάνεια της γης (που μπορεί να είναι το έδαφος, το νερό της θάλασσας, των λιμνών ή περιοχές με βλάστηση) όπου και δεσμεύονται. Οι μηχανισμοί που οδηγούν στην ξηρή εναπόθεση είναι ιδιαίτερα πολύπλοκοι και περιλαμβάνουν τα μικρομετεωρολογικά χαρακτηριστικά της τυρβώδους κίνησης στο ατμοσφαιρικό στρώμα και τις φυσικές και χημικές ιδιότητες τόσο των χημικών ενώσεων της ατμόσφαιρας όσο και των υλικών της επιφάνειας.

Η διαδικασία της ξηρής εναπόθεσης των αερίων και των σωματιδίων μπορεί να θεωρηθεί γενικά ότι αποτελείται από τρία ενδιάμεσα βήματα ή φάσεις, που χαρακτηρίζονται από ένα συγκεκριμένο μηχανισμό μεταφοράς: 1) την αεροδυναμική μεταφορά από την επιφάνεια του ατμοσφαιρικού στρώματος σε ένα λεπτό στρώμα ακίνητου αέρα πολύ κοντά στην επιφάνεια, 2) τη μεταφορά λόγω μοριακής κίνησης (για τα αέρια) ή κίνησης Brown (για τα σωματίδια) πάνω στην επιφάνεια, και 3) την απορρόφηση από την επιφάνεια. Κάθε ένα από τα σωματίδια συνεισφέρει διαφορετικά στην ολική ταχύτητα ξηρής εναπόθεσης στην επιφάνεια.<sup>17</sup>

## 2.8.2 Υγρή εναπόθεση

Η διαδικασία της μεταφοράς ύλης από την ατμόσφαιρα της Γης στην επιφάνεια της μέσω της βροχόπτωσης ονομάζεται υγρή εναπόθεση. Πραγματοποιείται κατά την σάρωση της ατμόσφαιρας από τις σταγόνες της βροχής, τις νιφάδες, του χιονιού και το χαλάζι. Βέβαια, απομάκρυνση ύλης (χημικών ενώσεων και σωματιδίων) από την ατμόσφαιρα δεν παρατηρείται μόνο κατά τον υετό. Τα σύννεφα, βροχοφόρα ή όχι, καθώς και η ομίχλη επηρεάζουν τις συγκεντρώσεις των χημικών ουσιών και των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, κυρίως απομακρύνοντας ύλη από αυτή. Ο όρος **έκπλυση (washout)** αναφέρεται στην απομάκρυνση των χημικών ουσιών και των σωματιδίων από την ατμόσφαιρα που πραγματοποιείται μέσα στο περιβάλλον των νεφών, ενώ ο όρος **υγρή εναπόθεση (rainout)** αναφέρεται στην απομάκρυνση τους από την ατμόσφαιρα λόγω βροχόπτωσης. Στη δεύτερη περίπτωση έχουμε και μεταφορά της ύλης στην επιφάνεια της Γης, δηλαδή υγρή εναπόθεση.<sup>17</sup>

## 2.9 Χρόνος παραμονής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα

Από τον ορισμό της ταχύτητας κατακρήμνισης ( $V=dx/dt$ ) μπορούμε εύκολα να καταλάβουμε ότι ο χρόνος παραμονής ενός σωματιδίου στην ατμόσφαιρα είναι περίπου αντιστρόφως ανάλογος με την τελική ταχύτητα κατακρήμνισης του. Από το νόμο του Stokes όπως αυτός εκφράστηκε από την εξίσωση (1):

$$V=g \times D^2 \times \rho_{\text{part}} / 18\mu \quad (1)$$

Ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα εξαρτάται και από άλλες παραμέτρους όπως η κατακόρυφη κατανομή των υδρατμών στην ατμόσφαιρα και η κατακόρυφη κατανομή άλλων συστατικών του ατμοσφαιρικού αέρα τα οποία είναι χημικά δραστικά και επηρεάζουν την εξέλιξη της σύστασης και το μέγεθος των ατμοσφαιρικών σωματιδίων.

Για σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο η οποία κυμαίνεται μεταξύ 0,01 και 1  $\mu\text{m}$ , ο χρόνος παραμονής τους είναι περίπου ίσος με μία εβδομάδα στην κατώτερη ατμόσφαιρα και φθάνει τα δύο χρόνια στη στρατόσφαιρα. Τα σωματίδια μπορούν να μεταφέρονται μέσω της ατμόσφαιρας σε μεγάλες αποστάσεις από τις πηγές εκπομπής τους. Για το λόγο αυτό, μπορούν να επηρεάζουν τους βιογεωχημικούς κύκλους των στοιχείων στη φύση.<sup>18</sup>

## 2.10 Επιδράσεις στην ατμόσφαιρα τη Γης από την εισροή της ηλιακής ακτινοβολίας

### 2.10.1 Άμεσες επιδράσεις από την εισροή της ηλιακής ακτινοβολίας

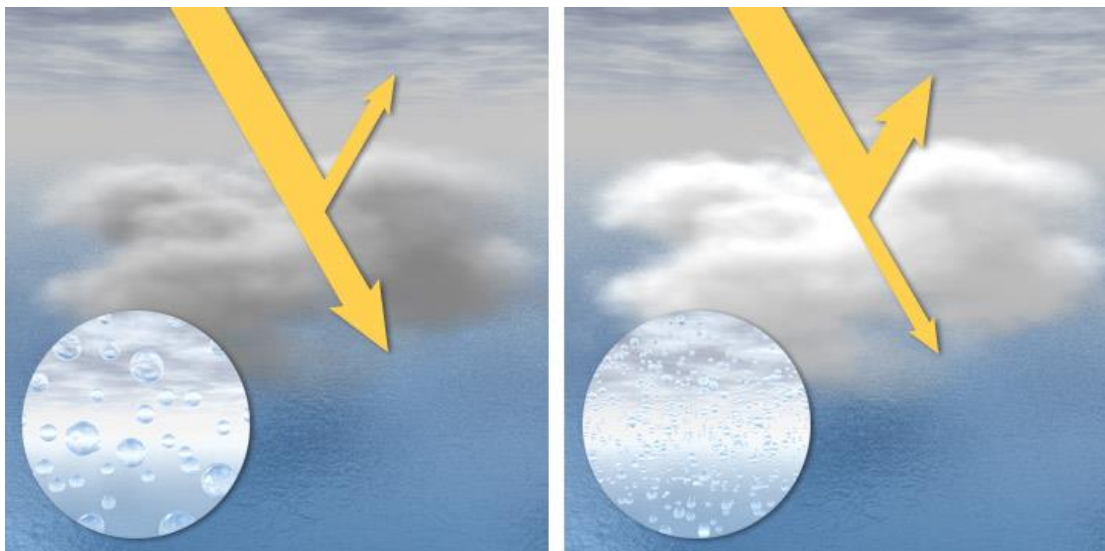
Το ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια της Γης δε αντιστοιχεί στην ολική ηλιακή ακτινοβολία που δέχεται η Γη. Περίπου το ένα τέταρτο της ενέργειας του ήλιου αντανακλάται από τα αερολύματα και τα σύννεφα και επιστρέφει στο διάστημα. Σε κάθε περιοχή κυριαρχούν διαφορετικές συνθήκες με αποτέλεσμα το σχηματισμό αερολυμάτων με διαφορετική σύνθεση. Τα αερολύματα σκεδάζουν ή αντανακλούν την ηλιακή ακτινοβολία σε διαφορετικούς βαθμούς εξαιτίας των συνθηκών που κυριαρχούν σε κάθε περιοχή. Τα περισσότερα αερολύματα αντανακλούν την ηλιακή ακτινοβολία όμως μερικά από αυτά την απορροφούν. Η επίδραση του αερολύματος στην ακτινοβολία εξαρτάται κυρίως από τη σύνθεση και το χρώμα των αιωρούμενων σωματιδίων. Τα

ημιδιαφανή ή ανοικτόχρωμα σωματίδια αντανακλούν την ηλιακή ακτινοβολία σε όλες τις κατευθύνσεις με αποτέλεσμα να επιστρέφει στο διάστημα. Τα πιο σκοτεινά σωματίδια απορροφούν ένα σημαντικό ποσοστό της ακτινοβολίας.<sup>19</sup>

Οι θειικές και οι νιτρικές ενώσεις αντανακλούν την ηλιακή ακτινοβολία και συνεισφέρουν στην ψύξη της ατμόσφαιρας. Αντίθετα ο μαύρος άνθρακας απορροφά την ακτινοβολία με αποτέλεσμα την θέρμανση της ατμόσφαιρας. Ο οργανικός άνθρακας συνεισφέρει στην θέρμανση της ατμόσφαιρας αλλά το ποσοστό της θέρμανσης εξαρτάται από την καθαρότητα του υποκείμενου εδάφους. Η σκόνη επιδρά στην ακτινοβολία σε διάφορους βαθμούς. Η επίδραση αυτή εξαρτάται από την σύσταση των μετάλλων που περιέχονται στους κόκκους της σκόνης και από την αναλογία μαύρου και οργανικού άνθρακα. Τα σωματίδια χλωριούχου νατρίου αντανακλούν την ηλιακή ακτινοβολία. Τα αερολύματα ασκούν μεγάλη επίδραση στο κλίμα της Γης όταν σκεδάζουν την ακτινοβολία και εξαιτίας της αντανάκλασης ή της σκέδασης μπορούν να αλλάξουν την ανακλαστικότητα της Γης. Το 1991 η έκρηξη του ηφαιστείου Pinatubo στις Φιλιππίνες είχε ως αποτέλεσμα την εισροή 20 εκατομμυρίων τόνων διοξειδίου του θείου σε αέρια μορφή στην ατμόσφαιρα. Το διοξείδιο του θείου αντιδρά με ενώσεις της ατμόσφαιρας για το σχηματισμό του θειικού αερολύματος. Το θειικό αερόλυμα ανιχνεύθηκε 60 χιλιόμετρα πάνω από την επιφάνεια της Γης. Τα σωματίδια του θείου δεν απομακρύνθηκαν με την υγρή εναπόθεση γιατί βρίσκονταν πάνω από τα σύννεφα και παρέμειναν εκεί για αρκετά χρόνια. Αποτέλεσμα ήταν να μειωθεί η μέση παγκόσμια θερμοκρασία κατά 0.6°C.<sup>19</sup>

### **2.10.2 Έμμεσες επιδράσεις από την εισροή της ηλιακής ακτινοβολίας**

Τα φυσικά αερολύματα που περιέχουν θείο, χλωριούχο νάτριο ή αμμωνιακά άλατα είναι υπεύθυνα για την συμπύκνωση πυρήνων σε ατμόσφαιρες που δε έχουν ρυπανθεί. Αντίθετα σε ατμόσφαιρες που έχουν ρυπανθεί συχνά περιέχεται μεγάλη συγκέντρωση υδατοδιαλυτών αιωρούμενων σωματιδίων. Τα σύννεφα που έχουν ρυπανθεί περιέχουν περισσότερα σταγονίδια αλλά μικρότερου μεγέθους. Τα μικρά σταγονίδια προσδίδουν φωτεινότητα στα σύννεφα. Τα φωτεινά σύννεφα εμποδίζουν τις ακτίνες του ήλιου να φθάσουν στη Γη και συνεισφέρουν στην ψύξη. Το φαινόμενο της φωτεινότητας των νεφών αναφέρεται και ως φαινόμενο **ανακλαστικότητας (cloud albedo effect)**.<sup>19</sup>



**Εικόνα 2.10.1 : Αύξηση της ανακλαστικότητας εξαιτίας της αυξημένης συγκέντρωσης υδροσταγονιδίων.<sup>19</sup>**

Τα σύννεφα σκιάζουν το 60% της επιφάνειας της Γης και αυξάνουν την ανακλαστικότητα της ατμόσφαιρας. Μια αύξηση κατά 5% στην ανακλαστικότητα των νεφών μπορεί να αντισταθμίσει τις επιδράσεις των αερίων του θερμοκηπίου. Μακροχρόνια μείωση των νεφών θα προκαλέσει μεγάλες επιπτώσεις. Η ψύξη της ατμόσφαιρας εξαιτίας των έμμεσων επιδράσεων του αερολύματος δεν μπορεί να αντισταθμίσει την θέρμανση που προκαλούν τα αέρια του θερμοκηπίου, καθώς η θέρμανση είναι πολύ μεγαλύτερη.<sup>19</sup>

Στην επόμενη εικόνα περιγράφεται η εισροή της ηλιακής ακτινοβολίας στη Γη και αναλύεται το ποσοστό της ακτινοβολίας που φθάνει στη Γη και το ποσοστό που επιστρέφει στο διάστημα.<sup>20</sup>

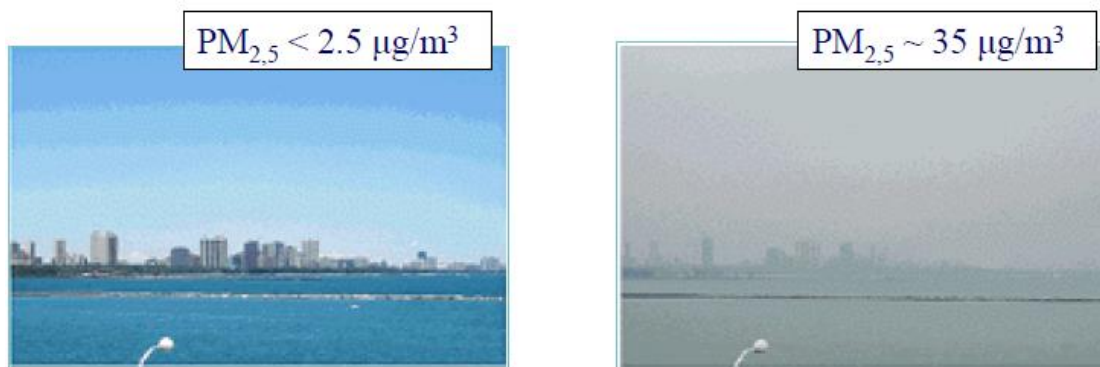


**Εικόνα 2.10.2 : Τροποποίηση της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας λόγω μηχανισμών σκέδασης, ανάκλασης και απορρόφησης.<sup>20</sup>**



## 2.11 Επίδραση στην ορατότητα

Η μείωση της ορατότητας είναι ένα άμεσο επακόλουθο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και οφείλεται στην απορρόφηση και σκέδαση του φωτός από τα αέρια και τα σωματίδια. Η απορρόφηση ορισμένων μηκών κύματος είναι πολλές φορές υπεύθυνη για τους χρωματισμούς που παρατηρούνται στην ατμόσφαιρα. Κατά κύριο λόγο η σκέδαση του φωτός είναι το πιο σημαντικό φαινόμενο που συνεισφέρει στην μείωση της ορατότητας.<sup>21</sup>



Εικόνα 2.11.1 : Επίδραση των σωματιδίων στην ορατότητα.<sup>21</sup>

## 2.12 Κατάταξη αιωρούμενων σωματιδίων με κριτήριο την διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό

Η συμπεριφορά των σωματιδίων μέσα στον ανθρώπινο οργανισμό (αναπνευστικό σύστημα και στομάχι) είναι θέμα που έχει απασχολήσει έντονα την επιστημονική κοινότητα. Τα μέχρι σήμερα συμπεράσματα φαίνονται να εντοπίζονται στις εξής υποομάδες των αιωρούμενων σωματιδίων.

### 2.12.1 Εισπνεύσιμα σωματίδια (inhalable particles)

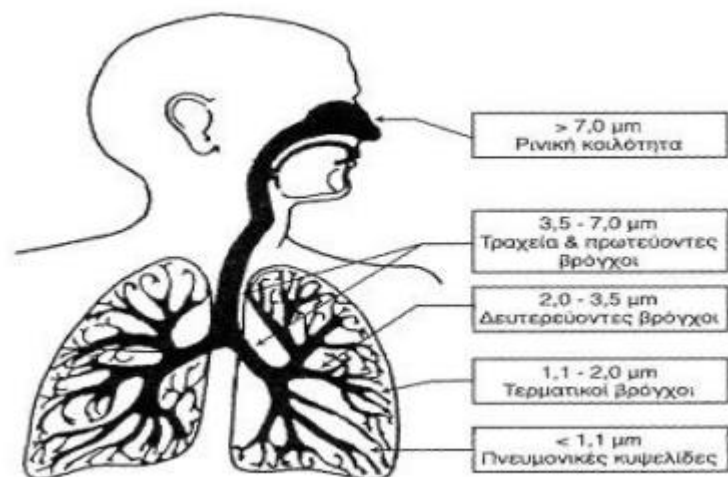
Εισπνεύσιμα σωματίδια είναι τα σωματίδια που εισέρχονται στο ανώτερο σύστημα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας). Περιλαμβάνουν σωματίδια με διάμετρο έως 10μm, καθώς η πλειοψηφία των σωματιδίων με διαμέτρους μεγαλύτερες από 10μm κατακρατούνται στην στοματική κοιλότητα.

### 2.12.2 Θωρακικά σωματίδια (thoracic particles)

Τα θωρακικά σωματίδια αποτελούν το κλάσμα των εισπνεύσιμων σωματιδίων που καταφέρνουν να διαπερνούν το ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας). Θεωρείται ότι έχουν μέγεθος μικρότερο των 7μm.

### 2.12.3 Αναπνεύσιμα σωματίδια (respirable particles)

Το σωματιδιακό κλάσμα με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου από 2.5μm είναι το πιο σημαντικό από άποψη επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία. Τα σωματίδια αυτά καταφέρνουν γενικά να διεισδύσουν έως τα βάθη των πνευμόνων και γι' αυτό καλούνται αναπνεύσιμα.<sup>11</sup>



Εικόνα 2.12.1 : Διεσδυτικότητα των σωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό.<sup>11</sup>

### 2.13 Επίδραση σωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό

Η μακροχρόνια έκθεση έστω και σε μικρές ποσότητες σωματιδίων πλέον είναι κοινά αποδεκτό ότι μπορεί να έχει επιζήμια χρόνια αποτελέσματα στους πνεύμονες και στην καρδιά και σε γενικές γραμμές να επηρεάσει την ποιότητα ζωής του ανθρώπου.

Τα λεπτόκοκκα σωματίδια  $PM_{2.5}$  αποδεικνύονται να είναι πιο επικίνδυνα από τα χονδρόκοκκα σωματίδια  $PM_{10}$ . Πέραν του μεγέθους των σωματιδίων το οποίο διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο, άλλα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά τους μπορούν να προκαλέσουν επικίνδυνες επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό.<sup>9</sup>

Πρόσφατες τοξικολογικές έρευνες αποδεικνύουν ότι τα πολύ λεπτόκοκκα σωματίδια (με διάμετρο μικρότερη των 100nm) προκαλούν μεγαλύτερο οξειδωτικό στρες. Ακόμα μπορούν να εισχωρήσουν στον ανθρώπινο οργανισμό και να καταστρέψουν τα μιτοχόνδρια των επιθηλιακών κυττάρων.<sup>22</sup>

Ορισμένες ομάδες ανθρώπων είναι πιο ευάλωτες από άλλες στην έκθεση σωματιδίων. Στις ομάδες αυτές ανήκουν οι ηλικιωμένοι και τα παιδιά καθώς επίσης και άτομα με ιστορικό καρδιακών και πνευμονικών παθήσεων, όσοι έχουν άσθμα κλπ.

Ένα ποσοστό του ανθρώπινου πληθυσμού είναι πιο ευάλωτο στην έκθεση σωματιδίων ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, δεν μπορεί να προσδιοριστεί ένα σαφές όριο κάτω από το οποίο δεν επηρεάζεται η ανθρώπινη υγεία.<sup>9</sup>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### 3.1 Κατηγορίες αερολυμάτων με βάση τα γεωγραφικά χαρακτηριστικά και τη χημική τους σύσταση

Όπως ήδη αναφέρθηκε με τον όρο αερόλυμα χαρακτηρίζονται τα στερεά ή υγρά σωματίδια μικροσκοπικού μεγέθους, που βρίσκονται σε διασπορά στην αέρια φάση. Συχνά ο όρος αερόλυμα χρησιμοποιείται συνώνυμα με τον όρο αιωρούμενα σωματίδια. Όμως ο ορισμός του αερολύματος είναι τα αιωρούμενα υγρά ή στερεά σωματίδια στον αέρα, οι υδρατμοί και οι αέριες ενώσεις που περιλαμβάνονται στην ατμόσφαιρα.<sup>23</sup>

Τα αερολύματα εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από βιογενείς και ανθρωπογενείς πηγές και έχουν σημαντικό ρόλο στην χημεία της ατμόσφαιρας και στην αλλαγή του κλίματος.<sup>24</sup>

#### 3.1.1 Θαλάσσιο αερόλυμα

Οι εκπομπές θαλάσσιου χλωριούχου νατρίου ( $\text{NaCl}$ ) από τους ωκεανούς της γης συνεισφέρουν σε μεγάλο βαθμό στο σχηματισμό του παγκόσμιου αερολύματος. Υπολογίζεται κατά προσέγγιση ότι μέχρι το έτος 2100 οι παγκόσμιες εκπομπές θαλάσσιου χλωριούχου νατρίου θα έχουν φθάσει τη τιμή  $5,880\text{Tg/year}$  και θα συνεισφέρουν στη μέση παγκόσμια κατακράτηση ακτινοβολίας κατά  $-0.8\text{W/m}^2$ . Στους απομακρυσμένους ωκεανούς της Γης η ατμόσφαιρα που κυριαρχεί είναι ένα χημικό δυναμικό σύστημα το οποίο αποτελείται από το θαλάσσιο χλωριούχο νάτριο, τις ουσίες που δεν περιέχουν θαλάσσιο χλωριούχο νάτριο και τα προϊόντα, της πυρηνογένεσης και της αντίδρασης του **διμέθυλο-σουλφιδίου (dimethyl sulfide, DMS)**.<sup>24</sup>

#### 3.1.2 Θειικό αερόλυμα

Η κύρια πηγή εισροής θείου στην περιοχή της Ανταρκτικής οφείλεται στο DMS που εισέρχεται από τον ωκεανό. Τα σωματίδια του θειικού αερολύματος περιέχουν μεγάλες ποσότητες μιγμάτων θειικού οξέος ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), θειικό αμμώνιο ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) και όξινο θειικό αμμώνιο ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ).

#### 3.1.3 Αστικό αερόλυμα

Το αστικό αερόλυμα είναι ιδιαίτερα σημαντικό εξαιτίας της πολύπλοκης σύνθεσης σε ατμόσφαιρες που έχουν ρυπανθεί. Οι αέριες-σωματιδιακές χημικές αντιδράσεις στην αστική ατμόσφαιρα έχουν ως αποτέλεσμα την παραγωγή των οξειδωτικών ενώσεων του όζοντος, της ρίζας του υδροξυλίου και της νιτρικής ρίζας.<sup>24</sup>

#### 3.1.4 Ηφαιστιακό αερόλυμα

Οι εκρήξεις των ηφαιστείων είναι μια πολύ σημαντική πηγή αερολύματος και πολλών ουσιών στην ατμόσφαιρα. Πολλά σωματίδια σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από τις αέριες ουσίες (δευτερογενής σχηματισμός).

#### 3.1.5 Οργανικό αερόλυμα

Το οργανικό αερόλυμα, πιο συγκεκριμένα ο άνθρακας αντιπροσωπεύει το 10 με 80% του λεπτόκοκκου κλάσματος του αερολύματος ( $\text{PM}_{2.5}$ ). Η σύνθεση του οργανικού αερολύματος αποτελείται από ακόρεστες αλειφατικές ενώσεις, αρωματικές ενώσεις, αλκοόλες, κετόνες,

αλδεΐδες, καρβοξυλικά οξέα, αμίνες, σάκχαρα, πολυόλες και οργανικές ενώσεις του θείου. Οι ουδέτερες-βασικές ενώσεις, τα μόνο- και δικαρβοξυλικά οξέα και οι πολυόξινες ενώσεις είναι τα κύρια συστατικά του **υδατοδιαλυτού κλάσματος του αερολύματος (water soluble fraction)**.<sup>24</sup> Στην επόμενη εικόνα απεικονίζονται οι πρωτογενείς πηγές σωματιδίων (π.χ. το θαλάσσιο αερόλυμα, καπνός από φωτιές, σκόνη από την έρημο και βιολογικά σωματίδια όπως γύρη και μικρόβια) που εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα. Τα δευτερογενή σωματίδια σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα (π.χ. διμέθυλοσουλφίδιο, οξειδωση βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων, και διοξειδίου του θείου ( $\text{SO}_2$ )).<sup>25</sup>

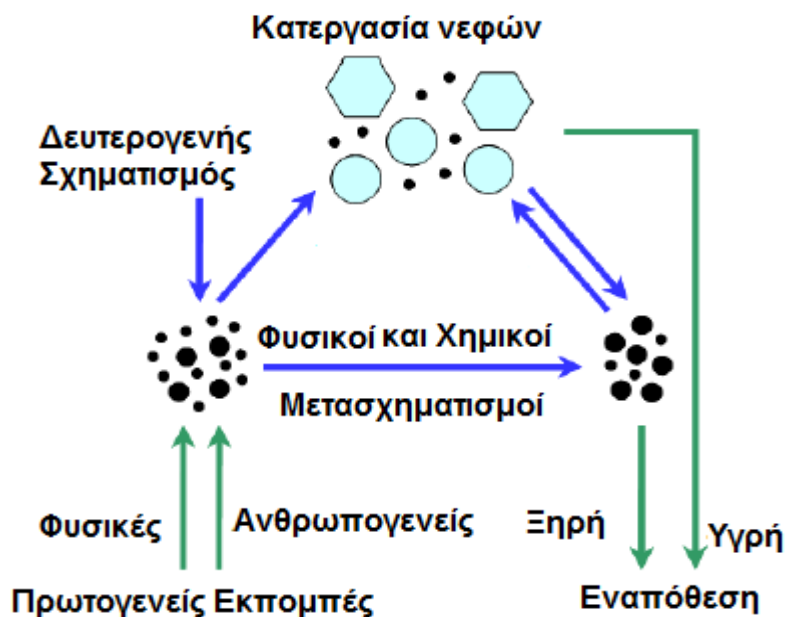


Εικόνα 3.1.1 : Πηγές σωματιδίων αερολύματος στην ατμόσφαιρα.<sup>25</sup>

### 3.2 Σχηματισμός δευτερογενούς αερολύματος στο περιβάλλον

Οι φωτοχημικές και οι χημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα είναι υπεύθυνες για το λεπτό κλάσμα αερολύματος, ή διαφορετικά δευτερογενούς αερολύματος. Το αερόλυμα δεν δημιουργείται μόνο από τα προϊόντα των οργανικών ενώσεων αλλά και από το διοξειδίου του θείου ( $\text{SO}_2$ ), από οξειδία του αζώτου ( $\text{NO}_x$ ), από κάποια αλλά αέρια οξειδωτικά όπως το όζον ( $\text{O}_3$ ) και διάφορες ρίζες. Καθώς ακόμα οι υδρατμοί και τα σωματίδια του αερολύματος έχουν τον ρόλο καταλύτη για το σχηματισμό του αερολύματος.<sup>4</sup>

Το οργανικό αερόλυμα που εκπέμπεται απευθείας στην ατμόσφαιρα ονομάζεται **πρωτογενές οργανικό αερόλυμα (Primary Organic Aerosol, POA)**. Το **δευτερογενές οργανικό αερόλυμα (Secondary Organic Aerosol, SOA)** σχηματίζεται από την οξειδωση των βιογενών οργανικών πτητικών ενώσεων με το όζον ( $\text{O}_3$ ), με τη ρίζα υδροξυλίου ( $\cdot\text{OH}$ ) και τη νιτρική ρίζα ( $\cdot\text{NO}_3$ ) και στην συνέχεια συμπυκνώνονται στα είδη υπάρχων σωματίδια της ατμόσφαιρας. Το δευτερογενές οργανικό αερόλυμα μπορεί να σχηματισθεί με την οξειδωση των πρόδρομων ενώσεων που είδη υπάρχουν στη φάση του αερολύματος. Η διαδικασία σχηματισμού του δευτερογενούς οργανικού αερολύματος περιγράφεται στην επόμενη εικόνα.<sup>4</sup>



Σχήμα 3.2.1 : Σχηματισμός δευτερογενούς οργανικού αερολύματος.<sup>4</sup>

### 3.3 Αντιδράσεις σχηματισμού των οξειδωτικών ριζών του υδροξυλίου, των νιτρικών και του όζοντος στην τροπόσφαιρα

#### 3.3.1 Ρίζες υδροξυλίου ( $\cdot\text{OH}$ ) στην τροπόσφαιρα

Το υδροξύλιο είναι μια από τις πιο σημαντικές ενώσεις της ατμόσφαιρας εξαιτίας της μεγάλης δραστηριότητας που εμφανίζει με τις ανόργανες και τις οργανικές ενώσεις. Οι παγκόσμιες και οι ημερήσιες συγκεντρώσεις του κυμαίνονται σε μερικά δέκατα των pptv (3 μόρια OH σε  $10^{14}$  μόρια αέρα). Η αντίδραση των ατμοσφαιρικών αερίων με το υδροξύλιο είναι από τις πιο κυρίαρχες αντιδράσεις. Η αντίδραση αυτή είναι πολύ δραστική και η μέση περίοδος ζωής ενός μορίου OH είναι μόνο 1sec.<sup>26</sup>

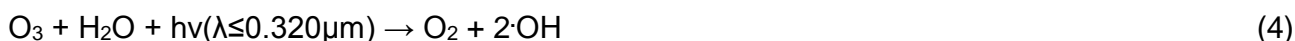
Η ρίζα του υδροξυλίου παράγεται από την ηλιακή ακτινοβολία UV και την αποσύνθεση του όζοντος  $\text{O}_3$ . Αποτέλεσμα της αποσύνθεσης του όζοντος είναι η δημιουργία ενός μορίου οξυγόνου ( $\text{O}_2$ ) και του ενεργοποιημένου ενδιάμεσου  $\text{O}(^1\text{D})$ .



Τα περισσότερα άτομα  $\text{O}(^1\text{D})$  που παράγονται εκπέμπουν την επιπλέον ακτινοβολία που έχουν με τη μορφή θερμότητας και τελικά ενώνονται και πάλι με το μόριο του οξυγόνου ( $\text{O}_2$ ) σχηματίζοντας το μόριο του όζοντος. Αλλά ένα μικρό κλάσμα του ατόμου  $\text{O}(^1\text{D})$  περίπου 1% αντιδρά με τους ατμούς του νερού και σχηματίζονται δύο ρίζες υδροξυλίου.



Η παραγωγή και τη απομάκρυνση του ατόμου  $\text{O}(^1\text{D})$  συνοψίζεται με τη αντίδραση:



Όταν σχηματιστεί, η ρίζα του υδροξυλίου ( $\cdot\text{OH}$ ) είναι μια ισχυρότατη οξειδωτική ένωση που αντιδρά γρήγορα και σχεδόν με όλα τα ίχνη των αερίων που περιλαμβάνουν υδρογόνο (H), άνθρακα (C),

άζωτο (N), οξυγόνο (O) και θείο (S). Το υδροξύλιο έχει χαρακτηριστεί ως ατμοσφαιρικό απορρυπαντικό εξαιτίας της ικανότητας του να απομακρύνει πολλούς ρυπαντές. Στα δάση η κυρίαρχη ένωση που αντιδρά με τη ρίζα του υδροξυλίου είναι το ισοπρένιο που εκπέμπεται από τα φυλλοβόλα δέντρα. Η παραγωγή του όζοντος μέσω της αντίδρασης (4) έχει αυξηθεί τους τελευταίους δύο αιώνες λόγω της αύξησης των ανθρωπογενών πηγών αλλά και εξαιτίας της αύξησης της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας στο ατμοσφαιρικό στρώμα. Ταυτόχρονα οι ρίζες του υδροξυλίου που δημιουργούνται απομακρύνονται εξαιτίας της αντίδρασης τους με το μονοξειδίο του άνθρακα και τους υδρογονάνθρακες.<sup>26</sup>

### 3.3.2 Νιτρικές ρίζες ( $\text{NO}_3$ ) στην τροπόσφαιρα

Οι ρίζες υδροξυλίου παράγονται πρωταρχικά από φωτοχημικές αντιδράσεις και έχουν μικρή διάρκεια ζωής. Ακόμα βρίσκονται σε σημαντικές συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα κατά την διάρκεια της ημέρας. Τη νύχτα οι συγκεντρώσεις των νιτρικών ριζών υπερτερούν σε σύγκριση με τις συγκεντρώσεις των ριζών του υδροξυλίου. Οι νιτρικές ρίζες παράγονται μέσω της αντίδρασης:



Κατά τη διάρκεια της ημέρας οι νιτρικές ρίζες φωτολύονται γρήγορα από την ηλιακή ακτινοβολία μέσω των δύο αντιδράσεων:



Ο χρόνος ζωής της νιτρικής ρίζας στην ατμόσφαιρα είναι ~5sec. Η νιτρική ρίζα αντιδρά επιπλέον με το μονοξειδίο του αζώτου:



Η νιτρική ρίζα είναι πολύ λιγότερο δραστική από τη ρίζα του υδροξυλίου. Κατά τη διάρκεια της νύχτας οι συγκεντρώσεις της νιτρικής ρίζας είναι πολύ μεγαλύτερες από τις συγκεντρώσεις της ρίζας του υδροξυλίου και δρουν αποτελεσματικά ως οξειδωτικές ενώσεις.<sup>26</sup>

### 3.3.3 Όζον

Το 90% του όζοντος της ατμόσφαιρας βρίσκεται στην τροπόσφαιρα. Οι αέριες ενώσεις του μονοξειδίου του αζώτου (NO), του μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και των οργανικών ενώσεων που εκπέμπονται από τις δραστηριότητες των σύγχρονων πόλεων οδηγούν στον σχηματισμό του όζοντος μέσω της φωτοχημικής αντίδρασης. Ακόμα στον σχηματισμό του όζοντος ( $\text{O}_3$ ) συνεισφέρουν οι υδρογονάνθρακες από τη βλάστηση και το μονοξειδίο του αζώτου (NO) που δημιουργείται από τον φωτισμό.<sup>26</sup>

Το όζον έχει σημαντικό ρόλο στην οξειδωτική ικανότητα της τροπόσφαιρας. Μεγάλη συγκέντρωση του όζοντος παράγεται στο **πεδίο (in situ)** από την ομογενή αέρια-σωματιδιακή αντίδραση που περιλαμβάνει την οξείδωση του μονοξειδίου του άνθρακα, του μεθανίου και των **μη μεθανικών υδρογονανθράκων (Non Methane Hydrocarbons, NMHC)** από τη ρίζα του υδροξυλίου παρουσία των οξειδίων του αζώτου  $\text{NO}_x$ .<sup>26</sup> Το διοξείδιο του αζώτου ( $\text{NO}_2$ ) φωτολύεται με την ακόλουθη αντίδραση:



και στη συνέχεια λαμβάνει χώρα γρήγορα η αντίδραση:

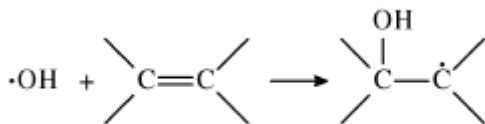


Το όζον που παράγεται απομακρύνεται γρήγορα με την αντίδραση:



### 3.4 Αντίδραση ισοπρενοειδών με τη ρίζα υδροξυλίου ( $\cdot\text{OH}$ )

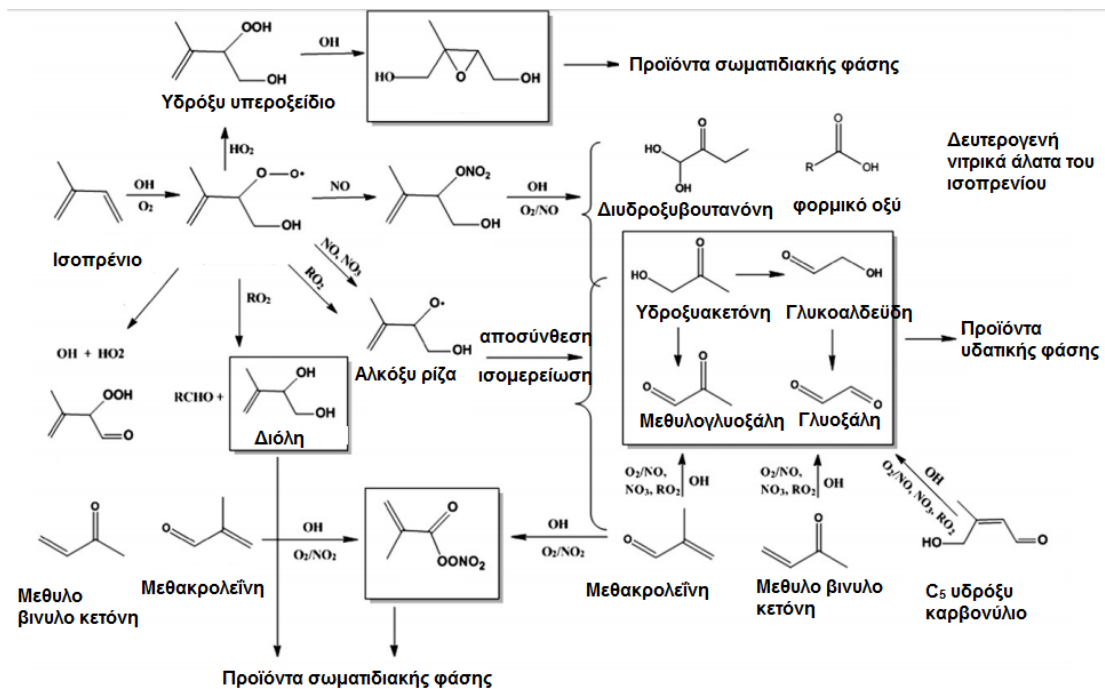
Η ρίζα του υδροξυλίου αντιδρά με όλες τις ενώσεις που εκπέμπονται στο ευρύτερο περιβάλλον της ατμόσφαιρας. Ο διπλός δεσμός  $\text{C}=\text{C}$  που εμφανίζεται στις περισσότερες ενώσεις των τερπενίων είναι ιδιαίτερα δραστήριος. Ο χρόνος ζωής των τερπενίων στην ατμόσφαιρα ποικίλει μεταξύ των 30 λεπτών και των 4 ωρών λόγω της αντίδρασης με τη ρίζα του υδροξυλίου. Η προσθήκη του υδροξυλίου σε μια ένωση τερπενίου οδηγεί στο σχηματισμό της β-υδροξυαλκυλικής ρίζας όπως περιγράφεται στην επόμενη εικόνα:



Σχήμα 3.4.1 : Αντίδραση της ρίζας υδροξυλίου με τον διπλό δεσμό ενός τερπενίου.

Οι βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις και ιδιαίτερα το ισοπρένιο είναι δραστικές στην παρουσία των τριών σημαντικότερων ατμοσφαιρικών οξειδωτικών της ρίζας του υδροξυλίου, του όζοντος και της νιτρικής ρίζας. Το ισοπρένιο οξειδώνεται κυρίως από τη ρίζα του υδροξυλίου εξαιτίας του χρόνου ζωής και της εκπομπής κατά τη διάρκεια της ημέρας.<sup>27</sup>

Στο επόμενο σχήμα περιγράφεται ο μηχανισμός οξειδωσης του ισοπρενίου από τη ρίζα υδροξυλίου.



Σχήμα 3.4.2 : Μηχανισμός οξειδωσης του ισοπρενίου από τη ρίζα του υδροξυλίου.<sup>28</sup>

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα τέσσερα κύρια προϊόντα της οξειδωσης του ισοπρενίου με τη ρίζα του υδροξυλίου.<sup>29</sup>

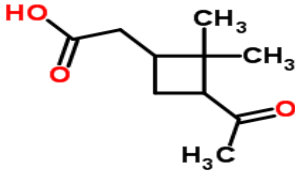
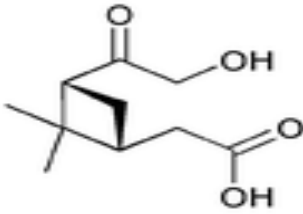
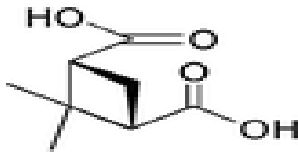
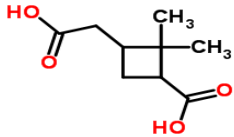
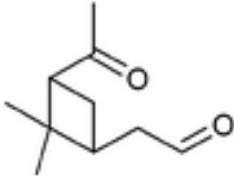
Πίνακας 3.4.1 : Τέσσερα κύρια προϊόντα οξειδωσης του ισοπρενίου από τη ρίζα του υδροξυλίου.

Μεθυλο βινυλο κετόνη	
Μεθακρολεΐνη	
3-Μεθυλοφουράνιο	
Φορμαλδεΐδη	

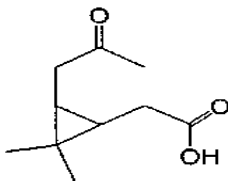


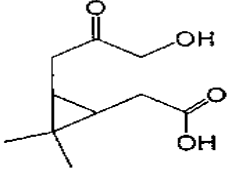
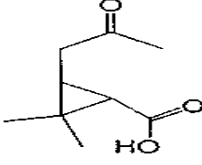
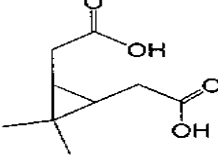
Στους επόμενους πίνακες δίνονται τα κύρια προϊόντα της οξειδωσης των μονοτερπενίων του α-πινένιου και του Δ<sup>3</sup>-καρένιου με τη ρίζα του υδροξυλίου.

Πίνακας 3.4.2 : Προϊόντα οξειδωσης του α-πινένιου στην αέρια φάση από τη ρίζα υδροξυλίου (-OH).<sup>30</sup>

Πινονικό οξύ	
10-υδροξυπινονικό οξύ	
Νορπινονικό οξύ	
Πινικό οξύ	
Πινοναλδεΰδη	

Πίνακας 3.4.3 : Προϊόντα οξειδωσης Δ<sup>3</sup>-καρένιου στην αέρια φάση από τη ρίζα υδροξυλίου (-OH).<sup>30</sup>

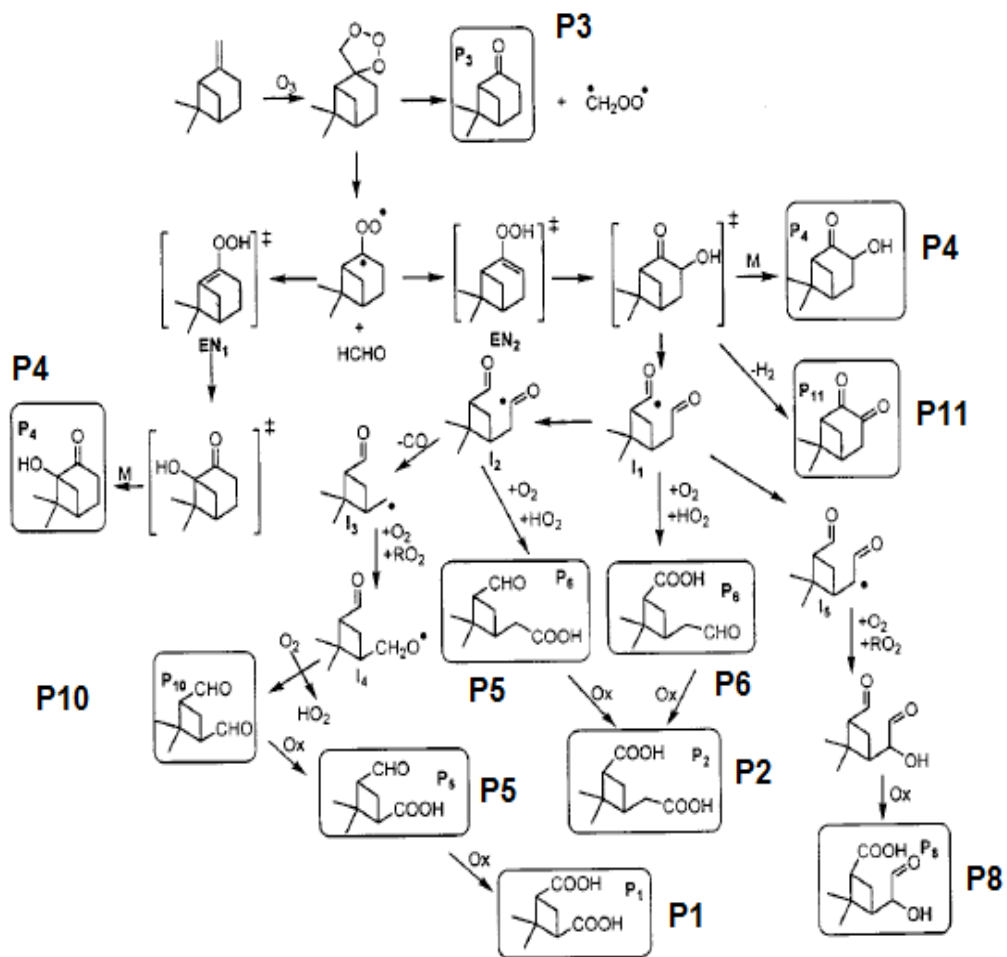
3-καρονικό οξύ	
----------------	--

<p><b>10-υδροξυ-3-καρονικό οξύ</b></p>	
<p><b>Νορ-3-καρονικό οξύ</b></p>	
<p><b>3-καρικό οξύ</b></p>	

### 3.5 Αντίδραση ισοπρενοειδών με το όζον (O<sub>3</sub>)

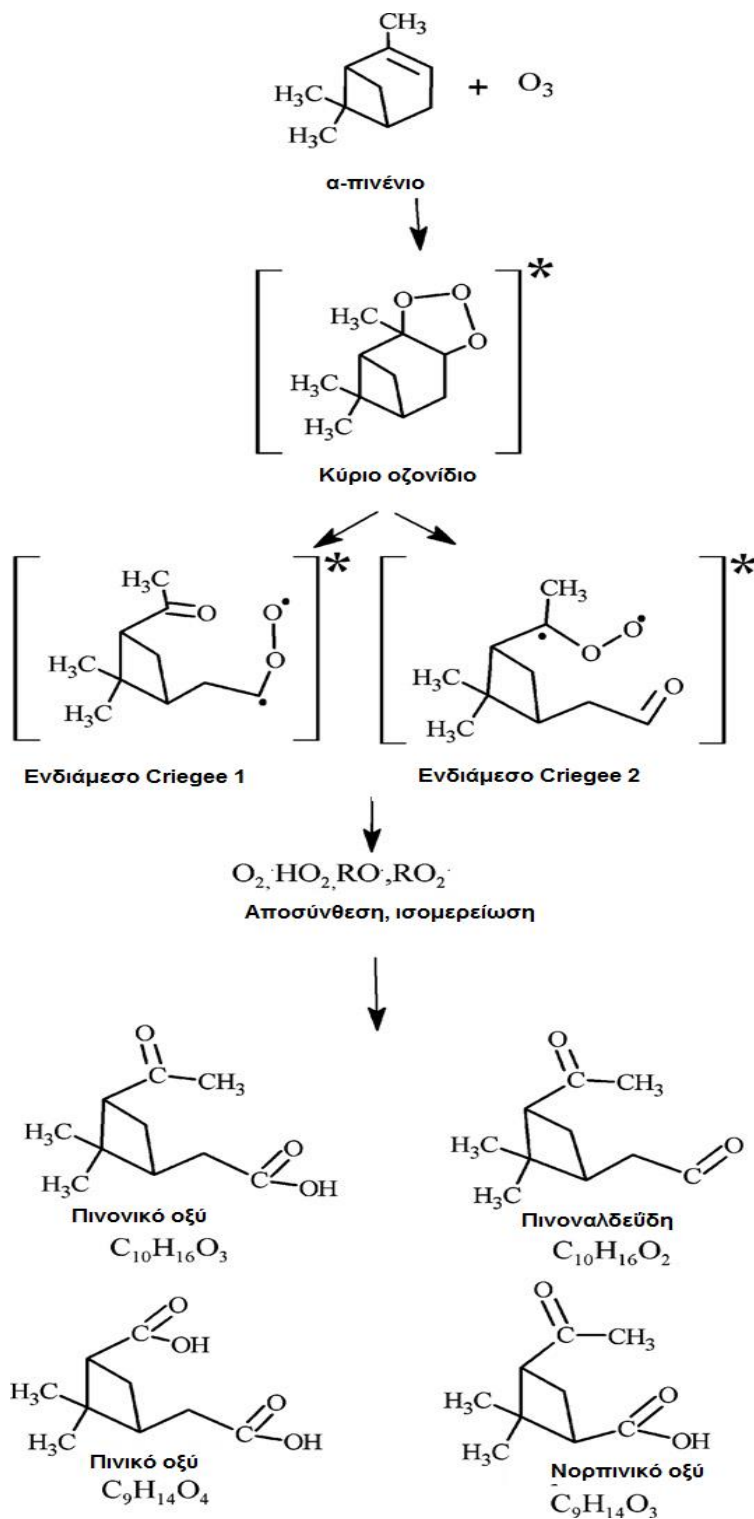
Η αντίδραση του διπλού δεσμού C=C οδηγεί σε μια ποικιλία ενώσεων του καρβονυλίου. Η προσθήκη του όζοντος στο διπλό δεσμό οδηγεί στον σχηματισμό των πρωτογενών οζονιδίων. Τα οζονίδια είναι ιδιαίτερα ασταθή και αποσυντίθενται για τον σχηματισμό **ενεργειακά πλούσιων ενδιάμεσων (Criegee)** και ενός καρβονυλίου. Η δραστηριότητα των τερπενίων με το άζωτο χωρίζεται σε πέντε τάξεις μεγέθους οδηγώντας σε χρόνους ζωής από μερικά λεπτά μέχρι μερικές μέρες.<sup>31</sup>

Στην επόμενη εικόνα παρουσιάζεται ο μηχανισμός οζονόλυσης του β-πινενίου, ο οποίος οδηγεί σε πλήθος δευτερογενών πτητικών οργανικών ενώσεων, οι σημαντικότερες εκ των οποίων είναι: **P1** (νορπινικό οξύ), **P2** (πινικό οξύ), **P3** νοπινόνη, **P4** υδροξυπινακετόνη, **P5** 2,2-διμεθυλο-3-φορμυλο-κυκλοβουτυλο-μεθανοϊκό οξύ, **P6** νορπινονικό οξύ, **P8** υδροξυνορπινονικό οξύ, **P10** 2,2-διμεθυλο-κυκλοβουτανιο-1,3-δικαρβοξυαλδεΐδη και **P11** (3-οξο-πινακετόνη).<sup>32</sup>



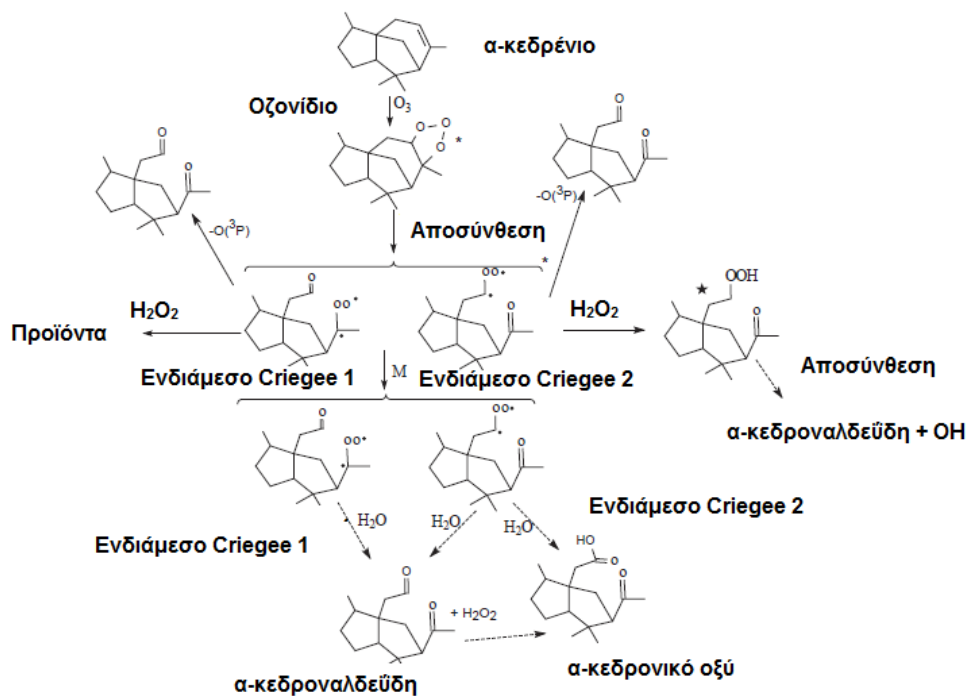
Σχήμα 3.5.1 : Αντίδραση οζονόλυσης του  $\beta$ -πινένιου.<sup>32</sup>

Στο επόμενο σχήμα παρατίθενται η αντίδραση οζονόλυσης του  $\alpha$ -πινένιου.<sup>33</sup>



Σχήμα 3.5.2 : Οζονόλυση του α-πινένιου.<sup>33</sup>

Η οζονόλυση του α-πινένιου υπερτερεί στην διαδικασία της ομογενούς πυρηνοποίησης. Αυτή η αντίδραση είναι η μόνη ατμοσφαιρική οργανική πηγή για το σχηματισμό νέων σωματιδίων.<sup>33</sup> Στην επόμενη εικόνα δίνονται ο μηχανισμός οζονόλυσης του α-κεδρένιου.

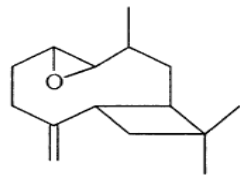
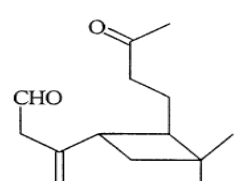
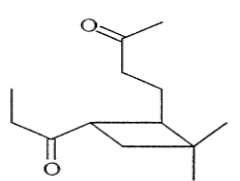
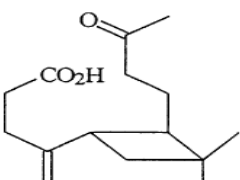
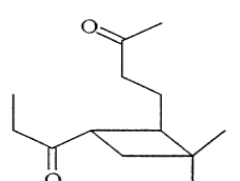


Σχήμα 3.5.3 : Οζονόλυση του α-κεδρένιου.<sup>34</sup>

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται τα κύρια προϊόντα της οζονόλυσης του β-καρνοφυλλένιου:

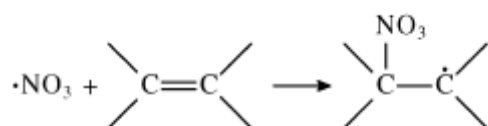
Πίνακας 3.5.1 : Προϊόντα οζονόλυσης του β-καρνοφυλλένιου.<sup>31</sup>

β-καρνοφυλλοαλδεΐδη	
Κετο-β-καρνοφυλλοαλδεΐδη	
Φορμαλδεΐδη	

<b>β-καρυοφυλλο-3-οξειδίο</b>	
<b>Νορ-β-καρυοφυλλοαλδεΐδη</b>	
<b>Νορ-κετο-β-καρυοφυλλοαλδεΐδη</b>	
<b>β-καρυοφυλλονικό οξύ</b>	
<b>Δικετόνη</b>	

### 3.6 Αντίδραση ισοπρενοειδών με τη νιτρική ρίζα ( $\cdot\text{NO}_3$ )

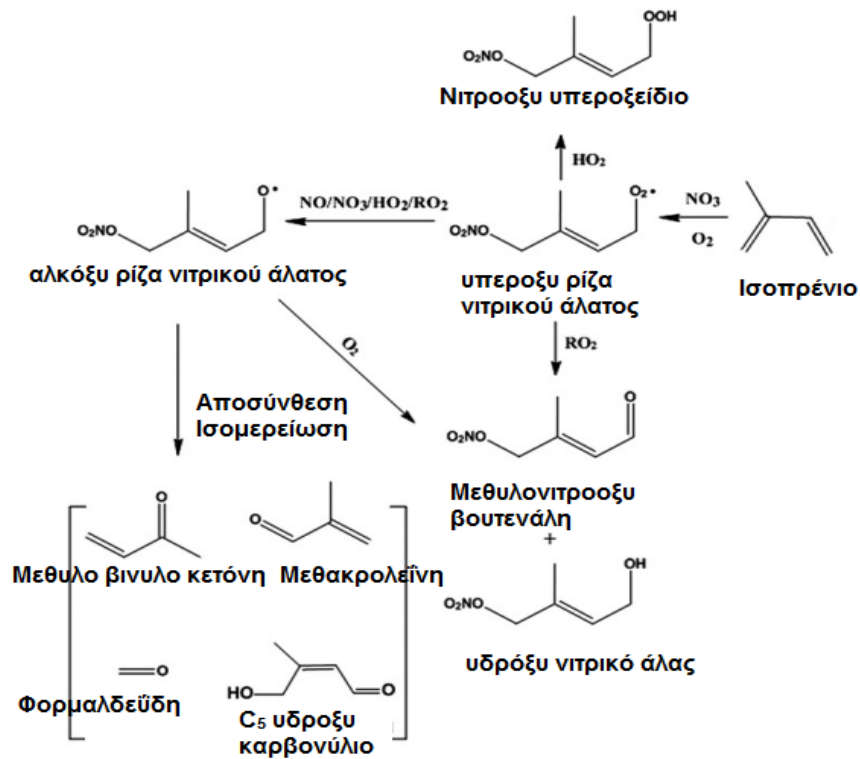
Η νιτρική ρίζα που σχηματίζεται από την αντίδραση του όζοντος με το διοξείδιο του αζώτου είναι το κύριο οξειδωτικό κατά τη διάρκεια της νύχτας. Ο χρόνος ζωής των τερπενίων στην ατμόσφαιρα ποικίλει από 4 λεπτά μέχρι 18 ώρες. Η προσθήκη της νιτρικής ρίζας στο διπλό δεσμό οδηγεί στο σχηματισμό ενδιάμεσων παραγώγων.



Σχήμα 3.6.1 : Αντίδραση της ρίζας του υδροξυλίου με τον διπλό δεσμό ενός τερπενίου.

Το σχηματιζόμενο β-νιτροαλκύλιο αντιδρά γρήγορα με το οξυγόνο για την παραγωγή β-νιτροαλκυλοϋπεροξικής ρίζας η οποία στη συνέχεια αντιδρά με το μονοξείδιο του αζώτου για το σχηματισμό της β-νιτροαλκόξυ ρίζας.<sup>31</sup>

Στο επόμενο σχήμα περιγράφεται ο μηχανισμός οξείδωσης του ισοπρενίου από τη νιτρική ρίζα.

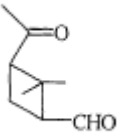
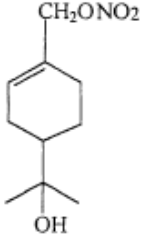
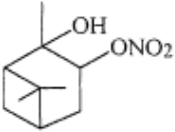
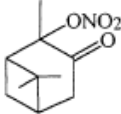


Σχήμα 3.6.2 : Αντίδραση της ρίζας του υδροξυλίου με τον διπλό δεσμό ενός τερπενίου.<sup>31</sup>

Στον επόμενο πίνακα παρατίθενται τα κύρια προϊόντα οξείδωσης του α-πινένιου με τη νιτρική ρίζα:

Πίνακας 3.6.1 : Προϊόντα της αντίδρασης του α-πινένιου με τη νιτρική ρίζα ( $\cdot\text{NO}_3$ ).<sup>31</sup>

<b>1-μεθυλο-2-νιτροοξυ-4-(2-υδροξυ-ισοπροπυλο)-κυκλοεξένιο</b>	
<b>Πινοναλδεΐδη</b>	

<p><b>Νορπινοναλδεΐδη</b></p>	
<p><b>1-μεθυλο-νιτρικό άλας-4-(2-2-υδροξυ-ισοπροπυλο)-κυκλοεξένιο</b></p>	
<p><b>2-υδροξυ-πινανυλο-3-νιτρικό άλας</b></p>	
<p><b>3-οξο-πινανυλο-2-νιτρικό άλας</b></p>	



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### 4.1 Παραγωγοποίηση- Μέθοδος ανίχνευσης πολικών ενώσεων

Επειδή οι οξειδωμένες ενώσεις των τερπενίων και οι πρότυπες ενώσεις περιέχουν πολικές λειτουργικές ομάδες (υδροξύλια, καρβοξυλικά οξέα και κετόνες) πρέπει να γίνει παραγωγοποίηση. Η τεχνική της παραγωγοποίησης είναι ιδιαίτερα χρήσιμη γιατί αυξάνει ή μειώνει την πτητικότητα των αναλυτών και βελτιώνει τον διαχωρισμό. Επιπλέον βελτιώνει την συμμετρία των κορυφών, μειώνοντας την αντίδραση μεταξύ του δείγματος και της χρωματογραφικής στήλης, αυξάνει την απόκριση του ανιχνευτή και αυξάνει τη θερμική σταθερότητα. Ένα καλό αντιδραστήριο παραγωγοποίησης πρέπει να μην προκαλεί αναδιάταξη στη μοριακή δομή του αναλύτη, να μην παράγει κανένα δραστικό παραπροϊόν, να παράγει μια σταθερή παραγωγοποιημένη ένωση για να εισαχθεί στη αέριο-χρωματογραφική στήλη και τέλος η απόδοση της αντίδρασης παραγωγοποίησης πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 95-100%.<sup>4</sup>

Είναι πολύ πιθανό οι περισσότερες από τις μη παραγωγοποιημένες ενώσεις να μην εκλούνται στη χρωματογραφική στήλη εξαιτίας των ακόλουθων παραγόντων: 1) της χαμηλής πίεσης ατμών (οι ενώσεις μεταφέρονται κατά μήκος της στήλης με πολύ αργό ρυθμό) 2) του ορίου πτητικότητας από τον εισαγωγέα του GC (οι πολικές ομάδες που δεν αντιδρούν πλήρως με το αντιδραστήριο παραγωγοποίησης), 3) η πίεση ατμών δεν μειώνεται μετά την παραγωγοποίηση ή την προσρόφηση πάνω στην επιφάνεια στο σύστημα εισαγωγής του GC.

Επιπλέον πολλά παραπροϊόντα μπορούν να δημιουργηθούν κατά την διαδικασία της παραγωγοποίησης εξαιτίας της υψηλής δραστηριότητας του αντιδραστηρίου παραγωγοποίησης με τις πολικές ομάδες.<sup>4</sup>

### 4.2 Σιλανοποίηση

Η σιλανοποίηση χρησιμοποιείται για την αύξηση της απόδοσης της αέριας χρωματογραφίας. Η χρήση των αντιδραστηρίων σιλανοποίησης πραγματοποιείται για δύο λόγους: 1) για την αύξηση της πτητικότητας των αναλυτών και 2) για την μείωση της επιφανειακής προσρόφησης.

Τα παράγωγα της σιλανοποίησης σχηματίζονται με την αντικατάσταση των ενεργών υδρογόνων στις ομάδες των αλκοολών (-OH), των ενώσεων του θείου (-SH) και των ενώσεων του αζώτου (-NH). Οι ενώσεις που περιέχουν ενεργά άτομα υδρογόνου και μπορούν να σιλανοποιηθούν είναι τα οξέα, οι αλκοόλες, οι θειόλες, οι αμίνες, τα αμίδια και οι ενολοποιημένες κετόνες και αλδεΐδες. Τα παράγωγα της σιλανοποίησης είναι γενικά περισσότερο πτητικά, λιγότερο πολικά και θερμικά σταθερά. Η επιλογή του αντιδραστηρίου σιλανοποίησης βασίζεται στην δραστηριότητα και στην επιλεκτικότητα των ενώσεων για τις οποίες πρόκειται να εφαρμοστεί.<sup>35</sup>

### 4.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την σιλανοποίηση

1) Τα παράγωγα της σιλανοποίησης είναι ευαίσθητα με την υγρασία. Η υγρασία θα αποσυνθέσει τόσο το αντιδραστήριο του **τετραμεθυλοπυρίτιου (tetramethylsilane, TMS)** όσο και τις παραγωγοποιημένες ενώσεις. Η χρήση περίσσειας αντιδραστηρίου παραγωγοποίησης και

διαλύτη μπορεί να βοηθήσει στην μείωση του προβλήματος της παρεμπόδισης από την υγρασία και να μειώσει και τις προσμίξεις του δείγματος.

2) Η σιλιανοποίηση απαιτεί θέρμανση. Για το αυτόν τον λόγο πρέπει να χρησιμοποιούνται υαλικά ανθεκτικά σε θερμοκρασίες των 100°C και υψηλότερες. Σε περίπτωση θέρμανσης πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν η θερμική σταθερότητα των ενώσεων και του αντιδραστήριου σιλιανοποίησης.

3) Οι χρόνοι σιλιανοποίησης των ενώσεων διαφέρουν και εξαρτώνται διαφορετικά από κάθε ένωση. Ενώσεις με μικρή διαλυτότητα μπορεί να απαιτούν περιβάλλον με υψηλές θερμοκρασίες και κάποιες μπορεί να απαιτούν θέρμανση. Σε ακραίες συνθήκες οι ενώσεις μπορεί να χρειαστούν θέρμανση μέχρι και 16 ώρες για να αντιδράσουν πλήρως. Οι πρωτοταγείς αλκοόλες απαιτούν συνήθως μερικά λεπτά σε θερμοκρασία δωματίου για να παραγωγοποιηθούν.

4) Το αντιδραστήριο παραγωγοποίησης συχνά είναι και το διαλυτικό μέσο. Οι μη πολικοί οργανικοί διαλύτες όπως το εξάνιο, ο αιθέρας, το βενζόλιο και το τολουόλιο είναι καλά διαλυτικά μέσα για το αντιδραστήριο σιλιανοποίησης επειδή τα παραπροϊόντα τους δεν επιταχύνουν την πορεία της αντίδρασης. Πολικοί διαλύτες όπως η πυριδίνη και το ακετυλονιτρίλιο χρησιμοποιούνται συχνά γιατί μπορούν να διευκολύνουν την αντίδραση.

Η πυριδίνη χρησιμοποιείται συχνά ως διαλύτης. Για το λόγο ότι είναι μη πρωτικός διαλύτης και δρα ως καταλύτης. Ο καταλυτικός του ρόλος είναι να δρα ως διασπορέα του υδροχλωρίου (HCl) στις οργανοπυριτικές αντιδράσεις.

5) Τα προϊόντα της παραγωγοποίησης έχουν την μη επιθυμητή ικανότητα να μην αποκρίνονται ορθά στους ιοντικούς ανιχνευτές φλόγας εξαιτίας της απόθεσης του πυριτίου ιδιαίτερα όταν τα δείγματα εισάγονται με περίσσεια αντιδραστήριου. Η απόθεση μειώνεται με τη χρήση αντιδραστήριου που περιέχει φθόριο όπως το **N, O δι(τριμεθυλο-σιλυλο) τριφθοροακεταμίδιο (N, O Bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide, BSTFA)**.

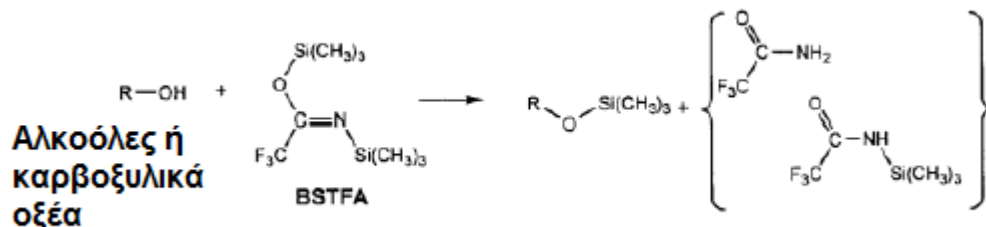
6) Η υάλινη σύριγγα και η απευθείας ένεση στη χρωματογραφική στήλη προτιμάται όταν χρησιμοποιείται αντιδραστήριο σιλιανοποίησης. Ασταθή και μη επαναλήψιμα αποτελέσματα οφείλονται στη χρήση σύριγγας από ανοξειδωτο χάλυβα.

7) Οι πολλαπλές κορυφές σε ένα χρωματογράφημα οφείλονται στις συνθήκες που πραγματοποιήθηκε η σιλιανοποίηση. Για να απομακρυνθούν οι επιπλέον κορυφές πρέπει να βελτιστοποιηθεί η μέθοδος παραγωγοποίησης. Οι παράμετροι που πρέπει να βελτιστοποιηθούν είναι ο διαλύτης, το αντιδραστήριο σιλιανοποίησης, ο καταλύτης, η θερμοκρασία και ο χρόνος της αντίδρασης παραγωγοποίησης. Οι αλδεΐδες και οι κετόνες μπορούν να δημιουργήσουν πολλαπλές κορυφές. Η προθήκη περίσσειας αντιδραστήριου ή η αλλαγή του αντιδραστήριου σιλιανοποίησης μπορεί να μειώσει τις επιπλέον κορυφές. Οι πολλαπλές κορυφές είναι ένδειξη ότι η αντίδραση παραγωγοποίησης ήταν ανεπιτυχής.<sup>35</sup>

#### **4.4 Παραγωγοποίηση με BSTFA**

Το αντιδραστήριο παραγωγοποίησης που χρησιμοποιείται ευρέως για την παραγωγοποίηση των πολικών ομάδων (-OH και -COOH) είναι το BSTFA μαζί με την προσθήκη 1%

**τριμεθυλοχλωροσιλάνιο (Trimethylsilyl Chloride, TMCS).** Το BSTFA είναι αντιδραστήριο σιλανοποίησης λόγω της ομάδας του τριμέθυλο-πυριτίου ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) που διαθέτει και το αντιδραστήριο TMCS έχει το ρόλο του καταλύτη στην αντίδραση αυτή. Η αντίδραση με το αντιδραστήριο παραγωγοποίησης BSTFA περιγράφεται στο επόμενο σχήμα.



Εικόνα 4.4.1 : Παραγωγοποίηση με το αντιδραστήριο BSTFA.<sup>36</sup>

Ο προσδιορισμός των τριμέθυλο-σιλανοποιημένων παράγωγων ξεκινάει με τον εντοπισμό των μοριακών βαρών των παραγωγοποιημένων ενώσεων ( $MW_D$ ). Η εξίσωση για τον προσδιορισμό των πρόδρομων ενώσεων είναι η εξής:

$$MW_D = MW_{ND} + 72 \times n(-\text{OH}, -\text{COOH})$$

$MW_{ND}$ : μοριακό βάρος της μη παραγωγοποιημένης ένωσης.

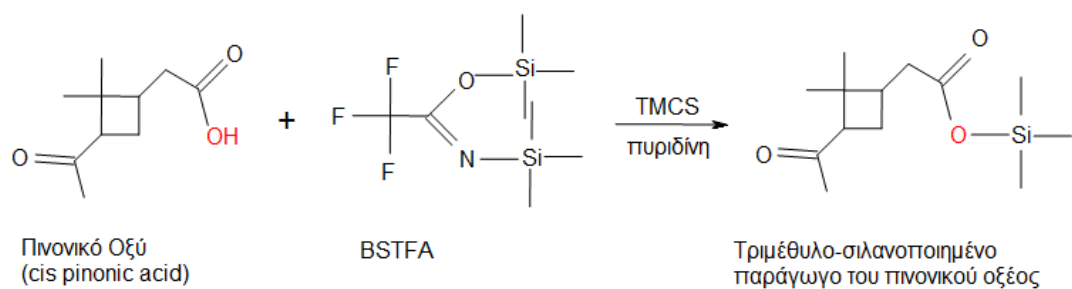
$n$ : αριθμός των πολικών ομάδων των καρβοξυλικών οξέων και του υδροξυλίου.<sup>4</sup>

Ο αριθμός 72 αναφέρεται στο μοριακό βάρος του αντιδραστηρίου σιλανοποίησης ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ) μειωμένος κατά μία μονάδα λόγω του ατόμου του υδρογόνου που αντικαταστάθηκε.

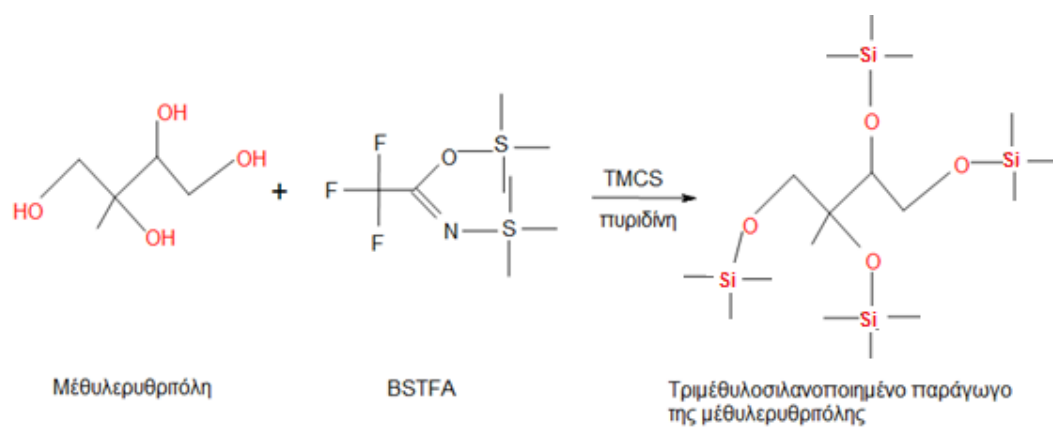
#### 4.5 Πλεονεκτήματα αντιδραστηρίου παραγωγοποίησης BSTFA

Το BSTFA είναι ένα πολύπλοκο αντιδραστήριο που αντιδρά με τις πολικές οργανικές ενώσεις και αντικαθιστά τα ενεργά υδρογόνα με μία ομάδα τριμεθυλοπυριτίου ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ). Αντιδρά γρηγορότερα και πιο αποτελεσματικά από το **δι-τριμέθυλοακεταμίδιο (bis(trimethylsilyl)acetamide, BSA)**. Τα προϊόντα της παραγωγοποίησης με το αντιδραστήριο του TMS είναι θερμικά σταθερά αλλά υδρολύονται πολύ πιο εύκολα σε σύγκριση με τις πρόδρομες ενώσεις τους. Το BSTFA και τα παραπροϊόντα του, **τριμεθυλοσιλιλο-τριφθοροακεταμίδιο (trimethylsilyl-trifluoroacetamide, TMFA)** και **τριφθοροακεταμίδιο (trifluoroacetamide, TFA)** είναι τα πιο πτητικά από όλα τα αντιδραστήρια παραγωγοποίησης και προκαλούν μικρότερη παρεμπόδιση στην χρωματογραφική στήλη. Το αντιδραστήριο TMCS αυξάνει τη δραστικότητα του BSTFA και το μίγμα τους έχει καλές διαλυτικές ικανότητες. Ακόμα δρουν ως αντιδραστήριο σιλανοποίησης χωρίς να προστίθεται επιπλέον διαλυτικές ουσίες.<sup>36</sup>

Παρακάτω περιγράφονται οι αντιδράσεις παραγωγοποίησης δύο βασικών δευτερογενών βιογενών ενώσεων του πινονικού οξέος και της μέθυλερυθρίτης.<sup>21</sup>



Εικόνα 4.5.1 : Παραγωγοποίηση πινονικού οξέος με BSTFA.<sup>21</sup>



Εικόνα 4.5.2 : Παραγωγοποίηση μέθυλερυθρίπλης με BSTFA.<sup>21</sup>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### 5.1 Αέρια χρωματογραφία-Αρχή Μεθόδου

Με τον όρο αέρια χρωματογραφία χαρακτηρίζεται η κατηγορία εκείνη των μεθόδων χρωματογραφίας, όπου η κινητή φάση είναι αέριος και η στατική φάση είναι είτε στερεή είτε υγρή επί αδρανούς φορέα. Η αέριος χρωματογραφία μετά την ανάπτυξη της (James, Martin 1985) αποτελεί την πλέον εφαρμοσμένη ενόργανη μέθοδο διαχωρισμού. Με την αέρια χρωματογραφία έχουμε την δυνατότητα να προσδιορίσουμε τον αριθμό των συστατικών ενός μίγματος ουσιών, να επισημάνουμε την παρουσία ξένων προσμίξεων σε μια ουσία και να έχουμε σε πολλές περιπτώσεις, τις πρώτες ενδείξεις για την ταυτότητα των ενώσεων.<sup>37</sup>

Στην αέρια χρωματογραφία το δείγμα εξατμίζεται και μεταφέρεται μέσω της κινητής αέριας φάσης στη στήλη. Ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος βασίζεται στη σχετική τάση ατμών τους και στη χημική συγγένεια τους ως προς τη στατική φάση. Η αναλογία κάθε συστατικού, που βρίσκεται στην κινητή φάση σε κάθε χρονική στιγμή, είναι μια συνάρτηση της τάσης ατμών αυτής της ουσίας. Τα μόρια των συστατικών που εμφανίζουν υψηλότερες τάσεις ατμών καταμερίζονται περισσότερο προς την κινητή φάση, σαρώνονται από τον ανιχνευτή γρηγορότερα και εκκλούνται πρώτα από τη στήλη. Ενώσεις που παρουσιάζουν χαμηλότερες τάσεις ατμών και συμμετέχουν σε αλληλεπιδράσεις με τη στατική φάση, απαιτούν μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για να φτάσουν στον ανιχνευτή. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός.<sup>38,39</sup>

Η εφαρμογή της αέριας χρωματογραφίας απαιτεί οι προσδιοριζόμενες ενώσεις να είναι πτητικές, ώστε να μπορούν να μεταφερθούν μέσω της κινητής φάσης στη στήλη. Η χρωματογραφική διαδικασία απλοποιείται από το γεγονός ότι υπάρχει μικρή σύζευξη μεταξύ των αεριοποιημένων μορίων των υπό ανάλυση ενώσεων και των μορίων του φέροντος αερίου. Παρ' όλ' αυτά, η αέρια χρωματογραφία εφαρμόζεται και στην περίπτωση που οι ενώσεις δεν είναι πτητικές. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της διαδικασίας της παραγωγοποίησης, η οποία ορίζεται ως η παρασκευή ή ο σχηματισμός ενός παράγωγου με σκοπό την αύξηση της πτητικότητας, της ανίχνευσης και ευαισθησίας ενός αναλύτη και τη βελτίωση του διαχωρισμού του με χρωματογραφία.<sup>40,41,42</sup>

Επιπρόσθετα, επειδή ο διαχωρισμός εξαρτάται από την κατανομή της ένωσης μεταξύ δύο φάσεων, καταλυτικό ρόλο παίζει η θερμοκρασία της στήλης. Εάν η θερμοκρασία της στήλης είναι χαμηλή, τα συστατικά του υπό ανάλυση μίγματος παραμένουν στη στατική φάση και σπάνια εισέρχονται στην κινητή φάση. Δεν διαχωρίζονται το ένα από το άλλο και στην ακραία περίπτωση δεν εκκλούνται από τη στήλη.

Εάν η θερμοκρασία της στήλης είναι πολύ υψηλή, τότε τα συστατικά βρίσκονται τον περισσότερο χρόνο στην κινητή φάση, σπάνια εισέρχονται στη στατική φάση, και εκκλούνται ως ένα μη διαχωριζόμενο μείγμα.<sup>40</sup>

### 5.2 Οργανολογία Αεριοχρωματογράφου

Τα κυριότερα τμήματα μιας αεριοχρωματογραφικής διάταξης είναι:

1. Φέρον αέριο
2. Ρυθμιστής πίεσης-ροόμετρο
3. Σύστημα εισαγωγής του δείγματος
4. Θερμοστατούμενος κλίβανος
5. Στήλη
6. Ανιχνευτής
7. Σύστημα λήψεως και επεξεργασίας δεδομένων

### **5.2.1 Φέρον Αέριο**

Ο αεριοχρωματογράφος απαιτεί την παροχή ενός κατάλληλου αερίου φορέα για την επίτευξη ενός επιθυμητού διαχωρισμού. Το φέρον αέριο πρέπει να είναι χημικά αδρανές, ξηρό και απαλλαγμένο από οξυγόνο ώστε να αποφευχθεί η υποβάθμιση της στήλης. Ακόμα το φέρον αέριο πρέπει να μην περιέχει οργανικές προσμίξεις, οι οποίες θα οδηγήσουν στη μείωση της ευαισθησίας του ανιχνευτή. Τα συνήθη χρησιμοποιούμενα αέρια είναι το άζωτο, το ήλιο ή το υδρογόνο. Η επιλογή του φέροντος αερίου καθορίζεται συχνά από τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ανιχνευτή. Στην περίπτωση, της GC/MS ως φέρον αέριο χρησιμοποιείται το ήλιο.<sup>37,41</sup>

### **5.2.2 Ρυθμιστής πίεσης-ροόμετρο**

Το φέρον αέριο διαβιβάζεται από τη φιάλη που βρίσκεται υπό υψηλή πίεση 100-200atm στο αεριοχρωματογραφικό σύστημα. Η πίεση του φέροντος αερίου ρυθμίζεται από 1 έως 2atm πάνω από την ατμοσφαιρική, μέσω ενός ρυθμιστή πίεσης και με τη βοήθεια ροόμετρου υπολογίζεται η ακριβής ταχύτητα του. Γενικά οι ταχύτητες ροής θεωρούνται σταθερές, εάν η πίεση στο στόμιο εισόδου παραμένει σταθερή.<sup>43</sup>

### **5.2.3 Σύστημα εισαγωγής δείγματος**

Ο σκοπός του συστήματος εισαγωγής του δείγματος είναι να τοποθετηθεί μια στενή ζώνη του δείγματος στην αρχή της στήλης ώστε να μεγιστοποιηθεί η διαχωριστική ικανότητα της στήλης.

Για την επίτευξη καλών διαχωρισμών θα πρέπει η εισαγωγή του δείγματος να είναι ακαριαία, ώστε να αποφευχθεί η διασπορά της ζώνης του δείγματος και ο χρησιμοποιούμενος όγκος να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος. Το δείγμα εισάγεται μέσω μικροσύριγγας στην αρχή της στήλης μέσω ενός **ελαστικού διαφράγματος (septum)**, το οποίο αποτρέπει την έξοδο της ουσίας ή του φέροντος αερίου από τη στήλη. Ακολουθεί η εξαέρωση του δείγματος και η παραλαβή των ατμών του από το φέρον αέριο.

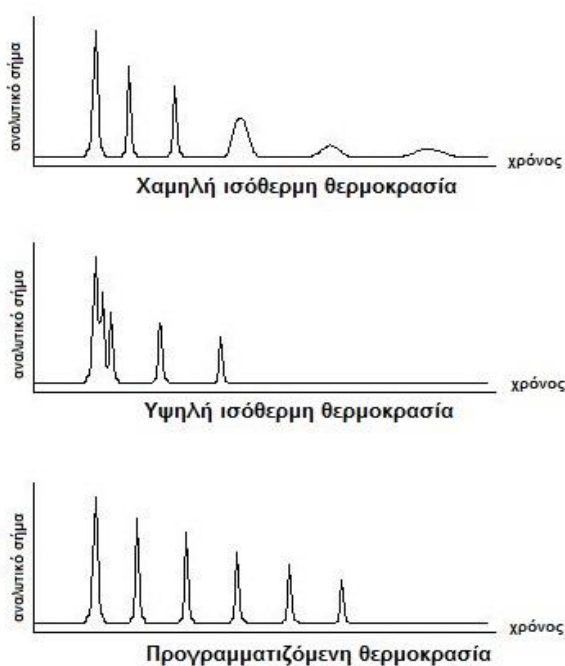
Για τις κοινές αναλυτικές στήλες η ποσότητα δείγματος κυμαίνεται από λίγα δέκατα του μικρόλιτρου έως 20μL. Οι τριχοειδείς στήλες απαιτούν πολύ μικρότερα δείγματα.<sup>37,41</sup>

### **5.2.4 Θερμοστατούμενος κλίβανος**

Η θερμοκρασία της στήλης αποτελεί μια σημαντική παράμετρο και πρέπει να ελέγχεται με ακρίβεια, αν απαιτούνται αναπαραγώγιμα αποτελέσματα. Για το λόγο αυτό η στήλη τοποθετείται σε θερμοστατούμενο κλίβανο. Η άριστη θερμοκρασία στήλης εξαρτάται από το σημείο βρασμού του δείγματος και τον απαιτούμενο βαθμό διαχωρισμού. Γενικά, μια θερμοκρασία ίση ή λίγο

μεγαλύτερη από το σημείο βρασμού του δείγματος, οδηγεί σε λογικούς χρόνους έκλουσης (2-30min).

Ο χώρος εισαγωγής του δείγματος και η στήλη θερμοστατούνται συνήθως στην περιοχή 50-300°C. Η επιλογή ενός κατάλληλου θερμοκρασιακού προγράμματος είναι πάντα απαραίτητη, δεδομένου ότι αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μείωση του χρόνου ανάλυσης, αλλά και ταυτόχρονη μείωση της διαχωριστικότητας. Συνήθως, επιλέγεται θερμοπρογραμματιζόμενη αεριοχρωματογραφία που πλεονεκτεί έναντι της ισόθερμης στην περίπτωση ανίχνευσης και διαχωρισμού πολλών συστατικών, ευρείας περιοχής πολικότητας και σημείων ζέσεως.<sup>37,44</sup> Στα παρακάτω αεριοχρωματογραφήματα παρουσιάζονται οι διαφορές των κορυφών της θερμοπρογραμματιζόμενης με την ισόθερμη αεριοχρωματογραφία.<sup>45</sup>



Εικόνα: Θερμοπρογραμματιζόμενη αεριοχρωματογραφία.<sup>45</sup>

### 5.2.5 Στήλη

Η αέριος χρωματογραφία μπορεί να διακριθεί σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τη φύση στατικής φύσης:

### 5.2.6 Αέριο-στερεοχρωματογραφία

Στη μέθοδο αυτή η στατική φάση αποτελείται από κοκκιώδες υλικό όπως διοξείδιο του πυριτίου, αλουμίνα ή άνθρακα. Ο διαχωρισμός βασίζεται στην εκλεκτική προσρόφηση των ενώσεων στην επιφάνεια του στερέου. Η τεχνική αυτή βρήκε περιορισμένη εφαρμογή, διότι το χρωματογράφημα, συνήθως, παρουσιάζει εκφυλισμένες καμπύλες κανονικής κατανομής.

### 5.2.7 Αέριο-υγρό-χρωματογραφία

Στην αέριο-υγρό-χρωματογραφία η στατική φάση είναι ένα μη πτητικό υγρό, που συγκρατείται πάνω σε μια αδρανή στερεή επιφάνεια με τη μορφή λεπτής στιβάδας. Δύο τύποι στηλών

απαντώνται στην αεριοχρωματογραφία, οι **τριχοειδείς (capillary columns)** και οι **πληρωμένες (packed columns)**. Το συνηθέστερο υλικό υποστήριξης της υγρής φάσης στις στήλες πλήρωσης είναι η γη διατόμων, που αποτελεί μια μορφή εφυδατωμένου SiO<sub>2</sub> με πολλές ελεύθερες υδροξυλομάδες στην επιφάνεια της. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη βραδεία απελευθέρωση της ένωσης στις κορυφές των διαχωριζόμενων ενώσεων. Επιπρόσθετα, οι στήλες αυτές παρουσιάζουν φτωχές ιδιότητες μεταφοράς θερμότητας με αποτέλεσμα την αυξανόμενη τυπική απόκλιση στους χρόνους απόκρισης των κορυφών.

Οι παραπάνω δυσκολίες αίρονται με τη χρήση τριχοειδών στηλών, οι οποίες αποτελούνται από μέταλλο, γυαλί ή οργανικό πολυμερές και συγκρατούν το διαλύτη λόγω ανάπτυξης τριχοειδών φαινομένων με τα τοιχώματα της στήλης. Έτσι, οι λαμβανόμενες κορυφές είναι οξύτερες, με αποτέλεσμα να έχουμε καλύτερη διαχωριστικότητα, ενώ ταυτόχρονα αυξάνει και η ευαισθησία της ανίχνευσης.<sup>37</sup>

### 5.2.8 Ανιχνευτής

Πολλοί τύποι ανιχνευτών έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται στην αεριοχρωματογραφία. Οι ανιχνευτές δύνανται να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες βάσει της αρχής λειτουργίας:

1. Ανιχνευτές που αποκρίνονται στη συγκέντρωση της εκλουόμενης ένωσης μέσα στο φέρον αέριο (σε mol/mL)
2. Ανιχνευτές που αποκρίνονται στην ταχύτητα ροής μάζας της εκλουόμενης ένωσης (σε mol/s).

Τυπικό παράδειγμα ανιχνευτών πρώτης κατηγορίας είναι οι **Ανιχνευτές Θερμικής Αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector, TCD)** και της δεύτερης οι **Ανιχνευτές Ιοντισμού Φλόγας (Flame Ionization Detector, FID)** και οι **Ανιχνευτές Συλλήψεως Ηλεκτρονίων (Electron Capture Detector, ECD)**. Το πλεονέκτημα των ανιχνευτών ταχύτητας ροής μάζας είναι ότι πραγματοποιείται ακριβέστερη ποσοτική ανάλυση.<sup>47</sup>

### 5.2.9 Σύστημα λήψης και επεξεργασίας δεδομένων

Κατά τη λήψη του σήματος από τον ανιχνευτή πραγματοποιείται ενίσχυση αυτού, στο βαθμό όπου ο θόρυβος δεν επηρεάζει το μετρούμενο όριο ανίχνευσης. Το χρωματογράφημα λαμβάνεται με τη βοήθεια ενός καταγραφέα, ο οποίος πρέπει να είναι ταχείας απόκρισης και να διαθέτει ηλεκτρονικά υψηλού βαθμού σταθερότητα. Τα σύγχρονα αεριοχρωματογραφικά συστήματα διαθέτουν ηλεκτρονικό υπολογιστή με τη χρήση του οποίου είναι δυνατή η μέτρηση των κορυφών και η ολοκλήρωσή τους με μεγάλη ακρίβεια.<sup>48</sup>

## 5.3 Φασματομετρία μαζών-Εισαγωγή

Η **φασματομετρία μαζών (Mass Spectrometry, MS)** αποτελεί μια από τις πλέον σύγχρονες τεχνικές και παρουσιάζει ευρύ πεδίο εφαρμογής. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η τεχνική αυτή παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη στοιχειακή σύσταση του εξεταζόμενου δείγματος, τις δομές ανόργανων, οργανικών και βιολογικών μορίων, την ποιοτική και ποσοτική σύσταση σύνθετων μειγμάτων και την αναλογία ισότοπων ατόμων σε δείγματα. Η φασματομετρία μαζών



χαρακτηρίζεται από αυξημένη ευαισθησία και υψηλή εξειδίκευση και κατέχει λόγω αυτών των χαρακτηριστικών μια διακεκριμένη θέση ανάμεσα στις αναλυτικές τεχνικές.

Η χρήση της MS επεκτείνεται σε τομείς όπως η ατομική φυσική, η ανάλυση τροφίμων και περιβαλλοντολογικών ρύπων, η ιατροδικαστική επιστήμη, η μελέτη κινητικών και θερμοδυναμικών παραμέτρων και η φαρμακευτική ανάλυση.<sup>37,39,47</sup>

Η MS αναπτύχθηκε ραγδαία κατά τη διάρκεια της τελευταίας δεκαετίας, μεταξύ 1995-2005. Η πρόοδος αυτή οδήγησε στην κατασκευή ολοκληρωτικά νέων οργάνων. Αναπτύχθηκαν νέες πηγές ατμοσφαιρικής πίεσης, οι υπάρχοντες αναλυτές τελειοποιήθηκαν και νέα υβριδικά όργανα δημιουργήθηκαν με πρωτότυπους συνδυασμούς αναλυτών για την εκπλήρωση των σημερινών αναλυτικών απαιτήσεων.<sup>39</sup>

### **5.3.1 Οργανολογία**

Τα φασματομετρία μαζών αποτελούνται από τα ακόλουθα τμήματα:

1. το σύστημα εισαγωγής του δείγματος
2. την πηγή ιόντων
3. την πηγή μαζών και
4. τον ανιχνευτή

Εκτός από αυτά τα τμήματα, κάθε φασματόμετρο μαζών περιλαμβάνει συστήματα δημιουργίας υψηλού κενού, καθώς και συστήματα παρουσίασης των φασμάτων, όπως καταγραφείς και παλμογράφους. Για τα φασματόμετρα μαζών απαιτείται η λειτουργία ενός πολύπλοκου συστήματος κενού για να διατηρεί χαμηλή πίεση ( $10^{-4}$  έως  $10^{-8}$ Torr) σε όλα τα τμήματα του οργάνου, εκτός από το τμήμα του επεξεργαστή του σήματος και του οργάνου παρουσίασης των ενδείξεων. Το υψηλό κενό εξασφαλίζει ότι τα παραγόμενα ιόντα φτάνουν στον ανιχνευτή χωρίς να αλληλεπιδρούν με άλλα αέρια μόρια γεγονός που θα επέφερε είτε εκτροπή από την επιθυμητή τροχιά είτε περαιτέρω θραυσματοποίηση. Ακόμα, το υψηλό κενό προστατεύει την επιφάνεια της πηγής ιοντισμού, του αναλυτή και του ανιχνευτή από την διάβρωση που μπορεί επέλθει λόγω των ατμών, γεγονός που θα οδηγούσε στη μείωση της ικανότητας του φασματομέτρου να σχηματίζει, να διαχωρίζει και να ανιχνεύει ιόντα.<sup>39,48</sup> Τα σύγχρονα φασματόμετρα μαζών περιλαμβάνουν ηλεκτρονικό υπολογιστή, τόσο για τον κεντρικό έλεγχο της λειτουργίας τους, όσο και για την ταχεία επεξεργασία, παρουσίαση και ερμηνεία του φάσματος.

### **5.3.2 Συστήματα εισαγωγής δείγματος**

Ο σκοπός του συστήματος εισαγωγής δείγματος είναι να επιτρέπει την εισαγωγή ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος στην πηγή ιοντισμού με ελάχιστη απώλεια κενού. Τα πιο σύγχρονα φασματόμετρα μαζών αποτελούνται από ποικιλία συστημάτων εισαγωγής μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονται τα συστήματα μεμονωμένης και άμεσης εισαγωγής με δειγματολήπτη ως και συστήματά απ' ευθείας εισαγωγής των εκλουσμάτων χρωματογραφικών στηλών και τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης.<sup>37</sup>

### 5.3.3 Πηγές ιοντισμού

Τα μόρια του υπό ανάλυση δείγματος πρέπει να ιονιστούν ώστε να είναι δυνατή η ανάλυση και η ανίχνευση τους με φασματομετρία μαζών. Έχει αναπτυχθεί ποικιλία τεχνικών ιοντισμού και η επιλογή της εκάστοτε τεχνικής εξαρτάται από το πόσο της ενέργειας που μεταφέρεται κατά τη διαδικασία του ιοντισμού και τις φυσικοχημικές ιδιότητες της υπό ανάλυση ένωσης. Οι πηγές ιοντισμού χωρίζονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες: τις **πηγές αέριας φάσης (gas-phase sources)** όπου το δείγμα πρώτα εξαερώνεται και μετά ιοντίζεται και τις **πηγές εκρόφησης (desorption sources)** όπου το δείγμα σε στερεά ή σε υγρή κατάσταση, μετατρέπεται απ' ευθείας σε ιόντα στην αέρια φάση. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι **πηγές πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (Electron Impact, EI)** και οι **πηγές χημικού ιοντισμού (Chemical Ionization, CI)**. Οι πηγές αυτές συνήθως περιορίζονται σε θερμικώς σταθερές ενώσεις, με σημεία ζέσεως μικρότερα από περίπου 500°C. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι **πηγές ιοντισμού πεδίου (Field Ionization, FI)**, **εκρόφησης πεδίου (Field Desorption, FD)**, **ιοντισμού με ηλεκτροψεκασμό (Electrospray Ionization, ESI)**, **ιοντισμού εκρόφησης με τη βοήθεια υλικού μήτρας (Matrix-Assisted Desorption/Ionization, MALDI)**, **εκρόφησης πλάσματος (Plasma Desorption, PD)**, **βομβαρδισμού με άτομα μεγάλης ταχύτητας (Fast Atom Bombardment, FAB)** και ιοντισμού με θερμοψεκασμό. Πλεονέκτημα των πηγών εκρόφησης αποτελεί η δυνατότητα εφαρμογής τους σε μη πτητικά ή θερμικώς ασταθή δείγματα.<sup>37,39</sup>

Η ευρύτερα εφαρμοζόμενη τεχνική ιοντισμού στην περίπτωση της GC/MS είναι ο ιοντισμός EI. Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από ένα θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου ή ρηνίου και επιταχύνονται με μια τάση περίπου 70eV, η οποία εφαρμόζεται μεταξύ του νήματος και μιας ανόδου. Οι διαδρομές των ηλεκτρονίων και των εξαερωμένων μορίων σχηματίζουν ορθή γωνία και διασταυρώνονται στο κέντρο της πηγής, όπου γίνεται η πρόσκρουση και ο ιοντισμός. Η ενέργεια ιοντισμού για τις περισσότερες οργανικές ενώσεις κυμαίνεται μεταξύ 5-15eV, με αποτέλεσμα υπό τις συγκεκριμένες φασματομετρικές συνθήκες (70eV) να πραγματοποιείται όχι μόνο η αποβολή ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων αλλά και περαιτέρω θραυσματοποίηση του μοριακού ιόντος ( $M^{+}$ ). Η επιπλέον αυτή θραυσματοποίηση παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για τη διευκρίνιση της δομής άγνωστων ενώσεων. Κατά μέσο όρο παράγεται ένα ιόν ανά 1.000 μόρια που εισάγονται στην πηγή ιοντισμού. Επιπρόσθετα, σπάνια πραγματοποιείται πρόσληψη ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα το σχηματισμό αρνητικά φορισμένων ιόντων. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται υπό την παρουσία ηλεκτρονίων πολύ χαμηλής ενέργειας (0,1eV).<sup>37,39,48</sup>

Το σύνολο των ιόντων και των ουδέτερων προϊόντων που παράγονται πρέπει να διαχωριστούν με τέτοιο τρόπο ώστε τα θετικά ιόντα να κινηθούν προς τον αναλυτή, σε αντίθεση με τα αρνητικά φορισμένα ιόντα και τα ουδέτερα προϊόντα.

Τα ουδέτερα προϊόντα απομακρύνονται μέσω του συστήματος κενού, καθώς το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο δεν επηρεάζει την κίνηση τους. Παράλληλα, τα θετικά και αρνητικά ιόντα μπορούν να διαχωριστούν μέσω κατάλληλα φορισμένων επιφανειών που βρίσκονται μέσα στην πηγή

ιοντισμού. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της **μεταλλικής απωθητικής πλάκας (repeller)**, η οποία είναι θετικού δυναμικού τόσο για να απομακρύνει τα θετικά ιόντα, όσο και για να έλκει τα αρνητικά ιόντα. Αντίθετα, η **extractor plate και ion focusing plate** είναι αρνητικού δυναμικού με αποτέλεσμα να επιταχύνουν και να κατευθύνουν τη δέσμη ιόντων προς τον αναλυτή μαζών.<sup>39</sup>

Οι πηγές EI είναι εύχρηστες και παράγουν μεγάλα ρεύματα ιόντων, οπότε παρέχουν μεγάλη ευαισθησία. Η εκτεταμένη θραυσματοποίηση και επομένως ο μεγάλος αριθμός κορυφών συμβάλλει στην αναμφίβολη ταυτοποίηση μιας ουσίας αλλά συχνά, δεν επιτρέπει την ανίχνευση του μοριακού ιόντος. Ένα ακόμα πλεονέκτημα των πηγών EI είναι ότι υπάρχουν βιβλιοθήκες φασμάτων EI για πάνω από 100.000 ενώσεις.

#### 5.3.4 Αναλυτές μαζών

Η βασική λειτουργία του αναλυτή μαζών είναι ο διαχωρισμός των ιόντων, που παράγονται στην πηγή, ανάλογα με τις διαφορετικές τιμές των λόγων  $m/z$ . Ο διαχωρισμός είναι απαραίτητος, έτσι ώστε το μετρούμενο ρεύμα ιόντων στον ανιχνευτή, που ακολουθεί τον αναλυτή μαζών, να αντιστοιχεί σε ιόντα με συγκεκριμένο λόγο  $m/z$ . Ένα από τα κύρια χαρακτηριστικά ποιότητας των αναλυτών μάζας είναι η **διαχωριστική ικανότητα** ή **διακριτική ισχύς** ή **διαχωριστικότητα (Resolution, R)**. Εκφράζει την ικανότητα ενός φασματομέτρου μαζών να διακρίνει ιόντα με ίδιες σχεδόν μάζες. Ορίζεται από τη σχέση (12):

$$R = (m/\Delta m) \quad (12)$$

όπου,  $m$  και  $m+\Delta m$  αντιστοιχούν σε δύο λόγους  $m/z$  με κορυφές ικανοποιητικά διαχωρισμένες. Κατά συνθήκη, ικανοποιητικός διαχωρισμός θεωρείται όταν ισοϋψείς περίπου κορυφές αλληλεπικαλύπτονται σε ύψος που δεν υπερβαίνει το 1/10 του ύψους των κορυφών.

Ανάλογα με τη διαχωριστική τους ισχύ τα φασματομέτρα μαζών διακρίνονται σε φασματομέτρα χαμηλής και υψηλής διαχωριστικής ικανότητας η τιμή  $R$  είναι της τάξεως του  $10^4$ - $10^5$  και μπορούν να διαχωρίσουν τα ιόντα με βάση τις τιμές ακριβούς μάζας που μπορεί να διαφέρουν στο τρίτο ή και στο τέταρτο δεκαδικό ψηφίο.<sup>37,39</sup>

Οι συνηθέστεροι τύποι αναλυτών μαζών είναι:

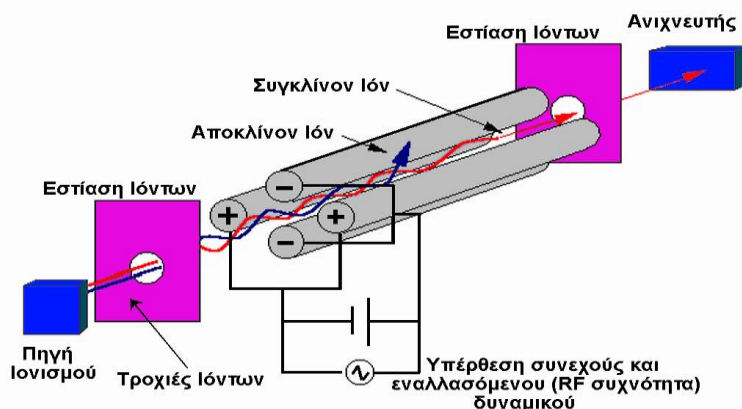
1. Αναλυτές απλής εστίασης με **μαγνητική εκτροπή (Magnetic-Electric Sector)**
2. Αναλυτές **διπλής εστίασης (Double Focusing)**
3. Αναλυτές **χρόνου πτήσης (Time of Flight, TOF)**
4. **Τετραπολικοί αναλυτές μαζών (Quadrupole)**
5. **Παγιδευτής ιόντων (Ion Trap)**

Οι αναλυτές διακρίνονται σε συνεχείς αναλυτές μαζών και σε παλμικούς αναλυτές μαζών. Οι πρώτοι μεταφέρουν επιλεγμένο  $m/z$  προς τον ανιχνευτή και το φάσμα μαζών λαμβάνεται με σάρωση του αναλυτή οπότε ιόντα διαφορετικού  $m/z$  ανιχνεύονται σε κάθε χρονική στιγμή. Οι παλμικοί αναλυτές συλλέγουν ολόκληρο το φάσμα από το παλμό ιόντων.

Από αυτούς, ο τετραπολικός αναλυτής αποτελεί σήμερα τον πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο αναλυτή μαζών και ο διαχωρισμός των παραγόμενων ιόντων ανάλογα με το λόγο  $m/z$  βασίζεται

στη σταθερότητα της τροχιάς τους. Θεωρείται ιδανικός στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται συστήματα συνδυασμού χρωματογραφίας-φασματομετρίας μαζών, λόγω του μικρού χρόνου λήψης ενός φάσματος μαζών.

Ο τετραπολικός αναλυτής αποτελείται από τέσσερις παράλληλες κυλινδρικές ράβδους, που δρουν ως ηλεκτρόδια και είναι τοποθετημένες συμμετρικά ως προς τη δέσμη των διερχόμενων ιόντων. Οι διαγώνιες ράβδοι συνδέονται ηλεκτρικά μεταξύ τους. Το ένα ζεύγος συνδέεται με το θετικό πόλο μιας πηγής μεταβλητής τάσης DC, ενώ το άλλο με τον αρνητικό πόλο της πηγής. Επιπλέον, σε κάθε ζεύγος εφαρμόζονται μεταβλητές τάσεις, που μεταξύ τους βρίσκονται σε διαφορά φάσης  $180^\circ$ . Για να ληφθεί το φάσμα μαζών με τον αναλυτή αυτόν, τα ιόντα επιταχύνονται στο χώρο ανάμεσα στις ράβδους με ένα δυναμικό 5 έως 10V. Τα εναλλασσόμενα και συνεχή δυναμικά των ράβδων αυξάνουν συγχρόνως διατηρώντας όμως αυτά που έχουν μια συγκεκριμένη τιμή λόγου  $m/z$ , φθάνουν στις ράβδους και μετατρέπονται σε ουδέτερα μόρια. Έτσι φθάνουν στον ανιχνευτή μόνο τα ιόντα, των οποίων οι τιμές  $m/z$  βρίσκονται σε μια στενή περιοχή τιμών του λόγου  $m/z$ . Με τα τετραπολικά όργανα μπορούν εύκολα να διακριθούν ιόντα που διαφέρουν κατά μια μονάδα μάζας. Στην εικόνα απεικονίζεται η διάταξη του γραμμικού τετραπολικού αναλυτή.



Σχήμα 5.3.1 : Γραμμικός τετράπολος αναλυτής μαζών.<sup>37,39</sup>

Όλα τα παραπάνω σε συνδυασμό με την υψηλή επαναληψιμότητα, το σχετικά χαμηλό του κόστος και τη δυνατότητα χρήσης του σε ποσοτικούς προσδιορισμούς αποτελούν πρόσθετα πλεονεκτήματα του τετραπολικού αναλυτή. Η μέγιστη διαχωριστική ικανότητα που επιτυγχάνεται με τους τετραπολικούς αναλυτές μαζών είναι περίπου 2.000, σπάνια όμως ξεπερνά την τιμή 700-800 ενώ οι μάζες που μπορούν να αναλυθούν έχουν μέγιστη τιμή  $m/z=1200$ .<sup>37,39</sup>

### 5.3.5 Ανιχνευτής

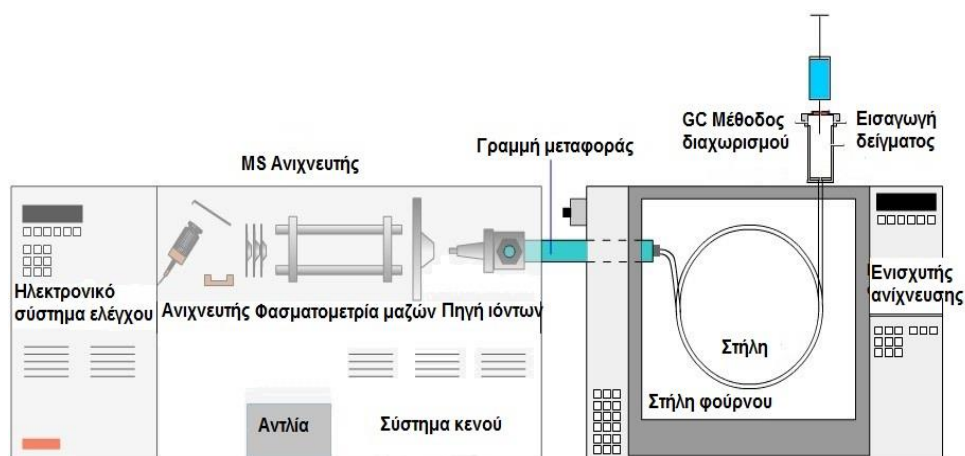
Ο ανιχνευτής ιόντων παράγει στην έξοδο του ηλεκτρικό σήμα ανάλογο του αριθμού ιόντων και του φορτίου τους, που δέχεται στην είσοδο του στη χρονική μονάδα. Οι συνηθέστεροι ανιχνευτές ιόντων είναι το φαρανταϊκό κύπελλο, ο ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής και η φωτογραφική πλάκα. Ο

ανιχνευτής φασματομέτρου μαζών λειτουργεί με δύο κύριες μορφές η επιλογή της οποίας, καθορίζεται από τη φύση και τον αντικειμενικό σκοπό της ανάλυσης. Αυτοί είναι η **ολική σάρωση (Full Scan)** και η **σάρωση επιλεγμένων ιόντων (Selected Ion Monitoring, SIM)**. Συγκεκριμένα, ολική σάρωση γίνεται όταν ο ανιχνευτής σαρώνει πάνω από μια περιοχή τιμών μάζας  $m/z$ . Η ευαισθησία της ανίχνευσης μπορεί να αυξηθεί σημαντικά με τη σάρωση επιλεγμένων ιόντων, επιτρέποντας στον ανιχνευτή να παρακολουθεί μόνο ένα, δύο ή και περισσότερα ιόντα. Η σάρωση επιλεγμένων ιόντων είναι κατάλληλη όταν το φάσμα μαζών και τα χαρακτηριστικά ανίχνευσης της υπό προσδιορισμό ουσίας είναι γνωστά.<sup>49,50</sup>

#### 5.4 Διασύνδεση της αεριοχρωματογραφίας με τη φασματομετρία μαζών

Συχνά η αεριοχρωματογραφία συνδυάζεται με εκλεκτικές φασματοσκοπικές τεχνικές παρέχοντας τις συζευγμένες τεχνικές, οι οποίες αποτελούν σημαντικά αναλυτικά εργαλεία. Ο συνδυασμός GC/MS εμφανίζεται για πρώτη φορά το 1957. Από τότε εξελίσσεται σε μια από τις πιο ευαίσθητες και ειδικές αναλυτικές τεχνικές για το διαχωρισμό, την ταυτοποίηση και την ποσοτικοποίηση συστατικών πολύπλοκων δειγμάτων. Το φασματόμετρο μαζών δρα ως ανιχνευτής εξαιρετικής εκλεκτικότητας για το χρωματογραφικό σύστημα.<sup>37</sup>

Καθοριστικό ρόλο για την εξέλιξη του διαχωρισμού παίζει η επιφάνεια (ή η συσκευή) που συνδέει τη χρωματογραφική στήλη με το φασματογράφο μάζας. Η μεταφορά των εκλουσμάτων πρέπει να γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε τα υπό προσδιορισμό συστατικά να μη συμπυκνώνονται στη μεσεπιφάνεια ούτε να διασπώνται πριν την εισαγωγή τους στην πηγή ιονισμού του φασματογράφου μάζας.<sup>51</sup> Στο επόμενο σχήμα φαίνεται ο συνδυασμός του αεριοχρωματογράφου με τον αναλυτή μαζών.



Εικόνα 5.4.1 : Διασύνδεση του αεριοχρωματογράφου με τον αναλυτή μαζών.<sup>51</sup>



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

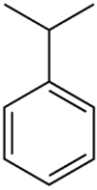

#### 6.1 Αναλυτική μεθοδολογία και μελετούμενες ενώσεις


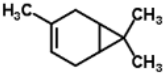
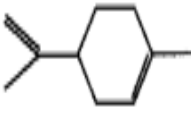
Ο προσδιορισμός των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων, των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων που πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας, βασίστηκε στην αεριοχρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μαζών. Η μέθοδος χωρίζεται σε δύο κύρια μέρη: α) στη δειγματοληψία και β) στην ανάλυση στο εργαστήριο. Κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, οι βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις προσροφήθηκαν σε **σωλήνες ενεργού άνθρακα (Charcoal tubes)**. Τα αιωρούμενα σωματίδια PM<sub>10</sub> κατακρατούνται πάνω σε φίλτρα υαλονημάτων και καταγράφεται ο δειγματοληπτούμενος όγκος.

Ο χρόνος δειγματοληψίας για τους σωλήνες ενεργού άνθρακα είναι 1 ώρα και 30 λεπτά. Ο χρόνος δειγματοληψίας των φίλτρων υαλονημάτων χωρίζεται σε φίλτρα των 3 ωρών που συλλέχθηκαν στην διάρκεια μίας πλήρους ημέρας (00:00-23:59) και σε φίλτρα των 24 ωρών. Οι σωλήνες ενεργού άνθρακα και τα φίλτρα που συλλέχθηκαν μεταφέρονται στο εργαστήριο για περαιτέρω ανάλυση. Οι μελετώμενες ενώσεις, παρελήφθησαν από τα μέσα συγκράτησης (σωλήνες ενεργού άνθρακα και φίλτρα) με εκχύλιση. Έπειτα για τα εκχυλίσματα των φίλτρων εφαρμόστηκε καθαρισμός με χρήση χρωματογραφίας στήλης πληρωμένη με υαλοβάμβακα και άνυδρο θειικό νάτριο με σκοπό την κατακράτηση ακαθαρσιών, σωματιδίων και ύδατος. Τέλος, τα τελικά δείγματα αναλύθηκαν με αεριοχρωματογραφικό σύστημα συζευγμένο με **φασματόμετρο μαζών (GC-MS)** μέσω ιοντισμού με πρόσκρουση ηλεκτρονίων.

Στους επόμενους πίνακες παρουσιάζονται οι προσδιοριζόμενες ενώσεις των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων, των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων.

Πίνακας 6.1.1 : Δομή και κύρια ιόντα των μελετώμενων βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων.

Βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις	Δομή	Κύρια Ιόντα
Κουμένιο		105, 120, 77
Α-πινένιο		93, 91, 92

<b>Β-πινένιο</b>		93, 69, 91
<b>3-καρένιο</b>		93, 91, 77
<b>Λιμονένιο</b>		68, 93, 67

Οι ενώσεις του κουμένιου, του α-πινένιου, του β-πινένιου, του 3-καρένιου και του λιμονένιου ανήκουν στην κατηγορία των μονοτερπενίων. Η ένωση του d-λιμονένιου είναι από τα πιο κοινά τερπένια που ελευθερώνεται από τα φυτά. Η αντίδραση της ένωσης limonene με ρίζες OH οδηγεί στον σχηματισμό της ένωσης λιμονακετόνης και της λιμοναλδεΐδης. Η ένωση λιμοναλδεΐδη έχει παρατηρηθεί ως το κύριο προϊόν της αντίδρασης της ένωσης λιμονένιου με το όζον (O<sub>3</sub>). Η αντίδραση του 3-καρένιου με τις ρίζες υδροξυλίου (·OH) οδηγεί στον σχηματισμό της 3-καροναλδεΐδης (cis-2,2-διμέθυλο-3-(2-οξοπροπυλο)-κυκλοπροπυλ-αιθανάλης). Η ένωση α-πινένιο είναι το πιο άφθονο τερπένιο στην ατμόσφαιρα. Η πινοναλδεΐδη έχει ανιχνευθεί από την οξειδωση του με ρίζες υδροξυλίου, με το όζον και με τις νιτρικές ρίζες. Άλλα προϊόντα που παράγονται είναι το πινονικό οξύ, το αιθανοϊκό οξύ, το νορπινικό οξύ, το μεθανοϊκό οξύ, το πινικό οξύ και το νορπινικό οξύ. Από την οξειδωση του α-πινένιου με τις νιτρικές ρίζες σχηματίζεται η ένωση 1-μεθυλο-2-νιτροξυ-4-(2-υδροξυ-ισοπροπυλο)-κυκλοεξένιο, και η νορπινοναλδεΐδη. Η νορπινοναλδεΐδη είναι το ίδιο δραστική με την ένωση πινοναλδεΐδη στην παρουσία οξειδωτικών μέσων. Το κύριο προϊόν της οξειδωσης του β-πινένιου με τις ρίζες υδροξυλίου και το όζον είναι η πινακετόνη ή αλλιώς νονπινόνη.<sup>31</sup>

**Πίνακας 6.1.2 : Μοριακά βάρη και κύρια ιόντα των μελετώμενων δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων.**

<b>Δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις και λιπαρά οξέα</b>	<b>MB</b>	<b>MB<sub>ΠΑΡ</sub></b>	<b>Κύρια Ιόντα</b>
<b>Ηλεκτρικό οξύ</b>	118	262	147, 73, 75, 148, 247, 40
<b>Γλουταρικό οξύ</b>	132	364	73, 129, 147, 247, 75, 45
<b>Αδιπικό οξύ</b>	146	290	73, 117, 75, 147, 116, 111



<b>Πινονικό οξύ</b>	184	256	156,73, 147, 157, 258, 230
<b>Μεθυλερυθριτόλη</b>	136	424	219, 235, 73, 75,117, 147
<b>Πιμελικό οξύ</b>	160	304	73, 75, 147, 117, 45, 40
<b>Πινικό οξύ</b>	186	330	73, 75, 129, 147, 171, 217
<b>Φθαλικό οξύ</b>	166	310	147, 73, 75, 295, 148, 45
<b>Σουβερικό οξύ</b>	174	318	73, 75, 147, 187, 129, 303, 169
<b>Ισοφθαλικό οξύ</b>	166	310	73, 295, 76, 103, 75
<b>Παλμιτικό οξύ</b>	256	328	313, 117, 73, 75, 132, 129
<b>Στεατικό οξύ</b>	284	356	341, 117, 73, 75, 132, 129

Οι ενώσεις του ηλεκτρικού οξέος και της μεθυλερυθριτόλης αποτελούν προϊόντα οξειδωσης του ισοπρενίου. Οι ενώσεις που έχουν ανιχνευθεί ως ιχνητέτες της οξειδωσης του ισοπρενίου στο δευτερογενές οργανικό αερόλυμα είναι:

1. η 2-μεθυλοθρεϊτόλη,
2. η μεθυλερυθριτόλη,
3. το 2-μεθυλογλυκερικό οξύ και
4. τρεις ενώσεις τριόλων C<sub>5</sub>-αλκένιο.<sup>52</sup>

Οι ενώσεις του γλουταρικού οξέος, του αδιπικού οξέος, του πινονικού οξέος, του πιμελικού οξέος, του πινικού οξέος, του φθαλικού οξέος, του σουβερικού οξέος και του ισοφθαλικού οξέος αποτελούν προϊόντα οξειδωσης των μονοτερπενίων. Οι ενώσεις του παλμιτικού οξέος και του στεατικού οξέος ανήκουν στην κατηγορία των λιπαρών οξέων.

## **6.2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ, ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ**

### **6.2.1 Οργανολογία**

Κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους, χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα όργανα και εξοπλισμός:

**Για την δειγματοληψία των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων, των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων:**

1. Δειγματολήπτης υψηλού όγκου, Anderson Instruments.

2. Φίλτρα υαλονημάτων Whatman μεγέθους 20.3x25.4cm για δειγματοληψία αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub>
3. Ροοστάτης (dimmer) για τον έλεγχο της ροής του αέρα στον δειγματολήπτη.
4. Μανόμετρο νερού.
5. Ξηραντήρας.
6. Σωληνίσκοι ενεργού άνθρακα για ενεργητική δειγματοληψία πτητικών οργανικών ενώσεων

#### **Για την κατεργασία και ανάλυση των δειγμάτων:**

1. Σύριγγες Hamilton 5μL, 100μL, 250μL και 500μL
2. Αναδευτήρας Vortex
3. Φυγόκεντρος, Ecco-Labor-1
4. Λουτρό υπερήχων Elma, Ultrasonic LC 130H, 35 kHz
5. Ογκομετρικές φιάλες των 100 mL, Glass A
6. Κωνικές φιάλες των 100 mL
7. Στήλες καθαρισμού
8. Εργαστηριακός ζυγός (κλειστός) των πέντε δεκαδικών ψηφίων. Μοντέλο Galaxy, Ohaus.  
Ο ζυγός διακριβώνεται ετήσια με πρότυπα βάρη στην περιοχή ζύγισης 110 g/ 0,1 mg
9. Περιστροφικός εξατμιστήρας της εταιρείας Heidolph, Antrieb VV-micro
10. Αναλυτικός εξατμιστήρας με έξι ακροφύσια και ρυθμιστή της ροής αζώτου, Supelco.
11. Υάλινα φιαλίδια με septa και βιδωτό πώμα των 1,8 mL, Supelco, κατάλληλο για τον αυτόματο δειγματολήπτη του χρωματογραφικού συστήματος.
12. Υάλινα φιαλίδια με καπάκι των 15 mL, Supelco
13. Πυριαντήριο Memmert, Germany
14. Αεριοχρωματογραφικό σύστημα της Agilent 6890N GC με τριχοειδή στήλη HP5 30 μέτρων, συζευγμένο με φασματοόμετρο μάζας GC/MSD σειράς 5975B με πηγή ιοντισμού πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (Electron Ionization Mode, EI). Διαθέτει αυτόματο δειγματολήπτη με 8 θέσεις δειγμάτων της Agilent 7683B.

#### **6.2.2 Αντιδραστήρια**

Πρότυπες ουσίες:

1. Πρότυπο διάλυμα μεσοερυθριτόλης (Sigma-Aldrich)
2. Πρότυπα διαλύματα δευτερογενών βιογενών ενώσεων και λιπαρών οξέων σε μεθανόλη (ηλεκτρικό οξύ, γλουταρικό οξύ, αδιπικό οξύ, πιμελικό οξύ, φθαλικό οξύ, σουκινικό οξύ, ισοφθαλικό οξύ, παλμιτικό οξύ και στεατικό οξύ), (Sigma-Aldrich)
3. Πρότυπο διάλυμα πινικού οξέος σε μεθανόλη συγκέντρωσης 0,1mg mL<sup>-1</sup>, καθαρότητας 99,1% (Chiron)
4. Πινονικό οξύ, καθαρότητας 98% (Sigma-Aldrich)
5. 2-μεθυλερυθριτόλη (Sigma-Aldrich)

6. Πρότυπα διαλύματα βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων (κουμένιου, 3-καρένιου, α-πινένιου, β-πινένιου, (R)-(+)-λιμονένιου), (Sigma Aldrich)
7. Εσωτερικό πρότυπο τολουόλιο – d8, φύσιγγα 1ml, καθαρότητας 99.9% (2000μg/ml σε μεθανόλη, Supelco, Cat No48593)
8. Μεσοερυθριτόλη, καθαρότητας  $\geq 99\%$  (Sigma-Aldrich)
9. Κετοπινικό οξύ, καθαρότητας  $\geq 99\%$  (Sigma-Aldrich)
10. Τετρακοσάνιο-d50, καθαρότητας  $\geq 99\%$  (Sigma-Aldrich)

#### **6.2.3 Λοιπά Αντιδραστήρια:**

1. BSTFA+1%TMCS (Supelco)
2. TMCS, καθαρότητας GC  $\geq 99\%$  (Sigma-Aldrich)
3. Πυριδίνη 99,8% άνυδρη (Sigma-Aldrich)

#### **6.2.4 Διαλύτες:**

1. Ακετόνη, αναλυτικής καθαρότητας GC  $\geq 99,5\%$  (Sigma-Aldrich)
2. Διχλωρομεθάνιο, καθαρότητας GC  $\geq 99,9\%$  (Sigma-Aldrich)
3. Μεθανόλη, καθαρότητας GC  $\geq 99,9\%$  (Lab Scan)
4. Διθειάνθρακας ( $CS_2$ ) καθαρότητας  $> 99.5\%$  (Sigma aldrich) (Ο διθειάνθρακας πρέπει να περιλαμβάνει βενζόλιο σε συγκέντρωση μικρότερη του 0.1μg/ml)

#### **6.2.5 Προσροφητικά – Πληρωτικά Υλικά**

1. Άνυδρο θειικό νάτριο, καθαρότητας  $>99\%$  (Sigma-Aldrich)
2. Υαλοβάμβακας, SUPELCO

### **6.3 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ, ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ**

#### **6.3.1 Δειγματοληψία βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων**

Για τον ποσοτικό προσδιορισμό των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων πραγματοποιήθηκε ενεργητική δειγματοληψία. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν σωλήνες πληρωμένοι με ενεργό άνθρακα συνδεδεμένοι με αντλία δειγματοληψίας ενώ η ροή ήταν ρυθμισμένη σε 1,5 L/min. Η ροή κάθε αντλίας που χρησιμοποιήθηκε ρυθμίστηκε με ροόμετρο. Η δειγματοληψία διήρκεσε 1 ώρα και 30 λεπτά ενώ δείγματα συλλέχθηκαν τόσο κατά την διάρκεια της μέρας όσο και της νύχτας τη θερινή περίοδο το μην Ιούλιο και τη χειμερινή περίοδο το μήνα Νοέμβριο.



**Εικόνα 6.3.1 : Αντλία συνδεδεμένη με σωλήνα πληρωμένο με ενεργό άνθρακα.**

Η δειγματοληψία έλαβε χώρα στην περιοχή της Πανεπιστημιούπολης του πανεπιστημίου Αθηνών και η επιλογή της έγινε λόγω της ύπαρξης δασικής έκτασης σε πολύ κοντινή απόσταση από αυτή. Η ανάλυση των δειγμάτων που συλλέχθηκαν πραγματοποιήθηκε με αέρια χρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μαζών. Οι σωλήνες ενεργού άνθρακα πριν την ανάλυση αποθηκεύονται σε κανονική ψύξη (θερμοκρασία 4 °C).

### **6.3.2 Κατεργασία φίλτρων υαλονημάτων πριν τη δειγματοληψία- Μέθοδος δειγματοληψίας**

Τα φίλτρα υαλονημάτων, τα οποία χρησιμοποιούμε για τη συλλογή των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> από την ατμόσφαιρα, ξηραίνονται σε ξηραντήρα τουλάχιστον για 24 ώρες, με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας. Φυλάσσονται στον ξηραντήρα μέχρι τη δειγματοληψία.

Για τους σκοπούς της δειγματοληψίας, χρησιμοποιείται δειγματολήπτης μεγάλου όγκου και φίλτρα υαλονημάτων για τη λήψη των αιωρούμενων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα. Τα φίλτρα υαλονημάτων τοποθετούνται στην κεφαλή του δειγματολήπτη. Τίθεται σε λειτουργία ο κινητήρας και μετά από πέντε λεπτά ρυθμίζεται η επιθυμητή ροή αέρα με χρήση του ροοστάτη. Η ροή του αέρα στον δειγματολήπτη πρέπει να είναι περίπου 0.62 m<sup>3</sup>/h. Υπολογίζεται η μανομετρική πίεση του αέρα στην έξοδο και μέσω του διαγράμματος βαθμονόμησης ροής-μανομετρικής πίεσης βρίσκουμε την επιθυμητή ροή. Μόλις βρούμε την επιθυμητή ροή, κλείνεται το στέγαστρο του κλωβού του δειγματολήπτη. Η μέτρηση της ροής επαναλαμβάνεται και μετά το πέρας της δειγματοληψίας. Σε τυχόν διαφορά μεταξύ των τιμών των δύο ροών, λαμβάνεται ο μέσος όρος τους και με αυτή τη ροή υπολογίζεται ο συνολικός όγκος που πέρασε μέσα από τα φίλτρα. Ο χρόνος δειγματοληψίας για κάθε φίλτρο είναι 3 ώρες για τη διακύμανση στη διάρκεια μίας ημέρας και 24 ώρες κατά τη διάρκεια μιας πλήρους ημέρας. Μετά το πέρας της δειγματοληψίας, τα φίλτρα κλείνονται σε φύλλα αλουμινίου.



Εικόνα 6.3.2 : Δειγματοληπτής μεγάλου όγκου.

#### 6.4 Συντήρηση δειγμάτων

Μετά τη λήψη των φίλτρων από το δειγματολήπτη, φυλάσσονται σε φύλλα αλουμινόχαρτου και μεταφέρονται στο εργαστήριο. Εκεί, τα φίλτρα τοποθετούνται σε ξηραντήρα για 24 ώρες. Στη συνέχεια ζυγίζονται, ώστε να υπολογιστεί η ποσότητα των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων σε κάθε κλάσμα. Τα φίλτρα αποθηκεύονται σε κανονική ψύξη (θερμοκρασία 4 °C) εφόσον αναλυθούν εντός τριών ημερών. Αν η αναμονή είναι μεγαλύτερη αποθηκεύονται σε κατάψυξη (θερμοκρασία - 4 °C ή -12 °C).

#### 6.5 Κατεργασία σωλήνων ενεργού άνθρακα (Charcoal)

Ο ενεργός άνθρακας από τους σωλήνες Charcoal τοποθετείται σε υάλινα φιαλίδια. Στη συνέχεια οι ενώσεις εκροφούνται από 1.5 mL διαλύματος διθειάνθρακα εμβολιασμένου με τολουόλιο-d8 (πρότυπο διάλυμα εσωτερικού προτύπου 25μg/mL) που χρησιμοποιήθηκε ως εσωτερικό πρότυπο. Τα φιαλίδια πωματίζονται και αφήνονται για εκρόφηση υπό ανάδευση Vortex για μίση ώρα. Ακολουθεί φυγοκέντρηση για δέκα λεπτά και με τη βοήθεια πιπέτας μεταφέρονται σε φιαλίδια των 1,8 mL. Έπειτα ακολουθεί προσδιορισμός με GC/MS μέσω ιοντισμού με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (Electron Impact, EI).

#### 6.6 Κατεργασία φίλτρων υαλονημάτων

Τα φίλτρα υαλονημάτων εισάγονται σε κωνικές φιάλες των 100 mL και εμβολιάζονται με κετοπινικό οξύ (πρότυπο αναπλήρωσης 0,5mg/mL). Στη συνέχεια εκχυλίζονται τρεις φορές σε υπέρηχους με 30 mL μίγματος διχλωρομεθανίου-μεθανόλης (1:1 v/v) κάθε φορά. Ακολουθεί ο καθαρισμός του δείγματος μέσω της υγρής χρωματογραφικής στήλης, η οποία είναι πακεταρισμένη με άνυδρο θειικό νάτριο, έτσι ώστε να κατακρατηθούν πιθανές ακαθαρσίες. Τα εκχυλίσματα μεταφέρονται σε σφαιρική φιάλη 250 mL, η οποία τοποθετείται σε περιστροφικό εξατμιστήρα. Ο εξατμιστήρας

τίθεται σε λειτουργία, και η θερμοκρασία του υδατόλουτρου ρυθμίζεται στους 25-30 °C. Η ομαλή συμπύκνωση των εκχυλισμάτων, απαιτεί προοδευτική εξάτμιση του διαλύτη, υγροποίηση στον ψυκτήρα, έλλειψη βρασμού και το νερό στο υδρόλουτρο να καλύπτει μέρος μόνο της φιάλης που απομένει το εκχύλισμα. Η εξάτμιση σταματά όταν ο όγκος του εκχυλίσματος φτάσει στα 5 mL. Τα 5 mL του εκχυλίσματος μεταφέρονται σε φιαλίδια των 12 mL και στη σφαιρική φιάλη προστίθενται 2 mL διχλωρομεθανίου. Αυτό γίνεται για να επιτύχουμε ποσοτική μεταφορά. Η τελική ρύθμιση του όγκου του γίνεται σε αναλυτικό εξατμιστήρα με ρεύμα αζώτου. Το φιαλίδιο των 12 mL φέρεται στον εξατμιστήρα, και το ακροφύσιο αυτού από το οποίο διοχετεύεται το ρεύμα αζώτου, τοποθετείται πάνω από την επιφάνεια του εκχυλίσματος, σε τέτοια απόσταση ώστε να παρατηρείται μικρή αναταραχή της επιφάνειας. Το έκλουσμα εξατμίζεται μέχρι 0,5 mL. Με τη βοήθεια πιπέττας μεταφέρεται η ποσότητα του εκλούσματος σε φιαλίδιο των 1,8 mL. Στο φιαλίδιο των 12 mL προστίθεται 1 mL διχλωρομεθάνιο το οποίο με τη βοήθεια πιπέττας μεταφέρεται στο φιαλίδιο των 1,8 mL. Ακολουθεί εξάτμιση του εκλούσματος μέχρι ξηρού. Στη συνέχεια ακολουθεί το στάδιο της παραγωγοποίησης. Στα φιαλίδια των 1,8 mL γίνεται προσθήκη 250 µL BSTFA+1% TMCS και 100 µL πυριδίνης (στην οποία έχει διαλυθεί η μεσοερυθριτόλη πρότυπο αναπλήρωσης 125µg/mL). Εν συνεχεία, τα διαλύματα θερμαίνονται για δύο ώρες σε θερμοκρασία 70°C ούτως ώστε να ολοκληρωθεί η διαδικασία της παραγωγοποίησης και στο τέλος προστίθενται 150 µL διχλωρομεθανίου στο οποίο έχει διαλυτοποιηθεί το εσωτερικό πρότυπο (τετρακοσάνιο-d50 30µg/mL) και τέλος τα διαλύματα εισάγονται στον αεριοχρωματογράφο GC/MS για ανάλυση.

### 6.7 Σχολιασμός πορείας κατεργασίας

Η εκχύλιση των δευτερογενών βιογενών ενώσεων από τα φίλτρα γίνεται με λουτρό υπερήχων διότι αυτή η μέθοδος μειώνει κατά πολύ την χρονική διάρκεια της εκχύλισης, απαιτεί λιγότερο οργανικό διαλύτη, είναι μη καταστρεπτική, λιγότερο δαπανηρή και λιγότερο χρονοβόρα σε σύγκριση με άλλες τεχνικές όπως η Soxhlet, και συνάμα δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Το φυσιολογικό εύρος των συχνοτήτων υπερήχων, που χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο είναι στην περιοχή 20-40KHz.

Για τον προσδιορισμό των SOA χρησιμοποιούμε τη μέθοδο προτύπου αναπλήρωσης. Έτσι, επιλέχθηκε το τετρακοσάνιο-d50 ως **εσωτερικό πρότυπο (Internal Standard)**, και το κετοπινικό οξύ και η μεσοερυθριτόλη ως **πρότυπα αναπλήρωσης (Surrogate Standards)**. Το εσωτερικό πρότυπο πρέπει να είναι ένωση που έχει παρόμοια μοριακή δομή με τις προσδιοριζόμενες ενώσεις και να μην βρίσκεται σε αφθονία στη φύση για να περιορίσουμε τα σφάλματα που προκύπτουν από τις προσμίξεις. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούμε δευτεριομένες ενώσεις. Το πρότυπο αναπλήρωσης είναι διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης και χρησιμοποιείται για τον εμβολιασμό των δειγμάτων πριν την προκατεργασία με σκοπό να ελεγχθεί η ανάκτηση των αναλυτών από αυτά. Αν το ποσοστό ανάκτησης του προτύπου αναπλήρωσης είναι μεταξύ 80-120%, τότε χρησιμοποιούμε για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων τη μέθοδο του προτύπου αναπλήρωσης. Αν όμως, το ποσοστό ανάκτησης του προτύπου αναπλήρωσης είναι μικρότερο

του 80% ή μεγαλύτερο του 120% σε κάποιο δείγμα, τότε αυτό απορρίπτεται, εκτός εάν η πιστότητα είναι ικανοποιητική.

### 6.8 Χρωματογραφική Ανάλυση

Η ανάλυση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με αεριοχρωματογραφικό σύστημα 6890N της Agilent. Η χρωματογραφική στήλη είναι HP-5ms [(5%-phenyl)-methylpolysiloxane], μη πολική, ενώ η ανίχνευση των SOA έγινε με φασματόμετρο μάζας 5975B της ίδιας εταιρίας.

Ο αεριοχρωματογράφος διαθέτει αυτόματο δειγματολήπτη. Η σημασία αυτού έγκειται στο ότι όλες οι ενέσεις γίνονται με τον ίδιο ακριβώς τρόπο χωρίς να υπεισέρχεται το σφάλμα του αναλυτή και έτσι εξασφαλίζεται η επαναληψιμότητα των μετρήσεων.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι συνθήκες λειτουργίας του αεριοχρωματογραφικού συστήματος και του φασματομέτρου μάζας για τον προσδιορισμό των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων, των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων.

Πίνακας 6.8.1 : Συνθήκες λειτουργίας αεριοχρωματογραφικού συστήματος.

<b>Χρωματογραφική στήλη:</b>	HP-5ms
<b>Θερμοκρασία εισαγωγέα:</b>	280 °C
<b>Φέρον αέριο:</b>	Ήλιο, με ροή 1,5 mL min <sup>-1</sup>
<b>Όγκος δείγματος που ενίεται:</b>	1,0 μL
<b>Ανιχνευτής:</b>	Φασματόμετρο Μαζών
<b>Πηγή ιοντισμού:</b>	EI (Electron Ionization)
<b>Θερμοκρασία πηγής ιοντισμού MS:</b>	230 °C

Πίνακας 6.8.2 : Θερμοκρασιακό πρόγραμμα για τις βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις.

	<b>Θερμοκρασία (°C)</b>	<b>Χρόνος Παραμονής (min)</b>	<b>Ρυθμός Αύξησης (°C min<sup>-1</sup>)</b>
<b>Θερμοκρασιακό Πρόγραμμα</b>	35	2	5
	70	0	10
	200	2	

Πίνακας 6.8.3 : Θερμοκρασιακό πρόγραμμα για τις δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις και τα λιπαρά οξέα.

	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Παραμονής (min)	Ρυθμός Αύξησης (°C min <sup>-1</sup> )
Θερμοκρασιακό Πρόγραμμα	84	1	4
	200	2	10
	300	15	



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

Είναι ευρέως αποδεκτό ότι οι μετρήσεις μιας φυσικής ή χημικής ποσότητας υπόκεινται σε σφάλματα, τα οποία προσδίδουν στο αποτέλεσμα μια αβεβαιότητα. Αυτή η αβεβαιότητα μπορεί να εκτιμηθεί, να ελαχιστοποιηθεί αλλά ποτέ να αρθεί. Συνεπώς για τη διασφάλιση της ποιότητας και την αξιολόγηση της ακολουθούμενης αναλυτικής μεθόδου, απαιτείται η διεξαγωγή πειραμάτων τόσο της ορθότητας όσο και της ακρίβειας των αποτελεσμάτων.

Τα χαρακτηριστικά που θα εξεταστούν και θα παρουσιαστούν στη συνέχεια του κεφαλαίου είναι τα εξής:

1. Η πιστότητα - Επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα των χρόνων ανάσχεσης.
2. Η γραμμικότητα και οι καμπύλες βαθμονόμησης της κάθε ουσίας.
3. Η ειδικότητα - Ανάλυση λευκού φίλτρου
4. Το όριο ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης τόσο της μεθόδου όσο και του οργάνου
5. Οι ανακτήσεις των ενώσεων από το φίλτρο υαλονημάτων και από τους σωλήνες ενεργού άνθρακα.

#### 7.1 Μέθοδος ποσοτικοποίησης βάσει του εσωτερικού προτύπου

Οι βασικές αρχές του εσωτερικού προτύπου στις χημικές αναλύσεις βασίζονται στην προσθήκη γνωστής ποσότητας ενός ή περισσότερων στοιχείων ως εσωτερικό πρότυπο σε όλα τα λευκά, στα διαλύματα βαθμονόμησης και στα προς ανάλυση δείγματα. Το στοιχείο που χρησιμοποιείται ως εσωτερικό πρότυπο θα πρέπει να μην περιέχεται στα δείγματα και να εμφανίζει παρόμοιες κινητικές, θερμοδυναμικές και θερμοχημικές ιδιότητες με τον αναλύτη.

Η συγκεκριμένη τεχνική ποσοτικοποίησης εφαρμόζεται στην περίπτωση που αναμένονται μεταβολές στην ευαισθησία της μετρητικής διάταξης από μέτρηση σε μέτρηση, σε μη απόλυτα επαναλαμβανόμενη επίδραση του μητρικού υλικού του δείγματος, και σε δείγματα που παρουσιάζουν ετερογενή συμπεριφορά.

Η ποσοτικοποίηση πραγματοποιείται με μέτρηση του λόγου σήματος αναλύτη προς εσωτερικό πρότυπο ύστερα από την προσθήκη της ίδιας ποσότητας εσωτερικού προτύπου σε όλα τα διαφορετικά πρότυπα και δείγματα. Η σταθερή συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου επιλέγεται κατά τέτοιο τρόπο ώστε να δίνει απορρόφηση ίση με την απορρόφηση που παρέχει το κεντροειδές πρότυπο της καμπύλης αναφοράς του αναλύτη. Η επιλογή της κατάλληλης συγκέντρωσης εσωτερικού προτύπου παίζει σπουδαίο ρόλο στην σωστή εφαρμογή της συγκεκριμένης τεχνικής ποσοτικοποίησης γιατί σε διαφορετική περίπτωση μπορεί να οδηγήσει σε εσφαλμένα αποτελέσματα. Παράμετροι όπως ο συντελεστής συσχέτισης, η ανάκτηση και η πιστότητα υπολογίζονται για να ελεγχθεί εάν ο αναλύτης και το εσωτερικό πρότυπο παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά.

## 7.2 Επαναληψιμότητα χρόνων ανάσχεσης

### 7.2.1 Επαναληψιμότητα χρόνων ανάσχεσης των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων

Για να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των χρόνων ανάσχεσης χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης 10 και 50 ng/mL. Εκτός από τους χρόνους ανάσχεσης των πέντε βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων, ελέγχθηκε και αυτός του εσωτερικού προτύπου, τολουόλιο-d8. Κάθε πρότυπο διάλυμα αναλύθηκε τρεις φορές στη διάρκεια μιας ημέρας.

Πίνακας 7.2.1 : Μέση τιμή των χρόνων ανάσχεσης ( $t_R$ ), τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD(%)) του μίγματος των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων από τα πρότυπα διαλύματα του μίγματος αυτών 10 και 50 ng/mL κατά τη διάρκεια μιας ημέρας (N=6).

Βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις	$t_R \pm SD$	RSD(%)
Τολουόλιο-d8	4,337 $\pm$ 0,006	0,138
Κουμένιο	8,030 $\pm$ 0,00	0,029
$\alpha$ -Πινένιο	8,280 $\pm$ 0,00	0,031
$\beta$ -Πινένιο	9,521 $\pm$ 0,001	0,022
3-Καρένιο	10,419 $\pm$ 0,00	0,000
Λεμονένιο	10,873 $\pm$ 0,002	0,011

Από τον παραπάνω πίνακα είναι εμφανές ότι οι χρόνοι ανάσχεσης των 5 βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων και του εσωτερικού προτύπου παραμένουν σταθεροί. Η παρατηρούμενη ακρίβεια εκφρασμένη σε τιμές σχετικής τυπικής απόκλισης κυμαίνονται από 0,000% έως 0,138% και κρίνονται ιδιαίτερα ικανοποιητικές

### 7.2.2 Επαναληψιμότητα χρόνων ανάσχεσης των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων

Για να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των χρόνων ανάσχεσης χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης 0.5 και 1  $\mu$ g/mL τα οποία αναλύθηκαν εις τριπλούν. Εκτός από τους χρόνους ανάσχεσης των δέκα δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των δύο λιπαρών οξέων ελέγχθηκαν οι χρόνοι ανάσχεσης των προτύπων αναπλήρωσης και του εσωτερικού προτύπου τετρακοσάνιο-d50. Κάθε πρότυπο διάλυμα αναλύθηκε τρεις φορές στη διάρκεια μιας ημέρας.

Πίνακας 7.2.2 : Μέση τιμή των χρόνων ανάλυσης ( $t_R$ ), τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD(%)) του μίγματος των δευτερογενών βιογενών ενώσεων από τα πρότυπα διαλύματα του μίγματος αυτών 0.5 και 1  $\mu\text{g/mL}$  κατά τη διάρκεια μιας ημέρας (N=6).

<b>Δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις και λιπαρά οξέα</b>	<b><math>t_R \pm SD</math></b>	<b>RSD(%)</b>
<b>Ηλεκτρικό οξύ</b>	10,713 $\pm$ 0,002	0,017
<b>Γλουταρικό οξύ</b>	13,311 $\pm$ 0,002	0,013
<b>Κετοπινικό οξύ</b>	15,926 $\pm$ 0,002	0,013
<b>Αδιπικό οξύ</b>	16,303 $\pm$ 0,002	0,014
<b>Πινονικό οξύ</b>	16,693 $\pm$ 0,002	0,014
<b>Μεσοερυθρίτλη</b>	16,979 $\pm$ 0,002	0,011
<b>Μεθυλερυθρίτλη</b>	18,053 $\pm$ 0,002	0,010
<b>Πιμελικό οξύ</b>	18,998 $\pm$ 0,002	0,011
<b>Πινικό οξύ</b>	20,792 $\pm$ 0,013	0,065
<b>Φθαλικό οξύ</b>	21,428 $\pm$ 0,001	0,006
<b>Σουβερικό οξύ</b>	21,572 $\pm$ 0,001	0,007
<b>Ισοφθαλικό οξύ</b>	23,068 $\pm$ 0,001	0,005
<b>Παλμιτικό οξύ</b>	30,002 $\pm$ 0,001	0,003
<b>Στεατικό οξύ</b>	34,527 $\pm$ 0,001	0,003
<b>Τετρακοσάνιο-d50</b>	36,156 $\pm$ 0,002	0,007

Από τον παραπάνω πίνακα είναι εμφανές ότι οι χρόνοι ανάλυσης των δώδεκα δευτερογενών βιογενών ενώσεων, των λιπαρών οξέων, των προτύπων αναπλήρωσης και του εσωτερικού

προτύπου παραμένουν σταθεροί. Η παρατηρούμενη ακρίβεια εκφρασμένη σε τιμές σχετικής τυπικής απόκλισης κυμαίνονται από 0,003% έως 0,065% και κρίνονται ιδιαίτερα ικανοποιητικές

### 7.3 Αναπαραγωγιμότητα χρόνων ανάλυσης

#### 7.3.1 Αναπαραγωγιμότητα χρόνων ανάλυσης των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων

Όσον αφορά την αναπαραγωγιμότητα των χρόνων ανάλυσης χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 6 πρότυπα διαλύματα στις ίδιες συγκεντρώσεις. Ελέγχθηκαν, 3 πρότυπα διαλύματα που έγιναν την πρώτη μέρα και 3 πρότυπα διαλύματα που έγιναν την δεύτερη μέρα. Έτσι, εξετάστηκε η διακύμανση των χρόνων ανάλυσης σε διαφορετικό χρόνο ανάλυσης.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αναπαραγωγιμότητας από ημέρα σε ημέρα.

Πίνακας 7.3.1 : Μέση τιμή των χρόνων ανάλυσης ( $t_R$ ), τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD(%)) των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων από τα πρότυπα διαλύματα από ημέρα σε ημέρα (N=6).

Βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις	$t_R \pm SD$	RSD(%)
Τολουόλιο-d8	4,329 ± 0,010	0,220
Κουμένιο	8,033 ± 0,003	0,038
α-Πινένιο	8,283 ± 0,002	0,030
β-Πινένιο	9,522 ± 0,002	0,022
3-Καρένιο	10,419 ± 0,002	0,020
Λεμονένιο	10,872 ± 0,002	0,021

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις των χρόνων ανάλυσης των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων από ημέρα σε ημέρα κυμαίνονται από 0,020% έως 0,220%. Αυτό σημαίνει ότι χρόνοι ανάλυσης των παραπάνω ενώσεων είναι ακριβείς.

#### 7.3.2 Αναπαραγωγιμότητα χρόνων ανάλυσης των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων

Για την αναπαραγωγιμότητα των χρόνων ανάλυσης των δευτερογενών βιογενών ενώσεων, των λιπαρών οξέων, των προτύπων αναπλήρωσης και του εσωτερικού προτύπου αναλύθηκαν από ημέρα σε ημέρα εις τριπλούν τα πρότυπα διαλύματα των 5 και 10 µg/mL. Έτσι, εξετάστηκε η διακύμανση των χρόνων ανάλυσης σε διαφορετικό χρόνο ανάλυσης.

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αναπαραγωγιμότητας από ημέρα σε ημέρα.

Πίνακας 7.3.2 : Μέση τιμή των χρόνων ανάλυσης ( $t_R$ ), τυπική απόκλιση (SD) και σχετική τυπική απόκλιση (RSD(%)) του μίγματος των δευτερογενών βιογενών ενώσεων από τα πρότυπα διαλύματα του μίγματος αυτών 5 και 10 μg/mL από ημέρα σε ημέρα (N=6).

<b>Δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις και λιπαρά οξέα</b>	<b><math>t_R \pm SD</math></b>	<b>RSD(%)</b>
<b>Ηλεκτρικό οξύ</b>	10,756 ± 0,012	0,107
<b>Γλουταρικό οξύ</b>	13,355 ± 0,017	0,124
<b>Κετοπινικό οξύ</b>	15,921 ± 0,025	0,156
<b>Αδιπικό οξύ</b>	16,290 ± 0,017	0,105
<b>Πινονικό οξύ</b>	16,735 ± 0,021	0,128
<b>Μεσοερυθρίτολη</b>	16,996 ± 0,007	0,042
<b>Μεθυλερυθρίτολη</b>	18,064 ± 0,012	0,068
<b>Πιμελικό οξύ</b>	19,034 ± 0,019	0,099
<b>Πινικό οξύ</b>	20,784 ± 0,011	0,055
<b>Φθαλικό οξύ</b>	21,470 ± 0,020	0,093
<b>Σουβερικό οξύ</b>	21,609 ± 0,019	0,089
<b>Ισοφθαλικό οξύ</b>	23,106 ± 0,020	0,086
<b>Παλμιτικό οξύ</b>	30,034 ± 0,018	0,060
<b>Στεατικό οξύ</b>	34,546 ± 0,012	0,034
<b>Τετρακοσάνιο-d50</b>	36,158 ± 0,008	0,022

Από τον παραπάνω πίνακα είναι εμφανές ότι οι χρόνοι ανάλυσης των δώδεκα δευτερογενών βιογενών ενώσεων, των λιπαρών οξέων, των προτύπων αναπλήρωσης και του εσωτερικού

προτύπου παραμένουν σταθεροί. Η παρατηρούμενη ακρίβεια εκφρασμένη σε τιμές σχετικής τυπικής απόκλισης κυμαίνονται από 0,022% έως 0,128% και κρίνονται ιδιαίτερα ικανοποιητικές

#### 7.4 Γραμμικότητα και καμπύλες βαθμονόμησης πρότυπων διαλυμάτων

Η αναλυτική μέθοδος πρέπει να παρουσιάζει γραμμικότητα μεταξύ του λόγου του αναλυτικού σήματος του αναλύτη με αυτή του εσωτερικού προτύπου και της συγκέντρωσης των αναλυτών σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων στο οποίο εφαρμόζεται. Οι καμπύλες βαθμονόμησης για το κάθε πρότυπο υπολογίστηκαν βάσει του εσωτερικού προτύπου.

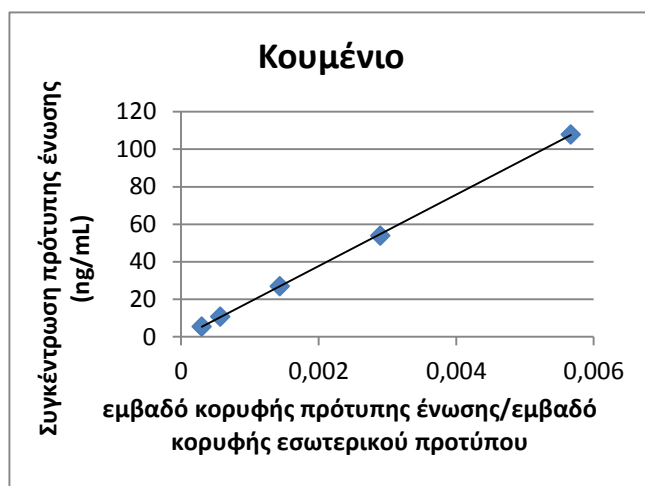
##### 7.4.1 Γραμμικότητα και καμπύλες βαθμονόμησης πρότυπων διαλυμάτων των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων

Ο προσδιορισμός των εξισώσεων βαθμονόμησης των πέντε βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων πραγματοποιήθηκε με την παρασκευή πέντε πρότυπων διαλυμάτων με συγκεντρώσεις 5, 10, 25, 50, 100 ng/mL. Για κάθε πρότυπο διάλυμα του μίγματος των ενώσεων ελήφθησαν τρία χρωματογραφήματα. Οι καμπύλες βαθμονόμησης BVOCs κατασκευάστηκαν με τη χρήση εσωτερικού προτύπου.

Στις παρακάτω εικόνες δίνονται οι καμπύλες βαθμονόμησης των 5 συγκεντρώσεων 5, 10, 25, 50, και 100 ng/mL των πρότυπων βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων ως προς την αναλογία του εμβαδού της πρότυπης ένωσης με το εμβαδό του εσωτερικού προτύπου. Για κάθε πρότυπο διάλυμα ελήφθησαν τρία χρωματογραφήματα. Τα αποτελέσματα των εμβαδών των χρωματογραφημάτων, οι τυπικές αποκλίσεις SD και οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις (RSD%) της κάθε ουσίας, δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν. Οι ενώσεις παρατίθενται με τη σειρά που εκλούνται.

Πίνακας 7.4.1 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 5, 10, 25, 50 και 100 ng/mL του κουμενίου και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).

Συγκέντρωση πρότυπης ένωσης (ng/mL)	Εμβαδό κορυφής ± SD	RSD(%)
5	43978 ± 4311	9,80
10	56964 ± 14405	25,29
25	80451 ± 1310	1,63
50	169014 ± 2761	1,63
100	360753 ± 16211	4,49

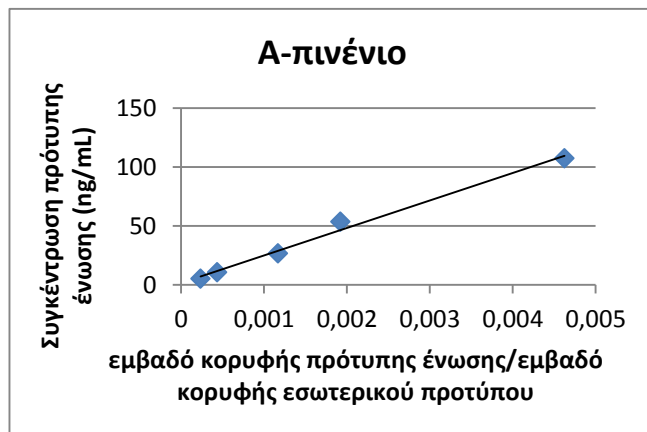


Σχήμα 7.4.1 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του κουμενίου.

Η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης για την ένωση του κουμενίου είναι  $y=19064 \cdot x-0,4467$  με συντελεστή συσχέτισης  $R^2=0,9999$ .

Πίνακας 7.4.2 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 5, 10, 25, 50 και 100 ng/mL του α-πινένιου και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).

Συγκέντρωση πρότυπης ένωσης (ng/mL)	Εμβαδό κορυφής ± SD	RSD(%)
5	58476 ± 8856	15,14
10	107153 ± 15531	14,49
25	158282 ± 991	0,63
50	286657 ± 5160	1,80
100	507967 ± 16765	3,30

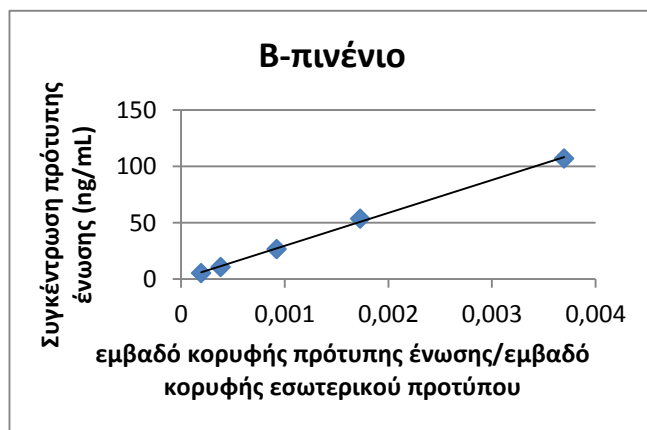


Σχήμα 7.4.2 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του α-πινένιου.

Η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης για την ένωση του α-πινένιου είναι  $y=23318 \cdot x+1,6451$  με συντελεστή συσχέτισης  $R^2=0,9906$ .

Πίνακας 7.4.3 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 5, 10, 25, 50 και 100 ng/mL του β-πινένιου και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).

Συγκέντρωση πρότυπης ένωσης (ng/mL)	Εμβαδό κορυφής ± SD	RSD(%)
5	39385 ± 875	2,22
10	78781 ± 1138	1,44
25	112713 ± 321	0,28
50	225245 ± 4702	2,09
100	436152 ± 2438	0,56

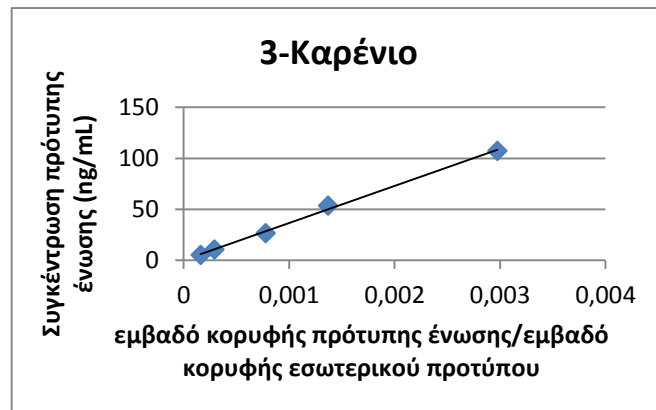


Σχήμα 7.4.3 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του β-πινένιου.

Η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης για την ένωση του β-πινένιου είναι  $y=29240 \cdot x-0,228$  με συντελεστή συσχέτισης  $R^2=0,9986$ .

Πίνακας 7.4.4 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 5, 10, 25, 50 και 100 ng/mL του 3-καρένιου και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).

Συγκέντρωση η πρότυπης ένωσης (ng/mL)	Εμβαδό κορυφής ± SD	RSD(%)
5	43405 ± 1875	4,32
10	78789 ± 1437	1,82
25	114401 ± 1370	1,20
50	212120 ± 787	0,37
100	436996 ± 4777	1,09

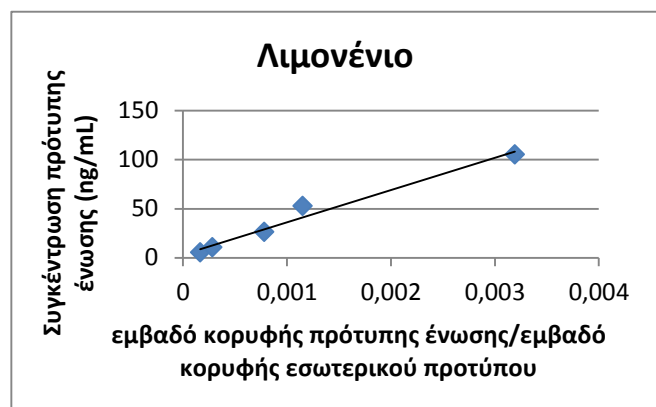


Σχήμα 7.4.4 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του 3-καρένιου.

Η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης για την ένωση του 3-καρένιου είναι  $y=36375 \cdot x+0,2175$  με συντελεστή συσχέτισης  $R^2=0,9975$ .

Πίνακας 7.4.5 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 5, 10, 25, 50 και 100 ng/mL του λιμονένιου και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).

Συγκέντρωση πρότυπης ένωσης (ng/mL)	Εμβαδό κορυφής ± SD	RSD(%)
5	52554 ± 2358	4,49
10	90052 ± 5435	6,04
25	134796 ± 1850	1,37
50	169145 ± 13462	7,96
100	560426 ± 105983	18,91



Σχήμα 7.4.5 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του λιμονένιου.

Η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης για την ένωση του λιμονένιου είναι  $y=32880 \cdot x-3,3737$  με συντελεστή συσχέτισης  $R^2=0,9753$ .

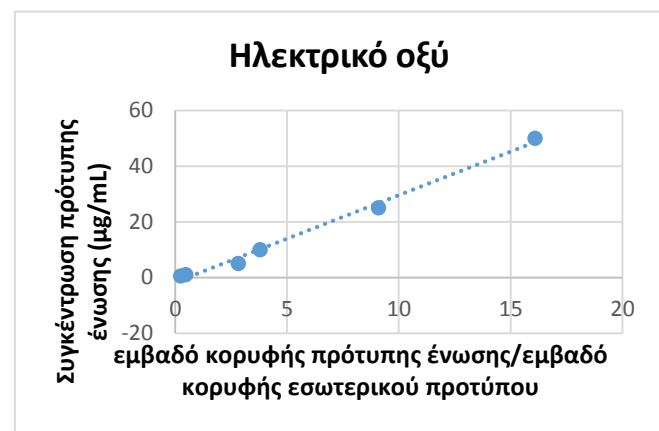


#### 7.4.2 Γραμμικότητα και καμπύλες βαθμονόμησης πρότυπων διαλυμάτων των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων

Ο προσδιορισμός των εξισώσεων βαθμονόμησης σε πρότυπα διαλύματα των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων πραγματοποιήθηκε σε συγκεντρώσεις: 0,5, 1, 5, 10, 25, 50  $\mu\text{g/mL}$ . Για κάθε πρότυπο διάλυμα ελήφθησαν τρία χρωματογραφήματα. Τα αποτελέσματα των εμβαδών των χρωματογραφημάτων, οι τυπικές αποκλίσεις SD και οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις (RSD%) της κάθε ουσίας, δίνονται στους πίνακες που ακολουθούν. Ακόμα στις επόμενες εικόνες δίνονται οι συγκεντρώσεις των πρότυπων ενώσεων ως προς την αναλογία του εμβαδού της κορυφής με το εσωτερικό πρότυπο. Οι ενώσεις παρατίθενται με τη σειρά που εκλούνται.

Πίνακας 7.4.6 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0,5, 1, 5, 10, 25, 50  $\mu\text{g/mL}$  του ηλεκτρικού οξέος και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD%).

Συγκέντρωση πρότυπης ένωσης ( $\mu\text{g/mL}$ )	Εμβαδό κορυφής $\pm$ SD	RSD (%)
0,5	20388402 $\pm$ 609942	2,99
1	39132480 $\pm$ 607059	1,55
5	202758230 $\pm$ 3328266	1,64
10	329884525 $\pm$ 5045610	1,53
25	854910838 $\pm$ 5740595	0,67
50	1503193450 $\pm$ 26699832	1,78

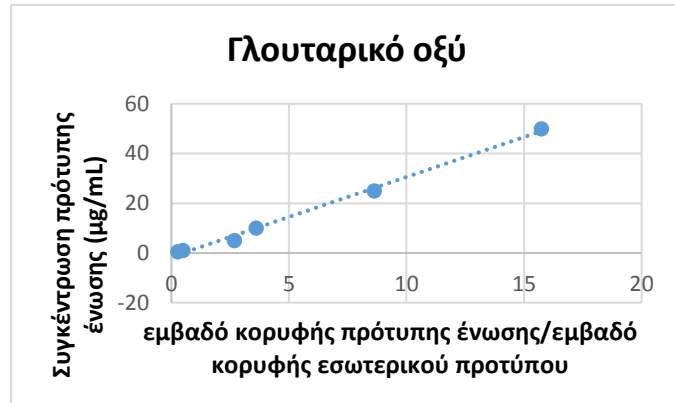


Σχήμα 7.4.6 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του ηλεκτρικού οξέος.

Η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης για την ένωση του ηλεκτρικού οξέος είναι  $y=3,1288 \cdot x - 1,7001$  με συντελεστή συσχέτισης  $R^2=0,9931$ .

Πίνακας 7.4.7 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0,5, 1, 5, 10, 25, 50 µg/mL του γλουταρικού οξέος και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).

Συγκέντρωση πρότυπης ένωσης (µg/mL)	Εμβαδό κορυφής ± SD	RSD (%)
0,5	22491216 ± 699274	3,11
1	40314446 ± 2103390	5,22
5	193562683 ± 3006374	1,55
10	314489429 ± 5512365	1,75
25	812231296 ± 15726061	1,94
50	1469182542 ± 27485656	1,87

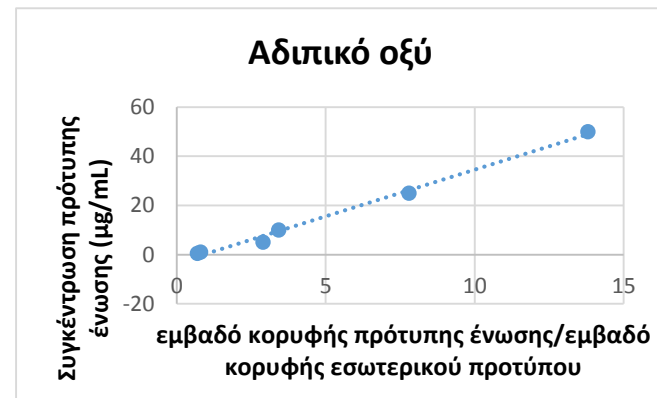


Σχήμα 7.4.7 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του γλουταρικού οξέος.

Η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης για την ένωση του γλουταρικού οξέος είναι  $y=3,2194 \cdot x - 1,609$  με συντελεστή συσχέτισης  $R^2=0,9951$ .

Πίνακας 7.4.8 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0,5, 1, 5, 10, 25, 50 µg/mL του αδιπικού οξέος και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).

Συγκέντρωση πρότυπης ένωσης (µg/mL)	Εμβαδό κορυφής ± SD	RSD (%)
0,5	58739938 ± 1746888	2,97
1	67025280 ± 14855751	22,16
5	208930514 ± 3237501	1,55
10	297783799 ± 6027428	2,02
25	732443726 ± 9082512	1,24
50	1288123404 ± 23067240	1,79

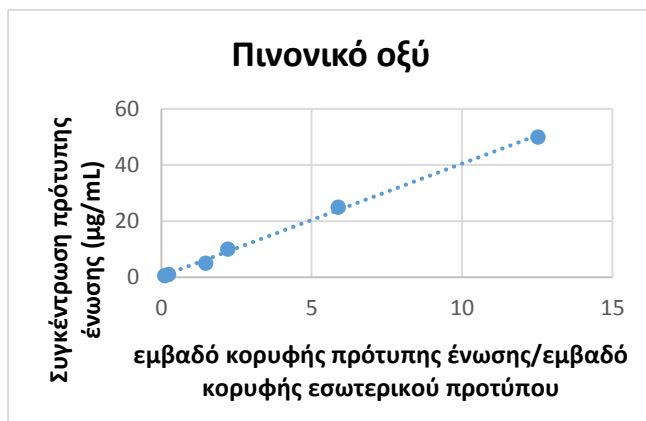


Σχήμα 7.4.8 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του αδιπικού οξέος.

Η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης για την ένωση του αδιπικού οξέος είναι  $y=3,7932 \cdot x - 3,3392$  με συντελεστή συσχέτισης  $R^2=0,9931$ .

Πίνακας 7.4.9 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0,5, 1, 5, 10, 25, 50 µg/mL πινονικού οξέος και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).

Συγκέντρωση πρότυπης ένωσης (µg/mL)	Εμβαδό κορυφής ± SD	RSD (%)
0,5	9303292 ± 301288	3,24
1	19623224 ± 331565	1,69
5	106543713 ± 2121616	1,99
10	192035174 ± 4368764	2,27
25	552846893 ± 8406549	1,52
50	1168960895 ± 23777740	2,03

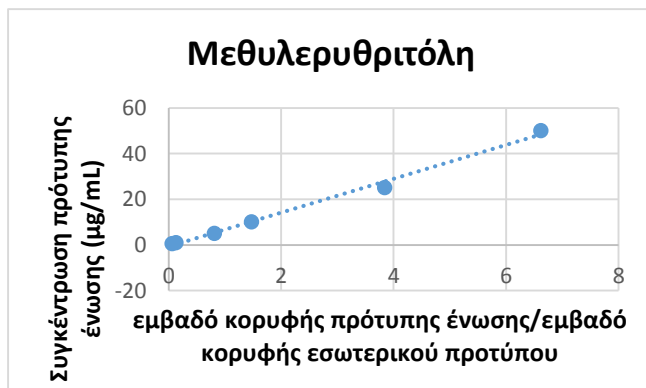


Σχήμα 7.4.9 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του πινονικού οξέος.

Η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης για την ένωση του πινονικού οξέος είναι  $y=4,0209*x+0,2207$  με συντελεστή συσχέτισης  $R^2=0,9979$ .

Πίνακας 7.4.10 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0,5, 1, 5, 10, 25, 50 µg/mL της μεθυλερυθριτόλης και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).

Συγκέντρωση πρότυπης ένωσης (µg/mL)	Εμβαδό κορυφής ± SD	RSD (%)
0,5	4925085 ± 27464	0,56
1	10664844 ± 469790	4,41
5	58653034 ± 1023530	1,75
10	127922273 ± 1514989	1,18
25	361182338 ± 4707825	1,30
50	617941886 ± 9766992	1,58

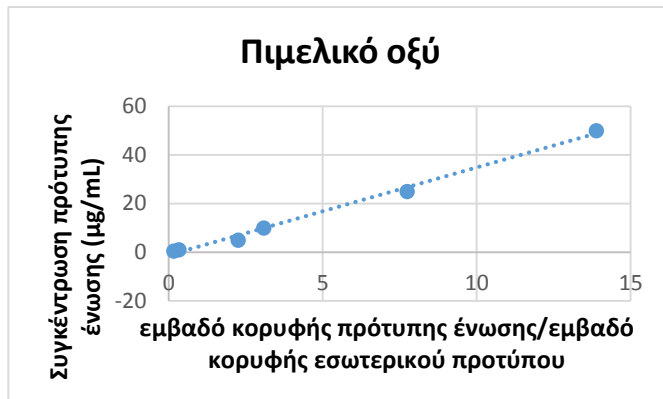


Σχήμα 7.4.10 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση της μεθυλερυθριτόλης.

Η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης για την ένωση της μεθυλερυθριτόλης είναι  $y=7,4162*x-0,7302$  με συντελεστή συσχέτισης  $R^2=0,9937$ .

Πίνακας 7.4.11 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0,5, 1, 5, 10, 25, 50 µg/mL του πιμελικού οξέος και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).

Συγκέντρωση πρότυπης ένωσης (µg/mL)	Εμβαδό κορυφής ± SD	RSD (%)
0,5	13682219 ± 443904	3,24
1	27799947 ± 683595	2,46
5	162736204 ± 3123758	1,92
10	268464234 ± 6034903	2,25
25	727742952 ± 9565810	1,31
50	1297021891 ± 23933063	1,85

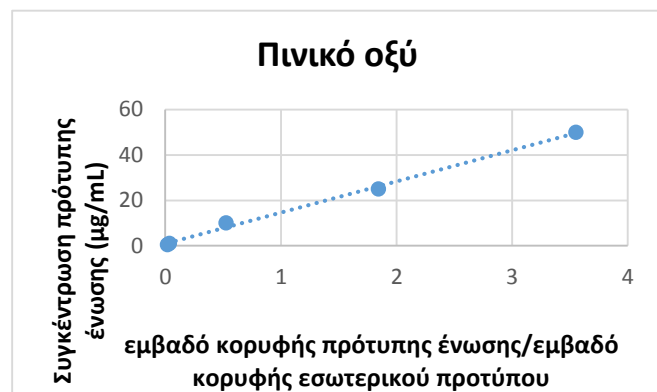


Σχήμα 7.4.11 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του πιμελικού οξέος.

Η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης για την ένωση του πιμελικού οξέος είναι  $y=3,6075*x-1,2641$  με συντελεστή συσχέτισης  $R^2=0,9945$ .

Πίνακας 7.4.12 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0,5, 1, 5, 10, 25, 50 µg/mL του πινικού οξέος και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).

Συγκέντρωση πρότυπης ένωσης (µg/mL)	Εμβαδό κορυφής ± SD	RSD (%)
0,5	1492826 ± 84403	5,65
1	2848180 ± 1791254	62,89
5	29490820 ± 18287965	62,01
10	45728761 ± 850455	1,86
25	173238210 ± 2913832	1,68
50	331509969 ± 6103579	1,84

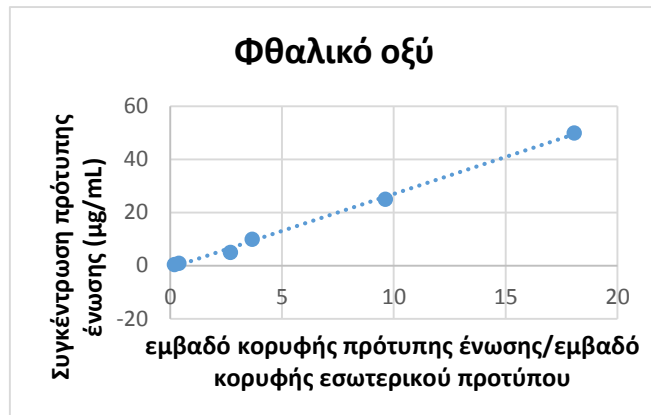


Σχήμα 7.4.12 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του πινικού οξέος.

Η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης για την ένωση του πινικού οξέος είναι  $y=13,729*x+0,9096$  με συντελεστή συσχέτισης  $R^2=0,9967$ .

Πίνακας 7.4.13 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0,5, 1, 5, 10, 25, 50 µg/mL του φθαλικού οξέος και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).

Συγκέντρωση πρότυπης ένωσης (µg/mL)	Εμβαδό κορυφής ± SD	RSD (%)
0,5	15570117 ± 420462	2,70
1	32302272 ± 768981	2,38
5	194438793 ± 3396101	1,75
10	319461680 ± 5920989	1,85
25	904623743 ± 14755201	1,63
50	1686889629 ± 33197958	1,97

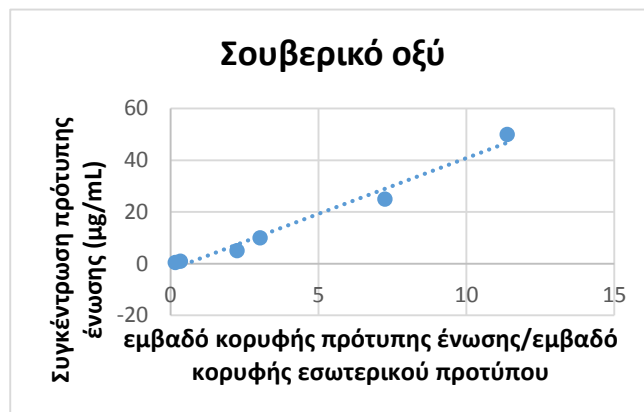


Σχήμα 7.4.13 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του φθαλικού οξέος.

Η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης για την ένωση του φθαλικού οξέος είναι  $y=2,7767 \cdot x - 0,7733$  με συντελεστή συσχέτισης  $R^2=0,997$ .

Πίνακας 7.4.14 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0,5, 1, 5, 10, 25, 50 µg/mL του σουβερικού οξέος και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).

Συγκέντρωση πρότυπης ένωσης (µg/mL)	Εμβαδό κορυφής ± SD	RSD (%)
0,5	14253046 ± 474140	3,33
1	28412519 ± 419436	1,48
5	162485111 ± 2761969	1,70
10	264481774 ± 4964790	1,88
25	681794349 ± 9093248	1,33
50	1063603768 ± 13994136	1,32

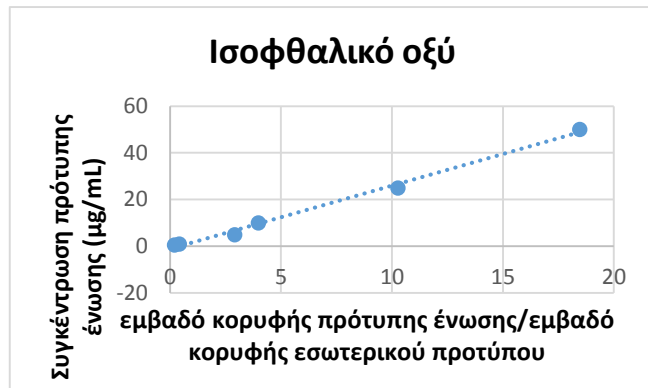


Σχήμα 7.4.14 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του σουβερικού οξέος.

Η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης για την ένωση του σουβερικού οξέος είναι  $y=4,3225 \cdot x - 2,36$  με συντελεστή συσχέτισης  $R^2=0,9785$ .

Πίνακας 7.4.15 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0,5, 1, 5, 10, 25, 50 µg/mL του ισοφθαλικού οξέος και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).

Συγκέντρωση πρότυπης ένωσης (µg/mL)	Εμβαδό κορυφής ± SD	RSD (%)
0,5	16757003 ± 680181	4,06
1	34448906 ± 935182	2,71
5	210097847 ± 3841630	1,83
10	347092646 ± 7435843	2,14
25	966339708 ± 13117170	1,36
50	1724963599 ± 32527346	1,89

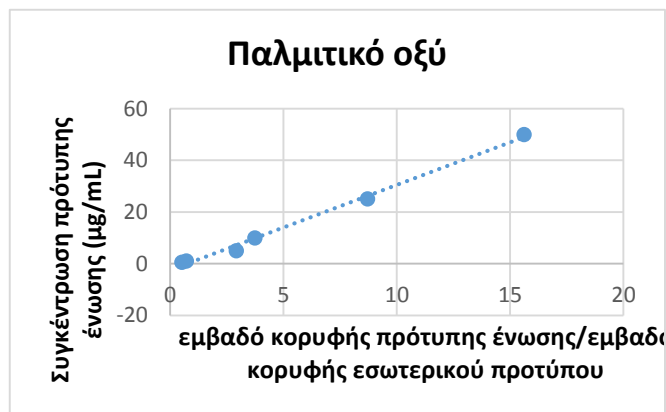


Σχήμα 7.4.15 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του ισοφθαλικού οξέος.

Η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης για την ένωση του ισοφθαλικού οξέος είναι  $y=2,7054*x-1,1007$  με συντελεστή συσχέτισης  $R^2=0,9949$ .

Πίνακας 7.4.16 : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0,5, 1, 5, 10, 25, 50 µg/mL του παλμιτικού οξέος και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).

Συγκέντρωση πρότυπης ένωσης (µg/mL)	Εμβαδό κορυφής ± SD	RSD (%)
0,5	43865779 ± 924103	2,11
1	60591738 ± 1436738	2,37
5	210792997 ± 4202216	1,99
10	326484168 ± 8591829	2,63
25	819135817 ± 8675520	1,06
50	1459030964 ± 26471780	1,81

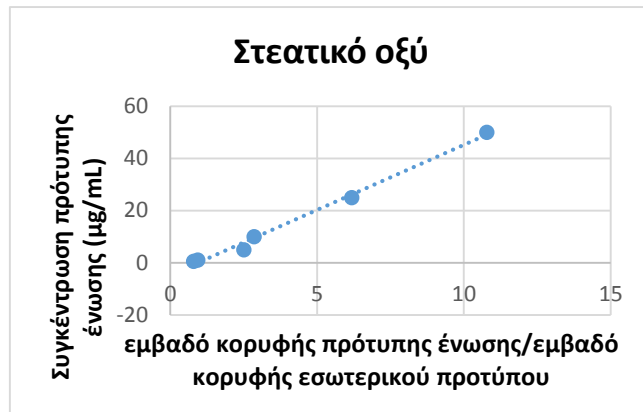


Σχήμα 7.4.16 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του παλμιτικού οξέος.

Η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης για την ένωση του παλμιτικού οξέος είναι  $y=3,2953*x-2,4667$  με συντελεστή συσχέτισης  $R^2=0,9947$ .

Πίνακας 7.4.17 : : Μέση τιμή κορυφών πρότυπων διαλυμάτων 0,5, 1, 5, 10, 25, 50 µg/mL του στεατικού οξέος και υπολογισμός της τυπικής απόκλισης (SD) και της σχετικής τυπικής απόκλισης (RSD(%)).

Συγκέντρωση πρότυπης ένωσης (µg/mL)	Εμβαδό κορυφής ± SD	RSD (%)
0,5	67283209 ± 1875802	2,79
1	77598763 ± 1564097	2,02
5	180778802 ± 3708421	2,05
10	248367502 ± 9298105	3,74
25	581173167 ± 7652627	1,32
50	1007159443 ± 24895396	2,47



Σχήμα 7.4.17 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του στεατικού οξέος.

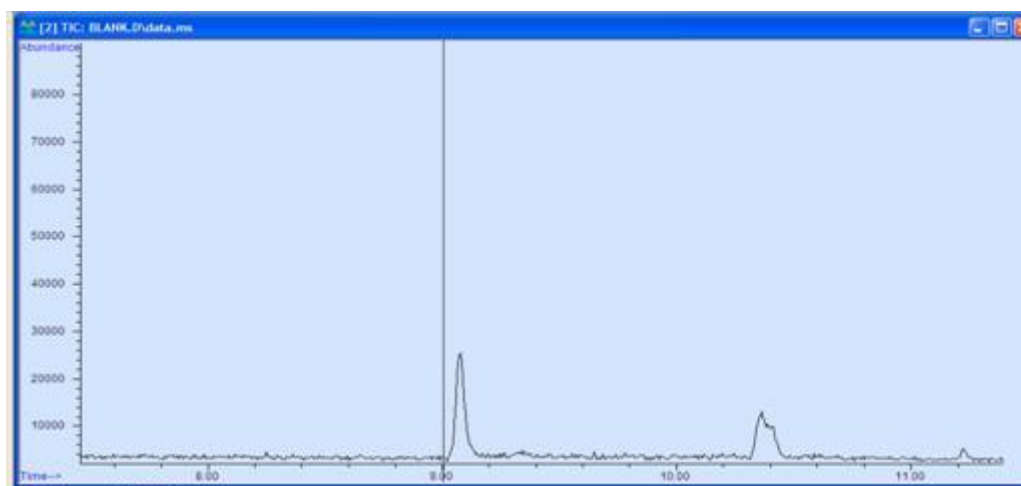
Η εξίσωση της καμπύλης βαθμονόμησης για την ένωση του στεατικού οξέος είναι  $y=4,991 \cdot x - 4,7599$  με συντελεστή συσχέτισης  $R^2=0,9931$ .

## 7.5 Ειδικότητα της μεθόδου

### 7.5.1 Ειδικότητα της μεθόδου για τις βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις

Στη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν αναφορές για πιθανές παρεμποδίσεις κατά τον προσδιορισμό των 5 βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων. Ακόμη, το χρωματογράφημα του **λευκού δείγματος (blank sample)**, έδειξε ότι η μήτρα δεν προκαλεί παρεμποδίσεις στους αναλύτες.

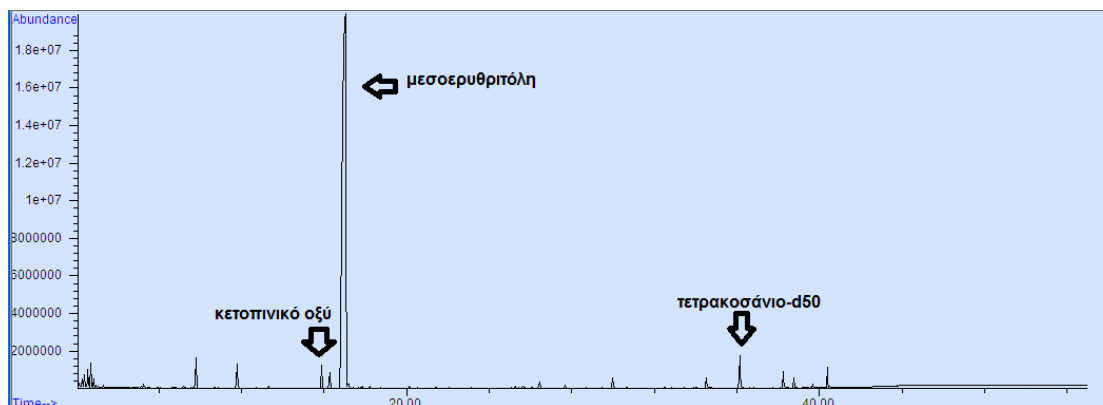
Στην επόμενη εικόνα παρουσιάζεται χρωματογράφημα λευκού δείγματος.



Εικόνα 7.5.1 : Τυπικό χρωματογράφημα λευκού δείγματος για τις βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις.

**7.5.2 Ειδικότητα της μεθόδου για τις δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις και τα λιπαρά οξέα**  
 Στη βιβλιογραφία δεν υπάρχουν αναφορές για πιθανές παρεμποδίσεις κατά τον προσδιορισμό των δέκα δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των δύο λιπαρών οξέων. Ακόμη, το χρωματογράφημα του λευκού δείγματος, έδειξε ότι η μήτρα δεν προκαλεί παρεμποδίσεις στους αναλύτες.

Στην επόμενη εικόνα παρουσιάζεται χρωματογράφημα λευκού δείγματος.



Εικόνα 7.5.2 : Τυπικό χρωματογράφημα λευκού δείγματος δευτερογενών βιογενών ενώσεων και λιπαρών οξέων.

## 7.6 Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης

### 7.6.1 Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης του οργάνου για τις βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις

Το πρότυπο με τη μικρότερη συγκέντρωση από τα πέντε που παρασκευάστηκαν για την εξαγωγή της καμπύλης αναφοράς 5 ng/mL αναλύεται εις τριπλούν. Από τα σήματα που ελήφθησαν (εμβαδόν απόκρισης) υπολογίστηκαν με τη βοήθεια των εξισώσεων των καμπύλων αναφοράς, οι συγκεντρώσεις και στη συνέχεια βρέθηκε η τυπική απόκλιση  $s$  των τριών τιμών για κάθε μία ένωση. Η τυπική απόκλιση  $s$  πολλαπλασιασμένη με το 3,3 δίδει το **όριο ανίχνευσης (Limit of Detection, LOD)**, ενώ πολλαπλασιασμένη με το 10 δίδει το **όριο ποσοτικοποίησης (Limit of Quantification, LOQ)**.

Πίνακας 7.6.1 : Όρια ανίχνευσης και όρια ποσοτικοποίησης του οργάνου για τις βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις.

LOD-LOQ οργάνου (ng/mL)		
Βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις	LOD (ng/mL)	LOQ (ng/mL)
Κουμένιο	4,86	14,73
α-Πινένιο	6,00	18,19
β-Πινένιο	0,34	1,03



<b>3-Καρένιο</b>	1,14	3,47
<b>Λιμονένιο</b>	1,88	5,68

### 7.6.2 Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης του οργάνου για τις δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις και τα λιπαρά οξέα

Το πρότυπο με τη μικρότερη συγκέντρωση από τα έξι που παρασκευάστηκαν για την εξαγωγή της καμπύλης αναφοράς 0.5 µg/mL αναλύεται εις τριπλούν. Από τα σήματα που ελήφθησαν (εµβαδόν απόκρισης) υπολογίστηκαν με τη βοήθεια των εξισώσεων των καμπύλων αναφοράς, οι συγκεντρώσεις και στη συνέχεια βρέθηκε η τυπική απόκλιση  $s$  των τριών τιμών για κάθε μία ένωση. Η τυπική απόκλιση  $s$  πολλαπλασιασµένη με το 3,3 δίδει το όριο ανίχνευσης, ενώ πολλαπλασιασµένη με το 10 δίδει το όριο ποσοτικοποίησης.

**Πίνακας 7.6.2 : Όρια ανίχνευσης και όρια ποσοτικοποίησης του οργάνου για τις δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις και τα λιπαρά οξέα.**

<b>LOD-LOQ οργάνου (µg/mL)</b>		
<b>Δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις και λιπαρά οξέα</b>	<b>LOD (µg/mL)</b>	<b>LOQ (µg/mL)</b>
<b>Ηλεκτρικό οξύ</b>	0,03	0,09
<b>Γλουταρικό οξύ</b>	0,11	0,32
<b>Αδιπικό οξύ</b>	0,10	0,31
<b>Πινονικό οξύ</b>	0,02	0,07
<b>Μεθυλερυθριτόλη</b>	0,01	0,04
<b>Πιμελικό οξύ</b>	0,04	0,11
<b>Πινικό οξύ</b>	0,03	0,09
<b>Φθαλικό οξύ</b>	0,02	0,06
<b>Σουβερικό οξύ</b>	0,05	0,14
<b>Ισοφθαλικό οξύ</b>	0,04	0,11

<b>Παλμιτικό οξύ</b>	0,06	0,17
<b>Στεατικό οξύ</b>	0,17	0,51

### 7.6.3 Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου για τις βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις

Τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου, υπολογίστηκαν από το λευκό δείγμα. Από τα σήματα που ελήφθησαν, υπολογίστηκαν με τη βοήθεια των καμπύλων αναφοράς οι συγκεντρώσεις των προσδιοριζόμενων ουσιών και στη συνέχεια βρέθηκε η τυπική απόκλιση των τριών αυτών τιμών για την κάθε μία ένωση ξεχωριστά. Η τυπική απόκλιση  $s$ , πολλαπλασιασμένη με το 3,3 δίδει το όριο ανίχνευσης, ενώ πολλαπλασιασμένη με το 10 δίδει το όριο ποσοτικοποίησης της μεθόδου.

Πίνακας 7.6.3 : Όρια ανίχνευσης και όρια ποσοτικοποίησης της μεθόδου για τις βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις.

<b>LOD-LOQ μεθόδου (ng/mL)</b>		
<b>Βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις</b>	<b>LOD (ng/mL)</b>	<b>LOQ (ng/mL)</b>
<b>Κουμένιο</b>	0,13	0,40
<b>α-Πινένιο</b>	1,90	5,75
<b>β-Πινένιο</b>	0,10	0,31
<b>3-Καρένιο</b>	0,32	0,96
<b>Λεμονένιο</b>	0,06	0,19

### 7.6.4 Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου για τις δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις και τα λιπαρά οξέα

Τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου, υπολογίστηκαν από το λευκό δείγμα. Για τον υπολογισμό χρησιμοποιήθηκαν τρία λευκά δείγματα για τα οποία πραγματοποιήθηκε η τεχνική της παραγωγοποίησης με BSTFA όπως για τις ενώσεις των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων. Από τα σήματα που ελήφθησαν, υπολογίστηκαν με τη βοήθεια των καμπύλων αναφοράς οι συγκεντρώσεις των προσδιοριζόμενων ουσιών και στη συνέχεια βρέθηκε η τυπική απόκλιση των τριών αυτών τιμών για την κάθε μία ένωση ξεχωριστά. Η τυπική απόκλιση  $s$ , πολλαπλασιασμένη με το 3,3 δίδει το όριο ανίχνευσης, ενώ πολλαπλασιασμένη με το 10 δίδει το όριο ποσοτικοποίησης της μεθόδου.

Πίνακας 7.6.4 : Όρια ανίχνευσης και όρια ποσοτικοποίησης της μεθόδου για τις δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις και τα λιπαρά οξέα.

LOD-LOQ μεθόδου (μg/mL)		
Δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις και λιπαρά οξέα	LOD (μg/mL)	LOQ (μg/mL)
Ηλεκτρικό οξύ	0,18	0,54
Γλουταρικό οξύ	0,33	1,01
Αδιπικό οξύ	2,91	8,82
Πινονικό οξύ	0,13	0,38
Μεθυλερυθριτόλη	0,10	0,30
Πιμελικό οξύ	0,17	0,51
Πινικό οξύ	0,16	0,49
Φθαλικό οξύ	0,11	0,33
Σουβερικό οξύ	0,13	0,40
Ισοφθαλικό οξύ	0,20	0,62
Παλμιτικό οξύ	2,39	7,25
Στεατικό οξύ	3,99	12,08

## 7.7 Ανακτήσεις

### 7.7.1 Ανακτήσεις βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων

Για τον υπολογισμό των ανακτήσεων των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων εμβολιάστηκαν σωλήνες ενεργού άνθρακα με πρότυπο μίγμα των ενώσεων σε συγκεντρώσεις 10 και 50 ng/mL. Για κάθε επίπεδο συγκέντρωσης 10 και 50 ng/mL εμβολιάστηκαν τρεις σωλήνες ενεργού άνθρακα με το μίγμα των πρότυπων ουσιών. Γνωρίζοντας τη συγκέντρωση που θεωρητικά έχουμε μέσα στα διαλύματα για κάθε μία ένωση με τη βοήθεια των εξισώσεων αναφοράς και των εμβαδών που ελήφθησαν για την κάθε ένωση, υπολογίζεται η πειραματική συγκέντρωση για κάθε ένα επίπεδο.

Ο λόγος της πειραματικής συγκέντρωσης προς τη θεωρητική επί εκατό, δίνει την εκατοστιαία ανάκτηση για την κάθε ένωση. Από τις τρεις ανακτήσεις που προκύπτουν, λαμβάνεται ο μέσος όρος αυτών.

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν.

**Πίνακας 7.7.1 : Μέσος όρος εκατοστιαίου ποσοστού ανάκτησης των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων σε δύο επίπεδα συγκέντρωσης 10 και 50 ng/mL.**

Βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις	10 ng/mL	50 ng/mL
	(ΑΝΑΚΤΗΣΗ ± SD)%	
Κουμένιο	112,91 ± 1,55	110,40 ± 6,72
α-Πινένιο	113,98 ± 1,44	131,68 ± 7,53
β-Πινένιο	117,03 ± 1,45	122,59 ± 12,17
3-Καρένιο	149,71 ± 2,41	119,21 ± 7,36
Λιμονένιο	147,73 ± 2,44	149,57 ± 7,17

### 7.7.2 Ανακτήσεις δευτερογενών βιογενών ενώσεων και λιπαρών οξέων

Για τον υπολογισμό των ανακτήσεων των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων φίλτρα υαλονημάτων εμβολιάστηκαν με το μίγμα των πρότυπων ενώσεων σε συγκεντρώσεις 50 µg/mL. Για το κάθε επίπεδο συγκέντρωσης χρησιμοποιήθηκαν τρία φίλτρα υαλονημάτων. Γνωρίζοντας τη συγκέντρωση που θεωρητικά έχουμε μέσα στα διαλύματα για κάθε μία ένωση με τη βοήθεια των εξισώσεων αναφοράς και των εμβαδών που ελήφθησαν για την κάθε ένωση, υπολογίζεται η πειραματική συγκέντρωση για κάθε ένα επίπεδο.

Ο λόγος της πειραματικής συγκέντρωσης προς τη θεωρητική επί εκατό, δίνει την εκατοστιαία ανάκτηση για την κάθε ένωση. Από τις τρεις ανακτήσεις που προκύπτουν, λαμβάνεται ο μέσος όρος αυτών.

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν.

**Πίνακας 7.7.2 : Μέσος όρος εκατοστιαίου ποσοστού ανάκτησης των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων σε δύο επίπεδα συγκέντρωσης 10 και 50 ng/mL.**

Δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις και λιπαρά οξέα	50 µg/mL (ΑΝΑΚΤΗΣΗ ± SD)%
Ηλεκτρικό οξύ	76,98 ± 9,34
Γλουταρικό οξύ	92,70 ± 6,80
Αδιπικό οξύ	110,77 ± 16,46
Πινονικό οξύ	101,38 ± 17,46
Πιμελικό οξύ	84,59 ± 14,11
Φθαλικό οξύ	81,62 ± 18,71

<b>Σουβερικό οξύ</b>	89,89 ± 18,77
<b>Ισοφθαλικό οξύ</b>	101,79 ± 16,10
<b>Παλμιτικό οξύ</b>	99,93 ± 13,57
<b>Στεατικό οξύ</b>	128,42 ± 19,54

## 7.8 Σχολιασμός μεθόδου

Τα συμπεράσματα που εξάγονται κατά την επικύρωση των μεθόδων προσδιορισμού των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων, των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων δηλαδή για τον έλεγχο της γραμμικότητας, της ειδικότητας και πιστότητας, καθώς και τον υπολογισμό των ανακτήσεων των ενώσεων-στόχων από εμβολιασμένους σωλήνες ενεργού άνθρακα και φίλτρα υαλονημάτων με μίγματα πρότυπων διαλυμάτων βιογενών πτητικών οργανικών, δευτερογενών βιογενών ενώσεων και λιπαρών οξέων γνωστής συγκέντρωσης είναι:

1. Κατά τον έλεγχο της πιστότητας παρατηρήθηκε ότι η επαναληψιμότητα καθώς η αναπαραγωγιμότητα των χρόνων ανάλυσης των μεθόδων είναι μέσα στα επιτρεπόμενα όρια (RSD= ±15%).
2. Κατά τον έλεγχο της γραμμικότητας διαπιστώθηκε ότι υπάρχει πολύ καλή συσχέτιση μεταξύ της κάθε μετρούμενης παραμέτρου και της συγκέντρωσης του κάθε αναλύτη των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων, των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων στα πρότυπα διαλύματα και αυτό είναι εμφανές από το συντελεστή συσχέτισης R<sup>2</sup>, διότι είναι πολύ κοντά στο 1. Ακόμη, διαπιστώθηκε ότι οι καμπύλες αναφοράς διέρχονται από την αρχή των αξόνων για τις βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις. Συνεπώς, δεν υπάρχει συστηματικό σφάλμα.
3. Κατά τον έλεγχο της ειδικότητας αναλύθηκε λευκό δείγμα και διαπιστώθηκε ότι η μήτρα δεν προκαλεί παρεμποδίσεις στην ανάλυση των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων, των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων.
4. Κατά τον υπολογισμό των ανακτήσεων των ενώσεων στόχων από εμβολιασμένους, με πρότυπο διάλυμα μίγματος γνωστής συγκέντρωσης (10 ng/mL και 50 ng/mL), σε σωλήνες ενεργού άνθρακα παρατηρήθηκε ότι οι περισσότερες βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις είχαν ανακτήσεις ±30%, όρια τα οποία είναι αποδεκτά. Ακόμα για τον υπολογισμό των ανακτήσεων των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων εμβολιάστηκαν φίλτρα υαλονημάτων με συγκεντρώσεις 50 μg/mL μίγματος πρότυπων ενώσεων. Οι ανακτήσεις που παρατηρήθηκαν σε αποδεκτά όρια ±30%. Γενικώς, οι μέθοδοι είναι κατάλληλες για τον προσδιορισμό των περισσότερων βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων, των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

### Εφαρμογή των μεθόδων σε δείγματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται αναλυτικά οι συνθήκες δειγματοληψίας και οι προσδιοριζόμενες συγκεντρώσεις των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων. Ακόμη παρουσιάζονται οι συνθήκες δειγματοληψίας και οι συγκεντρώσεις των δευτερογενών βιογενών ενώσεων στη σωματιδιακή φάση και συγκεκριμένα στα αιωρούμενα σωματίδια PM<sub>10</sub>.

#### 8.1 Δεδομένα δειγματοληψίας

Η πορεία που ακολουθήθηκε για τη δειγματοληψία έχει παρουσιαστεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Οι δειγματοληψίες έλαβαν χώρα στην περιοχή της Πανεπιστημιούπολης Αθηνών (περιοχή Ζωγράφου). Πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές δειγματοληψιών. Στην πρώτη σειρά ελήφθησαν αντιπροσωπευτικά δείγματα θερινής περιόδου (Ιούνιος- Αύγουστος), ενώ στην δεύτερη, χειμερινής περιόδου (Νοέμβριος- Δεκέμβριος). Ακολουθούν οι πίνακες με τα στοιχεία της δειγματοληψίας.

Πίνακας 8.1.1 : Ενεργητική δειγματοληψία σωλήνων ενεργού άνθρακα κατά την θερινή περίοδο.

Αριθμός δείγματος	Ημερομηνία δειγματοληψίας	Ωρα δειγματοληψίας
1	16/7/2016	22:00-22:59
2	16/7/2016	23:00-23:59
3	17/7/2016	22:00-22:59
4	17/7/2016	23:00-23:59
5	18/7/2016	11:00-12:30
6	18/7/2016	13:00-14:30
7	18/7/2016	21:00-21:59
8	18/7/2016	22:00-22:59
9	18/7/2016	23:00-23:59

Πίνακας 8.1.2 : Ενεργητική δειγματοληψία σωλήνων ενεργού άνθρακα κατά την χειμερινή περίοδο.

Αριθμός δείγματος	Ημερομηνία δειγματοληψίας	Ωρα δειγματοληψίας
1	26/11/2016	00:00-01:30
2	26/11/2016	01:31-03:00
3	26/11/2016	03:01-04:30
4	26/11/2016	04:31-06:00
5	26/11/2016	06:01-07:30
6	26/11/2016	07:31-09:01

7	26/11/2016	13:05-14:35
8	26/11/2016	14:35-16:00
9	26/11/2016	16:05-17:35
10	26/11/2016	17:40-19:10
11	26/11/2016	19:15-20:45
12	26/11/2016	20:50-22:20

Πίνακας 8.1.3 : Δειγματοληψία θερινής και χειμερινής περιόδου για τα αιωρούμενα σωματίδια PM<sub>10</sub>.

	Αριθμός δείγματος	Ημερομηνία δειγματοληψίας	Ωρα δειγματοληψίας	Μάζα δειγματοληψίας αιωρούμενων σωματιδίων PM <sub>10</sub> (g)
ΙΟΥΝΙΟΣ	1	7/6/2016	00:00-00:00	0,01379
ΙΟΥΝΙΟΣ	2	9/6/2016	00:00-00:00	0,01842
	3	13/6/2016	00:00-00:00	0,02809
	4	15/6/2016	00:00-00:00	0,02271
ΗΜΕΡΗΣΙΟ ΙΟΥΝΙΟΣ	5	16/6/2016	00:12-03:01	0,00278
	6	16/6/2016	03:11-06:03	0,00224
	7	16/6/2016	06:16-09:30	0,00353
	8	16/6/2016	10:00-13:00	0,00511
	9	16/6/2016	15:00-18:00	0,00474
	10	16/6/2016	18:30-21:20	0,00373
	11	16/6/2016	21:27-00:10	0,00331
	12	17/6/2016	10:18-12:48	0,00549
	13	17/6/2016	12:57-15:02	0,00439
ΙΟΥΝΙΟΣ	14	22/6/2016	00:00-00:00	0,06011
	15	24/6/2016	00:00-00:00	0,04949
	16	28/6/2016	00:00-00:00	0,05632
	17	30/6/2016	00:01-23:59	0,02239
ΙΟΥΛΙΟΣ	18	3/7/2016	00:01-23:59	0,03001
	19	5/7/2016	00:01-23:59	0,02683
	20	7/7/2016	00:01-23:59	0,02574
	21	10/7/2016	00:01-23:59	0,02556
	22	12/7/2016	00:01-23:59	0,02577



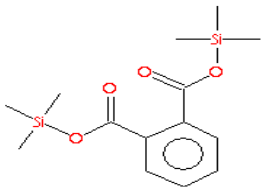
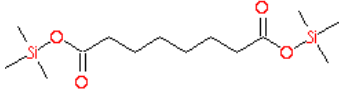
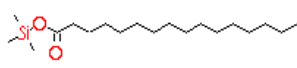
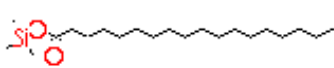
	23	14/7/2016+15/7/2016	00:01- 23:59+00:00 -18:30	0,08228
	24	17/7/2016	00:01-23:59	0,02280
	25	19/7/2016	00:01-23:59	0,02359
	26	21/7/2016	00:01-23:59	0,02247
	27	24/7/2016	00:01-23:59	0,02726
	28	26/7/2016	00:01-23:59	0,02730
	29	28/6/2016	00:01-23:59	0,03792
	30	31/7/2016	00:01-23:59	0,05126
<b>ΑΥΓΟΥΣΤΟΣ</b>	31	2/8/2016	00:01-23:59	0,05243
	32	4/8/2016	00:01-23:59	0,03824
	33	7/8/2016	00:01-23:59	0,03620
	34	9/8/2016	00:01-23:59	0,03230
	35	11/8/2016	00:01-23:59	0,04238
	36	13/8/2016	00:01-23:59	0,00185
<b>ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ</b>	39	15/11/2016	00:01-23:59	0,00848
	40	17/11/2016	00:01-23:59	0,0135
	41	20/11/2016	00:01-23:59	0,02134
	42	22/11/2016	00:01-23:59	0,01946
	43	24/11/2016	00:01-23:59	0,02286
<b>ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ ΗΜΕΡΗΣΙΟ</b>	44	26/11/2016	00:01-03:00	0,0032
	45	26/11/2016	03:10-05:59	0,00202
	46	26/11/2016	06:05-09:00	0,00148
	47	26/11/2016	09:02-13:05	0,00281
	48	26/11/2016	13:10-16:00	0,00306
	49	26/11/2016	16:05-19:00	0,00427
	50	26/11/2016	19:05-22:00	0,00472
	51	26/11/2016	22:05-00:30	0,00113
<b>ΝΟΕΜΒΡΙΟΣ</b>	52	29/11/2016	00:01-23:59	0,0066
<b>ΔΕΚΕΜΒΡΙΟΣ</b>	53	1/12/2016	00:01-23:59	0,01289
	54	6/12/2016	00:01-23:59	0,02107
	55	8/12/2016	00:01-23:59	0,0224
	56	10/12/2016	00:01-23:59	0,02102

## 8.2 Ανιχνευθείσες ουσίες στα πραγματικά δείγματα των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων

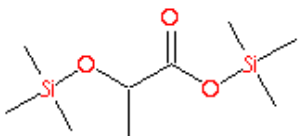
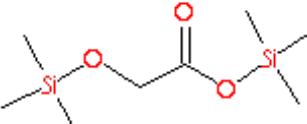
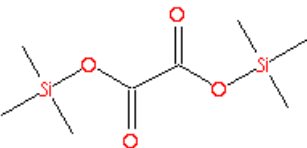
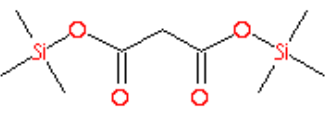
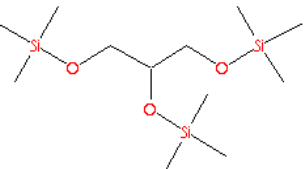
Στη συνέχεια δίνονται οι δομές και τα κύρια ιόντα των προσδιοριζόμενων παραγωγοποιημένων δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων. Ακόμα δίνονται οι δομές των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στα πραγματικά δείγματα των αιωρούμενων σωματιδίων και αποτελούνται από προϊόντα οξειδωσης του ισοπρενίου και των μονοτερπενίων, των λιπαρών οξέων, των σάκχαρων και την ένωση της λεβογλουκοζάνης. Η ένωση της λεβογλουκοζάνης (1,6-άνυδρο-β-γλυκοκυρανόζη) σχηματίζεται κατά την καύση της κυτταρίνης και αποτελεί μία από τις σημαντικότερες ενώσεις δείκτες για την καύση της βιομάζας.<sup>53</sup>

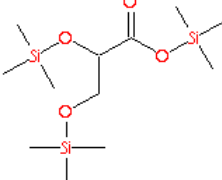
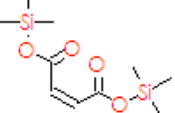
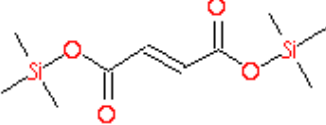
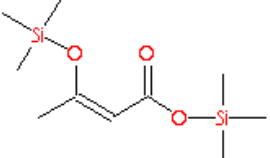
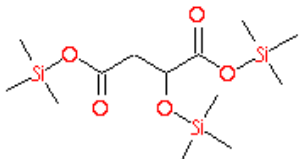
Πίνακας 8.2.1 : Παραγωγοποιημένα προϊόντα ισοπρενίου - Δομές και Κύρια Ιόντα

Συντ.	Προσδιοριζόμενες ουσίες	Δομή TMS παραγωγοποιημένων ουσιών	MB	Κύρια Ιόντα
Π1	Βουτανοδιοϊκό Οξύ ή Ηλεκτρικό Οξύ		262	147, 73, 75, 148, 247, 40
Π2	Γλουταρικό οξύ		276	73, 147, 75, 261, 55
Π3	Εξανοδιοϊκό Οξύ ή Αδιπικό Οξύ		290	73, 117, 75, 147, 116, 111
Π4	Πινονικό Οξύ		256	156, 73, 147, 157, 258, 230
Π6	2-Μεθυλο-ερυθρίτολη		424	219, 235, 73, 75, 117, 147
Π7	Επτανοδιοϊκό Οξύ ή Πιμελικό οξύ		304	73, 75, 147, 117, 45, 40
Π8	Πινικό Οξύ		330	73, 75, 129, 147, 171, 217

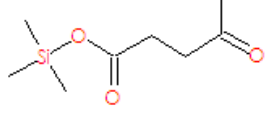
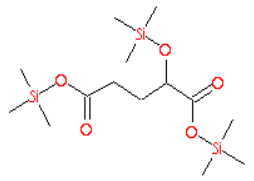
Π9	1,2 βενζο- δικαρβοξυλικό Οξύ ή Φθαλικό οξύ		310	147, 73, 75, 295, 148, 45
Π10	Οκτανοδιοϊκό Οξύ ή Σουβερικό Οξύ		318	73, 75, 147, 187, 129, 303, 169
Π11	Δεκαεξανοϊκό Οξύ ή Παλμιτικό Οξύ		328	313, 117, 73, 75, 132, 129
Π12	Δεκαοκτανοϊκό Οξύ ή Στεατικό Οξύ		356	341, 117, 73, 75, 132, 129

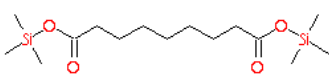
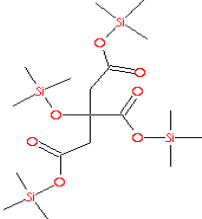
Πίνακας 8.2.2 : Παραγωγοποιημένα προϊόντα ισοπρενίου - Δομές και Κύρια Ιόντα.

Συντ.	Προσδιοριζόμενες ουσίες	Δομή TMS παραγωγοποιημένων ουσιών	MB	Κύρια Ιόντα
I1	2-υδροξυ- προπανοϊκό οξύ ή Γαλακτικό Οξύ		234	147, 117, 73, 191, 90, 48
I2	Οξικό Οξύ		220	73, 147, 66, 45, 148, 205
I3	Αιθαναδιοϊκό Οξύ ή Οξαλικό Οξύ		234	147, 40, 73, 148, 44, 45
I4	Προπαναδιοϊκό Οξύ ή Μηλονικό Οξύ		248	40, 147, 73, 44, 75, 148
I5	αιθέρας γλυκερόλης		308	73, 147, 205, 117, 103, 218

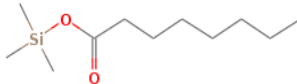
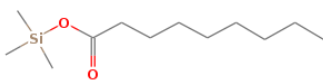
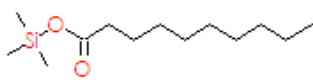
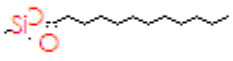
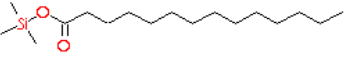

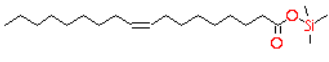
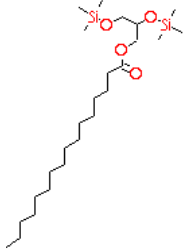
I6	Προπανοϊκό Οξύ, 2,3-δισ εστέρας Γλυκερικό Οξύ		322	73,147, 40, 292, 189, 133
I7	cis-βουτενοδιοϊκό οξύ ή Μηλείνικό οξύ		260	147, 73, 245, 45, 148
I8	2-βουτενοδιοϊκό οξύ ή Φουμαρικό Οξύ		260	245, 40, 73, 147, 75, 155
I9	Ακετοοξικό Οξύ		246	73, 147, 75, 231, 207, 246
I10	2-Υδρόξυ- Βουτανοδιοϊκό Οξύ ή Μηλικό Οξύ		350	73, 147, 233, 245, 75, 133

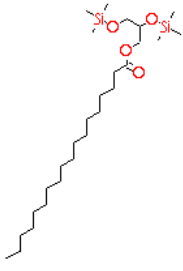
Πίνακας 8.2.3 : Παραγωγοποιημένα προϊόντα μονοτερπενίων - Δομές και Κύρια Ιόντα.

Συντ.	Παράγωγο ουσίας	Δομή TMS παραγωγοποιημένων ουσιών	MB	Κύρια Ιόντα
M1	4-οξοπεντανοϊκό οξύ ή Λεβουλινικό οξύ		188	75, 73, 173, 43, 145
M2	α-Υδρόξυγλουταρικό Οξύ		364	73, 129, 147, 247, 75, 45

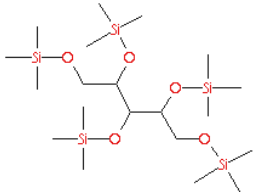
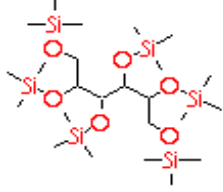
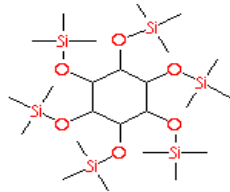
M3	Αζελαϊκό Οξύ		332	73, 75, 147, 317, 201, 117
M4	2-Υδροξυ-1,2,3-προπανοτρικαρβοξυ-λικό οξύ ή Ισοκίτρικό Οξύ		480	73, 273, 147, 285, 117, 75

Πίνακας 8.2.4 : Λιπαρά Οξέα.

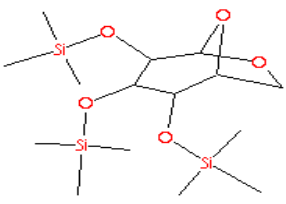
Συντ.	Παράγωγο ουσίας	Δομή TMS παραγωγοποιημένων ουσιών	MB	Κύρια Ιόντα
Λ1	Οκτανοϊκό οξύ ή Καπριλικό οξύ		216	201, 75,73, 117, 129,
Λ2	Εννεανοϊκό οξύ ή Πελαργονικό οξύ		230	215, 117, 73, 75, 129
Λ3	Δεκανοϊκό οξύ ή Καπρικό οξύ		244	73,75, 117, 229,132
Λ4	Δωδεκανοϊκό οξύ ή Λαυρικό οξύ		272	73,117, 257, 75,132
Λ5	n-Δεκατετρανοϊκό Οξύ		300	73, 75, 285, 117, 147, 129,
Λ6	Δεκαεπτανοϊκό Οξύ		342	327,73, 117, 75, 132, 129
Λ7	11-cis-Δεκαοκτενοϊκό Οξύ ή Ολεϊκό Οξύ		354	73, 339, 117, 75, 129, 55
Λ8	Δεκαεξανοϊκό Οξύ, 2-3 δις- εστέρας ή Μονοπαλμιτικό οξύ		474	371, 372, 73, 147, 129, 205

<b>Λ9</b>	<b>Στεατικό Οξύ, 2-3 δις προπυλεστέρας</b>		502	399, 400, 73, 147, 487, 129
-----------	--	---	-----	-----------------------------

**Πίνακας 8.2.5 : Σάκχαρα.**

<b>Συντ.</b>	<b>Παράγωγο ουσίας</b>	<b>Δομή TMS παραγωγοποιημένων ουσιών</b>	<b>MB</b>	<b>Κύρια Ιόντα</b>
<b>Σ1</b>	<b>Ριβιτόλη</b>		512	73, 217, 147, 307, 205, 103
<b>Σ2</b>	<b>Αιθέρας Γλουσιτόλης</b>		614	129, 73, 205, 217, 147, 320
<b>Σ3</b>	<b>Ινοσιτόλη</b>		612	73, 207, 147, 75, 217, 305

Πίνακας 8.2.6 : Ένωση της λεβογλυκοζάνης.

Συντ.	Παράγωγο ουσίας	Δομή TMS παραγωγοποιημένων ουσιών	MB	Κύρια Ιόντα
Λ1	Λεβογλυκοζάνη		378	73, 204, 217, 147, 75, 333





## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Στους επόμενους πίνακες παρατίθενται τα αποτελέσματα των αναλύσεων των δειγμάτων των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων, των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων. Ακόμα δίνονται οι συγκεντρώσεις των ουσιών που προσδιορίστηκαν με τη τεχνική της ολικής σάρωσης και ανήκουν στις κατηγορίες των προϊόντων οξειδωσης του ισοπρενίου, των μονοτερπενίων, των λιπαρών οξέων, των σακχάρων και της λεβογλουκοζάνης. Η ποσοτικοποίηση των προϊόντων αυτών έγινε με βάση τα πρότυπα αναπλήρωσης του κετοπινικού οξέος για τις ενώσεις της κατηγορίας των καρβοξυλικών οξέων οξέων και της μεσοερυθριτόλης για τις ενώσεις των αλκοολών.

Η συγκέντρωση του κάθε αναλύτη στον ατμοσφαιρικό αέρα υπολογίζεται σύμφωνα με τον τύπο:

$$C = \frac{m_F}{V}$$

Όπου:

C	Η συγκέντρωση του αναλύτη στον περιβάλλοντα αέρα σε ng/m <sup>3</sup>
m <sub>F</sub>	Η μάζα του αναλύτη στο φίλτρο σε ng για τις βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις και σε μg για τις δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις και τα λιπαρά οξέα
V	Ο δειγματοληπτούμενος όγκος σε m <sup>3</sup>

#### 9.1 Βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις

Πίνακας 9.1.1 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της ενεργητικής δειγματοληψίας της θερινής περιόδου για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων. Συγκεντρώσεις σε ng/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος	Κουμένιο	α-Πινένιο	β-Πινένιο	3-Καρένιο	Λιμονένιο
1	25,48	259,28	417,15	69,01	274,081
2	326,57	2210,72	1158,83	706,82	1109,97
3	81,17	1713,62	1185,22	346,40	562,23
4	36,43	249,80	100,55	96,71	173,52
5	27,67	377,99	308,01	115,40	85,01
6	17,31	467,34	330,61	115,75	84,5

7	253,16	1818,33	1189,85	1044,82	2006,84
8	14,97	257,96	173,05	87,22	239,30
9	ND	114,93	61,60	39,10	63,01

**Πίνακας 9.1.2 : Πίνακας: Αποτελέσματα των δειγμάτων της ενεργητικής δειγματοληψίας της χειμερινής περιόδου για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων. Συγκεντρώσεις σε ng/m<sup>3</sup>.**

Αριθμός δείγματος	Κουμένιο	α-Πινένιο	β-Πινένιο	3-Καρένιο	Λιμονένιο
1	ND	91,56	97,01	99,02	ND
2	39,00	91,22	92,33	92,56	52,78
3	ND	82,33	90,01	80,22	ND
4	ND	ND	ND	ND	ND
5	ND	124,44	80,11	ND	ND
6	ND	157,33	93,56	ND	ND
7	ND	ND	ND	ND	ND
8	ND	ND	ND	ND	ND
9	ND	97,67	ND	ND	ND
10	ND	129,56	91,02	ND	ND
11	ND	81,78	70,01	ND	ND
12	ND	77,02	ND	ND	ND

## 9.2 Δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις και λιπαρά οξέα

Πίνακας 9.2.1 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	1	2	3	4	14	15	16	17	18	19
Π1	0,564	1,813	1,009	0,422	0,816	1,367	0,170	0,821	1,321	1,658
Π2	ND	0,504	0,192	ND	0,131	0,263	ND	0,071	0,260	0,271
Π3	ND	1,822	1,050	ND	ND	0,070	ND	ND	ND	ND
Π4	1,014	1,026	0,692	0,615	0,689	0,991	0,448	0,759	0,904	0,909
Π5	1,962	2,012	0,921	0,871	2,039	2,715	0,818	1,810	3,564	5,981
Π6	ND	1,325	0,770	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Π7	3,027	3,029	2,210	1,715	2,807	3,312	2,085	4,176	5,649	4,098
Π8	0,714	2,057	0,787	0,687	0,514	0,719	ND	ND	ND	ND
Π9	ND	2,038	1,063	0,315	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Π10	0,554	3,111	1,457	0,764	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Π11	2,816	3,100	2,680	2,420	4,474	3,643	ND	0,304	6,612	1,511
Π12	2,410	3,298	2,653	2,871	4,733	3,382	ND	ND	8,454	0,382

Πίνακας 9.2.2 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
Π1	0,989	1,984	2,210	0,306	0,436	0,826	0,582	0,802	2,573	0,361
Π2	0,152	0,406	0,526	0,157	0,013	0,074	ND	0,109	1,652	0,115

<b>Π3</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1,679	ND
<b>Π4</b>	0,898	1,059	1,469	0,409	0,812	0,957	0,506	0,640	1,792	0,590
<b>Π5</b>	3,983	5,837	5,341	1,415	1,863	3,270	1,624	2,687	2,368	1,044
<b>Π6</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,058	ND
<b>Π7</b>	4,467	5,043	5,905	2,005	3,058	3,084	2,040	2,680	3,212	2,195
<b>Π8</b>	ND	ND	1,311	0,656	ND	0,607	0,419	0,561	2,264	ND
<b>Π9</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,195	ND
<b>Π10</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2,372	ND
<b>Π11</b>	0,788	3,421	3,250	0,429	1,428	1,124	0,564	0,234	2,341	0,482
<b>Π12</b>	0,325	3,044	3,844	0,221	1,628	0,755	ND	ND	2,357	0,275

**Πίνακας 9.2.3 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.**

<b>Αριθμός δείγματος/Συντ.</b>	<b>30</b>	<b>31</b>	<b>32</b>	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>	<b>36</b>
<b>Π1</b>	1,181	1,332	1,084	0,735	0,836	0,812	ND
<b>Π2</b>	0,366	0,561	0,182	0,036	ND	0,201	ND
<b>Π3</b>	ND	ND	ND	0,026	ND	ND	ND
<b>Π4</b>	0,090	0,090	0,615	0,558	0,378	0,711	0,263
<b>Π5</b>	4,181	4,421	3,539	1,513	1,397	2,575	0,627
<b>Π6</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Π7</b>	3,986	5,567	2,511	2,759	1,754	3,520	0,959
<b>Π8</b>	ND	0,064	0,647	0,517	0,404	ND	ND

<b>Π9</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Π10</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Π11</b>	0,187	1,513	0,126	ND	ND	0,247	ND
<b>Π12</b>	ND	0,403	ND	ND	ND	ND	ND

**Πίνακας 9.2.4 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη χειμερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.**

<b>Αριθμός δείγματος/Συντ.</b>	<b>39</b>	<b>40</b>	<b>41</b>	<b>42</b>	<b>43</b>	<b>52</b>	<b>53</b>	<b>54</b>	<b>55</b>	<b>56</b>
<b>Π1</b>	0,156	0,285	0,835	0,117	0,159	ND	0,222	ND	0,353	0,298
<b>Π2</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Π3</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Π4</b>	0,312	0,316	1,380	0,393	0,180	0,870	1,683	0,156	1,156	0,579
<b>Π5</b>	0,434	0,423	0,651	0,201	0,301	0,406	ND	ND	0,493	0,570
<b>Π6</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Π7</b>	1,374	1,584	2,021	0,930	1,152	1,501	1,721	0,949	1,983	2,524
<b>Π8</b>	0,064	0,809	1,240	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Π9</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Π10</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Π11</b>	ND	0,464	ND	1,797	ND	ND	0,387	ND	ND	0,133
<b>Π12</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Πίνακας 9.2.5 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> κατά τη διάρκεια μιας ημέρας τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Π1	0,461	0,856	0,509	0,737	ND	ND	ND	ND	0,711
Π2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Π3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Π4	2,578	3,005	3,569	3,291	3,042	3,074	3,421	3,082	2,646
Π5	2,266	2,184	2,784	2,126	2,835	2,928	1,816	2,591	3,468
Π6	ND	1,121	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Π7	6,515	6,729	7,116	8,704	6,881	8,206	7,360	4,953	6,951
Π8	1,797	2,304	1,804	4,968	1,765	1,652	1,233	1,579	1,639
Π9	0,256	1,107	0,212	1,779	ND	ND	ND	ND	ND
Π10	1,785	3,442	0,334	4,501	0,334	ND	ND	ND	ND
Π11	19,891	15,413	19,905	15,156	40,127	31,484	34,170	34,368	37,736
Π12	16,892	16,454	25,847	17,538	49,592	39,862	42,540	42,078	45,892

Πίνακας 9.2.6 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> κατά τη διάρκεια μιας ημέρας τη χειμερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	44	45	46	47	48	49	50	51
Π1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Π2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Π3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

<b>Π4</b>	0,423	1,242	1,401	1,402	1,322	4,800	6,868	1,113
<b>Π5</b>	0,269	2,078	1,713	1,544	1,827	2,331	2,719	1,549
<b>Π6</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Π7</b>	1,008	7,308	7,567	6,689	7,379	7,823	7,796	6,114
<b>Π8</b>	0,173	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Π9</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Π10</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Π11</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Π12</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

### 9.3 Ανιχνευθείς ενώσεις (Προϊόντα οξειδωσης του ισοπρενίου και των μονοτερπενίων-ενώσεις λιπαρών οξέων, σάκχαρων και η ένωση της λεβογλυκοζάνης)

Πίνακας 9.3.1 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των προϊόντων οξειδωσης του ισοπρενίου. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

<b>Αριθμός δείγματος/Συντ.</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
<b>I1</b>	3,776	4,789	5,076	3,715	4,861	6,028	ND	0,652	1,374	1,723
<b>I2</b>	0,760	0,957	0,421	0,343	0,550	0,861	0,056	0,488	0,019	1,591
<b>I3</b>	0,050	0,027	ND	0,007	ND	ND	ND	0,013	0,036	0,107
<b>I4</b>	0,048	ND	ND	ND	0,051	0,074	0,172	0,827	ND	ND
<b>I5</b>	1,460	3,880	0,958	0,305	1,306	ND	0,584	0,787	2,196	2,562
<b>I6</b>	0,042	0,139	ND	0,002	0,015	0,113	ND	0,053	0,178	0,297
<b>I7</b>	0,008	0,045	ND	ND	ND	0,085	ND	ND	0,040	0,067

<b>I8</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>I9</b>	0,068	ND	ND	ND	0,235	0,325	ND	0,096	0,467	0,630
<b>I10</b>	0,403	0,700	ND	0,383	0,547	0,903	0,063	0,791	1,798	1,966

Πίνακας 9.3.2 Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των προϊόντων οξείδωσης του ισοπρενίου. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
<b>I1</b>	1,093	1,768	2,579	0,525	1,605	1,974	0,868	0,780	1,471	0,202
<b>I2</b>	0,898	1,746	1,911	1,418	0,598	0,670	0,424	0,948	1,010	ND
<b>I3</b>	0,041	0,049	0,148	0,294	ND	ND	ND	0,040	0,026	ND
<b>I4</b>	0,836	1,137	ND	4,098	ND	ND	0,295	1,640	0,828	0,035
<b>I5</b>	1,048	4,261	2,422	5,354	2,827	2,645	ND	0,515	ND	1,248
<b>I6</b>	0,139	0,311	0,383	0,253	0,050	0,054	ND	0,086	0,160	ND
<b>I7</b>	0,036	0,137	0,110	ND	ND	ND	ND	0,013	0,041	ND
<b>I8</b>	ND	0,159	ND	0,051	ND	ND	ND	0,008	ND	ND
<b>I9</b>	0,251	0,605	0,420	0,339	0,071	0,165	0,022	0,262	0,160	ND
<b>I10</b>	1,247	1,965	2,010	1,653	0,610	0,819	0,523	0,958	0,914	0,059



Πίνακας 9.3.3 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των προϊόντων οξείδωσης του ισοπρενίου. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	30	31	32	33	34	35	36
I1	0,704	0,888	0,549	0,370	0,522	0,546	2,060
I2	1,612	1,909	0,977	ND	0,458	0,970	0,282
I3	0,220	0,430	0,055	0,054	ND	0,173	ND
I4	2,628	2,085	2,501	1,690	ND	1,371	0,289
I5	2,163	3,642	0,414	ND	0,320	1,467	3,207
I6	0,541	0,637	0,142	0,001	ND	ND	ND
I7	0,584	0,538	ND	ND	ND	ND	ND
I8	0,097	0,173	ND	ND	ND	0,172	ND
I9	0,475	0,765	0,299	0,117	0,128	0,211	ND
I10	1,839	2,181	1,151	0,917	0,384	1,144	0,043

Πίνακας 9.3.4 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη χειμερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των προϊόντων οξείδωσης του ισοπρενίου. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	39	40	41	42	43	52	53	54	55	56
I1	1,761	1,199	0,678	1,066	0,345	1,246	1,663	ND	0,640	0,630
I2	0,198	0,144	0,362	0,102	0,035	0,085	0,586	ND	0,279	0,340
I3	ND	ND	0,047	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,074
I4	ND	0,179	0,960	ND	ND	ND	0,081	ND	0,170	0,570

<b>I5</b>	2,658	1,241	1,014	1,580	0,835	1,958	3,455	ND	2,412	3,013
<b>I6</b>	ND	ND	0,122	ND	ND	ND	0,010	ND	0,027	0,079
<b>I7</b>	0,048	0,132	0,070	ND	ND	ND	0,254	ND	0,105	0,039
<b>I8</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>I9</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>I10</b>	0,093	0,095	0,626	ND	0,004	0,033	0,265	ND	0,285	0,321

**Πίνακας 9.3.5 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> κατά τη διάρκεια μιας ημέρας τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των προϊόντων οξείδωσης του ισοπρενίου. Συγκεντρώσεις σε µg/m<sup>3</sup>.**

<b>Αριθμός δείγματος/Συντ.</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>
<b>I1</b>	22,715	35,761	39,783	29,350	77,863	79,181	75,887	71,611	77,717
<b>I2</b>	0,653	0,5304	1,798	1,839	3,942	1,326	0,895	1,351	2,346
<b>I3</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>I4</b>	0,520	ND	1,130	2,842	0,901	0,239	0,858	ND	0,438
<b>I5</b>	24,358	25,544	30,696	19,175	46,605	15,067	20,267	16,991	33,752
<b>I6</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>I7</b>	ND	ND	ND	0,884	2,293	ND	ND	ND	0,461
<b>I8</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>I9</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>I10</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Πίνακας 9.3.6 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> κατά τη διάρκεια μιας ημέρας τη χειμερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	44	45	46	47	48	49	50	51
I1	3,388	6,112	4,483	6,767	5,362	6,310	5,612	6,073
I2	ND	ND	ND	ND	ND	4,986	ND	0,010
I3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
I4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
I5	8,232	20,034	6,968	7,825	12,099	10,930	11,529	8,273
I6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
I7	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
I8	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
I9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
I10	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Πίνακας 9.3.7 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των προϊόντων οξείδωσης των μονοτερπενίων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	1	2	3	4	14	15	16	17	18	19
M1	0,433	0,977	0,288	0,001237	0,180	0,306	0,067	0,120	0,084	0,321
M2	0,370	0,448	0,275	0,000343	0,383	0,594	0,134	0,479	0,679	0,764
M3	0,631	0,716	0,412	0,000411	0,765	0,895	0,542	0,889	1,322	1,361
M4	1,106	0,986	0,770	0,000608	1,255	1,350	0,472	0,898	1,685	1,643

Πίνακας 9.3.8 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των προϊόντων οξείδωσης των μονοτερπενίων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
<b>M1</b>	0,227	0,390	0,627	0,166	0,231	0,261	0,145	0,178	0,287	0,254
<b>M2</b>	0,614	0,754	1,028	1,125	0,518	0,483	0,290	0,388	0,403	0,196
<b>M3</b>	1,005	1,339	1,635	1,259	0,522	0,754	0,485	0,684	0,790	0,398
<b>M4</b>	1,141	1,759	2,043	1,908	0,877	0,882	0,545	0,870	1,041	0,530

Πίνακας 9.3.9 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των προϊόντων οξείδωσης των μονοτερπενίων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	30	31	32	33	34	35	36
<b>M1</b>	0,218	0,222	0,124	0,080	0,109	0,113	0,351
<b>M2</b>	0,852	0,688	0,376	0,331	0,416	0,473	0,059
<b>M3</b>	1,063	0,519	0,715	0,470	0,317	0,906	0,090
<b>M4</b>	1,736	1,764	1,003	0,517	0,346	1,086	0,217

Πίνακας 9.3.10 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη χειμερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των προϊόντων οξείδωσης των μονοτερπενίων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	39	40	41	42	43	52	53	54	55	56
<b>M1</b>	0,564	0,219	0,065	0,028	0,006	0,547	0,471	ND	0,072	0,089

<b>M2</b>	0,075	0,109	0,256	0,047	0,054	0,004	0,059	0,005	0,159	0,168
<b>M3</b>	0,364	0,433	0,657	0,368	0,266	0,196	0,579	0,189	0,493	0,695
<b>M4</b>	0,786	6,414	0,475	0,570	1,278	0,383	0,582	0,145	0,379	0,529

Πίνακας 9.3.11 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> κατά τη διάρκεια μιας ημέρας τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των προϊόντων οξείδωσης των μονοτερπενίων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<b>M1</b>	3,151	2,008	3,401	3,229	7,210	4,632	4,826	3,922	5,144
<b>M2</b>	0,073	0,132	0,129	0,137	0,302	0,281	0,294	0,306	0,284
<b>M3</b>	0,114	0,160	0,131	0,180	0,199	0,338	0,270	0,266	0,255
<b>M4</b>	0,358	0,338	0,473	0,465	0,673	0,646	0,577	0,645	0,693

Πίνακας 9.3.12 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> κατά τη διάρκεια μιας ημέρας τη χειμερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	44	45	46	47	48	49	50	51
<b>M1</b>	0,554	0,987	0,984	1,936	1,294	1,535	1,948	0,923
<b>M2</b>	0,355	0,325	ND	ND	0,056	0,021	0,121	ND
<b>M3</b>	1,718	1,442	0,991	0,479	1,128	1,147	1,283	0,549
<b>M4</b>	1,820	2,462	1,657	1,193	1,704	1,618	1,559	1,303

Πίνακας 9.3.13 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των λιπαρών οξέων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	1	2	3	4	14	15	16	17	18	19
Λ1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Λ2	ND	ND	ND	ND	0,303	ND	ND	ND	ND	ND
Λ3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Λ4	0,498	0,534	ND	ND	ND	ND	0,126	ND	0,113	0,148
Λ5	0,522	0,068	ND	ND	ND	ND	0,048	ND	0,026	0,174
Λ6	1,501	0,087	ND	ND	ND	0,103	ND	ND	ND	ND
Λ7	0,736	0,797	0,745	0,461	1,112	0,893	ND	ND	1,064	ND
Λ8	0,106	ND	ND	ND	ND	ND	0,750	ND	ND	ND
Λ9	0,645	0,364	0,314	0,106	0,466	0,320	0,016	0,042	0,422	0,290

Πίνακας 9.3.14 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των λιπαρών οξέων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
Λ1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Λ2	ND	ND	1,109	ND	ND	0,344	0,161	0,136	0,177	0,107
Λ3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Λ4	0,005	0,319	0,575	0,508	0,048	ND	ND	ND	0,073	ND
Λ5	ND	0,055	0,006	0,081	0,022	0,213	ND	ND	ND	ND

<b>Λ6</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Λ7</b>	ND	0,161	0,220	ND	ND	ND	ND	ND	0,126	ND
<b>Λ8</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,241	ND
<b>Λ9</b>	0,145	0,094	0,668	0,624	0,774	0,134	ND	ND	0,971	ND

Πίνακας 9.3.15 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των λιπαρών οξέων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

<b>Αριθμός δείγματος/Συντ.</b>	<b>30</b>	<b>31</b>	<b>32</b>	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>	<b>36</b>
<b>Λ1</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Λ2</b>	0,068	0,130	0,135	0,054	0,047	0,043	ND
<b>Λ3</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Λ4</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Λ5</b>	0,170	0,160	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Λ6</b>	0,138	ND	ND	ND	ND	0,956	ND
<b>Λ7</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Λ8</b>	0,747	0,541	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Λ9</b>	0,163	0,400	ND	ND	ND	0,299	ND

Πίνακας 9.3.16 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη χειμερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των λιπαρών οξέων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	39	40	41	42	43	52	53	54	55	56
Λ1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Λ2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Λ3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Λ4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Λ5	ND	ND	0,034	ND	ND	ND	0,117	ND	ND	0,240
Λ6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,134	ND	ND	ND
Λ7	ND	ND	ND	ND	0,167	ND	0,002	ND	ND	ND
Λ8	ND	ND	ND	0,277	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Λ9	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0,024

Πίνακας 9.3.17 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> κατά τη διάρκεια μιας ημέρας τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των λιπαρών οξέων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Λ1	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Λ2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Λ3	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Λ4	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Λ5	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND



<b>Λ6</b>	ND	ND	ND	ND	ND	0,136	ND	ND	ND
<b>Λ7</b>	3,536	2,796	5,116	3,654	10,279	8,745	9,041	9,433	1,321
<b>Λ8</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Λ9</b>	0,260	ND 26	2,558	ND	0,571	1,703	1,092	2,353	0,294

**Πίνακας 9.3.18 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> κατά τη διάρκεια μιας ημέρας τη χειμερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.**

<b>Αριθμός δείγματος/Συντ.</b>	<b>44</b>	<b>45</b>	<b>46</b>	<b>47</b>	<b>48</b>	<b>49</b>	<b>50</b>	<b>51</b>
<b>Λ1</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Λ2</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Λ3</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Λ4</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Λ5</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Λ6</b>	8,515	14,228	ND	ND	ND	24,146	0,089	1,104
<b>Λ7</b>	9,989	15,178	ND	ND	ND	16,942	5,407	2,878
<b>Λ8</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
<b>Λ9</b>	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND

Πίνακας 9.3.19 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των σακχάρων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	1	2	3	4	14	15	16	17	18	19
<b>Σ1</b>	4,807	3,798	2,436	2,342	4,716	5,772	0,840	2,704	4,361	7,001
<b>Σ2</b>	4,192	3,803	2,315	2,605	5,031	5,731	1,281	3,091	5,482	8,733
<b>Σ3</b>	2,160	2,175	1,465	1,154	2,567	2,841	0,988	1,815	2,596	2,879

Πίνακας 9.3.20 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των σακχάρων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
<b>Σ1</b>	4,045	4,890	8,966	2,179	1,614	3,636	1,988	1,973	2,926	1,086
<b>Σ2</b>	4,877	6,401	8,139	3,673	1,836	4,002	1,977	2,602	4,093	0,422
<b>Σ3</b>	2,051	2,879	3,740	2,190	2,175	1,688	0,938	3,007	2,008	0,759

Πίνακας 9.3.21 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των σακχάρων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	30	31	32	33	34	35	36
<b>Σ1</b>	2,318	1,673	1,709	1,022	1,218	1,719	0,295
<b>Σ2</b>	3,853	2,521	2,103	1,154	1,026	2,265	0,277
<b>Σ3</b>	2,238	2,219	2,622	1,328	0,846	1,875	2,412

Πίνακας 9.3.22 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη χειμερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των σακχάρων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	39	40	41	42	43	52	53	54	55	56
<b>Σ1</b>	0,815	0,848	0,951	0,473	0,407	5,252	0,787	0,508	0,956	1,889
<b>Σ2</b>	0,563	0,953	1,253	0,526	0,518	4,913	1,004	0,532	1,158	2,222
<b>Σ3</b>	0,922	1,348	1,769	0,844	0,740	1,365	1,437	0,485	1,621	1,980

Πίνακας 9.3.23 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> κατά τη διάρκεια μιας ημέρας τη θερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των σακχάρων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	5	6	7	8	9	10	11	12	13
<b>Σ1</b>	2,549	2,929	3,182	3,560	3,957	3,272	1,830	2,882	2,784
<b>Σ2</b>	2,081	2,403	2,958	3,995	4,194	4,372	1,726	3,737	3,785
<b>Σ3</b>	6,525	3,997	9,006	8,416	7,770	6,996	5,397	7,367	5,793

Πίνακας 9.3.24 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> κατά τη διάρκεια μιας ημέρας τη χειμερινή περίοδο για τις προσδιοριζόμενες ουσίες των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	44	45	46	47	48	49	50	51
<b>Σ1</b>	2,483	2,254	2,362	1,791	2,245	1,816	2,201	1,859
<b>Σ2</b>	3,524	3,142	2,945	1,899	3,468	2,690	3,207	2,919
<b>Σ3</b>	7,406	6,297	7,892	5,453	6,637	10,368	7,335	6,548

Πίνακας 9.3.25 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για την προσδιοριζόμενη ένωση της λεβογλυκοζάνης. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	1	2	3	4	14	15	16	17	18	19
Λ1	1,390	1,478	0,815	3,426	1,054	1,434	5,565	1,475	2,072	6,372

Πίνακας 9.3.26 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για την προσδιοριζόμενη ένωση της λεβογλυκοζάνης. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29
Λ1	1,922	2,681	3,588	1,882	1,490	2,895	1,202	1,566	1,889	0,877

Πίνακας 9.3.27 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη θερινή περίοδο για την προσδιοριζόμενη ένωση της λεβογλυκοζάνης. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	30	31	32	33	34	35	36
Λ1	7,104	5,253	1,776	0,883	1,151	1,830	0,559

Πίνακας 9.3.28 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> τη χειμερινή περίοδο για την προσδιοριζόμενη ένωση της λεβογλυκοζάνης. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	39	40	41	42	43	52	53	54	55	56
Λ1	12,301	6,584	12,425	5,236	3,418	11,553	19,388	3,180	15,944	11,668

Πίνακας 9.3.29 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> κατά τη διάρκεια μιας ημέρας τη θερινή περίοδο για την προσδιοριζόμενη ουσία της λεβογλυκοζάνης. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

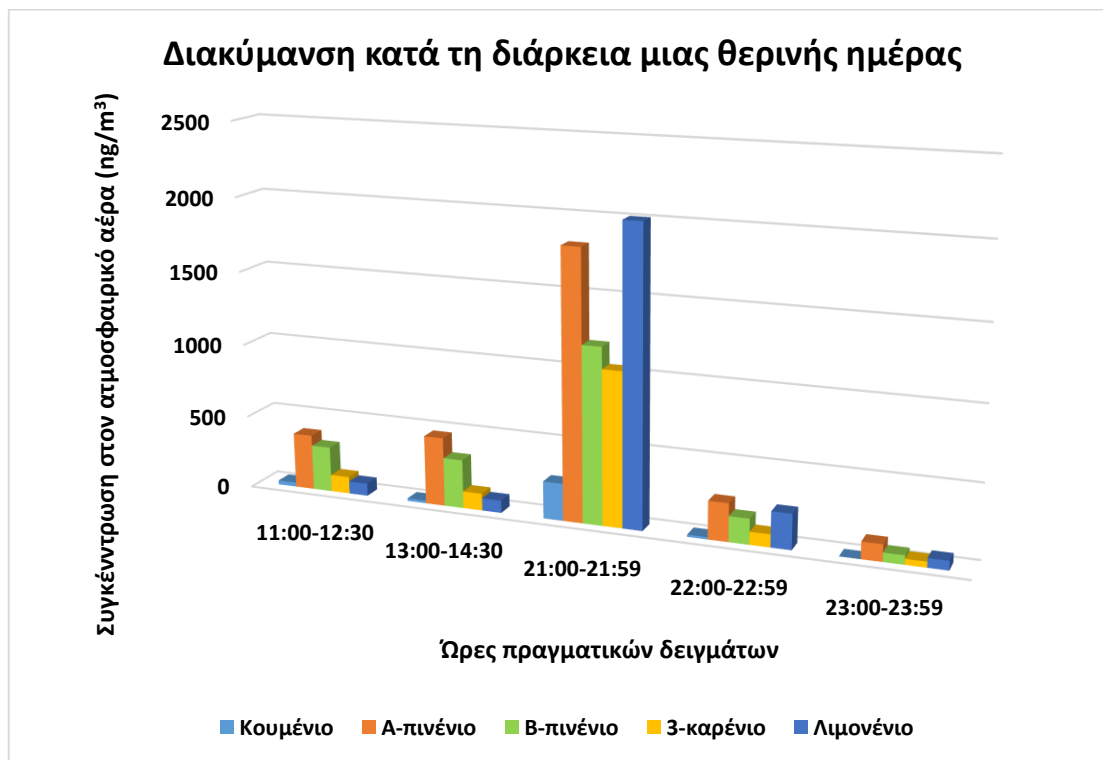
Αριθμός δείγματος/Συντ.	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Λ1	2,615	4,255	2,908	3,868	2,040	2,807	1,788	2,024	1,813

Πίνακας 9.3.30 : Αποτελέσματα των δειγμάτων της δειγματοληψίας των αιωρούμενων σωματιδίων PM<sub>10</sub> κατά τη διάρκεια μιας ημέρας τη χειμερινή περίοδο για την προσδιοριζόμενη ουσία της λεβογλυκοζάνης. Συγκεντρώσεις σε μg/m<sup>3</sup>.

Αριθμός δείγματος/Συντ.	44	45	46	47	48	49	50	51
Λ1	22,858	14,551	8,631	10,102	14,110	29,242	47,077	3,663

#### 9.4 Διαγράμματα διακύμανσης βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων

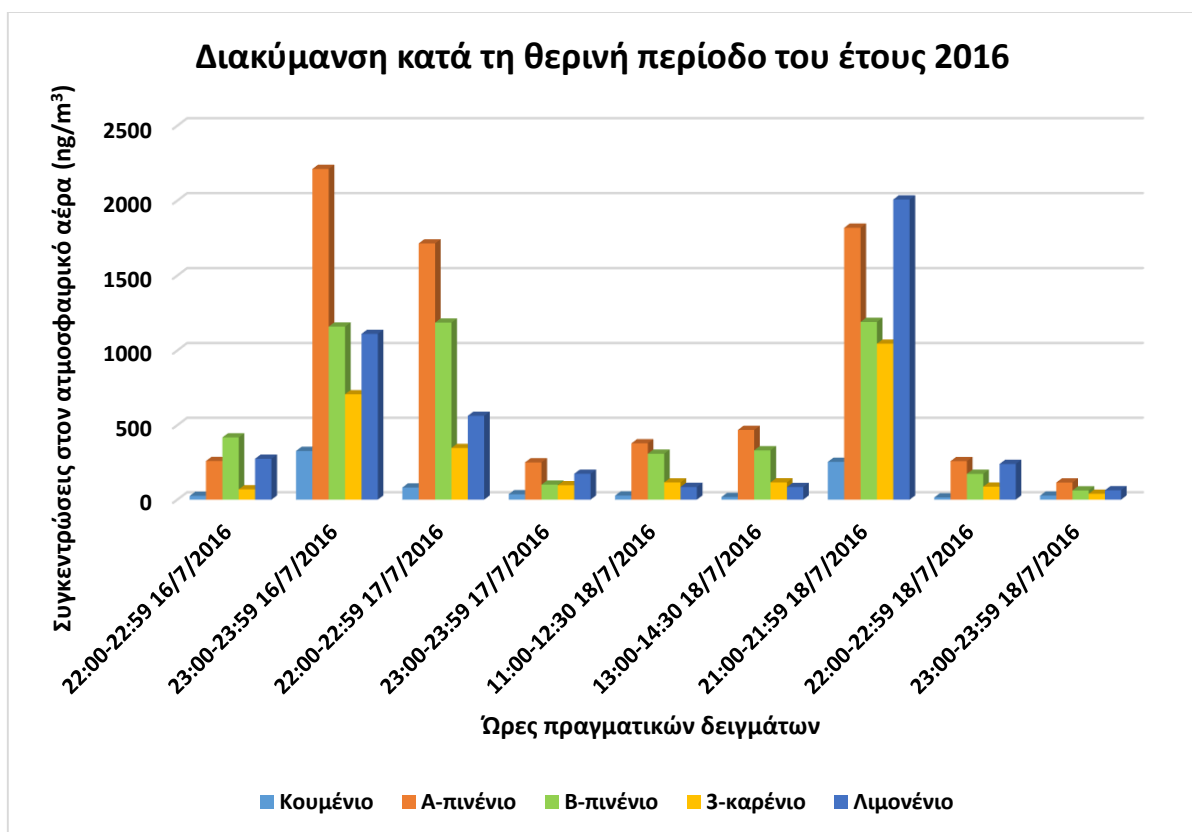
Σε μία προσπάθεια συσχέτισης των πρωτογενώς εκπεμπόμενων βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων και των παραγόμενων από αυτές δευτερογενών ενώσεων στα σωματίδια, πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία κατά τη θερμή και ψυχρή περίοδο. Τα αποτελέσματα δίνονται γραφικά στα σχήματα 9.4.1 – 9.4.15.



Σχήμα 9.4.1 : Διακύμανση των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων στη διάρκεια μίας θερινής ημέρας 18/7/2016.



Σχήμα 9.4.2 : Διακύμανση των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων στη διάρκεια μίας χειμερινής ημέρας 26/11/2016.

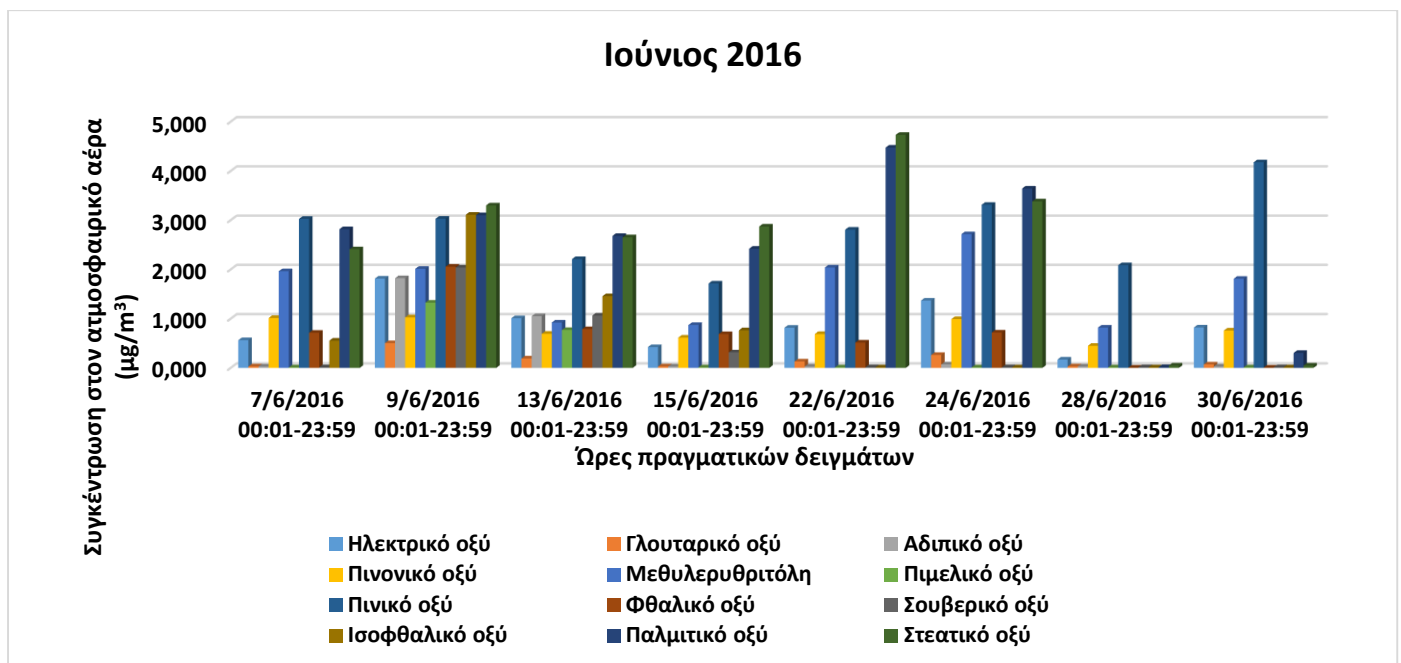


Σχήμα 9.4.3 : Διακύμανση των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων στη διάρκεια της θερινής περιόδου από ημέρα σε ημέρα.

Όσον αφορά τη διακύμανση των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων είναι κοινό χαρακτηριστικό και στις δύο περιόδους ότι εμφανίζουν ελάχιστες ωριαίες τιμές τις πρώτες μεσημβρινές και απογευματινές ώρες. Αυτό είναι αναμενόμενο λόγω της υψηλής δραστηριότητας

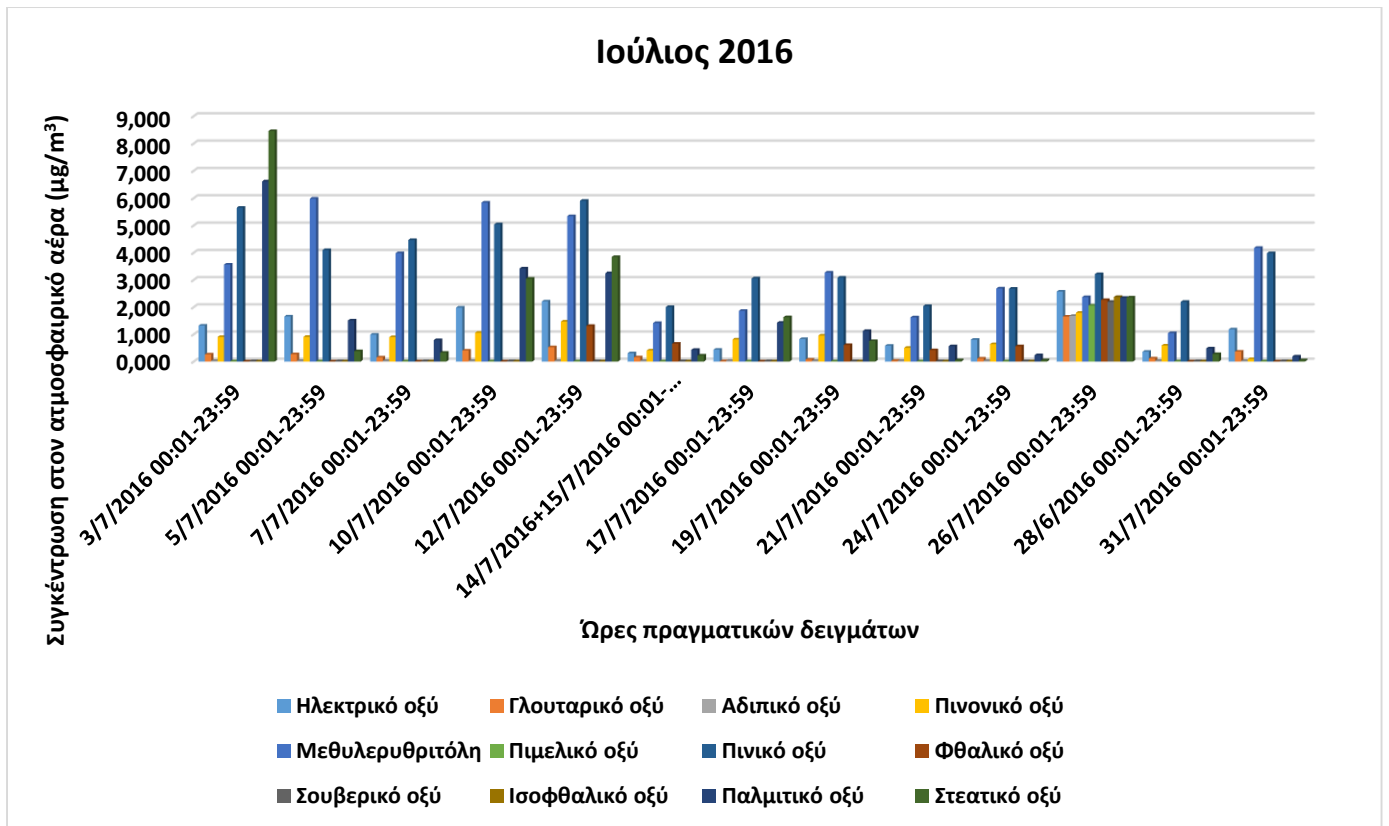
τους και της συμμετοχής σε φωτοχημικές αντιδράσεις. Αυτό το συμπέρασμα ενισχύεται από το γεγονός ότι η διακύμανση αυτή είναι εντονότερη για τα α- και β-πινένιο ενώ λιγότερη έντονη για τα κουμένιο, λεμονένιο και 3-καρένιο. Ολικό μέγιστο φαίνεται να εμφανίζεται κατά τις πρώτες πρωινές ώρες ενώ παρατηρούνται τοπικά μέγιστα τόσο κατά τη διάρκεια των πρώτων βραδινών ωρών όσο και κατά τη διάρκεια της νύχτας. Επίσης χαρακτηριστικό αποτέλεσμα είναι ότι οι συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της θερμής περιόδου είναι σημαντικά αυξημένες σε σχέση με την ψυχρή περίοδο όπου όπως είναι γνωστό οι εκπομπές αυτών των βιογενών ενώσεων είναι μικρότερες λόγω της χαμηλότερης θερμοκρασίας.

### 9.5 Διαγράμματα διακύμανσης των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων

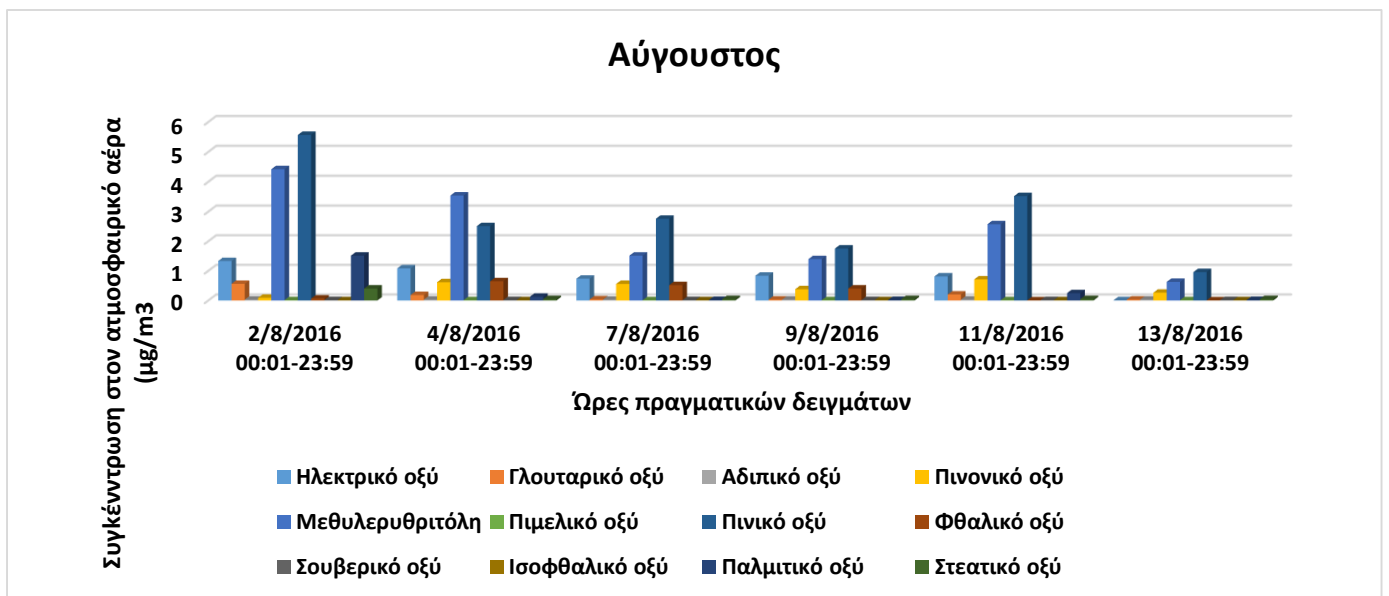


Σχήμα 9.5.1 : Διακύμανση των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων στα αιωρούμενα σωματίδια PM<sub>10</sub> το μήνα Ιούνιο.

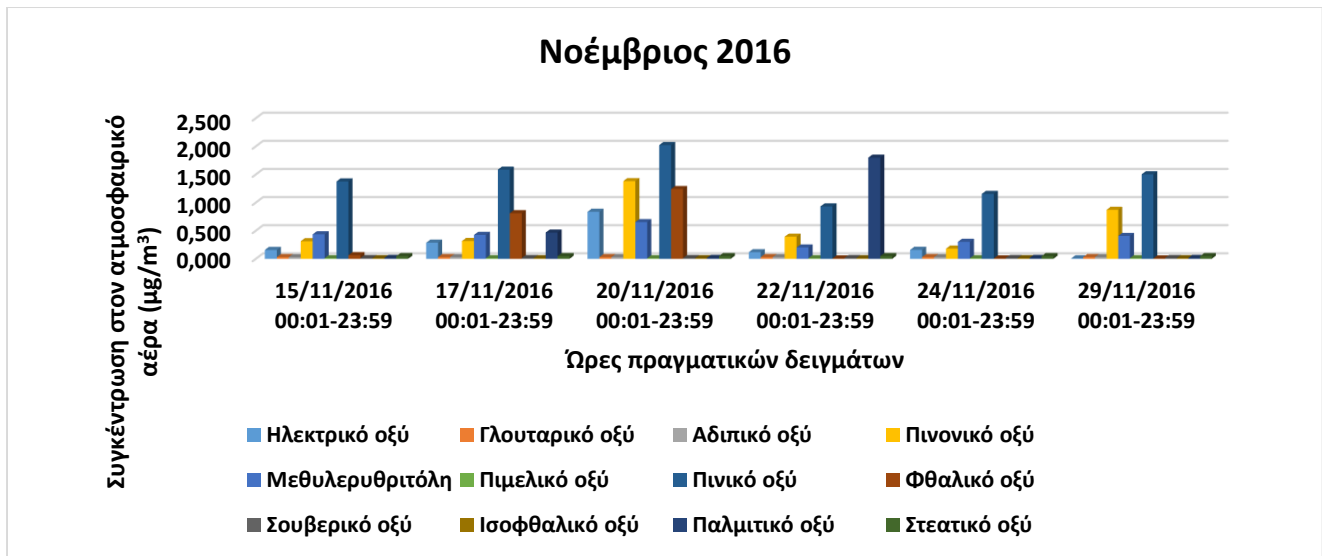




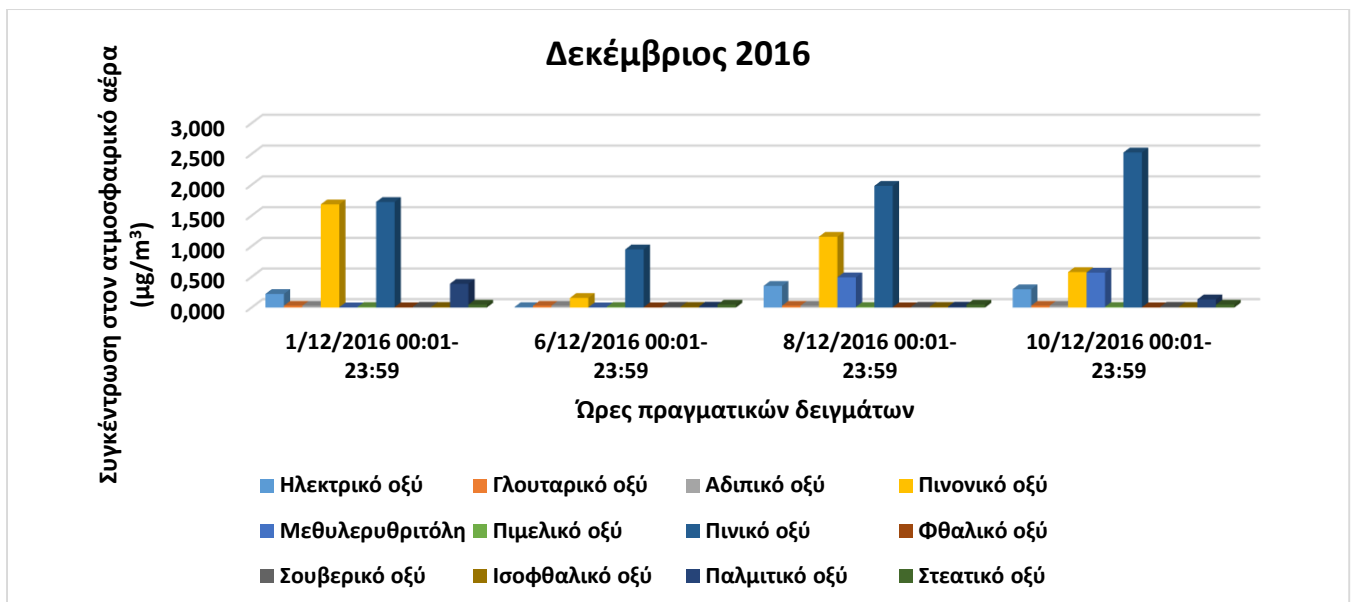
**Σχήμα 9.5.2 : Διακύμανση των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων στα αιωρούμενα σωματίδια PM<sub>10</sub> το μήνα Ιούλιο.**



**Σχήμα 9.5.3 : Διακύμανση των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων στα αιωρούμενα σωματίδια PM<sub>10</sub> το μήνα Αύγουστο.**

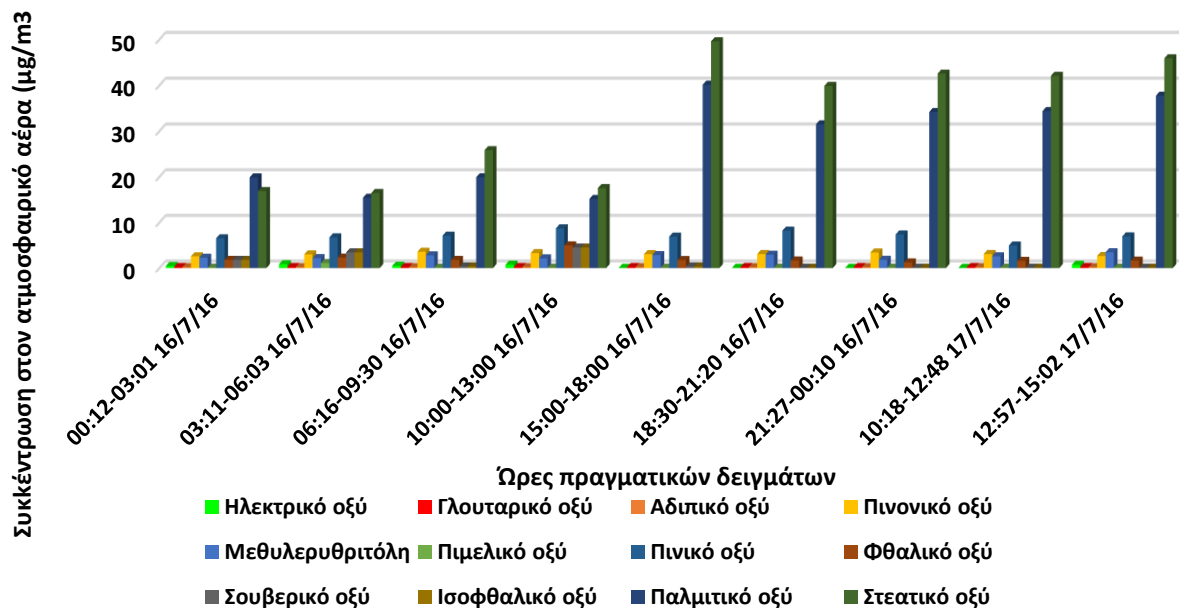


Σχήμα 9.5.4 : Διακύμανση των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων στα αιωρούμενα σωματίδια PM<sub>10</sub> το μήνα Νοέμβριο.



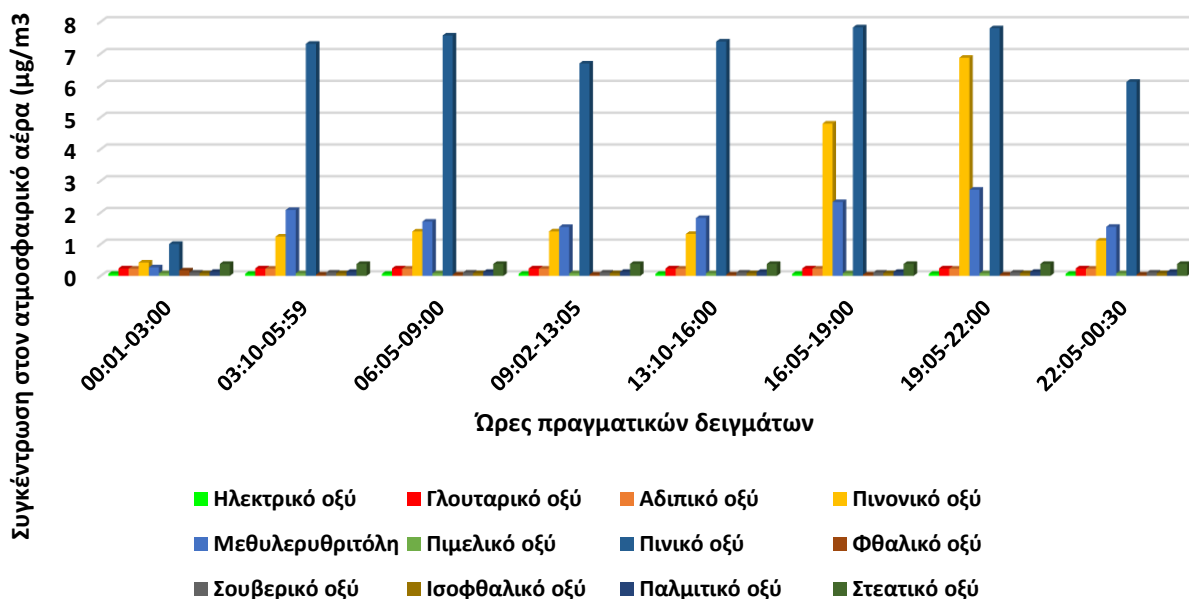
Σχήμα 9.5.5 : Διακύμανση των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων στα αιωρούμενα σωματίδια PM<sub>10</sub> το μήνα Δεκέμβριο.

### Ημερήσια δειγματοληψία θερινής περιόδου 16/07/2016



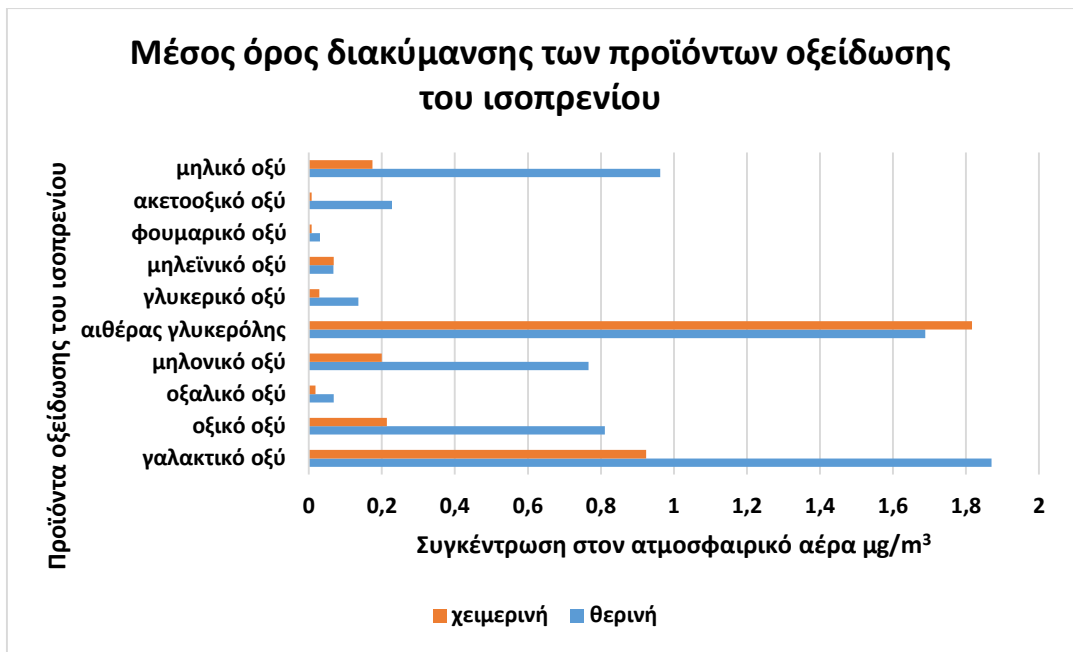
Σχήμα 9.5.6 : Διακύμανση των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων κατά τη διάρκεια μιας θερινής ημέρας.

### Ημερήσια δειγματοληψία χειμερινής περιόδου 26/11/2016

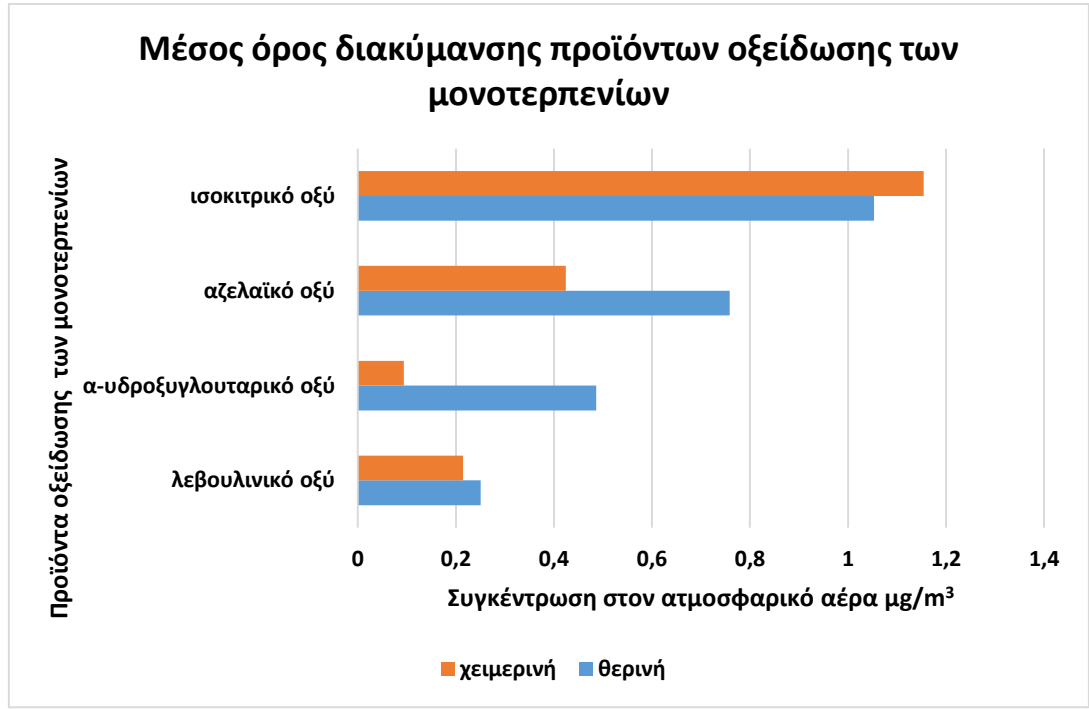


Σχήμα 9.5.7 : Διακύμανση των δευτερογενών βιογενών ενώσεων και των λιπαρών οξέων κατά τη διάρκεια μιας χειμερινής ημέρας.

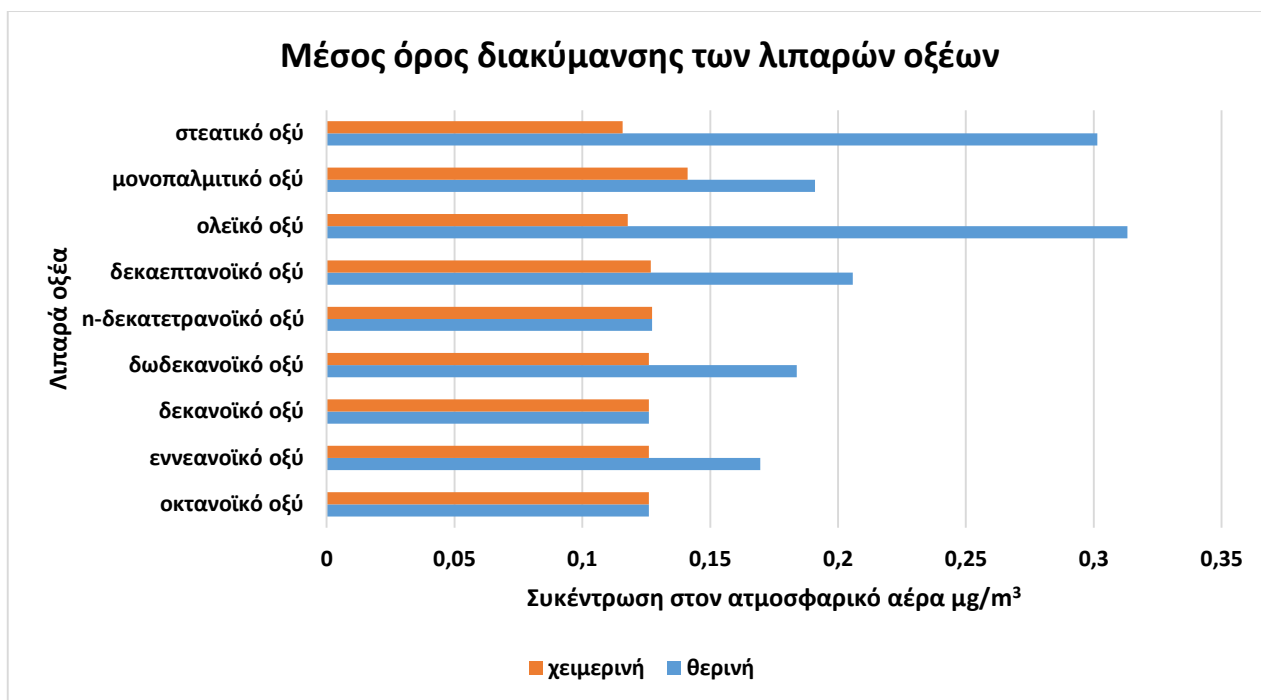
9.6 Διαγράμματα διακύμανσης των προϊόντων οξείδωσης του ισοπρενίου και των μονοτερπενίων, των λιπαρών οξέων των σακχάρων και της λεβογλυκοζάνης



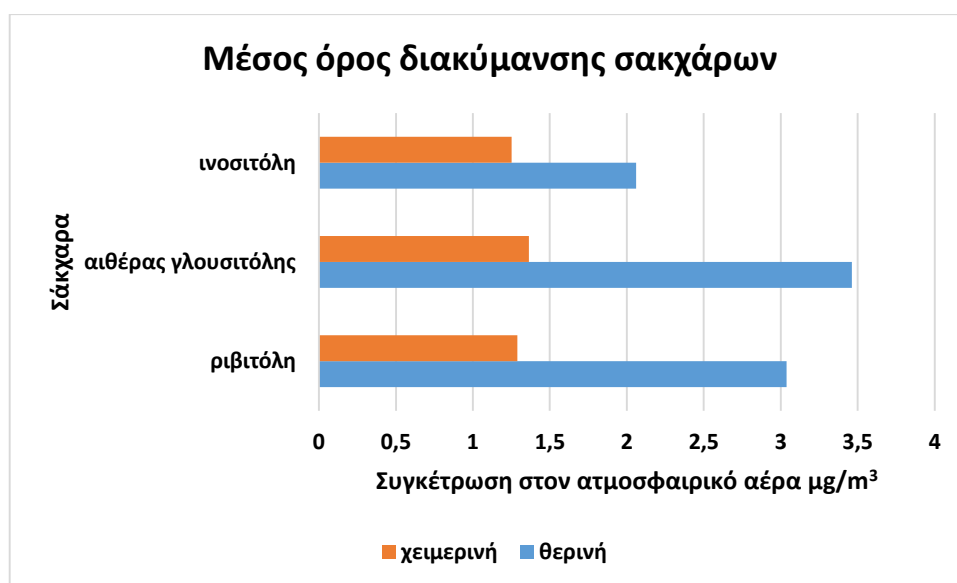
Σχήμα 9.6.1 : Μέσος όρος διακύμανσης των προϊόντων οξείδωσης του ισοπρενίου τη θερινή και τη χειμερινή περίοδο.



Σχήμα 9.6.2 : Μέσος όρος διακύμανσης των προϊόντων οξείδωσης των μονοτερπενίων κατά τη θερινή και τη χειμερινή περίοδο.



Σχήμα 9.6.3 : Μέσος όρος διακύμανσης των λιπαρών οξέων τη θερινή και τη χειμερινή περίοδο.



Σχήμα 9.6.4 : Μέσος όρος διακύμανσης των σακχάρων τη θερινή και τη χειμερινή περίοδο.

Η εποχιακή διακύμανση των δευτερογενώς σχηματιζόμενων οργανικών ενώσεων στο αερόλυμα έδειξε μερικά ενδιαφέροντα αποτελέσματα. Και στις δύο περιόδους το πινικό οξύ φαίνεται να είναι ένα από τα σημαντικότερα προϊόντα οξειδωσης των βιογενών ενώσεων ενώ κατά τη θερμή περίοδο επικρατούν τα λιπαρά οξέα. Όπως προκύπτει και από τη γραφική απεικόνιση των διαφόρων οργανικών ενώσεων που προσδιορίστηκαν στα αιωρούμενα σωματίδια όλες πλην ελαχίστων εξαιρέσεων (αιθέρας γλυκερόλης και ισοκίτρικό οξύ) εμφανίζουν στατιστικά σημαντικά υψηλότερη συγκέντρωση κατά τη διάρκεια της θερμής περιόδου. Σε πλήθος τα προϊόντα μετασχηματισμού του ισοπρενίου επικρατούν από αυτών των μονοτερπενίων. Σε συγκέντρωση παρατηρήθηκε ότι τα επιμέρους προϊόντα των δύο αυτών κατηγοριών δεν διαφοροποιούνται

σημαντικά μεταξύ τους σε αντίθεση στο σύνολό τους όπου αυτά του ισοπρενίου επικρατούν λόγω μεγαλύτερου πλήθους προσδιοριζόμενων προϊόντων μετασχηματισμού. Κατά τη μελέτη της ωριαίας διακύμανσης των δευτερογενώς σχηματιζόμενων παραγώγων στις περισσότερες από αυτές τα αποτελέσματα έδειξαν συνεχή σχηματισμό τους μετά τις πρώτες πρωινές ώρες μέχρι τις απογευματινές ώρες. Χαρακτηριστικό είναι το παράδειγμα κυρίως του πινικού οξέος κατά κύριο λόγο και της μεθυλερυθρυτόλης δευτερευόντως. Η διακύμανση αυτή συμφωνεί με αυτή των πρωτογενών εκπεμπόμενων βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων που δεικνύουν ακριβώς αντίστροφο συνεισφορά. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι κατά τη διάρκεια της ημέρας και ιδιαίτερα κατά τη θερμή περίοδο έχουμε συνεχή συνεισφορά των βιογενών ενώσεων στο σχηματισμό των αιωρούμενων σωματιδίων.

#### **9.7 Συσχέτιση βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων και των σχηματιζόμενων δευτερογενώς βιογενών ενώσεων στα αιωρούμενα σωματίδια PM<sub>10</sub>**

Πραγματοποιήθηκε συσχέτιση των αποτελεσμάτων σε μία προσπάθεια διερεύνησης τυχόν κοινών φαινομένων τα οποία καθορίζουν την πορεία σχηματισμού των δευτερογενών προϊόντων. Χρησιμοποιώντας τους συντελεστές συσχέτισης Spearman παρατηρήθηκαν τα εξής:

A) Δεν υπήρξε εποχιακή διακύμανση των συσχετίσεων μεταξύ των ενώσεων. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι οι διάφοροι επικρατούντες μηχανισμοί μετασχηματισμού καθώς και οι πηγές εκπομπής των πρόδρομων ενώσεων παραμένουν σταθεροί ανεξαρτήτως περιόδου.

B) Ανεξαρτήτως της περιόδου παρατηρήθηκαν συσχετίσεις μεταξύ ορισμένων δευτερογενώς σχηματιζόμενων ενώσεων. Γενικότερα ακόμα και στην ίδια ομάδα ενώσεων που προέρχονται από την ίδια πρόδρομη ένωση δεν παρατηρείται για όλες ισχυρή συσχέτιση. Για παράδειγμα στις ενώσεις που έχουν ως πρόδρομη ένωση σχηματισμού το ισοπρένιο παρατηρήθηκε ισχυρή συσχέτιση μεταξύ του μηλικού οξέος, του οξικού οξέος, του γλυκερικού οξέος και της μεθυλερυθρυτόλης με τιμές του συντελεστή συσχέτισης μεταξύ 0,68 και 0,86. Αυτό σημαίνει ότι για αυτές τις ενώσεις υπάρχει κοινή πηγή προέλευσης και κοινός τρόπος μετασχηματισμού. Για τις υπόλοιπες εντός της ίδιας κατηγορίας σημαίνει ότι αφού η πηγή παραμένει ή ίδια διαφοροποιείται ο τρόπος μετασχηματισμού της πρόδρομης ένωσης σε αυτήν.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Οι συγκεντρώσεις των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων στον ατμοσφαιρικό αέρα είναι αυξημένες τη θερινή περίοδο σε σύγκριση με τη χειμερινή περίοδο. Κατά τη διάρκεια μιας πλήρους ημέρας τη θερινή περίοδο η μεγαλύτερη συγκέντρωση των BVOCs στον ατμοσφαιρικό αέρα παρατηρείται μεταξύ των ωρών 21:00-22:00. Αντίθετα κατά τη διάρκεια μιας ημέρας τη χειμερινή περίοδο παρατηρείται σταθερή συγκέντρωση των BVOCs για την ένωση του α-πινένιου εκτός από τις ώρες 04:30-06:00 και 13:00-16:00 κατά τις οποίες δεν ανιχνεύθηκαν. Ακόμα η ένωση του β-πινένιου παρουσιάζει σταθερή συγκέντρωση κατά τη διάρκεια των πρώτων και των τελευταίων ωρών της ημέρας.

Για τις δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις στα αιωρούμενα σωματίδια PM<sub>10</sub> παρατηρούνται σημαντικές συγκεντρώσεις το μήνα Ιούνιο σε αντίθεση με το μήνα Ιούλιο που βρίσκονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις τα λιπαρά οξέα.

Οι συγκεντρώσεις του πινικού οξέος και της μεθυλερυθρίτολης είναι σταθερές για τις πρώτες δεκαπέντε ημέρες του Ιουλίου, έπειτα οι συγκεντρώσεις μειώνονται και παραμένουν σταθερές και το μήνα Αύγουστο.

Επιπλέον κατά τη διάρκεια της θερινής ημερήσιας δειγματοληψίας παρατηρούνται υψηλές συγκεντρώσεις των λιπαρών οξέων σε αντίθεση με τη χειμερινή ημερήσια δειγματοληψία που παρατηρούνται υψηλότερες συγκεντρώσεις του πινονικού και του πινικού οξέος.

Οι συγκεντρώσεις των σακχάρων της ριβιτόλης, της ινοσιτόλης και του αιθέρα της γλουσιτόλης είναι αυξημένες της θερινή περίοδο σε σύγκριση με τη χειμερινή.

Για την κατηγορία των λιπαρών οξέων, το εννανοϊκό οξύ, το δωδεκανοϊκό οξύ, το δεκαεπτανοϊκό οξύ, το ολεϊκό οξύ, το μονοπαλμιτικό οξύ και το στεατικό οξύ έχουν υψηλότερες συγκεντρώσεις τη θερινή περίοδο σε αντίθεση με τη θερινή περίοδο που είναι ιδιαίτερα μειωμένες.

Συμπερασματικά οι δευτερογενώς σχηματιζόμενες ενώσεις από τις πρόδρομες βιογενείς ενώσεις παρουσιάζουν σημαντική εποχιακή και ημερήσια διακύμανση. Γενικότερα τη θερμή περίοδο και κατά τη διάρκεια της ημέρας εμφανίζονται οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αυτών. Η διακύμανση αυτή δεν επηρεάζει τους μηχανισμούς μετασχηματισμού που επικρατούν στην ατμόσφαιρα όπως προκύπτει από τη μελέτη συσχετισμού μεταξύ τους.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
Biogenic Volatile Organic Compounds	Βιογενείς Πτητικές Οργανικές Ενώσεις
Volatile Organic Compounds	Πτητικές Οργανικές Ενώσεις
Particulate Matter	Αιωρούμενα Σωματίδια
Black Smoke	Λεπτόκοκκα σωματίδια
Total Suspended Particulates	Πολύ λεπτόκοκκα σωματίδια
Aerosol	Αερόλυμα
Coarse particles	Χονδροκόκκα Σωματίδια
Particulate matter 10	Αιωρούμενα σωματίδια 10μm
Fine particles	Λεπτόκοκκα Σωματίδια
Particulate matter 2.5	Αιωρούμενα σωματίδια 2.5μm
Ultra Fine Particles	Πολύ Λεπτόκοκκα Σωματίδια
Primary Particles	Πρωτογενή Σωματίδια
Nucleation	Πυρηνογέννεση
Secondary Particles	Δευτερογενή Σωματίδια
Coagulation	Συυσσωμάτωση
Condesation	Συμπύκνωση
Cluster	Πυρήνας
Homogenous Nucleation	Ομογενής Πυρηνοποίηση
Heterogenous Nucleation	Ετερογενής Πυρηνοποίηση
Washout	Έκπλυση
Rainout	Υγρή Εναπόθεση
Cloud Albedo Effect	Ανακλαστικότητα
Inhalable Particles	Εισπνεύσιμα Σωματίδια
Thoracic Particles	Θωρακικά Σωματίδια
Respirable Particles	Αναπνεύσιμα Σωματίδια



Dimethylsulfide	Διμέθυλοσουλφίδιο
Water Soluble Fraction	Υδατοδιαλυτό κλάσμα του Αερολύματος
Primary Organic Aerosol	Πρωτογενές Οργανικό Αερόλυμα
Secondary Organic Aerosol	Δευτερογενές Οργανικό Αερόλυμα
Non Methane Hydrocarbons	Μη Μεθανικών Υδρογονανθράκων
Tetramethylsilane	Τετραμεθυλοπυρίτιο
N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide	N,O-(διτριμεθυλο-σιλυτριφθοροακεταμίδιο
Trimethylsilyl Chloride	Τριμεθυλοχλωροσιλάνιο
Bis (trimethylsilyl)acetamide	Διτριμεθυλοακεταμίδιο
Trimethylsilyl-trifluoroacetamide	Τριμεθυλοσιλιλοτριφθοροακεταμίδιο
Trifluoroacetamide	Τριφθοροακεταμίδιο
Septum	Ελαστικό Διάφραγμα
Capillary Columns	Τριχοειδείς Στήλες
Packed Columns	Πληρωμένες Στήλες
Thermal Conductivity Detector	Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας
Flame Ionization Detector	Ανιχνευτής Ιοντισμού Φλόγας
Electron Capture Detector	Ανιχνευτής Συλλήψεως Ηλεκτρονίων
Mass Spectrometry	Φασματοσκοπία Μαζών
Gas phase sources	Πηγή Αέριας Φάσης
Desorption Sources	Πηγή Εκρόφησης
Electron Impact	Πηγές Πρόσκρουσης Ηλεκτρονίων
Chemical Ionization	Πηγές Χημικού Ιοντισμού
Field Desorption	Πηγές Ιοντικού Πεδίου
Electronspray Ionization	Ιοντισμός με Ηλεκτροψεκασμό
Matrix Assisted Desorption/Ionization	Ιοντισμός Εκρόφησης με τη βοήθεια Υλικού Μήτρας
Plasma Desorption	Πηγή Εκρόφησης Πλάσματος
Fast Atom Bombardment	Πηγή Βομβαρδισμού με Άτομα μεγάλης ταχύτητας

Repeller	Μεταλλική Απωθητική Πλάκα
Resolution	Διαχωριστικότητα
Magnetic –Electric Sector	Μαγνητική Εκτροπή
Double focusing	Αναλυτές Διπλής Εστίασης
Time of flight	Αναλυτές Χρόνου Πτήσης
Quadropole	Τετραπολικοί Αναλυτές Μαζών
Ion Trap	Παγιδευτής Ιόντων
Full Scan	Ολική Σάρωση
Selected Ion Monitoring	Σάρωση Επιλεγμένων Ιόντων
Charcoal Tubes	Σωλήνες Ενεργού Άνθρακα
Internal Standard	Εσωτερικό Πρότυπο
Surrogate Standards	Πρότυπο Αναπλήρωσης
Limit of Detection	Όριο Ανίχνευσης
Limit of Quantification	Όριο Ποσοτικοποίησης

## Συντμήσεις – Αρκτικόλεξα – Ακρωνύμια

### Ακρωνύμια και ανάπτυξη τους

BVOCs	Biogenic Volatile Organic Compounds
VOCs	Volatile Organic Compounds
PM	Particulate Matter
BS	Black Smoke
TSP	Total Suspended Particulates
PM <sub>10</sub>	Particulate Matter 10
PM <sub>2.5</sub>	Particulate Matter 2.5
DMS	Dimethylsulfide
POA	Primary Organic Aerosol
SOA	Secondary Organic Aerosol
NMHC	Non Methane Hydrocarbons
TMS	Tetramethylsilane
BSTFA	N,O-bis (trimethylsilyl)trifluoroacetamide
TMCS	Trimethylsilyl Chloride
BSA	Bis(trimethylsilyl)acetamide
TMFA	Trimethylsilyl-trifluoroacetamide
TFA	Trifluoroacetamide
TCD	Thermal Conductivity Detector
FID	Flame Ionization Detector
ECD	Electron Capture Detector
MS	Mass Spectrometry
EI	Electron Impact
CI	Chemical Impact
FD	Field Desorption
ESI	Electrospray Ionization
MALDI	Matrix Assisted Desorption/Ionization
PD	Plasma Desorption
FAB	Fast Atom Bombardment
R	Resolution
SIM	Selected Ion Monitoring
GC-MS	Gas Chromatography-Mass Spectrometry

LOD	Limit of Detection
LOQ	Limit of Quatification

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. McMurry, J. (2015). Οργανική Χημεία, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
2. Kesselmeier, J., Staudt, M. (1998). Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 33, 23-88.
3. Ruppert, L., Becker, K.H. (1999). A product study of the OH radical-initiated oxidation of isoprene: formation of C5-unsaturated diols. *Atmospheric Environment*, 34, 1529-1542.
4. Flores, R.M. (2009). Identification of biogenic oxygenated compounds: monoterpenes and sesquiterpenes case study.
5. Symeonidis, P., Poupkou, A., Gkantou, A., Melas, D., Yay, O.D., Pouspourika, E., Balis, D. (2008). Development of a computational system for estimating biogenic NMVOCs emissions based on GIS technology. *Atmospheric Environment*, 42, 1777-1789.
6. Καραθανάσης, Σ. (2007). Ατμοσφαιρική ρύπανση, φωτοχημικά μοντέλα ποιότητας του αέρα. Εκδόσεις Τζιόλα.
7. Korppmann, R. (2007). Volatile organic compounds in the atmosphere. Blackwell Publishing.
8. Λαζαρίδης, Μ. (2010). Ατμοσφαιρική Ρύπανση με στοιχεία Μετεωρολογίας, 2η Έκδοση. Εκδόσεις Τζιόλα.
9. Βαρώτσος, Κ. (2011). Ειδικά Κεφάλαια Ατμοσφαιρικής Φυσικής και Χημείας, Εφαρμογές στο Κλιματικό Σύστημα. Εκδόσεις Συμμετρία.
10. Αφζαλή, Σ. (2012). Μετρήσεις συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους στην περιοχή της Αθήνας. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
11. Αφζαλή, Σ. (2012). Μετρήσεις συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους στην περιοχή της Αθήνας. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
12. Harrison, R.M., Deacon, A.R., Jones, M.R. (1997). Sources and processes affecting concentrations of PM10 and PM2.5 particulate matter in Birmingham (U.K.). *Atmospheric Environment*, 31(24), 4103-4117.
13. Αμπατζόγλου, Δ. (2009). Αξιολόγηση της προέλευσης των αιωρούμενων σωματιδίων PM10 και PM2.5 στην ατμόσφαιρα της Αθήνας. ΕΚΠΑ Π.Μ.Σ.
14. <https://www.airnow.gov/index.cfm?action=aqibasics.particle> (τελευταία επίσκεψη, Αύγουστος 2016).

15. Putauda, J.P., Raesa, F., Dingenena, R., Brüggemann, E., Facchini, M.C., Decesari, S., Fuzzi, S., Gherigd, R., Hüglin, C., Laj, P., Lorbeer, G., Maenhaut, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Queroli, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindler, G., Brüskj, H., Tørseth, K., Wiedensohler, A. (2004). A European aerosol phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 28, 2579-2595.
16. Λιανού, Μ.Κ. (2010). Μελέτη της προσωπικής έκθεσης από αιωρούμενα σωματίδια των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους και των πηγών τους σε εσωτερικούς χώρους κατοικιών. Πολυτεχνείο Κρήτης Δ.Τ.
17. Καραθανάσης, Σ. (2007). Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Φωτοχημικά Μοντέλα Ποιότητας του Αέρα. Εκδόσεις Τζιόλα.
18. Σαχινίδης, Σ., Ζεμπεκάκης, Π., Κεμετζή, Α. Ο ρόλος των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας και του όζοντος στη διαμόρφωση του κλίματος. Οι επιπτώσεις τους στην υγεία του ανθρώπου. Εκδόσεις VIVAPHARM.
19. Voiland, A. (2010). *Aerosols: Tiny Particles, Big Impact*. Earth Observatory.
20. <http://beyond-isprex.gr> (τελευταία επίσκεψη, Αύγουστος 2016).
21. Μολογούση, Α. (2013). Ανάπτυξη και επικύρωση μεθόδου προσδιορισμού δευτερογενών βιογενών ρύπων με χρήση GC-MS. ΕΚΠΑ Δ.Π.Μ.Σ.
22. Sardar, S.B., Fine, P.M., Sioutas, C. (2005). Seasonal and spatial variability of the size-resolved chemical composition of particulate matter (PM<sub>10</sub>) in the Los Angeles Basin. *Journal of Geophysical Research*, 110, D07S08.
23. Vallero, D.A. (2008). *Fundamentals of air pollution*. Fourth Edition AP Publications.
24. Kondrotsev, K.Y., Ivlev, L.S., Vladimir, V.F., Varotsos, C.A. (2006). *Atmospheric Aerosol Properties, Formation, Processes and Impacts*. Praxis Publishing.
25. Andreae, M.O. (2007). Aerosols before Pollution. *Atmosphere*, 315, 50-51.
26. Wallace, J.M., Hobbs, P.V. (2006). *Atmosphere Science an introductory survey*. Academic Press Publications.
27. Ruppert, L., Becker, K.H. (2000). A product study of the OH radical-initiated oxidation of isoprene: formation of C<sub>5</sub>-unsaturated diols. *Atmospheric Environment*, 34, 1529-1542.
28. Zhang, H., Rattanavaraha, W., Zhou, Y., Bapat, J., Rosen, E.P., Sexton, K.S., Kamens, R.M. (2011). A new gas-phase condensed mechanism of isoprene-NO<sub>x</sub> photooxidation. *Atmospheric Environment*, 45, 4507-4521.
29. Paulson, S.E., Seinfeld, J.H. (1992). Development and evaluation of a photooxidation mechanism for isoprene. *Journal of Geophysical Research*, 97, 20703-20715.

30. Larsen, B.R., Bella, D.D., Glasius, M., Winterhalter, R., Jensen, N.R., Hjorth, J. (2000). Gas-Phase OH Oxidation of Monoterpenes: Gaseous and Particulate Products. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 38, 231-276.
31. Calogirou, A., Larsen, B.R., Kotsias, D. (1998). Gas-phase terpene oxidation products: a review. *Atmospheric Environment*, 33, 1423-1439.
32. Yu, J., Cocker III, D.R., Griffin, R.J., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. (1999). Gas-Phase Ozone Oxidation of Monoterpenes: Gaseous and Particulate, 34, 207-258.
33. Kowalewski, K., Gierczak, T. (2011). Multistep derivatization method for the determination of multifunctional oxidation products from the reaction of  $\alpha$ -pinene with ozone. *Journal of Chromatography A*, 1218, 7264-7274.
34. Jaoui, M., Sexton, K.G., Kamens, R.M. (2004). Reaction of  $\alpha$ -cedrene with ozone: mechanism, gas and particulate products distribution. *Atmospheric Environment*, 38, 2709-2725.
35. <http://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/migrationresource4/Derivatization%20Rgts%20brochure.pdf> (τελευταία επίσκεψη, Ιούλιος 2016).
36. <http://www.sigmaaldrich.com/Graphics/Supelco/objects/4800/4747.pdf> (τελευταία επίσκεψη, Ιούλιος 2016).
37. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (2002). Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης. Εκδόσεις Κωσταράκης.
38. McNair, H.M., Miller, J.M. (2009). *Basic Gas Chromatography*. 2nd Edition John Wiley and Sons.
39. Hoffmann, E., Stroobant, V. (2007). *Mass Spectrometry*. 3rd Edition John Wiley and Sons.
40. Jennings, W., Mittlefehdt, E., Stremple, P. (1997). *Analytical Gas Chromatography*. 2nd Edition Academic Press.
41. Fowles, I.A. (1995). *Gas Chromatography*. 2nd Edition John Wiley and Sons, 1, 8-15.
42. Blau, K., Halket, J. (1993). *Handbook of Derivatives for Chromatography*. 2nd Edition John Wiley and Sons.
43. Cazes, J. (2001). *Encyclopedia of Chromatography*. Marcel Dekker America.
44. HP6890 Series Gas Chromatography. Operating Manual, General Information.
45. [http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Analytical\\_Chemistry/Instrumental\\_Analysis/Chromatography/Gas\\_Chromatography](http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Chromatography/Gas_Chromatography) (τελευταία επίσκεψη, Ιούνιος 2016).
46. Σίσκος, Π.Α., Νικολέλης, Δ.Π.(1991). Αναλυτικές μέθοδοι διαχωρισμού. ΕΚΠΑ.
47. Χατζηϊωάννου, Θ.Π., Κουππάρης, Μ.Α. (2000). Ενόργανη Ανάλυση. ΕΚΠΑ
48. Smith, R.M. (2004). *Understanding Mass Spectra*. 2nd Edition John Wiley and Sons.

49. Koppmann, R. (2007). Volatile organic compounds in the atmosphere. Blackwell Publishing.
50. Fearson, M., Davis R. (1987). Analytical Chemistry by Open Learning. Mass Spectrometry.
51. Kitson, F.G., Larsen, B.S., McEwen, C.N. (1996). Gas Chromatography and Mass Spectrometry. Academic Press.
52. Fu, P., Kawamura, K., Chen, J., Barrie, L.A. (2009). Isoprene, monoterpene, and sesquiterpene oxidation products in the high arctic aerosols during late winter to early summer. *Environmental Science*, 43, 4022-4028.
53. Fu, P., Kawamura, K., Okuzawa, K., Aggarwal, S.G., Wang, G., Kanaya, Y., Wang, Z. (2008). Organic molecular compositions and temporal variations of summertime mountain aerosols over Mt. Tai, North China Plain, *Journal of Geophysical Research*, 113, 19107.