



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών
— ΙΔΡΥΘΕΝ ΤΟ 1837 —

ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ» ΜΕ
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ ΣΤΗ «ΧΗΜΕΙΑ, ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ»**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Προσδιορισμός προϊόντων μετασχηματισμού οργανικών
ενώσεων σε αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας**

**ΠΑΠΑΔΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2019

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Προσδιορισμός προϊόντων μετασχηματισμού οργανικών ενώσεων σε αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας

ΠΑΠΑΔΑΚΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

A.M.: 91705

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Ευάγγελος Μπακέας, Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας, ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

ΕΥΑΓΓΕΛΟΣ ΜΠΑΚΕΑΣ

Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήματος Χημείας, ΕΚΠΑ

ΕΜΜΑΝΟΥΗΛ ΔΑΣΕΝΑΚΗΣ

Καθηγητής Τμήματος Χημείας, ΕΚΠΑ

ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ ΟΙΚΟΝΟΜΟΥ

Καθηγητής Τμήματος Χημείας, ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ ΙΟΥΝΙΟΣ 2019

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος και στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του τμήματος Χημείας ΕΚΠΑ. Σκοπός αυτής της διπλωματικής εργασίας είναι ο προσδιορισμός προϊόντων μετασχηματισμού οργανικών ενώσεων σε αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας (PM₁₀, PM_{2.5}) στην περιοχή της Αγίας Μαρίνας Ξυλιάτου, κοινότητα της επαρχίας Λευκωσίας στην Κύπρο. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκε πλήθος πολικών οργανικών ενώσεων στις οποίες ανήκουν: α) δικαρβοξυλικά οξέα (ηλεκτρικό, γλουταρικό, αδιπικό, μηλικό, πιμελικό, σουβερικό, αζελαϊκό σεβακικό), β) δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις (πινικό οξύ, πινονικό οξύ, μεθυλερυθρίτολη), γ) αρωματικές ενώσεις (φθαλικό οξύ, ισοθαλικό οξύ, τριμελλιτικό οξύ), δ) μονοκαρβοξυλικά οξέα (λαουρικό, μυριστικό, παλμιτικό, στεαρικό, ολεϊκό, λινολεϊκό,) και ε) δείκτες καύσης βιομάζας (1,6-ανυδρο-β-γλυκοπυρανόζη), και δείκτες βιογενούς δραστηριότητας (μαννιτόλη). Ακολούθησε διερεύνηση των πιθανών πηγών των παραπάνω ενώσεων με τη χρήση κατάλληλων στατιστικών πακέτων και με τη μελέτη συγκεκριμένων διαγνωστικών λόγων. Προσδιορίστηκε επίσης η συγκέντρωση του στοιχειακού (EC) και οργανικού άνθρακα (EC) (OC) σε κάθε φίλτρο και εκτιμήθηκε η ποσότητα του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα(OC) (OCsec). Ακόμα συλλέχθηκαν 24ωρα δείγματα από τις 18 Νοεμβρίου 2017 έως τις 31 Δεκεμβρίου 2017 που αφορούν πτητικές οργανικές ενώσεις. Εξαιτίας των πολικών ομάδων των ενώσεων που προσδιορίστηκαν για τις δευτερογενείς οργανικές ενώσεις, χρησιμοποιήθηκε τεχνική τριπλής παραγωγοποίησης. Ο προσδιορισμός των ουσιών που αναφέρθηκαν πραγματοποιήθηκε με τη χρήση αέριου χρωματογράφου συζευγμένου με φασματοσκοπία μαζών.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Αναλυτική Χημεία- Περιβαλλοντική Ανάλυση

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: αιωρούμενα σωματίδια, πολικές οργανικές ενώσεις, δευτερογενές οργανικό αερόλυμα, παραγωγοποίηση, αεριοχρωματογραφία- φασματομετρία μαζών (GC/MS)

ABSTRACT

The present study was carried out in the Environmental Chemistry Lab and in the Analytical Chemistry Lab of the Department of Chemistry of the National Kapodistrian University of Athens. The purpose of this master thesis is the determination of products from the transformation of organic compounds in atmospheric particulate matter (PM_{10} , $PM_{2.5}$), that were collected at Agia Marina Xyliatou, a remote location near Nicosia, Cyprus. In particular, a large number of polar organic compounds was investigated such as: a) dicarboxylic acids (succinic, glutaric, adipic, mallic, pimelic, souberic, azelaic, sebacic), b) secondary biogenic compounds (pinic acid, pinonic acid, methylerythritol), c) aromatic compounds (phthalic acid, isophthalic acid, trimellitic acid), d) monocarboxylic acids (lauric, myristic, palmitic, stearic, oleic, linoleic), e) biomass burning tracers (levoglucosan) and tracers of biogenic activity (mannitol). Subsequently, the possible sources of these compounds were investigated using the appropriate statistical packages and following the study of specific diagnostic mass ratios. Moreover, the concentration of elemental carbon (EC) and organic carbon (OC) was determined for every filter and the quantity of secondary organic carbon (OC_{sec}) was estimated. In addition samples concerning volatile organic compounds were collected daily from 18th November 2017 to 31st December 2017. A triple derivatization technique was performed for the determination of the secondary organic compounds, due to the polar functional groups of the analytes. The determination of substances mentioned above was carried out with the use of a gas chromatograph combined with mass spectrometer.

SUBJECT AREA: Analytical Chemistry- Environmental Analysis

KEYWORDS: Particulate matter, polar organic compounds, secondary organic aerosol, derivatization, gas chromatography- mass spectrometry (GC/MS)

Αφιερώνω την εργασία αυτή στους γονείς μου Μηνά και Αντωνία

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

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

Θα ήθελα να ευχαριστήσω πρώτα απ' όλους τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Μπακέα Ευάγγελο για την ανάθεση του θέματος, την άριστη συνεργασία και τη συνεχή επίβλεψη και καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω επίσης τον Καθηγητή κ. Δασενάκη Εμμανουήλ για τις πολύτιμες συμβουλές του κατά τη διάρκεια των σπουδών μου.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω και όλους τους καθηγητές του μεταπτυχιακού προγράμματος για την πολύτιμη βοήθειά τους, την εμπειρία και τις γνώσεις που μου πρόσφεραν σε αυτή την δημιουργική διετία της ζωής μου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον υποψήφιο διδάκτορα και φίλο Κανελλόπουλο Γεώργιο για τη συνεχή και πολύτιμη βοήθειά του.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες Κουκουλάκη Κωνσταντίνο και Χρυσοχού Ειρήνη.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να απευθύνω στη Μαμπλέκου Θεοδώρα για τη συμπαράσταση και τη στήριξή της όλον αυτόν τον καιρό.

Τέλος, θα ήθελα πάνω από όλους να ευχαριστήσω τους γονείς μου για όλα όσα μου έχουν προσφέρει στα χρόνια των σπουδών μου, την αμέριστη κατανόηση και τη βοήθειά τους σε όλη μου τη ζωή.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....	17
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	18
1.1 Εισαγωγή - Ενώσεις τερπενίων στην ατμόσφαιρα.....	18
1.2 Χρόνος ζωής των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων στην τροπόσφαιρα	21
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	23
2.1 Αιωρούμενα σωματίδια.....	23
2.2 Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων.....	24
2.3 Μορφές εκπομπής σωματιδίων στην ατμόσφαιρα	24
2.4 Διαχωρισμός των αιωρούμενων με βάση την αεροδυναμική διάμετρο	25
2.5 Πρωτογενή και δευτερογενή αιωρούμενα σωματίδια	26
2.6 Φυσικοί μηχανισμοί δημιουργίας δευτερογενών αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα	26
2.6.1 Συσσωμάτωση.....	26
2.6.2 Συμπύκνωση	26
2.6.3 Πυρηνογέννεση.....	27
2.7 Χημική σύσταση των σωματιδίων.....	27
2.8 Μηχανισμοί απομάκρυνσης των αιωρούμενων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα	27
2.8.1 Ξηρή εναπόθεση.....	27
2.8.2 Υγρή εναπόθεση.....	28
2.9 Χρόνος παραμονής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.....	28
2.10 Επιδράσεις στην ατμόσφαιρα τη Γης από την εισροή της ηλιακής ακτινοβολίας	29
2.10.1 Άμεσες επιδράσεις από την εισροή της ηλιακής ακτινοβολίας	29
2.10.2 Έμμεσες επιδράσεις από την εισροή της ηλιακής ακτινοβολίας.....	29
2.11 Επίδραση στην ορατότητα	31
2.12 Κατάταξη αιωρούμενων σωματιδίων με κριτήριο την διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό	31
2.12.1 Εισπνεύσιμα σωματίδια (inhalable particles)	32
2.12.2 Θωρακικά σωματίδια (thoracic particles)	32
2.12.3 Αναπνεύσιμα σωματίδια (respirable particles).....	32
2.13 Επίδραση σωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό	32
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	34
3.1 Επίδραση του αερολύματος στην χημεία της ατμόσφαιρας	34
3.2 Σύσταση αερολυμάτων.....	35
3.3 Καρβοξυλικά οξέα.....	35
3.4 Απομάκρυνση των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων από την τροπόσφαιρα	37
3.4.1 Παρουσία O ₃ στην τροπόσφαιρα	38

3.4.2	Σχηματισμός ριζών υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$) στην τροπόσφαιρα	38
3.4.3	Σχηματισμός νιτρικών ριζών ($\bullet\text{NO}_3$) στην τροπόσφαιρα	39
3.5	Σχηματισμός δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων	39
3.6	Επίδραση του όζοντος στον σχηματισμό του αερολύματος	41
3.7	Δευτερογενή Οργανικά Αερολύματα- Ενώσεις	42
3.8	Χρόνοι ζωής βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων	48
3.9	Ενδεικτικές αντιδράσεις σχηματισμού κύριων δευτερογενών ρύπων	49
3.9.1	Οζονόλυση	50
3.9.2	Οξειδωση από NO_3	52
3.9.3	Οξειδωση από $\bullet\text{OH}$	52
4.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	54
4.1	Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού των ενώσεων SOA	54
4.2	Παραγωγοποίηση	54
4.3	Παραγωγοποίηση ενός σταδίου ή περισσότερων σταδίων	54
4.3.1	Παραγωγοποίηση με BSTFA Παραγωγοποίηση ενός σταδίου	55
4.3.2	Παραγωγοποίηση πολλαπλών σταδίων	56
5.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	58
5.1	Αέρια χρωματογραφία - Αρχή Μεθόδου	58
5.2	Οργανολογία Αεριοχρωματογράφου	59
5.2.1	Φέρον Αέριο	59
5.2.2	Ρυθμιστής πίεσης-ροόμετρο	59
5.2.3	Σύστημα εισαγωγής δείγματος	59
5.2.4	Θερμοστατούμενος κλίβανος	60
5.2.5	Στήλη	60
5.2.6	Αέριο-στερεοχρωματογραφία	61
5.2.7	Αέριο-υγρό-χρωματογραφία	61
5.2.8	Ανιχνευτής	61
5.2.9	Σύστημα λήψης και επεξεργασίας δεδομένων	62
5.3	Φασματομετρία μαζών - Εισαγωγή	62
5.3.1	Οργανολογία	62
5.3.2	Συστήματα εισαγωγής δείγματος	63
5.3.3	Πηγές ιοντισμού	63
5.3.4	Αναλυτές μαζών	64
5.3.5	Ανιχνευτής	66
5.4	Διασύνδεση της αεριοχρωματογραφίας με τη φασματομετρία μαζών	66
6.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	68
6.1	Αναλυτική μεθοδολογία και μελετώμενες ενώσεις	68

6.2	Οργανολογία, αντιδραστήρια και υπολογισμοί.....	69
6.2.1	Οργανολογία.....	69
6.2.2	Αντιδραστήρια.....	69
6.3	Δειγματοληψία, κατεργασία και ανάλυση.....	71
6.3.1	Επιλογή μέρους δειγματοληψίας.....	71
6.3.2	Κατεργασία φίλτρων υαλονημάτων πριν τη δειγματοληψία.....	72
6.3.3	Μέθοδος Δειγματοληψίας και συντήρηση δειγμάτων.....	72
6.3.4	Οργανικός/Στοιχειακός άνθρακας.....	73
6.4	Κατεργασία φίλτρων υαλονημάτων.....	73
6.5	Σχολιασμός πορείας κατεργασίας.....	74
6.6	Χρωματογραφική Ανάλυση.....	74
7.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ.....	76
7.1	Γενικά.....	76
7.2	Επαναληψιμότητα και αναπαραγωγικότητα των χρόνων ανάλυσης.....	76
7.2.1	Επαναληψιμότητα.....	76
7.2.2	Αναπαραγωγικότητα:.....	77
7.3	Καμπύλες Βαθμονόμησης Προτύπων.....	78
7.4	Ειδικότητα της μεθόδου – Ανάλυση λευκού δείγματος.....	87
7.5	Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης.....	88
7.5.1	Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης.....	88
7.6	Υπολογισμός των ανακτήσεων από το φίλτρο υαλονημάτων.....	90
8.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ.....	93
8.1	Γενικά.....	93
8.2	Συνολική παρουσίαση των αποτελεσμάτων.....	93
8.3	Συσχέτιση αποτελεσμάτων EC, OC, OCsec και TC.....	97
8.4	Ποσοστιαίες διακυμάνσεις οργανικών ενώσεων.....	99
8.5	Συσχέτιση αποτελεσμάτων.....	104
8.6	Μελέτη μοριακών διαγνωστικών λόγων.....	112
8.7	Συνεισφορά διαφόρων πηγών στον οργανικό άνθρακα.....	114
8.8	Μέθοδος PCA (Principle Component Analysis).....	115
9.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	120
10.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	121
11.	ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ.....	122
12.	ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....	125
13.	ΑΝΑΦΟΡΕΣ.....	126

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Οξειδωση πτητικών οργανικών ενώσεων από το όζον ,τη ρίζα υδροξυλίου και τη νιτρική ρίζα.	21
Σχήμα 2: Πιθανές φωτοχημικές πορείες σχηματισμού ή αποδόμησης των δικαρβοξυλικών οξέων, οξυοξέων και α-δικαρβονυλίων στην υδατική φάση. ⁷⁴	37
Σχήμα 3: Επίδραση της συγκέντρωσης του όζοντος στο μέγεθος των σωματιδίων. ²⁶	41
Σχήμα 4: Αντίδραση της ρίζας υδροξυλίου με τον διπλό δεσμό ενός τερπενίου.	42
Σχήμα 5: Μηχανισμός οζονόλυσης του α-πινενίου. ⁸⁶	50
Σχήμα 6: Σχηματισμός πινικού οξέος από την οζονόλυση του β-πινενίου. ⁸⁶	51
Σχήμα 7: Οζονόλυση β-πινενίου / Μηχανισμός αντίδρασης που οδηγεί στον σχηματισμό της νοπινόνης. ⁸⁶	51
Σχήμα 8: Μηχανισμοί αντιδράσεως οξειδωσης του α-πινενίου από NO ₃ / Σχηματισμός εποξειδίου του πινανίου και πινοναλδεΐδης. ⁸⁶	52
Σχήμα 9: Οξειδωση του α-πινενίου από •OH / Σχηματισμός πινοναλδεΐδης. ⁸⁶	52
Σχήμα 10: Μηχανισμοί αντιδράσεως οξειδωσης του ισοπρενίου από •OH. ⁸⁶	53
Σχήμα 11: Παραγωγοποίηση ενός σταδίου με BSTFA.	55
Σχήμα 12: Παραγωγοποίηση ενός σταδίου του πινονικού οξέος με BSTFA.....	55
Σχήμα 13: Παραγωγοποίηση ενός σταδίου της μεθυλερυθριτόλης με BSTFA.	55
Σχήμα 14: Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη παραγωγοποίηση πολλαπλών σταδίων. ¹¹⁵	57
Σχήμα 15: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του ηλεκτρικού οξέος.	79
Σχήμα 16: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του γλουταρικού οξέος.....	80
Σχήμα 17: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του αδιπικού οξέος.	80
Σχήμα 18: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του μηλικού οξέος.	81
Σχήμα 19: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του πιμελικού οξέος.	81
Σχήμα 20: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του πινικού οξέος.....	82
Σχήμα 21: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του σουβερικού οξέος.	82
Σχήμα 22: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του φθαλικού οξέος.....	83
Σχήμα 23: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του cis-πινονικού οξέος.	83
Σχήμα 24: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του ισοφθαλικού οξέος.....	84
Σχήμα 25: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του αζελαϊκού οξέος.....	84
Σχήμα 26: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση της 2-μεθυλερυθριτόλης.....	85
Σχήμα 27: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του σεβακικού οξέος.	85
Σχήμα 28: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του τριμελλιτικού οξέος.	86
Σχήμα 29: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του παλμιτικού οξέος.	86
Σχήμα 30: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του μαργαρικού οξέος.....	87

Σχήμα 31: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του στεαρικού οξέος.	87
Σχήμα 32: Θηκογράμματα EC, OC, OCsec, TC για τα PM ₁₀ και τα PM _{2.5} (□PM ₁₀ , ■PM _{2.5}).....	98
Σχήμα 33: Ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσης των EC, OC, OCsec και των PM ₁₀	98
Σχήμα 34: Ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσης των EC, OC, OCsec και των PM _{2.5}	99
Σχήμα 35: Ποσοστιαία διακύμανση συγκέντρωσης δευτερογενών οργανικών ενώσεων στα PM _{2.5}	100
Σχήμα 36: Ποσοστιαία διακύμανση συγκέντρωσης δικαρβοξυλικών οξέων στα PM _{2.5}	100
Σχήμα 37: Ποσοστιαία διακύμανση συγκέντρωσης δευτερογενών βιογενών οργανικών ενώσεων στα PM _{2.5}	101
Σχήμα 38: Ποσοστιαία διακύμανση συγκέντρωσης δευτερογενών αρωματικών οργανικών ενώσεων στα PM _{2.5}	101
Σχήμα 39: Ποσοστιαία διακύμανση συγκέντρωσης δευτερογενών οργανικών ενώσεων στα PM ₁₀	102
Σχήμα 40: Ποσοστιαία διακύμανση συγκέντρωσης δικαρβοξυλικών οξέων στα PM ₁₀	102
Σχήμα 41: Ποσοστιαία διακύμανση συγκέντρωσης δευτερογενών βιογενών οργανικών ενώσεων στα PM ₁₀	103
Σχήμα 42: Ποσοστιαία διακύμανση συγκέντρωσης δευτερογενών αρωματικών οργανικών ενώσεων στα PM ₁₀	103
Σχήμα 43: Γράφημα διασποράς Ηλεκτρικού-Γλουταρικού οξέος για τα PM _{2.5}	105
Σχήμα 44: Γράφημα διασποράς Ηλεκτρικού-Αδιπτικού οξέος για τα PM _{2.5}	105
Σχήμα 45: Γράφημα διασποράς Πινικού- cis-Πινονικού οξέος για τα PM _{2.5}	106
Σχήμα 46: Γράφημα διασποράς Φθαλικού-Ισοφθαλικού οξέος για τα PM _{2.5}	106
Σχήμα 47: Γράφημα διασποράς προϊόντων τερπενίου με το μηλικό οξύ για τα PM _{2.5}	107
Σχήμα 48: Γράφημα διασποράς Αζελαϊκού οξέος- 1,6-Ανυδρο-β-γλυκοπυρανόζης για τα PM _{2.5}	107
Σχήμα 49: Γράφημα διασποράς αθροίσματος ακόρεστων λιπαρών οξέων με τα (Σουβερικό, Αζελαϊκό, Σεβακικό οξέα) για τα PM _{2.5}	108
Σχήμα 50: Γράφημα διασποράς Ισοπρενίου με 2-Μεθυλερυθριτόλη (ίδιας και επόμενης μέρας) για τα PM _{2.5}	109
Σχήμα 51: Γράφημα διασποράς Ηλεκτρικού-Μηλικού οξέος για τα PM ₁₀	109
Σχήμα 52: Γράφημα διασποράς Πινικού- cis-Πινονικού οξέος για τα PM ₁₀	110
Σχήμα 53: Γράφημα διασποράς Φθαλικού-Γλουταρικού οξέος για τα PM ₁₀	110
Σχήμα 54: Γράφημα διασποράς προϊόντων τερπενίου με το μηλικό οξύ για τα PM ₁₀	111
Σχήμα 55: Γράφημα διασποράς αθροίσματος ακόρεστων λιπαρών οξέων με τα (Σουβερικό, Αζελαϊκό, Σεβακικό οξέα) για τα PM ₁₀	111
Σχήμα 56: Γράφημα διασποράς Ισοπρενίου με 2-Μεθυλερυθριτόλη (ίδιας και επόμενης μέρας) για τα PM ₁₀	112

Σχήμα 57: Συσχέτιση της σχετικής αφθονίας του ηλεκτρικού οξέος προς τον λόγο ηλεκτρικό/αδιπτικό οξύ στα $PM_{2.5}$	114
Σχήμα 58: Συσχέτιση της σχετικής αφθονίας του ηλεκτρικού οξέος προς τον λόγο ηλεκτρικό/αδιπτικό οξύ στα PM_{10}	114

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Στερεοχημική δομή τερπενίων.	18
Εικόνα 2: Σύνδεση ισοπρενικών μονάδων (κανόνας ισοπρενίου).	19
Εικόνα 3: Ενώσεις ισοπρενοειδών.	19
Εικόνα 4: Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.	24
Εικόνα 5: Μέγεθος χονδρόκοκκων και λεπτόκοκκων σωματιδίων. ¹³	25
Εικόνα 6: Αύξηση της ανακλαστικότητας εξαιτίας της αυξημένης συγκέντρωσης υδροσταγονιδίων.	30
Εικόνα 7: Τροποποίηση της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας λόγω μηχανισμών σκέδασης, ανάκλασης και απορρόφησης. ¹⁹	31
Εικόνα 8: Επίδραση των σωματιδίων στην ορατότητα.	31
Εικόνα 9: Δεισδυτικότητα των σωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό.....	32
Εικόνα 10: Ανθρωπογενείς και φυσικές επιδράσεις στο κλίμα για το έτος 2000 σε σχέση με το έτος 1975.....	34
Εικόνα 11: Δευτερογενή Οργανικά Αερολύματα – Υπάρχουν περισσότερες από 500 αντιδράσεις σηματισμού πρόδρομων μορίων SOA, όζοντος και άλλων ρυπαντών.	40
Εικόνα 12: Πορεία σχηματισμού δευτερογενούς οργανικού αερολύματος.....	40
Εικόνα 13: Θερμοπρογραμματιζόμενη αεριοχρωματογραφία.....	60
Εικόνα 14: Γραμμικός τετράπλος αναλυτής μαζών.....	66
Εικόνα 15: Διασύνδεση του αεριοχρωματογράφου με τον αναλυτή μαζών.....	67
Εικόνα 16: Χάρτες της ανατολικής Μεσογείου και της Κύπρου. Η τοποθεσία της δειγματοληψίας απεικονίζεται με κόκκινο ρόμβο.....	71
Εικόνα 17: Χρωματογράφημα μίγματος των διαθέσιμων προτύπων ουσιών σε συγκέντρωση 5 μg/mL.....	79
Εικόνα 18: Χρωματογράφημα λευκού δείγματος και δείγματος σε επικάλυψη.	88

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Χρόνος ζωής των πτητικών οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα.....	21
Πίνακας 2: SOA Προϊόντα οζονόλυσης ισοπρενίου.....	42
Πίνακας 3: SOA - Προϊόντα οξειδωσης τολουολίου απο NO ₃	44
Πίνακας 4: SOA - Προϊόντα οξειδωσης α-πινενίου (μονοτερπένια) από ρίζες OH.....	45
Πίνακας 5: SOA - Προϊόντα οζονόλυσης α-πινενίου.....	46
Πίνακας 6: SOA - Προϊόντα οζονόλυσης καρυοφυλλενίου (σεσκιτερπένια).....	47
Πίνακας 7: SOA - Προϊόντα οξειδωσης της 2-μέθυλο-3-βουτέν-2-όλης από ρίζες OH.....	47
Πίνακας 8: Χρόνοι Ζωής Βιογενών Πτητικών Οργανικών Ενώσεων.....	48
Πίνακας 9: Μοριακά βάρη και κύρια ιόντα των μελετώμενων δευτερογενών πολικών οργανικών ενώσεων.	68
Πίνακας 10: Συνθήκες λειτουργίας αεριοχρωματογραφικού συστήματος.	74
Πίνακας 11: Θερμοκρασιακό πρόγραμμα για τις δευτερογενείς πολικές οργανικές ενώσεις.....	75
Πίνακας 12: Μέση τιμή των χρόνων ανάσχεσης (t _R), τυπική απόκλιση (SD) και η σχετική τυπική απόκλιση αυτών (%RSD) του μίγματος των δευτερογενών πολικών οργανικών ενώσεων από πρότυπα διαλύματά τους κατά τη διάρκεια μιας ημέρας (N=6).....	76
Πίνακας 13: Μέση τιμή των χρόνων ανάσχεσης (t _R), τυπική απόκλιση (SD) και η σχετική τυπική απόκλιση αυτών (%RSD) του μίγματος των δευτερογενών πολικών οργανικών ενώσεων από πρότυπα διαλύματά τους από ημέρα σε ημέρα (N=6).....	77
Πίνακας 14: LOD και LOQ του οργάνου.....	88
Πίνακας 15: LOD και LOQ της μεθόδου.....	89
Πίνακας 16: % Μέση Ανάκτηση για C = 1 μg mL ⁻¹ και C = 5 μg mL ⁻¹ σε φίλτρα PM _{2,5}	90
Πίνακας 17: % Μέση Ανάκτηση για C = 1 μg mL ⁻¹ και C = 5 μg mL ⁻¹ σε φίλτρα PM ₁₀	91
Πίνακας 18: Οι ενώσεις που ανιχνεύθηκαν με τους αντίστοιχους χρόνους ανάσχεσης και τα κύρια ιόντα τους.....	92
Πίνακας 19: Μετεωρολογικά δεδομένα.....	93
Πίνακας 20: Ελάχιστη, μέγιστη και μέση τιμή συγκέντρωσης των ανόργανων ρύπων της αέριας φάσης.....	93
Πίνακας 21: Ελάχιστη, μέγιστη και μέση τιμή συγκέντρωσης των οργανικών ρύπων της αέριας φάσης.....	94
Πίνακας 22: Ελάχιστη, μέγιστη και μέση (διάμεση) τιμή συγκέντρωσης PM _{2,5} , EC, OC, TC, OCsec και των προσδιοριζόμενων οργανικών ενώσεων.	95
Πίνακας 23: Ελάχιστη, μέγιστη και μέση (διάμεση) τιμή συγκέντρωσης PM ₁₀ EC, OC, TC, OCsec και των προσδιοριζόμενων οργανικών ενώσεων.	96
Πίνακας 24: Τιμές p-value για CPM, EC, OC, OCsec, και για τις πολικές οργανικές ενώσεις. Για την εξαγωγή των p-value χρησιμοποιήθηκε το Mann Whitney test.....	97

Πίνακας 25: Διαγνωστικές αναλογίες μάζας Ph/C ₉ και C ₆ /C ₉ συγκριτικά με άλλες έρευνες. ^{144,145,146}	113
Πίνακας 26: Υπολογισμός της συνεισφοράς του οργανικού άνθρακα από διάφορες πηγές.	115
Πίνακας 27: PCA ενώσεων σε δείγματα της αέριας φάσης.....	116
Πίνακας 28: PCA ενώσεων σε δείγματα PM _{2.5}	117
Πίνακας 29: PCA ενώσεων σε δείγματα PM ₁₀	117
Πίνακας 30: Συσχέτιση δεδομένων για τα PM _{2.5}	121
Πίνακας 31: Συσχέτιση δεδομένων για τα PM ₁₀	121
Πίνακας 32: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.	122

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος του τμήματος Χημείας Αθήνας, στα πλαίσια του μεταπτυχιακού προγράμματος «Χημεία, Τεχνολογία και Διαχείριση Περιβάλλοντος». Πραγματοποιήθηκε, υπό τον επιβλέποντα Καθηγητή, κ. Ευάγγελο Μπακέα. Αντικείμενο της εργασίας είναι ο προσδιορισμός προϊόντων μετασχηματισμού οργανικών ενώσεων στα αιωρούμενα σωματίδια PM_{10} και $PM_{2.5}$. Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν το φθινόπωρο τους μήνες Νοέμβριο-Δεκέμβριο του έτους 2017. Ακόμα παρατίθενται σε γραφήματα οι διακυμάνσεις που παρατηρήθηκαν, οι συσχετίσεις μεταξύ των αναλυτών ενώ έγινε προσπάθεια εύρεσης πιθανών κοινών πηγών.

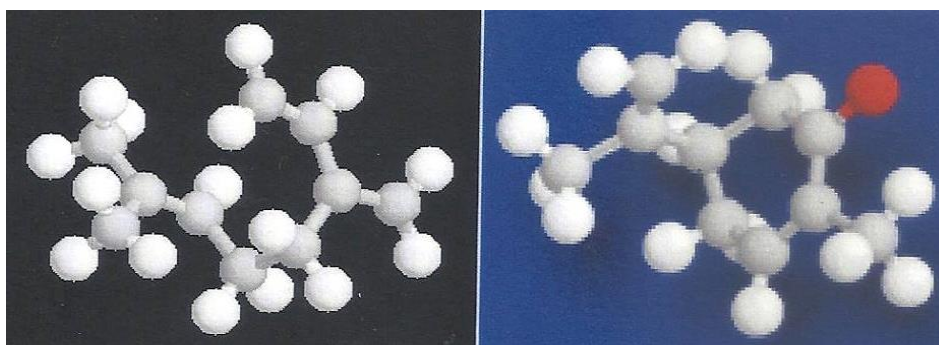
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

1.1 Εισαγωγή - Ενώσεις τερπενίων στην ατμόσφαιρα

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

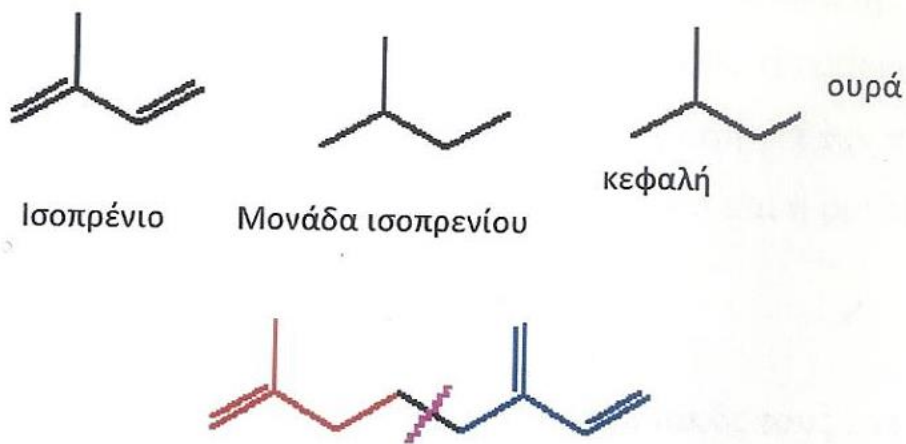
1. ερμιτερπένια (C_5 , π.χ. ισοπρένιο),
2. μονοτερπένια (C_{10} , π.χ. α -πινένιο, β -πινένιο, Δ^3 -καρένιο),
3. σεσκιτερπένια (C_{15} , π.χ. β -καρυοφυλλένιο, α -κεδρένιο),
4. διτερπένια (C_{20} , π.χ. ρετινόλη, τοκοφερόλη, φυτόλη),
5. τριτερπένια (C_{30} , π.χ. στερόλες, σαπωνίνες) και
6. τετρατερπένια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

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



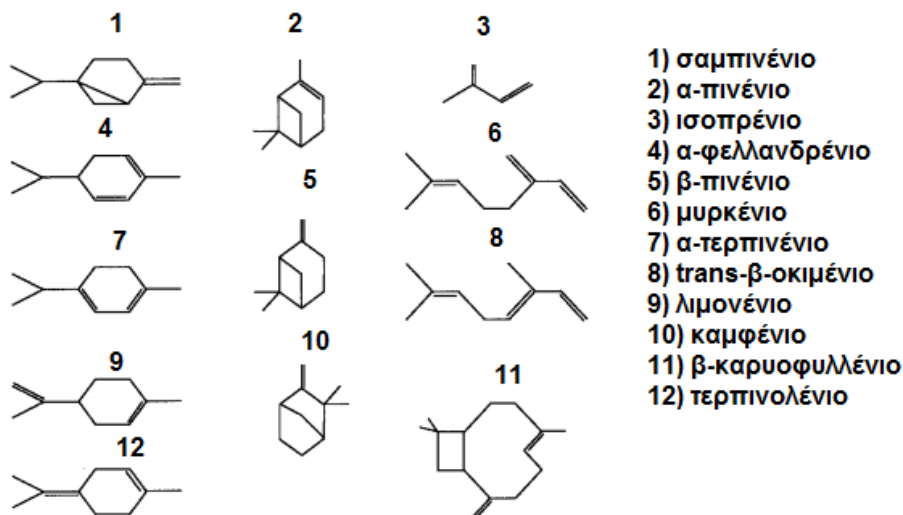
Εικόνα 1: Στερεοχημική δομή τερπενίων.

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



Εικόνα 2: Σύνδεση ισοπρενικών μονάδων (κανόνας ισοπρενίου).

Στην επόμενη εικόνα παρατίθενται η ένωση του ισοπρενίου, ένωση που ανήκει στην κατηγορία των μονοτερπενίων και η ένωση του β-καρυοφυλλένιου, που ανήκει στην κατηγορία των σесκιτερπενίων.²



Εικόνα 3: Ενώσεις ισοπρενοειδών.

Στα μεγάλα αστικά κέντρα κατά την θερινή περίοδο οι εκπομπές των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων (Biogenic Volatile Organic Compounds, BVOCs) είναι της ίδιας κλίμακας μεγέθους με τις ανθρωπογενείς πηγές των πτητικών οργανικών ενώσεων (Volatile Organic compounds, VOCs). Το ισοπρένιο είναι η πιο σημαντική ένωση από τις ενώσεις της κατηγορίας των BVOCs. Οι παγκόσμιες εκπομπές του ισοπρενίου υπολογίζονται από 250 έως 503Tg/year. Το ισοπρένιο εκπέμπεται σχεδόν αποκλειστικά κατά την διάρκεια της ημέρας. Η αντίδραση με τη ρίζα του υδροξυλίου ($\cdot\text{OH}$) είναι υπεύθυνη για την κύρια αποσύνθεση του. Οι μεγαλύτερες εκπομπές ισοπρενίου εντοπίζονται σε μεγάλα τροπικά δάση εξαιτίας της αυξημένης χλωρίδας και της χαμηλής συγκέντρωσης NO_x , ($\text{NO} < 110\text{ppb}$).³

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

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

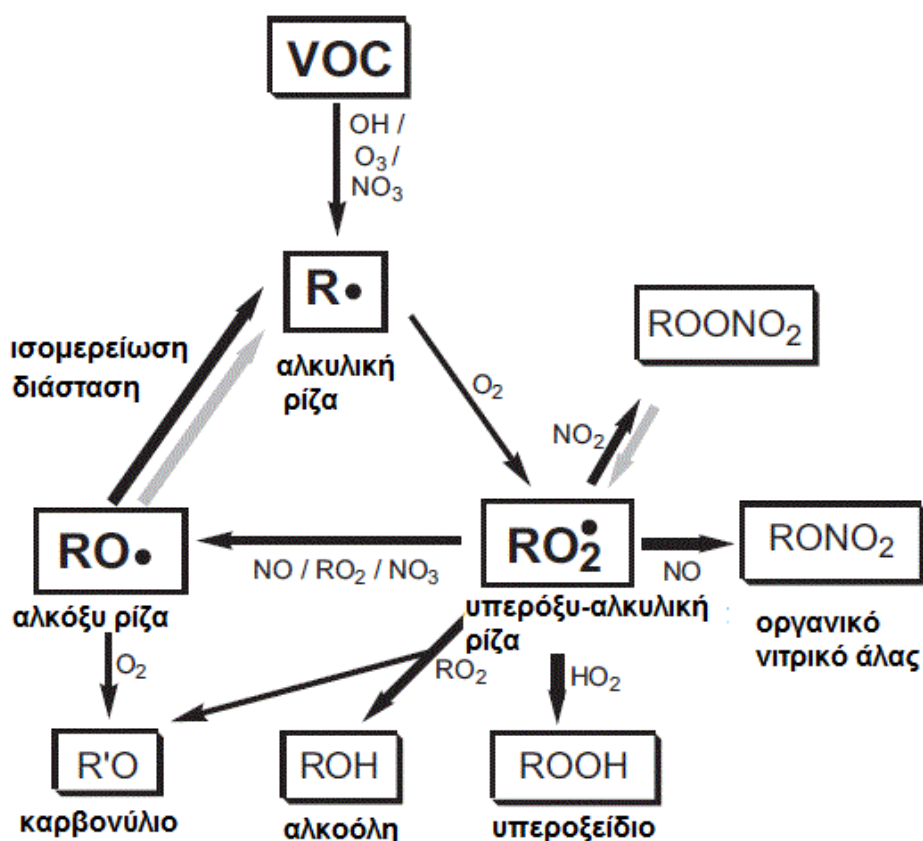
Οι ενώσεις των μονοτερπενίων εκπέμπονται κυρίως από τα κωνοφόρα δέντρα. Τα μονοτερπένια χαρακτηρίζονται από ένα πλήθος οικολογικών ρόλων όπως:

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

Οι εκπομπές των μονοτερπενίων εξαρτώνται συχνά από την θερμοκρασία.⁵

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

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



Σχήμα 1: Οξείδωση πτητικών οργανικών ενώσεων από το όζον, τη ρίζα υδροξυλίου και τη νιτρική ρίζα.

1.2 Χρόνος ζωής των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων στην τροπόσφαιρα

Στον επόμενο πίνακα παρατίθενται οι χρόνοι ζωής του ισοπρενίου, των μονοτερπενίων και των σεσκιτερπενίων πριν οξειδωθούν στην ατμόσφαιρα από τη ρίζα του υδροξυλίου, το όζον και τη νιτρική ρίζα. Οι χρόνοι ζωής δίνονται με βάση τη συγκέντρωση του υδροξυλίου $[\text{OH}] = 2.0 \times 10^{11}$ molecules/cm³, του όζοντος $[\text{O}_3] = 7 \times 10^{11}$ molecules/cm³ και της νιτρικής ρίζας $[\text{NO}_3] = 2.5 \times 10^8$ molecules/cm³.⁷

Πίνακας 1: Χρόνος ζωής των πτητικών οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα.

Βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις	Χρόνος ζωής στην ατμόσφαιρα εξαιτίας της οξείδωσης		
	OH	O ₃	NO ₃
Ισοπρένιο (C₅H₈)	1.4 ώρες	18 ημέρες	1.6 ώρες
Μονοτερπένια (C₁₀H₁₆)			
Καμφένιο	2.6 ώρες	18 ημέρες	1.7 ώρες
2-Καρένιο	1.7 ώρες	1.7 ώρες	4 λεπτά
3-Καρένιο	1.6 ώρες	11 ώρες	7 λεπτά
Λιμονένιο	49 λεπτά	2.0 ώρες	5 λεπτά
Μυρκένιο	39 λεπτά	50 λεπτά	6 λεπτά

Cis-/trans-Οκιμένιο	33 λεπτά	44 λεπτά	3 λεπτά
α-Φελλανδρένιο	27 λεπτά	8 λεπτά	0.9 λεπτά
β-Φελλανδρένιο	50 λεπτά	8.4 ώρες	8 λεπτά
α-Πινένιο	2.6 ώρες	4.6 ώρες	11 λεπτά
β-Πινένιο	1.8 ώρες	1.1 ημέρες	27 λεπτά
Σαμπινένιο	1.2 ώρες	4.8 ώρες	7 λεπτά
α-Τερπινένιο	23 λεπτά	1 λεπτό	0.5 λεπτά
γ-Τερπινένιο	47 λεπτά	2.8 ώρες	2 λεπτά
Τερπινολένιο	37 λεπτά	13 λεπτά	0.7 λεπτά
Σεσκιτερπένια (C₁₅H₂₄)			
β-Καρυοφυλλένιο	42 λεπτά	2 λεπτά	3 λεπτά
α-Κεδρένιο	2.1 ώρες	14 ώρες	8 λεπτά
α-Κοπένιο	1.5 ώρες	2.5 ώρες	4 λεπτά
α-Χουμουλένιο	28 λεπτά	2 λεπτά	2 λεπτά
Λονγκιφολένιο	2.9 ώρες	>33 ημέρες	1.6 ώρες

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

2.1 Αιωρούμενα σωματίδια

Αιωρούμενα σωματίδια (Particulate Matter, PM) χαρακτηρίζονται τα στερεά ή υγρά σωματίδια που βρίσκονται στον αέρα και έχουν αεροδυναμικές διαμέτρους που κυμαίνονται από 2nm μέχρι 200μm. Τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν μεταβαλλόμενη χημική σύσταση, σχήμα και μέγεθος.⁸ Ως αεροδυναμική διάμετρο ορίζουμε τη διάμετρο ενός σφαιρικού σωματιδίου πυκνότητας 1g/cm³ το οποίο έχει τις ίδιες ιδιότητες με το υπό εξέταση σωματίδιο.⁹

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

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

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

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

Τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να χαρακτηριστούν με βάση:

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

Τα φυσικά χαρακτηριστικά των αιωρούμενων σωματιδίων περιλαμβάνουν τον τρόπο μεταφοράς και εναπόθεσής τους, τη συνολική τους συγκέντρωση και το μέγεθος της διασποράς τους. Τα αέρια επίπεδα συγκέντρωσης μετριοούνται σε μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο (μg/m³). Η χημική τους σύνθεση καθορίζει την επίδραση που έχουν τα σωματίδια αυτά στην υγεία. Το μέγεθός τους μετριέται με βάση την αεροδυναμική τους διάμετρο. Αξίζει εδώ να αναφέρουμε δύο σημαντικές κατηγορίες σωματιδίων που είναι ο μαύρος καπνός (Black Smoke, BS) και τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια (Total Suspended Particulates, TSP).¹⁰ Ο όρος ολικά αιωρούμενα σωματίδια TSP

δόθηκε στο σύνολο των αιωρούμενων στερεών σωματιδίων και σταγονιδίων.¹⁰ Τα σωματίδια που αποτελούν τις παραπάνω κατηγορίες είναι πολύ μεγαλύτερα – έχουν δηλαδή μεγαλύτερη αεροδυναμική διάμετρο - και είναι λιγότερο επικίνδυνα για την υγεία.¹

2.2 Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων

Όπως παρουσιάζονται και στην επόμενη εικόνα οι πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων μπορεί να είναι φυσικές ή ανθρωπογενείς. Σημαντικές φυσικές πηγές αιωρούμενων σωματιδίων είναι τα ηφαίστεια, το έδαφος, οι ωκεανοί και η καύση της βιομάζας. Οι φυσικές εκπομπές υπερβαίνουν τις ανθρωπογενείς και επηρεάζουν τις ολικές συγκεντρώσεις σωματιδίων σε παγκόσμια κλίμακα. Οι ανθρωπογενείς πηγές εντοπίζονται στις βιομηχανικές διεργασίες, στις διαφεύγουσες εκπομπές, στις βιομηχανικές καύσεις και στις εκπομπές από τα οχήματα.¹¹



Εικόνα 4: Πηγές αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.

2.3 Μορφές εκπομπής σωματιδίων στην ατμόσφαιρα

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

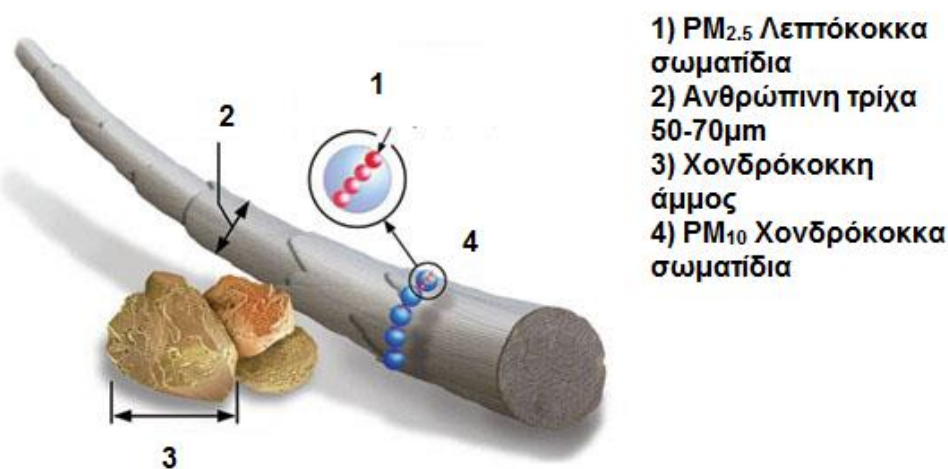
1. Καπνός (smoke): Το ορατό αερόλυμα που προκύπτει κατά τις ατελείς καύσεις ενώσεων.
2. Σκόνη (dust): Μικρά στερεά σωματίδια, με διάμετρο μικρότερη των 75μm προερχόμενα από τον κατακερματισμό στερεών σωμάτων. Αυτά έχουν την ιδιότητα να μπορούν να αιωρούνται για κάποιο χρονικό διάστημα και να κατακάθονται λόγω της βαρύτητας τους.
3. Καπνιά (soot): Ανθρακούχα σωματίδια, που σχηματίστηκαν από ατελή καύση και παρέμειναν κοντά στο σημείο καύσης χωρίς να παρασυρθούν στα απαέρια.
4. Ιπτάμενη τέφρα (fly ash): Λεπτόκοκκα διαμερισμένα σωματίδια τέφρας που συμπαρασύρονται με τα καπναέρια διαφόρων καύσεων.

5. Αερόλυμα (aerosol): Στερεά ή υγρά σωματίδια μικροσκοπικού μεγέθους, που βρίσκονται σε διασπορά στην αέρια φάση π.χ. καπνός, ομίχλη, αχλύς.
6. Αχλύς (mist): Σταγονίδια αιωρούμενα στην ατμόσφαιρα, τα οποία σχηματίζονται από μηχανικές δράσεις ή από συμπύκνωση αερίων.
7. Ομίχλη (fog): Είναι μια μορφή αερολύματος όπου τα υγρά σωματίδια χημικών ουσιών σε διασπορά είναι ορατά. Ο όρος χρησιμοποιείται κυρίως στη μετεωρολογία, όπου το ύδωρ είναι η ουσία που βρίσκεται σε διασπορά.
8. Καπνομίχλη ή αιθαλομίχλη (smog): Εκτεταμένη ατμοσφαιρική ρύπανση η οποία προέρχεται από μετασχηματισμούς των πρωτογενών ρύπων με την επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας.
9. Ορισμένα από τα σωματίδια είναι μεγάλα και ορατά με γυμνό μάτι, όπως η καπνιά και η καπνομίχλη, ενώ άλλα είναι τόσο μικρά, τα οποία ανιχνεύονται μόνο με μικροσκόπιο.¹²

2.4 Διαχωρισμός των αιωρούμενων με βάση την αεροδυναμική διάμετρο

Ως χονδρόκοκκα σωματίδια (coarse particles) αναφέρονται τα σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 10 μm (Particulate Matter 10, PM₁₀). Με τον όρο λεπτόκοκκα σωματίδια (fine particles) αναφέρονται τα σωματίδια που είναι μικρότερα των χονδρόκοκκων σωματιδίων. Πρόκειται για σωματίδια που έχουν αεροδυναμική διάμετρο μικρότερη των 2.5 μm (Particulate Matter 2.5, PM_{2.5}). Σωματίδια μικρότερα των 0,1 μm αναφέρονται ως σωματίδια πολύ λεπτόκοκκα σωματίδια (ultra fine particles). Η πλειονότητα των αιωρούμενων σωματιδίων βρίσκεται στην περιοχή των πολύ λεπτόκοκκων σωματιδίων.⁹

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



Εικόνα 5: Μέγεθος χονδρόκοκκων και λεπτόκοκκων σωματιδίων.¹³

2.5 Πρωτογενή και δευτερογενή αιωρούμενα σωματίδια

Τα χονδρόκοκκα σωματίδια σχηματίζονται κατά την διάσπαση μεγαλύτερων στερεών σωματιδίων. Περιλαμβάνουν τη σκόνη που προέρχεται από δρόμους, από τις γεωργικές δραστηριότητες, από τις μεταλλευτικές δράσεις καθώς επίσης και από τα άκαυστα προϊόντα καύσεων. Η γύρη, οι μύκητες καθώς και τα έντομα μπορούν να συμβάλλουν στη αύξηση της συγκέντρωσης των χονδρόκοκκων σωματιδίων. Ακόμα, η εξάτμιση του θαλασσινού νερού μπορεί να παράγει μεγάλο αριθμό σωματιδίων κοντά στην ακτή. Τα συγκεκριμένα αιωρούμενα σωματίδια χαρακτηρίζονται ως πρωτογενή σωματίδια (primary particles).

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

2.6 Φυσικοί μηχανισμοί δημιουργίας δευτερογενών αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα

2.6.1 Συσσωμάτωση

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

2.6.2 Συμπύκνωση

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

2.6.3 Πυρηνογέννεση

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

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

2.7 Χημική σύσταση των σωματιδίων

Η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων μας επιτρέπει να προσδιορίσουμε την πηγή προέλευσής τους.¹⁴

Τα λεπτόκοκκα σωματίδια ως προς τη χημική τους σύσταση, αποτελούνται από θειικά (SO_4^{2-}), νιτρικά (NO_3^+), και αμμωνιακά άλατα (NH_4^+), στοιχεία μεταπτώσεως (Cu, Mn, Zn, As, Ni, Pb), στοιχειακό άνθρακα (αιθάλη) και οργανικές ενώσεις που προέρχονται από διαδικασίες καύσης, από οχήματα και βιομηχανικές δραστηριότητες. Τα χονδρόκοκκα σωματίδια περιέχουν κυρίως οξείδια μετάλλων που αποτελούν συστατικά του χώματος, άλατα και οργανικές ενώσεις βιογενούς προέλευσης όπως Al, Si, Ca, Fe, Ti, K, Mn, Sr, Na, Cl, και S σε κρυσταλλική και ιοντική μορφή.

Η ορυκτής προέλευσης ενώσεις και τα θαλάσσια άλατα, συνεισφέρουν περισσότερο στην αύξηση των συγκεντρώσεων των χονδρόκοκκων σωματιδίων ενώ το κατιόν αμμωνίου (NH_4^+), τα θειικά ιόντα (όχι θαλάσσιας προέλευσης, SO_4^{2-}) και η οργανική ύλη συνεισφέρουν περισσότερο στο κλάσμα των λεπτόκοκκων σωματιδίων. Ο στοιχειακός άνθρακας και τα νιτρικά ιόντα (NO_3^-) συνεισφέρουν περισσότερο στο κλάσμα των λεπτόκοκκων σωματιδίων ενώ η συνεισφορά τους στα χονδρόκοκκα σωματίδια είναι σαφώς μικρότερη. Η οργανική ύλη στο κλάσμα των λεπτόκοκκων σωματιδίων μπορεί να προέρχεται από πρωτογενείς εκπομπές, από διαδικασίες καύσης ή από την οξειδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC).¹⁵

2.8 Μηχανισμοί απομάκρυνσης των αιωρούμενων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα

2.8.1 Ξηρή εναπόθεση

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

φυσικές και χημικές ιδιότητες τόσο των χημικών ενώσεων της ατμόσφαιρας όσο και των υλικών της επιφάνειας.

Η διαδικασία της ξηρής εναπόθεσης των αερίων και των σωματιδίων μπορεί να θεωρηθεί γενικά ότι αποτελείται από τρία ενδιάμεσα βήματα ή φάσεις, που χαρακτηρίζονται από ένα συγκεκριμένο μηχανισμό μεταφοράς: 1) την αεροδυναμική μεταφορά από την επιφάνεια του ατμοσφαιρικού στρώματος σε ένα λεπτό στρώμα ακίνητου αέρα πολύ κοντά στην επιφάνεια, 2) τη μεταφορά λόγω μοριακής κίνησης (για τα αέρια) ή κίνησης Brown (για τα σωματίδια) πάνω στην επιφάνεια, και 3) την απορρόφηση από την επιφάνεια. Κάθε ένα από τα σωματίδια συνεισφέρει διαφορετικά στην ολική ταχύτητα ξηρής εναπόθεσης στην επιφάνεια.¹⁶

2.8.2 Υγρή εναπόθεση

Η διαδικασία της μεταφοράς ύλης από την ατμόσφαιρα της Γης στην επιφάνεια της μέσω της βροχόπτωσης ονομάζεται υγρή εναπόθεση. Πραγματοποιείται κατά τη 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 απομάκρυνσή τους από την ατμόσφαιρα λόγω βροχόπτωσης. Στη δεύτερη περίπτωση έχουμε και μεταφορά της ύλης στην επιφάνεια της Γης, δηλαδή υγρή εναπόθεση.¹⁶

2.9 Χρόνος παραμονής των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα

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

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

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

Για σωματίδια με αεροδυναμική διάμετρο η οποία κυμαίνεται μεταξύ 0,01 και 1 μm , ο χρόνος παραμονής τους είναι περίπου ίσος με μία εβδομάδα στην κατώτερη ατμόσφαιρα και φθάνει τα δύο χρόνια στη στρατόσφαιρα. Τα σωματίδια μπορούν να μεταφέρονται μέσω της ατμόσφαιρας

σε μεγάλες αποστάσεις από τις πηγές εκπομπής τους. Για το λόγο αυτό, μπορούν να επηρεάζουν τους βιογεωχημικούς κύκλους των στοιχείων στη φύση.¹⁷

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

2.10.1 Άμεσες επιδράσεις από την εισροή της ηλιακής ακτινοβολίας

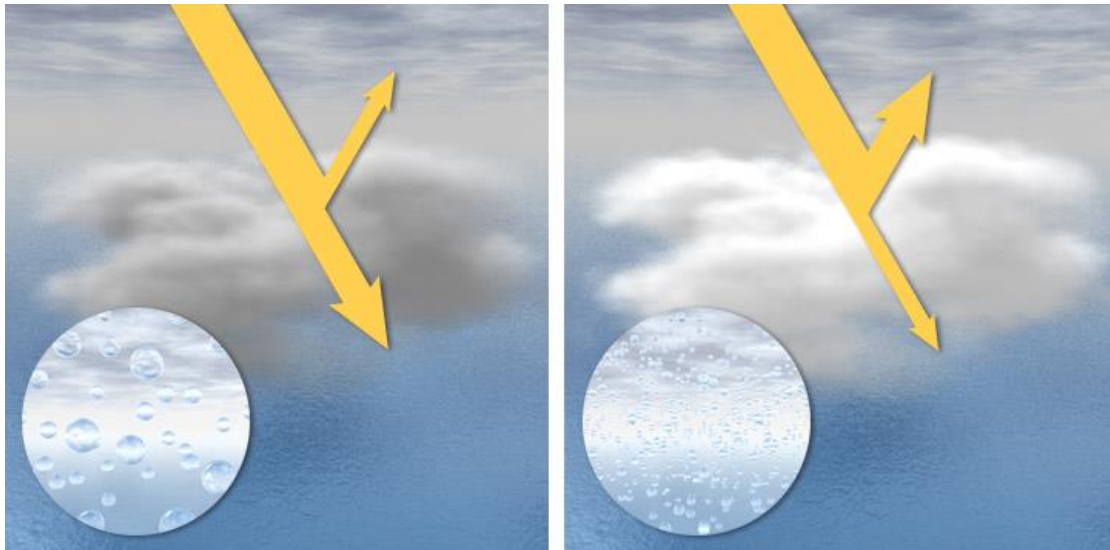
Το ποσοστό της ηλιακής ακτινοβολίας που φθάνει στην επιφάνεια της Γης δε αντιστοιχεί στην ολική ηλιακή ακτινοβολία που δέχεται η Γη. Περίπου το ένα τέταρτο της ενέργειας του ήλιου αντανακλάται από τα αερολύματα και τα σύννεφα και επιστρέφει στο διάστημα. Σε κάθε περιοχή κυριαρχούν διαφορετικές συνθήκες με αποτέλεσμα το σχηματισμό αερολυμάτων με διαφορετική σύνθεση. Τα αερολύματα σκεδάζουν ή αντανακλούν την ηλιακή ακτινοβολία σε διαφορετικούς βαθμούς εξαιτίας των συνθηκών που κυριαρχούν σε κάθε περιοχή. Τα περισσότερα αερολύματα αντανακλούν την ηλιακή ακτινοβολία όμως μερικά από αυτά την απορροφούν. Η επίδραση του αερολύματος στην ακτινοβολία εξαρτάται κυρίως από τη σύνθεση και το χρώμα των αιωρούμενων σωματιδίων. Τα ημιδιαφανή ή ανοιχτόχρωμα σωματίδια αντανακλούν την ηλιακή ακτινοβολία σε όλες τις κατευθύνσεις με αποτέλεσμα να επιστρέφει στο διάστημα. Τα πιο σκοτεινά σωματίδια απορροφούν ένα σημαντικό ποσοστό της ακτινοβολίας.¹⁸

Οι θειικές και οι νιτρικές ενώσεις αντανακλούν την ηλιακή ακτινοβολία και συνεισφέρουν στην ψύξη της ατμόσφαιρας. Αντίθετα, ο μαύρος άνθρακας απορροφά την ακτινοβολία με αποτέλεσμα την θέρμανση της ατμόσφαιρας. Ο οργανικός άνθρακας συνεισφέρει στην θέρμανση της ατμόσφαιρας αλλά το ποσοστό της θέρμανσης εξαρτάται από την καθαρότητα του υποκείμενου εδάφους. Η σκόνη επιδρά στην ακτινοβολία σε διάφορους βαθμούς. Η επίδραση αυτή εξαρτάται από την σύσταση των μετάλλων που περιέχονται στους κόκκους της σκόνης και από την αναλογία μαύρου και οργανικού άνθρακα. Τα σωματίδια χλωριούχου νατρίου αντανακλούν την ηλιακή ακτινοβολία. Τα αερολύματα ασκούν μεγάλη επίδραση στο κλίμα της Γης όταν σκεδάζουν την ακτινοβολία και εξαιτίας της αντανάκλασης ή της σκέδασης μπορούν να αλλάξουν την ανακλαστικότητα της Γης. Το 1991 η έκρηξη του ηφαιστείου Pinatubo στις Φιλιππίνες είχε ως αποτέλεσμα την εισροή 20 εκατομμυρίων τόνων διοξειδίου του θείου σε αέρια μορφή στην ατμόσφαιρα. Το διοξείδιο του θείου αντιδρά με ενώσεις της ατμόσφαιρας για το σχηματισμό του θειικού αερολύματος. Το θειικό αερόλυμα ανιχνεύθηκε 60 χιλιόμετρα πάνω από την επιφάνεια της Γης. Τα σωματίδια του θείου δεν απομακρύνθηκαν με την υγρή εναπόθεση γιατί βρίσκονταν πάνω από τα σύννεφα και παρέμειναν εκεί για αρκετά χρόνια. Αποτέλεσμα ήταν να μειωθεί η μέση παγκόσμια θερμοκρασία κατά 0.6°C.¹⁸

2.10.2 Έμμεσες επιδράσεις από την εισροή της ηλιακής ακτινοβολίας

Τα φυσικά αερολύματα που περιέχουν θείο, χλωριούχο νάτριο ή αμμωνιακά άλατα είναι υπεύθυνα για την συμπύκνωση πυρήνων σε ατμόσφαιρες που δε έχουν ρυπανθεί. Αντίθετα σε ατμόσφαιρες που έχουν ρυπανθεί συχνά περιέχεται μεγάλη συγκέντρωση υδατοδιαλυτών αιωρούμενων

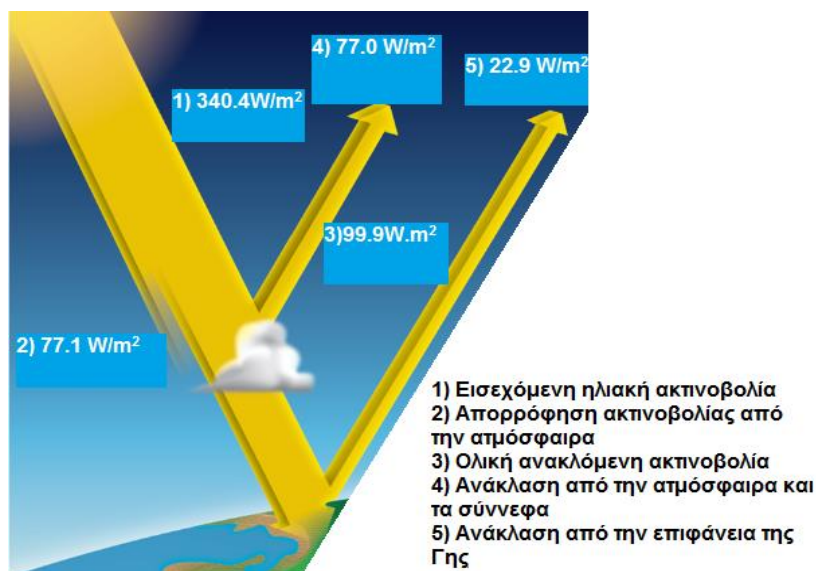
σωματιδίων. Τα σύννεφα που έχουν ρυπανθεί περιέχουν περισσότερα σταγονίδια αλλά μικρότερου μεγέθους. Τα μικρά σταγονίδια προσδίδουν φωτεινότητα στα σύννεφα. Τα φωτεινά σύννεφα εμποδίζουν τις ακτίνες του ήλιου να φθάσουν στη Γη και συνεισφέρουν στην ψύξη. Το φαινόμενο της φωτεινότητας των νεφών αναφέρεται και ως φαινόμενο ανακλαστικότητας (cloud albedo effect).¹⁸



Εικόνα 6: Αύξηση της ανακλαστικότητας εξαιτίας της αυξημένης συγκέντρωσης υδροσταγονιδίων.

Τα σύννεφα σκιάζουν το 60% της επιφάνειας της Γης και αυξάνουν την ανακλαστικότητα της ατμόσφαιρας. Μια αύξηση κατά 5% στην ανακλαστικότητα των νεφών μπορεί να αντισταθμίσει τις επιδράσεις των αερίων του θερμοκηπίου. Μακροχρόνια μείωση των νεφών θα προκαλέσει μεγάλες επιπτώσεις. Η ψύξη της ατμόσφαιρας εξαιτίας των έμμεσων επιδράσεων του αερολύματος δεν μπορεί να αντισταθμίσει την θέρμανση που προκαλούν τα αέρια του θερμοκηπίου, καθώς η θέρμανση είναι πολύ μεγαλύτερη.¹⁸

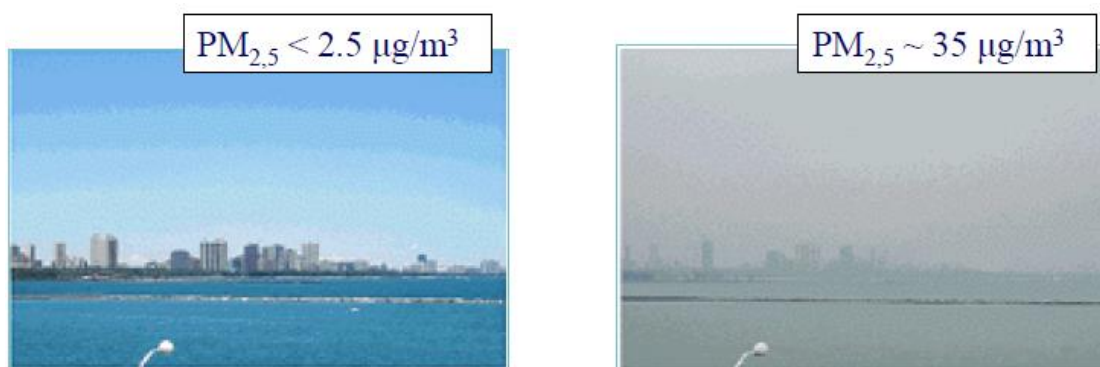
Στην επόμενη εικόνα περιγράφεται η εισροή της ηλιακής ακτινοβολίας στη Γη και αναλύεται το ποσοστό της ακτινοβολίας που φθάνει στη Γη και το ποσοστό που επιστρέφει στο διάστημα.



Εικόνα 7: Τροποποίηση της εισερχόμενης ηλιακής ακτινοβολίας λόγω μηχανισμών σκέδασης, ανάκλασης και απορρόφησης.¹⁹

2.11 Επίδραση στην ορατότητα

Η μείωση της ορατότητας είναι ένα άμεσο επακόλουθο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης και οφείλεται στην απορρόφηση και στη σκέδαση του φωτός από τα αέρια και τα σωματίδια. Η απορρόφηση ορισμένων μηκών κύματος είναι πολλές φορές υπεύθυνη για τους χρωματισμούς που παρατηρούνται στην ατμόσφαιρα. Κατά κύριο λόγο η σκέδαση του φωτός είναι το πιο σημαντικό φαινόμενο που συνεισφέρει στην μείωση της ορατότητας.²⁰



Εικόνα 8: Επίδραση των σωματιδίων στην ορατότητα.

2.12 Κατάταξη αιωρούμενων σωματιδίων με κριτήριο την διεισδυτικότητα στον ανθρώπινο οργανισμό

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

2.12.1 Εισπνεύσιμα σωματίδια (inhalable particles)

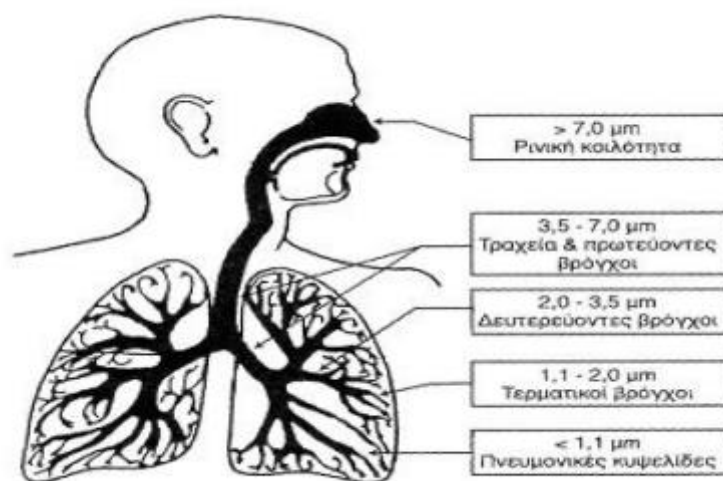
Εισπνεύσιμα σωματίδια είναι τα σωματίδια που εισέρχονται στο ανώτερο σύστημα της αναπνευστικής οδού (ρινοφάρυγγας). Περιλαμβάνουν σωματίδια με διάμετρο έως 10μm, καθώς η πλειοψηφία των σωματιδίων με διαμέτρους μεγαλύτερες από 10μm κατακρατούνται στην στοματική κοιλότητα.

2.12.2 Θωρακικά σωματίδια (thoracic particles)

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

2.12.3 Αναπνεύσιμα σωματίδια (respirable particles)

Το σωματιδιακό κλάσμα με μέγεθος αεροδυναμικής διαμέτρου από 2.5μm είναι το πιο σημαντικό από άποψη επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία. Τα σωματίδια αυτά καταφέρνουν γενικά να διεισδύσουν έως τα βάθη των πνευμόνων και γι' αυτό καλούνται αναπνεύσιμα.¹⁰



Εικόνα 9: Διεισδυτικότητα των σωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό.

2.13 Επίδραση σωματιδίων στον ανθρώπινο οργανισμό

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

Τα λεπτόκοκκα σωματίδια PM_{2.5} αποδεικνύονται να είναι πιο επικίνδυνα από τα χονδρόκοκκα σωματίδια PM₁₀. Πέραν του μεγέθους των σωματιδίων, το οποίο διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο, άλλα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά τους μπορούν να προκαλέσουν επικίνδυνες επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό.⁹

Πρόσφατες τοξικολογικές έρευνες αποδεικνύουν ότι τα πολύ λεπτόκοκκα σωματίδια (με διάμετρο μικρότερη των 100nm) προκαλούν μεγαλύτερο οξειδωτικό στρες. Ακόμα μπορούν να εισχωρήσουν στον ανθρώπινο οργανισμό και να καταστρέψουν τα μιτοχόνδρια των επιθηλιακών κυττάρων.²¹

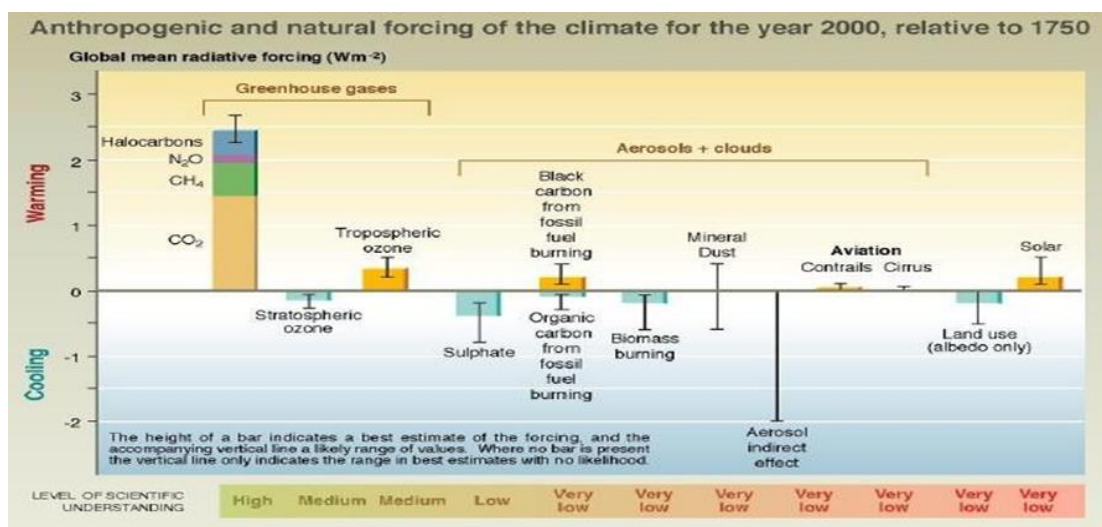
Ορισμένες ομάδες ανθρώπων είναι πιο ευάλωτες από άλλες στην έκθεση σωματιδίων. Στις ομάδες αυτές ανήκουν οι ηλικιωμένοι και τα παιδιά καθώς επίσης και άτομα με ιστορικό καρδιακών και πνευμονικών παθήσεων, όσοι έχουν άσθμα κλπ.

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 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 IPCC²². Αυτό οφείλεται κυρίως στην αύξηση της συγκέντρωσης των αερίων του θερμοκηπίου κατά τη βιομηχανική επανάσταση²². Ταυτόχρονα όμως, αυξήθηκαν και οι συγκεντρώσεις των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα²³. Όπως παρουσιάζεται στη παρακάτω εικόνα 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 και έμμεσες επιδράσεις στο κλίμα. Συνολικά τα αερολύματα διαχέουν την ηλιακή ακτινοβολία με αποτέλεσμα τη μείωση της θερμοκρασίας της Γης.



Εικόνα 10: 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 σύννεφων, 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 SO²⁻, OC και θαλασσινό αλάτι συμβάλλοντας έτσι σε μια ελαφρά μείωση της θερμοκρασίας^{24,25}, ενώ αντίθετα με τα αερολύματα που περιέχουν αιθάλη, η οποία απορροφά την ηλιακή ακτινοβολία, συνεισφέρει στην αύξηση της θερμοκρασίας.

3.2 Σύσταση αερολυμάτων

Τα οργανικά αερολύματα αντιπροσωπεύουν το 10% έως 80% του συνόλου λεπτόκοκκου κλάσματος του αερολύματος (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.^{26,27} 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).

3.3 Καρβοξυλικά οξέα

Τα δικαρβοξυλικά οξέα χαμηλού μοριακού βάρους (low molecular weight - LMW) αποτελούν σημαντικό μέρος των υδατοδιαλυτών οργανικών αερολυμάτων της ατμόσφαιρας. Προηγούμενες μελέτες έδειξαν πως τα δικαρβοξυλικά οξέα παράγονται κατά κύριο λόγο από το σχηματισμό SOA μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων στην υδατική φάση, παρόλο που εκπέμπονται από πρωτογενείς πηγές, συμπεριλαμβανομένων και των καύσεων ορυκτών καυσίμων και βιομάζας.²⁸⁻³³

Τα δικαρβοξυλικά οξέα με χαμηλό μοριακό βάρος και οι σχετικές ενώσεις (τα οξοοξέα και τα α-δικαρβονύλια) βρίσκονται παντού σε ατμοσφαιρικά σωματίδια της τροπόσφαιρας. Ανάμεσά τους, το οξαλικό οξύ (C2) είναι συνήθως το κυρίαρχο οργανικό είδος στα αερολύματα, ενώ ακολουθούν το μηλονικό οξύ (C3) ή το ηλεκτρικό οξύ (C4). Τα δικαρβοξυλικά οξέα με χαμηλό μοριακό βάρος βρίσκονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση στα αερολύματα. Τα δικαρβοξυλικά οξέα και οι σχετικές με αυτά ενώσεις μπορούν να συνεισφέρουν σε ποσοστό 0,2-1,8 ολικού άνθρακα (total carbon - TC) σε αστικά αερολύματα από το Τόκυο και μέχρι 16% ολικού άνθρακα σε αερολύματα από απομακρυσμένα θαλάσσια περιβάλλοντα του Κεντρικού Ειρηνικού, συμπεριλαμβανομένων και των τροπικών. Στον απομακρυσμένο Βόρειο Ειρηνικό, τα δικαρβοξυλικά οξέα και οι σχετικές ενώσεις αποτελούν το 4-52% (κατά μέσο όρο 14%) του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (watersoluble organic carbon - WSOC) σε θαλάσσια αερολύματα.^{30,34,35,36}

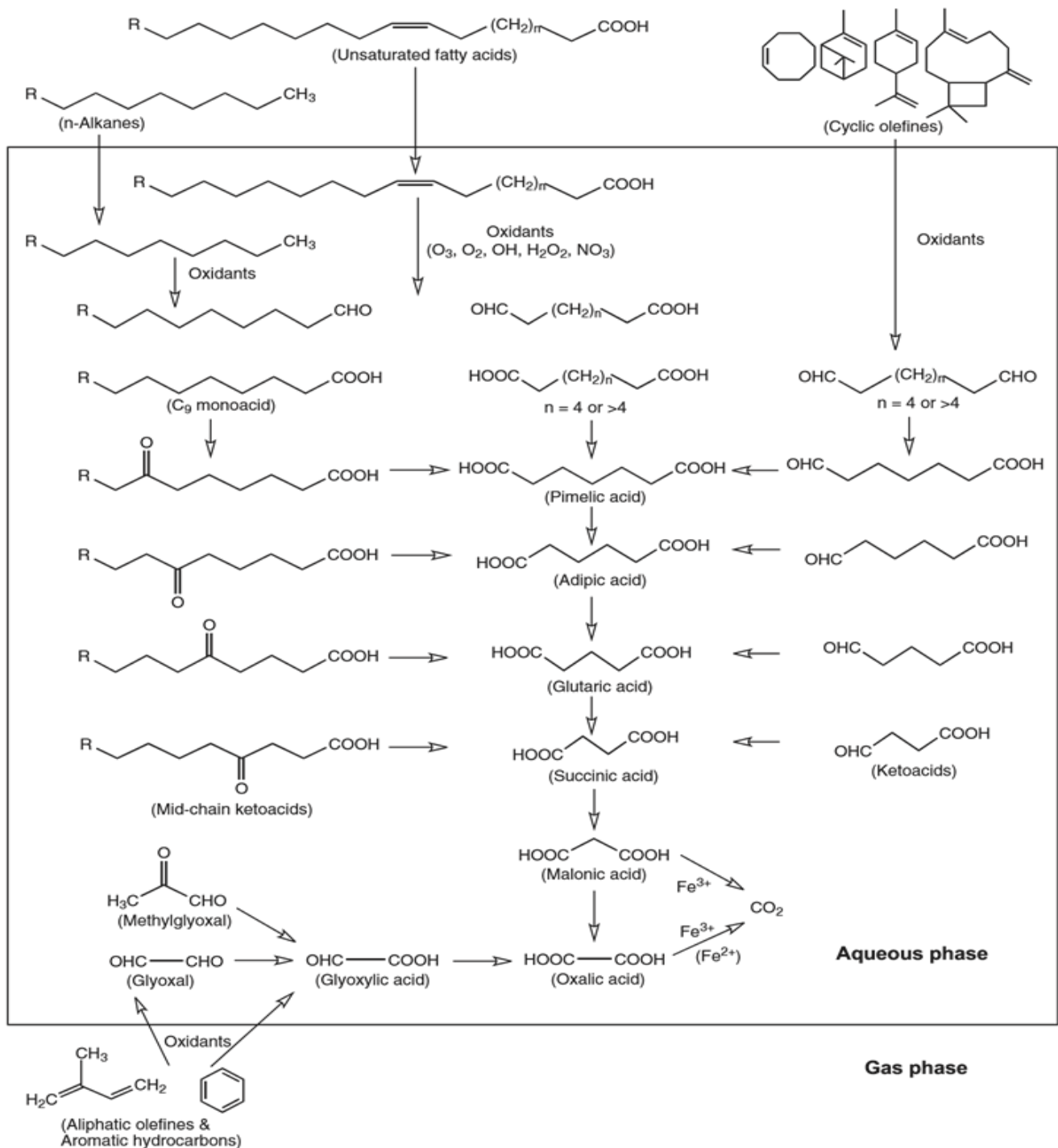
Εξαιτίας του υψηλού βαθμού διαλυτότητάς τους στο νερό και των υγροσκοπικών ιδιοτήτων τους, τα δικαρβοξυλικά οξέα και οι σχετικές με αυτά ενώσεις μπορούν να συμπεριφερθούν ως πυρήνες συμπύκνωσης νεφών (cloud condensation nuclei - CCN) κι έτσι διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στην κατακράτηση ακτινοβολίας στην Γη, καθώς διασκορπίζουν την ηλιακή ακτινοβολία. Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει πως η παρουσία δικαρβοξυλικών οξέων στα ατμοσφαιρικά σωματίδια μεταβάλλει τη σχετική υγρασία ρευστοποίησης (deliquescence relative humidity (DHR) και την υγροσκοπικότητα. Αυτά τα υδατοδιαλυτά δικαρβοξυλικά οξέα στα ατμοσφαιρικά σωματίδια εν δυνάμει δρουν ως CCN ή ως πυρήνες πάγου (ice nuclei - IN). Για παράδειγμα, το γλουταρικό

οξύ (C5 δικαρβοκυλικό οξύ) ενισχύει την ενεργοποίηση του CCN του θειϊκού αμμωνίου, ένα σημαντικό ατμοσφαιρικό ανόργανο συστατικό. Συνεπώς, τα ατμοσφαιρικά δικαρβοξυλικά οξέα και οι σχετικές υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις παίζουν σημαντικό ρόλο στις κλιματικές αλλαγές της Γης.³⁷⁻⁴⁴

Γενικότερα, η υγροσκοπική ανάπτυξη του σωματιδίου σχετίζεται κατά κύριο λόγο με ανόργανα είδη, όπως το θειϊκό αμμώνιο και το χλωριούχο νάτριο, των οποίων η υγροσκοπικότητα είναι γνωστή. Αντιθέτως, η υγροσκοπική συμπεριφορά της οργανικής ύλης δεν έχει γίνει κατανοητή πλήρως, καθώς είναι ακόμη περιορισμένες οι γνώσεις σχετικά με την σύσταση των υδατοδιαλυτών οργανικών αερολυμάτων. Τα δικαρβοξυλικά οξέα με χαμηλό μοριακό βάρος, λόγω της χαμηλής τους πίεσης ατμού και της υψηλής υδατοδιαλυτής τους φύσης, πιθανόν επηρεάζουν την υγροσκοπικότητα των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων. Ωστόσο, οι αλληλεπιδράσεις τους με άλλα χημικά είδη στα αερολύματα καθορίζουν τη συνολική υγροσκοπικότητα των αερολυμάτων. Η επικράτηση των δικαρβοξυλικών οξέων σαν εξωτερικό μίγμα με θαλάσσια άλατα και σκόνη ορυκτών μειώνει την υγροσκοπικότητα των αλάτων των αερολυμάτων που προκύπτουν και οδηγεί στο σχηματισμό ενώσεων χαμηλής διαλυτότητας. Πιο πρόσφατα, διερευνήθηκε η αλληλεπίδραση των συστατικών των ανόργανων αερολυμάτων με το οξαλικό οξύ για την περίπτωση των "εσωτερικών μειγμάτων", τα οποία επίσης παρουσιάζουν χαμηλότερα επίπεδα υγροσκοπικότητας και πτητικότητας των οξαλικών αλάτων που προκύπτουν. Παρόμοια, στο Laskin κ.α. (2012) εξετάστηκε η χημική δραστηριότητα των ατμοσφαιρικών οργανικών αερολυμάτων σε παλαιωμένα θαλάσσια άλατα, η οποία υποδεικνύει το ρόλο τους στην εξάντληση των χλωριδίων από τα θαλάσσια άλατα. Αυτές οι αντιτιθέμενες απόψεις απαιτούν περαιτέρω διερεύνηση με επαλήθευση τόσο σε επίπεδο εργαστηρίου όσο και σε επίπεδο βιβλιογραφίας.^{43,45-53}

Τα δικαρβοξυλικά οξέα με χαμηλό μοριακό βάρος, τα οξυοξέα και τα α-δικαρβονύλια εκπέμπονται από πολλές διαφορετικές πρωτογενείς πηγές όπως από καυσαέρια οχημάτων, καύση βιομάζας, μαγείρεμα, και από φυσικές θαλάσσιες πηγές στο ατμοσφαιρικό οριακό στρώμα της θάλασσας μαζί με σταγονίδια θαλασσινού νερού. Ωστόσο, κατά κύριο λόγο παράγονται στην ατμόσφαιρα μέσω φωτοχημικής οξειδωσης διάφορων οργανικών πρόδρομων ουσιών, πιθανόν σε υδατική φάση αερολύματος. Πιο πρόσφατα, οι βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις (volatile organic compounds - VOCs), όπως το ισοπρένιο και το μονοτερπένιο θεωρούνται οι πηγές των δικαρβοξυλικών οξέων με χαμηλό μοριακό βάρος και των σχετικών με αυτά ενώσεων. Η παραγωγή οξαλικού οξέος σε υδατική φάση είναι εξίσου σημαντική για τα σταγονίδια αερολυμάτων/νεφών/ομίχλης.^{28,30,31,33,54-73}

Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα περιέχουν άφθονες πρόδρομες ουσίες που μπορούν να παραγάγουν δικαρβοξυλικά οξέα, οξυοξέα και α-δικαρβονύλια, αν και μερικές ουσίες όπως το οξαλικό οξύ αποσυντίθενται εκτεταμένα κατά το αρχικό στάδιο της φωτοχημικής διαδικασίας, όπως φαίνεται στο επόμενο σχήμα.



Σχήμα 2: Πιθανές φωτοχημικές πορείες σχηματισμού ή αποδόμησης των δικαρβοξυλικών οξέων, οξυοξέων και α-δικαρβονυλίων στην υδατική φάση.⁷⁴

3.4 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 O₃. 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 τη μεθανόλη, αφετέρου για συγκεκριμένα προϊόντα αντίδρασης των BVOCs^{75,76}

Λόγω της απορρόφησης της μικρού μήκους κύματος ηλιακής ακτινοβολίας από το οξυγόνο και το όζον στη 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.⁷⁷

3.4.1 Παρουσία O₃ στην τροπόσφαιρα

Το 90% του όζοντος της ατμόσφαιρας βρίσκεται στην τροπόσφαιρα. Οι αέριες ενώσεις του μονοξειδίου του αζώτου (NO), υδρογονάνθρακες και άλλοι πρωτογενείς ρύποι συνδυαστικά με την παρουσία φωτός οδηγούν στην φωτοχημική παραγωγή τροποσφαιρικού όζοντος (βλ. Αντιδράσεις 1-4), ενώ και η μεταφορά στρατοσφαιρικού όζοντος προς την τροπόσφαιρα λόγω στροβιλώδους διάχυσης είναι οι δύο βασικές προελεύσεις του τροποσφαιρικού όζοντος.^{78,79,80}

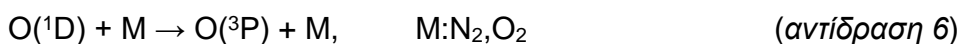
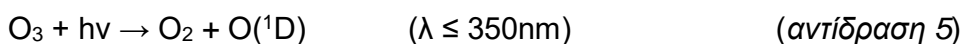


Κατά τη διάρκεια της φωτο-οξειδωσης των μη μεθανιούχων ανθρωπογενών οργανικών ενώσεων παράγονται ρίζες RO₂ και HO₂, οι οποίες αντιδρούν με το NO προς παραγωγή NO₂ (όπως φαίνεται από τις αντιδράσεις που ακολουθούν), του οποίου η φωτόλυση οδηγεί στην παραγωγή καθαρού όζοντος (μέσω των αντιδράσεων 1 και 2).



3.4.2 Σχηματισμός ριζών υδροξυλίου (•OH) στην τροπόσφαιρα

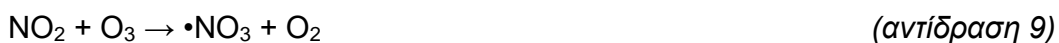
Η παρουσία σχετικά χαμηλών επιπέδων όζοντος στην τροπόσφαιρα είναι εξαιρετικά σημαντική γιατί η φωτόλυση του όζοντος σε μήκη κύματος μεγαλύτερα ή ίσα των 290nm οδηγούν στον σχηματισμό του ατόμου O(¹D), το οποίο είτε μεταπίπτει στην θεμελιώδη κατάσταση, O(³P), είτε αντιδρά με υδρατμούς προς το σχηματισμό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



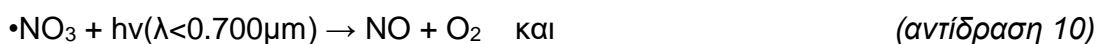
Ενώ λοιπόν η φωτόλυση του O₃ έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό των ριζών OH μόνο κατά τη διάρκεια της ημέρας, έχει προταθεί ότι η ρίζα OH μπορεί επίσης να σχηματιστεί κατόπιν αντίδρασης του όζοντος με αλκένια (συμπεριλαμβανομένων BVOCs που περιέχουν C=C δεσμούς, π.χ ισοπρένιο και μονοτερπένια) κατά τη διάρκεια τόσο κατά τη διάρκεια της ημέρας όσο και της νύχτας.^{81,82}

3.4.3 Σχηματισμός νιτρικών ριζών (•NO₃) 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 ενώσεις⁷⁷. Η παρουσία του 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:

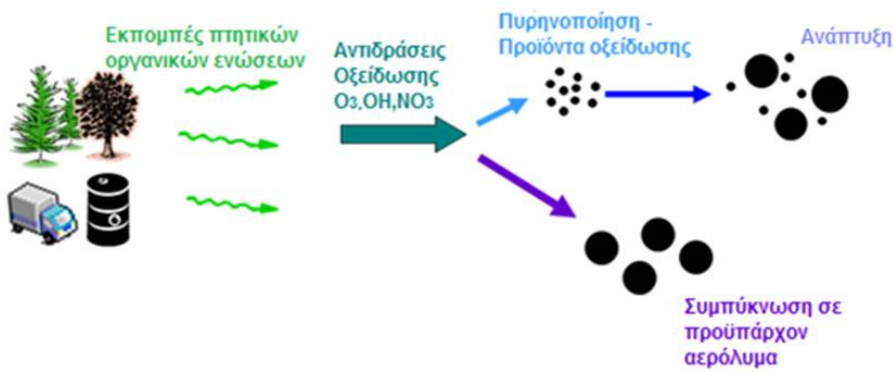


Ο χρόνος ζωής της νιτρικής ρίζας στην ατμόσφαιρα είναι ~5sec. Η νιτρική ρίζα αντιδρά επιπλέον με το μονοξειδίο του αζώτου:



3.5 Σχηματισμός δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων

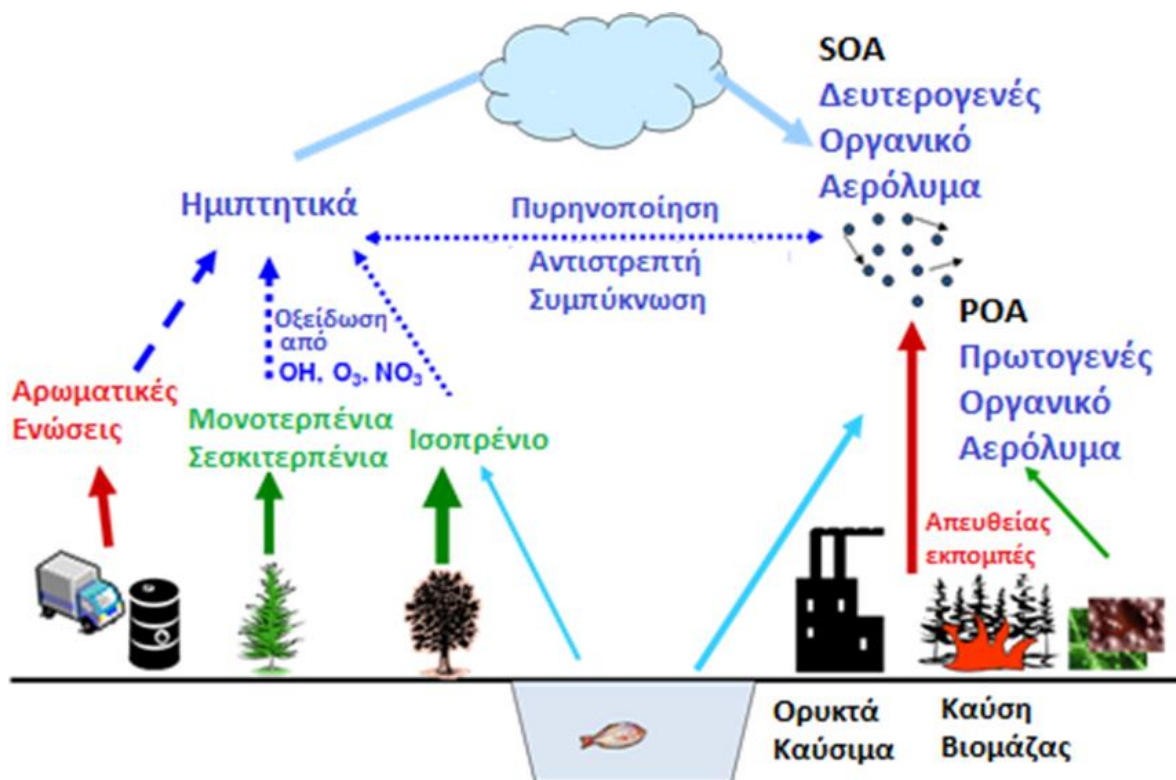
Όπως αναφέρθηκε εισαγωγικά, τα οργανικά αερολύματα που εκπέμπονται άμεσα στην ατμόσφαιρα ονομάζονται πρωτογενή οργανικά αερολύματα (Primary organic aerosol – POA). Αντίθετα, τα δευτερογενή οργανικά αερολύματα (secondary organic aerosol – SOA), μπορούν είτε να σχηματισθούν από την οξείδωση των βιογενών πρωτογενών ρύπων από όζον ή υδρόξυ-ρίζες και συμπύκνωση τους σε σωματίδια που ήδη προϋπάρχουν στην ατμόσφαιρα (ομοιογενής αντίδραση) είτε από την οξείδωση 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 άνθρακας* (SOC) και *πρωτογενής οργανικός άνθρακας* (POC) αναφέρονται μόνο στις συνεισφορές του ατόμου του άνθρακα στο αερόλυμα⁸³. Η πορεία σχηματισμού του δευτερογενούς οργανικού αερολύματος απεικονίζεται στις παρακάτω εικόνες.



Εικόνα 11: Δευτερογενή Οργανικά Αερολύματα – Υπάρχουν περισσότερες από 500 αντιδράσεις σχηματισμού πρόδρομων μορίων SOA, όζοντος και άλλων ρυπαντών.

Όπως βλέπουμε στη παραπάνω εικόνα το δευτερογενές οργανικό αερόλυμα (SOA) σχηματίζεται τόσο από ανθρωπογενή όσο και από βιογενή αέρια φάσης πρόδρομα μόρια⁸⁴. 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. Το ισοπρένιο (C_5H_8), τα μονοτερπένια ($C_{10}H_{16}$) και τα σεσκιτερπένια ($C_{15}H_{24}$) παρουσιάζουν ιδιαίτερα μεγάλο ενδιαφέρον λόγω των υψηλών ποσοστών εκπομπής, την πτητικότητα και τη δραστικότητα τους. Τα κύρια προϊόντα της οξείδωσης των τερπενίων και σεσκιτερπενίων περιλαμβάνουν υδροξυ-ομάδες, καρβονύλια και καρβοξυλικά οξέα που αποτελούν τα βασικά συστατικά του δευτερογενούς οργανικού αερολύματος (SOA).



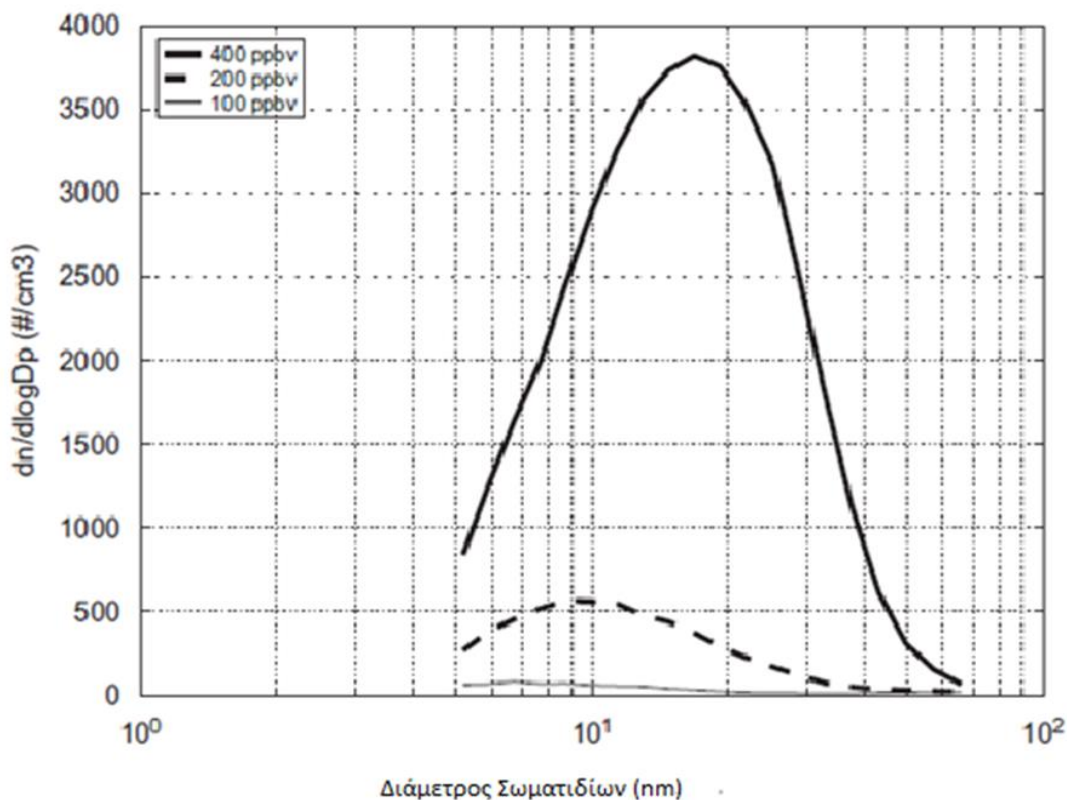
Εικόνα 12: Πορεία σχηματισμού δευτερογενούς οργανικού αερολύματος

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 στο σχηματισμό του.

3.6 Επίδραση του όζοντος στον σχηματισμό του αερολύματος

Έρευνες έχουν δείξει πως η αύξηση της συγκέντρωσης του όζοντος δεν σχετίζεται μόνο με την 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⁻³ αέρα και αύξηση της διαμέτρου τους κατά 9 nm (Από 8nm σε 17nm).⁸⁴

Στο επόμενο σχήμα, παρουσιάζεται η μέση κατανομή μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων σε ποικίλες συγκεντρώσεις όζοντος.

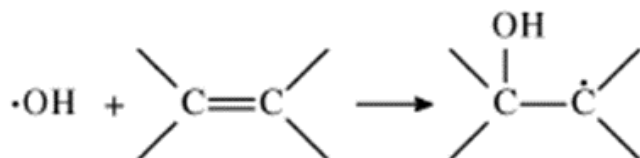


Σχήμα 3: Επίδραση της συγκέντρωσης του όζοντος στο μέγεθος των σωματιδίων.²⁶

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.

3.7 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 λόγο της αντίδρασης με τη ρίζα του υδροξυλίου. Η προσθήκη του υδροξυλίου σε μια ένωση τερπενίου οδηγεί στο σχηματισμό της β-υδροξυαλκυλικής ρίζας όπως περιγράφεται στο επόμενη σχήμα:



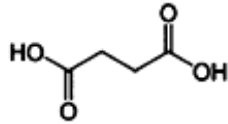
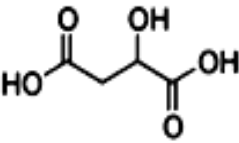
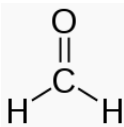
Σχήμα 4: Αντίδραση της ρίζας υδροξυλίου με τον διπλό δεσμό ενός τερπενίου.

Εκτός από τις ρίζες υδροξυλίου στο 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 δραστικότητα των τερπενίων με το άζωτο χωρίζεται σε πέντε τάξεις μεγέθους οδηγώντας σε χρόνους ζωής από μερικά λεπτά μέχρι μερικές μέρες.⁸⁵ 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 NO₃.^{81,84}

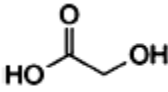
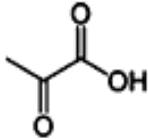
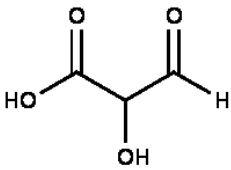
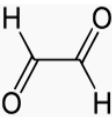
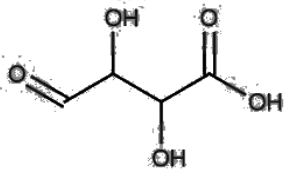
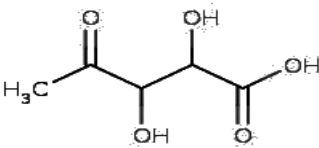
Πίνακας 2: SOA Προϊόντα οζονόλυσης ισοπρενίου.

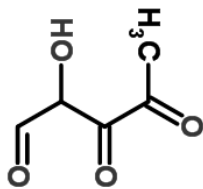
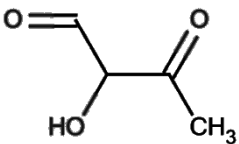

Προϊόντα οζονόλυσης του ισοπρενίου	
2-μεθυλο-γλυκερικό οξύ	
2-μεθυλο-θρεϊτόλη	

2-μεθυλο-ερυθρίτλη	
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	

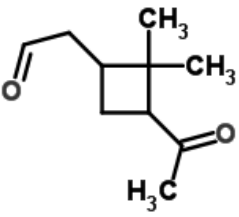
Ηλεκτρικό Οξύ	
Μηλικό Οξύ	
Φορμαλδεΐδη	

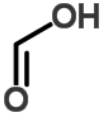
Πίνακας 3: SOA - Προϊόντα οξειδωσης τολουολίου απο NO₃.

Προϊόντα οξειδωσης του τολουολίου απο •NO ₃	
Γλυκολικό Οξύ	
Πυροσταφυλικό Οξύ	
2-υδροξυ-3-οξοπροπανοϊκό Οξύ	
Γλυοξάλη	
2,3-διυδροξυ-4-οξοβουτανοϊκό Οξύ	
2,3-διυδροξυ-4-οξοπεντανοϊκό Οξύ	

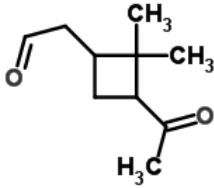
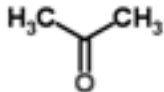


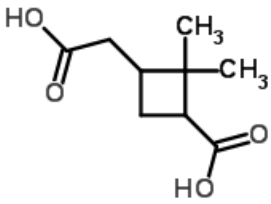
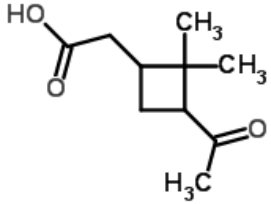
2-υδροξυ-3,4-διοξοπεντανάλη	
2-υδροξυ-3-οξοβουτανάλη	
2,3,4-τριοξο-πεντανάλη	$\text{Me} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CHO}$
Γλυκολαδεϋδη	

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

Προϊόντα οξειδωσης του α-πινενίου από •OH	
Πινοναλδεϋδη	
Ακετόνη	$\text{H}_3\text{C} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{CH}_3$
Φορμαλδεϋδη	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$


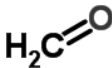
Φορμικό Οξύ	
-------------	--

Πίνακας 5: SOA - Προϊόντα οζονόλυσης α-πινενίου




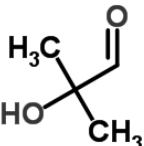
Προϊόντα οζονόλυσης του α-πινενίου	
Πινοναλδεΰδη	
Ακετόνη	
Φορμαλδεΰδη	
Φορμικό Οξύ	
Πινικό Οξύ	
Πινονικό Οξύ	

Νορπινικό Οξύ	
---------------	--

Πίνακας 6: SOA - Προϊόντα οζονόλυσης καρυφυλλενίου (σεσκιτερπένια)

Προϊόντα οζονόλυσης του καρυφυλλενίου	
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 από ρίζες OH

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

3.8 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 τα προϊόντα ορισμένων εξ' αυτών. Στον πίνακα που ακολουθεί παρατίθενται οι υπολογισμένοι χρόνοι ζωής συγκεκριμένων ενώσεων.⁸¹

Πίνακας 8: Χρόνοι Ζωής Βιογενών Πτητικών Οργανικών Ενώσεων

Βιογενείς Οργανικές Πτητικές Ενώσεις	Χρόνος Ζωής για αντίδραση με		
	OH	O ₃	NO ₃
Ισοπρένιο	1,4 h	1,3 d	1,6 h
Μονοτερπένια			
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
Σεσκιτερπένια			
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

Οξυγονούχες Ενώσεις			
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: 2×10^6 moles cm^{-3} (Μέση δωδεκάωρη ημερήσια τιμή)

Υποθετική συγκέντρωση O_3 : 7×10^{11} moles cm^{-3} (Μέση εικοσιτετράωρη τιμή)

Υποθετική συγκέντρωση •NO₃: $2,5 \times 10^8$ moles cm^{-3} (Μέση δωδεκάωρη νυχτερινή τιμή)

Συμπερασματικά λοιπόν, προκύπτει πως πολλές από τις εκπεμπόμενες βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις (συμπεριλαμβανομένων των: ισοπρενίου, μονοτερπενίων, σεσκιτερπενίων, λιναλοόλης, 2-μεθυλο-3-βουτενο-2-όλης και 6-μεθυλο-5-επτέν-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 •NO₃ καθώς και του όζοντος ποικίλουν. Ως εκ τούτου, οι χρόνοι ζωής των BVOCs εξαρτώνται από την ώρα, την εποχή, την τοποθεσία, τη νεφοκάλυψη και τη χημική σύνθεση της αέριας μάζας που τις περιέχει. Κατ' επέκταση, οι χρόνοι ζωής που δίνονται στον πίνακα 8, θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη μόνο ως χρήσιμες προσεγγίσεις, λχ. για την δραστικότητα κάποιων εκ των ενώσεων.

3.9 Ενδεικτικές αντιδράσεις σχηματισμού κύριων δευτερογενών ρύπων

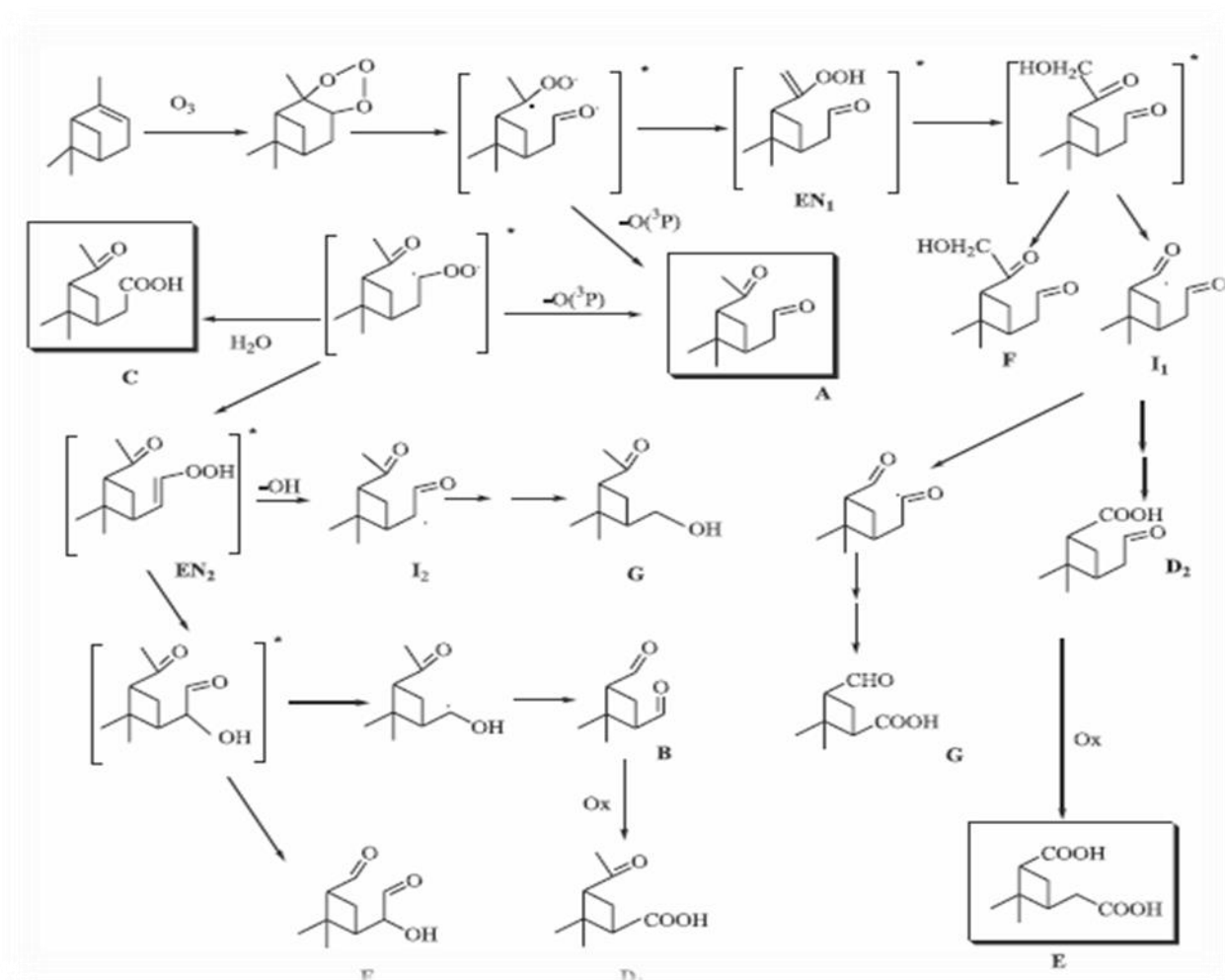
Οι εκπομπές μη μεθανιούχων οργανικών ενώσεων από τη βλάστηση αποτελούνται σε μεγάλο βαθμό από ενώσεις που περιέχουν διπλούς δεσμούς στην ανθρακική αλυσίδα. Όλες οι BVOCs αντιδρούν με ρίζες OH και πολλές επίσης δύναται να αντιδράσουν ταχέως με ρίζες NO₃ και O₃, ενώ οι χρόνοι ζωής τους στην τροπόσφαιρα 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, NO₃ και O₃ 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.⁷⁸

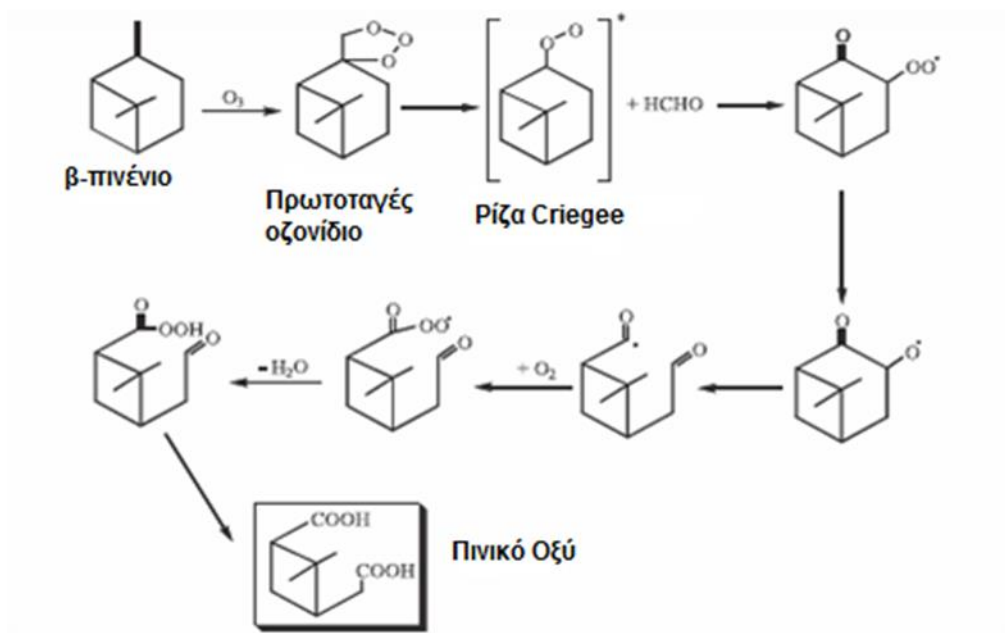
Παρόλα αυτά, στην παρούσα παράγραφο θα γίνει μία ενδεικτική αναφορά των μηχανισμών αντίδρασης κάποιων βασικών πρωτογενών ρύπων προς παραγωγή δευτερογενών.

3.9.1 Οζονόλυση

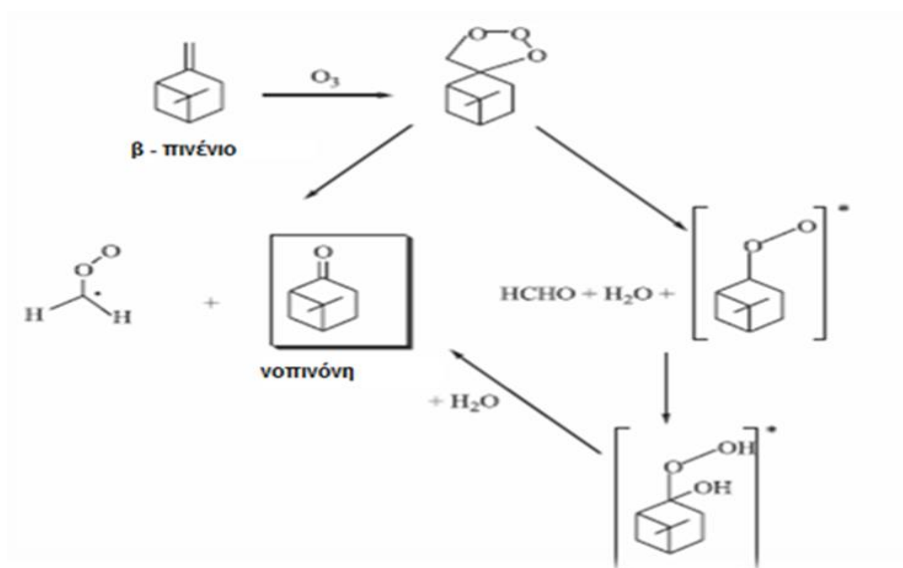


Σχήμα 5: Μηχανισμός οζονόλυσης του α-πινενίου.⁸⁶

Στο παραπάνω σχήμα 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, **D₁, D₂** - ισομερή του Νορπινονικού οξέος, **E:** Πινικό οξύ.

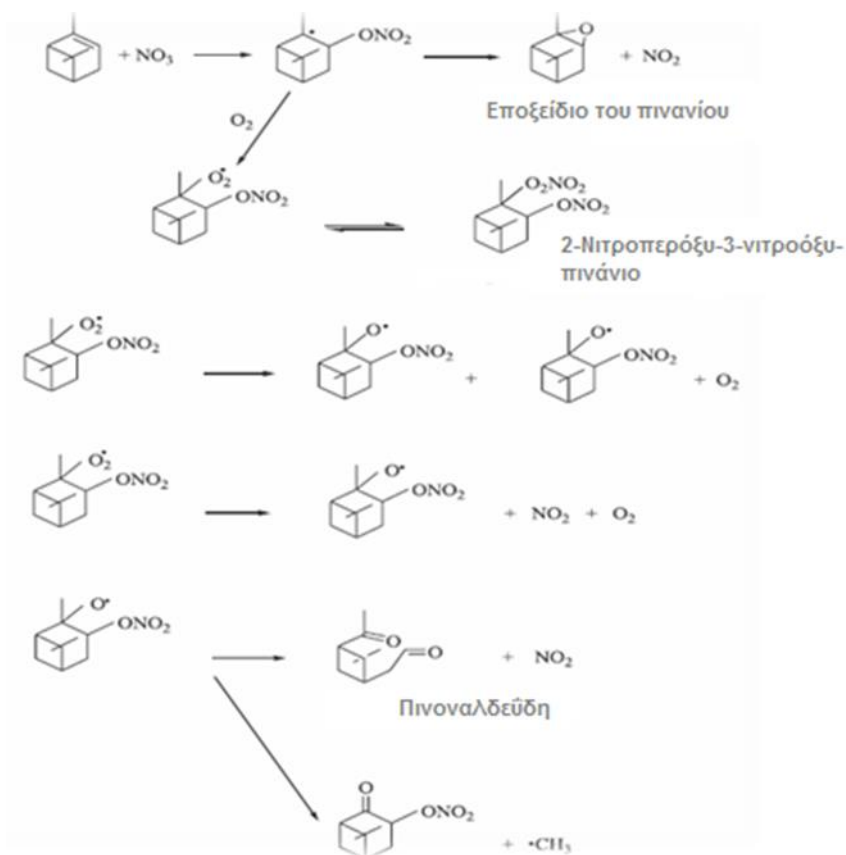


Σχήμα 6: Σχηματισμός πινικού οξέος από την οζονόλυση του β-πινενίου.⁸⁶



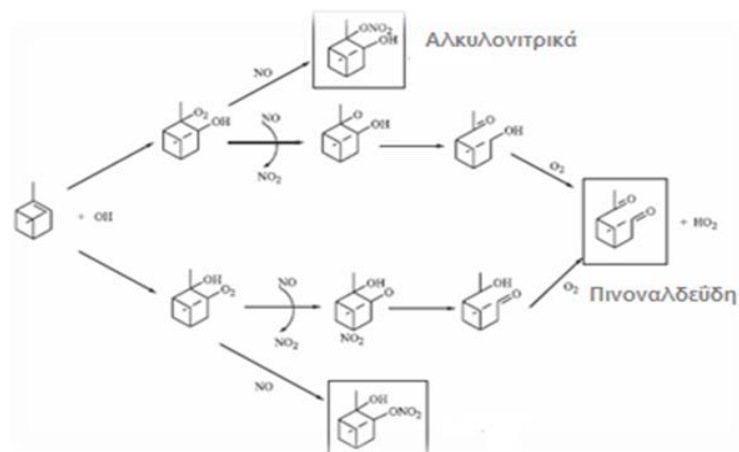
Σχήμα 7: Οζονόλυση β-πινενίου / Μηχανισμός αντίδρασης που οδηγεί στον σχηματισμό της νοπινόνης.⁸⁶

3.9.2 Οξείδωση από NO₃

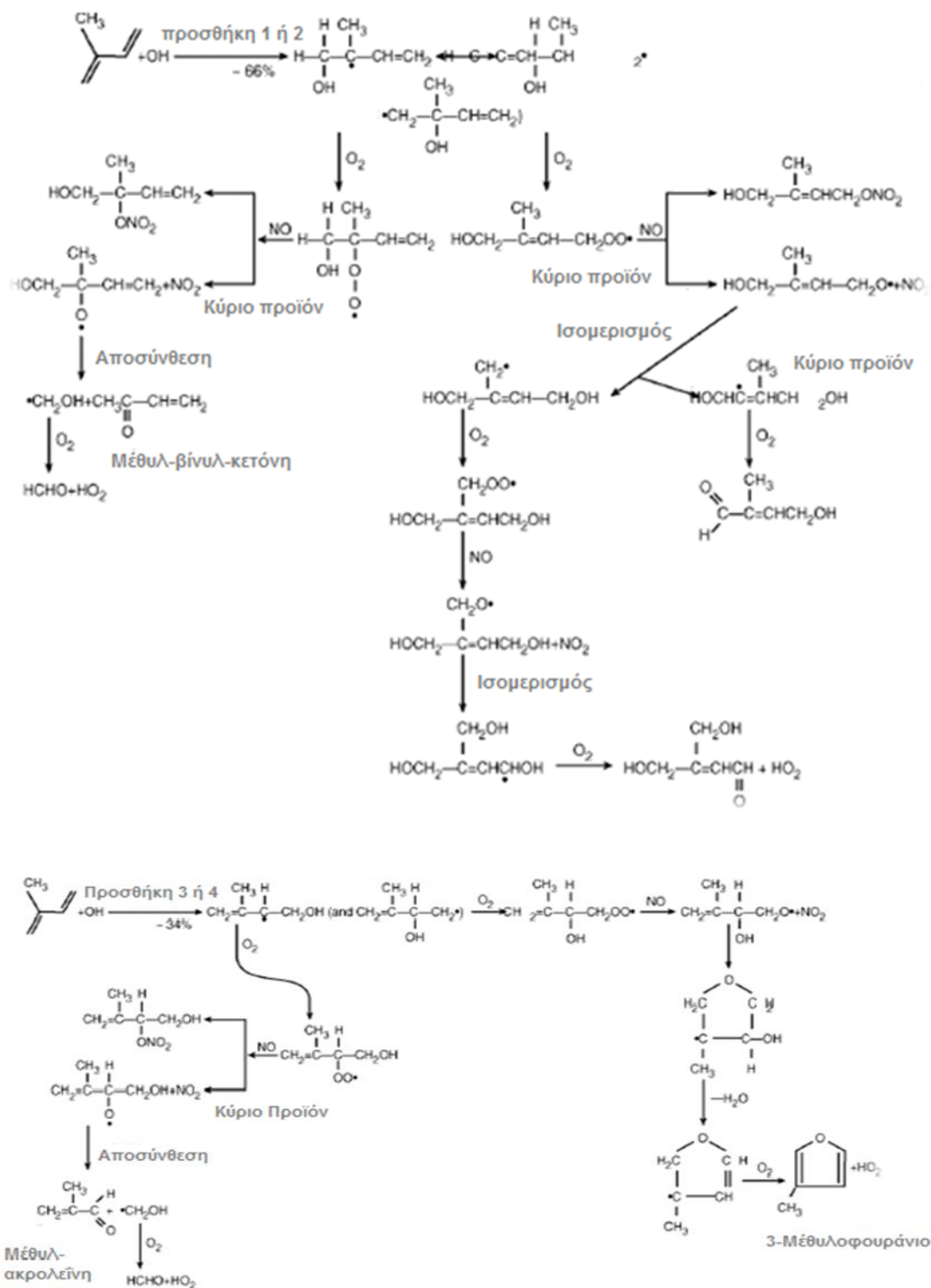


Σχήμα 8: Μηχανισμοί αντιδράσεως οξείδωσης του α-πινενίου από NO₃ / Σχηματισμός εποξειδίου του πινανίου και πινοναλδεΰδης.⁸⁶

3.9.3 Οξείδωση από ·OH



Σχήμα 9: Οξείδωση του α-πινενίου από ·OH / Σχηματισμός πινοναλδεΰδης.⁸⁶



Σχήμα 10: Μηχανισμοί αντιδράσεως οξειδωσης του ισοπρενίου απο $\cdot\text{OH}$.⁸⁶

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 Αναλυτικές μέθοδοι προσδιορισμού των ενώσεων SOA

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.

4.2 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.^{87,88,89} 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.

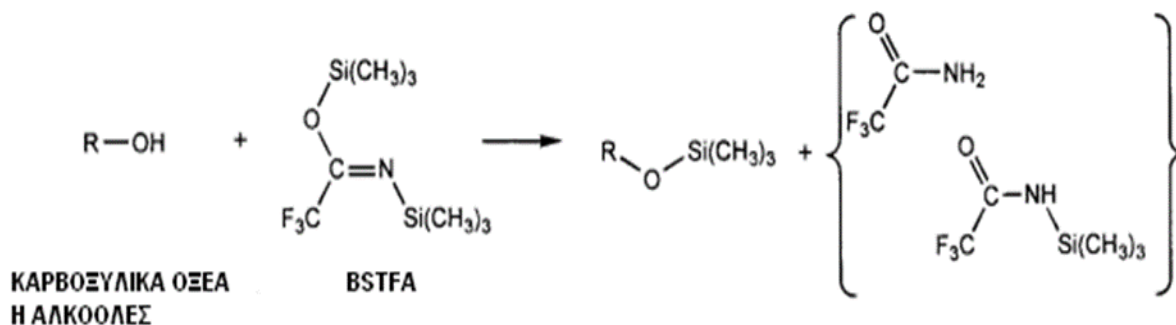
Η τεχνική της παραγωγοποίησης είναι ιδιαίτερα χρήσιμη καθώς μπορεί να αυξήσει ή να μειώσει την πτητικότητα των αναλυτών, να βελτιώσει τον διαχωρισμό καθώς και την συμμετρία των κορυφών με παράλληλη μείωση των αντιδράσεων μεταξύ του δείγματος και της χρωματογραφικής στήλης, να αυξήσει την απόκριση του 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 τάξης του 95-100%.⁹⁰

4.3 Παραγωγοποίηση ενός σταδίου ή περισσότερων σταδίων

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

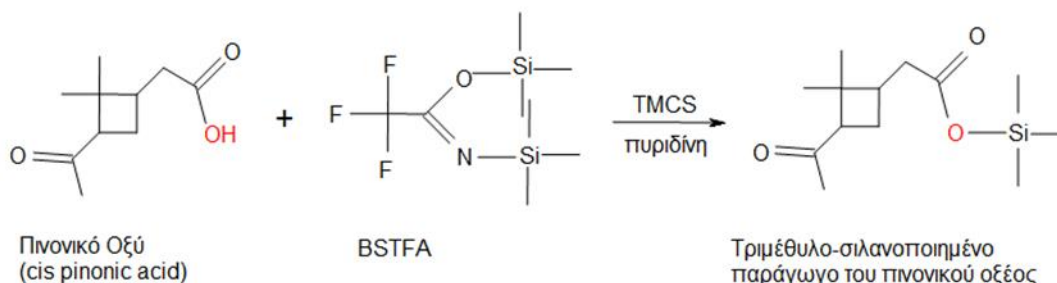
4.3.1 Παραγωγοποίηση με BSTFA Παραγωγοποίηση ενός σταδίου

Παραγωγοποίηση μονο-λειτουργικών ειδών με τμήματα -COOH, -C=O και -OH ή ταυτόχρονη ποσοτικοποίηση ειδών με λειτουργίες -OH και -COOH έχει επιτευχθεί με μεθόδους ενός σταδίου.⁹² 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 εστέρες και αιθέρες αντίστοιχα^{91,92,93,94}.

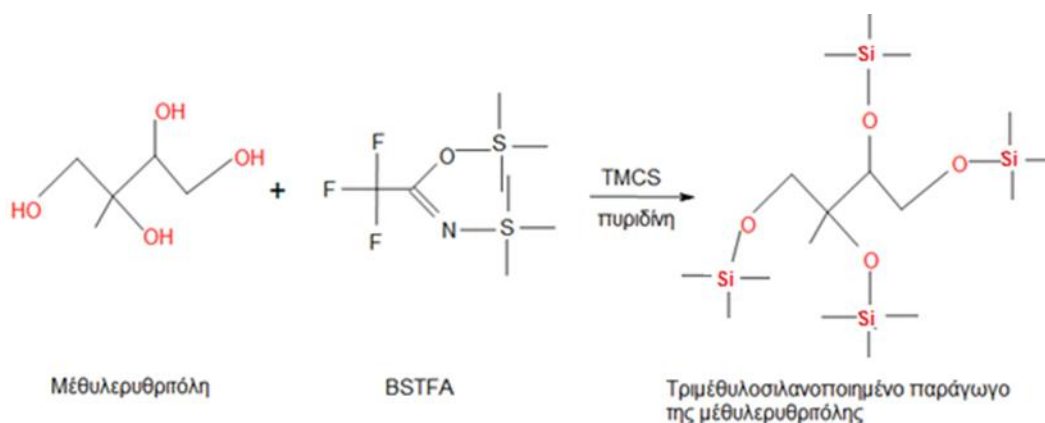


Σχήμα 11: Παραγωγοποίηση ενός σταδίου με BSTFA.

Στα σχήματα παρακάτω παρουσιάζονται οι αντιδράσεις παραγωγοποίησης δύο βασικών δευτερογενών βιογενών ρύπων: του πινονικού οξέος και της μεθυλ-ερυθρίτης.



Σχήμα 12: Παραγωγοποίηση ενός σταδίου του πινονικού οξέος με BSTFA.



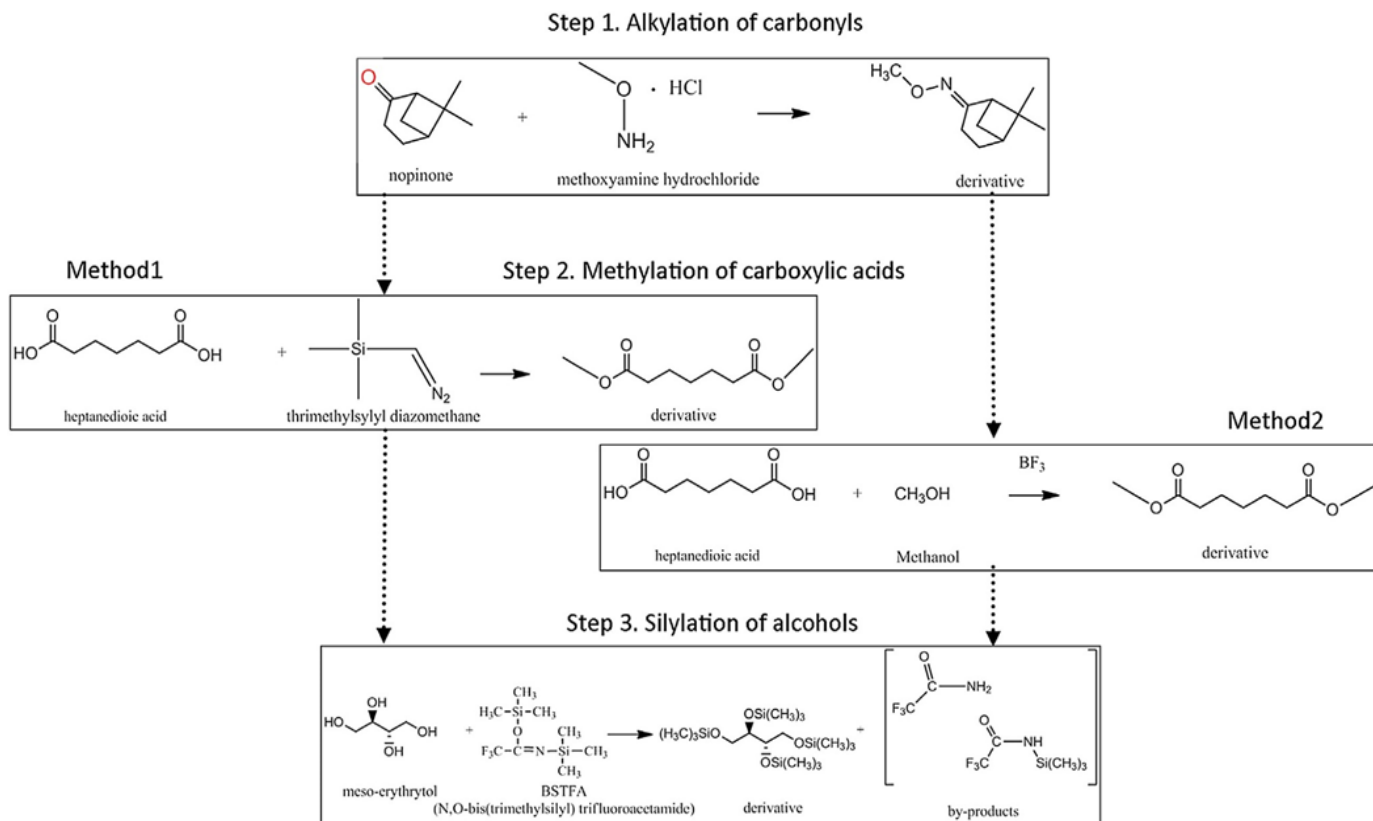
Σχήμα 13: Παραγωγοποίηση ενός σταδίου της μεθυλερυθρίτης με BSTFA.

4.3.2 Παραγωγοποίηση πολλαπλών σταδίων

Οι δι- και πολυλειτουργικές ενώσεις τυπικώς παραγωγοποιούνται με μεθόδους δύο σταδίων^{87,96,97,98}. Σκοπός είναι η ολοκληρωμένη ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση πολυλειτουργικών, οξυγονωμένων οργανικών ειδών αερούματος, το οποίο έχει επιτευχθεί με τη χρήση διαφόρων μεθόδων παραγωγοποίησης^{97,98,99}. Οι μέθοδοι παραγωγοποίησης τριών σταδίων, επιτρέπουν το 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.^{97,100,101,102}

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)¹⁰³ ή υδροχλωρική O-μεθυλυδροξυλαμίνη (MHA)^{98,104}. Η παραγωγοποίηση με PFBHA απαιτεί το εκχύλισμα διαλύτη του αερούματος να μειωθεί σε ξηρότητα, το οποίο μπορεί να προαγάγει απώλειες πτητικών ειδών και η διάρκεια ολοκλήρωσης της αντίδρασης είναι 24 ώρες. Ωστόσο, το MHA μπορεί να προστεθεί στο εκχύλισμα αερούματος 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 (BF₃)^{105,106-109}, διαζωμεθάνιο¹¹⁰⁻¹¹³, N,O-δισ(τριμεθυλσιλυλ) τριφθοροακεταμίδιο (BSTFA) ή N-μεθυλ-N-(τριμεθυλσιλυλ)τριφθοροακεταμίδιο (MSTFA)¹¹⁴. 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).



Σχήμα 14: Αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά τη παραγωγή πολλαπλών σταδίων.¹¹⁵

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

5.1 Αέρια χρωματογραφία - Αρχή Μεθόδου

Με τον όρο αέρια χρωματογραφία ορίζεται η κατηγορία εκείνη των μεθόδων χρωματογραφίας, όπου η κινητή φάση είναι αέρια και η στατική φάση είναι είτε στερεή είτε υγρή επί αδρανούς φορέα. Η αέρια χρωματογραφία μετά την ανάπτυξή της (James, Martin 1985), αποτελεί την πλέον εφαρμοσμένη ενόργανη μέθοδο διαχωρισμού. Με την αέρια χρωματογραφία έχουμε την δυνατότητα να προσδιορίσουμε τον αριθμό των συστατικών ενός μίγματος ουσιών, να επισημάνουμε την παρουσία ξένων προσμίξεων σε μια ουσία και να έχουμε σε πολλές περιπτώσεις, τις πρώτες ενδείξεις για την ταυτότητα των ενώσεων.¹¹⁶

Στην αέρια χρωματογραφία το δείγμα εξατμίζεται και μεταφέρεται μέσω της κινητής αέριας φάσης στη στήλη. Ο διαχωρισμός των συστατικών του δείγματος βασίζεται στη σχετική τάση ατμών τους και στη χημική συγγενείά τους ως προς τη στατική φάση. Η αναλογία κάθε συστατικού, που βρίσκεται στην κινητή φάση σε κάθε χρονική στιγμή, είναι μια συνάρτηση της τάσης ατμών αυτής της ουσίας. Τα μόρια των συστατικών που εμφανίζουν υψηλότερες τάσεις ατμών καταμερίζονται περισσότερο προς την κινητή φάση, σαρώνονται από τον ανιχνευτή γρηγορότερα και εκκλούνται πρώτα από τη στήλη. Ενώσεις που παρουσιάζουν χαμηλότερες τάσεις ατμών και συμμετέχουν σε αλληλεπιδράσεις με τη στατική φάση, απαιτούν μεγαλύτερο χρονικό διάστημα για να φτάσουν στον ανιχνευτή. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός.^{117,118}

Η εφαρμογή της αέριας χρωματογραφίας απαιτεί οι προσδιοριζόμενες ενώσεις να είναι πτητικές, ώστε να μπορούν να μεταφερθούν μέσω της κινητής φάσης στη στήλη. Η χρωματογραφική διαδικασία απλοποιείται από το γεγονός ότι υπάρχει μικρή σύζευξη μεταξύ των αεριοποιημένων μορίων των υπό ανάλυση ενώσεων και των μορίων του φέροντος αερίου. Παρ' όλ' αυτά, η αέρια χρωματογραφία εφαρμόζεται και στην περίπτωση που οι ενώσεις δεν είναι πτητικές. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της διαδικασίας της παραγωγοποίησης, η οποία ορίζεται ως η παρασκευή ή ο σχηματισμός ενός παράγωγου με σκοπό την αύξηση της πτητικότητας, της ανίχνευσης και ευαισθησίας ενός αναλύτη και τη βελτίωση του διαχωρισμού του με χρωματογραφία.^{119,120,121}

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

Εάν η θερμοκρασία της στήλης είναι πολύ υψηλή, τότε τα συστατικά βρίσκονται τον περισσότερο χρόνο στην κινητή φάση, σπάνια εισέρχονται στη στατική φάση, και εκκλούνται ως ένα μη διαχωριζόμενο μείγμα.¹¹⁹

5.2 Οργανολογία Αεριοχρωματογράφου

Τα κυριότερα τμήματα μιας αεριοχρωματογραφικής διάταξης είναι:

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

5.2.1 Φέρον Αέριο

Ο αεριοχρωματογράφος απαιτεί την παροχή ενός κατάλληλου αερίου φορέα για την επίτευξη ενός επιθυμητού διαχωρισμού. Το φέρον αέριο πρέπει να είναι χημικά αδρανές, ξηρό και απαλλαγμένο από οξυγόνο ώστε να αποφευχθεί η υποβάθμιση της στήλης. Ακόμα, το φέρον αέριο πρέπει να μην περιέχει οργανικές προσμίξεις, οι οποίες θα οδηγήσουν στη μείωση της ευαισθησίας του ανιχνευτή. Τα συνήθη χρησιμοποιούμενα αέρια είναι το άζωτο, το ήλιο ή το υδρογόνο. Η επιλογή του φέροντος αερίου καθορίζεται συχνά από τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ανιχνευτή. Στην περίπτωση, της GC/MS ως φέρον αέριο χρησιμοποιείται το ήλιο.^{116,120}

5.2.2 Ρυθμιστής πίεσης-ροόμετρο

Το φέρον αέριο διαβιβάζεται από τη φιάλη που βρίσκεται υπό υψηλή πίεση 100-200atm στο αεριοχρωματογραφικό σύστημα. Η πίεση του φέροντος αερίου ρυθμίζεται από 1 έως 2atm πάνω από την ατμοσφαιρική, μέσω ενός ρυθμιστή πίεσης και με τη βοήθεια ροόμετρου υπολογίζεται η ακριβής ταχύτητα του. Γενικά οι ταχύτητες ροής θεωρούνται σταθερές, εάν η πίεση στο στόμιο εισόδου παραμένει σταθερή.¹²²

5.2.3 Σύστημα εισαγωγής δείγματος

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

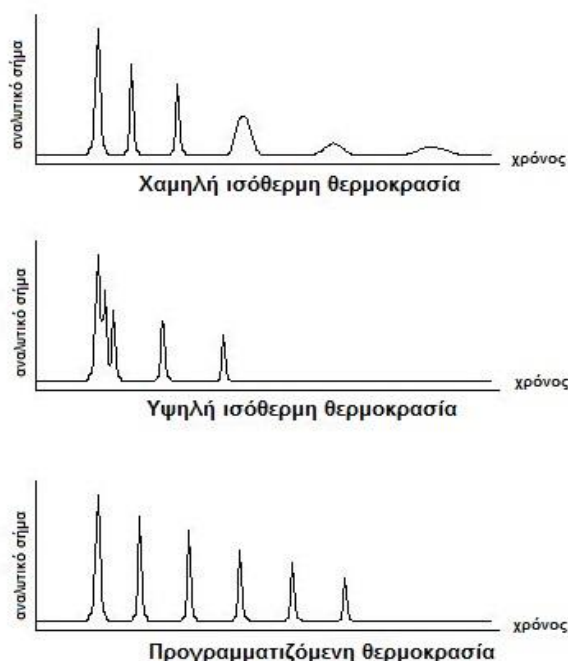
Για την επίτευξη καλών διαχωρισμών θα πρέπει η εισαγωγή του δείγματος να είναι ακαριαία, ώστε να αποφευχθεί η διασπορά της ζώνης του δείγματος και ο χρησιμοποιούμενος όγκος να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος. Το δείγμα εισάγεται μέσω μικροσύριγγας στην αρχή της στήλης μέσω ενός ελαστικού διαφράγματος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

Για τις κοινές αναλυτικές στήλες η ποσότητα δείγματος κυμαίνεται από λίγα δέκατα του μικρόλιτρου έως 20μL. Οι τριχοειδείς στήλες απαιτούν πολύ μικρότερα δείγματα.^{116,120}

5.2.4 Θερμοστατούμενος κλίβανος

Η θερμοκρασία της στήλης αποτελεί μια σημαντική παράμετρο και πρέπει να ελέγχεται με ακρίβεια, αν απαιτούνται αναπαραγώγιμα αποτελέσματα. Για το λόγο αυτό, η στήλη τοποθετείται σε θερμοστατούμενο κλίβανο. Η άριστη θερμοκρασία στήλης εξαρτάται από το σημείο βρασμού του δείγματος και τον απαιτούμενο βαθμό διαχωρισμού. Γενικά, μια θερμοκρασία ίση ή λίγο μεγαλύτερη από το σημείο βρασμού του δείγματος, οδηγεί σε λογικούς χρόνους έκλουσης (2-30min).

Ο χώρος εισαγωγής του δείγματος και η στήλη θερμοστατούνται συνήθως στην περιοχή 50-300°C. Η επιλογή ενός κατάλληλου θερμοκρασιακού προγράμματος είναι πάντα απαραίτητη, δεδομένου ότι αύξηση της θερμοκρασίας προκαλεί μείωση του χρόνου ανάλυσης, αλλά και ταυτόχρονη μείωση της διαχωριστικότητας. Συνήθως, επιλέγεται θερμοπρογραμματιζόμενη αεριοχρωματογραφία που πλεονεκτεί έναντι της ισόθερμης στην περίπτωση ανίχνευσης και διαχωρισμού πολλών συστατικών, ευρείας περιοχής πολικότητας και σημείων ζέσης.^{116,123} Στα παρακάτω αεριοχρωματογραφήματα παρουσιάζονται οι διαφορές των κορυφών της θερμοπρογραμματιζόμενης με την ισόθερμη αεριοχρωματογραφία.¹²⁴



Εικόνα 13: Θερμοπρογραμματιζόμενη αεριοχρωματογραφία.

5.2.5 Στήλη

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

5.2.6 Αέριο-στερεοχρωματογραφία

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

5.2.7 Αέριο-υγρό-χρωματογραφία

Στην αέριο-υγρό-χρωματογραφία η στατική φάση είναι ένα μη πτητικό υγρό, που συγκρατείται πάνω σε μια αδρανή στερεή επιφάνεια με τη μορφή λεπτής στιβάδας. Δύο τύποι στηλών απαντώνται στην αεριοχρωματογραφία, οι τριχοειδείς (capillary columns) και οι πληρωμένες (packed columns). Το συνηθέστερο υλικό υποστήριξης της υγρής φάσης στις στήλες πλήρωσης είναι η γη διατόμων, που αποτελεί μια μορφή εφυδατωμένου SiO_2 με πολλές ελεύθερες υδροξυλομάδες στην επιφάνειά της. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη βραδεία απελευθέρωση της ένωσης στις κορυφές των διαχωριζόμενων ενώσεων. Επιπρόσθετα, οι στήλες αυτές παρουσιάζουν φτωχές ιδιότητες μεταφοράς θερμότητας με αποτέλεσμα την αυξανόμενη τυπική απόκλιση στους χρόνους απόκρισης των κορυφών.

Οι παραπάνω δυσκολίες αίρονται με τη χρήση τριχοειδών στηλών, οι οποίες αποτελούνται από μέταλλο, γυαλί ή οργανικό πολυμερές και συγκρατούν το διαλύτη λόγω ανάπτυξης τριχοειδών φαινομένων με τα τοιχώματα της στήλης. Έτσι, οι λαμβανόμενες κορυφές είναι οξύτερες, με αποτέλεσμα να έχουμε καλύτερη διαχωριστικότητα, ενώ ταυτόχρονα αυξάνεται και η ευαισθησία της ανίχνευσης.^{116,125}

5.2.8 Ανιχνευτής

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

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

Τυπικό παράδειγμα ανιχνευτών πρώτης κατηγορίας είναι οι Ανιχνευτές Θερμικής Αγωγιμότητας (Thermal Conductivity Detector, TCD) και της δεύτερης οι Ανιχνευτές Ιοντισμού Φλόγας (Flame Ionization Detector, FID) και οι Ανιχνευτές Συλλήψεως Ηλεκτρονίων (Electron Capture Detector, ECD). Το πλεονέκτημα των ανιχνευτών ταχύτητας ροής μάζας είναι ότι πραγματοποιείται ακριβέστερη ποσοτική ανάλυση.¹²⁶

5.2.9 Σύστημα λήψης και επεξεργασίας δεδομένων

Κατά τη λήψη του σήματος από τον ανιχνευτή πραγματοποιείται ενίσχυση αυτού, στο βαθμό όπου ο θόρυβος δεν επηρεάζει το μετρούμενο όριο ανίχνευσης. Το χρωματογράφημα λαμβάνεται με τη βοήθεια ενός καταγραφέα, ο οποίος πρέπει να είναι ταχείας απόκρισης και να διαθέτει ηλεκτρονικά υψηλού βαθμού σταθερότητα. Τα σύγχρονα αεριοχρωματογραφικά συστήματα διαθέτουν ηλεκτρονικό υπολογιστή με τη χρήση του οποίου είναι δυνατή η μέτρηση των κορυφών και η ολοκλήρωση τους με μεγάλη ακρίβεια.¹²⁷

5.3 Φασματομετρία μαζών - Εισαγωγή

Η φασματομετρία μαζών (Mass Spectrometry, MS) αποτελεί μια από τις πλέον σύγχρονες τεχνικές και παρουσιάζει ευρύ πεδίο εφαρμογής. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι η τεχνική αυτή παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη στοιχειακή σύσταση του εξεταζόμενου δείγματος, τις δομές ανόργανων, οργανικών και βιολογικών μορίων, την ποιοτική και ποσοτική σύσταση σύνθετων μειγμάτων και την αναλογία ισότοπων ατόμων σε δείγματα. Η φασματομετρία μαζών χαρακτηρίζεται από αυξημένη ευαισθησία και υψηλή εξειδίκευση και κατέχει λόγω αυτών των χαρακτηριστικών μια διακεκριμένη θέση ανάμεσα στις αναλυτικές τεχνικές.

Η χρήση της MS επεκτείνεται σε τομείς όπως η ατομική φυσική, η ανάλυση τροφίμων και περιβαλλοντολογικών ρύπων, η ιατροδικαστική επιστήμη, η μελέτη κινητικών και θερμοδυναμικών παραμέτρων και η φαρμακευτική ανάλυση.^{116,118,126}

Η MS αναπτύχθηκε ραγδαία κατά τη διάρκεια της δεκαετίας 1995-2005. Η πρόοδος αυτή οδήγησε στην κατασκευή ολοκληρωτικά νέων οργάνων. Αναπτύχθηκαν νέες πηγές ατμοσφαιρικής πίεσης, οι υπάρχοντες αναλυτές τελειοποιήθηκαν και νέα υβριδικά όργανα δημιουργήθηκαν με πρωτότυπους συνδυασμούς αναλυτών για την εκπλήρωση των σημερινών αναλυτικών απαιτήσεων.¹¹⁸

5.3.1 Οργανολογία

Τα φασματόμετρα μαζών αποτελούνται από τα ακόλουθα τμήματα:

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

Εκτός από αυτά τα τμήματα, κάθε φασματόμετρο μαζών περιλαμβάνει συστήματα δημιουργίας υψηλού κενού, καθώς και συστήματα παρουσίασης των φασμάτων, όπως καταγραφείς και παλμογράφους. Για τα φασματόμετρα μαζών απαιτείται η λειτουργία ενός πολύπλοκου συστήματος κενού για να διατηρεί χαμηλή πίεση (10^{-4} έως 10^{-8} Torr) σε όλα τα τμήματα του οργάνου, εκτός από το τμήμα του επεξεργαστή του σήματος και του οργάνου παρουσίασης των ενδείξεων. Το υψηλό κενό εξασφαλίζει ότι τα παραγόμενα ιόντα φτάνουν στον ανιχνευτή χωρίς να

αλληλεπιδρούν με άλλα αέρια μόρια, γεγονός που θα επέφερε είτε εκτροπή από την επιθυμητή τροχιά είτε περαιτέρω θραυσματοποίηση. Ακόμα, το υψηλό κενό προστατεύει την επιφάνεια της πηγής ιοντισμού, του αναλυτή και του ανιχνευτή από την διάβρωση που μπορεί επέλθει λόγω των ατμών, γεγονός που θα οδηγούσε στη μείωση της ικανότητας του φασματομέτρου να σχηματίζει, να διαχωρίζει και να ανιχνεύει ιόντα.^{118,127} Τα σύγχρονα φασματομέτρα μαζών περιλαμβάνουν ηλεκτρονικό υπολογιστή, τόσο για τον κεντρικό έλεγχο της λειτουργίας τους, όσο και για την ταχεία επεξεργασία, παρουσίαση και ερμηνεία του φάσματος.

5.3.2 Συστήματα εισαγωγής δείγματος

Ο σκοπός του συστήματος εισαγωγής δείγματος είναι να επιτρέπει την εισαγωγή ενός αντιπροσωπευτικού δείγματος στην πηγή ιοντισμού με ελάχιστη απώλεια κενού. Τα πιο σύγχρονα φασματομέτρα μαζών αποτελούνται από ποικιλία συστημάτων εισαγωγής μεταξύ των οποίων περιλαμβάνονται τα συστήματα μεμονωμένης και άμεσης εισαγωγής με δειγματολήπτη ως και συστήματα απ' ευθείας εισαγωγής των εκλουσμάτων χρωματογραφικών στηλών και τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης.¹¹⁶

5.3.3 Πηγές ιοντισμού

Τα μόρια του υπό ανάλυση δείγματος πρέπει να ιοντιστούν ώστε να είναι δυνατή η ανάλυση και η ανίχνευσή τους με φασματομετρία μαζών. Έχει αναπτυχθεί ποικιλία τεχνικών ιοντισμού και η επιλογή της εκάστοτε τεχνικής εξαρτάται από το ποσό της ενέργειας που μεταφέρεται κατά τη διαδικασία του ιοντισμού και τις φυσικοχημικές ιδιότητες της υπό ανάλυση ένωσης. Οι πηγές ιοντισμού χωρίζονται σε δυο μεγάλες κατηγορίες: τις πηγές αέριας φάσης (gas-phase sources) όπου το δείγμα πρώτα εξαερώνεται και μετά ιοντίζεται και τις πηγές εκρόφησης (desorption sources) όπου το δείγμα σε στερεά ή σε υγρή κατάσταση, μετατρέπεται απ' ευθείας σε ιόντα στην αέρια φάση. Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν οι πηγές πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (Electron Impact, EI) και οι πηγές χημικού ιοντισμού (Chemical Ionization, CI). Οι πηγές αυτές συνήθως περιορίζονται σε θερμικώς σταθερές ενώσεις, με σημεία ζέσης μικρότερα από περίπου 500°C. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν οι πηγές ιοντισμού πεδίου (Field Ionization, FI), εκρόφησης πεδίου (Field Desorption, FD), ιοντισμού με ηλεκτροψεκασμό (Electrospray Ionization, ESI), ιοντισμού εκρόφησης με τη βοήθεια υλικού μήτρας (Matrix-Assisted Desorption/Ionization, MALDI), εκρόφησης πλάσματος (Plasma Desorption, PD), βομβαρδισμού με άτομα μεγάλης ταχύτητας (Fast Atom Bombardment, FAB) και ιοντισμού με θερμοψεκασμό. Πλεονέκτημα των πηγών εκρόφησης αποτελεί η δυνατότητα εφαρμογής τους σε μη πτητικά ή θερμικώς ασταθή δείγματα.^{116,118}

Η ευρύτερα εφαρμοζόμενη τεχνική ιοντισμού στην περίπτωση της GC/MS είναι ο ιοντισμός EI. Τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται από ένα θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου ή ρηνίου και επιταχύνονται με μια τάση περίπου 70eV, η οποία εφαρμόζεται μεταξύ του νήματος και μιας ανόδου. Οι διαδρομές

των ηλεκτρονίων και των εξαερωμένων μορίων σχηματίζουν ορθή γωνία και διασταυρώνονται στο κέντρο της πηγής, όπου γίνεται η πρόσκρουση και ο ιοντισμός. Η ενέργεια ιοντισμού για τις περισσότερες οργανικές ενώσεις κυμαίνεται μεταξύ 5-15eV, με αποτέλεσμα υπό τις συγκεκριμένες φασματομετρικές συνθήκες (70eV) να πραγματοποιείται όχι μόνο η αποβολή ενός ή περισσότερων ηλεκτρονίων αλλά και περαιτέρω θραυσματοποίηση του μοριακού ιόντος (M^{+}). Η επιπλέον αυτή θραυσματοποίηση παρέχει χρήσιμες πληροφορίες για τη διευκρίνιση της δομής άγνωστων ενώσεων. Κατά μέσο όρο παράγεται ένα ιόν ανά 1.000 μόρια που εισάγονται στην πηγή ιοντισμού. Επιπρόσθετα, σπάνια πραγματοποιείται πρόσληψη ηλεκτρονίων με αποτέλεσμα το σχηματισμό αρνητικά φορισμένων ιόντων. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται υπό την παρουσία ηλεκτρονίων πολύ χαμηλής ενέργειας (0,1eV).^{116,118,127}

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

Τα ουδέτερα προϊόντα απομακρύνονται μέσω του συστήματος κενού, καθώς το ηλεκτρικό και το μαγνητικό πεδίο δεν επηρεάζει την κίνησή τους. Παράλληλα, τα θετικά και αρνητικά ιόντα μπορούν να διαχωριστούν μέσω κατάλληλα φορισμένων επιφανειών που βρίσκονται μέσα στην πηγή ιοντισμού. Αυτό επιτυγχάνεται μέσω της μεταλλικής απωθητικής πλάκας (repeller), η οποία είναι θετικού δυναμικού τόσο για να απομακρύνει τα θετικά ιόντα, όσο και για να έλκει τα αρνητικά ιόντα. Αντίθετα, η πλάκα απορρόφησης (extractor plate) και η πλάκα εστίασης ιόντων (ion focusing plate) είναι αρνητικού δυναμικού με αποτέλεσμα να επιταχύνουν και να κατευθύνουν τη δέσμη ιόντων προς τον αναλυτή μαζών.¹¹⁸

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

5.3.4 Αναλυτές μαζών

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

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

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

Ανάλογα με τη διαχωριστική τους ισχύ τα φασματομέτρα μαζών διακρίνονται σε φασματομέτρα χαμηλής και υψηλής διαχωριστικής ικανότητας η τιμή R είναι της τάξεως του 10^4 - 10^5 και μπορούν να διαχωρίσουν τα ιόντα με βάση τις τιμές ακριβούς μάζας που μπορεί να διαφέρουν στο τρίτο ή και στο τέταρτο δεκαδικό ψηφίο.^{116,118}

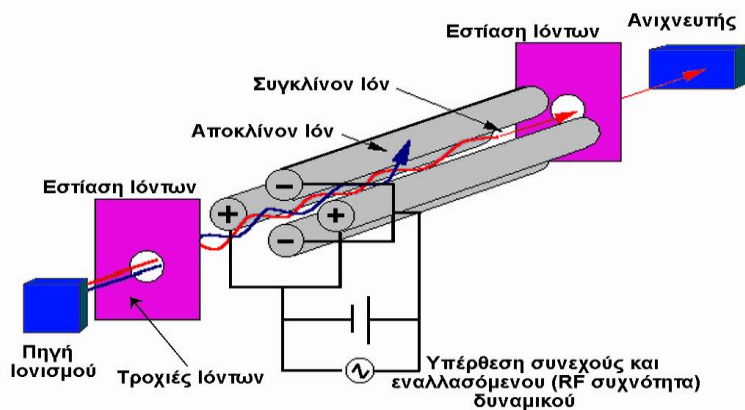
Οι συνηθέστεροι τύποι αναλυτών μαζών είναι:

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

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

Από αυτούς, ο τετραπολικός αναλυτής αποτελεί σήμερα τον πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο αναλυτή μαζών και ο διαχωρισμός των παραγόμενων ιόντων ανάλογα με το λόγο m/z βασίζεται στη σταθερότητα της τροχιάς τους. Θεωρείται ιδανικός στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται συστήματα συνδυασμού χρωματογραφίας-φασματομετρίας μαζών, λόγω του μικρού χρόνου λήψης ενός φάσματος μαζών.

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



Εικόνα 14: Γραμμικός τετράπολος αναλυτής μαζών.

Όλα τα παραπάνω σε συνδυασμό με την υψηλή επαναληψιμότητα, το σχετικά χαμηλό του κόστος και τη δυνατότητα χρήσης του σε ποσοτικούς προσδιορισμούς αποτελούν πρόσθετα πλεονεκτήματα του τετραπολικού αναλυτή. Η μέγιστη διαχωριστική ικανότητα που επιτυγχάνεται με τους τετραπολικούς αναλυτές μαζών είναι περίπου 2.000, σπάνια όμως ξεπερνά την τιμή 700-800 ενώ οι μάζες που μπορούν να αναλυθούν έχουν μέγιστη τιμή $m/z=1200$.^{116,118}

5.3.5 Ανιχνευτής

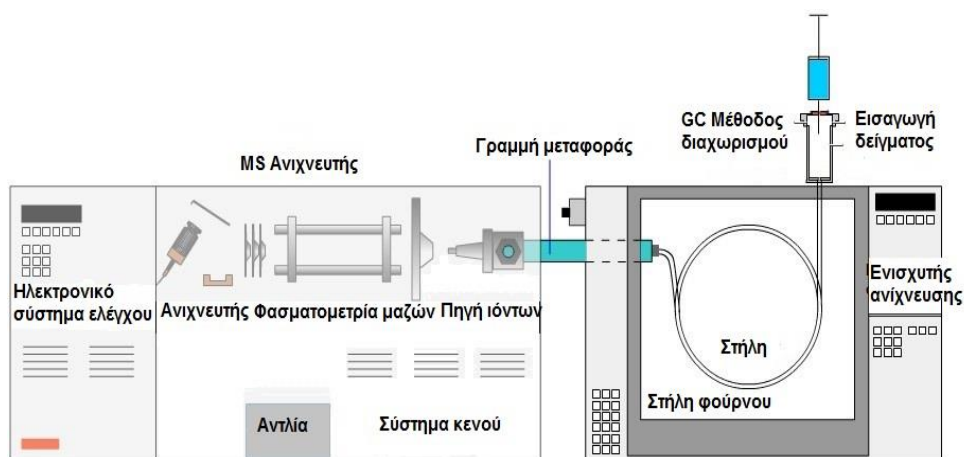
Ο ανιχνευτής ιόντων παράγει στην έξοδο του ηλεκτρικό σήμα ανάλογο του αριθμού ιόντων και του φορτίου τους, που δέχεται στην είσοδο του στη χρονική μονάδα. Οι συνηθέστεροι ανιχνευτές ιόντων είναι το φαρανταϊκό κύπελλο, ο ηλεκτρονιοπολλαπλασιαστής και η φωτογραφική πλάκα. Ο ανιχνευτής φασματομέτρου μαζών λειτουργεί με δύο κύριες μορφές η επιλογή της οποίας, καθορίζεται από τη φύση και τον αντικειμενικό σκοπό της ανάλυσης. Αυτοί είναι η ολική σάρωση (Full Scan) και η σάρωση επιλεγμένων ιόντων (Selected Ion Monitoring, SIM). Συγκεκριμένα, ολική σάρωση γίνεται όταν ο ανιχνευτής σαρώνει πάνω από μια περιοχή τιμών μάζας m/z . Η ευαισθησία της ανίχνευσης μπορεί να αυξηθεί σημαντικά με τη σάρωση επιλεγμένων ιόντων, επιτρέποντας στον ανιχνευτή να παρακολουθεί μόνο ένα, δύο ή και περισσότερα ιόντα. Η σάρωση επιλεγμένων ιόντων είναι κατάλληλη όταν το φάσμα μαζών και τα χαρακτηριστικά ανίχνευσης της υπό προσδιορισμό ουσίας είναι γνωστά.^{128,129}

5.4 Διασύνδεση της αεριοχρωματογραφίας με τη φασματομετρία μαζών

Συχνά η αεριοχρωματογραφία συνδυάζεται με εκλεκτικές φασματοσκοπικές τεχνικές παρέχοντας τις συζευγμένες τεχνικές, οι οποίες αποτελούν σημαντικά αναλυτικά εργαλεία. Ο συνδυασμός GC/MS εμφανίζεται για πρώτη φορά το 1957. Από τότε εξελίσσεται σε μια από τις πιο ευαίσθητες και ειδικές αναλυτικές τεχνικές για το διαχωρισμό, την ταυτοποίηση και την ποσοτικοποίηση

συστατικών πολύπλοκων δειγμάτων. Το φασματόμετρο μαζών δρα ως ανιχνευτής εξαιρετικής εκλεκτικότητας για το χρωματογραφικό σύστημα.¹¹⁶

Καθοριστικό ρόλο για την εξέλιξη του διαχωρισμού παίζει η επιφάνεια (ή η συσκευή) που συνδέει τη χρωματογραφική στήλη με το φασματογράφο μάζας. Η μεταφορά των εκλουσμάτων πρέπει να γίνεται με τέτοιο τρόπο ώστε τα υπό προσδιορισμό συστατικά να μη συμπυκνώνονται στη μεσεπιφάνεια ούτε να διασπώνται πριν την εισαγωγή τους στην πηγή ιονισμού του φασματογράφου μάζας.¹³⁰ Στην επόμενη εικόνα φαίνεται ο συνδυασμός του αεριοχρωματογράφου με τον αναλυτή μαζών.



Εικόνα 15: Διασύνδεση του αεριοχρωματογράφου με τον αναλυτή μαζών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6.1 Αναλυτική μεθοδολογία και μελετώμενες ενώσεις

Ο προσδιορισμός των δευτερογενών πολικών οργανικών ενώσεων 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 για τα PM₁₀ και τα PM_{2.5} 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.

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται οι προσδιοριζόμενες ενώσεις των δευτερογενών πολικών οργανικών ενώσεων.

Πίνακας 9: Μοριακά βάρη και κύρια ιόντα των μελετώμενων δευτερογενών πολικών οργανικών ενώσεων.

Ένωση	Μητρικό MB (g mol ⁻¹)	MB Παραγώγου (g mol ⁻¹)	Κύρια ιόντα
Ηλεκτρικό οξύ	118.09	146.14	115,55,59,73,114
Γλουταρικό οξύ	132.11	160.17	100,59,129,101,128
Αδιπικό οξύ	146.14	174.19	114,59,101,55,111
Μηλικό οξύ	134.09	234.32	89,73,175,113,219
Πιμελικό οξύ	160.17	188.22	115,74,55,69,59
Πινικό οξύ	186.21	214.26	114,83,69,55,96
Κετοπινικό οξύ	182.22	225.13	95,109,153,165,67
Σουβερικό οξύ	174.20	202.25	129,138,74,97,68
Φθαλικό οξύ	166.14	194.18	163,77,164,194,76
Cis-Πινονικό οξύ	184.23	227.15	100,58,99,68,67
Ισοφθαλικό οξύ	166.14	194.18	163,135,194,76,174
μεσο- Ερυθριτόλη	122.12	410.84	73,217,147,205,103
Αζελαϊκό οξύ	188.22	216.27	152,74,55,83,111
2-Μεθυλερυθριτόλη	136.15	424.87	219,73,117,147,220
Σεβακικό οξύ	202.25	230.30	74,55,125,98,192
Τριμελιτικό οξύ	210.14	252.22	221,222,162,103,75
Παλμιτικό οξύ	256.40	270.46	74,87,143,55,75

Μαργαρικό οξύ	270.45	284.48	74,87,143,55,75
Στεαρικό οξύ	284.48	298.51	74,87,143,75,55
Τετρακοσάνιο-d50	388.96	-	66,82,50,98,46

6.2 Οργανολογία, αντιδραστήρια και υπολογισμοί

6.2.1 Οργανολογία

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

Για την **δειγματοληψία** των δευτερογενών πολικών οργανικών ενώσεων:

- ❖ Δειγματολήπτης υψηλού όγκου, Leckel SEQ 47/ 50.
- ❖ Δειγματολήπτης χαμηλού όγκου, Digital DHA-80.
- ❖ 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
- ❖ Σύριγγες Hamilton 5μL, 100μL, 250μL και 500μL
- ❖ 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 της Agilent 6890N GC με τριχοειδή στήλη HP5 30 μέτρων, συζευγμένο με φασματομέτρο μάζας GC/MSD σειράς 5975B με πηγή ιοντισμού πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (Electron Ionization Mode, EI). Διαθέτει αυτόματο δειγματολήπτη με 8 θέσεις δειγμάτων της Agilent 7683B.

6.2.2 Αντιδραστήρια

- ❖ Πρότυπο διάλυμα πινικού οξέος σε μεθανόλη συγκέντρωσης 0,1mg mL⁻¹, 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 $\geq 99\%$ (Sigma-Aldrich)
- ❖ Τριμελλιτικό οξύ καθαρότητας $\geq 99\%$ (Sigma-Aldrich)
- ❖ Μεσοερυθριτόλη, καθαρότητας $\geq 99\%$ (Sigma-Aldrich)
- ❖ Κετοπινικό οξύ, καθαρότητας $\geq 99\%$ (Sigma-Aldrich)
- ❖ Τετρακοσάνιο-d50, καθαρότητας $\geq 99\%$ (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)
- ❖ Πυριδίνη 99,8% άνυδρη (Sigma-Aldrich)
- ❖ Χλωριούχο νάτριο (NaCl) (Panreac)

Διαλύτες:

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

Προσροφητικά – Πληρωτικά Υλικά

- ❖ Φίλτρα υαλονημάτων για συλλογή PM_{2,5} διαστάσεων cm της Pall.
- ❖ Φίλτρα υαλονημάτων για συλλογή PM₁₀ 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 Δειγματοληψία, κατεργασία και ανάλυση

6.3.1 Επιλογή μέρους δειγματοληψίας

Η Κύπρος είναι ένα νησιωτικό κράτος που βρίσκεται στην ανατολική πλευρά της Μεσογείου (Εικόνα 16). Ευρισκόμενη στο σταυροδρόμι τριών ηπείρων, της Ευρώπης, της Αφρικής και της Δυτικής Ασίας, η Κύπρος δέχεται αέριες μάζες διαφορετικής χημικής σύστασης. Για παράδειγμα, στο Kleanthous et al. (2014), αναφέρεται πως τα υψηλά επίπεδα όζοντος οφείλονται άμεσα σε μεταφορές αερίων για μεγάλη απόσταση.¹³¹ Επιπλέον, αποδεικνύεται πως η μεταφερόμενη σκόνη καθορίζει σε μεγάλο βαθμό, δηλαδή σε ποσοστό 33.6 %, τα ετήσια επίπεδα PM_{10} που μετρήθηκαν σε ειδικούς σταθμούς μετρήσεων.¹³² Ακόμη, ευρήματα από τις μελέτες των Debevec et al. (2017, 2018) σχετικά με τον προϋπολογισμό των AVOCs και των BVOCs στην ατμόσφαιρα της Κύπρου, δείχνουν πως το οργανικό αερόλυμα ενισχύεται από δευτερογενείς οργανικές ενώσεις.^{133,134} Σε αυτή τη μελέτη, συλλέξαμε δείγματα ατμοσφαιρικού αερολύματος ($n=88$), 44 PM_{10} (αεροδυναμική διάμετρος $< 10 \mu m$) και 44 $PM_{2.5}$ (αεροδυναμική διάμετρος $< 2,5 \mu m$) και 44 δείγματα αέριας φάσης από μία απομακρυσμένη περιοχή της Κύπρου, προκειμένου να μελετήσουμε το σχηματισμό, την κατανομή και τη πιθανή προέλευση των ενώσεων-προϊόντων οξείδωσης από BVOC και άλλων σχετικών πολικών οργανικών ενώσεων, δηλαδή μονο- και δι- καρβοξυλικά οξέα, δείκτες καύσης βιομάζας (1,6 ανυδρο-β-γλυκοκυρανόζη) και δείκτες βιογενούς δραστηριότητας (μαννιτόλη) κατά τη χειμερινή περίοδο.



Εικόνα 16: Χάρτες της ανατολικής Μεσογείου και της Κύπρου. Η τοποθεσία της δειγματοληψίας απεικονίζεται με κόκκινο ρόμβο.

Η θέση δειγματοληψίας βρίσκεται στο Σταθμό Υποβάθρου της Αγίας Μαρίνας Ξυλιάτου (Cyprus Atmospheric Observatory - CAO), σε μια απομακρυσμένη περιοχή στην κεντρική Κύπρο ($35.03^\circ N$, $33.05^\circ E$). Το CAO βρίσκεται σε υψόμετρο 532m πάνω από το επίπεδο της θάλασσας, 1 χιλιόμετρο νότια του χωριού της Αγίας Μαρίνας (χωριό περίπου 630 κατοίκων) και περισσότερα από 35 χιλιόμετρα από τα κύρια πολεοδομικά συγκροτήματα της Κύπρου, έχοντας έτσι περιορισμένες ανθρωπογενείς επιδράσεις από αυτές τις πόλεις. Η θέση δειγματοληψίας περιλαμβάνει εκτεταμένη χλωρίδα, όπως η μακία, και βρίσκεται κοντά σε δασικές εκτάσεις με βελανιδιές και πεύκα, τα οποία καλύπτουν την οροσειρά Τροόδους.¹³⁵ Τον σταθμό διαχειρίζονται συνεργαζόμενοι, το δίκτυο του

Ευρωπαϊκού Προγράμματος για την Παρακολούθηση και την Αποτίμηση αέριων ρύπων (EMEP) και το Τμήμα Επιθεώρησης Εργασίας (DLI).

6.3.2 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 24h, με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας. Φυλάσσονται στον ξηραντήρα μέχρι τη δειγματοληψία.

6.3.3 Μέθοδος Δειγματοληψίας και συντήρηση δειγμάτων

Τα φίλτρα υαλονημάτων τοποθετούνται στην κεφαλή του δειγματολήπτη. Τίθεται σε λειτουργία ο κινητήρας και μετά από 5 λεπτά ρυθμίζεται η επιθυμητή ροή αέρα με χρήση του ροοστάτη. Η ροή του αέρα στον δειγματολήπτη πρέπει να είναι περίπου 2,3 m³/h. Υπολογίζεται η μανομετρική πίεση του αέρα στην έξοδο και μέσω του διαγράμματος βαθμονόμησης ροής – μανομετρικής πίεσης βρίσκουμε την επιθυμητή ροή. Μόλις βρούμε την επιθυμητή ροή, κλείνεται το στέγαστρο του κλωβού του δειγματολήπτη. Η μέτρηση της ροής επαναλαμβάνεται και μετά το πέρας της δειγματοληψίας. Σε τυχόν διαφορά μεταξύ των τιμών των δύο ροών, λαμβάνεται ο μέσος όρος τους και με αυτή τη ροή υπολογίζεται ο συνολικός όγκος που πέρασε μέσα από τα φίλτρα.

Τα δείγματα σωματιδίων (n=44 για τα PM₁₀, n=44 για τα PM_{2.5}) συλλέγονταν ημερησίως (00.00 - 23.59), με προζυγισμένα φίλτρα (Whatman Quartz 1851-150; Pall Tissuquartz 2500 QAT-UP) σε χρονικό διάστημα από τις 18 Νοεμβρίου έως τις 31 Δεκεμβρίου του 2017. Χρησιμοποιήθηκαν δύο δειγματολήπτες (Leckel SEQ 47/ 50 και Digital DHA-80) για τη συλλογή δειγμάτων σωματιδίων με PM₁₀ και PM_{2.5} αντίστοιχα. Ο προσδιορισμός της σωματιδιακής συγκέντρωσης πραγματοποιήθηκε σταθμικά, σύμφωνα με το πρωτόκολλο του EN12341.¹³⁶ Μετά τη διαδικασία δειγματοληψίας, κάθε φίλτρο αποθηκευόταν σε δισκίο Petri και τοποθετούνταν είτε σε καταψύκτη (-21°C) είτε σε ψυγείο (+4°C).

Για την παρακολούθηση των μετεωρολογικών παραμέτρων σε πραγματικό χρόνο, χρησιμοποιήθηκε ο μετεωρολογικός σταθμός (Campbell Scientific Europe, Antony, France) ο οποίος ήταν τοποθετημένος στην οροφή του CAO. Τέτοιες μετεωρολογικές παράμετροι ήταν: η ατμοσφαιρική πίεση (AP), η ατμοσφαιρική θερμοκρασία (AT), η σχετική υγρασία (RH), η ταχύτητα του ανέμου (WS), η κατεύθυνση του ανέμου (WD) και η ηλιακή ακτινοβολία (SR) (5-min time resolution).

Επιπλέον, στο CAO μετρήθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας και ανόργανα αέρια όπως NO, NO₂, CO, SO₂ και O₃ (1h time resolution). Περισσότερες λεπτομέρειες σχετικά με τις παραπάνω μετρήσεις δίνονται στο Kleanthous κ.α. (2014). Κατά τη περίοδο δειγματοληψίας, συλλέξαμε επίσης και δείγματα VOCs. Για τη δειγματοληψία και την ανάλυση των VOCs εφαρμόστηκε το πρωτόκολλο EN14662-3:2015.¹³⁷

6.3.4 Οργανικός/Στοιχειακός άνθρακας

Η μέτρηση των επιπέδων συγκέντρωσης του οργανικού άνθρακα (OC) και του στοιχειακού άνθρακα (EC) πραγματοποιήθηκε με τη χρήση ενός OC/EC εργαστηριακού εργαλείου (μοντέλο 5) του Sunset Laboratory Inc., Η.Π.Α., με βάση το πρόγραμμα θερμοκρασίας EUSAAR 2. Περισσότερες λεπτομέρειες για την ανάλυση βρίσκονται στο Cavalli et al. (2010).¹³⁸

6.4 Κατεργασία φίλτρων υαλονημάτων

Τα φίλτρα υαλονημάτων εισάγονται σε κωνικές φιάλες των 100 mL και εμβολιάζονται με κετοπινικό οξύ και μεσο-ερυθρίτολη (πρότυπο αναπλήρωσης 0,5 mg/mL). Στη συνέχεια εκχυλίζονται τρεις φορές σε υπέρηχους με 30 mL μίγματος διχλωρομεθανίου-μεθανόλης (1:1 v/v) κάθε φορά. Ακολουθεί ο καθαρισμός του δείγματος μέσω της υγρής χρωματογραφικής στήλης, η οποία είναι πακεταρισμένη με άνυδρο θειικό νάτριο, έτσι ώστε να κατακρατηθούν πιθανές ακαθαρσίες. Τα εκχυλίσματα μεταφέρονται σε σφαιρική φιάλη 250 mL, η οποία τοποθετείται σε περιστροφικό εξατμιστήρα. Ο εξατμιστήρας τίθεται σε λειτουργία, και η θερμοκρασία του υδατόλουτρου ρυθμίζεται στους 25-30 °C. Η ομαλή συμπύκνωση των εκχυλισμάτων, απαιτεί προοδευτική εξάτμιση του διαλύτη, υγροποίηση στον ψυκτήρα, έλλειψη βρασμού και το νερό στο υδρόλουτρο να καλύπτει μέρος μόνο της φιάλης που απομένει το εκχύλισμα. Η εξάτμιση σταματά όταν ο όγκος του εκχυλίσματος φτάσει στα 5 mL. Τα 5 mL του εκχυλίσματος μεταφέρονται σε φιαλίδια των 12 mL και στη σφαιρική φιάλη προστίθενται 2 mL διχλωρομεθανίου. Αυτό γίνεται για να επιτύχουμε ποσοτική μεταφορά. Η τελική ρύθμιση του όγκου του γίνεται σε αναλυτικό εξατμιστήρα με ρεύμα αζώτου. Το φιαλίδιο των 12 mL φέρεται στον εξατμιστήρα και το ακροφύσιο αυτού από το οποίο διοχετεύεται το ρεύμα αζώτου, τοποθετείται πάνω από την επιφάνεια του εκχυλίσματος, σε τέτοια απόσταση ώστε να παρατηρείται μικρή αναταραχή της επιφάνειας. Το έκλουσμα εξατμίζεται μέχρι 0,5 mL. Με τη βοήθεια πιπέττας μεταφέρεται η ποσότητα του εκλούσματος σε φιαλίδιο των 1,8 mL. Στο φιαλίδιο των 12 mL προστίθεται 1 mL διχλωρομεθάνιο το οποίο με τη βοήθεια πιπέττας μεταφέρεται στο φιαλίδιο των 1,8 mL. Ακολουθεί εξάτμιση του εκλούσματος μέχρι ξηρού. Στη συνέχεια ακολουθεί το στάδιο της παραγωγοποίησης. Στο πρώτο στάδιο, προστίθενται 250 μL ζεστού διαλύματος MHA σε ACN. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε υδρόλουτρο για 1 ώρα στους 70 °C. Στη συνέχεια, το δεύτερο στάδιο αφορά την μεθυλίωση των οξέων του αερολύματος. Πιο συγκεκριμένα στα φιαλίδια προστίθενται 6 μl διαλύματος TMSD σε εξάνιο και 3,4 μL μεθανόλης. Η αντίδραση πραγματοποιείται σε λουτρό υπερήχων για 20 λεπτά. Τέλος, στα φιαλίδια των 1,8 mL γίνεται προσθήκη 180 μL BSTFA+1% TMCS και 100 μL πυριδίνης. Εν συνεχεία, τα διαλύματα θερμαίνονται για 1 ώρα σε θερμοκρασία 70°C ούτως ώστε να ολοκληρωθεί η διαδικασία της παραγωγοποίησης των υδροξυλομάδων και στο τέλος προστίθενται 150 μL διχλωρομεθανίου στο οποίο έχει διαλυτοποιηθεί το εσωτερικό πρότυπο (τετρακοσάνιο-d50 30 μg/mL). Τέλος, τα διαλύματα εισάγονται στον αεριοχρωματογράφο GC/MS για ανάλυση.

6.5 Σχολιασμός πορείας κατεργασίας

Η εκχύλιση των δευτερογενών πολικών οργανικών ενώσεων από τα φίλτρα γίνεται με λουτρό υπερήχων διότι αυτή η μέθοδος μειώνει κατά πολύ τη 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 δευτερογενών πολικών οργανικών ενώσεων χρησιμοποιούμε τη μέθοδο προτύπου αναπλήρωσης. Έτσι, επιλέχθηκε το τετρακοσάνιο-d50 ως εσωτερικό πρότυπο (Internal Standard), και το κετοπνικό οξύ και η μεσοερυθρίνη 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 εάν η πιστότητα είναι ικανοποιητική.

6.6 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 δευτερογενών πολικών οργανικών ενώσεων έγινε με φασματόμετρο μάζας 5975B της ίδιας εταιρίας.

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

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται οι συνθήκες λειτουργίας του αεριοχρωματογραφικού συστήματος και του φασματομέτρου μάζας για τον προσδιορισμό των δευτερογενών πολικών οργανικών ενώσεων.

Πίνακας 10: Συνθήκες λειτουργίας αεριοχρωματογραφικού συστήματος.

Χρωματογραφική στήλη:	HP-5ms
Θερμοκρασία εισαγωγέα:	280 °C
Φέρον αέριο:	Ήλιο, με ροή 1,5 mL min ⁻¹
Όγκος δείγματος που ενίεται:	1,0 μL

Ανιχνευτής:	Φασματόμετρο Μαζών
Πηγή ιοντισμού:	EI (Electron Ionization)
Θερμοκρασία πηγής ιοντισμού MS:	230 °C

Πίνακας 11: Θερμοκρασιακό πρόγραμμα για τις δευτερογενείς πολικές οργανικές ενώσεις.

	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος (min)	Παραμονής	Ρυθμός Αύξησης (°C min ⁻¹)
Θερμοκρασιακό	84	1		4
Πρόγραμμα	200	2		10
	300	15		

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΜΕΘΟΔΟΥ

7.1 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:

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

7.2 Επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα των χρόνων ανάσχεσης

7.2.1 Επαναληψιμότητα

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

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

Πίνακας 12: Μέση τιμή των χρόνων ανάσχεσης (t_R), τυπική απόκλιση (SD) και η σχετική τυπική απόκλιση αυτών (%RSD) του μίγματος των δευτερογενών πολικών οργανικών ενώσεων 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}
Μηλικό οξύ	9,734 \pm 1,5 10^{-3}	1,5 10^{-2}

Πιμελικό οξύ	11,665± 3,1 10 ⁻³	2,6 10 ⁻²
Πινικό οξύ	13,412± 4,0 10 ⁻³	3,0 10 ⁻²
Κετοπινικό οξύ ~	13,543± 3,1 10 ⁻³	2,3 10 ⁻²
Σουβερικό οξύ	14,593± 2,9 10 ⁻³	2,0 10 ⁻²
Φθαλικό οξύ	14,809± 2,1 10 ⁻³	1,4 10 ⁻²
Cis-Πινονικό οξύ	15,523± 1,5 10 ⁻³	9,8 10 ⁻³
Ισοφθαλικό οξύ	16,440± 3,1 10 ⁻³	1,9 10 ⁻²
Μεσοερυθριτόλη ~	17,176± 3,2 10 ⁻³	1,9 10 ⁻²
Αζελαϊκό οξύ	17,490± 7,5 10 ⁻³	4,3 10 ⁻²
2-Μεθυλερυθριτόλη	18,366± 2,0 10 ⁻³	1,1 10 ⁻²
Σεβακικό οξύ	20,272± 3,1 10 ⁻³	1,5 10 ⁻²
Τριμελλιτικό οξύ	25,268± 3,0 10 ⁻³	1,2 10 ⁻²
Παλμιτικό οξύ	27,370± 1,5 10 ⁻³	5,6 10 ⁻³
Μαργαρικό οξύ	29,746± 5,8 10 ⁻⁴	1,9 10 ⁻³
Στεαρικό οξύ	32,311± 1,5 10 ⁻³	4,7 10 ⁻³
Τετρακοσάνιο-d50 °	36,319± 5,8 10 ⁻⁴	1,6 10 ⁻³

7.2.2 Αναπαραγωγιμότητα:

Για να ελεγχθεί η αναπαραγωγιμότητα των χρόνων ανάσχεσης χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα συγκέντρωσης 25 µg/mL. Εκτός από τους χρόνους ανάσχεσης των δευτερογενών πολικών οργανικών ενώσεων, ελέγχθηκαν και αυτοί του εσωτερικού προτύπου καθώς και των προτύπων αναπλήρωσης.

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

Πίνακας 13: Μέση τιμή των χρόνων ανάσχεσης (t_R), τυπική απόκλιση (SD) και η σχετική τυπική απόκλιση αυτών (%RSD) του μίγματος των δευτερογενών πολικών οργανικών ενώσεων από πρότυπα διαλύματά τους από ημέρα σε ημέρα (N=6).

Ένωση	t_R (min) ± SD	RSD%
Ηλεκτρικό οξύ	4,260± 7,0 10 ⁻³	1,6 10 ⁻¹
Γλουταρικό οξύ	6,234± 8,7 10 ⁻³	1,4 10 ⁻¹
Αδιπικό οξύ	8,852± 5,5 10 ⁻³	6,2 10 ⁻²
Μηλικό οξύ	9,727± 2,1 10 ⁻³	2,1 10 ⁻²
Πιμελικό οξύ	11,658± 3,4 10 ⁻³	3,0 10 ⁻²
Πινικό οξύ	13,407± 5,8 10 ⁻⁴	4,3 10 ⁻³
Κετοπινικό οξύ ~	13,539± 5,8 10 ⁻⁴	4,3 10 ⁻³

Σουβερικό οξύ	14,593± 5,8 10 ⁻³	4,0 10 ⁻²
Φθαλικό οξύ	14,807± 1,2 10 ⁻³	7,8 10 ⁻³
Cis-Πινονικό οξύ	15,520± 1,0 10 ⁻³	6,4 10 ⁻³
Ισοφθαλικό οξύ	16,438± 5,8 10 ⁻⁴	3,5 10 ⁻³
Μεσοερυθριτόλη [~]	17,172± 1,0 10 ⁻³	5,8 10 ⁻³
Αζελαϊκό οξύ	17,482± 5,8 10 ⁻⁴	3,3 10 ⁻³
2-Μεθυλερυθριτόλη	18,366± 2,0 10 ⁻³	1,1 10 ⁻²
Σεβακικό οξύ	20,270± 5,8 10 ⁻⁴	2,8 10 ⁻³
Τριμελλιτικό οξύ	25,269± 2,3 10 ⁻³	9,1 10 ⁻³
Παλμιτικό οξύ	27,369± 1,0 10 ⁻³	3,7 10 ⁻³
Μαργαρικό οξύ	29,745± 5,8 10 ⁻⁴	1,9 10 ⁻³
Στεαρικό οξύ	32,313± 5,8 10 ⁻³	1,8 10 ⁻²
Τετρακοσάνιο-d50 [°]	36,319± 1,2 10 ⁻³	3,1 10 ⁻³

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

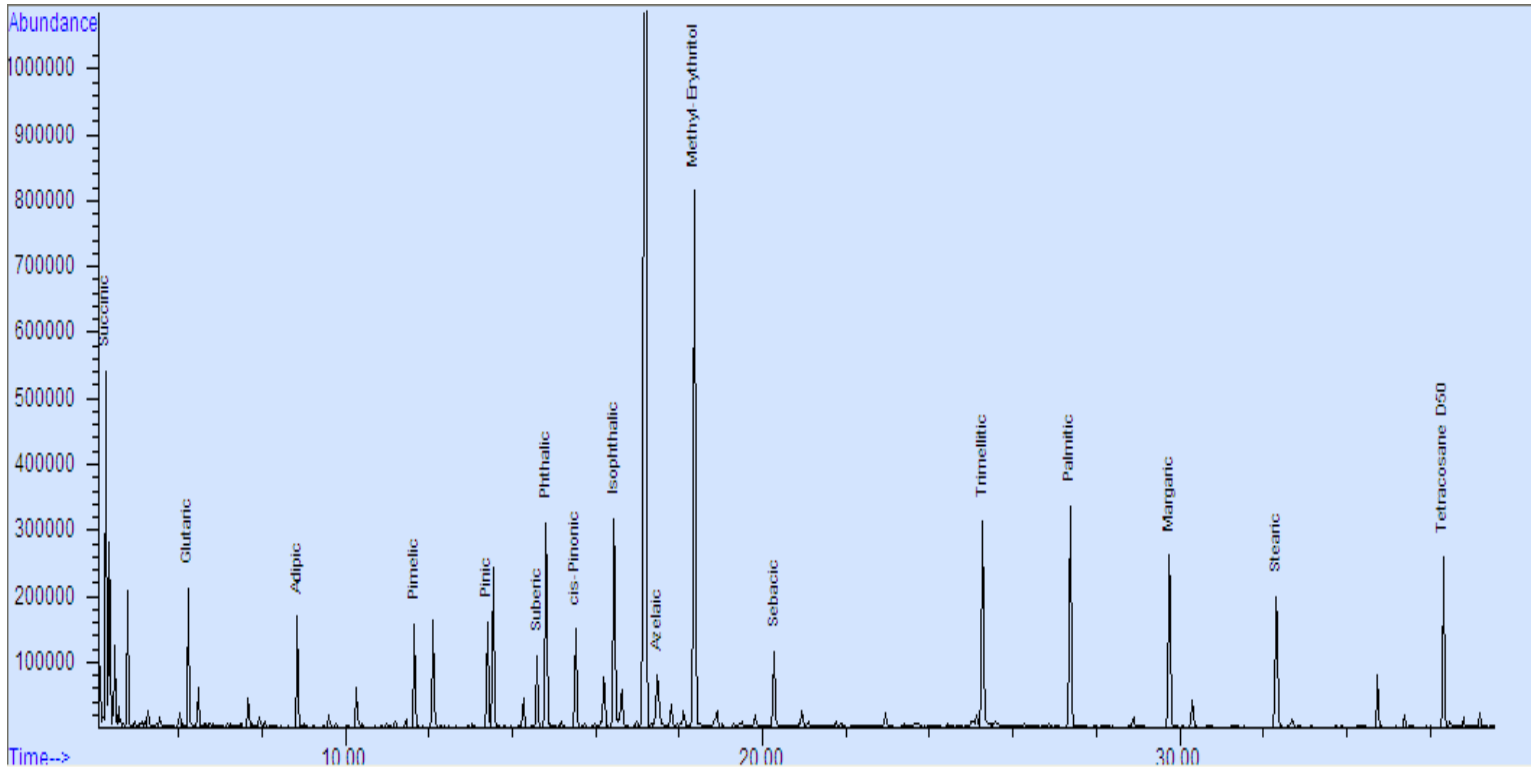
Η σχεδόν άριστη επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα των χρόνων ανάσχεσης όλων των ενώσεων οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στη χρήση αυτόματου δειγματολήπτη για την εκτέλεση των ενέσεων, οπότε δεν υπεισέρχεται το σφάλμα του αναλυτή.

7.3 Καμπύλες Βαθμονόμησης Προτύπων

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 δευτερογενών πολικών οργανικών ενώσεων πραγματοποιήθηκε με παραγωγοποίηση αυτών σε πολλαπλά στάδια (μέθοδος που περιγράφηκε νωρίτερα) σε συγκεντρώσεις: 0,5, 1, 5 και 10 µg/mL.

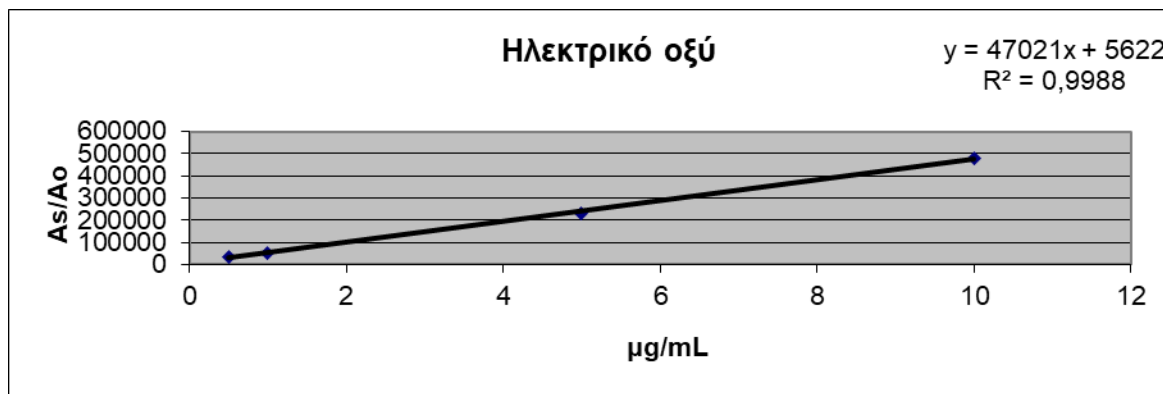
Στη συνέχεια, παρατίθεται ένα χρωματογράφημα μίγματος των προτύπων διαλυμάτων και αναγράφονται οι ενώσεις με τη σειρά που εκλούνται.



Εικόνα 17: Χρωματογράφημα μίγματος των διαθέσιμων προτύπων ουσιών σε συγκέντρωση 5 µg/mL

Για κάθε πρότυπο διάλυμα ελήφθησαν τρία χρωματογραφήματα.

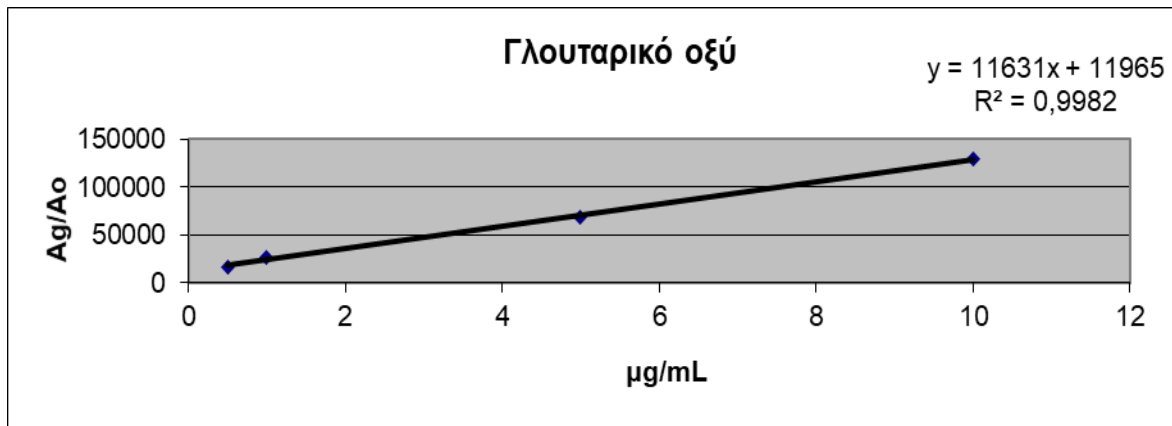
Οι καμπύλες βαθμονόμησης για το κάθε πρότυπο υπολογίστηκαν βάσει του εσωτερικού προτύπου. Ακολουθούν οι πίνακες με τα αποτελέσματα καθώς και οι καμπύλες βαθμονόμησης.



Σχήμα 15: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του ηλεκτρικού οξέος.

Η εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του ηλεκτρικού οξέος είναι:

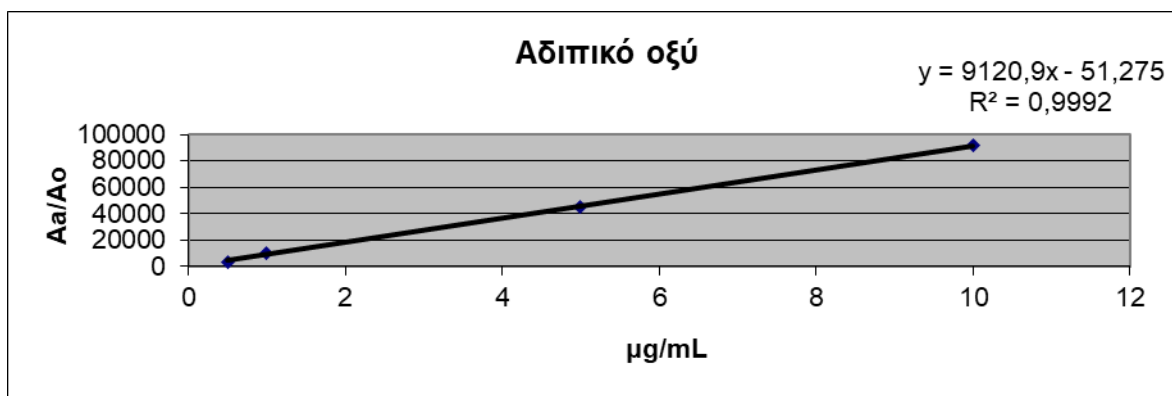
$$y = 47021x + 5622 \quad \text{με} \quad R^2 = 0,9988$$



Σχήμα 16: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του γλουταρικού οξέος.

Η εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του γλουταρικού οξέος είναι:

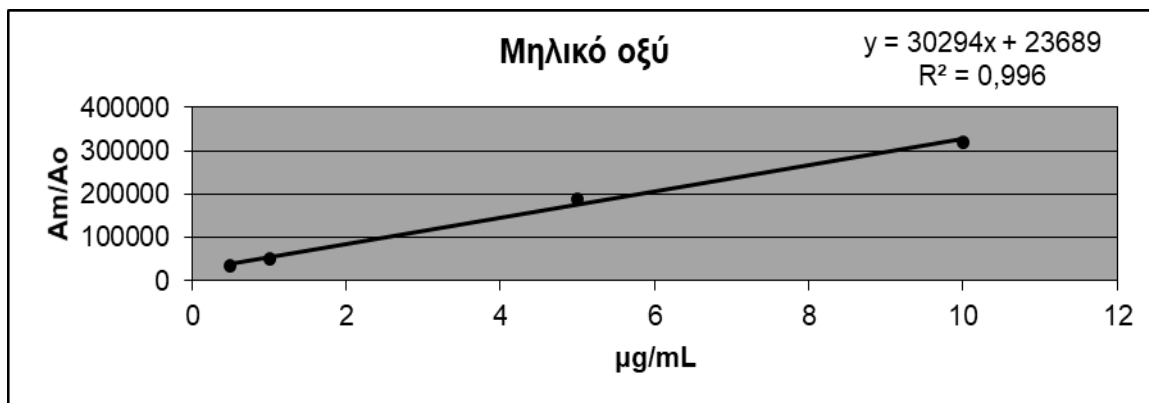
$$y = 11631x + 11965 \quad \text{με} \quad R^2 = 0,9982$$



Σχήμα 17: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του αδιπικού οξέος.

Η εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του αδιπικού οξέος είναι:

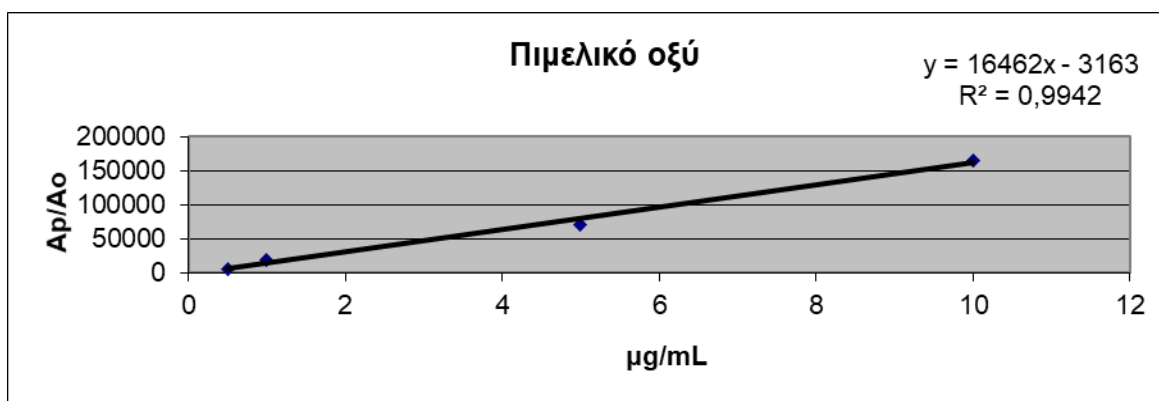
$$y = 9120,9x - 51,275 \quad \text{με} \quad R^2 = 0,9992$$



Σχήμα 18: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του μηλικού οξέος.

Η εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του μηλικού οξέος είναι:

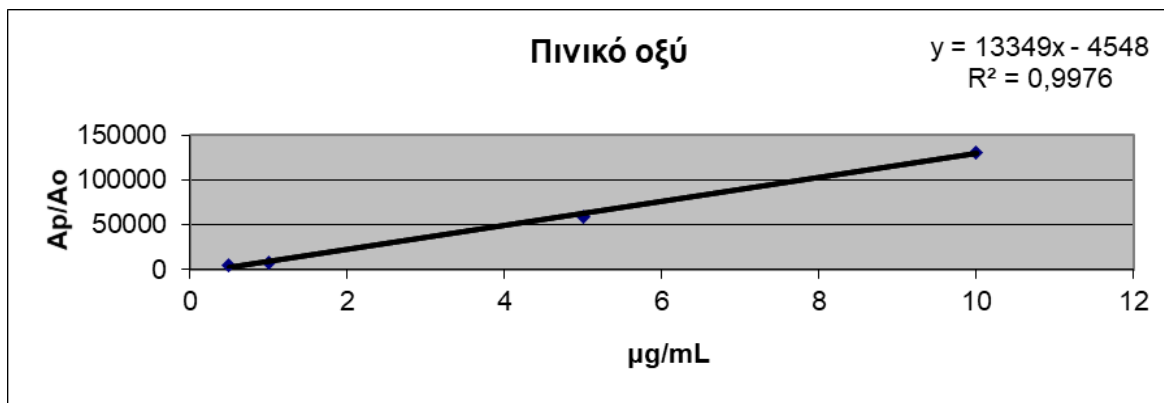
$y = 39294x + 23689$ με $R^2 = 0,996$



Σχήμα 19: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του πιμελικού οξέος.

Η εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του πιμελικού οξέος είναι:

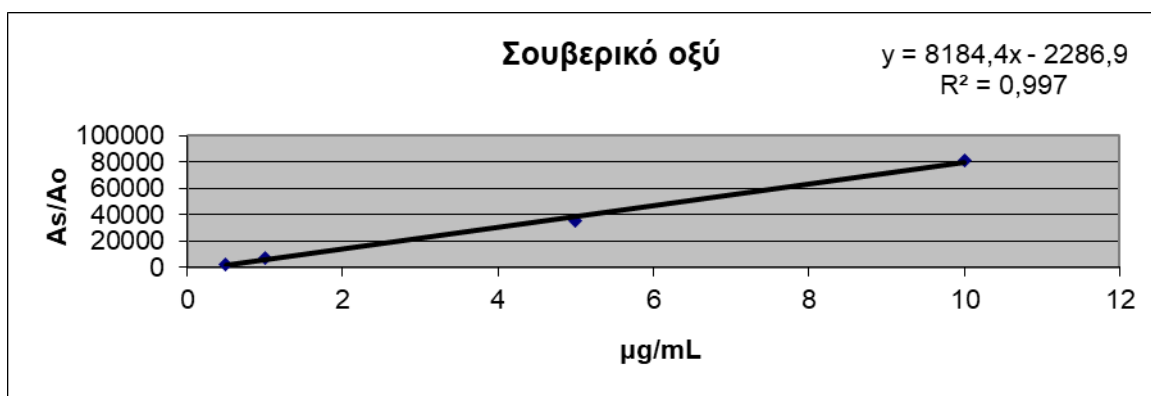
$y = 16462x - 3163$ με $R^2 = 0,9942$



Σχήμα 20: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του πινικού οξέος.

Η εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του πινικού οξέος είναι:

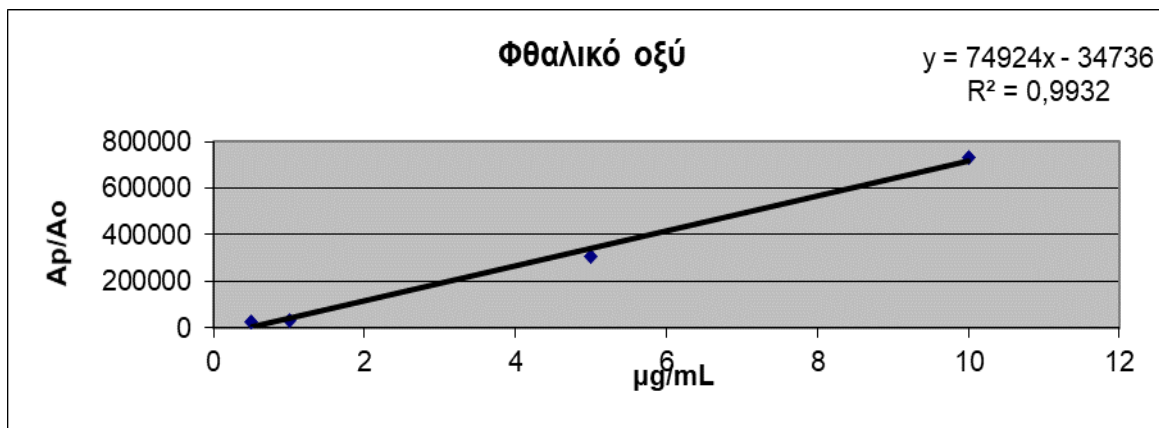
$y = 13349x - 4548$ με $R^2 = 0,9976$



Σχήμα 21: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του σουβερικού οξέος.

Η εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του σουβερικού οξέος είναι:

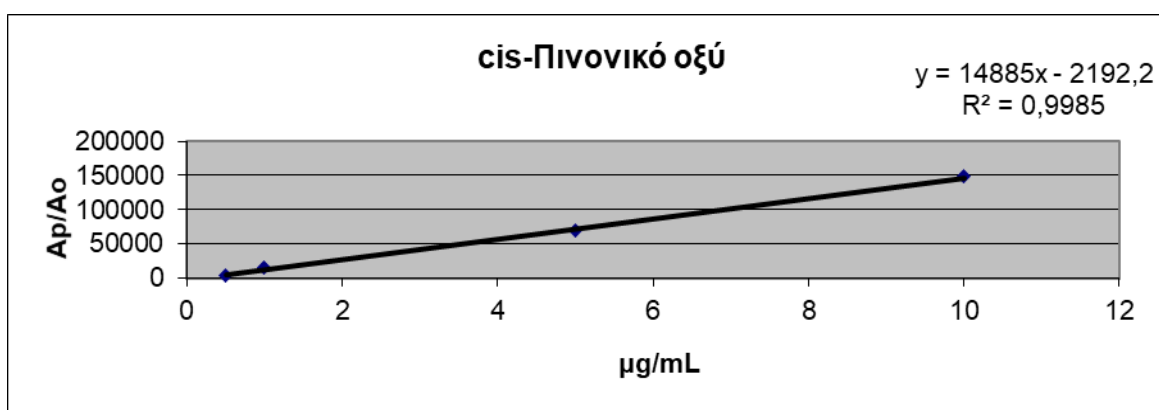
$y = 8184,4x - 2286,9$ με $R^2 = 0,997$



Σχήμα 22: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του φθαλικού οξέος.

Η εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του φθαλικού οξέος είναι:

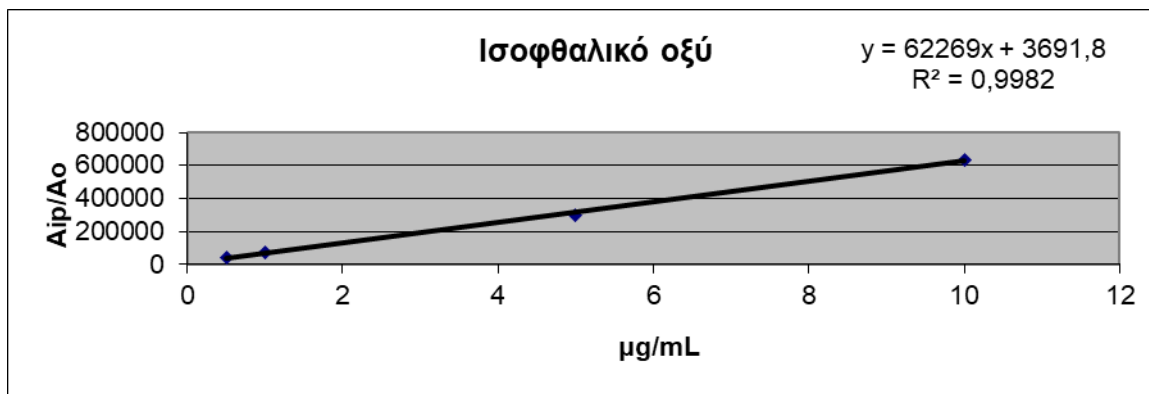
$$y = 74924x - 34736 \quad \mu\epsilon \quad R^2 = 0,9932$$



Σχήμα 23: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του cis-πινονικού οξέος.

Η εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του cis-πινονικού οξέος είναι:

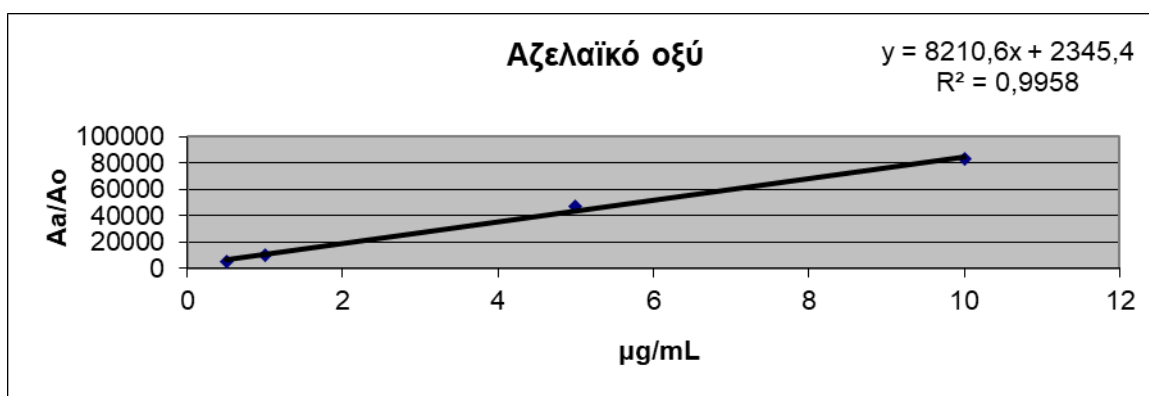
$$y = 14885x - 2192,2 \quad \mu\epsilon \quad R^2 = 0,9985$$



Σχήμα 24: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του ισοφθαλικού οξέος.

Η εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του ισοφθαλικού οξέος είναι:

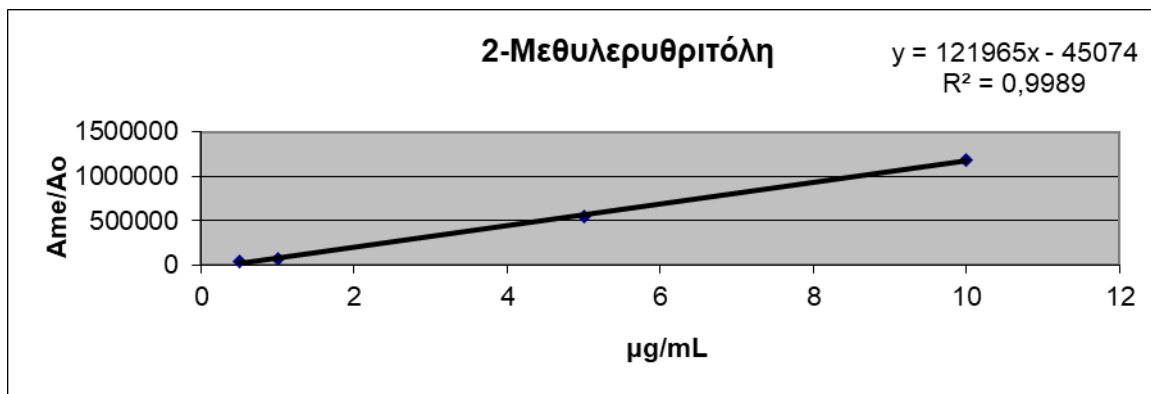
$y = 62269x - 3691,8$ με $R^2 = 0,9982$



Σχήμα 25: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του αζελαϊκού οξέος.

Η εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του αζελαϊκού οξέος είναι:

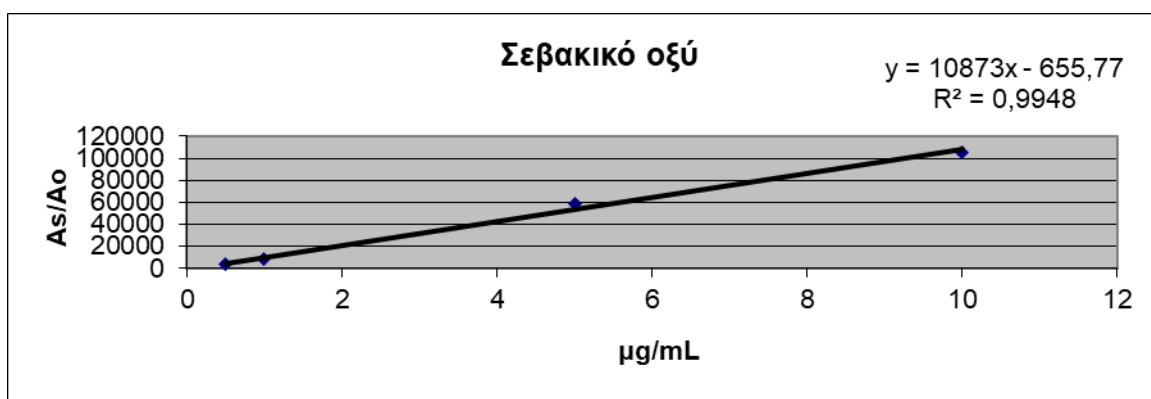
$y = 8210,6x + 2345,4$ με $R^2 = 0,9958$



Σχήμα 26: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση της 2-μεθυλερυθριτόλης.

Η εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης της μεσοερυθριτόλης είναι:

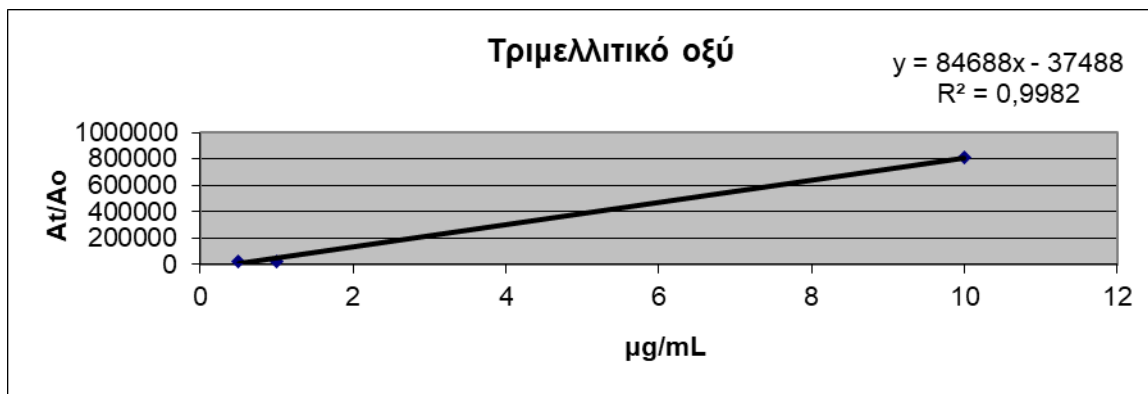
$$y = 121965x - 45074 \quad \text{με} \quad R^2 = 0,9989$$



Σχήμα 27: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του σεβακικού οξέος.

Η εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του σεβακικού οξέος είναι:

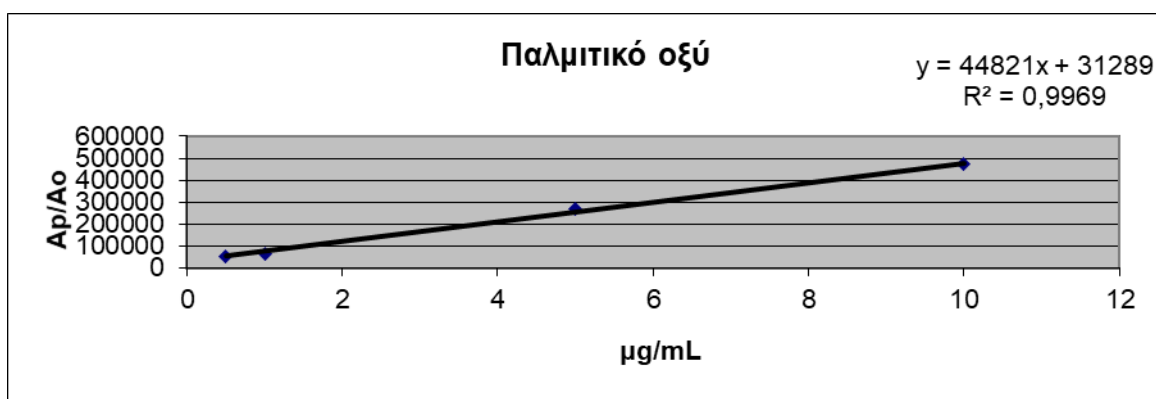
$$y = 10873x - 655,77 \quad \text{με} \quad R^2 = 0,9948$$



Σχήμα 28: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του τριμελλιτικού οξέος.

Η εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του τριμελλιτικού οξέος είναι:

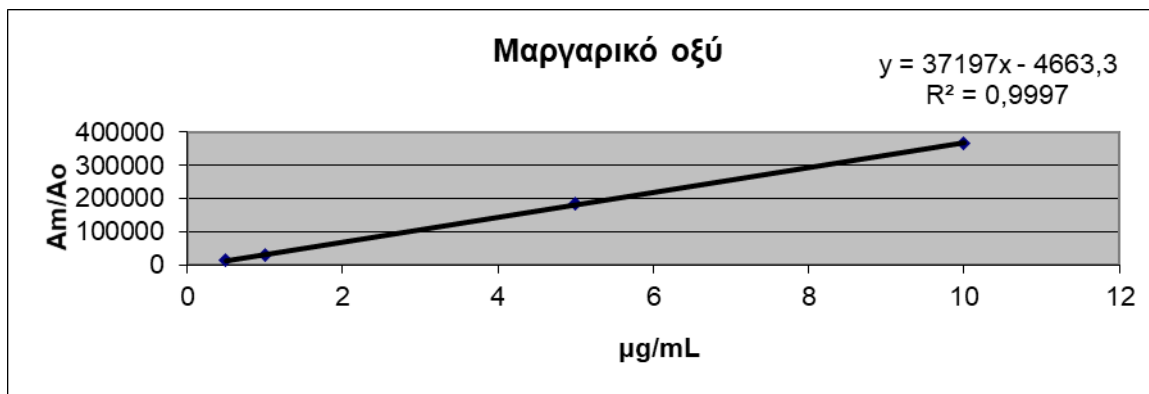
$y = 84688x - 37488$ με $R^2 = 0,9982$



Σχήμα 29: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του παλμιτικού οξέος.

Η εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του παλμιτικού οξέος είναι:

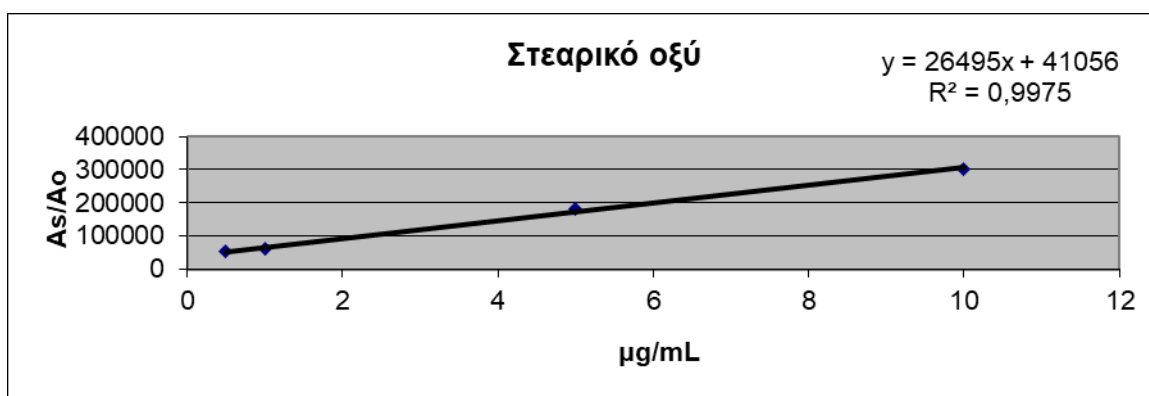
$y = 44821x + 31289$ με $R^2 = 0,9969$



Σχήμα 30: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του μαργαρικού οξέος.

Η εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του μαργαρικού οξέος είναι:

$$y = 37197x - 4663,3 \quad \text{με} \quad R^2 = 0,9997$$



Σχήμα 31: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του στεαρικού οξέος.

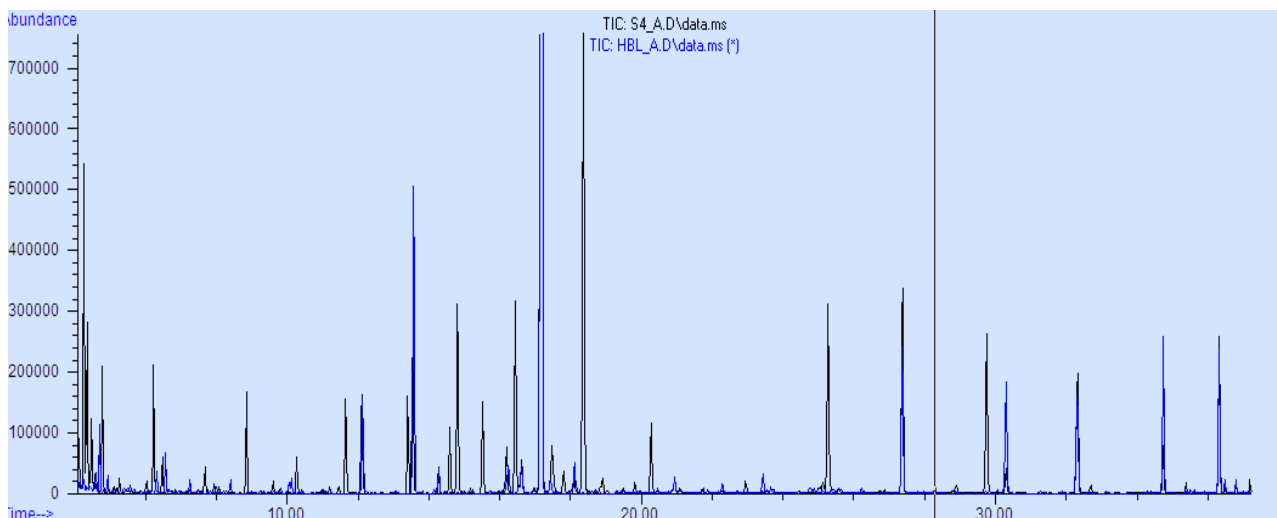
Η εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του στεαρικού οξέος είναι:

$$y = 26495x + 41056 \quad \text{με} \quad R^2 = 0,9975$$

7.4 Ειδικότητα της μεθόδου – Ανάλυση λευκού δείγματος

Με τη δοκιμή αυτή εξετάστηκε το 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 δευτερογενών πολικών οργανικών ενώσεων. Η δοκιμή πραγματοποιήθηκε εις τριπλούν. Τα χρωματογραφήματα που ελήφθησαν αποδεικνύουν πως δεν υπάρχει κάποια παρεμπόδιση από τη μήτρα στις περιοχές των χρόνων ανάλυσης.

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



Εικόνα 18: 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.

7.5 Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης

7.5.1 Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης.

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 εξαπλούν. 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 έξι αυτών τιμών για την κάθε μία ένωση ξεχωριστά. Η τυπική απόκλιση, s , πολλαπλασιασμένη με το 3,3 δίνει το όριο ανίχνευσης (LOD, Limit Of Detection), ενώ πολλαπλασιασμένη με το 10 δίνει το όριο ποσοτικοποίησης (LOQ, Limit Of Quantitation).

Πίνακας 14: LOD και LOQ του οργάνου

LOD LOQ οργάνου		
Ενώσεις	LOD ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g mL}^{-1}$)
Ηλεκτρικό οξύ	0,02	0,05
Γλουταρικό οξύ	0,02	0,08
Αδιπικό οξύ	0,03	0,08
Μηλικό οξύ	0,02	0,08

Πιμελικό οξύ	0,03	0,09
Πινικό οξύ	0,02	0,05
Σουμπερικό οξύ	0,02	0,05
Φθαλικό οξύ	0,02	0,08
Cis-Πινονικό οξύ	0,02	0,06
Ισοφθαλικό οξύ	0,02	0,05
Αζελαϊκό οξύ	0,02	0,08
2-Μεθυλερυθριτόλη	0,02	0,05
Σεβακικό οξύ	0,02	0,06
Τριμελλιτικό οξύ	0,02	0,06
Παλμιτικό οξύ	0,05	0,15
Μαργαρικό οξύ	0,03	0,10
Στεαρικό οξύ	0,05	0,16

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα LOD και LOQ της μεθόδου τα οποία υπολογίστηκαν για τα PM₁₀ και τα PM_{2.5} με βάση τους μέσους όγκους δειγματοληψίας κατά τη διάρκεια 24 ωρών. (PM₁₀ – 720 m³, PM_{2.5} – 55,2 m³).

Πίνακας 15: LOD και LOQ της μεθόδου.

LOD LOQ μεθόδου				
Ενώσεις	LOD (ng m ⁻³)		LOQ (ng m ⁻³)	
	PM _{2.5}	PM ₁₀	PM _{2.5}	PM ₁₀
Ηλεκτρικό οξύ	0,33	0,02	0,99	0,03
Γλουταρικό οξύ	0,45	0,03	1,36	0,04
Αδιπικό οξύ	0,49	0,03	1,48	0,05
Μηλικό οξύ	0,45	0,03	1,36	0,04
Πιμελικό οξύ	0,54	0,04	1,62	0,05
Πινικό οξύ	0,31	0,02	0,94	0,03
Σουμπερικό οξύ	0,31	0,02	0,94	0,03
Φθαλικό οξύ	0,45	0,03	1,36	0,04
Cis-Πινονικό οξύ	0,38	0,03	1,15	0,04
Ισοφθαλικό οξύ	0,31	0,02	0,94	0,03

Αζελαϊκό οξύ	0,45	0,03	1,36	0,04
2-Μεθυλερυθριτόλη	0,33	0,02	0,99	0,03
Σεβακικό οξύ	0,38	0,03	1,15	0,04
Τριμελλιτικό οξύ	0,38	0,03	1,15	0,04
Παλμιτικό οξύ	0,91	0,06	2,75	0,09
Μαργαρικό οξύ	0,63	0,04	1,90	0,06
Στεαρικό οξύ	0,98	0,07	2,96	0,10

7.6 Υπολογισμός των ανακτήσεων από το φίλτρο υαλονημάτων

Γνωρίζοντας τη συγκέντρωση που θεωρητικά έχουμε μέσα στα διαλύματα για κάθε μία ένωση με τη βοήθεια των εξισώσεων αναφοράς που ελήφθησαν για την κάθε ένωση από εμβολιασμένα φίλτρα, υπολογίζεται η πειραματική συγκέντρωση για δύο επίπεδα συγκεντρώσεων στους δύο διαφορετικούς τύπους φίλτρων PM_{2.5} και PM₁₀. Οι συγκεντρώσεις που επιλέχθηκαν είναι το 1 και 5 µg/mL.

Ο λόγος της πειραματικής συγκέντρωσης προς τη θεωρητική επί τοις εκατό, δίνει την εκατοστιαία ανάκτηση για την κάθε ένωση.

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

Στους παρακάτω πίνακες παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που ελήφθησαν.

Πίνακας 16: % Μέση Ανάκτηση για C = 1 µg mL⁻¹ και C = 5 µg mL⁻¹ σε φίλτρα PM_{2.5}.

% Μέση Ανάκτηση PM _{2.5}		
Ενώσεις	C = 1 µg mL ⁻¹	C = 5 µg mL ⁻¹
Ηλεκτρικό οξύ	86,0± 7,2	91,0± 8,7
Γλουταρικό οξύ	77,0± 6,3	112± 7,5
Αδιπικό οξύ	88,0± 5,7	94,0± 4,3
Μηλικό	84,0± 7,7	79,0± 6,8
Πιμελικό οξύ	80,0± 3,5	90,0± 5,1
Πινικό οξύ	79,0,± 4,3	73,0± 5,5
Σουμπερικό οξύ	107± 9,7	92,0± 6,6
Φθαλικό οξύ	83,0± 6,5	75,0± 4,7
Cis-Πινονικό οξύ	92,0± 9,6	79,0± 7,2
Ισοφθαλικό οξύ	67,0± 4,8	72,0± 5,2

Αζελαϊκό οξύ	111± 7,3	102± 4,4
2-Μεθυλερυθριτόλη	87,0± 7	76,0± 6,3
Σεβακικό οξύ	104± 3,2	96,0± 5,1
Τριμελλιτικό οξύ	74,0± 6,7	71,0± 7,5
Παλμιτικό οξύ	107± 10,1	103± 9,7
Μαργαρικό οξύ	106± 7,3	117± 8,3
Στεαρικό οξύ	108± 11,4	113± 10,2

Πίνακας 17: % Μέση Ανάκτηση για C = 1 µg mL⁻¹ και C = 5 µg mL⁻¹ σε φίλτρα PM₁₀.

% Μέση Ανάκτηση PM ₁₀		
Ενώσεις	C = 1 µg mL ⁻¹	C = 5 µg mL ⁻¹
Ηλεκτρικό οξύ	81,5± 8,2	88,1± 3,4
Γλουταρικό οξύ	76,7± 9,3	85,4± 5,9
Αδιπικό οξύ	88,3± 6,9	91,2± 1,8
Μηλικό	87,0± 5,5	83,0± 6,8
Πιμελικό οξύ	87,5± 8,9	91,9± 4,0
Πινικό οξύ	83,5± 4,4	74,5± 3,2
Σουμπερικό οξύ	89,4± 7,2	94,8± 2,6
Φθαλικό οξύ	75,0± 5,5	75,7± 3,3
Cis-Πινονικό οξύ	81,7± 9,1	84,1± 4,2
Ισοφθαλικό οξύ	74,7± 6,3	65,2± 3,9
Αζελαϊκό οξύ	97,3± 5,8	98,7± 5,5
2-Μεθυλερυθριτόλη	85,8± 8,3	95,6± 9,4
Σεβακικό οξύ	91,4± 5,2	90,3± 5,9
Τριμελλιτικό οξύ	78,7± 7,4	65,7± 4,4
Παλμιτικό οξύ	109± 11,6	98,1± 9,4
Μαργαρικό οξύ	94,8± 9,6	108± 10,7
Στεαρικό οξύ	103± 10,3	92,0± 10,5

Πέρα από τις παραπάνω ενώσεις έγινε ανίχνευση και ποσοτικοποίηση και άλλων ενώσεων, με την τεχνική ταχείας σάρωσης (full scan). Η ταυτοποίηση αυτών βασίστηκε στους χρόνους ανάσχεσης και στο φάσμα μαζών της εκάστοτε ένωσης, δεδομένα που ελήφθησαν από προηγούμενες

δημοσιευμένες εργασίες Mologousi και Bakeas (2016)¹³⁹ μαζί με τη βοήθεια της βιβλιοθήκης NIST όπου επιλέχθηκαν οι ενώσεις με πάνω από 90% ταύτιση (match > 90%).

Στον επόμενο πίνακα παρουσιάζονται οι ενώσεις που ανιχνεύθηκαν μαζί με τους αντίστοιχους χρόνους ανάλυσης και τα κύρια ιόντα που χρησιμοποιήθηκαν για την ταυτοποίηση τους.

Πίνακας 18: Οι ενώσεις που ανιχνεύθηκαν με τους αντίστοιχους χρόνους ανάλυσης και τα κύρια ιόντα τους

Ένωση	Χρόνος ανάλυσης	Κύρια ιόντα
Λαουρικό οξύ	16,539	74, 87, 55
Μυριστικό οξύ	22,011	74, 87, 55
1,6 Ανυδρο-β-γλυκοπυρανόζη	22,230	204,73,217
Μαννιτόλη	28,449	73, 319, 147
Λινολεϊκό οξύ	31,366	67, 81, 55
Ολεϊκό οξύ	31,521	55, 69, 97

Η ποσοτικοποίηση των παραπάνω ενώσεων έγινε ως εξής:

Για την ανυδρο-β-γλυκοπυρανόζη και τη μανιτόλη χρησιμοποιήθηκαν οι αποκρίσεις της μεσοερυθριτόλης.

Για το λαουρικό και το μυριστικό οξύ χρησιμοποιήθηκαν οι αποκρίσεις του παλμιτικού οξέος.

Τέλος για το ολεϊκό και το λινολεϊκό οξύ χρησιμοποιήθηκαν οι αποκρίσεις του στεαρικού οξέος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

8.1 Γενικά

Η μέθοδος προσδιορισμού των πολικών οργανικών ενώσεων, του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα τόσο σε σωματίδια PM₁₀ όσο και σε PM_{2.5} εφαρμόστηκε σε 88 δείγματα. Από αυτά τα 44 αφορούσαν δείγματα σωματιδίων PM₁₀ και τα υπόλοιπα 44 αφορούσαν δείγματα σωματιδίων PM_{2.5}. Συλλέχθηκαν επίσης και 44 δείγματα αέριας φάσης για τις αντίστοιχες ημέρες δειγματοληψίας.

Για να εξεταστεί αν υπάρχει στατιστικά σημαντική διαφορά μεταξύ των συγκεντρώσεων κάθε αναλύτη στα PM₁₀ και στα PM_{2.5}, χρησιμοποιήθηκε η στατιστική δοκιμή Mann Whitney (για στάθμη εμπιστοσύνης 95%). Η συγκεκριμένη δοκιμή χρησιμοποιήθηκε αφού ελέγχθηκε με δοκιμή Kolmogorov-Smirnov και Shapiro-Wilk η κανονική ή μη κατανομή των αποτελεσμάτων. Οι τιμές p-value που βρέθηκαν κάτω από 0,05 υποδεικνύουν πως υπάρχει στατιστικώς σημαντική διαφορά μεταξύ των δειγμάτων. Αντίθετα στις περιπτώσεις που το p-value βρέθηκε μεγαλύτερο του 0,05 δεν υπάρχει στατιστικώς σημαντική διαφορά.

Η ένδειξη ND στους πίνακες σημαίνει ότι δεν ανιχνεύθηκε η αντίστοιχη προσδιοριζόμενη ένωση (not detected).

8.2 Συνολική παρουσίαση των αποτελεσμάτων

Στους παρακάτω πίνακες (Πίνακας 19, 20, 21, 22, 23) παρουσιάζονται τα μετεωρολογικά δεδομένα καθώς και οι συγκεντρώσεις των ενώσεων της αέριας φάσης, των σωματιδίων PM₁₀ και PM_{2.5} καθώς και οι συγκεντρώσεις του στοιχειακού (EC) και οργανικού άνθρακα (OC) αλλά και των πολικών οργανικών ενώσεων στα PM₁₀ και PM_{2.5}.

Πίνακας 19: Μετεωρολογικά δεδομένα

	ελάχιστο-μέγιστο	μέσος όρος
AT (Celcius)	7- 18	12
BP (mbar)	946- 962	956
RH (%)	52- 81	64
SR (W/m ²)	22- 153	108
WD		S/SW
WS (m/s)	1,3- 6,0	3,0

Πίνακας 20: Ελάχιστη, μέγιστη και μέση τιμή συγκέντρωσης των ανόργανων ρύπων της αέριας φάσης

Ενώσεις	ελάχιστο-μέγιστο	μέσος όρος
---------	------------------	------------

NO (μg/m³)	nd-0,205	0,054
NO₂	1,99-6,55	3,49
NO_x	1,94-6,87	3,58
SO₂	0,181-3,22	1,16
O₃	71,8-103	83,7
CO	112-196	154

Πίνακας 21: Ελάχιστη, μέγιστη και μέση τιμή συγκέντρωσης των οργανικών ρύπων της αέριας φάσης

	ελάχιστο	μέγιστο	διάμεσος
Βενζόλιο (μg/m³)	0,085	0,324	0,178
Τολουόλιο	0,016	0,202	0,074
M+P Ξυλόλια	ND	0,038	0,004
O-Ξυλόλιο	ND	0,020	0,005
Αιθυλοβενζόλιο	ND	0,014	ND
Ισο-Οκτάνιο (pptv)	ND	0,012	ND
η-Επτάνιο	ND	0,024	ND
η-Οκτάνιο	ND	0,006	ND
Εξάνιο	0,001	0,082	0,001
135 Τριμεθυλοβενζόλιο	ND	0,021	0,002
124 Τριμεθυλοβενζόλιο	ND	0,019	ND
2-Μεθυλοπεντάνιο	0,038	0,593	0,103
Αιθάνιο	0,968	3,30	1,33
Αιθένιο	0,626	4,20	0,991
Προπάνιο	0,293	1,47	0,517
Προπένιο	ND	0,200	ND
i-Βουτάνιο	0,190	1,24	0,277
η-Βουτένιο	0,331	0,910	0,441
t-Βουτένιο	nd	0,004	ND
1-Βουτένιο	0,007	0,197	0,103
Ισο-Βουτένιο	ND	0,036	ND
cis-2-Βουτένιο	ND	0,032	ND
i-Πεντάνιο	0,023	0,339	0,055
η-Πεντάνιο	0,029	0,093	0,057
Βουταδιένιο	ND	0,021	0,001

trans-2-Πεντένιο	ND	0,034	ND
1-Πεντένιο	0,006	0,437	0,113
Ισοπρένιο	0,009	0,195	0,042
2-Μεθυλοπεντάνιο	ND	0,509	0,011
η-Εξάνιο	0,046	1,17	0,120

Στις περιπτώσεις που η συγκέντρωση του αναλύτη είναι κάτω από τα όρια ανίχνευσης, χρησιμοποιείται η τιμή του $LOD/\sqrt{2}$.

Πίνακας 22: Ελάχιστη, μέγιστη και μέση (διάμεση) τιμή συγκέντρωσης PM_{2.5}, EC, OC, TC, OC_{sec} και των προσδιοριζόμενων οργανικών ενώσεων.

	ελάχιστο	μέγιστο	διάμεσος
PM_{2.5} (μg/m³)	2,00	71,0	7,36
EC	0,0576	0,820	0,192
OC	0,379	2,88	1,02
TC	0,438	3,65	1,12
OC(sec)*	0,0960	1,83	0,634
Ηλεκτρικό οξύ (ng/m³)	0,299	22,8	8,14
Γλουταρικό οξύ	0,531	12,8	3,27
Αδιπικό οξύ	0,423	12,6	3,19
Μηλικό οξύ	6,27	27,9	9,65
Πιμελικό οξύ	0,197	3,94	0,984
Πινικό οξύ	4,93	14,1	9,21
Σουμπερικό οξύ	1,07	14,9	2,35
Φθαλικό οξύ	0,244	12,8	6,23
Cis-Πινονικό οξύ	0,856	4,77	2,67
Ισοφθαλικό οξύ	0,219	2,59	1,61
Αζελαϊκό οξύ	0,743	14,3	5,16
2-Μεθυλερυθρίτολη	4,05	10,7	6,07
Σεβακικό οξύ	0,190	10,5	3,51
Τριμελλιτικό οξύ	0,353	11,9	4,89
Παλμιτικό οξύ	0,489	64,5	16,6
Μαργαρικό οξύ	0,400	9,85	2,37
Στεαρικό οξύ	1,37	58,3	14,6
1,6-Ανυδρο-β-γλυκοπυρανόζη	1,00	30,8	6,83

Λινολεϊκό	3,62	53,5	10,2
Ολεϊκό	2,47	62,7	12,4
Λαουρικό	2,52	41,6	12,8
Μυριστικό	1,60	38,7	10,1
Μαννιτόλη	0,21	2,15	0,928

Πίνακας 23: Ελάχιστη, μέγιστη και μέση (διάμεση) τιμή συγκέντρωσης PM₁₀ EC, OC, TC, OCsec και των προσδιοριζόμενων οργανικών ενώσεων.

	ελάχιστο	μέγιστο	διάμεσος
PM ₁₀ (μg/m ³)	5,27	269	13,1
EC	0,0315	1,42	0,192
OC	0,430	9,06	1,07
TC	0,480	10,5	1,24
OC(sec)*	0,108	4,39	0,353
Ηλεκτρικό οξύ (ng/m ³)	1,03	13,3	5,53
Γλουταρικό οξύ	0,255	2,99	1,04
Αδιπικό οξύ	0,149	9,54	2,31
Μηλικό οξ	2,24	8,62	3,94
Πιμελικό οξύ	0,149	2,76	0,400
Πινικό οξύ	1,60	10,1	4,10
Σουμπερικό	0,0861	9,39	1,32
Φθαλικό οξύ	0,181	8,41	3,52
Cis-Πινονικό οξύ	0,0861	5,29	1,94
Ισοφθαλικό οξύ	0,0861	1,36	0,986
Αζελαϊκό οξύ	0,530	13,1	3,98
2-Μεθυλερυθριτόλη	1,92	4,10	2,22
Σεβακικό οξύ	0,551	10,3	2,38
Τριμελλιτικό οξύ	0,0861	5,10	1,55
Παλμιτικό οξύ	0,0344	16,15	5,47
Μαργαρικό οξύ	0,574	4,09	0,937
Στεαρικό οξύ	0,0344	17,3	4,08
1,6-Ανυδρο-β-γλυκοπυρανόζη	0,536	34,0	3,98
Λινολεϊκό	0,155	5,38	0,786
Ολεϊκό	0,217	5,86	1,23
Λαουρικό	0,178	16,3	0,954

Μυριστικό	0,224	10,7	0,749
Μαννιτόλη	1,10	6,94	2,06

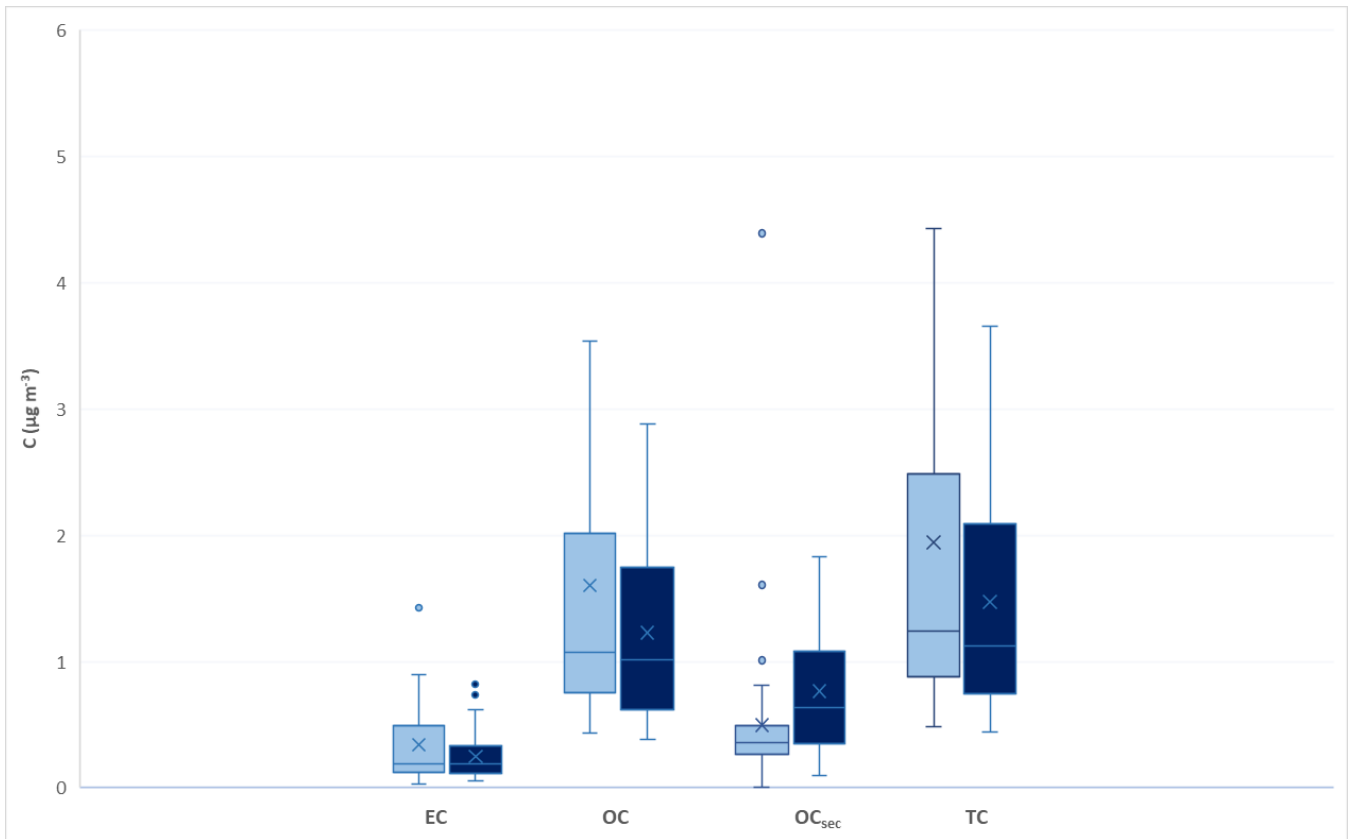
*Ο προσδιορισμός του OCsec πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την εξίσωση που προτάθηκε από τους Castro et al. (1999): $OC_{sec} = OC - [(OC/EC) \min \times EC]$.¹³⁸

Πίνακας 24: Τιμές p-value για CPM, EC, OC, OCsec, και για τις πολικές οργανικές ενώσεις. Για την εξαγωγή των p-value χρησιμοποιήθηκε το Mann Whitney test

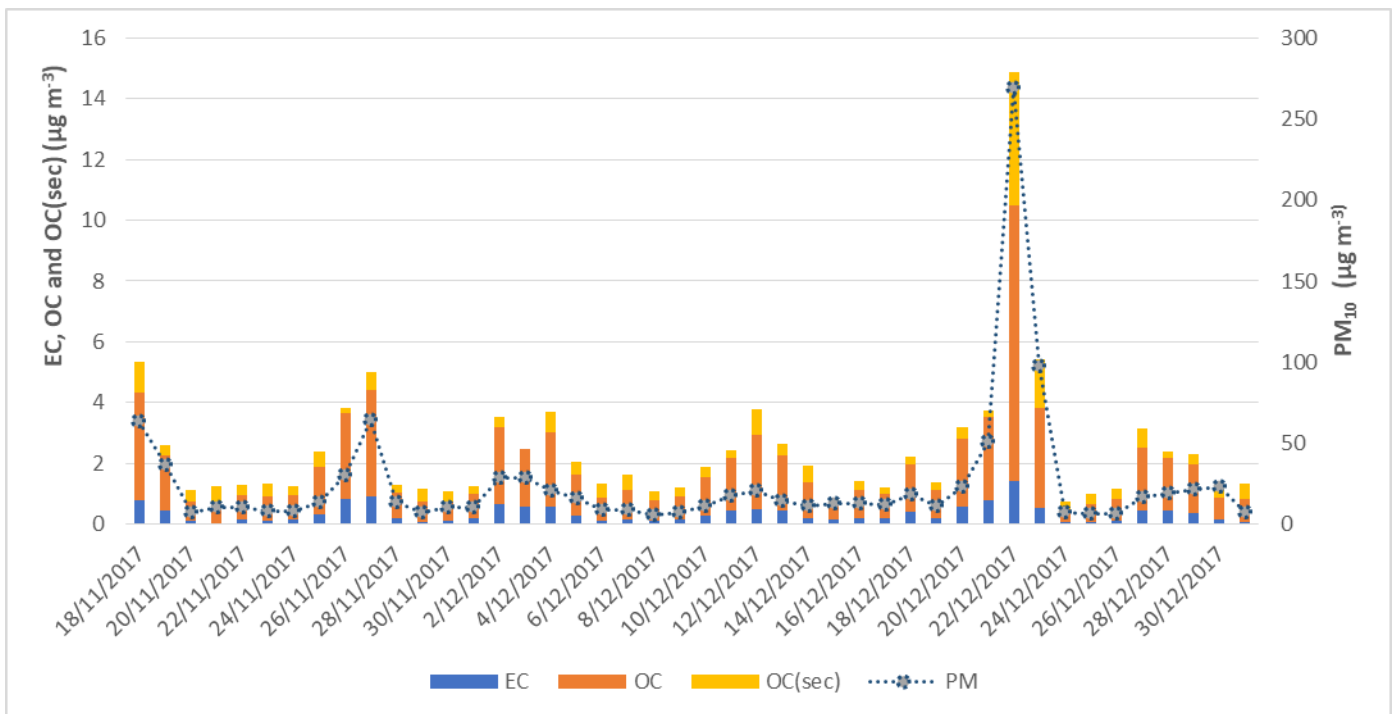
Σύγκριση αναλυτών σε PM ₁₀ - PM _{2.5}	p-value
CPM (μg/m ³)	0,001
EC	0,363
OC	0,182
OC(sec)*	0,004
Ηλεκτρικό οξύ (ng/m ³)	0,008
Γλουταρικό οξύ	0,000
Αδιπικό οξύ	0,087
Μηλικό οξύ	0,000
Πιμελικό οξύ	0,000
Πινικό οξύ	0,000
Σουμπερικό οξύ	0,000
Φθαλικό οξύ	0,000
Cis-Πινονικό οξύ	0,053
Ισοφθαλικό οξύ	0,008
Αζελαϊκό οξύ	0,135
2-Μεθυλερυθριτόλη	0,000
Σεβακικό οξύ	0,057
Τριμελλιτικό οξύ	0,000
Παλμιτικό οξύ	0,000
Μαργαρικό οξύ	0,000
Στεαρικό οξύ	0,000

8.3 Συσχέτιση αποτελεσμάτων EC, OC, OCsec και TC.

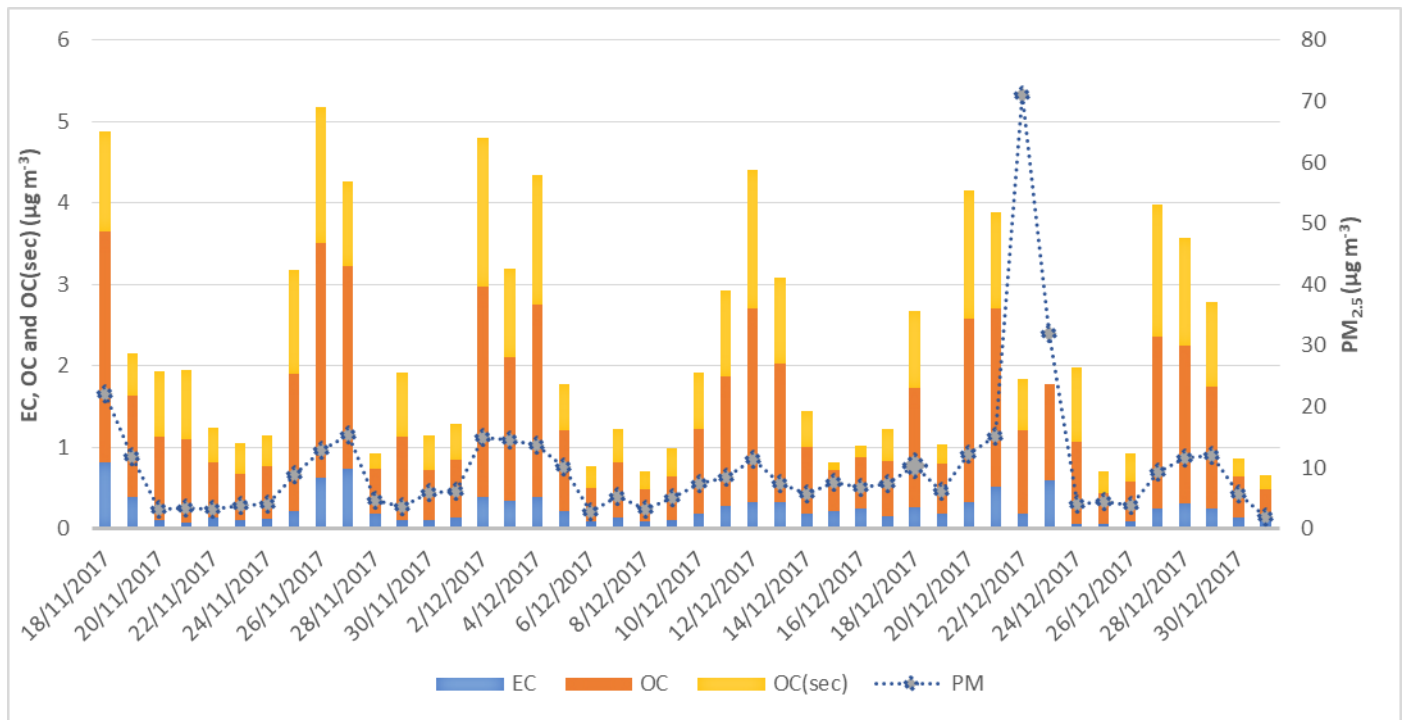
Στο παρακάτω σχήμα 32 παρουσιάζονται τα θηκογράμματα (boxplot) που αφορούν τα EC, OC, OCsec, TC (Total Carbon= EC+ OC) τόσο στα PM₁₀ όσο και στα PM_{2.5}, ενώ στα σχήματα 33,34 παρουσιάζεται η ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσης των EC, OC, OCsec, PM₁₀ και PM_{2.5}.



Σχήμα 32: Θηκογράμματα EC, OC, OC_{sec}, TC για τα PM₁₀ και τα PM_{2.5} (□ PM₁₀, ■ PM_{2.5}).



Σχήμα 33: Ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσης των EC, OC, OC_{sec} και των PM₁₀.

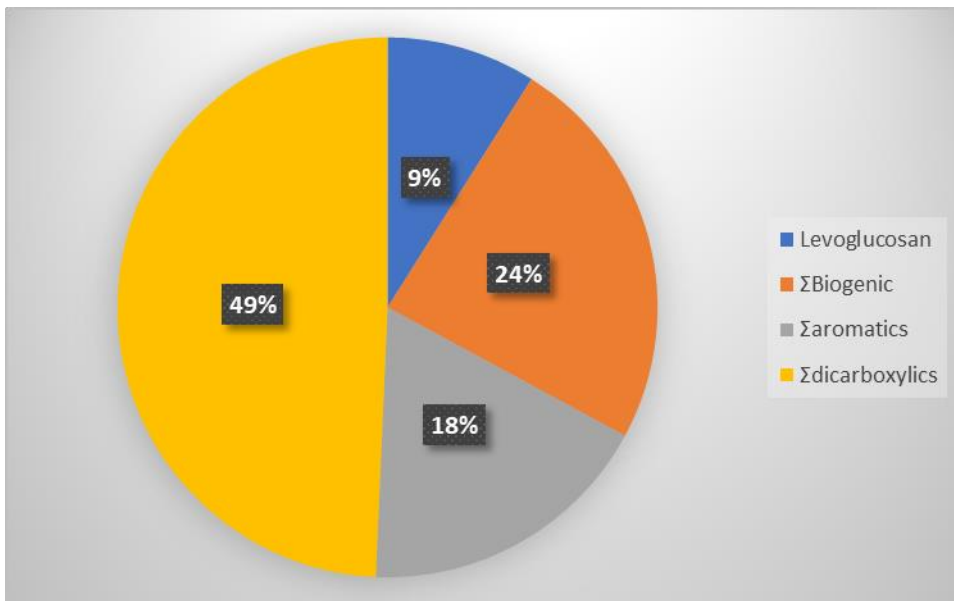


Σχήμα 34: Ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσης των EC, OC, OCsec και των PM_{2.5}.

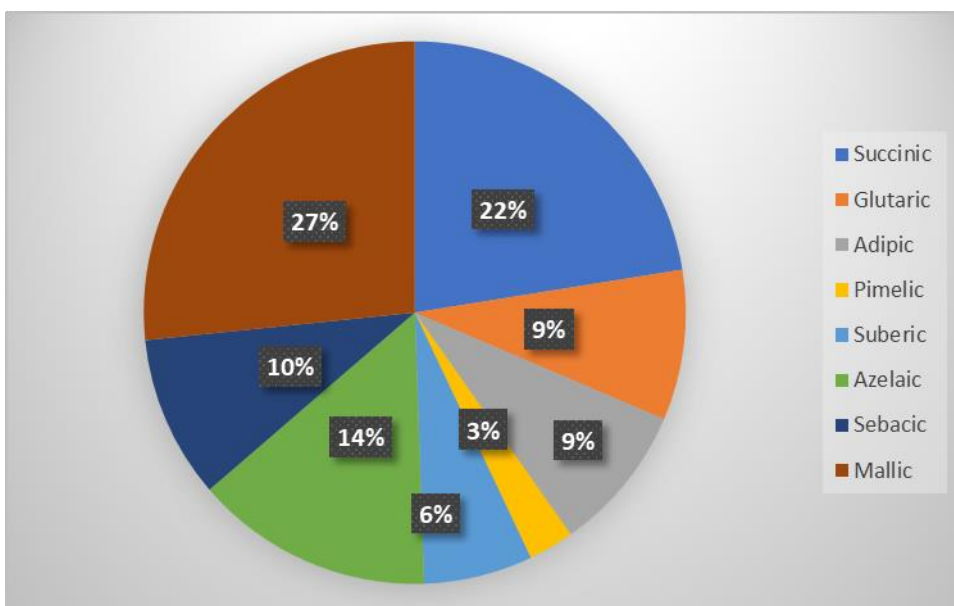
Από τα παραπάνω παρατηρούμε πως αν και το EC και OC είναι σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στα PM₁₀ το OCsec εμφανίζει σημαντικά υψηλότερες τιμές στα PM_{2.5} ($p=0,004$) υποδεικνύοντας τη συσσώρευση των δευτερογενών ενώσεων σε σωματίδια μικρότερης διαμέτρου. Ακόμα, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση των PM₁₀ και PM_{2.5} μεταβάλλεται με τον ίδιο ρυθμό, όπως ήταν αναμενόμενο, το ίδιο όμως δεν συμβαίνει στις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του OC (και κατ'επέκταση του OCsec). Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το επεισόδιο σκόνης που συνέβη στις 22/12/2017, όπου παρατηρήθηκε μεγάλη αύξηση στη συγκέντρωση των PM₁₀-PM_{2.5}, ενώ αντίστοιχη αύξηση παρατηρήθηκε στο OC μόνο για τα σωματίδια PM₁₀.

8.4 Ποσοστιαίες διακυμάνσεις οργανικών ενώσεων

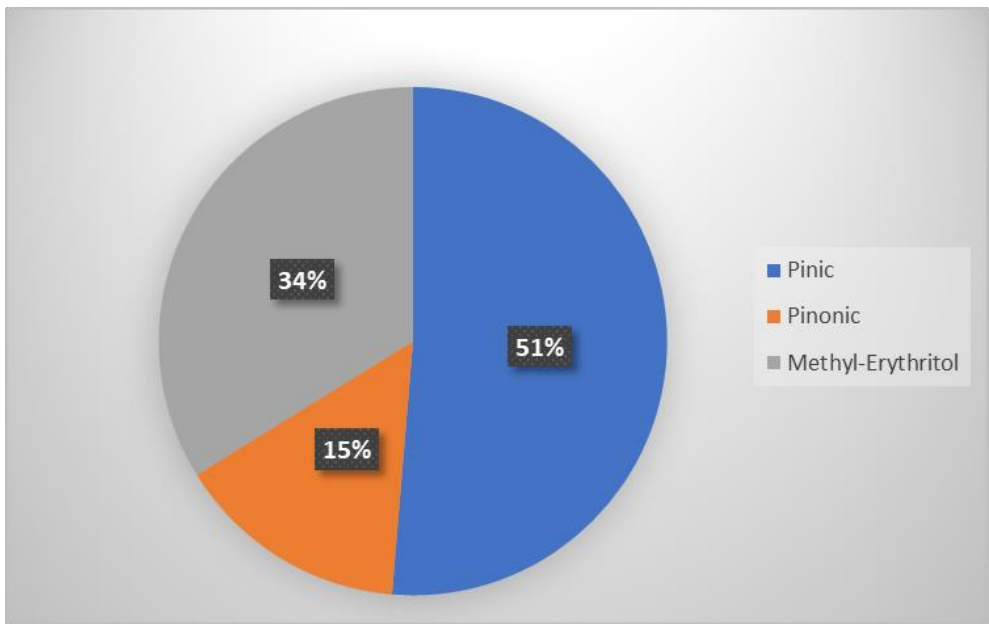
Στα παρακάτω σχήματα (Σχήμα 35-42) παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες διακυμάνσεις για τις προσδιοριζόμενες ενώσεις. Τα σχήματα αφορούν τις δευτερογενείς οργανικές ενώσεις συνολικά τόσο σε PM₁₀ όσο και σε PM_{2.5}, ενώ στη συνέχεια κατηγοριοποιούνται με βάση τη δομή/προέλευση τους.



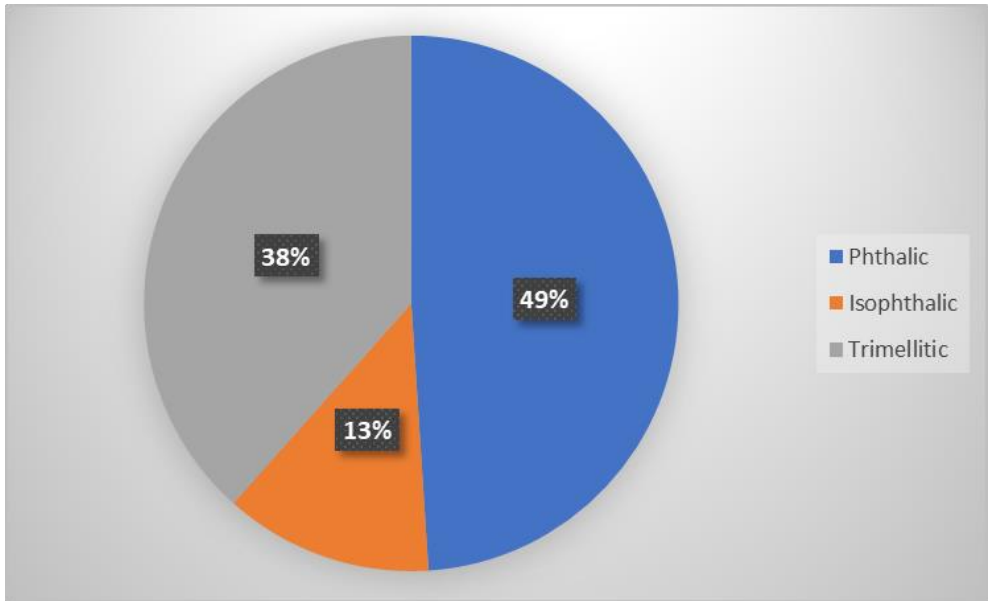
Σχήμα 35: Ποσοστιαία διακύμανση συγκέντρωσης δευτερογενών οργανικών ενώσεων στα PM_{2.5}.



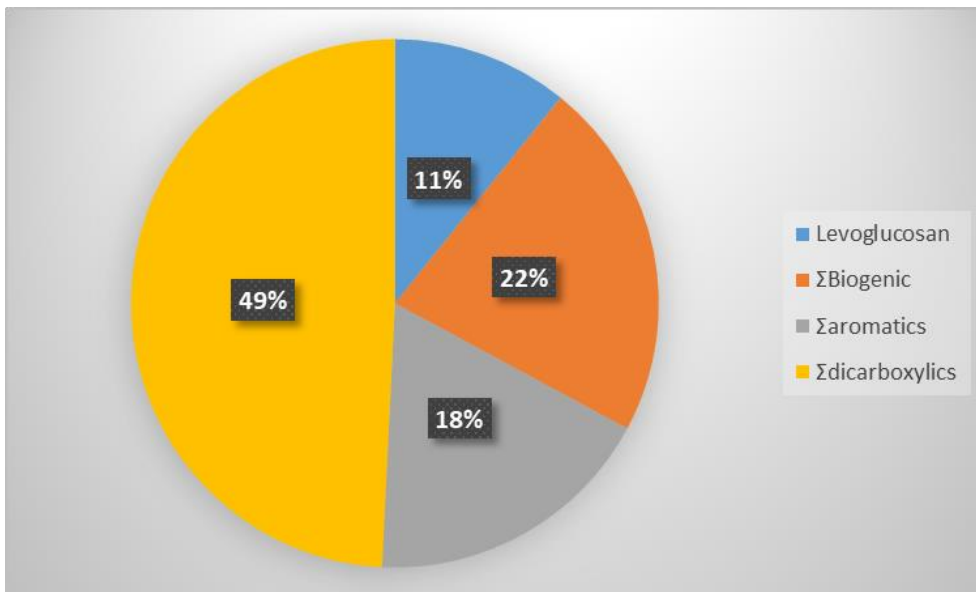
Σχήμα 36: Ποσοστιαία διακύμανση συγκέντρωσης δικαρβοξυλικών οξέων στα PM_{2.5}.



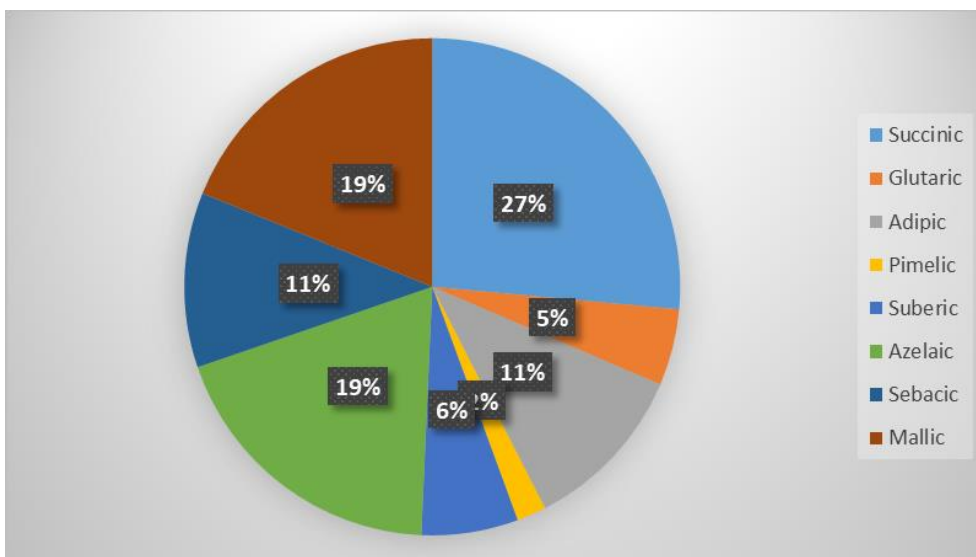
Σχήμα 37: Ποσοστιαία διακύμανση συγκέντρωσης δευτερογενών βιογενών οργανικών ενώσεων στα $PM_{2.5}$.



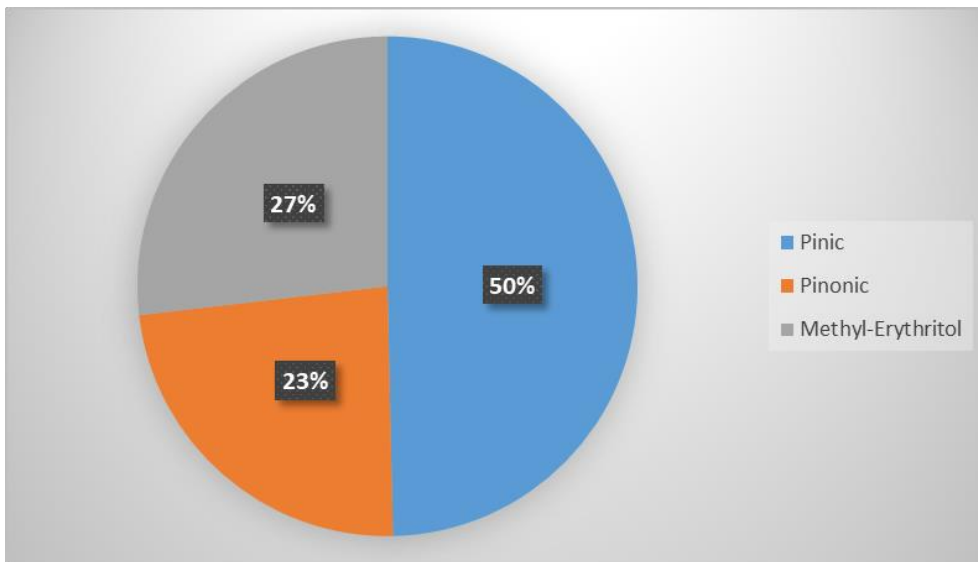
Σχήμα 38: Ποσοστιαία διακύμανση συγκέντρωσης δευτερογενών αρωματικών οργανικών ενώσεων στα $PM_{2.5}$.



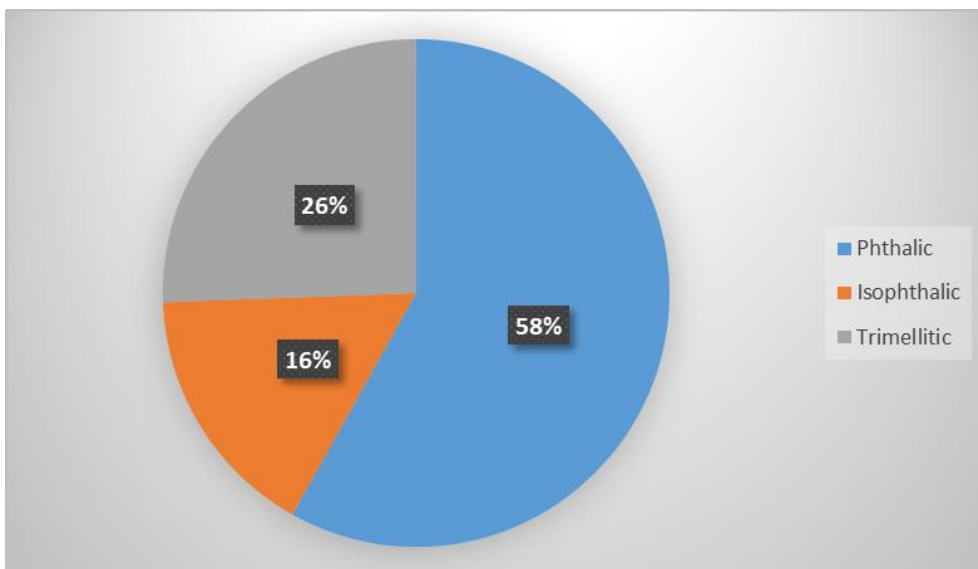
Σχήμα 39: Ποσοστιαία διακύμανση συγκέντρωσης δευτερογενών οργανικών ενώσεων στα PM₁₀.



Σχήμα 40: Ποσοστιαία διακύμανση συγκέντρωσης δικαρβοξυλικών οξέων στα PM₁₀.



Σχήμα 41: Ποσοστιαία διακύμανση συγκέντρωσης δευτερογενών βιογενών οργανικών ενώσεων στα PM_{10} .



Σχήμα 42: Ποσοστιαία διακύμανση συγκέντρωσης δευτερογενών αρωματικών οργανικών ενώσεων στα PM_{10} .

Από τα παραπάνω σχήματα παρατηρείται σε γενικές γραμμές παρόμοια διακύμανση των προσδιοριζόμενων ενώσεων στα PM_{10} και $PM_{2.5}$. Διαφορές παρατηρούνται στα μικρού μοριακού βάρους δικαρβοξυλικά οξέα όπου στα PM_{10} βρίσκεται σε αφθονία το ηλεκτρικό οξύ (27%) ενώ στα $PM_{2.5}$ μεγαλύτερη αφθονία παρατηρείται στο μηλικό οξύ (27% $PM_{2.5}$ – 19% PM_{10}), που πιθανώς να οφείλεται σε διαφορετικές πηγές των πρωτογενών ενώσεων από τις οποίες προέρχονται. Σχετικά με τις δευτερογενείς βιογενείς ενώσεις, παρατηρείται, όπως ήταν αναμενόμενο, μεγαλύτερη αφθονία της 2-μεθυλοερυθριτόλης στα σωματίδια $PM_{2.5}$. Αντίστοιχη αύξηση παρατηρείται στην αρωματική ένωση τριμελλιτικό οξύ. Τέλος, σχετικά με την 1,6-Ανυδρο-β-

γλυκοπυρανόζη αν και στα $PM_{2.5}$ παρατηρούνται μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από ότι στα PM_{10} , η αφθονία της παρουσιάζεται μεγαλύτερη στα PM_{10} από ότι στα $PM_{2.5}$.

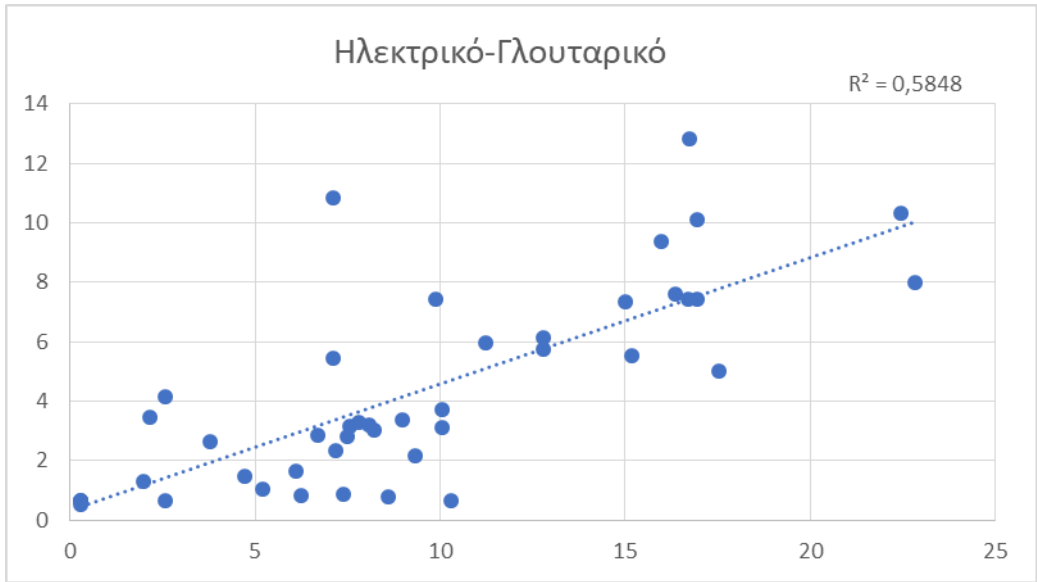
8.5 Συσχέτιση αποτελεσμάτων

Στο παρόν κεφάλαιο μελετήθηκε η διασπορά των τιμών για επιλεγμένες ενώσεις στα δείγματα PM_{10} και $PM_{2.5}$.

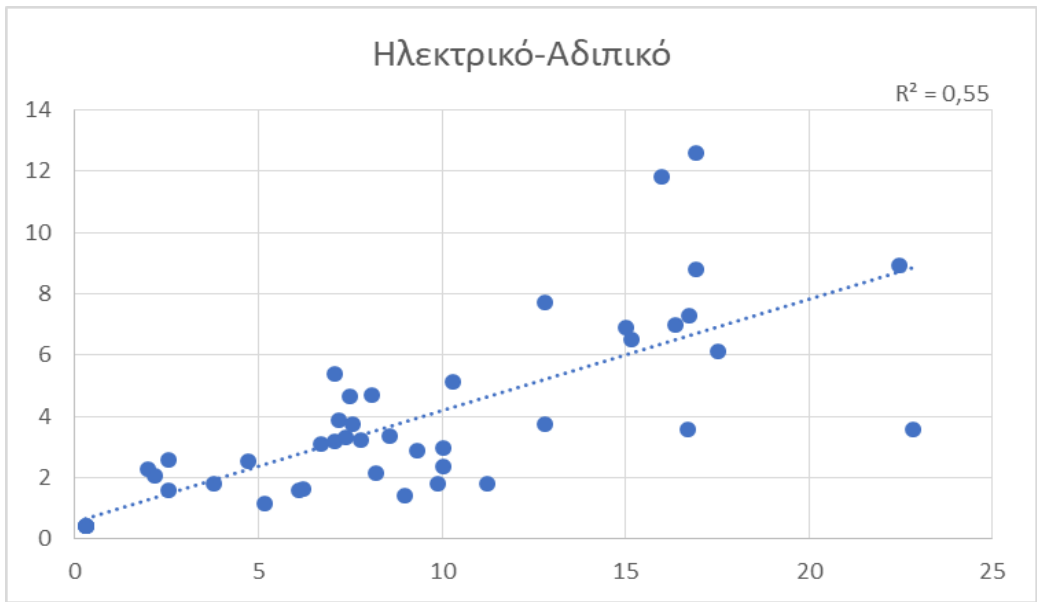
Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε στα $PM_{2.5}$ και PM_{10} συσχέτιση των δικαρβοξυλικών οξέων μικρού μοριακού βάρους (ηλεκτρικό, γλουταρικό, αδιπικό) με τα αρωματικά οξέα (φθαλικό, ισοφθαλικό) (Πίνακας 30,31 , Παράρτημα) (Σχήματα 43, 44, 46, 53), γεγονός που υποδεικνύει την ανθρωπογενή προέλευση των παραπάνω ενώσεων.

Σχετικά με τα προϊόντα μετασχηματισμού των τερπενοειδών παρατηρήθηκε ισχυρή συσχέτιση μεταξύ του πινικού και πινονικού οξέος όπως αναμενόταν τόσο για τα PM_{10} όσο και για τα $PM_{2.5}$ (Πίνακας 30, 31) (Σχήματα 45, 52). Στα $PM_{2.5}$ παρατηρήθηκε επιπλέον συσχέτιση του αθροίσματος των προϊόντων μετασχηματισμού των τερπενίων με το μηλικό οξύ (Σχήμα 47) ενώ παρόμοια συσχέτιση δεν παρατηρήθηκε στα PM_{10} (Σχήμα 54). Έτσι, η ύπαρξη του μηλικού οξέος στα $PM_{2.5}$ πιθανώς να οφείλεται και στην οξειδωση των τερπενίων. Στα PM_{10} φαίνεται το μηλικό οξύ να συσχετίζεται περισσότερο με το ηλεκτρικό οξύ υποδηλώνοντας είτε κοινή πηγή των δύο αυτών ενώσεων είτε δημιουργία του μηλικού οξέος από περαιτέρω οξειδωση του ηλεκτρικού (Σχήμα 51). Ενδιαφέρουσα συσχέτιση παρατηρήθηκε μεταξύ του ισοπρενίου και της 2-μεθυλερυθριτόλης της επόμενης μέρας, τόσο στα PM_{10} όσο και στα $PM_{2.5}$, γεγονός που, ενδεχομένως να προκύπτει συμπέρασμα για την ταχύτητα της αντίδρασης (Σχήματα 50, 56).

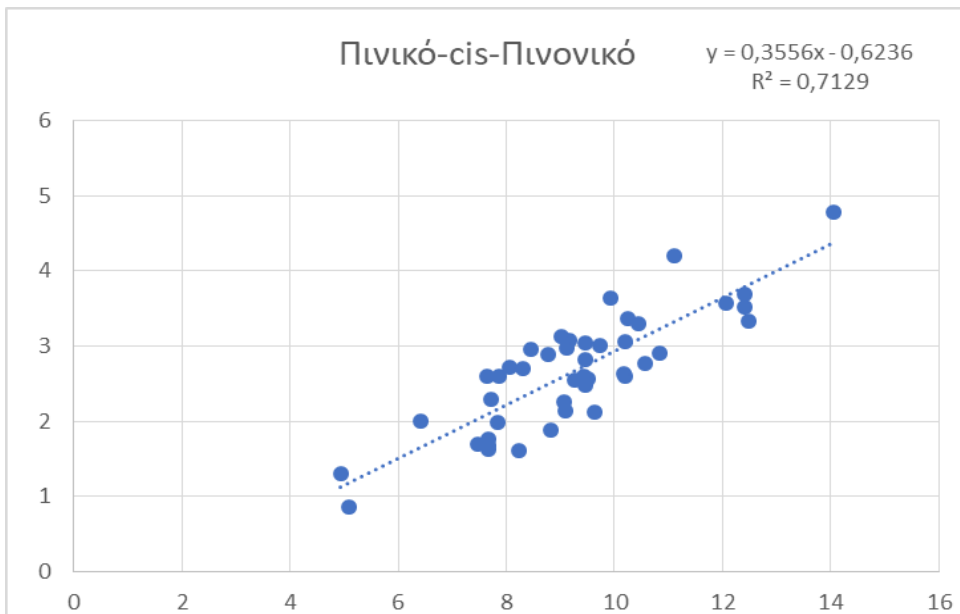
Επίσης στα σχήματα (49, 55) παρουσιάζεται η συσχέτιση του (σουβερικού, αζελαϊκού και σεβακικού οξέος) με το άθροισμα των ακόρεστων λιπαρών οξέων (ολεϊκό και λινολεϊκό). Στα PM_{10} παρατηρείται ισχυρή συσχέτιση και των τριών παραπάνω δικαρβοξυλικών οξέων με το άθροισμα των ακόρεστων μονοκαρβοξυλικών οξέων ενισχύοντας την επικρατούσα θεωρία για παραγωγή των παραπάνω δικαρβοξυλικών οξέων από τη διάσπαση των ακόρεστων μονοκαρβοξυλικών οξέων.¹⁴⁰ Στα $PM_{2.5}$ παρατηρήθηκε ισχυρή συσχέτιση μόνο για το σουβερικό και σεβακικό οξύ με το άθροισμα του λινολεϊκού και ολεϊκού οξέος ενώ το αζελαϊκό οξύ φαίνεται να συσχετίζεται εντονότερα με την 1,6 Άνυδρο-β-γλυκοπυρανόζη (Σχήμα 48) με πιθανή συνέπεια να προέρχεται από την καύση βιομάζας).



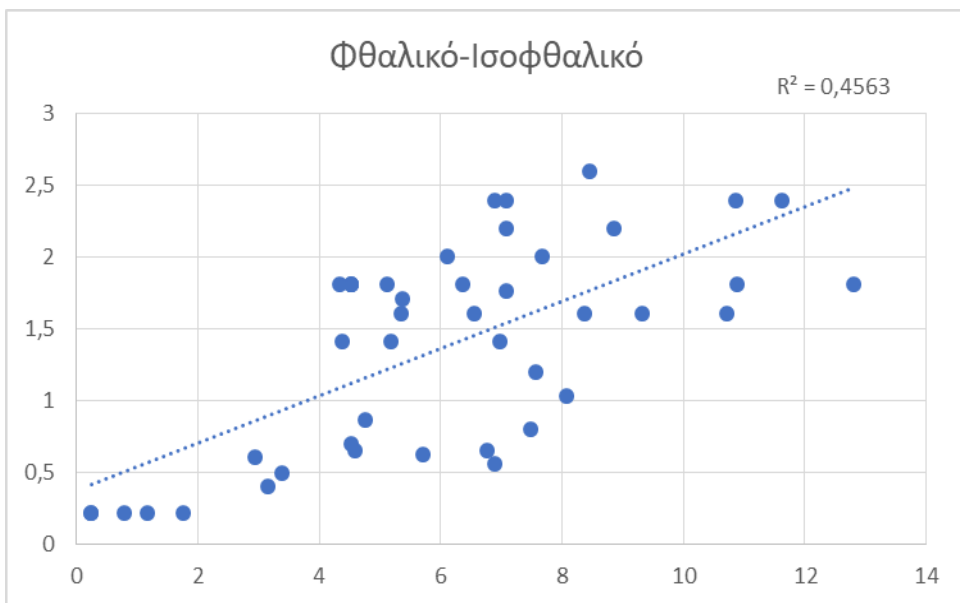
Σχήμα 43: Γράφημα διασποράς Ηλεκτρικού-Γλουταρικού οξέος για τα PM_{2.5}.



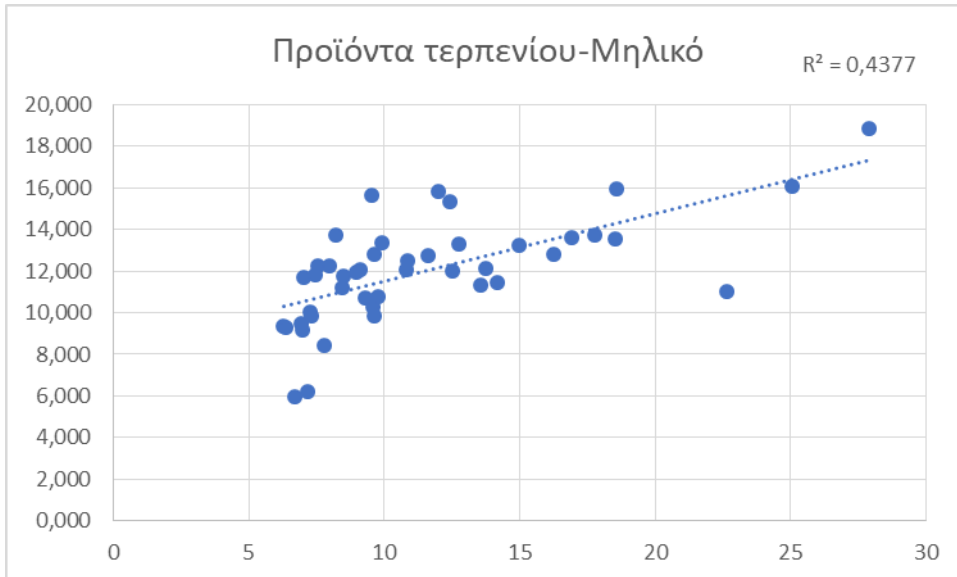
Σχήμα 44: Γράφημα διασποράς Ηλεκτρικού-Αδιπικού οξέος για τα PM_{2.5}.



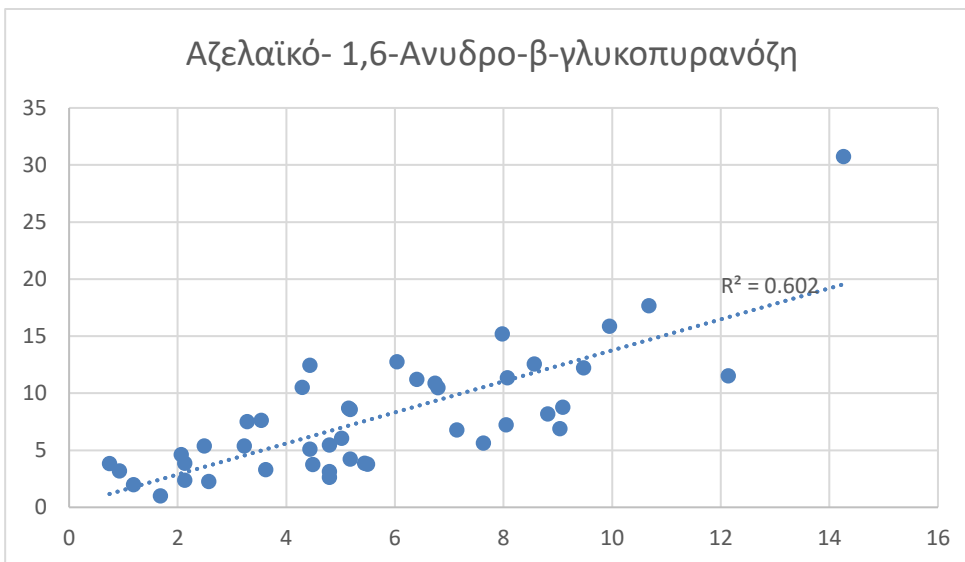
Σχήμα 45: Γράφημα διασποράς Πινικού- cis-Πινονικού οξέος για τα $PM_{2.5}$.



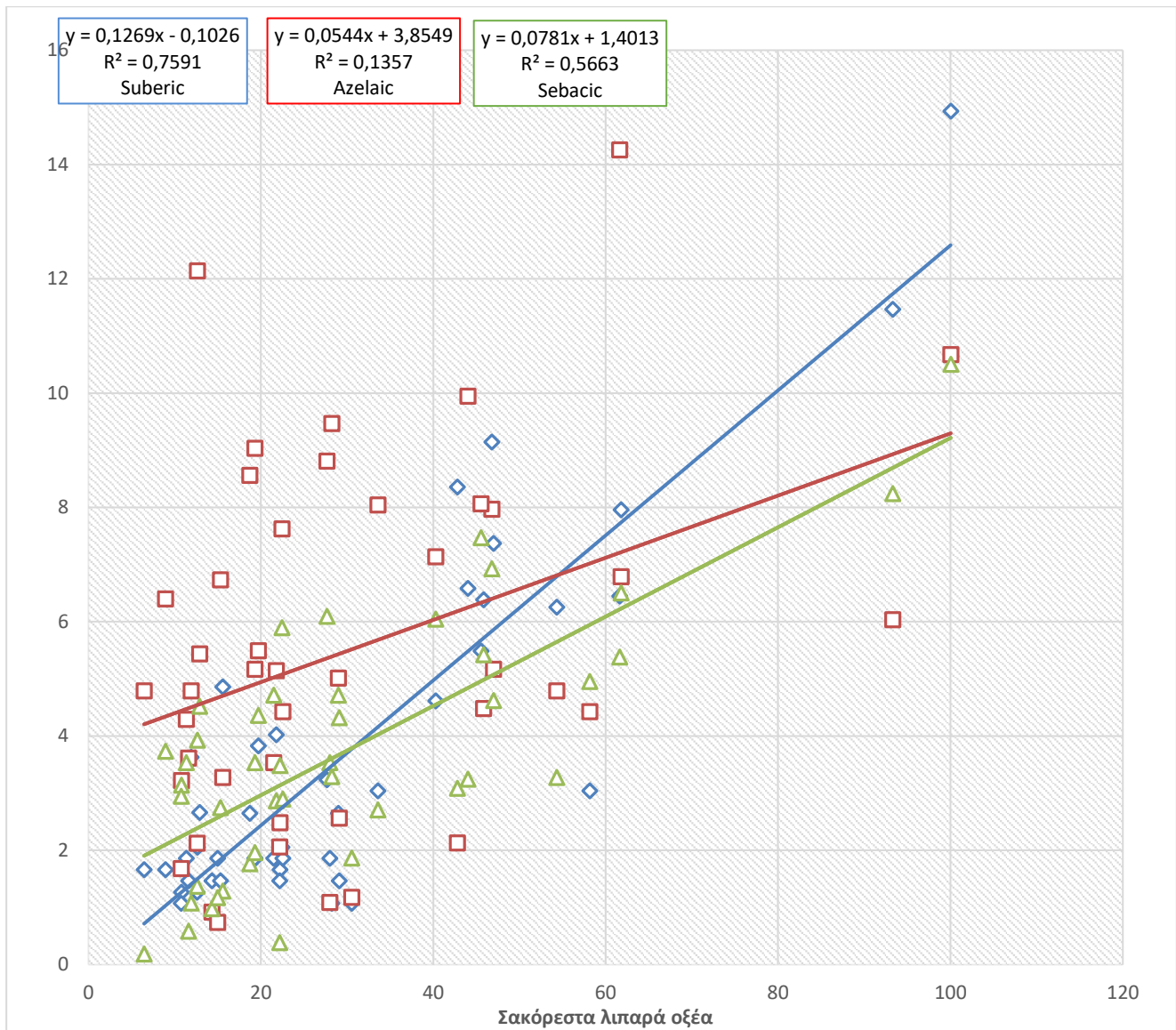
Σχήμα 46: Γράφημα διασποράς Φθαλικού-Ισοφθαλικού οξέος για τα $PM_{2.5}$.



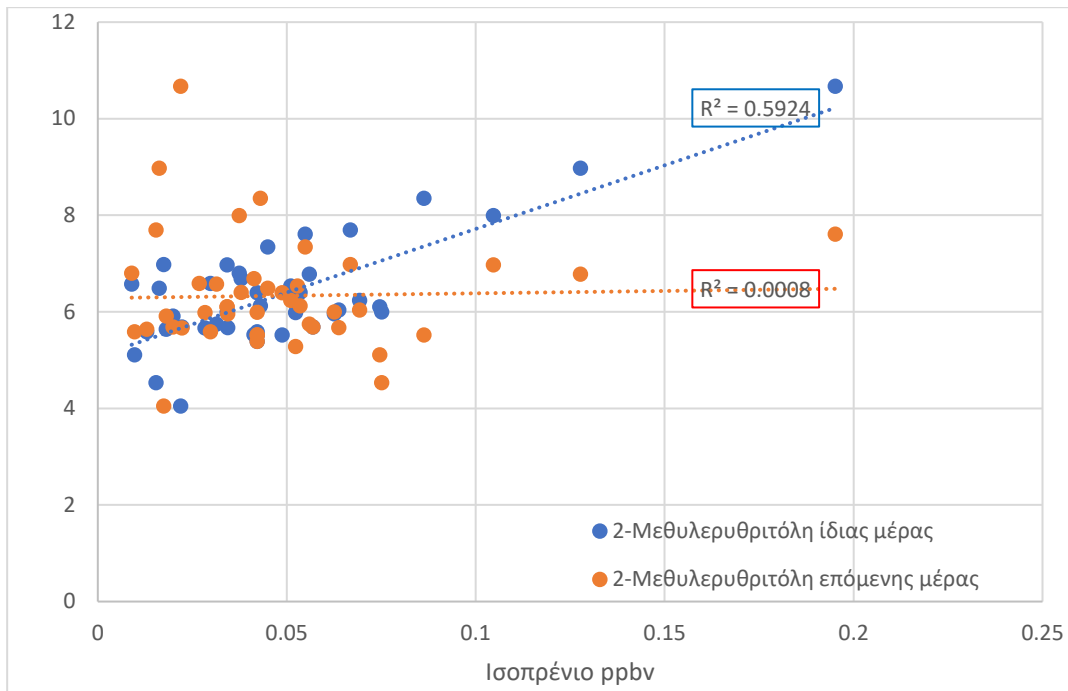
Σχήμα 47: Γράφημα διασποράς προϊόντων τερπενίου με το μηλικό οξύ για τα $PM_{2.5}$.



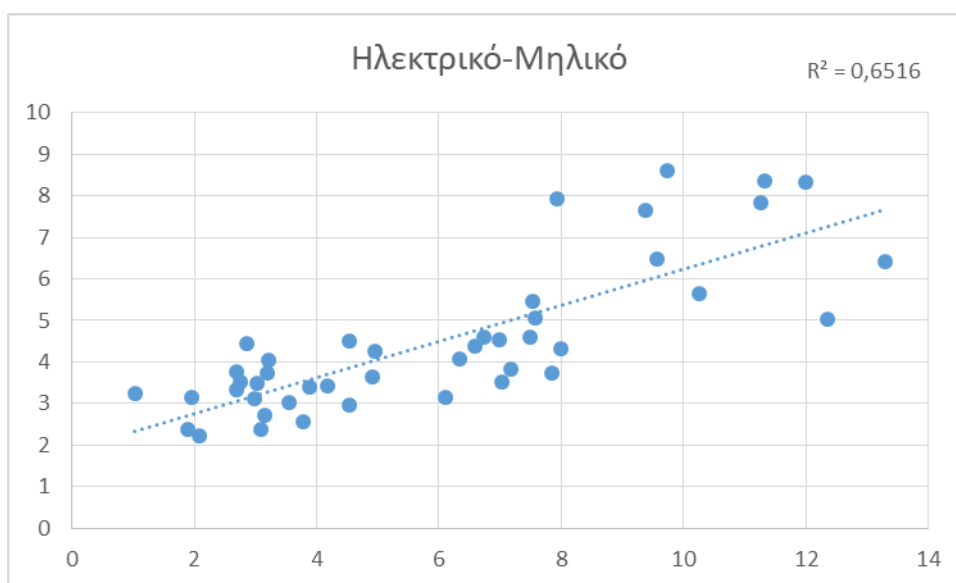
Σχήμα 48: Γράφημα διασποράς Αζελαϊκού οξέος- 1,6-Ανυδρο-β-γλυκοκυρανόζης για τα $PM_{2.5}$.



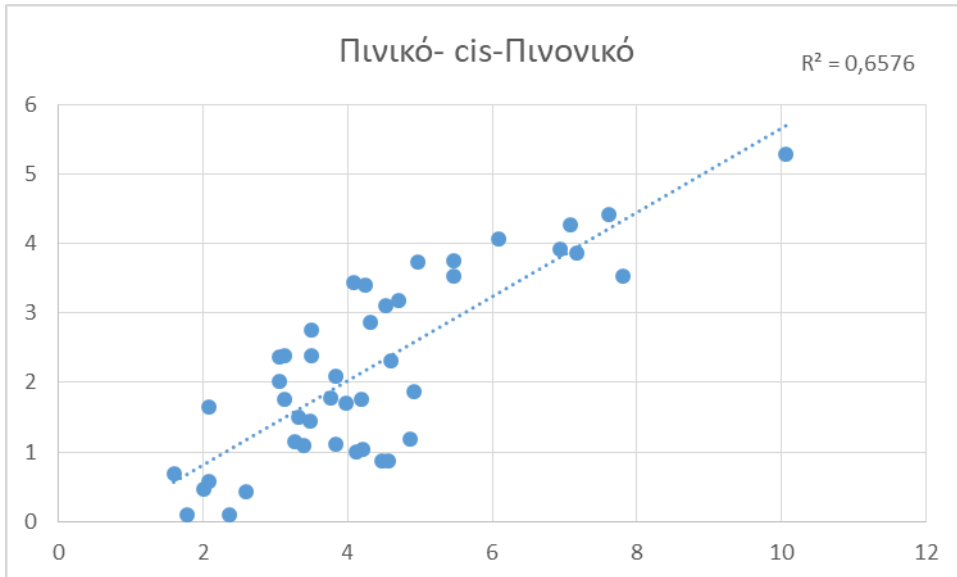
Σχήμα 49: Γράφημα διασποράς αθροίσματος ακόρεστων λιπαρών οξέων με τα (Σουβερικό, Αζελαϊκό, Σεβακικό οξέα) για τα PM_{2.5}.



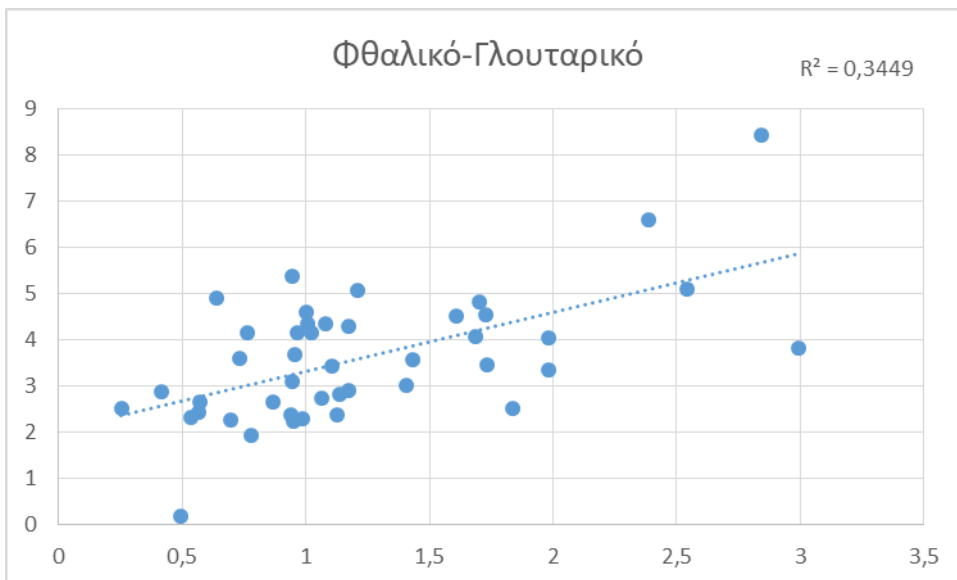
Σχήμα 50: Γράφημα διασποράς Ισοπρενίου με 2-Μεθυλερυθριτόλη (ίδιας και επόμενης μέρας) για τα PM_{2.5}.



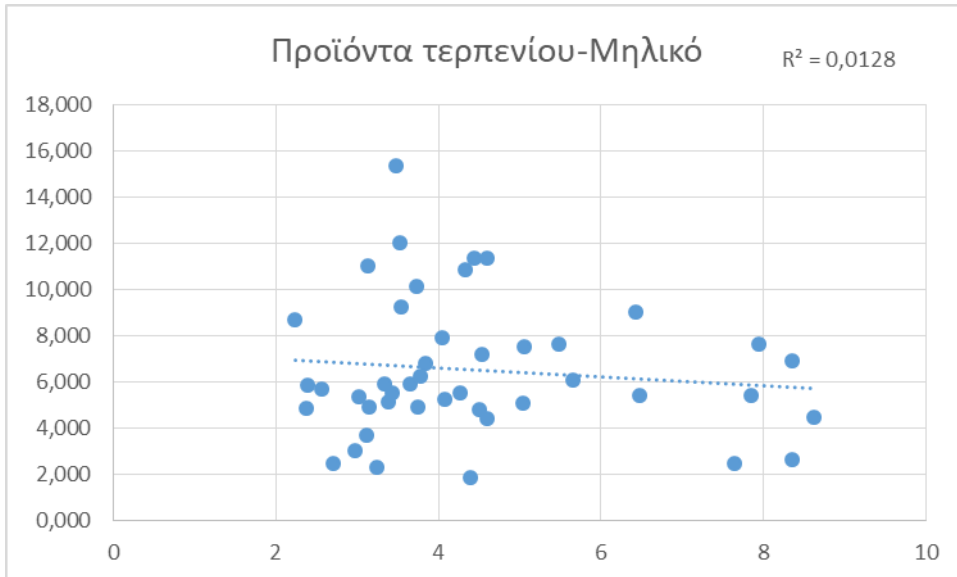
Σχήμα 51: Γράφημα διασποράς Ηλεκτρικού-Μηλικού οξέος για τα PM₁₀.



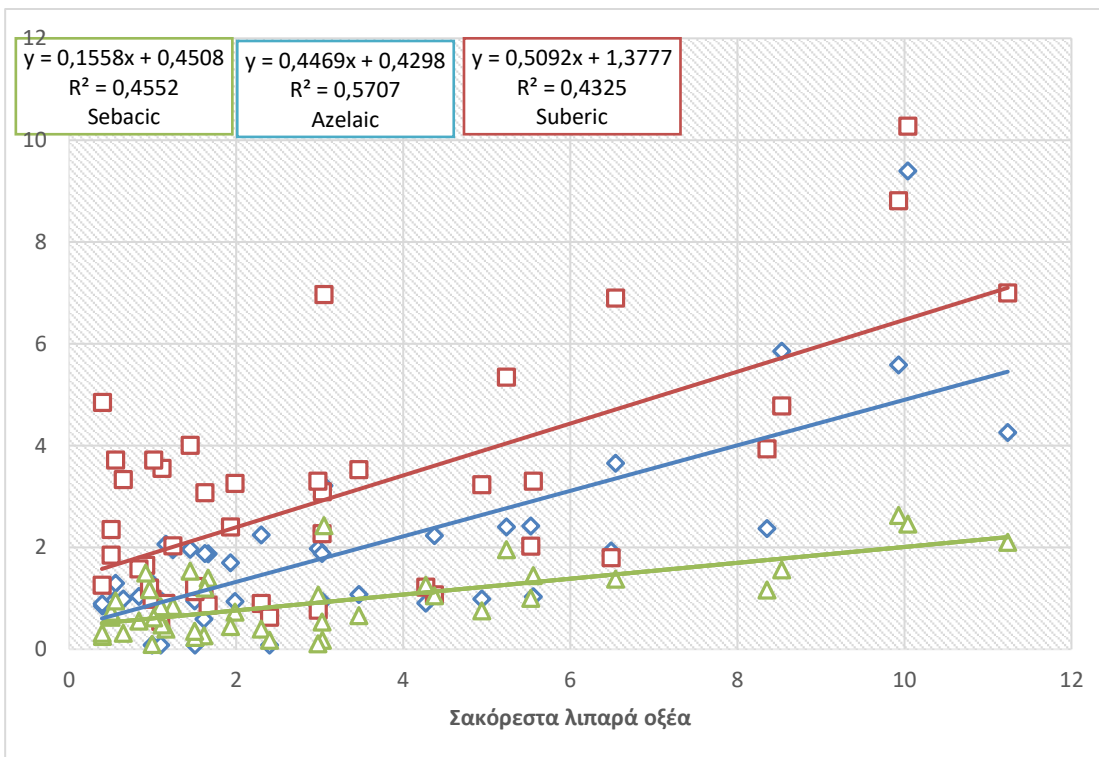
Σχήμα 52: Γράφημα διασποράς Πινικού- cis-Πινονικού οξέος για τα PM_{10} .



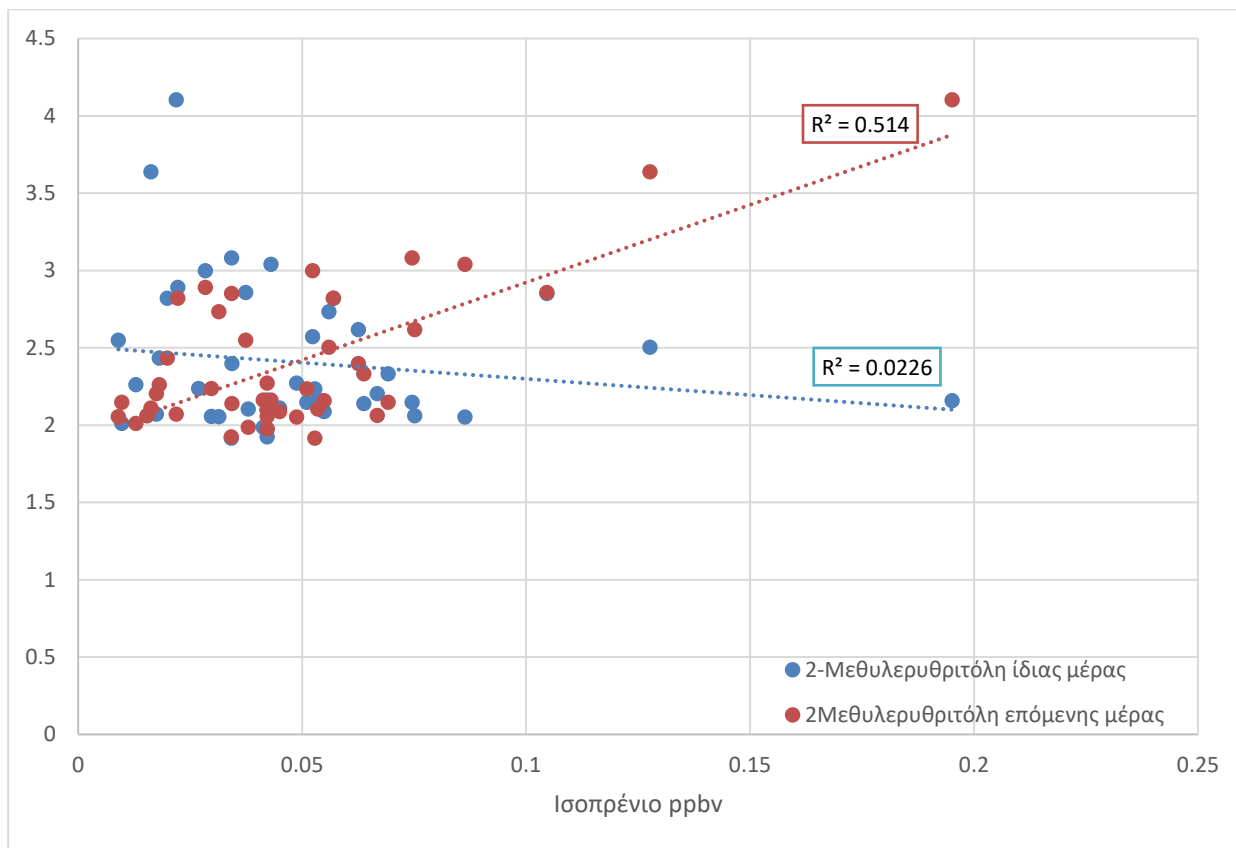
Σχήμα 53: Γράφημα διασποράς Φθαλικού-Γλουταρικού οξέος για τα PM_{10} .



Σχήμα 54: Γράφημα διασποράς προϊόντων τερπενίου με το μηλικό οξύ για τα PM_{10} .



Σχήμα 55: Γράφημα διασποράς αθροίσματος ακόρεστων λιπαρών οξέων με τα (Σουβερικό, Αζελαϊκό, Σεβακικό οξέα) για τα PM_{10}



Σχήμα 56: Γράφημα διασποράς Ισοπρενίου με 2-Μεθυλερυθριτόλη (ίδιας και επόμενης μέρας) για τα PM_{10} .

8.6 Μελέτη μοριακών διαγνωστικών λόγων.

Η διερεύνηση των πιθανών ανθρωπογενών ή βιογενών πηγών οργανικού αερολύματος μπορεί να επιτευχθεί υπολογίζοντας τους λόγους του φθαλικού οξέος (Ph) και του αδιπικού (C6) οξέος προς το αζελαϊκό οξύ(C9).¹⁴¹

Γενικά, χαμηλές τιμές των παραπάνω λόγων δείχνουν ότι τα αερολύματα επηρεάζονται από βιογενείς πηγές, ενώ οι υψηλές τιμές δείχνουν επιρροή από ανθρωπογενείς εκπομπές.

Στην παρούσα εργασία, ο λόγος Ph/C9 κυμαίνεται από 0.03 έως 9.29 (μέση τιμή 1.26 ± 1.61) για τα $PM_{2.5}$, ενώ για τα PM_{10} από 0.11 έως 9.07 (μέση τιμή 0.84 ± 1.53).

Αντίστοιχα, η τιμή του λόγου C6/C9 κυμαίνεται από 0.04 έως 2.84 (μέση τιμή 0.73 ± 0.66) για τα $PM_{2.5}$, ενώ για τα PM_{10} ο ίδιος λόγος κυμαίνεται από 0.02 έως 4.86 (μέση τιμή 0.67 ± 1.23).

Όπως φαίνεται, τα χαμηλά επίπεδα των λόγων δείχνουν ότι τα αερολύματα στην Αγία Μαρίνα Ξυλιάτου είναι κυρίως επηρεασμένα από βιογενείς πηγές. Οι αναφερόμενοι λόγοι συγκριτικά με λόγους άλλων ερευνών φαίνονται στον επόμενο πίνακα.

Έχει επίσης προταθεί ότι η φωτοχημική οξείδωση του αζελαϊκού οξέος (C9) οδηγεί στο σχηματισμό C4-C5 δικαρβοξυλικών οξέων.¹⁴²

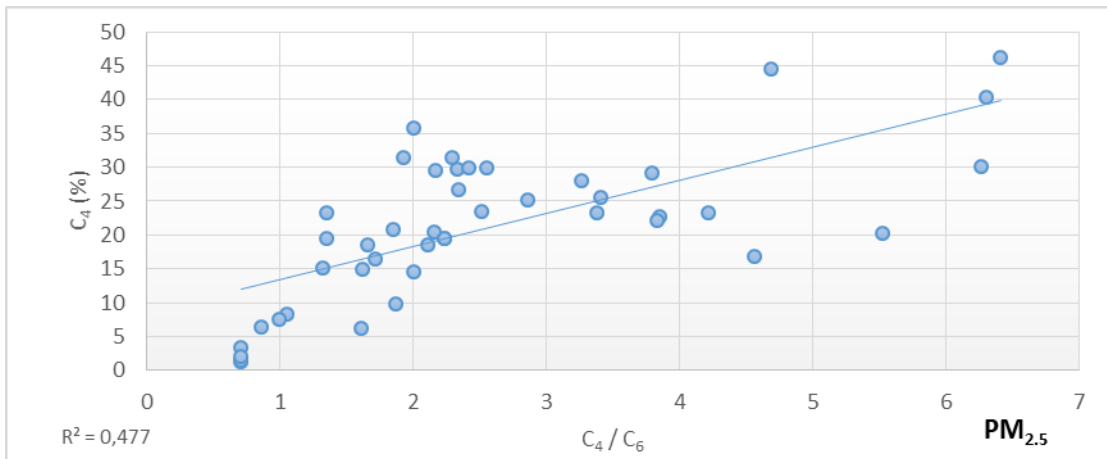
Επιπλέον σύμφωνα με το Bikkina et al. (2015) η γραμμική συσχέτιση μεταξύ της σχετικής αφθονίας του C4 και του λόγου C4/C6, δείχνει ότι μια πιθανή πηγή του ηλεκτρικού οξέος μπορεί να είναι και η φωτοχημική οξείδωση υψηλότερων ομολόγων.¹⁴³

Στη συγκεκριμένη εργασία παρατηρήσαμε σημαντική συσχέτιση ($\rho < 0,05$) μεταξύ της σχετικής αφθονίας του C4 και του λόγου C4/C6 μόνο στα PM_{2.5} και όχι στα PM₁₀, παρατήρηση η οποία υποδηλώνει ότι στα PM_{2.5} το ηλεκτρικό οξύ μπορεί επίσης να σχηματιστεί από τη διάσπαση του αδιπικού οξέος (Σχήματα 57, 58).

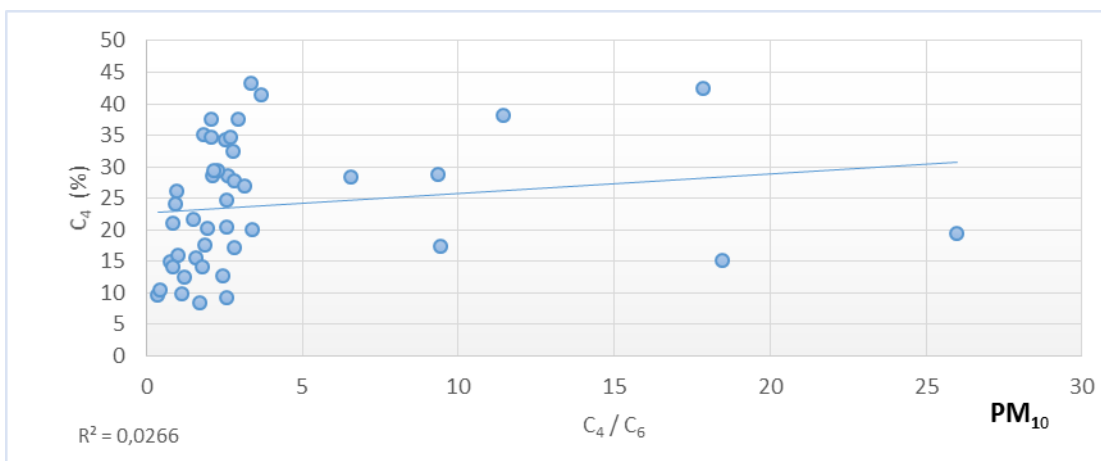
Πίνακας 25: Διαγνωστικές αναλογίες μάζας Ph/C₉ και C₆/C₉ συγκριτικά με άλλες έρευνες.^{144,145,146}

Τοποθεσία	Ph/C ₉	C ₆ /C ₉	Μέγεθος σωματιδίου v	Περίοδος	Αναφορές
Αγία Μαρίνα Ξυλιάτου, Κύπρος	0.84 ± 1.53	0.67 ± 1.23	PM ₁₀	Νοέμβρης- Δεκέμβρης 2017	This study
Αγία Μαρίνα Ξυλιάτου, Κύπρος	1.26 ± 1.61	0.73 ± 0.66	PM _{2.5}	Νοέμβρης- Δεκέμβρης 2017	This study
Μάιντζ, Γερμανία	3.13	0.65	PM ₃	Ιούνιος 2006 – Μάιος 2007	Zhang et al., 2010
Μάιντζ, Γερμανία	2.16	0.58	TSP	Ιούνιος 2006 – Μάιος 2007	Zhang et al., 2010
Vanhihill, Σουηδία	0.40	0.54	PM ₁₀	Απρίλιος 2008 - Μάρτιος 2009	Hyder et al., 2012
Χονγκ Κονγκ αυτοκινητό δρομος	6.50	0.90	PM _{2.5}	Καλοκαίρι, Χειμώνας 2003	Ho et al., 2006

Συγκρίνοντας τους παραπάνω διαγνωστικούς λόγους παρατηρούμε παρόμοια επίπεδα με τους αντίστοιχους στο Vanihill το οποίο αποτελεί την αντίστοιχη περιοχή EMEP της Σουηδίας. Σε πιο επιβαρυσμένες περιοχές, όπως είναι ένας αυτοκινητόδρομος στο Χονγκ Κονγκ, παρατηρείται περίπου εξαπλάσια αύξηση του λόγου Ph/C₉.



Σχήμα 57: Συσχέτιση της σχετικής αφθονίας του ηλεκτρικού οξέος προς τον λόγο ηλεκτρικό/αδιπτικό οξύ στα $PM_{2.5}$.



Σχήμα 58: Συσχέτιση της σχετικής αφθονίας του ηλεκτρικού οξέος προς τον λόγο ηλεκτρικό/αδιπτικό οξύ στα PM_{10} .

Όπως προαναφέρθηκε στα $PM_{2.5}$ συγκριτικά με τα PM_{10} υπάρχει διαφορά σε ό,τι αφορά τη γραμμική συσχέτιση του $C_4(\%)$ με το C_4/C_6 υποδηλώνοντας τη διάσπαση του αδιπτικού οξέος σαν μια ακόμα πηγή για το σχηματισμό του ηλεκτρικού μόνο στα $PM_{2.5}$.

8.7 Συνεισφορά διαφόρων πηγών στον οργανικό άνθρακα

Οι συνεισφορές των βιογενών δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (SOA) στον οργανικό άνθρακα των αερολυμάτων μπορεί να υπολογιστεί με βάση τη «SOA tracer» μέθοδο. Συγκεκριμένα, οι συνεισφορές του άνθρακα στα προϊόντα οξείδωσης του ισοπρενίου και του απινενίου είναι ίσες με τις συγκεντρώσεις τους προς τους λόγους μετατροπής (fsoc), $0,155 \pm 0,039$, $0,231 \pm 0,111$, αντίστοιχα (Εξ. (1)–(2)).⁸³

Ακόμα, οι συνεισφορές της βιογενούς δραστηριότητας μπορούν να υπολογιστούν με βάση τις συγκεντρώσεις της μαννιτόλης και των λόγων μετατροπής: 13 ± 6 $\mu\text{g C/spore}$ και $1,7 \pm 0,63$ μg

mannitol/spore (Εξ. (3)).^{147,148} Οι συνεισφορές από τη καύση βιομάζας μπορούν να υπολογιστούν με βάση τις συγκεντρώσεις της 1,6-Ανυδρο-β-γλυκοκυρανόζης, του οργανικού άνθρακα των αερολυμάτων και του συντελεστή μετατροπής $0,082 \pm 0,033$ (Εξ. (4)).^{149,150}

Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στον υπολογισμό της συνεισφοράς του οργανικού άνθρακα:

Συνεισφορά των προϊόντων οξείδωσης του ισοπρενίου

$$= \frac{C_{2-Μεθυλερυθριτόλη}}{0,155 \times OC} \times 100\% \quad (1)$$

Συνεισφορά των προϊόντων οξείδωσης του α-πινενίου

$$= \frac{\Sigma \text{προϊόντα οξείδωσης του α-πινενίου}}{0,231 \times OC} \times 100\% \quad (2)$$

Συνεισφορά βιογενούς δραστηριότητας

$$= \frac{C_{\text{μαννιτόλη}} \times 13}{1,7 \times OC} \times 100\% \quad (3)$$

Συνεισφορά από τη καύση βιομάζας

$$= \frac{C_{lev}}{0,080 \times OC} \times 100\% \quad (4)$$

Πίνακας 26: Υπολογισμός της συνεισφοράς του οργανικού άνθρακα από διάφορες πηγές.

	PM ₁₀	PM _{2.5}
Προϊόντα οξείδωσης α-πινενίου (%)	2,3 ± 1,6	12,0 ± 2,5
Προϊόντα οξείδωσης ισοπρενίου (%)	1,3 ± 0,86	4,2 ± 3,4
Καύση βιομάζας (%)	3,7 ± 8,6	7,2 ± 13,4
Βιογενής δραστηριότητα	0,18 ± 0,31	0,59 ± 0,73
Άθροισμα (%)	7,6 ± 11,5	24,0 ± 20,1

8.8 Μέθοδος PCA (Principle Component Analysis)

Η μέθοδος PCA (Ανάλυση Κύριων Συνιστωσών), αποτελεί μία γραμμική μέθοδο συμπίεσης δεδομένων η οποία συνίσταται από τον επαναπροσδιορισμό των συντεταγμένων ενός συνόλου δεδομένων σε ένα άλλο σύστημα συντεταγμένων το οποίο θα είναι καταλληλότερο στην επικείμενη ανάλυση δεδομένων. Αυτές οι νέες συντεταγμένες είναι το αποτέλεσμα ενός γραμμικού συνδυασμού προερχόμενου από τις αρχικές μεταβλητές και εκπροσωπούνται σε ορθογώνιο άξονα, ενώ τα επικείμενα σημεία διατηρούν μια φθίνουσα σειρά όσο αφορά στη τιμή της διακύμανσής τους. Για το λόγο αυτό, το πρώτο κύριο συστατικό (principal component)

διατηρεί περισσότερες πληροφορίες δεδομένων σε σύγκριση με το δεύτερο το οποίο δεν διατηρεί πληροφορίες οι οποίες έχουν εισέλθει νωρίτερα (στο πρώτο συστατικό). Τα κύρια συστατικά δεν συσχετίζονται.

Η συνολική ποσότητα των κύριων συστατικών είναι ίση με τη ποσότητα των αρχικών μεταβλητών και παρουσιάζει τις ίδιες πληροφορίες στατιστικής. Εντούτοις, η συγκεκριμένη μέθοδος επιτρέπει την μείωση του συνόλου των μεταβλητών, καθώς τα πρώτα συστατικά (principal components) διατηρούν περισσότερο από το 90% των στατιστικών δεδομένων από τα αρχικά δεδομένα. Λόγω αυτών των σημαντικών πλεονεκτημάτων, η μέθοδος αυτή είναι ευρέως διαδεδομένη στην συμπίεση εικόνας.

Πίνακας 27: PCA ενώσεων σε δείγματα της αέριας φάσης

Ένωση	Παράγοντας				
	1	2	3	4	5
Βενζόλιο	,165	,036	,800	,297	,065
Τολουόλιο	,036	,364	,825	,149	-,001
M+P Ξυλόλια	-,075	,566	,638	,076	-,191
O-Ξυλόλιο	-,514	,304	,218	-,480	-,169
Αιθυλοβενζόλιο	,128	,700	,527	,042	-,245
Ισο-Οκτάνιο (poptv)	,071	,018	,745	-,248	,041
n-Επτάνιο	,281	,731	,482	,027	-,091
n-Οκτάνιο	,068	,617	,114	,086	,309
Εξάνιο	,384	,602	,521	,176	-,141
135 Τριμεθυλοβενζόλιο	,303	,210	-,304	-,083	-,263
124 Τριμεθυλοβενζόλιο	,301	,838	,121	,011	,082
2-Μεθυλοπεντάνιο	,416	,261	,712	,099	,044
Αιθάνιο	,893	,067	,344	-,152	,075
Αιθένιο	,915	,164	,149	,136	,005
Προπάνιο	,174	,172	,839	-,091	,150
Προπένιο	,620	-,212	,030	-,525	,192
i-Βουτάνιο	,892	,303	,164	,130	-,090
n-Βουτένιο	,875	,165	,049	,175	-,084
t-Βουτένιο	,868	,118	,225	,224	,051
1-Βουτένιο	-,719	-,023	,128	-,366	,211

Ισο-Βουτένιο	,827	,040	,077	-,431	,058
cis-2-Βουτένιο	,579	,630	,124	-,211	,026
i-Πεντάνιο	,689	,588	,279	,121	-,071
n-Πεντάνιο	,669	,280	,110	,150	,176
Βουταδιένιο	,442	,433	,355	,555	-,043
trans-2-Πεντένιο	-,055	,596	-,021	,004	,205
1-Πεντένιο	,177	,051	,097	,747	,115
Ισοπρένιο	-,074	,154	,119	,131	,797
2-Μεθυλοπεντάνιο	,121	,083	-,045	-,065	,854
n-Εξάνιο	,502	,514	,183	,302	-,011

Πίνακας 28: PCA ενώσεων σε δείγματα PM_{2.5}

Ένωση	Παράγοντας			
	1	2	3	4
Ηλεκτρικό	,885	-,039	,204	,046
Γλουταρικό	,892	-,150	,001	,147
Αδιπικό	,856	,202	,122	,150
Μηλικό	,234	-,017	,831	,172
Πιμελικό	,117	,163	,135	,290
Πινικό	,055	,371	,867	,088
Σουβερικό	,254	,353	,139	,761
Φθαλικό	,865	,229	,125	,192
cis-Πινονικό	,148	,046	,931	-,043
Ισοφθαλικό	,588	,513	,277	-,022
Αζελαϊκό	,047	,907	,085	,070
Μεθυλερυθριτόλη	-,020	-,361	-,069	,366
Σεβακικό	,085	,546	-,081	,645
Τριμελλιτικό	,590	,245	,220	,325
1,6-ανυδρο-β-γλυκοπυρανόζη	,081	,860	,172	,206

Πίνακας 29: PCA ενώσεων σε δείγματα PM₁₀

Ένωση	Παράγοντας
-------	------------

	1	2	3	4
Ηλεκτρικό	,039	-,017	,017	,730
Γλουταρικό	-,336	,368	,643	,317
Αδιπικό	-,185	,293	,615	,385
Μηλικό	,023	,080	,147	,694
Πιμελικό	-,068	,166	,103	-,523
Πινικό	,381	,659	,260	-,255
Σουβερικό	,813	,263	-,024	,237
Φθαλικό	-,001	,391	,662	,287
cis-Πινονικό	,378	,794	-,026	-,261
Ισοφθαλικό	,190	,125	,909	-,063
Αζελαϊκό	,845	,001	,139	-,091
Μεθυλερυθρι- όλη	-,094	,220	-,732	-,006
Σεβακικό	,930	,018	,119	,035
Τριμελλιτικό	-,105	,560	-,158	,291
1,6-ανυδρο-β- γλυκοπυρανό- ζη	,056	,508	,035	-,029

Από την PCA που εφαρμόστηκε για τις ενώσεις σε δείγματα της αέριας φάσης και σε δείγματα PM₁₀ και PM_{2.5} (Πίνακες 27, 28,29) παρατηρούνται οι εξής ομαδοποιήσεις:

A) Για τα δείγματα της αέριας φάσης:

Ο πρώτος παράγοντας περιέχει τα μικρού μοριακού βάρους αλκάνια και αλκένια (αιθάνιο, προπένιο, βουτάνιο κ.α.) υποδεικνύοντας πιθανή κοινή πηγή. Ο δεύτερος παράγοντας αποτελείται από μεγαλύτερου μήκους αλκάνια (επτάνιο, οκτάνιο) και αρωματικές ενώσεις (αιθυλοβενζόλιο, 1,2,4 τριμεθυλοβενζόλιο) υποδηλώνοντας πηγή που συνδέεται με ανθρωπογενή δραστηριότητα. Αντίστοιχα και στον τρίτο παράγοντα, όπου παρατηρούνται φορτώσεις ενώσεων ανθρωπογενούς προέλευσης (βενζόλιο, τολουόλιο). Στον τέταρτο παράγοντα ομαδοποιούνται αλκένια με 4 και 5 άνθρακες, ενώ ο πέμπτος αφορά βιογενούς προέλευσης VOCs (ισοπρένιο 2-Μεθυλοπεντάνιο).

B) Για τα δείγματα PM_{2.5}:

Ο πρώτος παράγοντας περιέχει κυρίως μικρά δικαρβοξυλικά οξέα (C4-C6) και το φθαλικό οξύ, ενώ σε μικρότερες τιμές το ισοφθαλικό και τριμελλιτικό οξύ. Η ομαδοποίηση αυτή υποδηλώνει κοινή ανθρωπογενή προέλευση. Ο δεύτερος παράγοντας δείχνει ως πηγή την καύση βιομάζας εξαιτίας των μεγάλων φορτώσεων της 1,6- ανυδρο-β-γλυκοπυρανόζης. Άρα φαίνεται ότι και το αζελαϊκό

οξύ έχει την ίδια πηγή. Ο τρίτος παράγοντας αφορά οξείδωση βιογενών οργανικών ενώσεων και πιο συγκεκριμένα των τερπενοειδών το οποίο φαίνεται από τις φορτώσεις πινικού και πινονικού οξέος. Εκτός από αυτά, αντίστοιχες ψηλές φορτώσεις παρατηρήθηκαν και για το μηλικό οξύ που πιθανόν να προέρχεται και αυτό από μετασχηματισμό βιογενών ενώσεων. Ο τέταρτος παράγοντας αφορά ενώσεις που προέρχονται από τη διάσπαση ακόρεστων λιπαρών οξέων (λινολεϊκό, ολεϊκό κ.α.).

Γ) Για τα δείγματα PM₁₀:

Ο πρώτος παράγοντας αφορά αντίστοιχα τη διάσπαση των ακόρεστων λιπαρών οξέων που φαίνεται από τις υψηλές φορτώσεις αζελαϊκού, σουβερικού και σεβακικού οξέος. Ο δεύτερος παράγοντας αφορά προϊόντα οξείδωσης των τερπενοειδών που πιθανώς να επηρεάζονται και από την καύση βιομάζας. Ο τρίτος παράγοντας αφορά ανθρωπογενή δραστηριότητα το οποίο φαίνεται από τις φορτώσεις του γλουταρικού του αδιπικού, του φθαλικού και του ισοφθαλικού οξέος ενώ ενισχύεται από τη αρνητική φόρτωση της 2-μεθυλερυθριτόλης η οποία γνωρίζουμε ότι προέρχεται από την οξείδωση του ισοπρενίου. Ο τέταρτος παράγοντας αποτελείται από το ηλεκτρικό και το μηλικό οξύ, υποδηλώνοντας είτε τη κοινή πηγή αυτών των δύο είτε προέλευση του μηλικού από το ίδιο το ηλεκτρικό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία διπλώματος ειδίκευσης είχε σκοπό τον προσδιορισμό προϊόντων μετασχηματισμού οργανικών ενώσεων σε αιωρούμενα σωματίδια PM_{10} και $PM_{2.5}$ σε περιοχή υποβάθρου κατά τη χειμερινή περίοδο.

Από τα αποτελέσματα διαπιστώθηκαν διάφορες σημαντικές τάσεις που προκαλούν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για περαιτέρω διερεύνηση. Έτσι, παρατηρήθηκαν στατιστικώς σημαντικά αυξημένες συγκεντρώσεις για την πλειοψηφία των αναλυτών στα σωματίδια με μικρότερη αεροδυναμική διάμετρο.

Η χρήση αριθμητικών μεθόδων από τη διεθνή βιβλιογραφία για τον προσδιορισμό του OC_{sec} έδειξαν σαφή διαφορά στην κατανομή του, στα PM_{10} και $PM_{2.5}$ με τα $PM_{2.5}$ να εμφανίζουν υψηλότερες τιμές.

Αντίστοιχα η χρήση της “SOA tracer method” έδειξε την οξειδωση των τερπενίων σαν τη μεγαλύτερη πηγή συνεισφοράς στον οργανικό άνθρακα στα σωματίδια $PM_{2.5}$, ενώ αντίστοιχα ο κύριος συνεισφέρων στον οργανικό άνθρακα στα σωματίδια PM_{10} ήταν η καύση της βιομάζας.

Από τη στατιστική επεξεργασία των δειγμάτων αντλήθηκαν χρήσιμες πληροφορίες για την κοινή προέλευση των αναλυτών. Ειδικότερα, κύριες πηγές των ενώσεων για τα $PM_{2.5}$ ήταν η ανθρωπογενής δραστηριότητα, η καύση της βιομάζας, η οξειδωση βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων και η οξειδωση των ακόρεστων μονοκαρβοξυλικών οξέων. Αντίστοιχα, στα PM_{10} κύριες πηγές αποτέλεσαν: η οξειδωση ακόρεστων λιπαρών οξέων, η ανθρωπογενής δραστηριότητα και η οξειδωση των βιογενών οργανικών ενώσεων.

Από τη μελέτη των μοριακών διαγνωστικών λόγων, Ph/C_9 και C_6/C_9 , παρατηρήθηκε επίδραση βιογενών πηγών στο αερόλυμα της περιοχής δειγματοληψίας.

Τα αποτελέσματα προσφέρονται για περαιτέρω διερεύνηση, πχ δειγματοληψία τη θερμή περίοδο, δειγματοληψία από άλλες περιοχές, και στατιστική ανάλυση ώστε τα ιδιαίτερος ενδιαφέροντα συμπεράσματα να είναι πιο ασφαλή.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας 30: Συσχέτιση δεδομένων για τα PM_{2.5}

	Suc	Glut	Ad	Pim	Pin	Sub	Pht	cis-Pin	Iso	Aze	Me-Er	Seb	Trim	Palm	Marg	Ste	Levo	Mal	Lin	Ole
Succinic acid	1																			
Glutaric acid	0,765	1																		
Adipic acid	0,742	0,730	1																	
Pimelic acid	0,117	0,065	0,274	1																
Pinic acid	0,255	0,025	0,235	0,186	1															
Suberic acid	0,285	0,302	0,487	0,361	0,344	1														
Phthalic acid	0,766	0,711	0,764	0,120	0,257	0,412	1													
cis-Pinonic acid	0,303	0,168	0,236	0,038	0,844	0,147	0,260	1												
Isophthalic acid	0,455	0,401	0,602	0,173	0,431	0,297	0,675	0,350	1											
Azelaic acid	0,054	-0,063	0,242	0,109	0,402	0,344	0,261	0,147	0,509	1										
Methyl-Erythritol	-0,011	0,136	-0,036	-0,060	-0,137	0,305	0,124	-0,064	-0,092	-0,160	1									
Sebacic acid	0,115	0,129	0,309	0,140	0,250	0,693	0,259	-0,053	0,279	0,497	0,231	1								
Trimellitic acid	0,484	0,435	0,453	0,302	0,321	0,525	0,645	0,245	0,427	0,282	0,265	0,359	1							
Palmitic acid	-0,054	-0,015	-0,220	-0,302	0,143	0,037	-0,092	0,267	-0,203	0,021	0,121	0,045	0,203	1						
Margaric acid	0,200	0,049	0,264	0,237	0,461	0,539	0,285	0,153	0,489	0,511	-0,083	0,572	0,294	-0,243	1					
Stearic acid	0,046	0,141	-0,144	-0,266	0,132	0,025	0,009	0,240	-0,225	-0,055	0,041	-0,063	0,254	0,814	-0,200	1				
Levogluconan	0,074	-0,001	0,232	0,142	0,455	0,475	0,390	0,222	0,460	0,776	-0,125	0,499	0,476	0,207	0,601	0,224	1			
Mallic acid	0,344	0,198	0,345	0,167	0,619	0,287	0,282	0,667	0,354	0,068	0,025	0,066	0,329	0,100	0,218	0,137	0,166	1		
Linoleic	0,109	0,138	0,250	0,317	0,177	0,823	0,326	-0,092	0,245	0,352	0,384	0,703	0,524	0,100	0,522	0,064	0,550	0,017	1	
Oleic	0,161	0,233	0,381	0,293	0,164	0,871	0,318	-0,110	0,315	0,359	0,266	0,759	0,394	-0,066	0,623	-0,064	0,503	0,000	0,896	1

Πίνακας 31: Συσχέτιση δεδομένων για τα PM₁₀

	Suc	Glut	Ad	Pim	Pin	Sub	Pht	cis-Pin	Iso	Aze	Me-Er	Seb	Trim	Palm	Marg	Ste	Levo	Mal	Lin	Ole
Succinic acid	1																			
Glutaric acid	0,250	1																		
Adipic acid	0,257	0,728	1																	
Pimelic acid	-0,166	0,020	-0,107	1																
Pinic acid	-0,071	0,179	0,174	0,185	1															
Suberic acid	0,129	0,023	0,154	-0,105	0,371	1														
Phthalic acid	0,097	0,657	0,654	0,063	0,319	0,218	1													
cis-Pinonic acid	-0,144	0,122	0,131	0,131	0,797	0,384	0,161	1												
Isophthalic acid	-0,080	0,282	0,202	0,085	0,364	0,199	0,571	0,112	1											
Azelaic acid	-0,091	-0,198	-0,138	0,157	0,379	0,584	0,125	0,389	0,263	1										
Methyl-Erythritol	-0,081	-0,080	0,172	0,103	0,005	-0,031	-0,166	0,149	-0,635	-0,084	1									
Sebacic acid	-0,016	-0,179	-0,051	-0,083	0,351	0,783	0,121	0,341	0,328	0,742	-0,179	1								
Trimellitic acid	0,006	0,384	0,292	-0,084	0,005	0,214	0,209	0,211	0,007	-0,200	-0,064	-0,053	1							
Palmitic acid	0,210	0,152	0,202	0,176	0,049	0,177	0,327	0,104	-0,064	0,018	0,026	-0,123	0,273	1						
Margaric acid	0,018	0,267	0,206	0,243	0,030	0,014	0,227	0,077	-0,166	-0,175	0,118	-0,321	0,399	0,703	1					
Stearic acid	0,150	0,133	0,170	0,235	0,097	0,128	0,296	0,129	-0,082	-0,003	0,012	-0,159	0,303	0,930	0,818	1				
Levogluconan	0,054	0,307	0,068	-0,062	0,220	0,100	0,110	0,426	0,190	-0,041	-0,261	0,167	0,418	-0,072	-0,006	0,006	1			
Mallic acid	0,797	0,196	0,367	-0,223	-0,170	0,120	0,158	-0,144	-0,058	0,005	-0,080	0,079	0,038	0,117	-0,073	0,042	0,059	1		
Linoleic	0,049	0,140	0,243	-0,257	0,495	0,759	0,293	0,463	0,227	0,444	-0,075	0,713	0,218	0,063	-0,106	0,023	0,255	0,141	1	
Oleic	0,067	0,108	0,208	-0,239	0,520	0,762	0,269	0,495	0,201	0,447	-0,068	0,705	0,230	0,075	-0,060	0,072	0,287	0,130	0,985	1

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 32: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.

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

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

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

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

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

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. McMurry, J. (2015). *Οργανική Χημεία*, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης.
2. Kesselmeier, J., Staudt, M. (1998). *Biogenic volatile organic compounds (VOC): an overview on emission, physiology and ecology*. Journal of Atmospheric Chemistry, 33, 23-88.
3. Ruppert, L., Becker, K.H. (1999). *A product study of the OH radical-initiated oxidation of isoprene: formation of C5-unsaturated diols*. Atmospheric Environment, 34, 1529-1542.
4. Flores, R.M. (2009). *Identification of biogenic oxygenated compounds: monoterpenes and sesquiterpenes case study*.
5. Symeonidis, P., Poupkou, A., Gkantou, A., Melas, D., Yay, O.D., Pouspourika, E., Balis, D. (2008). *Development of a computational system for estimating biogenic NMVOCs emissions based on GIS technology*. Atmospheric Environment, 42, 1777-1789.
6. Καραθανάσης, Σ. (2007). *Ατμοσφαιρική ρύπανση, φωτοχημικά μοντέλα ποιότητας του αέρα*. Εκδόσεις Τζιόλα.
7. Korppmann, R. (2007). *Volatile organic compounds in the atmosphere*. Blackwell Publishing.
8. Λαζαρίδης, Μ. (2010). *Ατμοσφαιρική Ρύπανση με στοιχεία Μετεωρολογίας*, 2η Έκδοση. Εκδόσεις Τζιόλα.
9. Βαρώτσος, Κ. (2011). *Ειδικά Κεφάλαια Ατμοσφαιρικής Φυσικής και Χημείας, Εφαρμογές στο Κλιματικό Σύστημα*. Εκδόσεις Συμμετρία.
10. Αφζαλή, Σ. (2012). *Μετρήσεις συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους στην περιοχή της Αθήνας*. Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.
11. Harrison, R.M., Deacon, A.R., Jones, M.R. (1997). *Sources and processes affecting concentrations of PM10 and PM2.5 particulate matter in Birmingham (U.K.)*. Atmospheric Environment, 31(24), 4103-4117.
12. Αμπατζόγλου, Δ. (2009). *Αξιολόγηση της προέλευσης των αιωρούμενων σωματιδίων PM10 και PM2.5 στην ατμόσφαιρα της Αθήνας*. ΕΚΠΑ Π.Μ.Σ.
13. <https://www.airnow.gov/index.cfm?action=aqibasics.particle> (τελευταία επίσκεψη, Απρίλιος 2019).
14. Putauda, J.P., Raesa, F., Dingenena, R., Brüggemann, E., Facchinic, M.C., Decesaric, S., Fuzzic, S., Gehrigd, R., Hüglin, C., Laje, P., Lorbeerf, G., Maenhautg, W., Mihalopoulos, N., Müller, K., Queroli, X., Rodriguez, S., Schneider, J., Spindlerb, G., Brinkj, H., Torsethk, K., Wiedensohlerb, A. (2004). *A European aerosol*

- phenomenology—2: chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment*, 28, 2579-2595.
15. Λιανού, Μ.Κ. (2010). Μελέτη της προσωπικής έκθεσης από αιωρούμενα σωματίδια των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών τους και των πηγών τους σε εσωτερικούς χώρους κατοικιών. Πολυτεχνείο Κρήτης Δ.Τ.
 16. Καραθανάσης, Σ. (2007). Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Φωτοχημικά Μοντέλα Ποιότητας του Αέρα. Εκδόσεις Τζιόλα.
 17. Σαχινίδης, Σ., Ζεμπεκάκης, Π., Κεμετζή, Α. Ο ρόλος των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας και του όζοντος στη διαμόρφωση του κλίματος. Οι επιπτώσεις τους στην υγεία του ανθρώπου. Εκδόσεις VIVAPHARM.
 18. Voiland, A. (2010). *Aerosols: Tiny Particles, Big Impact*. Earth Observatory.
 19. <http://beyond-ispex.gr> (τελευταία επίσκεψη, Δεκέμβριος 2018).
 20. Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G., and Wilson, J (2005): Organic aerosol and global climate modelling: a review, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1053–1123, <https://doi.org/10.5194/acp-5-1053>.
 21. Sardar, S.B., Fine, P.M., Sioutas, C. (2005). Seasonal and spatial variability of the size-resolved chemical composition of particulate matter (PM₁₀) in the Los Angeles Basin. *Journal of Geophysical Research*, 110, D07S08.
 22. IPCC, *Climate Change 2007 : Synthesis Report*. 2007 p. 12–7.
 23. 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.
 24. 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>
 25. 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.
 26. 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
 27. Tolocka, M. P., Jang, M., Ginter, J. M., Cox, F. J., Kamens, R. M., Johnston, M. V., *Env. Sci. & Tech.*, 2004, 38, 1428-1434
 28. Kawamura, K., Kaplan, I.R., 1987. Motor exhaust emissions as a primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air. *Environ. Sci. Technol.* 21, 105–110.
 29. Narukawa, M., Kawamura, K., Takeuchi, N., Nakajima, T., 1999. Distribution of dicarboxylic acids and carbon isotopic compositions in aerosols from 1997 Indonesian forest fires. *Geophys. Res. Lett.* 26, 3101–3104.

30. Kawamura, K., Sakaguchi, F., 1999. Molecular distributions of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics. *J. Geophys. Res. Atmos.* 104, 3501–3509.
31. Bikkina, S., Kawamura, K., Miyazaki, Y., Fu, P., 2014. High abundances of oxalic, azelaic, and glyoxylic acids and methylglyoxal in the open ocean with high biological activity: implication for secondary OA formation from isoprene. *Geophys. Res. Lett.* 41, 3649–3657. <http://dx.doi.org/10.1002/2014GL059913> .
32. Bikkina, S., Kawamura, K., Imanishi, K., Boreddy, S.K.R., Nojiri, Y., 2015a. Seasonal and longitudinal distributions of atmospheric water-soluble dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids, and α -dicarbonyls over the North Pacific. *J. Geophys. Res. Atmos.* 120, 5191–5213. <http://dx.doi.org/10.1002/2014JD022972> .
33. Carlton, A.G., Turpin, B.J., Altieri, K.E., Seitzinger, S., Reff, A., Lim, H.-J., Ervens, B., 2007. Atmospheric oxalic acid and SOA production from glyoxal: results of aqueous photooxidation experiments. *Atmos. Environ.* 41, 7588–7602.
34. Bikkina, S., Kawamura, K., Miyazaki, Y., 2015b. Latitudinal distributions of atmospheric dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids and α -dicarbonyls over the western North Pacific: sources and formation pathways. *J. Geophys. Res. Atmos.* 120, 5010–5035. <http://dx.doi.org/10.1002/2014JD022235> .
35. Kawamura, K., Ikushima, K., 1993. Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* 27, 2227–2235.
36. Wang, H.B., Kawamura, K., Yamazaki, K., 2006. Water-soluble dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in the atmospheric aerosols over the Southern Ocean and western Pacific Ocean. *J. Atmos. Chem.* 53, 43–61.
37. Kumar, P.P., Broekhuizen, K., Abbatt, J.P.D., 2003. Organic acids as cloud condensation nuclei: laboratory studies of highly soluble and insoluble species. *Atmos. Chem. Phys.* 3, 509–520.
38. Peng, C., Chan, M.N., Chan, C.K., 2001. The hygroscopic properties of dicarboxylic and multifunctional acids: measurements and UNIFAC predictions. *Environ. Sci. Technol.* 35, 4495–4501.
39. Kawamura, K., Usukura, K., 1993. Distributions of low molecular weight dicarboxylic acids in the North Pacific aerosol samples. *J. Oceanogr.* 49, 271–283.
40. Kerminen, V.M., Teinila, K., Hillamo, R., Makela, T., 1999. Size-segregated chemistry of particulate dicarboxylic acids in the Arctic atmosphere. *Atmos. Environ.* 33, 2089–2100.
41. Brooks, S.D., Wise, M.E., Cushing, M., Tolbert, M.A., 2002. Diliquescence behavior of organic/ammonium sulfate aerosol. *Geophys. Res. Lett.* 29, 1917. <http://dx.doi.org/10.1029/2002GL014733> .
42. Cruz, C.N., Pandis, S.N., 1998. The effect of organic coatings on the cloud condensation nuclei activation of inorganic atmospheric aerosol. *J. Geophys. Res. Atmos.* 103, 13111–13123.
43. Saxena, P., Hildemann, L.M., McMurry, P.H., Seinfeld, J.H., 1995. Organics alter hydroscopic behavior of atmospheric particles. *J. Geophys. Res.* 100, 18755–18770.
44. Prenni, A.J., DeMott, P.J., Kreidenweis, S.M., Sherman, D.E., Russell, L.M., Ming, Y., 2001. The effects of low molecular weight dicarboxylic acids on cloud formation. *J. Phys. Chem. A* 105, 11240–11248.
45. Chow, J.C., Watson, J.G., Fujita, E.M., Lu, Z., Lawson, D.R., Ashbaugh, L.L., 1994. Temporal and spatial variations of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol in the Southern California air quality study. *Atmos. Environ.* 28, 2061–2080.

46. Gysel, M., Weingartner, E., Nyeki, S., Paulsen, D., Baltensperger, U., Galambos, I., Kiss, G., 2004. Hygroscopic properties of water-soluble matter and humic-like organics in atmospheric fine aerosol. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 35–50.
47. Tang, I.N., 1976. Phase transformation and growth of aerosol particles composed of mixed salts. *J. Aerosol Sci.* 7, 361–371.
48. Saxena, P., Hildemann, L., 1996. Water-soluble organics in atmospheric particles: a critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *J. Atmos. Chem.* 24, 57–109.
49. Sullivan, R.C., Moore, M.J.K., Petters, M.D., Kreidenweis, S.M., Roberts, G.C., Prather, K.A., 2009. Effect of chemical mixing state on the hygroscopicity and cloud nucleation properties of calcium mineral dust particles. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 3303–3316.
50. Ma, Q., Ma, J., Liu, C., Lai, C., He, H., 2013. Laboratory study on the hygroscopic behavior of external and internal C2–C4 dicarboxylic acid–NaCl mixtures. *Environ. Sci. Technol.* 47, 10381–10388.
51. Boreddy, S.K.R., Kawamura, K., Jung, J., 2014a. Hygroscopic properties of particles nebulized from water extracts of aerosols collected at Chichijima Island in the western North Pacific: outflow region of Asian dust. *J. Geophys. Res. Atmos.* 119, 1–12. <http://dx.doi.org/10.1002/2013JD020626> .
52. Boreddy, S.K.R., Kawamura, K., Mkoma, S., Fu, P., 2014b. Hygroscopic behavior of water-soluble matter extracted from biomass burning aerosols collected at a rural site in Tanzania, East Africa. *J. Geophys. Res. Atmos.* 119, 12,233–12,245. <http://dx.doi.org/10.1002/2014JD021546> .
53. Drozd, G., Woo, J., Häkkinen, S., Nenes, A., McNeill, V.F., 2014. Inorganic salts interact with oxalic acid in submicron particles to form material with low hygroscopicity and volatility. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 5205–5215.
54. Warneck, P., 2003. In-cloud chemistry opens pathway to the formation of oxalic acid in the marine atmosphere. *Atmos. Environ.* 37, 2423–2427.
55. Graham, B., Mayol-Bracero, O.L., Guyon, P., Robert, G.C., Decesari, S., Facchini, M.C., Artaxo, P., Maenhaut, W.P.K., Andreae, M.O., 2002. Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia: 1. Characterization by NMR and GC–MS. *J. Geophys. Res.* 107 (D20), 8047. <http://dx.doi.org/10.1029/2001JD000336> .
56. Kundu, S., Kawamura, K., Andreae, T.W., Hoffer, A., Andreae, M.O., 2010a. Diurnal variation in the water-soluble inorganic ions, organic carbon and isotopic compositions of total carbon and nitrogen in biomass burning aerosols from the LBA-SMOCC campaign in Rondonia, Brazil. *J. Aerosol Sci.* 41, 118–133.
57. Kundu, S., Kawamura, K., Andreae, T.W., Hoffer, A., Andreae, M.O., 2010b. Molecular distributions of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and α -dicarbonyls in biomass burning aerosols: implications for photochemical production and degradation in smoke layers. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 2209–2225.
58. Legrand, M., de Angelis, M., 1996. Light carboxylic acids in Greenland ice: a record of past forest fires and vegetation emissions from the boreal zone. *J. Geophys. Res. Atmos.* 101, 4129–4145.
59. Legrand, M., Preunkert, S., Oliveira, T., Pio, C.A., Hammer, S., Gelencser, A., Kasper-Giebl, A., Laj, P., 2007. Origin of C2–C5 dicarboxylic acids in the European atmosphere inferred from year-round aerosol study conducted at a west–east transect. *J. Geophys. Res. Atmos.* 112, D23s07. <http://dx.doi.org/10.1029/2006jd008019> .

60. Narukawa, M., Kawamura, K., Takeuchi, N., Nakajima, T., 1999. Distribution of dicarboxylic acids and carbon isotopic compositions in aerosols from 1997 Indonesian forest fires. *Geophys. Res. Lett.* 26, 3101–3104.
61. Schauer, J.J., Kleeman, M.J., Cass, G.R., Simoneit, B.R.T., 2002. Measurement of emission from air pollution sources. 4. C1–C27 organic compounds from cooking with seed oils. *Environ. Sci. Technol.* 36, 567–575.
62. Rinaldi, M., Decesari, S., Carbone, C., Finessi, E., Fuzzi, S., Ceburnis, D., O'Dowd, C.D., Sciare, J., Burrows, J.P., Vrekoussis, M., Ervens, B., Tsigaridis, K., Facchini, M.C., 2011. Evidence of a natural marine source of oxalic acid and a possible link to glyoxal. *J. Geophys. Res. Atmos.* 116. <http://dx.doi.org/10.1029/2011JD015659> .
63. Steinberg, S.M., Bada, J.L., 1984. Oxalic, glyoxalic and pyruvic acids in eastern Pacific Ocean waters. *J. Mar. Res.* 42, 697–708.
64. Tedetti, M., Kawamura, K., Charriere, B., Chevalier, N., Sempéré, R., 2006. Determination of low molecular weight dicarboxylic and ketocarboxylic acids in seawater samples. *Anal. Chem.* 78, 6012–6018.
65. Kawamura, K., Gagosian, R.B., 1987. Implications of ω -oxocarboxylic acids in the remote marine atmosphere for photo-oxidation of unsaturated fatty acids. *Nature* 325, 330–332.
66. Stephanou, E.G., 1992. α,ω -Dicarboxylic acid salts and α, ω -dicarboxylic acids — photooxidation products of unsaturated fatty acids present in marine aerosols and marine sediments. *Naturwissenschaften* 79, 128–131.
67. Carlton, A.G., Wiedinmyer, C., Kroll, J., 2009. A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 4987–5005.
68. Ervens, B., Carlton, A.G., Turpin, B.J., Altieri, K.E., Kreidenweis, S.M., Feingold, G., 2008. Secondary organic aerosol yields from cloud-processing of isoprene oxidation products. *Geophys. Res. Lett.* 35, GL031828. <http://dx.doi.org/10.1029/2007GL031828> .
69. Ervens, B., Turpin, B.J., Weber, R.J., 2011. Secondary organic aerosol formation in cloud droplets and aqueous particles (aqSOA): a review of laboratory, field and model studies. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 11069–11102.
70. Sorooshian, A., Varutbangkul, V., Brechtel, F.J., Ervens, B., Feingold, G., Bahreini, R., Murphy, S.M., Holloway, J.S., Atlas, E.L., Buzorius, G., Jonsson, H., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., 2006. Oxalic acid in clear and cloudy atmospheres: analysis of data from International Consortium for Atmospheric Research on Transport and Transformation 2004. *J. Geophys. Res. Atmos.* 111, D22. <http://dx.doi.org/10.1029/2005jd006880> .
71. Glasius, M., Lahaniati, M., Calogirou, A., Di Bella, D., Jensen, N.R., Hjorth, J., Kotzias, D., Larsen, B.R., 2000. Carboxylic acids in secondary aerosols from oxidation of cyclic monoterpenes by ozone. *Environ. Sci. Technol.* 34, 1001–1010.
72. Myriokefalitakis, S., Tsigaridis, K., Mihalopoulos, N., Sciare, J., Nenes, A., Kawamura, K., Segers, A., Kanakidou, M., 2011. In-cloud oxalate formation in the global troposphere: a 3-D modeling study. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 5761–5782.
73. Nguyen, T.B., Bateman, A.P., Bones, D.L., Nizkorodov, S.A., Laskin, J., Laskin, A., 2010. High-resolution mass spectrometry analysis of secondary organic aerosol generated by ozonolysis of isoprene. *Atmos. Environ.* 44, 1032–1042.
74. Pavuluri, C.M., Kawamura, K., Mihalopoulos, N., Swaminathan, T., 2015b. Laboratory photochemical processing of aqueous aerosols: formation and degradation of dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids and α -dicarbonyls. *Atmos. Chem. Phys.* 15, 7999–8012.

75. Atkinson, R., *Atm. Env.*, 2000, 34, 2063–2101.
76. Oum, K.W., Lakin, M.J., Dehaan, D.O., Brauers, T., Finlayson-Pitts, B.J., *Science*, 1998, 279, 74–77.
77. Wallace, J.M., Hobbs, P.V. (2006). *Atmosphere Science an introductory survey*. Academic Press Publications.
78. <http://www.air-quality.gr/pm.php>
(τελευταία επίσκεψη, Δεκέμβριος 2018)
79. Atkinson, R., Arey, J., *Atm. Env.*, 2003, 37 (2), S197-S219.
80. Logan, J.A., *J. Geophys. Res*, 1985, 90, 10463–10482.
81. Kondrotsev, K.Y., Ivlev, L.S., Vladimir, V.F., Varotsos, C.A. (2006). *Atmospheric Aerosol Properties, Formation, Processes and Impacts*. Praxis Publishing.
82. 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.
83. Kleindienst, E. T., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenber, J. H., Lewis, W. C., Bhave, V. P., Edney, O.E., *Atm. Env.*, 2007, 41, 8288–8300
84. Nguyen, T., Bateman, A., Bones, D., Nizkorodov, S., Laskin, J., Laskin, A., *Atm. Env.*, 2010, 44, 1032-1042
85. Calogirou, A., Larsen, B.R., Kotsias, D. (1998). Gas-phase terpene oxidation products: a review. *Atmospheric Environment*, 33, 1423-1439
86. Pinto, M. D., Tiiva, P., Miettinen, P., Joutsensaari, J., Kokkola, H., Nerg, A. M., Laaksonen, A., Holopainen J., *Atm. Env.*, 2007, 41, 4877–4887
87. M. Jaoui, T.E. Kleindienst, J.H. Offenber, M. Lewandowski, W.A. Lonneman, SOA formation from the atmospheric oxidation of 2-methyl-3-buten-2-ol and its implications for PM_{2.5}, *Atmos. Chem. Phys.* 12 (2012) 2173–2188.
88. 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.
89. R. Szmigielski, J.D. Surratt, R. Vermeylen, K. Szmigielska, J.H. Kroll, N.L. Ng.
90. Little, J. L., 1999. *J. Chrom. A.*, 844, 1-22.
91. Fu, P., Kawamura, K., Okuzawa, K., Wang, G., Kanaya, Y., Wang, Z., *J. Geophys. Res*, 2008, 113, D19107
92. Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., *Atm. Env.*, 1996, 30(22), 3837 – 3855.
93. 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.
94. Wang, G., Kawamura, K., *Environ. Sci. Technol.*, 2005, 39(19), 7430– 7438.
95. 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.
96. 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.
97. M. Lewandowski, M. Jaoui, T.E. Kleindienst, J.H. Offenber, E.O. Edney, Composition of PM_{2.5} during the summer of 2003 in Research Triangle Park, North Carolina, *Atmos. Environ.* 41 (2007) 4073–4083.

98. 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.
99. 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.
100. 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.
101. 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.
102. 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 NOX and their detection in ambient PM_{2.5}, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 3819–3828.
103. 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.
104. J. Yu, H.E. Jeffries, K.G. Sexton, Atmospheric photooxidation of alkylbenzenes –L Carbonyl product analyses, *Atmos. Environ.* 31 (1997) 2261–2280.
105. 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.
106. S. Kundu, K. Kawamura, M. Lee, Seasonal variations of diacids, ketoacids, and α -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>.
107. K. Kawamura, Identification of C₂-C₁₀. ω -oxocarboxylic acids, pyruvic acid, and C₂-C₃. α -dicarbonyls in wet precipitation and aerosol samples by capillary GC and GC/MS, *Anal. Chem.* 65 (1993) 3505–3511.
108. Y.-C. Li, J.Z. Yu, Simultaneous determination of mono- and dicarboxylic acids, α -oxo-carboxylic acids, midchain ketocarboxylic acids, and aldehydes in atmospheric aerosol samples, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 7616–7624.
109. 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.
110. 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.
111. J. Ray, S.R. McDow, Dicarboxylic acid concentration trends and sampling artifacts, *Atmos. Environ.* 39 (2005) 7906–7919.
112. 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.

113. 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.
114. 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.
115. 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.
116. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. (2002). Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης. Εκδόσεις Κωσταράκης.
117. McNair, H.M., Miller, J.M. (2009). *Basic Gas Chromatography*. 2nd Edition John Wiley and Sons.
118. Hoffmann, E., Stroobant, V. (2007). *Mass Spectrometry*. 3rd Edition John Wiley and Sons.
119. Jennings, W., Mittlefehdt, E., Stremple, P. (1997). *Analytical Gas Chromatography*. 2nd Edition Academic Press.
120. Fowles, I.A. (1995). *Gas Chromatography*. 2nd Edition John Wiley and Sons, 1, 8–15.
121. Blau, K., Halket, J. (1993). *Handbook of Derivatives for Chromatography*. 2nd Edition John Wiley and Sons.
122. Cazes, J. (2001). *Encyclopedia of Chromatography*. Marcel Dekker America.
123. HP6890 Series Gas Chromatography. Operating Manual, General Information.
124. http://chemwiki.ucdavis.edu/Core/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Chromatography/Gas_Chromatography (τελευταία επίσκεψη, Απρίλιος 2019).
125. Σίσκος, Π.Α., Νικολέλης, Δ.Π. (1991). Αναλυτικές μέθοδοι διαχωρισμού. ΕΚΠΑ.
126. Χατζιώαννου, Θ.Π., Κουππάρης, Μ.Α. (2000). Ενόργανη Ανάλυση. ΕΚΠΑ
127. Smith, R.M. (2004). *Understanding Mass Spectra*. 2nd Edition John Wiley and Sons.
128. Kopppmann, R. (2007). *Volatile organic compounds in the atmosphere*. Blackwell Publishing.
129. Fearson, M., Davis R. (1987). *Analytical Chemistry by Open Learning*. Mass Spectrometry.
130. Kitson, F.G., Larsen, B.S., McEwen, C.N. (1996). *Gas Chromatography and Mass Spectrometry*. Academic Press.
131. Kleanthous, S., Vrekoussis, M., Mihalopoulos, N., Kalabokas, P., & Lelieveld, J. (2014). On the temporal and spatial variation of ozone in Cyprus. *Science of the Total Environment*, 476–477, 677–687. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.101>
132. Pikridas, M., Vrekoussis, M., Sciare J., Kleanthous S., Vasiliadou, E., Kizas C., Savvides, C., & Mihalopoulos, N. (2018). Spatial and temporal (short and long-term) variability of submicron, fine and sub-10 μm particulate matter (PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀) in Cyprus. *Atmospheric Environment*, 191(November 2015), 79–93. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.07.048>
133. Debevec, C., Sauvage, S., Gros, V., Sciare, J., Pikridas, M., Stavroulas, I., Salameh, T., Leonardis, T., Gaudion, V., Depelchin, L., Fronval, I., Sarda-Esteve, R., Baisnée, D., Bon-sang, B., Savvides, C., Vrekoussis, M., & Locoge, N. (2017) : Origin and variability

- in volatile organic compounds observed at an Eastern Mediterranean background site (Cyprus), *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 11355–11388, <https://doi.org/10.5194/acp-17-11355-2017>
134. Debevec, C., Sauvage, S., Gros, V., Sellegri, K., Sciare, J., Pikridas, M., ... Locoge, N. (2018). Driving parameters of biogenic volatile organic compounds and consequences on new particle formation observed at an eastern Mediterranean background site. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 18(19), 14297–14325. <https://doi.org/10.5194/acp-18-14297-2018>
135. Fall, P. L. (2012): Modern vegetation, pollen and climate relationships on the Mediterranean island of Cyprus, *Rev. Palaeobot. Palyno.*, 185, 79–92, <https://doi.org/10.1016/j.revpalbo.2012.08.002>
136. EN 12341:2014. Ambient Air - Standard Gravimetric Measurement Method for the Determination of the PM₁₀ or PM_{2.5} Mass Concentration of Suspended Particulate Matter.
137. EN 14662-3:2015. Ambient air – Standard method for the measurement of benzene concentrations – Part 3: Automated pumped sampling with in situ gas chromatography.
138. Castro, L. M., Pio, C. A., Harrison, R. M., & Smith, D. J. T. (1999). Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: Estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmospheric Environment*, 33(17), 2771–2781. [https://doi.org/10.1016/S1352-2310\(98\)00331-8](https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00331-8)
139. Mologousi, A. I., & Bakeas, E. B. (2016). Multivariate optimization of a simple and sensitive method for the determination of secondary biogenic organic compounds in airborne particles. *Analytical Methods*, 8(20), 4047–4055. <https://doi.org/10.1039/c5ay02758f>
140. Stephanou, E.G., Stratigakis, N., 1993. Oxocarboxylic and α,ω -dicarboxylic acids: photooxidation products of biogenic unsaturated fatty acids present in urban aerosols. *Environ. Sci. Technol.* 27, 1403.
141. Ho, K. F., Lee, S. C., Cao, J. J., Kawamura, K., Watanabe, T., Cheng, Y., & Chow, J. C. (2006). Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban roadside area of Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 40(17), 3030–3040. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.11.069>
142. Yang, L. M., Yu, L. E., & Ray, M. B. (2008). Potential photooxidation pathways of dicarboxylic acids in atmospheric droplets. *American Journal of Environmental Sciences*, 4(5), 462–466. <https://doi.org/10.3844/ajessp.2008.462.466>
143. Bikkina, S., Kawamura, K., & Miyazaki, Y. (2015). Latitudinal distributions of atmospheric dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids, and α -dicarbonyls over the western north pacific: Sources and formation pathways. *Journal of Geophysical Research*, 120(10), 5010–5035. <https://doi.org/10.1002/2014JD022235>
144. Zhang, Y. Y., Müller, L., Winterhalter, R., Moortgat, G. K., Hoffmann, T., & Pöschl, U. (2010). Seasonal cycle and temperature dependence of pinene oxidation products, dicarboxylic acids and nitrophenols in fine and coarse air particulate matter. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(16), 7859–7873. <https://doi.org/10.5194/acp-10-7859-2010>
145. Hyder, M., Genberg, J., Sandahl, M., Swietlicki, E., & Jönsson, J. Åke. (2012). Yearly trend of dicarboxylic acids in organic aerosols from south of Sweden and source attribution. *Atmospheric Environment*, 57, 197–204. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.027>

146. Ho, K. F., Lee, S. C., Cao, J. J., Kawamura, K., Watanabe, T., Cheng, Y., & Chow, J. C. (2006). Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban roadside area of Hong Kong. *Atmospheric Environment*, 40(17), 3030–3040.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.11.069>
147. Bauer, H., Kasper-Giebl, A., Zibuschka, F., Hitzenberger, R., Kraus, G.F., Puxbaum, H., 2002. Determination of the carbon content of airborne fungal spores. *Anal. Chem.* 74, 91–95.
148. Bauer, H., Claeys, M., Vermeylen, R., Schueller, E., Weinke, G., Berger, A., et al., 2008. Arabitol and mannitol as tracers for the quantification of airborne fungal spores. *Atmos. Environ.* 42 (3), 588–593.
149. Zhang, T., Claeys, M., Cachier, H., Dong, S.P., Wang, W., Maenhaut, W., et al., 2008. Identification and estimation of the biomass burning contribution to Beijing aerosol using levoglucosan as a molecular marker. *Atmos. Environ.* 42, 7013–7021.
150. Zhang, Z.S., Engling, G., Lin, C.Y., Chou, C.C.K., Lung, S.C.C., Chang, S.Y., et al., 2010c. Chemical speciation, transport and contribution of biomass burning smoke to ambient aerosol in Guangzhou, a mega city of China. *Atmos. Environ.* 44 (26), 3187–3195.