



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ-ΔΙΑΣΦΑΛΙΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ»**

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Προσδιορισμός πηγών εκπομπής οργανοθειικών ενώσεων

**ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ
ΧΗΜΙΚΟΣ**

ΑΘΗΝΑ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2024

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Προσδιορισμός πηγών εκπομπής οργανοθειικών ενώσεων

ΝΙΚΟΛΑΟΣ ΠΑΠΑΔΟΠΟΥΛΟΣ

A.M.: 7111112200012

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:

Ευάγγελος Μπακέας, Καθηγητής ΕΚΠΑ

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ευάγγελος Μπακέας, Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ (Επιβλέπων)
Σωτήριος Καραβόλτσος, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ
Αθηνά Μάρκου, Επίκουρη Καθηγήτρια, Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 06/2024

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι εκπομπές στα λιμάνια αποτελούν κύριο παράγοντα αύξησης των ρύπων στις περιοχές αυτές και όχι μόνο, ενώ συμβάλλουν και στα δευτερογενή οργανικά αερολύματα. Σε αυτήν την διπλωματική εργασία, μελετήθηκε η παρουσία οργανοθειικών ενώσεων (OS), ειδικής κατηγορίας ενώσεων στα δευτερογενή αερολύματα σε σειρά δειγμάτων από εκπομπές του λιμανιού του Πειραιά. Τα δείγματα συλλέχθηκαν το 2022 στο λιμάνι του Πειραιά, ύστερα από κατάλληλη, ωριαία δειγματοληψία. Τα δείγματα χωρίστηκαν σε δωδεκάωρα μεταξύ μέρας και νύχτας. Στη συνέχεια ακολούθησε κατάλληλη προκατεργασία και αναλύθηκαν με επικυρωμένη αναλυτική μέθοδο σε UPLC-Q-ToF-MS. Αναζητήθηκαν, 91 ενώσεις χρησιμοποιώντας κατάλληλο λογισμικό, έπειτα από την ποσοτικοποίησή τους με 12 πρότυπες ενώσεις.

Σε κάθε δείγμα καταγράφηκαν 7 κατηγορίες OS, για τις οποίες εξετάστηκε η παρουσία τους τόσο ανά ημέρα, όσο ανά δωδεκάωρο. Συμπερασματικά, συγκρίθηκαν οι διαφορές στις συγκεντρώσεις των ενώσεων αυτών μεταξύ μέρας και νύχτας.

ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ: Περιβαλλοντική ανάλυση

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: ατμοσφαιρική ρύπανση, πρωτογενείς-δευτερογενείς ρύποι, οργανοθειικές ενώσεις, υγροχρωματογραφία, φασματομετρία μαζών

ABSTRACT

Port emissions are a major factor in increasing pollution in these areas and its surroundings, while they also contribute to secondary organic aerosols. In this Master's thesis, the presence of organosulfate compounds (OS), a special class of compounds in secondary aerosols, was studied in a series of samples from Piraeus's port emissions. The samples were collected in 2022 in the port of Piraeus, after appropriate, hourly sampling. The samples were divided into twelve hours between day and night. They were then subjected to appropriate pretreatment and analyzed by a validated analytical method on UPLC-Q-ToF-MS. 91 compounds were searched using suitable software, after their quantification with 12 standard compounds.

Seven categories of OS were recorded, for which their presence was examined both per day and per twelve hours. In conclusion, the differences in the concentrations of these compounds between day and night were compared.

SUBJECT AREA: Environmental analysis

KEY WORDS: air pollution, primary-secondary pollutants, organosulfur compounds, liquid chromatography, mass spectrometry

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την ολοκλήρωση αυτής της διπλωματικής εργασίας για το συγκεκριμένο πρόγραμμα σπουδών, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Ευάγγελο Μπακέα για τη συνεργασία και τη βοήθειά του στην περάτωσή της. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω, από καρδιάς, την υποψήφια διδάκτορα κα. Σεβαστή-Παναγιώτα Κωτσάκη, χωρίς την οποία δεν θα μπορούσε να γίνει σε καμία περίπτωση αυτή η εργασία. Η βοήθεια της είναι πολύτιμη και θα την χαρακτηρίζα ανεκτίμητης αξίας. Επιθυμώ ακόμα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη του εργαστηρίου. Πιο συγκεκριμένα, ευχαριστώ πολύ τον Δρ. Κωνσταντίνο Κουκουλάκη για ό,τι γνώση μου μεταλαμπάδευσε αυτό το χρονικό διάστημα και ευχαριστώ και τους συμφοιτητές μου για την υπέροχη συνεργασία.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	17
1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	19
1.1 Ρύπανση	19
1.2 Ατμοσφαιρική Ρύπανση.....	21
1.3 Αιωρούμενα Σωματίδια.....	22
2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟ ΑΕΡΟΛΥΜΑ	24
2.1 Ονοματολογία και σχηματισμός.....	24
2.2 Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOCs)	25
2.3 Κατηγοριοποίηση των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs)	28
2.4 Ισοπρένιο-Τερπένια.....	31
3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΡΥΠΩΝ ΛΙΜΑΝΙΟΥ	36
3.1 Σημασία των λιμανιών και κίνδυνοι.....	36
3.2 Εκπεμπόμενοι ρύποι	36
3.3 Χαρακτηρισμός και κατανομή ρύπων	38
3.4 Επίδραση στην ατμόσφαιρα	41
4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΟΡΓΑΝΟΘΕΙΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	44
4.1 Τι ορίζουμε ως οργανοθειικές ενώσεις;.....	44
4.2 Πως κατηγοριοποιούνται οι οργανοθειικές ενώσεις και από ποιους παράγοντες επηρεάζονται	46
4.3 Σχηματισμός OS.....	50
4.4 Αναλυτικές τεχνικές	54
5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ	57
5.1 Πειραματικός σχεδιασμός.....	57
5.2 Προκατεργασία	57

5.3	Χρωματογραφία και Φασματομετρία Μαζών	58
6.	ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ	62
6.1	Δειγματοληψία	62
6.2	Προσδιοριζόμενες ουσίες	62
6.3	Αποτελέσματα	71
6.4	Συμπεράσματα	86
7.	ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ	89
8.	Συντμήσεις – Αρκτικόλεξα – Ακρωνύμια	92
9.	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι	93
10.	ΑΝΑΦΟΡΕΣ	99

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1 Επιπτώσεις στην ατμόσφαιρα εξαιτίας της ρύπανσης.....	19
Εικόνα 2 Ρύπανση και οικοσυστήματα.....	21
Εικόνα 3 Σκίτσο χημικών διεργασιών των VOCs στην ατμόσφαιρα.....	26
Εικόνα 4 Η τοξικότητα των VOCs σε σχέση με την ανθρώπινη υγεία.....	27
Εικόνα 5 Νόμοι και κανονισμοί για έλεγχο VOCs σε κάποιες περιοχές-χώρες.....	28
Εικόνα 6 Χημική δομή α-πινένιο.....	30
Εικόνα 7 χημική δομή β-πινένιο.....	30
Εικόνα 8 Συσχέτιση ποσοτήτων AVOCs-BVOCs.....	31
Εικόνα 9 Χημική δομή ισοπρένιο.....	32
Εικόνα 10 Μηχανισμοί μονοτερπενικών αντιδράσεων.....	34
Εικόνα 11 Μηχανισμοί σεσκιτερπενικών αντιδράσεων.....	35
Εικόνα 12 Εκπομπές, χημικές διεργασίες και επιπτώσεις των ρύπων των πλοίων.....	37
Εικόνα 13 Ετήσιες εκπομπές ρύπων και οι χωρικές κατανομές τους.....	40
Εικόνα 14 Φωτοχημική ρύπανση κατά την διέλευση (α) και μετά την διέλευση πλοίων (b).....	42
Εικόνα 15 Οργανοθειικά.....	44
Εικόνα 16 Παραγωγή OSs και επίδραση στο κλίμα.....	46
Εικόνα 17 Εποχιακές και χρονικές παραλλαγές των οργανοθειικών ενώσεων στη Σανγκάη.....	49
Εικόνα 18 Χρονικά Διαγράμματα ποσοτικοποιημένων OS, ανάλογα με τις εποχές στη Σανγκάη.....	50
Εικόνα 19 Προτεινόμενοι μηχανισμοί σχηματισμού OS και SOA – Αντιδράσεις σχηματισμού οργανοθειικών ενώσεων.....	53
Εικόνα 20 Ανάλυση οργανοθειικών ενώσεων.....	54
Εικόνα 21 Συσκευή για ιοντισμό με ηλεκτροψεκασμό.....	55

Εικόνα 22 Φασματομέτρο μαζών.....	59
Εικόνα 23 Τετράπολο.....	60
Εικόνα 24 Φιλτροταινία δειγμάτων που συλλέχθηκαν κατά την ωριαία δειγματοληψία στον Πειραιά.....	62

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΓΡΑΦΗΜΑΤΩΝ

Γράφημα 1 Ημερήσια διακύμανση HAS και σύγκριση τιμών μεταξύ μέρας και νύχτας.....	75
Γράφημα 2 Ημερήσια διακύμανση GAS και σύγκριση τιμών μεταξύ μέρας και νύχτας.....	75
Γράφημα 3 Ημερήσια διακύμανση OctS και σύγκριση τιμών μεταξύ μέρας και νύχτας.....	76
Γράφημα 4 Ημερήσια διακύμανση alkOS και σύγκριση τιμών μεταξύ μέρας και νύχτας.....	76
Γράφημα 5 Ημερήσια διακύμανση IOS και σύγκριση τιμών μεταξύ μέρας και νύχτας.....	77
Γράφημα 6 Ημερήσια διακύμανση mtOS και σύγκριση τιμών μεταξύ μέρας και νύχτας.....	77
Γράφημα 7 Ημερήσια διακύμανση stOS και σύγκριση τιμών μεταξύ μέρας και νύχτας.....	78
Γράφημα 8 Ημερήσια διακύμανση TMB-OS και σύγκριση τιμών μεταξύ μέρας και νύχτας.....	78
Γράφημα 9 Ημερήσια διακύμανση napOS και σύγκριση τιμών μεταξύ μέρας και νύχτας.....	79
Γράφημα 10 Ημερήσια διακύμανση NOS και σύγκριση τιμών μεταξύ μέρας και νύχτας.....	79
Γράφημα 11 Διακύμανση Συνόλου OS μεταξύ μέρας και νύχτας.....	80
Γράφημα 12 Συσχέτιση mtOS με NO ₂ την νύχτα.....	81
Γράφημα 13 Συσχέτιση mtOS με NO την νύχτα.....	81
Γράφημα 14 Συσχέτιση mtOS με όζον την ημέρα.....	82
Γράφημα 15 Συσχέτιση iOS με NO την ημέρα.....	82
Γράφημα 16 Συσχέτιση iOS με NO ₂ την ημέρα.....	82

Γράφημα 17 Συσχέτιση iOS με όζον την ημέρα.....	83
Γράφημα 18 Συσχέτιση TMBOS με όζον την νύχτα.....	83
Γράφημα 19 Συσχέτιση TMBOS με NO ₂ την νύχτα.....	83
Γράφημα 20 Συσχέτιση TMBOS με NO ₂ την ημέρα.....	84
Γράφημα 21 Συσχέτιση TMBOS με όζον την ημέρα.....	84
Γράφημα 22 Συσχέτιση alkOS με SO ₂ την ημέρα.....	84
Γράφημα 23 Συσχέτιση ms-OS με SO ₂ την ημέρα.....	85

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1 Παρουσίαση και σύγκριση ποσοτήτων εκπεμπόμενων από πλοία ρύπων.....	39
Πίνακας 2 Συνθήκες λειτουργίας του συστήματος φασματομετρίας μαζών.....	60
Πίνακας 3 Πρότυπες Οργανοθειικές Ενώσεις.....	63
Πίνακας 4 Προσδιοριζόμενες ενώσεις OS, τα μοριακά τους ιόντα, η ακριβής μάζα τους, οι πιθανές πρόδρομες ενώσεις OS και το ιόν ποσοτικοποίησης.....	65
Πίνακας 5 Καμπύλη βαθμονόμησης πρότυπων ενώσεων.....	70
Πίνακας 6 Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης.....	70
Πίνακας 7 Συγκεντρωτικός πίνακας μέσων όρων για κάθε κατηγορία οργανοθειικών ενώσεων ανά ημέρα και ανά δωδεκάωρο.....	72
Πίνακας 8 Πίνακας Ορολογίας.....	89
Πίνακας 9 Συμβατικοί ρύποι κατά τις ημέρες τις δειγματοληψίας.....	95

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διπλωματική αυτή εργασία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Ατμοσφαιρικής Χημείας του Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας, υπό την επίβλεψη του κ. Ευάγγελου Μπακέα . Στόχος είναι η διερεύνηση της ύπαρξης ποικίλων κατηγοριών οργανοθειικών ενώσεων σε δείγματα αέριων εκπομπών που προέρχονται από εκπομπές του λιμανιού του Πειραιά με αναλυτική μέθοδο που είχε ήδη αναπτυχθεί και επικυρωθεί στο εργαστήριο. Η τεχνική που χρησιμοποιήθηκε ήταν η υγροχρωματογραφία υπερυψηλής απόδοσης και αντίστροφης φάσης, συζευγμένη με τετραπολικό φασματοόμετρο μαζών με αναλυτή χρόνου πτήσης (UPLC/QToF-MS).

Η μελέτη οργανοθειικών ενώσεων είναι σε αρχικά στάδια και πρόκειται να διεγείρει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας. Οι οργανοθειικές ενώσεις έχουν μελετηθεί στη βιβλιογραφία και έχουν προσδιορισθεί διάφορες πηγές προέλευσης, όμως ως τώρα οι έρευνες που αφορούν αέριες εκπομπές σε λιμάνια και μάλιστα στο λιμάνι του Πειραιά, είναι ελάχιστες. Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία και με γνώμονα την επικυρωμένη μέθοδο του εργαστηρίου, εξετάστηκαν η ταυτότητα και τα επίπεδα συγκεντρώσεων των οργανοθειικών ενώσεων σε ημερήσια και δωδεκάωρη συχνότητα. Στόχος είναι να ελεγχθούν τυχόν αξιοσημείωτες διαφορές στις εκπομπές κάθε κατηγορίας μεταξύ μέρας και νύχτας. Επιπλέον, η περαιτέρω έρευνα σε ό,τι αφορά τις οργανοθειικές ενώσεις από εκπομπές λιμανιού αποσκοπεί στην συσχέτιση με τους συμβατικούς ρύπους και τις περιβαλλοντικές συνθήκες που επικρατούν.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ρύπανση

Η ρύπανση μεταβάλλει στοιχεία του περιβάλλοντος, όπως ο αέρας, το νερό ή το έδαφος με τρόπο που μπορεί να τα καταστήσει επιβλαβή για τον άνθρωπο ή τη φύση. Στους διάφορους τύπους ρύπων περιλαμβάνονται οι χημικές ενώσεις, η σκόνη, ο θόρυβος και η ακτινοβολία. Οι ρύποι αυτοί έχουν πολλές διαφορετικές πηγές. Κάποιες από τις πηγές αυτές είναι εκτεταμένες, όπως οι μεταφορές ή η γεωργία, ενώ άλλες συνδέονται με έναν ορισμένο τόπο, λόγω χάρη μια βιομηχανία ή μια μονάδα παραγωγής ενέργειας. Οι ρύποι που εκλύονται σε ένα σημείο ενδέχεται να αποδειχθούν επιζήμιοι σε τοπικό επίπεδο (Εικόνα 1) ή να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις.



Εικόνα 1 Επιπτώσεις στην ατμόσφαιρα εξαιτίας της ρύπανσης¹

Σε ότι αφορά την Ευρώπη, οι μεταφορές ευθύνονται περίπου για το 45% των εκπομπών οξειδίου του αζώτου (NO_x) και για ένα σημαντικό ποσοστό των συνολικών εκπομπών άλλων αξιοσημείωτων ρύπων. Η οδική κυκλοφορία είναι η πλέον εκτεταμένη πηγή περιβαλλοντικού θορύβου, ενώ τα επιβλαβή επίπεδα θορύβου επηρεάζουν πάνω από 100 εκατομμύρια άτομα στην Ευρώπη. Τα οξείδια του αζώτου παράγονται επίσης από πηγές παραγωγής και διανομής ενέργειας, των οποίων οι κύριοι ρύποι είναι τα οξείδια του θείου (SO_x). Επιπρόσθετα, οι μη βιώσιμες γεωργικές πρακτικές έχουν ως αποτέλεσμα την επιβάρυνση του εδάφους, των υδάτων, της ατμόσφαιρας και των τροφίμων, την υπερεκμετάλλευση των φυσικών πόρων, καθώς και την απώλεια της βιοποικιλότητας ή την υποβάθμιση του οικοσυστήματος. Ο αγροτικός τομέας είναι υπεύθυνος για ποσοστό μεγαλύτερο του 90% των εκπομπών αμμωνίας στην Ευρώπη και για ποσοστό της τάξης του 20% παραγωγής πτητικών οργανικών ενώσεων πλην του μεθανίου, όπως του βενζολίου και της αιθανόλης. Οι οικιακές δραστηριότητες αποτελούν σημαντική πηγή παραγωγής σκόνης. Τα εμπορικά, διοικητικά και οικιστικά κτίρια ευθύνονται για το 53% των εκπομπών λεπτών σωματιδίων $\text{PM}_{2,5}$ (Particulate Matter with aerodynamic diameter less than 2,5 μm), ενώ τα νοικοκυριά ευθύνονται σε σημαντικό βαθμό για την απόρριψη ρύπων στον υδροφόρο ορίζοντα. Έτσι, η παραγωγή σε συνδυασμό με την ελλιπή διαχείριση αποβλήτων επηρεάζουν τα οικοσυστήματα, με αποτέλεσμα την δημιουργία ακόμα περισσότερων κινδύνων, όπως η μόλυνση ή η αύξηση των απορριμμάτων σε έδαφος και θάλασσα.² Η σχέση μεταξύ των οικοσυστημάτων και των ανθρώπινων δραστηριοτήτων περιγράφεται στην Εικόνα 2.



Εικόνα 2 Ρύπανση και οικοσυστήματα²

1.2 Ατμοσφαιρική ρύπανση

Ατμοσφαιρική ρύπανση ονομάζεται η παρουσία στην ατμόσφαιρα ρύπων, δηλαδή κάθε είδους ουσιών, θορύβου ή ακτινοβολίας. Ρύποι θεωρούνται οποιαδήποτε υλικά είναι δυνατόν να εισέλθουν στην ατμόσφαιρα είτε ανθρωπογενώς είτε διαμέσου κάποιας φυσικής διαδικασίας, και να επιφέρουν άμεσα αλλά και έμμεσα αποτελέσματα, όπως η μείωση του οξυγόνου της ατμόσφαιρας ή κάποια άλλη αλλαγή της σύστασης του αέρα. Ένας ατμοσφαιρικός ρύπος δεν είναι απαραίτητα επιβλαβής, με την έννοια ότι προκαλεί άμεσα αρνητικά αποτελέσματα στους ζώντες οργανισμούς. Για παράδειγμα, το φαινόμενο δημιουργίας, από διάφορα μόρια ή μικροσωματίδια, ενός καλύμματος που

συγκρατεί ορισμένα μήκη κύματος της ηλιακής ακτινοβολίας απαραίτητα για τη ζωή στη Γη είναι επίσης μία μορφή ρύπανσης της ατμόσφαιρας.³

Η βιομηχανία τα τελευταία πενήντα χρόνια, είναι υπεύθυνη για την παραγωγή πολλών χημικών ενώσεων που καταλήγουν στο περιβάλλον και βιοσυσσωρεύονται στο ανθρώπινο σώμα με την πάροδο του χρόνου. Αέριες εκπομπές διαχέονται στην ατμόσφαιρα και μεταφέρονται με τις αέριες μάζες σε μεγάλες αποστάσεις μακριά από τις πηγές εκπομπής τους. Το μέσο μέσω του οποίου μεταφέρονται οι αέριοι ρύποι είναι η ατμόσφαιρα και η δυναμική της καθορίζει το χρόνο ζωής τους και την αλληλεπίδρασή τους με το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Πολλές από αυτές τις ανθρωπογενείς ξενοβιοτικές χημικές ενώσεις έχουν μεταφερθεί στη βιόσφαιρα και χαρακτηρίζονται ως τοξικές ή δυνητικά επιβλαβείς. Οι χημικές αυτές ενώσεις στην αέρια ή σωματιδιακή μορφή τους προκαλούν μεταβολές τόσο στο περιβάλλον όσο και στο κλίμα του πλανήτη μας.⁴

Η ατμοσφαιρική ρύπανση μπορεί να προκαλέσει καρδιαγγειακές και αναπνευστικές παθήσεις καθώς και καρκίνο και είναι η κύρια περιβαλλοντική αιτία πρόωρου θανάτου στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Ορισμένοι ρύποι, όπως το αρσενικό, το κάδμιο, το νικέλιο και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, είναι γονιδοτοξικές καρκινογόνες ουσίες για τον άνθρωπο και δεν υπάρχει αναγνωρισμένο κατώτατο όριο κάτω από το οποίο δεν συνιστούν κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία. Η ατμοσφαιρική ρύπανση, όπως και η ρύπανση γενικότερα, επηρεάζει επίσης αρνητικά την ποιότητα του νερού και του εδάφους και βλάπτει τα οικοσυστήματα. Ως εκ τούτου, επηρεάζονται η γεωργία και τα δάση, καθώς και τα υλικά και τα κτίρια. Η ατμοσφαιρική ρύπανση προέρχεται από πολλές πηγές, κυρίως όμως από τη βιομηχανία, τις μεταφορές, την παραγωγή ενέργειας και τη γεωργία, όπως προαναφέρθηκε.⁵

1.3 Αιωρούμενα Σωματίδια

Ο όρος σωματιδιακή μάζα (Particulate Matter, PM) συμπεριλαμβάνει όλα τα λεπτιώς διαμερισμένα στερεά σωματίδια ή υγρά σταγονίδια ανεξαρτήτως χημικής σύστασης και προέλευσης. Τα σωματίδια αυτά αιωρούνται στον ατμοσφαιρικό αέρα ή σε κάποιον

άλλον φορέα, ενώ το αέριο μέσο σε συνδυασμό με τα αιωρούμενα σε αυτό σωματίδια συνιστά το αερόλυμα. Δηλαδή, το αερόλυμα συμπεριλαμβάνει τόσο τα σωματίδια, όσο το αέριο στο οποίο αυτά αιωρούνται.⁶

Τα αιωρούμενα σωματίδια διακρίνονται ανάλογα με το μέγεθος τους στις εξής κατηγορίες:

- Αιωρούμενα σωματίδια με συγκέντρωση μάζας σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου που είναι μικρότερη από 10 μm (Particulate Matter with aerodynamic diameter less than 10 μm, PM₁₀).
- Αιωρούμενα σωματίδια με συγκέντρωση μάζας σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου που είναι μικρότερη από 2,5 μm (Particulate Matter with aerodynamic diameter less than 2,5 μm, PM_{2,5}).
- Αιωρούμενα σωματίδια με συγκέντρωση μάζας σωματιδίων αεροδυναμικής διαμέτρου που είναι μικρότερη από 1 μm (Particulate Matter with aerodynamic diameter less than 1 μm, PM₁)⁷

Οι πηγές προέλευσης αυτών των σωματιδίων είναι είτε βιογενείς είτε ανθρωπογενείς. Οι φυσικές πηγές αποτελούνται κυρίως από τους ωκεανούς και τα ηφαίστεια ή κατά περιόδους από μεγάλες εκτάσεις χώματος, άμμου ή πετρωμάτων. Επίσης, σημαντικό ρόλο ενδεχομένως διαδραματίζουν και άλλες διαδικασίες του οικοσυστήματος, όπως φωτοχημικές.⁶ Σε ό,τι αφορά τις ανθρωπογενείς πηγές, χαρακτηρίζονται από σωματίδια που παράγονται μέσα από μηχανικές διεργασίες και μερικές φορές από σωματίδια που συσσωρεύονται λόγω εκπομπών. Κάποιοι από τις πηγές αυτών των εκπομπών είναι οι βιομηχανίες, οι μεταφορές ή τα σημεία παραγωγής ενέργειας.⁷

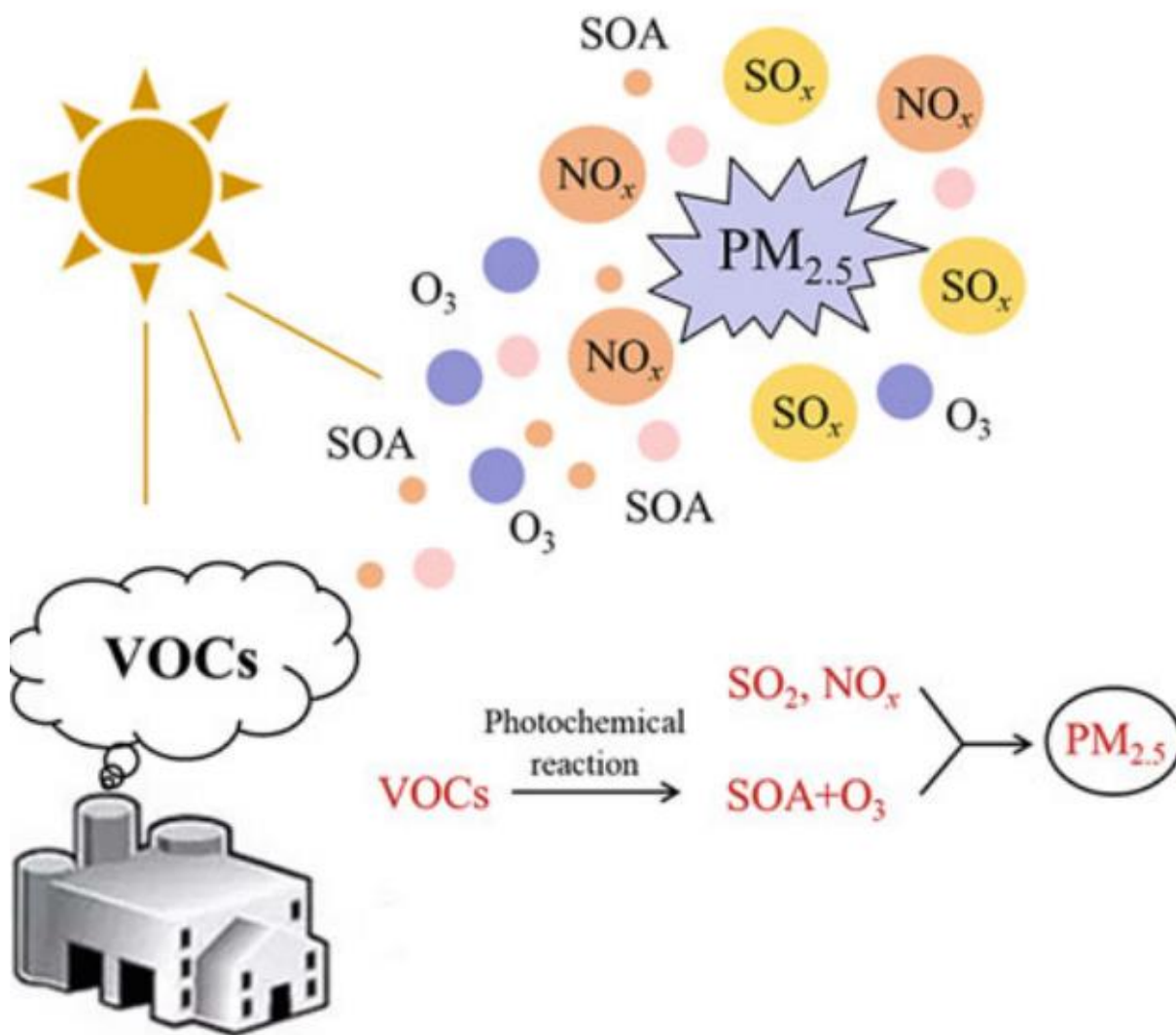
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΟΡΓΑΝΙΚΟ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΟ ΑΕΡΟΛΥΜΑ

2.1 Ονοματολογία και σχηματισμός

Είναι ευρέως γνωστό ότι στην ατμόσφαιρα υπάρχουν αιωρούμενα σωματίδια. Τα οργανικά αερολύματα (organic aerosols, OA) είναι σημαντικά συστατικά των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας. Είναι εφικτό να επιδράσουν αρνητικά στην ποιότητα του αέρα, στην μεταβολή του κλίματος, ακόμα και στην υγεία του ανθρώπου.⁸ Η μάζα των αιωρούμενων σωματιδίων επηρεάζεται σε καίριο βαθμό από τα οργανικά αερολύματα, ενώ η χημική σύστασή τους αλλάζει δραματικά κατά τη ρύπανση.⁹ Έτσι λοιπόν, τα ατμοσφαιρικά αερολύματα διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στο παγκόσμιο κλίμα, λόγω των επιπτώσεών τους στην ακτινοβολία ως πυρήνες συμπύκνωσης νέφους (Cloud Condensation Nuclei, CNN). Αξίζει να σημειωθεί, ότι τα ατμοσφαιρικά αερολύματα είναι καθοριστικοί παράγοντες μεταβολής των ποσοστών ακτινοβολίας στην αρκτική. Από την πρώτη κιάλας καταγραφή του φαινομένου το 1956 και έκτοτε, τα οργανικά αερολύματα στην περιοχή αυξάνονται, ενώ οι ανησυχίες για τις επιπτώσεις των ανθρώπινων δραστηριοτήτων που οδηγούν στην «πολική» αύξηση των θειικών κυρίως αερολυμάτων πληθαίνουν¹⁰. Η έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων του οργανικού αερολύματος, μπορεί να προκαλέσει αναπνευστική ή καρδιαγγειακή νόσο, που συμβάλλει στα ποσοστά νοσηρότητας και θνησιμότητας. Τα OA αποτελούν συνήθως το μεγαλύτερο ποσοστό των σωματιδίων της ατμόσφαιρας και η πολυπλοκότητα της χημικής δομής τους καθιστά δύσκολο τον ακριβή προσδιορισμό τους.¹⁰ Τα οργανικά αερολύματα διαχωρίζονται σε πρωταρχικά οργανικά αερολύματα (Primary Organic Aerosol, POA), τα οποία εκπέμπονται άμεσα στην ατμόσφαιρα. Τα τελευταία, αντιδρούν με άλλους ρύπους και μέσω χημικών αντιδράσεων οδηγούν στο σχηματισμό των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (Secondary Organic Aerosol, SOA). Τα δευτερογενή οργανικά αερολύματα αποτελούν κύριο συστατικό των οργανικών αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα της Γης και σχηματίζονται μέσω της νίτρωσης, της θείωσης και της οξειδωσης πτητικών οργανικών ενώσεων, ενώ σημαντικό ρόλο διαδραματίζουν οι υδατικές αντιδράσεις που συμβαίνουν κατά τον σχηματισμό τους.⁸

2.2 Πτητικές Οργανικές Ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOCs)

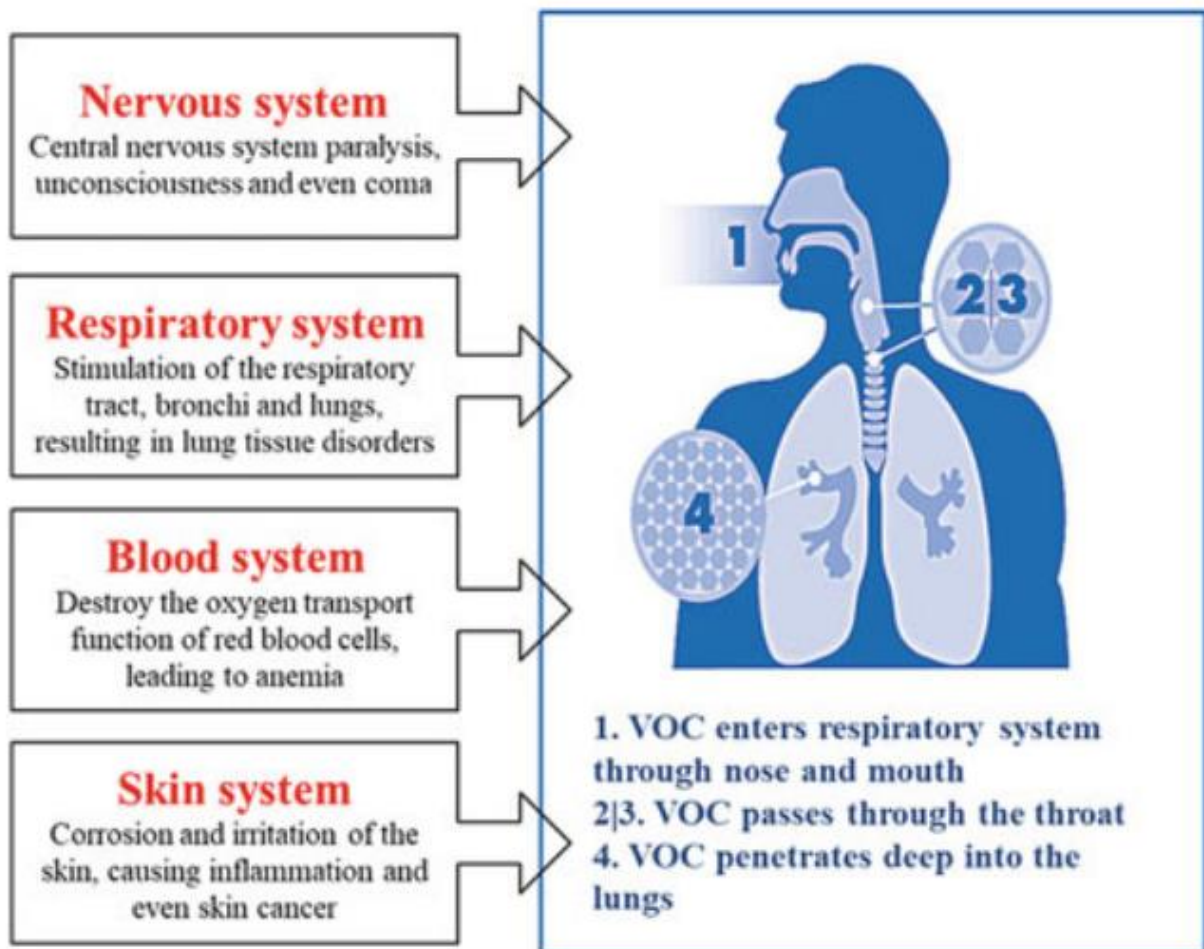
Οι πτητικές οργανικές ενώσεις είναι οργανικές χημικές ουσίες με χαμηλό σημείο ζέσεως και υψηλή πίεση ατμών σε θερμοκρασία δωματίου (25 βαθμοί Κελσίου). Οι ενώσεις αυτές είναι πολυάριθμες και βρίσκονται παντού στην ατμόσφαιρα, γεγονός που καθιστά πολύ περίπλοκο τον ορισμό τους. Για αυτό, ο πιο ευρέως αποδεκτός ορισμός των VOCs κατηγοριοποιεί τις ουσίες αυτές ως χημικές ενώσεις με σημείο βρασμού 50 έως 260 βαθμούς Κελσίου και πίεση ατμών μεγαλύτερη από 102kPa στην ίδια θερμοκρασία.¹ Οι πτητικές οργανικές ενώσεις διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο ως πρόδρομες ουσίες δευτερογενούς οργανικού αερολύματος. Συμμετέχουν στον σχηματισμό όζοντος καθώς και στην δημιουργία αιθαλομίχλης ή άλλων ατμοσφαιρικών φαινομένων ρύπανσης, όπως φαίνεται στην Εικόνα 3. Στο αστικό περιβάλλον, οι πτητικές οργανικές ενώσεις προέρχονται κυρίως από την καύση ορυκτών καυσίμων, τη χρήση διαλυτών, τις εκπομπές οχημάτων και τις διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι οικονομικά ανεπτυγμένες χώρες παρουσιάζουν αυξητική τάση στη συγκέντρωση των VOCs. Το περιεχόμενο, η σύνθεση οι πηγές και οι συγκεντρώσεις των VOCs παρουσιάζουν διακυμάνσεις που σχετίζονται με τις μετεωρολογικές συνθήκες, την γεωγραφική θέση και τις βιομηχανικές-ενεργειακές δραστηριότητες. Ως εκ τούτου, η διεξαγωγή μελετών και η παρατήρηση της τάσης αυτών των ενώσεων αποτελεί παράγοντα υψίστης σημασίας για ενδεχόμενη μείωσή τους.¹¹



Εικόνα 3 Σκίτσο χημικών διεργασιών των VOCs στην ατμόσφαιρα¹

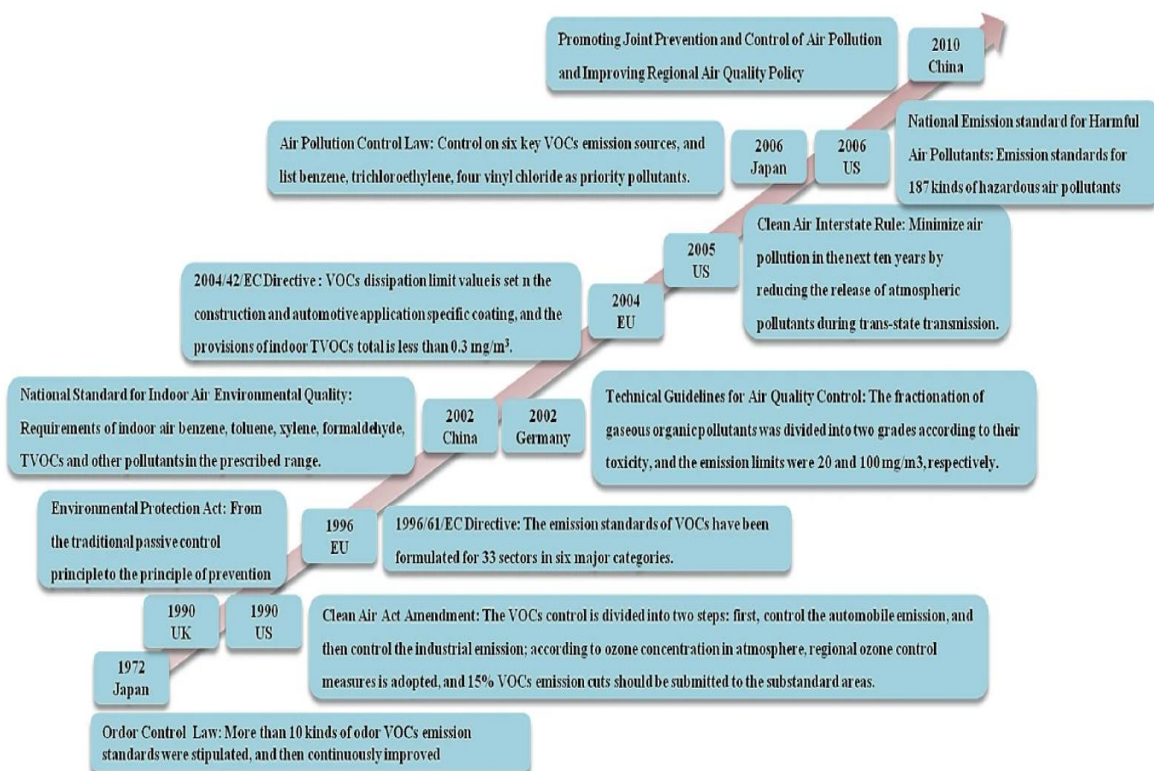
Η τοξικότητα των VOCs επηρεάζει την ανθρώπινη υγεία και κυρίως το δέρμα, το αναπνευστικό σύστημα, το νευρικό σύστημα και το κυκλοφορικό (Εικόνα 4). Η έκθεση σε υψηλά επίπεδα ορισμένων VOCs, σε σύντομο χρονικό διάστημα, μπορεί να προκαλέσει πονοκέφαλο, υπνηλία, ναυτία, βήχα, ζάλη και ερεθισμό στα μάτια. Παράλληλα, η μακροχρόνια και διαρκής έκθεση σε κάποιες χημικές πτητικές οργανικές ουσίες, μπορεί να προκαλέσει καρκίνο ή διαταραχές στο νευρικό σύστημα των ανθρώπων. Είναι αναγκαίο να τονιστεί ότι η εισπνοή αρωματικών VOCs, συμπεριλαμβανομένου του διμεθυλοσουλφιδίου, του στυρενίου, της τριμεθυλαμίνης, του ακρυλικού αιθυλεστέρα και άλλων αποτελεί άμεσο κίνδυνο για την υγεία. Αυτό συμβαίνει, όχι μόνο λόγω της δυσάρεστης οσμής κατά την όσφρηση, αλλά και λόγω της δυνατότητάς τους να προκαλέσουν έμμεσα επιπτώσεις ή υπερευαισθησία στην

υγεία των ανθρώπων, τουλάχιστον εκείνων που βρίσκονται εκτεθειμένοι για μεγάλο χρονικό διάστημα σε αυτές τις ουσίες. ¹



Εικόνα 4 Η τοξικότητα των VOCs σε σχέση με την ανθρώπινη υγεία¹

Έτσι, έχει ξεκινήσει ήδη από τον περασμένο αιώνα έλεγχος για την εκπομπή VOCs. Ο έλεγχος ξεκίνησε από τις ανεπτυγμένες χώρες της Ευρώπης και της Αμερικής, ενώ με την πάροδο του χρόνου, τα πρότυπα γίνονται όλο και πιο αυστηρά. Στην Ευρωπαϊκή Ένωση, για παράδειγμα, ο έλεγχος γίνεται με την μορφή οδηγιών και νόμων, μερικοί από τους οποίους φαίνονται στην Εικόνα 5).¹

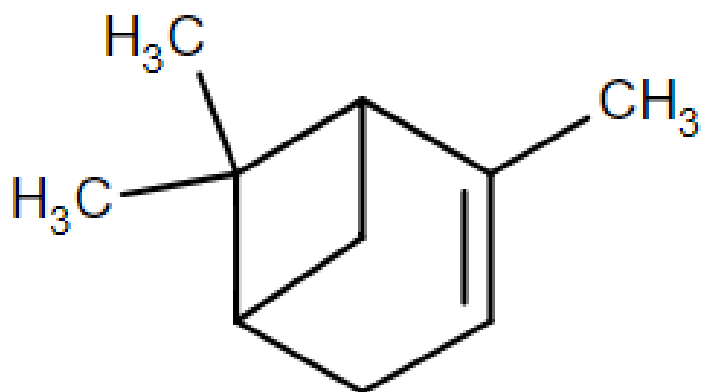


Εικόνα 5 Νόμοι και κανονισμοί για έλεγχο VOCs σε κάποιες περιοχές-χώρες¹

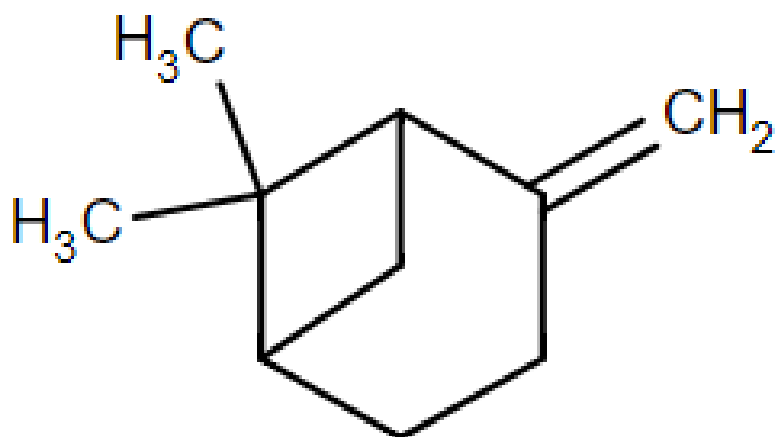
2.3 Κατηγοριοποίηση των πτητικών οργανικών Ενώσεων (VOCs)

Είναι αντιληπτό ότι η παρουσία VOCs παίζει σημαντικό ρόλο στην παραγωγή οξυγονωμένων ενώσεων ως αποτέλεσμα της φωτοχημικής οξειδωσής τους. Δηλαδή, οι πτητικές οργανικές ενώσεις αποτελούν πρόδρομες ουσίες των SOA. Ως συνέπεια, οι VOCs επηρεάζουν σημαντικά τις περιοχές στις οποίες κυριαρχεί το φως του ηλίου, όπως είναι οι χώρες της Μεσογείου. Ειδικότερα, στις ημιαστικές περιοχές των χωρών αυτών, υπάρχουν εκπομπές VOCs τόσο από βιογενείς (Biogenic Volatile Organic Compounds, BVOCs), όσο από ανθρωπογενείς πηγές (Anthropogenic Volatile Organic Compounds, AVOCs). Οι πρώτες, προέρχονται από χερσαία φυτά, δάση ή λιβάδια. Ωστόσο οι εκπομπές από λιβάδια ή κάποια φυτά είναι σαφώς μικρότερες σε σχέση με την ποσότητα των BVOCs που προέρχονται από δάση. Απεναντίας, AVOCs προέρχονται από τις καθημερινές βιομηχανικές-ενεργειακές και άλλες δραστηριότητες των ανθρώπων.

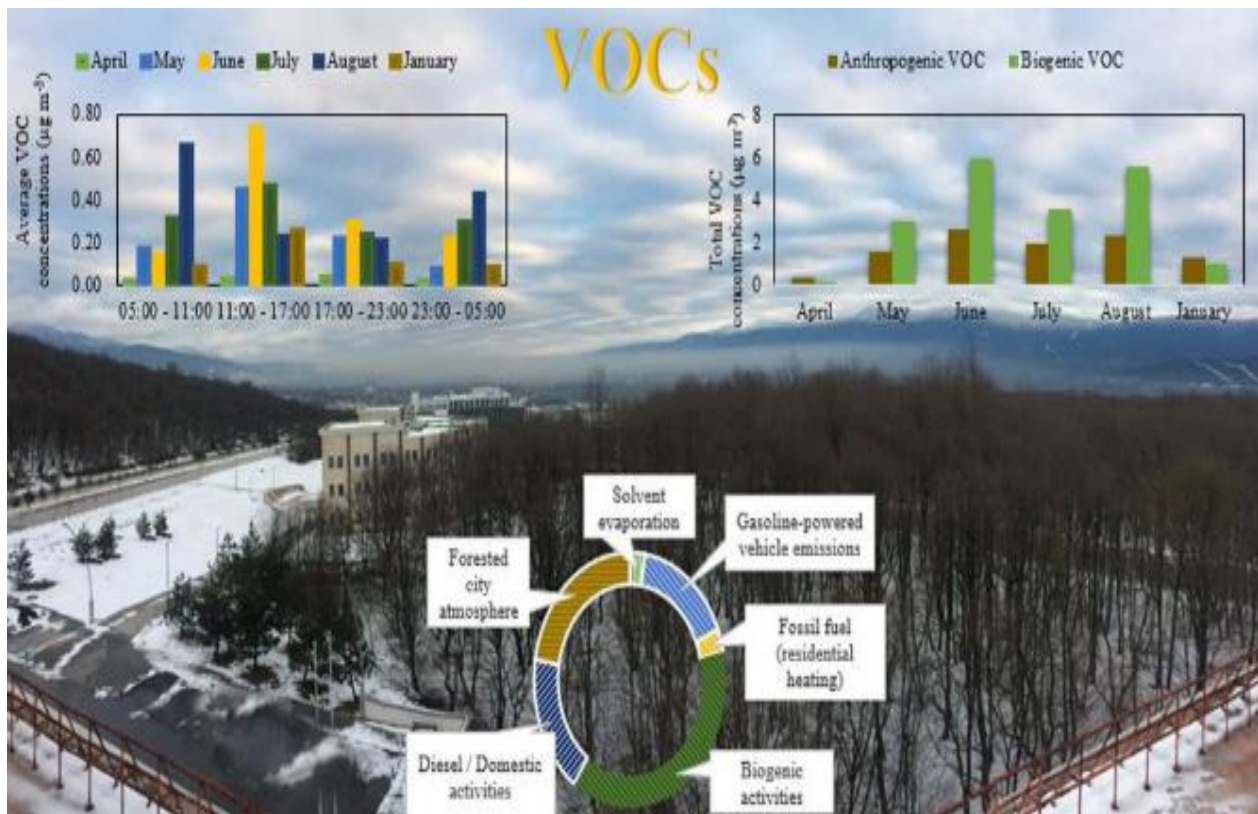
Υποστηρίζεται ότι, σε παγκόσμια κλίμακα, οι εκπομπές των BVOCs είναι περισσότερες από εκείνες των AVOCs. Έτσι, αξίζει να λάβουμε υπόψιν έρευνες που πραγματοποιούνται τα βιογενή και ανθρωπογενή πτητικά οργανικά αερολύματα ταυτόχρονα. Για παράδειγμα, για τη μελέτη των καθημερινών προτύπων και των πιθανών πηγών πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), πραγματοποιήθηκε ενεργή δειγματοληψία 6 ωρών τον Απρίλιο, τον Μάιο, τον Ιούνιο, τον Ιούλιο και τον Αύγουστο του 2017 και τον Ιανουάριο του 2018 σε μια ημιαστική τοποθεσία Bolu της Τουρκίας. Εξετάστηκαν συνολικά 69 χημικές ενώσεις από τις οποίες ανιχνεύθηκαν οι 54. Κύριες χημικές ενώσεις των BVOCs αποτελούσαν το ισοπρένιο, το α-πινένιο (Εικόνα 6), το β-πινένιο (Εικόνα 7), τα μονοτερπένια, η εξανάλη και κάποια οξυγονούχα VOCs. Παράλληλα, η δεκανάλη, η βενζαλδεύδη, το βενζόλιο, η φαινόλη και το τολουόλιο ανιχνεύθηκαν ως κύριες πηγές AVOCs. Σε ότι αφορά τα αποτελέσματα (Εικόνα 8) ,παρατηρήθηκαν μειωμένες συγκεντρώσεις των περισσότερων πτητικών οργανικών ενώσεων τον Ιανουάριο και τον Απρίλιο, όταν η ένταση του φωτός και η θερμοκρασία ήταν σχετικά χαμηλές. Τα ατμοσφαιρικά επίπεδα των συνολικών βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων υπερέβησαν αυτά των ανθρωπογενών πτητικών οργανικών ενώσεων σε όλους τους μήνες εκτός από τον Ιανουάριο και τον Απρίλιο. Η εξάρτηση των εκπομπών βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων από την ένταση του φωτός και τη θερμοκρασία, δηλαδή παράγοντες που συμβάλλουν στην αύξηση της χλωρίδας, της πτητικότητας των ρύπων και της απόδοσης των φωτοχημικών αντιδράσεων, γίνεται περισσότερο εμφανής κατά τις καλοκαιρινές και ημερήσιες περιόδους. Επιπρόσθετα, οι συγκεντρώσεις των ανθρωπογενών πτητικών οργανικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της ημέρας ήταν υψηλότερες σε σχέση με τις νυχτερινές ώρες, πιθανώς λόγω της έντονης κυκλοφορίας των οχημάτων ή γενικότερα την μεγαλύτερη κατανάλωση καυσίμων σε συνδυασμό με τις υψηλότερες θερμοκρασίες ή την ύπαρξη φωτός.¹²



Εικόνα 6 χημική δομή α-πινένιο¹³



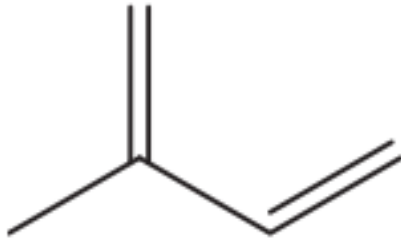
Εικόνα 7 χημική δομή β-πινένιο¹³



Εικόνα 8 Συσχέτιση ποσοτήτων AVOCs-BVOCs¹²

2.4 Ισοπρένιο-Τερπένια

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, τα φύλλα των δέντρων παράγουν την μεγαλύτερη ποσότητα BVOCs. Η κυρίαρχη ένωση είναι το ισοπρένιο (Εικόνα 9), ενώ παρατηρούνται σημαντικές ποσότητες τερπενίων.¹² Το ισοπρένιο είναι ένα βασικό στοιχείο της ατμόσφαιρας που εκπέμπεται από τη βλάστηση. Είναι εξαιρετικά αντιδραστικό και μπορεί να επηρεάσει την ατμοσφαιρική σύνθεση και το κλίμα επηρεάζοντας τα αέρια του θερμοκηπίου, το όζον, το μεθάνιο και τον σχηματισμό δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων. Ισοπρένιο μπορεί να παραχθεί επίσης από το φυτοπλαγκτόν της θάλασσας, σε συνδυασμό με ηλιακές και θερμοκρασιακές αλληλεπιδράσεις. Μόλις το ισοπρένιο διαλυθεί στο επιφανειακό στρώμα του ωκεανού, είναι εφικτό να περάσει στην ατμόσφαιρα ή να παραμείνει στο βυθό της θάλασσας. Στην ατμόσφαιρα το ισοπρένιο αντιδρά συνήθως με τη ρίζα του υδροξυλίου ($\bullet\text{OH}$), το όζον (O_3) ή ακόμα και με την νιτρική ρίζα ($\bullet\text{NO}_3$). Η τελευταία αντίδραση οδηγεί συνήθως σε λιγότερο πτητικά προϊόντα τα οποία μπορούν να οξειδωθούν περαιτέρω.¹³



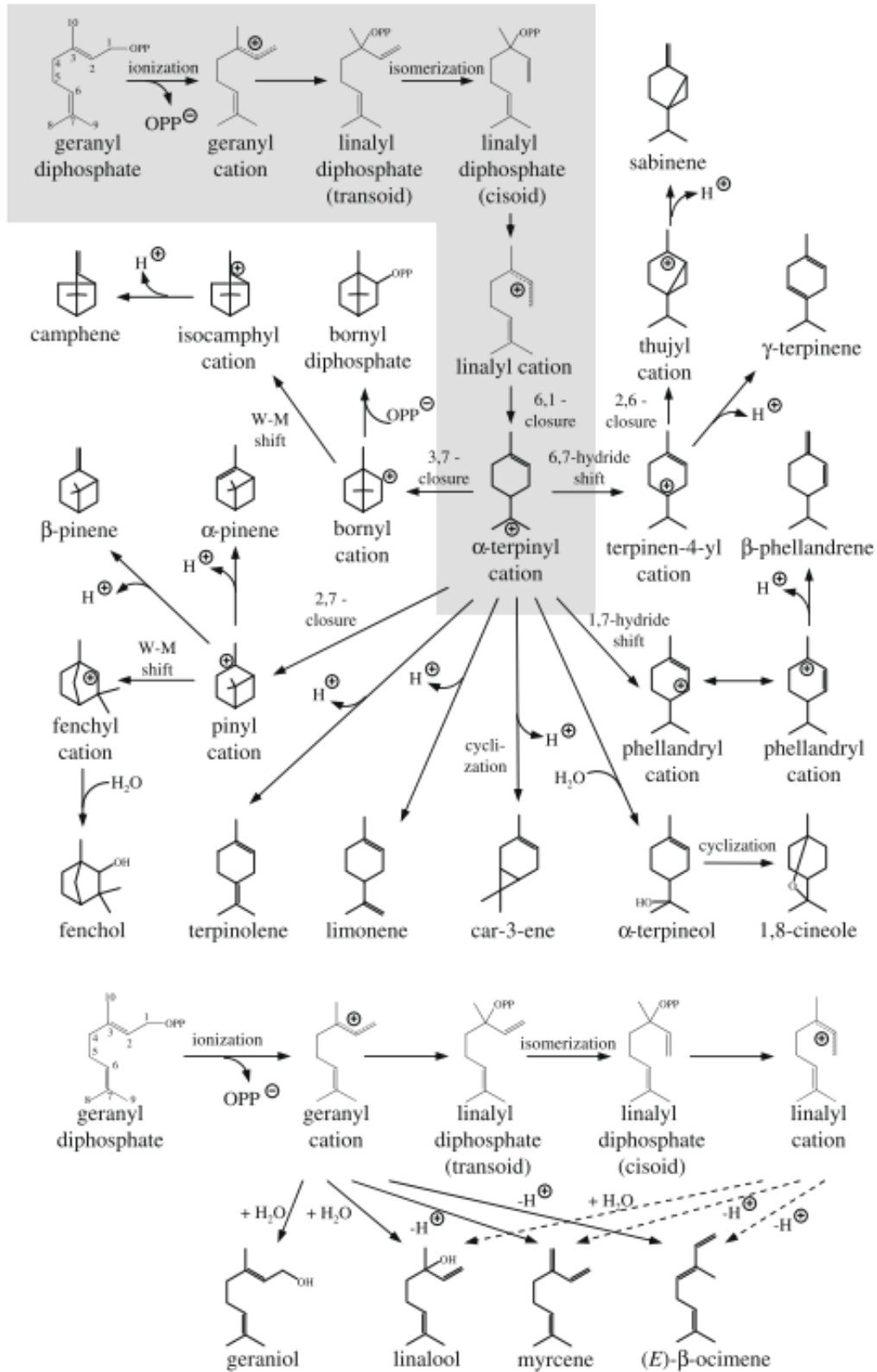
Εικόνα 9 Χημική δομή ισοπρένιο¹⁴

Τα τερπενοειδή αντιπροσωπεύουν μια σημαντική κατηγορία BVOCs. Εργαστηριακές μελέτες και μετρήσεις πεδίου των τερπενοειδών, όπως τα ημιτερπένια, τα μονοτερπένια και τα σεσκιτερπένια, έχουν οδηγήσει στην κατανόηση της χημικής δράσης των BVOCs στην ατμόσφαιρα σε σημαντικό βαθμό.¹⁴ Τα τερπένια δεν είναι μόνο η μεγαλύτερη ομάδα βιογενών πτητικών ενώσεων φυτικής προέλευσης, αφού αποτελούνται από τουλάχιστον 30000 χημικές ενώσεις, αλλά περιέχουν επίσης μια μεγάλη ποικιλία χημικών τύπων. Είναι γνωστά εκατοντάδες διαφορετικά μονοτερπένια (C₁₀) σεσκιτερπένια (C₁₅), διτερπένια (C₂₀), τριτερπένια (C₃₀) και πολλές άλλες τερπενοειδείς χημικές ενώσεις.¹⁵

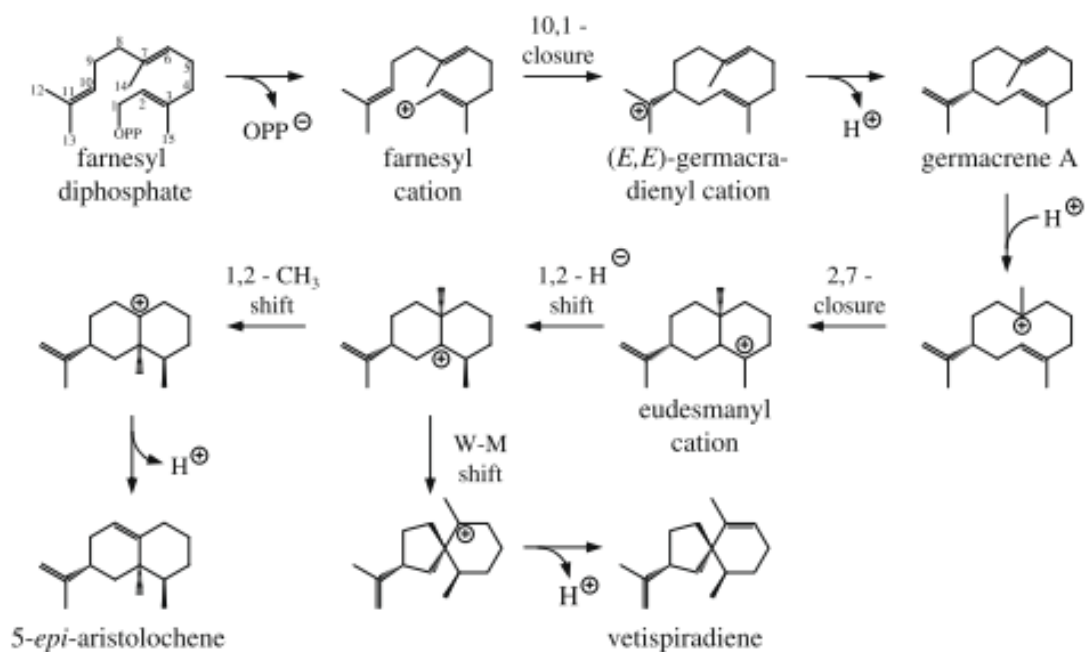
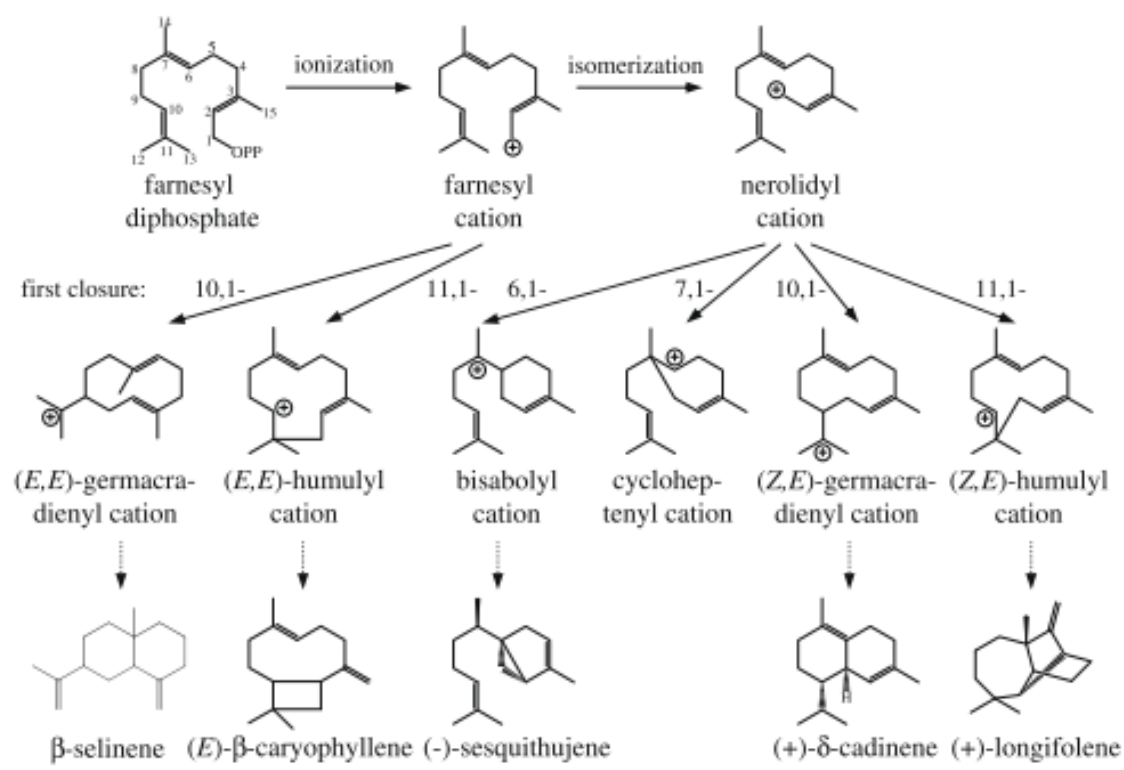
Ο πλούτος των σκελετών άνθρακα τερπενίου μπορεί να αποδοθεί σε μια κατηγορία ενζύμων γνωστή ως συνθάσες τερπενίου. Ουσιαστικά αυτά τα ένζυμα λειτουργούν ως καταλύτες με αποτέλεσμα να δημιουργούνται πολλές τερπενοειδείς αλειφατικές και κυκλικές χημικές ενώσεις. Οι κύριες αιτίες της ποικιλομορφίας των τερπενίων είναι ο μεγάλος αριθμός διαφορετικών συνθασών τερπενίου και το γεγονός ότι ορισμένες συνθάσες τερπενίου παράγουν πολλαπλά προϊόντα. Πιο πρόσφατα, η απομόνωση γονιδίων των ενζύμων αυτών, έδωσε πιο σαφή αποτελέσματα τόσο για την καλύτερη κατανόηση του τρόπου λειτουργίας τους, όσο για την αποσαφήνιση του εύρους της καταλυτικής τους ικανότητας.¹⁵

Η σκελετική ποικιλομορφία των τερπενίων δεν προκύπτει μόνο από τον αριθμό των τερπενιοσυνθασών, αλλά και από την ικανότητα αυτών των καταλυτών να σχηματίζουν πολλαπλά προϊόντα από ένα μόνο υπόστρωμα. Εκτός από το κύριο προϊόν τους, σχεδόν οι μισές από όλες τις χαρακτηριζόμενες συνθάσες μονοτερπενίου και σεσκιτερπενίου σχηματίζουν επίσης σημαντικές ποσότητες πρόσθετων προϊόντων (που ορίζονται ως τουλάχιστον 10% του συνόλου). Αυτή η ιδιότητα αναγνωρίστηκε για πρώτη φορά κατά τη διάρκεια της διερεύνησης των τερπενικών συνθασών σε φυτικά εκχυλίσματα, όταν διαπιστώθηκε ότι μεμονωμένες δραστηριότητες εξακολούθησαν να παράγουν πολλαπλά προϊόντα στις ίδιες σταθερές αναλογίες κατά τη διάρκεια διαδοχικών σταδίων καθαρισμού.¹⁵

Σύμφωνα με τις παρακάτω εικόνες (Εικόνα 10, Εικόνα 11), είναι πλέον κοινώς αποδεκτή η ύπαρξη κοινού μηχανισμού ιοντικής αντίδρασης για όλες τις συνθάσες μονοτερπενίου που εκκινείται από τον ιοντισμό του μετάλλου του υποστρώματος. Το θετικά φορτισμένο ενδιάμεσο προϊόν που προκύπτει υφίσταται μια σειρά από κυκλοποιήσεις, μετατοπίσεις ή άλλες αναδιατάξεις, έως ότου η αντίδραση τερματιστεί με απώλεια πρωτονίου ή πυρηνόφιλη προσβολή. Γενικότερα, οι μηχανισμοί μονοτερπενικών και σεσκιτερπενικών αντιδράσεων αντίστοιχα, επισυνάπτονται στις παρακάτω εικόνες 10 και 11.¹⁵



Εικόνα 10 Μηχανισμοί μονοτερπενικών αντιδράσεων¹⁵



Εικόνα 11 Μηχανισμοί σесκιτερπενικών αντιδράσεων¹⁵

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΕΚΠΟΜΠΕΣ ΡΥΠΩΝ ΛΙΜΑΝΙΟΥ

3.1 Σημασία των λιμανιών και κίνδυνοι

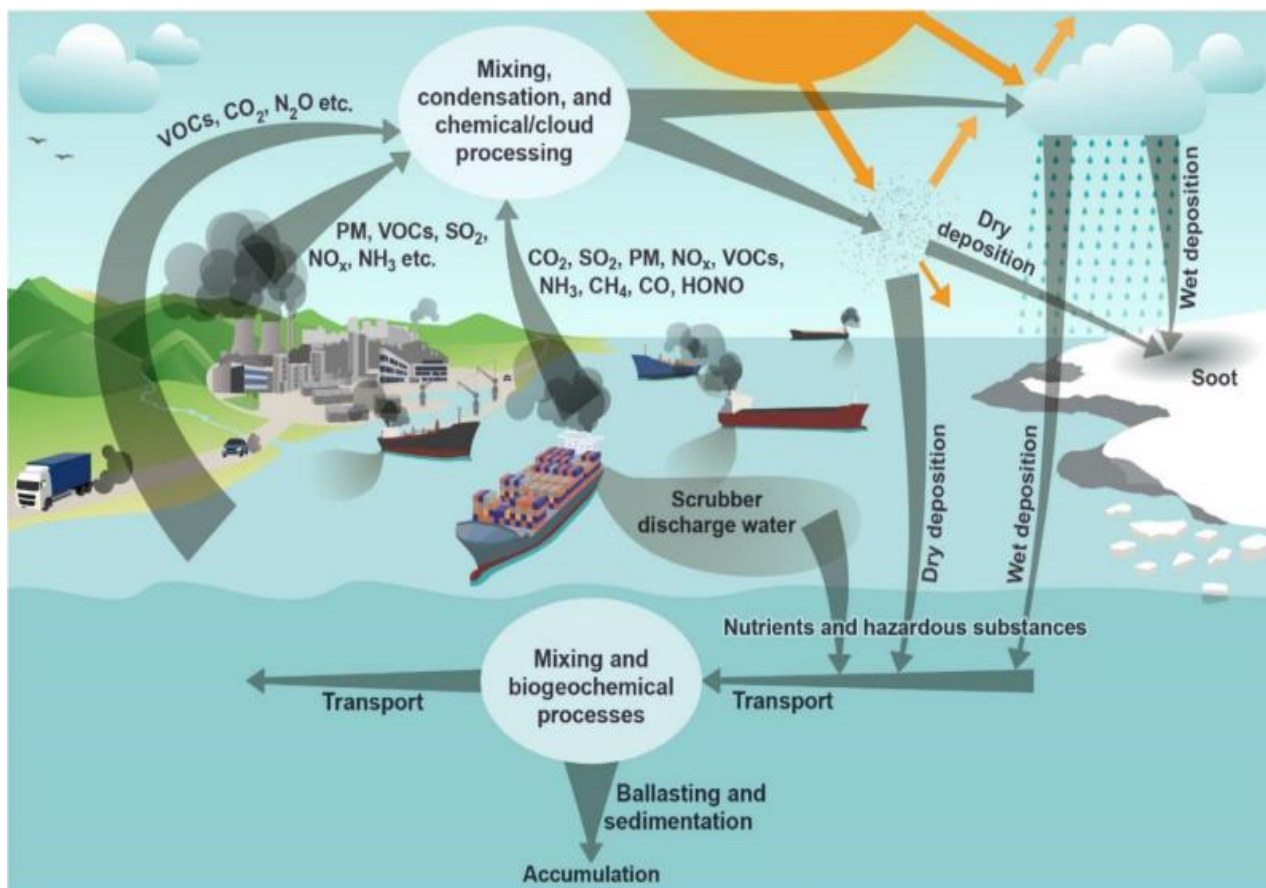
Η ναυτιλιακή βιομηχανία (συμπεριλαμβανομένων των αλιευτικών σκαφών) είναι ένας σημαντικός παράγοντας στην παγκόσμια οικονομία. Επί του παρόντος, περίπου το 90% του συνόλου του διεθνούς εμπορίου πραγματοποιείται με τη ναυτιλία. Έχει προβλεφθεί ότι το θαλάσσιο εμπόριο θα τριπλασιαστεί από το 2019 έως το 2050. Πέραν τούτων, τα πλοία αποτελούν μέσο μεταφοράς και οι θαλάσσιοι δρόμοι χρησιμοποιούνται από εκατομμύρια ανθρώπους, σε ετήσια βάση, λόγω τουρισμού ή επαγγελματικών υποχρεώσεων σε εσωτερικό και εξωτερικό. Ωστόσο, τα οφέλη της ναυτιλιακής βιομηχανίας συνεπάγονται περιβαλλοντικό κόστος. Τι σημαίνει όμως περιβαλλοντικό κόστος; Ο όρος αυτός είναι συνυφασμένος με τις εκπομπές ρύπων ή εναπόθεση λυμάτων στον αέρα και στο νερό.¹⁶ Τροχοπέδη στην εκτεταμένη ρύπανση αποτελεί το γεγονός, ότι η υπάρχουσα νομοθεσία απαιτεί ένα επιστημονικά ισχυρό και αυστηρό πρόγραμμα παρακολούθησης για τη διασφάλιση της συμμόρφωσης και την απόδειξη της απόδοσης σε ένα μεμονωμένο σκάφος.¹⁷

3.2 Εκπεμπόμενοι ρύποι

Από τις καμινάδες των πλοίων εκπέμπονται ρύποι που συμπεριλαμβάνουν αέρια του θερμοκηπίου (Green-House Gases, GHGs), όπως είναι το διοξείδιο του άνθρακα και αέριους ρύπους συμπεριλαμβανομένων των PM_{2,5}, οξειδία του θείου, οξειδία το αζώτου και γενικότερα πτητικές οργανικές ενώσεις (Εικόνα 12).¹⁶ Οι πρωταρχικά εκπεμπόμενοι ρύποι αποτελούνται κυρίως από θειικά άλατα, αιθάλη και άλλες οργανικές ουσίες. Σε αντίθεση με τις εκπομπές SO_x, οι εκπομπές NO_x είναι συνήθως ανεξάρτητες από τον τύπο του καυσίμου. Δηλαδή, τα NO_x είναι ρύποι οι οποίοι βασίζονται στην καύση που εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως ο τύπος του πλοίου, το μέγεθος, το στάδιο ενεργειακής απόδοσης, οι συνθήκες λειτουργίας του πλοίου και η θερμοκρασία καύσης, ενώ οι εκπομπές SO_x επηρεάζονται κυρίως από την περιεκτικότητα του καυσίμου σε

θείο. Γενικά, υπάρχει αυξημένη αβεβαιότητα σχετικά με τις εκπομπές των οξειδίων του θείου και του αζώτου, εξαιτίας της τήρησης ή μη των όποιων κανονισμών υπάρχουν και της διαχείρισης ή μη των εκπομπών των πλοίων μέσω φίλτρων. Επιπλέον, η ποιότητα των δεδομένων δραστηριότητας των πλοίων και η μέθοδος επεξεργασίας τους εισάγουν επίσης πρόσθετη αβεβαιότητα σχετικά με τις ακριβείς εκπομπές ρύπων.¹⁶

Το διοξείδιο του θείου (SO_2) παράγεται από την καύση υλικών που περιέχουν θείο, όπως τα ορυκτά καύσιμα και αποτελεί σημαντικό ατμοσφαιρικό ρύπο, ενώ συχνά ένα μέρος αυτού του ρύπου μετατρέπεται σε SO_3 . Το SO_2 συνδέεται με πολλές δυσμενείς επιπτώσεις στο αναπνευστικό σύστημα και αποτελεί ιδιαίτερα υψηλό κίνδυνο για τα παιδιά, τους ηλικιωμένους και τους ασθματικούς. Αυτή η ρύπανση δεν περιορίζεται μόνο σε αστικές και βιομηχανικές περιοχές. Σε παγκόσμιο επίπεδο, οι εκπομπές SO_2 από τα πλοία είναι περίπου τριπλάσιες από εκείνες που προέρχονται από την οδική κυκλοφορία και τις αερομεταφορές (αεροπλάνα, ελικόπτερα και άλλα εναέρια μέσα) μαζί. Αυτό οφείλεται στην καύση παραδοσιακά χαμηλής ποιότητας καυσίμων, τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα θείου, σε κινητήρες πλοίων. Οι επιπτώσεις της ρύπανσης με SO_2 είναι ιδιαίτερα έντονες εντός των ναυτιλιακών λωρίδων και κοντά στην ακτή. Το SO_2 είναι επίσης πρόδρομη χημική ένωση των σωματιδίων της ατμόσφαιρας (αερολύματα). Εκτιμάται ότι τα αερολύματα που προκύπτουν από τις εκπομπές των πλοίων συμβάλλουν σε δεκάδες χιλιάδες πρόωρους θανάτους κοντά στις ακτές. Καθώς ο παγκόσμιος πληθυσμός επεκτείνεται και το εμπόριο που βασίζεται στη ναυτιλία αυξάνεται χωρίς κανονισμούς, ο αντίκτυπος της ρύπανσης με SO_2 αναμένεται να επιδεινωθεί περαιτέρω. Αξίζει να σημειωθεί, ότι ενώ έχουν με αποτέλεσμα εφαρμοσθεί ανά καιρούς νομοθετικές ρυθμίσεις για τον περιορισμό των εκπομπών θείου στην ξηρά (λόγου χάρι σε σταθμούς ηλεκτρικής παραγωγής ή στις χερσαίες μεταφορές) ιδιαίτερα σε Ευρώπη και Βόρεια Αμερική, οι εκπομπές καυσαερίων από τα πλοία έχουν εξαιρεθεί από τέτοιου είδους ρυθμίσεις.¹⁷



Εικόνα 12 Εκπομπές, χημικές διεργασίες και επιπτώσεις των ρύπων των πλοίων¹⁶

3.3 Χαρακτηρισμός και κατανομή ρύπων

Όλοι οι ατμοσφαιρικοί ρύποι από τις καμινάδες των πλοίων αλληλοεπιδρούν με AVOCs και BVOCs και προκαλούν αλλαγές στη σύνθεση της ατμόσφαιρας, σχηματίζοντας SOA αποτελούμενα από οργανοθειικά και οργανονιτρικά αερολύματα. Τα σωματίδια που τελικώς σχηματίζονται αντανακλούν το φως του ηλίου και μεταβάλλουν την σύσταση των νεφών όχι μόνο κοντά στους θαλάσσιους δρόμους, αλλά και πολύ μακριά από αυτούς. Επιπλέον, οι εκπομπές που προαναφέρθηκαν είναι εφικτό να έρθουν σε επαφή με το νερό του ωκεανού και να διεγείρουν την ανάπτυξη του φυτοπλαγκτόν της θάλασσας ξεκινώντας πιο πολλές βιοχημικές διεργασίες με αβέβαια αποτελέσματα για τα θαλάσσια οικοσυστήματα.¹⁶

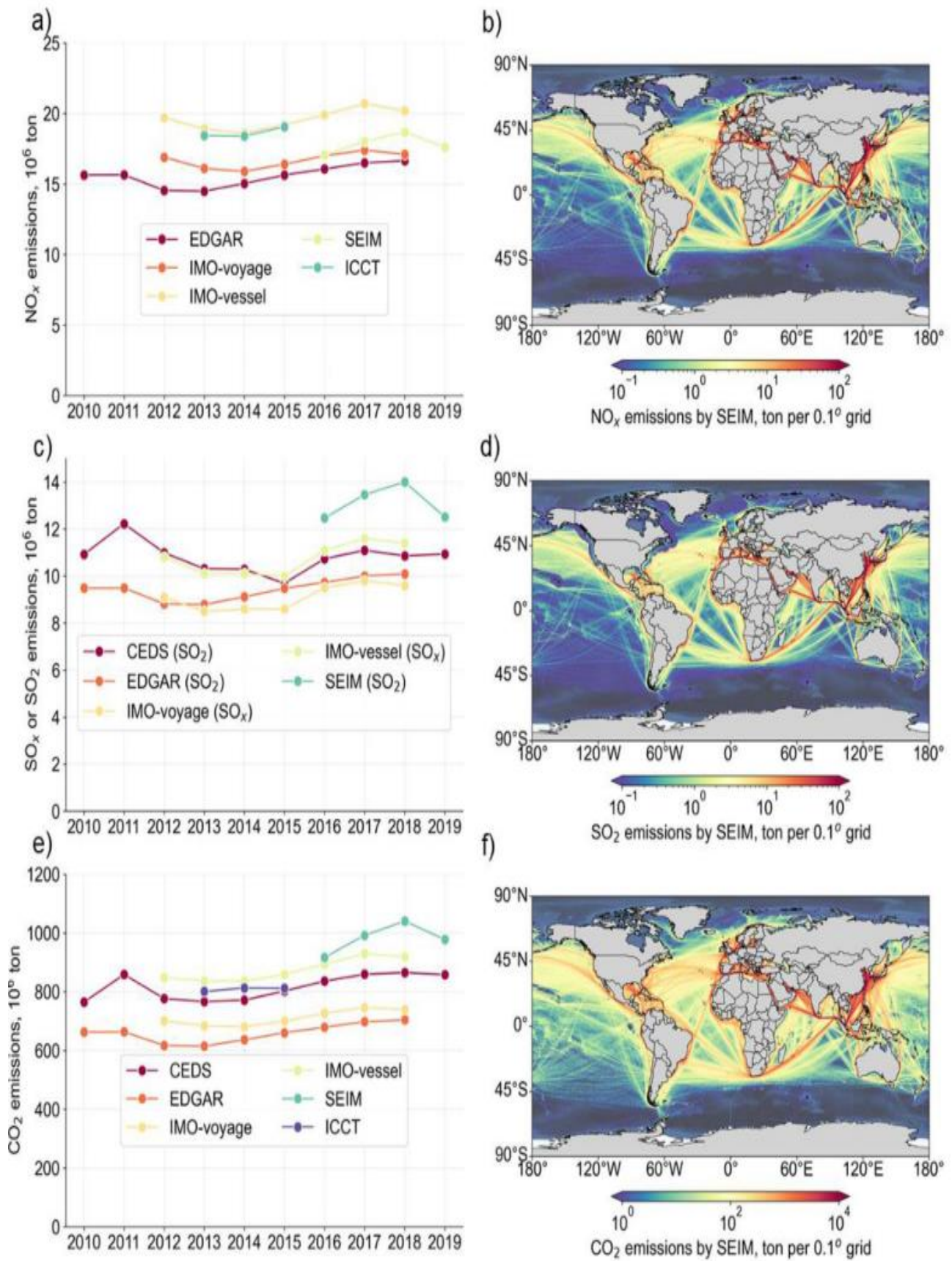
Ιστορικά γίνεται καταμέτρηση εκπομπών NO_x, SO_x και CO₂ από την παγκόσμια ναυτιλία, με βάση διάφορες πηγές δεδομένων, συμπεριλαμβανομένου του Συστήματος

Δεδομένων Εκπομπών της Κοινότητας (Community Emissions Data System, CEDS). Τα δεδομένα του παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1) δείχνουν ενδεικτικά τις εκπομπές αυτών των ρύπων με βάση τα διεθνή δεδομένα για το 2018 και τα συσχετίζουν με το σύνολο των αντίστοιχων εκπομπών για όλες τις ανθρωπογενείς δραστηριότητες.

Πίνακας 1 Παρουσίαση και σύγκριση ποσοτήτων εκπεμπόμενων από πλοία ρύπων

ΡΥΠΟΣ	ΜΑΖΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ (Mega tones)	% ΠΟΣΟΣΤΟ
SO_x	9,6-10,9	9,2%
NO_x	16,7-20	8%
PM_{2,5}	1,4-1,9	16,4%
NON METHANE VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (NMVOCs)	5,3	4%

Τα δεδομένα της παρακάτω εικόνας (Εικόνα 13) δείχνουν τις εκπομπές των ρύπων που προαναφέρθηκαν την περασμένη δεκαετία με βάση το μοντέλο απογραφής εκπομπών ναυτιλίας (Shipping Emissions Inventory Model, SEIM). Όλα παρουσίασαν παρόμοια τάση (αυξητική) με το μέγεθος των εκπομπών να διαφέρει έως και 40%. Όπως ήταν αναμενόμενο, η χωρική κατανομή των εκπομπών συγκεντρώνεται κατά μήκος των κύριων ναυτιλιακών οδών. Επί του παρόντος, μόνο η Βόρεια και η Βαλτική Θάλασσα και τμήματα της ακτογραμμής της Βόρειας Αμερικής έχουν χαρακτηριστεί ως περιοχές ελέγχου εκπομπών αζώτου (Nitrogen Emission Control Areas, NECA). Οι εκπομπές NO_x από τα πλοία εκτιμάται ότι είναι συγκρίσιμες με τις χερσαίες πηγές NO_x στην Ευρωπαϊκή ήπειρο. Επίσης, το 70% της δραστηριότητας των πλοίων και κατ' επέκταση των εκπομπών συμβαίνουν εντός 400 χιλιομέτρων από την ακτή, με ιδιαίτερη επιβάρυνση στις περιοχές που βρίσκονται κοντά σε μεγάλα λιμάνια.¹⁶



Εικόνα 13 Ετήσιες εκπομπές ρύπων και οι χωρικές κατανομές τους.¹⁶

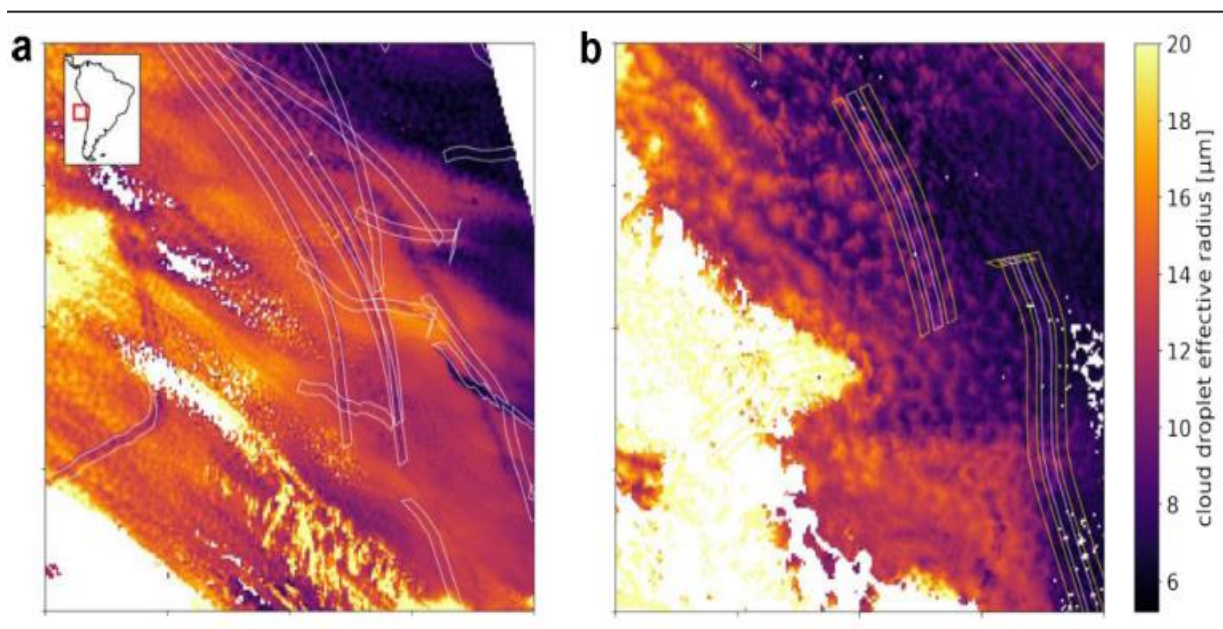
3.4 Επίδραση στην ατμόσφαιρα

Οι εκπομπές των πλοίων επηρεάζουν άμεσα την ατμοσφαιρική σύνθεση εκπέμποντας ατμοσφαιρικούς ρύπους. Τα πρωτογενή σωματίδια συμβάλλουν στην συμπύκνωση των προϊόντων οξειδωσης ανόργανων και οργανικών ενώσεων που εκπέμπονται από φυσικές ωκεάνιες πηγές, συμπεριλαμβανομένου του διμεθυλοσουλφιδίου, του ισοπρενίου και της αμμωνίας. Τα περισσότερα αέρια NO_x και SO_x που προέρχονται από το εμπόριο και τη ναυτιλία οξειδώνονται στην ατμόσφαιρα με αποτέλεσμα τον σχηματισμό SOA (π.χ. νιτρικά και θειικά). Οι διαδικασίες αυτές διαρκούν κάποιες ώρες ή και μέρες. Τελικά, συμβάλλουν στην αύξηση του αριθμού και της μάζας των αέριων σωματιδίων, τα οποία επηρεάζουν την ατμόσφαιρα με πολλούς τρόπους, όπως μέσω της μεταβολής της ποσότητας του όζοντος. Παρακάτω, παραθέτονται κάποιες συνέπειες σε ορισμένες περιοχές της Ευρώπης και του κόσμου.

- Σε παράκτιες τοποθεσίες της Δανίας υπάρχει αύξηση από 11% έως 19% του αριθμού των σωματιδίων του αερολύματος κατά μήκος των σημείων διέλευσης των πλοίων.
- Στις ευρωπαϊκές-παράκτιες πόλεις, η ναυτιλία οφείλεται για έως και το 14% των εκπομπών των PM_{2,5} και για ποσοστό της τάξης του 11% για εκπομπές σωματιδίων
- Στην κεντρική Μεσόγειο παρατηρείται 10% αύξηση των PM₁₀ εξαιτίας του θαλάσσιου εμπορίου.
- Στην Κίνα, 7 από τα 10 πιο πολυσύχναστα λιμάνια επηρεάστηκαν σημαντικά από την αύξηση των PM_{2,5}

Τα αερολύματα επηρεάζουν την ισορροπία της ακτινοβολίας της Γης άμεσα με την απευθείας σκέδαση/απορρόφηση του φωτός και έμμεσα μέσω της επίδρασής τους στα σύννεφα. Δηλαδή, τα σωματίδια αερολύματος από τις ναυτιλιακές εκπομπές, είτε εκπέμπονται άμεσα είτε σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα σε συνδυασμό με τις συνθήκες του περιβάλλοντος, όπως τις μετεωρολογικές συνθήκες ή την συγκέντρωση του ήδη υπάρχοντος αερολύματος και τελικά επηρεάζουν τα σύννεφα και την ακτινοβολία. Το μεγαλύτερο μέρος της άμεσης επιρροής της ακτινοβολίας από τις εκπομπές των πλοίων

οφείλεται στη διασπορά θειικών αερολυμάτων, που εκτιμάται ότι προκαλεί ψύξη. Από την άλλη, η αιθάλη θα μπορούσε να προκαλέσει θέρμανση. Ωστόσο, είναι μια τάξη μεγέθους μικρότερη από την επίδραση των θειικών ενώσεων του αερολύματος. Προηγούμενες μελέτες σχετικά με τις έμμεσες επιδράσεις των αερολυμάτων λόγω των εκπομπών από τη ναυτιλία επικεντρώνονται στις εξαιρετικά ανακλαστικές λωρίδες νεφών (γνωστές ως «ίχνη πλοίου»), οι οποίες έχουν συχνά πλάτος πολλών χιλιομέτρων και μήκος αρκετές εκατοντάδες χιλιόμετρα και είναι ορατές σε δορυφορικές εικόνες (Εικόνα 14). Τέτοια σύννεφα όχι μόνο μειώνουν το φως που φτάνει στην επιφάνεια, αλλά και καταστέλλουν τη βροχόπτωση, ενώ οι υψηλές εκπομπές θείου ευνοούν το σχηματισμό τροχιάς πλοίων, ορατή μέσα από τη δορυφορική εικόνα.¹⁶



Εικόνα 14 φωτοχημική ρύπανση κατά την διέλευση (a) και μετά την διέλευση πλοίων (b). Τα λευκά πλαίσια υποδεικνύουν τη θέση όπου οι εκπομπές μεταφέρονται με τον άνεμο. Οι πιο σκούρες αποχρώσεις αποτελούν τα σημεία, όπου το αερόλυμα έχει προκαλέσει μείωση της ακτινοβολίας και του μεγέθους των σταγονιδίων των συννέφων¹⁶

Οι περισσότερες εκπομπές ρύπων δεν είναι απολύτως ορατές κατά την διέλευση του κάθε πλοίου. Αντίθετα, η επιβάρυνση μπορεί να είναι ακόμα πιο σημαντική μετά από την διέλευση του πλοίου. Αυτό συνδέεται με τη διαταραχή των ιδιοτήτων του νέφους λόγω του δευτερογενούς σχηματισμού αερολύματος, που μπορεί να συμβεί πολύ μακριά από εκεί που βρίσκονται τα πλοία που εκπέμπουν. Για παράδειγμα, χρειάζονται

τουλάχιστον μερικές ώρες για να μετατραπεί το SO₂ σε θειικά αερολύματα υπό συνθήκες καθαρού ουρανού, όταν τα νέφη των πλοίων μπορεί να έχουν ταξιδέψει για δεκάδες ή εκατοντάδες χιλιόμετρα. Παράλληλα, η μεγαλύτερη αύξηση του αριθμού σταγονιδίων νέφους λόγω των πλοίων δεν συμβαίνει αμέσως μετά την εκπομπή, αλλά περίπου 3 ώρες αργότερα. Δεδομένου του εβδομαδιαίου χρόνου παραμονής των μικρών αερολυμάτων (ελλείπει βροχοπτώσεων), φαίνεται πολύ πιθανό ότι τα νέφη των πλοίων συνεχίζουν να επηρεάζουν τα σύννεφα για πολλές ημέρες μετά την εκπομπή συμβάλλοντας στην περαιτέρω ατμοσφαιρική επιβάρυνση. Οι παραπάνω πληροφορίες καθιστούν τον προσδιορισμό του μεγέθους της ρύπανσης εξαιτίας των πλοίων εξαιρετικά αβέβαιο.¹⁶

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΟΡΓΑΝΟΘΕΙΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ

4.1 Τι ορίζουμε ως οργανοθειικές ενώσεις ;

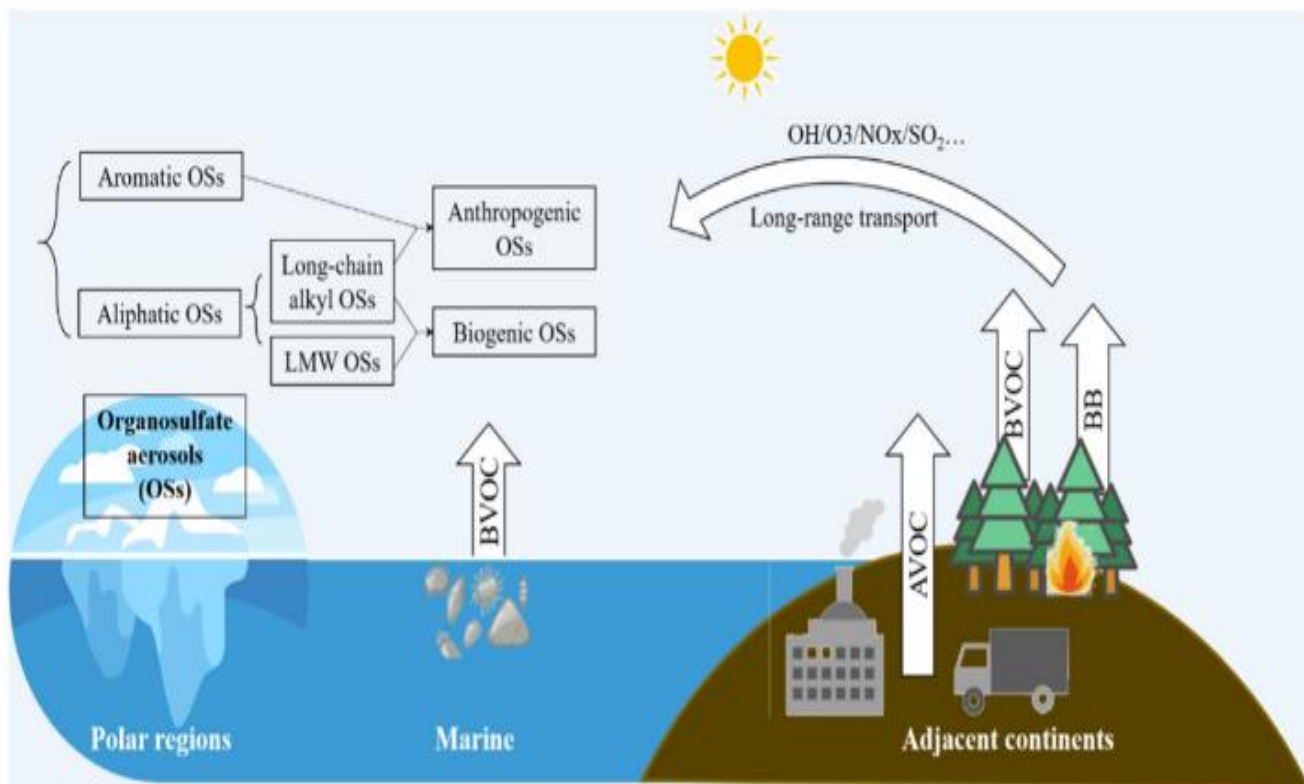


Εικόνα 15 Οργανοθειικά¹⁸

Τα οργανοθειικά (Organosulfates, esters of sulfuric acid, ROSO₃H, OSs) είναι σημαντικά συστατικά δευτερογενούς οργανικού αερολύματος ατμοσφαιρικών σωματιδίων PM_{2.5}. Τα OSs (Εικόνα 15) γενικά συμπεριλαμβάνουν εστέρες και παράγωγα τους που περιέχουν θειικές ομάδες. Είναι οι πιο σημαντικές οργανικές ενώσεις θείου στα σωματίδια της ατμόσφαιρας και αντιπροσωπεύουν έως και το 30% του οργανικού αερολύματος και 10% της συνολικής περιεκτικότητας των θειικών ενώσεων συνεισφέροντας σημαντικά στον σχηματισμό PM_{2.5}. Η ανακάλυψη των OSs, όχι μόνο εμπλουτίζει τα μονοπάτια παραγωγής δευτερογενούς οργανικού αερολύματος, αλλά παρέχει επίσης πληροφορίες για την κατανόηση της δημιουργίας βιογενούς SOA (Biogenic Secondary Organic Aerosol, BSOA), υπό ανθρωπογενή επίδραση.¹⁹

Λόγω της πολικής και υδρόφιλης φύσης τους, τα OSs μπορούν να επηρεάσουν τις υγροσκοπικές ιδιότητες του αερολύματος. Τόσο η υγροσκοπικότητα, όσο και η δυνατότητα απορρόφησης φωτός ελκύει το ενδιαφέρον των ερευνητών για μελέτη του τρόπου σχηματισμού των OSs και των μοριακών τους χαρακτηριστικών. Η ανησυχία των ερευνητών αυξάνεται καθώς τα OS φαίνεται να έχουν βιογενή και ανθρωπογενή προέλευση. Ειδικά τα ανθρωπογενούς προέλευσης OSs θεωρούνται ως πιθανά στοιχεία των SOA που προέρχονται από AVOCs. Λόγου χάρη, αλκάνια μακράς ανθρακικής αλυσίδας που προέρχονται από εκπομπές μέσω μαζικής μεταφοράς, μπορεί να είναι πρόδρομοι ακόρεστων και οξειδωμένων OS.⁸

Μέσα από την απορρόφηση του φωτός και των παραπάνω χαρακτηριστικών τους, τα OSs έχουν δυνητικά σημαντική επίπτωση στο κλίμα. Δεδομένου ότι τα OSs σχηματίζονται μέσα από την οξείδωση και από αντιδράσεις ουσιών που περιέχουν θείο, όπως αέριο SO₂ ή SO₃ και τις ρίζες τους, διμεθυλοσουλφίδιο και θειικά οξέα πρέπει να εξεταστεί η συνέπεια που μπορεί να έχουν οι ανεξέλεγκτες εκπομπές τέτοιων ενώσεων στην ανθρώπινη υγεία και ειδικότερα στους πνεύμονες, αφού αποτελούν συστατικά της ατμόσφαιρας. Επίσης, σημαντική πρόκειται να είναι η επίδραση τέτοιων ενώσεων στο περιβάλλον, λόγω διαταραχής της ακτινοβολίας. Ειδικότερα, τα πολικά μέρη του πλανήτη είναι σίγουρα πιο ευαίσθητα σε τέτοιες κλιματικές μεταβολές. Πιο συγκεκριμένα, η περιοχή της αρκτικής θερμαίνεται με διπλάσια ταχύτητα από τον παγκόσμιο μέσο όρο, εφόσον η ατμοσφαιρική θερμοκρασία έχει αυξηθεί από 2 έως 3 βαθμούς Κελσίου τα τελευταία χρόνια. Αυτό συμβαίνει, γιατί τα ατμοσφαιρικά αερολύματα είναι καθοριστικοί παράγοντες που οδηγούν σε αλλαγές στην πολική ισορροπία της ακτινοβολίας. Έτσι, εντείνονται οι ανησυχίες που αφορούν στην επίδραση ανθρώπινων δραστηριοτήτων στις περιοχές αυτές και συμβάλλουν στην αύξηση των συγκεντρώσεων των οργανικών-θειικών αερολυμάτων.¹⁰ Οι πηγές παραγωγής των OS, η αλληλεπίδρασή τους με περιβαλλοντικούς παράγοντες και η επίδραση σε οικοσυστήματα φαίνονται στην Εικόνα 14.



Εικόνα 16 Παραγωγή OSs και επίδραση στο κλίμα¹⁰

4.2 Πως κατηγοριοποιούνται οι οργανοθειικές ενώσεις και από ποιους παράγοντες επηρεάζονται.

Είναι ευρέως διαδεδομένο, ότι οι περιοχές ύπαρξης δασών, βλάστησης και απουσίας ανθρώπινης δραστηριότητας, που είναι γνωστές ως καθαρές περιοχές, χαρακτηρίζονται από εκπομπές οργανοθειικών ενώσεων ισοπρενίου (Isoprene Organosulfates, iOS) και μονοτερπενίου (Monoterpene Organosulfates, mtOS) . Αντίθετα, στις αστικές περιοχές, οι πρόδρομες ουσίες είναι κυρίως πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, αλειφατικές οργανικές ενώσεις μακράς αλυσίδας και ακόρεστα λιπαρά οξέα. Τα τελευταία, αποτελούν την πλειοψηφία των ανθρωπογενών OS.¹⁹

Μια άλλη κατηγορία οργανοθειικών ενώσεων, για την οποία δεν υπάρχουν ακόμα πολλά δεδομένα είναι οι νιτρόξυ-οργανοθειικές ενώσεις (Nitrooxy Organosulfates, NOS). Περισσότερο από το 98% αυτών των ενώσεων χαρακτηρίζονται από χαμηλή

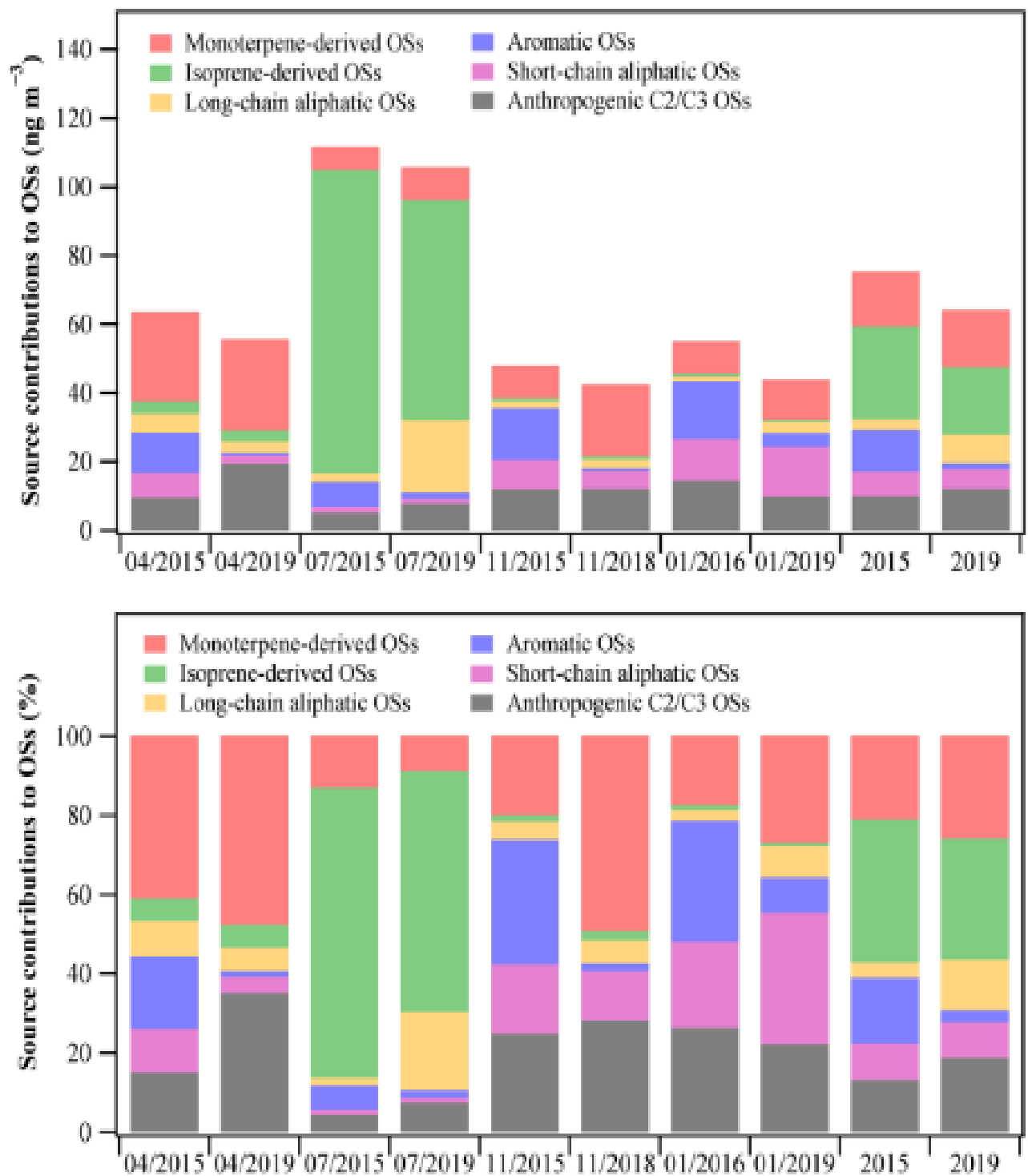
πητικότητα και μπορούν εύκολα να διασπαστούν επηρεάζοντας, όπως και τα υπόλοιπα OS την πητικότητα την υγροσκοπικότητα και την τοξικότητα των αστικών αερολυμάτων. Η συγκεκριμένη κατηγορία ενώσεων αποτελείται τόσο από βιογενή, όσο από ανθρωπογενή NOS. Οι κύριες πρόδρομες ουσίες των βιογενών NOS είναι το ισοπρένιο, το μονοτερπένιο, το σεσκιτερπένιο και κάποιες αλδεΐδες. Απεναντίας, μακράς αλυσίδας ακόρεστοι υδρογονάνθρακες από εκπομπές μέσω μεταφοράς και άλλες ανθρωπινες δραστηριότητες είναι εφικτό να αποτελέσουν πρόδρομες ουσίες για ανθρωπογενούς προέλευσης NOS.²⁰

Γενικά, οι μηχανισμοί σχηματισμού OS επηρεάζονται από πολλούς παράγοντες. Μερικοί από αυτούς είναι η σύσταση των πητικών οργανικών ενώσεων που υπάρχουν σε κάθε περιοχή, οι εκπομπές ρύπων SO_x, NO_x και οι ατμοσφαιρικές συνθήκες, όπως η σχετική υγρασία RH, η θερμοκρασία T και τα ποσοστά όζοντος O₃. Εάν αναλογιστούμε την επιρροή των παραπάνω παραμέτρων σε συνδυασμό με την ύπαρξη τεσσάρων εποχών και τις διαφορές μεταξύ μέρας και νύχτας, οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι υπάρχουν τόσο εποχιακές όσο και ημερήσιες διακυμάνσεις στα είδη και το περιεχόμενο των OSs.¹⁹

Για παράδειγμα, η περιεκτικότητα των iOS, που παράγονται από αντιδράσεις οξειδωσης του ισοπρενίου, αυξάνεται με την αύξηση της ποσότητας του SO₂ στην ατμόσφαιρα. Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις των OSs που προέρχονται από βιογενείς πρόδρομες ουσίες όπως το ισοπρένιο, το μονοτερπένιο και το σεσκιτερπένιο είναι σημαντικά υψηλότερες το καλοκαίρι σε σχέση με τον χειμώνα. Αντίθετα, τα OSs ο σχηματισμός των οποίων οφείλεται σε ανθρωπογενείς πρόδρομες ουσίες είναι περισσότερα των χειμώνα. Επίσης, το καλοκαίρι η οργανοθειική ένωση θειικού μεθυλεστέρα (Methyl Sulfate, MS), το θειικό γλυκολικό οξύ (Glycolic Acid Sulfate, GAS) και το θειικό γαλακτικό οξύ (Lactic Acid Sulfate, LAS) δείχνουν μεγάλες διακυμάνσεις στα PM_{2,5} μεταξύ μέρας και νύχτας. Ωστόσο, εξακολουθεί να υπάρχει έλλειψη μελετών σχετικά με την επίδραση των ατμοσφαιρικών χημικών συνθηκών και των ανθρωπογενών αέριων πρόδρομων ουσιών στη συνολική ποσότητα των OSs στα χαρακτηριστικά των πιθανών διεργασιών κατά τις ατμοσφαιρικές φυσικοχημικές αντίδρασης που εμπλέκονται και επηρεάζουν τον σχηματισμό OSs.¹⁹ Επιπρόσθετα, τα NOS μπορούν να

σχηματιστούν μέσω αντιδράσεων οργανονιτρικών και οργανοθειικών ενώσεων υπό όξυνση, ενώ τα οργανονιτρικά παράγονται κατά προτίμηση μέσω αντιδράσεων οξείδωσης ριζών NO_3 , παρά με φωτοχημική οξείδωση κατά τη διάρκεια της ημέρας.²⁰

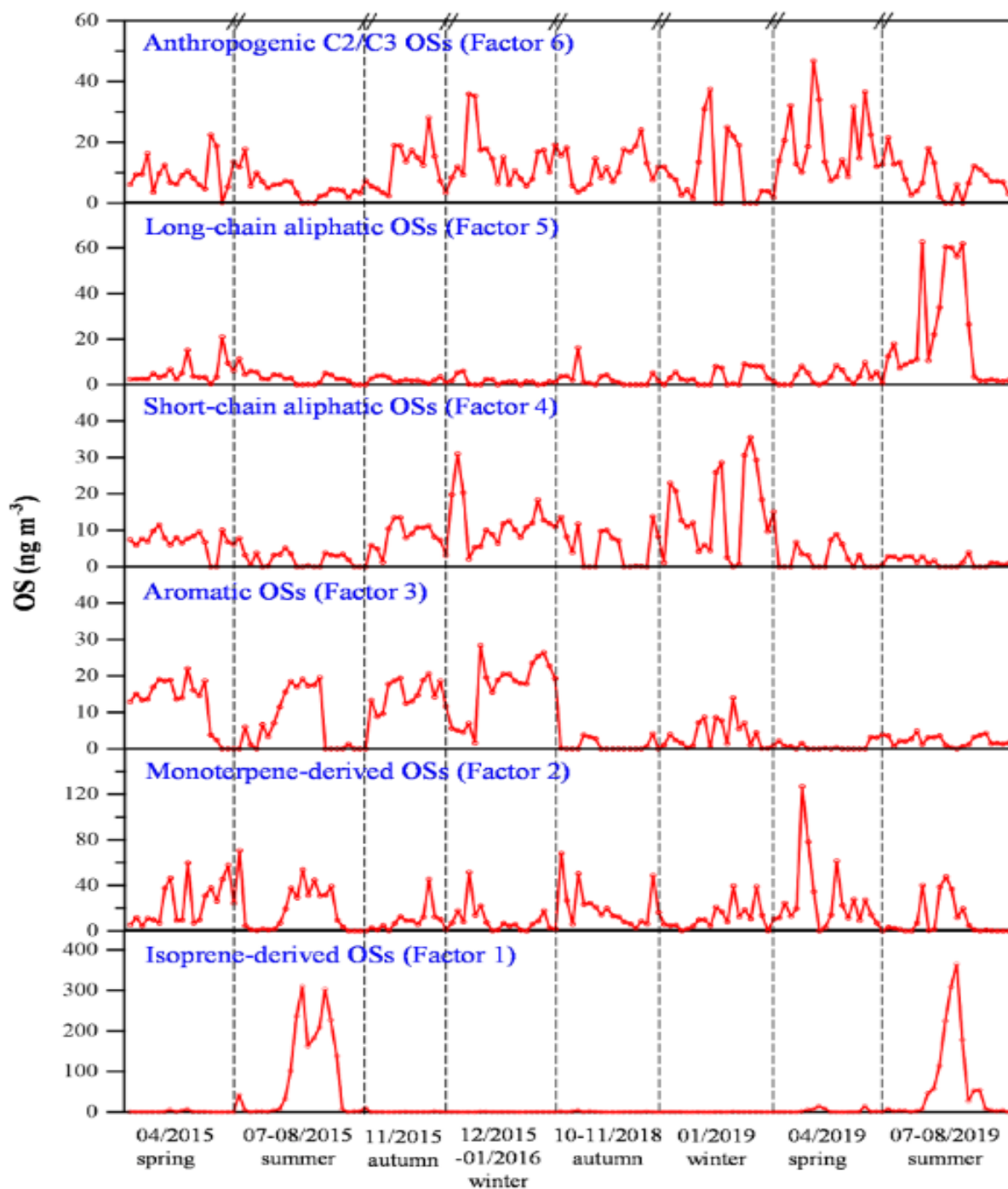
Για να γίνουν αντιληπτά τα παραπάνω στοιχεία σε σχέση με τις διαφορές σχετικά με την κατανομή των OS, επισυνάπτονται τα αποτελέσματα μιας έρευνας σε σχέση με την παρουσίαση των ειδών των OS κατά τη διάρκεια των τεσσάρων εποχών (Εικόνα 17).²¹ Τα αποτελέσματα είναι απόρροια ανάλυσης 156 δειγμάτων σε 2 φάσεις. Η πρώτη φάση ξεκινά από την άνοιξη του 2015 και τελειώνει τον χειμώνα του 2016, ενώ περιλαμβάνει 75 δείγματα. Η δεύτερη φάση ξεκινά από το φθινόπωρο του 2018 και τελειώνει το καλοκαίρι του επόμενου έτους, ενώ περιλαμβάνει 81 δείγματα. Αξίζει να σημειωθεί, ότι τόσο στην πρώτη, όσο και στην δεύτερη φάση, η δειγματοληψία έγινε με ενεργό τρόπο σε απόσταση 20 μέτρων από το έδαφος και έγινε στην Σανγκάη . Αυτό σημαίνει πως ήταν αναμενόμενη η ύπαρξη όχι μόνο βιογενών, αλλά και ανθρωπογενών OSs κατά τη διάρκεια του έτους.²¹



Εικόνα 17 Εποχιακές και χρονικές παραλλαγές των οργανοθειικών ενώσεων στη Σαγκάη²¹

4.3 Σχηματισμός OS

OS προερχόμενα από ισοπρένιο, μονοτερπένιο, αρωματικά OS, αλειφατικά OS μακράς και βραχείας αλυσίδας, και ανθρωπογενή C₂/C₃ OS, κατηγοριοποιήθηκαν σε 6 παράγοντες, όπως φαίνεται στην Εικόνα 18.



Εικόνα 18 Χρονικά διαγράμματα ποσοτικοποιημένων OS, ανάλογα με τις εποχές στη Σανγκάη²¹

Παράγοντας 1: Αποδόθηκε σε OS που προέρχονται από ισοπρενίιο, όπως οι χημικές ενώσεις $C_5H_{11}O_7S^-$, $C_5H_9O_7S^-$, $C_5H_7O_7S^-$. Το $C_5H_{11}O_7S^-$ είναι γνωστό ότι παράγεται από την ετερογενή αντίδραση των εποξυδιολών ισοπρενίου με θειικό άλας κατά τη φωτοοξειδωση του ισοπρενίου υπό συνθήκες χαμηλού NO_x . Προηγούμενες μελέτες βρήκαν επίσης ότι τα $C_5H_9O_7S^-$ και $C_5H_7O_7S^-$ μπορούν να σχηματιστούν συνοδεύοντας επίσης την παραγωγή $C_5H_{11}O_7S^-$. Ο παράγοντας αυτός έχει εξαιρετική συμβολή το καλοκαίρι.

Παράγοντας 2: Χαρακτηρίζεται κυρίως από μονοτερπενικές ή και νιτροοργανοθειικές ενώσεις, όπως $C_{10}H_{17}O_5S^-$, $C_{10}H_{16}NO_7S^-$, $C_{10}H_{16}NO_{10}S^-$. Εργαστηριακές μελέτες έχουν αποκαλύψει ότι τα $C_{10}H_{16}NO_7S^-$ και $C_{10}H_{16}NO_{10}S^-$ σχηματίζονται κυρίως από την φωτοοξειδωση των μονοτερπενίων παρουσία NO_x ή κατά τη διάρκεια της νύχτας παρουσία NO_3 . Η χημική ένωση $C_{10}H_{17}O_5S^-$ πιθανώς προέρχεται από την οξειδωση μονοτερπενίων. Ο παράγοντας αυτός φαίνεται να έχει καλή συμβολή πέρα από τον χειμώνα.

Παράγοντας 3: Χαρακτηρίζεται από αρωματικές οργανοθειικές ενώσεις, όπως $C_6H_5O_4S^-$, $C_7H_7O_4S^-$ και άλλα αρωματικά OS. Ο σχηματισμός τους συνυφάινεται με την φωτοχημική οξειδωση της ναφθαλίνης και 2-μέθυλο-ναφθαλίνης παρουσία αερολυμάτων με αξιόλογες συγκεντρώσεις θειικών. Τα αρωματικά αυτά OS μπορούν επίσης να σχηματιστούν από αντιδράσεις μονοαρωματικών ενώσεων με θειικές ρίζες.

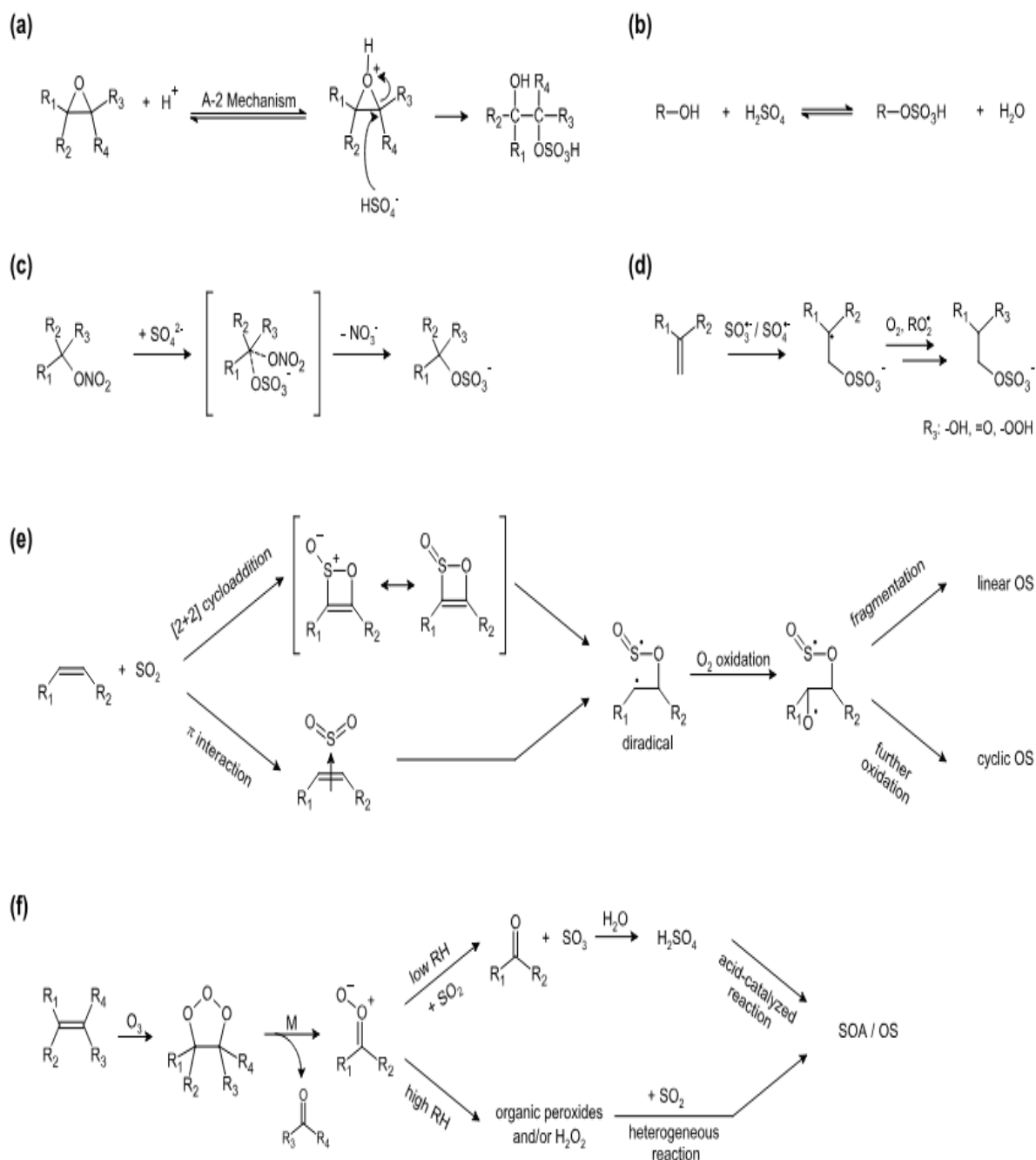
Παράγοντας 4: Χαρακτηρίζεται από αλειφατικές οργανικές ενώσεις μικρής ανθρακικής αλυσίδας, δηλαδή από 5 έως 11 άτομα άνθρακα ($C_5- C_{11}$). Ο παράγοντας αυτός έχει σημαντική συμβολή, σε ό,τι αφορά τις οργανοθειικές ενώσεις της μορφής $C_nH_{2n+1}O_4S^-$. Η συγκεκριμένη κατηγορία οργανοθειικών ενώσεων είναι δυνατόν να παραχθεί από ετερογενείς αντιδράσεις SO_2 ή θειικών με οργανικά υπεροξειδία που προέρχονται από χημικές ενώσεις που περιέχουν 5 έως 11 άτομα άνθρακα ή ακόμα και από αλκάνια ή αλκένια με μεγαλύτερο μοριακό βάρος. Αυτές οι πρόδρομες χημικές ενώσεις

εκπέμπονται κυρίως από ανθρωπογενείς πηγές, όπως είναι οι καύσεις καυσίμων, τα καυσαέρια των αυτοκινήτων ή η εξάτμιση διαλυτών.

Παράγοντας 5: Έχει πολλές ομοιότητες με τον προηγούμενο παράγοντα, εφόσον χαρακτηρίζεται από οργανικές ενώσεις ανθρωπογενών κυρίως πηγών εκπομπής ρύπων. Διαφοροποιείται στο γεγονός, ότι αποτελείται από μακράς αλυσίδας OS που έχουν 11 έως 15 άτομα άνθρακα (C₁₁-C₁₅) και γενικό μοριακό τύπο C_nH_{2n-1}O₅S⁻.

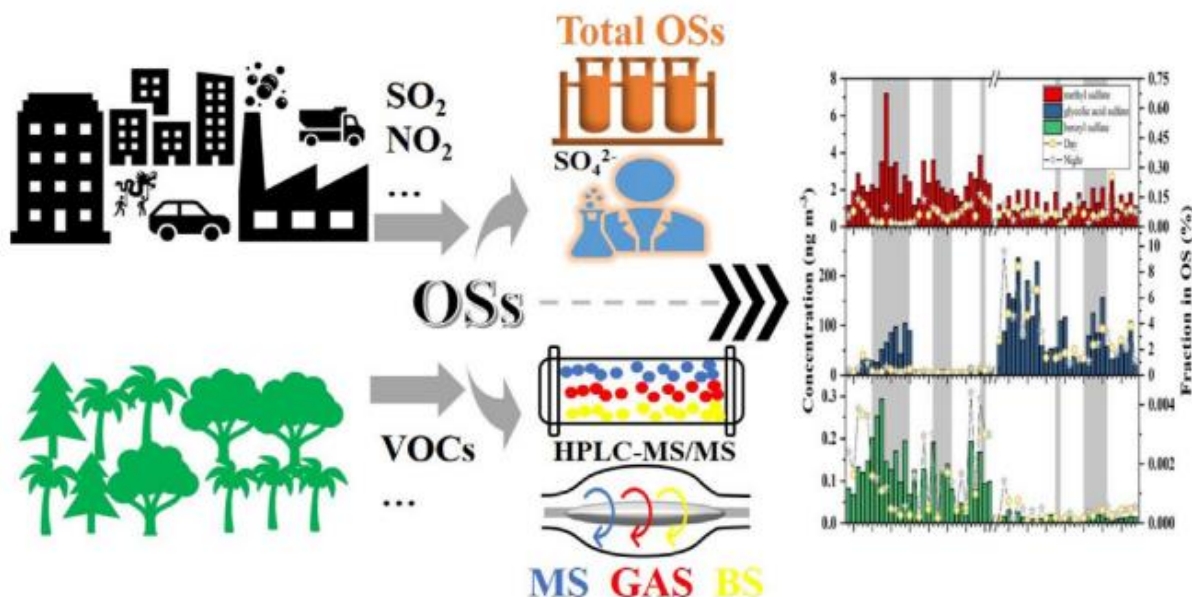
Παράγοντας 6: χαρακτηρίζεται από οργανοθειικές ενώσεις δύο ή τριών ατόμων άνθρακα (C₂-C₃ OS) που μπορεί να έχουν είτε βιογενή είτε ανθρωπογενή προέλευση. Ωστόσο, η πολύ εκτενέστερη παρουσία τους τον χειμώνα, το φθινόπωρο ή την άνοιξη σε σχέση με τους καλοκαιρινούς μήνες, οδήγησε στο συμπέρασμα ότι οφείλονται κυρίως σε ανθρώπινης φύσης δραστηριότητες.²¹

Μερικές από τις αντιδράσεις που αναφέρθηκαν παραπάνω κατά την επεξήγηση των 6 παραγόντων OS, περιγράφονται σχηματικά στην Εικόνα 19.



Εικόνα 19 Προτεινόμενοι Μηχανισμοί σχηματισμού OS και SOA Αντιδράσεις σχηματισμού οργανοθειικών ενώσεων: (a) Διάνοιξη δακτυλίου εποξειδίων η οποία καταλύεται από οξύ, (b) Άμεση θειική εστεροποίηση, (c) Πυρηνόφιλη υποκατάσταση οργανονιτρικών ενώσεων, (d) Αντιδράσεις με σουλφοξυ-ρίζες, (e) Ετερογενείς αντιδράσεις ακόρεστων υδρογονανθράκων και διοξειδίου του θείου (SO₂), (f) Αντιδράσεις Οζονόλυσης ακόρεστων υδρογονανθράκων με ύπαρξη χαμηλής/υψηλής σχετικής υγρασίας, παρουσία SO₂¹⁸

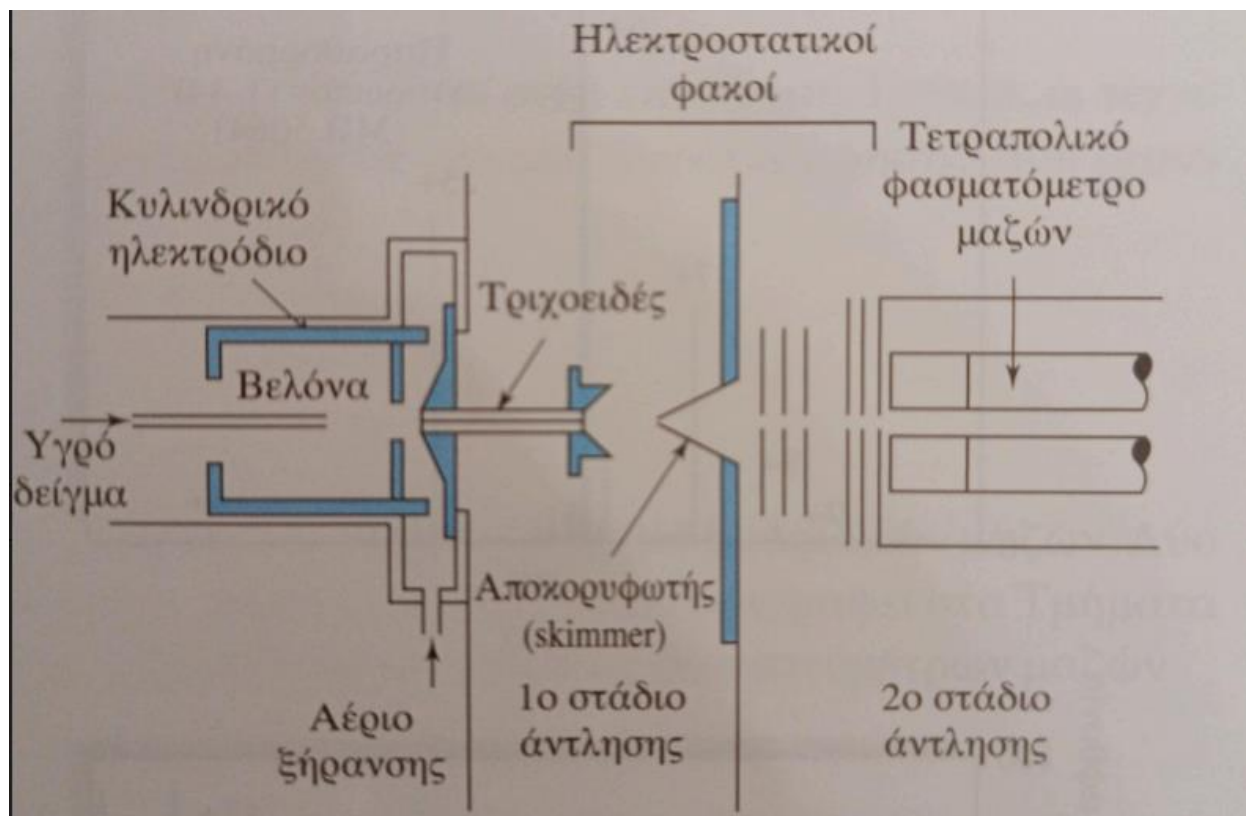
4.4 Αναλυτικές Τεχνικές



Εικόνα 20 Ανάλυση οργανοθειικών ενώσεων¹⁹

Ο πιο κοινός τρόπος μέτρησης των οργανοθειικών ενώσεων, είναι η χρήση της φασματομετρίας μάζας (Mass Spectrometry, MS), σε συνδυασμό με την τεχνική ιοντισμού με ηλεκτροψεκασμό (Electrospray Ionization, ESI) που χρησιμοποιείται στην υγροχρωματογραφία.¹⁸ Η φασματομετρία μάζας δίνει τη δυνατότητα ποιοτικού και ποσοτικού προσδιορισμού των προσδιοριζόμενων χημικών ενώσεων (Εικόνα 20). Διακρίνεται από υψηλή ευαισθησία και χαμηλά όρια ανίχνευσης. Περιλαμβάνει ατομοποίηση, σχηματισμό ιόντων και διαχωρισμό αυτών με βάση τον λόγο μάζας/φορτίο (m/z). Παράλληλα, ο ιοντισμός με ηλεκτροψεκασμό (Εικόνα 21) πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία. Το διάλυμα του δείγματος αντλείται μέσω μιας ανοξειδωτής τριχοειδούς βελόνας με ταχύτητα μερικών $\mu\text{L}/\text{min}$. Η βελόνα βρίσκεται σε δυναμικό αρκετών kV ως προς ένα κυλινδρικό ηλεκτρόδιο που περιβάλλει τη βελόνα. Έτσι, δημιουργούνται μικρές φορτισμένες σταγόνες που διέρχονται μέσω ενός τριχοειδούς. Εκεί, ο διαλύτης εξατμίζεται και φορτίζονται τα μόρια του αναλύτη. Καθώς οι σταγόνες μικραίνουν λόγω της εξαέρωσης του διαλύτη, η πυκνότητα φορτίου αυξάνεται μέχρι ένα συγκεκριμένο όριο. Το όριο αυτό καλείται όριο Rayleigh και στο σημείο αυτό, δεν μπορεί η επιφανειακή τάση να υποστηρίξει το φορτίο.

Σε αυτό το στάδιο, η σταγόνα διασπάζεται σε ακόμα μικρότερες. Αυτές οι μικρές σταγόνες μπορούν να επαναλάβουν αυτή την διαδικασία, μέχρι την πλήρη απομάκρυνση όλου του διαλύτη από τον αναλύτη, δημιουργώντας ένα πολλαπλώς φορτισμένο μόριο του αναλύτη.²²



Εικόνα 21 Συσκευή για ιοντισμό με ηλεκτροψεκασμό²²

Για ακόμη μεγαλύτερη ακρίβεια, πρόσφατες μελέτες βασίζονται στη φασματομετρία μάζας υψηλής ανάλυσης (High Resolution Mass Spectrometry, HRMS), ενώ άλλες μελέτες εφαρμόζουν το σύστημα ηλεκτροψεκασμού-φασματομετρίας μάζας (ESI-MS) σε συνδυασμό με την υγρή χρωματογραφία αντίστροφης φάσης (Reversed Phase Liquid Chromatography, RPLC) για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση οργανοθειικών ενώσεων σε σωματίδια περιβάλλοντος, όπως SOA που προέρχονται από μονοτερπένια. Στην RPLC, η στατική φάση είναι μη πολική και συχνά αποτελείται από έναν υδρογονάνθρακα (π.χ. C₁₈). Η κινητή φάση είναι συχνά ένας σχετικά πολικός διαλύτης, όπως είναι το νερό, η μεθανόλη ή το ακετονιτρίλιο. Επίσης, για μικρότερα και πολύ πιο πολικά OS, η υγρή χρωματογραφία υδρόφιλης αλληλεπίδρασης (Hydrophilic Interaction, Liquid, Chromatography, HILIC) αποτελεί μια εξαιρετικά αποτελεσματική

εναλλακτική. Από την άλλη, άλλες παραλλαγές τεχνικών διαχωρισμού υγρών, για παράδειγμα, χρωματογραφία ιόντων μέχρι στιγμής σπάνια εφαρμόζονται για μετρήσεις OS. Για αυτό το λόγο, οι μελλοντικές εξελίξεις μεθόδων θα πρέπει να διερευνήσουν περαιτέρω τα πιθανά οφέλη από άλλες τεχνικές διαχωρισμού εκτός από την RPLC για την ανίχνευση και τον ποσοτικό προσδιορισμό των οργανοθεικών. Ειδικότερα, μελλοντικές μελέτες θα πρέπει να επιχειρήσουν να συνδυάσουν τα οφέλη της HRMS με τις εξελίξεις στις τεχνικές διαχωρισμού, όπως συνέβη στην περίπτωση της υγρής χρωματογραφίας αντίστροφης φάσης με την φασματομετρία μάζας υψηλής απόδοσης.¹⁸

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΠΟΡΕΙΑ

5.1 Πειραματικός Σχεδιασμός

Σε αυτήν την διπλωματική εργασία εφαρμόστηκε μια αναλυτική μέθοδος Υγρής Χρωματογραφίας αντίστροφης φάσης συζευγμένη με Φασματομετρία Μαζών που είχε αναπτυχθεί και επικυρωθεί στο εργαστήριο Ατμοσφαιρικής Χημείας του Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό οργανοθειικών ενώσεων σε αιωρούμενα σωματίδια. Σε αυτήν την εργασία, έγινε χρήση του συστήματος 6550 iFunnel UPLC-Q-ToF-MS (Agilent Technologies) που περιλαμβάνει σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (UPLC) συζευγμένο με τετραπολικό φασματόμετρο μαζών με αναλυτή χρόνου πτήσης (Q-ToF-MS). Το συγκεκριμένο σύστημα διαθέτει πηγή ιοντισμού με διπλό ηλεκτροψεκασμό (Dual AJS ESI). Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε για την λήψη και επεξεργασία των αποτελεσμάτων είναι το Mass Hunter Work Station Software (Agilent Technologies). Στη μέθοδο χρησιμοποιήθηκαν 12 πρότυπες ενώσεις παρόμοιες σε δομή και ιδιότητες με τις πειραματικά προσδιοριζόμενες ενώσεις. Οι 12 αυτές ενώσεις είτε αγοράστηκαν, είτε συντέθηκαν στο εργαστήριο. Κάποιες από αυτές τις ενώσεις, χρησιμοποιήθηκαν ως υποκατάστατα (surrogate) για τα υπόλοιπα OS που ανιχνεύθηκαν.

5.2. Προκατεργασία

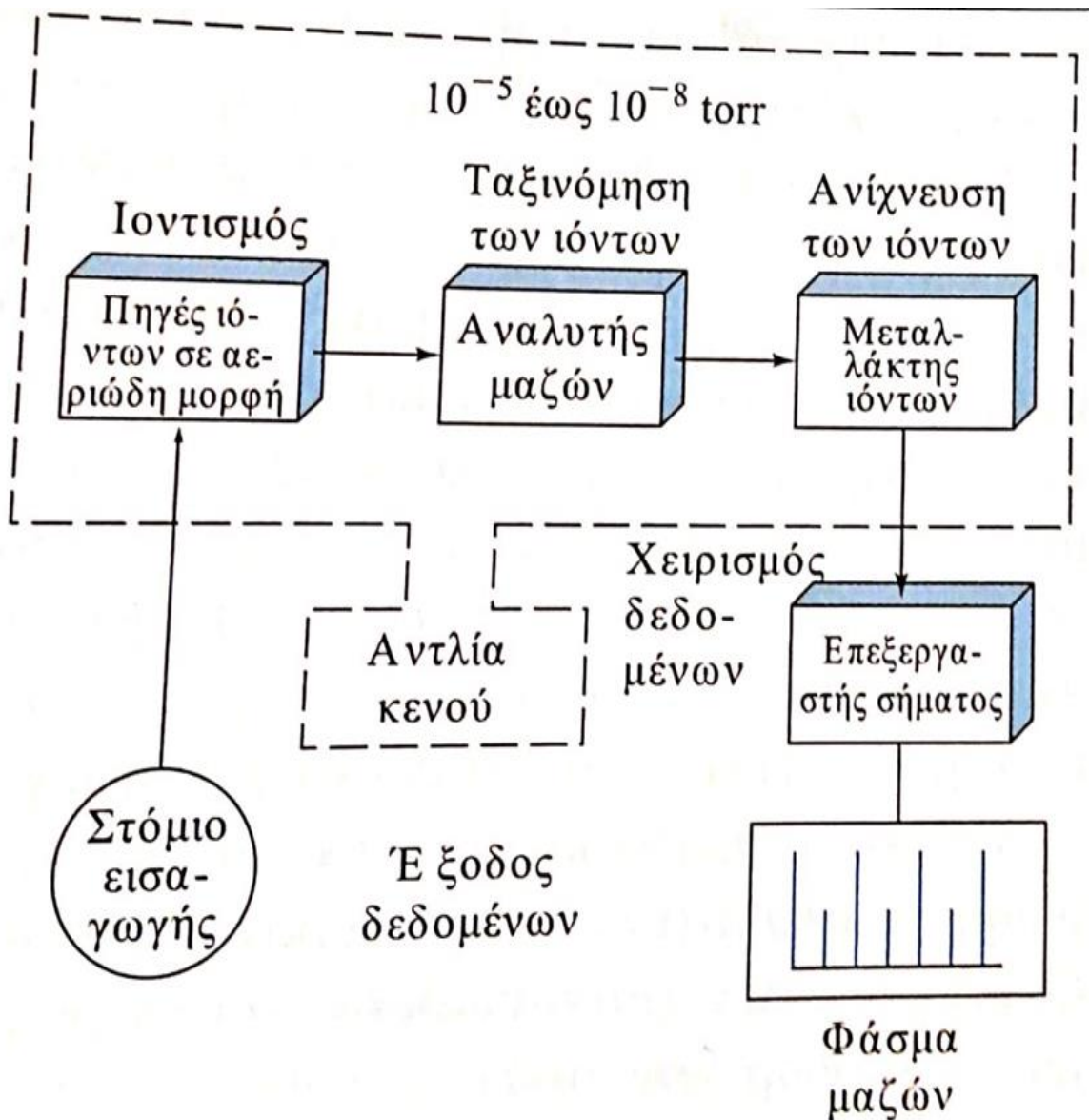
Αρχικά, έγινε η παραλαβή των δειγμάτων σε φιλτροταινία που προήλθε από ωριαία δειγματοληψία εκπομπών ρύπων στο λιμάνι του Πειραιά. Έπειτα, από την φιλτροταινία συλλέχθηκαν ξεχωριστά δείγματα που αντιστοιχούν σε 12ωρη χρονική διάρκεια με αποτέλεσμα να έχουν συγκεντρωθεί συνολικά 71 δείγματα για την χρονική περίοδο 28/2-1/4/2022, με σκοπό τη μελέτη της ημερήσιας κατανομής ρύπων κατά τον Μάρτιο του 2022. Πιο συγκεκριμένα, έγινε διαχωρισμός των εκπομπών των ρύπων σε μέρα και νύχτα, ενώ αναλύθηκαν και 6 λευκά δείγματα. Το κάθε δείγμα που περιείχε οργανοθειικές ενώσεις, εκχυλίστηκε σε λουτρό υπερήχων με μείγμα διαλυτών ακετονιτριλίου (Acetonitrile, ACN) / νερού με αναλογία 9:1. Η εκχύλιση έγινε διαδοχικά τρεις φορές με όγκους εκχύλισης 10 ml, 10 ml και 5 ml αντίστοιχα, ενώ η κάθε εκχύλιση

διαρκούσε για 30 λεπτά. Στο πέρας της διαδικασίας, είχαμε παραλάβει τρία εκχυλίσματα (κάθε δωδεκάδας) τα οποία μεταφέρθηκαν σε ειδικές σφαιρικές φιάλες. Κάθε φιάλη, τοποθετείται σε περιστροφικό εξατμιστήρα στους 35°C και ακολούθησε εξάτμιση μέχρι περίπου τα 2-3 ml, προκειμένου να γίνει το στάδιο της συμπύκνωσης, έχοντας εξατμιστεί η περισσότερη ποσότητα του διαλύτη. Επισημαίνεται, ότι τα OSs είναι αρκετά πτητικές ενώσεις. Επομένως, αποφεύγεται η εξάτμιση μέχρι ξηρού στον περιστροφικό εξατμιστήρα. Τα 2-3 ml που έχουν απομείνει στην σφαιρική φιάλη καθαρίζονται με φίλτρο σύριγγας PTFE 0,2 μm (Agilent Cartiva Premium). Έπειτα, πραγματοποιείται ήπια εξάτμιση μέχρι ξηρού στους 37°C, σε ρεύμα αερίου αζώτου (N₂) υποβοηθούμενη από θερμαντική πλάκα για την επιτάχυνση της διαδικασίας. Ύστερα, το ξηρό φιαλίδιο που περιέχει το τελικό δείγμα ανασυστάται με 0,5 ml διαλύτη ανασύστασης. Ο διαλύτης ανασύστασης περιέχει το εσωτερικό πρότυπο (Ethyl Sulfate D-5, EtD₅S, 100 ng/ml, ACN / H₂O 9:1) και διατηρείται στους 2-8 °C. Τελικά, τα 0,5 ml τοποθετούνται σε υάλινο μικροφιαλίδιο όγκου 1,5 ml (Agilent) και αποθηκεύονται στους 2-8 °C μέχρι την ανάλυση.

5.3 Χρωματογραφία και Φασματομετρία Μαζών

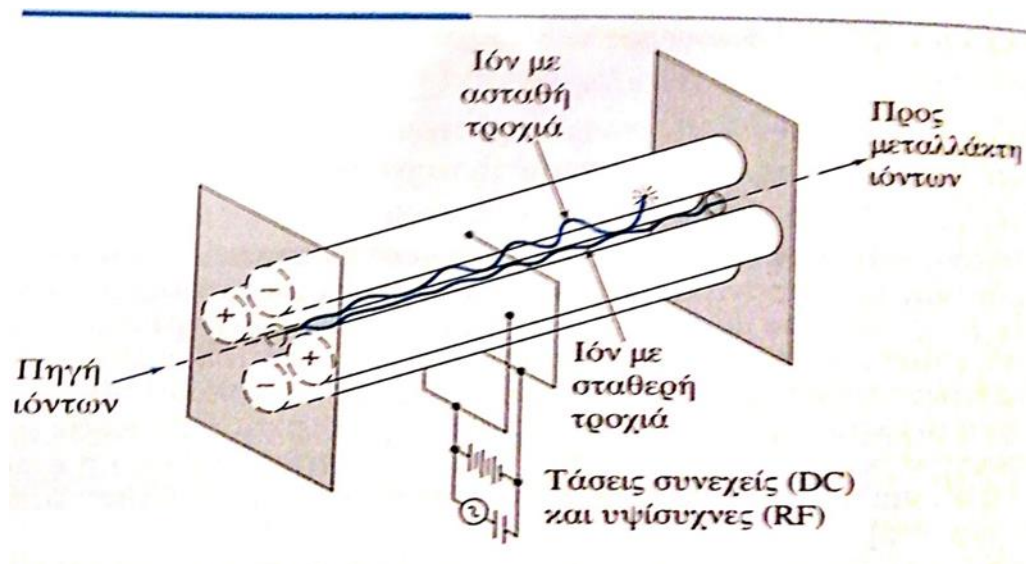
Η χρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιήθηκε για τον διαχωρισμό των οργανοθειικών ενώσεων ήταν αντίστροφης φάσης και συγκεκριμένα Infinity Lab Poroshell 120 SB-C18, 2,1*100 mm, 1,9μm. Η κινητή φάση αποτελούνταν από μεικτό σύστημα ACN-H₂O, όπως και το σύστημα εκχύλισης. Με βάση την υπάρχουσα μέθοδο του εργαστηρίου, το pH της κινητής φάσης ήταν 5,2 που επιτεύχθηκε μέσα από τη χρήση διαλύματος οξικού οξέος CH₃COOH που αραιώθηκε με υπερκάθαρο νερό.

Ο συνδυασμός ανιχνευτών που συνέβαλαν έτσι ώστε να παραλάβουμε τα χρωματογραφικά αποτελέσματα ήταν το Q-ToF-MS (Εικόνα 22). Ο τετραπολικός αναλυτής μαζών (Εικόνα 23), που ονομάζεται τετράπολο (Quadrupole, Q) έχει το πλεονέκτημα υψηλών ταχυτήτων σάρωσης, ώστε ολόκληρο το φάσμα μαζών να λαμβάνεται σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα. Επιπλέον, στα όργανα τύπου «χρόνου πτήσης», τα ιόντα παράγονται περιοδικά μετά από βομβαρδισμό του δείγματος με σύντομους παλμούς ηλεκτρονίων, δευτερογενών ιόντων ή φωτονίων ακτινοβολίας λείζερ.



Εικόνα 22 Φασματομέτρο μαζών²²

Οι παλμοί έχουν τυπικές συχνότητες 10-50 kHz και διάρκεια 0,25 ms. Τα ιόντα που παράγονται με τον τρόπο αυτόν επιταχύνονται σε παλμικό ηλεκτρικό πεδίο 10^3 - 10^4 Volt, ίδιας συχνότητας με τον παλμό που προκαλεί τον ιοντισμό. Στις αναλύσεις των οργανοθειικών ενώσεων, το όργανο ρυθμίστηκε στον αρνητικό τύπο ιοντισμού (negative) με συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας που συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα.



Εικόνα 23 Τετράπολο²²

Πίνακας 2 Συνθήκες λειτουργίας του συστήματος φασματομετρίας μαζών

Παράμετρος (μονάδα)	Τιμή
Gas Temperature (°C)	290
Drying Gas Flow (L/min)	11
Nebulizer (psi)	40
Sheath Gas Temperature (°C)	350
Sheath Gas Flow (L/min)	11
Capillary Voltage (V)	3500
Mass Range (m/z)	100-400

Acquisition Rate (spectra/s)	2
Acquisition Time (ms/spectrum)	500

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

6.1 Δειγματοληψία

Η δειγματοληψία δεν πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εργασίας. Τα δείγματα που αναλύθηκαν υπήρχαν αποθηκευμένα στο εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας. Επισημαίνεται ότι η δειγματοληψία στο λιμάνι του Πειραιά από τις 28/2/2022 έως την 1/4/2022, ενώ οι εκπομπές μετρήθηκαν ωριαία σε ειδική φιλτροταινία.



Εικόνα 24 Φιλτροταινία δειγμάτων που συλλέχθηκαν κατά την ωριαία δειγματοληψία στον Πειραιά

6.2 Προσδιοριζόμενες ουσίες

Στα δείγματα 12 ωρών δειγματοληψίας μέρας και νύχτας που εκχυλίστηκαν και αναλύθηκαν προσδιορίστηκαν ποιοτικά και ποσοτικά πολλές οργανοθειικές ενώσεις με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων . Όπως ήδη αναφέρθηκε, τα OS που προσδιορίστηκαν ποσοτικοποιήθηκαν με πρότυπες ουσίες αναφοράς ως προς το εσωτερικό πρότυπο EtD₅S.

Πίνακας 3 Πρότυπες Οργανοθειικές Ενώσεις

Compound	Exact Mass
<i>Methyl sulfate</i>	110,9758
<i>Ethyl sulfate</i>	124,9914
<i>Hydroxyacetone sulfate (HAS)</i>	152,9863
<i>Benzyl sulfate</i>	187,0071
<i>Propyl sulfate</i>	139,0071
<i>Octyl sulfate</i>	209,0853
<i>Ethyl sulfate D5</i>	130,0228
<i>Phenyl sulfate</i>	172,9914
<i>3-methylbenzyl sulfate</i>	201,0227
<i>4-methylpheny sulfate</i>	187,0071
<i>Glycolic acid sulfate (GAS)</i>	154,9656
<i>Lactic acid sulfate (LAS)</i>	168,9812

Οι οργανοθειικές ενώσεις που προσδιορίστηκαν στην εν λόγω διπλωματική εργασία προέρχονται από διαφορετικά είδη τα οποία καθορίζονται τόσο από την δομή όσο και από την προέλευσή τους:

- alkOS: οργανοθειικές ενώσεις οι οποίες είναι αλειφατικές και συνήθως ανθρωπογενούς προέλευσης.
- iOS, iNOS: οργανοθειικές και οργανονιτροθειικές ενώσεις που προέρχονται από ισοπρένιο.
- mtOS, mtNOS: οργανοθειικές και οργανονιτροθειικές ενώσεις που προέρχονται από μονοτερπένια.
- stOS, stNOS: οργανοθειικές και οργανονιτροθειικές ενώσεις που προέρχονται από σεσκιτερπένια.
- tmbOS, tmbON, tmbNOS: οργανοθειικές, οργανονιτρικές και οργανονιθοθειικές ενώσεις από 1,3,5-τριμεθυλοβενζόλιο (trimethylbenzene, TMB)
- narOS, mnarOS: οργανοθειικές ενώσεις από ναφθαλένιο και μεθυλοναφθαλένιο αντίστοιχα.
- ms-OS: mixed source OS από πολλαπλές πηγές εκπομπών. Στα OS πολλαπλών πηγών περιλαμβάνονται τα πρότυπα HAS,GAS και LAS που επισημάνθηκαν στον παραπάνω Πίνακα 3.

Πίνακας 4 Προσδιοριζόμενες ενώσεις OS, τα μοριακά τους ιόντα, η ακριβής μάζα τους, οι πιθανές πρόδρομες ενώσεις και το ιόν ποσοτικοποίησης

Compound	Molecular ion [M-H] ⁻	Exact mass [M-H] ⁻	Possible precursor	Quantification
alkOS139	C ₂ H ₃ SO ₅ ⁻	138,9707	Glycolaldehyde (Surrat, 2008)	GAS
alkOS251	C ₁₀ H ₁₉ SO ₅ ⁻	251,0961	Alkane (Riva, 2016b)	OctS
alkOS269	C ₉ H ₁₇ SO ₇ ⁻	269,0700	Alkane (Glasius, 2018a)	OctS
alkOS311	C ₁₀ H ₁ SO ₉ ⁻	311,0442	Alkane (Glasius, 2018a)	OctS
iOS167	C ₄ H ₇ SO ₅ ⁻	167,0020	MACR (Glasius, 2018a), MVK (Schindelka, 2013)	HAS
iOS179	C ₅ H ₇ SO ₅ ⁻	179,0020	Isoprene (Riva, 2016a)	LAS
iOS181	C ₄ H ₅ SO ₆ ⁻	180,9812	MACR (Riva, 2016a) (Glasius, 2018a)	HAS
iOS183	C ₄ H ₇ SO ₆ ⁻	182,9969	Isoprene (Riva, 2016a)	LAS
iOS195	C ₅ H ₇ SO ₆ ⁻	194,9969	Isoprene (Hansen, 2014)	LAS
iOS197	C ₃ H ₉ SO ₆ ⁻	197,0125	Isoprene (Riva, 2016a), MACR, MVK (Surrat, 2008)	LAS
iOS199a	C ₄ H ₇ SO ₇ ⁻	198,9918	Isoprene (Riva, 2016a), MBO (Glasius, 2018a)	LAS
iOS199b	C ₄ H ₇ SO ₇ ⁻	199,0282	MBO (Nguyen, 2014b)	LAS

iOS211	$C_5H_7SO_7^-$	210,9919	Isoprene (Surrat, 2008), (Hettiyadura, 2019) 3-Z-hexanal (shalamzari, 2014)	LAS
iOS213	$C_5H_9SO_7^-$	213,0074	Isoprene (Surrat, 2008), (Hettiyadura, 2019) fatty acid (Nguyen, 2014b)	LAS
iOS215	$C_5H_{11}SO_7^-$	215,0231	Isoprene (Surrat, 2008), (Hettiyadura, 2019) 3-Z-hexanal (shalamzari, 2014)	LAS
iOS225	$C_5H_5SO_8^-$	224,9711	Isoprene (Noziere, 2010)	LAS
iOS229	$C_5H_9SO_8^-$	229,0024	Isoprene (Noziere, 2010)	LAS
iOS241	$C_5H_5SO_9^-$	240,9660	Isoprene (Nestorowicz, 2018)	LAS
iOS243	$C_5H_7SO_9^-$	242,9816	Isoprene (Nestorowicz, 2018)	LAS
mtOS297a	$C_9H_{13}O_9S^-$	297,0284	Monoterpenes (Glasius, 2018a)	LAS
mtOS281a	$C_9H_{14}O_8S^-$	281,0338	α -Pinene (Brüggemann, 2019)	LAS
mtOS231	$C_{10}H_{15}SO_4^-$	231,0696	Monoterpenes (Wang, 2017b)	10-CSA
mtOS234	$C_9H_{13}SO_5^-$	233,0489	Monoterpenes (Xu, 2021)	10-CSA
mtOS235a	$C_9H_{16}SO_5^-$	235,0646	Monoterpenes (Noziere, 2010)	10-CSA
mtOS247	$C_{10}H_{15}SO_5^-$	247,0646	Monoterpenes (Glasius, 2018a)	10-CSA
mtOS249a	$C_9H_{13}SO_6^-$	249,0438	Monoterpenes (Xu, 2021)	10-CSA
mtOS249b	$C_{10}H_{17}SO_5^-$	249,0802	Monoterpenes (Wang, 2017b)	10-CSA
mtOS251	$C_9H_{15}SO_6^-$	251,0595	Limonene, β -caryophyllene (Surrat, 2008), (Chan, 2011)	10-CSA
mtOS263	$C_{10}H_{15}SO_6^-$	263,0595	Monoterpenes (Xu, 2021)	10-CSA

mtOS265a	$C_9H_{13}SO_7^-$	265,0393	Monoterpenes (Tao, 2014)	10-CSA
mtOS265b	$C_{10}H_{17}SO_6^-$	265,0752	Monoterpenes (Tao, 2014), Alkane (Riva, 2016b)	10-CSA
mtOS267	$C_9H_{15}SO_7^-$	267,0547	Limonene, α -pinene (Wang, 2017b), (Surrat, 2008) Alkane (Riva, 2016b), Isoprene (Riva, 2016a)	10-CSA
mtOS279	$C_{10}H_{15}SO_7^-$	279,0542	Monoterpenes (Noziere, 2010), (Kristensen, 2011) Alkane	10-CSA
mtOS281b	$C_{10}H_{17}O_7S^-$	281,0700	Monoterpenes (Xu, 2021)	10-CSA
mtOS283a	$C_9H_{15}O_8S^-$	283,0493	Monoterpenes (Surrat, 2008)	10-CSA
mtOS283b	$C_{10}H_{19}O_7S^-$	283,0855	Monoterpenes (Xu, 2021)	10-CSA
mtOS295	$C_{10}H_{15}O_8S^-$	295,0490	Monoterpenes (Glasius, 2018a)	10-CSA
mtOS297b	$C_{10}H_{17}O_8S^-$	297,0648	Monoterpenes (Glasius, 2018a), Alkane (Riva, 2016b)	10-CSA
stOS293	$C_{14}H_{29}O_4S^-$	293,1793	(Tao, 2014)	10-CSA
stOS303	$C_{14}H_{23}O_5S^-$	303,1272	β -caryophyllene (Chan, 2011)	10-CSA
stOS309	$C_{14}H_{29}O_5S^-$	309,1736	diesel (Blair, 2017)	10-CSA
stOS315	$C_{15}H_{23}O_5S^-$	315,1271	(Chan, 2011)	10-CSA
stOS317	$C_{15}H_{25}O_5S^-$	317,1428	β -caryophyllene (Chan, 2011)	10-CSA
stOS319	$C_{14}H_{23}O_6S^-$	319,1741	β -caryophyllene (Chan, 2011)	10-CSA
stOS321	$C_{14}H_{25}O_6S^-$	321,1384	β -caryophyllene (Chan, 2011)	10-CSA
stOS323	$C_{14}H_{17}O_6S^-$	323,1531	(Tao, 2014)	10-CSA
stOS333	$C_{14}H_{21}O_7S^-$	333,1013	β -caryophyllene (Chan, 2011)	10-CSA

stOS347	$C_{15}H_{23}O_7S^-$	347,1170	β -caryophyllene (Chan, 2011)	10-CSA
stOS349	$C_{15}H_{25}O_7S^-$	349,1326	β -caryophyllene (Chan, 2011)	10-CSA
tmbOS225	$C_6H_9O_7S^-$	225,0062	TMB (Yang, 2020)	OctS
tmbOS265	$C_9H_{13}O_7S^-$	265,0391	TMB (Yang, 2020)	OctS
tmbOS281	$C_9H_{13}O_8S^-$	281,0325	TMB (Yang, 2020)	OctS
tmbON211	$C_8H_7O_5N_2^-$	211,0364	TMB (Yang, 2020)	OctS
tmbON262	$C_9H_{12}O_8N^-$	262,0558	TMB (Yang, 2020)	10-CSA
tmbON278	$C_9H_{12}O_9N^-$	278,0517	TMB (Yang, 2020)	OctS
tmbON325	$C_9H_{13}O_{11}N_2^-$	325,0524	TMB (Yang, 2020)	OctS
tmbNOS270	$C_6H_8O_9NS^-$	269,9921	TMB (Yang, 2020)	OctS
tmbNOS310	$C_9H_{12}O_9NS^-$	310,0238	TMB (Yang, 2020)	OctS
tmbNOS389	$C_9H_{13}O_{13}N_2S^-$	389,0140	TMB (Yang, 2020)	OctS
iNOS242	$C_5H_8SNO_8^-$	242,9816	(Stone, 2012)	OctS
iNOS260	$C_5H_{10}SNO_9^-$	260,0082	Isoprene (Nestorowicz, 2018)	OctS
iNOS274	$C_5H_8SNO_{10}^-$	273,9874	Isoprene (Nestorowicz, 2018)	OctS
mtNOS294	$C_{10}H_{16}SNO_7^-$	294,0653	Monoterpenes (Glasius, 2018a)	10-CSA
mtNOS296	$C_9H_{14}SNO_8^-$	296,0446	Monoterpenes (Glasius, 2018a)	10-CSA
mtNOS310	$C_{10}H_{16}SNO_8^-$	310,0602	Monoterpenes (Glasius, 2018a)	10-CSA
mtNOS312a	$C_9H_{14}SNO_9^-$	312,0395	Monoterpenes (Glasius, 2018a)	10-CSA
mtNOS312b	$C_{10}H_{18}SNO_8^-$	312,0759	Monoterpenes (Stone, 2012)	10-CSA
mtNOS324	$C_{10}H_{14}SNO_9^-$	324,0394	Monoterpenes (Xu, 2021)	10-CSA

mtNOS326	$C_{10}H_{16}SNO_9^-$	326,0551	Monoterpenes (Glasius, 2018a)	10-CSA
mtNOS328b	$C_{10}H_{18}SNO_9^-$	328,0708	Monoterpenes (Glasius, 2018a)	10-CSA
mtNOS342	$C_{10}H_{16}SNO_{10}^-$	342,0500	Monoterpenes (Xu, 2021)	10-CSA
stNOS362	$C_{15}H_{24}SNO_7^-$	362,1279	β -caryophyllene (Chan, 2011)	10-CSA
stNOS382	$C_{14}H_{24}SNO_9^-$	382,1177	β -caryophyllene (Chan, 2011)	10-CSA
napOS257	$C_{10}H_9SO_6^-$	257,0139	naphthalene (Riva, 2015)	PhS
napOS273	$C_{10}H_9SO_8^-$	273,0063	naphthalene (Riva, 2015)	PhS
napOS275	$C_{10}H_{11}SO_8^-$	275,0228	naphthalene (Riva, 2015)	PhS
napOS320	$C_{10}H_{10}NSO_9^-$	320,0021	naphthalene (Riva, 2015)	PhS
mnapOS217	$C_6H_4NSO_6^-$	217,9751	2-methylnaphthalene (Riva, 2015)	PhS
mnapOS231	$C_9H_{11}SO_5^-$	231,0333	2-methylnaphthalene (Riva, 2015)	PhS
mnapOS287	$C_{11}H_{11}SO_7^-$	287,0243	2-methylnaphthalene (Riva, 2015)	PhS
mnapOS289	$C_{11}H_{13}SO_7^-$	289,0387	2-methylnaphthalene (Riva, 2015)	PhS

Πίνακας 5 Καμπύλη Βαθμονόμησης Πρότυπων Ενώσεων

Ένωση	Εύρος (ng/mL)	Εξίσωση Καμπύλης	R ²
MeS	5-500	$y=0.0094x-0.0331$	0.9994
EtS	5-500	$y=0.0078x-0.0079$	0.9991
PrS	5-500	$y=0.0172x-0.0953$	0.999
OctS	5-500	$y=0.0464x-0.1463$	0.9988
BS	25-500	$y=0.0889x-0.0208$	0.9936
PhS	100-500	$y=0.106x-0.6021$	0.9999
m+p-MBS	5-500	$y=0.0889x-0.0208$	0.9936
p-MPhS	50-500	$y=0.0078x-0.0019$	0.9973
HAS	25-500	$y=0.0031x-0.0054$	0.9989
GAS	250-5000	$y=0.0034x-0.0216$	0.9996
LAS	250-5000	$y=0.0079x-0.0448$	0.9992
10-CSA	2,2-250	$y=0.0040x+0.0104$	0.9995

Πίνακας 6 Όρια Ανίχνευσης και Ποσοτικοποίησης Πρότυπων Ενώσεων

Ένωση	LOD (ng/δείγμα)	LOQ (ng/δείγμα)
MeS	0,71	2,15
EtS	0,74	2,26
PrS	1,14	3,44
OctS	2,05	6,21
BS	4,11	12,44

PhS	11,73	35,54
m+p-MBS	0,56	1,71
p-MPhS	7,28	22,05
HAS	7,74	23,45
GAS	3,80	11,52
LAS	9,17	27,80
10-CSA	0,72	2,2

6.3 Αποτελέσματα

Μετά την ανάλυση των δειγμάτων από τον συνδυασμό οργάνων UPLC-Q-ToF-MS , παραλήφθηκε ποικιλία αποτελεσμάτων τα οποία επισυνάπτονται στα παρακάτω γραφήματα. Παρουσιάζεται αναλυτικά πίνακας αποτελεσμάτων και διαγράμματα όπου φαίνεται η τάση των OS κατά την διάρκεια όλων των ημερών του μήνα, συνολικά σε συνδυασμό με τις εκπομπές μεταξύ μέρας και νύχτας για κάθε κατηγορία.

Πίνακας 7 Συγκεντρωτικός πίνακας μέσων όρων για κάθε κατηγορία οργανοθεικών ενώσεων ανά ημέρα και ανά δωδεκάωρο

DATE	HOURS	alkOS	IOS	MT-OS	ST-OS	TMB-OS	AROM-OS	NAP-OS	NOS	ms-OS	SUM-OS
		AVERAGE									
28/2/2022	18.00-6.00	1,23	37,84	5,67	32,39	1,25	0,24	0,34	7,72	0,41	9,87
	6.00-18.00	0,92	35,05	6,81	162,07	1,34	0,24	0,21	3,67	1,27	3,20
1/3/2022	18.00-6.00	1,08	29,51	7,45	339,93	1,93	0,24	0,05	3,28	1,90	4,55
	6.00-18.00	1,32	37,28	7,05	308,52	1,23	0,24	0,05	3,93	1,88	4,22
2/3/2022	18.00-6.00	0,93	27,82	7,28	261,55	2,09	0,24	1,17	4,32	1,36	4,54
	6.00-18.00	1,25	16,67	9,19	319,87	1,57	0,24	1,04	4,85	1,53	3,80
3/3/2022	18.00-6.00	1,22	27,34	9,28	234,47	1,91	0,24	0,05	6,99	2,59	5,35
	6.00-18.00	1,18	10,60	6,81	233,05	2,04	0,24	0,17	8,08	2,19	7,34
4/3/2022	18.00-6.00	1,56	34,57	11,83	15,14	2,17	0,24	0,37	7,47	2,39	9,05
	6.00-18.00	1,39	20,92	13,27	1,14	2,55	0,24	0,16	8,49	2,12	6,97
5/3/2022	18.00-6.00	1,17	23,68	11,29	66,93	2,23	0,24	2,34	7,78	2,33	16,95
	6.00-18.00	4,38	32,88	17,67	261,70	1,80	0,73	0,35	14,60	3,32	52,20
6/3/2022	18.00-6.00	1,32	26,97	9,55	222,44	2,04	0,24	0,36	5,59	1,51	41,12
	6.00-18.00	1,77	24,27	10,62	131,97	2,79	0,24	0,57	7,08	2,29	27,21
7/3/2022	18.00-6.00	2,90	46,00	27,55	149,68	3,08	0,94	0,44	30,33	3,66	40,33
	6.00-18.00	1,81	64,74	24,07	132,24	3,29	0,24	0,81	19,31	3,90	34,99
8/3/2022	18.00-6.00	2,18	42,73	22,87	366,71	3,75	0,28	0,93	31,16	4,45	73,95
	6.00-18.00	1,39	53,02	11,05	140,69	3,18	0,34	1,87	14,22	2,78	31,00
9/3/2022	18.00-6.00	1,51	39,60	10,42	276,37	2,14	0,25	0,05	7,07	2,30	50,82
	6.00-18.00	1,99	5,52	15,10	255,78	2,30	0,24	1,51	13,32	3,09	49,10
10/3/2022	18.00-6.00	1,38	43,68	6,66	162,17	1,72	0,24	2,99	4,42	1,85	30,93
	6.00-18.00	1,24	35,36	5,16	101,39	0,87	0,24	3,05	3,19	1,63	20,07
11/3/2022	18.00-6.00	1,72	10,82	6,81	162,07	1,17	0,24	1,11	2,81	1,27	29,51

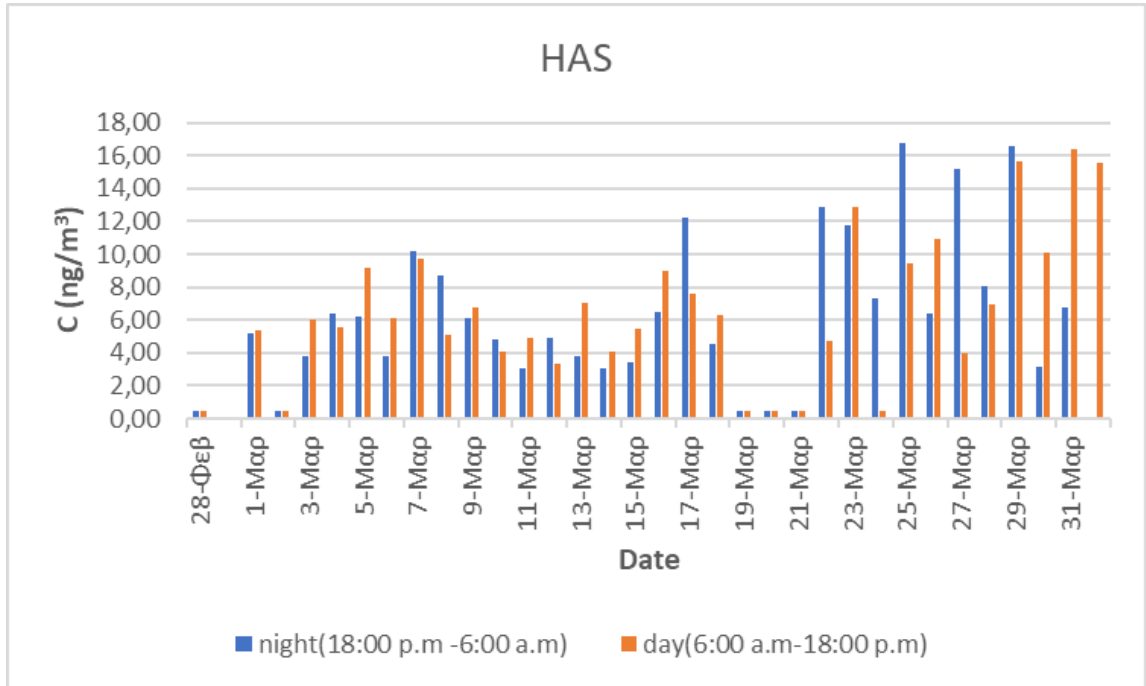
Πίνακας 8 Συγκεντρωτικός πίνακας μέσων όρων για κάθε κατηγορία οργανοθεϊκών ενώσεων ανά ημέρα και ανά δωδεκάωρο

	6.00-18.00	1,72	20,77	7,45	339,93	1,84	0,24	0,20	2,94	1,90	58,80
12/3/2022	18.00-6.00	1,06	19,26	7,05	308,52	1,51	0,24	0,42	2,23	1,88	53,33
	6.00-18.00	1,29	17,15	7,28	261,55	1,74	0,24	1,49	3,97	1,36	46,12
13/3/2022	18.00-6.00	1,85	2,89	9,19	319,87	2,44	0,24	0,24	4,63	1,53	55,88
	6.00-18.00	1,71	10,85	9,28	234,47	1,70	0,24	0,05	4,17	2,59	42,27
14/3/2022	18.00-6.00	1,03	2,63	6,81	233,05	1,67	0,24	0,25	5,54	2,19	41,16
	6.00-18.00	1,27	18,87	7,54	270,07	1,53	0,24	0,05	8,21	2,02	48,35
15/3/2022	18.00-6.00	1,07	4,05	15,16	291,02	2,20	0,24	0,24	13,02	1,41	54,46
	6.00-18.00	1,39	2,71	10,68	267,42	1,75	0,24	0,60	9,57	2,07	48,66
16/3/2022	18.00-6.00	0,42	2,35	5,00	358,83	0,43	0,24	4,86	5,06	2,43	60,75
	6.00-18.00	4,29	3,91	11,53	528,78	2,31	0,49	0,05	17,57	3,25	93,01
17/3/2022	18.00-6.00	0,68	4,73	16,74	343,39	2,16	0,24	13,63	19,12	4,32	65,01
	6.00-18.00	0,83	0,84	7,79	344,87	1,27	0,24	9,70	15,93	2,79	61,55
18/3/2022	18.00-6.00	0,81	1,71	5,64	189,33	1,49	0,24	8,55	4,75	1,76	33,78
	6.00-18.00	0,66	1,30	4,85	289,44	1,63	0,24	14,88	5,73	2,36	50,07
19/3/2022	18.00-6.00	0,62	0,84	3,90	397,32	0,93	0,24	0,29	1,87	0,41	65,84
	6.00-18.00	0,49	0,84	2,86	192,81	0,93	0,24	0,84	2,68	0,41	32,68
20/3/2022	18.00-6.00	0,50	0,84	4,43	288,88	0,61	0,24	0,05	3,15	1,01	48,71
	6.00-18.00	0,43	0,84	5,00	263,17	0,70	0,24	0,29	5,50	0,41	45,14
21/3/2022	18.00-6.00	0,40	1,80	3,83	210,99	0,68	0,24	0,23	3,43	0,41	36,02
	6.00-18.00	0,41	2,23	4,59	309,03	0,84	0,24	0,05	2,50	0,41	51,93
22/3/2022	18.00-6.00	1,55	1,73	9,01	208,25	1,02	0,24	0,65	8,14	8,45	38,58
	6.00-18.00	1,07	2,60	4,74	249,29	0,67	0,24	0,05	2,76	3,64	42,62

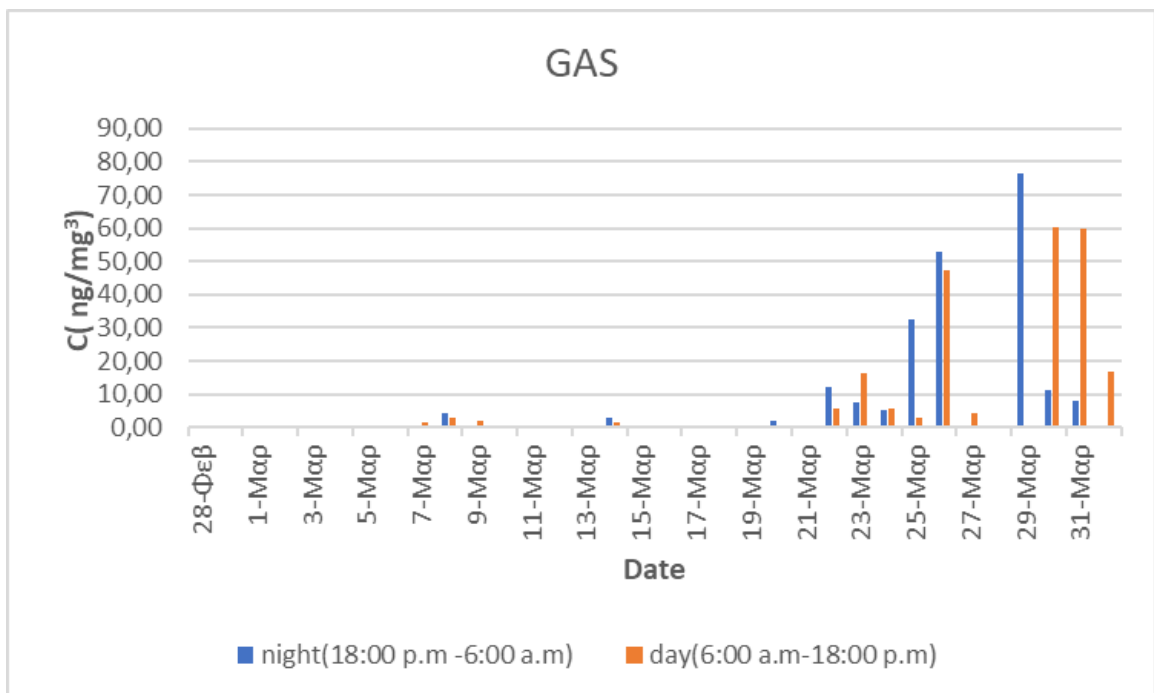
Πίνακας 9 Συγκεντρωτικός πίνακας μέσων όρων για κάθε κατηγορία οργανοθεικών ενώσεων ανά ημέρα και ανά δωδεκάωρο

23/3/2022	18.00-6.00	1,78	3,45	6,00	304,55	1,80	0,24	0,05	7,71	6,63	53,17
	6.00-18.00	1,55	1,86	6,97	456,02	1,42	0,24	0,05	7,46	10,92	77,94
24/3/2022	18.00-6.00	1,07	2,09	9,52	242,03	1,52	0,24	0,05	10,76	4,38	44,44
	6.00-18.00	1,05	2,08	2,31	211,99	0,87	0,24	0,05	1,30	2,16	35,53
25/3/2022	18.00-6.00	1,30	3,33	11,74	301,69	1,67	0,24	0,05	13,11	18,30	55,91
	6.00-18.00	2,52	0,84	10,82	329,89	2,35	0,24	0,05	20,16	4,36	539,76
26/3/2022	18.00-6.00	0,83	0,84	7,08	224,06	1,40	0,24	0,05	7,83	22,05	41,04
	6.00-18.00	0,86	0,84	5,87	148,01	1,07	0,24	0,05	4,74	21,68	27,81
27/3/2022	18.00-6.00	1,65	3,69	6,17	256,96	0,58	0,24	0,05	6,01	6,57	45,12
	6.00-18.00	1,33	0,84	4,31	181,03	0,52	0,24	0,05	4,92	3,91	31,83
28/3/2022	18.00-6.00	1,04	0,84	8,09	133,83	0,90	0,24	0,05	7,48	2,94	25,79
	6.00-18.00	0,48	1,15	4,63	133,86	0,50	0,24	0,05	3,41	2,56	23,89
29/3/2022	18.00-6.00	0,99	5,20	6,53	9,72	0,79	0,24	0,05	4,77	32,07	6,34
	6.00-18.00	0,87	1,69	8,28	251,99	1,47	0,24	0,05	12,29	5,46	45,94
30/3/2022	18.00-6.00	0,05	1,70	2,06	0,04	0,32	0,24	0,05	0,31	4,93	1,03
	6.00-18.00	0,69	3,32	4,74	23,42	0,67	0,24	0,05	3,71	23,63	7,30
31/3/2022	18.00-6.00	0,51	0,84	2,83	72,30	0,39	0,24	0,05	0,87	5,07	13,06
	6.00-18.00	0,97	4,59	5,86	65,76	1,30	0,24	0,05	3,08	25,62	14,59
1/4/2022	6.00-18.00	1,22	0,84	6,36	364,39	1,65	0,24	0,05	6,22	12,80	16,97
STANDARD DEVIATION		0,75	16,07	4,89	394,10	0,75	0,11	2,89	6,19	6,59	65,44

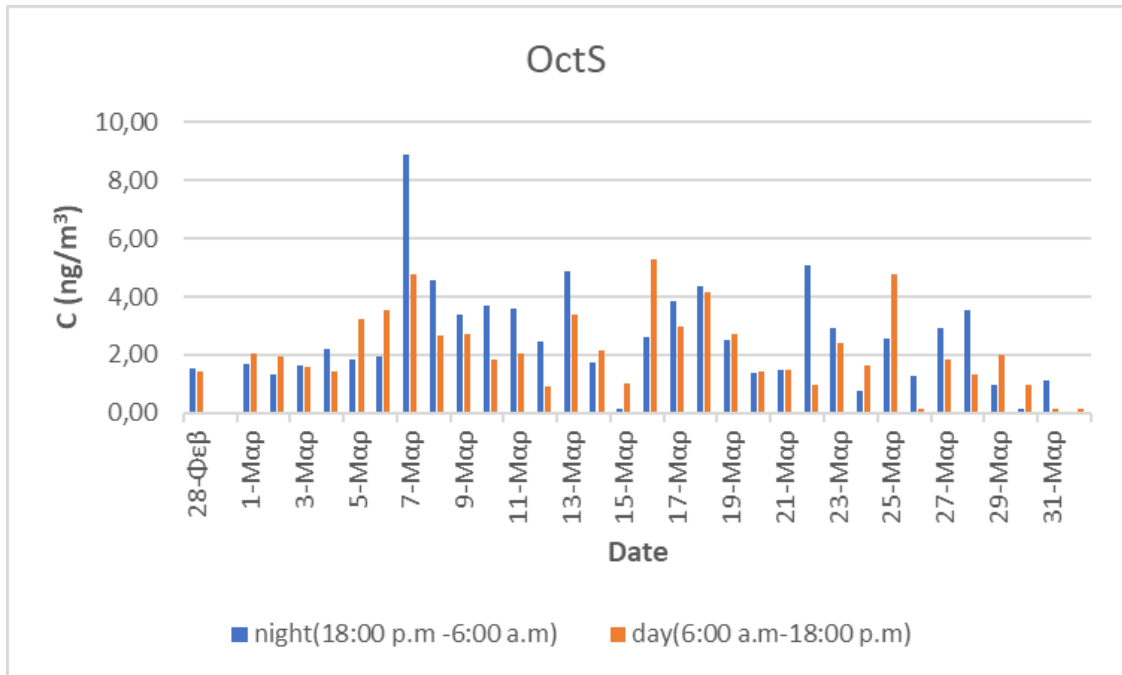
Στα διαγράμματα που ακολουθούν, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των σημαντικότερων κατηγοριών οργανοθεικών ενώσεων, κατά τη διάρκεια των ημερών που πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία στο λιμάνι του Πειραιά.



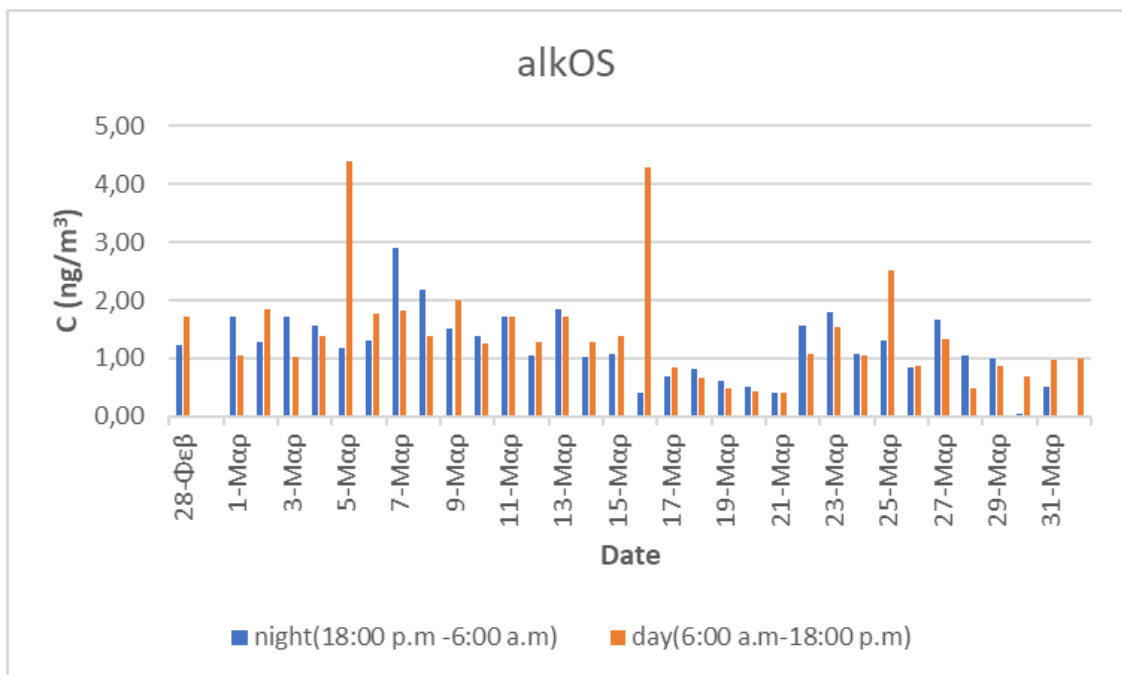
Γράφημα 1 Ημερήσια διακύμανση HAS και σύγκριση τιμών μεταξύ μέρας και νύχτας



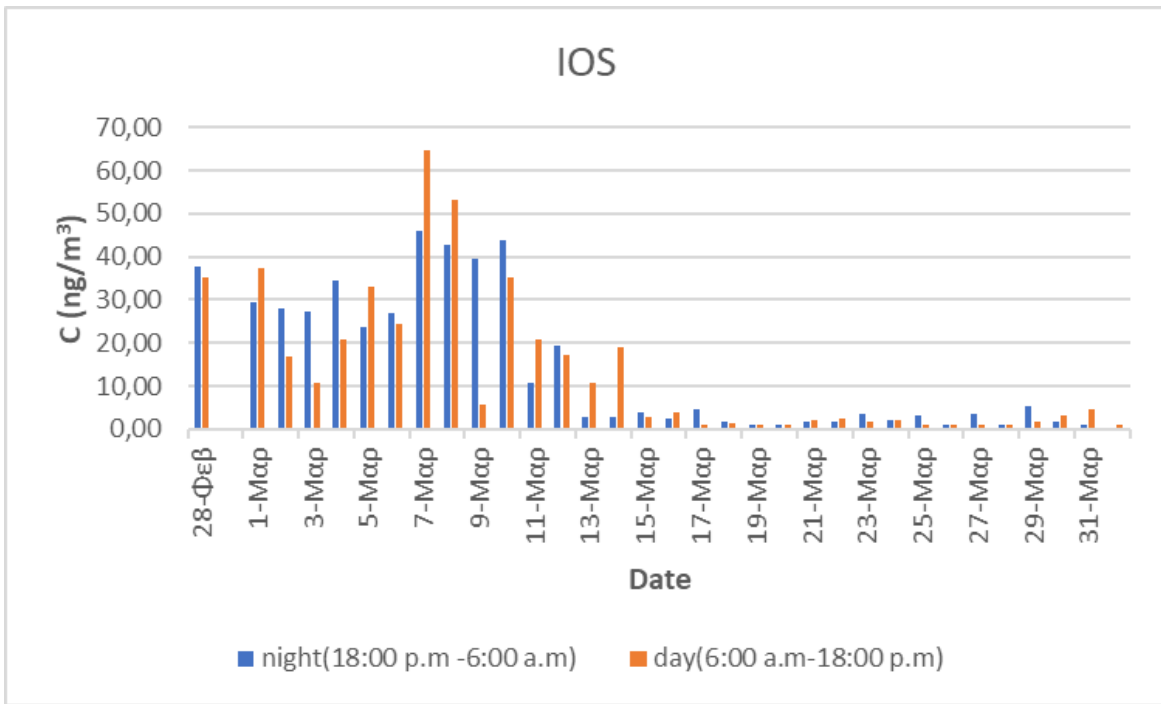
Γράφημα 2 Ημερήσια διακύμανση GAS και σύγκριση τιμών μεταξύ μέρας και νύχτας



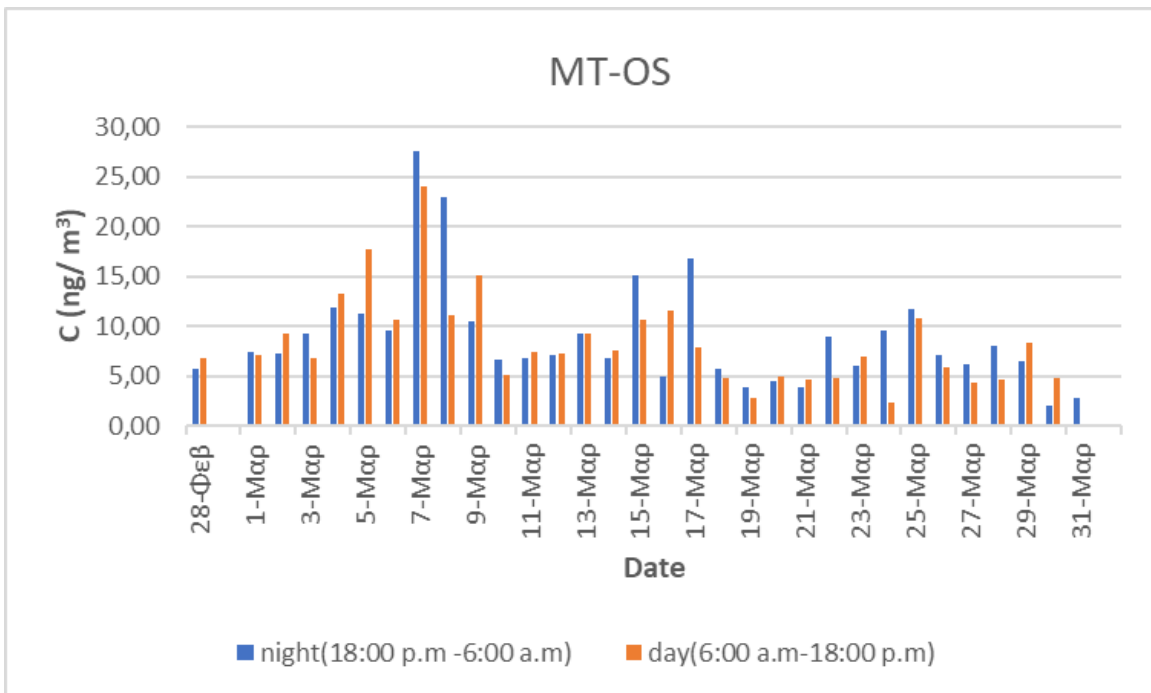
Γράφημα 3 Ημερήσια διακύμανση OctS και σύγκριση τιμών μεταξύ μέρας και νύχτας



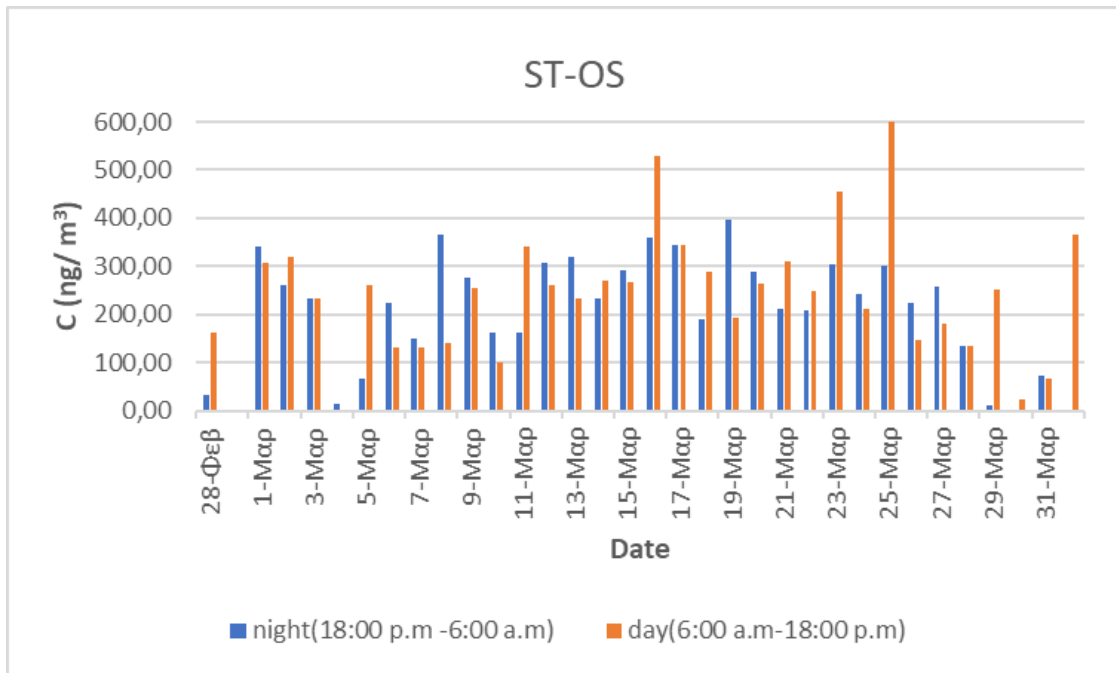
Γράφημα 4 Ημερήσια διακύμανση alkOS και σύγκριση τιμών μεταξύ μέρας και νύχτας



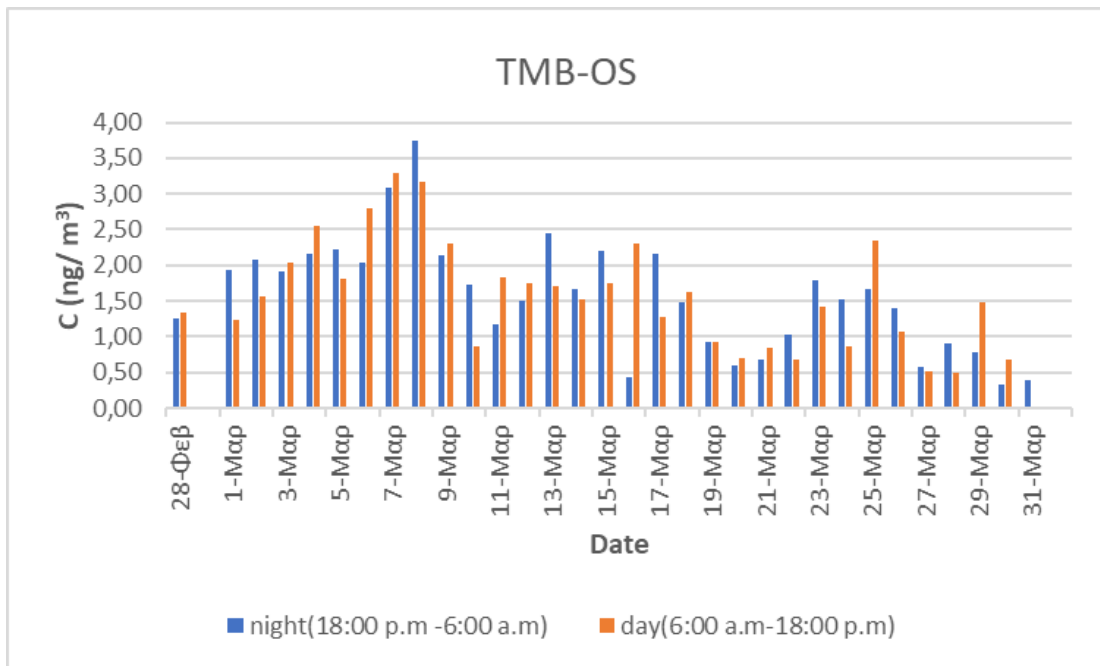
Γράφημα 5 Ημερήσια διακύμανση iOS και σύγκριση τιμών μεταξύ μέρας και νύχτας



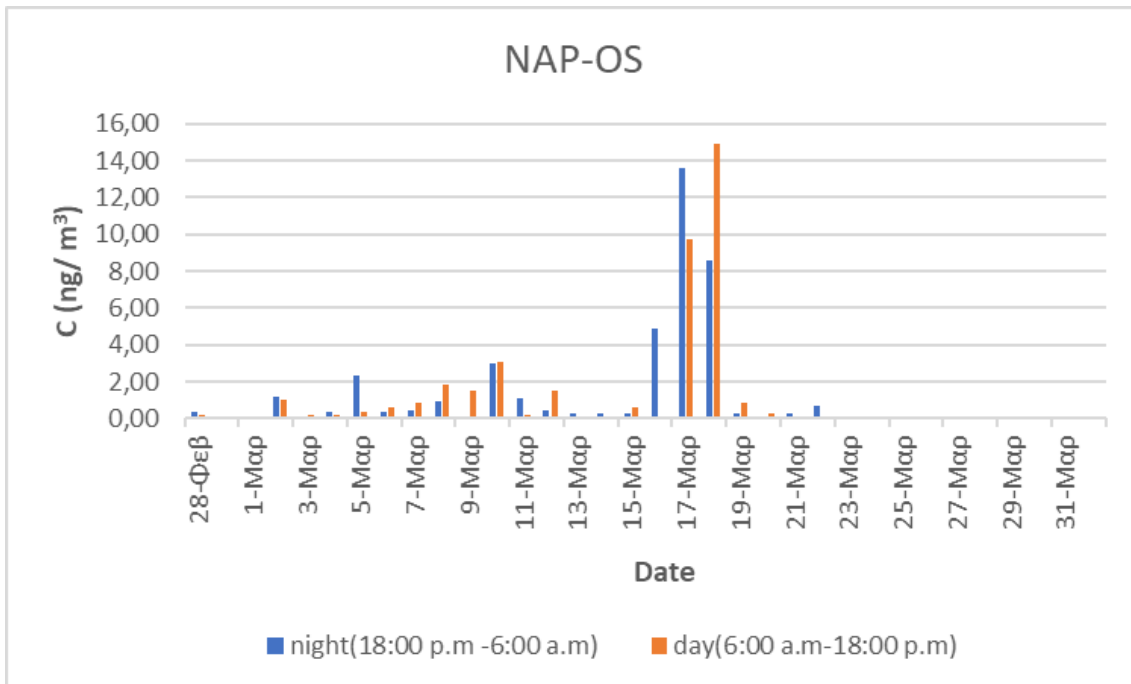
Γράφημα 6 Ημερήσια διακύμανση mtOS και σύγκριση τιμών μεταξύ μέρας και νύχτας



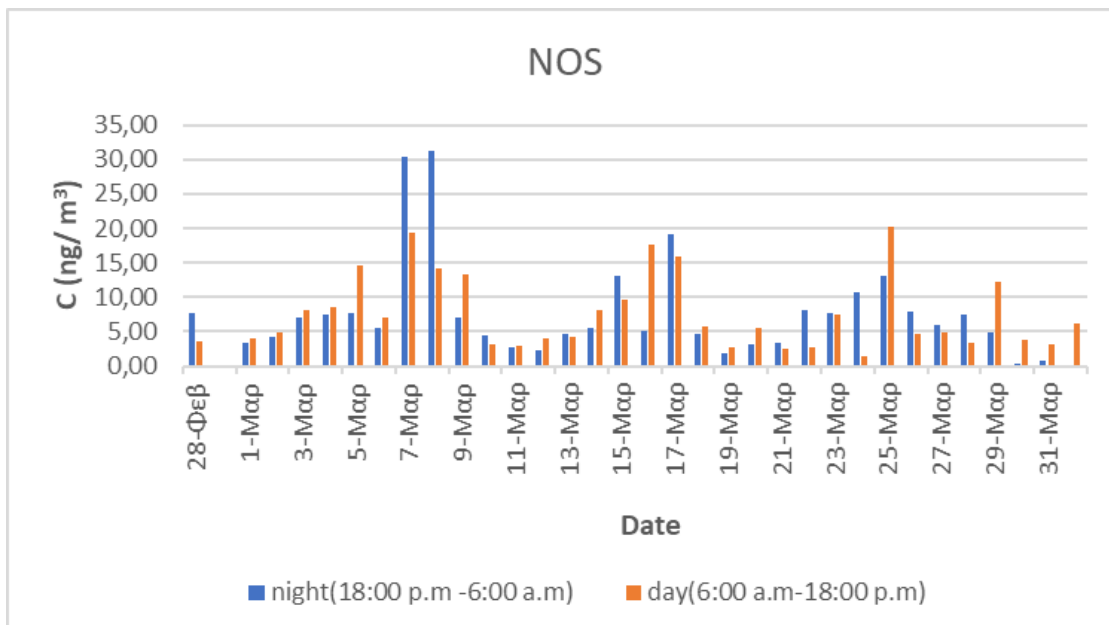
Γράφημα 7 Ημερήσια διακύμανση stOS και σύγκριση τιμών μεταξύ μέρας και νύχτας



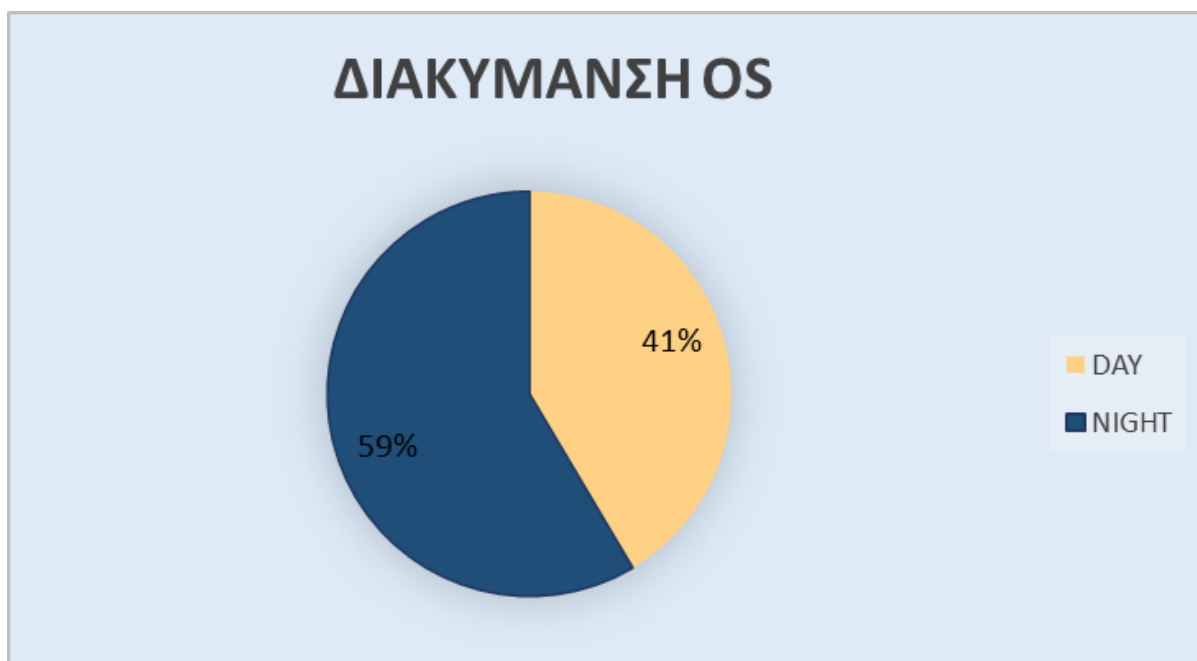
Γράφημα 8 Ημερήσια διακύμανση tmbOS και σύγκριση τιμών μεταξύ μέρας και νύχτας



Γράφημα 9 Ημερήσια διακύμανση napOS και σύγκριση τιμών μεταξύ μέρας και νύχτας

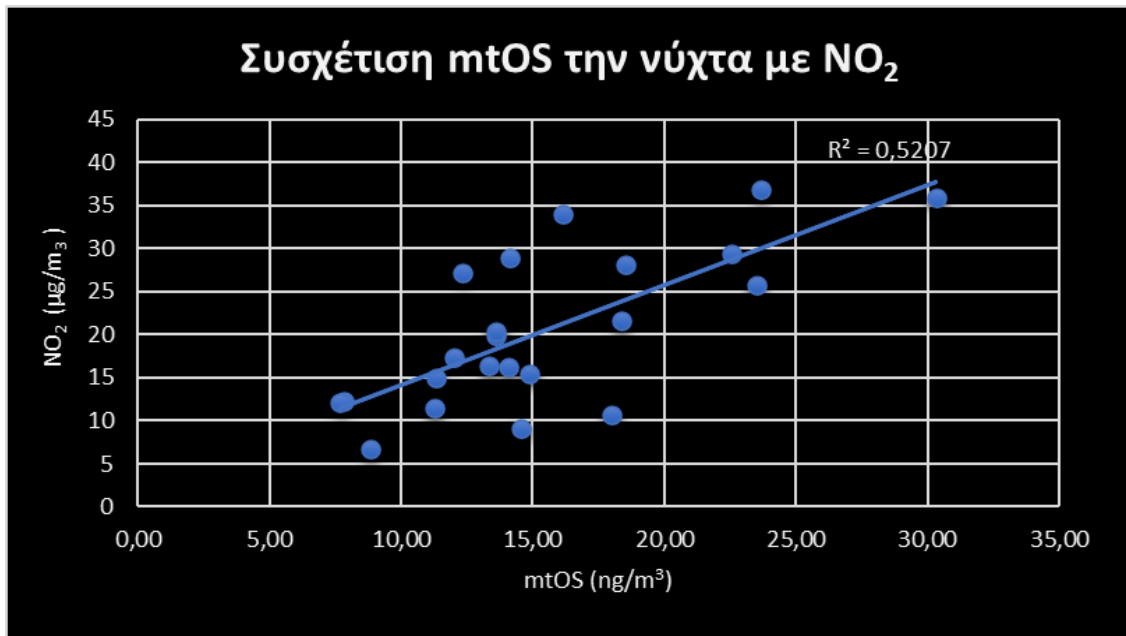


Γράφημα 10 Ημερήσια διακύμανση NOS και σύγκριση τιμών μεταξύ μέρας και νύχτας



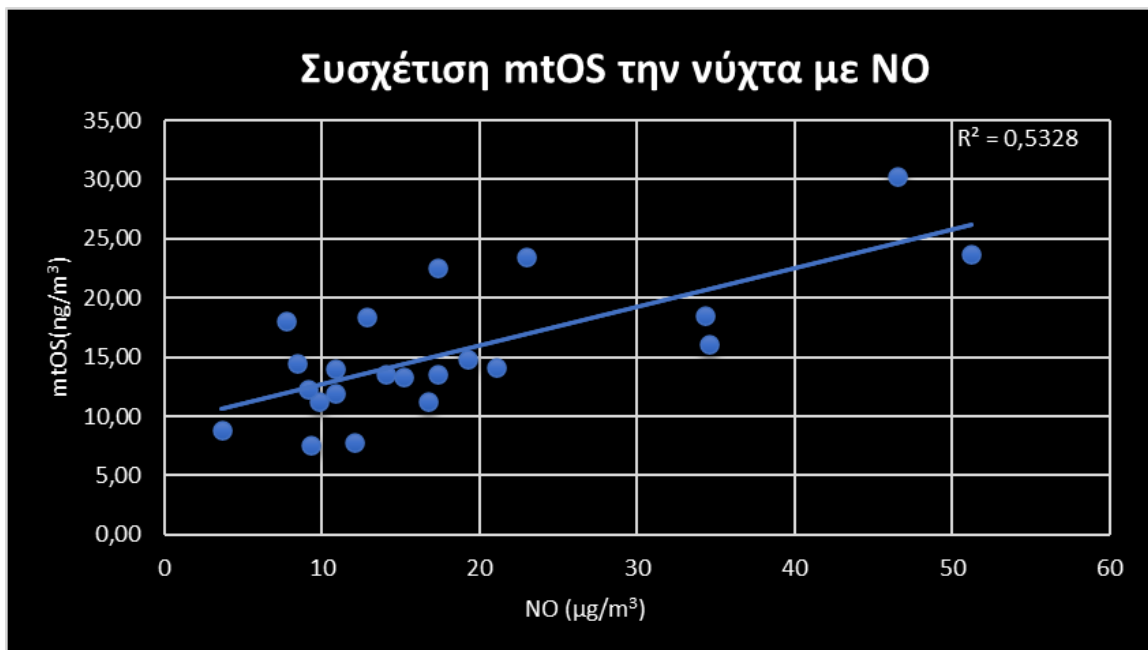
Γράφημα 11 Διακύμανση συνόλου OS μεταξύ μέρας και νύχτας

Οι οργανοθειικές ενώσεις που καταγράψαμε μετά την ανάλυση των δειγμάτων είναι γνωστό ότι ενδέχεται να επηρεάζονται από συμβατικούς ρύπους, όπως τα οξειδία του αζώτου και του θείου ή το όζον. Για τον λόγο αυτόν, έγινε προσπάθεια συσχέτισης των OS με τους ρύπους αυτούς στα διαγράμματα που έπονται, παρουσιάζοντας την τάση της εκάστοτε κατηγορίας OS με την αύξηση ή την μείωση της συγκέντρωσης του συμβατικού ρύπου.

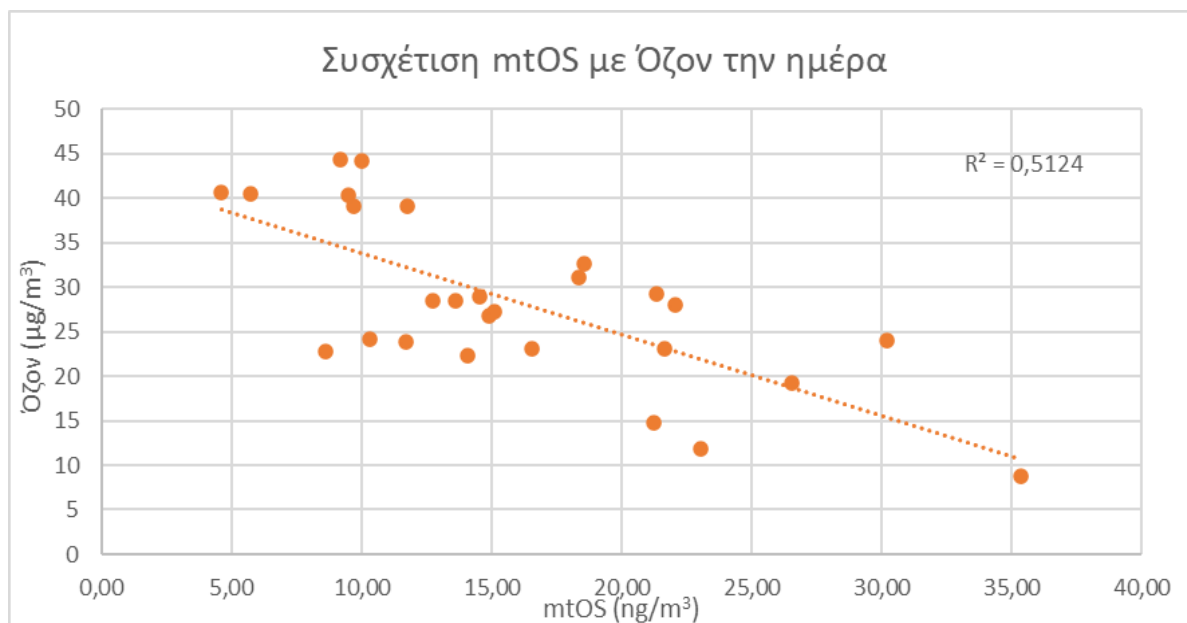


Γράφημα 12 Συσχέτιση mtOS με NO₂ την νύχτα

Στα Γραφήματα 12 και 13 είναι ευδιάκριτη η ταυτόχρονη αύξηση των mtOS όταν αυξάνεται η συγκέντρωση των οξειδίων του αζώτου την νύχτα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η αύξηση του πλήθους των mtOS είναι παρόμοια και στις δύο περιπτώσεις (NO και NO₂). Αντίθετα, το πλήθος των μονοτερπενικών OS είναι αντιστρόφως ανάλογο με την αύξηση της συγκέντρωσης του όζοντος κατά τις ημερήσιες ώρες (Γράφημα 14).

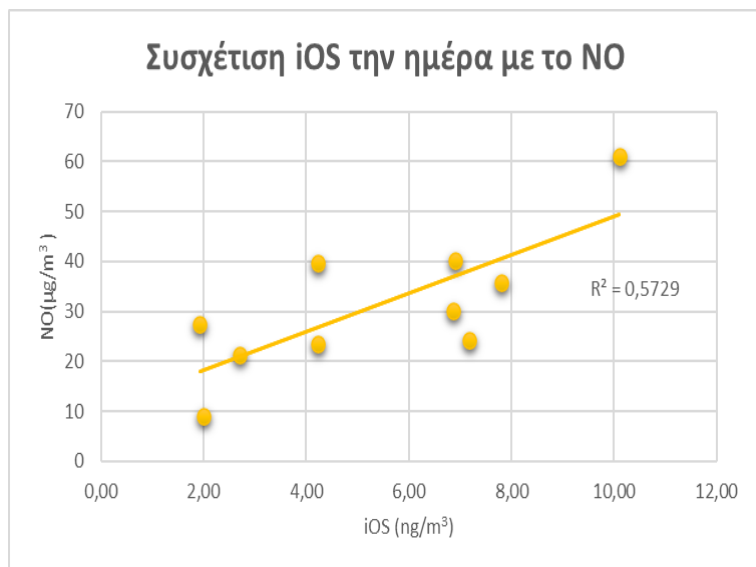


Γράφημα 13 Συσχέτιση mtOS με NO την νύχτα

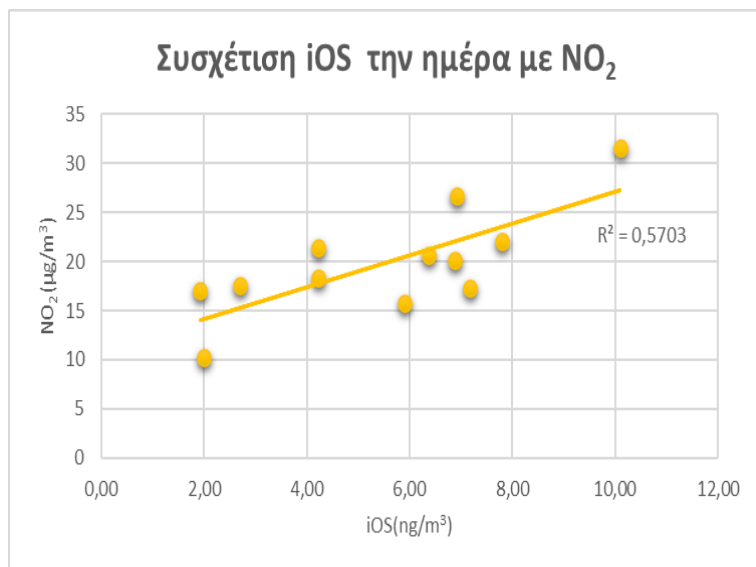


Γράφημα 14 Συσχέτιση mtOS με Όζον την ημέρα

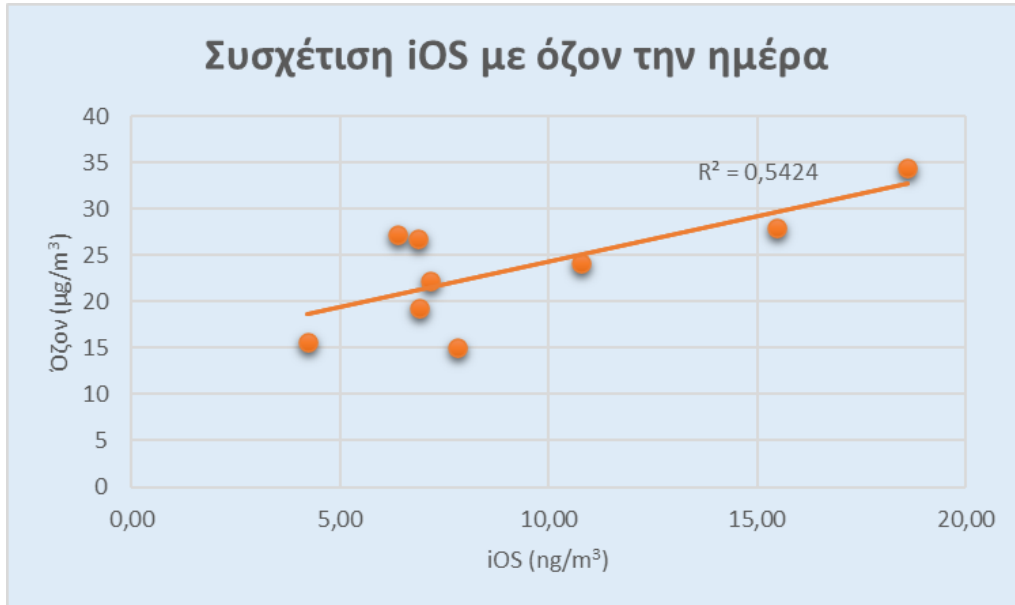
Στα διαγράμματα (15,16 και 17) που ακολουθούν, παρατηρείται η αύξηση των iOS κατά τις ώρες της ημέρας. Η αύξηση αυτή είναι ανάλογη της αύξησης των συγκεντρώσεων των οξειδίων του αζώτου και του όζοντος.



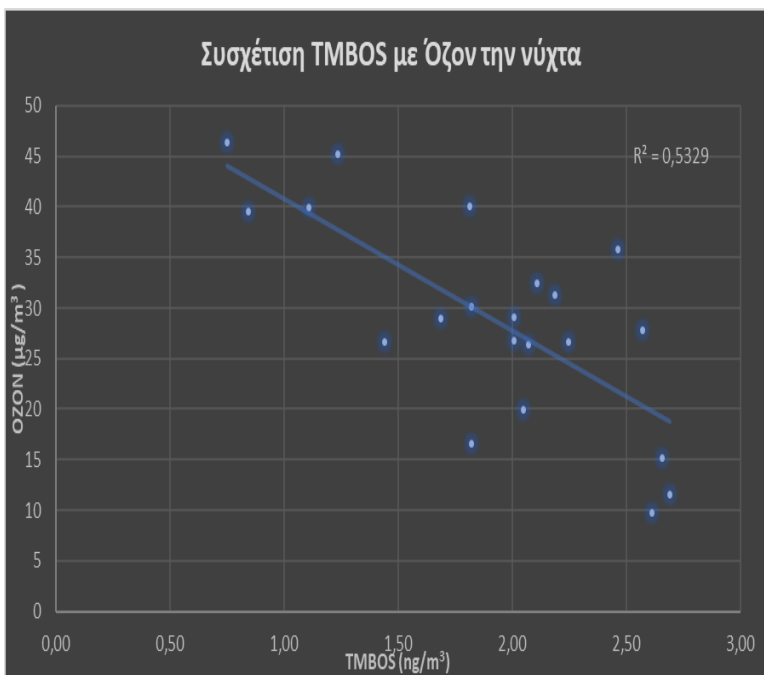
Γράφημα 15 Συσχέτιση iOS με NO την ημέρα



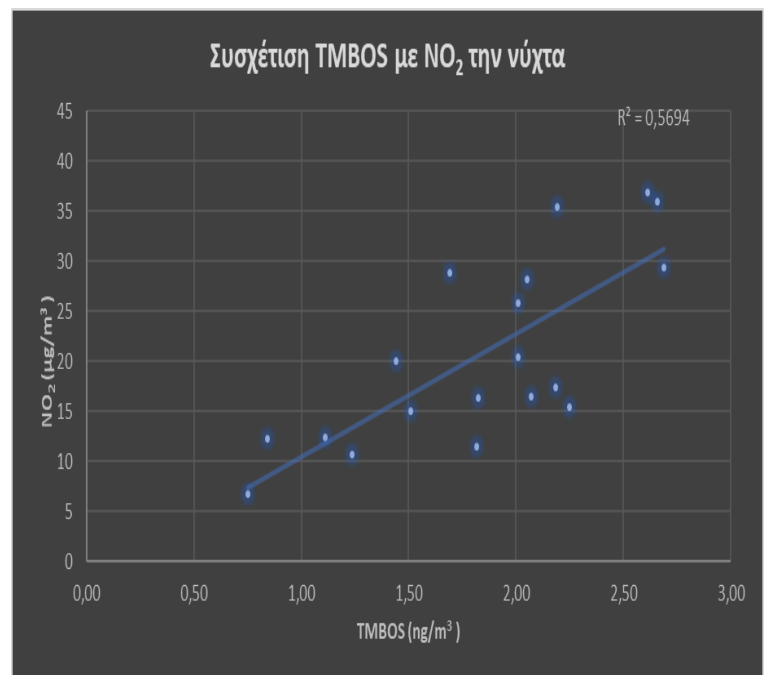
Γράφημα 16 Συσχέτιση iOS με NO₂ τη ημέρα



Γράφημα 17 Συσχέτιση iOS με όζον την ημέρα

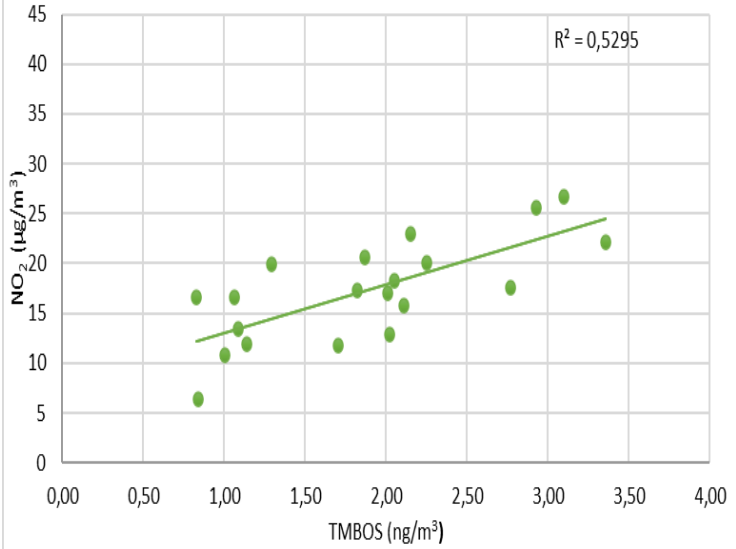


Γράφημα 18 Συσχέτιση TMBOS με Όζον την νύχτα



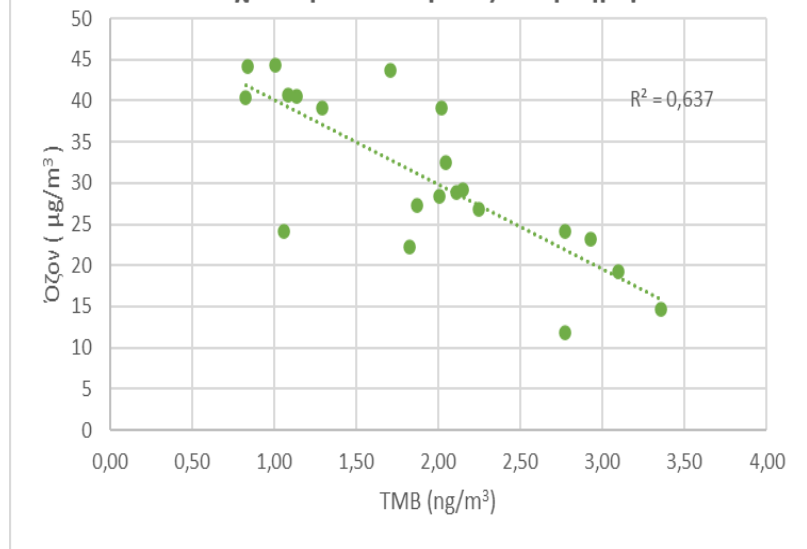
Γράφημα 19 Συσχέτιση TMBOS με NO₂ την νύχτα

Συσχέτιση TMBOS με NO₂ την ημέρα



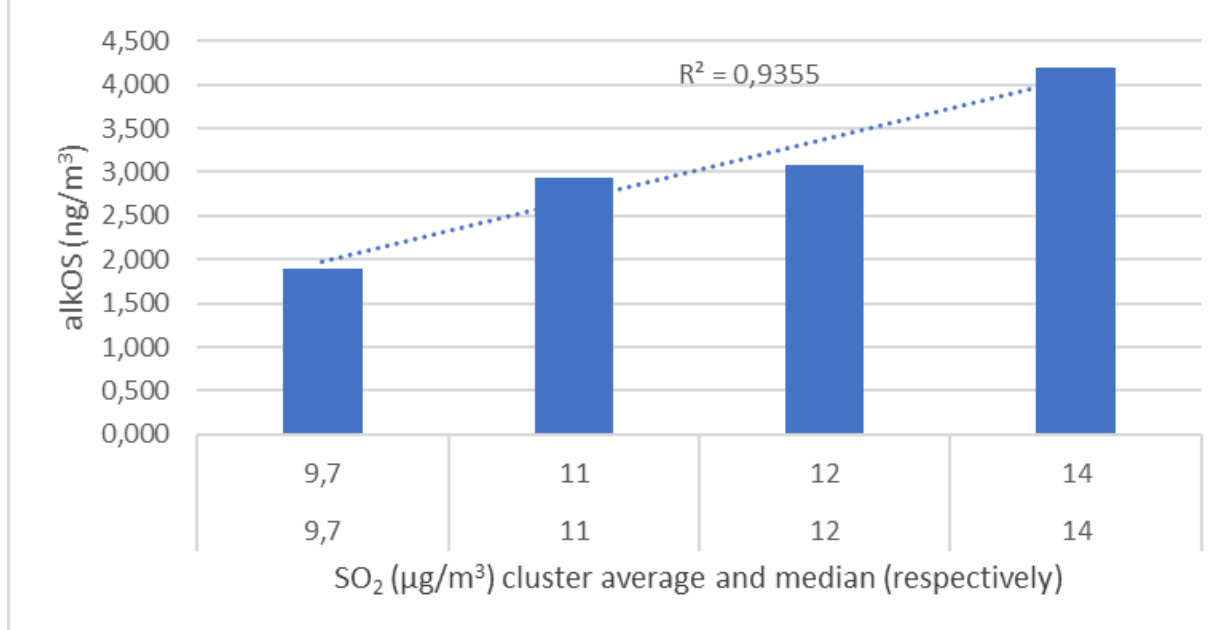
Γράφημα 20 Συσχέτιση TMBOS με NO₂ την ημέρα

Συσχέτιση TMBOS με όζον την ημέρα

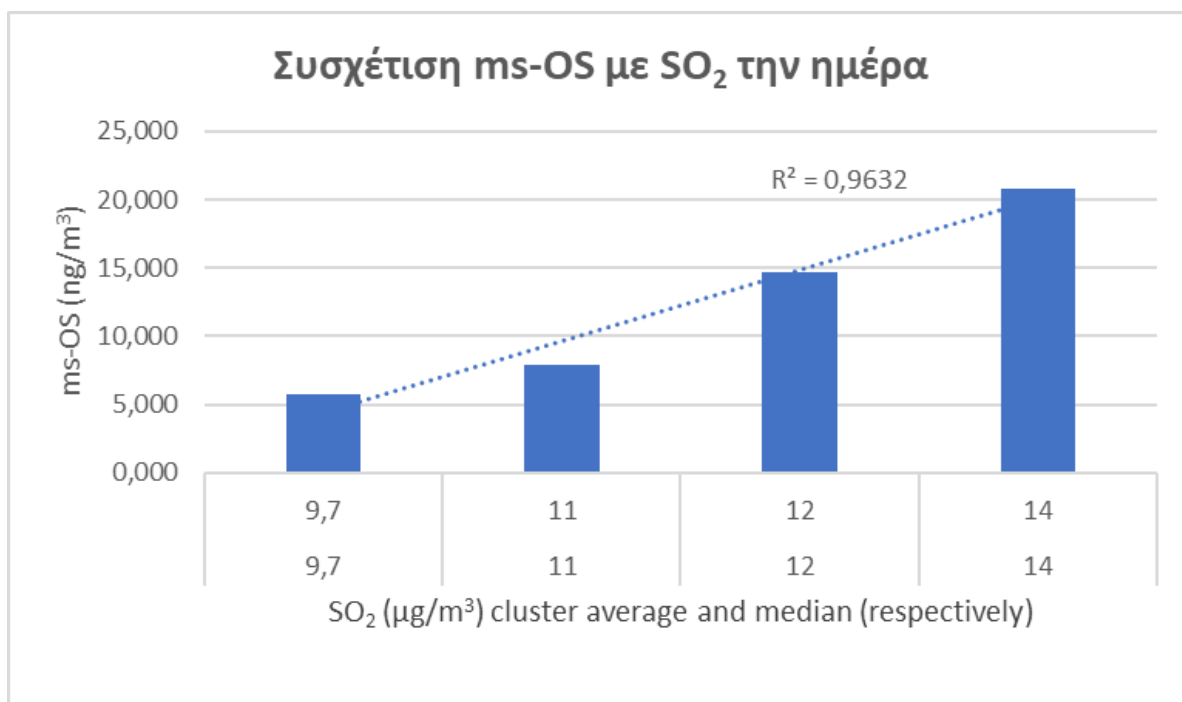


Γράφημα 21 Συσχέτιση TMBOS με όζον την ημέρα

Συσχέτιση alkOS με SO₂ την ημέρα



Γράφημα 22 Συσχέτιση alkOS με SO₂ την ημέρα



Γράφημα 23 Συσχέτιση ms-OS με SO₂ την ημέρα

Στα διαγράμματα όπου απεικονίζεται η τάση των tmbOS (Γραφήματα 18,19,20 και 21), γίνεται αντιληπτή η διαφορετική σχέση των συγκεντρώσεων του συγκεκριμένου OS με τους συμβατικούς ρύπους NO₂ και O₃. Επίσης, στα γραφήματα 22 και 23, φαίνεται ισχυρή συσχέτιση των μέσων όρων των αλειφατικών OS και ms-OS με την αύξηση του διοξειδίου του θείου την ημέρα, καθώς αυξημένες συγκεντρώσεις του SO₂ κατά μέσο όρο, συνεπάγονται αύξηση των αντίστοιχων OS.

6.4 Συμπεράσματα

Με βάση τα αποτελέσματα του συγκεντρωτικού μας πίνακα και των διαγραμμάτων που κατασκευάστηκαν, οδηγούμαστε στα παρακάτω συμπεράσματα:

- Οι συγκεντρώσεις του HAS την νύχτα ήταν οριακά υψηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις την ημέρα, ενώ οι συγκεντρώσεις του προτύπου ήταν σχεδόν μηδαμινές από τις 19 έως τις 21 Μαρτίου
- Αυξημένες ποσότητες του GAS παρατηρήθηκαν στα τέλη του Μάρτη τόσο την ημέρα, όσο και την νύχτα
- Υπήρχαν διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις του OctS καθ' όλη τη διάρκεια του μήνα, ενώ την νύχτα της εβδομάδας Μαρτίου παρουσιάστηκε μεγάλη αύξηση του συγκεκριμένου ρύπου.
- Σε ό,τι αφορά τις αλειφατικές οργανοθειικές ενώσεις, οι μεγαλύτερες ποσότητες φαίνεται να παρουσιάζονται την ημέρα σε όλη την διάρκεια του μήνα.
- Οι ισοπρενικές οργανοθειικές ενώσεις παρατηρήθηκαν σε αυξημένες ποσότητες μόνο το πρώτο δεκαπενθήμερο του Μαρτίου.
- Τα μονοτερπενικά OS παρουσίασαν διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις τους καθ' όλη τη διάρκεια του μήνα, με τις μεγαλύτερες ποσότητες να καταγράφονται από τις 6 έως τις 8 Μαρτίου.
- Η κατηγορία όπου καταγράψαμε τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις είναι οι σεσκιτερπενικές οργανοθειικές ενώσεις stOS με εύρος τιμών που τις περισσότερες ημέρες κυμαίνονταν σταθερά πάνω από 200 ng/m³ στην συντριπτική πλειοψηφία των ημερών, ενώ η μεγαλύτερη τιμή που παρατηρήθηκε σε ένα δωδεκάωρο ήταν 528 ng/m³ την ημέρα της 16^{ης} Μαρτίου.
- Τα tmbOS παρουσιάζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο 1^ο μισό του Μαρτίου συγκριτικά με το 2^ο μισό του μήνα.

- Τα NapOS καταγράφηκαν σε πολύ λίγα δείγματα και σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις.
- Οι ποσότητες των NOS ήταν αρκετά αυξημένες τις νύχτες και κυρίως από τις 7 μέχρι τις 8 Μαρτίου.
- Συνολικά , στο σύνολο των OS πιο πολλές φαίνεται να ήταν οι εκπομπές οργανοθειικών ενώσεων την νύχτα παρά την ημέρα, με ποσοστό 59% έναντι 41%.
- Παρότι οι συγκεντρώσεις των iOS είναι ανάλογες με εκείνες του όζοντος, οι τελευταίες είναι αντιστρόφως ανάλογες με τις συγκεντρώσεις των mtOS.
- Τα NO/NO₂ είναι γνωστό ότι έχουν αυξημένες συγκεντρώσεις κατά τις νυχτερινές ώρες. Ωστόσο, στα iOS παρατηρήθηκε συσχέτιση με ικανοποιητικό R² μόνο την ημέρα. Το αντίστοιχο R² για τις ώρες της νύχτας ήταν μικρότερο του 0,03 (R²<0,03). Έτσι επιβεβαιώνεται το γεγονός ότι οι μηχανισμοί δημιουργίας iOS χρειάζονται την επίδραση του φωτός ή και της ηλιακής ακτινοβολίας. Αυτός είναι ένας λόγος που με βάση την διεθνή βιβλιογραφία τα iOS παράγονται πιο πολύ κατά τους καλοκαιρινούς μήνες, όπου οι ώρες της ημέρας είναι περισσότερες.
- Τα tmbOS δεν παρουσιάζουν διαφορές στις τάσεις τους μεταξύ μέρας και νύχτας. Δηλαδή, οι συγκεντρώσεις των tmbOS αποτελούν ανάλογα ποσά με την συγκέντρωση του διοξειδίου του αζώτου και αντιστρόφως ανάλογα ποσά με τη συγκέντρωση του όζοντος και στα δυο δωδεκάωρα της ημέρας.
- Οι μονοτερπενικές ενώσεις παράγονται κυρίως την νύχτα παρουσία οξειδίων του αζώτου γεγονός που συμπίπτει με τις βιβλιογραφικές αναφορές οι οποίες χαρακτηρίζουν τα μονοτερπενικά OS ως χημικές ενώσεις που σχηματίζονται κυρίως από την οξείδωση των μονοτερπενίων παρουσία NO_x κατά τη διάρκεια της νύχτας.

- Το διοξείδιο του θείου δεν επηρέασε τις συγκεντρώσεις καμίας κατηγορίας OS κατά την διάρκεια της νύχτας. Αντίθετα, κατά την διάρκεια της ημέρας , όπου οι εκπομπές είναι σαφώς μεγαλύτερες λόγω των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, παρατηρήθηκε ισχυρή συσχέτιση με τα ανθρωπογενούς προέλευσης alkOS και με τα ms-OS. Τα ms-OS χαρακτηρίζονται με βάση την βιβλιογραφία άλλωτε ως οργανοθειικές ενώσεις που προέρχονται από φυσικές διεργασίες και άλλωτε ως οργανοθειικές ενώσεις ανθρωπογενούς προέλευσης. Με βάση τα αποτελέσματα αυτής της εργασίας, τα ms-OS που παρατηρήθηκαν στο πεδίο του λιμανιού του Πειραιά είναι πιθανότατα ανθρωπογενούς προέλευσης και έτσι αποκτούν ισχυρή συσχέτιση ($R^2=0,96$) με το SO₂.
- Δεν παρατηρήθηκε συσχέτιση των OS με την θερμοκρασία, επειδή παρότι η θερμοκρασία αποτελεί παράγοντα υψίστης σημασίας για τις συγκεντρώσεις των OS, δεν είχαμε μεγάλες διακυμάνσεις στην μέση θερμοκρασία τις ημέρες όπου πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία.

Πίνακας 8 Πίνακας Ορολογίας

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός όρος
Organic Aerosol	Οργανικό Αερόλυμα
Primary Organic Aerosol	Πρωτογενές Οργανικό Αερόλυμα
Secondary Organic Aerosol	Δευτερογενές Οργανικό Αερόλυμα
Cloud Condensation Nuclei, CNN	Πυρήνας Συμπύκνωσης Νέφους
Volatile Organic Compounds	Πτητικές Οργανικές Ενώσεις
Biogenic Volatile Organic Compounds	Βιογενείς Πτητικές Οργανικές Ενώσεις
Non-Methane Volatile Organic Compounds	Πτητικές Οργανικές Ενώσεις χωρίς Μεθάνιο
Anthropogenic Volatile Organic Compounds	Ανθρωπογενείς Πτητικές Οργανικές Ενώσεις
Oxygenated Volatile Organic Compounds	Οξυγονωμένες Πτητικές Οργανικές Ενώσεις
Green-House Gases, GHGs	Αέρια του θερμοκηπίου
Community Emissions Data System, CEDS	Σύστημα δεδομένων εκπομπών της κοινότητας
Shipping Emissions Inventory Model, SEIM	Μοντέλο απογραφής εκπομπών ναυτιλίας

Nitrogen Emission Control Areas, NECA	Περιοχές ελέγχου εκπομπών αζώτου
---------------------------------------	----------------------------------

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Particulate Matter	Σωματιδιακή Ύλη
Organosulfates	Οργανοθειικές Ενώσεις
Relative Humidity	Σχετική Υγρασία
Mass Spectrometry	Φασματομετρία Μάζων
Electrospray Ionization	Ιονισμός Ηλεκτροψεκασμού
High Resolution Mass Spectrometry	Φασματομετρία Μάζων Υψηλής Ανάλυσης
Reversed Phase Liquid Chromatography	Υγροχρωματογραφία Αντίστροφης Φάσης
Time of Flight	Χρόνος Πτήσης
Ultra Performance Liquid Chromatography	Υγρή Χρωματογραφία Υπερυψηλής Απόδοσης
Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography, HILIC	Υγρή Χρωματογραφία Υδρόφιλης Αλληλεπίδρασης
Quadrupole	Τετράπολο
Gas Temperature	Θερμοκρασία Αερίου
Drying Gas Flow	Ροή Αερίου Ξήρανσης

ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Nebulizer	Εκνεφωτής
Capillary Voltage	Δυναμικό Τριχοειδούς
Mass Range	Εύρος Μαζών
Acquisition Rate	Ρυθμός Μέτρησης
Acquisition Time	Χρόνος Μέτρησης
Sheath Gas Temperature	Θερμοκρασία Αερίου Περιβλήματος
Sheath Gas Flow	Ροή Αερίου Περιβλήματος

ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους

OA	Organic Aerosol
PM	Particulate Matter
POA	Primary Organic Aerosol
SOA	Secondary Organic Aerosol
BSOA	Biogenic Secondary Organic Aerosol
VOCs	Volatile Organic Compounds
AVOCs	Anthropogenic Volatile Organic Compounds
BVOCs	Biogenic Volatile Organic Compounds
CNN	Cloud Condensation Nuclei
NMVOCs	Non-Methane Volatile Organic Compounds
OSs	Organosulfates
GHGs	Green-House Gases
CEDS	Community Emissions Data System
SEIM	Shipping Emissions Inventory Model
NECA	Nitrogen Emission Control Areas
ESI	Electrospray Ionization
MS	Mass Spectrometry
HRMS	High Resolution Mass Spectrometry
RPLC	Reversed Phase Liquid Chromatography
ToF	Time of Flight
UPLC	Ultra Performance Liquid Chromatography
HILIC	Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

Σε όλα τα στάδια της ανάπτυξης και επικύρωσης της μεθόδου χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω αντιδραστήρια, αναλώσιμα και λειτουργικά συστήματα:

A. Αντιδραστήρια

- Μεθυλοθειικό νάτριο (Sigma Aldrich)
- Αιθυλοθειικό νάτριο (Sigma Aldrich)
- Αιθυλο-d5 θειικό νάτριο (1,0 mg mL⁻¹ σε μεθανόλη)
- Οξικό Οξύ (LC MS grade, J.T. Baker)
- Ακετόνη, αναλυτικής καθαρότητας ≥ 99,5% (J.T. Baker)
- Διχλωρομεθάνιο, Pesticide Residue Analysis (J.T. Baker)
- Μεθανόλη LC/MS grade (J.T. Baker)
- Ακετονιτρίλιο LC/MS grade (J.T. Baker)
- ESI-L Low Concentration Tuning Mix (Agilent Technologies)
- Biopolymer Reference Mass Kit (Agilent Technologies)

B. Αναλώσιμα

- Ποτήρια ζέσεως των 100mL (Glass A)
- Ψαλίδι, σπάτουλα, λαβίδα
- Υάλινα φιαλίδια με septum και βιδωτό πώμα των 1,8 mL (Agilent) κατάλληλο για τον αυτόματο δειγματολήπτη του χρωματογραφικού συστήματος.
- Υάλινα φιαλίδια με καπάκι των 15 mL (Supelco)
- Υάλινες σύριγγες από 10 έως 500 µL (Hamilton)
- PFTE φίλτρα σύριγγας 0,2 µm (Agilent Captiva Premium)

C. Οργανολογία

- Εργαστηριακός Ζυγός (κλειστός) πέντε δεκαδικών ψηφίων (Galaxy, Ohaus). Ο ζυγός διακριβώνεται ετήσια με πρότυπα βάρη στην περιοχή ζύγισης 100mg-0.1mg.
- Περιστροφικός εξατμιστήρας (Buchi)
- Αναλυτικός εξατμιστήρας με έξι ακροφύσια και ρυθμιστή της ροής αζώτου (Supelco).
- Λουτρό υπερήχων (Elma, Ultrasonic LC 130 H, 35 kHz)
- Πυριαντήριο (Mettler, Germany)
- Σύστημα υπερκάθαρου ύδατος (Rephile)
- Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής απόδοσης (1290 Infinity

II, Agilent Technologies), συζευγμένο με τετραπολικό φασματοόμετρο μαζών με αναλυτή χρόνου πτήσης (6550 iFunnel Q-TOF MS, Agilent Technologies). Διαθέτει αυτόματο δειγματολήπτη 200 θέσεων.

- Χρωματογραφική στήλη InfinityLab Poroshell 120 SB-C18, 2,1 × 100 mm, 1,9 μm, (Agilent Technologies)

D. Λογισμικά

- Mass Hunter Workstation Software (Agilent Technologies)
- oMass Hunter Data Acquisition
- oMass Hunter Qualitative Analysis
- oMass Hunter Quantitative Analysis

Πίνακας 9 Συμβατικοί ρύποι κατά τις ημέρες της δειγματοληψίας

	compound	NO ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	NO ₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	SO ₂ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	CO (mg/m^3)	O ₃ ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	T (°C)
month	m/z						
28/2/2022	18.00-6.00	17	15	10	1,3	22	12
	6.00-18.00	40	21	10	1,4	16	12
1/3/2022	18.00-6.00	19	15	12	1,2	27	13
	6.00-18.00	24	17	12	1,2	22	14
2/3/2022	18.00-6.00	8	9	10	1,2	32	10
	6.00-18.00	9	10	11	1,2	31	13
3/3/2022	18.00-6.00	34	28	12	1,4	20	10
	6.00-18.00	28	17	11	1,3	28	8
4/3/2022	18.00-6.00	51	37	12	1,8	10	12
	6.00-18.00	40	27	12	1,5	19	12
5/3/2022	18.00-6.00	17	29	11	1,7	12	12
	6.00-18.00	61	32	12	1,8	9	14

6/3/2022	18.00-6.00	9	14	10	1,3	36	12
	6.00-18.00	36	22	11	1,6	15	14
7/3/2022	18.00-6.00	12	19	11	1,3	30	13
	6.00-18.00	16	14	10	1,3	34	15
8/3/2022	18.00-6.00	14	15	11	1,3	31	12
	6.00-18.00	19	20	11	1,3	28	14
9/3/2022	18.00-6.00	11	13	10	1,3	28	13
	6.00-18.00	21	18	11	1,3	24	14
10/3/2022	18.00-6.00	15	16	10	1,3	26	13
	6.00-18.00	18	17	10	1,3	24	15
11/3/2022	18.00-6.00	17	20	12	1,3	27	12
	6.00-18.00	30	20	11	1,2	27	15
12/3/2022	18.00-6.00	11	16	11	1,4	30	13
	6.00-18.00	13	16	10	1,3	29	14
13/3/2022	18.00-6.00	13	22	10	1,5	27	12
	6.00-18.00	23	18	11	1,3	33	14

14/3/2022	18.00-6.00	14	20	10	1,4	27	14
	6.00-18.00	19	21	11	1,3	27	13
15/3/2022	18.00-6.00	47	36	12	1,9	15	14
	6.00-18.00	35	23	11	1,4	29	16
16/3/2022	18.00-6.00	36	33	13	1,5	20	12
	6.00-18.00	75	36	13	1,8	12	16
17/3/2022	18.00-6.00	26	21	13	1,3	35	13
	6.00-18.00	65	32	11	1,7	16	14
18/3/2022	18.00-6.00	10	11	9	1,2	40	10
	6.00-18.00	15	13	10	1,2	39	13
19/3/2022	18.00-6.00	12	12	9	1,3	40	12
	6.00-18.00	16	12	10	1,2	41	11
20/3/2022	18.00-6.00	4	7	9	1,3	46	12
	6.00-18.00	6	6	9	1,2	44	13

21/3/2022	18.00-6.00	9	12	10	1,3	40	13
	6.00-18.00	8	11	9	1,3	44	13
22/3/2022	18.00-6.00	8	11	10	1,3	45	12
	6.00-18.00	16	17	10	1,3	40	15
23/3/2022	18.00-6.00	11	17	11	1,4	31	12
	6.00-18.00	11	12	10	1,3	44	14
24/3/2022	18.00-6.00	73	35	11	2,2	17	13
	6.00-18.00	12	13	10	1,3	41	15
25/3/2022	18.00-6.00	23	26	11	1,7	29	12
	6.00-18.00	57	26	11	1,9	23	15
26/3/2022	18.00-6.00	21	29	11	1,5	29	12
	6.00-18.00	18	20	12	1,4	39	14
27/3/2022	18.00-6.00	9	27	10	1,5	35	12
	6.00-18.00	37	32	14	1,7	23	12

28/3/2022	18.00-6.00	35	34	12	1,7	17	14
	6.00-18.00	53	39	12	1,7	10	14
29/3/2022	18.00-6.00	30	37	11	1,7	17	14
	6.00-18.00	68	36	12	1,8	23	16
30/3/2022	18.00-6.00	31	20	11	1,4	30	13
	6.00-18.00	93	40	14	1,9	13	15
31/3/2022	18.00-6.00	47	42	11	1,4	25	13
	6.00-18.00	41	24	11	1,4	24	14
1/4/2022	6.00-18.00	38	38	13	1,5	29	18

ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- (1) Chiang, P. C.; Gao, X. *Air Pollution Control and Design*.
- (2) Τι είναι η ρύπανση; — Ευρωπαϊκός Οργανισμός Περιβάλλοντος.
- (3) Ιωάννης, Γ. *Ατμοσφαιρική Ρύπανση: Επιπτώσεις, Έλεγχος Και Εναλλακτικές Τεχνολογίες*; ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ: ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ.
- (4) Μιχάλης, Λ. *Ατμοσφαιρική Ρύπανση Με Στοιχεία Μετεωρολογίας*; ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΤΖΙΟΛΑ: ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ.
- (5) Kurrer Christian, M.-M. C. Ατμοσφαιρική ρύπανση και ηχορύπανση.
- (6) Σκούλλος, Μ.; Σίσκος, Π. *Χημεία Περιβάλλοντος*; ΣΥΜΜΕΤΡΙΑ: ΑΘΗΝΑ.
- (7) Schwela, D.; Morawska, L.; Kotzias, D. *GUIDELINES FOR CONCENTRATION AND EXPOSURE-RESPONSE MEASUREMENT OF FINE AND ULTRA FINE PARTICULATE MATTER FOR USE IN EPIDEMIOLOGICAL STUDIES*.
- (8) Xie, Q.; Li, Y.; Yue, S.; Su, S.; Cao, D.; Xu, Y.; Chen, J.; Tong, H.; Su, H.; Cheng, Y.; Zhao, W.; Hu, W.; Wang, Z.; Yang, T.; Pan, X.; Sun, Y.; Wang, Z.; Liu, C. Q.; Kawamura, K.; Jiang, G.; Shiraiwa, M.; Fu, P. Increase of High Molecular Weight Organosulfate With Intensifying Urban Air Pollution in the Megacity Beijing. *J. Geophys. Res. Atmos.* vol. 125 ,no. 10, 2020, pp.1–16.
- (9) Qi, L.; Zhang, Z.; Wang, X.; Deng, F.; Zhao, J.; Liu, H. Molecular Characterization of Atmospheric Particulate Organosulfates in a Port Environment Using Ultrahigh Resolution Mass Spectrometry: Identification of Traffic Emissions. *J. Hazard. Mater.* vol. 419 ,no. May, 2021, pp.126431.
- (10) Ye, Y.; Zhan, H.; Yu, X.; Li, J.; Wang, X.; Xie, Z. Detection of Organosulfates and Nitrooxy-Organosulfates in Arctic and Antarctic Atmospheric Aerosols, Using Ultra-High Resolution FT-ICR Mass Spectrometry. *Sci. Total Environ.* vol. 767, 2021, pp.144339.
- (11) Zhang, X.; Wang, J.; Zhao, J.; He, J.; Lei, Y.; Meng, K.; Wei, R.; Zhang, X.; Zhang, M.; Ni, S.; Aruffo, E. Chemical Characteristics and Sources Apportionment of Volatile Organic Compounds in the Primary Urban Area of Shijiazhuang, North China Plain. *J. Environ. Sci. (China)* vol. 149, 2025, pp.465–475.
- (12) Yenisoy-Karakaş, S.; Dörter, M.; Odabasi, M. Intraday and Interday Variations of 69 Volatile Organic Compounds (BVOCs and AVOCs) and Their Source Profiles at a Semi-Urban Site. *Sci. Total Environ.* vol. 723, 2020, pp.1–12.
- (13) Ferracci, V.; Weber, J.; Bolas, C. G.; Robinson, A. D.; Tummon, F.; Rodríguez-Ros, P.; Cortés-Greus, P.; Baccarini, A.; Jones, R. L.; Galí, M.; Simó, R.; Schmale, J.; Harris, N. R. P. Atmospheric Isoprene Measurements Reveal Larger-than-Expected Southern Ocean Emissions. *Nat. Commun.* vol. 15 ,no. 1, 2024, pp.1–11.
- (14) Zhang, Z.; Zhao, Y.; Zhao, Y.; Zang, X.; Xie, H.; Yang, J.; Zhang, W.; Wu, G.; Li, G.; Yang, X.; Jiang, L. Effects of Isoprene on the Ozonolysis of Δ^3 -Carene and β -Caryophyllene: Mechanisms of Secondary Organic Aerosol Formation and Cross-Dimerization. *J. Environ. Sci. (China)* vol. 150, 2025, pp.556–570.
- (15) Degenhardt, J.; Köllner, T. G.; Gershenzon, J. Monoterpene and Sesquiterpene Syntheses and the Origin of Terpene Skeletal Diversity in Plants. *Phytochemistry* vol. 70 ,no. 15–16, 2009, pp.1621–1637.
- (16) Shi, Z.; Endres, S.; Rutgersson, A.; Al-Hajjaji, S.; Brynolf, S.; Booge, D.; Hassellöv, I. M.; Kontovas, C.; Kumar, R.; Liu, H.; Marandino, C.; Matthias, V.;

- Moldanová, J.; Salo, K.; Sebe, M.; Yi, W.; Yang, M.; Zhang, C. Perspectives on Shipping Emissions and Their Impacts on the Surface Ocean and Lower Atmosphere: An Environmental-Social-Economic Dimension. *Elementa* vol. 11 ,no. 1, 2023.
- (17) Smyth, T.; Deakin, A.; Pewter, J.; Snee, D.; Proud, R.; Verbeek, R.; Verhagen, V.; Paschinger, P.; Bell, T.; Fishwick, J.; Yang, M. Faster, Better, Cheaper: Solutions to the Atmospheric Shipping Emission Compliance and Attribution Conundrum. *Atmosphere (Basel)*. vol. 14 ,no. 3, 2023, pp.1–16.
- (18) Brüggemann, M.; Xu, R.; Tilgner, A.; Kwong, K. C.; Mutzel, A.; Poon, H. Y.; Otto, T.; Schaefer, T.; Poulain, L.; Chan, M. N.; Herrmann, H. Organosulfates in Ambient Aerosol: State of Knowledge and Future Research Directions on Formation, Abundance, Fate, and Importance. *Environ. Sci. Technol.* vol. 54 ,no. 7, 2020, pp.3767–3782.
- (19) Ding, S.; Chen, Y.; Devineni, S. R.; Pavuluri, C. M.; Li, X. D. Distribution Characteristics of Organosulfates (OSs) in PM_{2.5} in Tianjin, Northern China: Quantitative Analysis of Total and Three OS Species. *Sci. Total Environ.* vol. 834 ,no. March, 2022, pp.155314.
- (20) Xie, Q.; Su, S.; Chen, J.; Dai, Y.; Yue, S.; Su, H.; Tong, H.; Zhao, W.; Ren, L.; Xu, Y.; Cao, D.; Li, Y.; Sun, Y.; Wang, Z.; Liu, C. Q.; Kawamura, K.; Jiang, G.; Cheng, Y.; Fu, P. Increase of Nitrooxy Organosulfates in Firework-Related Urban Aerosols during Chinese New Year's Eve. *Atmos. Chem. Phys.* vol. 21 ,no. 14, 2021, pp.11453–11465.
- (21) Huang, L.; Wang, Y.; Zhao, Y.; Hu, H.; Yang, Y.; Wang, Y.; Yu, J. Z.; Chen, T.; Cheng, Z.; Li, C.; Li, Z.; Xiao, H. Biogenic and Anthropogenic Contributions to Atmospheric Organosulfates in a Typical Megacity in Eastern China. *J. Geophys. Res. Atmos.* vol. 128 ,no. 17, 2023, pp.1–17.
- (22) SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Αρχές Ενόργανης Ανάλυσης*, 6th ed.; ΚΩΣΤΑΡΑΚΗ ΕΚΔΟΣΕΙΣ.

