



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»  
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ « ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ »**

**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

**Ανάπτυξη και επικύρωση μεθόδου προσδιορισμού  
βιογενών οργανικών ρύπων**

**ΘΑΝΑΣΟΥΛΑ ΙΩΑΝΝΑ  
ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ**

**ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2019**





**ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ**

Ανάπτυξη και επικύρωση μεθόδου προσδιορισμού βιογενών οργανικών  
ρύπων

ΘΑΝΑΣΟΥΛΑ ΙΩΑΝΝΑ

**A.M.:** 11603

**ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:**

**Μπακέας Ευάγγελος**, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

**Μπακέας Ευάγγελος**, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

**Οικονόμου Αναστάσιος**, Καθηγητής ΕΚΠΑ

**Κόκκινος Χρήστος**, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 22/02/2019



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή, αναπτύχθηκε και επικυρώθηκε μία μέθοδος αεριοχρωματογραφίας συζευγμένη με φασματοόμετρο μαζών για τον προσδιορισμό δευτερογενώς παραγόμενων οργανικών ρύπων και την κατανομή τους μεταξύ σωματιδίων PM<sub>10</sub> και PM<sub>2.5</sub>.

Η δειγματοληψία των PM<sub>10</sub> και PM<sub>2.5</sub> πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φίλτρων υαλονημάτων σε δειγματολήπτη μεγάλου όγκου. Η προκατεργασία των φίλτρων για την παραλαβή των δευτερογενών ρύπων περιλαμβάνει εκχύλιση με διχλωρομεθάνιο/μεθανόλη σε υπέρηχους, συμπύκνωση σε περιστροφικό εξατμιστήρα και συμπύκνωση σε ρεύμα αζώτου τελικά. Εξαιτίας των πολικών ομάδων που βρίσκονται στις οξειδωμένες μορφές κρίνεται επιτακτική η ανάγκη παραγωγοποίησης. Γι αυτό το λόγο, δοκιμάστηκαν δύο διαφορετικές πορείες παραγωγοποίησης σε πολλαπλά στάδια οι οποίες είχαν διαφοροποίηση στο δεύτερο στάδιο. Κατά την πρώτη μέθοδο στο δεύτερο στάδιο προστίθεται TMSD και MeOH ενώ κατά την δεύτερη προστίθεται BF<sub>3</sub> / MeOH. Η μέθοδος με την καλύτερη απόκριση και την καλύτερη ποιότητα χρωματογραφημάτων ήταν η πρώτη μέθοδος. Για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών παραγωγοποίησης πραγματοποιήθηκαν δοκιμές σε συγκεκριμένες παραμέτρους. Τέλος, ακολουθεί αεριοχρωματογραφικός προσδιορισμός.

Η επικύρωση της μεθόδου έγινε μέσω εξέτασης χαρακτηριστικών ποιότητας όπως η ειδικότητα, η γραμμικότητα, η πιστότητα, οι ανακτήσεις και τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης. Η μέθοδος παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα (ανακτήσεις από 41 έως 118%). Η απόκριση του ανιχνευτή ήταν γραμμική στην περιοχή 0,5 έως 10 µg/mL.

Τέλος, η μέθοδος εφαρμόστηκε με επιτυχία σε πραγματικά δείγματα από περιοχές της Κύπρου.

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Αναλυτική Χημεία- Περιβαλλοντική Ανάλυση

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** Δευτερογενές Οργανικό Αερόλυμα, επικύρωση, βελτιστοποίηση, αεριοχρωματογραφική ανάλυση, φασματομετρία μάζας.

## ABSTRACT

In this MSc Thesis, a GC-MS method was developed and validated for the determination of secondary organic compounds and their distribution between PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particles.

PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> sampling was conducted using glass fiber filters with a large volume sampler. The filter pretreatment for the isolation of the secondary organic compounds involves extraction with dichloromethane / methanol via ultrasonic waves, concentration on a rotary evaporator and concentration in a nitrogen stream finally. Due to the polar groups in the oxidized forms, the need for derivatization is imperative. For this reason, two different multistep derivatization methods were tested and the differentiation between them was in the second step. First method's, second step was adding TMSD and MEOH while second method's second step was adding BF<sub>3</sub> / MeOH. The method with the best response and better quality of chromatograms was the first method. Additionally in finding optimal derivatization conditions, tests were performed on specific parameters. Finally, a gas chromatographic determination follows.

The validation of the method was performed through the examination of quality characteristics such as specificity, linearity, precision, recoveries and detection and quantification limits. The method showed satisfactory results (recoveries from 41 to 118%). The detector response was linear in the range of 0.5 to 10 µg / mL.

Eventually, the method has been successfully applied to real samples from areas of Cyprus.

**SUBJECT AREA:** Analytical Chemistry- Environmental Analysis

**KEYWORDS:** biogenic, SOA, optimization, validation, gas-chromatography, mass spectrometry





*Αφιερώνεται στους γονείς μου,  
Άγγελο και Δήμητρα*

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα ερευνητική εργασία εκπονήθηκε στο πλαίσιο του μεταπτυχιακού προγράμματος ειδίκευσης με τίτλο «Αναλυτική Χημεία», υπό την επίβλεψη του αναπληρωτή καθηγητή Περιβαλλοντικής Ανάλυσης, Ευάγγελου Μπακέα, ο οποίος διαμόρφωσε το αντικείμενο της εργασίας σύμφωνα με τα ειδικά μου ενδιαφέροντα.

Πρωτίστως, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Ευάγγελο Μπακέα, για την καθοδήγηση και την συμπαράσταση που μου παρείχε καθ' όλη την διάρκεια της εκπόνησης της παρούσας εργασίας, καθώς και για την εμπιστοσύνη που επέδειξε στο πρόσωπό μου.

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τους υποψήφιους διδάκτορες χημείας, Κουκουλάκη Κωνσταντίνο, Κανελλόπουλο Γιώργο και Χρυσοχού Ειρήνη για την αμέριστη βοήθεια και καθοδήγηση που μου παρείχαν καθ' όλη τη διάρκεια της παραμονής μου στο εργαστήριο. Ακόμη ένα μεγάλο και θερμό ευχαριστώ στην μεταπτυχιακό και καλή μου φίλη Ελευθερία Μαραβέλια για την ηθική υποστήριξη και την πολύτιμη βοήθεια στην κοινή μας πορεία.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω και να αφιερώσω αυτήν την εργασία στους γονείς μου για την συμπαράσταση, την κατανόηση, την υπομονή και την πολύτιμη βοήθειά τους. Θα ήθελα να τους ευχαριστήσω επίσης, για όλες τις θυσίες που έχουν κάνει ώστε να μου παράσχουν τη δυνατότητα να ασχοληθώ απερίσπαστη με τις σπουδές μου.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ .....</b>	<b>21</b>
1.1 Εισαγωγή .....	21
1.2 Διαχωρισμός Αιωρούμενων Σωματιδίων .....	22
1.3 Πηγές εκπομπής των αιωρούμενων σωματιδίων και μηχανισμοί σχηματισμού τους. 25	
1.3.2 Πυρηνογένεση.....	26
1.4 Μηχανισμοί απομάκρυνσης των αιωρούμενων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα 27	
1.4.1 Καθίζηση .....	27
1.4.2 Ξηρή εναπόθεση.....	27
1.4.3 Υγρή εναπόθεση .....	28
1.5 Χημική σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων .....	28
1.6 Σωματίδια PM <sub>2,5</sub> και PM <sub>10</sub> .....	28
1.7 Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων .....	30
1.7.1 Επιδράσεις στην ορατότητα .....	30
1.7.2 Επιδράσεις στο κλίμα .....	31
1.7.3 Επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία.....	32
<b>2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΧΗΜΕΙΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΟΣ .....</b>	<b>36</b>
2.1 Επίδραση του αερολύματος στην χημεία της ατμόσφαιρας .....	36
2.2 Σύσταση αερολυμάτων .....	37
2.3 Απομάκρυνση των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων από την τροπόσφαιρα.....	37
2.3.1 Παρουσία O <sub>3</sub> στην τροπόσφαιρα .....	38
2.3.2 Σχηματισμός ριζών υδροξυλίου (•OH) στην τροπόσφαιρα .....	39
2.3.3 Σχηματισμός νιτρικών ριζών (•NO <sub>3</sub> ) στην τροπόσφαιρα .....	39
2.4 Σχηματισμός δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων .....	40

2.5	Επίδραση του όζοντος στον σχηματισμό του αερολύματος .....	42
2.6	Δευτερογενή Οργανικά Αερολύματα- Ενώσεις .....	43
2.7	Χρόνοι ζωής βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων .....	50
2.8	Ενδεικτικές αντιδράσεις σχηματισμού κύριων δευτερογενών ρύπων .....	53
2.8.1	Οζονόλυση .....	54
2.8.2	Οξειδωση από NO <sub>3</sub> .....	56
2.8.3	Οξειδωση από •OH .....	57
<b>3.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ</b>	
	<b>SOA 59</b>	
3.1	Εισαγωγή .....	59
3.2	Παραγωγοποίηση .....	59
3.3	Παραγωγοποίηση ενός σταδίου ή περισσότερων σταδίων .....	60
3.3.1	Παραγωγοποίηση ενός σταδίου .....	60
3.3.2	Παραγωγοποίηση πολλαπλών σταδίων .....	61
<b>4.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ .....</b>	<b>63</b>
4.1	Εισαγωγή .....	63
4.2	Φασματομέτρο Μαζών .....	63
4.3	Σύζευξη αεριοχρωματογράφου και φασματομέτρου μαζών .....	65
<b>5.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ .....</b>	<b>68</b>
5.1	Αναλυτική μεθοδολογία και μελετούμενες ενώσεις .....	68
5.2	Δοκιμές για τον προσδιορισμό της πειραματικής πορείας .....	70
5.2.1	Παραγωγοποίηση σε πολλαπλά στάδια .....	70
5.3	Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών .....	72
5.4	Βελτιστοποίηση Μεθόδου .....	72
<b>6.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ , ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ .....</b>	<b>75</b>
6.1	Οργανολογία .....	75
6.2	Αντιδραστήρια .....	76

6.3	Υπολογισμοί.....	77
<b>7.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΑ, ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΣΗ .....</b>	<b>80</b>
7.1	Δειγματοληψία.....	80
7.1.1	Κατεργασία φίλτρων υαλονημάτων πριν τη δειγματοληψία .....	80
7.1.2	Μέθοδος Δειγματοληψίας .....	80
7.1.3	Συντήρηση δειγμάτων.....	81
7.2	Κατεργασία δειγμάτων.....	81
7.2.1	Σχολιασμός πορείας κατεργασίας .....	82
7.3	Χρωματογραφική Ανάλυση.....	82
<b>8.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΕΠΑΛΗΘΕΥΣΗ / ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ .....</b>	<b>84</b>
8.1	Γενικά .....	84
8.2	Επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα των χρόνων ανάσχεσης .....	85
8.3	Καμπύλες Βαθμονόμησης .....	91
8.4	Ειδικότητα της μεθόδου .....	100
8.5	Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης.....	100
8.5.1	Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης του οργάνου. ....	100
8.5.2	Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου .....	102
8.6	Υπολογισμός των ανακτήσεων απο το φίλτρο υαλονημάτων .....	103
<b>9.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ .....</b>	<b>107</b>
9.1	Εισαγωγή .....	107
9.2	Δεδομένα δειγματοληψίας .....	107
9.3	Συγκεντρώσεις δευτερογενών βιογενών ρύπων στα δείγματα. ....	109
<b>10.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>115</b>
	<b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ .....</b>	<b>116</b>
<b>11</b>	<b>ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....</b>	<b>117</b>
<b>12</b>	<b>ΑΝΑΦΟΡΕΣ .....</b>	<b>118</b>





## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Μέγεθος χονδρόκοκκων και λεπτόκοκκων σωματιδίων. ....	23
Εικόνα 2:Τυπική κατανομή αριθμού και όγκου των αιωρούμενων σωματιδίων συναρτήσει της διαμέτρου τους. ....	25
Εικόνα 3: Ορατότητα σε μέρες με (δεξιά) και χωρίς (αριστερά) υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων. ....	31
Εικόνα 4:Τυπική κατανομή αριθμού και όγκου των αιωρούμενων σωματιδίων συναρτήσει της διαμέτρου τους.....	31
Εικόνα 5: Προσβολή αναπνευστικού συστήματος απο τα αιωρούμενα σωματίδια ανάλογα με το μεγεθός τους.....	33
Εικόνα 6: Δευτερογενή Οργανικά Αερολύματα – Υπάρχουν περισσότερες από 500 αντιδράσεις σχηματισμού πρόδρομων μορίων SOA, όζοντος και άλλων ρυπαντών. ....	41
Εικόνα 7: Πορεία σχηματισμού δευτερογενούς οργανικού αερολύματος.....	41
Εικόνα 8:Επίδραση της συγκέντρωσης του όζοντος στο μέγεθος των σωματιδίων <sup>20</sup> ....	42
Εικόνα 9 : Αντίδραση της ρίζας υδροξυλίου με τον διπλό δεσμό ενός τερπενίου .....	43
Εικόνα 10: Μηχανισμός οζονόλυσης του α-πινενίου <sup>33</sup> .....	54
Εικόνα 11: Σχηματισμός πινικού οξέος από την οζονόλυση του β-πινενίου <sup>33</sup> . ....	55
Εικόνα 12: Οζονόλυση β-πινενίου / Μηχανισμός αντίδρασης που οδηγεί στον σχηματισμό της νοπινόνης <sup>33</sup> . ....	55
Εικόνα 13: Μηχανισμοί αντιδράσεως οξειδωσης του α-πινενίου απο NO <sub>3</sub> / Σχηματισμός εποξειδίου του πινανίου και πινοναλδεΐδης <sup>33</sup> .....	56
Εικόνα 14: Οξειδωση του α-πινενίου από •OH / Σχηματισμός πινοναλδεΐδης <sup>33</sup> .....	57
Εικόνα 15: Μηχανισμοί αντιδράσεως οξειδωσης του ισοπρενίου απο •OH <sup>33</sup> . ....	58
Εικόνα 16: Παραγωγοποίηση ενός σταδίου με BSTFA.....	60
Εικόνα 17: Παραγωγοποίηση ενός σταδίου του πινονικού οξέος με BSTFA.....	61
Εικόνα 18: Παραγωγοποίηση ενός σταδίου της μεθυλερυθριτόλης με BSTFA.....	61
Εικόνα 19: Φασματομέτρο μαζών. Σχηματική αναπαράσταση της εισαγωγής του δείγματος, της περιοχής ιονισμού, επιτάχυνση και διαχωρισμός των θραυσμάτων. ....	63



Εικόνα 20: Σχηματικό διάγραμμα τετραπολικού μαγνητικού αναλυτή. ....	64
Εικόνα 21: Διασύνδεση του αεριοχρωματογράφου με τον αναλυτή μαζών. ....	66
Εικόνα 22: Αντιδράσεις που εμφανίζονται στις Μεθόδους 1 και 2. ....	71
Εικόνα 23: Δειγματοληπτής μεγάλου όγκου . ....	81
Εικόνα 24: Χρωματογράφημα μίγματος των διαθέσιμων προτύπων ουσιών σε συγκέντρωση 5 µg/mL.....	91
Εικόνα 25 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του ηλεκτρικού οξέος. ...	92
Εικόνα 26: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του γλουταρικού οξέος. .	92
Εικόνα 27: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του αδιπικού οξέος. ....	93
Εικόνα 28: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του πιμελικού οξέος.....	93
Εικόνα 29: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του σουμπερικού οξέος.	94
Εικόνα 30 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του πινικού οξέος.....	94
Εικόνα 31 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του φθαλικού οξέος. ....	95
Εικόνα 32 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του cis-πινονικού οξέος. .....	95
Εικόνα 33: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του ισοφθαλικού οξέος.	96
Εικόνα 34: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του αζελαϊκού οξέος. ....	96
Εικόνα 35: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση της μεσοερυθριτόλης. ....	97
Εικόνα 36: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του σεβακικού οξέος.....	97
Εικόνα 37: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του τριμελλιτικού οξέος.	98
Εικόνα 38: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του παλμιτικού οξέος. ...	98
Εικόνα 39: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του επταδεκανοϊκού οξέος. ....	99
Εικόνα 40: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του στεαρικού οξέος. ....	99
Εικόνα 41: Χρωματογράφημα λευκού δείγματος και δείγματος σε επικάλυψη. ....	100



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Εκτιμήσεις επιδράσεων στην υγεία ημερήσιας μέσης σωματιδιακής ρύπανσης.....	35
Πίνακας 2: SOA - Προϊόντα οζονόλυσης ισοπρενίου .....	44
Πίνακας 3: SOA - Προϊόντα οξειδωσης τολουολίου απο NO <sub>3</sub> .....	46
Πίνακας 4: SOA - Προϊόντα οξειδωσης α-πινενίου (μονοτερπένια) από ρίζες OH .....	47
Πίνακας 5: SOA - Προϊόντα οζονόλυσης α-πινενίου.....	48
Πίνακας 6: SOA - Προϊόντα οζονόλυσης καρυφυλλενίου (σεσκιτερπένια).....	49
Πίνακας 7: SOA - Προϊόντα οξειδωσης της 2-μέθυλο-3-βουτέν-2-όλης απο ρίζες OH.....	50
Πίνακας 8: Χρόνοι Ζωής Βιογενών Πτητικών Οργανικών Ενώσεων .....	51
Πίνακας 9: Κύρια ιόντα μελετώμενων ενώσεων <sup>19</sup> .....	69
Πίνακας 10: Αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών των Μεθόδων 1 και 2. ....	72
Πίνακας 11: Αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών χρόνου θέρμανσης σε υδατόλουτρο κατά το πρώτο στάδιο της μεθόδου. ....	74
Πίνακας 12: Αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών χρόνου αντίδρασης κατά το τρίτο στάδιο της μεθόδου.....	74
Πίνακας 13: Συνθήκες Λειτουργίας αεριοχρωματογραφικού συστήματος.....	83
Πίνακας 14: Θερμοκρασιακό Πρόγραμμα.....	83
Πίνακας 15: Μέση τιμή των χρόνων ανάσχεσης (t <sub>R</sub> ), τυπική απόκλιση (SD) και η σχετική τυπική απόκλιση αυτών (%RSD) του μίγματος των SOA από πρότυπα διαλύματά τους κατά τη διάρκεια μιας ημέρας (N=6). ....	85
Πίνακας 16: Μέση τιμή των χρόνων ανάσχεσης (t <sub>R</sub> ), τυπική απόκλιση (SD) και η σχετική τυπική απόκλιση αυτών (%RSD) του μίγματος των SOA απο πρότυπα διαλύματά τους από ημέρα σε ημέρα (N=6). ....	87
Πίνακας 17: Μέση τιμή των εμβαδών, τυπική απόκλιση (SD) και η σχετική τυπική απόκλιση αυτών (%RSD) του μίγματος των SOA απο πρότυπα διαλύματά τους κατά τη διάρκεια μιας ημέρας (N=6). ....	88
Πίνακας 18: Μέση τιμή των εμβαδών, τυπική απόκλιση (SD) και η σχετική τυπική απόκλιση αυτών (%RSD) του μίγματος των SOA απο πρότυπα διαλύματά τους από ημέρα σε ημέρα (N=6).....	89
Πίνακας 19: LOD και LOQ του οργάνου.....	101
Πίνακας 20: LOD και LOQ της μεθόδου. ....	102
Πίνακας 21: % Μέση Ανάκτηση για C = 1 μg mL <sup>-1</sup> και C = 5 μg mL <sup>-1</sup> σε φίλτρα PM <sub>2,5</sub> .....	104
Πίνακας 22: % Μέση Ανάκτηση για C = 1 μg mL <sup>-1</sup> και C = 5 μg mL <sup>-1</sup> σε φίλτρα PM <sub>10</sub> .....	105
Πίνακας 23: Πίνακας δειγματοληψίας σε φίλτρα PM <sub>10</sub> . ....	107

Πίνακας 24: Πίνακας δειγματοληψίας σε φίλτρα $PM_{2,5}$ .....	108
Πίνακας 25: Πίνακας με τις ουσίες που βρέθηκαν στα δείγματα παραγωγοποιημένες. ....	109
Πίνακας 26: Αποτελέσματα για κάθε αναλύτη στις διαφορετικές περιοχές δειγματοληψίας .....	112
Πίνακας 27: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων ...	116

# 1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

### 1.1 Εισαγωγή

Ως αιωρούμενα σωματίδια (Particulate Matter, PM) χαρακτηρίζονται κολλοειδή συστήματα στερεής ή υγρής σωματιδιακής ύλης τα οποία αιωρούνται για κάποιο χρονικό διάστημα σε ένα αέριο μέσο. Θεωρώντας τα σφαιρικά, η διάμετρός τους πρέπει να είναι μεταξύ 0,001 και 100 μm, για να υπάρχει η δυνατότητα παραμονής τους στην ατμόσφαιρα. Ενδιαφέρον έχει ο διαχωρισμός τους με βάση την διαμετρό τους όπου μικρότερα σωματίδια, διαμέτρου μέχρι 0,1 μm, ονομάζονται σωματίδια της περιοχής Aitken ή λεπτά σωματίδια, ενώ αυτά με διάμετρο μεγαλύτερη από 10 μm ορίζονται ως αδρά σωματίδια (coarse)<sup>1</sup>.

Τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν την δυνατότητα να εκπέμπονται απευθείας από τις πηγές τους στην ατμόσφαιρα και ονομάζονται πρωτογενή, ή δημιουργούνται στην ατμόσφαιρα με διαδικασίες μετατροπής αερίων σε σωματίδια και ονομάζονται δευτερογενή.

Ανάλογα με τα διαφορετικά χαρακτηριστικά των αιωρούμενων σωματιδίων, μπορούν και να αποδοθούν και διαφορετικές ονομασίες<sup>1,2</sup>:

- Αεροζόλ ή αερόλυμα (Aerosol): Σωματίδια διεσπαρμένα σε αέριο
- Ομίχλη (Fog): Ορατά σωματίδια διεσπαρμένου υγρού, συνήθως νερού, κοντά στο έδαφος. Είναι φυσικό φαινόμενο και η εκδήλωση του εξαρτάται από τα μετεωρολογικά φαινόμενα.
- Σκόνες (Dusts): Αιωρήματα στερεών σωματιδίων προερχόμενα από μηχανικές διεργασίες.
- Αχλή (Haze): Σωματίδια τα οποία μειώνουν την ορατότητα και μπορεί να αποτελούνται από σταγονίδια νερού, ρύπους και σκόνη.
- Σωματίδιο (Particle): Το σωματίδιο μπορεί να είναι υγρό ή στερεό και αποτελείται από μεγάλο αριθμό μορίων τα οποία συγκρατούνται με

διαμοριακές δυνάμεις. Ένα σωματίδιο μπορεί να αποτελείται από περισσότερα του ενός σωματίδια, τα οποία είναι ενωμένα και συμπεριφέρονται ως ένα σωματίδιο.

- Αιθαλομίχλη (Smog): Όρος που προκύπτει από τον καπνό (smoke) και από την ομίχλη (fog) και χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις εκτεταμένης σωματιδιακής ρύπανσης.
- Αιθάλη (Soot): Συσσωμάτωμα σωματιδίων άνθρακα, σχηματιζόμενα λόγω ατελούς καύσης υλικών που περιέχουν άνθρακα.
- Βιοαερόλυμα (Bioaerosol): Σωματίδια βιολογικής προέλευσης όπως γύρη, ιοί, βακτήρια και θραύσματα αυτών.
- Σύννεφο (Cloud): Ένα υψηλής πυκνότητας αιώρημα σωματιδίων στον αέρα με αυστηρά καθορισμένα όρια.
- Νανοσωματίδιο (Nanoparticle): Ένα σωματίδιο με μέγεθος 1-100 nm.

Υπάρχουν επίσης κάποιοι όροι που περιγράφουν το σχήμα και την προέλευση των σωματιδίων σε ένα αερόλυμα:

- Συσσωμάτωμα (Aggregate): Ένα ετερογενές σωματίδιο του οποίου τα συστατικά συγκρατούνται ισχυρά.
- Σύμπλεγμα (Agglomerate): Ένα σύμπλεγμα σωματιδίων που συγκρατούνται μεταξύ τους ασθενώς λόγω δυνάμεων van der Waals.
- Πρωτογενή σωματίδια (primary particles): Σωματίδια που εκπέμπονται κατευθείαν από την πηγή σχηματισμού τους στον αέρα.
- Δευτερογενή σωματίδια (secondary particles): Σωματίδια που δεν εκπέμπονται πρωτογενώς αλλά σχηματίζονται στον αέρα.

## 1.2 Διαχωρισμός Αιωρούμενων Σωματιδίων

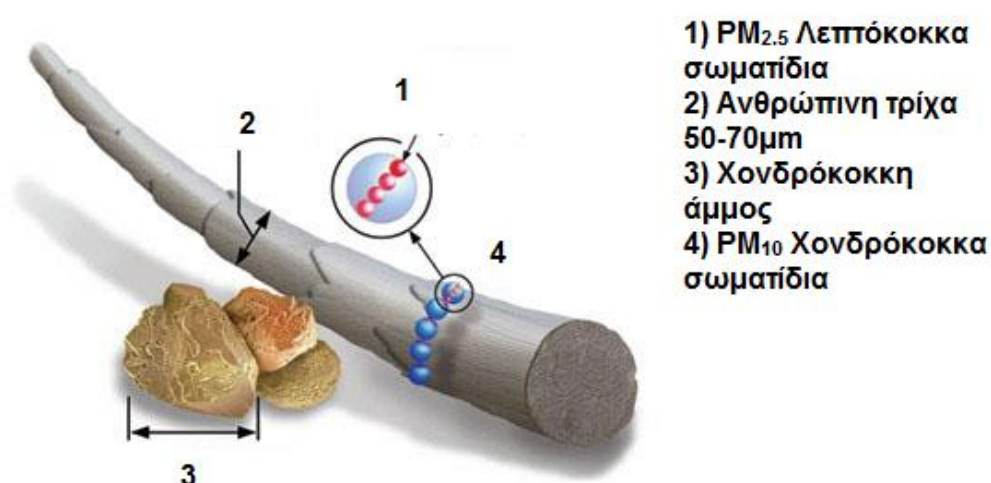
Ο όρος αιωρούμενα σωματίδια δεν αποτελεί έναν ενιαίο ρύπο αλλά αναφέρεται συνήθως σε ένα μείγμα σωματιδίων και αέρα. Μέτρο της προσροφητικής ικανότητας των σωματιδίων αποτελεί η ειδική επιφάνεια τους η οποία αυξάνει όσο μειώνεται η διάμετρος των σωματιδίων το οποίο

συμφωνεί με τις τελευταία δημοσιευμένες έρευνες όπου τα πιο επικίνδυνα για την ανθρώπινη υγεία σωματίδια είναι αυτά με την μικρότερη διάμετρο.

Αρχικά, οι μετρήσεις αιωρούμενων σωματιδίων αναφερόταν στα ολικά αιωρούμενα σωματίδια (Total Suspended Particulates, TSP), δίχως να διαφοροποιούνται ανάλογα με το μεγεθός τους. Ωστόσο λόγω της ανάπτυξης της τεχνολογίας επήλθε εξέλιξη αυτής της προσέγγισης αφού ανακαλύφθηκε πως ανάλογα με τη διάμετρο τους τα σωματίδια έχουν διαφορετικές επιπτώσεις.

Το πρωταρχικό μέτρο TSP αντικαταστάθηκε με το  $PM_{10}$ , το οποίο αναφέρεται μόνο σε αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου μικρότερης ή ίσης των 10  $\mu m$ . Μελέτες που αφορούν στην μεταφορά και τον μετασχηματισμό των αιωρούμενων σωματιδίων προτείνουν τον ακόλουθο διαχωρισμό:

Αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου μεταξύ 2,5-10,0  $\mu m$ , χαρακτηρίζονται ως **χονδρόκοκκα σωματίδια**,  $PM_{2,5-10}$  ("coarse" particles) ενώ αιωρούμενα σωματίδια διαμέτρου μικρότερης των 2,5  $\mu m$  (<2,5  $\mu m$ ) αναφέρονται ως **λεπτόκοκκα σωματίδια**,  $PM_{2,5}$  ("fine" particles). Τα δυο κλάσματα σωματιδίων έχουν διαφορετικές πηγές, μετασχηματίζονται με διαφορετικό τρόπο, απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα με διαφορετικούς μηχανισμούς, έχουν διαφορετική χημική σύσταση, έχουν διαφορετικές οπτικές ιδιότητες και επικάθονται με διαφορετικό τρόπο στην ανθρώπινη αναπνευστική οδ

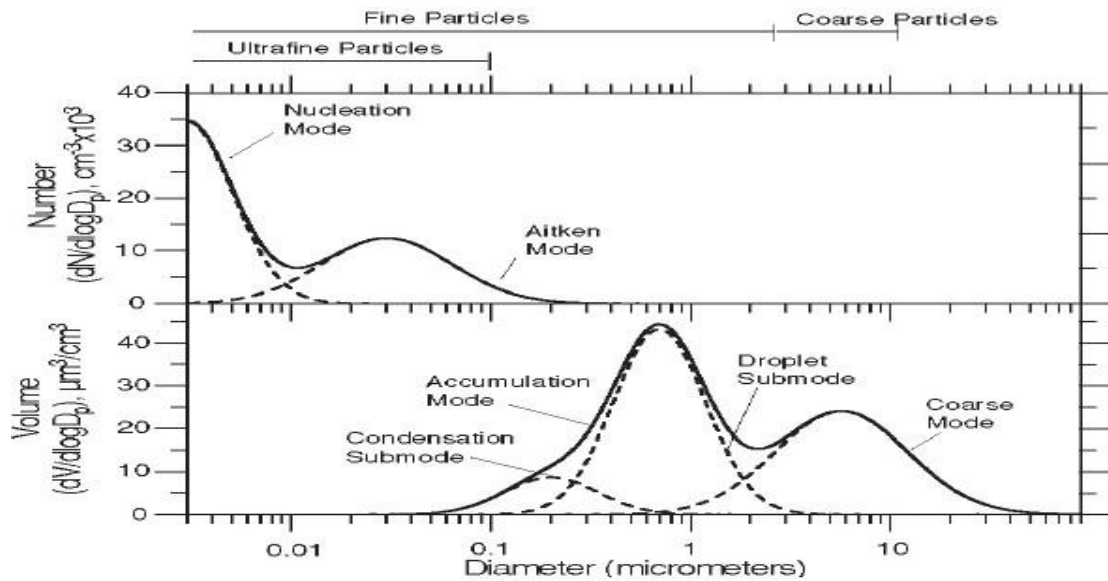


Εικόνα 1: Μέγεθος χονδρόκοκκων και λεπτόκοκκων σωματιδίων.

Τα λεπτόκοκκα σωματίδια χωρίζονται σε δύο κλάσματα: στο κλάσμα της περιοχής πυρηνογένεσης ή υποκατηγορία πυρήνων (nuclei mode) και στο κλάσμα της περιοχής συσσώρευσης (accumulation mode). Η περιοχή πυρηνογένεσης, η οποία κυμαίνεται από διάμετρο 0,01 έως 0,05 μm, περιλαμβάνει το μεγαλύτερο πλήθος σωματιδίων, αλλά λόγω του μικρού τους μεγέθους, μόνο μικρό ποσοστό της συνολικής μάζας τους. Τα σωματίδια της περιοχής αυτής σχηματίζονται από φωτοχημικές αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα, από διεργασίες καύσης, συμπύκνωση ατμών υψηλής θερμοκρασίας και από πυρηνογένεση ατμοσφαιρικών ειδών προς σχηματισμό νέων σωματιδίων. Μια σαφής ένδειξη ότι οι φωτοχημικές αντιδράσεις είναι σημαντικές για τον σχηματισμό του κλάσματος αυτού είναι η αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων τις πρώτες πρωινές ώρες. Επειδή έχουν μικρό χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων που ανήκουν σε αυτό το κλάσμα παρατηρούνται σημαντικά κοντά στις πηγές σχηματισμού τους. Η απομάκρυνση τους οφείλεται κυρίως στην συσσωμάτωση τους με μεγαλύτερα σωματίδια.

Το κλάσμα των πυρήνων χωρίζεται σε δύο κατηγορίες: την περιοχή πυρήνων Aitken και τα πολύ λεπτόκοκκα σωματίδια (ultra fine) ή πυρήνες σωματιδίων (nuclei mode ή very fine nuclei). Οι πυρήνες Aitken παρουσιάζουν μέγιστο στην κατανομή τους σε μέγεθος 0,04μm και προέρχονται από διεργασίες καύσης και ένα μέρος τους είναι δευτερογενές. Τα πολύ λεπτόκοκκα σωματίδια αποτελούν τα υπόλοιπα σωματίδια της κατηγορίας και των πυρήνων και παρουσιάζουν τοπικό μέγιστο στην κατανομή με βάση το πλήθος 15nm.





Εικόνα 2: Τυπική κατανομή αριθμού και όγκου των αιωρούμενων σωματιδίων συναρτήσει της διαμέτρου τους.

### 1.3 Πηγές εκπομπής των αιωρούμενων σωματιδίων και μηχανισμοί σχηματισμού τους.

Τα αιωρούμενα σωματίδια ανάλογα με τον τρόπο εκπομπής τους στο περιβάλλον, διαχωρίζονται σε πρωτογενώς εκπεμπόμενα (πρωτογενή) και δευτερογενώς παραγόμενα (δευτερογενή). Ο διαχωρισμός των αιωρούμενων σωματιδίων στις δύο αυτές κατηγορίες είναι αρκετά κρίσιμες, γιατί ανάλογα με το είδος τους έχουν διαφορετικό μέγεθος και ιδιότητες.

Τα πρωτογενή προέρχονται από μηχανικές διεργασίες και είναι συνήθως μεγάλου μεγέθους, ανήκουν δηλαδή στο χοντρόκοκκο κλάσμα. Τα πρωτογενή αιωρούμενα σωματίδια είναι δυνατόν να είναι είτε φυσικής προελεύσεως όπως η σκόνη εδάφους, το θαλάσσιο σπρέι, η ηφαιστιακή σκόνη και τα βιολογικά υλικά (π.χ. γύρη, ιοί κτλ), ή ανθρωπογενούς προέλευσης, όπως σκόνη από βιομηχανικές διεργασίες και κατασκευές, ενώ είναι δυνατόν να προέρχονται και από διεργασίες καύσης.

Τα δευτερογενή αιωρούμενα σωματίδια δεν εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα, αλλά σχηματίζονται σε αυτή είτε ως νέα σωματίδια, είτε με μετασχηματισμό ήδη υπαρχόντων σωματιδίων και είναι συνήθως μικρού

μεγέθους. Οι μηχανισμοί σχηματισμού δευτερογενών αιωρούμενων σωματιδίων είναι η συσσωμάτωση (coagulation) και η πυρηνογένεση (nucleation). Η πυρηνογένεση μπορεί να συμβεί με την παρουσία ή όχι ετερογενούς υλικού και διακρίνεται σε ομογενή και ετερογενή ή συμπύκνωση (condensation). Η διάκριση των αιωρούμενων σωματιδίων στις δύο αυτές κατηγορίες είναι αρκετά σημαντική, διότι ανάλογα με το μηχανισμό προέλευσης διαφέρουν τόσο ως προς το μέγεθος, όσο και ως προς τις ιδιότητές.

### **1.3.1 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.

### **1.3.2 Πυρηνογένεση**

Η πυρηνογένεση 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 πυρηνογένεση 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).

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

Η μεταφορά των ρύπων από την ατμόσφαιρα στο έδαφος ονομάζεται εναπόθεση που είναι μία φυσική διαδικασία απομάκρυνσης των ρύπων από την ατμόσφαιρα. Γενικά ξεχωρίζουμε τρεις διαφορετικούς τύπους εναπόθεσης: καθίζηση, ξηρή και υγρή εναπόθεση.

### **1.4.1 Καθίζηση**

Όταν δύο σωματίδια συγκρούονται μεταξύ τους στον αέρα τείνουν να συγκολληθούν εξαιτίας ελκτικών δυνάμεων, δημιουργώντας σταδιακά όλο και μεγαλύτερα σωματίδια τα οποία τελικά επικάθονται, λόγω μεγάλου μεγέθους βαρύτητας στη Γη.

### **1.4.2 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>4</sup>

### 1.4.3 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>4</sup>

### 1.5 Χημική σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων

Η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων διαφέρει ανάλογα με την πηγή εκπομπής τους και καθορίζεται από το είδος των διεργασιών και των μηχανισμών σχηματισμού. Λόγω της προελεύσεως τους από αέρια, αποτελούνται από ανόργανα ιόντα όπως: Θειικά ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), Νιτρικά ( $\text{NO}_3^-$ ), Ιόντα Αμμωνίου ( $\text{NH}_4^+$ ), Άνθρακα (C, όπως προκύπτει από καύση), οργανικά αερολύματα, μέταλλα και γενικότερα άλλα προϊόντα καύσεως. Επίσης είναι δυνατόν να περιέχουν αργιλοπυριτικά άλατα του Ασβεστίου, ιόντα Χλωρίου ( $\text{Cl}^-$ ), Νατρίου ( $\text{Na}^+$ ), Καλίου ( $\text{K}^+$ ), Μαγνησίου ( $\text{Mg}^+$ ), Ασβεστίου ( $\text{Ca}^+$ ), ίχνη μετάλλων (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Fe, Al, κ.α.) και οργανικές ουσίες.<sup>5</sup>

### 1.6 Σωματίδια $\text{PM}_{2.5}$ και $\text{PM}_{10}$

Το μέγεθος των σωματιδίων είναι συνήθως το χαρακτηριστικό εκείνο, το οποίο χρησιμοποιείται για να μπορέσει κανείς να περιγράψει τα αιωρούμενα σωματίδια (π.χ.  $\text{PM}_{10}$ ). Το μέγεθος δεν χρησιμοποιείται τυχαία, καθώς είναι

ένα ιδιαίτερα σημαντικό χαρακτηριστικό των αιωρούμενων σωματιδίων. Πολλές επιδράσεις που έχουν τα αιωρούμενα σωματίδια, όπως η επίδραση στο περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία, αλλά και ο χρόνος παραμονής τους στην ατμόσφαιρα, εξαρτώνται μερικά ή αποκλειστικά από το μέγεθος τους. Όπως αναφέρθηκε, τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να έχουν πολλά διαφορετικά σχήματα και μεγέθη. Αυτό δημιουργεί μεγάλο πρόβλημα όταν θέλουμε να δηλώσουμε το μέγεθος τους, καθώς είναι δύσκολο να ορίσεις το μέγεθος ενός σώματος με ακαθόριστο σχήμα. Για την επίλυση του προβλήματος αυτού χρησιμοποιείται η έννοια της ισοδύναμης διαμέτρου. Ως ισοδύναμη διάμετρο ορίζουμε τη διάμετρο ενός σφαιρικού σωματιδίου που έχει την ίδια τιμή μετρούμενης φυσικής ιδιότητας, με το ακαθόριστου σχήματος σωματίδιο. Για παράδειγμα όταν μετρούνται οι οπτικές ιδιότητες ενός σωματιδίου είναι δυνατόν να οριστεί η ισοδύναμη οπτική διάμετρος, η οποία είναι η διάμετρος ενός σφαιρικού σωματιδίου με ίδιες οπτικές ιδιότητες με το υπό εξέταση σωματίδιο.

Η συχνότερα χρησιμοποιούμενη ισοδύναμη διάμετρος είναι η αεροδυναμική διάμετρος. Η ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρος (ο όρος συνήθως παραλείπεται χάριν συντομίας)  $d_a$ , ορίζεται ως η διάμετρος σφαίρας μοναδιαίας πυκνότητας ( $1 \text{ g/cm}^3$ ) και τελική ταχύτητα κατακρήμνισης ίση με αυτή του υπό εξέταση σωματιδίου. Ανάλογα με τη διάμετρο τα σωματίδια χωρίζονται σε χονδρόκοκκα, με διάμετρο μεγαλύτερη των  $2,5 \mu\text{m}$  και σε λεπτόκοκκα με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των  $2,5 \mu\text{m}$ .

Επίσης, ανάλογα με την διεισδυτικότητα τους στον ανθρώπινο οργανισμό κατατάσσονται σε εισπνεύσιμα, θωρακικά και αναπνεύσιμα.

A) **Εισπνεύσιμα** σωματίδια (Inhalable particles): Σωματίδια με διαμέτρους μικρότερες των  $10 \mu\text{m}$  τα οποία εισέρχονται στο ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού.

B) **Θωρακικά** σωματίδια (Thoracic particles): Σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των  $7 \mu\text{m}$  τα οποία διαπερνούν το ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού.

Γ) **Αναπνεύσιμα** σωματίδια (Respirable particles): Σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 2,5 μm τα οποία καταφέρνουν και διεισδύουν στις πνευμονικές κυψέλες.

Παρόλα αυτά τα σωματίδια ταξινομούνται κατά μέγεθος και σε συσχέτιση με την διεισδυτικότητα τους στον ανθρώπινο οργανισμό σε σωματίδια PM<sub>10</sub> και σε σωματίδια PM<sub>2,5</sub> (particulate matter).

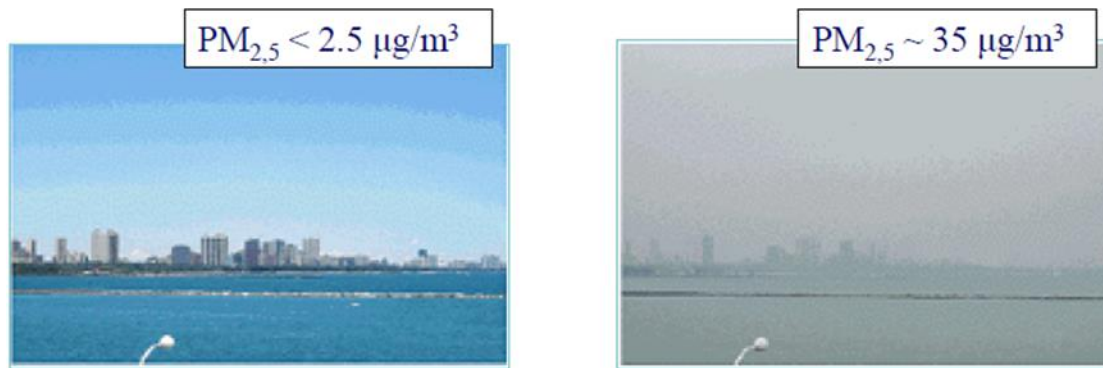
Πιο αναλυτικά τα PM<sub>10</sub> ταυτίζονται με την κατηγορία των εισπνεύσιμων σωματιδίων και έχουν διάμετρο μικρότερη των 10 μm, δηλαδή νοούνται τα σωματίδια που διέρχονται δια στομίου επιλεγέντος μεγέθους, το οποίο συγκρατεί το 50% των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου 10 μm, ενώ τα PM<sub>2,5</sub> ταυτίζονται με την κατηγορία των αναπνεύσιμων σωματιδίων και θεωρείται ότι έχουν διάμετρο έως 2,5 μm, δηλαδή νοούνται τα σωματίδια που διέρχονται δια στομίου επιλεγέντος μεγέθους, το οποίο συγκρατεί το 50% των σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου 2,5 μm<sup>7</sup>.

## **1.7 Επιδράσεις αιωρούμενων σωματιδίων**

Σημαντικός αριθμός ερευνών έχει δείξει ότι υψηλές συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικών σωματιδίων έχουν σημαντικές επιπτώσεις τόσο στο κλίμα όσο και στην ανθρώπινη υγεία. Αποτέλεσμα αυτών των ερευνών είναι η θέσπιση αυστηρών ορίων για την συγκέντρωση της μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων για την προστασία των πολιτών καθώς και του πλανήτη.

### **1.7.1 Επιδράσεις στην ορατότητα**

Η απορρόφηση και η σκέδαση του φωτός απο τα αέρια σωματίδια είναι η αιτία για την ατμοσφαιρική ρύπανση η οποία έχει ως επακόλουθο την μείωση της ορατότητας. Η απορρόφηση ορισμένων μηκών κύματος είναι υπεύθυνη πολλές φορές για χρωματισμούς που παρατηρούνται στην ατμόσφαιρα. Κατα κύριο λόγο η σκέδαση του φωτός είναι το πιο σημαντικό φαινόμενο που συνεισφέρει στη μείωση της ορατότητας.<sup>2</sup>

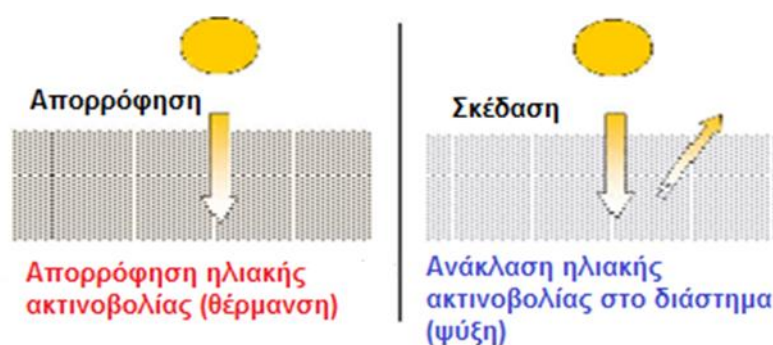


Εικόνα 3: Ορατότητα σε μέρες με (δεξιά) και χωρίς (αριστερά) υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων.

### 1.7.2 Επιδράσεις στο κλίμα

Η επίδραση των σωματιδίων στο κλίμα έχει να κάνει με την απορρόφηση ή την σκέδαση της ηλιακής ακτινοβολίας, προκαλώντας έτσι αντιστοίχως αύξηση ή μείωση της θερμοκρασίας της γης. Η επίδραση των σωματιδίων στο ισοζύγιο της ηλιακής ακτινοβολίας στη γη γίνεται με δύο τρόπους:

A) Με άμεση επίδραση επηρεάζοντας την ηλιακή ακτινοβολία που φτάνει στην επιφάνεια της γης απορροφώντας ή σκεδάζοντάς την. Θεωρητικές μελέτες αλλά και μελέτες πεδίου κατέληξαν ότι συνολικά υπερισχύει το φαινόμενο της σκέδασης, οπότε τα σωματίδια έχουν την τάση να ψύχουν την ατμόσφαιρα σε αντίθεση με τα αέρια του θερμοκηπίου.



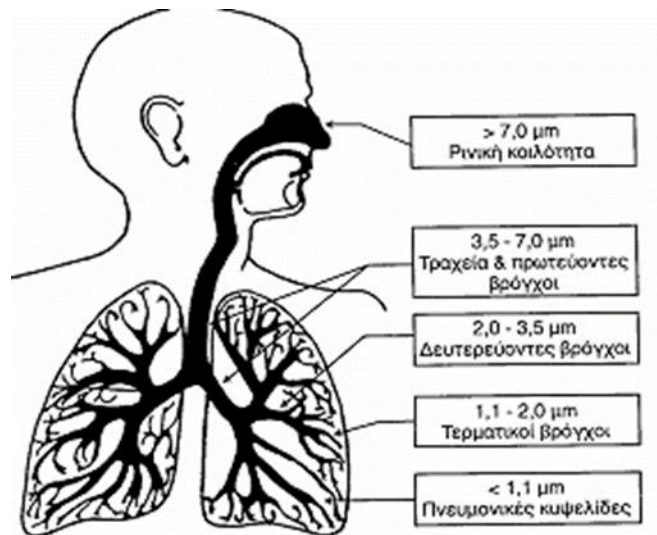
Εικόνα 4:Τυπική κατανομή αριθμού και όγκου των αιωρούμενων σωματιδίων συναρτήσει της διαμέτρου τους

B) Με έμμεση επίδραση μέσω της δημιουργίας πυρήνων συμπύκνωσης νεφών (Cloud condensation Nuclei, CCN)<sup>1</sup>. Τα σωματίδια ανάλογα με το μέγεθος τους, την χημική τους σύσταση και άλλες φυσικές και χημικές τους ιδιότητες μπορούν να δράσουν ως πυρήνες για την δημιουργία νεφών. Επιπλέον τα σωματίδια αυτά ρυθμίζουν και κάποια χαρακτηριστικά των νεφών όπως ο αριθμός, το μέγεθος των σταγονιδίων και ο χρόνος ζωής τους. Επίσης τα νέφη λειτουργούν ως 'δεξαμενή' στον κύκλο του νερού, αφού μεσολαβούν τόσο στην εξάτμιση όσο και στην κατακρήμνιση. Τέλος σημαντική είναι η συνεισφορά τους και στην χημεία της ατμόσφαιρας, αφού περιέχουν συστατικά που μπορεί να αντιδρούν με ουσίες στην αέρια είτε στη σωματιδιακή φάση.

### **1.7.3 Επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία**

Τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν άμεσες και χρόνιες επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό, που καθορίζονται τόσο από το μέγεθος, όσο και από τη χημική τους σύσταση. Σύμφωνα με επιδημιολογικές μελέτες, τα σωματίδια σχετίζονται με αυξημένη θνησιμότητα και νοσηρότητα<sup>8,9,10,11</sup>. Τα αιωρούμενα σωματίδια προσβάλλουν το αναπνευστικό σύστημα, στο οποίο εισέρχονται με την αναπνοή. Πιο συγκεκριμένα προκαλούν άμεσες επιπτώσεις όπως βρογχίτιδα, πνευμονία, επιδείνωση χρόνιων αποφρακτικών νόσων του αναπνευστικού και καρδιακά προβλήματα. Ωστόσο, δεν είναι πλήρως εξακριβωμένο αν η συγκέντρωση μάζας των σωματιδίων είναι αυτή που σχετίζεται με τις επιδράσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία. Είναι γνωστό πως οι φυσικές ιδιότητες των σωματιδίων, όπως ο αριθμός των σωματιδίων, η ολική επιφάνεια, οι ηλεκτροστατικοί παράγοντες, καθώς και η χημική και βιολογική σύσταση, έχουν επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία.





**Εικόνα 5: Προσβολή αναπνευστικού συστήματος από τα αιωρούμενα σωματίδια ανάλογα με το μεγεθός τους.**

Στο αναπνευστικό σύστημα εισέρχονται σωματίδια  $\leq 10 \mu\text{m}$ , που αποτελούν το εισπνεύσιμο κλάσμα των σωματιδίων ( $\text{PM}_{10}$ )<sup>13</sup>. Τα μεγαλύτερα σωματίδια του κλάσματος  $\text{PM}_{10}$ , έχουν την τάση να εναποτίθενται στην έξω θωρακική χώρα (μύτη, λάρυγγας), τα σωματίδια που διαπερνούν το ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού, ονομάζονται θωρακικά ( $\leq 7 \mu\text{m}$ ), ενώ τα μικρότερα ( $< 2,5 \mu\text{m}$ ) τείνουν να εισχωρούν βαθύτερα στους πνεύμονες και ειδικότερα στην κυψελιδική περιοχή, όπου αποθέτονται με μηχανισμούς καθίζησης και διάχυσης. Τα σωματίδια  $\leq 2,5 \mu\text{m}$  αποτελούν το αναπνεύσιμο κλάσμα ( $\text{PM}_{2,5}$ ), το κυριότερο από πλευράς επιπτώσεων στην υγεία<sup>13</sup>.

Η τύχη των εισπνεόμενων σωματιδίων δεν είναι πλήρως γνωστή, τα υδατοδιαλυτά συστατικά των σωματιδίων διαλύονται στην υγρή φάση των βρόγχων και εισέρχονται στη λέμφο ή την κυκλοφορία σε κάποιο επίπεδο του αναπνευστικού συστήματος. Τα σωματίδια που είναι αδιάλυτα στην υδατική φάση, φαγοκυτταρώνονται μέσα σε λίγες ώρες από τα κυψελιδικά μακροφάγα. Ο βιολογικός χρόνος της ημίσειας ζωής τους κυμαίνεται από ημέρες έως και χρόνια<sup>13</sup>.

Τα τελευταία χρόνια το ερευνητικό ενδιαφέρον επικεντρώνεται στις επιδημιολογικές προσεγγίσεις, των επιπτώσεων των αιωρούμενων σωματιδίων στην ανθρώπινη υγεία<sup>11,14,15,16</sup>.

Σύμφωνα με τις έρευνες αυτές, αύξηση της συγκέντρωσης των PM<sub>2,5</sub> κατά 10 μg m<sup>-3</sup>, προκαλεί αύξηση της θνησιμότητας από καρκίνο του πνεύμονα κατά 8% και από καρδιοαναπνευστικά προβλήματα κατά 6%, αντιστοίχως<sup>11</sup>. Στην Ευρώπη για το 2002, υπολογίστηκε ότι ο κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα μετά από έκθεση σε μικρά σωματίδια μέσης τιμής 15 μg m<sup>-3</sup>, ήταν 10,7%, ενώ για άλλες μορφές καρκίνου 1% αντίστοιχα<sup>17</sup>.

Από τα αποτελέσματα αυτών των ερευνών, έχει τεκμηριωθεί η σχέση ανάμεσα στις υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων και την εμφάνιση τόσο βραχυχρόνιων, όσο και μακροχρόνιων επιδράσεων οι οποίες μπορεί να είναι αναπνευστικές (πνευμονική δυσλειτουργία, φλεγμονή των αεραγωγών, άσθμα, βρογχίτιδα, εμφύσημα, καρκίνος του πνεύμονα), καρδιαγγειακές (καρδιακές προσβολές, αρρυθμίες, έμφραξη του μυοκαρδίου, θρόμβωση), καθώς και πρόωρη θνησιμότητα (Πίνακας 1).

Πίνακας 1: Εκτιμήσεις επιδράσεων στην υγεία ημερήσιας μέσης σωματιδιακής ρύπανσης.

Επίδραση στην υγεία	% μεταβολή για αύξηση 10 $\mu\text{g m}^{-3}$ στα PM <sub>10</sub>
<b>Αύξηση της ημερήσιας θνησιμότητας</b>	
▪ συνολικοί θάνατοι	1,0
▪ θάνατοι από αναπνευστικά προβλήματα	3,4
▪ θάνατοι από καρδιαγγειακές ασθένειες	1,4
<b>Αύξηση του ποσοστού νοσηλείας στα νοσοκομεία</b>	
▪ εισαγωγές	1,4
▪ επείγοντα περιστατικά	0,9
<b>Αύξηση των αναπνευστικών προβλημάτων</b>	
▪ κατώτερο αναπνευστικό	3,0
▪ ανώτερο αναπνευστικό	0,7
▪ βήχας	2,5
<b>Αύξηση του άσθματος</b>	
▪ αύξηση βρογχοσκοπήσεων	12,2
▪ κρίσεις άσθματος	3,0
▪ αύξηση εισαγωγών στα νοσοκομεία	0,9
▪ εισαγωγές στα επείγοντα περιστατικά	1,0

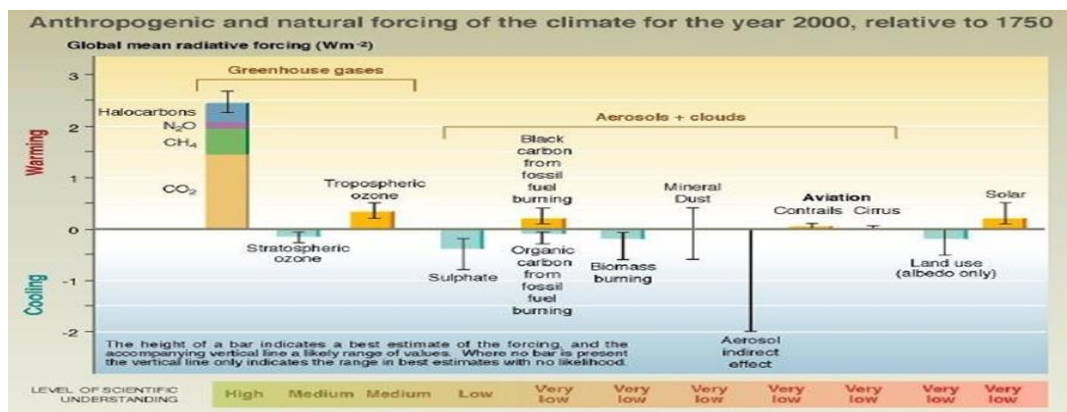
Source: Fictitious data, for illustration purposes only

## 2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### ΧΗΜΕΙΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΟΣ

#### 2.1 Επίδραση του αερολύματος στην χημεία της ατμόσφαιρας

Όπως αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, τα αερολύματα, τα οποία εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα από βιογενείς ή ανθρωπογενείς πηγές, παίζουν σημαντικό ρόλο στην χημεία της ατμόσφαιρας και κατά συνέπεια στην κλιματική αλλαγή. Αν και δεν υπάρχουν ολοκληρωμένες απαντήσεις σε όλα τα ερωτήματα, έχουν εξαχθεί κάποια πρώτα σημαντικά συμπεράσματα, με σημαντική αβεβαιότητα όμως σε κάποιες περιπτώσεις. Η μέση θερμοκρασία της Γης έχει αυξηθεί κατά 0,74 °C τα τελευταία 100 χρόνια, σύμφωνα με το IPCC<sup>3</sup>. Αυτό οφείλεται κυρίως στην αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου κατά τη βιομηχανική επανάσταση<sup>3</sup>. Ταυτόχρονα όμως, αυξήθηκαν και οι συγκεντρώσεις των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα<sup>7</sup>. Όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 6 οι επιδράσεις των αερολυμάτων στην αλλαγή της μέσης θερμοκρασίας του πλανήτη έχει προσδιοριστεί με μεγάλη στις περισσότερες περιπτώσεις αβεβαιότητα. Αυτό κατά βάση οφείλεται στο γεγονός, ότι η επίδραση τους διαφοροποιείται ανάλογα με την σύστασή τους, αλλά και στο ότι μπορεί να έχουν εκτός από άμεσες και έμμεσες επιδράσεις στο κλίμα. Συνολικά τα αερολύματα διαχέουν την ηλιακή ακτινοβολία με αποτέλεσμα τη μείωση της θερμοκρασίας της Γης.



Εικόνα 6: Ανθρωπογενείς και φυσικές επιδράσεις στο κλίμα για το έτος 2000 σε σχέση με το έτος 1975

Τα αερολύματα θεωρούνται πυρήνες συμπύκνωσης υδρατμών (cloud condensation nuclei, CCN) με αποτέλεσμα την αύξηση του αριθμού των σταγονιδίων που οδηγούν στο σχηματισμό συννεφών, ενώ ταυτόχρονα οδηγούν στη μείωση του μέσου μεγέθους των σταγονιδίων, αυξάνοντάς έτσι την διάρκεια ζωής τους. Τα σύννεφα ως γνωστόν ανακλούν την ηλιακή ακτινοβολία πίσω στο διάστημα, με αποτέλεσμα να αυξάνεται η πλανητική ανακλαστικότητα (albedo). Τα αερολύματα με τη μεγαλύτερη ανακλαστικότητα είναι αυτά που δεν απορροφούν φως, όπως αυτά που περιέχουν  $\text{SO}_2$ ,  $\text{OC}$  και θαλασσινό αλάτι συμβάλλοντας έτσι σε μια ελαφρά μείωση της θερμοκρασίας<sup>18,19</sup> ενώ αντίθετα με τα αερολύματα που περιέχουν αιθάλη η οποία απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία, συνεισφέρει στην αύξηση της θερμοκρασίας.

## **2.2 Σύσταση αερολυμάτων**

Τα οργανικά αερολύματα αντιπροσωπεύουν το 10% έως 80% του συνόλου λεπτόκοκκου κλάσματος του αερολύματος ( $\text{PM}_{2.5}$ ) αποτελούνται κυρίως από κορεσμένες και ακόρεστες αλειφατικές ενώσεις, αρωματικές ενώσεις, αλκοόλες, κετόνες, αλδεΐδες, καρβοξυλικά οξέα, αμίνες, σάκχαρα, πολυόλες και οργανικές ενώσεις θείου.<sup>20,21</sup> 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).

## **2.3 Απομάκρυνση των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων από την τροπόσφαιρα**

Όπως συμβαίνει και στις υπόλοιπες μη βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις εκτός από τις διαδικασίες της ξηρής και υγρής εναπόθεσης, μπορούν επίσης να απομακρύνονται τόσο μέσω της φωτόλυσης όσο και μέσω μηχανισμών μετασχηματισμού τους από ρίζες υδροξυλίου και νιτρικές καθώς και  $\text{O}_3$ . Επίσης μια εξίσου σημαντική αντίδραση θα μπορούσε να είναι αυτή με τα άτομα χλωρίου, ειδικά σε παράκτιες περιοχές. Για τις περισσότερες βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις (Biogenic Volatile Organic Compounds, BVOCs), η ξηρή και υγρή εναπόθεση είναι μάλλον ήσσονος σημασίας, αν και αυτές οι φυσικές διαδικασίες απομάκρυνσης θα μπορούσαν να είναι σημαντικές

αφενός για την μεθανόλη, αφετέρου για συγκεκριμένα προϊόντα αντίδρασης των BVOCS<sup>22,23</sup>

Λόγω της απορρόφησης της μικρού μήκους κύματος ηλιακής ακτινοβολίας από το οξυγόνο και το όζον στην στρατόσφαιρα, η φωτόλυση στην τροπόσφαιρα απαιτεί τις BVOCS να απορροφούν ακτινοβολία με μήκη κύματος μεγαλύτερα ή ίσα των 290nm, κάτι το οποίο αναμένεται να είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τα καρβονύλια και για τα οργανικά νιτρικά, κατ' επέκταση λοιπόν για πολλά προϊόντα αντίδρασης των BVOCS.

Οι διεργασίες που οδηγούν στην παρουσία όζοντος και ριζών υδροξυλίου και νιτρικών στην τροπόσφαιρα θα περιγραφούν συνοπτικά παρακάτω <sup>24</sup>

### 2.3.1 Παρουσία O<sub>3</sub> στην τροπόσφαιρα

Το 90% του όζοντος της ατμόσφαιρας βρίσκεται στην τροπόσφαιρα. Οι αέριες ενώσεις του μονοξειδίου του αζώτου (NO), υδρογονάνθρακες και άλλοι πρωτογενείς ρύποι συνδιαστικά με την παρουσία φωτός οδηγούν στην φωτοχημική παραγωγή τροποσφαιρικού όζοντος (βλ. Αντιδράσεις 1-4), ενώ και η μεταφορά στρατοσφαιρικού όζοντος προς την τροπόσφαιρα λόγω στροβυλώδους διάχυσης είναι οι δύο βασικές προελεύσεις του τροποσφαιρικού όζοντος.<sup>25,26,27</sup>

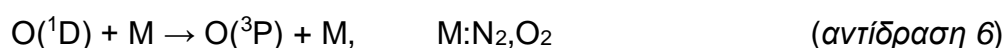
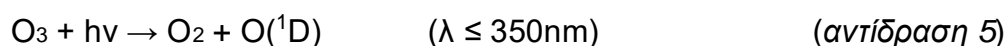


Κατά τη διάρκεια της φωτο-οξειδωσης των μη μεθανιούχων ανθρωπογενών οργανικών ενώσεων παράγονται ρίζες RO<sub>2</sub> και HO<sub>2</sub>, οι οποίες αντιδρούν με το NO προς παραγωγή NO<sub>2</sub> (όπως φαίνεται απο τις αντιδράσεις που ακολουθούν), του οποίου η φωτόλυση οδηγεί στην παραγωγή καθαρού όζοντος (μέσω των αντιδράσεων 1 και 2).



### 2.3.2 Σχηματισμός ριζών υδροξυλίου ( $\bullet\text{OH}$ ) στην τροπόσφαιρα

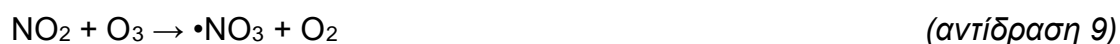
Η παρουσία σχετικά χαμηλών επιπέδων όζοντος στην τροπόσφαιρα είναι εξαιρετικά σημαντική γιατί η φωτόλυση του όζοντος σε μήκη κύματος μεγαλύτερα ή ίσα των 290nm οδηγούν στον σχηματισμό του ατόμου  $\text{O}(^1\text{D})$ , το οποίο είτε μεταπίπτει στην θεμελιώδη κατάσταση,  $\text{O}(^3\text{P})$ , είτε αντιδρά με υδρατμούς προς το σχηματισμό ριζών υδροξυλίου ( $\bullet\text{OH}$ ):



Ενώ λοιπόν η φωτόλυση του  $\text{O}_3$  έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό των ριζών  $\text{OH}$  μόνο κατά τη διάρκεια της ημέρας, έχει προταθεί ότι η ρίζα  $\text{OH}$  μπορεί επίσης να σχηματιστεί κατόπιν αντίδρασης του όζοντος με αλκένια (συμπεριλαμβανομένων BVOCs που περιέχουν  $\text{C}=\text{C}$  δεσμούς, π.χ ισοπρένιο και μονοτερπένια) κατά τη διάρκεια τόσο κατά τη διάρκεια της ημέρας όσο και της νύχτας<sup>28,31</sup>

### 2.3.3 Σχηματισμός νιτρικών ριζών ( $\bullet\text{NO}_3$ ) στην τροπόσφαιρα

Σε αντίθεση με τις ρίζες υδροξυλίου που βρίσκονται σε σημαντικές συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της ημέρας, οι νιτρικές ρίζες βρίσκονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της νύχτας και δρουν αποτελεσματικά ως οξειδωτικές ενώσεις<sup>24</sup>. Η παρουσία του  $\text{NO}$  στην τροπόσφαιρα είτε από φυσικές είτε από ανθρωπογενείς πηγές ακολουθείται από τις αντιδράσεις που ακολουθούν, οι οποίες οδηγούν στην παραγωγή νιτρικών ριζών:



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



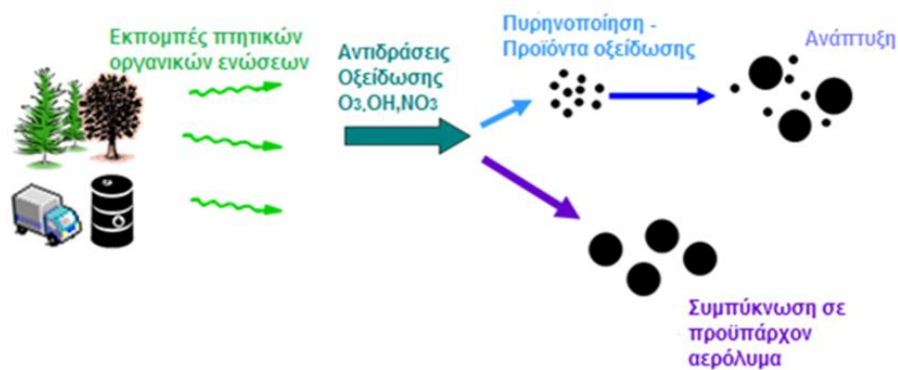
Ο χρόνος ζωής της νιτρικής ρίζας στην ατμόσφαιρα είναι ~5sec. Η νιτρική ρίζα αντιδρά επιπλέον με το μονοξείδιο του αζώτου:



## 2.4 Σχηματισμός δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων

Όπως αναφέρθηκε εισαγωγικά, τα οργανικά αερολύματα που εκπέμπονται άμεσα στην ατμόσφαιρα ονομάζονται πρωτογενή οργανικά αερολύματα (Primary organic aerosol – POA). Αντίθετα, τα δευτερογενή οργανικά αερολύματα (secondary organic aerosol – SOA), μπορούν είτε να σχηματισθούν από την οξειδωση των βιογενών πρωτογενών ρύπων από όζον ή υδρόξυ-ρίζες και συμπύκνωση τους σε σωματίδια που ήδη προϋπάρχουν στην ατμόσφαιρα (Ομοιογενής αντίδραση) είτε από την οξειδωση πρόδρομων μορίων τους τα οποία επίσης προϋπάρχουν στην φάση του αερολύματος (Ετερογενής αντίδραση). Τόσο τα δευτερογενή, όσο και τα πρωτογενή οργανικά αερολύματα ( SOA, POA ) περιέχουν συνεισφορές από άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο, θείο και άτομα αζώτου, ενώ οι όροι δευτερογενής οργανικός άνθρακα (SOC) και πρωτογενής οργανικός άνθρακας (POC) αναφέρονται μόνο στις συνεισφορές του ατόμου του άνθρακα στο αερόλυμα<sup>29</sup>. Η πορεία σχηματισμού του δευτερογενούς οργανικού αερολύματος απεικονίζεται στις παρακάτω εικόνες.

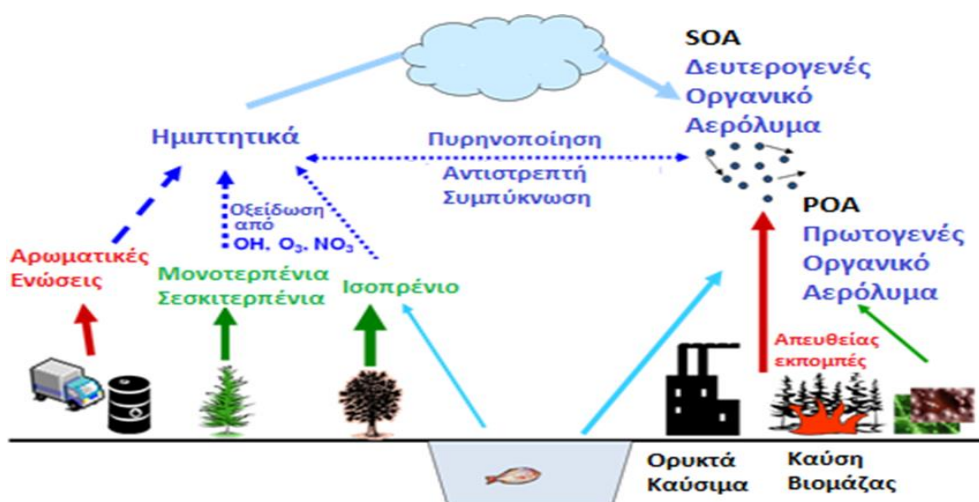




Εικόνα 7: Δευτερογενή Οργανικά Αερολύματα – Υπάρχουν περισσότερες από 500 αντιδράσεις σχηματισμού πρόδρομων μορίων SOA, όζοντος και άλλων ρυπαντών.

Όπως βλέπουμε στην εικόνα 7 το δευτερογενές οργανικό αερόλυμα (SOA) σχηματίζεται τόσο από ανθρωπογενή όσο και από βιογενή αέριας φάσης πρόδρομα μόρια<sup>30</sup>. Στην παρούσα μελέτη όμως, θα επικεντρωθούμε στην συμβολή των βιογενών πηγών.

Τερπένια, αλκοόλες και κετόνες είναι τα κύρια συστατικά που εκπέμπονται από δάση κωνοφόρων και φυλλοβόλων. Τα ισοπρένιο ( $C_5H_8$ ), μονοτερπένια ( $C_{10}H_{16}$ ) και σεσκιτερπένια ( $C_{15}H_{24}$ ) παρουσιάζουν ιδιαίτερα μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των υψηλών ποσοστών εκπομπής, την πτητικότητα και τη δραστηκότητά τους. Τα κύρια προϊόντα της οξείδωσης των τερπενίων και σεσκιτερπενίων περιλαμβάνουν υδρόξυ-ομάδες, καρβονύλια και καρβοξυλικά οξέα που αποτελούν τα βασικά συστατικά του δευτερογενούς οργανικού αερολύματος (SOA).



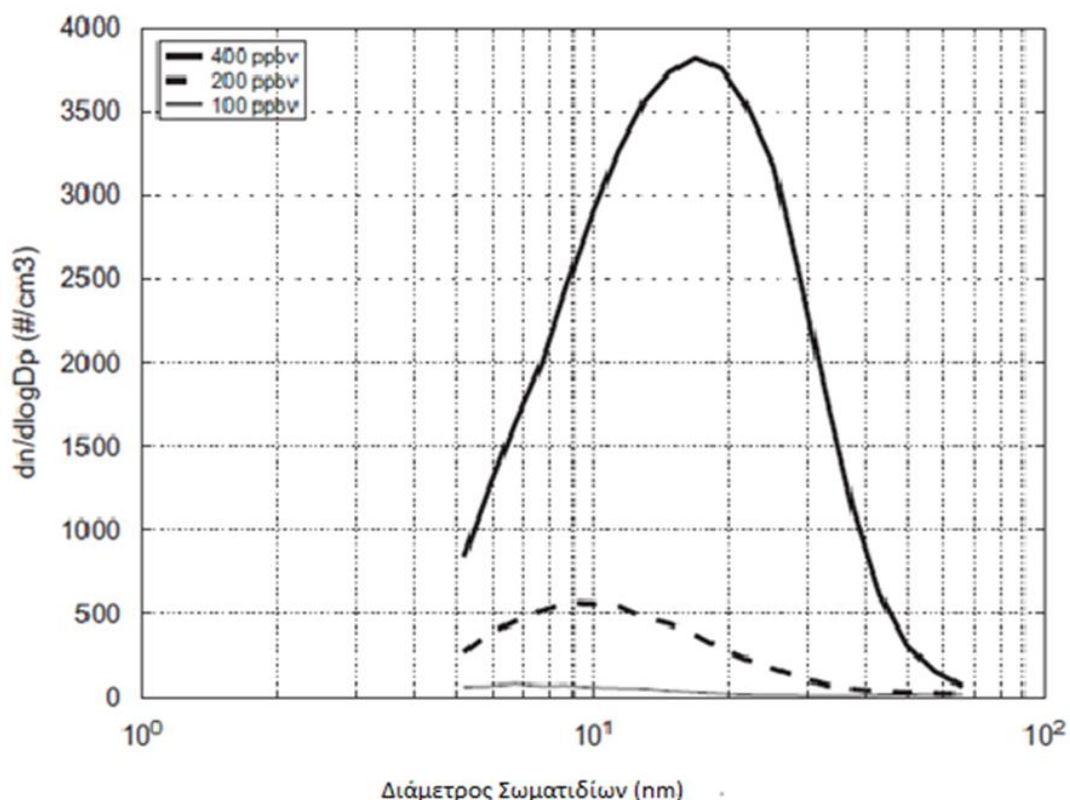
Εικόνα 8: Πορεία σχηματισμού δευτερογενούς οργανικού αερολύματος

Ο σχηματισμός του δευτερογενούς οργανικού αερολύματος, ακολουθεί πολύπλοκους μηχανισμούς, πολλοί από τους οποίους παραμένουν ακόμη άγνωστοι. Εξαιρετικό ενδιαφέρον όμως, παρουσιάζει η επίδραση των επιπέδων του όζοντος στον σχηματισμό του.

## 2.5 Επίδραση του όζοντος στον σχηματισμό του αερολύματος

Έρευνες έχουν δείξει πως αύξηση της συγκέντρωσης του όζοντος δεν σχετίζεται μόνο με αύξηση του αριθμού των αιωρούμενων σωματιδίων αλλά και με την παράλληλη αύξηση του μεγέθους τους. Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με έρευνα που διεξήχθη το 2006 στη Φινλανδία, αύξηση της συγκέντρωσης του όζοντος από 100 σε 400 ppbv οδήγησε σε αύξηση του αριθμού των σωματιδίων από 40 σε 2400 σωματίδια $\times$ cm<sup>-3</sup> αέρα και αύξηση της διαμέτρου τους κατά 9 nm (Από 8nm σε 17nm)<sup>30</sup>.

Στην εικόνα 9, παρουσιάζεται η μέση κατανομή μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων σε ποικίλες συγκεντρώσεις όζοντος.

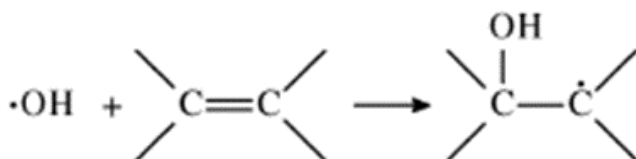


Εικόνα 9: Επίδραση της συγκέντρωσης του όζοντος στο μέγεθος των σωματιδίων<sup>20</sup>

Σύμφωνα λοιπόν με το παραπάνω διάγραμμα, το μέγεθος των σωματιδίων σε συνθήκες υψηλότερης συγκέντρωσης όζοντος αυξάνεται, εξαιτίας της εκτενέστερης παραγωγής ενώσεων μέσω της διαδικασίας της οζονόλυσης.

## 2.6 Δευτερογενή Οργανικά Αερολύματα- Ενώσεις

Η ρίζα του υδροξυλίου αντιδρά με όλες τις ενώσεις που εκπέμπονται στο ευρύτερο περιβάλλον της ατμόσφαιρας. Ο διπλός δεσμός C=C που εμφανίζεται στις περισσότερες ενώσεις των τερπενίων είναι ιδιαίτερα δραστικός. 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:



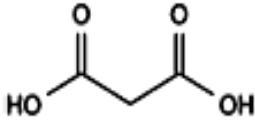
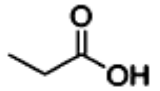
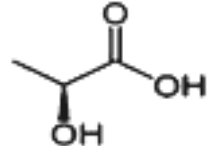
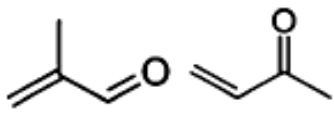
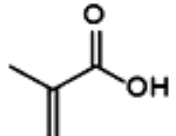
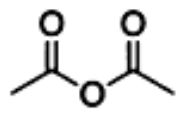
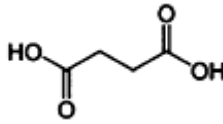
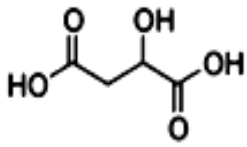
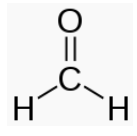
Εικόνα 10 : Αντίδραση της ρίζας υδροξυλίου με τον διπλό δεσμό ενός τερπενίου

Εκτός από τις ρίζες υδροξυλίου στον διπλό δεσμό πραγματοποιείται και προσθήκη όζοντος. 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>32</sup>

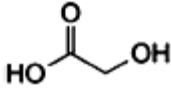
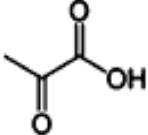
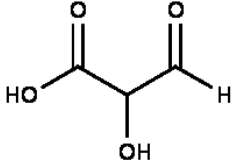
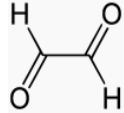
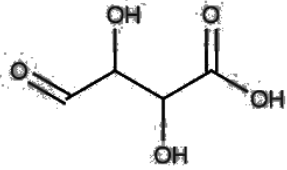
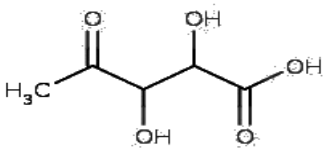
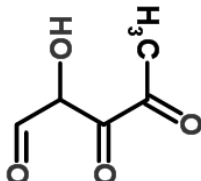
Στους πίνακες που ακολουθούν δίδονται κάποια παραδείγματα δευτερογενών βιογενών ρύπων προερχόμενα από το ισοπρένιο, το τολουόλιο, μονοτερπένια και σεσκιτερπένια είτε μέσω οζονόλυσης είτε μέσω οξειδωσης από ρίζες OH ή NO<sub>3</sub><sup>28,30</sup>.

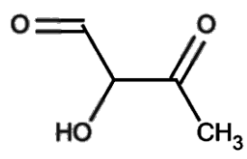
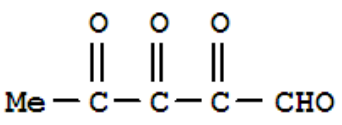
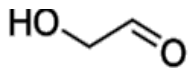
Πίνακας 2: SOA - Προϊόντα οζονόλυσης ισοπρενίου

Προϊόντα οζονόλυσης του ισοπρενίου	
2-μεθυλο-γλυκερικό οξύ	
2-μεθυλο-θρεϊτόλη	
2-μεθυλο-ερυθρίτολη	
Φορμικό Οξύ	
Οξικό Οξύ	
Γλυκολικό Οξύ	
Ακρυλικό οξύ / Μεθυλο-γλυοξάλη	
Πυροσταφυλικό Οξύ	

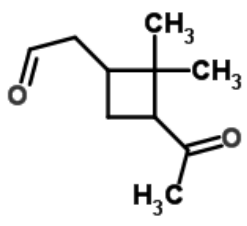
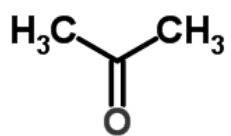
Μηλονικό Οξύ	
Προπανοϊκό Οξύ	
Γαλακτικό οξύ	
Μεθακρολεΐνη / Μεθυλο-βινυλο-Κετόνη	
Μεθακρυλικό Οξύ	
Οξικός Ανυδρίτης	
Ηλεκτρικό Οξύ	
Μηλικό Οξύ	
Φορμαλδεΐδη	

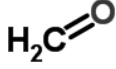
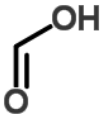
Πίνακας 3: SOA - Προϊόντα οξείδωσης τολουολίου απο  $\text{NO}_3$

Προϊόντα οξείδωσης του τολουολίου απο $\bullet\text{NO}_3$	
Γλυκολικό Οξύ	
Πυροσταφυλικό Οξύ	
2-υδροξυ-3-οξοπροπανοϊκό Οξύ	
Γλυοξάλη	
2,3-διυδροξυ-4-οξοβουτανοϊκό Οξύ	
2,3-διυδροξυ-4-οξοπεντανοϊκό Οξύ	
2-υδροξυ-3,4-διοξοπεντανάλη	

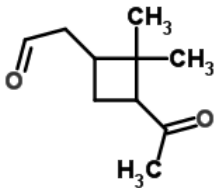
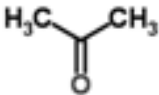

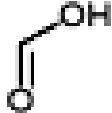
2-υδροξυ-3-οξοβουτανάλη	
2,3,4-τριοξο-πεντανάλη	
Γλυκολαδεΰδη	

Πίνακας 4: SOA - Προϊόντα οξείδωσης α-πινενίου (μονοτερπένια) από ρίζες OH

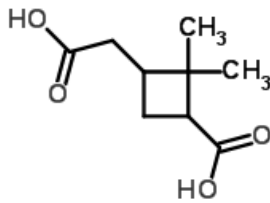
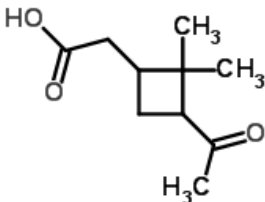
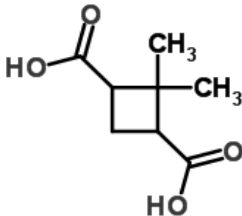
Προϊόντα οξείδωσης του α-πινενίου από •OH	
Πινοναλδεΰδη	
Ακετόνη	

Φορμαλδεΐδη	
Φορμικό Οξύ	


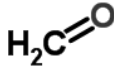
Πίνακας 5: SOA - Προϊόντα οζονόλυσης α-πινενίου

Προϊόντα οζονόλυσης του α-πινενίου	
Πινοναλδεΐδη	
Ακετόνη	
Φορμαλδεΐδη	
Φορμικό Οξύ	






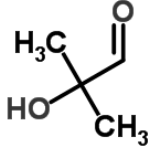
Πινικό Οξύ	
Πινονικό Οξύ	
Νορπινικό Οξύ	

Πίνακας 6: SOA - Προϊόντα οζονόλυσης καρυοφυλλενίου (σεσκιτερπένια)

Προϊόντα οζονόλυσης του καρυοφυλλενίου	
Ακετόνη	
Φορμαλδεΐδη	
3,3-διμεθυλο-γ-μεθυλενο-2-(3-οξοβουτυλο)-κυκλοβουτανο-βουτανάλη	

Ρίζες υδροξυλίου	•OH
------------------	-----

Πίνακας 7: SOA - Προϊόντα οξειδωσης της 2-μέθυλο-3-βουτέν-2-όλης απο ρίζες OH

Προϊόντα οξειδωσης της 2-μέθυλο-3-βουτέν-2-όλης από •OH	
Φορμαλδεΐδη	
Γλυκολαλδεΐδη	
Ακετόνη	
2-Υδροξυ-2-μεθυλο-προπανάλη	

## 2.7 Χρόνοι ζωής βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων

Παράλληλα με τις μελέτες της ατμοσφαιρικής χημείας των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων, μελέτες έχουν διεξαχθεί σχετικά με την κινητική και τις αντιδράσεις ορισμένων εξ'αυτών.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται οι υπολογισμένοι χρόνοι ζωής συγκεκριμένων ενώσεων<sup>28</sup>.

Πίνακας 8: Χρόνοι Ζωής Βιογενών Πτητικών Οργανικών Ενώσεων

Βιογενείς Οργανικές Ενώσεις	Πτητικές Ενώσεις	Χρόνος Ζωής για αντίδραση με		
		OH	O <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>
<b>Ισοπρένιο</b>		1,4 h	1,3 d	1,6 h
<b>Μονοτερπένια</b>				
Καμφένιο		2,6 h	18d	1,7 h
2-Καρένιο		1,7 h	1,7 h	4 m
3-Καρένιο		1,6 h	11h	7 m
Λεμονένιο		49 m	2 h	5 m
Μυρκένιο		39 m	50 m	6 m
Cis/trans Οκιμένιο		33m	44 m	3 m
α-Φαιλλανδρένιο		27 m	8 m	0,9 m
β-Φαιλλανδρένιο		50 m	8,4 h	8 m
α-Πινένιο		2,6 h	4,6 h	11 m
β-Πινένιο		1,8 h	1,1 d	27 m
Σαβινένιο		1,2 h	4,8 h	7 m
α-Τερπινένιο		23 m	1 m	0,5 m
γ-Τερπινένιο		47 m	2,8 h	2m
Τερπινολένιο		37 m	13 m	0,7 m
<b>Σεσκιτερπένια</b>				
β-Καρυοφυλλένιο		42 m	2 m	3 m
α-Κεδρένιο		2,1 h	14 h	8 m
A- Κοπαένιο		1,5 h	2,5 h	4 m
<b>Οξυγονούχες Ενώσεις</b>				
Ακετόνη		61 d	>4,5 y	>8 y
Καμφορά		2,5 d	>235 d	>300 d

1,8-Κινεόλη	1 d	>110 d	1,5 y
Cis-3-εξέν-1-όλη	1,3 h	6,2 h	4,1 h
Λιναλόλη	52 m	55 m	6 m
Μεθανόλη	12 d	>4,5 y	2 y
2-μέθυλ-3-βουτέν-2-όλη	2,4 h	1,7 d	7,7 d
6-μέθυλ-5-επτέν-2-όνη	53 m	1 h	9 m

Υποθετική συγκέντρωση •OH:  $2 \times 10^6$  moles  $\text{cm}^{-3}$  (Μέση δωδεκάωρη ημερήσια τιμή)

Υποθετική συγκέντρωση  $\text{O}_3$ :  $7 \times 10^{11}$  moles  $\text{cm}^{-3}$  (Μέση εικοσιτετράωρη τιμή)

Υποθετική συγκέντρωση •NO<sub>3</sub>:  $2,5 \times 10^8$  moles  $\text{cm}^{-3}$  (Μέση δωδεκάωρη νυχτερινή τιμή)

**Συμπερασματικά** λοιπόν, προκύπτει πως πολλές απο τις εκπεμπόμενες βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις (συμπεριλαμβανομένων των: ισοπρενίου, μονοτερπενίων, σεσκιτερπενίων, λιναλοόλης, 2-μεθυλο-3-βουτενο-2-όλης και 6-μεθυλο-5-επτεν-2-όνης) είναι ιδιαίτερα δραστικές στην τροπόσφαιρα, με υπολογιζόμενη διάρκεια ζωής λίγων ωρών ή ακόμη και αρκετά λιγότερο.

Θα πρέπει να σημειωθεί πως στον ατμοσφαιρικό αέρα οι συγκεντρώσεις των •OH και •NO<sub>3</sub> καθώς και του όζοντος ποικίλλουν. Ως εκ τούτου, οι χρόνοι ζωής των BVOCs εξαρτώνται απο την ώρα, την εποχή, την τοποθεσία, τη νεφοκάλυψη και τη χημική σύνθεση της αέριας μάζας που τις περιέχει. Κατ' επέκταση, οι χρόνοι ζωής που δίδονται στον πίνακα 7, θα πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν μόνο ως χρήσιμες προσεγγίσεις, πχ για την δραστικότητα κάποιων εκ των ενώσεων.

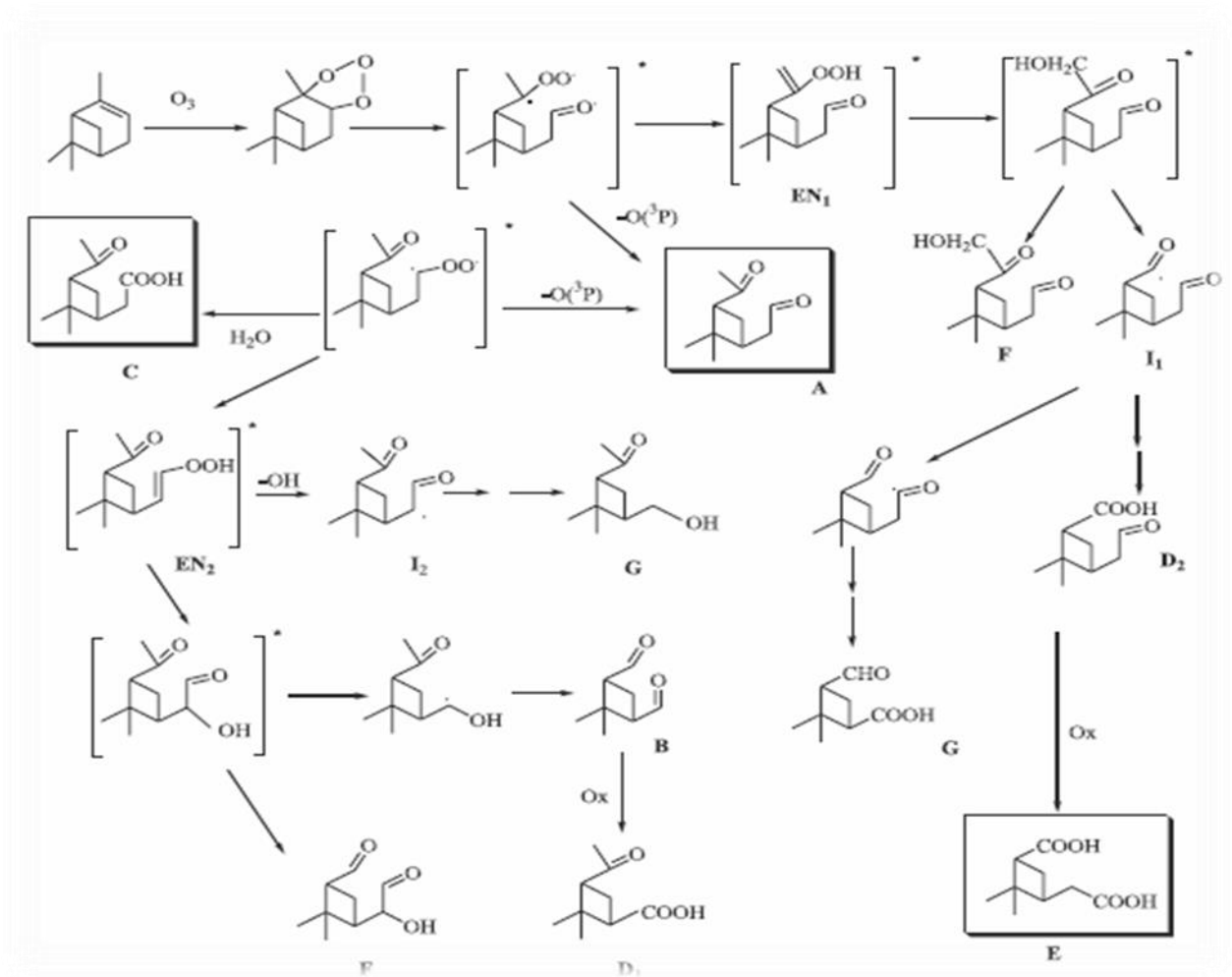
## 2.8 Ενδεικτικές αντιδράσεις σχηματισμού κύριων δευτερογενών ρύπων

Οι εκπομπές μη μεθανιούχων οργανικών ενώσεων από τη βλάστηση αποτελούνται σε μεγάλο βαθμό από ενώσεις που περιέχουν διπλούς δεσμούς στην ανθρακική αλυσίδα. Όλες οι BVOCs αντιδρούν με ρίζες OH και πολλές επίσης δύναται να αντιδράσουν ταχέως με ρίζες NO<sub>3</sub> και O<sub>3</sub>, ενώ οι χρόνοι ζωής τους στην τροπόσφαιρα υπολογίζονται να είναι έως και μερικές ώρες.

Ενώ λοιπόν, η κινητική της αέριας φάσης των αντιδράσεων των βιογενών μη μεθανιούχων οργανικών ενώσεων με ρίζες OH, NO<sub>3</sub> και O<sub>3</sub> φαίνεται να είναι καλά κατανοητή, εν τούτοις τα σχηματιζόμενα προϊόντα, καθώς και οι λεπτομερείς μηχανισμοί των παραπάνω αντιδράσεων, παραμένουν στην πλειονότητά τους άγνωστοι. Αυτό συμβαίνει κυρίως, εξαιτίας της έλλειψης τόσο των αναλυτικών μεθόδων όσο και των προτύπων που είναι απαραίτητα για τον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίηση αυτών των ασταθών πολυλειτουργικών προϊόντων<sup>25</sup>.

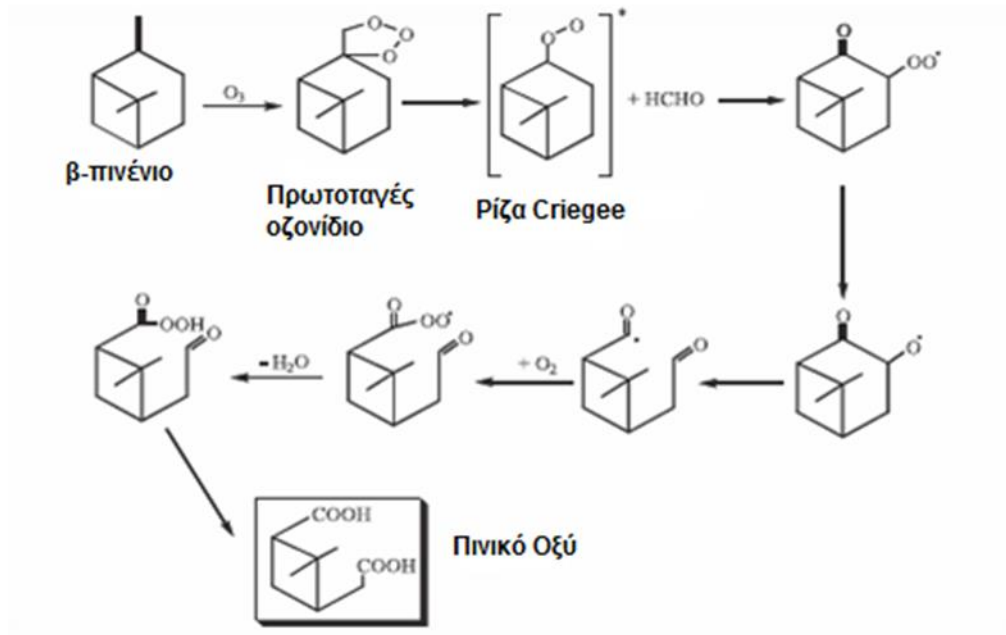
Παρόλα αυτά, στην παρούσα παράγραφο θα γίνει μία ενδεικτική αναφορά των μηχανισμών αντίδρασης κάποιων βασικών πρωτογενών ρύπων προς παραγωγή δευτερογενών.

### 2.8.1 Οζονόλυση

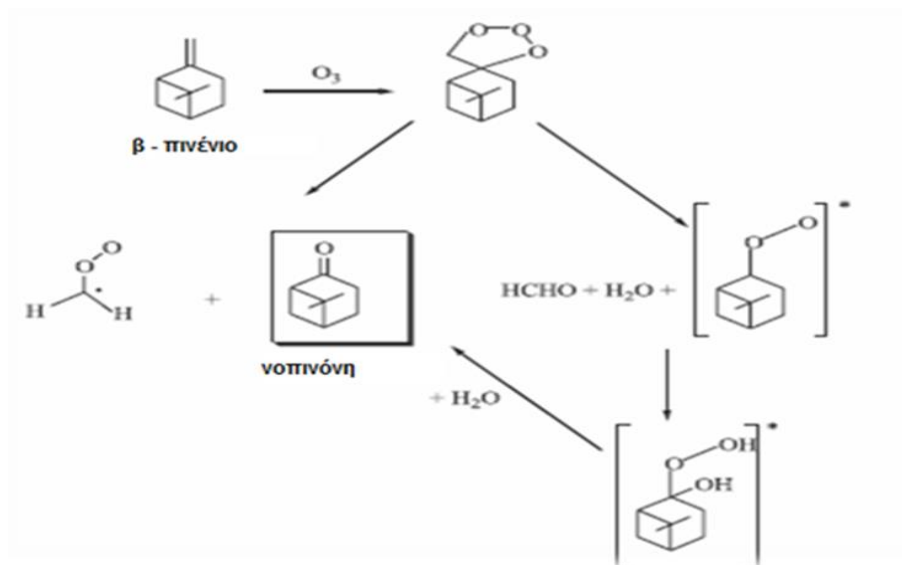


Εικόνα 11: Μηχανισμός οζονόλυσης του α-πινενίου<sup>33</sup>.

Στην παραπάνω εικόνα παρουσιάζεται ο μηχανισμός οζονόλυσης του α-πινενίου, ο οποίος οδηγεί σε πλήθος δευτερογενών πτητικών οργανικών ενώσεων, οι σημαντικότερες εκ των οποίων είναι: **A**: Πινοναλδεύδη, **B**: Νορπινοναλδεύδη, **C**: Πινονικό οξύ, **D<sub>1</sub>**, **D<sub>2</sub>** - ισομερή του Νορπινονικού οξέος, **E**: Πινικό οξύ.

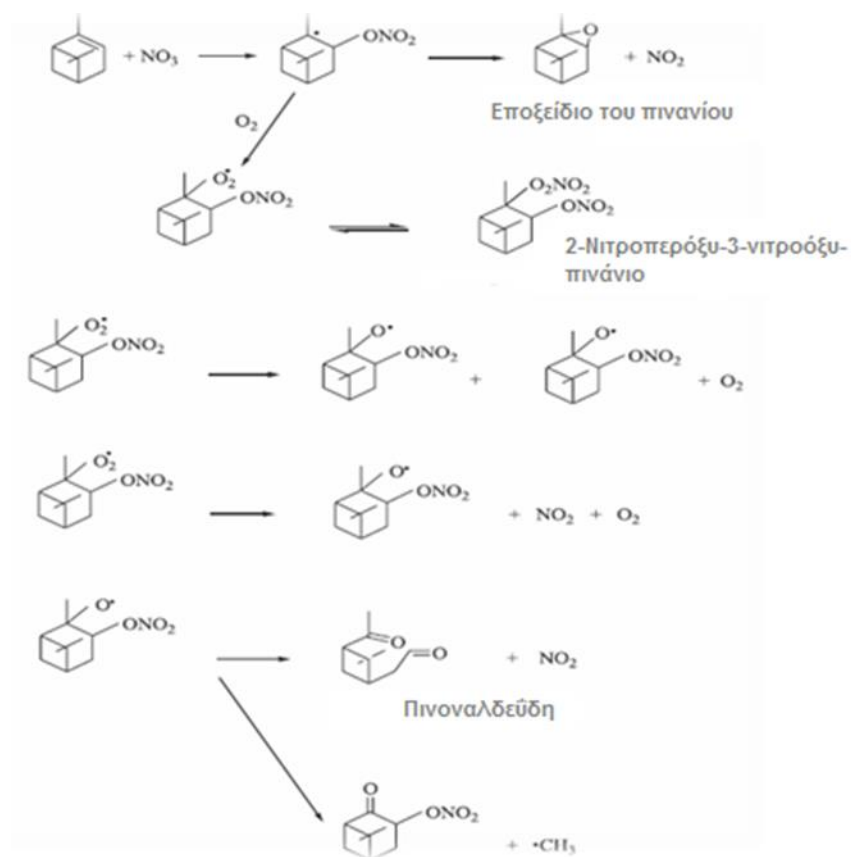


Εικόνα 12: Σχηματισμός πινικού οξέος από την οζονόλυση του β-πινενίου<sup>33</sup>.



Εικόνα 13: Οζονόλυση β-πινενίου / Μηχανισμός αντίδρασης που οδηγεί στον σχηματισμό της νοπινόνης<sup>33</sup>.

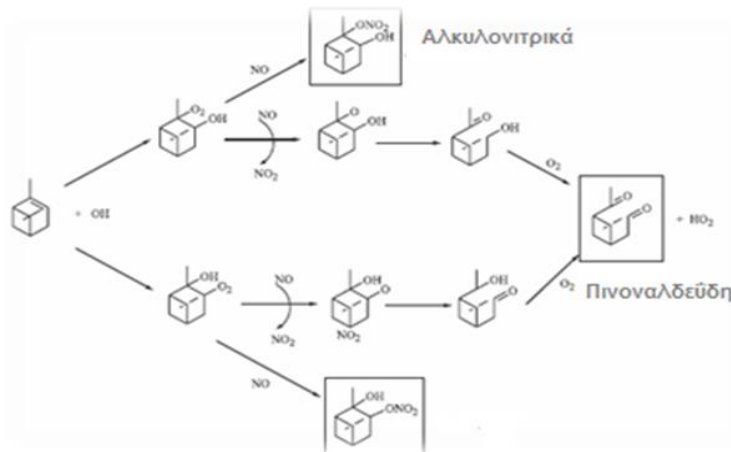
## 2.8.2 Οξείδωση από NO<sub>3</sub>



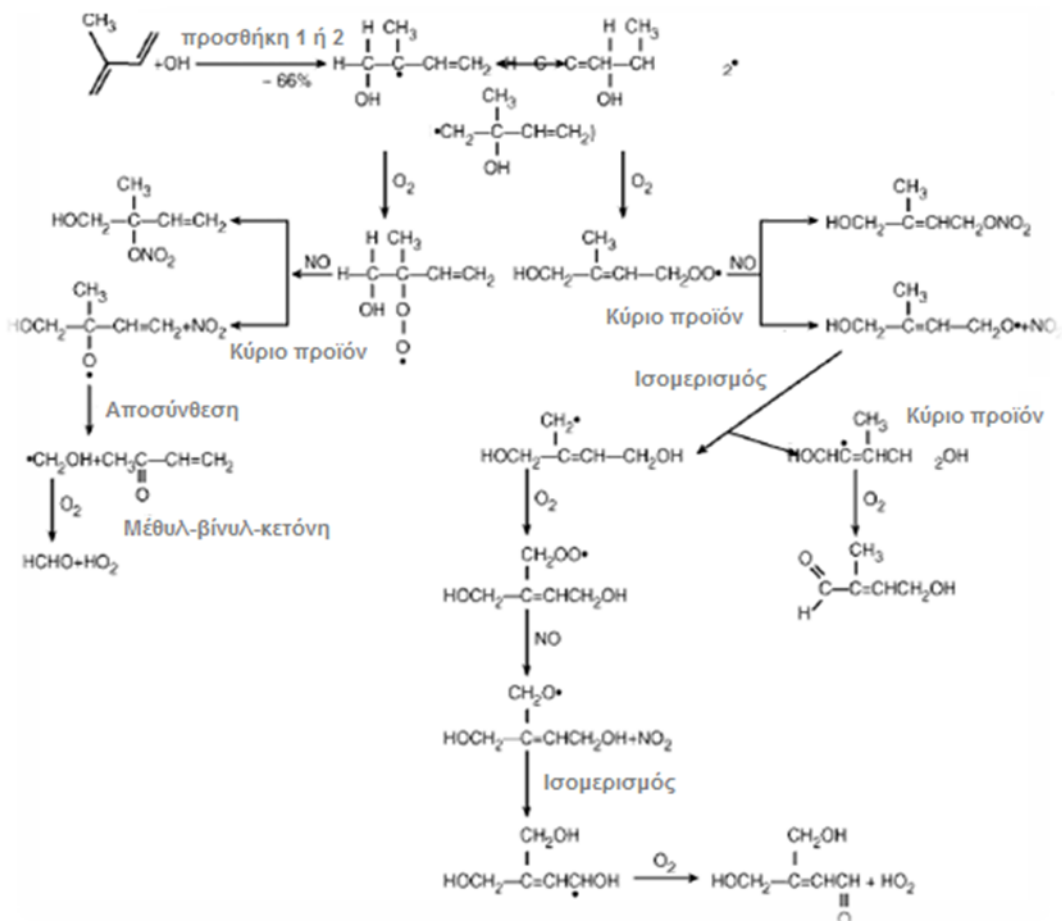
Εικόνα 14: Μηχανισμοί αντιδράσεως οξείδωσης του α-πινενίου από NO<sub>3</sub> / Σχηματισμός εποξειδίου του πινανίου και πινοναλδεΰδης<sup>33</sup>.

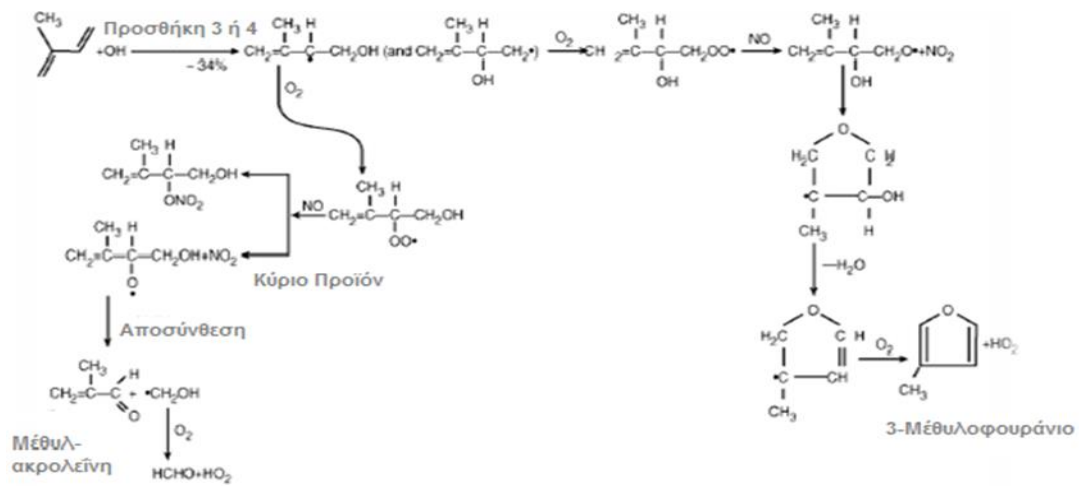


### 2.8.3 Οξείδωση από •OH



Εικόνα 15: Οξείδωση του α-πινενίου από •OH / Σχηματισμός πινοναλδεΰδης<sup>33</sup>.





Εικόνα 16: Μηχανισμοί αντιδράσεως οξείδωσης του ισοπρενίου από  $\cdot\text{OH}$ <sup>33</sup>.

### 3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

## ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ SOA

### 3.1 Εισαγωγή

Είναι γεγονός πως λίγες αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού δευτερογενών ρύπων έχουν αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια, όμως έμφαση δίνει κάθε μία από αυτές στις συνθήκες παραγωγοποίησης. Στις επόμενες παραγράφους θα αναφερθούν συνοπτικά οι μέθοδοι που έχουν ήδη αναπτυχθεί, καθώς και η αναγκαιότητα της παραγωγοποίησης.

### 3.2 Παραγωγοποίηση

Όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο το δευτερογενές οργανικό αερόλυμα (SOA) αποτελείται από χιλιάδες ενώσεις με διαφορετικές πολικότητα που αποδίδεται στους τύπους και τους αριθμούς λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο (O) [π.χ. αλκοόλη (-OH), καρβονύλιο (C=O), καρβοξυλικό οξύ (-COOH)]. Η αεριοχρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μάζας (GC-MS) έχει αποδειχθεί χρήσιμη για την ανίχνευση και την ποσοτικοποίηση κάποιων ενώσεων που αποτελούν το δευτερογενές οργανικό αερόλυμα (SOA). Η τεχνική της παραγωγοποίησης αυξάνει την πτητικότητα, μειώνοντας ταυτόχρονα την πολικότητα των ενώσεων, γεγονός που διευκολύνει την ανάλυση μέσω του συστήματος GC-MS.<sup>34,35,36</sup> Εξαιτίας λοιπόν των πολικών χαρακτηριστικών ομάδων που περιέχονται στη δομή των οξειδωμένων ενώσεων κρίνεται επιτακτική η ανάγκη παραγωγοποίησης τόσο για τα δείγματα όσο και για τα διαθέσιμα πρότυπα.

Η τεχνική της παραγωγοποίησης είναι ιδιαίτερα χρήσιμη καθώς μπορεί να αυξήσει ή να μειώσει την πτητικότητα των αναλυτών, να βελτιώσει τον διαχωρισμό καθώς και την συμμετρία των κορυφών με παράλληλη μείωση των αντιδράσεων μεταξύ του δείγματος και της χρωματογραφικής στήλης, να αυξήσει την απόκριση του ανιχνευτή και τέλος να ενισχύσει τη θερμική σταθερότητα. Ένα καλό αντιδραστήριο παραγωγοποίησης δεν θα πρέπει να προκαλεί αναδιατάξεις στη δομή του αναλύτη, ούτε να παράγει κάποιο δραστικό υποπροϊόν. Αντίθετα θα πρέπει να παράγει ένα σταθερό παράγωγο

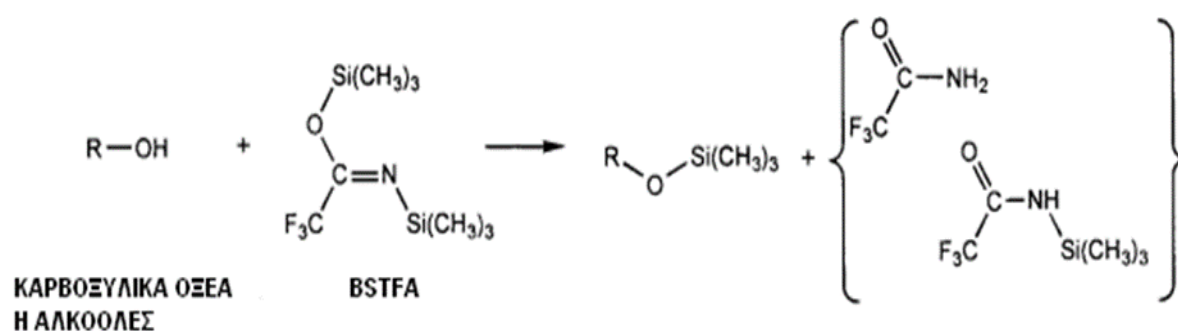
το οποίο να είναι αδρανές ως προς τη χρωματογραφική στήλη και τις συνδέσεις του αέριο-χρωματογράφου, και τέλος, να δίνει μια αντίδραση της οποίας η απόδοση να είναι της τάξεως του 95-100%<sup>37</sup>

### 3.3 Παραγωγοποίηση ενός σταδίου ή περισσότερων σταδίων

Έχουν αναπτυχθεί διαφορετικές μέθοδοι ανάλογα με το πλήθος των λειτουργικών ομάδων των ενώσεων που πρόκειται να ποσοτικοποιηθούν και ταυτοποιηθούν με σκοπό στον βέλτιστο χρόνο να έχουμε την μέγιστη δυνατή απόδοση.

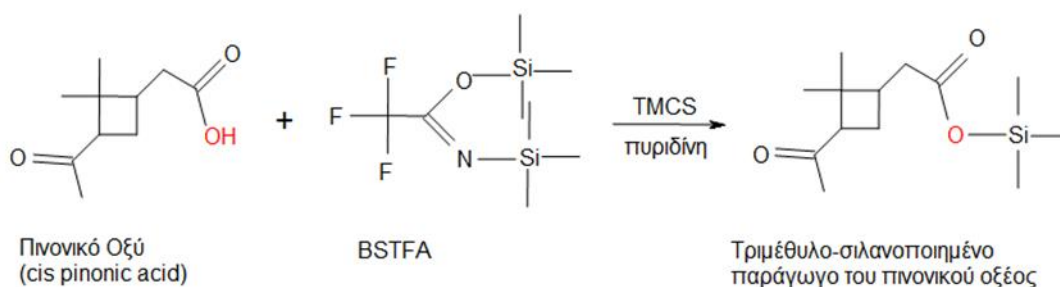
#### 3.3.1 Παραγωγοποίηση ενός σταδίου

Παραγωγοποίηση μονο-λειτουργικών ειδών με τμήματα -COOH, -C=O και -OH ή την ταυτόχρονη παραγωγοποίηση ειδών με λειτουργίες -OH και -COOH έχει επιτευχθεί με μεθόδους ενός σταδίου.<sup>39</sup> Το αντιδραστήριο που χρησιμοποιείται συχνότερα για να παραγωγοποιήσει σε ένα μόνο στάδιο τις υδρόξυ- και καρβοξυλο-ομάδες είναι το N,O-δισ(τριμεθυλοσιλυλ)-τριφθοροακεταμίδιο (BSTFA) με προσθήκη 1% ή 10% TMCS το οποίο δρα ως καταλύτης. Με αυτή τη διαδικασία, οι προαναφερθείσες ομάδες μετατρέπονται σε τριμεθυλο-σιλανοποιημένους αιθέρες και εστέρες αντίστοιχα<sup>38,39,40,41,42</sup>.

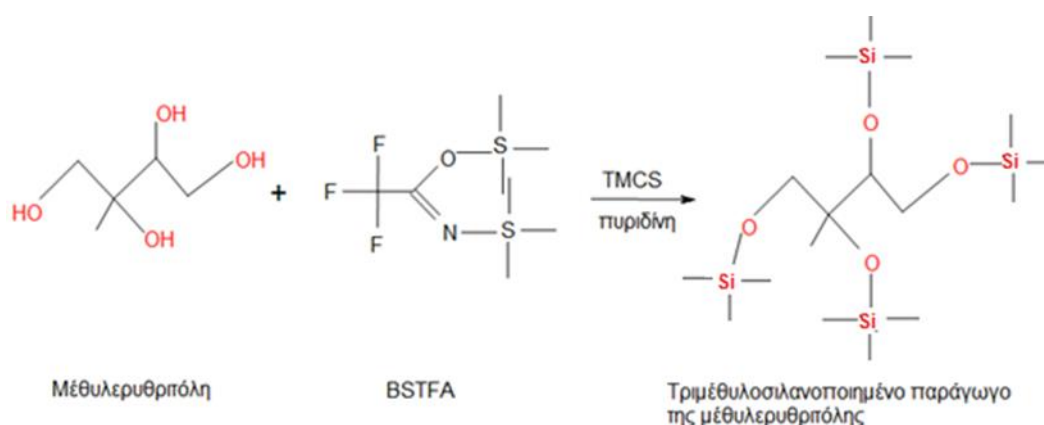


Εικόνα 17: Παραγωγοποίηση ενός σταδίου με BSTFA.

Παρακάτω στις εικόνες παρουσιάζονται οι αντιδράσεις παραγωγοποίησης δύο βασικών δευτερογενών βιογενών ρύπων: του πινονικού οξέος και της μέθυλερυθριτόλης.



Εικόνα 18: Παραγωγοποίηση ενός σταδίου του πινονικού οξέος με BSTFA.



Εικόνα 19: Παραγωγοποίηση ενός σταδίου της μεθυλερυθρίτολης με BSTFA.

### 3.3.2 Παραγωγοποίηση πολλαπλών σταδίων

Οι δι- και πολυλειτουργικές ενώσεις τυπικώς παραγωγοποιούνται με μεθόδους δύο σταδίων<sup>34,43,44,45</sup>. Σκοπός είναι η ολοκληρωμένη ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση πολυλειτουργικών, οξυγονωμένων οργανικών ειδών αερούματος, το οποίο έχει επιτευχθεί με τη χρήση διαφόρων μεθόδων παραγωγοποίησης<sup>44,45,46</sup>. Οι μέθοδοι παραγωγοποίησης τριών σταδίων, επιτρέπουν τον σαφή προσδιορισμό των ενώσεων με χαρακτηριστικές ομάδες -COOH, -CO, -OH και εφαρμόζονται για τον εντοπισμό και την ποσοτικοποίηση των μονο- και πολυλειτουργικών ενώσεων στο αερόλυμα<sup>44,47,48,49</sup>.

Οι καρβονυλομάδες (-C=O) παραγωγοποιούνται στο πρώτο στάδιο της παραγωγοποίησης, οι καρβοξυλομάδες (-COOH) στο δεύτερο, ενώ οι υδροξυλομάδες -OH στο τρίτο στάδιο. Τα καρβονύλια μετατρέπονται σε παράγωγα οξίμης με υδροχλωρική O-(2,3,4,5,6-πενταφθοροβενζυλ) υδροξυλαμίνη (**PFBHA**)<sup>50</sup> ή υδροχλωρική O-μεθυλυδροξυλαμίνη (**MHA**)<sup>45,51</sup>.

Η παραγωγοποίηση με PFBHA απαιτεί το εκχύλισμα διαλύτη του αερολύματος να μειωθεί σε ξηρότητα, το οποίο μπορεί να προάγει απώλειες πτητικών ειδών και η διάρκεια ολοκλήρωσης της αντίδρασης είναι 24 ώρες. Ωστόσο, το MHA μπορεί να προστεθεί στο εκχύλισμα αερολύματος και η παραγωγοποίηση είναι πλήρης σε περίπου 1 ώρα. Τα καρβοξυλικά οξέα συνήθως αλκυλιώνονται, ακυλιώνονται ή σιλυλιώνονται με μεθανόλη (MeOH) ή κ-βουτανόλη (η-BuOH) παρουσία ισχυρού οξέος Lewis όπως τριφθοριούχο βόριο(BF<sub>3</sub>)<sup>52,53-56</sup>, διαζωμεθάνιο<sup>57,58-60</sup>, N,O-δισ(τριμεθυλσιλυλ)τριφθοροακεταμίδιο(BSTFA) ή N-μεθυλ-N-(τριμεθυλσιλυλ)τριφθοροακεταμίδιο (MSTFA)<sup>61</sup>. Οι αλκοόλες συνήθως σιλυλιώνονται με μεθανόλη (MeOH) παρουσία ισχυρού οξέος Lewis όπως N,O-δισ(τριμεθυλσιλυλ)τριφθοροακεταμίδιο(BSTFA) ή N-μεθυλ-N-(τριμεθυλσιλυλ)τριφθοροακεταμίδιο (MSTFA).

## 4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

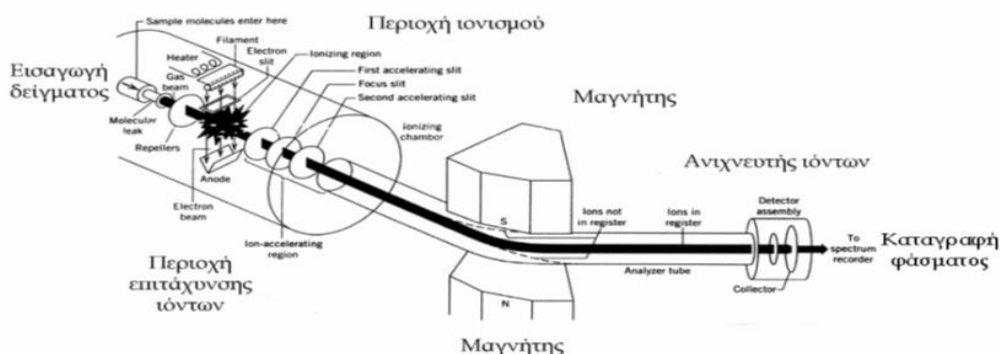
### ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ

#### 4.1 Εισαγωγή

Στην παρούσα μελέτη η ανίχνευση και ο προσδιορισμός των δευτερογενών βιογενών ρύπων έγινε με χρήση αεριοχρωματογράφου συζευγμένου με φασματόμετρο μαζών (GC/MS). Ένα τέτοιο σύστημα, συνδυάζει αποτελεσματικό διαχωρισμό συστατικών με επιλεκτική και ευαίσθητη ανίχνευση. Η φασματομετρία μαζών (mass spectrometry) είναι μια από τις σημαντικότερες μεθόδους προσδιορισμού δομής και μοριακού βάρους των οργανικών ενώσεων. Η καταγραφή του φάσματος γίνεται με εξαιρετική ακρίβεια, επιδέχεται διορθώσεις και με τεράστιες βάσεις δεδομένων μπορεί κανείς να έχει τη σύγκριση της αναζητούμενης δομής των οργανικών ενώσεων που αναλύει<sup>61,62</sup>

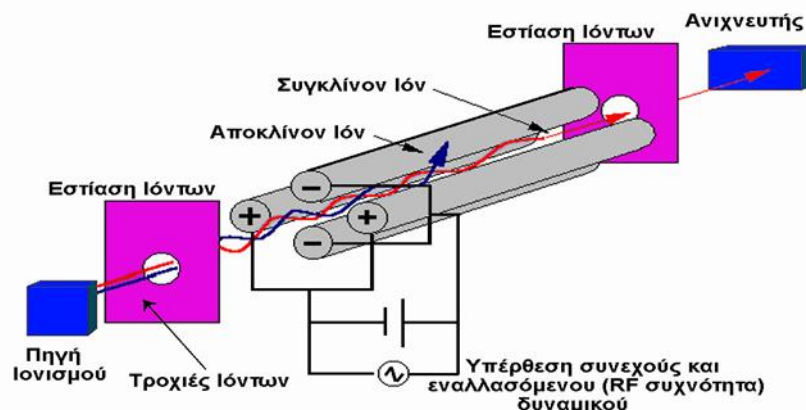
#### 4.2 Φασματόμετρο Μαζών

Το φασματόμετρο μαζών είναι ένα όργανο που με τη βοήθεια ηλεκτρονικού βομβαρδισμού τεμαχίζει την ουσία που μελετάται παράγοντας ιόντα. Τα ιόντα αυτά επιταχύνονται με τη βοήθεια ισχυρού μαγνητικού πεδίου και συλλέγονται από τον ανιχνευτή σε διαστήματα ανάλογα με το μοριακό τους βάρος. Το Φασματόμετρο μαζών απεικονίζεται στο ακόλουθο σχήμα.



Εικόνα 20: Φασματόμετρο μαζών. Σχηματική αναπαράσταση της εισαγωγής του δείγματος, της περιοχής ιονισμού, επιτάχυνση και διαχωρισμός των θραυσμάτων.

Η παραγωγή ιόντων στο φασματομέτρο μαζών γίνεται με βομβαρδισμό του ατμού της ουσίας (που προηγούμενα έχει εξαερωθεί σε υψηλή θερμοκρασία) με ηλεκτρόνια. Ο ατμός που παράγεται με εξάτμιση περνάει στο θάλαμο παραγωγής ιόντων σε χαμηλή πίεση των  $10^{-5}$ – $10^{-7}$  mm Hg και βομβαρδίζεται με ηλεκτρόνια ενέργειας 10-100 eV. Ενέργεια της τάξης των 10-15 eV ανταποκρίνεται στο **δυναμικό ιονισμού** των περισσότερων οργανικών ενώσεων και έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία θετικών ιόντων με την αφαίρεση ενός τουλάχιστον ηλεκτρονίου από το οργανικό μόριο. Τα ιόντα που παράγονται καλούνται **μοριακά ιόντα**. Καθώς η ενέργεια των ηλεκτρονίων με τα οποία βομβαρδίζεται το δείγμα αυξάνεται και πέρα των 15 eV, τα μοριακά ιόντα υπόκεινται σε νέα διάσπαση παράγοντας **θραύσματα ιόντα** που είναι χαρακτηριστικά της μοριακής δομής της οργανικής ένωσης. Έχει βρεθεί ότι με ενέργεια ηλεκτρονίων περίπου 70 eV πραγματοποιείται συστηματική θραυσματοποίηση δεσμών του μορίου, που μπορεί να αναπαραχθεί σε σημαντικό βαθμό. Με ενέργειες ηλεκτρονίων άνω των 70 eV παρατηρείται σχηματισμός ολοένα και αυξανόμενου αριθμού διπλά φορισμένων ιόντων, που οφείλεται στην αφαίρεση δύο ηλεκτρονίων από το μόριο ή το μοριακό ιόν του δείγματος<sup>61,62</sup>



Εικόνα 21: Σχηματικό διάγραμμα τετραπολικού μαγνητικού αναλυτή.

Τα θετικά ιόντα που σχηματίζονται με αυτό τον τρόπο αποβάλλονται από το χώρο ιονισμού εφαρμόζοντας ηλεκτροστατικό πεδίο με ειδικούς δίσκους που επιταχύνουν τα ιόντα μέσα από τις κεντρικές οπές προς τη σχισμή. Τα



επιταχυνθέντα ιόντα εισέρχονται στο χώρο του μαγνητικού αναλυτή (πόλοι ενός ισχυρού μαγνήτη) για τον τελικό διαχωρισμό τους ανάλογα με το μοριακό τους βάρος.

Το φασματομέτρο μαζών μπορεί να διαχωρίσει ιόντα σύμφωνα με το πηλίκο της μάζας/φορτίο και όχι μόνο ως προς τη μάζα τους. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι τα περισσότερα ιόντα που παράγονται κατά τη θραυσματοποίηση οργανικών ενώσεων στον φασματογράφο μαζών έχουν φορτίο  $1^{+}$  <sup>62</sup>.

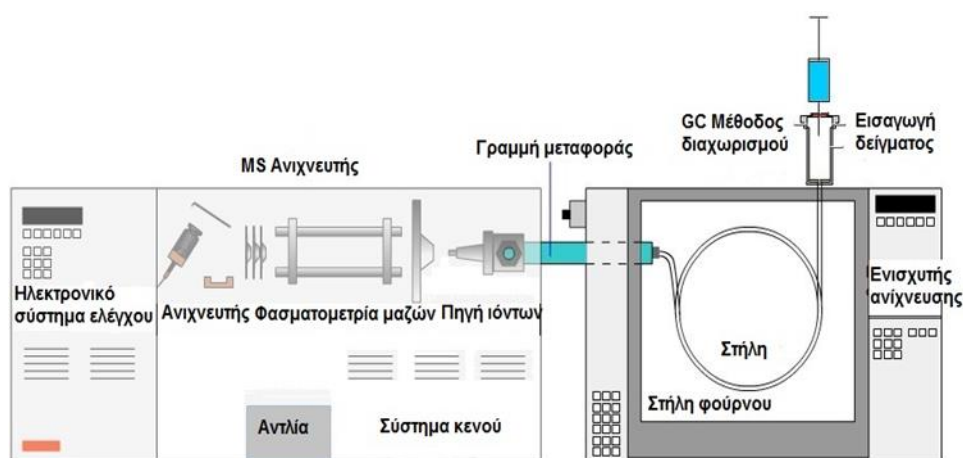
Η διαχωριστική ικανότητα του φασματομέτρου μαζών μετριέται από το ύψος της “κοιλιάδας” μεταξύ δύο κορυφών ίσης έντασης. Συνήθως η διαχωριστική ικανότητα θεωρείται ικανοποιητική όταν το ύψος της κοιλιάδας είναι μικρότερο του 10% των κορυφών. Η διαχωριστική ικανότητα ενός φασματομέτρου μαζών εξαρτάται από τρεις παράγοντες: (α) την ακτίνα που διαγράφουν οι τροχιές των ιόντων, (β) το εύρος των σχισμών στους επιταχυντές και το συλλέκτη και (γ) την ομοιομορφία της κινητικής ενέργειας των ιόντων με το ίδιο  $m/z$ , καθώς εισέρχονται στο χώρο του διαχωριστή <sup>61</sup>.

### **4.3 Σύζευξη αεριοχρωματογράφου και φασματομέτρου μαζών**

Το πιο σημαντικό πρόβλημα στη φασματομετρία μαζών ήταν μέχρι πρόσφατα η καθαρότητα του δείγματος. Ακόμη και ελάχιστες ποσότητες προσμίξεων ή παράγωγα της ένωσης, μπορούν να δώσουν πολλές ανεξήγητες φασματικές γραμμές που θα δυσκολέψουν την ερμηνεία του φάσματος. Εάν όμως το δείγμα περάσει μέσα από τη στήλη διαχωρισμού ενός αεριοχρωματογράφου τότε παραλαμβάνεται σε τελείως καθαρή κατάσταση (θα είναι ένα από τα κλάσματα της χρωματογράφησης). Οι ποσότητες ( $10^{-12}$  μέχρι  $10^{-3}$  g) που εξέρχονται μετά τη χρωματογράφηση είναι στην αέρια φάση και σε ιδανικές συνθήκες για να περάσουν στο θάλαμο ιονισμού του αεριοχρωματογράφου, με την προϋπόθεση να απομακρυνθεί το φέρον αέριο (συνήθως ήλιο). Η απομάκρυνση του φέροντος αερίου γίνεται με φίλτρα (από συντηγμένο γυαλί) ή με μεμβράνες, ενώ η πιο συνηθισμένη μέθοδος είναι με την επίδραση του κενού. Το φέρον αέριο και το κλάσμα της οργανικής ένωσης διαβιβάζονται, μετά το διαχωρισμό τους από τον αεριοχρωματογράφο, σε ένα ακροφύσιο

διαχωρισμού. Με τον τρόπο αυτό, η οργανική ένωση (σε αέρια κατάσταση), που είναι πιο βαριά από το ήλιο, περνάει στο σύνολό της κατά μήκος του υψηλού κενού (μεταξύ των δύο ακροφυσίων) στο θάλαμο ιονισμού, ενώ το μικρού μοριακού βάρους αέριο διαχέεται πλαγίως, κάτω από την επίδραση του κενού.

Ο αεριοχρωματογράφος είναι άμεσα συνδεδεμένος με το Φασματοόμετρο Μάζας και το φάσμα μαζών κάθε μιας ουσίας στο μίγμα καταγράφεται καθώς εγκαταλείπει τη στήλη διαχωρισμού. Με τον τρόπο αυτό, γίνεται και η ανίχνευση μικρών ποσοτήτων προσμίξεων και η πιστοποίηση τους. Ως αναλυτική μέθοδος, η GC-MS, παρά τους περιορισμούς και τα μειονεκτήματα που παρουσιάζει (απαιτείται ταχύτατη καταγραφή του φάσματος, ορισμένες αντιδράσεις ισομερισμού μέσα στη στήλη διαχωρισμού του αεριοχρωματογράφου περνούν απαρατήρητες, μικρές ποσότητες του φέροντος αερίου διαφεύγουν στο θάλαμο ιονισμού, κλπ) εφαρμόζεται με μεγάλη επιτυχία στην ανάλυση φαρμάκων, φυτοφαρμάκων, στεροειδών και μεταβολιτών στο αίμα και τα ούρα, τοξικών ουσιών στα τρόφιμα, τοξικών ουσιών στο πόσιμο νερό, κλπ. Η “ανάγνωση” του φάσματος και η σύγκριση του με φάσματα από μια συλλογή 30000-40000 φασμάτων σε τράπεζα πληροφοριών είναι πλέον εργασία απλή με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού υπολογιστή που φέρουν όλα τα νέα φασματοόμετρα μάζας.<sup>61,62</sup> Στο επόμενο σχήμα φαίνεται ο συνδυασμός του αεριοχρωματογράφου με το Φασματοόμετρο Μάζας.



**Εικόνα 22: Διασύνδεση του αεριοχρωματογράφου με τον αναλυτή μαζών.**

# **ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

## 5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

#### 5.1 Αναλυτική μεθοδολογία και μελετούμενες ενώσεις

Ο προσδιορισμός των δευτερογενών βιογενών ρύπων 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, τα αιωρούμενα σωματίδια κατακρατώνται πάνω σε φίλτρα υαλονημάτων και καταγράφεται ο δειγματοληπτούμενος όγκος.

Ο χρόνος δειγματοληψίας είναι 24h. Το φίλτρο μεταφέρεται στο εργαστήριο για περαιτέρω ανάλυση. Οι μελετώμενες ενώσεις, παρελήφθησαν από τα μέσα συγκράτησης (φίλτρα) με εκχύλιση. Το τελικό δείγμα αναλύθηκε με αεριοχρωματογραφικό σύστημα συζευγμένο με φασματόμετρο μαζών (GC-MS) μέσω ιοντισμού με πρόσκρουση ηλεκτρονίων (Electron Impact, EI).

Οι αναλύτες ταυτοποιούνται μέσω των χρόνων ανασχέσεως και των κυρίων ιόντων τους. Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται τα παράγωγα κάποιων αναλυτών, τα πρόδρομα μόρια αυτών καθώς και τα κύρια ιόντα τους, όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία.

Πίνακας 9: Κύρια ιόντα μελετώμενων ενώσεων <sup>19</sup>

Ένωση	Κύριο ιόν m/z <sub>1</sub>	m/z <sub>2</sub>	m/z <sub>3</sub>
Ηλεκτρικό οξύ	115	55	59
Γλουταρικό οξύ	59	100	129
Αδιπικό οξύ	59	114	55
Πιμελικό οξύ	74	115	55
Πινικό οξύ	114	83	69
Κετοπινικό οξύ ~	95	109	67
Σουμπερικό οξύ	129	138	69
Φθαλικό οξύ	163	77	76
Cis-Πινονικό οξύ	100	58	99
Ισοφθαλικό οξύ	163	135	194
Μεσοερυθρίτολη ~	73	217	147
Αζελαϊκό οξύ	152	55	111
2-Μεθυλερυθρίτολη	219	73	117
Σεβακικό οξύ	55	74	125
Τριμελλιτικό οξύ	221	103	75
Παλμιτικό οξύ	74	87	43
Επταδεκανοϊκό οξύ	74	87	43
Στεαρικό οξύ	74	87	43

## 5.2 Δοκιμές για τον προσδιορισμό της πειραματικής πορείας

Στο κεφάλαιο 3, αναλύθηκε η αναγκαιότητα της παραγωγοποίησης και οι υπάρχουσες στη βιβλιογραφία μέθοδοι. Στην παρούσα παράγραφο θα αναφερθούν οι μέθοδοι που δοκιμάστηκαν στο πλαίσιο αυτής της εργασίας. Παρασκευάστηκαν διαλύματα δεκαέξι προτύπων ενώσεων: του πινικού οξέος, του πινονικού οξέος, του στεαρικού οξέος, του αδιπικού οξέος, του αζελαϊκού οξέος, του φθαλικού οξέος, του σεβακικού οξέος, του *cis*-πινονικού οξέος, του παλμιπικού οξέος, του ισοφθαλικού οξέος, του γλουταρικού οξέος, του φθαλικού οξέος, του προπιονικού οξέος, του ηλεκτρικού οξέος, του επταδεκανοϊκού και της 2-μεθυλερυθριτόλης σε συγκεντρώσεις 100  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Επίσης χρησιμοποιήθηκαν ως πρότυπα αναπλήρωσης το κετοπινικό οξύ και η μέσοερυθριτόλη, καθώς και ως εσωτερικό πρότυπο το τετρακοσάνιο-d50.

Πρώτα ελέγχθηκε κάθε πρότυπο ξεχωριστά, ώστε να βρεθεί ο χρόνος έκλουσής του και αργότερα παρασκευάστηκε μίγμα αυτών. Οι δοκιμές έγιναν σε επίπεδο συγκεντρώσεως: 25  $\mu\text{g mL}^{-1}$ .

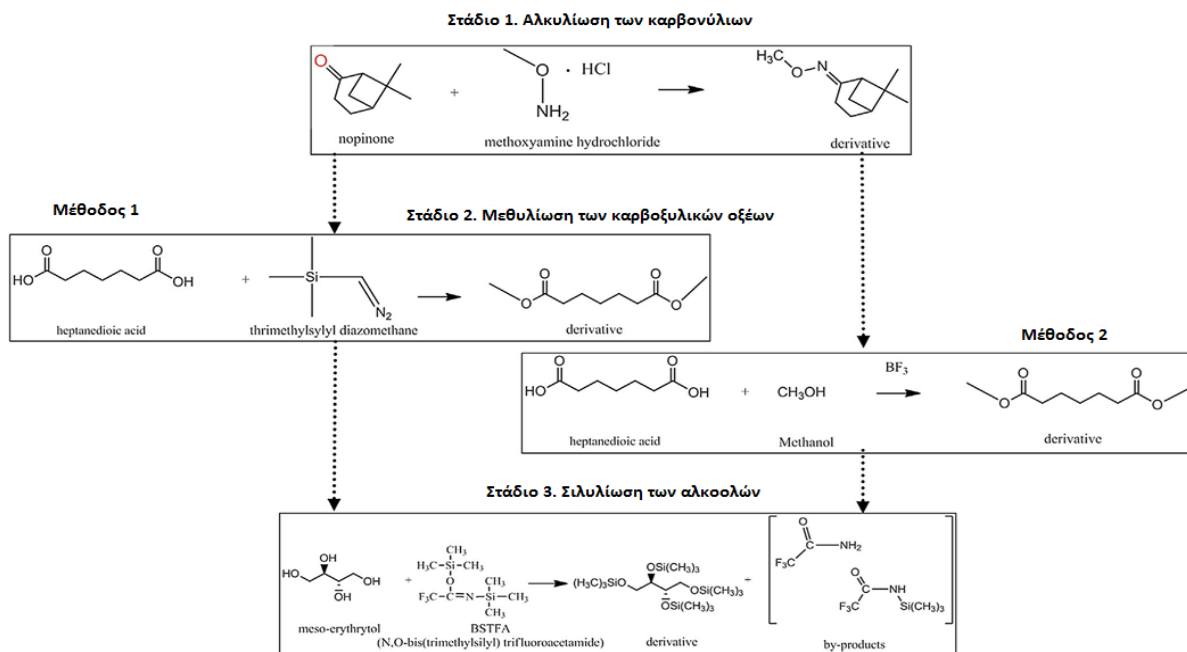
### 5.2.1 Παραγωγοποίηση σε πολλαπλά στάδια

Τροποποιήθηκαν δύο μέθοδοι παραγωγοποίησης σε 3 στάδια. Οι μέθοδοι διαφέρουν σε αντιδραστήρια παραγωγοποίησης για καρβοξυλικά οξέα. Το πρώτο στάδιο είναι κοινό και στις δύο μεθόδους όπου τα καρβονύλια μετατρέπονται σε μεθυλοξίμες. Έτσι, σε υάλινα φιαλίδια χωρητικότητας 1,8 mL εισάγονται μικροποσότητες των προτύπων διαλυμάτων καθώς και το κετοπινικό οξύ, ακολουθεί ισχυρή ανάδευση με Vortex και συμπυκνώνονται μέχρι ξηρού σε ρεύμα αζώτου. Στη συνέχεια προστίθεται η ποσότητα των 260  $\mu\text{L}$  MHA σε ACN, το οποίο θερμαίνεται στους 75 ° C αμέσως πριν από την παραγωγοποίηση για να διευκολυνθεί η διάλυση της MHA. Ακολουθεί υδατόλουτρο για 1h στους 70° C. Στο δεύτερο στάδιο της πρώτης μεθόδου προστίθενται, μετά την ολοκλήρωση του πρώτου σταδίου, 6  $\mu\text{L}$  TMSD και 3,4  $\mu\text{L}$  MeOH και το μείγμα τοποθετείται στους υπερήχους για 20 λεπτά. Στο τέλος του δεύτερου σταδίου τα καρβοξυλικά οξέα έχουν μετατραπεί σε

μεθυλεστέρες. Στη συνέχεια στο τρίτο στάδιο της Μεθόδου 1 οι αλκοόλες μετατράπηκαν σε τριμεθυλοσιλυλαιθέρες με αντίδραση με 250  $\mu\text{L}$  1% TMCS σε BSTFA στους 70 °C για 60 λεπτά.

Έχοντας κοινό το πρώτο στάδιο και στις δύο μεθόδους μετά την ολοκλήρωση του στη Μέθοδο 2 στη συνέχεια προστίθενται 50  $\mu\text{L}$   $\text{BF}_3 / \text{MeOH}$  και το μείγμα παραμένει στους 65 °C για 20 λεπτά. Στο δεύτερο στάδιο της Μεθόδου 2 τα καρβοξυλικά οξέα μετατρέπονται σε μεθυλεστέρες. Μετά την παραγωγή των καρβοξυλικών οξέων το οξύ εξουδετερώθηκε με 0,5 mL κεκορεσμένου υδατικού διαλύματος χλωριούχου νατρίου ( $\text{NaCl}$ ). Το υδατικό διάλυμα εκχυλίστηκε τρεις φορές με 1 mL 1: 1 (v / v) εξάνιο (Hex): DCM και τα εκχυλίσματα συνδυάστηκαν. Το οργανικό εκχύλισμα ξηράνθηκε με έκλυση μέσω μίας πιπέτας Pasteur που περιείχε 500 mg άνυδρου θειικού νατρίου ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) και μειώθηκε σε 100  $\mu\text{L}$  με ένα ήπιο ρεύμα αζώτου ( $\text{N}_2$ ). Οι αλκοόλες μετατράπηκαν σε τριμεθυλοσιλυλεστέρες στο τρίτο στάδιο της Μεθόδου 2 με 160-245  $\mu\text{L}$  1% TMCS σε BSTFA στους 70 °C για 60 λεπτά και 120 λεπτά.

Οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται στις Μεθόδους 1 και 2 δείχνονται στην Εικόνα 23:



**Εικόνα 23:** Αντιδράσεις που εμφανίζονται στις Μεθόδους 1 και 2<sup>(62)</sup>.

Στο τέλος των τριών σταδίων και στις δύο μεθόδους προστίθεται το εσωτερικό πρότυπο (τετρακοσάνιο-d50) στα δείγματα και εισάγονται στον αεριοχρωματογράφο για ανάλυση.

### 5.3 Αποτελέσματα πειραματικών δοκιμών

Καλύτερες αποκρίσεις και καλύτερη ποιότητα χρωματογραφημάτων έδωσε η πρώτη μέθοδος παραγωγοποίησης σε πολλαπλά στάδια. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δύο μεθόδων μετά την ολοκλήρωση και των τριών σταδίων παραγωγοποίησης .

**Πίνακας 10: Αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών των Μεθόδων 1 και 2.**

BF <sub>3</sub> /MEOH (10%) / TMSD		
% Responses (100μg/mL)	BF <sub>3</sub>	TMSD
Ηλεκτρικό οξύ	Δεν ανιχνεύθηκαν παράγωγα	100%
Γλουταρικό οξύ	46,5%	53,5%
Αδιπικό οξύ	36,3%	63,7%
Πιμελικό οξύ	33,0%	67,0%
Σουμπερικό οξύ	27,9%	72,1%
Φθαλικό οξύ	Δεν ανιχνεύθηκαν παράγωγα	100%
cis-Πινονικό οξύ	11,9%	88,1%
Ισοφθαλικό οξύ	Δεν ανιχνεύθηκαν παράγωγα	100%
Αζελαϊκό οξύ	26,7%	73,3%
Μεθυλερυθροτόλη	Δεν ανιχνεύθηκαν παράγωγα	100%
Σεβασικό οξύ	23,7%	76,3%
Τριμελιτικό οξύ	Δεν ανιχνεύθηκαν παράγωγα	100%
Παλμιτικό οξύ	27,3%	72,7%
Επταδεκανοϊκό οξύ	23,3%	76,7%
Στεαρικό οξύ	25,0%	75,0%

Όπως φαίνεται και απο τον παραπάνω πίνακα με την δεύτερη μέθοδο δεν υπάρχει ανίχνευση παραγώγων για κάποιες ενώσεις σε αντίθεση με τη πρώτη μέθοδο όπου παρατηρούνται και καλύτερες αποκρίσεις. Έτσι η πρώτη μέθοδος θα ακολουθηθεί στην παρούσα εργασία.

### 5.4 Βελτιστοποίηση Μεθόδου

Εν συνεχεία της επιλογής της μεθόδου, σκοπός είναι η αναζήτηση των βέλτιστων συνθηκών για τις εφαρμοζόμενες αντιδράσεις στα τρία στάδια παραγωγοποίησης. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν:



- Ο **χρόνος θέρμανσης** σε υδατόλουτρο στο πρώτο στάδιο της μεθόδου. Πιο συγκεκριμένα προστέθηκε ίδια ποσότητα από MHA σε ACN στα δείγματα και εξετάστηκε η παραμονή σε υδατόλουτρο 70°C για 60 και 120 λεπτά.
- Ο **χρόνος της αντίδρασης** του τρίτου σταδίου της μεθόδου. Πιο συγκεκριμένα προστέθηκε η ίδια ποσότητα από 1% TMCS σε BSTFA και παρέμεινε στους 70 °C για 60 και για 120 λεπτά.

Με την προσθήκη του αντιδραστήριου MHA σε ACN σκοπός της αντίδρασης είναι τα καρβονύλια να μετατραπούν σε μεθυλοξίμες. Για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών χρησιμοποιήθηκαν τρία διαφορετικά πρότυπα που διαθέτουν έστω και ένα καρβονύλιο. Η πορεία εκτέλεσης των δοκιμών ξεκινάει με τη μεταφορά 300 mL από μείγμα των τριών προτύπων συγκέντρωσης 100  $\mu\text{g mL}^{-1}$  σε υάλινο φιαλίδιο και ισχυρή ανάδευση στο Vortex. Στη συνέχεια πραγματοποιείται συμπύκνωση μέχρι ξηρού σε ρεύμα αζώτου, προσθήκη 260  $\mu\text{L}$  MHA σε ACN θερμοκρασίας 75 °C και επώαση σε υδατόλουτρο 70 °C στις εκάστοτε δοκιμαζόμενες συνθήκες.

Κατά το τρίτο στάδιο με την προσθήκη του αντιδραστήριου 1% TMCS σε BSTFA σκοπός της αντίδρασης είναι η συλιλίωση των αλκοολών δηλαδή η μετατροπή τους σε τριμεθυλοσιλυλαιθέρες. Για την εύρεση των βέλτιστων συνθηκών χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά πρότυπα αλκοολών. Η πορεία εκτέλεσης των δοκιμών ξεκινάει αφού έχουν πραγματοποιηθεί τα δύο προηγούμενα στάδια στο μείγμα των δύο προτύπων συγκέντρωσης 100  $\mu\text{g mL}^{-1}$  όπου γίνεται προσθήκη 250  $\mu\text{L}$  1% TMCS σε BSTFA και τοποθέτηση στον φούρνο σε θερμοκρασία 70 °C στις εκάστοτε δοκιμαζόμενες συνθήκες.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών για τα δύο διαφορετικά στάδια:

**Πίνακας 11: Αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών χρόνου θέρμανσης σε υδατόλουτρο κατά το πρώτο στάδιο της μεθόδου.**

ΜΗΑ σε ACN	Χρόνος Επώασης	
	60 λεπτά	120 λεπτά
Ποσοστό απόκρισης		
<b>Benzaldehyde</b>	62,6%	20,9%
<b>Citral</b>	50,5%	49,5%
<b>B-Ionone</b>	50,4%	49,6%

**Πίνακας 12: Αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών χρόνου αντίδρασης κατά το τρίτο στάδιο της μεθόδου.**

1% TMCS σε BSTFA	Χρόνος Αντίδρασης	
	60 λεπτά	120 λεπτά
Ποσοστό απόκρισης		
<b>Meso-erythritol</b>	53,4%	46,6%
<b>Methyl-erythritol</b>	54,0%	45,9%

Όπως φαίνεται και απο τους παραπάνω πίνακες, τελικά απο τις παραμέτρους που μελετήθηκαν επιλέχθηκαν οι εξής συνθήκες : θέρμανση σε υδατόλουτρο 70°C για 60 λεπτά κατά το πρώτο στάδιο της μεθόδου και χρόνος αντίδρασης του τρίτου σταδίου της μεθόδου στον φούρνο στους 70°C για 60 λεπτά.

## 6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ , ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΙΑ ΚΑΙ ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

#### 6.1 Οργανολογία

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

Για την **δειγματοληψία** των αιωρούμενων σωματιδίων:

- ❖ Δειγματολήπτης υψηλού όγκου, Anderson Instruments.
- ❖ Ροοστάτης (dimmer) για τον έλεγχο της ροής του αέρα στον δειγματολήπτη.
- ❖ Μανόμετρο νερού.
- ❖ Ξηραντήρας.

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

- ❖ Λουτρό υπερήχων Elma, Ultrasonic LC 130H, 35 kHz
- ❖ Ογκομετρικές φιάλες των 100 mL, Glass A
- ❖ Κωνικές φιάλες των 100 mL
- ❖ Εργαστηριακός ζυγός (κλειστός) των τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Μοντέλο Galaxy, Ohaus. Ο ζυγός διακριβώνεται ετήσια με πρότυπα βάρη στην περιοχή ζύγισης 110 g/ 0,1 mg
- ❖ Περιστροφικός εξατμιστήρας της εταιρείας BUCHI Switzerland, Rotavapor R-210
- ❖ Αναλυτικός εξατμιστήρας με έξι ακροφύσια και ρυθμιστή της ροής αζώτου, Supelco.
- ❖ Υάλινα φιαλίδια με septa και βιδωτό πώμα των 1,8 mL, Supelco, κατάλληλο για τον αυτόματο δειγματολήπτη του χρωματογραφικού συστήματος.
- ❖ Υάλινα φιαλίδια με καπάκι των 15 mL, Supelco
- ❖ Πυριαντήριο Memmert, Germany
- ❖ Αεριοχρωματογραφικό σύστημα (Agilent 6890N GC) με τριχοειδή στήλη HP5 30 μέτρων, συζευγμένο με φασματόμετρο μαζών GC/MSD )σειράς Agilent 5975B) με πηγή ιοντισμού πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (Electron

Ionization Mode, EI). Διαθέτει αυτόματο δειγματολήπτη με 8 θέσεις δειγμάτων της Agilent 7683B.

## 6.2 Αντιδραστήρια

- ❖ Πρότυπο διάλυμα πινικού οξέος σε μεθανόλη συγκέντρωσης 0,1mg mL<sup>-1</sup>, καθαρότητας 99,1% (Chiron)
- ❖ Cis-Πινονικό οξύ, καθαρότητας 98% (Sigma-Aldrich)
- ❖ Στεαρικό οξύ καθαρότητας 99,5% (Chem Service)
- ❖ Αδιπικό οξύ καθαρότητας 99,5% (Chem Service)
- ❖ Αζελαϊκό οξύ καθαρότητας 98% (Chem Service)
- ❖ Σουμπερικό οξύ καθαρότητας 99% (Larodan AB)
- ❖ Σεβακικό οξύ καθαρότητας 98% (Chem Service)
- ❖ Παλμιτικό οξύ καθαρότητας 99,5% (Chem Service)
- ❖ Ισοφθαλικό οξύ καθαρότητας 99,1% (Chem Service)
- ❖ Γλουταρικό οξύ καθαρότητας 99% (Chem Service)
- ❖ Φθαλικό οξύ καθαρότητας 99% (Chem Service)
- ❖ Ηλεκτρικό οξύ καθαρότητας 99% (Chem Service)
- ❖ Πιμελικό οξύ καθαρότητας 99,5% (Chem Service)
- ❖ 2-μεθυλερυθριτόλη (Sigma-Aldrich)
- ❖ Επταδεκανοϊκό οξύ καθαρότητας ≥99% (Sigma-Aldrich)
- ❖ Τριμελλιτικό οξύ καθαρότητας ≥99% (Sigma-Aldrich)
- ❖ Μεσοερυθριτόλη, καθαρότητας ≥99% (Sigma-Aldrich)
- ❖ Κετοπινικό οξύ, καθαρότητας ≥99% (Sigma-Aldrich)
- ❖ Τετρακοσάνιο-d50, καθαρότητας ≥99% (Sigma-Aldrich)

### Λοιπά Αντιδραστήρια:

- ❖ BSTFA (N,O-Bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide) για GC παραγωγοποίηση 99,0% (Fluka)
- ❖ MHA (N-Methylhydroxylamine hydrochloride) 98% (Aldrich)
- ❖ TMSD ((Trimethylsilyl)diazomethane) 2 M σε εξάνιο (Sigma-Aldrich)
- ❖ PFBHA (O-(2,3,4,5,6-Pentafluorobenzyl)hydroxylamine hydrochloride) ≥98% (Sigma-Aldrich)
- ❖ Πυριδίνη 99,8% άνυδρη (Sigma-Aldrich)
- ❖ Τριφθορίδιο του βορίου (BF<sub>3</sub>) (Chem Service)
- ❖ 10% τριφθορίδιο του βορίου (BF<sub>3</sub>) σε μεθανόλη (Sigma-Aldrich)

- ❖ Χλωριούχο νάτριο (NaCl) (Panreac)
- ❖ Υπερκάθαρο ύδωρ (Millipore)

#### Διαλύτες:

- ❖ Ακετόνη, αναλυτικής καθαρότητας GC ≥99,5% (G.T. Baker)
- ❖ Διχλωρομεθάνιο, καθαρότητας GC ≥99,9% (Sigma-Aldrich)
- ❖ Μεθανόλη, καθαρότητας GC ≥99,9% (Lab Scan)
- ❖ Εξάνιο καθαρότητας GC ≥ 99,8% (Carlo Erba Reagents)
- ❖ Ακετονιτρίλιο καθαρότητας HPLC super gradient (MACRON FINE CHEMICALS)

#### Προσροφητικά – Πληρωτικά Υλικά

- ❖ Φίλτρα υαλονημάτων για συλλογή PM<sub>2,5</sub> διαστάσεων 10 cm της Pall.
- ❖ Φίλτρα υαλονημάτων για συλλογή PM<sub>10</sub> διαστάσεων 20,3×25,4 cm της Whatman.
- ❖ Άνυδρο θειικό νάτριο, καθαρότητας >99% (Sigma-Aldrich)
- ❖ Υαλοβάμβακας, SUPELCO
- ❖ Φίλτρα μεμβράνης PTFE με διάμετρο πόρων 0,22 μm

### 6.3 Υπολογισμοί

Ο υπολογισμός της τελικής συγκέντρωσης του κάθε αναλύτη με τη μέθοδο του προτύπου αναπλήρωσης γίνεται ως εξής:

$$f = \frac{A_{IS} \times m_c}{A_c \times m_{IS}}$$

Όπου:

---

f	Ο συντελεστής απόκρισης
A <sub>IS</sub>	Το εμβαδόν της κορυφής του χαρακτηριστικού ιόντος του εσωτερικού προτύπου στο χρωματογράφημα ενός προτύπου διαλύματος βαθμονόμησης
A <sub>c</sub>	Το εμβαδόν της κορυφής του χαρακτηριστικού ιόντος κάποιου αναλύτη στο χρωματογράφημα ενός προτύπου διαλύματος βαθμονόμησης

---

---

$m_c$	Η μάζα του αναλύτη στο πρότυπο βαθμονόμησης, μετρημένη σε ng
$m_{IS}$	Η μάζα του εσωτερικού προτύπου στο πρότυπο βαθμονόμησης, μετρημένη σε ng

---

Η μάζα του κάθε αναλύτη στα εκχυλίσματα των δειγμάτων υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση:

$$m_g = \frac{f \times A_E \times m_{ISE}}{A_{ISE}}$$

Όπου:

---

$f$	Ο συντελεστής απόκρισης του κάθε αναλύτη
$A_E$	Το εμβαδόν της κορυφής του χαρακτηριστικού ιόντος κάθε αναλύτη στο κατεργασμένο δείγμα
$A_{ISE}$	Το εμβαδόν της κορυφής του χαρακτηριστικού ιόντος του εσωτερικού προτύπου στο κατεργασμένο δείγμα
$m_E$	Η μάζα του αναλύτη στο κατεργασμένο δείγμα, μετρημένη σε ng
$m_{ISE}$	Η μάζα του εσωτερικού προτύπου στο κατεργασμένο δείγμα, μετρημένη σε ng

---

Η πραγματική μάζα του κάθε αναλύτη υπολογίζεται μέσω του συντελεστή ανάκτησης, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο του προτύπου αναπλήρωσης (surrogate solution). Έτσι, υπολογίζουμε την μάζα του κάθε αναλύτη στο φίλτρο σύμφωνα με την εξίσωση:

$$m_F = \frac{m_{SSF} \times m_E}{m_{SSE}}$$

Όπου:

---

$m_{SSF}$	Η μάζα του προτύπου αναπλήρωσης που προστέθηκε στο φίλτρο, μετρημένη σε ng
$m_{SSE}$	Η μάζα του προτύπου αναπλήρωσης στο κατεργασμένο δείγμα, μετρημένη σε ng
$m_F$	Η μάζα του αναλύτη στο φίλτρο, μετρημένη σε ng
$m_E$	Η μάζα του αναλύτη στο κατεργασμένο δείγμα, μετρημένη σε ng

---

Τέλος, η συγκέντρωση του κάθε αναλύτη στην 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>
$m_F$	Η μάζα του αναλύτη στο φίλτρο σε ng
$V$	Ο δειγματοληπτούμενος όγκος σε m <sup>3</sup>

---

## **7. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7**

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

#### **7.1 Δειγματοληψία**

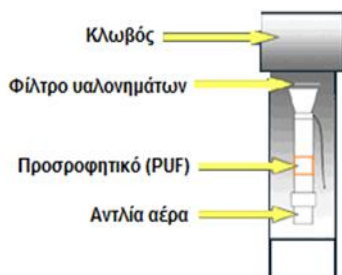
##### **7.1.1 Κατεργασία φίλτρων υαλονημάτων πριν τη δειγματοληψία**

Τα φίλτρα υαλονημάτων, τα οποία χρησιμοποιούμε για τη συλλογή των αιωρούμενων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα, ξηραίνονται σε ξηραντήρα τουλάχιστον για 24 h, με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας. Φυλάσσονται στον ξηραντήρα μέχρι τη δειγματοληψία.

##### **7.1.2 Μέθοδος Δειγματοληψίας**

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  $2,3 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$ . 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 24 ώρες. Μετά το πέρας της δειγματοληψίας, τα φίλτρα κλείνονται σε φύλλα αλουμινίου.





Εικόνα 24: Δειγματοληπτής μεγάλου όγκου .

### 7.1.3 Συντήρηση δειγμάτων

Μετά τη λήψη των φίλτρων από το δειγματολήπτη, φυλάσσονται σε φύλλα αλουμινοχαρτου 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).

## 7.2 Κατεργασία δειγμάτων

Τα φίλτρα υαλονημάτων εισάγονται σε κωνικές φιάλες των 100 mL και εκχυλίζονται τρεις φορές σε υπέρηχους με 30 mL μίγματος διχλωρομεθανίου-μεθανόλης (1:1 v/v) κάθε φορά. 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 2-3 mL. Μετά τη συμπύκνωση, ακολουθεί μεταφορά του εναπομείνοντος διαλύματος σε φιαλίδια των 12 mL. Προστίθενται τα 2-3 mL του εκχυλίσματος και στη σφαιρική φιάλη προστίθενται 2 mL μίγματος διχλωρομεθανίου-μεθανόλης (1:1 v/v). Αυτό γίνεται για να επιτύχουμε ποσοτική μεταφορά. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται άλλη μία φορά. 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, απο το οποίο διοχετεύεται το ρεύμα αζώτου, τοποθετείται πάνω απο 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 διχλωρομεθανίου-μεθανόλης (1:1 v/v) το οποίο με τη βοήθεια πιπέττας μεταφέρεται στο φιαλίδιο των 1,8 mL. Ακολουθεί εξάτμιση του εκλούσματος μέχρι ξηρου.

### 7.2.1 Σχολιασμός πορείας κατεργασίας

Η εκχύλιση των SOA 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 μεσοερυθρίδη ως **πρότυπα αναπλήρωσης (Surrogate Standards)**. Το πρότυπο αναπλήρωσης (surrogate standard) 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 εαν η πιστότητα είναι ικανοποιητική.

### 7.3 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 φασματομέτρο 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 τι σφάλμα του αναλυτή και έτσι εξασφαλίζεται η επαναληψιμότητα των μετρήσεων.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι συνθήκες λειτουργίας του αεριοχρωματογραφικού συστήματος και του φασματομέτρου μάζας για τον προσδιορισμό των δευτερογενών οργανικών ενώσεων.

**Πίνακας 13: Συνθήκες Λειτουργίας αεριοχρωματογραφικού συστήματος**

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

**Πίνακας 14: Θερμοκρασιακό Πρόγραμμα**

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

## **8. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8**

### **ΕΠΑΛΗΘΕΥΣΗ / ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ**

#### **8.1 Γενικά**

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:

- Η πιστότητα - Επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα των χρόνων ανάσχεσης.
- Η γραμμικότητα και οι καμπύλες βαθμονόμησης της κάθε ουσίας.
- Η ειδικότητα - Ανάλυση λευκού φίλτρου
- Το όριο ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης τόσο της μεθόδου όσο και του οργάνου
- Οι ανακτήσεις των ενώσεων απο το φίλτρο υαλονημάτων

## 8.2 Επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα των χρόνων ανάσχεσης

### A. Επαναληψιμότητα

Για να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των χρόνων ανάσχεσης χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης 25 µg/mL τα οποία αναλύθηκαν εις τριπλούν. Εκτός από τους χρόνους ανάσχεσης των δεκαέξι δευτερογενών βιογενών ενώσεων ελέγχθηκαν οι χρόνοι ανάσχεσης των προτύπων αναπλήρωσης και του εσωτερικού προτύπου τετρακοσάνιο-d50. Κάθε πρότυπο διάλυμα αναλύθηκε τρεις φορές στη διάρκεια μιας ημέρας.

Στον πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επαναληψιμότητας κατά τη διάρκεια μίας ημέρας.

Πίνακας 15: Μέση τιμή των χρόνων ανάσχεσης ( $t_R$ ), τυπική απόκλιση (SD) και η σχετική τυπική απόκλιση αυτών (%RSD) του μίγματος των SOA από πρότυπα διαλύματά τους κατά τη διάρκεια μιας ημέρας (N=6).

Ένωση	$t_R$ (min) $\pm$ SD	RSD%
Ηλεκτρικό οξύ	4,278 $\pm$ 6,1 $10^{-3}$	1,4 $10^{-1}$
Γλουταρικό οξύ	6,240 $\pm$ 6,1 $10^{-3}$	1,4 $10^{-1}$
Αδιπικό οξύ	8,862 $\pm$ 4,1 $10^{-3}$	4,7 $10^{-2}$
Πιμελικό οξύ	11,665 $\pm$ 3,1 $10^{-3}$	2,6 $10^{-2}$
Πινικό οξύ	13,412 $\pm$ 4,0 $10^{-3}$	3,0 $10^{-2}$
Κετοπινικό οξύ	13,543 $\pm$ 3,1 $10^{-3}$	2,3 $10^{-2}$
Σουμπερικό οξύ	14,593 $\pm$ 2,9 $10^{-3}$	2,0 $10^{-2}$
Φθαλικό οξύ	14,809 $\pm$ 2,1 $10^{-3}$	1,4 $10^{-2}$

<b>Cis-Πινονικό οξύ</b>	15,523± 1,5 10 <sup>-3</sup>	9,8 10 <sup>-3</sup>
<b>Ισοφθαλικό οξύ</b>	16,440± 3,1 10 <sup>-3</sup>	1,9 10 <sup>-2</sup>
<b>Μεσοερυθρίτωση ~</b>	17,176 ± 3,2 10 <sup>-3</sup>	1,9 10 <sup>-2</sup>
<b>Αζελαϊκό οξύ</b>	17,490± 7,5 10 <sup>-3</sup>	4,3 10 <sup>-2</sup>
<b>2-Μεθυλερυθρίτωση</b>	18,366 ± 2,0 10 <sup>-3</sup>	1,1 10 <sup>-2</sup>
<b>Σεβακικό οξύ</b>	20,272± 3,1 10 <sup>-3</sup>	1,5 10 <sup>-2</sup>
<b>Τριμελλιτικό οξύ</b>	25,268± 3,0 10 <sup>-3</sup>	1,2 10 <sup>-2</sup>
<b>Παλμιτικό οξύ</b>	27,370± 1,5 10 <sup>-3</sup>	5,6 10 <sup>-3</sup>
<b>Επταδεκανοϊκό οξύ</b>	29,746 ± 5,8 10 <sup>-4</sup>	1,9 10 <sup>-3</sup>
<b>Στεαρικό οξύ</b>	32,311± 1,5 10 <sup>-3</sup>	4,7 10 <sup>-3</sup>
<b>Τετρακοσάνιο-d50 °</b>	36,319 ± 5,8 10 <sup>-4</sup>	1,6 10 <sup>-3</sup>

## **B. Αναπαραγωγικότητα:**

Για να ελεγχθεί η αναπαραγωγικότητα των χρόνων ανάσχεσης χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα συγκέντρωσης 25 μg mL<sup>-1</sup>. Εκτός από τους χρόνους ανάσχεσης των SOA, ελέγχθηκαν και αυτοί του εσωτερικού προτύπου καθώς και των προτύπων αναπλήρωσης.

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

Πίνακας 16: Μέση τιμή των χρόνων ανάλυσης ( $t_R$ ), τυπική απόκλιση (SD) και η σχετική τυπική απόκλιση αυτών (%RSD) του μίγματος των SOA από πρότυπα διαλύματά τους από ημέρα σε ημέρα (N=6).

Ένωση	$t_R$ (min) $\pm$ SD	RSD%
Ηλεκτρικό οξύ	4,260 $\pm$ 7,0 $10^{-3}$	1,6 $10^{-1}$
Γλουταρικό οξύ	6,234 $\pm$ 8,7 $10^{-3}$	1,4 $10^{-1}$
Αδιπικό οξύ	8,852 $\pm$ 5,5 $10^{-3}$	6,2 $10^{-2}$
Πιμελικό οξύ	11,658 $\pm$ 3,4 $10^{-3}$	3,0 $10^{-2}$
Πινικό οξύ	13,407 $\pm$ 5,8 $10^{-4}$	4,3 $10^{-3}$
Κετοπινικό οξύ <sup>~</sup>	13,539 $\pm$ 5,8 $10^{-4}$	4,3 $10^{-3}$
Σουμπερικό οξύ	14,593 $\pm$ 5,8 $10^{-3}$	4,0 $10^{-2}$
Φθαλικό οξύ	14,807 $\pm$ 1,2 $10^{-3}$	7,8 $10^{-3}$
Cis-Πινονικό οξύ	15,520 $\pm$ 1,0 $10^{-3}$	6,4 $10^{-3}$
Ισοφθαλικό οξύ	16,438 $\pm$ 5,8 $10^{-4}$	3,5 $10^{-3}$
Μεσοερυθρίτολη <sup>~</sup>	17,172 $\pm$ 1,0 $10^{-3}$	5,8 $10^{-3}$
Αζελαϊκό οξύ	17,482 $\pm$ 5,8 $10^{-4}$	3,3 $10^{-3}$
2-Μεθυλερυθρίτολη	18,366 $\pm$ 2,0 $10^{-3}$	1,1 $10^{-2}$
Σεβακικό οξύ	20,270 $\pm$ 5,8 $10^{-4}$	2,8 $10^{-3}$
Τριμελλιτικό οξύ	25,269 $\pm$ 2,3 $10^{-3}$	9,1 $10^{-3}$
Παλμιτικό οξύ	27,369 $\pm$ 1,0 $10^{-3}$	3,7 $10^{-3}$
Επταδεκανοϊκό οξύ	29,745 $\pm$ 5,8 $10^{-4}$	1,9 $10^{-3}$

<b>Στεαρικό οξύ</b>	32,313± 5,8 10 <sup>-3</sup>	1,8 10 <sup>-2</sup>
<b>Τετρακοσάνιο-d50 °</b>	36,319 ± 1,2 10 <sup>-3</sup>	3,1 10 <sup>-3</sup>

Απο τους παραπάνω πίνακες παρατηρείται ότι οι χρόνοι ανάσχεσης των SOA, των προτύπων αναπλήρωσης (επισημασμένα με ~), και του εσωτερικού προτύπου (επισημασμένο με °), τόσο κατά τη διάρκεια μίας ημέρας όσο και απο ημέρα σε ημέρα παραμένουν σταθεροί. Η παρατηρούμενη ακρίβεια εκφρασμένη σε τιμές σχετικής τυπικής απόκλισης κυμαίνεται απο 0,0019 έως 0,16% και κρίνεται ιδιαίτερα ικανοποιητική.

Η σχεδόν άριστη επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα των χρόνων ανάσχεσης όλων των ενώσεων οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στη χρήση αυτόματου δειγματολήπτη για την εκτέλεση των ενέσεων, οπότε δεν υπεισέρχεται το σφάλμα του αναλυτή.

Επίσης, ελέγχθηκε και η πιστότητα της παραγωγοποίησης μέσω της επαναληψιμότητας και της αναπαραγωγιμότητας των εμβαδών των παραγωγοποιημένων πρότυπων διαλυμάτων του μίγματος SOA. Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα.

**Πίνακας 17: Μέση τιμή των εμβαδών, τυπική απόκλιση (SD) και η σχετική τυπική απόκλιση αυτών (%RSD) του μίγματος των SOA απο πρότυπα διαλύματά τους κατά τη διάρκεια μιας ημέρας (N=6).**

	<b>Area ± SD</b>	<b>RSD%</b>
<b>Ηλεκτρικό οξύ</b>	1206372 ± 63808	5,29
<b>Γλουταρικό οξύ</b>	1783889 ± 38071	2,13
<b>Αδιπικό οξύ</b>	1859230 ± 45255	2,43
<b>Πιμελικό οξύ</b>	1833257 ± 37727	2,06
<b>Πινικό οξύ</b>	1066340 ± 32781	3,07



Κετοπινικό οξύ	1233376 ± 58785	4,77
Σουμπερικό οξύ	2240519 ± 137323	6,13
Φθαλικό οξύ	2527216 ± 159960	6,33
Cis-Πινονικό οξύ	2498131 ± 199848	8,00
Ισοφθαλικό οξύ	3285542 ± 60817	1,85
Μεσοερυθριτόλη	21437119 ± 480844	2,24
Αζελαϊκό οξύ	2861318 ± 84579	2,96
2-Μεθυλερυθριτόλη	8696536 ± 186751	2,15
Σεβακικό οξύ	2640110 ± 57106	2,16
Τριμελλιτικό οξύ	2896496 ± 95660	3,30
Παλμιτικό οξύ	3478107 ± 112728	3,24
Επταδεκανοϊκό οξύ	3167354 ± 64104	2,02
Στεαρικό οξύ	3009527 ± 98237	3,26

Πίνακας 18: Μέση τιμή των εμβαδών, τυπική απόκλιση (SD) και η σχετική τυπική απόκλιση αυτών (%RSD) του μίγματος των SOA από πρότυπα διαλύματά τους από ημέρα σε ημέρα (N=6).

	Area ± SD	RSD%
Ηλεκτρικό οξύ	1206372 ± 63808	4,57
Γλουταρικό οξύ	1783889 ± 38071	3,43
Αδιπικό οξύ	1859230 ± 45255	4,01

---

<b>Πιμελικό οξύ</b>	1833257 ± 37727	7,44
<b>Πινικό οξύ</b>	1066340 ± 32781	6,71
<b>Κετοπινικό οξύ</b> ~	1233376 ± 58785	2,32
<b>Σουμπερικό οξύ</b>	2240519 ± 137323	3,55
<b>Φθαλικό οξύ</b>	2527216 ± 159960	5,50
<b>Cis-Πινονικό οξύ</b>	2498131 ± 199848	7,20
<b>Ισοφθαλικό οξύ</b>	3285542 ± 60817	3,63
<b>Μεσοερυθριτόλη</b> ~	21437119 ± 480844	3,72
<b>Αζελαϊκό οξύ</b>	2861318 ± 84579	2,59
<b>2-Μεθυλερυθριτόλη</b>	8696536 ± 186751	6,15
<b>Σεβακικό οξύ</b>	2640110 ± 57106	3,86
<b>Τριμελλιτικό οξύ</b>	2896496 ± 95660	5,62
<b>Παλμιτικό οξύ</b>	3478107 ± 112728	5,24
<b>Επταδεκανοϊκό οξύ</b>	3274024 ± 68768	2,10
<b>Στεαρικό οξύ</b>	3048333 ± 106493	3,49

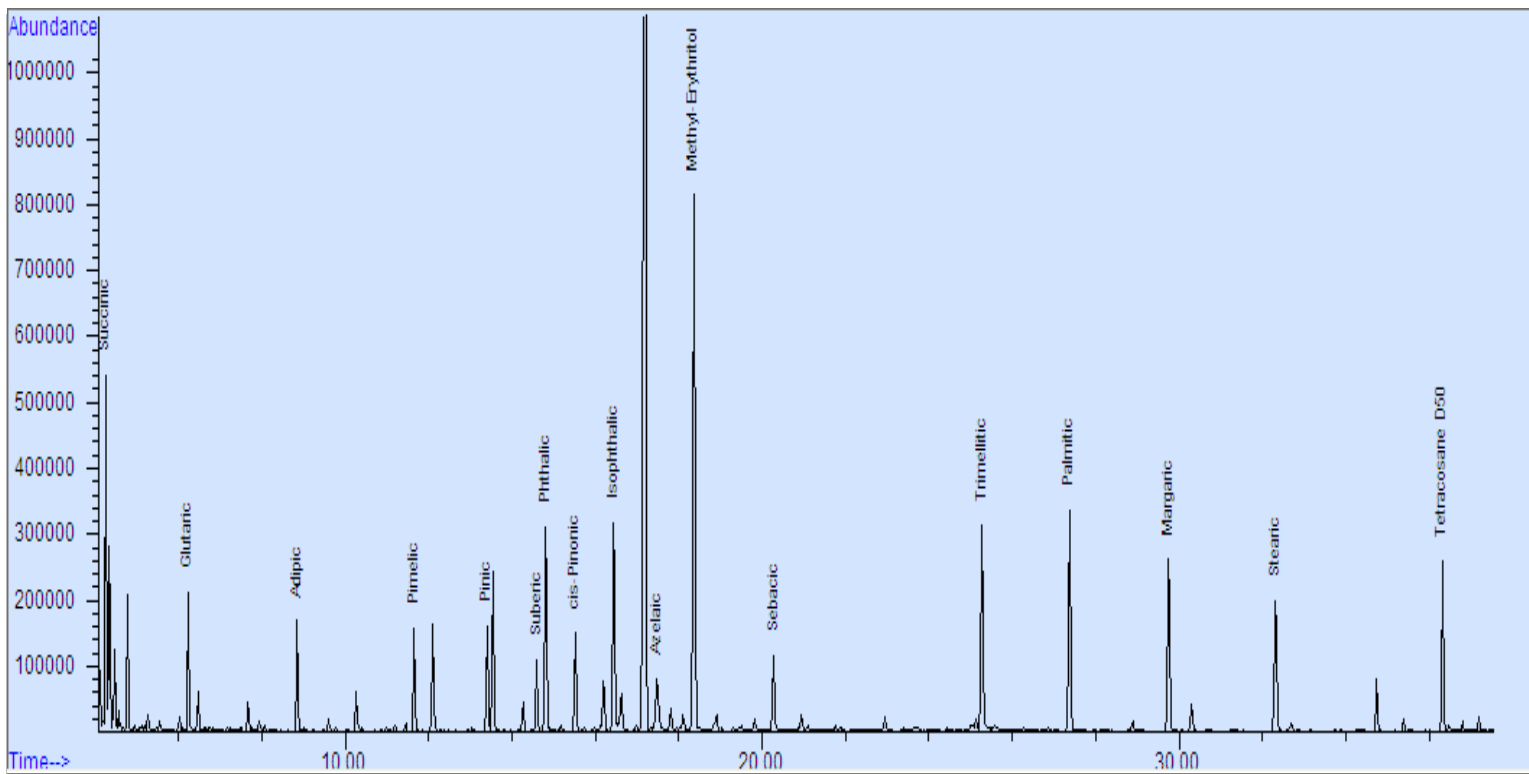
---

### 8.3 Καμπύλες Βαθμονόμησης

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.

Ο προσδιορισμός των εξισώσεων βαθμονόμησης σε πρότυπα διαλύματα των SOA πραγματοποιήθηκε με παραγωγοποίηση αυτών σε πολλαπλά στάδια (μέθοδος που περιγράφηκε νωρίτερα) σε συγκεντρώσεις: 0,5, 1, 5 και 10  $\mu\text{g mL}^{-1}$ .

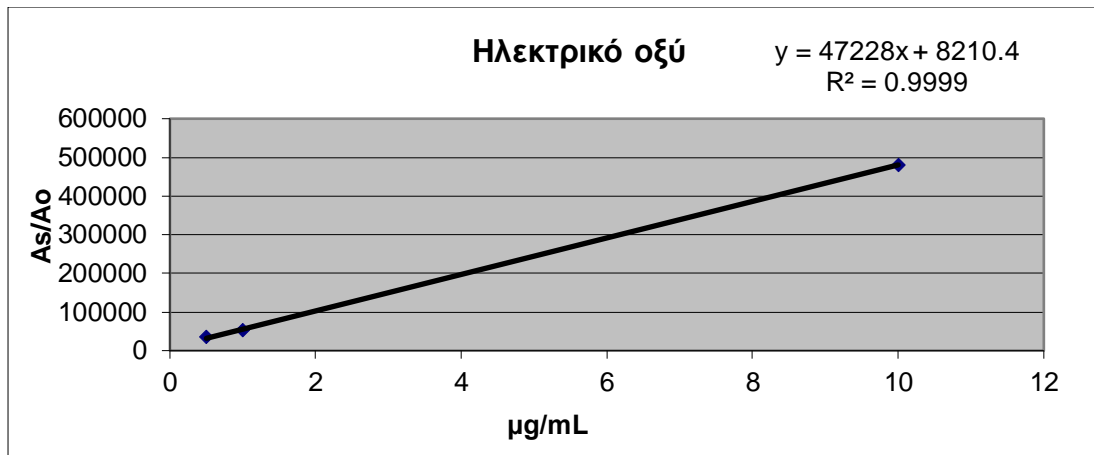
Στη συνέχεια, παρατίθεται ένα χρωματογράφημα μίγματος των προτύπων διαλυμάτων και αναγράφονται οι ενώσεις με τη σειρά που εκλούνται.



**Εικόνα 25:** Χρωματογράφημα μίγματος των διαθέσιμων προτύπων ουσιών σε συγκέντρωση  $5 \mu\text{g mL}^{-1}$

Για κάθε πρότυπο διάλυμα ελήφθησαν τρία χρωματογραφήματα..

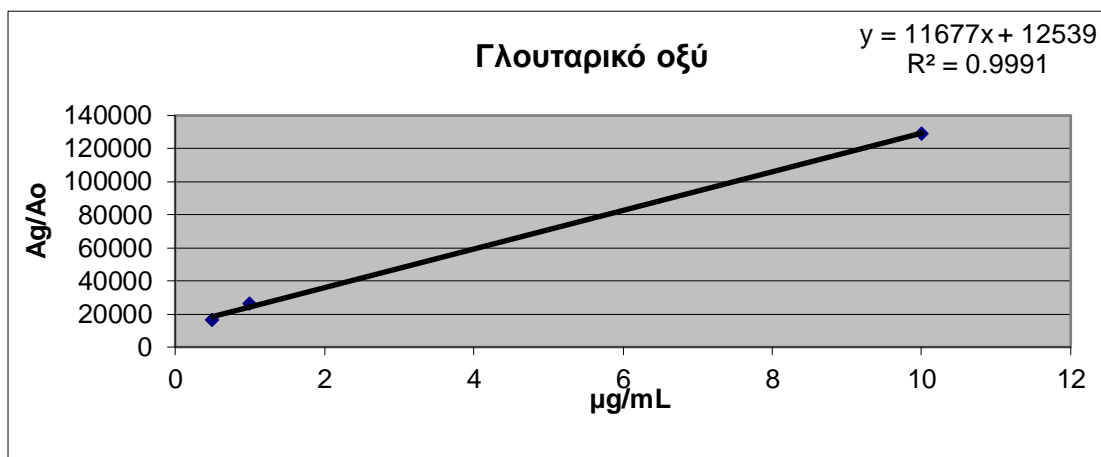
Οι καμπύλες βαθμονόμησης για το κάθε πρότυπο υπολογίστηκαν βάσει του εσωτερικού προτύπου. Ακολουθούν οι καμπύλες βαθμονόμησης.



**Εικόνα 26 :** Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του ηλεκτρικού οξέος.

Εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του ηλεκτρικού οξέος είναι:

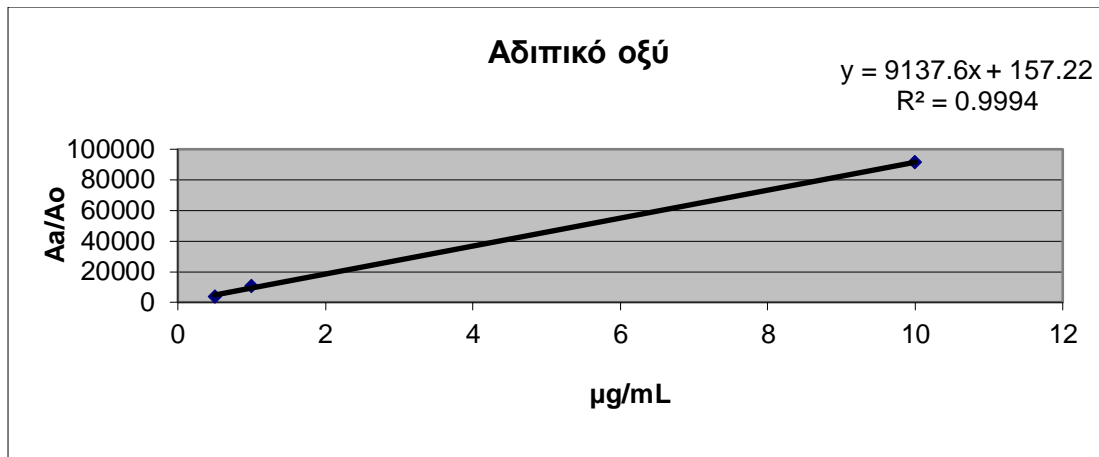
$$y = 47228x + 8210,4 \quad \mu\epsilon \quad R^2 = 0,9999$$



**Εικόνα 27:** Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του γλουταρικού οξέος.

Εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του γλουταρικού οξέος είναι:

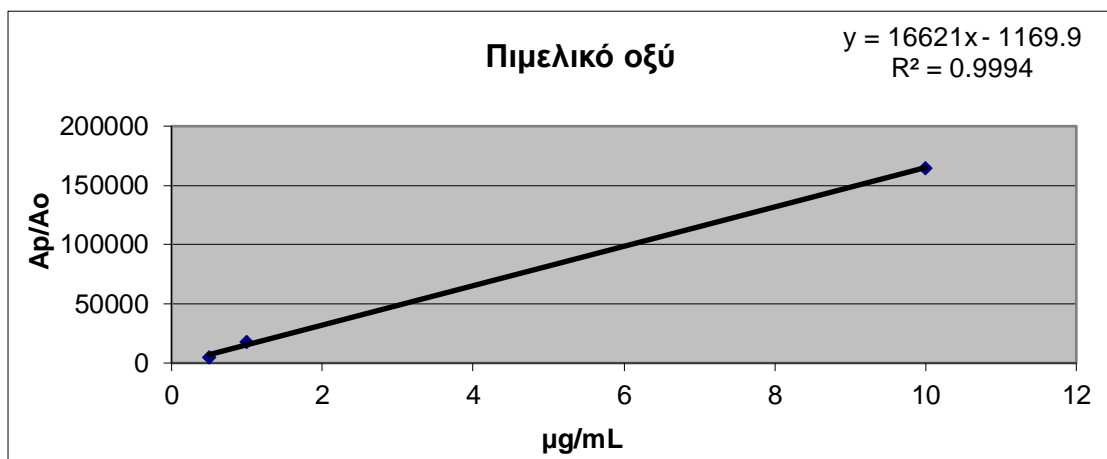
$$y = 11677x + 12539 \quad \mu\epsilon \quad R^2 = 0,9991$$



Εικόνα 28: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του αδιπικού οξέος.

Εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του αδιπικού οξέος είναι:

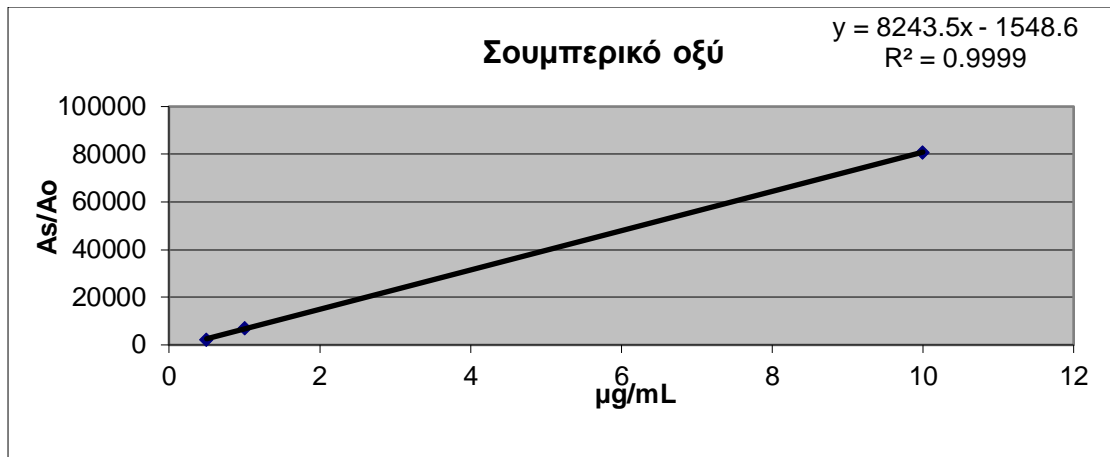
$$y = 9137,6x + 157,22 \quad \mu\epsilon \quad R^2 = 0,9994$$



Εικόνα 29: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του πιμελικού οξέος.

Εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του πιμελικού οξέος είναι:

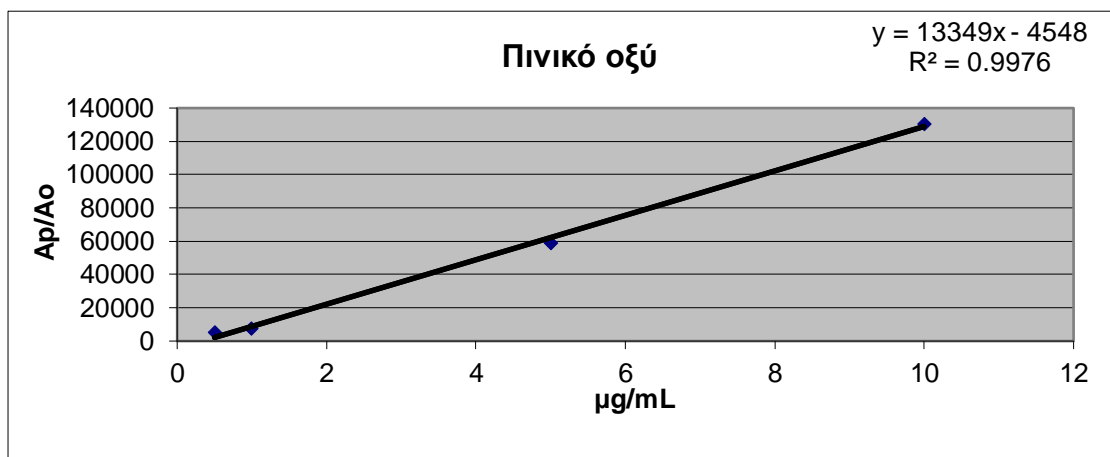
$$y = 16621x - 1169,9 \quad \mu\epsilon \quad R^2 = 0,9994$$



**Εικόνα 30: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του σουμπερικού οξέος.**

Εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του ηλεκτρικού οξέος είναι:

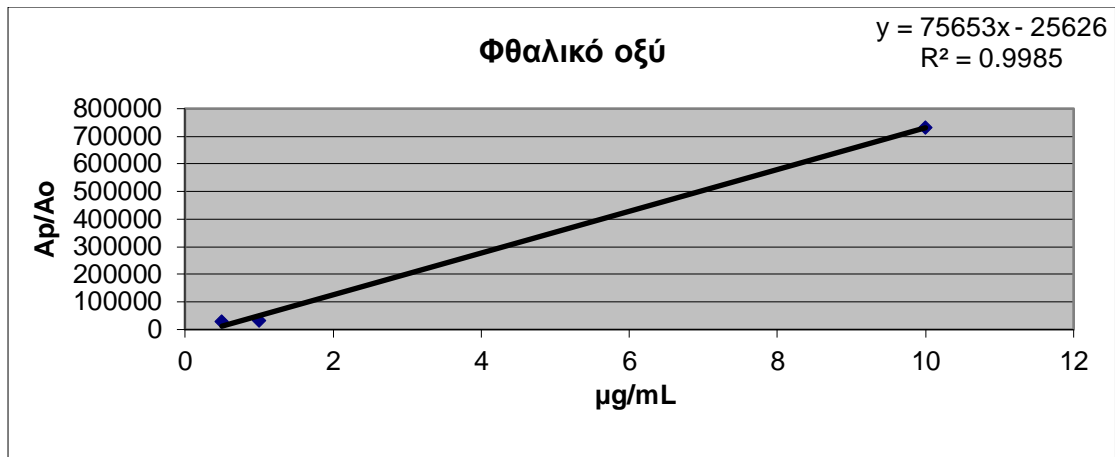
**$y = 8243,5x - 1548,6$  με  $R^2 = 0,9999$**



**Εικόνα 31 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του πινικού οξέος.**

Εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του πινικού οξέος είναι:

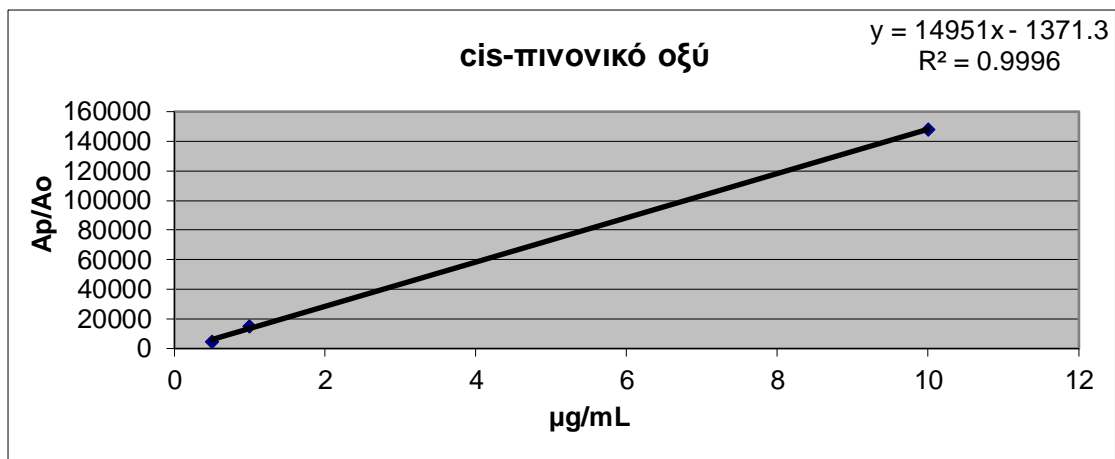
**$y = 13349x - 4548$  με  $R^2 = 0,9976$**



**Εικόνα 32 :** Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του φθαλικού οξέος.

Εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του φθαλικού οξέος είναι:

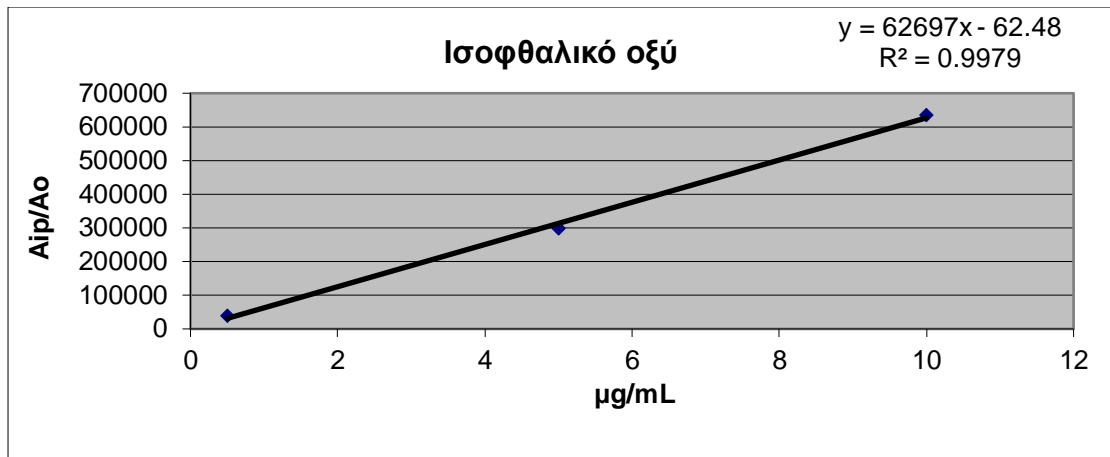
$$y = 75653x - 25626 \quad \mu\epsilon \quad R^2 = 0,9985$$



**Εικόνα 33 :** Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του cis-πινονικού οξέος.

Εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του cis-πινονικού οξέος είναι:

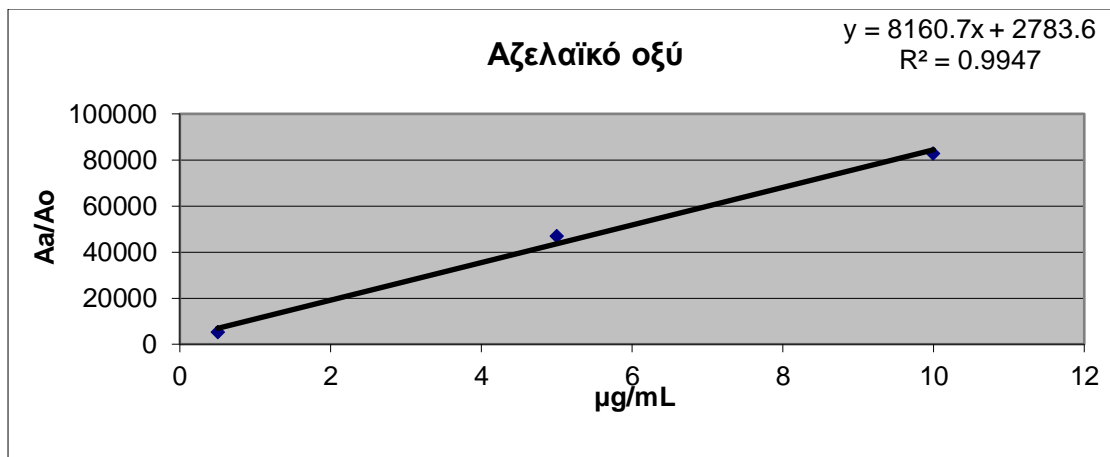
$$y = 14951x - 1371,3 \quad \mu\epsilon \quad R^2 = 0,9996$$



**Εικόνα 34:** Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του ισοφθαλικού οξέος.

Εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του ισοφθαλικού οξέος είναι:

**$y = 62697x - 62,48$  με  $R^2 = 0,9979$**

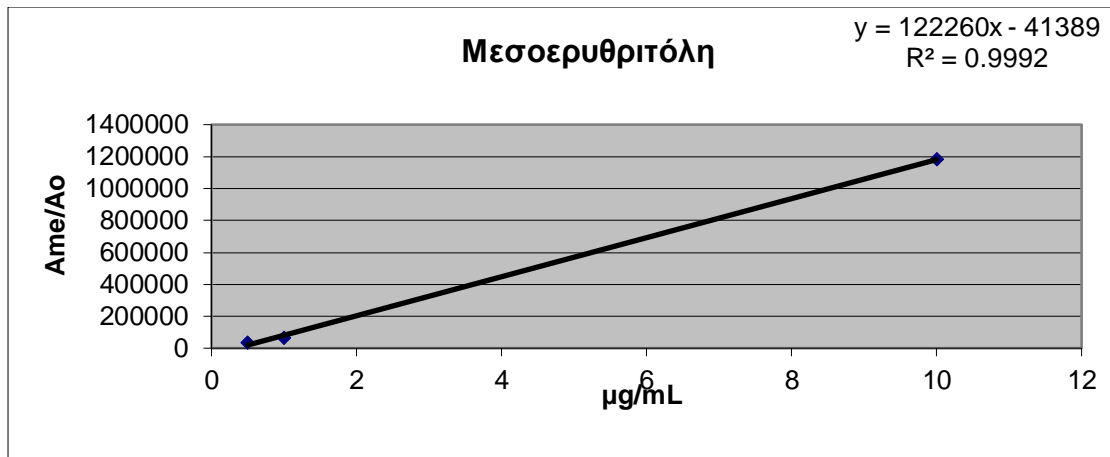


**Εικόνα 35:** Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του αζελαϊκού οξέος.

Εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του αζελαϊκού οξέος είναι:

**$y = 8160,7x + 2783,6$  με  $R^2 = 0,9947$**

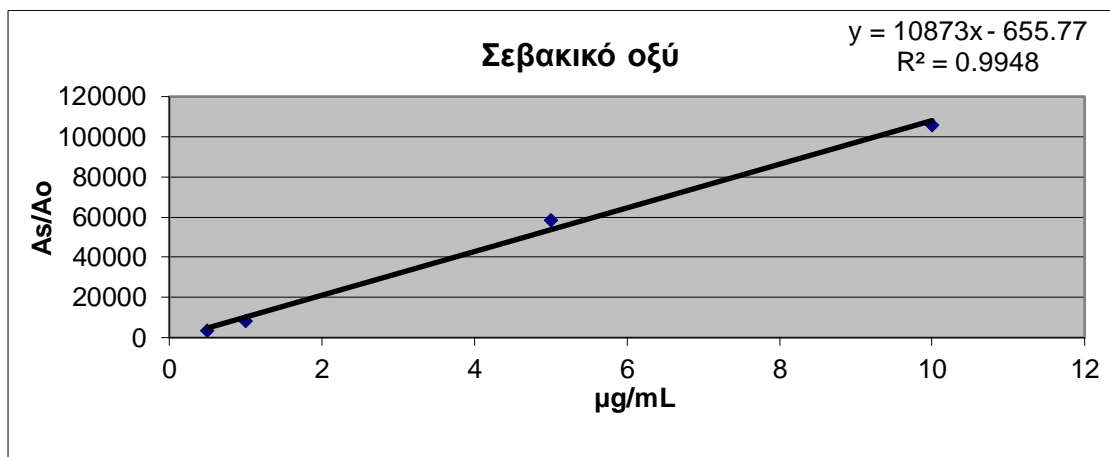




Εικόνα 36: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση της μεσοερυθρίτολης.

Εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης της μεσοερυθρίτολης είναι:

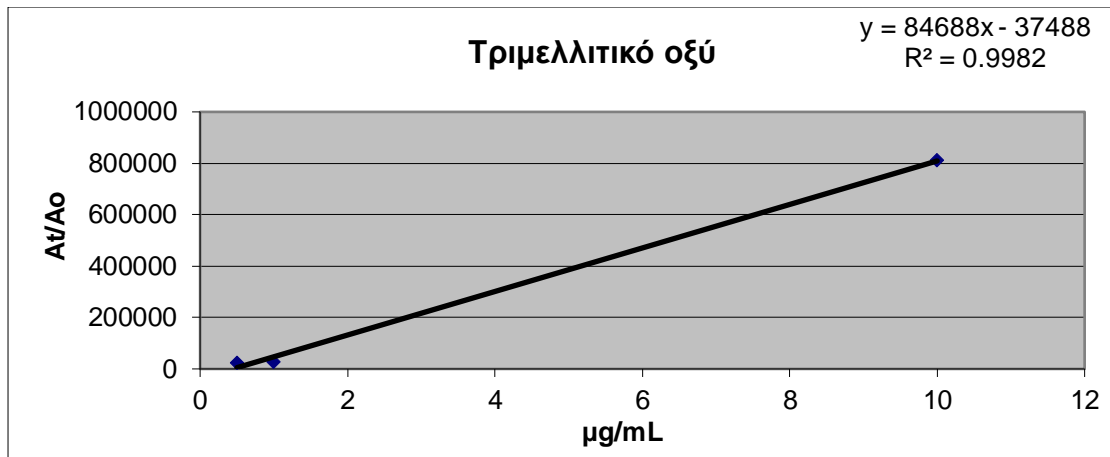
$$y = 122260x - 41389 \quad \mu\epsilon \quad R^2 = 0,9992$$



Εικόνα 37: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του σεβακικού οξέος.

Εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του σεβακικού οξέος είναι:

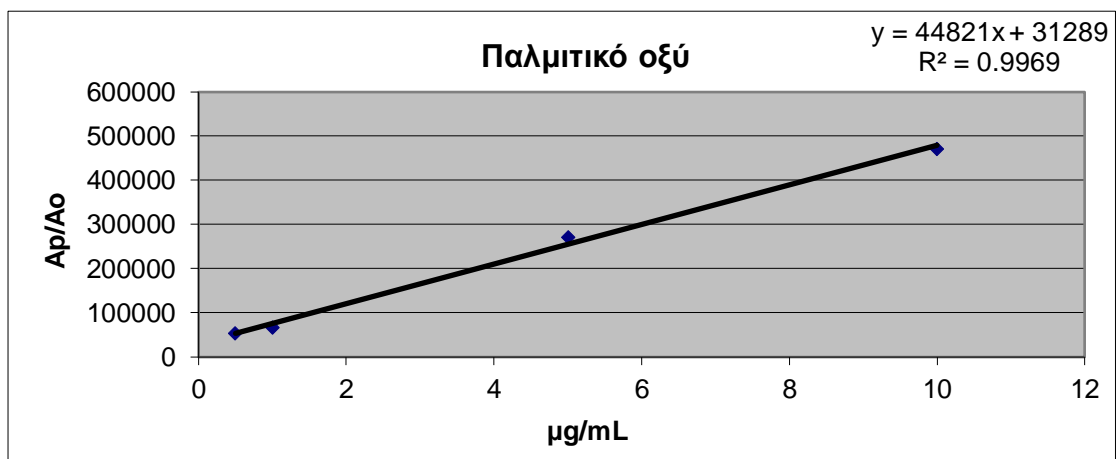
$$y = 10873x - 655,77 \quad \mu\epsilon \quad R^2 = 0,9948$$



Εικόνα 38: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του τριμελλιτικού οξέος.

Εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του τριμελλιτικού οξέος είναι:

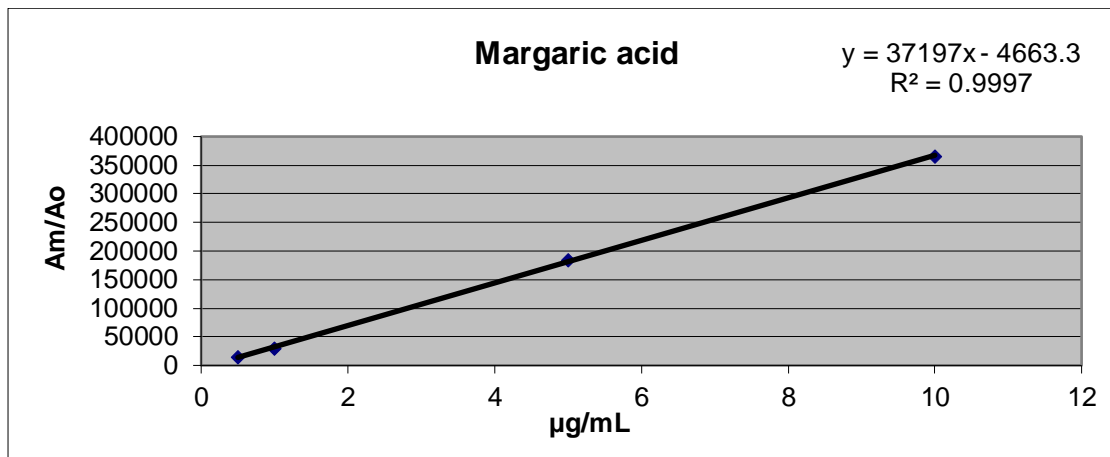
$y = 84688x - 37488$  με  $R^2 = 0,9982$



Εικόνα 39: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του παλμιτικού οξέος.

Εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του παλμιτικού οξέος είναι:

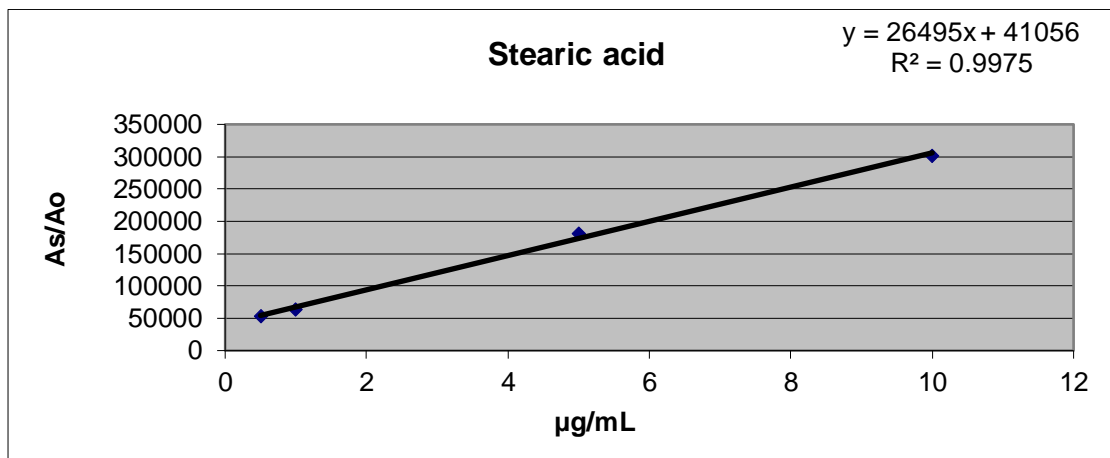
$y = 44821x + 31289$  με  $R^2 = 0,9969$



**Εικόνα 40:** Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του επταδεκανοϊκού οξέος.

Εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του επταδεκανοϊκού οξέος είναι:

$$y = 37197x - 4663,3 \quad \mu\epsilon \quad R^2 = 0,9997$$



**Εικόνα 41:** Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του στεαρικού οξέος.

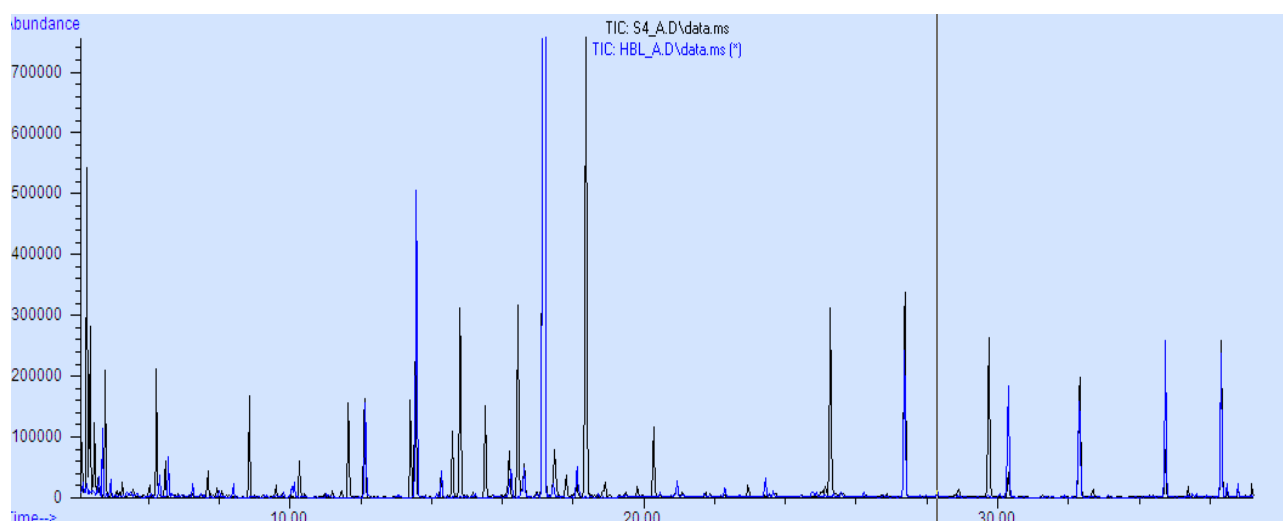
Εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του στεαρικού οξέος είναι:

$$y = 26495x + 41056 \quad \mu\epsilon \quad R^2 = 0,9975$$

## 8.4 Ειδικότητα της μεθόδου

Με τη δοκιμή αυτή εξετάστηκε κατά πόσο τα φίλτρα υαλονημάτων αλλά και όλη η διαδικασία επεξεργασίας τους συνεισφέρουν στην αύξηση του εμβαδού των κορυφών των προσδιοριζομένων ουσιών. Για το σκοπό αυτό, το φίλτρο κατεργάστηκε ακολουθώντας την αναλυτική διαδικασία για τον προσδιορισμό των SOA. Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε εις τριπλούν. Τα χρωματογράφημα που ελήφθησαν αποδεικνύουν πως δεν υπάρχει κάποια παρεμπόδιση από τη μήτρα στις περιοχές των χρόνων ανάσχεσης.

Παρακάτω παρουσιάζονται ένα χρωματογράφημα κατεργασμένου φίλτρου και ένα χρωματογράφημα δείγματος που έχει υποστεί επίσης την κατεργασία, σε επικάλυψη.



Εικόνα 42: Χρωματογράφημα λευκού δείγματος και δείγματος σε επικάλυψη.

Το χρωματογράφημα του λευκού δείγματος αναπαρίσταται με μπλέ χρωματισμό ενώ αντίστοιχα του δείγματος με μαύρο και είναι ευδιάκριτο ότι τα εμβαδά των κορυφών δεν επηρεάζονται από την διαδικασία της επεξεργασίας και ούτε και από τα φίλτρα.

## 8.5 Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης

### 8.5.1 Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης του οργάνου.

Το πρότυπο με τη μικρότερη συγκέντρωση από τα τέσσερα που παρασκευάστηκαν για την εξαγωγή της καμπύλης αναφοράς, δηλαδή αυτό με

συγκέντρωση ίση με  $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ , αναλύθηκε εις τριπλούν. Απο τα σήματα που ελήφθησαν, υπολογίστηκαν με τη βοήθεια των καμπυλών αναφοράς, οι συγκεντρώσεις των προσδιοριζομένων 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 (LOD, Limit Of Detection), ενώ πολλαπλασιασμένη με το 10 δίδει το όριο ποσοτικοποίησης (LOQ, Limit Of Quantitation).

**Πίνακας 19: LOD και LOQ του οργάνου**

<b>LOD LOQ οργάνου</b>		
<b>Ενώσεις</b>	<b>LOD (<math>\text{ng mL}^{-1}</math>)</b>	<b>LOQ (<math>\text{ng mL}^{-1}</math>)</b>
<b>Ηλεκτρικό οξύ</b>	$2 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-5}$
<b>Γλουταρικό οξύ</b>	$1 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-4}$
<b>Αδипικό οξύ</b>	$3 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$
<b>Πιμελικό οξύ</b>	$5 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4}$
<b>Πινικό οξύ</b>	$2 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$
<b>Σουμπερικό οξύ</b>	$2 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$
<b>Φθαλικό οξύ</b>	$2 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$
<b>Cis-Πινονικό οξύ</b>	$2 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$
<b>Ισοφθαλικό οξύ</b>	$2 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$
<b>Αζελαϊκό οξύ</b>	$1,5 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-5}$
<b>2-Μεθυλερυθριτόλη</b>	$2 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$
<b>Σεβακικό οξύ</b>	$2 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$
<b>Τριμελλιτικό οξύ</b>	$2 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$

<b>Παλμιτικό οξύ</b>	$4 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$
<b>Επταδεκανοϊκό οξύ</b>	$2 \times 10^{-5}$	$6 \times 10^{-5}$
<b>Στεαρικό οξύ</b>	$8 \times 10^{-5}$	$2,5 \times 10^{-4}$

### 8.5.2 Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου

Τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της μεθόδου υπολογίστηκαν από τα λευκά δείγματα για  $PM_{2.5}$  καθώς και για  $PM_{10}$ , τα οποία όπως αναφέρθηκε προηγουμένως αναλύθηκαν εις τριπλούν. Συγκεκριμένα, φίλτρο υαλονημάτων που δεν χρησιμοποιήθηκε κατά τη δειγματοληψία (λευκό δείγμα) εμβολιάστηκε με το πρότυπο με την χαμηλότερη συγκέντρωση όπως προαναφέρθηκε ( $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) και κατεργάστηκε ακολουθώντας την αναλυτική διαδικασία για τον προσδιορισμό των SOA. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε και για τις 16 πρότυπες ενώσεις ξεχωριστά. Από τα σήματα που ελήφθησαν, υπολογίστηκαν με τη βοήθεια των καμπυλών αναφοράς οι συγκεντρώσεις των προσδιοριζομένων 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 (LOD, Limit Of Detection), ενώ πολλαπλασιασμένη με το 10 δίδει το όριο ποσοτικοποίησης (LOQ, Limit Of Quantitation) της μεθόδου.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα LOD και LOQ της μεθόδου.

**Πίνακας 20: LOD και LOQ της μεθόδου.**

<b>LOD LOQ μεθόδου</b>				
<b>Ενώσεις</b>	<b>LOQ (<math>\mu\text{g mL}^{-1}</math>)</b>		<b>LOD (<math>\mu\text{g mL}^{-1}</math>)</b>	
	<b><math>PM_{2.5}</math></b>	<b><math>PM_{10}</math></b>	<b><math>PM_{2.5}</math></b>	<b><math>PM_{10}</math></b>
<b>Ηλεκτρικό οξύ</b>	$4 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-5}$	$9 \times 10^{-5}$
<b>Γλουταρικό οξύ</b>	$1,8 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-3}$	$3 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-4}$

<b>Αδιπικό οξύ</b>	$6 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-3}$	$4 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$
<b>Πιμελικό οξύ</b>	$9 \times 10^{-4}$	$2,8 \times 10^{-3}$	$6 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-4}$
<b>Πινικό οξύ</b>	$3 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-5}$
<b>Σουμπεरिकό οξύ</b>	$3 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-5}$
<b>Φθαλικό οξύ</b>	$3 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-5}$
<b>Cis-Πινονικό οξύ</b>	$3 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-5}$
<b>Ισοφθαλικό οξύ</b>	$3 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-5}$
<b>Αζελαϊκό οξύ</b>	$2,8 \times 10^{-4}$	$8,4 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-4}$	$5,9 \times 10^{-4}$
<b>2-Μεθυλερυθρίτολη</b>	$3 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-5}$
<b>Σεβακικό οξύ</b>	$3 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-5}$
<b>Τριμελλιτικό οξύ</b>	$3 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-5}$
<b>Παλμιτικό οξύ</b>	$7 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4}$
<b>Επταδεκανοϊκό οξύ</b>	$3 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$2 \times 10^{-5}$	$7 \times 10^{-5}$
<b>Στεαρικό οξύ</b>	$1,5 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$3,2 \times 10^{-4}$

## 8.6 Υπολογισμός των ανακτήσεων απο το φίλτρο υαλονημάτων

Οι ανακτήσεις των φίλτρων υαλονημάτων υπολογίστηκαν σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις. Οι συγκεντρώσεις που επιλέχθηκαν είναι το 1 και 5  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . Φίλτρα υαλονημάτων που δεν χρησιμοποιήθηκαν κατά τη δειγματοληψία (λευκό δείγμα) εμβολιάστηκαν με το πρότυπο στις συγκεντρώσεις που προαναφέρθηκαν ξεχωριστά, και κατεργάστηκαν ακολουθώντας την αναλυτική διαδικασία για τον προσδιορισμό των SOA. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε και για τις 16 πρότυπες ενώσεις ξεχωριστά στις δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις.

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 απο τα εμβολιασμένα φίλτρα, υπολογίζεται η πειραματική συγκέντρωση για δύο επίπεδα συγκεντρώσεων στους δύο διαφορετικούς τύπους φίλτρων PM<sub>2.5</sub> και PM<sub>10</sub>. Ο λόγος της πειραματικής συγκέντρωσης προς τη θεωρητική επι τοις εκατό, δίνει την εκατοστιαία ανάκτηση για την κάθε ένωση.

Απο τις τρεις ανακτήσεις που προκύπτουν, λαμβάνεται ο μέσος όρος αυτών.

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν.

**Πίνακας 21: % Μέση Ανάκτηση για C = 1 µg mL<sup>-1</sup> και C = 5 µg mL<sup>-1</sup> σε φίλτρα PM<sub>2,5</sub>.**

<b>% Μέση Ανάκτηση</b>		
<b>Ενώσεις</b>	<b>C = 1 µg mL<sup>-1</sup></b>	<b>C = 5 µg mL<sup>-1</sup></b>
<b>Ηλεκτρικό οξύ</b>	119±5,2	91±7,3
<b>Γλουταρικό οξύ</b>	112±6,4	96,2±6,0
<b>Αδιπικό οξύ</b>	113±5,5	94,2±5,1
<b>Πιμελικό οξύ</b>	105±7,1	94,1±5,9
<b>Πινικό οξύ</b>	79,5±4,9	69,9±5,3
<b>Σουμπερικό οξύ</b>	107±5,3	92,4±5,1
<b>Φθαλικό οξύ</b>	93,5±4,7	60,9±5,0
<b>Cis-Πινονικό οξύ</b>	102±3,9	94,9±4,6
<b>Ισοφθαλικό οξύ</b>	73±8,1	56,5±7,8
<b>Αζελαϊκό οξύ</b>	103±6,0	99,5±6,2
<b>2-Μεθυλερυθρίτλη</b>	91,5±5,2	87,4±4,4



Σεβακικό οξύ	110±5,8	96,4±5,0
Τριμελλιτικό οξύ	58,5±7,3	40,8±8,1
Παλμιτικό οξύ	107±7,5	103±5,5
Επταδεκανοϊκό οξύ	117±3,6	110±4,0
Στεαρικό οξύ	118±6,8	111±5,2

Πίνακας 22: % Μέση Ανάκτηση για C = 1 µg mL<sup>-1</sup> και C = 5 µg mL<sup>-1</sup> σε φίλτρα PM<sub>10</sub>.

% Μέση Ανάκτηση		
Ενώσεις	C = 1 µg mL <sup>-1</sup>	C = 5 µg mL <sup>-1</sup>
Ηλεκτρικό οξύ	91,5±4,2	98,1±3,7
Γλουταρικό οξύ	96,7±4,0	95,4±4,6
Αδιπτικό οξύ	98,3±4,8	97,2±5,1
Πιμελικό οξύ	97,5±5,4	91,9±5,0
Πινικό οξύ	73,5±7,2	70,5±7,5
Σουμπερικό οξύ	99,4±3,1	94,8±3,2
Φθαλικό οξύ	75,0±7,3	69,7±6,5
Cis-Πινονικό οξύ	102±5,0	94,1±4,7
Ισοφθαλικό οξύ	84,7±8,2	63,2±6,9
Αζελαϊκό οξύ	97,3±4,8	98,7±4,2
2-Μεθυλερυθρίτλη	95,8±4,4	95,6±4,7
Σεβακικό οξύ	91,4±3,7	90,3±3,9
Τριμελλιτικό οξύ	98,7±6,8	34,3±7,2

<b>Παλμιτικό οξύ</b>	109±3,3	98,1±3,8
<b>Επταδεκανοϊκό οξύ</b>	94,8±4,0	108±4,7
<b>Στεαρικό οξύ</b>	103±3,5	92,0±3,9

## 9. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

### ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ

### ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

#### 9.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι συνθήκες δειγματοληψίας και οι προσδιοριζόμενες συγκεντρώσεις των δευτερογενώς σχηματιζόμενων σωματιδίων στην σωματιδιακή φάση και συγκεκριμένα στα αιωρούμενα σωματίδια PM<sub>10</sub> και PM<sub>2,5</sub>.

Οι παραπάνω ενώσεις προσδιορίστηκαν με βάση την επικυρωμένη μέθοδο που παρουσιάστηκε στα προηγούμενα κεφάλαια.

#### 9.2 Δεδομένα δειγματοληψίας

Η πορεία που ακολουθήθηκε για τη δειγματοληψία έχει παρουσιαστεί σε προηγούμενο κεφάλαιο (βλ. Κεφάλαιο 7).

Οι δειγματοληψίες έλαβαν χώρα σε περιοχές της Κύπρου. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες με φίλτρα για αιωρούμενα σωματίδια PM<sub>10</sub> καθώς και με φίλτρα για αιωρούμενα σωματίδια PM<sub>2,5</sub>. Ομοίως και στις δύο περιπτώσεις ελήφθησαν αντιπροσωπευτικά δείγματα για τον μήνα Νοέμβριο του 2017.

Ακολουθεί πίνακας με τα στοιχεία δειγματοληψίας.

**Πίνακας 23: Πίνακας δειγματοληψίας σε φίλτρα PM<sub>10</sub>.**

A.A	Ημ/νία Δειγματοληψίας	Ώρες Δειγματοληψίας	Τόπος Δειγματοληψίας	Όγκος δειγματοληψίας (m <sup>3</sup> )
1	18/11	00.00 – 23.59	Ζύγι	793,018
2	18/11	00.00 – 23.59	Ζύγι	55,10
3	19/11	00.00 – 23.59	Ζύγι	55,10

4	20/11	00.00 – 23.59	Ζύγι	55,10
5	22/11	00.00 – 23.59	Ζύγι	55,10
6	23/11	00.00 – 23.59	Ζύγι	55,10
7	24/11	00.00 – 23.59	Ζύγι	55,10
8	19/11	00.00 – 23.59	Λεμεσός	782,639
9	20/11	00.00 – 23.59	Λεμεσός	780,797
10	22/11	00.00 – 23.59	Λεμεσός	774,413
11	23/11	00.00 – 23.59	Λεμεσός	774,510
12	24/11	00.00 – 23.59	Λεμεσός	776,632

**Πίνακας 24: Πίνακας δειγματοληψίας σε φίλτρα PM<sub>2,5</sub>.**

<b>A.A</b>	<b>Ημ/νία Δειγματοληψίας</b>	<b>Ώρες Δειγματοληψίας</b>	<b>Τόπος Δειγματοληψίας</b>	<b>Όγκος δειγματοληψίας (m<sup>3</sup>)</b>
1	18/11	00.00 – 23.59	Λεμεσός	55,13
2	19/11	00.00 – 23.59	Λεμεσός	55,13
3	20/11	00.00 – 23.59	Λεμεσός	55,13
4	21/11	00.00 – 23.59	Λεμεσός	55,13
5	22/11	00.00 – 23.59	Λεμεσός	55,13
6	23/11	00.00 – 23.59	Λεμεσός	55,13
7	24/11	00.00 – 23.59	Λεμεσός	55,13

### 9.3 Συγκεντρώσεις δευτερογενών βιογενών ρύπων στα δείγματα.

Ακολουθούν πίνακες με τις ουσίες που βρέθηκαν στα πραγματικά δείγματα παραγωγοποιημένες. Οι συγκεντρώσεις που αναγράφονται στους παρακάτω πίνακες είναι εκφρασμένες σε  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Η ποσοτικοποίηση των ισοπρενοειδών έγινε βάσει του παράγοντα απόκρισης (response factor) της μεθυλερυθριτόλης.

Η ποσοτικοποίηση των τερπενίων έγινε βάσει του παράγοντα απόκρισης του πινικού οξέος, ενώ η ποσοτικοποίηση των λιπαρών οξέων έγιναν βάσει του εσωτερικού προτύπου.

**Πίνακας 25:** Πίνακας με τις ουσίες που βρέθηκαν στα δείγματα παραγωγοποιημένες.

Συμβολισμός	Ένωση	Κυριο ιόν $m/z_1$	$m/z_2$	$m/z_3$
I1	Ηλεκτρικό οξύ	115	55	59
I2	Γλουταρικό οξύ	59	100	129
I3	Αδιπικό οξύ	59	114	55
I4	Πιμελικό οξύ	74	115	55
I5	Πινικό οξύ	114	83	69
I6	Σουμπερικό οξύ	129	138	69
I7	Φθαλικό οξύ	163	77	76
I8	Cis-Πινονικό οξύ	100	58	99
I9	Ισοφθαλικό οξύ	163	135	194
I10	Μεσοερυθριτόλη	73	217	147
I11	Αζελαϊκό οξύ	152	55	111
I12	Σεβακικό οξύ	55	74	125

<b>I13</b>	<b>Τριμελλιτικό οξύ</b>	221	103	75
<b>I14</b>	<b>Παλμιτικό οξύ</b>	74	87	43
<b>I15</b>	<b>Επταδεκανοϊκό οξύ</b>	74	87	43
<b>I16</b>	<b>Στεαρικό οξύ</b>	74	87	43

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 40) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των αναλυτών σε  $PM_{10}$  και  $PM_{2.5}$  από τρεις διαφορετικές περιοχές. Την περιοχή υποβάθρου με ελάχιστη ανθρωπογενή παρέμβαση (ΕΜΕΠ), την αστική περιοχή της Λεμεσού καθώς και την βιομηχανική περιοχή στο Ζύγι της Κύπρου. Σκοπός της επιλογής αυτών των περιοχών είναι η μελέτη της διαφοροποίησης των συγκεντρώσεων ανάμεσα σε  $PM_{10}$  και  $PM_{2.5}$  καθώς και ανάμεσα στις διαφορετικές περιοχές. Η παρούσα εργασία αποτελεί μέρος μιας μεγάλης μελέτης στις περιοχές αυτές όπου θα γίνει χρήση κατάλληλης στατιστικής επεξεργασίας.



**Πίνακας 26: Αποτελέσματα για κάθε αναλύτη στις διαφορετικές περιοχές δειγματοληψίας**

	I1	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8	I9	I10	I11	I12	I13	I14	I15	I16
<b>ΕΜΕΡ PM10 (n=7)</b>																
Average	2.24	1.23	2.65	4.33	1.40	3.60	1.94	0.86	1.73	2.40	5.01	2.97	4.87	24.8	1.26	31.9
Median	2.04	1.04	2.21	4.11	1.08	3.52	1.45	0.98	1.60	2.15	3.98	2.52	4.82	20.4	0.94	27.6
Range	0.09- 4.85	0.26- 2.99	<LOD- 8.58	1.60- 10.1	0.58- 5.59	0.18- 8.41	<LOD- 6.79	<LOD- 1.26	<LOD- 2.59	1.74- 4.10	<LOD- 13.6	<LOD- 13.3	1.63- 8.13	2.72- 86.5	0.57- 4.09	1.66- 80.7
<b>ΕΜΕΡ PM2.5 (n=7)</b>																
Average	8.23	17.5	6.27	1.33	9.81	2.93	4.59	2.76	2.67	3.72	6.36	7.98	6.01	45.7	2.95	43.6
Median	6.40	6.59	3.46	0.98	9.44	1.86	4.52	2.60	2.38	2.95	6.10	5.89	5.97	38.3	2.37	34.8
Range	<LOD- 25.9	<LOD- 65.5	<LOD- 31.5	<LOD- 3.94	7.09- 18.8	1.07- 9.14	<LOD- 13.0	0,59- 6.35	<LOD- 10.6	<LOD- 17.1	5,03- 10,7	<LOD- 30,5	3.35- 11.9	<LOD- 138	<LOD- 9.84	7.51- 124
<b>Λεμεσός PM10 (n=7)</b>																
Average	1.07	0.57	3.76	5.79	0.89	2.22	3.69	<LOD	3.00	1.09	2.32	3.07	5.30	29.7	1.11	25.4
Median	1.43	0.80	3.32	5.52	0.64	2.05	3.17	<LOD	2.45	0.94	2.05	2.41	5.72	21.7	0.88	21.8
Range	<LOD- 3.01	<LOD- 1.74	<LOD- 5.91	1.83- 11.3	<LOD- 3.19	0.83- 7.19	0.87- 12.7	<LOD	0.69- 10.1	<LOD- 4.21	<LOD- 6.49	<LOD- 9.44	2.54- 8.55	1.68- 57.3	<LOD- 3.17	2.17- 69.3
<b>Λεμεσός PM2.5 (n=7)</b>																
Average	7.40	13.2	6.03	3.34	5.12	2.00	8.17	0.97	2.98	2.65	3.27	4.87	10.9	35.2	2.74	39.4
Median	4.97	5.32	4.14	2.25	4.71	1.43	7.84	0.74	2.50	2.04	2.92	3.58	8.87	29.1	2.28	31.0
Range	<LOD- 13.5	<LOD- 47.5	<LOD- 8.1	<LOD- 5.50	2.35- 9.84	<LOD- 4.21	<2.56- 15.9	0,59- 2.97	<LOD- 4.28	<LOD- 8.10	<LOD- 8.33	<LOD- 17.9	4.93- 16.3	<LOD- 98.4	<LOD- 8.95	6.39- 107



	I1	I2	I3	I4	I5	I6	I7	I8	I9	I10	I11	I12	I13	I14	I15	I16
<b>Σύγκ PM<sub>10</sub> (n=7)</b>																
Average	1.55	1.17	3.04	4.89	1.01	3.28	5.75	0.62	3.96	1.50	2.53	10.5	6.34	20.3	1.90	30.5
Median	1.24	0.60	2.79	4.16	0.78	3.00	5.11	0.33	3.41	1.37	2.11	10.5	5.73	16.8	1.23	22.1
Range	<LOD- 3.49	<LOD- 6.21	<LOD- 7.73	1.43- 9.35	0.48- 2.39	0.32- 10.4	2.14- 11.7	<LOD- 2.24	<LOD- 12.5	1.00- 3.83	<LOD- 5.19	2.20- 18.0	2.16- 10.4	3.35- 75.4	<LOD- 4.17	3.16- 77.4

Όπως φαίνεται, σε δείγματα από την ίδια περιοχή η πλειοψηφία των αναλυτών εμφανίζεται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στα  $PM_{2.5}$  από τα  $PM_{10}$ . Αυτό μπορεί να εξηγηθεί αφού τα  $PM_{2.5}$  περιέχουν σε μεγαλύτερο ποσοστό οργανικό άνθρακα από τα  $PM_{10}$ .

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα ανά περιοχή παρατηρούμε ότι: οι ενώσεις, πινικό οξύ, πινονικό οξύ και μεθυλερυθριτόλη εμφανίζουν αισθητά υψηλότερες συγκεντρώσεις στην περιοχή υποβάθρου (EMEP) εξαιτίας των υψηλότερων συγκεντρώσεων των υποκινητών του SOA. Ίδια τάση φαίνεται να έχει και το ηλεκτρικό οξύ, που ενδεχομένως να παραγέται από οξείδωση βιογενών ενώσεων. Αντίθετα οι αρωματικές ενώσεις εμφανίζονται σε υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά σειρά σε Ζύγι, Λεμεσό και EMEP. Τα αδιπικό και πιμελικό οξύ εμφανίζονται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στη Λεμεσό πιθανώς ως προϊόντα οξείδωσης αλκανίων. Στην ίδια περιοχή παρατηρήθηκαν επίσης υψηλές συγκεντρώσεις αρωματικών ενώσεων που ενδεχομένως να προκύπτουν από οξείδωση των βενζολίου, τολουολίου και χαμηλού μοριακού βάρους πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, ενώσεις που υπάρχουν σε υψηλές συγκεντρώσεις σε αστικές περιοχές.

## 10. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 10

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία διπλώματος ειδίκευσης αναπτύχθηκε και επικυρώθηκε μέθοδος για τον προσδιορισμό δευτερογενών βιογενών οργανικών ενώσεων. Κατά την επικύρωση εξετάστηκαν η γραμμικότητα, η πιστότητα, η ειδικότητα, οι ανακτήσεις ενώ υπολογίστηκαν τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης. Έγινε επίσης βελτιστοποίηση της προκατεργασίας των δειγμάτων τόσο στα αρχικά στάδια όσο και κατά την τριπλή παραγωγοποίηση. Η μέθοδος κρίνεται ικανοποιητική για τον προσδιορισμό όλων των υπό εξέταση αναλυτών

Η μέθοδος που αναπτύχθηκε εφαρμόστηκε σε δείγματα από το πεδίο με διαφορετική συνεισφορά πηγών (ανθρωπογενείς, βιογενείς) καθώς και σε δείγματα τόσο  $PM_{10}$  όσο και  $PM_{2.5}$ .

Η ανάλυση των πρώτων δειγμάτων έδειξε μία τάση διαφοροποίησης των δειγμάτων. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν για τα  $PM_{2.5}$  όπως ήταν αναμενόμενο ενώ σε σχέση με την περιοχή οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν για την περιοχή υποβάθρου (EMEP).

Τα πρώτα αποτελέσματα κρίνονται πολύ ενδιαφέροντα ενώ περισσότερα δείγματα θα αποδείξουν την πιθανότητα ύπαρξης συγκεκριμένων διαφοροποιήσεων.

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

**Πίνακας 27: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων**

<b>Ξενόγλωσσος όρος</b>	<b>Ελληνικός Όρος</b>
Particulate Matter	Αιωρούμενα σωματίδια
Omnipresent Haze	Πανταχού παρόντα σωματίδια
Cloud Particles	Σωματίδια νεφών
Total suspended Particles	Ολικά αιωρούμενα σωματίδια
Coarse particles	Χονδρόκοκκα σωματίδια
Fine particles	Λεπτόκοκκα σωματίδια
Ultra fine particles	Πολύ λεπτόκοκκα σωματίδια
Nuclei mode	Πυρήνες σωματιδίων
Very fine nuclei	Πολύ λεπτόκοκκα σωματίδια
Accumulation mode	Συσσωρευμένα σωματίδια
Inhalable particles	Εισπνεύσιμα σωματίδια
Thoracic particles	Θωρακικά σωματίδια
Respirable particles	Αναπνεύσιμα σωματίδια
Cloud condensation nuclei	Πυρήνας συμπύκνωσης νεφών
Albedo	Ανακλαστικότητα
Primary organic aerosol	Πρωτογενή οργανικά αερολύματα
Secondary organic aerosol	Δευτερογενή οργανικά αερολύματα
Triple Stage Quadropole	Τετραπολικός αναλυτής μαζών

## 11 ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

### Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους

PM	Particulate Matter
TSP	Total Suspended particulates
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
CCN	Cloud Condensation Nuclei
POA	Primary organic aerosol
SOA	Secondary organic aerosol
POC	Primary organic carbon
SOC	Secondary organic carbon
ppbV	Parts per billion by Volume
BSTFA	N,O bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide
TMCS	Trimethylchlorosilane
MSTFA	N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide
GC-MS	Gas chromatography - Mass spectrometry
PFBHA	O-(2,3,4,5,6-Pentafluorobenzyl)hydroxylamine hydrochloride
BVOCs	Biogenic Volatile Organic Compounds
ΕΚΠΑ	Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών

## 12 ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Seinfeld JH, Pandis SN, *ATMOSPHERIC CHEMISTRY AND PHYSICS From Air Pollution to Climate Change*, Second, John Wiley & Sons, 1998, p. 1326
2. Hinds WC, *Aerosol Technology Properties, Behavior, and Measurements of Airborne Particles*, Second, John Wiley & Sons, 1999, p. 230
3. IPCC, *Climate Change 2007 : Synthesis Report*. 2007 p. 12–7.
4. Καραθανάσης Σ., *Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Φωτοχημικά Μοοντέλα Ποιότητας του Αέρα*, Εκδόσεις Τζιόλα, 2007
5. Στουγιάννου Ε., *Προσδιορισμός στοιχείων σε αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας με διάφορες φασματομετρικές τεχνικές. Σύγκριση και στατιστική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων*, Ερευνητική εργασία διπλώματος ειδίκευσης, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2005
6. Koren I, Kaufman YJ, Remer L a, Martins J V. *Measurement of the effect of Amazon smoke on inhibition of cloud formation*, Science, 2004, Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/14988557>
7. Dentener F, Kinne S, Bond T, Boucher O, Cofala J, Generoso S, et al. *Emissions of primary aerosol and precursor gases in the years 2000 and 1750 prescribed data-sets for AeroCom*, Atmos. Chem. Phys., 6, 4321-4344.
8. Cavalli F., Facchini, M.C., Decesari S., Emblico L., Mircea M., Jensen N.R., Fuzzi S., *Size-segregated aerosol chemical composition at a boreal site in southern Finland, during the QUEST project*, 2006 *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6, 993–1002
9. Schlesinger R. B., *Toxicological evidence for health effects from inhaled particulate pollution: does it support the human experience?*, 1995 *Inhalation Toxicology*, 7, 99-109.

10. Harrison, R.M, Yin, J., *Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health?*, 2000 *The Science of the Total Environment*, 249, 85- 101.
11. Pope C., Burnet, R., Thun, M., et al., *Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long term exposure to fine particulate air pollution*, 2002, *JAMA* 287, 1132–1141.
12. Green C.L., Armstrong S.R., *Particulate matter in ambient air and mortality: toxicological perspectives*, 2003, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 38, 326-335.
13. Κουϊμτζής Θ., Σαμαρά-Κωνσταντίνου Κ., Φυτιάνος Κ., *Χημεία Περιβάλλοντος*, 1998, University Studio Press, Θεσσαλονίκη.
14. De Kok T., Hogervorst J., Briedé J., Herwijnen M.H., Maas I., Moonen E., Drieste H., Kleinjans J., (2005). Genotoxicity and physicochemical characteristics of traffic-related ambient particulate matter. *Environmental and Molecular Mutagenesis*, 46, 71–80.
15. Vineis P., Husgafvel-Pursiainen K., (2005). Air pollution and cancer: biomarker studies in human populations. *Carcinogenesis*, 26, 1846–1855. Claxton L.D., Woodall M.D.Jr., (2007). A review of the mutagenicity and rodent carcinogenicity of ambient air. *Mutation Research*, 636, 36–94.
16. Claxton L.D., Woodall M.D.Jr., (2007). A review of the mutagenicity and rodent carcinogenicity of ambient air. *Mutation Research*, 636, 36–94.
17. Boffetta P., (2006). Human cancer from environmental pollutants: the epidemiological evidence. *Mutation Research*, 608, 157-162
18. Satheesh S, Krishnamoorthy K. Radiative effects of natural aerosols: A review. *Atmos Environ.* (2005) Jul 2018. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S135223100500018X>
19. Balkanski Y, Schulz M, Claquin T, Guibert S. Reevaluation of Mineral aerosol radiative forcings suggests a better agreement with satellite and AERONET data. *Atmos Chem Phys.* 2007, 7:81–95.

20. Gilardoni, S., Liu, S., Takahama, S., Russell, L. M., Allan, J. D., Steinbrecher, R., Jimenez, J. L., De Carlo, P. F., Dunlea, E. J., Baumgardner, D., *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9, 5417-5432
21. Tolocka, M. P., Jang, M., Ginter, J. M., Cox, F. J., Kamens, R. M., Johnston, M. V., *Env. Sci. & Tech.*, 2004, 38, 1428-1434
22. Atkinson, R., *Atm. Env.*, 2000, 34, 2063–2101.
23. Oum, K.W., Lakin, M.J., Dehaan, D.O., Brauers, T., Finlayson-Pitts, B.J., *Science*, 1998, **279**, 74–77.
24. Wallace, J.M., Hobbs, P.V. (2006). *Atmosphere Science an introductory survey*. Academic Press Publications.
25. <http://www.air-quality.gr/pm.php> (τελευταία επίσκεψη, Δεκέμβριος 2018)
26. Atkinson, R., Arey, J., *Atm. Env.*, 2003, 37 (2), S197-S219.
27. Logan, J.A., *J. Geophys. Res.*, 1985, 90, 10463–10482.
28. Kondrotsev, K.Y., Ivlev, L.S., Vladimir, V.F., Varotsos, C.A. (2006). *Atmospheric Aerosol Properties, Formation, Processes and Impacts*. Praxis Publishing.
29. Kleindienst, E. T., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J. H., Lewis, W. C., Bhavec, V. P., Edney, O.E., *Atm. Env.*, 2007, 41, 8288–8300
30. Nguyen, T., Bateman, A., Bones, D., Nizkorodov, S., Laskin, J., Laskin, A., *Atm. Env.*, 2010, 44, 1032-1042
31. 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.
32. Calogirou, A., Larsen, B.R., Kotsias, D. (1998). Gas-phase terpene oxidation products: a review. *Atmospheric Environment*, 33, 1423-1439
33. Pinto, M. D., Tiiva, P., Miettinen, P., Joutsensaari, J., Kokkola, H., Nerg, A. M., Laaksonen, A., Holopainen J., *Atm. Env.*, 2007, **41**, 4877–4887



34. M. Jaoui, T.E. Kleindienst, J.H. Offenberg, M. Lewandowski, W.A. Lonneman, SOA formation from the atmospheric oxidation of 2-methyl-3-buten-2-ol and its implications for PM<sub>2.5</sub>, *Atmos. Chem. Phys.* 12 (2012) 2173–2188.
35. J.D. Surratt, A.W.H. Chan, N.C. Eddingsaas, M. Chan, C.L. Loza, A.J. Kwan, S.P. Hersey, R.C. Flagan, P.O. Wennberg, J.H. Seinfeld, Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene, *P. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 107 (2010) 6640–6645.
36. R. Szmigielski, J.D. Surratt, R. Vermeylen, K. Szmigielska, J.H. Kroll, N.L. Ng.
37. Little, J. L., 1999. *J. Chrom. A.*, 844, 1-22.
38. Fu, P., Kawamura, K., Okuzawa, K., Wang, G., Kanaya, Y., Wang, Z., J. *Geophys. Res.*, 2008, 113, D19107
39. Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., *Atm. Env.*, 1996, 30(22), 3837 – 3855.
40. Simoneit, B. R. T., Kobayashi, Mochida, M., Kawamura, K., Lee, M., Lim, H. J., Turpin, B. J., Komazaki, Y., *J. Geophys. Res.*, 2004, 109, D19S10.
41. Wang, G., Kawamura, K., *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(19), 7430–7438.
42. E. Borrás, L.A. Tortajada-Genaro, Determination of oxygenated compounds in secondary organic aerosol from isoprene and toluene smog chamber experiments, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 92 (2012) 110–124.
43. J. Yu, R.C. Flagan, J.H. Seinfeld, Identification of products containing –COOH, –OH, and –CO in atmospheric oxidation of hydrocarbons, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 2357–2370.
44. M. Lewandowski, M. Jaoui, T.E. Kleindienst, J.H. Offenberg, E.O. Edney, Composition of PM<sub>2.5</sub> during the summer of 2003 in Research Triangle Park, North Carolina, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 4073–4083.

45. D.R. Cocker III, B.T. Mader, M. Kalberer, R.C. Flagan, J.H. Seinfeld, The effect of water on gas–particle partitioning of secondary organic aerosol: II. m- xylene and 1,3,5-trimethylbenzene photooxidation systems, *Atmos. Environ.* 35 (2001) 6073–6085.
46. A. Kubátová, R. Vermeylen, M. Claeys, J. Cafmeyer, W. Maenhaut, G. Roberts, P. Artaxo, Carbonaceous aerosol characterization in the Amazon Basin, Brazil: novel dicarboxylic acids and related compounds, *Atmos. Environ.* 34 (2000) 5037–5051.
47. M. Jaoui, T.E. Kleindienst, M. Lewandowski, E.O. Edney, Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl Groups. 1. Method development, *Anal. Chem.* 76 (2004) 4765–4778.
48. R.M. Le Lacheur, L.B. Sonnenberg, P.C. Singer, R.F. Christman, M.J. Charles, Identification of carbonyl compounds in environmental samples, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 2745–2753.
49. M. Jaoui, E. Corse, T.E. Kleindienst, J.H. Offenberg, M. Lewandowski, E.O. Edney, Analysis of secondary organic aerosol compounds from the photooxidation of d-limonene in the presence of NO<sub>x</sub> and their detection in ambient PM<sub>2.5</sub>, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 3819–3828.
50. M. Jaoui, T.E. Kleindienst, M. Lewandowski, J.H. Offenberg, E.O. Edney, Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 2. Organic tracer compounds from monoterpenes, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 5661–5673.
51. J. Yu, H.E. Jeffries, K.G. Sexton, Atmospheric photooxidation of alkylbenzenes –L Carbonyl product analyses, *Atmos. Environ.* 31 (1997) 2261–2280.
52. K. Kowalewski, T. Gierczak, Multistep derivatization method for the determination of multifunctional oxidation products from the reaction of α-pinene with ozone, *J. Chromatogr. A* 1218 (2011) 7264–7274.

53. S. Kundu, K. Kawamura, M. Lee, Seasonal variations of diacids, ketoacids, and  $\alpha$ -dicarbonyls in aerosols at Gosan, Jeju Island, South Korea: Implications for sources, formation, and degradation during long-range transport, *J. Geophys. Res.* 115 (2010) D19307, <http://dx.doi.org/10.1029/2010JD013973>.
54. K. Kawamura, Identification of C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>. $\omega$ -oxocarboxylic acids, pyruvic acid, and C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>. $\alpha$ -dicarbonyls in wet precipitation and aerosol samples by capillary GC and GC/MS, *Anal. Chem.* 65 (1993) 3505–3511.
55. Y.-C. Li, J.Z. Yu, Simultaneous determination of mono- and dicarboxylic acids, m-oxo-carboxylic acids, midchain ketocarboxylic acids, and aldehydes in atmospheric aerosol samples, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 7616–7624.
56. C.-L. Hsu, W.-H. Ding, Determination of low-molecular-weight dicarboxylic acids in atmospheric aerosols by injection-port derivatization and gas chromatography–mass spectrometry, *Talanta* 80 (2009) 1025–1028.
57. A. Limbeck, H. Puxbaum, L. Otter, M.C. Scholes, Semivolatile behavior of dicarboxylic acids and other polar organic species at a rural background site (Nylsvley, RSA), *Atmos. Environ.* 35 (2001) 1853–1862.
58. J. Ray, S.R. McDow, Dicarboxylic acid concentration trends and sampling artifacts, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 7906–7919.
59. M. Lewandowski, M. Jaoui, J.H. Offenberg, T.E. Kleindienst, E.O. Edney, R.J. Sheesley, J.J. Schauer, Primary and secondary contributions to ambient PM in the Midwestern United States, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 3303–3309.
60. F. Moretti, E. Tagliavini, S. Decesari, M.C. Facchini, M. Rinaldi, S. Fuzzi, NMR determination of total carbonyls and carboxyls: a tool for tracing the evolution of atmospheric oxidized organic aerosols, *Environ. Sci. Technol.* 42 (2008) 4844–4849.

61. M. Pietrogrande, D. Bacco, M. Mercuriali, GC–MS analysis of low-molecular-weight dicarboxylic acids in atmospheric aerosol: comparison between silylation and esterification derivatization procedures, *Anal. Bioanal. Chem.* 396 (2010) 877–885.
62. Rosa M. Flores, Paul V. Doskeya, Evaluation of multistep derivatization methods for identification and quantification of oxygenated species in organic aerosol, *Journal of Chromatography A*, 1418 (2015) 1–11.