



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ «ΧΗΜΕΙΑΣ»
ΕΙΔΙΚΕΥΣΗ « Αναλυτική Χημεία – Διασφάλιση Ποιότητας »**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

**Προσδιορισμός προϊόντων μετασχηματισμού
ατμοσφαιρικών οργανικών ρύπων σε αιωρούμενα σωματίδια**

**ΤΣΕΤΣΩΝΗ ΜΑΡΙΑ ΠΗΝΕΛΟΠΗ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ
ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2021**

ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΣ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

Προσδιορισμός προϊόντων μετασχηματισμού ατμοσφαιρικών οργανικών ρύπων σε
αιωρούμενα σωματίδια

ΤΣΕΤΣΩΝΗ ΜΑΡΙΑ ΠΗΝΕΛΟΠΗ

A.M.: 182215

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Μπακέας Ευάγγελος, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Μπακέας Ευάγγελος, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Οικονόμου Αναστάσιος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Κόκκινος Χρήστος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 19/2/2021

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του τμήματος Χημείας ΕΚΠΑ, στο πλαίσιο του ΠΜΣ «Αναλυτική Χημεία - Έλεγχος Ποιότητας». Συλλέχθηκαν 88 δείγματα, εκ των οποίων τα 44 κατά την ψυχρή περίοδο (Δεκέμβριος 2017- Ιανουάριος 2018) και τα υπόλοιπα 44 κατά τη θερμή περίοδο (Ιούλιος – Αύγουστος 2018). Η δειγματοληψία έγινε στην Λεμεσό, παράκτια πόλη της Κύπρου, κοντά σε δρόμο αστικής κυκλοφορίας. Τα δείγματα υπέστησαν προκατεργασία (εκχύλιση, διήθηση, συμπύκνωση) και ακολούθησε τριπλή παραγωγοποίηση. Ακολούθησε ανάλυση με αέρια χρωματογραφία - φασματομετρία μαζών (GC/MS). Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε επικυρώθηκε ως προς διάφορες παραμέτρους ποιότητας. Προσδιορίστηκαν προϊόντα μετασχηματισμού ατμοσφαιρικών οργανικών ρύπων σε αιωρούμενα σωματίδια (PM_{2.5}). Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκαν δευτερογενείς πολικές οργανικές ενώσεις, οι οποίες χωρίστηκαν σε επτά κατηγορίες (δικαρβοξυλικά οξέα, υδρόξυ-οξέα, μονοκαρβοξυλικά οξέα, αρωματικά οξέα, προϊόντα ισοπρενίου και προϊόντα πινενίου) για την καλύτερη μελέτη αυτών. Τέλος, ακολούθησε ανάλυση δεδομένων με ημερήσια και εποχιακή διακύμανση, εκτιμήθηκε ο λόγος συγκεκριμένων ενώσεων για εξαγωγή συμπερασμάτων, όσον αφορά την πηγή, και έγινε συσχέτιση των προσδιοριζόμενων ενώσεων.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Αναλυτική Χημεία- Περιβαλλοντική Ανάλυση

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Δευτερογενές οργανικό αερόλυμα, πολικές ενώσεις, ΑΣ_{2.5}, αέρια χρωματογραφία- φασματομετρία μαζών (GC/MS), Κύπρος.

ABSTRACT

This thesis was prepared in the Laboratory of Analytical Chemistry of the Department of Chemistry of the National Kapodistrian University of Athens in the framework of the Postgraduate Program "Analytical Chemistry - Quality Control". 88 samples were collected, of which 44 were in Winter (December 2017-January 2018) and the remaining 44 in summer (July - August 2018). The sampling took place in Limassol, a coastal city of Cyprus, near an urban road. The samples were pretreated (extraction, filtration, concentration) followed by triple derivatization. This was followed by analysis by gas chromatography-mass spectrometry (GC / MS). The method used was validated in the Environmental Quality Control laboratory and showed to have very good linearity and good repeatability. Products for the transformation of atmospheric organic pollutants into suspended particles (PM_{2.5}), was determinate. Specifically, secondary polar organic compounds were identified, which they were divided into seven categories (dicarboxylic acids, hydroxy acids, biomass combustion index, monocarboxylic acids, aromatic acids, isoprene products and pinene products) for better study. Finally, data analysis was performed with daily and seasonal variation, the ratio of specific compounds to draw conclusions as far as the source is concerned was assessed and the identified compounds were correlated.

SUBJECT AREA: Analytical Chemistry- Environmental Analysis

KEYWORDS: Secondary organic aerosol, polar organic compounds, PM_{2.5}, gas chromatography- mass spectrometry (GC/MS), Cyprus

*Στους γονείς μου Παναγιώτη και Ασημίνα,
για την υποστήριξη τους τόσα χρόνια...*

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Σε αυτό το σημείο, θα ήθελα να εκφράσω θερμές ευχαριστίες στον επιβλέποντα καθηγητή μου, κ. Μπακέα Ευάγγελο, για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε κατά την ανάθεση του θέματος και για την αμέριστη βοήθεια του. Η καθοδήγηση, οι γνώσεις, η εμπειρία και η συνεχής εκπαιδευτική και ηθική συμπαράστασή του στάθηκαν πολύτιμοι αρωγοί, κατά την εκπόνηση της παρούσας μελέτης. Ακόμα, ευχαριστώ ιδιαίτερα τον διδάκτορα Γιώργο Κανελλόπουλο για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση που μου παρείχε καθ' όλη τη διάρκεια της παραμονής μου στο εργαστήριο.

Επίσης, θα ήθελα ειδικά να ευχαριστήσω τον φίλο μου και φιλόλογο Γρηγόρη Κόψη για την επιμέλεια του κειμένου, το οποίο με δική του πρωτοβουλία ανέλαβε να διορθώσει παρά το βεβαρυμμένο πρόγραμμά του.

Τις θερμές μου ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω και στην αγαπημένη φίλη μου Μιρέλλα Κασιμάτη για την κοινή μας πορεία και την ηθική συμπαράσταση σ' αυτό το στάδιο της ζωής μας, την συμφοιτήτρια μου Ιωάννα Κανέλλου και την εκλεκτή φίλη μου Αφροδίτη Ανδρονίκου.

Τέλος, θα ήθελα, πάνω από όλους, να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, για την αμέριστη κατανόηση και τη βοήθειά τους κατά την διάρκεια των σπουδών μου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	18
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	19
ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ	19
1.1 Εισαγωγή.....	19
1.2 Κατανομή σωματιδίων	20
1.3 Μηχανισμοί σχηματισμού των αιωρούμενων σωματιδίων	22
1.4 Πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων.....	24
1.4.1 Φυσικές πηγές	24
1.4.2 Ανθρωπογενείς πηγές	25
1.5 Χημική σύσταση.....	27
1.6 Περιβαλλοντική συμπεριφορά αιωρούμενων σωματιδίων	30
1.7 Τοξικότητα και επικινδυνότητα για τον άνθρωπο	32
1.8 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις	35
1.8.1 Επίδραση στην κλιματική αλλαγή	35
1.8.2 Επίδραση στην ορατότητα	38
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	39
ΧΗΜΕΙΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΟΣ	39
2.1 Κατηγορίες αερολύματος	39
2.2 Μηχανισμοί σχηματισμού των SOA	41
2.3 Αποικοδόμηση των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων	43
2.3.1 Παρουσία O ₃ στην τροπόσφαιρα	44
2.3.2 Σχηματισμός ριζών υδροξυλίου (•OH) στην τροπόσφαιρα	45
2.3.3 Σχηματισμός νιτρικών ριζών (•NO ₃) στην τροπόσφαιρα.....	45
2.4 Ατμοσφαιρική χημεία κατά τη διάρκεια της ημέρας	46

2.5 Ατμοσφαιρική χημεία κατά τη διάρκεια της νύχτας.....	48
2.6 Άλλες παράμετροι που επηρεάζουν τα SOA.....	49
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	56
ΒΙΟΓΕΝΕΙΣ ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ (BVOC)	56
3.1 Ισοπρενοειδή	56
3.2 Χρόνος ζωής βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων.....	57
3.3 Ενδεικτικές αντιδράσεις σχηματισμού κύριων δευτερογενών ρύπων	59
3.4 Δικαρβοξυλικά οξέα	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	65
ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ SOA	65
4.1 Εισαγωγή.....	65
4.2 Παραγωγοποίηση	66
4.3 Αέρια χρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μαζών.....	69
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5	74
ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ.....	74
5.1 Σκοπός	74
5.2 Αναλυτική μεθοδολογία και μελετώμενες ενώσεις	75
5.3 Οργανολογία.....	77
5.4 Αντιδραστήρια.....	78
5.5 Δειγματοληψία.....	79
5.5.1 Περιοχή δειγματοληψίας	79
5.5.2 Μέθοδος δειγματοληψίας.....	81
5.6 Προκατεργασία	82
5.7 Παραγωγοποίηση	84
5.8 Χρωματογραφική ανάλυση	85
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6	87

ΕΠΑΛΗΘΕΥΣΗ / ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ.....	87
6.1 Γενικά.....	87
6.2 Πιστότητα.....	87
6.2.1 Πιστότητα των χρόνων ανάσχεσης.....	87
6.2.2 Πιστότητα παραγωγοποίησης.....	91
6.3 Καμπύλες βαθμονόμησης.....	95
6.4 Ειδικότητα της μεθόδου – Ανάλυση λευκού δείγματος.....	97
6.5 Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης.....	98
6.6 Υπολογισμός των ανακτήσεων από το φίλτρο υαλονημάτων.....	100
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7	102
ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	102
7.1 Συγκεντρώσεις των προσδιοριζόμενων ενώσεων.....	102
7.2 Ημερήσια και ποσοστιαία διακύμανση.....	107
7.3 Εποχιακή διακύμανση.....	110
7.4 Ανάλυση συσχέτισης και μοριακοί διαγνωστικοί λόγοι επιλεγμένων ειδών.....	118
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	124
ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ.....	126
ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΚΡΟΛΕΞΑ - ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ	128
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	129
ΑΝΑΦΟΡΕΣ	134

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Σύγκριση του μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων σε σχέση με την ανθρώπινη τρίχα.....	20
Εικόνα 2: Τυπικές ατμοσφαιρικές κατανομές σωματιδίων α) αριθμητική κατανομή, β) κατανομή επιφάνειας, γ) κατανομή όγκου.....	21
Εικόνα 3: Η δυναμική των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.....	23
Εικόνα 4: Θαλασσινό αλάτι, σκόνη και ηφαιστειακή τέφρα συνεισφέρουν κυρίως στα σωματίδια τα οποία εκπέμπονται από φυσικές πηγές	25
Εικόνα 5: Η συγκέντρωση των κυριότερων ρύπων και η και η μεταβολή τους το πρώτο τρίμηνο του 2020 στην Κίνα	27
Εικόνα 6: Σύγκριση μεγέθους κορονοϊού με τα PM.....	30
Εικόνα 7: Η διεισδυτικότητα των αιωρούμενων σωματιδίων ανάλογα με την ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρο.....	33
Εικόνα 8: Οξειδωση του ισοπρενίου που περιλαμβάνει αλλαγή φάσης από αέρια σε σωματιδιακή.....	42
Εικόνα 9: Η πορεία σχηματισμού του δευτερογενούς οργανικού αερολύματος.....	43
Εικόνα 10: Οξειδωση του ισοπρενίου στην αερίου φάση και σχηματισμός προϊόντων πρώτης και δεύτερης γενιάς.....	47
Εικόνα 11: Προτεινόμενος μηχανισμός οζονόλυσης του α-πινενίου.....	48
Εικόνα 12: Η οξειδωση των BVOCs (α-πινένιο, β-πινένιο, Δ-3-καρένιο, λεμονένιο, σαβενένιο, και β-καρυοφυλλένιο) με NO ₃ παράγει κυρίως οργανικές ενώσεις νιτρικού άλατος.....	49
Εικόνα 13: Επίδραση της συγκέντρωσης του όζοντος στο μέγεθος των σωματιδίων.....	50
Εικόνα 14: Κατηγορίες τερπενίων.....	56

Εικόνα 15: Πιθανοί μηχανισμοί σχηματισμού προϊόντων (Πινοναλδεΐδη, Πινονικό Οξύ, Πιλικό Οξύ, Σομπρόλη) από οξείδωση ΟΗ του α-πινενίου.....	60
Εικόνα 16: Προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού οξέων από την οζονόλυση του β-πινενίου.....	61
Εικόνα 17: Οξείδωση του α-πινενίου από •OH / Σχηματισμός πινοναλδεΐδης.....	61
Εικόνα 18: Μηχανισμοί αντιδράσεως οξείδωσης του α-πινενίου από NO ₃	62
Εικόνα 19: Πιθανές πορείες σχηματισμού δικαρβολικών οξέων και άλλων σχετικών υδατοδιαλυτών οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα μέσω φωτοχημικής οξείδωσης βιογενών ακόρεστων λιπαρών οξέων και ισοπρενίου στον δυτικό Βόρειο Ειρηνικό.....	64
Εικόνα 20: Σχηματικό διάγραμμα τετραπολικού μαγνητικού αναλυτή.....	71
Εικόνα 21: Διασύνδεση του αεριοχρωματογράφου με τον αναλυτή μαζών.....	72
Εικόνα 22: Περιοχή δειγματοληψίας της παρούσας εργασίας.....	80
Εικόνα 23: Σταθμός δειγματοληψίας στην Λεμεσό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.....	82
Εικόνα 24: Σταδία παραγωγοποίησης της παρούσας εργασίας.....	85

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Είδη αερολύματος.....	40
Πίνακας 2: SOA - Προϊόντα οζονόλυσης ισοπρενίου.....	51
Πίνακας 3: SOA - Προϊόντα οξειδωσης τολουολίου από NO ₃	53
Πίνακας 4: SOA - Προϊόντα οξειδωσης α-πινενίου (μονοτερπένια) από ρίζες ΟΗ.....	54
Πίνακας 5: SOA - Προϊόντα οζονόλυσης α-πινενίου.....	54
Πίνακας 6: SOA - Προϊόντα οζονόλυσης καρυοφυλλενίου (σεσκιτερπένια).....	55
Πίνακας 7: SOA - Προϊόντα οξειδωσης της 2-μέθυλο-3-βουτέν-2-όλης από ρίζες ΟΗ.....	55
Πίνακας 8: Χρόνοι Ζωής Βιογενών Πτητικών Οργανικών Ενώσεων.....	58
Πίνακας 9: Κατηγορίες αντιδράσεων παραγωγοποίησης και αντιδραστήρια τους για ανάλυση με GC-MS.....	67
Πίνακας 10: Κύρια ιόντα μελετώμενων ενώσεων.....	75
Πίνακας 11: Συνθήκες λειτουργίας αεριοχρωματογραφικού συστήματος.....	86
Πίνακας 12: Θερμοκρασιακό Πρόγραμμα.....	86
Πίνακας 13: Μέση τιμή των χρόνων ανάσχεσης (t _R), τυπική απόκλιση (SD) και η σχετική τυπική απόκλιση αυτών (%RSD) του μίγματος των SOA από πρότυπα διαλύματά τους κατά τη διάρκεια μιας ημέρας (N=10).....	88
Πίνακας 14: Μέση τιμή των χρόνων ανάσχεσης (t _R), τυπική απόκλιση (SD) και η σχετική τυπική απόκλιση αυτών (%RSD) του μίγματος των SOA από πρότυπα διαλύματά τους από ημέρα σε ημέρα (N=10).....	89
Πίνακας 15: Η σχετική τυπική απόκλιση (%RSD) που προκύπτει από μετρήσεις σε συνθήκες επαναληψιμότητας σε δύο επίπεδα για τις εξεταζόμενες ενώσεις (N=6).....	91

Πίνακας 16: Η σχετική τυπική απόκλιση (%RSD) που προκύπτει από μετρήσεις σε συνθήκες επαναληψιμότητας για τα πρότυπα (N=6).....	93
Πίνακας 17: Η σχετική τυπική απόκλιση (%RSD) που προκύπτει από μετρήσεις σε συνθήκες αναπαραγωγιμότητας σε δύο επίπεδα για τις εξεταζόμενες ενώσεις (N=6).....	93
Πίνακας 18: Η σχετική τυπική απόκλιση (%RSD) που προκύπτει από μετρήσεις σε συνθήκες αναπαραγωγιμότητας για τα πρότυπα (N=6).....	95
Πίνακας 19: Τιμές LOD και LOQ.....	98
Πίνακας 20: % Μέση Ανάκτηση για C = 0,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ και C = 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$	100
Πίνακας 21: Μετεωρολογικές συνθήκες και αέριοι ρύποι κατά την θερινή περίοδο.....	102
Πίνακας 22: Εύρος τιμών, μέσος όρος και τυπική απόκλιση των προσδιοριζόμενων ενώσεων στο κλάσμα PM _{2,5} κατά την θερινή περίοδο.....	103
Πίνακας 23: Μετεωρολογικές συνθήκες και αέριοι ρύποι κατά την χειμερινή περίοδο.....	104
Πίνακας 24: Εύρος τιμών, μέσος όρος και τυπική απόκλιση των προσδιοριζόμενων ενώσεων στο κλάσμα PM _{2,5} κατά την χειμερινή περίοδο.....	105
Πίνακας 25: Διαγνωστικοί λόγοι συγκεκριμένων ενώσεων.....	129
Πίνακας 26: Συντελεστές συσχέτισης των προσδιοριζόμενων ενώσεων κατά την θερμή περίοδο.....	130
Πίνακας 27: Συντελεστές συσχέτισης των προσδιοριζόμενων ενώσεων κατά την ψυχρή περίοδο.....	132

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Καμπύλη βαθμονόμησης του μηλικού οξέος.....	96
Σχήμα 2: Καμπύλη βαθμονόμησης του πινικού οξέος.....	96
Σχήμα 3: Καμπύλη βαθμονόμησης της 1,6-ανυδρο-β- γλυκοπυρανόζη.....	97
Σχήμα 4: Χρωματογράφημα λευκού δείγματος με πρότυπα.....	98
Σχήμα 5: Ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσης των ενώσεων ανά κατηγορία κατά την χειμερινή περίοδο (13/12/2017 έως 26/01/2018).....	107
Σχήμα 6: Ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσης των ενώσεων ανά κατηγορία κατά την θερινή περίοδο (16/07/2018 έως 30/08/2018, εξαιρουμένων των 26-27/07/2018).....	108
Σχήμα 7: Ποσοστιαία διακύμανση ψυχρής περιόδου για τις επτά κατηγορίες ενώσεων.....	109
Σχήμα 8: Ποσοστιαία διακύμανση θερμής περιόδου για τις επτά κατηγορίες ενώσεων.....	109
Σχήμα 9: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης των δικαρβοξυλικών οξέων.....	110
Σχήμα 10: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης των υδρόξυ- οξέων.....	112
Σχήμα 11: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης της λεβογλουκοζάνης.....	113
Σχήμα 12: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης των μονοκαρβοξυλικών οξέων.....	114
Σχήμα 13: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης των αρωματικών οξέων.....	115
Σχήμα 14: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης προϊόντων πινενίου.....	116
Σχήμα 15: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης προϊόντων ισοπρενίου.....	117
Σχήμα 16: Συσχέτιση μηλικού – σουκινικού οξέος για την ψυχρή περίοδο.....	121

Σχήμα 17: Συσχέτιση μηλικού – σουκινικού οξέος για την θερμή περίοδο.....	121
Σχήμα 18: Συσχέτιση αερίων NO _x με MBTCA και 3-HGA για την ψυχρή περίοδο.....	123
Σχήμα 19: Συσχέτιση αερίων NO _x με MBTCA και 3-HGA για την θερμή περίοδο.....	123

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Τα αιωρούμενα σωματίδια αποτελούν έναν από τους πέντε βασικότερους ρύπους προτεραιότητας, κατά τον Αμερικανικό Οργανισμό για την Προστασία του Περιβάλλοντος. Μέσω της αναπνοής μπορεί να εισχωρήσουν στους πνεύμονες και, περαιτέρω, σε κάθε έμβιο κύτταρο, προκαλώντας διάφορα προβλήματα στον άνθρωπο, ακόμα και θάνατο. Η κλιματική αλλαγή, η μείωση της ορατότητας καθώς και η βιοσυσσώρευση βαρέων μετάλλων σε θαλάσσιους οργανισμούς αποτελούν, επίσης, σημαντικό αντίκτυπο της υποβάθμισης του περιβάλλοντος από την ρύπανση με αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη.

Μόλις τα αιωρούμενα σωματίδια εισέλθουν στο περιβάλλον, μπορούν να μετασχηματιστούν δημιουργώντας δευτερογενές οργανικό αερόλυμα (SOA). Οι μετασχηματισμοί αυτοί είναι πολύπλοκοι και επηρεάζονται από πολλές παραμέτρους, καθιστώντας το φαινόμενο πολυπαραγοντικό και πολύπλοκο και δημιουργώντας δυσκολίες στους επιστήμονες για την πλήρη εξιχνίαση τους. Αποτελεί, επομένως, πρόκληση για τους επιστήμονες ο τρόπος σχηματισμού τους, οι πηγές διάδοσής τους, η απομάκρυνση από την ατμόσφαιρα όπως και άλλα ερωτήματα.

Οι πολικές ενώσεις των SOA αποτελούν ένα κλάσμα αυτών με αυξημένο ενδιαφέρον τα τελευταία χρόνια. Παρουσιάζουν έντονο αναλυτικό ενδιαφέρον λόγω της δυσκολίας για ταυτόχρονο ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό τους, που περιλαμβάνει πολλά στάδια προκατεργασίας, ώστε να επέλθει το επιθυμητό αποτέλεσμα. Η χημική ανάλυση αυτών των ενώσεων έγινε εκτενής μόλις πριν δύο δεκαετίες, με την ανάπτυξη των σύγχρονων μέσων ενόργανης ανάλυσης.

Η Κύπρος αποτελεί νησιωτικό κράτος στην Ανατολική λεκάνη της Μεσογείου. Η περιοχή της Μεσογείου αποτελεί "hot spot" όσον αφορά στην ενδεχόμενη κλιματική αλλαγή, αν ληφθούν υπόψη οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ του κλίματος και της ποιότητας του αέρα, και αναμένεται να υποστεί σημαντική θέρμανση και ξήρανση κατά τον 21ο αιώνα. Συνεπώς, είναι απαραίτητο να δοθούν πρόσθετες πληροφορίες για τη χημική σύσταση του αέρα, καθώς και τα είδη και τις πηγές των πτητικών οργανικών ενώσεων, οι οποίες θα καταστήσουν περαιτέρω κατανοητή την πολυπλοκότητα της μεσογειακής ατμόσφαιρας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

1.1 Εισαγωγή

Σύμφωνα με τον Οργανισμό Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ (Environmental Protection Agency, **EPA**), με τον όρο «αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη» (Particulate Matter, **PM**) ή «αιωρούμενα σωματίδια» αναφέρεται ως ένα σύνθετο μίγμα εξαιρετικά μικρών σωματιδίων και υγρών σταγονιδίων, που εισέρχονται στον αέρα και αποτελείται από μια ποικιλία συστατικών όπως οργανικές ενώσεις, μέταλλα, οξέα, χώμα και σκόνη. Μέτρο της προσροφητικής ικανότητας των σωματιδίων αποτελεί η ειδική επιφάνεια τους η οποία αυξάνει όσο μειώνεται η διάμετρος των σωματιδίων. Το μέγεθος των σωματιδίων αυτών είναι μεγαλύτερο από το μέγεθος των απλών μορίων (περίπου $2 \cdot 10^{-4}$ μm σε διάμετρο), αλλά μικρότερο από 500 μm [1].

Η κατηγοριοποίηση των αιωρούμενων σωματιδίων γίνεται με βάση, κυρίως, το μέγεθος, το οποίο αποτελεί και την πιο κρίσιμη παράμετρο, αφού υπάρχει ισχυρή συσχέτιση όσον αφορά στις επιπτώσεις που έχουν στην υγεία, την ορατότητα και το κλίμα μιας περιοχής. Στην πλειοψηφία τους, τα σωματίδια της ατμόσφαιρας δεν έχουν σφαιρικό σχήμα. Ωστόσο, αυτή η παραδοχή γίνεται προς διευκόλυνση της μελέτης τους. Συνεπώς, μιλάμε για φαινομενική διάμετρο όταν αναφερόμαστε στο μέγεθος. Ο συχνότερα χρησιμοποιούμενος όρος, η ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρος (d_a) ορίζεται ως η διάμετρος σφαίρας μοναδιαίας πυκνότητας (1 g/cm^3) και τελική ταχύτητα κατακρήμνισης ίση με αυτή του υπό εξέταση σωματιδίου. Έτσι το κλάσμα των αιωρούμενων σωματιδίων χωρίζεται ως εξής:

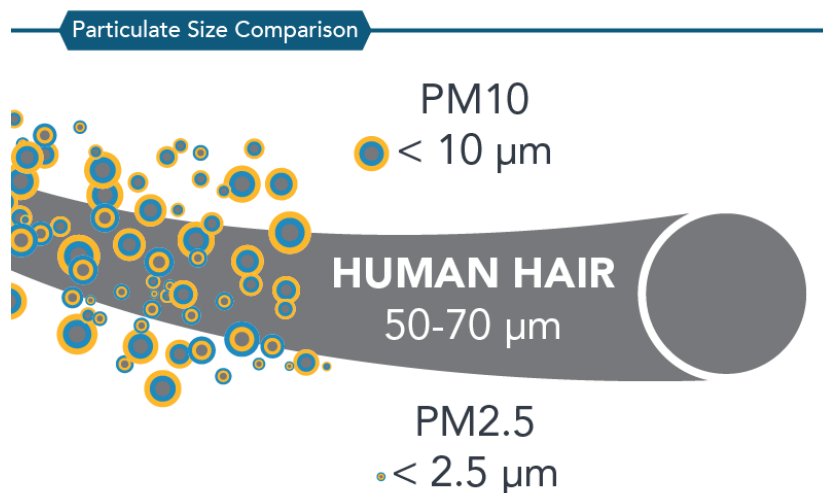
Ολικά αιωρούμενα σωματίδια (Total Suspended Particles, **TSP**), με αεροδυναμική διάμετρο <50 μm

Χονδρόκοκκα (Coarse), με αεροδυναμική διάμετρο <10 μm ή αλλιώς **PM₁₀**

Λεπτόκοκκα (Fine), με αεροδυναμική διάμετρο <2.5 μm ή αλλιώς **PM_{2.5}**

Υπέρλεπτα σωματίδια (Ultra Fine Particles, **UFP**), με αεροδυναμική διάμετρο <math><1\mu\text{m}</math> ή αλλιώς $\text{PM}_{1.0}$

Νανοσωματίδια, με αεροδυναμική διάμετρο <math><0.1\mu\text{m}</math> [2].



Εικόνα 1: Σύγκριση του μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων σε σχέση με την ανθρώπινη τρίχα [3].

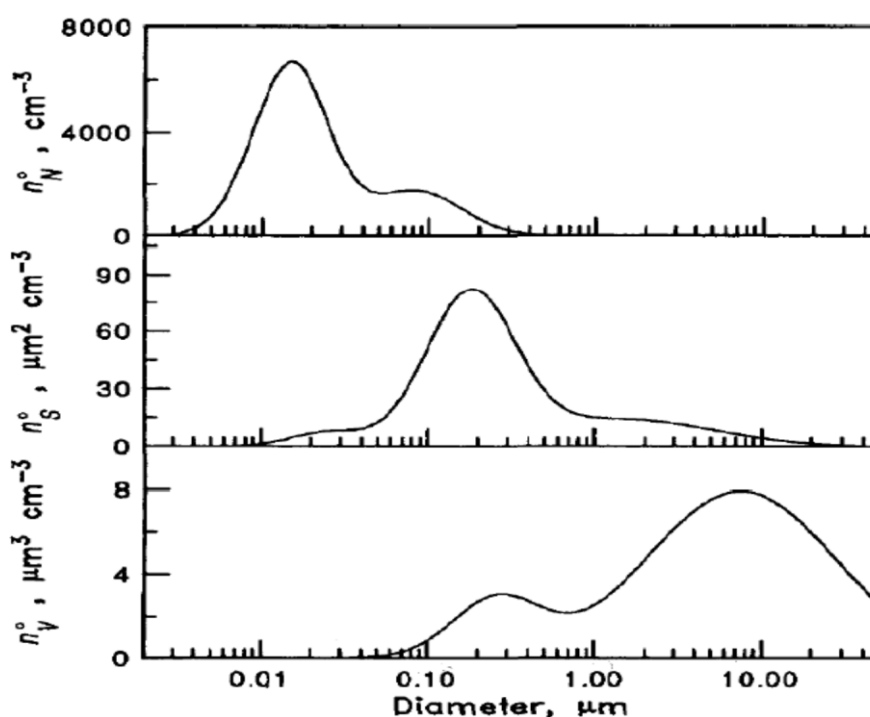
Η σκόνη, ο καπνός, η αιθάλη, η ιπτάμενη τέφρα, το σπρέι και η ομίχλη αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα αιωρούμενων σωματιδίων ανάλογα με τον τρόπο σχηματισμού τους, από τα οποία τα δύο τελευταία αποτελούν αερολύματα (**aerosol**). Η σκόνη που προέρχεται από μηχανικές διεργασίες, ο καπνός και η αιθάλη από ατελή καύση που αποτελούνται, κυρίως, από άνθρακα, ενώ η ιπτάμενη τέφρα πρόκειται για λεπτά ανόργανα σωματίδια που παρασύρονται από τα καυσαέρια.

1.2 Κατανομή σωματιδίων

Τα λεπτόκοκκα σωματίδια χωρίζονται σε δύο κλάσματα: στο κλάσμα της περιοχής πυρηνογένεσης ή υποκατηγορίας πυρήνων (**nuclei mode**) και στο κλάσμα της περιοχής συσσώρευσης (**accumulation mode**). Η περιοχή πυρηνογένεσης, η οποία κυμαίνεται από διάμετρο 0,01 έως 0,05 μm , περιλαμβάνει το μεγαλύτερο πλήθος σωματιδίων, αλλά, λόγω του μικρού τους μεγέθους, μόνο ένα μικρό ποσοστό της συνολικής μάζας τους. Τα σωματίδια της περιοχής αυτής σχηματίζονται από φωτοχημικές αντιδράσεις στην

ατμόσφαιρα, από διεργασίες καύσης, από συμπύκνωση ατμών υψηλής θερμοκρασίας και από πυρηνογένεση ατμοσφαιρικών ειδών προς σχηματισμό νέων σωματιδίων. Μια σαφής ένδειξη ότι οι φωτοχημικές αντιδράσεις είναι σημαντικές για τον σχηματισμό του κλάσματος αυτού είναι η αύξηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων τις πρώτες πρωινές ώρες. Επειδή έχουν μικρό χρόνο ζωής στην ατμόσφαιρα, υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων που ανήκουν σε αυτό το κλάσμα παρατηρούνται σημαντικά κοντά στις πηγές σχηματισμού τους. Η απομάκρυνση τους οφείλεται κυρίως στην συσσωμάτωση τους με μεγαλύτερα σωματίδια.

Το κλάσμα των πυρήνων διαιρείται σε δύο υποκατηγορίες: την περιοχή πυρήνων Aitken και τα πολύ λεπτόκοκκα σωματίδια (**ultra fine**) ή πυρήνες σωματιδίων (**nuclei mode** ή **very fine nuclei**). Οι πυρήνες Aitken παρουσιάζουν μέγιστο στην κατανομή τους μέγεθος 0,04 μm . Τα πολύ λεπτόκοκκα σωματίδια αποτελούν τα υπόλοιπα σωματίδια της κατηγορίας των πυρήνων και παρουσιάζουν τοπικό μέγιστο στην κατανομή με βάση το πλήθος 15nm.



Εικόνα 2: Τυπικές ατμοσφαιρικές κατανομές σωματιδίων α) αριθμητική κατανομή, β) κατανομή επιφάνειας, γ) κατανομή όγκου [2].

Από τα παραπάνω, το μεγαλύτερο ενδιαφέρον στις περισσότερες μελέτες αποτελούν τα σωματίδια PM_{10} και $PM_{2.5}$, ενώ τα σωματίδια μεγαλύτερα από 50 μm δεν αποτελούν αντικείμενο μελέτης, επειδή το μέγεθος τους είναι μεγάλο και καθιζάνουν σχεδόν αμέσως [4].

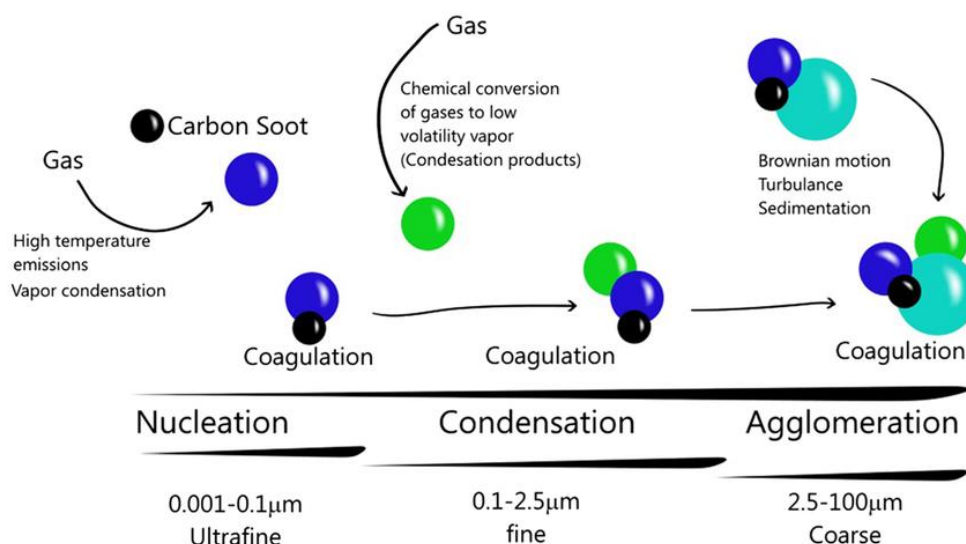
1.3 Μηχανισμοί σχηματισμού των αιωρούμενων σωματιδίων

Τα σωματίδια στην ατμόσφαιρα είναι δυνατό να εκπέμπονται απευθείας από μια πηγή και εισέρχονται στην ατμόσφαιρα ως πρωτογενής ρύπανση, είτε να σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα ως αποτέλεσμα φυσικών διεργασιών, είτε μέσω πολύπλοκων χημικών αντιδράσεων, στις οποίες παίρνουν μέρος αέρια, αντιδρώντα μόρια, ρύποι και χαρακτηρίζονται ως δευτερογενείς ρύποι. Τα περισσότερα από τα πρωτογενή σωματίδια συνήθως ανήκουν στη τάξη μεγέθους των $PM_{2.5}$ ή PM_{10} , ενώ τα δευτερογενή σωματίδια γενικά εμπίπτουν στην κατηγορία των $PM_{2.5}$.

Τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να συμμετέχουν σε φυσικο-χημικές διεργασίες, όπως είναι η συσσωμάτωση (**coagulation**), η συμπύκνωση (**condensation**), η εξάτμιση (**evaporation**) και η πυρηνογένεση ή πυρηνοποίηση (**nucleation**).

Η πυρηνοποίηση πρόκειται για μεταβολή μίας φάσης σε άλλη, όπως η μεταβολή από υγρή σε αέρια φάση, η οποία δε γίνεται με άμεσο τρόπο, αλλά μέσω της δημιουργίας μικρών συσσωματώσεων μορίων σε μορφή πυρήνων (**clusters**). Είναι μια σημαντική διεργασία που συμβαίνει στην ατμόσφαιρα και αποτελεί το πρώτο βήμα σε μία σειρά νέων διεργασιών, οι οποίες θα ακολουθήσουν όπως η συμπύκνωση, η δημιουργία νέων σωματιδίων και νεφών στην ατμόσφαιρα. Όταν η αλλαγή αυτή των φάσεων πραγματοποιείται χωρίς την παρουσία προϋπαρχόντων σωματιδίων, τότε το φαινόμενο ονομάζεται ομογενής πυρηνοποίηση (**homogeneous nucleation**). Αντίθετα, στην περίπτωση που οι αέριες ενώσεις αλληλεπιδρούν με αερολύματα που ήδη ενυπάρχουν στο εξεταζόμενο σύστημα, τότε μιλάμε για ετερογενή πυρηνοποίηση (**heterogeneous nucleation**). Η ετερογενής πυρηνοποίηση είναι εκείνη που παρατηρείται πιο συχνά στην γήινη ατμόσφαιρα, επειδή, αφενός, οι ενεργειακές απαιτήσεις της - ελεύθερη ενέργεια $Gibbs \Delta G^*$ - σε

σχέση με την ομογενή πυρηνοποίηση είναι πολύ μικρότερες και, αφετέρου, υπάρχουν σχεδόν πάντα στο μελετώμενο ατμοσφαιρικό σύστημα προϋπάρχοντα σωματίδια που επιτελούν τον ρόλο των ενεργών κέντρων γύρω από τα οποία θα αναπτυχθούν τα έμβρυα (**clusters**) για την ανάπτυξη μεγαλύτερων σωματιδίων.



Εικόνα 3: Η δυναμική των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα [5].

Οι παράγοντες που φαίνεται ότι επηρεάζουν καθοριστικά το φαινόμενο της πυρηνοποίησης είναι η θερμοκρασία της ατμόσφαιρας, η σχετική της υγρασία και οι ενεργότητες των αερίων μορίων. Επιπλέον, η ενεργός διατομή των υπαρχόντων σωματιδίων φαίνεται να επιδρά στο φαινόμενο, καθώς το πλήθος των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του προϋπάρχοντος σωματιδίου επιδρά στον βαθμό συμπύκνωσης των αερίων ενώσεων. Έμμεσα, λοιπόν, σημαντικό ρόλο παίζουν η χημική σύσταση των εμπλεκόμενων στο φαινόμενο ειδών, οι πηγές εκπομπής αερίων και σωματιδιακών ρύπων και η μετεωρολογία και γεωμορφολογία της περιοχής.

Το δεύτερο βήμα είναι η ανάπτυξη ή μεγέθυνση. Αυτή πραγματοποιείται, κυρίως, μέσω της συσσωμάτωσης των νεογενών σωματιδίων, της συμπύκνωσης υπαρχόντων πρόδρομων υπερκορεσμένων ατμών αερίου στην επιφάνειά τους και της μετάβασης του νέου σωματιδίου σε μεγαλύτερη κλίμακα μεγέθους. Τα αέρια που συμμετέχουν στην φάση αυτή μπορεί να είναι τα ίδια με την πρώτη φάση (πυρηνοποίησης) ή διαφορετικά. Αυτά δεν είναι

απαραίτητο να συμβάλλουν άμεσα στην αύξηση μάζας του νέου σωματιδίου, αλλά ενδέχεται να βοηθούν έμμεσα τη διαδικασία μεγέθυνσης, μέσω του περιορισμού του φαινομένου Kelvin, της δημιουργίας χημικών ειδών χαμηλότερης πτητικότητας και ούτω καθεξής. Η διεργασία της συμπύκνωσης λαμβάνει χώρα μόνο υπό συνθήκες κορεσμού για την αέρια φάση, ενώ ανταγωνιστική προς αυτήν διεργασία είναι εκείνη της εξάτμισης, η οποία εξελίσσεται με βασικές παραμέτρους την τάση ατμών προσροφημένων αερίων στην επιφάνεια του σωματιδίου και τη θερμοκρασία περιβάλλοντος [6].

1.4 Πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων

Οι δύο μεγάλες κατηγορίες όσον αφορά τις πηγές προέλευσης των αιωρούμενων σωματιδίων της τροπόσφαιρας διακρίνονται σε: Α. Φυσικές πηγές, Β. Ανθρωπογενείς πηγές.

1.4.1 Φυσικές πηγές

Η μεταφορά σκόνης από άγονες και άνυδρες περιοχές (έρημος) λόγω μετεωρολογικών φαινομένων επηρεάζει, κυρίως, περιοχές γύρω από τις ερήμους. Η χημική σύσταση των σωματιδίων ποικίλει, με κυριότερα τα πυριτικά άλατα, σωματίδια από διαβρωμένα πετρώματα, πλούσια σε διαλυτά συστατικά και σπάνιες γαίες, αλλά και τους ασβεστόλιθους. Οι ωκεανοί και οι θάλασσες καλύπτουν το 71% της επιφάνειας της Γης. Τα πρωτογενή αιωρούμενα σωματίδια εκπέμπονται από την θάλασσα με κύριο συστατικό το θαλασσινό αλάτι. Αυτό είναι το χλωριούχο νάτριο (NaCl) με ίχνη μαγνησίου (Mg^{2+}) και θειικού άλατος (SO_4^{2-}). Σε μικρό ποσοστό οργανική ύλη εκπέμπεται από το θαλάσσιο φυτοπλαγκτόν (κυρίως μεθανοσουλφονικό οξύ). Το θαλάσσιο αερόλυμα συμβάλλει στις συγκεντρώσεις των PM_{10} στον αέρα. Οι ηφαιστειακές εκρήξεις αποτελούν άλλη μία πηγή αιωρούμενων σωματιδίων στο περιβάλλον, ενώ η επίδραση από τις εκπομπές τέφρας μετά από μια έκρηξη ενδέχεται να έχει παγκόσμιο αντίκτυπο. Καύση βιομάζας και δασικές πυρκαγιές κατατάσσονται στις φυσικές πηγές προέλευσης, αν και μπορεί να πυροδοτήθηκαν αρχικά από ανθρώπινη παρέμβαση, αμέλεια ή ασυνειδησία [7].



Εικόνα 4: Θαλασσινό αλάτι, σκόνη και ηφαιστειακή τέφρα συνεισφέρουν κυρίως στα σωματίδια τα οποία εκπέμπονται από φυσικές πηγές [8].

Τέλος, οι βιολογικές διεργασίες αποτελούν τη φυσική πηγή μέσω της οποίας παράγονται κυρίως οργανικά αιωρούμενα σωματίδια. Τα πρωτογενή βιολογικά αερολύματα περιλαμβάνουν σπόρια (πολύ μικρά σε μέγεθος) ή γύρη (συνήθως μεγαλύτερου μεγέθους από PM_{10}), ακόμα και ιούς, τα οποία αρχικά προέρχονται από βιολογικές διεργασίες και εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα χωρίς αλλαγή της χημικής τους σύνθεσης. Τα δευτερογενή οργανικά αερολύματα είναι το οργανικό κλάσμα που σχηματίζεται στην ατμόσφαιρα μέσω αλυσίδας αντιδράσεων των εκπεμπόμενων πτητικών οργανικών ενώσεων από τα εδάφη και την βλάστηση και μπορεί να είναι σημαντική κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, ιδιαίτερα σε περιοχές που καλύπτονται από βλάστηση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η φωτοχημική αποσύνθεση των τερπενίων.

1.4.2 Ανθρωπογενείς Πηγές

Οι βιομηχανίες, με κύριο εκπρόσωπο τους σταθμούς παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, αποτελούν σταθερές πηγές καύσης με σημαντικές εκπομπές σωματιδίων. Η ατελής καύση ανθρακούχων ορυκτών και οι μεταλλουργικές διεργασίες υψηλής θερμοκρασίας οδηγούν σε εκπομπή σωματιδίων αιθάλης. Ο άνθρακας και άλλα καύσιμα με σημαντική περιεκτικότητα σε τέφρα έχουν τη μεγαλύτερη δυνατότητα προσρόφησης σωματιδίων. Το πετρέλαιο, ως καύσιμο, παράγει σωματιδιακή ύλη ανάλογη με το κλάσμα του (τα ελαφρύτερα

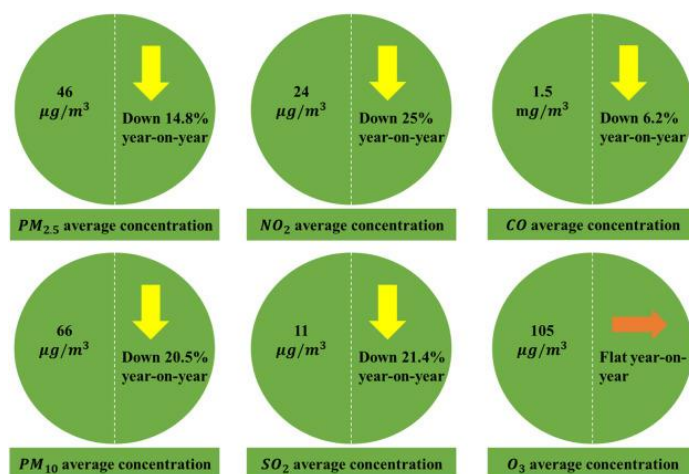
παράγουν λιγότερα σωματίδια), ενώ στα βαρύτερα κλάσματα εξαρτάται από την περιεκτικότητα του σε θείο. Η καύση βιομάζας εκπέμπει σημαντικά λιγότερα σωματίδια σε σχέση με την καύση ανθρακούχων ορυκτών [9].

Όσον αφορά τις ανθρώπινες δραστηριότητες, οι εκπομπές από οχήματα και γενικά από τα μέσα μεταφοράς, όπως πλοία, αεροπλάνα και τρένα, που αποτελούν τις κινητές πηγές καύσης, αποτελούν σημαντική κατηγορία. Οι μηχανές ντίζελ εκπέμπουν κυρίως αιθάλη, πτητικές οργανικές ενώσεις και μερικά θειικά, λόγω του θείου που περιέχει το καύσιμο, ενώ οι βενζινοκινητήρες, και ιδιαίτερα των καταλυτικών οχημάτων, έχουν μικρότερες εκπομπές. Επίσης, η κίνηση των οχημάτων στους δρόμους προκαλεί την επαναιώρηση της σκόνης του δρόμου [10]. Τα αεροπλάνα συμβάλλουν κατά ένα μικρό μόνο ποσοστό στις συνολικές εκπομπές ρύπων, ενώ ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι εκπομπές έως 3000 πόδια ύψος (914 μέτρα), δηλαδή των περιοχών γύρω από τα αεροδρόμια. Τα σωματίδια που προέρχονται από τις βιομηχανικές εκπομπές έχουν γενικά μέγεθος από 0,5 έως 100 μm .

Βάσει πρόσφατων ερευνών, οι οποίες διεξήχθησαν κατά την περίοδο του lockdown, παρατηρείται ότι η ποιότητα του αέρα βελτιώνεται σημαντικά. Συγκεκριμένα, στο Δελχί, τη δεύτερη μεγαλύτερη πόλη στις Ινδίες, με μεγάλη αστική ρύπανση, καταγράφηκε η μεγαλύτερη μείωση στις συγκεντρώσεις των PM_{10} και των $\text{PM}_{2,5}$. Σε σύγκριση με τα δεδομένα της ίδιας χρονικής περιόδου του έτους 2019, η μείωση των PM_{10} και $\text{PM}_{2,5}$ είναι περίπου 60% και 39% αντίστοιχα [11]. Επίσης, σε άλλη έρευνα στις πόλεις Νέα Υόρκη, Ρώμη και Σαραγόσα της Ισπανίας, παρατηρείται μείωση συγκέντρωσης $\text{PM}_{2,5}$ της τάξης του 35%, 24% και 58% αντίστοιχα, σε σχέση με τις τιμές που καταγράφηκαν την περσινή χρονιά [12]. Στην Κίνα, από την οποία και ξεκίνησε η πανδημία, παρατηρείται μείωση της τάξης του 14,8% των $\text{PM}_{2,5}$ και 20,5% των PM_{10} σε ετήσια βάση [13].

Ανάλογη καθοδική τάση ακολουθούν και οι υπόλοιποι ατμοσφαιρικοί ρύποι, με την μεγαλύτερη μείωση να παρατηρείται στο NO_2 , όπου οι τιμές αγγίζουν πολλές φορές και το 50%. Αντιθέτως, το τροποσφαιρικό όζον αυξάνεται με πιθανή αιτία την μείωση των αερίων NO_x και, κυρίως, του NO λόγω της

αντίδρασης του με το O_3 ($NO + O_3 = NO_2 + O_2$) [14]. Είναι φανερή λοιπόν, η συνεισφορά των ανθρωπογενών πηγών στην ατμοσφαιρική ρύπανση.



Εικόνα 5: Η συγκέντρωση των κυριότερων ρύπων και η και η μεταβολή τους το πρώτο τρίμηνο του 2020 στην Κίνα [13].

1.5 Χημική σύσταση

Τα αιωρούμενα σωματίδια διαφέρουν στη χημική τους σύσταση, η οποία είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την πηγή από την οποία εκπέμπονται. Συνήθως, αποτελούνται από μια ανόργανη φάση (στερεό ανόργανο υλικό, υδατοδιαλυτά ανόργανα άλατα, στοιχειακός άνθρακας, κ.ά.) και, σε μικρότερο ποσοστό, από μία οργανική φάση (οργανικός άνθρακας, ετεροάτομα) και από νερό. Το νερό προσροφάται στα σωματίδια, όταν η σχετική υγρασία υπερβαίνει το 70%. Πιο συγκεκριμένα τα συστατικά των σωματιδίων είναι:

- Άλατα.

Η οξείδωση του ευρισκόμενου στην ατμόσφαιρα διοξειδίου του θείου είναι η κύρια παρουσία των θειικών αλάτων. Η προτιμώμενη μορφή θειικών είναι του θειικού αμμωνίου. Τα νιτρικά αποτελούν δευτερογενείς ρύπους προερχόμενους από το ατμοσφαιρικό διοξείδιο του αζώτου που έχει οξειδωθεί, με πιο συχνά απαντώμενο το νιτρικό αμμώνιο. Τα περισσότερα αμμωνιακά άλατα είναι λεπτόκοκκα σωματίδια, καθώς δεν μπορούν να ενσωματωθούν στα χονδρόκοκκα ορυκτά υλικά, τα οποία είναι αλκαλικά. Τα χλωριόντα βρίσκονται κυρίως σε περιοχές γύρω από την ακτή. Το θαλάσσιο αερόλυμα δημιουργεί χονδρά σωματίδια, σε αντίθεση με τα δευτερογενή

σωματίδια, τα οποία είναι λεπτά, όπως η εξουδετέρωση της ατμοσφαιρικής αμμωνίας από τους ατμούς υδροχλωρικού οξέως (HCl). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα μελέτης που πραγματοποιήθηκε στην Ανταρκτική, πάνω από το 70% των ατμοσφαιρικών σωματιδίων αποτελείται από θαλάσσιο NaCl, εξαιτίας της προφανούς έλλειψης ανθρωπογενών πηγών [9].

- ενώσεις οργανικού άνθρακα και στοιχειακού άνθρακα.

Η οργανική φάση αποτελείται από οργανικό άνθρακα, ο οποίος παράγεται από προϊόντα καύσης, από βιολογικές διεργασίες των μικροοργανισμών, των φυτών και των ζώων και από την οξείδωση αρωματικών ενώσεων, υδρογονανθράκων και πτητικών οργανικών ενώσεων (Volatile Organic Compounds, **VOC's**). Το ποσοστό του οργανικού κλάσματος, τις περισσότερες φορές, κυμαίνεται μεταξύ 10 και 40%, ενώ συνήθως ξεπερνάει το 30% όταν πρόκειται για αερολύματα αστικών περιοχών και βρίσκεται προσροφημένο στο κλάσμα των λεπτών σωματιδίων. Οι οργανικές ενώσεις που απαντώνται στα αιωρούμενα σωματίδια είναι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες (ενώσεις μη τοξικές και αδρανείς), είτε αρωματικές ενώσεις, είτε οξυγονωμένα παράγωγα των υδρογονανθράκων. Ο στοιχειακός άνθρακας συνδέεται, κυρίως, με ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως η καύση και, κυρίως, η κυκλοφορία οχημάτων. Τα σωματίδια αιθάλης που παράγονται περιέχουν άνθρακα υπό μορφή πυρήνα από στερεό μαύρο στοιχειακό άνθρακα (είτε καθαρό γραφίτη, είτε υψηλού μοριακού βάρους μη πτητική ύλη, όπως πίσσα ή κοκ). Ο μαύρος άνθρακας είναι ένας ρύπος, ο οποίος μπορεί να αυξήσει την θέρμανση του πλανήτη, επειδή απορροφά την ακτινοβολία και επειδή μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις και εναποτίθεται πάνω σε επιφάνειες πάγου, μειώνοντας έτσι την ανάκλαση των ηλιακών ακτινών. Ο στοιχειακός άνθρακας είναι γενικά αδρανής. Έτσι, μπορεί να αποτελέσει καλό δείκτη της πρωτογενούς ανθρωπογενούς αέριας ρύπανσης, καθώς οι χημικές μεταβολές του είναι περιορισμένες. Από την άλλη ο σχηματισμός δευτερογενών σωματιδίων συσχετίζεται με τον λόγο οργανικού προς στοιχειακό άνθρακα [15].

- μέταλλα σε ιχνοποσότητες.

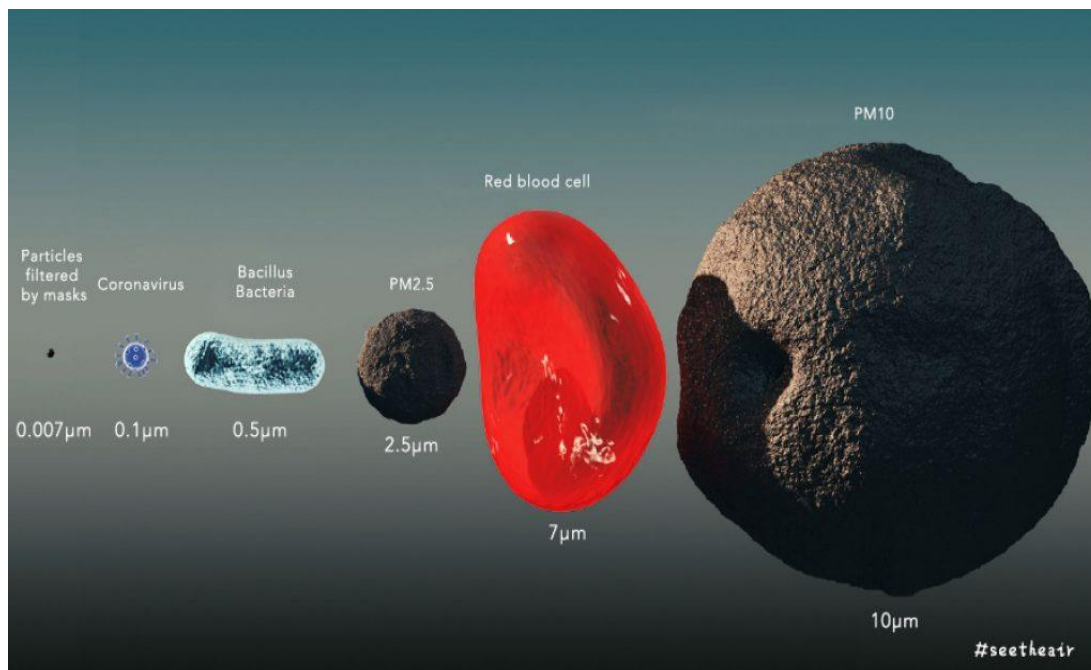
Η παρουσία των μεταλλικών ιόντων στην αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη είναι συνυφασμένη με τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Έτσι, τα μέταλλα Fe, Ba, Zn, Cu, Hg έχουν συνδυαστεί με τις εκπομπές από την κίνηση των αυτοκινήτων, ενώ τα Al, Si, Ca, Fe και ιχνοποσότητες Ti, Mg και Sr (έχουν αναφερθεί σε λίγες μελέτες) εκπέμπονται κυρίως από την σκόνη (τοπική ή περιφερειακή επαναιώρηση, σκόνη πόλεων, σκόνη οδοστρώματος κλπ.). Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, το θαλάσσιο αερόλυμα είναι υπεύθυνο για την εκπομπή σωματιδίων που περιέχουν Na, Cl, Mg και, σε μικρότερες ποσότητες, τα ιόντα Br, K, Sr. Επίσης, άλλα στοιχεία, όπως V, Ni, Pb, έχουν αναφερθεί στην βιβλιογραφία, χωρίς όμως επιτυχία για των προσδιορισμό της πηγής, αφού για το ίδιο στοιχείο αναφέρονται διαφορετικές πηγές συσχέτισης [16].

- άλλα υλικά (βιολογικά και γεωλογικά).

Τα γεωλογικά υλικά περιλαμβάνουν τα επιφανειακά εδάφη και την αποσάθρωση των πετρωμάτων. Μερικά από τα ορυκτά που βρίσκονται στη μάζα των σωματιδίων είναι: χαλαζίας (SiO_2), ασβεστίτης (CaCO_3), γύψος ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), χλωρίτης, καολινίτης, μοντμοριλλονίτης, αιματίτης. Τα βιολογικά υλικά (Biological Aerosol Particles, **BAP**) περιλαμβάνουν μικροοργανισμούς, όπως βακτήρια, αλλά και σπόρια, γύρη και τεμαχίδια κυτταρινούχου φυτικού υλικού. Τα σωματίδια αυτά είναι στην πλειοψηφία τους χονδρόκοκκα και χαρακτηρίζονται ως οργανικός άνθρακας, και όχι ως βιολογικά υλικά [9].

Αξιοσημείωτες είναι έρευνες που εστιάζουν στον ρόλο των αιωρούμενων σωματιδίων στην μετάδοση του ιού SARS-CoV-2. Αποδεικνύεται ότι τα PM μπορούν να αυξήσουν την αποτελεσματικότητα των ιών που εξαπλώνονται στο αεροζόλ, καθώς δημιουργείται ένα μικρο-περιβάλλον κατάλληλο για την επιβίωση τους. Πρόσφατα, αρκετές αναφορές στην Ευρώπη, την Κίνα και τις Η.Π.Α. συμπέραναν θετική συσχέτιση μεταξύ PM και επιβεβαιωμένων κρουσμάτων COVID-19. Ακόμα, σε μελέτη που διεξήχθη στον Αμερικανικό πληθυσμό, μια αύξηση $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ στην έκθεση σε $\text{PM}_{2.5}$ είχε ως αποτέλεσμα σχεδόν 10% αύξηση της θνησιμότητας COVID-19. Εκτιμάται, επίσης, ότι τα PM_{10} έχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ιικού φορτίου από τα $\text{PM}_{2.5}$, αλλά τα

PM_{2.5} μπορούν να αερομεταφερθούν και διασυννοριακά από χώρα σε χώρα [17].



Εικόνα 6: Σύγκριση μεγέθους κορονοϊού με τα PM [18].

1.6 Περιβαλλοντική συμπεριφορά αιωρούμενων σωματιδίων

Μόλις τα σωματίδια ελευθερωθούν από την πηγή εκπομπή τους, περνάνε στην ατμόσφαιρα. Η συμπεριφορά των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως η ατμοσφαιρική θερμοκρασία και πίεση, η υγρασία, η συγκέντρωση και το είδος των αέριων και σωματιδιακών ρύπων, η ένταση της ηλιακής και γήινης ακτινοβολίας και άλλα. Τα μετεωρολογικά φαινόμενα που εμφανίζονται στην κατώτερη ατμόσφαιρα καθορίζουν, επίσης, τον χρόνο παραμονής των σωματιδίων σε αυτήν. Ο χρόνος ζωής τους μπορεί να κυμαίνεται από λίγα δευτερόλεπτα έως και μερικούς μήνες. Η μεγαλύτερη χρονική διάρκεια ζωής παρατηρείται στην στρατόσφαιρα, όπου επικρατούν συνθήκες ευστάθειας, σε αντίθεση με την τροπόσφαιρα, όπου οι παρατηρούμενοι χρόνοι ζωής τους είναι μικρότεροι [4].

Η κίνηση των σωματιδίων όταν αυτά αιωρούνται στον αέρα ενδέχεται να έχει δύο συνιστώσες, την καθίζηση λόγω βαρύτητας και την κίνηση λόγω τυρβώδους διάχυσης. Στην ελεύθερη τροπόσφαιρα, τα σωματίδια υπόκεινται σε βαρυτικές δυνάμεις και ο νόμος του Stokes είναι αυτός που δίνει

μαθηματικά την έκφραση της δύναμης αυτής πάνω στα αιωρούμενα σωματίδια. Τα σωματίδια αυτά είναι, συνήθως, μεγαλύτερα από 10 μ m και καθιζάνουν εύκολα. Για τα μικρότερα σωματίδια, η δύναμη που παίζει καθοριστικό ρόλο στην κίνησή τους είναι η τυρβώδης διάχυση που προκαλείται στην ατμόσφαιρα από την κίνηση των αερίων μαζών. Η κίνηση των υπέρλεπτων σωματιδίων ελέγχεται καθοριστικά από την τυρβώδη κίνηση, και όχι από την βαρυτική έλξη. Τα σωματίδια αυτά παραμένουν στην ατμόσφαιρα για μεγάλο χρονικό διάστημα και μεταφέρονται σε μεγαλύτερες αποστάσεις από την πηγή εκπομπής τους.

Στις χημικές διεργασίες που συντελούν στην απομάκρυνση των σωματιδίων από την τροπόσφαιρα ανήκουν οι φωτοχημικές αντιδράσεις κατά τη διάρκεια της ημέρας, οι οξειδωτικές αντιδράσεις (με ρίζες υδροξυλίου, όζον κ.ά.), οι αντιδράσεις με νιτρικές ρίζες, οξειδία του αζώτου και θείου, με οξέα, όπως το νιτρικό και το θειικό οξύ με αέρια και άλλα, ενώ στις φυσικές διεργασίες ανήκουν η συμπύκνωση ατμών και υδρατμών στην επιφάνεια τους, η συσσωμάτωση μικρότερων σε μεγαλύτερα, η ενσωμάτωση σε σταγονίδια νερού και, τελικά, η κατακρήμνιση μέσω βαρύτητας [6].

Η απομάκρυνση των σωματιδίων με φυσικές διεργασίες από την ατμόσφαιρα γίνεται με δύο κύριους μηχανισμούς; την ξηρή και την υγρή εναπόθεση. Ξηρή εναπόθεση είναι η μεταφορά αερίων και σωματιδιακών στοιχείων από την ατμόσφαιρα στην επιφάνεια του εδάφους, χωρίς να υπάρχει κατακρήμνιση. Η ατμοσφαιρική σταθερότητα και η ένταση της τυρβώδους ροής στην ατμόσφαιρα είναι αυτές που καθορίζουν τον ρυθμό με τον οποίο τα σωματίδια αποτίθενται στην επιφάνεια του εδάφους. 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.

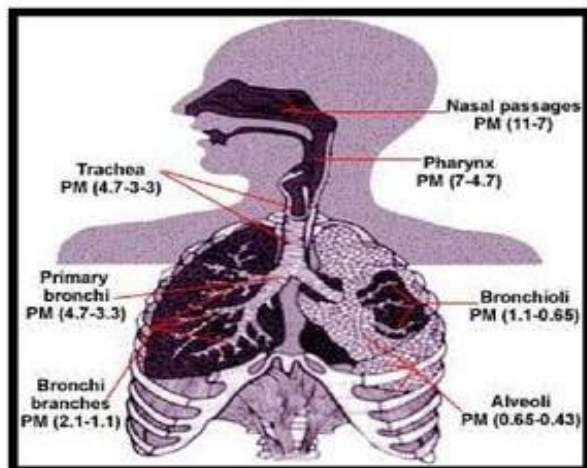
Η υγρή εναπόθεση είναι μία φυσική διαδικασία, κατά την οποία η ύλη μεταφέρεται από την ατμόσφαιρα στην επιφάνεια του εδάφους μέσω υετού (βροχή, χιόνι, χαλάζι κ.ά.). Οι τέσσερις πιθανές διαδικασίες είναι η καθίζηση λόγω έκπλυσης (απομακρύνονται τα σωματίδια από ένα σύννεφο που φέρνει βροχή), η παρακράτηση νεφών (δημιουργεί πρόσκρουση των σταγόνων των νεφών στο έδαφος, συνήθως στις ψηλές κορυφές βουνών), η εναπόθεση από ομίχλη (απομακρύνεται η ύλη με καθίζηση σταγονιδίων ομίχλης), η εναπόθεση χιονιού (αφαιρείται η ύλη κατά τη διάρκεια μιας χιονοθύελλας). Σε όλες τις προαναφερθείσες διαδικασίες, τρία στάδια είναι απαραίτητα, προκειμένου να έχουμε τελικά υγρή εναπόθεση ύλης. Αρχικά, τα σωματίδια πρέπει να βρεθούν σε κατάσταση τέτοια ώστε να υπάρχει συμπυκνωμένο νερό. Στην συνέχεια, πρέπει να απομακρυνθούν με τον υετό και, τέλος, να καταλήξουν στην επιφάνεια της γης. Ο όρος έκπλυση (**washout**) αναφέρεται στην απομάκρυνση των χημικών ουσιών και των σωματιδίων από την ατμόσφαιρα, που πραγματοποιείται μέσα στο περιβάλλον των νεφών, ενώ ο όρος υγρή εναπόθεση (**rainout**) αναφέρεται στην απομάκρυνση τους από την ατμόσφαιρα, λόγω βροχόπτωσης [19].

1.7 Τοξικότητα και επικινδυνότητα για τον άνθρωπο

Τα αιωρούμενα σωματίδια δημιουργούν σοβαρά προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία και στο περιβάλλον, συμπεριλαμβανομένης της χλωρίδας και της πανίδας. Οι επιδράσεις στον άνθρωπο καθορίζονται από τη χημική σύσταση και τα χαρακτηριστικά των σωματιδίων, την απόθεση στον οργανισμό, την εισχώρηση στην αναπνευστική οδό και την απόκριση του οργανισμού. Ανάλογα με το μέγεθος, τα σωματίδια κατηγοριοποιούνται σε εισπνεύσιμα, θωρακικά σωματίδια και αναπνεύσιμα.

Σωματίδια με διάμετρο έως 10 μm εισέρχονται στο ανώτερο σύστημα της αναπνευστικής οδού και θεωρούνται εισπνεύσιμα. Το κλάσμα των εισπνεύσιμων σωματιδίων που καταφέρνουν να διαπεράσουν το ανώτερο τμήμα της αναπνευστικής οδού, έχουν μέγεθος μικρότερο από 7 μm και λέγονται θωρακικά σωματίδια. Τα σημαντικότερα από άποψη επιπτώσεων στην ανθρώπινη υγεία είναι τα αναπνεύσιμα, τα οποία έχουν μέγεθος 2,5 μm

και καταφέρνουν να διεισδύσουν έως τα βάθη των πνευμόνων Σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη από 10 μm κατακρατούνται στη ρινική και στοματική κοιλότητα.



Εικόνα 7: Η διεισδυτικότητα των αιωρούμενων σωματιδίων ανάλογα με την ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρο [20].

Όταν τα σωματίδια εισέλθουν στον οργανισμό, μπορούν να επιφέρουν κάποιες ελαφριές επιπτώσεις, όπως επίμονος βήχας, φλέγματα, αδιαθεσία και ζαλάδες. Η έκθεση σε αιωρούμενη σωματιδιακή ρύπανση ενδέχεται να προκαλέσει ή να επιδεινώσει αναπνευστικά προβλήματα ή καρδιαγγειακές παθήσεις και να επηρεάσει το ανοσοποιητικό σύστημα. Επίσης, μπορεί να βλάψει τους ιστούς των πνευμόνων, να δημιουργήσει καρκινογένεση και να επιφέρει ακόμα και πρόωρο θάνατο [21].

Οι πνευμονικές παθήσεις είναι οι πιο άμεσα συνδεδεμένες με τα αιωρούμενα σωματίδια. Αποτέλεσμα αυτών είναι να μειωθεί η ελαστικότητα του πνεύμονα και, με αυτόν τον τρόπο να μην γίνεται σωστά η ανταλλαγή των αερίων, δηλαδή η οξυγόνωση του πνεύμονα. Σε βάθος χρόνου, αναπτύσσονται φλεγμονές και χάνεται η κινητικότητα του πνεύμονα. Έτσι, προκαλούνται, σταδιακά, χρόνιες βλάβες, όπως η χρόνια αποφρακτική πνευμονοπάθεια, από την οποία πάσχουν πολλοί Έλληνες.

Οι επιπτώσεις, δυστυχώς, δεν περιορίζονται μόνο στο αναπνευστικό, αλλά επιδρούν και στο καρδιαγγειακό σύστημα. Οι εν λόγω ρύποι περνάνε μέσα

στο κυκλοφορικό σύστημα και δημιουργούν στενώσεις αγγείων. Για το λόγο αυτό, μειώνεται και ο μέσος όρος ηλικίας εμφραγμάτων, ενώ πιθανό είναι να πάθουν έμφραγμα οι μη καπνίζοντες. Εκτιμάται ότι στις περισσότερες μεγάλες ευρωπαϊκές πόλεις και στις Η. Π. Α., ενδεχόμενη μείωση της ρύπανσης στα 10mm / m³ θα οδηγήσει στη μείωση των καρδιακών προσβολών κατά 1,6% [21,22].

Τα μικρά σωματίδια PM_{2.5} δεν απομακρύνονται από το αναπνευστικό σύστημα και ξεπερνούν τα ανατακλαστικά του φτερνίσματος και του βήχα. Στη συνέχεια, κατεβαίνουν στις κυψελίδες και διεισδύουν μέσα στο κυκλοφορικό σύστημα του ανθρώπου, με αποτέλεσμα το αίμα να τα πηγαίνει παντού. Έτσι, μπορεί να έχουμε τοξικότητα σε όλα τα όργανα του οργανισμού, και όχι μόνο στο αναπνευστικό.

Υπάρχουν μελέτες που καταδεικνύουν διαφορές στον βλεννογόνο της ρινικής κοιλότητας σε επίπεδο ιστού, κυττάρου αλλά και DNA, μεταξύ των ανθρώπων που ζουν στην ύπαιθρο και αυτών που ζουν στις πόλεις. Αυτό σημαίνει ότι η έκθεση σε ρύπους αφήνει αποτυπώματα στον άνθρωπο. Το γεγονός ότι δεν υπάρχουν πάντα ορατά συμπτώματα σε όσους εκτίθενται στα αιωρούμενα σωματίδια δεν σημαίνει ότι αυτοί δεν έχουν υποστεί βλάβες [23].

Οι επιπτώσεις της έκθεσης σε αιωρούμενα σωματίδια ενδέχεται να είναι άμεσες ή χρόνιες. Υπάρχει η πιθανότητα να επηρεαστούν ιδιαίτερα οι ευπαθείς κοινωνικά ομάδες, όπως οι υπερήλικες και τα παιδιά. Ακόμα, ο κίνδυνος εμφάνισης καρκίνου του πνεύμονα εξαιτίας των σωματιδίων είναι αντικείμενο μελέτης πολλών ερευνών. Παρόλο που δεν μπορεί να προσδιοριστεί ποιο συστατικό συγκεκριμένα ενισχύει τον κίνδυνο αυτό, πρόσφατα η Διεθνής Οργανισμός Έρευνας για τον Καρκίνο (International Agency for Research on Cancer, **IARC**) κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η έκθεση σε αέριους ρύπους και αιωρούμενα σωματίδια σε εξωτερικούς χώρους έχει καρκινογόνες συνέπειες για τον άνθρωπο και προκαλεί καρκίνο των πνευμόνων [21].

Πρόσφατες μελέτες διερευνούν την πιθανή συσχέτιση της θνησιμότητας από τον SARS-CoV-2 με τα αιωρούμενα σωματίδια. Η ανάλυση έγινε σε δύο

επίπεδα: (α) το υψηλό επίπεδο ατμοσφαιρικής ρύπανσης τα τελευταία χρόνια, το οποίο έχει καταστήσει τον πληθυσμό πιο ευαίσθητο στις ιογενείς λοιμώξεις του αναπνευστικού συστήματος (μακροχρόνια έκθεση) και (β) την ευαισθησία στον ιό, που συνδέεται με το υψηλό επίπεδο ατμοσφαιρικής ρύπανσης, κατά την περίοδο εμφάνισης του ιού (βραχυχρόνια έκθεση). Έτσι, η μακροχρόνια έκθεση στην ατμοσφαιρική ρύπανση αυξάνει την εμφάνιση πιο σοβαρών περιστατικών COVID-19. Για παράδειγμα, στο Μπέργκαμο, μιας από τις ιταλικές πόλεις με μεγάλη αστική ρύπανση, λόγω εκτεταμένης βιομηχανικής παραγωγής, οι συγκεντρώσεις των PM₁₀ και PM_{2,5} κατά τους μήνες Ιανουάριο και Φεβρουάριο του 2020 ήταν μεγαλύτερες από τον επιτρεπόμενο ετήσιο μέσο όρο. Έχει διατυπωθεί η υπόθεση ότι ατμόσφαιρα πλούσια σε ρύπους, μαζί με ορισμένες κλιματολογικές συνθήκες, μπορεί να διατηρήσει τα ιογενή σωματίδια στον αέρα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, ευνοώντας έτσι μια «έμμεση» διάχυση, εκτός από την άμεση [24].

Το ένζυμο μετατροπής της αγγειοτενσίνης 2 (angiotensin-converting enzyme 2, **ACE2**) είναι μία πρωτεΐνη που συμβάλλει στη βασική λειτουργία του οργανισμού και έχει και αντιφλεγμονώδη δράση για τους πνεύμονες. Ο SARS-CoV-2, μέσω της πρωτεΐνης ακίδας που διαθέτει, συνδέεται με τον υποδοχέα του ενζύμου ACE2 και εισέρχεται στα κύτταρα, μολύνοντας τα. Έρευνες έχουν δείξει ότι η έκθεση σε PM αυξάνει το ACE2. Έτσι, μια αύξηση του ACE2 αυξάνει την πιθανότητα προσβολής από το COVID-19. Από την άλλη πλευρά, ο ιός, δεσμεύοντας το ACE2, μπλοκάρει τη δραστηριότητά του, η οποία αντίθετα φαίνεται να είναι πολύ σημαντική για την άμυνα του ανοσοποιητικού συστήματος και την προστασία από τη φλεγμονή που είναι η κύρια αιτία θανάτων από το COVID-19 [25].

1.8 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις

1.8.1 Επίδραση στην κλιματική αλλαγή

Κλιματική αλλαγή ονομάζεται η μεταβολή των μέσων όρων (αύξηση ή ελάττωση, κυρίως, της θερμοκρασίας και της βροχόπτωσης) μιας συνεχούς σειράς παρατηρήσεων, με διάρκεια ίση ή μεγαλύτερη των 30 ετών. Η επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων στο ενεργειακό ισοζύγιο του

πλανήτη αποτελεί ένα σημαντικό συστατικό της παγκόσμιας και της τοπικής κλιματικής αλλαγής, επηρεάζοντας τις διαδικασίες στο ατμοσφαιρικό οριακό στρώμα και στον υδρολογικό κύκλο και τις θερμοκρασίες επιφάνειας σε όλο τον πλανήτη. Τα αερολύματα επηρεάζουν το κλίμα με άμεσο τρόπο, μέσω ανάκλασης και απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας, και με έμμεσο τρόπο, μεταβάλλοντας τις οπτικές ιδιότητες και τη διάρκεια ζωής των νεφών [26].

Η ανακλώμενη από τα αερολύματα ακτινοβολία εξαρτάται από :

- Την ισχύ της εισερχόμενης ακτινοβολίας
- Τη νεφοκάλυψη
- Τη διαπερατότητα της ατμόσφαιρας
- Τη λευκαύγεια της γης
- Την ανελαστικότητα του αερολύματος
- Τη συνάρτηση οπισθοσκέδασης
- Το οπτικό βάθος

Οι οπτικές ιδιότητες του αερολύματος, που καθορίζονται από τη χημική του σύσταση, παίζουν σημαντικό ρόλο στο ποσοστό της ανακλώμενης ακτινοβολίας, καθώς άλλες φορές μειώνει και άλλες αυξάνει την θερμοκρασία. Έτσι, τα σωματίδια που περιέχουν οργανικό άνθρακα και τα θειικά άλατα (λιγότερο σκούρες ενώσεις) προκαλούν έντονη σκέδαση της ηλιακής ακτινοβολίας, με αποτέλεσμα την μείωση της θερμοκρασίας. Αντίθετα, τα σωματίδια που περιέχουν μαύρο άνθρακα (αιθάλη) και αυτά που περιέχουν άλατα πυριτίου και σιδήρου απορροφούν την ηλιακή και γήινη ακτινοβολία, με αποτέλεσμα η θερμοκρασία να μειώνεται. Το φαινόμενο αυτό είναι αντίθετο με αυτό που προκαλεί τα αέρια του θερμοκηπίου [27].

Χαρακτηριστικό παράδειγμα της μείωσης της θερμοκρασίας είναι οι ηφαιστειακές εκρήξεις, που στέλνουν μόρια τέφρας στη στρατόσφαιρα, τα οποία εμποδίζουν το φως του ήλιου να φτάσει στην γη. Η τέφρα στην στρατόσφαιρα είναι σε θέση να ταξιδέψει σε μεγάλες αποστάσεις από τα ηφαίστεια, προκαλώντας παγκόσμια επίδραση. Το ηφαίστειο του όρους

Pinatubo εξερράγη το 1991 και έστειλε τόση τέφρα στην ατμόσφαιρα. η οποία ήταν αρκετή για να κρατηθεί για αρκετά χρόνια χαμηλά η μέση θερμοκρασία της γης. Εντούτοις, τα ηφαιστεια απελευθερώνουν και διοξείδιο του άνθρακα, το οποίο, με το πέρασμα εκατομμυρίων ετών, προκαλεί τη θέρμανση του πλανήτη. Παρόλο που οι ηφαιστειακές εκρήξεις δημιουργούν κλιματικές μεταβολές, δεν είναι μεγάλης κλίμακας, αν το ηφαιστειακό νέφος δεν είναι πλούσιο σε διοξείδιο του θείου το οποίο μετατρέπεται σε θειικά σωματίδια και σταγονίδια διοξειδίου του θείου, οδηγώντας σε μείωση της μέσης θερμοκρασίας της.

Λόγω της διάχυσης και της απορρόφησης του φωτός υπάρχουν και έμμεσες επιδράσεις οι οποίες πολλές φορές δημιουργούν μεγαλύτερες μεταβολές στην ατμόσφαιρα, σε σχέση με την άμεση επίδραση. Τα έμμεσα αποτελέσματα βασίζονται στη δυνατότητα που έχουν ορισμένα αερολύματα να δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης σύννεφου (cloud condensation nuclei, **CCN**). Η συγκέντρωση του πλήθους των σταγονιδίων και η κατανομή τους στο σύννεφο μεταβάλλεται, στοιχεία που καθορίζουν σημαντικά το ρυθμό κατακρήμνισής τους. Τα χαρακτηριστικά αυτά θεωρείται ότι μεταβάλλουν τον χρόνο ζωής και το μέγεθος ενός σύννεφου.

Το νόημα των σύννεφων στην ατμόσφαιρα είναι να μειώνουν την εισερχόμενη ηλιακή ακτινοβολία, ανακλώντας ένα σημαντικό ποσό αυτής πίσω προς το διάστημα (Albedo). Σε μεγάλα ύψη μπορούν, επίσης, να οδηγήσουν σε θέρμανση της τροπόσφαιρας, μέσω της αλληλεπίδρασης με τη μεγάλη μήκους κύματος (υπέρυθρης) ηπειρωτικής θερμικής ακτινοβολίας που εκπέμπεται από τη γη προς το διάστημα.

Επιπλέον, υπάρχουν ορισμένα δεδομένα που δείχνουν ότι τα σύννεφα, στην πραγματικότητα, απορροφούν μεγαλύτερο ποσό ηλιακής ακτινοβολίας από αυτό που θεωρητικά αναμένεται. Όλα τα παραπάνω στοιχεία οδηγούν στο συμπέρασμα ότι η θέρμανση της ατμόσφαιρας από τις διαδικασίες της ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας θα είναι μεγαλύτερη σε σχέση με αυτό που πιστεύεται έως σήμερα [28].

1.8.2 Επίδραση στην ορατότητα

Τα αιωρούμενα σωματίδια, όταν βρεθούν στην ατμόσφαιρα, αλληλεπιδρούν με την ηλιακή ακτινοβολία και, πιο συγκεκριμένα, με τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα, από τα οποία αποτελείται το φως. Τα φαινόμενα που παρατηρούνται είναι η σκέδαση και η απορρόφηση, με αποτέλεσμα τη μείωση της ορατότητας και της ηλιακής ακτινοβολίας μέχρις ότου αυτή φτάσει στην επιφάνεια της Γης.

Η σκέδαση μπορεί να είναι ελαστική, ημιελαστική και ανελαστική. Στην περίπτωση της ελαστικής σκέδασης, η εκπομπή του σκεδαζόμενου φωτός γίνεται στο ίδιο μήκος κύματος με την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Στην ημιελαστική σκέδαση, το μήκος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας διαφέρει, κατά ένα μικρό ποσοστό, από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης φωτός (λόγω φαινομένου Doppler). Στην ανελαστική σκέδαση, το μήκος κύματος της επανεκπεμπόμενης δέσμης είναι αρκετά διαφοροποιημένο από το αρχικό. Δύο είναι τα βασικά είδη σκέδασης και εξαρτώνται από το μέγεθος των σωματιδίων και το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Όταν το μέγεθος των σωματιδίων είναι μικρότερο από το μήκος κύματος του προσπίπτοντος φωτός, έχουμε το φαινόμενο της σκέδασης Rayleigh. Αυτή είναι η σκέδαση που λαμβάνει χώρα από τα μόρια της ατμόσφαιρας (άζωτο, οξυγόνο) για την περιοχή του ορατού φωτός (400 – 700 nm). Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο, υπό φυσιολογικές συνθήκες, η ατμόσφαιρα έχει γαλάζιο χρώμα. Σκέδαση Mie ονομάζεται η σκέδαση για σωματίδια τα οποία έχουν μέγεθος μεγαλύτερο από 0,1 μm , είναι, δηλαδή, συγκρίσιμη με αυτή της προσπίπτουσας ακτινοβολίας. Η αύξηση του μεγέθους έχει ως αποτέλεσμα η σκέδαση να μην πραγματοποιείται προς όλες τις διευθύνσεις και να περιορίζεται στην διεύθυνση διάδοσης της προσπίπτουσας ακτινοβολίας [4,29].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΧΗΜΕΙΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΟΣ

2.1 Κατηγορίες αερολύματος

Ως αεροζόλ (αερόλυμα) ορίζεται ένα σύνολο υγρών ή στερεών μικροσωματιδίων, τα οποία αιωρούνται εντός ενός αέριου μέσου, συνήθως αέρα, με διάμετρο από 0,001 μm έως 100 μm . Το οργανικό αερόλυμα (organic aerosol, **OA**) αποτελεί το 20-50% του συνολικού λεπτόκοκκου αερολύματος στις ηπειρωτικές περιοχές που βρίσκονται σε μεσαία γεωγραφικά πλάτη, ενώ φτάνει έως και 90% στα τροπικά δάση.

Υπάρχουν δύο κύριοι τύποι OA και χαρακτηρίζονται από την πηγή από την οποία έχουν προέλθει. Οι οργανικές ενώσεις που εκπέμπονται απευθείας σε σωματιδιακή μορφή αναφέρονται ως πρωτογενές οργανικό αερόλυμα (Primary organic Aerosol, **POA**). Ένα κλάσμα ημι-πτητικών ενώσεων μπορεί να οξειδωθεί δημιουργώντας προϊόντα μετασχηματισμού, που χαρακτηρίζονται ως δευτερογενές οργανικό αερόλυμα (Secondary Organic Aerosol, **SOA**). Αρχικά, πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, **VOC**) εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα σε αέρια φάση και μετατρέπονται, μέσω ενός ή δύο χημικών μετασχηματισμών, σε μία λιγότερο πτητική ένωση, η οποία, τελικά, καταλήγει σε σωματιδιακή φάση λόγω πυρηνοποίησης ή συμπύκνωσης. Το SOA, δηλαδή, περιλαμβάνει αλλαγή φάσης από αέριο σε στερεό και χημική μετατροπή στην αέρια φάση [2].

Ενώ υπάρχουν μόνο λίγες σημαντικές ανόργανες πρόδρομες ενώσεις δευτερογενών αερολυμάτων (SO_2 , NO_2 , NH_3), υπάρχει ένα τεράστιο φάσμα VOC's που συμβάλλουν στο σχηματισμό δευτερογενούς οργανικού αερολύματος. Η ατμόσφαιρα της Γης μπορεί να θεωρηθεί ένας γιγάντιος χημικός αντιδραστήρας, στον οποίο βρίσκονται χιλιάδες πολύπλοκες ενώσεις. Εκτιμάται ότι 10^4 - 10^5 διαφορετικές οργανικές ενώσεις έχουν μετρηθεί στην ατμόσφαιρα, καθεμία από τις οποίες μπορεί να υποβληθεί σε διάφορες διαδικασίες για την παραγωγή μιας σειράς προϊόντων οξείδωσης, τα οποία μπορεί να συμβάλουν στο σχηματισμό και την ανάπτυξη SOA.

Η ψαλίδα μεταξύ SOA και POA αρχίζει να κλείνει με την πάροδο του χρόνου, καθώς τα σωματίδια υπόκεινται σε διάφορες φυσικές (κατανομή σωματιδίων, πήξη σωματιδίων, πρόσληψη νερού από σωματίδια, μεταβάσεις φάσης εντός σωματιδίων κ.λπ.) και χημικές (πρόσληψη αερίων από σωματίδια, επεξεργασία νέφους/ομίχλης σωματιδιακών ενώσεων, φωτοχημείας κ.λπ.) διεργασίες, που είναι συλλογικά γνωστές ως «γήρανση» του αερολύματος. Παράλληλα, η φωτοχημεία αποτελεί θεμέλιο λίθο των διεργασιών αυτών [30].

Πίνακας 1: Είδη αερολύματος[30]

Τύπος αερολύματος	Ταξινόμηση	Παραδείγματα
Πρωτογενές Ανόργανο Αερόλυμα	Εκπέμπεται άμεσα συνήθως με μηχανικό τρόπο όπως ο άνεμος	Σκόνη από πετρώματα, ηφαιστειακή τέφρα, μετεωριτικά θραύσματα
Πρωτογενές Οργανικό Αερόλυμα	Εκπέμπεται άμεσα, συνήθως με καύση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας ή με μηχανικές διεργασίες	Αιθάλη, καπνός, καυσαέρια, θαλασσινό αερόλυμα
Βιολογικό Αερόλυμα	Εκπέμπεται άμεσα από τη βιόσφαιρα	Αερομεταφερόμενα βακτήρια, γύρη, σπόρια και ιοί, μύκητες
Δευτερογενές Ανόργανο Αερόλυμα	Ατμοσφαιρική οξείδωση των NO _x , SO ₂ , NH ₃ σε αέρια ή υδατική φάση	Θειικό αμμώνιο, νιτρικό αμμώνιο
Δευτερογενές Οργανικό Αερόλυμα	Ατμοσφαιρική οξείδωση των VOC σε αέρια φάση και υδατοδιαλυτές ενώσεις σε υδατική φάση	Δασική ομίχλη, φωτοχημική αιθαλομίχλη
Γερασμένο Αερόλυμα	Σύνθετοι φυσικοχημικοί μετασχηματισμοί σωματιδίων που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα	Οξειδωμένος καπνός, παλαιωμένη ορυκτή σκόνη, εναπομείναντα σωματίδια από εξάτμιση ομίχλης / νέφους, οποιοδήποτε από τα παραπάνω αερολύματα αναμειγνύονται

Παρά τη σημασία των αερολυμάτων στην ατμοσφαιρική χημεία, το κλίμα και την ατμοσφαιρική ρύπανση, η ικανότητά μας να εκτιμάμε την επίδραση των αερολυμάτων στην ατμοσφαιρική φυσική και χημεία εξακολουθεί να είναι περιορισμένη, εξαιτίας της ανεπαρκούς κατανόησης πολλών διαδικασιών που σχετίζονται με πηγές σωματιδίων (μηχανισμοί σχηματισμού), τη χημική

σύνθεση, τη μορφολογία και την εξέλιξη της σύνθεσης και των ιδιοτήτων τους, κατά τη διάρκεια της ατμοσφαιρικής ζωής τους.

2.2 Μηχανισμοί σχηματισμού των SOA

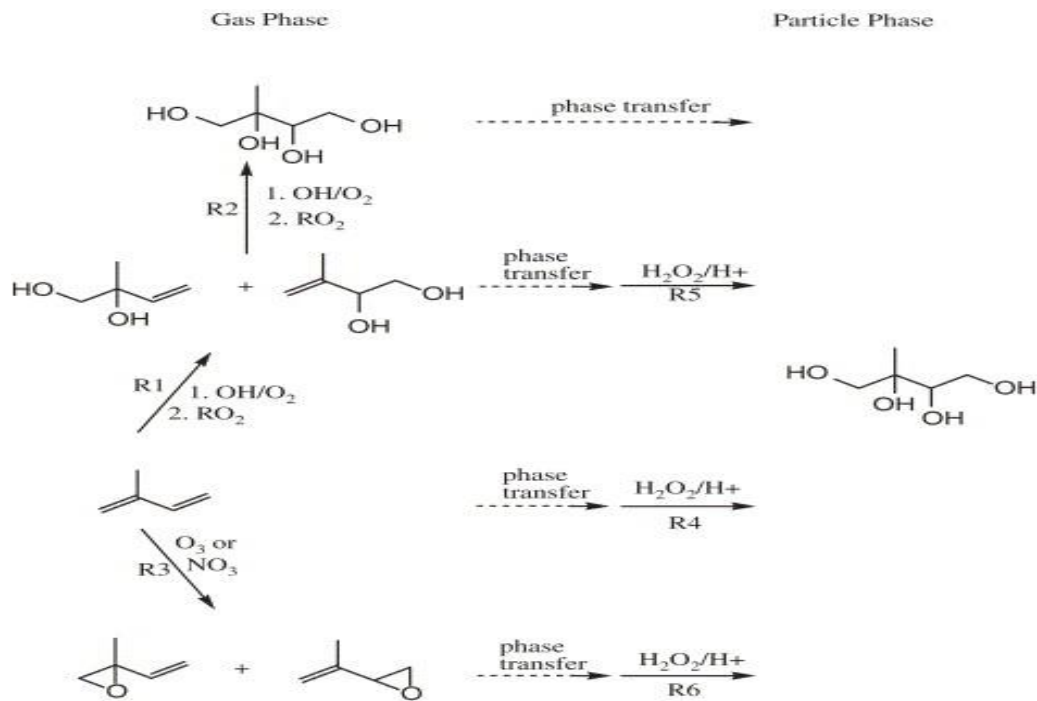
Οι διαδικασίες που συμβαίνουν διαδοχικά για τον σχηματισμό SOA ακολουθούν την παρακάτω σειρά: Εκπομπές αερίων → Χημεία αέριας φάσης ↔ Πυρηνοποίηση / Διαχωρισμός σωματιδίων αερίου ↔ Χημεία αερολύματος / υδατικής φάσης / επεξεργασία νέφους [31].

Στο πρώτο στάδιο οι VOC υφίστανται διάφορες σταδιακές διαδικασίες αποικοδόμησης, οι οποίες οδηγούν περαιτέρω στο σχηματισμό εξαιρετικά μικρής πτητικότητας οργανικών ενώσεων (Extremely Low Volatile Organic Compounds, **ELVOC**). Πιθανή είναι η ύπαρξη μιας ενδιάμεσης, ισχυρά οξειδωμένης πολυλειτουργικής ένωσης (Highly Oxidized Multifunctional, **HOM**) στην αέρια φάση. Οι ενώσεις ELVOC περιέχουν μεγάλο αριθμό λειτουργικών ομάδων (αναλογία O/C >0,7), ο οποίος ερμηνεύει την πολύ χαμηλή πτητικότητα. Τα SOA σχηματίζουν οργανικές ενώσεις HOM ως ενδιάμεσα καθ' όλη τη διάρκεια του κύκλου ζωής τους [32].

Οι ELVOC, στη συνέχεια, συμπυκνώνονται σε προϋπάρχοντα ατμοσφαιρικά σωματίδια, πάνω στα οποία λαμβάνει χώρα η υπόλοιπη διαδικασία σχηματισμού SOA. Έτσι, οι VOC καταλήγουν σε λιγότερο πτητικά προϊόντα (Semivolatile Organic Compounds, **SVOC**) και μη πτητικά (Nonvolatile Organic Compounds, **NVOC**), τα οποία, στη συνέχεια, χωρίζονται στη φάση σωματιδίων για να σχηματίσουν SOA. Τα συστατικά που σχηματίζονται με χημική αντίδραση και μετατροπή αερίων VOC σε σωματίδια μπορούν να γίνουν με τις εξής πιθανές οδούς:

- Δημιουργία νέων σωματιδίων: σχηματισμός ημι-πτητικών οργανικών ενώσεων (SVOCs) από αντιδράσεις αέριας φάσης, συμμετοχή τους στην πυρήνωση και ανάπτυξη νέων σωματιδίων αερολύματος
- Κατανομή αερίων σωματιδίων: σχηματισμός SVOCs από αντιδράσεις αέριας φάσης και πρόσληψη (προσρόφηση ή απορρόφηση) από προϋπάρχοντα σωματίδια αερολύματος ή νέφους.

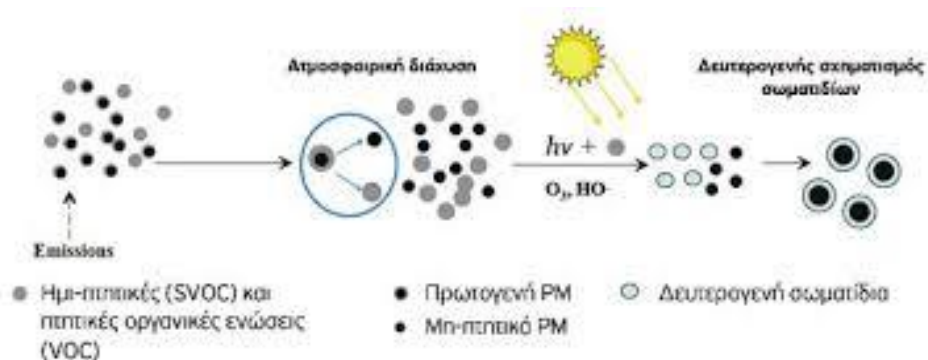
- Ετερογενείς ή πολυφασικές αντιδράσεις: σχηματισμός ενώσεων χαμηλής πτητικότητας (Low Volatile Organic Compounds, **LVOC**) ή NVOC με χημική αντίδραση που συμμετέχουν VOC ή SVOC στην επιφάνεια ή στο μεγαλύτερο μέρος των σωματιδίων ή σε νέφος [33].



Εικόνα 8: Οξείδωση του ισοπρενίου που περιλαμβάνει αλλαγή φάσης από αέρια σε σωματιδιακή [34].

Με βάση τα παραπάνω, οι δύο πρώτοι μηχανισμοί αναφέρονται κυρίως στην βιβλιογραφία, χωρίς, ωστόσο, αυτό να σημαίνει ότι οι ετερογενείς και πολυφασικές αντιδράσεις δεν μπορούν να διαδραματίσουν κάποιο σημαντικό ρόλο και να συμβάλουν στο συνολικό ατμοσφαιρικό φορτίο. Γενικά, ο σχηματισμός νέων σωματιδίων αερολύματος από την αέρια φάση προχωρά μέσω της πυρηνοποίησης μοριακών συστάδων και, στη συνέχεια, με συμπύκνωση, σε περιβάλλον ατμού υψηλής πίεσης. Είναι πιθανό η πυρήνωση να βοηθείται σημαντικά από την παρουσία τριμερούς συστήματος $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O-NH}_3$ και την επακόλουθη συμπύκνωση των SVOCs. Επίσης, εργαστηριακά πειράματα έδειξαν ότι οι SVOCs μπορούν να διαδραματίσουν ρόλο στη διαδικασία πυρήνωσης (σχηματισμός συμπλόκου $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SVOC}$) [6]. Η πραγματική σημασία διαφορετικών μηχανισμών πυρήνωσης σωματιδίων

και ανάπτυξης στην ατμόσφαιρα δεν έχει ακόμη ξεδιπλωθεί πλήρως, ούτε έχει μοντελοποιηθεί.



Εικόνα 9: Η πορεία σχηματισμού του δευτερογενούς οργανικού αερολύματος[35].

Σε κάθε περίπτωση, ο σχηματισμός νέων σωματιδίων εμφανίζει ισχυρή, όχι όμως και γραμμική εξάρτηση από την ατμοσφαιρική σύσταση και τις μετεωρολογικές συνθήκες. Ο σχηματισμός αυτός μπορεί να επηρεαστεί από τα ιόντα και την ύπαρξη ηλεκτρικού φορτίου. Επίσης, ανταγωνίζεται την κατανομή σωματιδίων αερίου και τις ετερογενείς ή πολυφασικές αντιδράσεις. Μεταξύ των βασικών παραμέτρων που επηρεάζουν τον σχηματισμό δευτερογενών σωματιδίων είναι η θερμοκρασία, η σχετική υγρασία και οι συγκεντρώσεις οργανικών και ανόργανων ατμών πυρήνωσης και συμπύκνωσης, προερχόμενες από την μεταφορά τους στην ατμόσφαιρα και από τοπικές πηγές πρωτογενούς ρύπανσης, όπως η φωτοχημεία και τα προϋπάρχοντα σωματίδια αερολύματος ή νέφους [33].

2.3 Αποικοδόμηση των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων

Η αποικοδόμηση των εκπεμπόμενων VOC ξεκινά είτε από τα οξειδωτικά που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα, δηλαδή τις ρίζες OH, NO_3 , O_3 , είτε από τη φωτόλυση. Υπό ορισμένες συνθήκες, η ρίζα χλωρίου (Cl) ξεκινά, επίσης, οξείδωση των VOC, αλλά αυτό είναι κάτι που παρατηρείται σε περιοχές κοντά στη θάλασσα. Οι ενώσεις πρώτης γενιάς, που προέρχονται από την αρχική οξείδωση, εμπεριέχουν ένα σύνολο οργανικών προϊόντων με απλές ή πολλαπλές οξυγονωμένες λειτουργικές ομάδες, όπως, -CHO, -OH, >CO, - NO_2 , -COONO₂, -COOH, -OOH και -COOOH, κ.λπ. Η περαιτέρω οξείδωση

τους δημιουργεί ενώσεις δεύτερης γενιάς με υψηλή πτητικότητα και, επιπλέον, οξειδωμένη λειτουργική ομάδα [36].

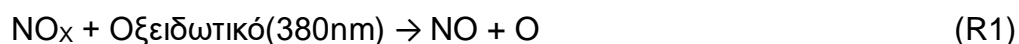
Λόγω της απορρόφησης της μικρού μήκους κύματος ηλιακής ακτινοβολίας από το οξυγόνο και το όζον στην στρατόσφαιρα, η φωτόλυση στην τροπόσφαιρα απαιτεί τις BVOCs να απορροφούν ακτινοβολία με μήκη κύματος μεγαλύτερα ή ίσα των 290nm, κάτι το οποίο αναμένεται να είναι ιδιαίτερα σημαντικό για τα καρβονύλια και για τα οργανικά νιτρικά, κατ' επέκταση λοιπόν για πολλά προϊόντα αντίδρασης των BVOCs [37].

2.3.1 Παρουσία O₃ στην τροπόσφαιρα

Το όζον είναι δευτερεύων ρύπος, ο οποίος σχηματίζεται λόγω ατμοσφαιρικών φωτοχημικών αντιδράσεων που περιλαμβάνουν οξειδία αζώτου και υδρογονάνθρακες, παρουσία υψηλής θερμοκρασίας και ηλιακής ακτινοβολίας. Επίσης, το στρατοσφαιρικό O₃ μπορεί να μεταφερθεί ακόμα και στα κατώτερα στρώματα της τροπόσφαιρας.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι πιθανοί μηχανισμοί παραγωγής όζοντος:

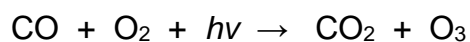
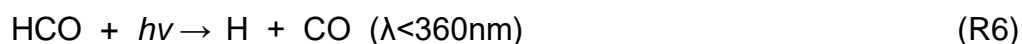
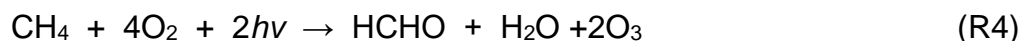
- Από οξειδία του αζώτου



- Από μονοξείδιο του άνθρακα



- Από μεθάνιο



- Από μη μεθανικούς υδρογονάνθρακες

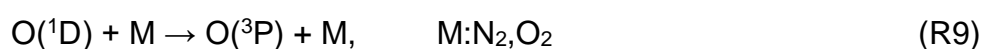
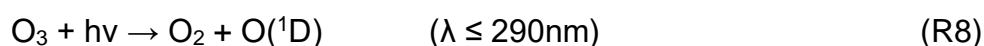


Από τις παραπάνω αντιδράσεις η R1 είναι μια από τις πιο σημαντικές φωτοχημικές αντιδράσεις, καθώς, όταν συμβαίνει με το δραστικό διοξείδιο του

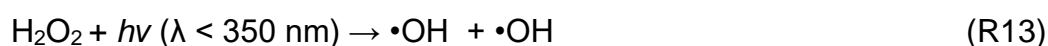
αζώτου σε ακτινοβολίες κάτω των 380nm, παράγει το εξαιρετικά ενεργό μονοατομικό οξυγόνο $O(^3P)$, το οποίο τελικά δίνει O_3 [38].

2.3.2 Σχηματισμός ριζών υδροξυλίου ($\bullet OH$) στην τροπόσφαιρα

Το παραγόμενο τροποσφαιρικό O_3 έχει αυτοκαταλυτική δράση, εφόσον η φωτόλυση μιας αρχικής ποσότητας O_3 (R8) έχει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμό του ατόμου $O(^1D)$, το οποίο είτε μεταπίπτει στην θεμελιώδη κατάσταση $O(^3P)$ (R9) και αναγεννά το όζον, είτε αντιδρά με υδρατμούς προς το σχηματισμό ριζών υδροξυλίου ($\bullet OH$) (R10):



Η φωτόλυση του όζοντος, καθότι αποδίδει διεγερμένα άτομα οξυγόνου, αποτελεί και την κύρια πηγή παραγωγής ριζών (OH , HO_2 και RO_2). Άλλες ενώσεις που είναι συνήθως προϊόντα προηγούμενων χημικών αντιδράσεων (δευτερογενής πηγές) μπορούν, επίσης, να συνεισφέρουν στην παραγωγή $\bullet OH$. Αυτές περιλαμβάνουν τη φωτόλυση του υπεροξειδίου του υδρογόνου (R13) και του νιτρώδους οξέος (R12).



[39,40]

2.3.3 Σχηματισμός νιτρικών ριζών ($\bullet NO_3$) στην τροπόσφαιρα

Η νιτρική ρίζα αποτελεί ένα από τα βασικά οξειδωτικά μέσα της ατμοσφαιρικής χημείας κατά τις νυχτερινές ώρες, σε αντίθεση με τις ρίζες υδροξυλίου, που υπάρχει σε χαμηλές συγκεντρώσεις καθώς απαιτεί ηλιακή ακτινοβολία. Η ρίζα $\bullet NO_3$ μπορεί να αντιδράσει με έναν αριθμό VOC, βοηθώντας στην αποικοδόμηση τους προς σχηματισμό SOA.

Στην ατμόσφαιρα, υπάρχουν αρκετές πιθανές ατμοσφαιρικές πηγές της νιτρικής ρίζας. Η κυριότερη πηγή είναι η οξειδωση του διοξειδίου του αζώτου

από το όζον. Η ρίζα NO₃ μπορεί να αντιδράσει με NO₂ για να παράγει N₂O₅, το οποίο διαχωρίζεται εύκολα, επιτυγχάνοντας γρήγορα ισορροπία σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με το NO₃.



Η αντίδραση R16 είναι γρήγορη και αποτελεσματική, ενώ είναι δυνατό να συμβεί και με αντικατάσταση του υδροξυλίου από αλογόνο. Άλλες, λιγότερο πιθανές αντιδράσεις είναι με νιτρικό χλώριο και με προσθήκη ατομικού οξυγόνου στο διοξείδιο του αζώτου:



Κατά τη διάρκεια της ημέρας οι νιτρικές ρίζες φωτολύονται γρήγορα από την ηλιακή ακτινοβολία. Έτσι, ο χρόνος ζωής της είναι ~5sec. Η νιτρική ρίζα αντιδρά επιπλέον με το μονοξείδιο του αζώτου [41,42].

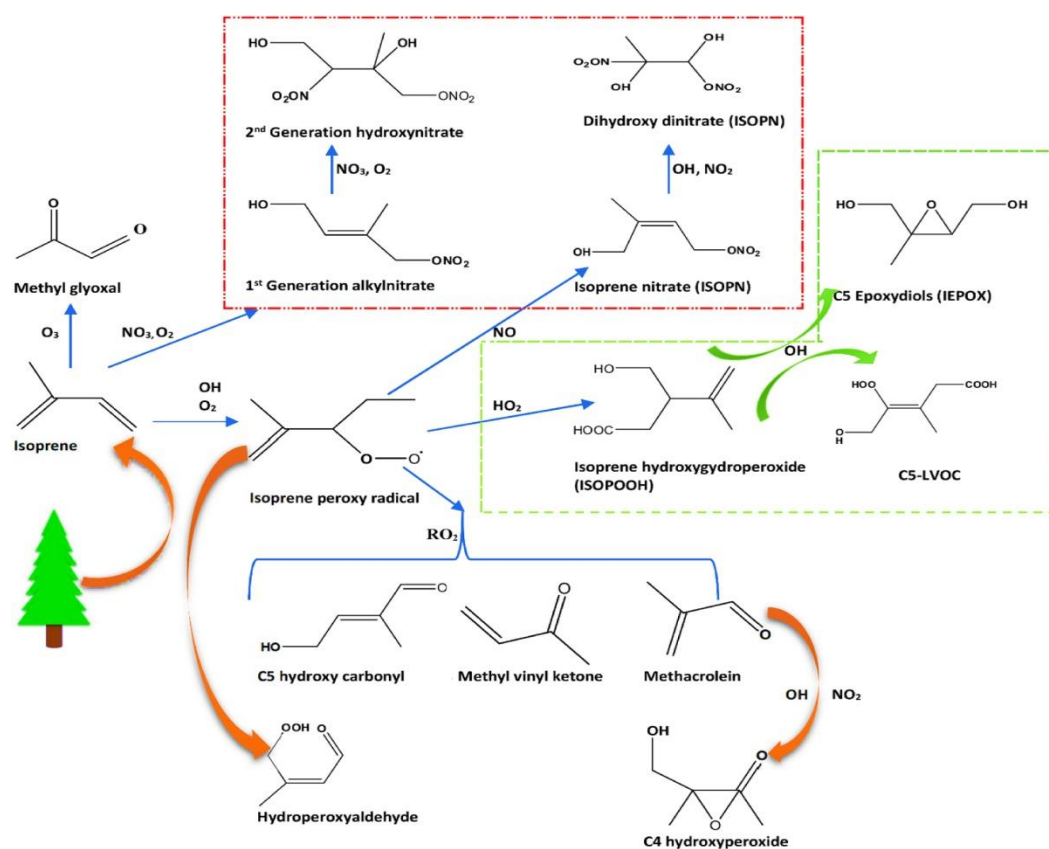
2.4 Ατμοσφαιρική χημεία κατά τη διάρκεια της ημέρας

Κατά τη διάρκεια της ημέρας, σημαντική είναι η συνεισφορά της θερμοκρασίας στην εκπομπή BVOCs. Από τις πιο μελετημένες αντιδράσεις αποικοδόμησης των VOC είναι η επίδραση της ρίζας υδροξυλίου, που κυριαρχεί στη διάρκεια της ημέρας. Η ρίζα OH είναι η εναρκτήριος δύναμη σε μια σειρά μηχανισμών, οι οποίοι καταλήγουν ως επί το πλείστον στον σχηματισμό SOA, όπου εμπλέκονται υπερόξυ-αλκυλικές ρίζες (RO₂) και αλκόξυ ρίζες (το RO σχηματίζεται από RO₂ παρουσία υψηλού NO_x στην ατμόσφαιρα). Υπάρχουν τρεις οδοί με τις οποίες αντιδρά το RO: (1) σχηματισμός καρβονυλομάδων και υπερόξυ ρίζα (HO₂), (2) αποσύνθεση μέσω σχηματισμού μικρότερων καρβονυλίων και ριζών οργανικών ενώσεων, (3) σχηματισμός υδροξυ-παραγώγων καρβονυλίων και HO₂, μέσω ισομερισμού, ακολουθούμενη από μετατόπιση ατόμου.

Σε συνθήκες με χαμηλή συγκέντρωση NO_x, η οξειδωση του ισοπρενίου από ρίζα OH παράγει το εποξειδίο ισοπρενίου (Isoprene Epoxydiol, **IEPOX**), που

αποτελεί ένα σημαντικό ενδιάμεσο στις αντιδράσεις της ατμόσφαιρας. Στη συνέχεια, το εποξειδίο αποικοδομείται περαιτέρω με τελικά προϊόντα καρβονύλια και υδροξυκαρβονύλια [33]. Επίσης, η παρουσία NO σε μικρές ποσότητες, κατά την διάρκεια της ημέρας, οδηγεί τελικά σε αλκόξυ ρίζες μέσω του μετασχηματισμού τους από RO_2NO_2 και $RONO_2$. Δημιουργείται δηλαδή αρχικά ρίζα RO_2 [32].

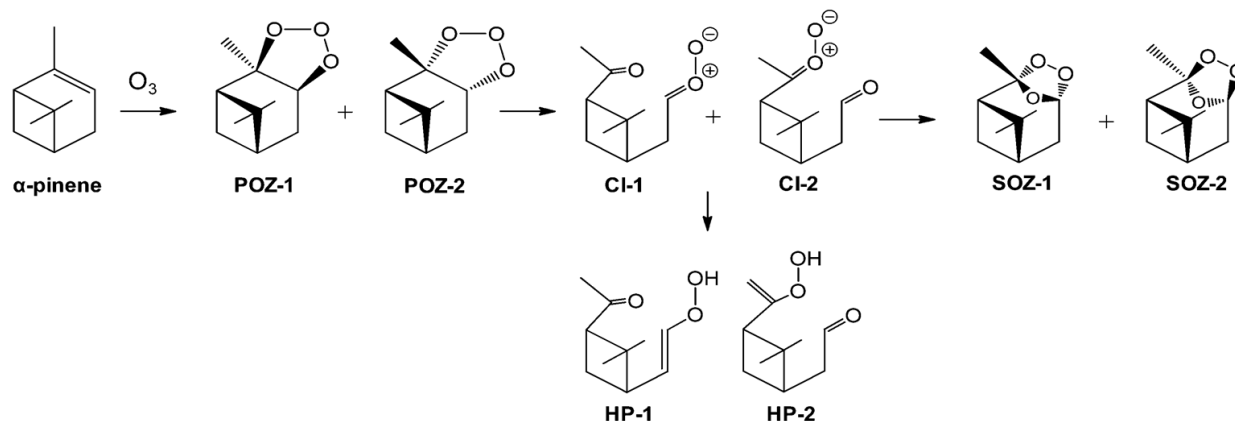
Ένα άλλο συστατικό της ατμόσφαιρας που κυριαρχεί την διάρκεια της ημέρας είναι το O_3 , το οποίο ενεργεί με μηχανισμό με αυτόν των ριζών NO_3 και OH_2 προς σχηματισμό OH , RO_2 και RO [43].



Εικόνα 10: Οξειδωση του ισοπρένιου στην αερίου φάση και σχηματισμός προϊόντων πρώτης και δεύτερης γενιάς. Το κόκκινο πλαίσιο αντιστοιχεί σε διαδικασία κατά τις νυχτερινές ώρες ενώ το πράσινο την ημέρα [32].

Είναι γενικά αποδεκτό ότι η οζονόλυση των BVOCs, όπως τα μονοτερπένια, πραγματοποιείται σε πολλαπλά στάδια και προχωρά, πιθανότατα, μέσω του "μηχανισμού Criegee". Αυτό περιλαμβάνει την αρχική 1,3-κυκλοπροσθήκη του όζοντος στο διπλό δεσμό, για να σχηματιστούν, ενδιάμεσα, τα λεγόμενα

πρωτογενή οζονίδια (Primary Ozonides, **POZ**). Στη συνέχεια, τα πλούσια σε ενέργεια POZ υποβάλλονται ταχέως σε μονομοριακή αναδιάταξη, για να σχηματίσουν ενεργοποιημένα οξειδία του καρβονυλίου, τα οποία, συνήθως, αναφέρονται ως ενδιάμεσα Criegee (Criegee intermediates, **CI**). Τα CI μπορούν να σταθεροποιηθούν μέσω συγκρούσεων αλληλεπίδρασης από τα γύρω μόρια. Τα σταθεροποιημένα CI μπορούν να σχηματίσουν περαιτέρω δευτερογενή οζονίδια (Secondary Ozonides, **SOZ**) ή υδροπεροξίδια (Hydroperoxides, **HP**), οδηγώντας τελικά στο σχηματισμό SOA. Τα CI μπορεί, επίσης, να αντιδράσουν με μια ποικιλία άλλων μορίων, συμπεριλαμβανομένων των SO₂, NO_x, καρβοξυλικών οξέων, αλκοολών και νερού. Στην Εικ. 10 παρουσιάζεται ο προτεινόμενος μηχανισμός οζονόλυσης του α-πινενίου, που παρατηρούνται συνήθως τελικά προϊόντα εποξειδία [44].



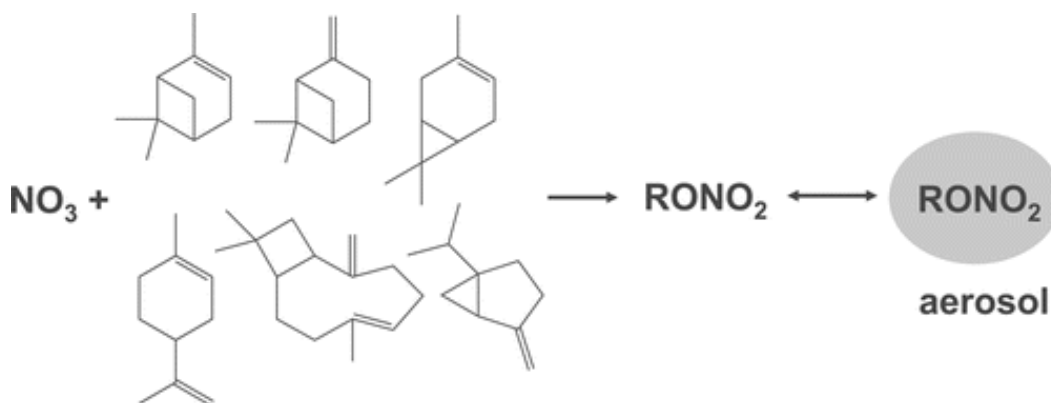
Εικόνα 11: Προτεινόμενος μηχανισμός οζονόλυσης του α-πινενίου [44].

2.5 Ατμοσφαιρική χημεία νύχτας

Σημαντικό ρόλο στην ατμοσφαιρική χημεία τη νύχτα διαδραματίζει το NO₃, ενώ το O₃ δρα ως οξειδωτικό, τόσο κατά τη διάρκεια της ημέρας, όσο και κατά τις νυχτερινές ώρες. Έχει προταθεί ότι η ρίζα OH μπορεί, επίσης, να σχηματιστεί κατόπιν αντίδρασης του όζοντος με αλκένια κατά τη διάρκεια, τόσο της ημέρας, όσο και της νύχτας. Το NO σχηματίζει RONO₂ στην αλληλεπίδραση με το RO₂, ενώ το NO₂ στην αντίδραση με το RO₂ οδηγεί στο σχηματισμό σταθερών ενώσεων υπεροξυνιτρικών (RO₂NO₂). Επιπλέον, είναι σημαντικό να επισημανθεί ότι ο σχηματισμός νιτρικού αμμωνίου, κατά τις νυχτερινές ώρες, απομακρύνει τα αέρα NO_x, με αποτέλεσμα να περιορίζεται η

διαθεσιμότητα του NO_2 για τη φωτοχημική παραγωγή του O_3 την επόμενη ημέρα [45].

Τα προϊόντα οξείδωσης του NO_3 είναι, κυρίως, οργανικά νιτρικά άλατα, που περιέχουν ομάδες καρβονυλίου, αλκοόλης και υπεροξειδίου ή ενώσεων χαμηλότερης τάσης ατμών. Σε υψηλές συνθήκες NO_x , σχηματίζονται ρίζες RO , που είναι δυνατό να καταλήξουν σε καρβονύλια, υπεροξειδία ή μικρότερα καρβονύλια και οργανικές ρίζες μέσω διάσπασης του C-C δεσμού. Η μετατόπιση ενός ατόμου υδρογόνου μπορεί, ακόμη, να λάβει χώρα για την παραγωγή υδροξυ-καρβονυλίων και υπεροξειδίων. Τα αέρια NO_x εκτός των άλλων, μπορούν να συμβάλουν και στην δημιουργία SOA υψηλού MB. Ακόμα και σε χαμηλή συγκέντρωση NO_x , παράγονται οργανικά υπεροξειδία και συμβάλλουν σημαντικά στη μάζα του SOA [46].

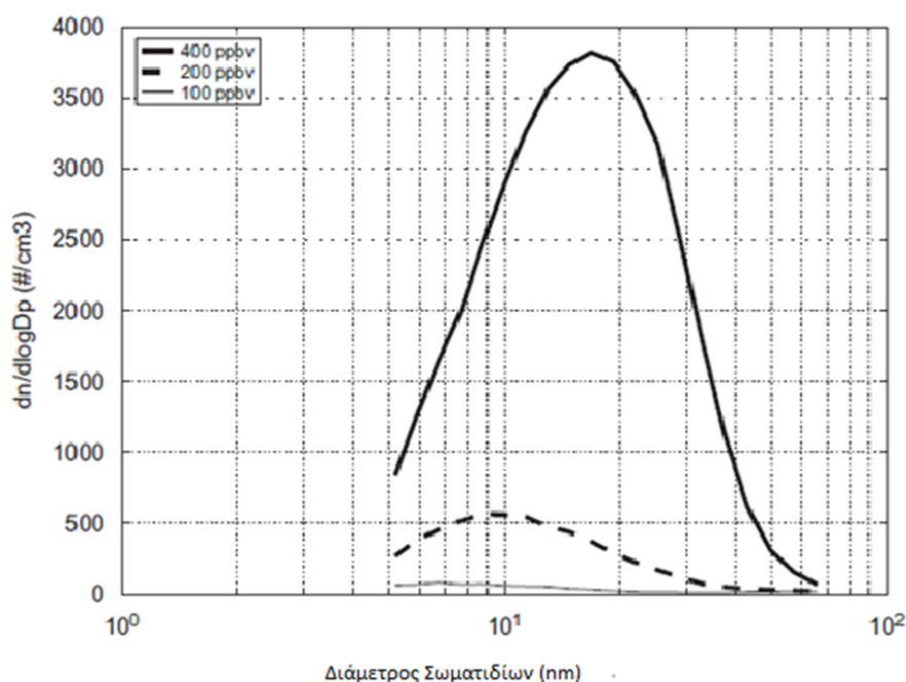


Εικόνα 12 : Η οξείδωση των BVOCs (α-πινένιο, β-πινένιο, Δ-3-καρένιο, λεμονένιο, σαβενένιο, και β-καρυοφυλλένιο) με NO_3 παράγει κυρίως οργανικές ενώσεις νιτρικού άλατος [46].

2.6 Άλλες παράμετροι που επηρεάζουν τα SOA

Ο σχηματισμός των SOA είναι ένα πολυπαραγοντικό φαινόμενο, στο οποίο, όπως σε μία χημική αντίδραση, εκτός από τα αντιδρώντα και τα προϊόντα που αποτελούν τον κεντρικό πυλώνα της αντίδρασης, σημαντικό ρόλο έχουν και οι συνθήκες. Έτσι, εκτός από την θερμοκρασία, τη σχετική υγρασία και τις μετεωρολογικές συνθήκες, υπάρχουν και παράγοντες φυσικοχημικής φύσεως, οι οποίοι μπορούν να αυξήσουν είτε αριθμητικά είτε το μέγεθος των SOA.

Η αύξηση των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων μπορεί να προκαλέσει τη συμπύκνωση της σωματιδιακής φάσης των αερίων. Συμπερασματικά, αύξηση των ανθρωπογενών ρύπων ενισχύει σημαντικά τον σχηματισμό BSOA. Επίσης, ο σχηματισμός θειικών αερολυμάτων, λόγω παρουσίας SO₂ και υπεροξικών ριζών, αλλάζει την οξύτητα και το περιεχόμενο νερού. Κατά συνέπεια, πραγματοποιείται σύζευξη μεταξύ του προϊόντος που σχηματίζεται από βιογενή αερολύματα VOC και των θειικών. Τα θειικά άλατα αυξάνουν την οξύτητα των αερολυμάτων. Με παρόμοιο μηχανισμό, η καύση βιομάζας (οργανικά αέρια εκτός του μεθανίου) επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την ετερογενή αντίδραση οξειδωσης με OH, κατά τη διάρκεια του σχηματισμού SOA. Μία εργαστηριακή μελέτη διαπίστωσε μεθυλοφουράνιο, που παράχθηκε από εποξειδία του ισοπρενίου υπό χαμηλές συνθήκες NO_x και συσχέτιση με δείκτη καύσης μάζας λεβογλουκοζάνης [32].



Εικόνα 13: Επίδραση της συγκέντρωσης του όζοντος στο μέγεθος των σωματιδίων [47].

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

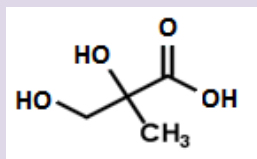
2400 σωματίδια $\times\text{cm}^{-3}$ αέρα και αύξηση της διαμέτρου τους κατά 9 nm (από 8nm σε 17nm), όπως φαίνεται στο Σχήμα 13 [47].

Στους πίνακες που ακολουθούν δίδονται κάποια παραδείγματα δευτερογενών βιογενών ρύπων προερχόμενων από το ισοπρένιο, το τολουόλιο, μονοτερπένια και σεσκιτερπένια είτε μέσω οζονόλυσης είτε μέσω οξειδωσης από ρίζες OH ή NO₃ [48, 40].

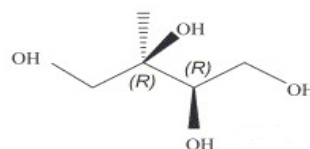
Πίνακας 2: SOA - Προϊόντα οζονόλυσης ισοπρενίου

Προϊόντα οζονόλυσης του ισοπρενίου

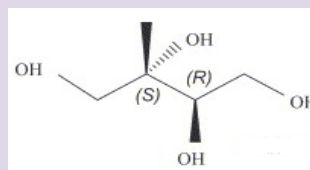
2-μεθυλο-γλυκερικό οξύ



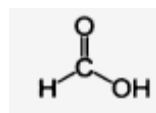
2-μεθυλο-θρεϊτόλη



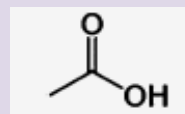
2-μεθυλο-ερυθρίτολη



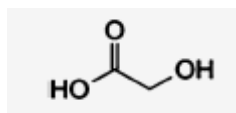
Φορμικό Οξύ



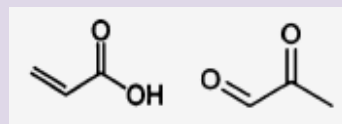
Οξικό Οξύ



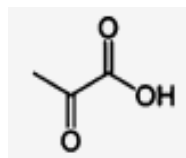
Γλυκολικό Οξύ



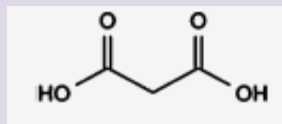
Ακρυλικό οξύ / Μεθυλο-γλυοξάλη



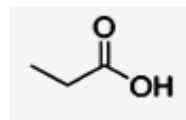
Πυροσταφυλικό Οξύ



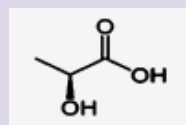
Μηλονικό Οξύ



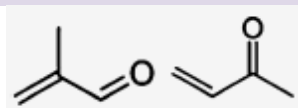
Προπανοϊκό Οξύ



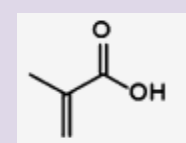
Γαλακτικό οξύ



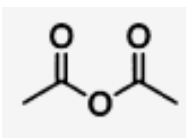
Μεθακρολεΐνη / Μεθυλο-βινυλο-
Κετόνη



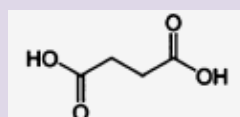
Μεθακρυλικό Οξύ



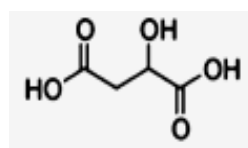
Οξικός Ανυδρίτης



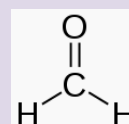
Ηλεκτρικό Οξύ



Μηλικό Οξύ

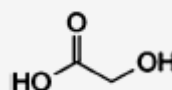


Φορμαλδεΐδη

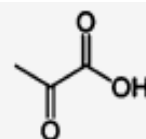


Προϊόντα οξειδωσης του τολουολίου απο •NO₃

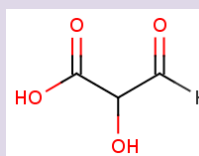
Γλυκολικό Οξύ



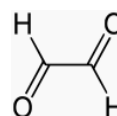
Πυροσταφυλικό Οξύ



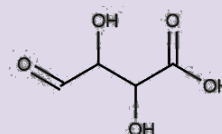
2-υδροξυ-3-οξοπροπανοϊκό Οξύ



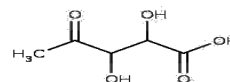
Γλυοξάλη



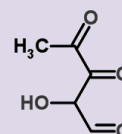
2,3-διυδροξυ-4-οξοβουτανοϊκό Οξύ



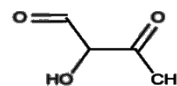
2,3-διυδροξυ-4-οξοπεντανοϊκό Οξύ



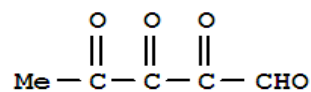
2-υδροξυ-3,4-διοξοπεντανάλη



2-υδροξυ-3-οξοβουτανάλη



2,3,4-τριοξο-πεντανάλη



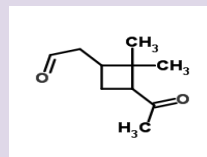
Γλυκολαδεΐδη



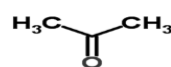
Πίνακας 4: SOA - Προϊόντα οξείδωσης α-πινενίου (μονοτερπένια) από ρίζες OH

Προϊόντα οξείδωσης του α-πινενίου από •OH

Πινοναλδεΐδη



Ακετόνη



Φορμαλδεΐδη



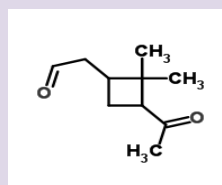
Φορμικό Οξύ



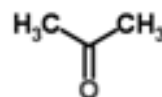
Πίνακας 5: SOA - Προϊόντα οζονόλυσης α-πινενίου

Προϊόντα οζονόλυσης του α-πινενίου

Πινοναλδεΐδη



Ακετόνη



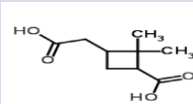
Φορμαλδεΐδη



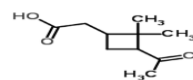
Φορμικό Οξύ



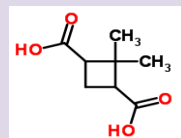
Πινικό Οξύ



Πινονικό Οξύ



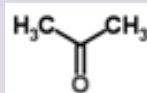
Νορπινικό Οξύ



Πίνακας 6: SOA - Προϊόντα οζονόλυσης καρυοφυλλενίου (σεσκιτερπένια)

Προϊόντα οζονόλυσης του καρυοφυλλενίου

Ακετόνη



Φορμαλδεΐδη



3,3-διμεθυλο-γ-μεθυλενο-2-(3-οξοβουτυλο)-κυκλοβουτανο-βουτανάλη

Ρίζες υδροξυλίου

•OH

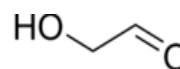
Πίνακας 7: SOA - Προϊόντα οξειδωσης της 2-μέθυλο-3-βουτέν-2-όλης απο ρίζες OH

Προϊόντα οξειδωσης της 2-μέθυλο-3-βουτέν-2-όλης από •OH

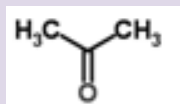
Φορμαλδεΐδη



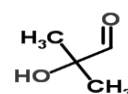
Γλυκολαλδεΐδη



Ακετόνη



2-Υδροξυ-2-μεθυλο-προπανάλη

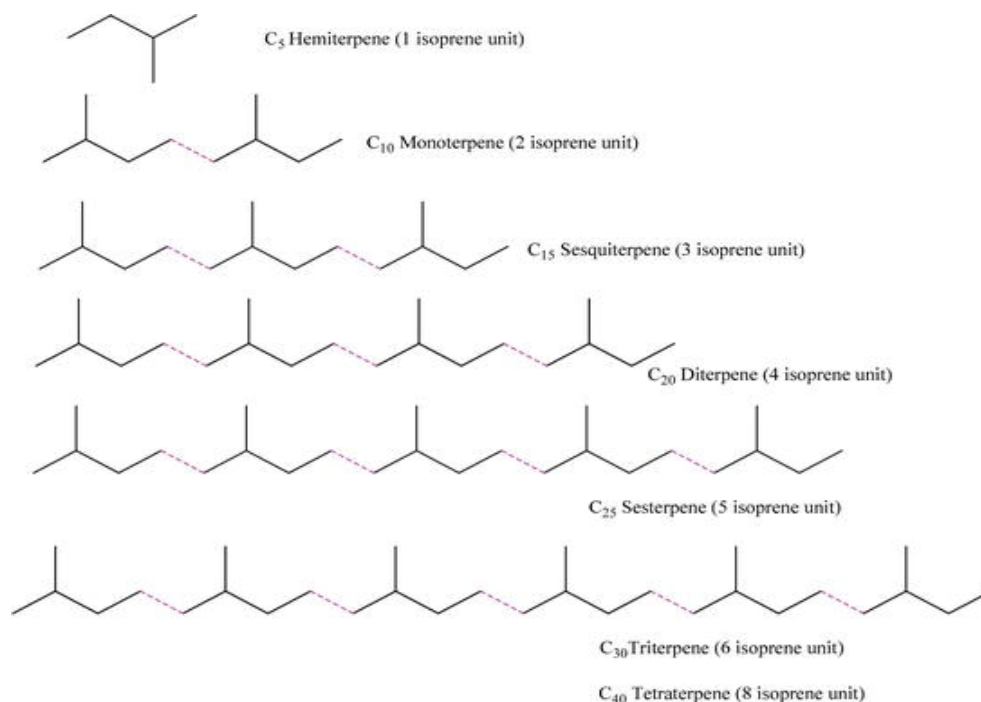


ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΒΙΟΓΕΝΕΙΣ ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ (ΒΝΟC)

3.1 Ισοπρενοειδή

Τα ισοπρενοειδή ή τερπενοειδή είναι η μεγαλύτερη και πιο διαδεδομένη κατηγορία δευτερογενών μεταβολιτών, τα οποία βρίσκονται κυρίως στα φυτά και στα κατώτερα ασπόνδυλα. Η ομόλογη σειρά αυτών των ενώσεων προέρχεται από τη βασική διακλαδισμένη C₅ μονάδα ισοπρενίου (2-μεθυλ-1,3-βουταδιένιο), οι οποίες ενώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν είτε γραμμικές, είτε κυκλικές σκελετικές δομές. Στην Εικόνα τα τερπενοειδή ταξινομούνται σε Ημι-, Μονο-, Σεσκι-, Δι-, Σεστερ-, Τρι-, και Τερά-τερπένια, έχοντας 1, 2, 3, 4, 5, 6, και 8 μονάδες ισοπρενίου αντίστοιχα. Πολλά φυτικά ισοπρενοειδή χαρακτηρίζονται από την αντιβακτηριακή, αντινεοπλασματική και φαρμακευτική τους δράση [49].



Εικόνα 14: Κατηγορίες τερπενίων [49].

Οι γεωγραφικές τοποθεσίες που έχουν ηλιόλουστες, θερμές τροπικές συνθήκες και υψηλή πυκνότητα βλάστησης (συμπεριλαμβανομένων φυτών όπως δρύες, κωνοφόρα φυτά, πεύκα) απελευθερώνουν μεγάλες ποσότητες ισοπρενίου. Το ισοπρένιο μπορεί να επηρεάσει τους χημικούς κύκλους στην

ατμόσφαιρα, την χωροχρονική κατανομή του όζοντος και τον χρόνο ζωής του μεθανίου στην ατμόσφαιρα. Η συγκεκριμένη ένωση αντιπροσωπεύει περίπου το ήμισυ όλων των φυσικών εκπομπών VOC, με τις εκτιμώμενες παγκόσμιες εισροές να κυμαίνονται μεταξύ 250 και 750 Tg άνθρακα το χρόνο. Αρχικά, θεωρήθηκε ότι μόνο ένα μικρό κλάσμα (0,2%) του ισοπρενίου, που αντιστοιχεί σε 2 Tg το χρόνο, μετατρέπεται σε SOA. Ωστόσο, υπήρξε γρήγορη αναθεώρηση, όταν διαπιστώθηκε ότι η οξειδωση υδατικής φάσης των προϊόντων ισοπρενίου είναι μια πιο σημαντική πηγή SOA [50].

Τα πιο σημαντικά τερπένια, μετά το ισοπρένιο, είναι οι ενώσεις α-πινένιο, β-πινένιο, σαβενένιο και λιμονένιο, αντιπροσωπεύοντας το 40-80% των συνολικών εκπομπών τερπενίου σε παγκόσμια κλίμακα, όταν δεν συμπεριλαμβάνεται το ισοπρένιο. Τα μονο-τερπένια, και ειδικά τα σεσκιτερπένια (100%), έχουν μεγάλο δυναμικό σχηματισμού SOA.

Με εξαίρεση το ισοπρένιο και το μεθάνιο, οι βιογενείς ενώσεις χωρίζονται σε τρεις κατηγορίες: i) τερπένια, ii) άλλα αντιδραστικά VOC (ORVOC) και iii) άλλα VOC (OVOC). Το ORVOC αντιπροσωπεύει αντιδραστικά VOC, με διάρκεια ζωής μικρότερη από μία ημέρα, όπως τερπενοειδή αλκοόλες, ν-καρβονύλια, αρωματικά, σεσκιτερπένια, τερπενοειδή κετόνες και υψηλότερου MB ολεφίνες. Τα OVOC είναι τα λιγότερο αντιδραστικά VOC, με διάρκεια ζωής περισσότερο από μία ημέρα, όπως η μεθανόλη, διάφορες αλδεΐδες και κετόνες. Μόνο το 30% περίπου ORVOC και OVOC έχουν τη δυνατότητα να σχηματίσουν SOA, με σημαντική συνεισφορά από τα καρβονύλια με μεγαλύτερη ανθρακική αλυσίδα από επτά άνθρακες (C7) [31].

3.2 Χρόνοι ζωής βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων

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

Στον πίνακα που ακολουθεί, παρατίθενται οι υπολογισμένοι χρόνοι ζωής συγκεκριμένων ενώσεων [40].

Πίνακας 8: Χρόνοι Ζωής Βιογενών Πτητικών Οργανικών Ενώσεων

Βιογενείς Πτητικές Οργανικές Ενώσεις	Χρόνος Ζωής για αντίδραση με		
	OH ^a	O ₃ ^b	NO ₃ ^c
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

a: Μέση δωδεκάωρη ημερήσια υποθετική συγκέντρωση •OH: 2×10^6 moles cm^{-3}

b: Μέση εικοσιτετράωρη υποθετική συγκέντρωση O_3 : 7×10^{11} moles cm^{-3}

c: Μέση δωδεκάωρη νυχτερινή υποθετική συγκέντρωση •NO₃: $2,5 \times 10^8$ moles cm^{-3}

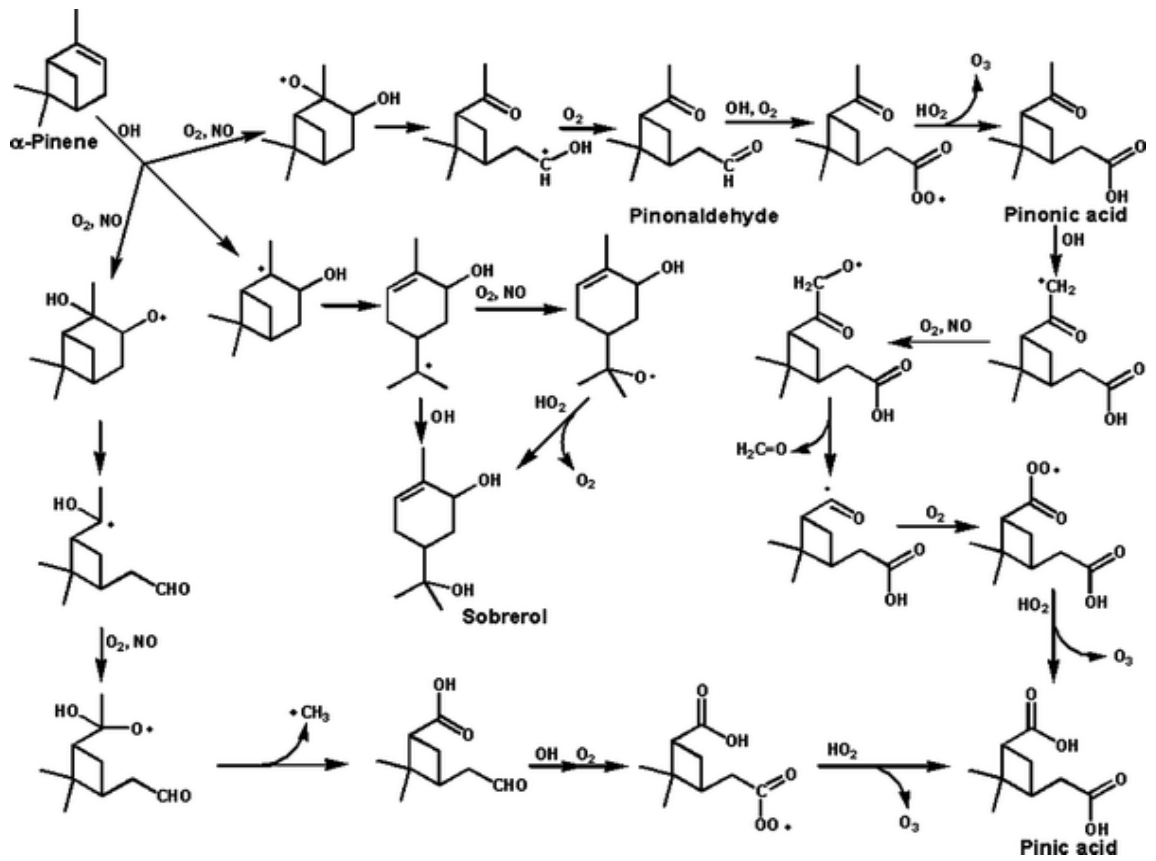
Συμπερασματικά, προκύπτει πως πολλές από τις εκπεμπόμενες βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις είναι ιδιαίτερα δραστικές στην τροπόσφαιρα, με υπολογιζόμενη διάρκεια ζωής λίγων ωρών ή ακόμη και αρκετά λιγότερο.

Θα πρέπει να σημειωθεί πως στον ατμοσφαιρικό αέρα οι συγκεντρώσεις των •OH και •NO₃, καθώς και του όζοντος ποικίλλουν. 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, η οποία τις περιέχει. Κατ' επέκταση, οι χρόνοι ζωής που δίδονται στον πίνακα, θα πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν μόνο ως χρήσιμες προσεγγίσεις, παραδείγματος χάριν για την δραστικότητα κάποιων εκ των ενώσεων.

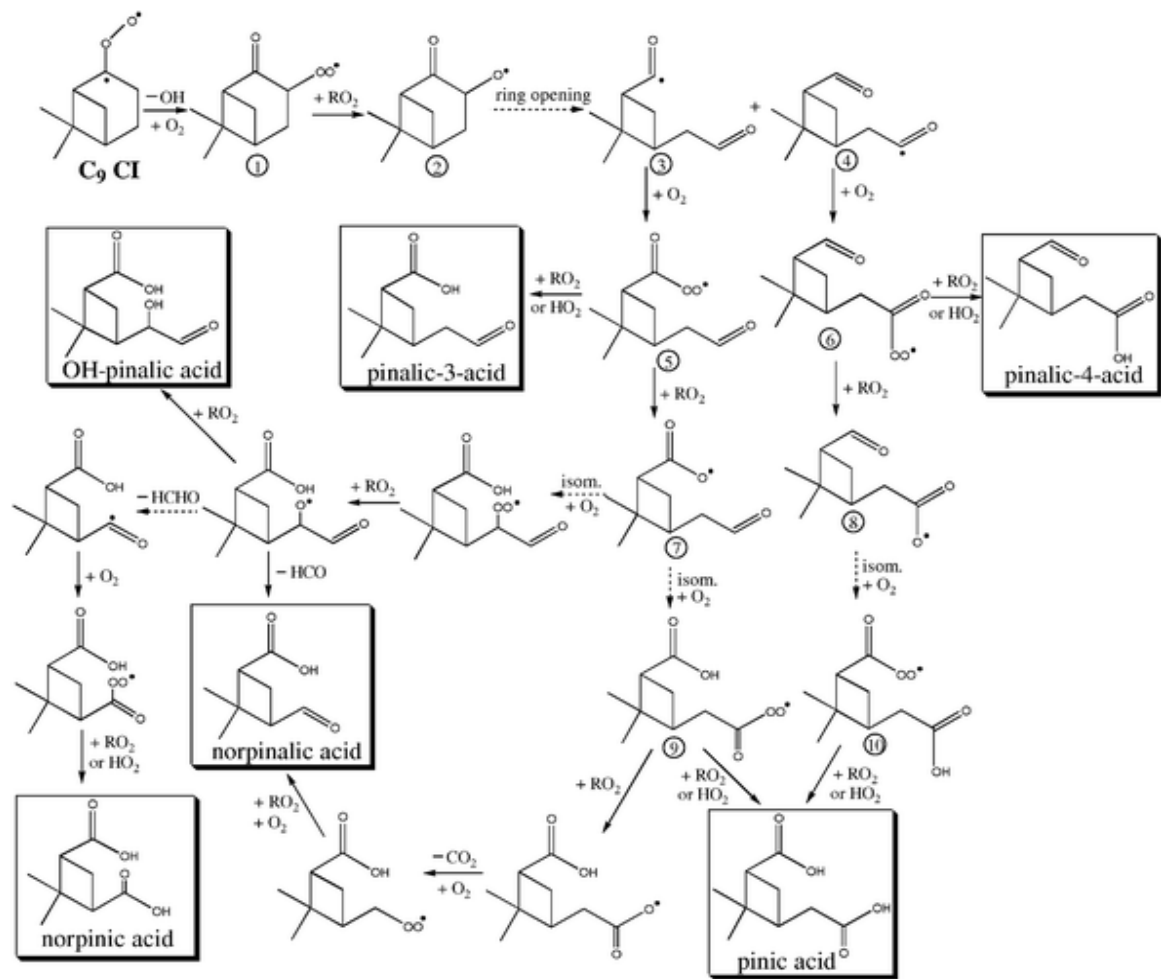
3.3 Ενδεικτικές αντιδράσεις σχηματισμού κύριων δευτερογενών ρύπων

Κύρια αιτία της δραστικότητας των τερπενίων αποτελεί ο διπλός δεσμός C=C, που εμφανίζεται στις περισσότερες ενώσεις της κατηγορίας. Όπως έχει αναφερθεί εκτενώς και στο προηγούμενο κεφάλαιο, η μεγαλύτερη προτίμηση της οξειδωσης των τερπενίων είναι με τη ρίζα το υδροξυλίου και ακολουθούν το όζον και η νιτρική ρίζα.

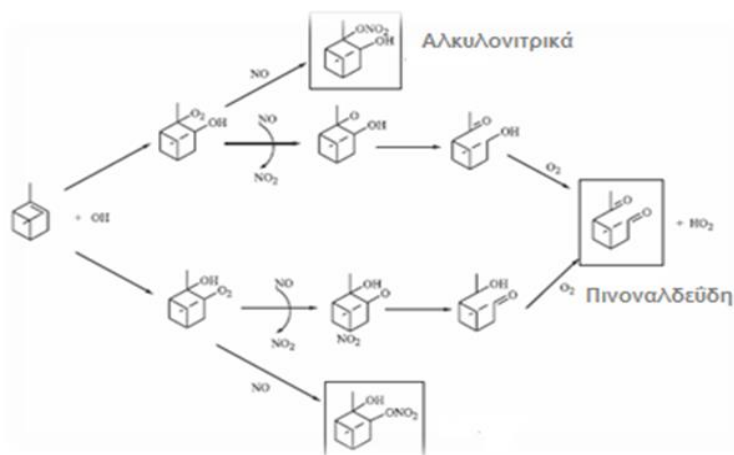
Ενώ, λοιπόν, η κινητική της αέριας φάσης των αντιδράσεων των βιογενών μη μεθανιούχων οργανικών ενώσεων με ρίζες OH, NO₃ και O₃ φαίνεται να είναι καλά κατανοητή, τα σχηματιζόμενα προϊόντα και οι λεπτομερείς μηχανισμοί των παραπάνω αντιδράσεων παραμένουν στην πλειονότητά τους άγνωστα. Αυτό συμβαίνει, κυρίως, 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 [51]. Παρόλα αυτά, στην παρούσα παράγραφο θα γίνει μία ενδεικτική αναφορά των μηχανισμών αντίδρασης κάποιων βασικών πρωτογενών ρύπων προς παραγωγή δευτερογενών.



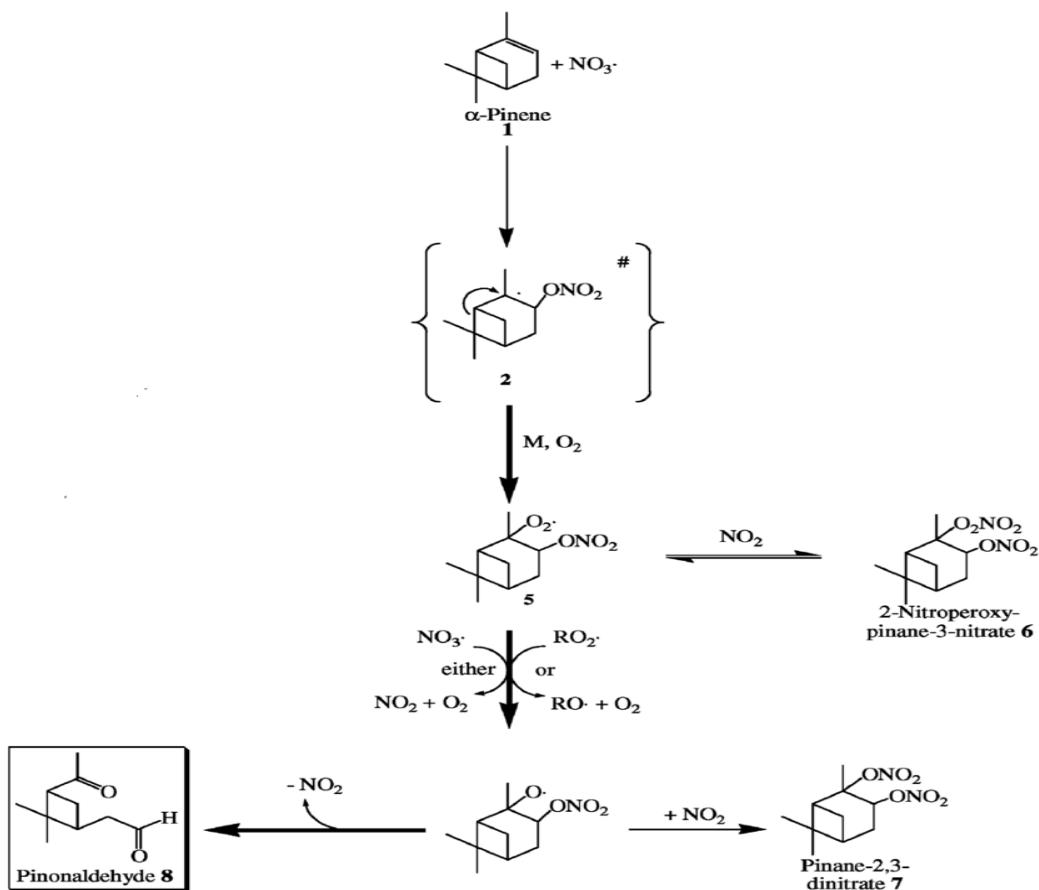
Εικόνα 15 : Πιθανοί μηχανισμοί σχηματισμού προϊόντων (Πινοναλδεΐδη, Πινονικό Οξύ, Πινικό Οξύ, Σομπρόλη) από οξείδωση OH του α -πινενίου [52].



Εικόνα 16 : Προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού οξέων από την οζονόλυση του β -πινενίου [53].



Εικόνα 17: Οξείδωση του α -πινενίου από $\cdot OH$ / Σχηματισμός πινοναλδεϋδης [54].



Εικόνα 18: Μηχανισμοί αντιδράσεως οξειδωσης του α-πινενίου από NO_3 [55].

3.4 Δικαρβοξυλικά οξέα

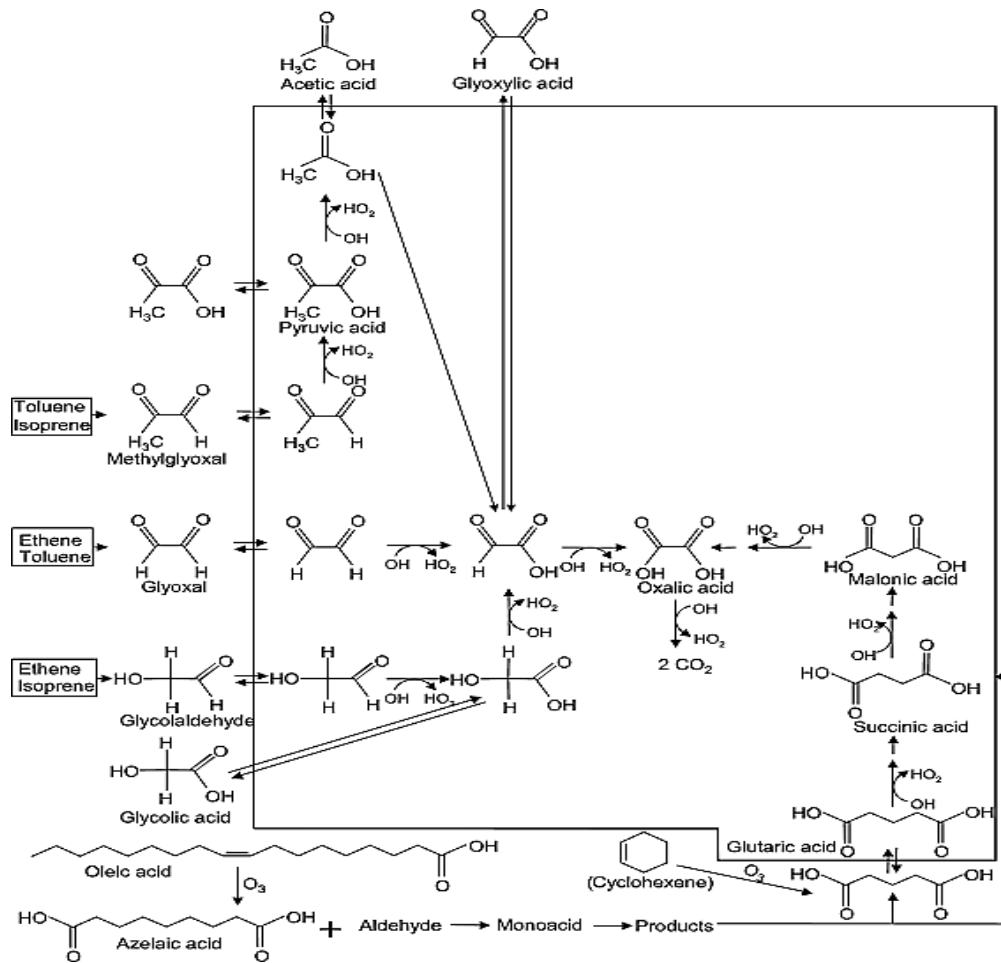
Τα τελευταία χρόνια, η έρευνα για πολικές οργανικές ενώσεις στην ατμόσφαιρα έχει κερδίσει έδαφος, με τα δικαρβοξυλικά οξέα να είναι η βασικότερη από αυτές. Κύριος λόγος για το παραπάνω είναι η υδατοδιαλυτή ιδιότητα τους να δρουν περισσότερο από άλλες ενώσεις ως πυρήνες συμπύκνωσης νέφους, διαδραματίζοντας σημαντικό ρόλο στην κατακράτηση ακτινοβολίας στην Γη, καθώς διασκορπίζουν την ηλιακή ακτινοβολία. Μεταξύ αυτών, τα δικαρβοξυλικά οξέα και οι σχετικές πολικές ενώσεις (οξυκαρβοξυλικά οξέα και α-δικαρβονύλια) μελετώνται εκτενώς ως συστατικά του αερολύματος στο περιβάλλον. Συγκεκριμένα, τα διοξέα χαμηλού μοριακού βάρους μπορούν να συμβάλουν στην υδατοδιαλυτότητα των ατμοσφαιρικών σωματιδίων και, επομένως, να έχουν αντίκτυπο στο κλίμα. Μελέτες έδειξαν πως τα δικαρβοξυλικά οξέα παράγονται, κατά κύριο λόγο, από τον

σχηματισμό SOA, μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων στην υδατική φάση, παρά το γεγονός ότι εκπέμπονται και από πρωτογενείς πηγές.

Τα δικαρβοξυλικά οξέα με χαμηλό μοριακό βάρος, τα υδρόξυ-οξέα 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. Έχουν ανιχνευθεί σε αστικές, απομακρυσμένες ηπειρωτικές, θαλάσσιες και πολικές περιοχές. Συγκεκριμένα, στα θαλάσσια αερολύματα το επικρατέστερο διοξύ είναι το οξαλικό και ακολουθεί το μηλονικό και το ηλεκτρικό, προερχόμενα κυρίως από τις βιολογικές και φωτοχημικές δραστηριότητες στα ηλιόλουστα επιφανειακά νερά. Αντίθετα, στην κατανομή δείγματος από αστικές και αγροτικές ηπειρωτικές τοποθεσίες, το ηλεκτρικό οξύ είναι πιο άφθονο από το οξαλικό. Συνολικά, τα δικαρβοξυλικά οξέα συμβάλλουν έως 2% στις ηπίρους και έως και 16% στις θαλάσσιες περιοχές του συνολικού άνθρακα.

Παρόλα όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, η φωτοχημική και υδατική οξειδωση βιογενών ακόρεστων λιπαρών οξέων και πτητικών οργανικών ενώσεων, όπως το ισοπρένιο, τα κυκλικά αλκάνια, τα ακόρεστα λιπαρά οξέα (κυρίως ελαϊκό, λινολαϊκό) και άλλες ενώσεις, αποτελεί την πιο σημαντική πηγή υδατοδιαλυτών οργανικών ενώσεων. Έχει διαπιστωθεί ότι περισσότερο από το 70% των δικαρβοξυλικών οξέων, κατά την καύση βιομάζας, προέρχονται από φωτοχημική οξειδωση δευτερογενώς.

Το οξαλικό οξύ αποτελεί το μικρότερο και το πιο άφθονο δικαρβοξυλικό οξύ, με την συγκέντρωσή του να κυμαίνεται από μερικά έως μερικές χιλιάδες ng/m^3 , σε περιοχές με εκπομπές καύσης βιομάζας. Εργαστηριακά πειράματα, προσομοιώσεις μοντέλων, παρατηρήσεις νέφους και μετρήσεις πεδίου έχουν δείξει ότι το C2 παράγεται, κυρίως, από τη φωτοχημική οξειδωση των VOCs ακολουθούμενη από διαχωρισμό υδατοδιαλυτών προδρόμων (π.χ. γλυοξάλη, μεθυλογλυοξάλη και πυρουβικό οξύ) στην υδατική φάση των νεφών και στα υγρά αερολύματα. Ωστόσο, οι μηχανισμοί σχηματισμού του C2 σε αερολύματα περιβάλλοντος εξακολουθούν να είναι ασαφείς [56,57,58,59,60,61,62].



Εικόνα 19: Πιθανές πορείες σχηματισμού δικαρβοξυλικών οξέων και άλλων σχετικών υδατοδιαλυτών οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα μέσω φωτοχημικής οξείδωσης βιογενών ακόρεστων λιπαρών οξέων και ισοπρενίου στον δυτικό Βόρειο Ειρηνικό [57].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΥ ΤΩΝ SOA

4.1 Εισαγωγή

Το SOA χαρακτηρίζεται από μεγάλη ποικιλία ενώσεων, προφανώς με διαφορετικές φυσικοχημικές ιδιότητες η κάθε μια, και, ως εκ τούτου, οι τεχνικές που εμπλέκονται στον πλήρη χαρακτηρισμό τους είναι σύνθετες. Με βάση τις πληροφορίες που παρέχονται σχετικά με τα χαρακτηριστικά τους, οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται χωρίζονται στις ακόλουθες κατηγορίες: έμμεσες μέθοδοι, on line τεχνικές και off line τεχνικές. Η έμμεση μέθοδος ποσοτικοποίησης των SOA στηρίζεται στην διαφορά μεταξύ των μετρούμενων συνολικών οργανικών αερολυμάτων και των εκτιμώμενων πρωτογενών οργανικών αερολυμάτων (POA). Οι off line τεχνικές παρέχουν αναλυτικές πληροφορίες για τη χημική σύσταση των οργανικών αερολυμάτων. Σε αυτές, συμπεριλαμβάνονται το φασματόμετρο πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR), η αέρια χρωματογραφία, συζευγμένη με φασματόμετρο μάζας (GC-MS), η φασματομετρία υπέρυθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και η υγρή χρωματογραφία, συζευγμένη με φασματόμετρο μάζας (LC-MS). Το φασματόμετρο μάζας αερολύματος (AMS) υπάγεται στις on line τεχνικές και πλεονεκτεί όσον αφορά στον γρήγορο χρόνο απόκρισης παρέχοντας δεδομένα σχεδόν σε πραγματικό χρόνο. Υστερεί, όμως, στην πληροφόρηση σχετικά με τη χημική σύσταση [63].

Η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για τον χαρακτηρισμό SOA από σύνθετα μίγματα αερολύματος είναι η GC-MS, η οποία χρησιμοποιείται ως η πιο ισχυρή τεχνική διαχωρισμού και ανάλυσης. Αρχικά, τα SOA παραγωγτοποιούνται με σιλυλίωση και στη συνέχεια διαχωρίζονται με GC επιτρέποντας διαδοχική ταυτοποίηση και ποσοτική ανάλυση οξέων, πολυολών, διοξέων, σακχάρων και πολυλειτουργικών ενώσεων με ανιχνευτή MS. Η ανάλυση με δισδιάστατο GC σε συνδυασμό με φασματόμετρο μάζας χρόνου πτήσης (TOF) έχει την ικανότητα να ανιχνεύει μέχρι 10.000 οργανικά είδη στην ατμόσφαιρα [64]. Η θερμική εκρόφηση (TAG) είναι, επίσης, μια

συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική για τον διαχωρισμό των οργανικών μορίων από τη μήτρα, με χρήση GC. Για τον χαρακτηρισμό υψηλού μοριακού βάρους και πολύ πολικών ενώσεων, όπως τα καρβοξυλικά οξέα, χρησιμοποιείται LC. Ακριβέστερα, το LC-MS έχει καλύτερο όριο ανίχνευσης, υψηλή ευαισθησία και καλή αξιοπιστία, έναντι του LC με ανιχνευτή φθορισμού. Το LC δεν χρειάζεται τεχνικές παραγωγοποίησης για ανάλυση, μπορεί, όμως, να χρησιμοποιηθεί δισδιάστατο LC για τον χαρακτηρισμό των οργανοθειικών σε SOA, που προέρχεται από πινένιο. Τεχνικές πολύ υψηλής ανάλυσης, όπως υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (UPLS)/ESI-Q-TOF-MS) σε δειγματοληψία νερού βροχής, έχουν χρησιμοποιηθεί για ποσοτικοποίηση του SOA [32,64].

Η φασματοσκοπία υπέρυθρων μετασχηματισμών Fourier (FTIR) χρησιμοποιείται για την ανίχνευση λειτουργικών ομάδων ενώσεων (αμίνες και οργανοσουλφικά), οι οποίες είναι δύσκολο να μετρηθούν με τη χρήση άλλων τεχνικών. Συνήθως, η φασματοσκοπία FTIR χρησιμοποιείται συνδυαστικά με AMS. Ο άμεσος προσδιορισμός της γλυοξάλης με φασματοσκοπία διαφορικής οπτικής απορρόφησης ανοιχτής διαδρομής (DOAS), που έγινε από ερευνητική ομάδα, επέδειξε νέα μέσα για τη λήψη πληροφοριών, σχετικά με τη διαδικασία οξειδωσης VOC. Ο κρουστικός εκκενωτής πολλαπλών στομιών (MOVI) σε συνδυασμό με TOF / MS έχει, επίσης, χρησιμοποιηθεί σε ορισμένες εργασίες που παρέχουν δεδομένα μοριακής μάζας, αλλά όχι για τον εντοπισμό ισομερών ή επιπλέον άγνωστων ενώσεων [65,66].

4.2 Παραγωγοποίηση

Η πολυπλοκότητα και η εξαιρετικά οξειδωτική φύση του SOA περιορίζει τον πλήρη χαρακτηρισμό κάποιων μεμονωμένων συστατικών, επειδή μπορούν να δώσουν επικαλυπτόμενες κορυφές, καθιστώντας την ανάλυση των φασμάτων μάζας ανέφικτη. Για να ξεπεράσουν αυτά τα εμπόδια, οι ερευνητές ανέπτυξαν διαδικασίες παραγωγοποίησης που μετασχηματίζουν τις οργανικές ενώσεις, με σκοπό να οδηγηθούν σε περαιτέρω χημική ανάλυση. Συγκεκριμένα, ενώσεις SOA που περιέχουν λειτουργικές ομάδες με οξυγόνο και είναι ιδιαίτερα όξινες, μπορούν να κατακρατηθούν μόνιμα από την επιφάνεια της στατικής φάσης της GC, περιορίζοντας την μεταφορά τους στην

χρωματογραφική στήλη. Η κακή απόκριση του ανιχνευτή στο GC σχετίζεται με την αλληλεπίδραση τέτοιων μορίων στην στατική φάση, δημιουργώντας δυσεπίλυτα προβλήματα. Επιπλέον, ορισμένα χημικά είδη δεν εντοπίζονται [67].

Τα σχηματιζόμενα παράγωγα καταστέλλουν την πολικότητα και αυξάνουν, παράλληλα, την πτητικότητα των αναλυτών. Ως εκ τούτου, η παραγωγοποίηση βελτιώνει τον διαχωρισμό των μειγμάτων, διευκολύνοντας τον ποσοτικό προσδιορισμό των ενώσεων [32]. 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 αεριο-χρωματογράφου και, τέλος, να δίνει μία αντίδραση, της οποίας η απόδοση να είναι της τάξεως του 95-100%. Οι αντιδράσεις παραγωγοποίησης περιλαμβάνουν τις εξής μετατροπές: ακυλίωση, αλκυλίωση και σιλανοποίηση. Όταν η αντίδραση σιλυλίωσης γίνεται με αντικατάσταση ατόμων υδρογόνου από σιλυλομάδα, αυξάνεται η πολικότητα λιγότερο πτητικών μορίων [68].

Πίνακας 9: Κατηγορίες αντιδράσεων παραγωγοποίησης και αντιδραστήρια τους για ανάλυση με GC-MS

Αντίδραση	Λειτουργική ομάδα στόχος της ένωσης	Αντιδραστήριο παραγωγοποίησης	Αναφορά
Αλκυλίωση	-COOH -λειτουργική ομάδα με ενεργό υδρογόνο	Διαζωμεθάνιο	[69]
		BF ₃ / Μεθανόλη	[70]
		BF ₃ / Βουτανόλη	[71]
		Πενταφθοροβενζυλ-βρωμίδιο	[72]

		Υδροξυλική τετραβουτυλαλουμίνα TBAH	[73]
		Υδροξυλική τετραμεθυλαλουμίνα / Υδροξυλική τετραβουτυλαλουμίνα TBAH / TMAH	[74]
Σιλανοποίηση	<ul style="list-style-type: none"> - OH - COOH - NH - NH₂ - SH 	BSTFA / 1% TMCS / πυριδίνη	[75]
		MSTFA / 1% TMCS	[76]
		TMSIM	[77]
Ακυλίωση	<ul style="list-style-type: none"> - COOH - OH - RNH - SH 	Οξικός ανυδρίτης / DMAP σε πυριδίνη	[78]
Σχηματισμός οξίμης	<ul style="list-style-type: none"> - Καρβονυλομάδες 	PFBHA·HCl	[79]

Έτσι, οι ερευνητές ανέπτυξαν μεθόδους παραγωγοποίησης ενός ή περισσότερων σταδίων. Συνήθως, ενώσεις με μία λειτουργική ομάδα, όπως καρβονύλ-, καρβοξύλ-, ή υδρόξυ- ομάδα, χρησιμοποιούν ένα στάδιο. Ενώσεις με παραπάνω από δύο οξυγονωμένες λειτουργικές ομάδες συνήθως παραγωγοποιούνται με μεθόδους δύο ή τριών σταδίων, ειδικά όταν απαιτείται πλήρης ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός [80].

Στην περίπτωση μεθόδου σε τρία στάδια, αρχικά, γίνεται επικάλυψη της καρβονυλομάδας του μορίου, μετατρέποντάς το σε παράγωγο οξίμης. Τα συνήθη αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται είναι υδροχλωρική O-(2,3,4,5,6-

πενταφθοροβενζυλ), υδροξυλαμίνη (PFBHA) ή υδροχλωρική Ο-μεθυλυδροξυλαμίνη (MHA). Ωστόσο, η MHA υπερτερεί στον μικρότερο χρόνο αναμονής της αντίδρασης. Ακολουθεί η αλκυλίωση των καρβοξυλικών οξέων, που γίνεται με μεθανόλη (MeOH) ή η-βουτανόλη (n-BuOH), παρουσία ενός ισχυρού οξέος κατά Lewis, όπως τριφθοριούχο βόριο (BF₃), διαζομεθάνιο, N,O-δισ(τριμεθυλσιλυλ) τριφθοροακεταμίδιο (BSTFA) ή N-μεθυλ-N-(τριμεθυλσιλυλ) τριφθοροακεταμίδιο (MSTFA). Με βάση τα παραπάνω, το διμερές σύστημα BF₃/βουτανόλης είναι χρονοβόρα διαδικασία, ενώ το διαζομεθάνιο σχηματίζει υποπροϊόντα και είναι τοξικό. Για το λόγο αυτό, αργότερα, χρησιμοποιήθηκε και το τριμεθυλσιλυλ διαζομεθάνιο (TMSD) σε MeOH με μικρότερη τοξικότητα. Στο τελευταίο στάδιο, γίνεται η σιλυλίωση των αλκοολών, με BSTFA ή MSTFA παρουσία τριμεθυλοχλωροσιλανίου (TMCS), ως καταλύτη, αποτελεσματικά, γρήγορα και ποσοτικά [66,81]. Στην παραπάνω αντίδραση, προστίθεται σε περίσσεια το BSTFA, ώστε να αντιδράσει με την αλκοόλη του προηγούμενου σταδίου. Η σειρά των σταδίων είναι αυστηρή και δεν μπορεί να αλλάξει. Μία ενδεχόμενη αλλαγή του πρώτου σταδίου με το τρίτο μπορεί να δημιουργήσει ενδιάμεσες ενόλες.

4.3 Αέρια χρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μαζών

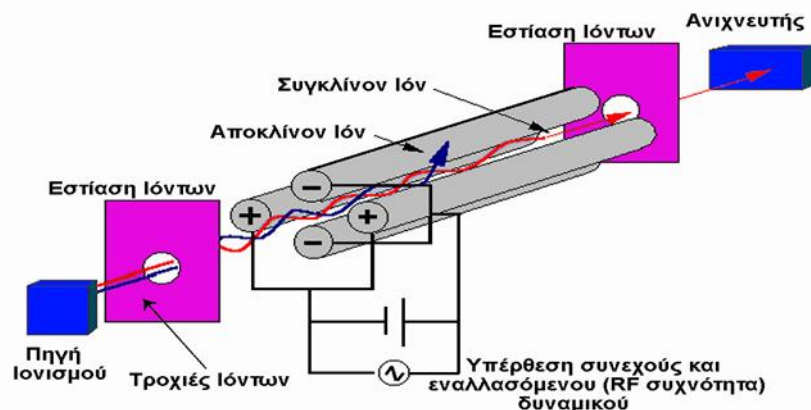
Στην παρούσα μελέτη η ανίχνευση και ο προσδιορισμός των δευτερογενών βιογενών ρύπων έγινε με χρήση αεριοχρωματογράφου συζευγμένου με φασματόμετρο μαζών (GC/MS). Ένα τέτοιο σύστημα, συνδυάζει τον αποτελεσματικό διαχωρισμό των συστατικών με επιλεκτική και ευαίσθητη ανίχνευση. Η φασματομετρία μαζών (mass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

Η αέρια χρωματογραφία βασίζεται στην κατανομή των ενώσεων του δείγματος μεταξύ μίας κινητής αέριας φάσης και μίας υγρής ή στατικής φάσης, στην οποία και επιτυγχάνεται διαχωρισμός. Η τυπική της συνδεσμολογία

αποτελείται από ένα σύστημα εισόδου, μια στήλη, τον ρυθμιστή πίεσης-ροόμετρο, φούρνους και θερμοστατούμενο κλίβανο και έναν ανιχνευτή.

Η αέρια χρωματογραφία – φασματομετρία μάζας (GC – MS) χρησιμοποιείται για την ανίχνευση ενώσεων, εκμεταλλεόμενη τους σχετικούς χρόνους κατακράτησης αυτών και των πρότυπων συστατικών έκλυσης ενός μείγματος, σε συνδυασμό με τα φασματικά πρότυπα κατακερματισμού μάζας, που είναι το χαρακτηριστικό των χημικών δομών μιας ένωσης. Ένα τυπικό σύστημα GC-MS εκτελεί τις ακόλουθες λειτουργίες: 1) διαχωρισμός μεμονωμένων ενώσεων από ένα μείγμα με αέρια χρωματογραφία, 2) μεταφορά διαχωρισμένων συστατικών στον θάλαμο ιονισμού, 3) ιονισμός, 4) ανάλυση μάζας, 5) ανίχνευση ιόντων με πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων και 6) εξερχόμενα δεδομένα, επεξεργασία και προβολή από ένα σύστημα υπολογιστή.

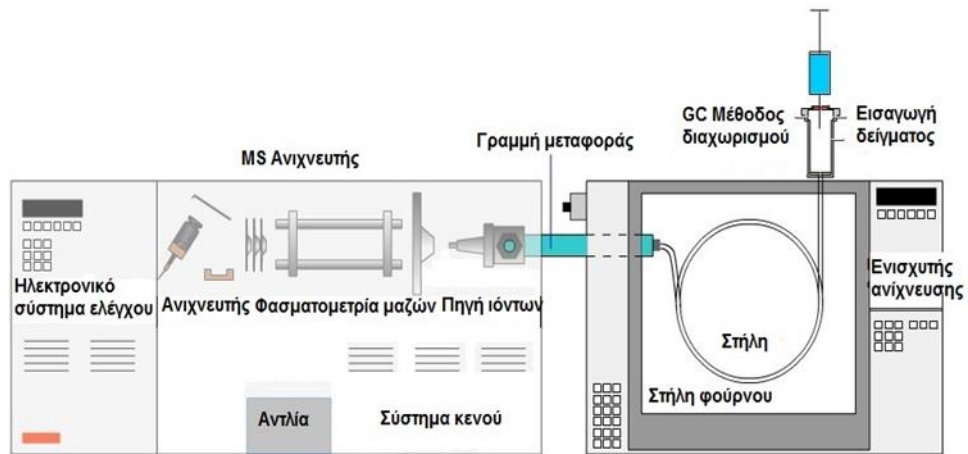
Καθώς οι μεμονωμένες οργανικές ενώσεις εκλύονται από τη στήλη GC, εισέρχονται στο MS. Κατά τη διάρκεια του ιονισμού, βομβαρδίζονται από ένα ρεύμα ηλεκτρονίων, που οδηγεί στον κατακερματισμό σε ιόντα. Η μάζα του θραύσματος διαιρούμενη με το φορτίο του είναι ο λόγος μάζας προς φορτίο (M / Z). Σχεδόν πάντα, το φορτίο είναι +1 και ο λόγος M / Z αντιπροσωπεύει το μοριακό βάρος του θραύσματος. Σε γενικές γραμμές, τα MS είναι διαμορφωμένα με αναλυτές μάζας μαγνητικού τομέα ή τετραπολικούς. Ένα τετράπολο GC – MS έχει μια ομάδα τεσσάρων ηλεκτρομαγνητών, που εστιάζουν σε κάθε θραύσμα, μέσω μιας σχισμής στον ανιχνευτή. Τα τετράπολα είναι προγραμματισμένα να κατευθύνουν μόνο ορισμένα θραύσματα, ένα κάθε φορά (σάρωση), έως ότου ανακτηθεί το πλήρες εύρος των M / Z . Έπειτα, παράγεται ένα φάσμα μάζας, το οποίο είναι ένα γράφημα της έντασης σήματος (σχετική αφθονία), έναντι των αναλογιών M / Z (ουσιαστικά του μοριακού βάρους). Το GC/EI-MS, όταν είναι σε λειτουργία επιλεκτικής παρακολούθησης ιόντων (SIM), έχει πλεονεκτήματα έναντι του τρόπου πλήρους σάρωσης, όπως τα χαμηλά όρια ανίχνευσης και διακριτές δυνατότητες παρακολούθησης. Σε γενικές γραμμές, η ευκολία στη λειτουργία, και, πλέον, τα λογικά κόστη αγοράς και λειτουργίας, επέτρεψαν στην GC/EI MS να γίνει μια δημοφιλή αναλυτική μέθοδος.



Εικόνα 20 : Σχηματικό διάγραμμα τετραπολικού αναλυτή μαζών

Κάθε ένωση έχει ένα μοναδικό δακτυλικό αποτύπωμα και το λογισμικό είναι εξοπλισμένο με μια βιβλιοθήκη φασμάτων για άγνωστες ενώσεις. Η «ανάγνωση» του φάσματος και η σύγκριση του με μια συλλογή 30000-40000 φασμάτων σε τράπεζα πληροφοριών είναι, πλέον, εργασία απλή με τη βοήθεια του ηλεκτρονικού υπολογιστή, που φέρουν όλα τα νέα φασματομέτρα μάζας.

Η διαχωριστική ικανότητα του φασματομέτρου μαζών μετριέται από το ύψος της «κοιλιάς» μεταξύ δύο κορυφών ίσης έντασης. Συνήθως, η διαχωριστική ικανότητα θεωρείται ικανοποιητική, όταν το ύψος της κοιλιάς είναι μικρότερο του 10% των κορυφών. Η διαχωριστική ικανότητα ενός φασματομέτρου μαζών εξαρτάται από τρεις παράγοντες: (α) την ακτίνα που διαγράφουν οι τροχιές των ιόντων, (β) το εύρος των σχισμών στους επιταχυντές και το συλλέκτη και (γ) την ομοιομορφία της κινητικής ενέργειας των ιόντων με το ίδιο m/z , καθώς εισέρχονται στο χώρο του διαχωριστή [82,83,84].



Εικόνα 21: Διασύνδεση του αεριοχρωματογράφου με το φασματόμετρο μαζών

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

5.1 Σκοπός

Οι πολικές οργανικές ενώσεις στην ατμόσφαιρα, ως αποτέλεσμα μετασχηματισμών πρωτογενών αέριων, κεντρίζουν όλο και περισσότερο το ενδιαφέρον των ερευνητών. Κύρια αιτία αποτελεί η υψηλή υγροσκοπικότητα, ιδιότητα που τις καθιστά σημαντικές ενώσεις στο να δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης σύννεφων, που έχει περαιτέρω επιπτώσεις στην κλιματική αλλαγή. Παρόλα αυτά, οι επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό δεν έχουν διευκρινιστεί εκτενώς και δεν έχει αποσαφηνιστεί εντελώς, αν συμβάλλουν καθοριστικά σε βλάβες λόγω χημικής δομής. Η διερεύνηση σε αυτό τον τομέα είναι επιθυμητή στην επιστημονική κοινότητα.

Στην παρούσα διπλωματική, γίνεται προσδιορισμός αυτών των ενώσεων, δηλαδή δικαρβοξυλικών οξέων, καρβοξυλικών λιπαρών οξέων, αρωματικών οξέων, υδρόξυ οξέων, παραγώγων ισοπρενίου και παραγώγων α-πινενίου. Η μέθοδος που χρησιμοποιείται έχει εφαρμοστεί και βελτιστοποιηθεί από το Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας Ατμόσφαιρας του ΕΚΠΑ. Περιλαμβάνει τριπλή παραγωγοποίηση, που αποσκοπεί στον ταυτόχρονο προσδιορισμό των ενώσεων σε συνδυασμό με GC-MS. Παρόλο που η παραγωγοποίηση χρησιμοποιείται κατά κόρον στην ατμοσφαιρική χημεία, για την κατανόηση και τον εντοπισμό παλαιών και νέων ενώσεων, η τριπλή παραγωγοποίηση είναι μία επίπονη διαδικασία, η οποία συχνά καταλήγει σε δυσμενή αποτελέσματα. Η επιτυχία της μεθόδου οφείλεται στην μέγιστη βελτιστοποίηση της και στην ορθή εφαρμογή της εργαστηριακά.

Τα ατμοσφαιρικά δείγματα συλλέχθηκαν από την Κύπρο. Η Κύπρος βρίσκεται νοτιοδυτικά της λεκάνης της Μεσογείου στο σταυροδρόμι τριών ηπείρων, Ευρώπης, Ασίας και Αφρικής. Λόγω της γεωγραφικής της θέσης είναι ευάλωτη σε επεισόδια σκόνης προερχόμενης από την Αφρική και από αέριες μάζες, που μεταφέρονται από μεγάλες αποστάσεις των γύρω περιοχών. Επιπροσθέτως, οι εκπομπές ανθρωπογενούς προέλευσης από

πυκνοκατοικημένες παράκτιες περιοχές, οι φυσικές εκπομπές και οι δασικές πυρκαγιές επιδρούν στην ποιότητα του αέρα της Κύπρου. Κατά συνέπεια, η ατμοσφαιρική ρύπανση τείνει να είναι υψηλότερη στην περιοχή της Μεσογείου σε σχέση με τις περισσότερες ηπειρωτικές ευρωπαϊκές περιοχές, ειδικά τους καλοκαιρινούς μήνες, κατά τη διάρκεια των οποίων οι φωτοχημικές διεργασίες είναι πιο ευνοϊκές. Ωστόσο, η ατμοσφαιρική ρύπανση σε αυτήν την περιοχή παραμένει δύσκολο να εκτιμηθεί και να χαρακτηριστεί, κυρίως λόγω έλλειψης ατμοσφαιρικών μετρήσεων.

5.2 Αναλυτική μεθοδολογία και μελετώμενες ενώσεις

Ο προσδιορισμός των δευτερογενών ενώσεων στην ατμόσφαιρα βασίστηκε στην αεριοχρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μαζών. Η μέθοδος χωρίζεται σε δύο κύρια μέρη: α) στη δειγματοληψία και β) στην ανάλυση στο εργαστήριο.

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

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

Πίνακας 10: Κύρια ιόντα μελετώμενων ενώσεων

Ένωση	Κυριο ιόν	m/z ₂	m/z ₃
Δικαρβοξυλικά οξέα			
Βουτανοϊκό οξύ	115	55	59
Πεντανοδιϊκό οξύ	100	77	136
Εξανοδιϊκό οξύ	114	59	101

Επτανοδιϊκό οξύ	115	74	55
Οκτανοδιϊκό οξύ	129	138	74
Εννιανοδιϊκό οξύ ~	152	74	55
Δεκανοδιϊκό οξύ	74	55	125
Αρωματικά οξέα			
Βενζοϊκό οξύ	105	77	136
Φθαλικό οξύ	163	77	164
Ισοφθαλικό οξύ	163	135	194
Τετραφθαλικό οξύ	163	135	194
Τριμελλιτικό οξύ	221	222	162
Καρβοξυλικά λιπαρά οξέα			
Λινολαϊκό Οξύ	67	81	95
Εξαδεκανοϊκό οξύ	74	87	143
Επταδεκανοϊκό οξύ	74	87	143
Οκταδεκανοϊκό οξύ	74	87	143
Ιχνηθέτες ισοπρενίου			
2-Μέθυλο-θρεϊτόλη ~	219	73	117
2-Μεθυλερυθριτόλη	219	72	117
3-Μέθυλο-γλυκερικό οξύ	73	219	147
Ιχνηθέτες α-πινενίου			
Πινικό οξύ	114	83	69
ϸ-Πινονικό οξύ	100	58	99
3-Υδροξυγλουταρικό οξύ	127	89	73
3-Μέθυλο-βουτανοτριϊκό οξύ	155	114	85

Υδροξυκαρβοξυλικά Οξέα			
Μηλικό οξύ	89	73	175
Τρυγικό οξύ	73	147	234
Κιτρικό οξύ	215	231	89
2-Υδροξυγλουταρικό οξύ	73	189	89
Δείκτης Καύσης Βιομάζας			
Λεβογλυκοζάνη	73	204	217

5.3 Οργανολογία

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

Για τη **δειγματοληψία** των δευτερογενών βιογενών ενώσεων:

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

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

- Λουτρό υπερήχων Elma, Ultrasonic LC 130H, 35 kHz.
- Ογκομετρικές φιάλες των 100 mL, Glass A.
- Κωνικές φιάλες των 100 mL.
- Εργαστηριακός ζυγός (κλειστός) των τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Μοντέλο Galaxy, Ohaus. Ο ζυγός διακριβώνεται ετήσια με πρότυπα βάρη στην περιοχή ζύγισης 110 g/ 0,1 mg.
- Περιστροφικός εξατμιστήρας της εταιρείας BUCHI Switzerland, Rotavapor R-210.
- Αναλυτικός εξατμιστήρας με έξι ακροφύσια και ρυθμιστή της ροής αζώτου

Supelco.

- Υάλινα φιαλίδια με septa και βιδωτό πώμα των 1,8 mL, Supelco, κατάλληλο για τον αυτόματο δειγματολήπτη του χρωματογραφικού συστήματος.
- Υάλινα φιαλίδια με καπάκι των 15 mL, Supelco.
- Πυριαντήριο Memmert, Germany.
- Αεριοχρωματογραφικό σύστημα της Agilent 6890N GC με τριχοειδή στήλη HP5 30 μέτρων, συζευγμένο με φασματόμετρο μάζας GC/MSD σειράς 5975B, με πηγή ιοντισμού πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (Electron Ionization Mode, EI). Διαθέτει αυτόματο δειγματολήπτη με 8 θέσεις δειγμάτων της Agilent 7683B.

5.4 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-μεθυλερυθριόλη (Sigma-Aldrich).

- Επταδεκανοϊκό οξύ, καθαρότητας $\geq 99\%$ (Sigma-Aldrich).
- Τριμελλιπικό οξύ, καθαρότητας $\geq 99\%$ (Sigma-Aldrich).
- Μεσοερυθρίνη, 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% (TCI Chemicals).
- MHA (N-Methylhydroxylamine hydrochloride) 98% (Sigma-Aldrich).
- TMSD ((Trimethylsilyl)diazomethane) 2 M σε εξάνιο (Sigma-Aldrich).
- Πυριδίνη 99,8% άνυδρη (Sigma-Aldrich).
- Χλωριούχο νάτριο (NaCl) (Panreac).
- Υπερκάθαρο ύδωρ (Millipore).

Διαλύτες:

- Ακετόνη, αναλυτικής καθαρότητας GC $\geq 99,5\%$ (G.T. Baker).
- Διχλωρομεθάνιο, καθαρότητας GC $\geq 99,9\%$ (Carlo Erba).
- Μεθανόλη, καθαρότητας GC $\geq 99,9\%$ (Fischer Scientific).
- Εξάνιο, καθαρότητας GC $\geq 99,8\%$ (Macron Fine Chemicals).
- Ακετονιτρίλιο καθαρότητας HPLC super gradient (Macron Fine Chemicals).

Προσροφητικά – Πληρωτικά Υλικά

- Φίλτρα υαλονημάτων για συλλογή PM_{2,5} της Pall.
- Άνυδρο θειικό νάτριο, καθαρότητας $>99\%$ (Sigma-Aldrich).
- Υαλοβάμβακας, SUPELCO.
- Φίλτρα μεμβράνης PTFE με διάμετρο πόρων 0,22 μm .

5.5 Δειγματοληψία

5.5.1 Περιοχή δειγματοληψίας

Η Κύπρος αποτελεί νησιωτικό κρατίδιο, που βρίσκεται στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου και το κλίμα της χαρακτηρίζεται ως Μεσογειακό. Το 17% της έκτασης της Κύπρου καλύπτεται από δάση. Η φυσική βλάστηση της νήσου περιλαμβάνει καταπράσινα δάση, φυλλοβόλα δένδρα, θάμνους και άνθη, περίπου 1800 γηγενή είδη, υποείδη και ποικιλίες από τα οποία τα 140 (7%) είναι ενδημικά. Η Λεμεσός, όπου έγινε η δειγματοληψία, είναι παράκτια αστική περιοχή (34 ° 40 'B, 33 ° 2' A), 10m από την στάθμη της θάλασσας) και η δεύτερη μεγαλύτερη πόλη της Κύπρου (απογραφή 237.000 κατοίκων-2017) [85].



Εικόνα 22: Περιοχή δειγματοληψίας της παρούσας εργασίας.

Το καλοκαίρι βρίσκεται κάτω από την επίδραση του εποχιακού βαρομετρικού χαμηλού, που έχει το κέντρο του στη νοτιοδυτική Ασία, με αποτέλεσμα να επικρατούν υψηλές θερμοκρασίες και χαμηλή βροχόπτωση (5% της μέσης ολικής βροχόπτωσης του χρόνου). Καθ' όλη τη διάρκεια του καλοκαιριού, η ηλιοφάνεια είναι κατά μέσο όρο 11,5 ώρες την ημέρα και η σχετική υγρασία 30%. Τον χειμώνα η Κύπρος επηρεάζεται από το συχνό πέρασμα μικρών υφέσεων και μετώπων, που κινούνται στη Μεσόγειο με κατεύθυνση από τα δυτικά προς τα ανατολικά. Οι καιρικές αυτές διαταραχές διαρκούν, συνήθως,

από μία έως τρεις μέρες κάθε φορά και δίνουν τις μεγαλύτερες ποσότητες βροχής (60%), ενώ, κατά τις νυχτερινές ώρες, η σχετική υγρασία μπορεί να φτάσει μέχρι 95%. Το ετήσιο εύρος της ατμοσφαιρικής θερμοκρασίας είναι αρκετά μεγάλο και κυμαίνεται γύρω στους 18 °C στις εσωτερικές περιοχές και γύρω στους 14 °C στα παράλια. Οι θαλάσσιες και απόγειες αύρες, οι οποίες παρατηρούνται σε παράλιες περιοχές (λόγω θερμοκρασιακής διαφοράς ξηράς-θάλασσας), είναι, κυρίως, ασθενείς ως μέτριες. Οι ισχυροί άνεμοι, με ταχύτητα 24 κόμβων και πάνω, είναι μικρής διάρκειας και συμβαίνουν σε περιπτώσεις μεγάλης κακοκαιρίας [86].

5.5.2 Μέθοδος δειγματοληψίας

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

Η τοποθεσία του δειγματολήπτη ήταν 4 μέτρα από το έδαφος και τουλάχιστον 25 μέτρα απόσταση από εθνική οδό ευρείας κυκλοφορίας. Ο αριθμός των δειγματοληπτούμενων φίλτρων ήταν συνολικά 88, από τα οποία τα μισά συλλέχθηκαν το καλοκαίρι ($n = 44$), από τις 16 Ιουλίου 2018 έως τις 30 Αυγούστου 2018 (τα δείγματα στις 26 και 27 Ιουλίου δεν ελήφθησαν λόγω διακοπής ρεύματος), ενώ τα υπόλοιπα το χειμώνα ($n = 44$) από 13 Δεκέμβρη 2017 έως 26 Ιανουαρίου 2018. Κάθε δειγματοληψία έγινε σε 24ωρη βάση, ξεκινώντας από τις 12 τα μεσάνυχτα καθημερινά (00: 00-23: 59) σε προζυγισμένα φίλτρα υαλονημάτων (Pall Tissuquartz 2500 QAT-UP). Για τους σκοπούς της δειγματοληψίας, χρησιμοποιείται δειγματολήπτης χαμηλού όγκου (Leckel SEQ 47/50) αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$, αφού πρώτα ο ρυθμός ροής έχει ρυθμιστεί περίπου $2,3 \text{ m}^3\text{h}^{-1}$. Τα φίλτρα υαλονημάτων τοποθετούνται στην κεφαλή του δειγματολήπτη. Τίθεται σε λειτουργία ο κινητήρας και, μετά από πέντε λεπτά, ρυθμίζεται η επιθυμητή ροή αέρα με χρήση του ροοστάτη. Υπολογίζεται η μανομετρική πίεση του αέρα στην έξοδο και, μέσω του διαγράμματος βαθμονόμησης ροής – μανομετρικής πίεσης, βρίσκουμε την επιθυμητή ροή. Μόλις βρούμε την επιθυμητή ροή, κλείνεται το στέγαστρο του κλωβού του δειγματολήπτη. Η μέτρηση της ροής επαναλαμβάνεται και μετά το

πέρας της δειγματοληψίας. Σε τυχόν διαφορά μεταξύ των τιμών των δύο ροών, λαμβάνεται ο μέσος όρος τους και με αυτή τη ροή υπολογίζεται ο συνολικός όγκος που πέρασε μέσα από τα φίλτρα. Ο προσδιορισμός της μάζας σωματιδίων πραγματοποιήθηκε σταθμικά, σύμφωνα με το πρωτόκολλο του EN12341.51. Όταν συλλεχθεί, κάθε φίλτρο τοποθετείται σε τρυβλίο Petri και αποθηκεύεται στον καταψύκτη (-21°C).



Εικόνα 23: Σταθμός δειγματοληψίας στην Λεμεσό που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία [87].

Τέλος, είναι σημαντικό να αναφερθεί ότι έγινε καταγραφή των μετεωρολογικών παραμέτρων (ατμοσφαιρική πίεση, ατμοσφαιρική θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ταχύτητα ανέμου, κατεύθυνση ανέμου και ηλιακή ακτινοβολία) σε πραγματικό χρόνο, με κατάλληλο εξοπλισμό (Campbell Scientific Europe, Antony, Γαλλία) και τοποθετημένο σε ύψος 5m από το έδαφος (ανάλυση χρόνου 5 λεπτών). Επιπλέον, ανόργανα αέρια, δηλ. NO, NO₂, CO, SO₂ και O₃ (ανάλυση χρόνου 1 ώρας), μετρήθηκαν καθ' όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας.

5.6 Προκατεργασία

Τα φίλτρα υαλονημάτων εισάγονται σε κωνικές φιάλες των 100 mL και εκχυλίζονται τρεις φορές σε λουτρό υπέρηχων (20-40KHz), με 30 mL μίγματος διχλωρομεθανίου-μεθανόλης (1:1 v/v) για 20min κάθε φορά. Τα

εκχυλίσματα μεταφέρονται σε σφαιρική φιάλη 250 mL και συμπυκνώνονται σε περιστροφικό εξατμιστήρα (Buchi) με θερμοκρασία του υδατόλουτρου 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 σχεδόν 4 mL. Ακολουθεί ποσοτική μεταφορά του εναπομείναντος διαλύματος σε φιαλίδια των 12 mL. 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 πιπέτας, μεταφέρεται η ποσότητα του εκλούσματος σε φιαλίδιο των 1,8 mL. Ακολουθεί εξάτμιση του εκλούσματος μέχρι ξηρού.

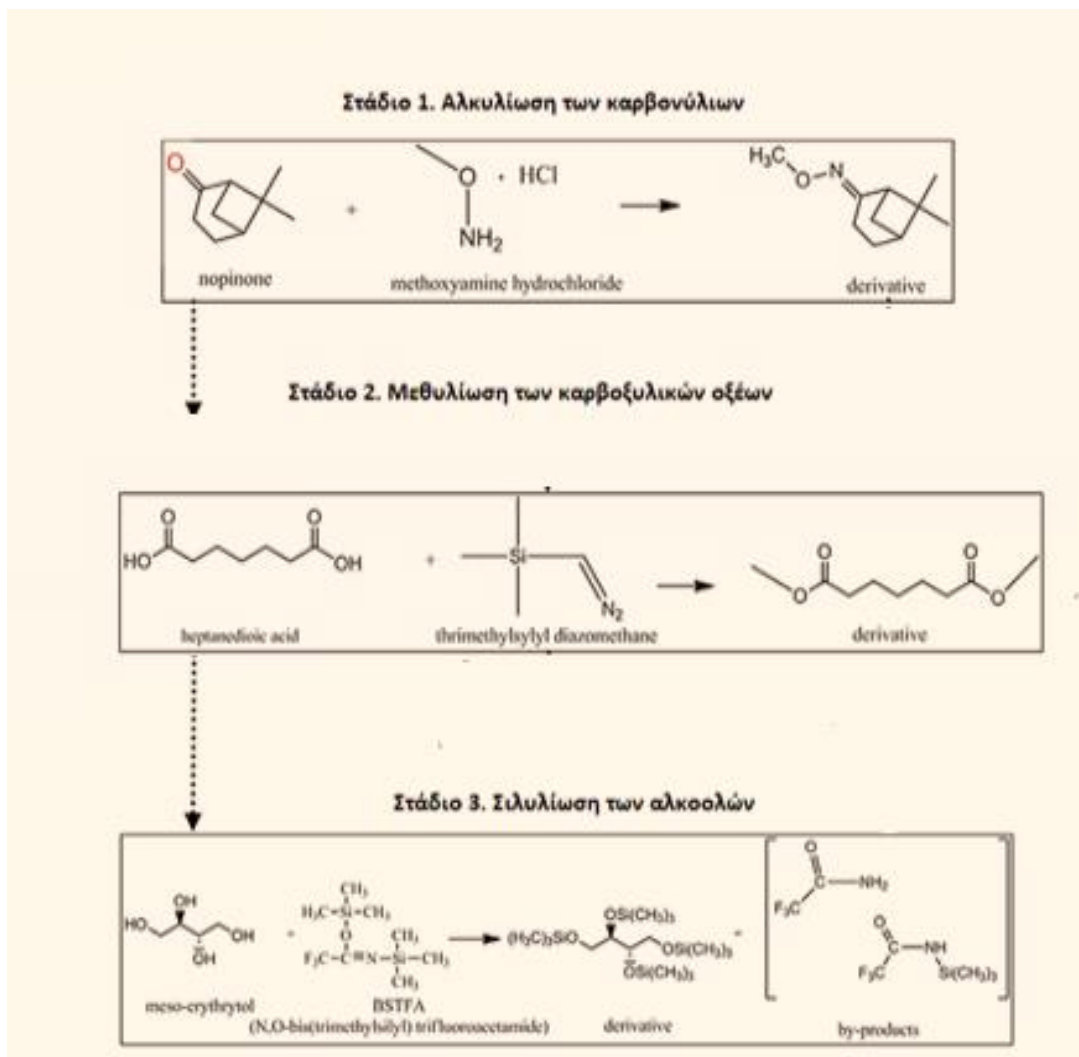
Παρατηρήσεις

Για τον προσδιορισμό των SOA, χρησιμοποιούμε τη μέθοδο προτύπου αναπλήρωσης. Έτσι, επιλέχθηκε το τετρακοσάνιο-d50 (5 µL), ως εσωτερικό πρότυπο (Internal Standard) μετά την παραγωγοποίηση, και το κετοπινικό οξύ (5 µL) και η μεσοερυθρίνη (5 µL), ως πρότυπα αναπλήρωσης (Surrogate Standards) πριν την προκατεργασία. Το πρότυπο αναπλήρωσης (surrogate standard) είναι διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης και χρησιμοποιείται με σκοπό να ελεγχθεί η ανάκτηση των αναλυτών από αυτά. Σε περίπτωση που το ποσοστό ανάκτησης του προτύπου αναπλήρωσης είναι μεταξύ 80-120%, 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, αυτό απορρίπτεται, εξαιρουμένων των περιπτώσεων στις οποίες η πιστότητα είναι ικανοποιητική.

5.7 Παραγωγοποίηση

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, στην παρούσα εργασία χρησιμοποιείται τριπλή παραγωγοποίηση για τον προσδιορισμό των πολικών ενώσεων, προερχόμενη από τις λειτουργικές τους ομάδες. Κατά το πρώτο στάδιο, μετατρέπονται τα καρβονύλια σε μεθυλοξίμες, με την προσθήκη 60 μL θερμού διαλύματος MHA (δ/μα 1 mg/mL σε ACN). Η αντίδραση έλαβε χώρα για 60 λεπτά στους 70 $^{\circ}\text{C}$ σε υδατόλουτρο, σε άνυδρο περιβάλλον, ώστε να αποφευχθεί η κρυστάλλωση του MHA. Στο δεύτερο στάδιο, προστίθενται 12 μL TMSD και 8 μL MeOH και το μείγμα τοποθετείται στους υπερήχους για 20 λεπτά. Στο τέλος του δεύτερου σταδίου, τα καρβοξυλικά οξέα έχουν μετατραπεί σε μεθυλεστέρες. Το τελευταίο στάδιο, περιλαμβάνει προσθήκη 245 μL BSTFA με 1% TMCS και 50 μL πυριδίνης, για μείωση του χρόνου αντίδρασης. Η αντίδραση διεξήχθη σε φούρνο για 60 λεπτά στους 70 $^{\circ}\text{C}$. Έτσι μετατρέπονται υδροξυλομάδες των αλκοολών στα παράγωγά τους τριμεθυλοσιλυλαιθέρες. Μετά από ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου, 50 μL τετρακοσανίου d-50 (δ/μα 30 $\mu\text{g}/\text{mL}$ σε DCM) προστέθηκαν σε κάθε δείγμα ως εσωτερικό πρότυπο. Στην Εικόνα 22 παρουσιάζεται η διαδικασία παραγωγοποίησης.

Στην τελευταία αντίδραση, προστίθεται σε περίσσεια το BSTFA, ώστε να αντιδράσει με την αλκοόλη του προηγούμενου σταδίου. Επομένως, πρέπει να χρησιμοποιείται η σωστή στοιχειομετρία. Η σειρά των σταδίων είναι αυστηρή και δεν μπορεί να αλλάξει. Μία ενδεχόμενη αλλαγή του πρώτου σταδίου με το τρίτο μπορεί να δημιουργήσει ενδιάμεσες ενόλες. Επίσης, το BSTFA αφαιρεί το υδρογόνο των αλκοολών και καρβοξυλικών οξέων, αντικαθιστώντας το με τριμεθυλοσιλυλομάδα. Η παραπάνω διαδικασία έχει ως αποτέλεσμα την ασαφή ταυτοποίηση αλκοολών και καρβοξυλικών οξέων. Συμπερασματικά, η παραγωγοποίηση των καρβοξυλικών οξέων πρέπει να προηγείται αυτής των αλκοολών.



Εικόνα 24: Σταδία παραγωγοποίησης της παρούσας εργασίας

5.8 Χρωματογραφική ανάλυση

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

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

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

Πίνακας 11: 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 12: Θερμοκρασιακό Πρόγραμμα

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΕΠΑΛΗΘΕΥΣΗ / ΕΠΙΚΥΡΩΣΗ ΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ

6.1 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 και να ελαχιστοποιηθεί, αλλά ποτέ να αρθεί. Συνεπώς, για τη διασφάλιση της ποιότητας και την αξιολόγηση της ακολουθούμενης αναλυτικής μεθόδου, απαιτείται η διεξαγωγή πειραμάτων, τόσο της ορθότητας, όσο και της ακρίβειας των αποτελεσμάτων.

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

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

6.2 Πιστότητα

6.2.1 Πιστότητα των χρόνων ανάσχεσης

A. Επαναληψιμότητα

Για να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των χρόνων ανάσχεσης, χρησιμοποιήθηκαν πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης $5 \mu\text{g mL}^{-1}$, τα οποία αναλύθηκαν 10 φορές. Εκτός από τους χρόνους ανάσχεσης των δευτερογενών ενώσεων, ελέγχθηκαν και οι χρόνοι ανάσχεσης των προτύπων

αναπλήρωσης και του εσωτερικού προτύπου τετρακοσάνιο-d50. Κάθε πρότυπο διάλυμα αναλύθηκε δέκα φορές στη διάρκεια μίας ημέρας.

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

Πίνακας 13: Μέση τιμή των χρόνων ανάσχεσης (t_R), τυπική απόκλιση (SD) και η σχετική τυπική απόκλιση αυτών (%RSD) του μίγματος των SOA από πρότυπα διαλύματά τους κατά τη διάρκεια μιας ημέρας (N=10).

Ένωση	t_R (min) \pm SD	RSD%
Ηλεκτρικό οξύ	4,397 \pm 3,5 10^{-3}	7,9 10^{-2}
Βενζοϊκό οξύ	5,375 \pm 3,8 10^{-3}	7,0 10^{-2}
Γλουταρικό οξύ	6,116 \pm 3,3 10^{-3}	5,4 10^{-2}
Αδιπικό οξύ	8,520 \pm 3,0 10^{-3}	3,5 10^{-2}
Μηλικό οξύ	9,059 \pm 2,8 10^{-3}	3,1 10^{-2}
Πιμελικό οξύ	11,197 \pm 1,2 10^{-3}	1,1 10^{-2}
3-υδροξυγλουταρικό οξύ	11,877 \pm 4,0 10^{-3}	3,8 10^{-2}
Πινικό οξύ	12,889 \pm 2,4 10^{-3}	1,8 10^{-2}
Κετοπινικό οξύ [~]	13,013 \pm 1,6 10^{-3}	1,2 10^{-2}
Σουμπερικό οξύ	14,062 \pm 4,2 10^{-3}	3,0 10^{-2}
Φθαλικό οξύ	14,275 \pm 4,6 10^{-3}	3,2 10^{-2}
Τρυγικό οξύ	14,739 \pm 2,8 10^{-3}	1,9 10^{-2}
Πινονικό οξύ	14,970 \pm 4,9 10^{-3}	3,3 10^{-2}
Τερεφθαλικό οξύ	15,608 \pm 4,1 10^{-3}	3,0 10^{-2}
Ισοφθαλικό οξύ	15,880 \pm 3,8 10^{-3}	2,4 10^{-2}
Μεσο-Ερυθριτόλη [~]	16,652 \pm 2,5 10^{-3}	1,5 10^{-2}
Αζελαϊκό οξύ	16,916 \pm 4,9 10^{-3}	2,9 10^{-2}
Κιτρικό οξύ	17,485 \pm 4,3 10^{-3}	2,5 10^{-2}

2-Μεθυλερυθρίτoλη	17,797 ± 5,5 10 ⁻³	3,1 10 ⁻²
Σεβακικό οξύ	19,719 ± 4,2 10 ⁻³	2,1 10 ⁻²
1,6-άνυδρο-β-γλυκοκυρανόζη	21,883 ± 3,6 10 ⁻³	2,7 10 ⁻²
Τριμελλιτικό οξύ	24,711 ± 5,8 10 ⁻³	2,4 10 ⁻²
Παλμιτικό οξύ	26,799 ± 6,2 10 ⁻³	2,3 10 ⁻²
Μαργαρικό οξύ	29,178 ± 4,9 10 ⁻³	1,7 10 ⁻²
Ελαϊκό οξύ	31,146 ± 3,1 10 ⁻³	1,1 10 ⁻²
Στεατικό οξύ	31,622 ± 5,3 10 ⁻³	1,7 10 ⁻²
Τετρακοσάνιο d-50°	36,233 ± 2,4 10 ⁻³	6,7 10 ⁻³

B. Αναπαραγωγισιμότητα:

Για να ελεγχθεί η αναπαραγωγισιμότητα των χρόνων ανάσχεσης, χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα συγκέντρωσης 5 μg mL⁻¹. Εκτός από τους χρόνους ανάσχεσης των SOA, ελέγχθηκαν και αυτοί του εσωτερικού προτύπου, καθώς και των προτύπων αναπλήρωσης.

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

Πίνακας 14: Μέση τιμή των χρόνων ανάσχεσης (t_R), τυπική απόκλιση (SD) και η σχετική τυπική απόκλιση αυτών (%RSD) του μίγματος των SOA από πρότυπα διαλύματά τους από ημέρα σε ημέρα (N=10).

Ένωση	t_R (min) ± SD	RSD%
Ηλεκτρικό οξύ	4,395 ± 3,3 10 ⁻³	7,6 10 ⁻²
Βενζοϊκό οξύ	5,380 ± 4,1 10 ⁻³	7,7 10 ⁻²
Γλουταρικό οξύ	6,115 ± 4,2 10 ⁻³	6,9 10 ⁻²
Τολουϊκό οξύ	7,730 ± 2,8 10 ⁻³	3,6 10 ⁻²

Αδιπικό οξύ	$8,523 \pm 3,4 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
Μηλικό οξύ	$9,060 \pm 1,9 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
Πιμελικό οξύ	$11,200 \pm 2,3 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
3-υδροξυγλουταρικό οξύ	$11,881 \pm 2,8 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$
Πινικό οξύ	$12,889 \pm 2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Κετοπινικό οξύ [~]	$13,012 \pm 1,9 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Σουμπερικό οξύ	$14,063 \pm 2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,9 \cdot 10^{-2}$
Φθαλικό οξύ	$14,275 \pm 3,3 \cdot 10^{-3}$	$2,3 \cdot 10^{-2}$
Τρυγικό οξύ	$14,737 \pm 3,5 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$
Πινονικό οξύ	$14,969 \pm 3,8 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-2}$
Τερεφθαλικό οξύ	$15,614 \pm 3,6 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
Ισοφθαλικό οξύ	$15,880 \pm 2,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Μεσο-Ερυθριτόλη [~]	$16,653 \pm 2,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Αζελαϊκό οξύ	$16,918 \pm 4,5 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$
Κιτρικό οξύ	$17,484 \pm 3,9 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$
2-Μεθυλερυθριτόλη	$17,792 \pm 5,0 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
Σεβακικό οξύ	$19,719 \pm 4,2 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
1,6-άνυδρο-β-γλυκοκυρανόζη	$21,904 \pm 3,1 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Τριμελλιτικό οξύ	$24,711 \pm 4,9 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Παλμιτικό οξύ	$26,799 \pm 5,7 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$
Μαργαρικό οξύ	$29,178 \pm 5,8 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Ελαϊκό οξύ	$31,142 \pm 4,3 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$
Στεατικό οξύ	$31,620 \pm 5,5 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$

Με βάση τους παραπάνω πίνακες, προκύπτει ότι οι χρόνοι ανάσχεσης των SOA, των προτύπων αναπλήρωσης (επισημασμένα με ~), και του εσωτερικού προτύπου (επισημασμένο με °), τόσο κατά τη διάρκεια μίας ημέρας, όσο και από ημέρα σε ημέρα, παραμένουν σταθεροί. Η παρατηρούμενη ακρίβεια εκφρασμένη σε τιμές σχετικής τυπικής απόκλισης κυμαίνεται από 0,0067 έως 0,79% 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 εισαγωγών. Επομένως, δεν υπεισέρχεται το σφάλμα του αναλυτή.

6.2.2 Πιστότητα παραγωγοποίησης

A. Επαναληψιμότητα

Εκτός από τον την ορθότητα των χρόνων ανάσχεσης, εξετάστηκε και η παραγωγοποίηση. Έτσι, ο έλεγχος της επαναληψιμότητας της παραγωγοποίησης έγινε σε δύο επίπεδα, δηλαδή με αρχικές συγκεντρώσεις πρότυπων διαλυμάτων 0,5 και 5 μg mL⁻¹, τα οποία αναλύθηκαν 6 φορές. Ο έλεγχος της ορθότητας της παραγωγοποίησης εφαρμόστηκε και στα πρότυπα αναπλήρωσης και στο εσωτερικό πρότυπο τετρακοσάνιο-d50. Ωστόσο, η εφαρμογή τους αφορά μόνο ένα επίπεδο. Στον πίνακα που παρατίθεται, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επαναληψιμότητας, κατά τη διάρκεια μίας ημέρας, ενώ ακολουθεί δεύτερος πίνακας μόνο με τα πρότυπα.

Πίνακας 15: Η σχετική τυπική απόκλιση (%RSD) που προκύπτει από μετρήσεις σε συνθήκες επαναληψιμότητας σε δύο επίπεδα για τις εξεταζόμενες ενώσεις (N=6).

Ένωση	RSD% (C _{αρχ} =0,5 μg mL ⁻¹)	RSD% (C _{αρχ} =5 μg mL ⁻¹)
Ηλεκτρικό οξύ	6,3	4,6
Βενζοϊκό οξύ	5,4	4,3

Γλουταρικό οξύ	5,2	4,0
Αδιπικό οξύ	2,8	4,0
Μηλικό οξύ	3,5	2,8
Πιμελικό οξύ	6,6	5,4
3-υδροξυγλουταρικό οξύ	5,5	4,9
Πινικό οξύ	4,7	6,7
Σουμπερικό οξύ	8,6	3,6
Φθαλικό οξύ	6,5	5,5
Τρυγικό οξύ	5,6	2,8
Πινονικό οξύ	5,1	7,2
Τερεφθαλικό οξύ	7,0	6,2
Ισοφθαλικό οξύ	8,9	3,6
Αζελαϊκό οξύ	6,0	2,6
Κιτρικό οξύ	6,1	4,0
2-Μεθυλερυθρίτολη	6,3	6,1
Σεβακικό οξύ	6,8	3,9
1,6-Ανυδρο-β- γλυκοπυρανόζη	4,2	3,6
Τριμελλιτικό οξύ	6,6	5,6
Παλμιτικό οξύ	3,9	3,2
Μαργαρικό οξύ	3,8	2,1
Ελαϊκό οξύ	4,0	3,8

Στεατικό οξύ

4,4

3,5

Πίνακας 16: Η σχετική τυπική απόκλιση (%RSD) που προκύπτει από μετρήσεις σε συνθήκες επαναληψιμότητας για τα πρότυπα (N=6).

Ένωση	RSD%
Κετοπινικό οξύ	2,7
Μεσο-Ερυθριτόλη	2,5
Τετρακοσάνιο d-50	1.9

B. Αναπαραγωγιμότητα:

Για να ελεγχθεί η αναπαραγωγιμότητα σε δύο επίπεδα της παραγωγοποίησης, χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα συγκέντρωσης 0,5 και 5 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Εκτός από τους χρόνους ανάσχεσης των SOA, ελέγχθηκαν και αυτοί του εσωτερικού προτύπου, καθώς και των προτύπων αναπλήρωσης σε ένα επίπεδο.

Στον πίνακα που παρατίθεται παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της αναπαραγωγιμότητας από ημέρα σε ημέρα, ενώ ακολουθεί δεύτερος πίνακας μόνο με τα πρότυπα.

Πίνακας 17: Η σχετική τυπική απόκλιση (%RSD) που προκύπτει από μετρήσεις σε συνθήκες αναπαραγωγιμότητα σε δύο επίπεδα για τις εξεταζόμενες ενώσεις (N=6).

Ένωση	RSD% ($C_{\text{αρχ}}=0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$)	RSD% ($C_{\text{αρχ}}=5 \mu\text{g mL}^{-1}$)
Ηλεκτρικό οξύ	6,8	5,3
Βενζοϊκό οξύ	4,7	3,0
Γλουταρικό οξύ	6,2	3,8
Αδιπικό οξύ	4,5	3,5
Μηλικό οξύ	3,7	3,1

Πιμελικό οξύ	7,1	4,6
3-υδροξυγλουταρικό οξύ	5,8	5,2
Πινικό οξύ	5,2	5,9
Σουμπερικό οξύ	7,3	3,9
Φθαλικό οξύ	7,8	6,3
Τρυγικό οξύ	4,9	1,7
Πινονικό οξύ	7,8	5,6
Τερεφθαλικό οξύ	7,0	5,9
Ισοφθαλικό οξύ	6,7	4,2
Αζελαϊκό οξύ	4,9	3,0
Κιτρικό οξύ	4,6	2,2
2-Μεθυλερυθριτόλη	8,7	5,8
Σεβακικό οξύ	8,3	3,1
1,6-Ανυδρο-β- γλυκοπυρανόζη	5,5	4,7
Τριμελλιτικό οξύ	6,2	5,1
Παλμιτικό οξύ	4,4	4,3
Μαργαρικό οξύ	6,0	2,0
Ελαϊκό οξύ	4,5	4,1
Στεατικό οξύ	6,3	3,3

Πίνακας 18: Η σχετική τυπική απόκλιση (%RSD) που προκύπτει από μετρήσεις σε συνθήκες αναπαραγωγιμότητα για τα πρότυπα (N=6).

Ένωση	RSD%
Κετοπινικό οξύ	3,1
Μεσο-Ερυθριτόλη	2,2
Τετρακοσάνιο d-50	1.7

Με βάση τις παραπάνω μετρήσεις, προκύπτει ότι οι τιμές RSD% κυμαίνονται από 1,7 έως 8,9%. Όταν η χημική ανάλυση περιλαμβάνει πολλά στάδια επεξεργασίας, όπως προσυγκέντρωση και παραγωγοποίηση, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των σφαλμάτων και ακολούθως της αβεβαιότητας. Επομένως, η σχετικά μεγάλη διακύμανση στις τιμές RSD είναι φυσιολογική και αποδεκτή, χωρίς να μειώνει την αξιοπιστία των μετρήσεων.

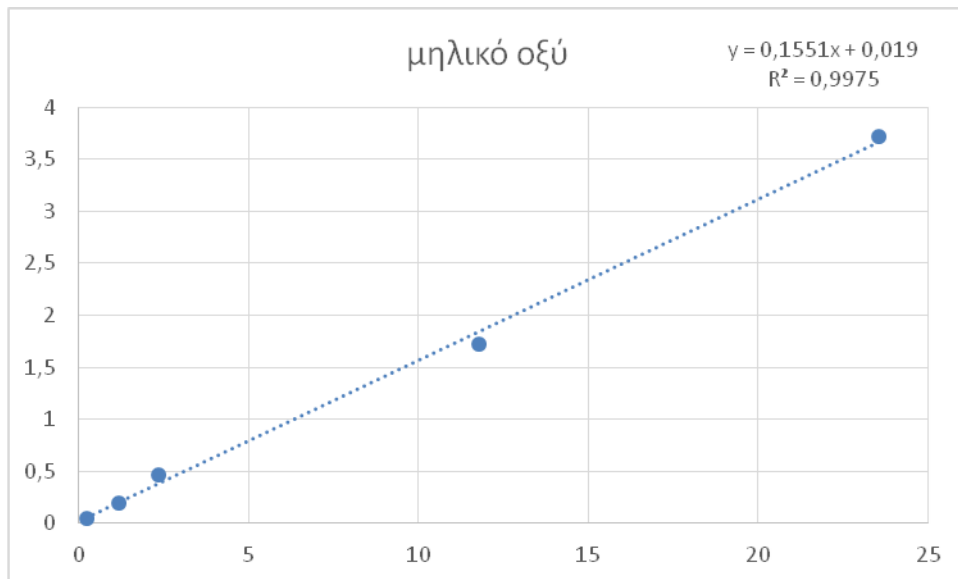
6.3 Καμπύλες βαθμονόμησης

Η αναλυτική μέθοδος πρέπει να παρουσιάζει γραμμικότητα μεταξύ του λόγου του αναλυτικού σήματος του αναλύτη με αυτή του εσωτερικού προτύπου και της συγκέντρωσης των αναλυτών σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων, στο οποίο εφαρμόζεται.

Ο προσδιορισμός των εξισώσεων βαθμονόμησης σε πρότυπα διαλύματα των SOA πραγματοποιήθηκε με παραγωγοποίηση αυτών σε πολλαπλά στάδια (μέθοδος που περιγράφηκε νωρίτερα) σε συγκεντρώσεις: 0,24, 1,2, 2,4, 11,8 και 23,5 $\mu\text{g/mL}$.

Για κάθε πρότυπο διάλυμα ελήφθησαν τρία χρωματογραφήματα.

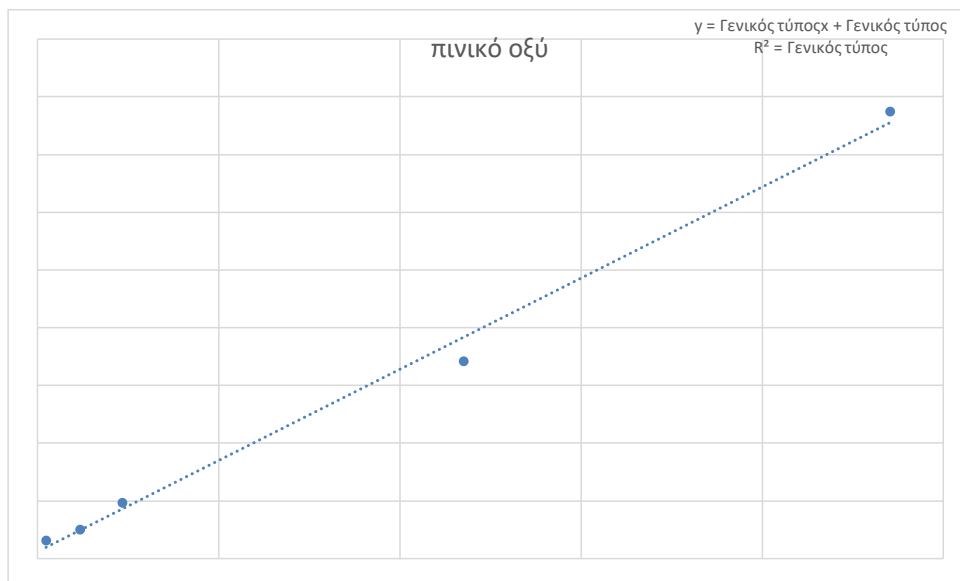
Οι καμπύλες βαθμονόμησης για το κάθε πρότυπο υπολογίστηκαν βάσει του εσωτερικού προτύπου. Ακολουθούν κάποιες ενδεικτικές καμπύλες βαθμονόμησης για τις ενώσεις μηλικό οξύ, πινικό οξύ και λεβογλουκοζάνη, καθώς και οι αντίστοιχες εξισώσεις.



Σχήμα 1: Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του μηλικού οξέος.

Η εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του μηλικού οξέος είναι:

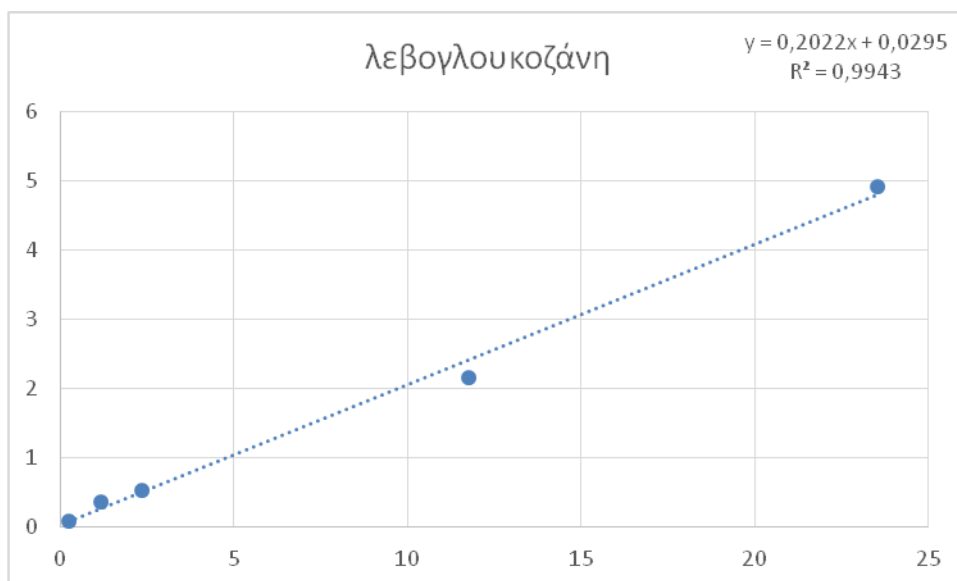
$y = 0,1551x + 0,019$ με $R^2 = 0,998$



Σχήμα 2 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση του πινικού οξέος.

Εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης του πινικού οξέος είναι:

$y = 0,0316x + 0,0126$ με $R^2 = 0,994$



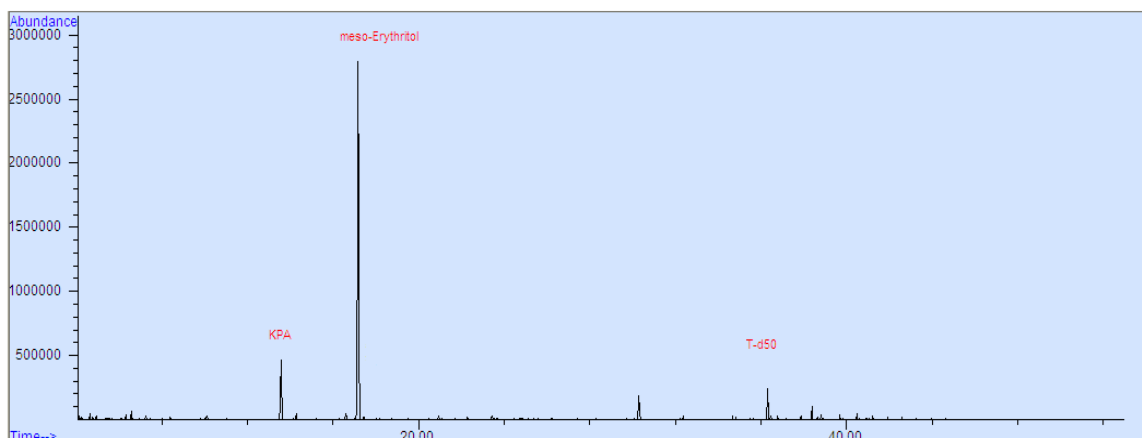
Σχήμα 3 : Καμπύλη βαθμονόμησης για την πρότυπη ένωση της 1,6-ανυδρο-β-γλυκοπυρανόζη.

Εξίσωση για την καμπύλη βαθμονόμησης της 1,6-ανυδρο-β- γλυκοπυρανόζη είναι:
 $y = 0,202x + 0,0295$ με $R^2 = 0,994$

6.4 Ειδικότητα της μεθόδου – Ανάλυση λευκού δείγματος

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

Παρακάτω παρουσιάζεται ένα χρωματογράφημα λευκού δείγματος κατεργασμένου φίλτρου, στο οποίο είναι ευδιάκριτο ότι τα εμβαδά των κορυφών των προτύπων δεν επηρεάζονται ούτε από την διαδικασία της επεξεργασίας, ούτε από τα φίλτρα.



Σχήμα 4 : Χρωματογράφημα λευκού δείγματος με πρότυπα.

6.5 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 $0,24 \mu\text{g mL}^{-1}$, αναλύθηκε εις τριπλούν. Από τα σήματα που ελήφθησαν, υπολογίστηκαν, με τη βοήθεια των καμπυλών αναφοράς, οι συγκεντρώσεις των προσδιοριζόμενων ουσιών και, στη συνέχεια, βρέθηκε η τυπική απόκλιση των τριών αυτών τιμών για την κάθε μία ένωση ξεχωριστά. Η τυπική απόκλιση (s), πολλαπλασιασμένη με το 3,3 δίδει το όριο ανίχνευσης (Limit Of Detection, LOD), ενώ πολλαπλασιασμένη με το 10 δίδει το όριο ποσοτικοποίησης (Limit Of Quantitation, LOQ).

Πίνακας 19: Τιμές LOD και LOQ.

	LOD $\mu\text{g/ml}$	LOQ $\mu\text{g/ml}$
Ηλεκτρικό οξύ	0,07	0,20
Βενζοϊκό οξύ	0,05	0,15
Γλουταρικό οξύ	0,04	0,13
Αδιπικό οξύ	0,06	0,17

Μηλικό οξύ	0,03	0,10
Πιμελικό οξύ	0,06	0,18
3-υδροξυγλουταρικό οξύ	0,03	0,09
Πινικό οξύ	0,03	0,10
Σουμπερικό οξύ	0,02	0,06
Φθαλικό οξύ	0,03	0,08
Τρυγικό οξύ	0,02	0,07
Πινονικό οξύ	0,02	0,06
Τερεφθαλικό οξύ	0,06	0,18
Ισοφθαλικό οξύ	0,06	0,18
Αζελαϊκό οξύ	0,06	0,17
Κιτρικό οξύ	0,03	0,09
2-Μεθυλερυθριτόλη	0,05	0,15
Σεβακικό οξύ	0,07	0,21
1,6-Ανυδρο-β-γλυκοκυρανόζη	0,03	0,09
Τριμελλιτικό οξύ	0,04	0,12
Παλμιτικό οξύ	0,08	0,24
Μαργαρικό οξύ	0,03	0,09
Ελαϊκό οξύ	0,05	0,15
Στεατικό οξύ	0,04	0,13

6.6 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 και των εμβαδών που ελήφθησαν για την κάθε ένωση από εμβολιασμένα φίλτρα, υπολογίζεται η πειραματική συγκέντρωση για δύο επίπεδα συγκεντρώσεων. Οι συγκεντρώσεις που επιλέχθηκαν είναι 0,5 και 5 $\mu\text{g/mL}$.

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 20: % Μέση Ανάκτηση για $C = 0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ και $C = 5 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Ένωση	Ανάκτηση \pm SD% ($C_{\text{αρχ}}=0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$)	Ανάκτηση \pm SD% ($C_{\text{αρχ}}=5 \mu\text{g mL}^{-1}$)
Ηλεκτρικό οξύ	81,6 \pm 4,2	86,9 \pm 4,8
Βενζοϊκό οξύ	76,2 \pm 5,7	79,1 \pm 7,1
Γλουταρικό οξύ	82,7 \pm 5,4	76,2 \pm 6,3
Αδιπικό οξύ	82,6 \pm 3,5	86,3 \pm 5,8
Μηλικό οξύ	80,6 \pm 5,1	84,7 \pm 6,2
Πιμελικό οξύ	78,5 \pm 3,8	84,6 \pm 5,0
3-υδροξυγλουταρικό οξύ	79,8 \pm 3,7	83,8 \pm 3,5
Πινικό οξύ	82,4 \pm 5,4	84,7 \pm 3,9
Σουμπερικό οξύ	76,1 \pm 5,9	79,5 \pm 6,3
Φθαλικό οξύ	81,9 \pm 4,6	87,2 \pm 3,8
Τρυγικό οξύ	80,4 \pm 5,2	77,3 \pm 4,0

Πινονικό οξύ	73,7 ± 4,8	75,7 ± 6,8
Τερεφθαλικό οξύ	78,3 ± 6,7	75,4 ± 4,1
Ισοφθαλικό οξύ	82,0 ± 4,9	77,1 ± 5,6
Αζελαϊκό οξύ	84,6 ± 5,4	80,3 ± 5,8
Κιτρικό οξύ	83,6 ± 5,0	79,9 ± 3,3
2-Μεθυλερυθρίτολη	86,0 ± 4,7	82,9 ± 5,5
Σεβακικό οξύ	83,1 ± 6,1	88,2 ± 6,5
1,6-Ανυδρο-β-γλυκοπυρανόζη	78,4 ± 5,3	84,1 ± 4,0
Τριμελλιτικό οξύ	72,7 ± 4,5	79,5 ± 6,8
Παλμιτικό οξύ	121 ± 7,1	115 ± 9,3
Μαργαρικό οξύ	104 ± 8,5	110 ± 6,7
Ελαιικό οξύ	80,3 ± 5,3	82,3 ± 6,4
Στεατικό οξύ	119 ± 8,6	124 ± 7,5

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

7.1 Συγκεντρώσεις των προσδιοριζόμενων ενώσεων

Όπως έχει αναφερθεί παραπάνω, συλλέχθηκαν 88 δείγματα για εργαστηριακή ανάλυση και προσδιορισμό PM_{2,5}. Από αυτά, τα 44 ελήφθησαν κατά τη διάρκεια της χειμερινής περιόδου, ενώ τα υπόλοιπα κατά τη θερινή. Στους επόμενους πίνακες, παρουσιάζονται, αρχικά, οι μετεωρολογικές συνθήκες και οι κυριότεροι αέριοι ρύποι που επικρατούσαν στην ατμόσφαιρα, κατά την διάρκεια της δειγματοληψίας. Στη συνέχεια, ακολουθούν αναλυτικά οι συγκεντρώσεις των ενώσεων που υπολογιστήκαν την εκάστοτε περίοδο. Οι τιμές που δίδονται είναι το εύρος τους (μέγιστο – ελάχιστο), ο μέσος όρος και η τυπική απόκλιση.

Πίνακας 21: Μετεωρολογικές συνθήκες και αέριοι ρύποι κατά την θερινή περίοδο.

a/a	Ελάχιστο	Μέγιστο	Μ.Ο.	Τυπ. Απόκλιση(sd)
PM (μg/m ³)	2,70	84,4	14,0	12,3
NO (μg/m ³)	4,64	64,3	27,1	14,6
NO ₂ (μg/m ³)	19,0	70,0	41,8	9,82
NO _x (μg/m ³)	27,1	154	83,4	31,0
SO ₂ (μg/m ³)	1,44	8,33	3,91	1,51
O ₃ (μg/m ³)	16,8	61,9	31,9	8,78
AT (°C)	10,2	18,2	14,4	1,82
RH (%)	42,4	75,8	61,3	7,34
WD (°)	137	284	231	38,9

Πίνακας 22 : Εύρος τιμών, μέσος όρος και τυπική απόκλιση των προσδιοριζόμενων ενώσεων στο κλάσμα PM_{2,5} κατά την θερινή περίοδο.

a/a	Ελάχιστο	Μέγιστο	Μ.Ο.	Τυπ. Απόκλιση(sd)
Δικαρβοξυλικά Οξέα				
Βουτανοϊκό οξύ	4,11	49,6	17,5	9,52
Πεντανοδιϊκό οξύ	1,57	4,66	3,11	0,76
Εξανοδιϊκό οξύ	1,81	9,10	5,06	1,74
Επτανοδιϊκό οξύ	0,35	3,51	1,72	0,79
Οκτανοδιϊκό οξύ	2,16	11,1	5,06	2,47
Εννιανοδιϊκό οξύ ~	7,39	61,5	23,2	15,2
Δεκανοδιϊκό οξύ	0,26	8,13	3,34	2,39
Αρωματικά Οξέα				
Φθαλικό οξύ	2,34	24,9	10,4	5,47
Βενζοϊκό οξύ	0,184	3,67	0,80	0,85
Τριμελλιτικό οξύ	0,995	7,17	1,92	1,13
Τετραφθαλικό οξύ	0,754	13,6	3,78	3,45
Ισοφθαλικό οξύ	2,04	6,94	2,82	1,18
Υδροξυ-οξέα				
Μηλικό οξύ	0,30	17,9	3,62	3,78
2-Υδροξυγλουταρικό οξύ	1,24	8,49	2,91	2,01
Τρυγικό οξύ	0,19	2,91	1,20	0,74
Κιτρικό οξύ	1,24	2,58	1,71	0,31
Μονοκαρβοξυλικά οξέα				

Εξαδεκανοϊκό οξύ	19,3	211	91,3	49,0
Επταδεκανοϊκό οξύ	3,38	19,3	8,28	2,96
Οκταδεκανοϊκό οξύ	11,6	148	68,2	35,7
Λινολαϊκό Οξύ	0,12	16,0	8,64	3,73
SOA α-Πινενίου				
3-Υδροξυγλουταρικό οξύ	0,60	4,69	1,90	0,89
Πινικό οξύ	0,12	2,86	1,16	0,82
C-Πινονικό οξύ	0,18	0,98	0,527	0,17
3-Μέθυλο-βουτανοτριϊκό οξύ	1,14	5,14	2,87	0,83
SOA Ισοπρενίου				
2-Μέθυλο-θρεϊτόλη	0,79	3,32	1,59	0,52
2-Μεθυλερυθριτόλη	1,82	7,11	3,38	1,08
3-Μέθυλο-γλυκερικό οξύ	0,42	3,60	1,68	0,67
Δείκτης Καύσης Βιομάζας				
Λεβογλουκοζάνη	84,4	873	343	189

Πίνακας 23 : Μετεωρολογικές συνθήκες και αέριοι ρύποι κατά την χειμερινή περίοδο

a/a	Ελάχιστο	Μέγιστο	Μ.Ο.	Τυπ. Απόκλιση(sd)
PM (μg/m ³)	10,2	21,1	15,4	2,64
NO (μg/m ³)	1,56	12,9	4,45	2,14
NO ₂ (μg/m ³)	9,92	48,4	24,2	8,78
NO _x (μg/m ³)	12,3	68,3	31,0	11,7

SO ₂ (μg/m ³)	0,43	2,66	1,46	0,61
O ₃ (μg/m ³)	40,9	70,6	53,8	7,88
AT (°C)	26,8	30,6	27,9	1,02
RH (%)	39,5	64,5	53,1	7,15
WD (°)	117	244	204	30,4

Πίνακας 24: Εύρος τιμών, μέσος όρος και οι τυπική απόκλιση των προσδιοριζόμενων ενώσεων στο κλάσμα PM_{2,5} κατά την χειμερινή περίοδο.

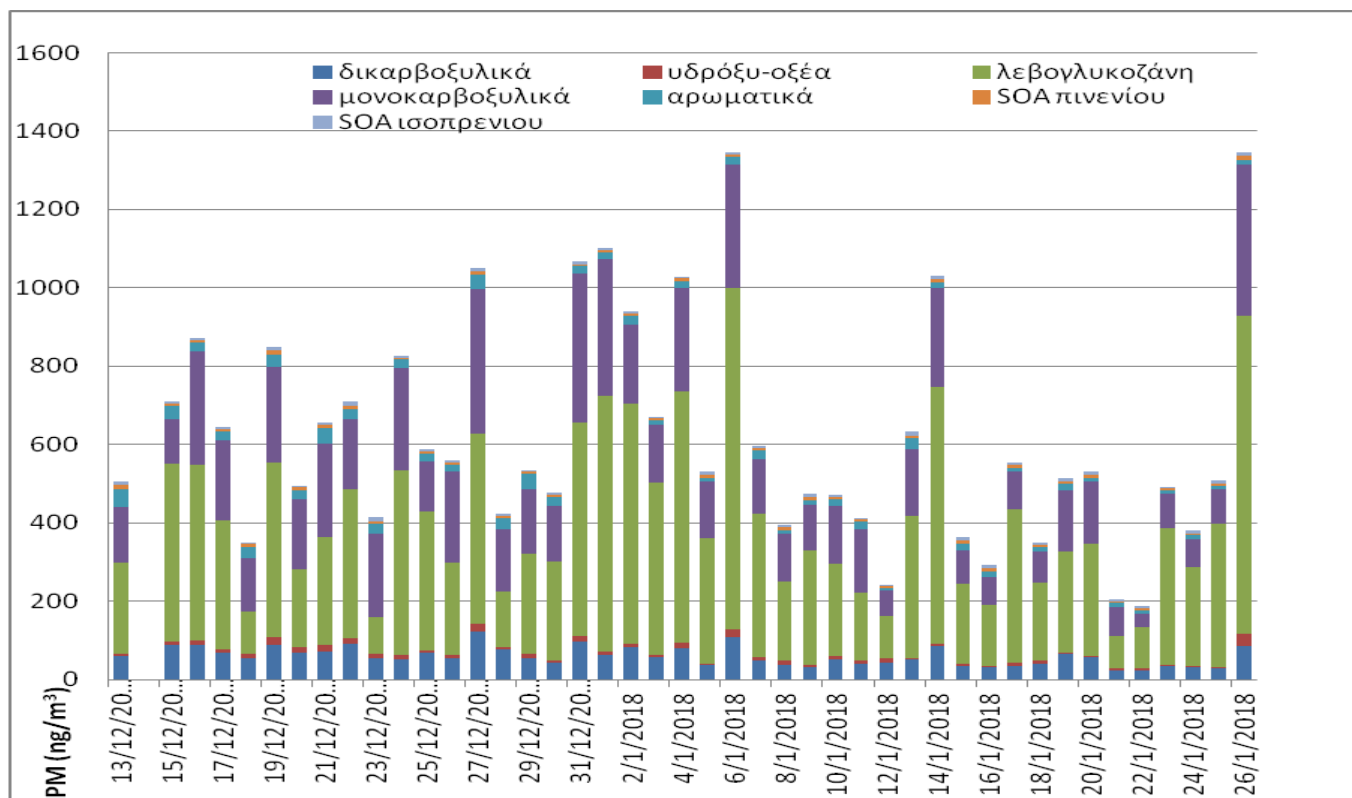
a/a	Ελάχιστο	Μέγιστο	Μ.Ο.	Τυπ. Απόκλιση(sd)
Δικαρβοξυλικά Οξέα				
Βουτανοϊκό οξύ	6,15	88,2	31,9	21,1
Πεντανοδιϊκό οξύ	2,98	30,5	6,77	5,53
Εξανοδιϊκό οξύ	3,06	56,1	15,1	11,9
Επτανοδιϊκό οξύ	0,69	16,2	3,05	2,87
Οκτανοδιϊκό οξύ	3,27	10,1	4,99	1,75
Εννιανοδιϊκό οξύ	6,22	41,6	12,9	6,88
Δεκανοδιϊκό οξύ	0,64	9,67	2,20	1,63
Αρωματικά Οξέα				
Φθαλικό οξύ	3,74	52,0	17,1	12,9
Βενζοϊκό οξύ	0,19	6,24	1,67	1,61
Τριμελλιτικό οξύ	1,66	24,7	4,23	3,81
Τετραφθαλικό οξύ	1,64	6,94	2,82	1,16
Ισοφθαλικό οξύ	0,78	3,19	1,49	0,65

Υδροξυ-οξέα				
Μηλικό οξύ	2,65	58,7	22,3	16,8
2-Υδροξυγλουταρικό οξύ	1,40	13,8	4,83	3,30
Τρυγικό οξύ	0,094	6,80	2,06	2,16
Κιτρικό οξύ	1,94	9,64	2,90	1,37
Μονοκαρβοξυλικά οξέα				
Εξαδεκανοϊκό οξύ	10,7	161	56,1	34,6
Επταδεκανοϊκό οξύ	1,08	21,3	4,57	4,18
Οκταδεκανοϊκό οξύ	3,95	130	40,8	28,9
Λινολαϊκό Οξύ	1,08	10,9	5,55	2,54
SOA α-Πινενίου				
3-Υδροξυγλουταρικό οξύ	1,29	16,8	5,96	4,10
Πινικό οξύ	0,12	4,69	0,724	0,98
С-Πινονικό οξύ	0,32	2,46	1,14	0,45
3-Μέθυλο-βουτανοτρίϊκό οξύ	1,95	31,2	10,2	8,06
SOA Ισοπρενίου				
2-Μέθυλο-θρεϊτόλη	1,81	10,8	4,03	2,02
2-Μεθυλερυθριτόλη	5,84	31,2	11,4	5,41
3-Μέθυλο-γλυκερικό οξύ	0,75	7,94	3,19	2,37
Δείκτης Καύσης Βιομάζας				
Λεβογλυκοζάνη	0,65	21,1	3,32	3,48

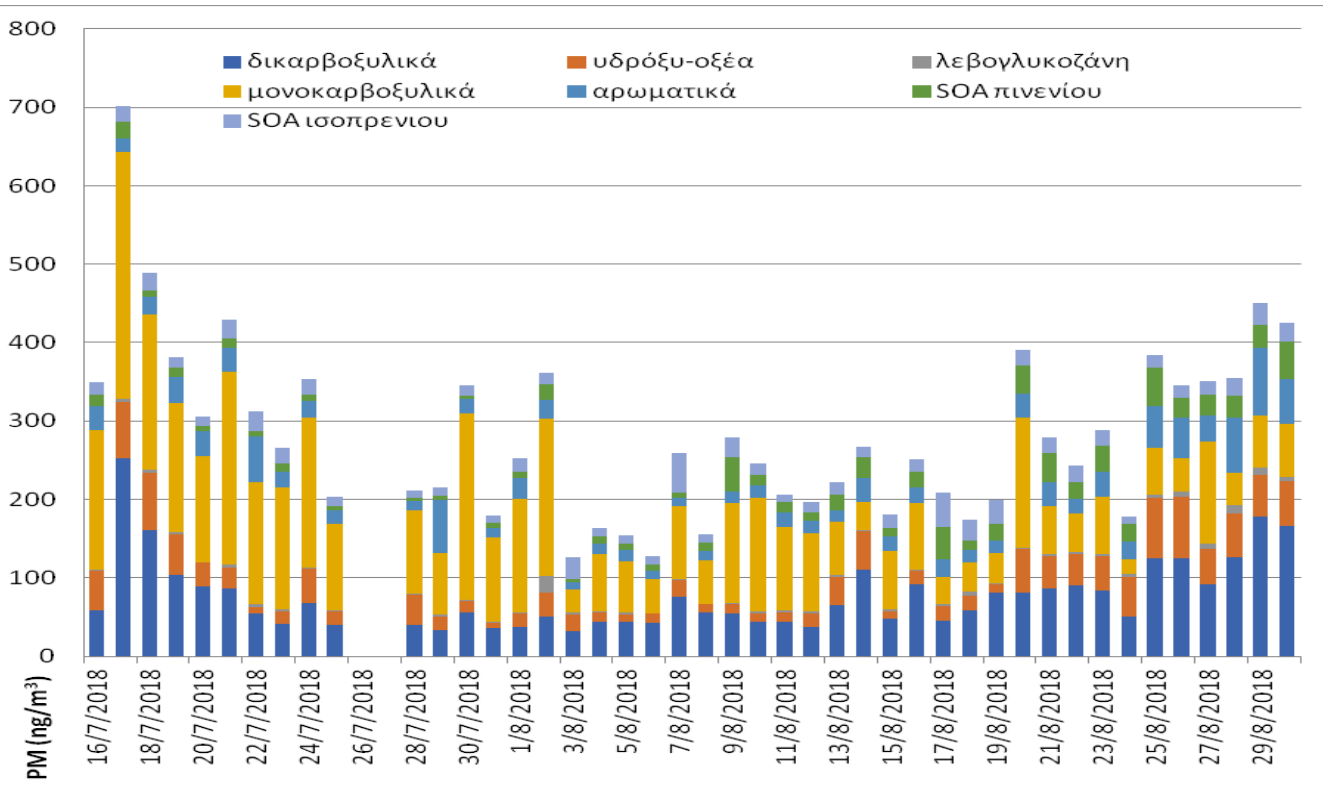
7.2 Ημερήσια και ποσοστιαία διακύμανση

Για την καλύτερη επεξεργασία και μελέτη των αποτελεσμάτων, οι τιμές των προσδιοριζόμενων ενώσεων χωρίστηκαν σε επτά κατηγορίες, όπως παρουσιάζονται παραπάνω.

Στα Σχήματα 5 και 6, παρατηρούνται οι συγκεντρώσεις των ενώσεων ομαδοποιημένες ανά ημέρα για την ψυχρή και τη θερμή περίοδο.



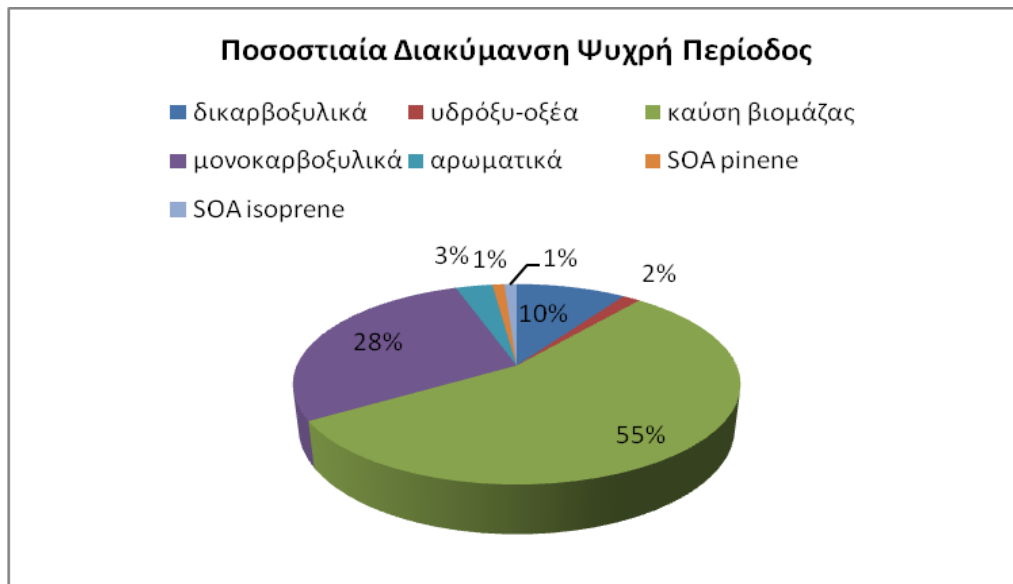
Σχήμα 5: Ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσης των ενώσεων ανά κατηγορία κατά την χειμερινή περίοδο (13/12/2017 έως 26/01/2018).



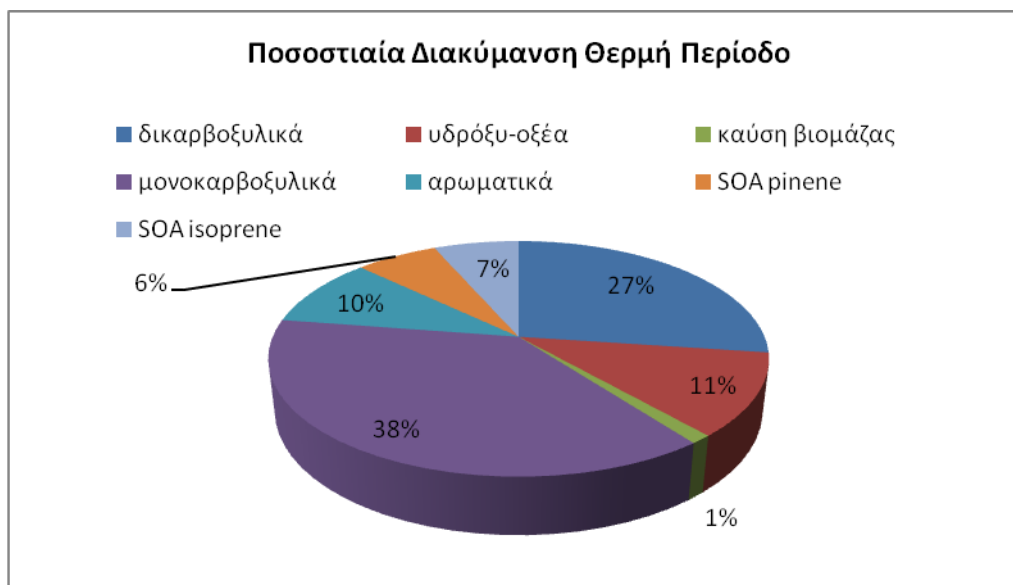
Σχήμα 6: Ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσης των ενώσεων ανά κατηγορία κατά την θερινή περίοδο (16/07/2018 έως 30/08/2018, εξαιρουμένων των 26-27/07/2018)

Κατά την ψυχρή περίοδο, το εύρος των τιμών για το συνολικό κλάσμα στα $PM_{2.5}$ είναι $187-1346 \text{ ng/m}^3$, ενώ ο μέσος όρος είναι 640 ng/m^3 ημερησίως. Κατά τη θερμή περίοδο, οι τιμές των συγκεντρώσεων φαίνεται να κυμαίνονται από 126 έως 701 ng/m^3 , με τη μέση τιμή να είναι 283 ng/m^3 . Είναι φανερό, λοιπόν, ότι η συνολική ημερήσια συγκέντρωση, κατά την ψυχρή περίοδο, είναι κάτι παραπάνω από διπλάσια σε σύγκριση με την θερμή. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι στις 22/12/2017, ενώ έχει καταγραφεί έντονο επεισόδιο σκόνης (η συγκέντρωση PM ήταν $84,4 \text{ μg/m}^3$ και ξεπερνά το θεσπισμένο νομοθετικό όριο 50 μg/m^3 ημερησίως), αυτό δεν αποτυπώνεται στο Σχήμα 5, εφόσον η συνολική τιμή των ενώσεων είναι 709 ng/m^3 . Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι τα $PM_{2.5}$ δεν επηρεάζονται από επεισόδια σκόνης, γιατί συσσωρεύονται στα λεπτόκκοκα σωματίδια, όπως τα δευτερογενή.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται οι ποσοστιαίες διακυμάνσεις με βάση τη συνολική συγκέντρωση των ενώσεων των επτά κατηγοριών και για τις δύο περιόδους δειγματοληψίας.



Σχήμα 7: Ποσοστιαία διακύμανση ψυχρής περιόδου για τις επτά κατηγορίες ενώσεων



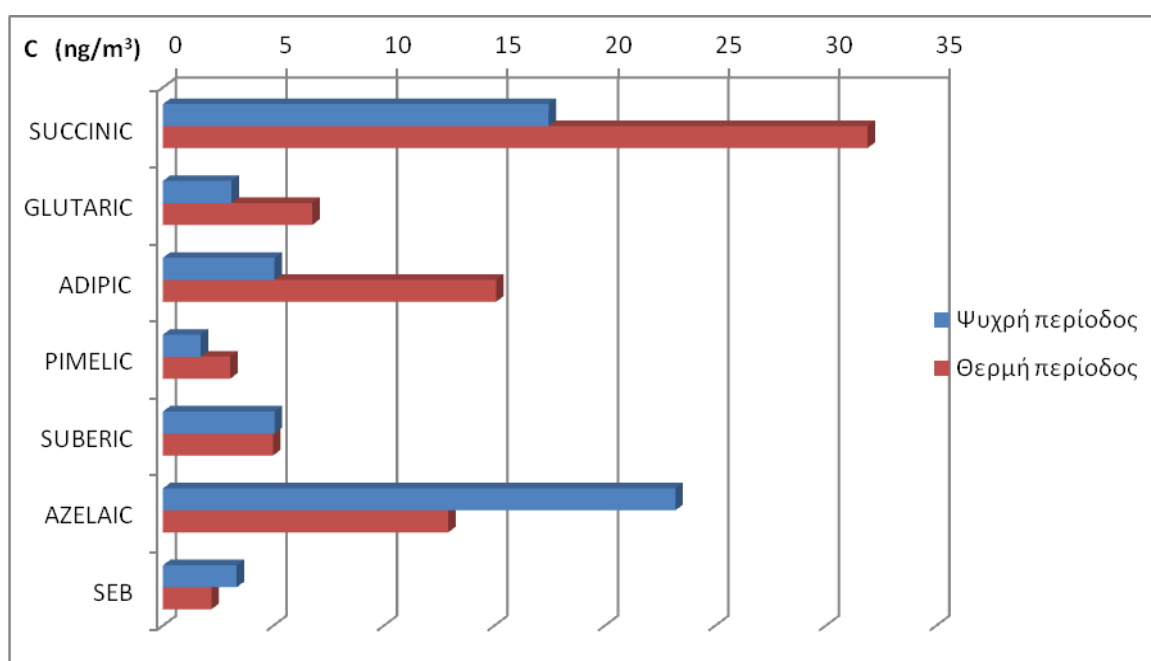
Σχήμα 8: Ποσοστιαία διακύμανση θερμής περιόδου για τις επτά κατηγορίες ενώσεων

Όπως φαίνεται στα παραπάνω σχήματα, οι ποσοστιαίες διακυμάνσεις της κάθε κατηγορίας έχουν εμφανείς διαφορές. Το μεγαλύτερο ποσοστό, κατά την ψυχρή περίοδο (Σχήμα 7), έχει η λεβογλουκοζάνη (55%) και ακολουθούν μονοκαρβοξυλικά οξέα (28%), δικάρβοξυλικά οξέα (10%), αρωματικά οξέα (3%), υδρόξυ-οξέα (2%), παράγωγα πινενίου (1%) και παράγωγα ισοπρενίου (1%). Εντελώς διαφορετική σειρά και διαφορετικά ποσοστά παρουσιάζονται την θερμή περίοδο (Σχήμα 8), κατά τη διάρκεια της οποίας πρώτα

εμφανίζονται τα μονοκαρβοξυλικά οξέα (38%) και, στην συνέχεια, κατά σειρά είναι δικαρβοξυλικά οξέα (27%), υδρόξυ-οξέα (11%), αρωματικά οξέα (10%), παράγωγα ισοπρενίου (7%), παράγωγα πινενίου (6%) και, τέλος, η λεβογλυκοζάνη (1%). Πρέπει, βέβαια, να επισημανθεί ότι, ενώ τα αρωματικά οξέα εμφανίζουν μεγαλύτερο ποσοστό τη θερμή περίοδο, η σχετική αφθονία είναι μεγαλύτερη την ψυχρή περίοδο.

7.3 Εποχιακή διακύμανση

Στα επόμενα σχήματα, παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των προσδιοριζόμενων ενώσεων για ψυχρή και θερμή περίοδο.

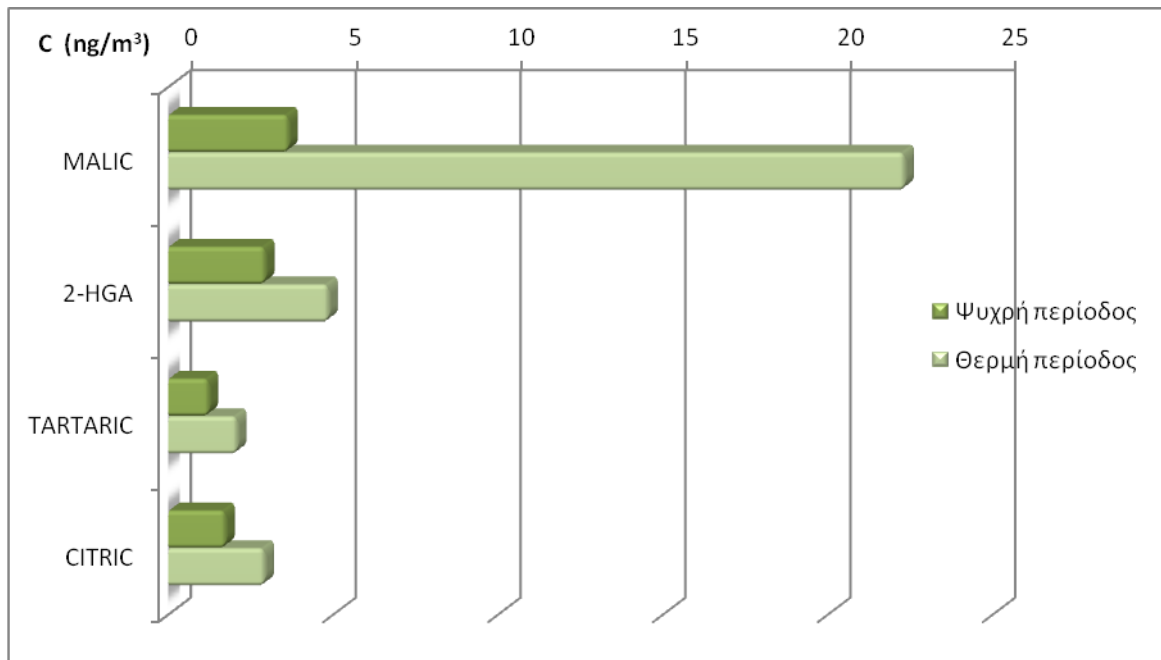


Σχήμα 9: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης των δικαρβοξυλικών οξέων.

Κατά την ψυχρή περίοδο, τα διοξέα σουκινικό (SUCCINIC), γλουταρικό (GLUTARIC), αδιπικό (ADIPIC) και πιμελικό (PIMELIC) παρουσιάζουν μικρότερες μέσες συγκεντρώσεις, σε σχέση με τη θερμή περίοδο. Αντιθέτως, οι μεγαλύτερες ενώσεις της ομόλογης σειράς των δικαρβοξυλικών οξέων, όπως το αζελαϊκό (AZELAIC) και το σεβακικό (SEB) οξύ, έχουν υψηλότερες τιμές την ψυχρή περίοδο, ενώ το σουμπερικό (SUBERIC) οξύ δεν εμφανίζει μεγάλη διαφορά. Κατά τη θερμή περίοδο, τη μεγαλύτερη αφθονία έχει το σουκινικό, ενώ την μεγαλύτερη διακύμανση παρουσιάζει το αδιπικό και το σουκινικό οξύ (τριπλάσια και διπλάσια συγκέντρωση αντίστοιχα).

Το σουκινικό οξύ μπορεί να προέρχεται από ατμοσφαιρικές αλυσιδωτές αντιδράσεις οργανικών ενώσεων με οξειδωτικά. Οι αντιδράσεις αυτές ευνοούνται από εκπομπές οχημάτων, δραστηριότητες καύσης βιομάζας, καύση ορυκτών καυσίμων και από την φωτο-οξείδωση πτητικών οργανικών ενώσεων [61]. Το γεγονός ότι, κατά τη θερμή περίοδο, τα κατώτερα μέλη των δικαρβοξυλικών οξέων έχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μας παραπέμπει, κυρίως, σε βιογενείς πηγές προέλευσης ή ακόμα και στο αυμπέρασμα ότι τα σωματίδια εκπέμπονται πρωτογενώς από ανθρωπογενείς πηγες.

Το αζελαϊκό οξύ είναι ένα προϊόν φωτοχημικής οξείδωσης (από O_3 , OH και HO_2) των ακόρεστων λιπαρών οξέων, που προέρχονται από βιογενείς πηγές, όπως και από ανθρωπογενείς εκπομπές, συμπεριλαμβανομένης της καύσης βιομάζας. Επιπλέον, η φθορά των ελαστικών και τα καυσαέρια συμβάλλουν στην αύξηση των λιπαρών οξέων, όπως το ελαϊκό, μία κατηγορία προδρόμων αζελαϊκού οξέος. Έχει αναφερθεί ότι το αζελαϊκό οξύ ανιχνεύθηκε στα καυσαέρια των κινητήρων και μπορεί να προέρχεται από την οξείδωση των αντίστοιχων υδρογονανθράκων, υποδηλώνοντας ότι τα δικαρβοξυλικά οξέα είναι προϊόντα καύσης φυσιολογικών αλκανίων στα καύσιμα [88]. Πιθανώς, η τάση των ανώτερων μελών της ομόλογης σειράς δείχνει πηγές ανθρωπογενούς προέλευσης.

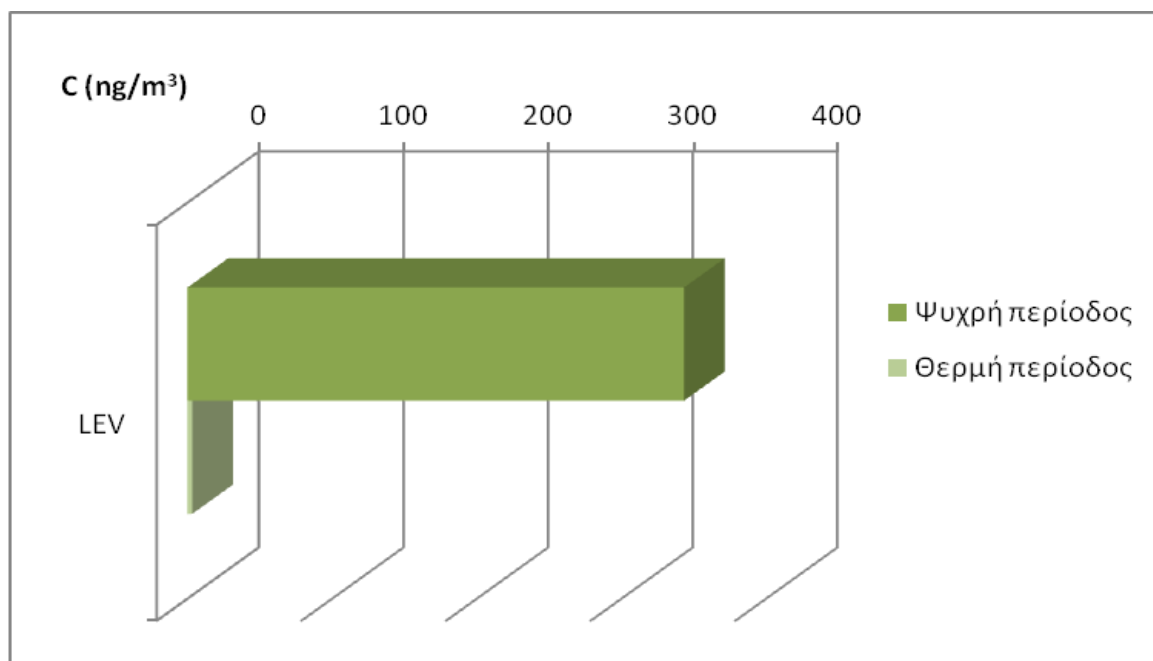


Σχήμα 10: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης των υδρόξυ- οξέων.

Τα υδρόξυ-οξέα εμφανίζουν παρόμοια διακύμανση, με μικρές διαφορές στις συγκεντρώσεις κατά τις δύο περιόδους, ενώ υπάρχει αύξηση σε αυτά κατά τη θερμή περίοδο. Τα αποτελέσματα συμφωνούν με τον δευτερογενή σχηματισμό αυτών των ενώσεων από BVOCs. Παρόλα αυτά, εξαίρεση στην συνολική εικόνα αποτελεί το μηλικό οξύ (MALIC) με ίδια τάση, αλλά με τη συγκέντρωση του οποίου να αυξάνεται 6 φορές περισσότερο κατά τη θερμή περίοδο. Οι επόμενες, κατά σειρά αφθονίας, είναι το 2-υδροξυ-γλουταρικό οξύ (2-HGA), το κιτρικό οξύ (CITRIC) και το τρυγικό οξύ (TARTARIC).

Το μηλικό οξύ, αρχικά, θεωρήθηκε ότι μπορεί να προέρχεται δευτερογενώς από την οζονόλυση των κυκλοαλκανίων και από τη φωτοοξείδωση αρωματικών ενώσεων, όπως το τολουολίο, όμως με πολύ μικρή απόδοση. Πρόσφατες μελέτες συνδέουν την ύπαρξη του μηλικού οξέος με αντιδράσεις οξειδωσης στην υδατική φάση και ως πρόδρομο το ηλεκτρικό οξύ [89]. Επίσης, το μηλικό οξύ θεωρείται ως ενδιάμεση ένωση στην οξειδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων. Τέλος, θεωρείται ότι έχει και βιογενείς πηγές εκπομπής με κύρια τα προϊόντα του ισοπρενίου, ενώ οι υπόλοιπες δεν έχουν ακόμα ταυτοποιηθεί [90].

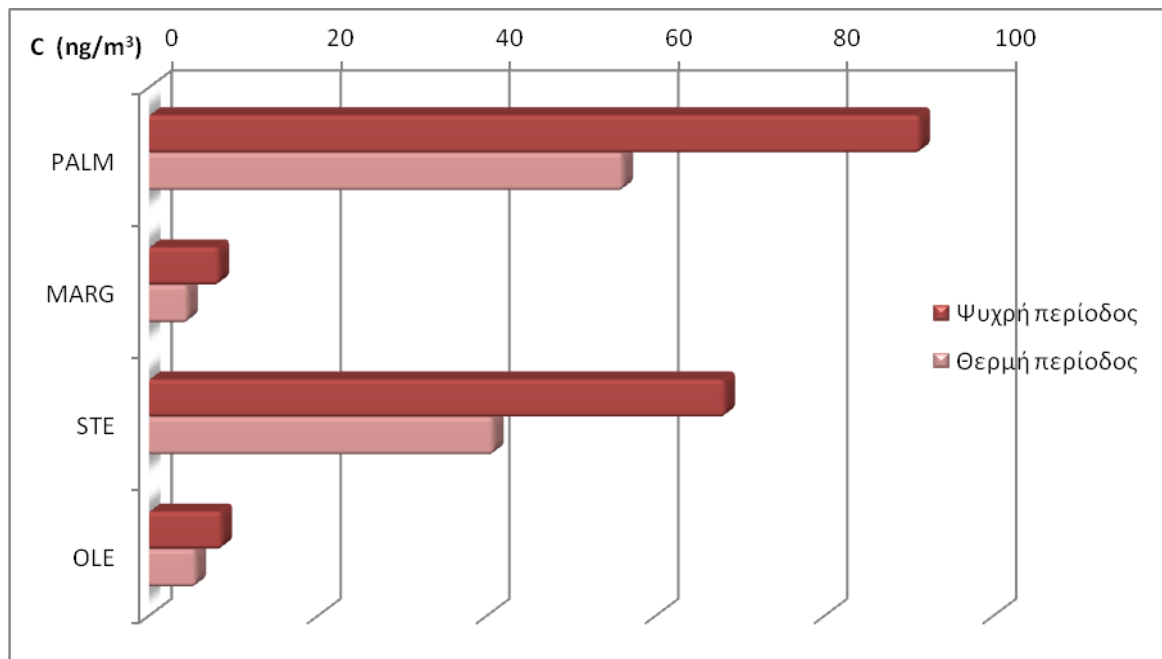
Με δεδομένη την υψηλή διαλυτότητα του ηλεκτρικού οξέος στο νερό και τη δραστικότητα υδατικής φάσης στα σύννεφα, την ομίχλη και την παράκτια τοποθεσία δειγματοληψίας, μπορεί να δικαιολογηθεί η αύξηση του μηλικού οξέος, κατά τους καλοκαιρινούς μήνες.



Σχήμα 11: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης της λεβογλουκοζάνης.

Η λεβογλουκοζάνη (LEV) χρησιμοποιείται, κυρίως, σε έρευνες ως δείκτης καύσης βιομάζας. Εντυπωσιακή είναι η αύξηση της συγκέντρωσης που σημειώθηκε την ψυχρή περίοδο, κατά τη διάρκεια της οποίας ήταν 100 φορές περισσότερη σε σχέση με τη θερμή, όπως φαίνεται στο σχήμα.

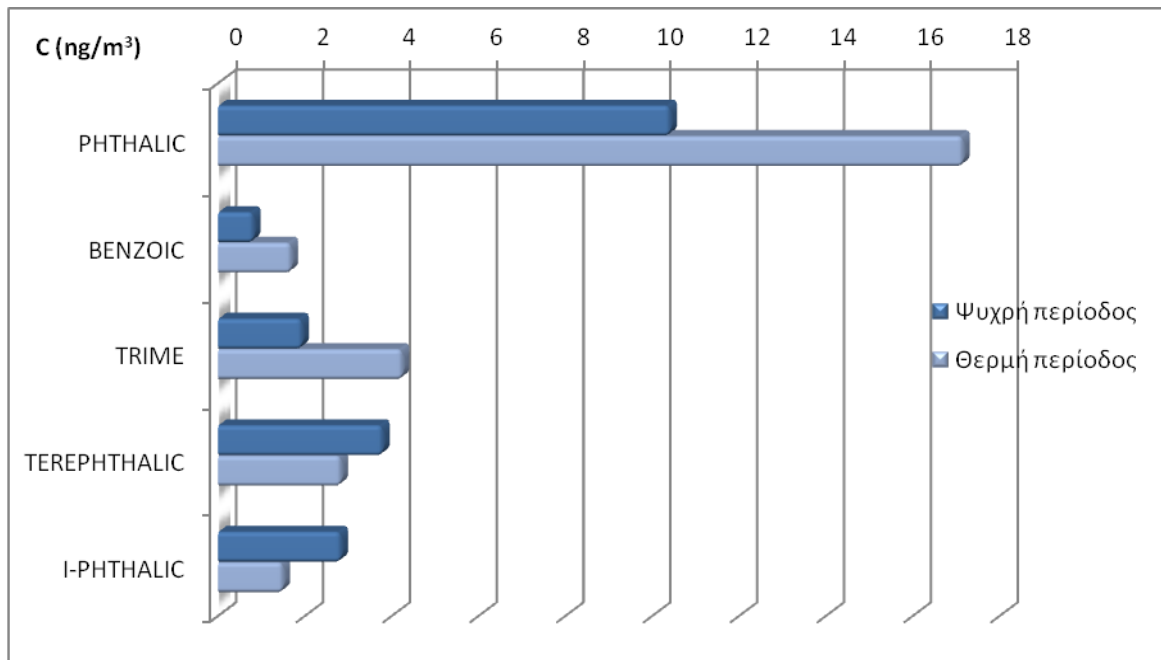
Η λεβογλουκοζάνη είναι ένα άνυδρο παράγωγο της γλυκόζης που σχηματίζεται μέσω πυρόλυσης της κυτταρίνης σε θερμοκρασίες άνω των 300°C και αποτελεί μια εξαιρετική ένδειξη για τον καπνό βιομάζας. Έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την παρακολούθηση του καπνού βιομάζας σε τροπικές περιοχές, καθώς και σε αστικές και αγροτικές περιοχές, όπου η καύση ξύλου είναι σημαντική κατά τη διάρκεια του χειμώνα [91]. Η μεγάλη συγκέντρωση της λεβογλουκοζάνης, κατά την ψυχρή περίοδο, θεωρείται απολύτως φυσιολογική και μπορεί να δικαιολογηθεί, λόγω της έντονης καύσης βιομάζας για θέρμανση (τζάκια) και της μετακίνησης.



Σχήμα 12: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης των μονοκαρβοξυλικών οξέων.

Τα μονοκαρβοξυλικά οξέα παρουσιάζουν παρόμοια τάση εποχιακής διακύμανσης. Πιο συγκεκριμένα, οι ενώσεις παλμιτικό (PAL) και στεατικό οξύ (STE) κατανέμονται με την μεγαλύτερη αφθονία, ενώ αυξάνεται η συγκέντρωσή τους την ψυχρή περίοδο. Ακολουθούν το μαργαρικό (MARG) και το ελαϊκό (OLE) οξύ με συγκεντρώσεις σχεδόν 10 τάξεις μικρότερες από το παλμιτικό (PALM), αλλά με την ίδια τάση εποχιακής διακύμανσης.

Τα μονοκαρβοξυλικά λιπαρά οξέα εκπέμπονται βιογενώς, λόγω μικροβιακής δραστηριότητας, αλλά και ανθρωπογενώς. Το παλμιτικό, το στεατικό και το ελαϊκό έχουν κύρια πηγή το μαγείρεμα κρέατος, ενώ το παλμιτικό μπορεί, επίσης, να σχηματιστεί άμεσα από καύση ορυκτών καυσίμων [92]. Το γεγονός ότι όλα τα παραπάνω μονοκαρβοξυλικά λιπαρά οξέα έχουν μεγαλύτερη συγκέντρωση το χειμώνα φανερώνει ότι προέρχονται, κυρίως, από ανθρωπογενείς πηγές.

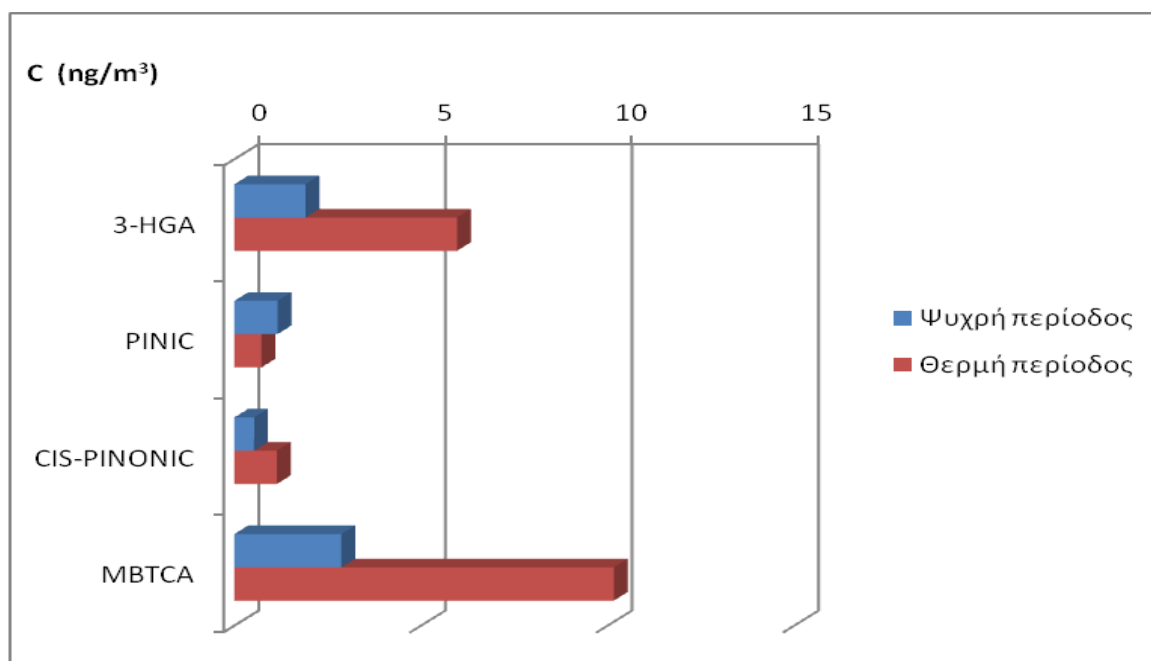


Σχήμα 13: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης των αρωματικών οξέων.

Στο Σχήμα 13, παρουσιάζεται η διακύμανση των αρωματικών ενώσεων για την ψυχρή και τη θερμή περίοδο. Τα οξέα φθαλικό (PHTHALIC), βενζοϊκό (BENZOIC) και τριμελλικό (TRIME) εμφάνισαν υψηλότερες συγκεντρώσεις τη θερμή περίοδο, ενώ το τερεφθαλικό (TEREPHTHALIC) και το ισοφθαλικό (I-PHTHALIC) οξύ την ψυχρή περίοδο. Το μεγαλύτερο σε αφθονία είναι το φθαλικό, με την συγκέντρωση του να είναι έως και δεκαπλάσια από το χαμηλότερο σε αφθονία βενζοϊκό.

Το φθαλικό οξύ είτε σχηματίζεται μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων από το ναφθαλενίο (NAP), είτε απελευθερώνεται απευθείας στον αέρα από την καύση ορυκτών καυσίμων και την ατελή καύση αρωματικών υδρογονανθράκων σε μηχανοκίνητα οχήματα. Τα προϊόντα που παράγονται από την αντίδραση αέριας φάσης του NAP με την ρίζα OH έχουν χαμηλότερη τάση ατμών από το NAP, προωθώντας το σχηματισμό SOA [92]. Επιπλέον, μπορεί να προέρχεται από εκπομπές φθαλικών ενώσεων από καύση πλαστικών αποβλήτων, εφόσον οι εστέρες φθαλικού οξέος χρησιμοποιούνται ως πλαστικοποιητές σε ρητίνες και πολυμερή. Το τερεφθαλικό οξύ εκπέμπεται απευθείας από την αποτέφρωση πλαστικών αποβλήτων στον αέρα του περιβάλλοντος. Υψηλές συγκεντρώσεις θα σήμαινε καύση πλαστικών αποβλήτων. Το ισοφθαλικό οξύ αποτελεί και αυτό ένα δείκτη καύσης

πλαστικών [56]. Τέλος, το βενζοϊκό οξύ προέρχεται από τα καυσαέρια των μηχανοκίνητων οχημάτων και, ως δευτερεύον προϊόν, από τη φωτοχημική αποικοδόμηση αρωματικών υδρογονανθράκων, όπως τολουόλιο, το οποίο εκπέμπεται από αυτοκίνητα [93]. Συμπερασματικά, το τερεφθαλικό και το ισοφθαλικό οξύ συνδέονται περισσότερο με πρωτογενείς πηγές, καθώς τους ψυχρούς μήνες η ανθρωπογενής δραστηριότητα είναι εντονότερη.



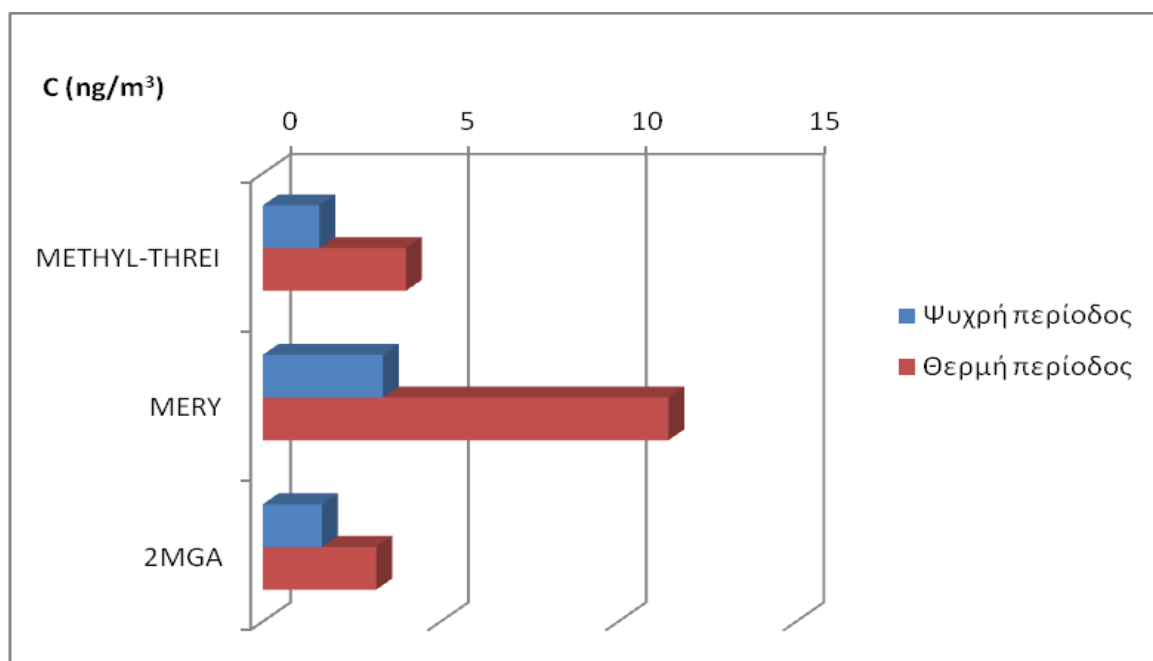
Σχήμα 14: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης προϊόντων πινενίου .

Στο παραπάνω σχήμα, παρουσιάζεται η εποχιακή διακύμανση των προϊόντων πινενίου. Η κύρια τάση είναι αύξηση της συγκέντρωσης, κατά τη θερμή περίοδο. Το μεγαλύτερο σε αφθονία είναι το 3-μέθυλο-βουτανιοτριικό οξύ (MBTCA). Ακολουθούν το 3-υδροξυ-γλουταρικό (3-HGA) οξύ και το cis-πινονικό (CIS-PINONIC) οξύ. Αντιθέτως, το πινικό (PINIC) οξύ έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση την ψυχρή περίοδο. Είναι σαφές ότι τα προϊόντα πινενίου, ως παράγωγα βιογενών VOC, θα έχουν αυξημένες τιμές τη θερμή περίοδο, λόγω αύξησης της θερμοκρασίας και των παραγόντων που επηρεάζουν τις φωτοχημικές αντιδράσεις αυτών των ενώσεων.

Τα προϊόντα μετασχηματισμού του πινενίου έχουν, κυρίως, ως πρώτο στάδιο τον σχηματισμό των ενώσεων πινικό και πινονικό οξύ. Μετέπειτα στάδια αποικοδόμησης στην ατμόσφαιρα μπορεί να παράγουν το MBTCA και το 3-

HGA [94]. Ως αποτέλεσμα, προκύπτει η συνολική εποχιακή διακύμανση των προϊόντων ισοπρενίου, που υποδεικνύει ότι οι ενώσεις με χαμηλή συγκέντρωση αποτελούν ενδιάμεσο στάδιο, οδηγώντας στον σχηματισμό του 3-HGA και του MBTCA.

Η πτητικότητα των παραπάνω ενώσεων, κατά φθίνουσα σειρά, είναι MBTCA, (μη πτητικό), πινικό οξύ (χαμηλό / ημι-πτητικό) και πινονικό οξύ (υψηλό / ημι-πτητικό) [95]. Είναι πιθανό η συνεισφορά του λιγότερου ημιπτητικού πινικού οξέος να είναι μεγαλύτερη κατά την θερμή περίοδο, όσον αφορά τη μετατροπή του σε προϊόντα δεύτερης γενιάς. Φαίνεται ότι ο μετασχηματισμός του MBTCA και του 3-HGA ευνοείται από ενδιάμεσες ενώσεις με μικρότερη πτητικότητα, όπως το πινικό οξύ. Καθώς μειώνεται η πτητικότητα του πινικού οξέος το χειμώνα, μειώνεται και η συνεισφορά και, τελικά, έχει μεγαλύτερη συγκέντρωση σε σχέση με το καλοκαίρι. Μία άλλη υπόθεση για την αυξημένη συγκέντρωση του πινικού οξέος την ψυχρή περίοδο μπορεί να είναι ότι η αντίδραση σχηματισμού του ενδέχεται να επηρεάζεται από ανθρωπογενείς εκπομπές, όπως η καύση βιομάζας και τα καυσαέρια από τα αυτοκίνητα.



Σχήμα 15: Εποχιακή διακύμανση της συγκέντρωσης προϊόντων ισοπρενίου.

Τα προϊόντα ισοπρενίου χαρακτηρίζονται από υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά την θερμή περίοδο, όπως φαίνεται στο Σχήμα 15. Πρώτο σε αφθονία

είναι η 2-μέθυλο-θρεϊτόλη (MERY), ενώ με ίδια διακύμανση και μικρότερες συγκεντρώσεις είναι η 2-μεθυλερυθριτόλη (METHYL-THREI) και το 3-μέθυλο-γλυκερικό οξύ (2-MGA). Όπως και στην περίπτωση των προϊόντων ισοπρενίου, η αύξηση της θερμοκρασίας δημιουργεί ευνοϊκές συνθήκες για τον σχηματισμό και αυτής της κατηγορίας ενώσεων, κατά τη θερμή περίοδο.

Έχει αποδειχθεί ότι οι 2-μεθυλοτετρόλες (δηλαδή το άθροισμα της 2-μεθυλθρεϊτόλη και της 2-μεθυλερυθριτόλη) προέρχονται από χημικές αντιδράσεις ισοπρενίου με ρίζα OH, υπό συνθήκες χαμηλής συγκέντρωσης NO_x, με παρόμοιες οδούς σχηματισμού. Το 2-μεθυλογλυκερικό οξύ ερμηνεύεται στην ατμόσφαιρα ως προϊόν δεύτερης γενιάς του ισοπρενίου, προερχόμενο από τα προϊόντα πρώτης γενιάς μεθακρολεΐνη και μεθακρυλικό οξύ, έπειτα από οξειδωση. Πειράματα θαλάμου και πεδίου οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι η εν λόγω ένωση παράγεται από την οξειδωση του ισοπρενίου στην αέρια φάση των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, υπό συνθήκες υψηλής συγκέντρωσης NO_x και χαμηλής υγρασίας [94]. Σημαντικό ρόλο για τον σχηματισμό των παραπάνω παραγώγων ισοπρενίου φαίνεται να παίζει και το θειικό οξύ (που δημιουργείται από οξειδωση του SO₂) [96].

7.4 Ανάλυση συσχέτισης και μοριακοί διαγνωστικοί λόγοι επιλεγμένων ειδών.

Για να διερευνηθούν πιθανές σχέσεις μεταξύ των προσδιοριζόμενων ενώσεων στο σωματιδιακό κλάσμα PM_{2,5}, υπολογίστηκαν οι συντελεστές συσχέτισης για στάθμη εμπιστοσύνης $p = 0,01$ και αριθμό δειγμάτων $n=44$. Υψηλές τιμές συσχέτισης είναι ενδεικτικές της κοινής προέλευσης των πολικών οργανικών ενώσεων, κοινών μηχανισμών σχηματισμού ή παρόμοιας περιβαλλοντικής συμπεριφοράς. Παράλληλα, χρησιμοποιήθηκαν και συγκεκριμένοι διαγνωστικοί λόγοι ενώσεων, για να διερευνηθούν οι πηγές από τις οποίες προέρχονται, καθώς και η φωτογήρανση του αερολύματος.

Το φθαλικό οξύ μπορεί χρησιμοποιηθεί ως δείκτης των αρωματικών δευτερογενών ενώσεων, το αδιπικό παράγεται κυρίως από τη φωτοοξειδωση του κυκλοεξενίου που εκπέμπουν οι κινητήρες των οχημάτων, ενώ το αζελαϊκό σχηματίζεται από τη φωτοοξειδωση ακόρεστων αλειφατικών οξέων

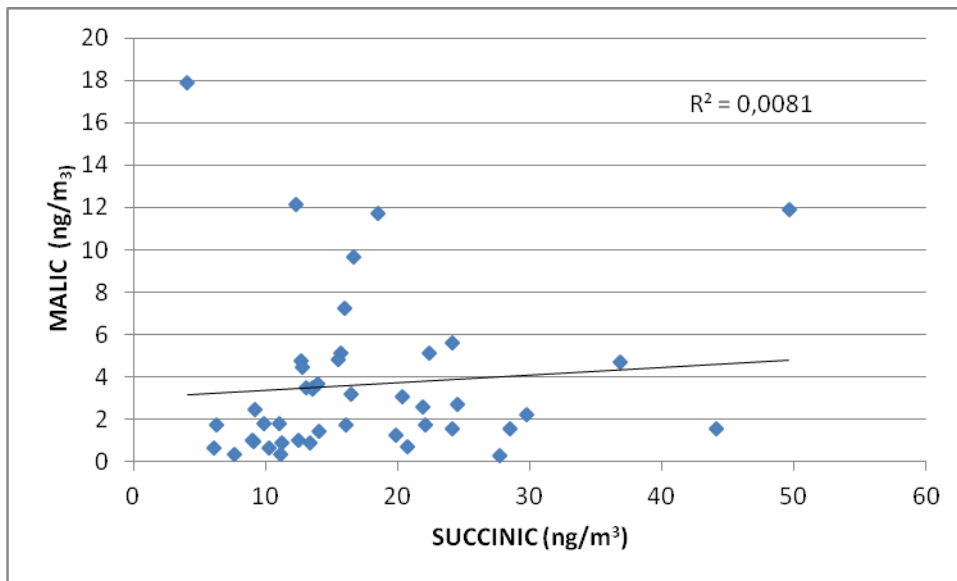
από βιογενείς πηγές [97]. Οι διαγνωστικοί μοριακοί λόγοι, που χρησιμοποιήθηκαν στα δικαρβοξυλικά οξέα, είναι αδιπικό προς αζελαϊκό και φθαλικό προς αζελαϊκό οξύ. Οι χαμηλότερες τιμές στις δύο αναλογίες αντιπροσωπεύουν τυπικά βιογενείς εκπομπές, ενώ οι υψηλότερες τιμές υποδηλώνουν επιρροή ανθρωπογενούς προέλευσης [98]. Ο λόγος αδιπικό/αζελαϊκό υπολογίστηκε $0,29 \pm 1,16$ και $1,22 \pm 0,79$, ενώ ο λόγος φθαλικό/αζελαϊκό υπολογίστηκε $0,56 \pm 0,36$ και $1,39 \pm 0,94$ για την ψυχρή και τη θερμή περίοδο αντίστοιχα. Συγκρίνοντας τους μέσους όρους των παραπάνω λόγων, παρατηρείται ότι υπάρχει μεγαλύτερη συνεισφορά ανθρωπογενών εκπομπών στο σχηματισμό των δικαρβοξυλικών οξέων τη θερμή περίοδο. Ωστόσο, σε άλλες περιοχές, όπως το Πεκίνο, οι παραπάνω μέσοι όροι των λόγων είναι 2,9 (Ph/C9) και 0,46 (C6/C9) [99]. Στα ίδια επίπεδα κυμαίνονται και σε άλλες πόλεις με έντονη ανθρωπογενή ρύπανση (το C6 / C9 είναι μεταξύ 1,4-3,2 και Ph / C9 από 1-8,9) [97]. Οι λόγοι αυτοί υποδηλώνουν ότι τα αερολύματα επηρεάζονται περισσότερο από τις βιογενείς ενώσεις, οι οποίες, πιθανώς, προέρχονται από την καύση βιομάζας. Η καύση βιομάζας θεωρείται συνήθως ως ανθρωπογενής πηγή, αλλά τα υλικά είναι βιογενούς προέλευσης.

Όσον αφορά τη συσχέτιση των δικαρβοξυλικών οξέων, εμφανίστηκαν διαφορετικές εικόνες για τις δύο περιόδους. Κατά τη θερμή περίοδο, τα δικαρβοξυλικά έχουν συντελεστές συσχέτισης που κυμαίνονται από 0,51, μεταξύ των σουκινικό – αζελαϊκό, έως 0,89, μεταξύ των πιμελικό – αζελαϊκό. Αντιθέτως, την ψυχρή περίοδο οι συσχετίσεις περιορίζονται σε δύο υποομάδες μεταξύ σουκινικού – γλουταρικού – αδιπικού (από 0,67 έως 0,73) και μεταξύ σουμπερικού – αζελαϊκού – σεβακικού (από 0,82 έως 0,91). Επιπλέον, η τελευταία ομάδα ενώσεων σχετίζεται ισχυρά με το σύνολο των λιπαρών οξέων ($R^2 = 0,61 - 0,82$) και τη λεβογλουκοζάνη ($R^2 = 0,63 - 0,81$), ενώ μικραίνουν οι συσχετίσεις αυτές το καλοκαίρι. Σε συνδυασμό με τη συσχέτιση των λιπαρών μονοκαρβοξυλικών οξέων με τη λεβογλουκοζάνη ($R^2 = 0,55 - 0,72$) και τη συνολική εποχιακή διακύμανση των δικαρβοξυλικών οξέων, απορρέει το συμπέρασμα ότι η αύξηση των μεγαλύτερων μελών των διοξέων, ως προϊόντα μετασχηματισμού των λιπαρών οξέων, τον χειμώνα

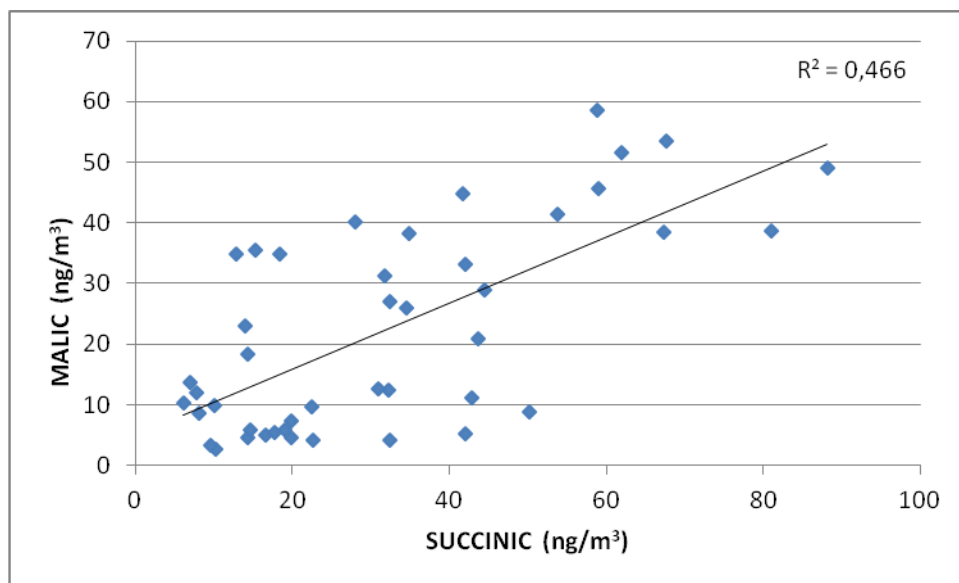
είναι πιθανό να οφείλεται στην καύση βιομάζας. Τα μικρότερα μέλη των διοξέων δεν ακολουθούν την ίδια τάση, οπότε είναι πιθανόν να προέρχονται από βιογενείς πηγές ή από την φωτο-οξειδωση πτητικών οργανικών ενώσεων ανθρώπινης προέλευσης.

Όσον αφορά τα αρωματικά οξέα, αυτά παρουσιάζουν κάποιες ισχυρές συσχετίσεις μεταξύ τους και τις δύο περιόδους. Οι μεγαλύτερες εξ αυτών σημειώνονται στο ζεύγος βενζοϊκό - φθαλικό ($R^2 = 0,95$) το καλοκαίρι και στα ισομερή τερεφθαλικό – ισοφθαλικό ($R^2 = 0,85$) τον χειμώνα, υποδεικνύοντας κοινές πορείες μετασχηματισμού τους. Αξιοσημείωτη είναι και η συσχέτιση μεταξύ αδιπικού και φθαλικού ($R^2 = 0,77$), που συνδέει το αδιπικό οξύ με ανθρωπογενείς πηγές και, συγκεκριμένα, με την καύση πλαστικού ή με τα καυσαέρια από την κίνηση των αυτοκινήτων τη θερμή περίοδο, κατά τη διάρκεια της οποίας επικρατούν ευνοϊκότερες συνθήκες για αντιδράσεις φωτοχημικής οξειδωσης.

Εκτός από το τρυγικό, τα υπόλοιπα υδροξυ-οξέα φαίνεται, κατά τη θερμή περίοδο, να σχετίζονται μέτρια έως ισχυρά με διοξέα, όπως το κιτρικό ($R^2 = 0,67 - R^2 = 0,80$), το μηλικό ($R^2 = 0,50 - R^2 = 0,68$) και το 2-υδροξυ-γλουταρικό οξύ ($R^2 = 0,55 - R^2 = 0,77$). Τα προϊόντα πινενίου, που θεωρούνται πρόδρομες ενώσεις σχηματισμού των υδροξυ-οξέων, εμφανίζουν ασθενείς ως μέτριες συσχετίσεις ($R^2 = 0,29 - R^2 = 0,60$), κατά την ίδια περίοδο, με τις πιθανές πηγές των δευτέρων ενώσεων να είναι και ανθρωπογενείς. Τον χειμώνα, οι παραπάνω συσχετίσεις εξασθενούν ακόμα περισσότερο, ενώ ξεχωρίζει μόνο το μηλικό, που σχετίζεται ισχυρότερα με τα λιπαρά οξέα παλμιτικό ($R^2 = 0,73$) και στεατικό ($R^2 = 0,68$). Ως εκ τούτου, προκύπτει ότι η καύση βιομάζας συνεισφέρει στον σχηματισμό του μηλικού οξέος την ψυχρή περίοδο. Το μηλικό προέρχεται, κυρίως, από τη φωτοοξειδωση των προϊόντων του σουκινικού. Τα γραφήματα διασποράς μηλικού – σουκινικού, στα Σχήματα 16 και 17, υποδεικνύουν την εφαρμογή της παραπάνω θεώρησης τη θερμή περίοδο, ενώ η δευτερογενής προέλευση του μηλικού οξέος τη ψυχρή περίοδο πιθανόν να προέρχεται από την ατμοσφαιρική οξειδωση, τόσο των βιογενών, όσο και των ανθρωπογενών VOCs.



Σχήμα 16: Διασπορά μηλικού – σουκινικού για την ψυχρή περίοδο.



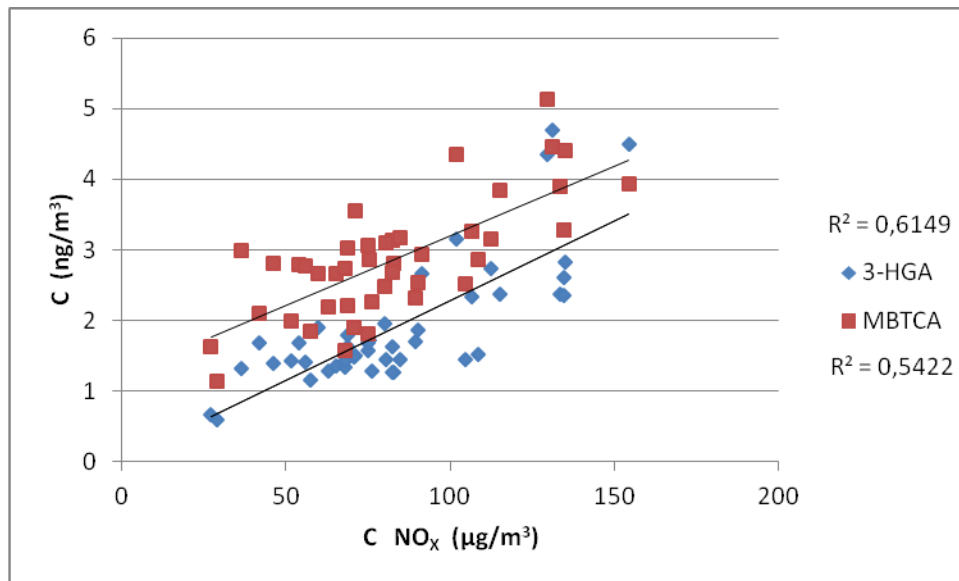
Σχήμα 17: Διασπορά μηλικού – σουκινικού για την θερμή περίοδο.

Ο λόγος του αθροίσματος του πινικού και πινονικού οξέος προς το MBTCA μπορεί να θεωρηθεί ως δείκτης γήρανσης του αερολυμάτων. Η υψηλότερη αναλογία δείχνει πιο πρόσφατο μετασχηματισμό των SOA του πινενίου και η χαμηλότερη το αντίθετο [94]. Συγκρίνοντας τον λόγο κατά την ψυχρή περίοδο ($0,627 \pm 0,400$) με αυτόν κατά τη θερμή ($0,230 \pm 0,126$), η μικρότερη αναλογία παρατηρήθηκε τη θερμή περίοδο, υποδηλώνοντας την μεγαλύτερη φωτοχημική γήρανση των αερολυμάτων τη χειμερινή περίοδο. Παρόλα αυτά,

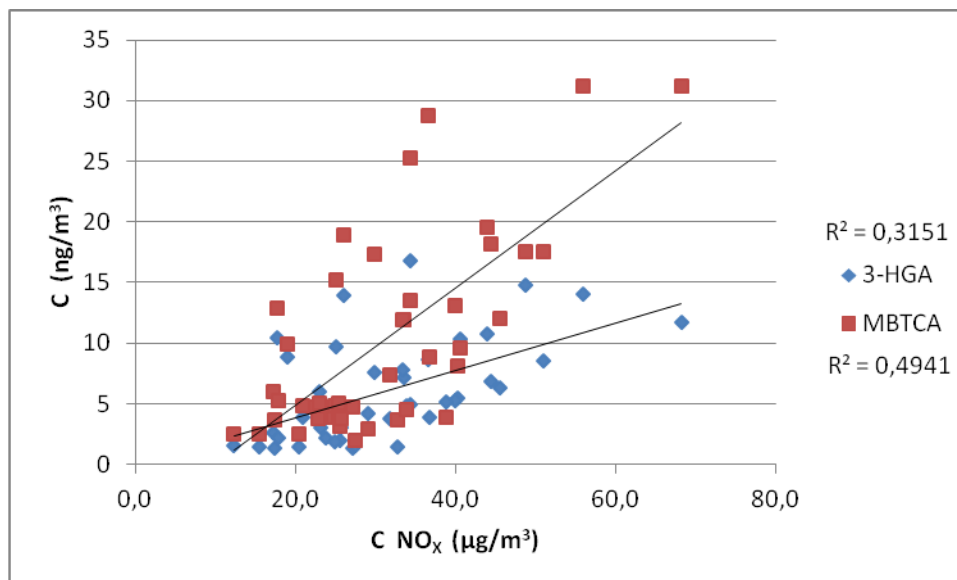
οι παραπάνω λόγοι δεν θεωρούνται τόσο σημαντικοί εν συγκρίσει με άλλες εργασίες, που κυμαίνονται από 1 έως 6 [100,101] ενώ στην Κίνα με εκτενής ατμοσφαιρική ρύπανση ο ίδιος λόγος αναφέρεται 53,3 [94] αντικατοπτρίζοντας ότι το αερόλυμα συνολικά είναι φρέσκο, χωρίς εκτενή φωτοχημική γήρανση.

Επιπροσθέτως, ο λόγος στεατικό προς ελαϊκό οξύ μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης γήρανσης αερολύματος. Τα ακόρεστα λιπαρά οξέα μπορούν να αποικοδομηθούν φωτο-χημικά στην ατμόσφαιρα, ενώ τα κορεσμένα, όπως το στεατικό, είναι πιο σταθερά [102]. Ο παραπάνω λόγος υπολογίστηκε $0,134 \pm 0,040$ για την ψυχρή περίοδο και $0,186 \pm 0,147$ για τη θερμή, οι οποίοι είναι μικρότεροι απ' την τιμή που βρέθηκε στην περιοχή του ποταμού Pearl Delta της Κίνας (η αναλογία ήταν $0,53 \pm 0,39$) [92], επιβεβαιώνοντας ότι το αερόλυμα είναι πρόσφατο και δεν επηρεάζεται από την μεταφορά αερολύματος από μεγάλες αποστάσεις (διασυνοριακά).

Όσον αφορά τη συσχέτιση των προϊόντων πινενίου, ισχυρή συσχέτιση παρουσιάζεται μεταξύ του MBTCA και του 3-HGA ($R^2 = 0,78$), όπως επίσης και μεταξύ πινικού και πινονικού οξέος ($R^2 = 0,78$) για την ψυχρή περίοδο, δείχνοντας τις παρόμοιες οδούς σχηματισμού τους. Κατά τη θερμή περίοδο, ισχυρή συσχέτιση έχει το 3-HGA με το πινικό ($R^2 = 0,69$) και το πινονικό ($R^2 = 0,75$) οξύ αντίστοιχα, ενώ λιγότερο ισχυρή συσχέτιση εμφανίζει το πινικό με το πινονικό ($R^2 = 0,59$) και το MBTCA ($R^2 = 0,53$), αντίστοιχα. Σημαντικό ρόλο πιθανόν να παίζουν τα αέρια NO_x , για τη διαφοροποίηση των συσχετίσεων, εφόσον παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση NO_x τον χειμώνα ήταν $83,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ενώ το καλοκαίρι ήταν $31,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Η συσχέτιση των αέριων NO_x με το 3-HGA και το MBTCA φαίνεται στα παρακάτω σχήματα.



Σχήμα 18: Συσχέτιση αερίων NO_x με MBTCA και 3-HGA για την ψυχρή περίοδο.



Σχήμα 19: Συσχέτιση αερίων NO_x με MBTCA και 3-HGA για την θερμή περίοδο.

Τέλος, η 2-μεθυλθρεϊτόλη συσχετίστηκε έντονα με την 2-μεθυλερυθριτόλη, τόσο κατά τη θερμή ($R^2 = 0,98$), όσο και την ψυχρή περίοδο ($R^2 = 0,91$). Ο λόγος της συγκέντρωσης των δύο ενώσεων είναι $0,474 \pm 0,079$ και $0,349 \pm 0,040$, για ψυχρή και θερμή περίοδο αντίστοιχα, υποδεικνύοντας τις παρόμοιους οδούς σχηματισμού των παραπάνω ενώσεων. Αντίστοιχοι λόγοι παρατηρούνται σε άλλες μελέτες [103,104] με τιμές που κυμαίνονται κοντά στο 0,30. Με βάση τις μελέτες αυτές προκύπτουν τα ίδια συμπεράσματα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία, συλλέχθηκαν 88 δείγματα, ισόποσα μοιρασμένα σε χειμώνα και καλοκαίρι, από την αστική περιοχή της Λεμεσού στην Κύπρο. Τα δείγματα αναλύθηκαν με χρήση GC-MS, για τον προσδιορισμό 28 πολικών οργανικών ενώσεων, που θεωρούνται δευτερογενή προϊόντα μετασχηματισμού.

Τη μεγαλύτερη αφθονία την ψυχρή περίοδο παρουσίασε η λεβογλουκοζάνη (343 ng/m^3), αποδεικνύοντας την έντονη καύση βιομάζας. Σύμφωνα με τους συντελεστές συσχέτισης, η καύση βιομάζας παρουσίασε άμεση συνάφεια με τα λιπαρά μονοκαρβοξυλικά οξέα και έμμεση με τα ανώτερα μέλη των δικαρβοξυλικών οξέων, επηρεάζοντας την εποχιακή διακύμανση και τις συγκεντρώσεις των παραπάνω ομάδων. Συνεπάγεται από τα παραπάνω, ότι τα δικαρβοξυλικά οξέα με περισσότερους από 7 άνθρακες (C7 – C10), πιθανόν να προέρχονται από τα μονοκαρβοξυλικά οξέα (C16 – C18).

Όσον αφορά τα μικρότερα μέλη των δικαρβοξυλικών οξέων, οι λόγοι σουκινικό/ αδιπικό και σουκινικό/ φθαλικό βρέθηκαν υψηλότεροι κατά τη θερμή περίοδο, οι οποίοι φαίνεται να επηρεάζονται από την καύση βιομάζας τον χειμώνα. Ως εκ τούτου δεν υποδεικνύεται μεγαλύτερη συνεισφορά των ανθρωπογενών εκπομπών το καλοκαίρι. Παρόλα αυτά, συγκρινόμενοι με άλλες αστικές περιοχές, οι λόγοι ήταν χαμηλοί.

Το μηλικό οξύ βρέθηκε να έχει μέτρια συσχέτιση με το σουκινικό. Αυτό οδηγεί στην υπόθεση ότι το πρώτο σχηματίζεται από το δεύτερο με αντιδράσεις υδατικής φάσης τη θερμή περίοδο, κατά τη διάρκεια της οποίας εμφανίζει την μεγαλύτερη αφθονία ($22,3 \text{ ng/m}^3$). Αντίθετα, δεν ισχύει το ίδιο την ψυχρή περίοδο, δημιουργώντας την εικασία για διαφορετική πηγή και σχηματισμό για τις δύο περιόδους.

Τα αρωματικά οξέα παρουσίασαν συσχετίσεις μεταξύ τους, δείχνοντας ότι προέρχονται από κοινές πηγές, όπως ήταν αναμενόμενο. Επιπλέον, ισχυρή

συσχέτιση φαίνεται να έχει το ζεύγος φθαλικό – αδιπικό, λόγω σχηματισμού του δεύτερου από τα καυσαέρια των οχημάτων.

Αναφορικά με τις βιογενείς ενώσεις και τα προϊόντα πινενίου, οι συγκεντρώσεις των 3HGA και MBTCA ήταν μεγαλύτερες από αυτές του πινικού και πινονικού οξέος, που είναι φυσιολογικό, εξαιτίας του γεγονότος ότι είναι δευτερογενείς ενώσεις. Ακόμη, σημαντικό ρόλο ενδεχομένως να παίζει και η συγκέντρωση των αερίων NO_x τον χειμώνα, όπως έδειξαν τα διαγράμματα διασποράς. Επίσης, από τα προϊόντα ισοπρενίου, ισχυρή συσχέτιση εμφάνισαν οι ενώσεις 2-μεθυλθρεϊτόλη και 2-μεθυλερυθριτόλη ($R^2 = 0,98$).

Τέλος, το αερόλυμα δεν βρέθηκε με έντονη φωτοχημική γήρανση, εφόσον οι λόγοι στεατικό / ελαϊκό οξύ και (πινικό + πινονικό) / MBTCA ήταν σχετικά χαμηλοί και για τις δύο περιόδους, εν συγκρίσει με άλλες ρυπασμένες περιοχές.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
EPA	Οργανισμός Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ
da	Ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρος
Particulate Matter	Αιωρούμενα σωματίδια
Total suspended Particles	Ολικά αιωρούμενα σωματίδια
Coarse particles	Χονδρόκοκκα σωματίδια
Fine particles	Λεπτόκοκκα σωματίδια
Ultra fine particles	Πολύ λεπτόκοκκα σωματίδια
Nuclei mode	Περιοχή πυρηνογένεσης
Accumulation mode	Περιοχή συσσώρευσης
Very fine nuclei	Πολύ λεπτόκοκκα σωματίδια
aerosol	Αερόλυμα
coagulation	συσσωμάτωση
condensation	συμπύκνωση
evaporation	εξάτμιση
nucleation	πυρηνοποίηση
clusters	συσσωματώσεις μορίων σε μορφή πυρήνων
homogeneous nucleation	ομογενής πυρηνοποίηση
heterogeneous nucleation	Ετερογενής πυρηνοποίηση
Biological Aerosol Particles	βιολογικά υλικά
washout	έκπλυση
rainout	υγρή εναπόθεση
IARC	International Agency for Research on Cancer
Cloud condensation nuclei	Πυρήνας συμπύκνωσης νεφών
Albedo	Ανακλαστικότητα
World Health Organization	Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας
lockdown	απαγόρευση κυκλοφορίας και εγκλεισμός

angiotensin-converting enzyme 2	ένζυμο μετατροπής της αγγειοτενσίνης 2
Primary organic aerosol	Πρωτογενή οργανικά αερολύματα
Secondary organic aerosol	Δευτερογενή οργανικά αερολύματα
Volatile Organic Compounds	πτητικές οργανικές ενώσεις
Triple Stage Quadrupole	Τετραπολικός αναλυτής μαζών

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Ακρωνύμια και ανάπτυξη τους

EPA	US Environmental Protection Agency
PM	Particulate Matter
TSP	Total Suspended particulates
UFP	Ultra Fine Particles
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
BAP	Biological Aerosol Particles
CCN	Cloud Condensation Nuclei
SARS-CoV-2	Severe acute respiratory syndrome coronavirus 2
ACE2	angiotensin-converting enzyme 2
OA	organic aerosol
POA	Primary organic aerosol
SOA	Secondary organic aerosol
VOC	Volatile Organic Compounds
SVOC	Semivolatile Organic Compounds
NVOC	Nonvolatile Organic Compounds
LVOC	Lowvolatile Organic Compounds
IEPOX	isoprene epoxydiol
POZ	primary ozonides
CI	Criegee intermediates
SOZ	secondary ozonides
HP	hydroperoxide
ppbV	Parts per billion by Volume
BSTFA	N,O bis(trimethylsilyl) trifluoroacetamide
TMCS	Trimethylchlorosilane
MSTFA	N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide
GC-MS	Gas chromatography - Mass spectrometry
PFBHA	O-(2,3,4,5,6-Pentafluorobenzyl)hydroxylamine hydrochloride
BVOCs	Biogenic Volatile Organic Compounds

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ADIPIC/AZELAIC	PHTALIC/AZELAIC	OLE/STE	ADIPIC/AZELAIC	PHTALIC/AZELAIC	OLE/STE
0,628	2,01	0,123	0,780	1,323	0,110
0,187	0,451	0,175	1,350	0,245	0,082
0,158	0,320	0,121	0,683	0,367	0,089
0,144	0,375	0,141	0,677	1,187	0,1064
0,246	0,693	0,0956	0,739	1,382	0,091
0,099	0,355	0,121	0,655	0,97	0,113
0,551	1,05	0,177	0,643	2,184	0,088
0,267	0,748	0,112	0,549	0,785	0,101
0,186	0,420	0,158	0,540	0,889	0,066
0,353	0,516	0,175	0,708	0,816	0,1537
0,208	0,575	0,0989	0,772	0,819	0,091
0,122	0,343	0,183	0,671	4,96	0,157
0,280	0,525	0,0625	0,476	0,772	0,115
0,190	0,465	0,111	0,665	0,821	0,122
0,698	1,51	0,120	0,993	2,203	0,095
0,329	0,791	0,143	0,558	0,813	0,1072
0,343	1,011	0,161	0,487	0,595	0,297
0,067	0,081	0,0841	0,738	0,87	0,182
0,124	0,285	0,0984	0,881	1,016	0,244
0,154	0,408	0,129	0,865	0,866	0,200
0,306	0,439	0,163	1,723	0,633	0,212
0,123	0,248	0,138	0,881	0,748	0,2392
0,125	0,161	0,142	1,001	0,736	0,139
0,114	0,151	0,130	0,885	0,98	0,178
0,409	1,01	0,198	1,079	1,235	0,181
0,621	0,479	0,119	1,042	1,043	0,154
0,183	0,505	0,138	1,211	0,737	0,301
0,476	0,684	0,148	4,107	2,751	0,0791
0,298	0,485	0,160	1,023	1,033	0,250
0,464	0,371	0,121	1,150	1,16	0,238
0,336	0,472	0,132	1,336	1,422	0,487
0,135	0,218	0,0794	1,401	0,904	0,156
0,323	0,802	0,176	2,597	0,971	0,938
0,422	0,964	0,166	1,622	1,653	0,1088
0,447	0,291	0,141	1,740	1,772	0,252
0,434	0,654	0,236	2,217	0,81	0,280
0,317	0,663	0,193	1,147	1,776	0,222
0,347	0,431	0,125	0,877	1,289	0,411
0,210	0,661	0,157	1,143	2,283	0,138
0,320	0,383	0,0099	2,505	3,339	0,1096
0,447	0,396	0,129	0,634	1,046	0,239
0,280	0,706	0,125	1,829	3,12	0,115
0,215	0,451	0,0988	2,915	3,326	0,103
0,050	0,098	0,0677	3,010	2,394	0,060

Πίνακας 25: Διαγνωστικοί λόγοι συγκεκριμένων ενώσεων

	SUC	GLU	ADI	PIM	SUB	AZE	SEB	MA L	2-HGA	TAR	CIT	LEV	PAL	MA R	STE	OLE	PH	BE N	TRI M	TER	I-PHT	3-HGA	PIN	PIN O	MBT CA	MET H	MER Y	2MG A
SUC	1,00																											
GLU	0,86	1,00																										
ADI	0,83	0,84	1,00																									
PIM	0,53	0,69	0,57	1,00																								
SUB	0,72	0,76	0,70	0,79	1,00																							
AZEC	0,51	0,66	0,55	0,91	0,84	1,00																						
SEB	0,61	0,78	0,67	0,87	0,86	0,89	1,00																					
MAL	0,68	0,60	0,60	0,54	0,68	0,50	0,56	1,00																				
2-HGA	0,64	0,66	0,65	0,58	0,77	0,55	0,64	0,61	1,00																			
TAR	0,41	0,29	0,30	0,25	0,56	0,24	0,39	0,52	0,60	1,00																		
CIT	0,68	0,79	0,67	0,78	0,78	0,74	0,80	0,60	0,74	0,35	1,00																	
LEV	0,21	0,27	0,26	0,22	0,32	0,23	0,22	0,29	0,19	0,25	0,14	1,00																
PAL	0,07	0,25	0,14	0,57	0,40	0,71	0,62	0,11	0,21	0,03	0,36	0,11	1,00															
MAR	0,18	0,27	0,19	0,60	0,51	0,65	0,59	0,21	0,38	0,13	0,34	0,02	0,61	1,00														
STE	-0,03	0,19	0,06	0,56	0,33	0,68	0,57	0,07	0,14	-0,12	0,33	0,11	0,92	0,69	1,00													
OLE	-0,27	-0,05	-0,24	0,30	0,05	0,39	0,26	-0,32	0,01	0,21	0,09	-0,01	0,75	0,50	0,78	1,00												
PH	0,41	0,34	0,47	0,17	0,45	0,23	0,30	0,45	0,31	0,33	0,16	0,34	0,03	0,10	0,10	0,39	1,00											
BEN	0,40	0,35	0,47	0,11	0,46	0,16	0,26	0,44	0,37	0,41	0,17	0,33	0,11	0,01	0,22	0,42	0,95	1,00										

	SUC	GLU	ADI	PIME	SUB	AZE	SEB	MAL	2-HGA	TAR	CIT	LEV	PAL	MAR	STE	OLE	PH	BEN	TRIM	TERE	I-PH	3-HGA	PIN	PINO	MBTCA	METH	MERY	2MGA
SUC	1,00																											
GLU	0,67	1,00																										
ADI	0,73	0,67	1,00																									
PIM	0,11	0,20	0,30	1,00																								
SUB	0,10	0,17	0,27	0,47	1,00																							
AZE	0,08	0,18	0,23	0,30	0,91	1,00																						
SEB	0,07	0,24	0,29	0,45	0,86	0,82	1,00																					
MAL	0,09	0,07	0,19	0,18	0,66	0,80	0,59	1,00																				
2-HGA	0,11	0,06	0,16	0,14	0,30	0,33	0,42	0,43	1,00																			
TAR	0,06	0,22	0,17	0,10	0,32	0,30	0,43	0,40	0,60	1,00																		
CIT	0,31	0,38	0,46	0,08	0,01	0,04	0,14	0,10	0,07	0,39	1,00																	
LEV	0,04	0,05	0,06	0,21	0,79	0,81	0,63	0,62	0,18	0,22	0,01	1,00																
PAL	0,22	0,21	0,27	0,24	0,72	0,82	0,75	0,73	0,37	0,34	0,08	0,72	1,00															
MAR	0,07	0,12	0,15	0,15	0,66	0,76	0,64	0,60	0,29	0,27	0,05	0,64	0,89	1,00														
STE	0,20	0,19	0,27	0,25	0,72	0,81	0,75	0,68	0,39	0,35	0,10	0,72	0,98	0,85	1,00													
OLE	0,36	0,38	0,44	0,31	0,61	0,65	0,70	0,48	0,36	0,38	0,25	0,55	0,76	0,58	0,80	1,00												
PH	0,56	0,53	0,77	0,42	0,25	0,25	0,32	0,16	0,15	0,11	0,40	0,02	0,24	0,08	0,24	0,37	1,00											
BEN	0,31	0,37	0,45	0,29	0,29	0,26	0,23	0,16	0,00	0,04	0,25	0,09	0,13	0,02	0,11	0,19	0,70	1,00										
TRIM	0,42	0,49	0,53	0,13	0,14	0,19	0,05	0,14	0,09	0,04	0,30	0,09	0,11	0,00	0,10	0,12	0,68	0,74	1,00									
TERE	0,14	0,25	0,34	0,31	0,21	0,25	0,44	0,28	0,26	0,19	0,09	0,03	0,37	0,32	0,36	0,42	0,38	0,10	0,25	1,00								
I-PH	0,11	0,13	0,25	0,30	0,16	0,16	0,33	0,17	0,16	0,15	0,07	0,02	0,31	0,29	0,31	0,29	0,26	0,03	0,15	0,85	1,00							
3-HGA	0,20	0,08	0,14	0,18	0,27	0,32	0,29	0,52	0,47	0,44	0,14	0,16	0,31	0,18	0,29	0,14	0,37	0,39	0,36	0,25	0,14	1,00						
PIN	0,11	0,07	0,00	0,15	0,00	0,11	0,13	0,09	0,10	0,21	0,27	0,11	0,00	0,02	0,02	0,06	0,11	-0,13	-0,02	-0,22	0,07	-0,05	1,00					

PINO	0,14	0,19	0,10	0,24	0,12	-	0,05	-	-	0,22	0,36	0,00	0,03	0,04	0,05	0,11	0,10	0,12	0,06	-0,01	0,03	-0,05	0,80	1,00				
MBTCA	0,19	0,03	0,08	0,14	0,20	0,18	0,12	0,30	0,25	0,28	0,10	0,05	0,12	0,00	0,10	0,08	0,24	0,46	0,34	0,03	0,07	0,80	0,11	0,16	1,00			
METH	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MERY	0,13	0,04	0,17	0,04	0,14	0,06	0,07	0,10	0,13	0,19	0,05	0,19	0,08	0,22	0,11	0,13	0,20	0,02	-0,02	0,15	0,25	0,00	0,35	0,32	0,07	1,00		
	0,07	0,10	0,20	0,09	0,09	0,02	0,03	0,18	0,05	0,02	0,11	0,12	0,02	0,12	0,00	0,08	0,28	-0,07	-0,08	0,05	0,11	-0,16	0,42	0,38	-0,02	0,91	1,00	

Πίνακας 27: Συντελεστές συσχέτισης των προσδιοριζόμενων ενώσεων κατά την ψυχρή περίοδο

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. Environmental Protection Agency. Ανακτήθηκε Νοέμβριος 17, 2020, από <https://www.epa.gov/>: <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics#effects>
2. Seinfeld, J.H., Pandis, S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. Second Ed., New Jersey: John Wiley & Sons, 2006.
3. California Government. Ανακτήθηκε Νοέμβριος 17, 2020, από <https://ww2.arb.ca.gov/>: <https://ww2.arb.ca.gov/resources/inhalable-particulate-matter-and-health>
4. Λαζαρίδης, Μ. *Ατμοσφαιρική ρύπανση με στοιχεία μετεωρολογίας*. Εκδόσεις Τζιόλα, 2010.
5. Falcon-Rodriguez, C.I., Osornio-Vargas, A.R., Sada-Ovalle, I., Segura-Medina, P. (2016) *Aeroparticles, Composition, and Lung Diseases*. *Front Immunol.*, **7**, doi: 10.3389/fimmu.2016.00003.
6. Κοπανάκης, Η. *Δυναμική των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων και μελέτη του δυναμικού πυρηνοποίησής τους στην ανατολική Μεσόγειο, Διδακτορική Διατριβή*. Χανιά: Πολυτεχνείο Κρήτης, 2015.
7. European Environment Agency. *Particulate matter from natural sources and related reporting under the EU Air Quality Directive in 2008 and 2009*. Copenhagen: EEA Technical report, 2012.
8. National Aeronautics and Space Administration. Ανακτήθηκε Νοέμβριος 18, 2020, από <https://www.nasa.gov/>: <https://earthobservatory.nasa.gov/Features/Aerosols/>
9. Αφζαλή, Σ. *Μετρήσεις συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων σε εσωτερικούς και εξωτερικούς χώρους στην περιοχή της Αθήνας*. Διπλωματική Εργασία, Αθήνα: Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2010.
10. Κανελλοπούλου, Π.Μ. *Εκτίμηση της έκθεσης πεζών σε αέρια σωματιδιακή ρύπανση (PM₁₀, PM_{2.5}, PM₁) σε οδούς πυκνής κυκλοφορίας σε περιοχή κατοικιών στην Αθήνα*. Αθήνα: Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2011.

11. Susanta, M., Swades, P., Krishna G.G. (2020). Effect of lockdown amid COVID-19 pandemic on air quality of the megacity Delhi, India. *Science of the Total Environment*, **730**, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.139086>.
12. Akshansa, C., Ramesh, P.S., (2020). Decline in PM2.5 concentrations over major cities around the world associated with COVID-19. *Environmental Research*, **187**, <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.109634>.
13. Wang, Q., Su, M.A. (2020). A preliminary assessment of the impact of COVID-19 on environment – A case study of China. *Science of The Total Environment*, **728**. doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.138915
14. Tobías, A., Carnerero, C., Reche, C., Massagué, V., Via, M., Minguillón, M.C., Alastuey, A., Querol, X.. (2020). Changes in air quality during the lockdown in Barcelona (Spain) one month into the SARS-CoV-2 epidemic. *Science of the Total Environment*, **726**, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138540>.
15. Αλμπάνης, Τ. *Ρύπανση και τεχνολογίες προστασίας περιβάλλοντος*, Αθήνα: Εκδόσεις Τζιόλα, 2009.
16. Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J, Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., Winiwarter, W., Vallius, M., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., Hueglin, C., Bloemen, H., Wählín, P., Vecchi, R., Miranda, A.I., Kasper-Giebl, A., Maenhaut, W., Hitzemberger, R. (2008). Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Aerosol Science*, **39**, 827–849. <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2008.05.007>
17. Tung, N.T., Cheng, P.C., Chi, K.H., Hsiao, T.C., Jones, T., BéruBé, K., Ho, K.F., Chuang, H.C. (2021). Particulate matter and SARS-CoV-2: A possible model of COVID-19 transmission. *The Science of the total environment*, **750**, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141532>.
18. abcdust. Ανακτήθηκε Νοέμβριος 25, 2020, από <https://www.abcdust.net> : <https://abcdust.net/how-large-is-a-corona-virus-virion-compared-to-the-mp10-2-5/>
19. Καραθανάσης, Σ. *Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Φωτοχημικά Μοντέλα Ποιότητας του Αέρα*. Αθήνα: Εκδόσεις Τζιόλα, 2007.

20. Löndahl, J., Pagels J., Swietlicki, E., Zhou, J., Ketzel, M., Massling, A., Bohgard, M. (2006). A set-up for field studies of respiratory tract deposition of fine and ultrafine particles in humans. *Journal of Aerosol Science*, **37**, 1152-1163, <https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2005.11.004>
21. Velentza, O. (2016), Particular matters: a threat for human health. *Scientific Chronicles*, **3**, 233-244
22. Καζάκος, Β. *Μελέτη των τεχνικών μέτρησης της συγκέντρωσης ΑΣ10 με σκοπό την ακριβέστερη εκτίμηση των επιπτώσεων στο ανθρώπινο αναπνευστικό σύστημα*. Αθήνα: Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2016.
23. Harrison, R.M., Yin, J. (2000). Particulate matter in the atmosphere: which particle properties are important for its effects on health? *Sci. Total. Environ.*, **249**, 85-101. doi: 10.1016/s0048-9697(99)00513-6.
24. Comunian, S., Dongo, D., Milani, C., & Palestini, P. (2020). Air Pollution and Covid-19: The Role of Particulate Matter in the Spread and Increase of Covid-19's Morbidity and Mortality. *International journal of environmental research and public health*, **17**. <https://doi.org/10.3390/ijerph17124487>.
25. Frontera, A., Cianfanelli, L., Vlachos, K., Landoni, G., Cremona, G., (2020). Severe air pollution links to higher mortality in COVID-19 patients: The “double-hit” hypothesis. *Journal of Infection*, **81**, 255-259. <https://doi.org/10.1016/j.jinf.2020.05.031>.
26. Χαλμούκης, Α. *Έμφυης ανάλυση δεδομένων για την χωρική διακύμανση των οπτικών ιδιοτήτων των αιωρούμενων σωματιδίων*. Πάτρα: Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, 2012.
27. ΕΜΠ. Ανάκτηση *Νοέμβριος 27, 2020*, από <https://www.ntua.gr/el/schools/item/9-school-of-applied-mathematical-and-physical-science>:
<https://ocw.aoc.ntua.gr/modules/document/file.php/SEMFE118/enothta3.pdf>
28. Fuzzi, S., Baltensperger, U., Carslaw, K., Decesari, S., Denier van der Gon, H., Facchini, M.C., Fowler, D., Koren, I., Langford, B., Lohmann, U., Nemitz, E., Pandis, S., Riipinen, I., Rudich, Y., Schaap, M., Slowik, J.G., Spracklen, D.V., Vignati, E., Wild, M., Williams, M., Gilardoni, S. (2015). Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future

needs. *Atmos. Chem. Phys.*, **15**, 8217–8299, <https://doi.org/10.5194/acp-15-8217-2015>

29. 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.
30. George, C., Ammann, M., D'Anna, B., Donaldson, D.J., Nizkorodov, S.A. (2015). Heterogeneous Photochemistry in the Atmosphere. *Chem. Rev.*, **115**, 4218–4258, DOI: 10.1021/cr500648z
31. 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., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E.G., 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>
32. Mithlesh, M., Manas, Kanti, D., Shamsh, P. (2021). Biogenic secondary organic aerosols: A review on formation mechanism, analytical challenges and environmental impacts. *Chemosphere*, **262**. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127771.
33. Poschl, U. (2005). Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 7520 – 7540. doi.org/10.1002/anie.200501122
34. Böge, O., Miao, Y., Plewka, A., Herrmann, H. (2006). Formation of secondary organic particle phase compounds from isoprene gas-phase oxidation products: An aerosol chamber and field study. *Atmospheric Environment*, **40**, 2501-2509. doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.12.025
35. NCSR Demokritos. Ανακτήθηκε Νοέμβριος 17, 2020, από <http://www2.ipta.demokritos.gr/accept-air/index.html>:
https://ec.europa.eu/environment/life/project/Projects/index.cfm?fuseaction=home.showFile&rep=file&fil=LIFE09_ENV_GR_000289_LAYMAN.pdf
36. Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Crowley, J.N., Hampson, R.F., Hynes, R.G., Jenkin, M.E., Rossi, M.J., Troe, J. (2006). Evaluated kinetic

- and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species. *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 3625–4055. doi.org/10.5194/acp-6-3625-2006
37. Wallace, J., Hobbs, P. *Atmosphere Science an introductory survey*. Academic Press Publications, 2006
38. Rai, R. *Tropospheric Ozone and Its Impact on Wheat Productivity*. In: Hasanuzzaman M., Nahar K., Hossain M. (eds), *Wheat Production in Changing Environments*, Singapore: Springer, 2019.
39. Madronich, S., Shao, M., Wilson, S.R., Solomon, K.R., Longstreth, J.D., Tang X.Y. (2015). Changes in air quality and tropospheric composition due to depletion of stratospheric ozone and interactions with changing climate: implications for human and environmental health. *Photochemical & Photobiological Sciences*, **14**, 149-169. doi.org/10.1039/c4pp90037e
40. Kondratyev, K.Y., Ivlev, L.S., Krapivin, V.F., Varostos, C.A. *Atmospheric Aerosol Properties, Formation, Processes and Impacts*. C.A.: Praxis Publishing, 2006.
41. Zhou, L. *Atmospheric chemistry of NO : reactions with a series of organic and inorganic compounds*. France: Université d'Orléans, 2017.
42. Τσιγαρίδης Κ. *Αριθμητική προσομοίωση της επίδρασης των βιογενών υδρογονανθράκων στη χημική σύσταση της ατμόσφαιρας: Το δάσος του Πετρουλίου Τρικάλων*. Διπλωματική Εργασία, Ηράκλειο: Πανεπιστήμιο Κρήτης, 2000.
43. Faiola, C.L., Pullinen, I., Buchholz, A., Khalaj, F., Ylisirniö, A., Kari, E., Miettinen, P., Holopainen, J.K., Kivimaenpa, M., Schobesberger, S., Yli-Juuti, T., Virtanen, A. (2019). Secondary Organic Aerosol Formation from Healthy and Aphid-Stressed Scots Pine Emissions. *ACS Earth Space Chem.*, **3**, 1756–1772. doi.org/10.1021/acsearthspacechem.9b00118
44. Bagchi, A., Yu, Y., Huang, J-H., Tsai, C-C., Hu, W-P, Wang, C. (2020). Evidence and evolution of Criegee intermediates, hydroperoxides and secondary organic aerosols formed via ozonolysis of α -pinene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 6528-6537. <https://doi.org/10.1039/C9CP06306D>

45. Ng, N.L., Kwan, A.J., Surratt, J.D., Chan, A.W., Chhabra, P.S., Sorooshian, A., Pye H.O., Crouse, J.D., Wennberg, P.O., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H. (2008). Secondary organic aerosol (SOA) formation from reaction of isoprene with nitrate radicals (NO₃), *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 4117–4140, <https://doi.org/10.5194/acp-8-4117-2008>
46. Fry, J., Draper, D., Barsanti, K., Smith, J., Ortega, J., Winkler, P., Lawler, M., Brown, S., Edwards, P., Cohen, R., Lee, L. (2014). Secondary Organic Aerosol Formation and Organic Nitrate Yield from NO₃ Oxidation of Biogenic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, **48**, 11944–11953. doi.org/10.1021/es502204x
47. 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. (2009) Characterization of organic ambient aerosol during MIRAGE 2006 on three platforms, *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 5417–5432, <https://doi.org/10.5194/acp-9-5417-2009>
48. 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. *Atmospheric Environment*, **44**, 1032-1042. doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.12.019.
49. de las Heras, B., Rodríguez, B., Boscá, L., Villar, A.M. (2003). Terpenoids: Sources, Structure Elucidation and Therapeutic Potential in Inflammation. *Current Topics in Medicinal Chemistry*, **3**, 53-67. <https://doi.org/10.2174/1568026033392462>
50. Pike, R.C., Young, P.J. (2009). How plants can influence of isoprene emissions from tropospheric chemistry: the role of isoprene emissions from the biosphere. *Royal Meteorological Society*, **64**, 332-336. doi.org/10.1002/wea.416
51. Environmental Protection Agency. Ανακτήθηκε Νοέμβριος 17, 2020, από <https://www.epa.gov:/air-quality.gr>: <http://www.air-quality.gr/pm.php>.
52. Yu, Y., Ezell, M., Zelenyuk, A., Imre, D., Alexander, L., Ortega, J., Thomas, J., Gogna, K., Tobia, D., D'Anna, B., Harmon, C., Johnson, S., Finlayson-Pitts, B. (2008). Nitrate ion photochemistry at interfaces: a new

- mechanism for oxidation of α -pinene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 3063-3071.
- 53.** Ma, Y., Marston, G. (2008). Multifunctional acid formation from the gas-phase ozonolysis of β -pinene. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 6115-6126. doi.org/10.1039/B807863G
- 54.** Pinto, D.M., Tiiva, P., Miettinen, P., Joutsensaari, J., Kokkola, H., Nerg, A-M., Laaksonen, A., Holopainen, J.K. (2007). The effects of increasing atmospheric ozone on biogenic monoterpene profiles and the formation of secondary aerosols. *Atm. Env.*, **41**, 4877–4887. doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.02.006.
- 55.** Spittler, M., Barnes, I., Bejan, I., Brockmann, K.J., Benter, Th., Wirtz, K. (2006). Reactions of NO₃ radicals with limonene and α -pinene: Product and SOA formation. *Atmospheric Environment*, **40**, 116–127. doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.09.093
- 56.** Jingjing, M., Xiaodi, L., Zhanfang, H., Yanan, Y., Li, Y., Zheng, L., Junji, C., Jianjun, L., Gehui, W. (2020). Molecular characteristics and stable carbon isotope compositions of dicarboxylic acids and related compounds in the urban atmosphere of the North China Plain: Implications for aqueous phase formation of SOA during the haze periods. *Science of The Total Environment*, **705**, doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135256.
- 57.** 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, *J. Geophys. Res. Atmos.*, **120**, 5010–5035, doi:10.1002/2014JD022235.
- 58.** Ding, Z, Du, W., Wu, C., Cheng, C., Meng, J., Li, D., Ho, K., Zhang, L., Wang G. (2020). Summertime atmospheric dicarboxylic acids and related SOA in the background region of Yangtze River Delta China: implications for heterogeneous reaction of oxalic acid with sea salts. *Science of the Total Environment*, **757**, doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143741.
- 59.** Kawamura, K., Yasui, O. (2005). Diurnal changes in the distribution of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban Tokyo

- atmosphere. *Atmospheric Environment*, **39**, 1945-1960. doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.12.014.
60. Abdul-Razzak, H. (2012). Atmospheric Aerosols Regional Characteristics - Chemistry and Physics. Open access peer-reviewed Edited Volume, IntechOpen.
61. Kawamura, K., Bikkina, S. (2016). A review of dicarboxylic acids and related compounds in atmospheric aerosols: Molecular distributions, sources and transformation. *Atmospheric Research*, **170**, 140-160. doi.org/10.1016/j.atmosres.2015.11.018.
62. Katrib, Y., Martin, S.T., Hung, H-M, Rudich, Y., Zhang, H., Slowik, J.G., Davidovits, P., Jayne, J.T., Worsnop, D. (2004). Products and Mechanisms of Ozone Reactions with Oleic Acid for Aerosol Particles Having Core-Shell Morphologies, *The Journal of Physical Chemistry A*, **108**, 6686-6695. doi: 10.1021/jp049759d
63. Hallquist, M., Wenger, J.C., Baltensperger, U., Rudich, Y., Simpson, D., Claeys, M., Dommen, J., Donahue, N.M., George, C., Goldstein, A.H., Hamilton, J.F., Herrmann, H., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jang, M., Jenkin, M.E., Jimenez, J.L., Kiendler-Scharr, A., Maenhaut, W., McFiggans, G., Mentel, Th.F., Monod, A., Prévôt, A.S.H., Seinfeld, J.H., Surratt, J.D., Szmigielski, R., Wildt, J. (2009). The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 5155–5236. doi.org/10.5194/acp-9-5155-2009
64. Hamilton, J.F., Webb, P.J., Lewis, A.C., Hopkins, J.R., Smith, S., Davy, P. (2004). Partially oxidised organic components in urban aerosol using GCXGC-TOF/MS. *Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 1279–1290. <https://doi.org/10.5194/acp-4-1279-2004>
65. Noziere, B., Kalberer, M., Claeys, M., Allan, J., B. D'Anna, B, Decesari, S, Finessi, E., Glasius, M., Grgic, I., Hamilton, J. F., Hoffmann, T., Iinuma, Y., Jaoui, M., Kahnt, A., Kampf, C. J., Kourtchev, I., Maenhaut, W., Marsden, N., Saarikoski, S., Schnelle-Kreis, J., Surratt, J.D., Szidat, S., Szmigielski, R., Wisthaler, A. (2015). The Molecular Identification of Organic Compounds in the Atmosphere: State of the Art and Challenges. *Chemical Reviews*, **115**, 3919-3983. <https://doi.org/10.1021/cr5003485>

66. Priyanka, S., Manish, K.S., Younus, R.B., Gokul, R.N. (2019). A review on spectroscopic methods for determination of nitrite and nitrate in environmental samples. *Talanta*, **191**, 364-381. doi.org/10.1016/j.talanta.2018.08.028.
67. Klyta, J., Czaplicka, M. (2020). Determination of secondary organic aerosol in particulate matter – Short review. *Microchemical Journal*, **157**, doi.org/10.1016/j.microc.2020.104997.
68. Little J. (1999). Artifacts in trimethylsilyl derivatization reactions and ways to avoid them. *Journal of chromatography*, **844**, 1-22. doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00267-8
69. Kahnt, A., Iinuma, Y., Blockhuys, F., Mutzel, A., Vermeylen, R., Kleindienst, T.E., Jaoui, M., Offenberg, J.H., Lewandowski, M., Böge, O., Herrmann, H., Maenhaut, W., Claeys, M. (2014). 2-Hydroxyterpenylic Acid: An Oxygenated Marker Compound for α -Pinene Secondary Organic Aerosol in Ambient Fine Aerosol. *Environmental Science & Technology*, **48**, 4901-4908. <https://doi.org/10.1021/es500377d>
70. Claeys, M., Szmigielski, R., Kourtchev, I., Van der Veken, P., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Jaoui, M., Kleindienst, T., Lewandowski, M., Offenberg, J., Edney E. (2007). Hydroxydicarboxylic Acids: Markers for Secondary Organic Aerosol from the Photooxidation of α -Pinene. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 1628–1634. doi: 10.1021/es0620181
71. Li, Y.-C., Jian, Z.Y. (2005). Simultaneous Determination of Mono- and Dicarboxylic Acids, ω -Oxo-carboxylic Acids, Midchain Ketocarboxylic Acids, and Aldehydes in Atmospheric Aerosol Samples. *Environmental Science and Technology*, **39**, 7616-7624. doi.org/10.1021/es050896d
72. Jang, M., Kamens, R.M. (1999). Newly characterized products and composition of secondary aerosols from the reaction of α -pinene with ozone. *Atmospheric Environment*, **33**, 459-474. doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00222-2.
73. Hsu, C.-L., Ding, W.-H. (2009). Determination of low-molecular-weight dicarboxylic acids in atmospheric aerosols by injection-port derivatization

- and gas chromatography-mass spectrometry. *Talanta*, **80**, 1025-1028. doi.org/10.1016/j.talanta.2009.07.047.
- 74.** Blazsó, M., Janitsek, S., Gelencsér, A., Artaxo, P., Graham, B., Andreae, M.O. (2003). Study of tropical organic aerosol by thermally assisted alkylation-gas chromatography mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , **68-69**, 351-359, doi.org/10.1016/S0165-2370(03)00082-2.
- 75.** Medeiros, P.M., Simoneit, B.R. (2007). Analysis of sugars in environmental samples by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* , **1141**, 271–278. doi.org/10.1016/j.chroma.2006.12.017.
- 76.** Wang, W., Kourtchev, I., Graham, B., Cafmeyer, J., Maenhaut , W., Claeys, M. (2005). Characterization of oxygenated derivatives of isoprene related to 2-methyltetrols in Amazonian aerosols using trimethylsilylation and gas chromatography/ion trap mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **19**, 1343-1351. doi.org/10.1002/rcm.1940
- 77.** Jimenez, J.R., Claiborn, C.S., Dhammapala, R.S., Simpson, C.D. (2007). Methoxyphenols and Levoglucosan Ratios in PM_{2.5} from Wheat and Kentucky Bluegrass Stubble Burning in Eastern Washington and Northern Idaho. *Environmental Science & Technology*, **41**, 7824-7829. doi: 10.1021/es062039v
- 78.** González, N., Borg-Karlson, A-K., Redeby, J.P., Nozière, B., Krejci, R., Pei, Y., Dommen, J., Prévôt, A.(2011). New method for resolving the enantiomeric composition of 2-methyltetrols in atmospheric organic aerosols. *Journal of Chromatography A*, **1218**, 9288-9294. doi.org/10.1016/j.chroma.2011.10.069.
- 79.** Jang, M., Kamens, R.M. (2001). Characterization of Secondary Aerosol from the Photooxidation of Toluene in the Presence of NO_x and 1-Propene. *Environmental Science and Technology*, **35**, 3626-3639. doi.org/10.1021/es010676+

80. Jaoui, M., Kleindienst, T.E., Lewandowski, M., Edney, E.O. (2004a). Identification and Quantification of Aerosol Polar Oxygenated Compounds Bearing Carboxylic or Hydroxyl Groups. 1. Method Development. *Analytical Chemistry*, **76**, 4765-4778. doi.org/10.1021/ac049919h
81. Flores, R.M., Doskey, P.V. (2015). Evaluation of multistep derivatization methods for identification and quantification of oxygenated species in organic aerosol. *Journal of Chromatography A*, **1418**, 1–11. doi.org/10.1016/j.chroma.2015.09.041.
82. Karasek, F.W., Clement, R.E. *Basic Gas Chromatography-Mass Spectrometry: Principles and Techniques*. Amsterdam: Elsevier, 1988.
83. Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A. *Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης*. Εκδόσεις Κωσταράκης, 2002.
84. Pietrogrande, M.C., Bacco, D., Mercuriali, M. (2010). GC–MS analysis of low-molecular-weight dicarboxylic acids in atmospheric aerosol: comparison between silylation and esterification derivatization procedures. *Anal. Bioanal. Chem.*, **396**, 877–885. doi: 10.1007/s00216-009-3212-z
85. wikipedia. Ανακτήθηκε Ιανουάριος 10, 2021, από <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9B%CE%B5%CE%BC%CE%B5%CF%83%CF%8C%CF%82>
86. Υπουργείο Γεωργικής Ανάπτυξης και Περιβάλλοντος (Κύπρου). Ανακτήθηκε Ιανουάριος 10, 2021, από <http://www.moa.gov.cy>
87. Cyprus Air-Quality. Ανακτήθηκε Ιανουάριος 10, 2021, από <https://www.airquality.dli.mlsi.gov.cy/el/gallery>
88. Zhang, R., Wang, G., Guo, S., Zamora, M.L., Ying, Qi Lin, Y., Wang, W., Hu, M., Wang, Y. (2015). Formation of Urban Fine Particulate Matter. *Chem. Rev.*, **115**, 3803–3855. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00067
89. Hu, D., Yu J. (2013). Secondary organic aerosol tracers and malic acid in Hong Kong: seasonal trends and origins. *Environ. Chem.*, **10**, 381–394. DOI: [10.1071/EN13104](https://doi.org/10.1071/EN13104)
90. Yu, L.E., Shulman, M.L., Kopperud, R., Hildemann, L.M. (2005). Characterization of organic compounds collected during the southeastern aerosol and visibility study: water-soluble organic species. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 707–715. doi.org/10.1021/es0489700

91. Simoneit, B.R. (2002). Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochem* , **17**, 129–162. doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00061-0.
92. Ho, K.F., Ho, S.S., Lee, S.C., Kawamura, K., Zou, S.C., Cao, J.J., Xu, H.M. (2011). Summer and winter variations of dicarboxylic acids, fatty acids and benzoic acid in PM_{2.5} in Pearl Delta River Region, China. *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 2197–2208. doi.org/10.5194/acp-11-2197-2011
93. Suh, I., Zhang, R., Molina, L.T., Molina, M.J. (2003). Formation mechanism of aromatic peroxy and bicyclic radicals from Oxidation mechanism of aromatic peroxy and bicyclic radicals from OH-toluene reactions. *J. Am. Chem. Soc.* , **125**, 12655–12665. doi.org/10.1021/ja0350280
94. Yi, Y., Liu X., Fu, M., Li, Z., Zhou, R., Wang, Y., Wei, B., Meng, J., Hou, Z., Yan, L. (2019). Molecular Characteristics and Formation Mechanisms of Biogenic Secondary Organic Aerosols in the Summer Atmosphere at Mt. Tai on the North China Plain. *Aerosol Air Qual.* **19**, 2671-2682. doi.org/10.4209/aaqr.2019.10.0515
95. 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, *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 7859–7873. doi.org/10.5194/acp-10-7859-2010, 2010.
96. Edney, E., Kleindienst, T., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenberg, J., Wang, W., Claeys, M. (2005). Formation of 2-methyltetrols and 2-methylglyceric acid in secondary aerosol from laboratory irradiated isoprene/NO_x /air mixtures and their detection in ambient PM_{2.5} samples collected in the Eastern United States. *Atmos. Environ.*, **39**, 5281-5289. DOI: [10.1016/j.atmosenv.2005.05.031](https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.05.031)
97. Deshmukh, D.K., Kawamura, K., Deb, M.K. (2016). Dicarboxylic acids, ω-oxocarboxylic acids, α-dicarbonyls, WSOC, OC, EC, and inorganic ions in wintertime size-segregated aerosols from central India: Sources and formation processes. *Chemosphere*, **161**, 27-42. doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.06.107

98. 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. *Atmos. Environ.* , **40**, 3030–3040. doi.org/10.1016/j.atmosenv.2005.11.069
99. Yu, Q., Chen, J., Cheng, S., Qin, W., Zhang, Y., Sun, Y., Ahmad, M. (2021). Seasonal variation of dicarboxylic acids in PM_{2.5} in Beijing: Implications for the formation and aging processes of secondary organic aerosols. *Science of the Total Environment* , **763**. doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142964
100. Ren, Y., Wang, G, Tao, J., Zhang, Z., Wu, C., Wang, J., Li, J., Wei, J., Li, H., Meng, F., (2019). Seasonal characteristics of biogenic secondary organic aerosols at Mt. Wuyi in Southeastern China: Influence of anthropogenic pollutants. *Environmental Pollution*, **252**, 493-500. doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.077
101. Kulmala, M., Asmi, A., et al (2011). General overview: European Integrated project on Aerosol Cloud Climate and Air Quality interactions (EUCAARI)—integrating aerosol research from nano to global scales. *Atmos. Chem. Phys.* , **11**, 13061-13143. doi.org/10.5194/acp-11-13061-2011
102. Wang, G., Kawamura, K., Lee, S., Ho, K., Cao, J. (2006). Molecular, seasonal and spatial distribution of organic aerosols from fourteen Chinese cities. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 4619–4625. doi.org/10.1021/es060291x
103. Feng, J., Li, M., Zhang, P., Gong, S., Zhong, M., Wu, M., Zheng, M., Chen, C., Wang, H., Lou, S. (2013). Investigation of the sources and seasonal variations of secondary organic aerosols in PM_{2.5} in Shanghai with organic tracers. *Atmos. Environ.*, **79**, 614-622. doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.07.022
104. Ding, X., Wang, X-M., Zheng, M. (2011). The influence of temperature and aerosol acidity on biogenic secondary organic aerosol tracers: observations at a rural site in the central Pearl River Delta region, South

China. *Atmos. Environ.*, **45**, 1303-1311.
doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.11.057

