ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑΣ ΠΥΡΗΝΙΚΟΥ ΜΑΓΝΗΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΟΝΙΣΜΟΥ (NMR)

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΕ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ ΜΕ ΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΝΜR

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΔΙΠΛΩΜΑ ΕΙΔΙΚΕΥΣΗΣ

ΜΑΡΙΑ ΑΜΑΡΓΙΑΝΙΤΑΚΗ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΑΠΟΣΤΟΛΟΣ ΣΠΥΡΟΣ

НРАКЛЕЮ 2012

MARIA AMARGIANITAKI

DETERMINATION OF WATER-SOLUBLE ORGANIC COMPOUNDS IN SECONDARY AEROSOLS BY NMR SPECTROSCOPY

KEY WORDS: NMR SPECTROSCOPY, AEROSOLS, ORGANIC ACIDS, DISSOLVED ORGANIC CARBON

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ NMR, ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ, ΥΔΑΤΟΔΙΑΛΥΤΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ, ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΟΞΕΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης στα πλαίσια του Γενικού Μεταπτυχιακού Προγράμματος.

Αρχικά θα ήθελα να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Απόστολο Σπύρο για την ευκαιρία που μου έδωσε να γίνω μέλος της εργαστηριακής του ομάδας καθώς και για τις πολύτιμες γνώσεις και βοήθεια που μου προσέφερε.

Στην συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της επιτροπής μου τον καθηγητή κ. Ευριπίδη Στεφάνου και τον καθηγητή κ. Νικόλαο Μιχαλόπουλο.

Επιπλέον θα ήθελα να ευχαριστήσω την διδάκτορα Βίβιαν Μάρα, την Έφη Μανωλοπούλου, τον Μανόλη Καραφά και την Σοφία Σφακιανάκη για το ευχάριστο κλίμα που υπήρχε όλο αυτό το χρονικό διάστημα στο εργαστήριο.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον διδάκτορα Θ. Τζιάρα και στον μεταπτυχιακό Μ. Ιακωβίδη για την καθοριστική και σημαντική βοήθεια που μου προσέφεραν για την πραγματοποίηση της εργασίας αυτής, αλλά και για την συνεργασία μας κατά την διάρκεια των δειγματοληψιών.

Ευχαριστώ την Χριστίνα Θεοδόση για την πολύτιμη βοήθεια της στις μετρήσεις του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα.

Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου και τον αδερφό μου, Μάνο, για την αγάπη και την στήριξη τους όλο αυτό το χρονικό διάστημα.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Τα αιωρούμενα σωματίδια (αερολύματα) είναι κολλοειδή συστήματα στερεής ή υγρής σωματιδιακής ύλης τα οποία συναντώνται στην ατμόσφαιρα, έχουν σημαντική επίδραση στην ανθρώπινη υγεία και στο κλίμα, και παράγονται είτε πρωτογενώς (καύση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας, σκόνη) είτε δευτερογενώς μέσω πολύπλοκων ετερογενών χημικών αντιδράσεων στην ατμόσφαιρα.

Στα πλαίσια της παρούσης εργασίας, πραγματοποιήθηκε ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των υδατοδιαλυτών οργανικών ενώσεων σε μια σειρά αερολυμάτων με τη χρήση της φασματοσκοπίας 1D ¹H NMR και της δισδιάστατης ομοπυρηνικής (¹H-¹H) gCOSY και ετεροπυρηνικής (¹H-¹³C) gHMQC και gHMBC φασματοσκοπίας NMR. Επιπλέον έγινε ο προσδιορισμός των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων (TSP), του οργανικού (OC), στοιχειακού (EC) και υδατοδιαλυτού (DOC) και μη υδατοδιαλυτού οργανικού (nDOC) άνθρακα των δειγμάτων. Οι δειγματοληψίες των αερολυμάτων πραγματοποιήθηκαν σε δύο περιόδους (χειμερινή-θερινή) και σε δύο διαφορετικές περιοχές (αστική-ημιαγροτική). Παράλληλα, πραγματοποιήθηκε ξεχωριστή δειγματοληψία στην οποία τα σωματίδια διαχωρίστηκαν συναρτήσει του μεγέθους τους σε λεπτά (PM2.1), μέσου μεγέθους (medium) και αδρά (coarse).

Η ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων της φασματοσκοπίας NMR έδειξε ότι η συνολική ποσότητα και η επιμέρους σύσταση του υδατοδιαλυτού οργανικού κλάσματος των αερολυμάτων διαφοροποιείται μεταξύ χειμερινής και

θερινής περιόδου, και ότι η κατανομή των ταυτοποιηθέντων οργανικών ενώσεων συναρτήσει του μεγέθους των σωματιδίων δεν είναι ομοιόμορφη. Μικρές διαφορές στη χημική σύσταση παρατηρήθηκαν μεταξύ αερολυμάτων που προέρχονταν από αστικές και ημιαγροτικές περιοχές. Το μεγαλύτερο οργανικό φορτίο των αερολυμάτων κατά τη χειμερινή περίοδο αποδόθηκε στην επίδραση μεμονωμένων επεισοδίων καύσης βιομάζας στην ημιαγροτική περιοχή της δειγματοληψίας.

ABSTRACT

Atmospheric aerosols have important implications in climate evolution and human health. Their sources can be either primary (fossil fuel burning, biomass burning, dust) or secondary due to complicated organic heterogeneous chemistry in the atmosphere. The organic chemical composition of atmospheric aerosols is still largely unknown.

This study reports the qualitative and quantitative characterization of the water soluble organic compounds present in aerosols by 1D ¹H NMR spectroscopy and two-dimensional homonuclear (¹H-¹H) gCOSY and heteronuclear (¹H-¹³C) gHMQC και gHMBC NMR spectroscopy. Additionally, the Total Solid Particles (TSP) and the Organic (OC), Elemental (EC), Water-soluble (DOC) and Non-water-soluble Carbon (nDOC) contents of the aerosols were determined experimentally. Aerosol sampling was performed during two different time periods (winter-summer) and at two different locations (urban-semirural). A separate set of samples was obtained by particle fractionation of aerosols according to size in fine (PM2.1), intermediate and coarse particles.

The analysis of the experimental NMR data showed that the total amount and the chemical composition of the water-soluble organic fraction of the aerosols depend on the sampling period (winter-summer), and that the low MW organic compounds (mainly acids and diacids) identified by NMR spectroscopy are not distributed evenly between the different particle size fractions. Several differences were noted between the composition of aerosol obtained from urban and semirural

sampling sites. The larger organic content of aerosols during the winter season was tentatively attributed to episodic biomass burning in the semirural sampling site.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑ	AIO 1			
ΕΙΣΑΓΩ	טרא	9		
1.1	Αιωρούμενα σωματίδια	9		
1.1.1	Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα	9		
1.1.2	Πηγές και χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων	10		
1.1.3	Ταξινόμηση αιωρούμενων σωματιδίων	11		
1.1.4	Επιδράσεις των αερολυμάτων στο κλίμα	12		
1.1.5	Επιδράσεις των αερολυμάτων στην ανθρώπινη υγεία	14		
1.1	Υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις	15		
1.1.1	1 Καρβοξυλικά και δικαρβοξυλικά οξέα και οξυγονωμένα παράγωγα τους	17		
1.2	Στοιχειακός και οργανικός άνθρακας	19		
1.3	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) στην αν	άλυση		
αιωρο	ούμενων σωματιδίων	21		
ΚΕΦΑΛΑ	AIO 2	23		
ΚΕΦΑΛΑ	AIO 3	25		
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ25				
3.1	Αντιδραστήρια και Πρότυπες Ουσίες	25		
3.2	Δειγματοληψίες	25		
3.3	Προσδιορισμός Αιωρούμενων Σωματιδίων	28		
3.4	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)	29		
3.4.1	1 Παρασκευή Πρότυπου Διαλύματος	29		
3.4.2	2 Προετοιμασία δειγμάτων για την λήψη φασμάτων ¹ Η NMR	29		
3.4.3	3 Διαδικασία λήψης φασμάτων 1D NMR και 2D NMR	30		
3.4.4	4 Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός	31		
3.5	Μέθοδος ποοσδιορισμού του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα (Ο	C/EC) 33		
	meeooos apootopiono too opparatioo aatopaaa (o	-,,		
3.5.1	1 Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό του οργανικού και στοιχεια	κού		
3.5.1 άνθρ	1 Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό του οργανικού και στοιχεια ρακα	κού 33		
3.5.1 άνθρ 3.5.2	1 Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό του οργανικού και στοιχεια ρακα	κού 33 33		
3.5.1 άνθρ 3.5.2 3.6	 Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό του οργανικού και στοιχεια ρακα Προσδιορισμός οργανικού και στοιχειακού άνθρακα Προσδιορισμός υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (Dissolved Organ 	κού 33 33 ic Carbon-		
3.5.1 άνθρ 3.5.2 3.6 DOC)	Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό του οργανικού και στοιχεια ρακα 2 Προσδιορισμός οργανικού και στοιχειακού άνθρακα Προσδιορισμός υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (Dissolved Organ 37	κού 33 33 ic Carbon-		
3.5.1 άνθμ 3.5.2 3.6 DOC) 3.6.1	 Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό του οργανικού και στοιχεια ρακα	κού 33 33 ic Carbon- κού		
3.5.1 άνθρ 3.5.2 3.6 DOC) 3.6.1 άνθρ	 Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό του οργανικού και στοιχεια ρακα	κού 		
3.5.1 άνθρ 3.5.2 3.6 DOC) 3.6.1 άνθρ 3.6.2	 Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό του οργανικού και στοιχεια ρακα	κού 		
3.5.1 άνθμ 3.5.2 3.6 DOC) 3.6.1 άνθμ 3.6.2 3.6.2	 Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό του οργανικού και στοιχεια ρακα	κού 		
3.5.1 άνθρ 3.5.2 3.6 DOC) 3.6.1 άνθρ 3.6.2 3.6.3 3.6.4	 Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό του οργανικού και στοιχεια ρακα	κού 		

ΑΠΟΤΕ	ΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ	. 41
4.1	Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός με την τεχνική του Πυρηνικού	
Μαγνη	τικού Συντονισμού (NMR)	. 41
4.1.1	Ποιοτική ανάλυση των αιωρούμενων σωματιδίων με την τεχνική του πυρηνικού	
μαγνι	ητικού συντονισμού	41
4.1.2 Μαγν	Ποσοτικη αναλυση των αιωρουμενων σωματιδιων με την τεχνικη του Πυρηνικου ητικού Συντονισμού (NMR)	51
4.2	Ανάλυση αποτελεσμάτων	. 60
4.2.1	Ποιοτική σύγκριση μεταξύ των δειγμάτων της χειμερινής και της θερινής περιόδου	60
4.2.2	Σύγκριση των σωματιδίων τύπου PM2.1 και coarse	67
4.2.3	Σύγκριση των δειγμάτων S4-S7 της θερινής περιόδου μεταξύ του κέντρου του	
Ηρακ	λείου και του Πανεπιστημίου Κρήτης	. 70
4.3	Στοιχειακός και οργανικός άνθρακας (EC-OC)	. 71
ΚΕΦΑΛΑ	10 5	.75
ΣΥΜΠΕ	ΡΑΣΜΑΤΑ	. 75
ΒΙΒΛΙΟ	ΓΡΑΦΙΑ	. 78
ΠΑΡΑΡ	ТНМА	.83

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Αιωρούμενα σωματίδια

1.1.1 Αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα

Τα αιωρούμενα σωματίδια είναι κολλοειδή συστήματα στερεής ή υγρής σωματιδιακής ύλης τα οποία αιωρούνται για κάποιο χρονικό διάστημα σε ένα αέριο μέσο. Για να υπάρχει η δυνατότητα παραμονής τους στην ατμόσφαιρα η διάμετρος τους πρέπει να είναι μεταξύ 0,001 και 100 μm. Τα σωματίδια μπορεί να εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα (πρωτογενή αερολύματα) ή να σχηματίζονται δευτερογενώς στην ατμόσφαιρα μέσω ετερογενών χημικών αντιδράσεων και διεργασιών αλλαγής φάσης (δευτερογενή αερολύματα). Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα γενικά είναι σωματίδια που το μέγεθος τους κυμαίνεται από λίγα νανόμετρα (nm) μέχρι 10 μικρόμετρα (μm)¹.

Ανάλογα με την διάμετρο τους (υποθέτοντας ότι έχουν σφαιρικό σχήμα), τα σωματίδια διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τα λεπτά και τα αδρά. Η παρουσία τους είναι πολύ σημαντική λόγω της επίδρασης τους στην ανθρώπινη υγεία και στο κλίμα. Τα σωματίδια με διάμετρο 0,1 μm είναι ιδιαίτερα επιβλαβή για την ανθρώπινη υγεία καθώς είναι αρκετά μικρά ώστε να διαπερνούν τις μεμβράνες της αναπνευστικής οδού και να εισέρχονται στην κυκλοφορία του άιματος ή να μεταφέρονται μέσω των οσφρητικών νεύρων στον εγκέφαλο².

1.1.2 Πηγές και χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων

Οι πηγές των αιωρούμενων σωματιδίων μπορούν να παίξουν καθοριστικό ρόλο στο μέγεθος των σχηματιζόμενων σωματιδίων και διαχωρίζονται σε φυσικές και ανθρωπογενείς. Από την άλλη πλευρά η χημική σύσταση των σωματιδίων καθορίζεται κυρίως από τον τρόπο σχηματισμού τους, και μπορεί να διαφοροποείται αν αυτά προέρχονται από διαφορετικές πηγές. Επιπλέον, πολύ σημαντικό ρόλο παίζει η απόσταση από τις πηγές εκπομπής, αφού κατά την παραμονή τους στην ατμόσφαιρα τα αερολύματα αλληλεπιδρούν άμεσα με το περιβάλλον, γεγονός που οδηγεί στην διαφοροποίηση της χημικής σύστασης τους.

Οι κυριότερες φυσικές πηγές των αερολυμάτων είναι η καύση βιομάζας, η γύρη των φυτών, τα ηφαίστεια, η σκόνη από το έδαφος, η θάλασσα, οι αντιδράσεις που πραγματοποιούνται μεταξύ πρόδρομων αερίων που εκπέμπονται φυσικά καθώς και η φωτοχημική μετατροπή ήδη υπάρχοντων αερίων σε σωματίδια. Οι ανθρωπογενείς πηγές αερολυμάτων χωρίζονται στην καύση ορυκτών καυσίμων, τις μεταφορές, τις μη βιομηχανικές και βιομηχανικές δραστηριότητες. Η αιθάλη (μαύρος άνθρακας), τα δευτερογενώς σχηματιζόμενα σωματίδια από SO₂, οξείδια του αζώτου (NO_x) και οργανικές πτητικές ενώσεις (VOCs) καθώς και η βιομηχανική σκόνη συνεισφέρουν επίσης στα ανθρωπογενή αερολύματα.

Ένα μεγάλο μέρος των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελείται από ανόργανα συστατικά, κυριότερο εκ των οποίων είναι το θειϊκό ανιόν SO₄²⁻. Το υπόλοιπο μέρος αποτελείται από δύο κατηγορίες άνθρακα, τον στοιχειακό και τον οργανικό άνθρακα^{1,3}. Η οργανική μορφή του άνθρακα, που αποτελείται από μίγμα διαφόρων οργανικών ενώσεων, μπορεί να εκπέμπεται απευθείας από την πηγή ή

να σχηματίζεται μέσω συμπύκνωσης από πρόδρομες αέριες ενώσεις. Ο οργανικός άνθρακας μπορεί να διαχωριστεί επιπλέον στον υδατοδιαλυτό, που περιέχει ουσίες που είναι διαλυτές στο νερό (water soluble organic compounds- WSOC), και στον μη υδατοδιαλυτό⁴.

1.1.3 Ταξινόμηση αιωρούμενων σωματιδίων

Το μέγεθος των σωματιδίων είναι ο σημαντικότερος παράγοντας στη χημεία και φυσική της ατμόσφαιρας γι' αυτό είναι αναγκαία η γνώση της κατανομής των μεγεθών τους. Οι διάμετροι των αιωρούμενων σωματιδίων καλύπτουν ένα ευρύ πεδίο μεγεθών, δηλαδή από τα μοριακά συσσωματώματα μέχρι και τα ~100 μm. Σωματίδια που σχηματίζονται μέσω φωτοχημικών διεργασιών έχουν μέγεθος <2.5 μm, σωματίδια σκόνης, γύρης και άλατος >2.5 μm, ενώ σωματίδια που προέρχονται από καύσεις μπορεί να έχουν μέγεθος από μερικά nm μέχρι και κάποια μm. Το μέγεθος των σωματιδίων αυτών καθορίζει το χρόνο ζωής τους στην ατμόσφαιρα και τις φυσικές και χημικές ιδιότητές τους.

Η διάκριση των αιωρούμενων σωματιδίων γίνεται σε δύο κατηγορίες, τα λεπτά σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 2.5 μm και τα αδρά σωματίδια με διάμετρο μεγαλύτερη των 2.5 μm. Τα αδρά σωματίδια είναι γενικά πρωτογενή και σχηματίζονται μέσω μηχανικών διεργασιών. Λόγω του μεγέθους τους έχουν μεγάλες ταχύτητες καθίζησης, άρα και μικρούς χρόνους ζωής. Οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των αδρών σωματιδίων παρατηρούνται σε περιοχές όπου έχουμε απευθείας εκπομπή τέτοιων σωματιδίων και δεν πραγματοποιείται έγκαιρα η

διάχυση τους στην ατμόσφαιρα. Τέτοιες περιπτώσεις παρατηρούνται σε παραθαλάσσιες περιοχές με τα σωματίδια άλατος και σε άνυδρες περιοχές με την εκπομπή σωματιδίων σκόνης.

Τα λεπτά σωματίδια διαχωρίζονται σε δύο κατηγορίες, αυτή των υπέρλεπτων και αυτή των σωματιδίων στην περιοχή συσσώρευσης. Επιπλέον τα υπέρλεπτα σωματίδια διακρίνονται ανάλογα με το μέγεθος τους στα σωματίδια Aitken με διάμετρο που κυμαίνεται από 20 nm έως και 100 nm, και τα σωματίδια της περιοχής πυρήνωσης με διάμετρο μικρότερη των 20 nm¹. Τα υπέρλεπτα αιωρήματα είναι τα πολυπληθέστερα στην ατμόσφαιρα αλλά λόγω του μικρού τους μεγέθους αντιστοιχούν σε ένα μικρό μόνο ποσοστό της συνολικής σωματιδιακής μάζας. Είναι συνήθως δευτερογενή σωματίδια τα οποία έχουν την τάση να συσσωματώνονται προς σχηματισμό μεγαλύτερων σωματιδίων. Τα σωματίδια αυτά δρουν ως πυρήνες για την συμπύκνωση αερίων συστατικών με χαμηλή τάση ατμών και προς το σχηματισμό σωματιδίων με μεγαλύτερο μέγεθος στην περιοχή συσσώρευσης. Ο χρόνος ζωής τους είναι αρκετά μικρός, εφόσον συσσωματώνονται ταχύτατα³.

1.1.4 Επιδράσεις των αερολυμάτων στο κλίμα

Τα αερολύματα επηρεάζουν το κλίμα με άμεσο τρόπο μέσω ανάκλασης και απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας και με έμμεσο τρόπο μεταβάλλοντας τις οπτικές ιδιότητες και τη διάρκεια ζωής των νεφών.

Στην άμεση επίδραση θεωρητικές μελέτες αλλά και μελέτες πεδίου κατέληξαν ότι υπερισχύει το φαινόμενο της ανάκλασης. Το αποτέλεσμα αυτής της επίδρασης είναι συνήθως η μείωση της θερμοκρασίας της ατμόσφαιρας δηλαδή, φαινόμενο αντίθετο από αυτό που προκαλούν τα αέρια του θερμοκηπίου^{5,6}.

Πέρα από τα άμεσα αποτελέσματα στο ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας λόγω της διάχυσης και της απορρόφησης του φωτός, τα σωματίδια ενεργούν και έμμεσα. Πολλές φορές η έμμεση αυτή επίδραση προκαλεί μεγαλύτερες μεταβολές στην ατμόσφαιρα σε σχέση με την άμεση επίδραση. Τα έμμεσα αποτελέσματα βασίζονται στη δυνατότητα που έχουν ορισμένα αερολύματα ανάλογα με το μέγεθος τους, την χημική τους σύσταση και άλλες φυσικές και χημικές τους ιδιότητες να δρουν ως πυρήνες συμπύκνωσης νεφών, ΠΣΣ (cloud condensation nuclei, CNN). Αυτό συνεπάγεται μεταβολή της συγκέντρωσης του πλήθους των σταγονιδίων στο σύννεφο καθώς και της κατανομής του μεγέθους τους, στοιχεία που καθορίζουν σημαντικά το ρυθμό κατακρήμνισής τους. Τέτοιες μεταβολές στα χαρακτηριστικά του σύννεφου θεωρείται ότι μεταβάλλουν τον χρόνο ζωής και το μέγεθος ενός σύννεφου^{6,7}. Επιπλέον η συνεισφορά τους είναι σημαντική στην χημεία της ατμόσφαιρας, αφού περιέχουν συστατικά που μπορεί να αντιδρούν με ουσίες είτε στην αέρια είτε στην σωματιδιακή φάση⁷.

Η σπουδαιότητα της επίδρασης στην αύξηση της θερμοκρασίας της επιφάνειας της γης είναι τόσο ως προς τη χρονική διάρκεια (ταυτίζεται με το χρόνο παραμονής τους στην ατμόσφαιρα) όσο και ως προς την έκταση (ταυτίζεται με την κατανομή τους στο χώρο) περιορισμένη σε σχέση με αυτή των αερίων του θερμοκηπίου, όπως το διοξείδιο του άνθρακα, το μεθάνιο, το

νιτρώδες οξείδιο και οι αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες. Από την άλλη τα αιωρούμενα σωματίδια προκαλούν συνολικά ψύξη της επιφάνειας της γης.



Εικόνα 1.1: Ισοζύγιο ακτινοβολίας και θερμικό ισοζύγιο, ο ρόλος των αερολυμάτων⁸.

1.1.5 Επιδράσεις των αερολυμάτων στην ανθρώπινη υγεία

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει εκδηλωθεί τα τελευταία χρόνια για την συσχέτιση των επιπέδων ατμοσφαιρικής ρύπανσης και της ανθρώπινης υγείας.

Οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί δείχνουν ότι σε περιοχές με υψηλά επίπεδα σωματιδιακής ρύπανσης (αιωρούμενα σωματίδια με μέγιστη διάμετρο 10 μm) υπάρχουν αρνητικές επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία⁹. Σε πολλές αστικές περιοχές τα αιωρούμενα σωματίδια θεωρούνται ο πιο σημαντικός ρύπος¹⁰. Εξασθένιση της πνευμονικής λειτουργίας, αυξημένα αναπνευστικά προβλήματα (Acute Respiratory Infections, ARIs), επιδείνωση των χρόνιων παρεμποδιστικών πνευμονικών ασθενειών (Chronic Obstructive Pulmonary Diseases, COPDs), πνευμονικές καρκινογενέσεις, αυξημένος αριθμός εισαγωγών σε νοσοκομεία καθώς επίσης και υπερβολικά αυξημένοι ρυθμοί εμφάνισης καρδιοαγγειακών και αναπνευστικών νόσων και θανάτων ενήλικων ατόμων φαίνεται να συνδέονται με παρατεταμένη έκθεση σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις αερολυμάτων¹¹.

Μελέτες έδειξαν ότι τα αιωρούμενα σωματιδία που είναι υπεύθυνα για τις αρνητικές επιδράσεις στην υγεία είναι εκείνα με διάμετρο μικρότερη των 2,5 μm¹² καθώς έχουν την ικανότητα να συσσωρεύονται και να φτάνουν στα χαμηλότερα τμήματα του αναπνευστικού συστήματος.

Εκτός από το μέγεθος τους, οι ιδιότητες των αερολυμάτων που είναι σημαντικές για την επίδραση τους στην υγεία είναι η χημική τους σύσταση, η περιεχόμενη ποσότητα ιχνοστοιχείων, η περιεχόμενη ποσότητα όξινων συστατικών και η περιεχόμενη ποσότητα θειϊκών ενώσεων¹³.

Εκτός όμως από τις αρνητικές επιπτώσεις των αερολυμάτων στην υγεία τα τελευταία χρόνια στο τομέα της ιατρικής έχει ξεκινήσει η χρήση των αεροζόλ και για θεραπευτικούς σκοπούς¹⁴. Εξαιτίας της ικανότητάς τους να συσσωρεύονται και να φτάνουν στα χαμηλότερα τμήματα του αναπνευστικού συστήματος, χρησιμοποιούνται για την μεταφορά θεραπευτικών πρωτεϊνών στους πνεύμονες ή στις κυψέλες από όπου διαχέονται στο αίμα¹⁵.

1.1 Υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις

Οι διαδικασίες δημιουργίας νεφών εξαρτώνται από την συγκέντρωση, την κατανομή μεγέθους και την χημική σύσταση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων πάνω στα οποία συμπυκνώνονται οι υδρατμοί. Τον πιο καθοριστικό ρόλο παίζει ο υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας (WSOC) των λεπτών σωματιδίων αφού αυτά

επιδρούν στην σχεδόν άγνωστη χημεία της υγρής φάσης των νεφών. Ο WSOC αποτελεί το 30-70% της συνολικής μάζας του οργανικού άνθρακα, ενώ έχουν αναφερθεί περιπτώσεις, όπως η καύση βιομάζας, που το ποσοστό αυτό μπορεί να φτάσει και το 100%¹⁶.

Οι ενώσεις που αποτελούν τον WSOC παρουσιάζουν τεράστια ποικιλία και πολυπλοκότητα. Το μείγμα των ενώσεων αυτών αποτελείται από πολικές οξυγονωμένες ενώσεις με πολλαπλές χαρακτηριστικές ομάδες όπως COOH, C=O, CHO, COC, CONO₂, CO₂, CONH₂ και CNH¹⁷.

Έχουν αναπτυχθεί δύο βασικές μέθοδοι κλασματοποίησης για την ανάλυση υδατοδιαλυτών οργανικών ενώσεων από διάφορες ερευνητικές ομάδες:

Στην πρώτη μέθοδο¹⁸ γίνεται διαχωρισμός με τη χρήση της υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (high performance liquid chromatography-HPLC) με ανιονανταλλακτική στήλη και έκλουση με διαλύτες αυξανόμενης ιοντικής ισχύος. Έτσι οι ενώσεις του WSOC μπορούν να χωριστούν σε τρία κλάσματα προκειμένου να γίνει ο προσδιορισμός χαρακτηριστικών λειτουργικών ομάδων του συνόλου των ενώσεων που περιέχονται στο κλάσμα. Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε σε δείγματα που συλλέχθηκαν σε μία ιδιαίτερη ρυπασμένη αστική περιοχή. Ο Decessari και συνεργάτες του (2000) ανέφεραν ότι:

- Το πρώτο κλάσμα αποτελείτο από ουδέτερες και βασικές ενώσεις, κυρίως αλειφατικές αλκοόλες ή αιθέρες.
- Το δεύτερο κλάσμα αποτελείτο κυρίως από μόνο- και δι- καρβοξυλικά οξέα,
 καθώς και από υδρόξυ- καρβοξυλικά οξέα.

Το τρίτο κλάσμα αποτελείτο από πολυκαρβοξυλικά οξέα, κυρίως ακόρεστες
 ενώσεις με ταυτόχρονα αλειφατικό και αρωματικό χαρακτήρα με μικρή
 περιεκτικότητα σε υδρόξυ-ομάδες.

Κατά την δεύτερη μέθοδο¹⁹ γίνεται διαχωρισμός των κλασμάτων με τη χρήση της στήλης εκχύλισης στερεάς φάσης (solid phase extraction, SPE) ανάλογα με τον υδρόφοβο και τον όξινο χαρακτήρα τους και στην συνέχεια γίνεται ο προσδιορισμός και χαρακτηρισμός με τη χρήση της φασματοσκοπίας UV ή υγρής χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας (LC-MS). Έτσι οι οργανικές ενώσεις χωρίζονται σε τρία κλάσματα:

- Το πρώτο κλάσμα περιέχει ενώσεις με έντονα υδρόφοβες ομάδες και εκλούεται σε pH 7.
- Το δεύτερο κλάσμα περιέχει ενώσεις με όξινες λειτουργικές ομάδες οι οποίες είναι ιονισμένες και εκλούεται σε pH 7 αλλά μέσω πρωτονίωσης σε pH 2 οι ενώσεις καθίστανται πιο υδρόφοβες.
- Το τρίτο κλάσμα περιλαμβάνει ενώσεις οι οποίες περιέχουν πολικές λειτουργικές ομάδες, που είναι υδρόφιλες και εκλούονται σε pH 2.

1.1.1 Καρβοξυλικά και δικαρβοξυλικά οξέα και οξυγονωμένα παράγωγα τους

Τα καρβοξυλικά οξέα προέρχονται από ανθρωπογενείς και βιογενείς πηγές. Οι ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνουν την καύση ορυκτών καυσίμων, την καύση ξύλου και οργανικής ύλης, ενώ οι βιογενείς πηγές περιλαμβάνουν εκπομπές από τον επικαλυπτικό κηρό των φυτών, από μύκητες και βακτήρια, την γύρη και την άλγη^{20,21}. Τα μεγαλύτερα μέλη με λιγότερα από 20 άτομα άνθρακα προέρχονται κυρίως από μικροβιακές δραστηριότητες και την άλγη, ενώ τα μεγαλύτερα μέλη προέρχονται από την υψηλότερη βλάστηση της ξηράς²².

Από μετρήσεις σε σωματίδια θαλάσσιας ατμόσφαιρας τα μικρότερα λιπαρά οξέα (από 14 έως 19 άτομα άνθρακα) πρέπει να προέρχονται από την επιφάνεια της θάλασσας και να εκλύονται στην ατμόσφαιρα σε σωματίδια αλάτων²³. Επιπλέον για το υδατοδιαλυτό οργανικό κλάσμα πολύ σημαντικό ρόλο παίζει η διαλυτότητα των καρβοξυλικών οξέων στο νερό, η οποία μειώνεται σταθερά με την αύξηση της ανθρακικής αλυσίδας²⁴. Τα μικρά καρβοξυλικά οξέα ανήκουν στην κατηγορία των πτητικών οργανικών συστατικών (VOCs) και ειδικά το μυρμηκικό και το οξικό οξύ που βρίσκονται άφθονα στην αέρια φάση²⁵.

Τα δικαρβοξυλικά οξέα αποτελούν ένα σημαντικό μέρος των υδατοδιαλυτών ενώσεων λόγω της μεγάλης διαλυτότητας τους στο νερό και λόγω της υψηλής συγκέντρωσης τους στην ατμόσφαιρα. Υπάρχουν σε αφθονία σε περιοχές με αστικό, αγροτικό, θαλάσσιο και απομακρυσμένο χαρακτήρα. Η παρουσία τους οφείλεται σε πολλές πηγές όπως οι εκπομπές από τα τροχοφόρα, η καύση βιομάζας και δευτερογενείς πηγές μέσω φωτοοξείδωσης ρυπαντών ή πιο πολύπλοκες ετερογενείς αντιδράσεις.

Επιπλέον έχουν ανιχνευθεί σε σημαντικές ποσότητες υδρόξυ-, όξο- και κέτοκαρβοξυλικά και δικαρβοξυλικά οξέα σε διαφορετικές περιοχές.

1.2 Στοιχειακός και οργανικός άνθρακας

Το ανθρακούχο κλάσμα της σωματιδιακής φάσης των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελείται από τον στοιχειακό άνθρακα (EC) ή αλλιώς μαύρο άνθρακα, και μια πληθώρα άλλων οργανικών ενώσεων που απαρτίζουν τον οργανικό άνθρακα (OC). Ο στοιχειακός άνθρακας έχει παρόμοια χημική δομή με τον ακάθαρτο γραφίτη και εκπέμπεται κατευθείαν στην ατμόσφαιρα κατά την διαδικασία καύσης. Από την άλλη πλευρά ο οργανικός άνθρακας μπορεί να εκπέμπεται απευθείας από τις πηγές του και χαρακτηρίζεται ως πρωτογενής OC, καθώς επίσης μπορεί να σχηματίζεται in situ μέσω συμπύκνωσης προϊόντων χαμηλής πτητικότητας που παράγονται κατά την φωτοχημική οξείδωση των υδρογονανθράκων και χαρακτηρίζεται ως δευτερογενής OC. Άλλες ποσότητες άνθρακα οι οποίες περιέχονται στα αερολύματα μπορεί να είναι υπό την μορφή ανθρακικών όπως το ανθρακικό ασβέστιο, CaCO₃, ή διοξείδιο του άνθρακα προσροφημένο στην σωματιδιακή ύλη ως αιθάλη²⁶.

Ο ατμοσφαιρικός στοιχειακός άνθρακας είναι μια περίπλοκη, τρισδιάστατη διάταξη άνθρακα με μικρά ποσά άλλων στοιχείων. Ο ΕC περιέχει ένα ορισμένο αριθμό κρυσταλλιτών διαμέτρου 2 έως 3 nm με τον κάθε κρυσταλλίτη να αποτελείται από περισσότερα στρώματα άνθρακα που έχουν την εξαγωνική δομή του γραφίτη. Οι συγκεντρώσεις του EC έχουν μεγάλη διαφορά στις αγροτικές και απομακρυσμένες περιοχές συγκρινόμενες με αυτές των αστικών περιοχών, αφού στις πρώτες κυμαίνονται μεταξύ 0.2 και 3 μg/m³, ενώ στις δεύτερες μεταξύ 1.5 και 20 μg/m³. Το οργανικό μέρος των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελείται από ένα περίπλοκο μίγμα πολλών οργανικών ενώσεων και σε ρυπασμένες και σε αγροτικές περιοχές²⁷. Αυτές οι ενώσεις μπορεί να είναι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, πολυκυκλικές αρωματικές κετόνες και κινόνες, αρωματικά πολυκαρβοξυλικά οξέα, αλειφατικά δικαρβοξυλικά οξέα, αλκανικά οξέα, αλκάνια, στεροειδή, τερπενοειδή, ισοαλκάνια και πολλά άλλα. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα υπολογίζονται σε μg(C)/m³ και δεν συμπεριλαμβάνονται στην συνολική μάζα του αερολύματος στοιχεία όπως το οξυγόνο, υδρογόνο και άζωτο.

Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα πολλαπλασιάζονται με έναν παράγοντα 1.6 για τον υπολογισμό της συνολικής οργανικής μάζας που σχετίζεται με τον οργανικό άνθρακα²⁸. Οι συγκεντρώσεις του οργανικού άνθρακα στις αγροτικές περιοχές έχουν μεγάλη διαφορά συγκριτικά με αυτές των αστικών περιοχών. Στις αγροτικές περιοχές είναι περίπου στα 3.5 μg/m³, ενώ στις αστικές περιοχές κυμαίνονται μεταξύ 5 και 20 μg/m³²⁹.

Η θεώρηση του λόγου του οργανικού προς τον στοιχειακό άνθρακα είναι ένας διαδεδομένος τρόπος για την εκτίμηση του πρωτογενούς OC, αφού ο EC εκλύεται στην ατμόσφαιρα άμεσα από την καύση και είναι ισχυρός δείκτης πρωτογενών πηγών σωματιδίων³⁰. Αν ο οργανικός και στοιχειακός άνθρακας έχουν κοινές πηγές, θα υπάρχει και μία αντιπροσωπευτική αναλογία OC/EC για τα πρωτογενή αερολύματα. Αν η συγκεκριμένη αναλογία υπερβεί την αναμενόμενη τιμή τότε ο επιπλέον οργανικός άνθρακας θεωρείται δευτερογενούς προέλευσης. Τα πρωτογενή ανθρακούχα οργανικά αερολύματα παράγονται κατά την καύση από

χημικές, γεωλογικές και φυσικές πηγές. Ο δευτερογενής οργανικός άνθρακας σχηματίζεται στην ατμόσφαιρα από μεταφορά μάζας στη σωματιδιακή φάση και προκύπτουν προϊόντα χαμηλής τάσης ατμών από την οξείδωση οργανικών αερίων³¹. Η οξείδωση αυτή πραγματοποιείται από ρίζες υδροξυλίου, όζον, νιτρικές ρίζες και έπειτα γίνεται συσσώρευση των προϊόντων. Μερικά από αυτά τα προϊόντα έχουν χαμηλή πτητικότητα και συμπυκνώνονται σε προϋπάρχοντα σωματίδια για να

1.3 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) στην ανάλυση αιωρούμενων σωματιδίων

Η Φασματοσκοπία πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR) αποτελεί ένα νέο αναλυτικό εργαλείο σε πολλά πεδία της χημικής έρευνας, και ειδικότερα εκεί όπου είναι απαραίτητος ο χαρακτηρισμός των οργανικών ενώσεων. Είναι μια φασματοσκοπική τεχνική η οποία βασίζεται στις μαγνητικές ιδιότητες του ατομικού πυρήνα. Οι πιο σύγχρονες 2D NMR τεχνικές καθιστούν δυνατό τον ακόμα πιο λεπτομερή χαρακτηρισμό πολύπλοκων οργανικών μιγμάτων, ενώ ταυτόχρονα έχουν μειώσει σημαντικά και το όριο ανίχνευσης. Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι η χρήση της Φασματοσκοπίας NMR είναι ένα σημαντικό εργαλείο για την ανάλυση περιβαλλοντικών δειγμάτων³³. Πιο συγκεκριμένα φαίνεται ότι ο πυρηνικός μαγνητικός συντονισμός αποτελεί μια γρήγορη και μη-καταστρεπτική αναλυτική μέθοδο, η οποία πέρα από το ήδη γνωστό πεδίο εφαρμογής που έχει, μπορεί επίσης να αποτελέσει ένα σημαντικό εργαλείο σε ένα μεγάλο εύρος διεργασιών

Τα αιωρούμενα σωματίδια που εναποτίθενται στις επιφάνειες αποτελούν σημαντικές πηγές της οργανικής ύλης, της οποίας η χημική σύσταση δεν έχει πλήρως κατανοηθεί. Η Φασματοσκοπία ΝΜR πυρήνα πρωτονίου (¹H) έχει χρησιμοποιηθεί στην ανάλυση αιωρούμενων σωματιδίων με αποτέλεσμα να πραγματοποιηθεί ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση ενώσεων χαμηλού μοριακού βάρους από αστικά ατμοσφαιρικά αερολύματα³⁵. Επιπλέον έχει χρησιμοποιηθεί για την εξέταση της χημικής σύστασης των οργανικών αερολυμάτων μέσω της συνεισφοράς των λειτουργικών τους ομάδων. Αυτό έγινε με σκοπό να ταυτοποιηθούν οι πηγές εκπομπής των αερολυμάτων σε διαφορετικές περιοχές³⁶.

Η δισδιάστατη φασματοσκοπία (2D) NMR τόσο στην υγρή όσο και στην στερεή φάση έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση αστικών επιφανειακών επιστρωμάτων (surface films). Με τη χρήση της δισδιάστατης φασματοσκοπίας έχει ταυτοποιηθεί ένας μεγάλος αριθμός οξέων, αλκοολών, αλκανίων και αλκενίων³⁷. Επιπλέον έχει χρησιμοποιηθεί η δισδιάστατη φασματοσκοπία 2D NMR για την ποιοτική ανάλυση των υδατοδιαλυτών οργανικών ενώσεων σε ατμοσφαιρικά αερολύματα που συλλέχθηκαν διαφορετικές περιόδους³⁸.

Ο συνδυασμός των δύο φασματοσκοπιών (1D-2D) μπορεί να δώσει πολλές πληροφορίες για την δομή των οργανικών ενώσεων σε δείγματα αερολυμάτων.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΣΤΟΧΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στην εισαγωγή αναφέρθηκε ο σημαντικός ρόλος των αερολυμάτων στην ανθρώπινη υγεία και στο κλίμα. Ενώ ο ρόλος τους έχει πλέον διαπιστωθεί, ο σχηματισμός, η μεταφορά καθώς και οι φυσικές και χημικές παράμετροι δεν έχουν πλήρως διελευκανθεί.

Η παρούσα εργασία έχει ως κεντρικό στόχο την ανάπτυξη μιας αναλυτικής μεθοδολογίας για την ανάλυση των αιωρούμενων σωματιδίων με την χρήση της Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).

Οι επιμέρους στόχοι της διατριβής είναι:

- Να πραγματοποιηθεί ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των υδατοδιαλυτών οργανικών ενώσεων των αερολυμάτων με την χρήση της Φασματοσκοπίας NMR.
- Να γίνει ο προσδιορισμός των σημαντικότερων λειτουργικών ομάδων
 του υδατικού και του οργανικού κλάσματος των δειγμάτων
 αερολυμάτων.
- Να προσδιορισθούν οι πιθανές διαφορές στη χημική σύσταση μεταξύ των σωματιδίων τύπου PM2.1, και των αδρών σωματιδίων (coarse) από τα μονοδιάστατα ¹Η και δισδιάστατα φάσματα ¹Η-¹Η NMR και ¹Η-¹³C NMR.

- Να προσδιορισθούν οι πιθανές διαφορές στη χημική σύσταση μεταξύ
 των αιωρούμενων σωματιδίων που εκπέμπονται κατά την χειμερινή
 και θερινή περίοδο στην ίδια περιοχή δειγματοληψίας, και η
 επίδραση της θέσης δειγματοληψίας (αστική, ημιαγροτική).
- Να προσδιορισθούν τα επίπεδα συγκέντρωσης του οργανικού,
 στοιχειακού και υδατοδιαλυτού άνθρακα στα δείγματα
 αερολυμάτων, και να συσχετιστούν με τα αποτελέσματα που
 προέκυψαν από την ανάλυση με Φασματοσκοπία NMR.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Αντιδραστήρια και Πρότυπες Ουσίες

Οι διαλύτες NMR που χρησιμοποιήθηκαν ήταν η δευτεριωμένη μεθανόλη περιεκτικότητας σε δευτέριο 99,8% και δευτεριωμένο νερό περιεκτικότητας σε δευτέριο 99,9%. Επιπλέον χρησιμοποιήθηκαν οι διαλύτες μεθανόλη, ακετόνη και χλωροφόρμιο. Το εσωτερικό πρότυπο που χρησιμοποιήθηκε για την ποσοτικοποίηση των φασμάτων NMR ήταν το 3-τριμεθυλοσιλυλο-2,2,3,4-d4προπιονικό νάτριο (TSP). Οι παραπάνω διαλύτες και το εσωτερικό πρότυπο αγοράστηκαν από την εταιρία SIGMA-ALDRICH.

3.2 Δειγματοληψίες

Η συλλογή των δειγμάτων διεξήχθη στο Πανεπιστήμιο Κρήτης (Βούτες) και στο κέντρο του Ηρακλείου. Οι δειγματοληψίες έγιναν σε 2 περιόδους. Οι δύο πρώτες δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν στο Πανεπιστήμιο Κρήτης την χειμερινή περίοδο, ενώ οι επόμενες δύο δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν την θερινή περίοδο στο Πανεπιστήμιο Κρήτης και στο κέντρο του Ηρακλείου. Η πρώτη δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε την χειμερινή περίοδο διήρκησε 48 ώρες από τις 4 Νοεμβρίου 2010 έως τις 6 Νοεμβρίου 2010. Τα σωματίδια που συλλέχθηκαν ήταν τα S1 (fine, σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 2.1 μm) και S2 (ολικά αιωρούμενα σωματίδια), ενώ η δεύτερη δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε από τις 29 Νοεμβρίου 2010 έως τις 2 Δεκεμβρίου 2010 και διήρκησε 72 ώρες. Τα σωματίδια που συλλέχθηκαν ήταν τα S3 (fine, σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 2.1 μm). Η πρώτη δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε την θερινή περίοδο στο Πανεπιστήμιο Κρήτης διήρκησε 48 ώρες από τις 7 Ιουνίου 2011 έως τις 9 Ιουνίου 2011, ενώ η δεύτερη που πραγματοποιήθηκε στο κέντρο του Ηρακλείου διήρκησε 68 ώρες από τις 14 Ιουνίου 2011 έως τις 17 Ιουνίου 2011. Και στις 2 δειγματοληψίες τα σωματίδια που συλλέχθηκαν ήταν με διάμετρο μικρότερη των 2.1 μm (S4, S6), με διάμετρο 2.1-10.2 μm (C1, C3), με διάμετρο μεγαλύτερη των 10.2 μm (C2, C4) και τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια (S5, S7).

Για τη δειγματοληψία χρησιμοποιήθηκαν δειγματολήπτες υψηλού όγκου της General Metal Works και αντλία Becker. Η μέτρηση της ροής του αέρα γινόταν στην αρχή και στο τέλος της κάθε δειγματοληψίας προκειμένου να χρησιμοποιηθεί ο μέσος όρος για τον υπολογισμό του συνολικού όγκου αέρα που αντλήθηκε στο κάθε δείγμα. Στον πίνακα 3.1 παρουσιάζονται οι όγκοι που αντλήθηκαν στο κάθε δείγμα σε m³. Για την συλλογή των αιωρούμενων σωματιδίων χρησιμοποιήθηκαν φίλτρα ινών χαλαζία (Quartz Microfibre Filters QMA) της εταιρίας Whatman διαστάσεων 20,3 x 25,4 cm². Τα φίλτρα πριν τις δειγματοληψίες ξηράνθηκαν σε φούρνο στους 550°C για 3 ώρες προκειμένου να γίνει ο καθαρισμός τους και αμέσως μετά την δειγματοληψία φυλάσσονταν σε αεροσταγή συσκευασία στους -20 °C μέχρι την στιγμή της ανάλυσης τους.

Οι ρετροπορείες των αερίων μαζών, δηλαδή η διαδρομή που είχαν διανύσει οι αέριες μάζες για κάποιο χρονικό διάστημα μέχρι να φτάσουν στο σημείο της δειγματοληψίας, ελήφθησαν μέσω του αρχείου δεδομένων GDAS του HYSPLIT-

Hybrid Single Particle Langarian Integrated Trajectory Model trajectory, ανά οχτάωρο για ύψος 500 μέτρων και για ρετροπορεία 72 ωρών.

Οι ρετροπορείες των αερίων μαζών για την κάθε δειγματοληψία ήταν:

- Για την δειγματοληψία μεταξύ 4-6 Νοεμβρίου 2010 (δείγματα S1 και S2) οι κατευθύνσεις των ανέμων είχαν κυρίως βόρειες και βορειοανατολικές κατεθύνσεις και είχαν χερσαία και θαλάσσια προέλευση με πιο έντονη την χερσαία επίδραση.
- Για την δειγματοληψία μεταξύ 29 Νοεμβρίου-2 Δεκεμβρίου 2010 (δείγμα S3)
 οι κατευθύνσεις των ανέμων είχαν κυρίως νότιες και νοτιοδυτικές κατεθύνσεις και είχαν κυρίως χερσαία προέλευση.
- Για την δειγματοληψία μεταξύ 7-9 Ιουνίου 2011 (δείγματα S4, S5, C1 και C2)
 οι κατευθύνσεις των ανέμων είχαν κυρίως νότιες και βορειοανατολικές
 κατεθύνσεις και είχαν μικτή προέλευση.
- 4) Για την δειγματοληψία μεταξύ 14-17 Ιουνίου 2011 (δείγματα S6, S7, C3 και
 C4) οι κατευθύνσεις των ανέμων είχαν βόρειες και βορειοανατολικές κατεθύνσεις και ήταν κυρίως χερσαίας προέλευσης.

Στα δείγματα της παρούσας εργασίας έγινε ανάλυση των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων (Total suspended Particles, TSP), του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα (Organic, Elemental Carbon-OC, EC) και του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (Dissolved Organic Carbon-DOC). Για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση των υδατοδιαλυτών ουσιών των σωματιδίων χρησιμοποιήθηκε η Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).

Δείγμα	Όγκος (m³)
S1 (fine)	1345,77
S2 (TSP)	1322,16
S3 (fine)	2001,16
S4 (fine)	1191,44
S5 (TSP)	1168,96
S6 (fine)	1812,33
S7 (TSP)	1880,72
C1 (medium)	1191,44
C2 (coarse)	1191,44
C3 (medium)	1812,33
C4 (coarse)	1812,33

Πίνακας 3.1: Δείγματα και οι όγκοι (m^3) που αντλήθηκαν σε κάθε δείγμα.

3.3 Προσδιορισμός Αιωρούμενων Σωματιδίων

Ο προσδιορισμός των σωματιδίων που αντλήθηκαν σε κάθε δειγματοληψία έγινε με ζύγιση των φίλτρων χαλαζία πριν και μετά την κάθε δειγματοληψία σε ζυγό ακριβείας 5 δεκαδικών ψηφίων. Πριν τη ζύγιση το φίλτρο παρέμενε για 30 λεπτά περίπου στον απαγωγό για να εξισορροπήσει στις συνθήκες του εργαστηρίου. Στον θάλαμο της ζυγαριάς τοποθετούνταν δοχείο με silica ώστε να απορροφηθεί η υγρασία και να μην επηρεάσει με θετικό σφάλμα τις μετρήσεις.

3.4 Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Τα φάσματα ¹Η NMR του υδατικού και οργανικού κλάσματος λήφθηκαν σε φασματογράφο Bruker AMX-500 με τη χρήση κατάλληλης ακολουθίας παλμών η οποία εξαλείφει το ισχυρό σήμα του διαλύτη (H₂O). Όλα τα πειράματα NMR πραγματοποιήθηκαν σε φασματόμετρο Bruker AMX500 λειτουργικής συχνότητας 500.1 MHz για το πρωτόνιο.

3.4.1 Παρασκευή Πρότυπου Διαλύματος

Σε φιαλίδιο των 15 mL ζυγίστηκαν 4,1 mg 3-τριμεθυλοσιλυλο-2,2,3,4-d4προπιονικού νατρίου (TSP) και στην συνέχεια διαλύθηκαν σε 10 mL D₂O. Το πρότυπο διάλυμα αποθηκεύθηκε στο ψυγείο μέχρι την χρησιμοποίηση του στην ανάλυση των δειγμάτων.

3.4.2 Προετοιμασία δειγμάτων για την λήψη φασμάτων ¹Η NMR

Για την επεξεργασία του δείγματος χρησιμοποιήθηκε το μισό φίλτρο, το οποίο εκχυλίστηκε με 25 ml νερού για 30 λεπτά και άλλες δύο φορές από 20 ml νερού για 15 λεπτά κάθε φορά. Στο εκχύλισμα προστέθηκε μικρή ποσότητα HCl 0,01M προκειμένου να γίνει όξινο. Στη συνέχεια το διάλυμα πέρασε από στήλη εκχύλισης στερεάς φάσης (SPE, OASIS HLB 3cc, 200 mg) αφού πρώτα είχε γίνει η ενεργοποίηση της με 10 ml MeOH και 10 ml HCl 0,01M.

Το διάλυμα που διέρχεται από την στήλη (υδατικό κλάσμα) συλλέχθηκε σε απιοειδή φιάλη και συμπυκνώθηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα σε θερμοκρασία

44°C για μία ώρα περίπου μέχρι τα 400 μl. Έπειτα προστέθηκαν για την ποσοτικοποίηση 100 μl πρότυπου διαλύματος 3-τριμεθυλοσιλυλο-2,2,3,4-d4προπιονικού νατρίου (TSP) σε D₂O. Με το υδατικό κλάσμα εκλούονται κυρίως οι ουσίες με πολικές ομάδες.

Ακολούθως η στήλη τοποθετήθηκε σε θάλαμο laminar flow και τέθηκε σε ροή αέρα μέσω αντλίας για 45 λεπτά ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία. Οι ουσίες που κατακρατούνται στην στήλη μπορούν να διαλυτοποιηθούν μόνο από κάποιον οργανικό διαλύτη. Επομένως, η στήλη εκλούσθηκε με 5,1 ml μεθανόλης, 2 ml ακετόνης και 1 ml χλωροφορμίου. Το διάλυμα (οργανικό κλάσμα) συμπυκνώθηκε μέχρι ξηρού με ήπιο ρεύμα αερίου αζώτου και προστέθηκαν 400 μl μεθανόλης και 100 μl από το πρότυπο διάλυμα TSP.

3.4.3 Διαδικασία λήψης φασμάτων 1D NMR και 2D NMR

Τα μονοδιάστατα φάσματα ¹Η NMR του υδατικού και του οργανικού κλάσματος λήφθηκαν με 32 Κ πραγματικά δεδομένα (data points). Η χρονική διάρκεια του παλμού 90° μοιρών ήταν 25 μs και η ακολουθία παλμών περιελάμβανε την εξάλειψη του σήματος του νερού (zgpr). Για κάθε φάσμα υδατικού κλάσματος ελήφθησαν 256 σαρώσεις και για κάθε φάσμα οργανικού κλάσματος λήφθηκαν 128 σαρώσεις. Ο χρόνος καταγραφής σήματος ήταν 2.7 sec. Χρησιμοποιήθηκαν επίσης 8 ψευδοσαρώσεις (dummy scans) ώστε το σύστημα των σπιν να φτάσει σε δυναμική ισορροπία πριν την εφαρμογή της επόμενης ακολουθίας παλμών. Η επεξεργασία των φασμάτων μετά τον μετασχηματισμό Fourier περιελάμβανε πολλαπλασιασμό με εκθετική συνάρτηση (LB=1 Hz), διόρθωση φάσης και διόρθωση της γραμμής

βάσης του φάσματος (baseline correction) και έγινε με το λογισμικό Topspin της εταιρίας Bruker. Οι χημικές μετατοπίσεις των σημάτων ¹Η NMR που παρουσιάζονται έχουν ως κορυφή αναφοράς αυτήν του εσωτερικού προτύπου TSP-d₄ (δ 0.0). Μετά την επεξεργασία των φασμάτων, ολοκληρώθηκαν συγκεκριμένες κορυφές, με τη χρήση των λογισμικών WINNMR της εταιρίας Bruker.

Τα ομοπυρηνικά φάσματα ¹H–¹H COSY 2D NMR λήφθησαν χρησιμοποιώντας 256 πραγματικά δεδομένα των 1K, 128 σαρώσεις και 4 ψευδοσαρώσεις, με χρονική καθυστέρηση 1 s. Τα ετεροπυρηνικά φάσματα ¹H–¹³C, gHMQC και gHMBC COSY 2D NMR λήφθησαν χρησιμοποιώντας 128 πραγματικά δεδομένα των 1K, 128 σαρώσεις και 4 ψευδοσαρώσεις, με χρονική καθυστέρηση 1s. Το πείραμα gHMQC βελτιστοποιήθηκε για συζεύξεις ενός δεσμού ¹H–¹³C, των 140Hz, ορίζοντας τη χρονική καθυστέρηση στα 3 ms. Για το πείραμα gHMBC χρησιμοποιήθηκε χρονική καθυστέρηση 60 ms, βελτιστοποιημένο για συζεύξεις δεσμού ¹H–¹³C μακράς εμβέλειας, των 8 Hz περίπου. [7] Πριν τον μετασχηματισμό Fourier, όλα τα 2D σετ δεδομένων συμπληρώθηκαν με μηδενικά μέχρι τη δημιουργία μιας μήτρας 1K x 1K και χρησιμοποιήθηκε μια τετραγωνική ημιτονοειδής συνάρτηση για την επεξεργασία τους.

3.4.4 Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός

Ο ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των υδατοδιαλυτών οργανικών ενώσεων στα δείγματα αερολυμάτων έγινε με την χρήση φασματοσκοπίας NMR πυρήνα πρωτονίου (¹Η) καθώς και δισδιάστατης φασματοσκοπίας NMR πρωτονίουπρωτονίου (¹Η-¹Η) gCosy.

Η ποσοτική ανάλυση των φασμάτων ΝΜR πραγματοποιήθηκε με την ολοκλήρωση των κορυφών των φασμάτων που αντιστοιχούν σε γνωστές ενώσεις με το λογισμικό WIN-NMR, έχοντας λάβει υπ' όψιν τον αριθμό των πρωτονίων. Κατά την χρονική περίοδο λήψης των φασμάτων λαμβάνονταν και φάσματα υποβάθρου, η συνεισφορά των οποίων αφαιρέθηκε από τα ολοκληρώματα των φασμάτων των δειγμάτων.

Επιπλέον έγινε ποιοτική και ποσοτική ανάλυση κατηγοριών ενώσεων βάσει των λειτουργικών τους ομάδων. Οι χαρακτηριστικές ομάδες μπορούν να διακριθούν σύμφωνα με το φάσμα πυρήνα πρωτονίου (¹H-NMR) σε καθαρά αλειφατικές μονάδες C-H, αλειφατικά πρωτόνια σε άτομα άνθρακα γειτονικά σε καρβόνυλοομάδες ή σε αρωματικούς δακτυλίους H-C-C=, πρωτόνια σε αλειφατικούς άνθρακες που συνδέονται με απλό δεσμό με άτομα οξυγόνου H-C-O και αρωματικά πρωτόνια Ar-H (Πίνακας 4.1).

3.5 Μέθοδος προσδιορισμού του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα(OC/EC)

3.5.1 Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Τα φίλτρα παρέμειναν σε θερμοκρασία δωματίου για 30 λεπτά πριν ξεκινήσει η ανάλυση του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα. Για τις συγκεκριμένες αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε κομμάτι φίλτρου με εμβαδόν 1,5 cm² το οποίο αντιστοιχεί στο 1/300 περίπου του συνολικού εμβαδού του φίλτρου με προσροφημένα σωματίδια.

3.5.2 Προσδιορισμός οργανικού και στοιχειακού άνθρακα

Για τον προσδιορισμό του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ο θερμικός οπτικός αναλυτής άνθρακα της Sunset Laboratory. Η μέθοδος αυτή είναι αναγνωρισμένη από το Εθνικό Ινστιτούτο για την Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία των Ηνωμένων Πολιτείων Αμερικής για τον προδιορισμό του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα σε σωματίδια που έχουν συλλεχθεί σε φίλτρα ινών χαλαζία (quartz fiber filters)³⁹. Αρχικά έγινε απόσπαση ενός κομματιού του φίλτρου επιφάνειας 1,5 cm² και έπειτα έγινε η εισαγωγή στον φούρνο χαλαζία. Όταν ο φούρνος καθαριστεί με ήλιο, ένα θερμοκρασιακό πρόγραμμα βαθμωτής αύξησης της θερμοκρασίας ανεβάζει την θερμοκρασία του φούρνου στους 870°C, ώστε να εκροφώνται λόγω θερμότητας όλες οι οργανικές ενώσεις και τα προϊόντα πυρόλυσης και να εισχωρήσουν σε ένα φούρνο οξείδωσης με διοξείδιο του

μαγνησίου. Τα θραύσματα άνθρακα που περνούν από τον φούρνο MnO₂ μετατρέπονται ποσοτικά σε αέριο CO₂. Το CO₂ παρασύρεται με το ρεύμα ηλίου και αναμιγνύεται με αέριο υδρογόνο. Το μείγμα ρέει μέσω ενός θερμασμένου καταλύτη νικελίου όπου ποσοστικά μετατρέπεται σε μεθάνιο. Κατόπιν το μεθάνιο μετράται με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID). Αφού ολοκληρωθεί το πρώτο μέρος του θερμοκρασικακού προγράμματος στον φούρνο χαλαζία,ο φούρνος ψύχεται στους 600°C και το ρεύμα των αερίων στρέφεται σε ένα οξειδωτικό μείγμα φέροντος αερίου ηλίου/οξυγόνου, οπότε ξεκινάει ένα δεύτερο θερμοκρασιακό πρόγραμμα ώστε να οξειδωθεί ο στοιχειακός άνθρακας που υπάρχει στο φίλτρο. Έτσι ο στοιχειακός άνθρακας ανιχνεύεται με τον ίδιο τρόπο όπως και ο οργανικός.

Η μέθοδος έχει τρία σημαντικά χαρακτηριστικά για την εγκυρότητα της ανάλυσης. Το πρώτο είναι η οπτική ανίχνευση και διόρθωση για τον στοιχειακό άνθρακα. Ο στοιχειακός άνθρακας υπάρχει σε πολλά δείγματα τα οποία προέρχονται από πηγές καύσης, όπως είναι οι κινητήρες οχημάτων και η καύση βιομάζας. Το μαύρο αυτό υλικό απορροφά ισχυρά την ακτινοβολία, ιδιαίτερα στην ερυθρή και υπέρυθρη περιοχή του φάσματος. Επίσης επιπρόσθετος στοιχειακός άνθρακας μπορεί να σχηματιστεί από τον οργανικό άνθρακα, καθώς αυτός πυρολύεται κατά τα πρώτα στάδια του θερμοκρασιακού προγράμματος και μετατρέπεται σε κάρβουνο. Αυτό μπορεί να αρχίσει να συμβαίνει ακόμα και στους 300°C ανάλογα με τις οργανικές ουσίες που περιέχονται στο φίλτρο. Το φαινόμενο αυτό θα προκαλέσει σφάλμα στις μετρήσεις και συγκεκριμένα θα οδηγήσει στην υπερεκτίμηση της μέτρησης του αρχικού και πραγματικού στοιχειακού άνθρακα

καθώς επίσης και στην υποτίμηση του οργανικού άνθρακα, αν δεν γίνει η κατάλληλη διόρθωση.

Για το λόγο αυτό ο συγκεκριμένος αναλυτής χρησιμοποιεί την υψηλή απορρόφηση ακτινοβολίας που είναι χαρακτηριστική του στοιχειακού άνθρακα για να γίνει η διόρθωση στο σφάλμα που προκύπτει από την πυρόλυση. Η διόρθωση γίνεται με λέιζερ ερυθρής ακτινοβολίας (He-Ne, συντονισμένο λέιζερ διόδων) του οποίου η δέσμη περνάει μέσα από το θάλαμο που τοποθετείται το δείγμα και το διαπερνά. Η αρχική άνταση της δέσμης καταγράφεται καθ' όλη τη διάρκεια της ανάλυσης. Καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται η ένταση της ακτινοβολίας καταγράφεται συνεχώς από το σύστημα δεδομένων. Οποιαδήποτε μετατροπή του οργανικού άνθρακα σε στοιχειακό θα επιφέρει μείωση της έντασης της ακτινοβολίας λέιζερ που καταγράφεται. Όταν αρχίσει το δεύτερο θερμοκρασιακό πρόγραμμα στο οποίο το ήλιο αλλάζει σε μίγμα ηλίου/οξυγόνου πραγματοποιείται οξείδωση όλου του στοιχειακού άνθρακα και απομάκρυνση του, οπότε η ένταση εκπομπής του λέιζερ επανέρχεται στο αρχικό επίπεδο υποβάθρου. Στο σημείο του δεύτερου θερμοκρασιακού προγράμματος όπου η ένταση εκπομπής του λέιζερ είναι η ίδια με την αρχική ένταση εκπομπής ορίζεται ως σημείο διαχωρισμού. Δηλαδή οποιαδήποτε συγκέντρωση παρατηρείται πριν το σημείο αυτό, θεωρείται ότι σχηματίστηκε στο πρώτο θερμοκρασιακό πρόγραμμα κατά την πυρόλυση και απανθράκωση του οργανικού άνθρακα οπότε αφαιρείται απ' αυτήν του στοιχειακού και προστίθεται σε αυτή του οργανικού. Η βασική παραδοχή που πρέπει να γίνει για την διόρθωση αυτή είναι ότι ο στοιχειακός άνθρακας που υπάρχει στα σωματίδια καθώς και αυτός που προκύπτει από την πυρόλυση του οργανικού έχουν τον ίδιο
συντελεστή απορρόφησης. Η ανάλυση πρότυπων δειγμάτων αποδεικνύει ότι η διόρθωση αυτή είναι πολύ ικανοποιητική.

Το δεύτερο χαρακτηριστικό που ενισχύει την απόδοση της ανάλυσης είναι η χρήση του FID, ως ανιχνευτή του συστήματος. Αν και θεωρητικά θα μπορούσε να γίνει ανίχνευση απευθείας του διοξειδίου του άνθρακα, προτιμήθηκε η μετατροπή του σε μεθάνιο αφού ο ανιχνευτής FID σαν ειδικευμένος ανιχνευτής υδρογονανθράκων έχει πολύ καλή ευαισθησία (pg/sec) και μεγάλη περιοχή γραμμικότητας (τουλάχιστον 5-6 τάξεις μεγέθους).

Τέλος, το τρίτο χαρακτηριστικό είναι η ενσωμάτωση βρόγχου καθορισμένου όγκου που χρησιμοποιείται για να διοχετεύεται εξωτερικό πρότυπο σταθερού όγκου στο τέλος κάθε ανάλυσης. Η διαδικασία αυτή γίνεται σε κάθε ανάλυση ώστε να γίνεται βαθμονόμηση του οργάνου βάσει της γνωστής συγκέντρωσης άνθρακα της πρότυπης ουσίας, ώστε να γίνεται κανονικοποίηση των αποτελεσμάτων του κάθε δείγματος και να επιτυγχάνεται σταθερότητα και επαναληψιμότητα της όλης μεθόδου.

Η βαθμονόμηση του οργάνου γίνεται με πρότυπο διάλυμα σακχαρόζης τέτοιας συγκέντρωσης ώστε να ανταποκρίνεται στο φάσμα συγκεντρώσεων του άνθρακα που αναμένεται.

Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία ήταν βάσει της μεθόδου EUSAAR ΙΙ και παρουσιάζεται στον πίνακα 3.2⁴⁰.

Φέρον αέριο	Μέθοδος EUSAAR II
Не	200°C για 60s
Не	350°C για 60s
Не	450°C για 60s
Не	650°C για 90s
He/O ₂	550°C για 120s
He/O ₂	850°C για 160s

Πίνακας 3.2: Θερμοκρασιακό πρόγραμμα που ακολουθήθηκε.

Ένα άλλο στοιχείο που πρέπει να ληφθεί υπ'όψιν είναι η ύπαρξη του άνθρακα από ανόργανα ανθρακικά (carbonate carbon-CC) τα οποία θα δώσουν θετικό σφάλμα στη συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα, αφού εμφανίζουν μια σχετικά στενή κορυφή στο θερμόγραμμα προς το τέλος της μη οξειδωτικής φάσης της ανάλυσης, οπότε θα προσμετρώνται με τον οργανικό άνθρακα. Αν ολοκληρωθεί η συγκεκριμένη κορυφή γίνεται έμμεσος προδιορισμός των ανθρακικών και γίνεται αυτόματη διόρθωση από την συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα.

3.6 Προσδιορισμός υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (Dissolved Organic Carbon-DOC)

Για τον προσδιορισμό του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα στα δείγματα ατμοσφαιρικών αερολυμάτων χρησιμοποιήθηκε ο αναλυτής του Συνολικού Οργανικού Άνθρακα TOC-V_{CSH} της εταιρίας Shimadzu. Στον υδατοδιαλυτό άνθρακα υπάρχουν δύο τύποι άνθρακα διαλυμένοι στο νερό, ο οργανικός και ο ανόργανος άνθρακας. Ο οργανικός άνθρακας σχηματίζει δεσμούς με υδρογόνο ή οξυγόνο για να προκύψουν οργανικές ουσίες. Ο ανόργανος άνθρακας (Inorganic Carbon-IC) αποτελεί την δομική βάση για ανόργανες ενώσεις, όπως οι αέριες ενώσεις του άνθρακα (CO-CO₂) και τα ανθρακικά άλατα. Συνολικά αναφέρονται ως Total Carbon-TC και τους συνδέει η μαθηματική σχέση TOC=TC-IC.

3.6.1 Προετοιμασία δειγμάτων για τον προσδιορισμό του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα

Για την ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα κομμάτια από το κάθε φίλτρο επιφάνειας 1,5cm² το καθένα (περίπου το 1/75 της συνολικής επιφάνειας του φίλτρου). Πραγματοποιήθηκε εκχύλιση με 10 mL υπερκάθαρου νερού σε κλειστό δοχείο στους υπερήχους για 20 λεπτά. Στην συνέχεια το διάλυμα φιλτραρίστηκε μέσω φίλτρου σύριγγας μίας χρήσης της Whatman, από υλικό PTFE με πλαίσιο πολυπροπυλενίου, διαμέτρου 13mm και με διάμετρο πόρου 0,45μm και έπειτα έγινε η ανάλυση του διαλύματος.

3.6.2 Προσδιορισμός του συνολικού άνθρακα (TC)

Η ροή του φέροντος αερίου ήταν 150 mL/min. Στην συνέχεια 150μl από το δείγμα διοχετεύονται στον θάλαμο καύσης, ο οποίος περιέχει οξειδωτικό καταλύτη (κανονικής ευαισθησίας πλατίνας σε πλακέτες αλουμινίου) και βρίσκεται στην θερμοκρασία 680°C. Ο ολικός άνθρακας του δείγματος καίγεται στον θάλαμο προς παραγωγή διοξειδίου του άνθρακα. Το φέρον αέριο, το οποίο περιέχει το διοξείδιο του άνθρακα και άλλα προϊόντα της καύσης διοχετεύεται σε έναν αφυγραντή όπου

ψύχεται και απομακρύνεται η υγρασία. Στην συνέχεια περνάει από έναν απογυμνωτή αλογόνων και τέλος φτάνει σε ένα κελί αισθητήρα αερίων NDIR (Non Dispersive Infra Red), όπου ανιχνεύεται το CO₂.

Η πρότυπη ουσία που χρησιμοποιήθηκε ήταν το KHP (potassium hydrogen phthalate). Αρχικά ξηράνθηκε σε φούρνο στους 110°C προκειμένου να μην προκύψει λάθος στην ζύγιση λόγω πιθανής υγρασίας. Έπειτα ζυγίστηκαν 2,215 gr ουσίας και διαλύθηκαν σε υπερκάθαρο νερό σε ογκομετρική φιάλη του ενός λίτρου, ώστε να προκύψει πυκνό διάλυμα 1000 ppm άνθρακα. Με διαδοχικές αραιώσεις έγινε η καμπύλη αναφοράς.

3.6.3 Προσδιορισμός του ανόργανου άνθρακα (IC)

Για την ανάλυση του άνθρακα που βρίσκεται υπό την μορφή διοξειδίου του άνθρακα διαλυμένου στο νερό ή ανθρακικών ιόντων γίνεται οξίνιση του δείγματος μέσα στην σύριγγα του αναλυτή με μικρή ποσότητα υδροχλωρικού οξέος ώστε το pH να είναι μικρότερο από 3 και όλα τα ανθρακικά μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα βάσει των παρακάτω αντιδράσεων (Me=Mέταλλο)

 $Me_2CO_3 + 2HCI \rightarrow CO_2 + 2MeCI + H_2O$

 $MeHCO_3 + 2HCI \rightarrow CO_2 + MeCI + H_2O$

Το φέρον αέριο, το οποίο δεν περιέχει διοξείδιο του άνθρακα παρασέρνει το διαλυμένο διοξείδιο του άνθρακα και αυτό που παράγεται από την οξείδωση των ανθρακικών και ανιχνεύεται από την NDIR. Η καμπύλη αναφοράς γίνεται με πρότυπα διαλύματα ανθρακικού νατρίου και όξινου ανθρακικού νατρίου.

3.6.4 Προσδιορισμός του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC)

Ο ολικός οργανικός άνθρακας προσδιορίστηκε με την μέθοδο TC-IC (TOC= TC-IC). Στην μέθοδο αυτή υπολογίζεται ως η διαφορά του συνολικού άνθρακα (TC) από τον ανόργανο άνθρακα (IC), οι οποίοι προσδιορίζονται ξεχωριστά, όπως αναφέρεται παραπάνω.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

4.1 Ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός με την τεχνική του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR)

Με την χρήση της φασματοσκοπίας ΝΜR ταυτοποιήθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν δεκαέξι οργανικές ενώσεις και μία ανόργανη ένωση στα δείγματα που μελετήθηκαν. Το φάσμα του ¹Η ΝΜR χωρίζεται σε 4 περιοχές. Κάθε περιοχή αντιστοιχεί σε συγκεκριμένη κατηγορία οργανικών ομάδων όπου έγινε ποσοτική ανάλυση για κάθε δείγμα. Η ανάλυση αυτή έγινε για 3 δείγματα της χειμερινής περιόδου του 2010 (S1-S3) και για 8 δείγματα της θερινής περιόδου του 2010 (S1-S3) και για 8 δείγματα της θερινής περιόδου του 2011 (S4-S7 και C1-C4) και στα δύο κλάσματα που προκύπτουν από την αναλυτική διαδικασία (οργανικό-υδατικό).

4.1.1 Ποιοτική ανάλυση των αιωρούμενων σωματιδίων με την τεχνική του πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού.

Αρχικά έγινε ένας πρώτος διαχωρισμός του φάσματος ¹Η NMR με βάσει τις λειτουργικές ομάδες. Στον πίνακα 4.1 παρουσιάζονται οι κατηγορίες λειτουργικών ομάδων καθώς και οι χημικές τους μετατοπίσεις. Οι χαρακτηριστικές ομάδες μπορούν να διακριθούν σύμφωνα με το φάσμα πυρήνα πρωτονίου (¹Η- NMR) σε καθαρά αλειφατικές μονάδες C-H, αλειφατικά πρωτόνια σε άτομα άνθρακα γειτονικά σε καρβόνυλο-ομάδες ή σε αρωματικούς δακτυλίους H-C-C= (ο διπλός δεσμός του άνθρακα μπορεί να γίνεται με άνθρακα είτε με οξυγόνο), πρωτόνια σε αλειφατικούς άνθρακες που συνδέονται με απλό δεσμό με άτομα οξυγόνου H-C-O και αρωματικά πρωτόνια Ar-H. Στην εικόνα 4.1 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά φάσματα ¹H NMR του υδατικού και οργανικού κλάσματος του δείγματος S2 που αναλύθηκαν την χειμερινή περίοδο και οι περιοχές χημικών μετατοπίσεων των κατηγοριών οργανικών λειτουργικών ομάδων.

Κατηγορία Λειτουργικών	Περιοχή Χημικής			
Ομάδων	Μετατόπισης (ppm)			
C-H	0.5-1.8			
H-C-C=	1.8-3.4			
H-C-O	3.4-4.5			
H-Ar	6.6-8.8			

Πίνακας 4.1: Περιοχές χημικών μετατοπίσεων των κατηγοριών οργανικών ομάδων.



Εικόνα 4.1: Φάσματα ¹Η NMR του υδατικού και οργανικού κλάσματος του δείγματος S2 που αναλύθηκαν την χειμερινή περίοδο και οι περιοχές χημικών μετατοπίσεων των κατηγοριών λειτουργικών ομάδων.

Στην εικόνα 4.2 παρουσιάζονται τα φάσματα του δείγματος S1 όπου δεν πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός υδατικού και οργανικού κλάσματος (S1^{*}) και του ίδιου δείγματος όπου πραγματοποιήθηκε ο διαχωρισμός (S1_{org}, S1_w). Στο φάσμα του πρώτου οι οργανικές ενώσεις δίνουν στενές κορυφές που υπερτίθονται πάνω σε ευρείες κορυφές που οφείλονται σε HULIS ή μεγαλύτερου μοριακού βάρους ενώσεις και είναι δύσκολο να ποσοτικοποιηθούν. Μετά τον διαχωρισμό οι ευρείες κορυφές πάνε στο οργανικό κλάσμα και έτσι στο υδατικό (απουσία των ευρέων κορυφών) μπορεί να γίνει καλή ποσοτικοποίηση των ενώσεων. Επιπλέον στο φάσμα του οργανικού κλάσματος και συγκεκριμένα στην αρωματική περιοχή εμφανίζονται οργανικά οξέα, ενώ πριν γίνει ο διαχωρισμός δεν ήταν εμφανή. Γι' αυτό το λόγο τα δείγματα διαχωρίστηκαν σε δύο κλάσματα προκειμένου να υπάρχει καλύτερη διάκριση των κορυφών και για να γίνει πιο εύκολα η ταυτοποίηση και ποσοτικοποήση των ενώσεων.



Εικόνα 4.2: Φάσματα ¹Η NMR του υδατικού και οργανικού κλάσματος του δείγματος S1 και του συνολικού κλάσματος S1^{*}.

Στην συνέχεια πραγματοποιήθηκε ποιοτική ανάλυση σε συγκεκριμένες κορυφές του φάσματος όπου ήταν δυνατόν να γίνει η ταυτοποίηση των ενώσεων. Η ποιοτική ανάλυση ήταν δυνατή στις περισσότερες κορυφές του φάσματος του υδατικού κλάσματος των δειγμάτων και στην αρωματική περιοχή του οργανικού κλάσματος. Στα φάσματα των οργανικών κλασμάτων και ιδιαίτερα στην αλειφατική περιοχή ήταν αδύνατη η ανάθεση κορυφών λόγω των ευρέων και αλληλεπικαλυπτόμενων κορυφών (Εικόνα 4.1).

Στην εικόνα 4.3 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά φάσματα ¹Η NMR του υδατικού και του οργανικού κλάσματος του δείγματος S2 των αιωρούμενων

σωματιδίων καθώς και οι ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν. Τα φάσματα ¹Η NMR εμφανίζουν πολλαπλά σήματα που προέρχονται κυρίως από χαμηλού μοριακού βάρους υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις. Η ανάθεση των κορυφών πραγματοποιήθηκε κυρίως από τον συνδυασμό της 2D NMR ¹H-¹H ομοπυρηνικής και ¹H-¹³C ετεροπυρηνικής συσχέτισης καθώς και από την σύγκριση με διαθέσιμες βιβλιογραφικές πηγές^{41,42}.



Εικόνα 4.3: Χαρακτηριστικά φάσματα ¹Η NMR του υδατικού και του οργανικού κλάσματος του δείγματος αερολύματος S2 που αναλύθηκε την χειμερινή περίοδο.

Οι ενώσεις που ταυτοποιούνται στα φάσματα ΝΜR είναι: μυρμηκικό οξύ (a), οξικό οξύ (b), μαλονικό οξύ (c), σουξινικό οξύ (d), γλουταρικό οξύ (e), 4οξοεπτανοδιοϊκό οξύ (f), γλυκολικό οξύ (g), λακτικό οξύ (h), μαλικό οξύ (i), μεθανοσουλφονικό οξύ (j), 1,4-φθαλικό οξύ (k), 1,2-φθαλικό οξύ (l), βένζο-1,2,3τρικαρβοξυλικό οξύ (m) 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ και 3,4-διυδρόξυβενζοϊκό οξύ (n) βενζο-1,2,4-τρικαρβοξυλικό οξύ (o), προπυλενο-γλυκόλη (p) (Πίνακας 4.2). Η κορυφή που εμφανίζεται στα 0.0 ppm αντιστοιχεί στο εσωτερικό πρότυπο 3τριμεθυλοσιλυλο-2,2,3,4-d4-προπιονικό νάτριο TSP που χρησιμοποιήθηκε για την ποσοτική ανάλυση των φασμάτων. Στην εικόνα 4.4 παρουσιάζεται το φάσμα ¹Η NMR και οι κορυφές στα 5.2 και 5.4 ppm αντιστοιχούν σε ανωμερικά πρωτόνια σακχάρων και ανυδροσακχαριτών. Στην εικόνα 4.7 παρουσιάζεται η δομή των ενώσεων που ταυτοποιήθηκαν με τη Φασματοσκοπία NMR. Οι ενώσεις αυτές παράγονται κυρίως από φωτοχημικές οξειδώσεις πρόδρομων ενώσεων αν και ένα μικρό μέρος από αυτές μπορεί να παραχθεί απευθείας από την καύση βιομάζας και ορυκτών καυσίμων.



Εικόνα 4.4: Χαρακτηριστικά φάσματα ¹Η NMR του υδατικού κλάσματος του δείγματος αερολύματος C3 που αναλύθηκε τη θερινή περίοδο.

Στις εικόνες 4.5 και 4.7 παρουσιάζονται τα φάσματα 2D ¹H-¹H ομοπυρηνικής συσχέτισης gCOSY και 2D ¹H-¹³C ετεροπυρηνικής συσχέτισης HMQC της αλειφατικής περιοχής του υδατικού κλάσματος, στην εικόνα 4.5 το φάσμα 2D ¹H-¹H ομοπυρηνικής συσχέτισης gCOSY της αρωματικής περιοχής του οργανικού κλάσματος του δείγματος S1 που χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να γίνει η ταυτοποίηση των ενώσεων. Οι αριθμοί αντιστοιχούν στην αρίθμηση των ενώσεων της εικόνας 4.7.



Εικόνα 4.5: Φάσματα 2D¹H-¹H ομοπυρηνικής συσχέτισης gCOSY της αλειφατική περιοχής του υδατικού κλάσματος του δείγματος S1.



Εικόνα 4.6: Φάσματα 2D¹H⁻¹H ομοπυρηνικής συσχέτισης gCOSY της αρωματικής περιοχής του οργανικού κλάσματος του δείγματος S1.



Εικόνα 4.7: Φάσματα 2D¹H-¹³C ετεροπυρηνικής συσχέτισης HMQC της αλειφατικής περιοχής του υδατικού κλάσματος του δείγματος S5.



Εικόνα 4.8: Η δομή των ενώσεων που ταυτοποιήθηκαν με NMR στα δείγματα που αναλύθηκαν.

Στον πίνακα 4.2 παρουσιάζονται αναλυτικά οι χημικές μετατοπίσεις (ppm) του ¹Η και του ¹³C της κάθε ένωσης καθώς και οι κορυφές που χρησιμοποιήθηκαν για την ποσοτική ανάλυση των ενώσεων.

Πίνακας 4.2: Ενώσεις και χημικές μετατοπίσεις των μεμονωμένων ενώσεων που αναλύθηκαν με NMR.

Ένωση		δ (ppm)		
		¹ H	¹³ C	
Μυρμηκικό οξύ (a)	1	8.26 **	nd	
Οξικό οξύ (b)	2	2.09	22.5	
	3	-	176.5	
Μαλονικό οξύ (c)	4	3.55 **	42.8	
	5	-	170.5	
Σουξινικό οξύ (d)	6	2.68 **	31.5	
Γλουταρικό οξύ (e)	7	2.45	nd	
	8	1.90 **	nd	
4-Ωξοςπταυοδιοϊκό οξύ (f)	9	2.88		
4-0,02/10/00/01/00 0,0 (1)	10	2.61 **		
Γλυκολικό οξύ (α)	11	4.23 **	61.8	
	12		176.2	
Δακτικό οξύ (b)	13	4.41	68.7	
	14	1.41**	21.7	
Μαλικό οξύ (i)	15	4.65	66.1	
	16	2.92**	40.3	
Μεθανοσουλφονικό οξύ (j)	17	2.82 **	40.1	
1,4-Φθαλικό οξύ (k)	18	8.12 **	129.7	
1.2-Φθαλικό οδύ (Ι)	19	7.89**	nd	
1,2-ΦΟΨΛΙΚΟ ΟζΟ (1)	20	7.63	nd	
Βένζο-1,2,3-τρικαρβοξυλικό οξύ (m)	21	8.19 **	133.9	
	22	7.66	nd	
4-υδροξυβενζοϊκό οξύ και 3,4-	23	7.92	nd	
διυδρόξυβενζοϊκό οξύ (n)	24	6.91**	nd	
Βένζο-1,2,4-τρικαρβοξυλικό οξύ (ο)	25	8.25	nd	
	26	8.20**	134.6	
	27	7.96	nd	
Προπυλενο-νλυκόλη (α)	28	1.13**	21.6	
	29	3.43	69.6	
	30	3.54	69.7	
	31	3.87	70.7	

**Χρησιμοποιήθηκαν για την ποσοτικοποίηση των ενώσεων

4.1.2 Ποσοτική ανάλυση των αιωρούμενων σωματιδίων με την τεχνική του Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR).

Οι συγκεντρώσεις για τις διάφορες περιοχές του φάσματος ¹Η NMR, όπως αυτές παρουσιάστηκαν στον πίνακα 3.1 σε nmolH/m³ των πρωτονίων ανά περιοχή λειτουργικών ομάδων που υπολογίστηκαν για όλα τα δείγματα της παρούσας εργασίας παρουσιάζονται στον πίνακα 4.3. Για τον συνολικό υπολογισμό των πρωτονίων ανά περιοχή λειτουργικών ομάδων έγινε πρόσθεση των πρωτονίων των λειτουργικών ομάδων του οργανικού και του υδατικού κλάσματος σε όλα τα δείγματα.

			H-C	H-C-C=	H-C-O	H-Ar
ιμερινή ερίοδος	Πανεπιστήμιο	S1 (fine)	19,38	10,53	14,44	0,82
	Κρήτης	S1* (fine)	31,11	10,24	8 <i>,</i> 53	0,53
		S2 (TSP)	35 <i>,</i> 85	29,38	11,48	1,45
SX ⊑		S3 (fine)	18,20	7,76	7,00	0,38
	Πανεπιστήμιο	S4 (fine)	14,04	5 <i>,</i> 68	7,14	0,50
	Κρήτης	S5 (TSP)	21,88	7,15	22,68	0,74
	Κέντρο Ηρακλείου	S6 (fine)	18,03	5,10	4,61	0,32
		S7 (TSP)	21,04	6,89	8,47	0,30
`ر بر	Πανεπιστήμιο	C1	6,73	2,67	4,45	0,11
	Κρήτης	(medium)				
Οεί ερί		C2	3,58	4,35	3,57	0,03
		(coarse)				
	Κέντρο	C3	5,70	4,13	7,24	0,05
	Ηρακλείου	(medium)				
		C4	1,53	0,86	2,72	0,03
		(coarse)				

Πίνακας 4.3: Συγκεντρώσεις για τις διάφορες κατηγορίες λειτουργικών ομάδων σε nmolH/m³ των δειγμάτων της παρούσας εργασίας.

*Δείγμα στο οποίο δεν έγινε διαχωρισμός υδατικού και οργανικού κλάσματος

Στην εικόνα 4.9 παρουσιάζονται τα φάσματα του υδατικού και του οργανικού κλάσματος των δειγμάτων που αναλύθηκαν την χειμερινή περίοδο 2010 και στις εικόνες 4.10 και 4.11 τα αντίστοιχα φάσματα των δειγμάτων που αναλύθηκαν την θερινή περίοδο 2011.



Εικόνα 4.9: Φάσματα ¹Η NMR του υδατικού (w) και οργανικού (org) κλάσματος των δειγμάτων S1-S3 που αναλύθηκαν την χειμερινή περίοδο.



Εικόνα 4.10: Φάσματα ¹Η NMR του υδατικού και οργανικού κλάσματος των δειγμάτων S4-S7 που αναλύθηκαν την θερινή περίοδο.

4.5

4.0

3.5

3.0

8.5

8.0

7.5

7.0

6.5

6.0

5.5

5.0

0.5

ppm



Εικόνα 4.11: Φάσματα ¹Η NMR του υδατικού και οργανικού κλάσματος των δειγμάτων C1-C4 που αναλύθηκαν την θερινή περίοδο.

	S1 (fine)	S2 (TSP)	S3 (fine)	S1 [*] (fine)	
Μυρμηκικό οξύ	11,16	10,46	2,91	66,52	
Αμμώνιο	975,56	437,30	88,43	298,59	
Μαλικό οξύ	46,79	46,76	27,65	74,25	
Λακτικό οξύ	7,50	4,59	3,99	26,27	
Γλυκολικό οξύ	8,55	7,16	7,69	9,91	
Μαλονικό οξύ	67,13	51,55	7,35	64,27	
Μεθανοσουλφονικό					
οξύ	20,06	19,31	16,15	21,77	
Σουξινικό οξύ	24,06	19,75	1.76	43.20	
4-οξοεπτανοδιοϊκό		-			
οξύ	24,35	19,51	8,90	37,51	
Γλουταρικό οξύ	14,24	13,05	2,62	6,95	
Βένζο-1,2,3- τρικαρβοξυλικό οξύ	7,26	11,43	1,66	0	
ο-φθαλικό οξύ	8,84	9,31	3,44	13,02	
π-φθαλικό οξύ	7,12	8,32	2,86	8,03	
4-υδροξυβενζοϊκό οξύ και 3,4-					
διυδρόξυβενζοϊκό οξύ	4,86	4,44	2,16	0	
Προπυλενο-γλυκόλη org	0	12,85	17,71	0	
Σάκχαρα και	467.44	1.62.02	70.40	224.62	
Παραγωγα τους	167,41	163,02	/6,18	231,63	

Πίνακας 4.4: Συγκεντρώσεις (ng/m³) των ενώσεων που ταυτοποιήθηκαν την χειμερινή περίοδο.

*Δείγμα στο οποίο δεν έγινε διαχωρισμός υδατικού και οργανικού κλάσματος TSP: ολικά αιωρούμενα σωματίδια

fine: PM2.1 δείγματα με δ<2.1 μm

		Πανεπιστήμιο Κρήτης			Κέντρο Ηρακλείου			
Ενώσεις	S5 (TSP)	S4 (fine)	C2 (coarse)	C1 (medium)	S7 (TSP)	S6 (fine)	C4 (coarse)	C3 (medium)
Μυρμηκικό οξύ	0	5,88	4,20	18,63	0	0	15,24	1,07
Αμμώνιο	179,07	16,88	0	0	315,95	225,27	0	0,31
Μεθανοσουλφο νικό οξύ	31,70	32,00	0,85	0	40,84	37,68	0	0
Σουξινικό οξύ	13,86	0	2,16	21,03	13,08	10,82	3,48	13,85
4- οξοεπτανοδιοϊκό οξύ	9,42	4,89	1,95	0	17,20	11,35	0,82	0
Γλουταρικό οξύ	1,36	0,84	0	0	1,79	1,50	0,02	0,19
Λακτικό οξύ	1,86	1,32	7,93	14,24	11,55	7,20	5,80	11,64
Μαλικό οξύ	19,83	0,82	0	0	13,20	13,27	0	0
Προπυλενο- γλυκόλη	31,27	36,85	0,74	1,28	13,10	12,08	0,24	0,91
ο-φθαλικό οξύ	4,56	4,98	0,30	2,40	4,67	4,34	0,85	1,26
π-φθαλικό οξύ	0,93	0,69	0,23	0,93	0,16	0,23	0,11	0,08
Σάκχαρα και Παράγωγα τους	636,35	116,55	119,67	141,04	228,11	88,87	85,76	235,36
Μανόζη	3,49	3,28	0	2,58	0	0	0	4,30

Πίνακας 4.5: Συγκεντρώσεις (ng/m³) των ενώσεων που ταυτοποιήθηκαν την θερινή περίοδο.

TSP: ολικά αιωρούμενα σωματίδια fine: PM2.1 δείγματα με δ<2.1 μm medium: δείγματα με 2.1<δ<10.2 μm coarse: δείγματα με δ>10.2 μm

Η ποσοτική ανάλυση των φασμάτων 1D ¹Η NMR πραγματοποιήθηκε με σκοπό τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων των χημικών ενώσεων μικρού μοριακού βάρους που ταυτοποιήθηκαν στα δείγματα αερολυμάτων. Η ποσοτικοποίηση ήταν δυνατή μόνο για τις ενώσεις που εμφάνιζαν τουλάχιστον μία κορυφή στο φάσμα ¹Η NMR ελεύθερη από αλληλεπικαλύψεις. Η διαδικασία της ποσοτικοποίησης με NMR που ακολουθήθηκε ήταν η εξής: Μετά την επιλογή της κατάλληλης κορυφής για κάθε ένωση πραγματοποιήθηκε ολοκλήρωσή της με το λογισμικό WIN-NMR, αφαίρεση του ολοκληρώματος του λευκού (blank) δείγματος, κανονικοποίηση ως προς τον όγκο του αέρα που αντλήθηκε για κάθε δείγμα, κανονικοποίηση ως προς τον αριθμό των πρωτονίων που συνεισφέρουν σε κάθε κορυφή ποσοτικοποίησης, και πολλαπλασιασμός με τη μοριακή μάζα κάθε χημικής ένωσης. Με τον τρόπο αυτό υπολογίστηκαν οι συγκεντρώσεις (ng/m³ αέρα) δεκαεπτά (17) διαφορετικών χημικών ενώσεων, που αναφέρονται στην εικόνα 4.7 για τα δείγματα της παρούσας εργασίας. Τα αναλυτικά αποτελέσματα για τις συγκεντρώσεις των οργανικών ενώσεων που προέκυψαν από την ανάλυση με τη φασματοσκοπία NMR παρουσιάζονται στους πίνακες 4.4 για τις δειγματοληψίες της χειμερινής περιόδου και 4.5 για αυτές της θερινής περιόδου.

Τα μονοκαρβοξυλικά οξέα μυρμηκικό και οξικό ταυτοποιήθηκαν σε μερικά μόνο δείγματα. Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό με την ισχυρή παρουσία τους στην πλειονότητα των λευκών δειγμάτων (blanks) οδήγησε στην εκτίμηση ότι η ποσοτικοποίησή τους με τη Φασματοσκοπία NMR δεν είναι αντιπροσωπευτική. Σε προηγούμενες μελέτες έχει αναφερθεί ότι προέρχονται από την καύση βιομάζας⁴³.

Τα μικρά δικαρβοξυλικά οξέα μαλονικό, σουξινικό και γλουταρικό βρίσκονται σε αφθονία στα ατμοσφαιρικά αερολύματα και έχουν ανιχνευθεί σε διάφορες περιοχές σε όλο τον κόσμο, σε περιοχές με διαφορετικά χαρακτηριστικά όπως αστικές, αγροτικές και απομακρυσμένες θαλάσσιες. Η διαδικασία παραγωγής τους δεν έχει διευκρινιστεί πλήρως. Επιπλέον δεν έχουν εντοπιστεί πλήρως οι πηγές από τις οποίες προέρχονται, αν και έχουν αναφερθεί διάφορες πηγές πρωτογενούς εκπομπής τους, όπως σωματίδια από εξατμίσεις τροχοφόρων⁴⁴, αλλά και από

καύση βιομάζας⁴⁵, ενώ δευτερογενώς έχει αναφερθεί ότι προέρχονται από την φωτοχημική οξείδωση ρυπαντών, όπως αρωματικοί υδρογονάνθρακες, τολουόλιο, βενζόλιο, κυκλοεξάνιο, κυκλοπεντένιο, κυκλικές ολεφίνες και ακόρεστα λιπαρά οξέα^{46,47}.

Το μαλικό οξύ είναι ένα υδρόξυ-δικαρβοξυλικό οξύ που ανιχνεύθηκε στην παρούσα εργασία και έχει μελετηθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία. Έχει εντοπιστεί σε θαλάσσιες περιοχές⁴⁸, στην Αρκτική⁴⁹, σε αστικές περιοχές⁵⁰, σε αγροτικές και δασικές περιοχές⁵¹ και σε σωματίδια από καύση βιομάζας⁵². Το μαλικό οξύ θεωρείται σαν πιθανό ενδιάμεσο της παραγωγής μαλονικού οξέος από την φωτοοξείδωση του σουξινικού οξέος⁴⁰, αλλά εν μέρει ίσως να παράγεται και από πρωτογενείς βιογενείς πηγές κατά την διάρκεια του καλοκαιριού⁵³. Επιπλέον άλλες μελέτες θεωρούν ότι το μαλικό οξύ πιθανώς προκύπτει δευτερογενώς από την οξείδωση ακόρεστων λιπαρών οξέων^{42,54} και προτείνουν με επιφύλαξη ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί σαν δείκτης, σε παγκόσμια κλίμακα, δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων⁵⁵.

Το 4-οξοεπτανοδιοϊκό οξύ έχει ανιχνευθεί σε δείγματα θαλάσσιας προέλευσης και σαν πιθανός μηχανισμός παραγωγής του έχει προταθεί η φωτοχημική οξείδωση αντίστοιχων μονοκαρβοξυλικών οξέων με την κέτο ομάδα στην θέση 4⁵⁶.

Επιπλέον ανιχνεύθηκαν τα υδρόξυ-μονοκαρβοξυλικά οξέα, γλυκολικό και λακτικό. Η παρουσία του γλυκολικού οξέος έχει αναφερθεί σε αστική περιοχή ως ρυπαντής, αλλά στη βιβλιογραφία αναφέρεται και ότι πιθανώς να προέρχεται και από βιογενείς πηγές¹⁹.

Το τερεφθαλικό (ρ-φθαλικό) οξύ ανιχνεύθηκε στα δείγματα και των δύο περιόδων δειγματοληψίας και έχει αναφερθεί ότι προέρχεται από την καύση πλαστικών⁵⁷. Η ένωση αυτή χρησιμοποιείται για την παρασκευή πολυμερών ευρείας κατανάλωσης (PET, πολύ-τερεφθαλικός αιθυλεστέρας)⁵⁸. Τα αρωματικά οξέα όρθο-φθαλικό και τα 1,2,3- και 1,2,4-βενζοτρικαρβοξυλικά οξέα έχουν ανιχνευθεί κατά την ανάλυση δειγμάτων εδάφους με μεγάλη περιεκτικότητα σε χουμικά οξέα⁵⁹. Επιπλέον, το όρθο-φθαλικό σε αρκετές περιπτώσεις έχει ταυτοποιηθεί ότι πρόερχεται από την φωτοοξείδωση αρωματικών ενώσεων όπως το ναφθαλένιο και το όρθο-ξυλόλιο^{42,60}. Οι ενώσεις 4-υδροξυβενζοϊκό οξύ και 3,4διυδροξυβενζοϊκό οξύ πιθανώς προέρχονται από την πυρόλυση της λιγνίνης, η οποία είναι βασικό δομικό συστατικό του ξύλου και ένα βιοπολυμερές με μεγάλη περιεκτικότητα σε αρωματικές ομάδες⁶¹. Τα αρωματικά δι- και τρι-καρβοξυλικά ανιχνεύθηκαν στο οργανικό κλάσμα, αφού η διαλυτότητά τους στο νερό είναι περιορισμένη.

Το μεθανοσουλφονικό οξύ παράγεται δευτερογενώς από την οξείδωση του αερίου διμεθυλοσουλφιδίου (DMS), το οποίο συναντάται σε μεγάλη αφθονία στα θαλάσσια ύδατα και παράγεται από το φυτοπλαγκτόν⁶².

Στα δείγματα της θερινής περιόδου (και λιγότερο σε αυτά της χειμερινής) εντοπίστηκαν στην περιοχή δ 3.5-4.0 μια σειρά από κορυφές που φανερώνουν την ύπαρξη πολυυδροξυλικών ενώσεων, όπως οι πολυόλες, τα σάκχαρα και τα παράγωγά τους. Στην βιβλιογραφία⁶³ έχει προταθεί ότι η μανοζάνη και η λεβογλουκοζάνη, που αποτελούν παράγωγα συμπύκνωσης των σακχάρων μανόζη και γλυκόζη αντίστοιχα, είναι πρωτογενή προϊόντα καύσης, που σχηματίζονται είτε

από την άμεση εξάτμιση της φυτικής ύλης, είτε από την διάσπαση πολυσακχαριτών που υπάρχουν στα φυτά⁶⁴. Οι ενώσεις αυτές έχουν προταθεί ως δείκτες καύσης βιομάζας. Η ανάλυση των δισδιάστατων φασμάτων NMR των δειγμάτων της παρούσας εργασίας έδειξε ότι αυτά περιέχουν κυρίως μανόζη και μανοζάνη, και λιγότερο γλυκόζη. Για το λόγο αυτό η ποσοτικοποίηση των πολυυδροξυλικών ενώσεων συνολικά, αλλά και μέσω των ανωμερικών πρωτονίων (δ 5.2-5.4, όπου αυτά διακρίνονταν στα φάσματα) εκφράστηκε ως ng /m³ μανόζης.

Τέλος έγινε ταυτοποίηση και μίας ανόργανης ένωσης, του κατιόντος NH_4^+ , το οποίο έχει αναφερθεί ότι εκλύεται κατά την καύση του ξύλου⁶⁵.

4.2 Ανάλυση αποτελεσμάτων

4.2.1 Ποιοτική σύγκριση μεταξύ των δειγμάτων της χειμερινής και τηςθερινής περιόδου

Από τις κατηγορίες των λειτουργικών ομάδων που υπολογίστηκαν (Πίνακας 4.1) την μεγαλύτερη συγκέντρωση εμφανίζουν κυρίως τα αλειφατικά πρωτόνια Η-C, στη συνέχεια αυτά σε α-θέση ως προς μία ακόρεστη ομάδα Η-C-C= , μετά τα υδρογόνα που είναι δεσμευμένα με άνθρακα αλκοόλης ή αιθέρα Η-C-O και τέλος τα αρωματικά πρωτόνια Ar-H. Τόσο κατά τη χειμερινή, όσο και κατά τη θερινή περίοδο, τα αλειφατικά πρωτόνια έχουν την μεγαλύτερη συγκέντρωση, ενώ τα αρωματικά πρωτόνια την πιο χαμηλή. Επιπλέον, και οι συνολικές συγκεντρώσεις των πρωτονίων είναι μεγαλύτερες κατά τις δειγματοληψίες του χειμώνα (Εικόνα 4.12).



Εικόνα 4.12: Σύγκριση των συγκεντρώσεων των λειτουργικών ομάδων και των συνολικών πρωτονίων της χειμερινής (S1, S2) και της θερινής (S4-S7) περιόδου (nmolH/m³).

Οι αλειφατικές ομάδες μπορεί να προέρχονται από μια ποικιλία πηγών που παρέχουν οργανικές ενώσεις με αλειφατική αλυσίδα. Οι ενώσεις αυτές ενδεικτικά μπορεί να είναι είτε λιπαρά οξέα από τους ωκεανούς, είτε ενώσεις hulis από αστικούς ρύπους, είτε ενώσεις που περιέχονται στην λιγνίνη από καύση βιομάζας. Στα δείγματα που εξετάστηκαν έχουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις και κυμαίνονται μεταξύ 14.04 και 35.85 nmol H/m³ αέρα. Σε προηγούμενη μελέτη⁶⁶ είχε διαπιστωθεί ότι συγκεντρώσεις των αλειφατικών πρωτονίων στα ολικά αιωρούμενα σωματίδια σε περίοδο πυρκαγιών κυμαίνονταν μεταξύ 26.40-59.38 nmolH/m³. Η μέγιστη συγκέντρωση αλειφατικών πρωτονίων μετρήθηκε στο δείγμα S2 (35.85 nmol H/m³), το οποίο λήφθηκε τον Νοέμβριο του 2010 στην περιοχή του Πανεπιστημίου. Είναι πιθανό η υψηλή αυτή τιμή να οφείλεται στην επίδραση περιστατικών τοπικής καύσης βιομάζας, αφού η περιοχή των Βουτών είναι ημιαγροτική και κατά την περίοδο της δειγματοληψίας παρατηρείται συχνά καύση βιομάζας από αγρότες σε ελαιοκτήματα γύρω από την περιοχή δειγματοληψίας.

Οι συγκεντρώσεις πρωτονίων της ομάδας H-C-C= κυμαίνονται τη χειμερινή περίοδο μεταξύ 7.76 και 29.38 nmolH/m³ ενώ τη θερινή μεταξύ 5.10 με 7.15 nmolH/m³, δηλαδή είναι εμφανώς μικρότερες το καλοκαίρι.

Οι οξειδωμένες λειτουργικές ομάδες Η-C-Ο μπορεί να προέρχονται από αλειφατικές αλκοόλες, εστέρες και αιθέρες. Ένα παράδειγμα αυτών των λειτουργικών ομάδων είναι οι υδροξυ- ομάδες των πολυολών που σχηματίζονται από την καύση βιομάζας ή από την οξείδωση των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων. Τα ανυδροσάκχαρα σχηματίζονται επίσης από την καύση βιομάζας και το ανωμερικό τους πρωτόνιο εμφανίζεται περίπου στα 5.5ppm. Μεταξύ των δύο περιόδων μεγαλύτερες συγκεντρώσεις της ομάδας Η-C-Ο εμφανίζονται κυρίως στα δείγματα του χειμώνα, με εξαίρεση το δείγμα S5.

Τέλος, τα αρωματικά πρωτόνια εμφανίζουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα δύο πρώτα δείγματα του χειμώνα S1 και S2 όπου οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν την ίδια μέρα και είναι 0.82 και 1.45 nmol H/m³ αντίστοιχα, ενώ οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις το καλοκαίρι κυμαίνονται μεταξύ 0.30 και 0.74 nmolH/m³. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις αρωματικών ενώσεων σε δευτερογενή αερολύματα έχουν συσχετιστεί θετικά με την προέλευση των αερολυμάτων από περιοχές με εστίες φωτιάς⁶⁵, και αυτό είναι ακόμα μια ένδειξη που υποδηλώνει την πιθανή επίδραση επεισοδίων καύσης βιομάζας κατά την διάρκεια της χειμερινής δειγματοληψίας.

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των διαφόρων ενώσεων στους Πίνακες 4.4 και 4.5 μεταξύ των δύο περιόδων παρατηρείται ότι τα πολυκαρβοξυλικά αρωματικά οξέα, βένζο-1,2,3 και βενζο-1,2,4-τρικαρβοξυλικό οξύ και τα υδροξυκαρβοξυλικά οξέα εμφανίζονται μόνο στα δείγματα της χειμερινής περιόδου. Επίσης οι συγκεντρώσεις των ο- και p- φθαλικών είναι μεγαλύτερες στα δείγματα του χειμώνα σε σχέση με το καλοκαίρι. Η αύξηση των καρβοξυλιωμένων ενώσεων πιθανώς να οφείλεται στην επίδραση επεισοδίων καύσης βιομάζας κατά την διάρκεια του χειμώνα (Νοέμβριος) σε αντίθεση με το καλοκαίρι. Αξίζει να αναφερθεί ότι τα οξέα γλυκολικό και μαλονικό επίσης ανιχνεύονται μόνο στα δείγματα της χειμερινής περιόδου. Η αλκοόλη προπυλενογλυκόλη ταυτοποιήθηκε σε όλα τα δείγματα (χειμώνα-καλοκαίρι), εκτός από το δείγμα S1 του χειμώνα. Τέλος αξίζει να αναφερθεί ότι το δείγμα S3 εμφανίζει μικρότερες συγκεντρώσεις για όλες τις οργανικές ενώσεις συγκριτικά με τα υπόλοιπα δείγματα του χειμώνα παρ' όλο που οι δειγματοληψίες έγιναν σε σχετικά κοντινές ημερομηνίες. Η παρατήρηση αυτή δείχνει ότι απαιτείται η λήψη πλήρους χρονοσειράς δειγματοληψιών για τον επαρκή χαρακτηρισμό της χημικής σύστασης των αερολυμάτων σε μια περιοχή, ώστε να εκτιμηθεί καλύτερα η πιθανή συνεισφορά περιστασιακών γεγονότων όπως η καύση βιομάζας. Η περιορισμένη δειγματοληψία της παρούσας εργασίας δεν μπορεί να καταδείξει αν ο συνολικός οργανικός φόρτος των αερολυμάτων είναι τόσο σημαντικά μεγαλύτερος το χειμώνα, ή αν οι αυξημένες τιμές του δείγματος S1 οφείλονται σε μεμονωμένο περιστατικό καύσης βιομάζας.

Στην εικόνα 4.13 παρουσιάζονται γραφικά οι συγκεντρώσεις των δικαρβοξυλικών οξέων σουξινικού, γλουταρικού και μαλονικού που μετρήθηκαν

στα δείγματα της παρούσας εργασίας και συγκρίνονται με αυτές που υπολογίστηκαν σε δείγματα ολικών αιωρούμενων σωματιδίων από προηγούμενη μελέτη η οποία περιλαμβάνει δείγματα που ελήφθησαν κατά την θερινή περίοδο πυρκαγιών⁵⁴, (S24-S37) και δείγματα υποβάθρου (S38, S39), επίσης με τη φασματοσκοπία NMR. Όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα αυτά, οι τιμές των συγκεντρώσεων και των τριών δικαρβοξυλικών οξέων του δείγματος του χειμώνα, S2, πλησιάζουν αρκετά αυτές που αναμένονται σε δείγματα με αυξημένη συνεισφορά καύσης βιομάζας, ενώ αντίθετα τα δείγματα της θερινής περιόδου S5 και S7 παρουσιάζουν τιμές σχεδόν ταυτόσημες με αυτές των δειγμάτων υποβάθρου, απουσία γεγονότων καύσης βιομάζας.

Στην πιο πάνω μελέτη⁶⁵ έχει αναφερθεί επίσης ότι οι τιμές των p-φθαλικών σε περίοδο έξαρσης πυρκαγιών κυμαίνονται μεταξύ 1.65 και 36.03 ng/m³ ,ενώ οι τιμές υποβάθρου είναι μεταξύ 0.3 και 2.1 ng/m³. Οι συγκεντρώσεις των πάραφθαλικών στα δείγματα S2, S5 και S7 από τους Πίνακες 4.4 και 4.5 είναι αντίστοιχα 8.32, 0.93 και 0.16 ng/m³, δηλαδή η τιμή της συγκέντρωσης πάρα-φθαλικών του χειμώνα βρίσκεται μέσα σ' αυτό το εύρος, ενώ αυτές καλοκαιριού είναι σχετικά χαμηλές και προσεγγίζουν τις τιμές υποβάθρου.







Εικόνα 4.13: Διάγραμμα των συγκεντρώσεων του σουξινικού, γλουταρικού και μαλονικού οξέος των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων των δειγμάτων S2, S5, S7 συγκριτικά με δείγματα (s24-s37) από περίοδο πυρκαγιών και με δείγματα υποβάθρου (s38, s39)⁶⁵ (ng/m³).

Το μεθανοσουλφονικό οξύ, το γλουταρικό οξύ, το 4-οξοεπτανοδιοϊκό οξύ και το όρθο- και πάρα-φθαλικό ταυτοποιήθηκαν και στα επτά δείγματα της παρούσας εργασίας. Το μεθανοσουλφονικό οξύ εμφανίζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις το καλοκαίρι απ' ότι τον χειμώνα, ενώ οι άλλες τέσσερις ενώσεις εμφανίζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις κυρίως τον χειμώνα. Το σουξινικό εμφανίζει επίσης μεγαλύτερες συγκεντρώσεις την χειμερινή περίοδο, ενώ η προπυλενο-γλυκόλη εμφανίζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις το καλοκαίρι.

Επιπλέον στην εικόνα 4.14 παρουσιάζεται το διάγραμμα των συγκεντρώσεων του σουξινικού, μαλονικού και γλουταρικού οξέος των δειγμάτων της χειμερινής περιόδου. Παρατηρείται ότι η συγκέντρωση της ομόλογης σειράς δικαρβοξυλικών οξέων σε κάθε δείγμα είναι αντιστρόφως ανάλογη του μεγέθους της ανθρακικής αλυσίδας. Η σειρά συτή έχει αναφερθεί και στην βιβλιογραφία για εκτεταμένη σειρά δειγμάτων που λήφθησαν κατά την διάρκεια επεισοδίων φωτιάς (Εικόνα 4.13) και φαίνεται πως αποτελεί εγγενές χαρακτηριστικό της οργανικής σύστασης των σερολυμάτων.



Εικόνα 4.14: Διάγραμμα των συγκεντρώσεων του σουξινικού, γλουταρικού και μαλονικού οξέος των δειγμάτων S1- S3 (ng/m³).

4.2.2 Σύγκριση των σωματιδίων τύπου PM2.1 και coarse

Κατά την θερινή περίοδο πραγματοποιήθηκαν δειγματοληψίες με πολλαπλό σύστημα φίλτρων, στις οποίες παραλήφθηκαν ξεχωριστά σωματίδια με μέγεθος δ<2.1 μm, 2.1<δ<10.2 μm και δ>10.2 μm σε δύο διαφορετικές τοποθεσίες, στο πανεπιστήμιο και στο κέντρο του Ηρακλείου, με σκοπό τη μελέτη της κατανομής των οργανικών συστατικών συναρτήσει του μεγέθους των σωματιδίων.

Όπως φαίνεται στην εικόνα 4.15, τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (σε nmoL H/m³) για όλες τις κατηγορίες λειτουργικών ομάδων και προφανώς για τον συνολικό αριθμό πρωτονίων ανά δείγμα εμφανίζονται στα σωματίδια μεγέθους PM2.1.



Εικόνα 4.15: Διάγραμμα των συγκεντρώσεων των λειτουργικών ομάδων και των συνολικών πρωτονίων των δειγμάτων των σωματιδίων fine, medium και coarse που αναλύθηκαν (nmolH/m³).

Όσον αφορά την κατανομή συναρτήσει του σωματιδιακού μεγέθους συγκεκριμένων οργανικών ενώσεων στα δείγματα των αερολυμάτων, το μεθανοσουλφονικό οξύ, η προπυλενογλυκόλη και το μαλικό οξύ κατανέμονται σχεδόν αποκλειστικά στα μικρά σωματίδια (fine). Τα οξέα γλουταρικό, όρθο- και πάρα φθαλικό, σουξινικό και 4-οξοεπτανοδιοϊκό εμφανίζονται τόσο στα μικρά σωματίδια PM2.1 (fine) όσο και στα μεγαλύτερα σωματίδια (medium και coarse). Αντίθετα, το λακτικό οξύ και οι πολύ-υδροξυενώσεις εμφανίζονται κυρίως στα σωματίδια μεγάλου μεγέθους (medium και coarse).

Τα οξέα σουξινικό και λακτικό εμφανίζουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα μεγαλύτερα σωματίδια (medium και coarse). Οι τιμές του πρώτου κυμαίνονται μεταξύ 2.16 με 21.03 ng/m³, ενώ του δεύτερου μεταξύ 5.80 με 14.24 ng/m³. Τα 4οξοεπτανοδιοϊκό εμφανίζει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα σωματίδια τύπου PM2.1, ενώ το όρθο-φθαλικό οξύ και το πάρα-φθαλικό οξύ κατανέμεται εξίσου μεταξύ των μικρότερων και των μεγαλύτερων μεγέθους σωματιδίων. Τέλος, το γλουταρικό οξύ εμφανίζεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα μικρότερα σωματίδια, ενώ στα δείγματα C1 και C2 της χειμερινής περιόδου δεν ανιχνεύθηκε καθόλου.







Εικόνα 4.15: Κατανομή των συγκεντρώσεων των ενώσεων των δειγμάτων των σωματιδίων fine, medium και coarse που αναλύθηκαν (ng/m³).

4.2.3 Σύγκριση των δειγμάτων S4-S7 της θερινής περιόδου μεταξύ του κέντρου του Ηρακλείου και του Πανεπιστημίου Κρήτης

Τα οξέα γλουταρικό, μαλικό, μεθανοσουλφονικό, σουξινικό, όρθο- και πάραφθαλικό έχουν παρόμοιες συγκεντρώσεις τόσο στα δείγματα που συλλέχθηκαν στο κέντρο του Ηρακλείου(αστική) όσο και σε αυτά στο Πανεπιστήμιο (ημιαγροτική). Αντίθετα το 4-οξοεπτανοδιοϊκό οξύ και το λακτικό οξύ έχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στα δείγματα του κέντρου, ενώ η προπυλενογλυκόλη και τα σάκχαρα και τα παράγωγα τους εμφανίζουν μεγαλύτερες τιμές στα δείγματα του Πανεπιστημίου. Οι μεγαλύτερες τιμές των πολυυδροξυλικών ενώσεων στα δείγματα του Πανεπιστημίου πιθανόν να σχετίζονται με αυξημένες πρωτογενείς εκπομπές τέτοιων ενώσεων σε ημιαγροτικό περιβάλλον. Οι αυξημένες τιμές του 4οξοεπτανοδιοϊκού οξέος στα αστικά δείγματα πιθανώς να οφείλονται σε αυξημένη φωτοχημική δραστηριότητα, αφού στη βιβλιογραφία^{67,68} τα κετοοξέα δεν φαίνεται να συνδέονται με εκπομπές μηχανών εσωτερικής καύσης.



Εικόνα 4.16: Συγκεντρώσεις των ενώσεων των δειγμάτων S4-S7 της θερινής περιόδου που αναλύθηκαν (ng/m³).

4.3 Στοιχειακός και οργανικός άνθρακας (EC-OC)

Για όλα τα δείγματα μετρήθηκαν ορισμένες παράμετροι των σωματιδίων και συγκεκριμένα τα ολικά αιωρούμενα σωματίδια (TSP), οργανικός (OC) και στοιχειακός άνθρακας (EC), υδατοδιαλυτός (DOC) και μη υδατοδιαλυτός οργανικός άνθρακας (nDOC).

Οι μετρήσεις αυτές στα διαστήματα 4-6/11/10, 29/11-2/12/10, 7-9/6/11 και 14-17/6/11 στην περιοχή του Πανεπιστημίου Κρήτης και του κέντρου του Ηρακλείου αναφέρονται με σκοπό την σύγκριση και ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων αυτών συνοψίζονται στον πίνακα 3.6 σύμφωνα με τα οποία τα επίπεδα σωματιδιακού άνθρακα (στοιχειακού και οργανικού) δεν εμφανίζουν διαφοροποιήσεις στις δύο περιόδους των δειγματοληψιών. Ο ΕC εκλύεται στην ατμόσφαιρα άμεσα από την καύση και είναι ισχυρός δείκτης πρωτογενών πηγών σωματιδίων, ενώ ο οργανικός άνθρακας αυξάνεται στα δευτερογενή αερολύματα λόγω των διεργασιών συμπύκνωσης των αερίων προς σχηματισμό σωματιδίων ή προσρόφησης οργανικών ενώσεων στην αέρια φάση σε ήδη υπάρχοντα σωματίδια. Γενικά στην βιβλιογραφία παρατηρούνται δύο τάσεις όσον αφορά την εποχική διακύμανση του OC και EC^{69,70}. Η μία τάση δίνει μεγαλύτερες τιμές τον χειμώνα σε σχέση με το καλοκαίρι από καύση βιομάζας για θέρμανση. Η δεύτερη τάση έχει μέγιστες τιμές το καλοκαίρι οι οποίες επίσης οφείλονται σε καύση βιομάζας, αλλά για την καταστροφή των υπολειμμάτων της σοδειάς και πυρκαγιές. Επίσης υπάρχει και η συνεισφορά άλλων πηγών στον ΟC και EC, όπως οι εξατμίσεις αυτοκινήτων, οι οικιακές εκπομπές, η θραυσματοποίηση των φυτών, η σκόνη των δρόμων και άλλες.
Οι μεγαλύτερες τιμές του ΟC παρατηρούνται τον χειμώνα, γεγονός που πιθανόν να οφείλεται σε μεταφορά γηρασμένων οργανικών αερολυμάτων από τις γύρω ή και πιο απομακρυσμένες περιοχές. Επιπλέον μπορεί να προέρχονται από περιοχές επεισοδίων καύσης βιομάζας και αυτή η άποψη ενισχύεται από τις υψηλές συγκεντρώσεις του EC τον χειμώνα. Η μεταβλητότητα στις συγκεντρώσεις OC είναι μεγαλύτερη το καλοκαίρι και αυτό θα μπορούσε να σχετίζεται με τη συχνή μεταβολή των κατευθύνσεων των αερίων μαζών τη συγκεκριμένη εποχή και την επίδραση δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων που οδηγούνται στην περιοχή.

Ο λόγος OC/EC χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της παρουσίας πρωτογενών οργανικών αερολυμάτων, με λόγους που όταν υπερβαίνουν το 2 να θεωρούνται ισχυροί δείκτες σχηματισμού δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (SOA). Προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι μια αναλογία OC/EC της τάξης του 6.6 οφείλεται σε πηγές καύσης βιομάζας, 12 σε μεταφορά αερολυμάτων από μακρινές περιοχές, 3.3 για παρουσία SOA και 0.71 για εκπομπές λόγω τροχοφόρας κυκλοφορίας⁷¹. Οι λόγοι OC/EC τόσο την καλοκαιρινή περίοδο όσο και την χειμερινή είναι πάνω από 2. Αυτό υποδηλώνει τον σχηματισμό δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων λόγω της πτητικοποίησης οργανικών ειδών από πηγές βλάστησης και λόγω της φωτοχημείας τόσο από βιογενή όσο και από ανθρωπογενή VOC's⁷².

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο λόγος DOC/OC αφού θεωρείται δείκτης του βαθμού οξείδωσης της σωματιδιακής οργανικής ύλης⁷³. Όσο μεγαλύτερος είναι ο λόγος αυτός, τόσο πιο οξειδωμένες είναι οι χημικές ενώσεις που περιέχονται στα σωματίδια. Όπως παρατηρείται στον πίνακα οι τιμές του λόγου DOC/OC είναι υψηλές, ιδιαίτερα την χειμερινή περίοδο, πειραματικό δεδομένο που συμφωνεί με

την παρατήρηση αυξημένων συγκεντρώσεων διοξέων και πολυκαρβοξυλικών οξέων κατά το χειμώνα με τη φασματοσκοπία NMR, η οποία αποδόθηκε σε πιθανή συνεισφορά εποχιακών γεγονότων καύσης βιομάζας.

Πίνακας 4.6: Συγκεντρώσεις των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων (TSP), του οργανικού, στοιχειακού, υδατοδιαλυτού και μη υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα (OC, EC, DOC, nDOC αντιστοίχως) και οι λόγοι OC/EC και τα ποσοστά DOC/OC.

		Δείγματα	TSP	OC	EC	DOC	nDOC	OC/EC	%DOC/
			(µg/m³)	(µgC/m³)	(µgC/m³)	(µgC/m³)	(µgC/m³)		ос
Χειμερινή Περίοδος	Πανεπιστήμιο Κρήτης	S1 (fine)	16,00	3,92	0,99	3,65	0,27	3,96	93,11
		S2 (TSP)	34,91	4,19	1,12	3,55	0,64	3,74	84,72
		S3 (fine)	35,19	4,18	1,25	3,86	0,32	3,34	92,34
Θερινή Περίοδος	Πανεπιστήμιο Κρήτης	S4 (fine)	40,53	3,19	0,88	2,55	0,64	3,62	79,94
		S5 (TSP)	73,80	4,85	1,65	2,29	2,56	2,94	47,22
	Κέντρο Ηρακλείου	S6 (fine)	23,32	2,76	0,64	2,41	0,35	4,31	87,32
		S7 (TSP)	35,79	3,34	0,99	2,45	0,89	3,37	73,35
	Πανεπιστήμιο Κρήτης	C1 (medium)	17,63	-	-	3,26	-	-	-
		C2 (coarse)	5,02	-	-	-	-	-	-
	Κέντρο Ηρακλείου	C3 (medium)	13,48	-	-	2,72	-	-	-
		C4 (coarse)	4,06	-	-	-	-	-	-

Το μη-υδατοδιαλυτό μέρος του οργανικού άνθρακα nDOC υπολογίστηκε έμμεσα με την αφαίρεση του υδατοδιαλυτού κλάσματος από τον ολικό οργανικό άνθρακα. Η ποσότητα του nDOC είναι μικρή σε σχέση με τον DOC εκτός από το

δείγμα S5 (Πίνακας 4.6). Η αύξηση αυτή μπορεί να οφείλεται στην παρουσία άπολων και χημικά σταθερών ενώσεων που είναι ελάχιστα διαλυτές στο νερό, όπως οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, αλδεύδες, αρωματικοί εστέρες και αιθέρες που προέρχονται από την πυρόλυση της λιγνίνης^{74,75}. Στον πίνακα 4.7 παρουσιάζονται οι μέσοι όροι του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα για τις δύο περιόδους δειγματοληψίας. Η υψηλότερη τιμή DOC κατά την χειμερινή περίοδο συμφωνεί με το αυξημένο οργανικό φορτίο που παρατηρήθηκε στα ίδια δείγματα με τη φασματοσκοπία NMR.

Πίνακας 4.7: Μέσοι όροι των δεικτών άνθρακα της χειμερινής και θερινής περιόδου με τη Φασματοσκοπία NMR.

Μέσος Όρος	ос	EC	DOC	OC/EC	%DOC/OC	Total H
	(µgC/m³)	(µgC/m³)	(µgC/m³)			(nmolH/m³)
Χειμερινή	4,10±0,15	1,12±0,13	3,68±0,16	3,68±0,31	90,07±4,53	61,66±23,32
Περίοδος						
Θερινή	3,54±0,91	1,04±0,43	2,42±0,11	3,54±0,56	71,93±17,48	36,19±11,59
Περίοδος						

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε ποιοτικός και ποσοτικός προσδιορισμός των υδατοδιαλυτών οργανικών ενώσεων σε δείγματα αερολυμάτων που συλλέχθηκαν στο Πανεπιστήμιο Κρήτης και στο κέντρο του Ηρακλείου κατά την χειμερινή και θερινή περίοδο με την χρήση της Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR). Επιπλέον στα ίδια δείγματα έγινε προσδιορισμός των ολικών αιωρούμενων σωματιδίων (TSP), του οργανικού (OC), στοιχειακού (EC), υδατοδιαλυτού (DOC) και μη υδατοδιαλυτού οργανικού (nDOC) άνθρακα.

Τα κύρια συμπεράσματα που προέκυψαν από την παρούσα μελέτη συνοψίζονται ως εξής:

- Η συνολική ποσότητα υδατοδιαλυτών οργανικών ενώσεων όπως υπολογίστηκε από την ολοκλήρωση των φασμάτων ¹Η NMR είναι μεγαλύτερη στα δείγματα της χειμερινής περιόδου σε σχέση με αυτά της θερινής, και στα σωματίδια μικρού μεγέθους (PM2.1) σε σχέση με τα μεγαλύτερα (coarse), σε συμφωνία με τις μετρήσεις οργανικού (OC) και υδατοδιαλυτού (DOC) άνθρακα. Η ολοκλήρωση των φασμάτων κατά περιοχή έδειξε ότι τα αλειφατικά και αρωματικά πρωτόνια παρουσιάζουν αυξημένες τιμές επίσης κατά την χειμερινή περίοδο.

 Οι οργανικές ενώσεις που ταυτοποιήθηκαν και ποσοτικοποιήθηκαν με τη φασματοσκοπία NMR στο υδατικό κλάσμα των αερολυμάτων είναι κυρίως οξέα, διοξέα, υδροξυοξέα και κετο-οξέα μικρού μοριακού βάρους, ενώ στο οργανικό

κλάσμα ποσοτικοποιήθηκαν αρωματικά, δι- και τρικαρβοξυλικά οξέα και υδροξυοξέα.

- Τα δείγματα της χειμερινής περιόδου περιέχουν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τα οξέα γλουταρικό, 4-οξοεπτανοδιοϊκό, όρθο- και πάρα-φθαλικό σε σχέση με αυτά της θερινής περιόδου, ενώ τρικαρβοξυλικά αρωματικά οξέα ανιχνεύθηκαν αποκλειστικά στα δείγματα της χειμερινής περιόδου. Η συνολική εικόνα των πειραμάτων NMR συνηγορεί στην πιθανή επίδραση μεμονωμένων επεισοδίων καύσης βιομάζας στα δείγματα αερολυμάτων της χειμερινής περιόδου, σε συμφωνία με τις ανεξάρτητες μετρήσεις οργανικού (OC) και υδατοδιαλυτού (DOC) άνθρακα.

Η κατανομή των ταυτοποιηθέντων οργανικών ενώσεων συναρτήσει του μεγέθους
των σωματιδίων δεν είναι ομοιόμορφη. Το μεθανοσουλφονικό οξύ, η
προπυλενογλυκόλη και το μαλικό οξύ κατανέμονται σχεδόν αποκλειστικά στα μικρά
σωματίδια, PM2.1, ενώ το λακτικό οξύ και πολυυδροξυενώσεις (σάκχαρα και
προϊόντα αποικοδόμησής τους) εμφανίζονται κυρίως στα σωματίδια μεγάλου
μεγέθους (coarse)

- Τα αερολύματα που λήφθηκαν με ταυτόχρονες δειγματοληψίες σε αστική και ημιαγροτική περιοχή δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους, αλλά οι πολυυδροξυλικές ενώσεις, που πιθανώς σχετίζονται με αυξημένες πρωτογενείς εκπομπές εμφανίζονται αυξημένες στην ημιαγροτική περιοχή.

- Η φασματοσκοπία NMR αποτελεί ισχυρό εργαλείο στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση οργανικών αερολυμάτων, και μπορεί να μας δώσει χρήσιμες πληροφορίες

για την επίδραση διαφόρων κλιματικών παραγόντων στην χημική σύσταση του υδατοδιαλυτού οργανικού άνθρακα σε αυτά.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

¹ Seinfeld J. and Pandis S., Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change, *John Wiley and sons, Inc.*, 1998

² Pöschl Ulrich, Review: Atmospheric Aerosols: Composition, Trasformation, Climate and Health Effects, *Angewandte Chemie International Edition*, <u>44</u>, Issue 46, Pages 7520-7540, 2005

³ Finlayson-Pitts, B.J. and Pitts Jr., J.N., Chemistry of upper and lower troposphere: Theory, Experiments and Application, *Academic Press*, 2000

⁴ Krivácsy Z., Gelencsér A., Kiss G., Mészáros E., Molnár A., Hoffer A., Mészáros T., Sárvári Z., Temesi D., Varga B., Baltensperger U., Nyeki S. and Weingartner E. " Study on the chemical character of water soluble organic compounds in fine atmospheric aerosol at the Jungfraujoch", *Journal of Atmospheric Chemistry*, <u>39</u>, Number 3, 2001

⁵ Kaufman Y., Tanré D. and Boucher O., A satellite view of aerosols in the climate system, *Nature*, <u>419</u>, 2002

⁶ IPCC, 2007: Summary for policymakers. In: Climate change 2007: The physical Science Basis. Contribution of working group I to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change, *Cambridge University Press*, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA

⁷ Facchini M. C., Decesari S., Mircea M., Fuzzi S. and Loglio G. Surface tension of atmospheric wet aerosol and cloud/fog droplets in relation to their organic carbon content and chemical composition, *Atmospheric Environment*, <u>34</u>, Issue 28, Pages 4853-4857, 2000

⁸ Houghton J.T., Filho L.G.M., Callander B.A., Harris N., Kattenberg A., and Maskell K., Climate changehange 1995: The science of climate change, *Intergovernmental Panel on Climate Change*, pp. 572, Cambridge University Press, Cambridge, GB, 1996

⁹ Pearce D.W. and Crowards T., Particulate matter and human health in the United Kingdom, *Energy Policy*, <u>24</u>, 7, 609-620, 1996

¹⁰ El-Fadel M. and Massoud M., Particulate matter in urban areas: health-based economic assessment, *Sci Total Environ*, <u>10</u>, 257, 133-46, 2000

¹¹ Hoffmann T., Environmental implications of acoustic aerosols agglomeration, Ultrasonics 38, 353-357, 2000

¹² Spurny K. R., On the physics, chemistry and toxicology of ultrafine anthropogenic, atmospheric aerosols (UAAA):new advances, *Toxicology Letters* 97-98, 253-261, 1998

¹³ Harrison M. R., Yin J. Particulate matter in the atmosphere: which particles properties are important for its effects on health, *The Science of the Total Environment*, <u>249</u>, 85-101, 2000

¹⁴ Pittock S.J., Meldrum D., Hardiman O., The spray can sign: Validation of a clinical observation in Chronic Inflammatory Demyelinating Polyneuropathy, *Archives of Neurology*, <u>59</u>, 1637- 640, 2002

¹⁵ Crystal R.G., Research opportunities and advances in lung disease, *Journal of the American Medical Association*, <u>285</u>, 612-618, 2001

¹⁶ Ruellan S., Cachier H., Gaudichet A., Masclet P., and Lacaux J.P., Airborne aerosols over central Africa during the experiment for regional sources and sinks of oxidants (EXPRESSO), *J. Geophys. Res.*, <u>104(D23)</u>, 30, 673-30,690, 1999

¹⁷ Cappiello A., Simoni E. de, Fiorucci C., Mangani F., Palma P., Trufelli H., Decesari S., Facchini M. C., Fuzzi S., Molecular characterization of the water-soluble organic compounds in fogwater by ESIMS/MS, Environmental Science & Technology, <u>37</u>, 7, p.1229-40, 2003

¹⁸ Decesari S., Facchini M.C., Fuzzi S. and Tagliavini E. Characterization of watersoluble organic compounds in atmospheric aerosol: A new approach, *J. Geophys. Res.*, <u>105(D1)</u>, 1481-1489, 2000

¹⁹ Varga B., Kiss G., Ganszky I., Gelencsér A. and Krivácsy Z., Isolation of water-soluble organic matter from atmospheric aerosol, *Talanta*, <u>55</u>, Issue 3, 13, Pages 561-572, 2001

²⁰ Schauer J., Rogge W. F., Hildemann L., Mazurek M., Cass G. and Simoneit B.R.T. Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers, *Atmospheric Environment*, <u>41</u>, 241-259, 2007

²¹ Rogge W. F., Mazurek M. A., Hildemann L.M., Cass G.R. and Simoneit B.R.T. Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: Identification, abundance and seasonal variation, *Atmos. Environ.*, <u>27A</u>, 1309-1330, 1993

²² Gogou A., Apostolaki M. and Stephanou E., Determination of organic molecular markers in marine aerosols and sediments: one-step flash chromatography compound class fractionation and capillary gas chromatographic analysis, *Journal of Chromatography A*, <u>799</u>, 215-231, 1998

²³ Mochida M., Kitamori Y., Kawamura K., Nojiri Y. and Suzuki K., Fatty acids in the marineatmosphere: Factors governing their concentrations and evaluation of organic

films on sea-salt particles, *J.Geophys. Res. (Atmos.)*, <u>107</u> (D17), 4325, doi:4310.1029/2001JD001278,2002

²⁴ Saxena P and Hildemann L., Water-Soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literarure and application of thermodynamics to identify candidate compounds, *Journal of Atmospheric Chemistry*, <u>24</u>, 57-109, 1996

²⁵ Souza S., Vasconcellos P. and Carvalho L., Low molecular weight carboxylic acids in an urban atmosphere: Winter measurements in Sao Paolo city, Brazil, *Atmospheric Environment*, <u>33</u>, Issue 16, Pages 2563-2574, 1999

²⁶ Chang S.G., Brodzisky R., Gundel L.A., Novakov T., Chemical and catalytic properties of elemental carbon, Particulate Carbon: *Atmospheric Life Cycle*, G.T.Wolff and R.L. Klimsch Eds., pp. 159-181, Plenum, N. York, 1982

²⁷ Graedel T.E., Hawkins D.T., Claxton L.D., Atmospheric chemical compounds: Sources, Occurance and Bioassay, *Academic Press*, Orlando, 732pp, 1986

²⁸ Turpin B.J., Lim H.J., Species contributions to PM2.5 mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass, *Aerosol Science and Technology*, <u>35</u>, 602-610, 2001

²⁹ Kroll J.H., Seinfeld J.H., Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere, *Atmosp. Environ.*, <u>42</u>, 3593-3624, 2008

³⁰ Sanchez de la Campa A.M., Pio C., de la Rosa J.D., Querol X., Alastuey, A., Gonzalez-Castanedo Y., Characterization and origin of EC and OC particulate matter near the Donana National Park (SWSpain), *Environ. Res.*, <u>109</u>, 671-681, 2009

³¹ Rengarajan R., Sudheer A.K., Sarin M.M., Aerosol acidity and secondary organic aerosol formation during wintertime over urban environment in western India, *Atmosp. Environ.*, <u>45</u>, 1940-1945, 2011

³² Bonn B., Moortgat G.K., New particle formation during alpha-and beta-pinene oxidation by O_3 , OH and NO_3 , and the influence of water vapour: particle size distribution studies, *Atmosph. Chem. And Phys.*, <u>2</u>, 183-196,2002

³³ Simpson A.J., McNally D.J., Simpson M.J. *Progr. NMR Spectr.*, <u>58</u>, 97-175, 2010

³⁴ Lens P.N.L. and Hemminga M.A., *Biodegradation*, <u>9</u>, 393-409, 1998

³⁵ Suzuki Y., Kawakami M., Akasaka K., *Environ. Sci. Technol.*, <u>35</u>, 2656-2664, 2001

³⁶ Decessari S., Mircea M., Cavalli F., Fuzzi S., Moretti F., Tagliavini E., Facchini M.C., *Environ. Sci. Technol.*, <u>41</u>, 2479-2484, 2007

³⁷ Simpson A.J., Lam B., Diamond M.L., Donalson D.J., Lefebvre B.A., Moser A.Q., Williams A.J., Larin N.I., Kvasha M.P., *Chemosphere*, <u>63</u>, 142-152, 2006

³⁸ Duarte R.M.B.O., Silva A.M.S., Duarte A.C., *Environ. Sci. Technol.*, <u>42</u>, 8224-8230, 2008

³⁹ Birch M.E., Cary R.A., Elemental carbon-base method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust, *Aer. Sci. Techn.*, <u>25</u>, 221-241, 1996

⁴⁰ Cavalli F., Viana M., Yttri K.E., Genberg J and Putaud J. P., Toward a standardized thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol, *Atmos. Meas. Tech. Discuss*, <u>2</u>, 2321-2345, 2009

⁴¹ Human Metabolome Database HMDB <u>http://www.hmdb.ca/</u>

⁴² Spectral Database for Organic Compounds SDBS

http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi

⁴³ Gao S., Hegg D., Hobbs P., Kirchstetter T., Magi B. and Sadilek M., Water-soluble organic components in aerosols associated with savanna fires in southern Africa: Identification, evolution and distribution, *Journal of Geophysical Research*, <u>108</u>, NO. D13, 8491, doi:10.1029/2002JD002324, 2003

⁴⁴ Kawamura K. and Kaplan I., Motor exhausts as primary source for dicarboxylic acids in Los Angeles ambient air, *Environ. Sci. Technol.*, <u>21</u>, pp 105-110, 1987

⁴⁵ Pio C.A., Legrand M., Alves C.A., Oliveira T., Afonso J., Caseiro A., Puxbaum H., Sanchez-Ochoa A. and Gelencsér A., Chemical composition of atmospheric aerosols during the 2003 summer intense forest fire period, *Atmospheric Environment*, <u>42</u>, Issue 32, Pages 7530-7543, 2008

⁴⁶ Stephanou E. and Stratigakis N., Oxocarboxylic and alpha, omega-dicarboxylic acids:phtooxidation products of biogenic unsaturated fatty acids present in urban aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, <u>27</u> (7), pp 1403-1407, 1993

⁴⁷ Satsumabayashi H., Kurita H., Yokouchi Y. and Ueda H., Photochemical formation of particulate dicarboxylic acids under long-range transport in central Japan, *Atmospheric Environment*, <u>24A</u>, pt 1, no. 6, pp. 1443-1450, 1990

⁴⁸ Wang H., Kawamura K. and Yamazaki K., Water-Soluble dicarboxylic acids, ketoacids and dicarbonyls in the atmospheric aerosols over the southern ocean and western pacific ocean, *Journal of Atmospheric Chemistry*, <u>53</u>, 43-61 DOI:10.1007/s10874-006-1479-4, 2006

⁴⁹ Kawamura K., Kasukabe H. and Barrie L., Source and reaction pathways of dicarboxlic acids, ketoacids and dicarbonyls in arctic aerosols: One year of observations, *Atmospheric Environment*, <u>30</u>, Issues 10-11,1709-1722, 1996

⁵⁰ Kawamura K. and Ikushima K., Seasonal changes in the distribution of dicarboxylic acids in the urban atmosphere, *Environmental Science & Technology*, <u>27</u> (10), pp 2227-2235, 1993

⁵¹ Carvalho A., Pio C., Santos C., Water-soluble hydroxylated organic compounds in German and Finnish aerosols, *Atmospheric Environment*, <u>37</u>, 1775-1783, 2003

⁵² Pio C.A., Legrand M., Alves C.A., Oliveira T., Afonso J., Caseiro A., Puxbaum H., Sanchez-Ochoa A. and Gelencsér A., Chemical composition of atmospheric aerosols during the 2003 summer intense forest fire period, *Atmospheric Environment*, <u>42</u>, Issue 32, Pages 7530-7543, 2008

⁵³ Huang X.F., Hu M., He L.Y. and Tang X.Y., Chemical characterization of watersoluble organic acids in PM2.5 in Beijing, China, *Atmospheric Environment*, <u>39</u>, Issue 16, 2819-2827, 2005

⁵⁴ Claeys M., Wang W., Ion A. C., Kourtchev I., Gelencser A. and co-workers, formation of secondary organic aerosols from isoprene and its gas-phase oxidation products through reaction with hydrogen peroxide, *Atmos. Environ.*, <u>38</u> (25), 4093-4098, 2004

⁵⁵ Ion A. C., R. vermeylen, I., Kourtchev, J. Cafmeyer, X. Chi, A. Gelencser, W. Maenhaut and M. Claeys, polar organic compounds in rural PM2.5 aerosols from K-Puszta, Hungary, during a 2003 summer field campaign: Sources and diurnal variations, *Atmos. Chem. Phys.*, 5, 1805-1814, 2005

⁵⁶ Sakaguchi F., Kawamura K., Identification of 4-oxoeptanedioic acid in the marine atmosphere by capillary gas chromatography-mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, <u>687</u>, Issue 2, Pages 315-321, 1994

⁵⁷ Fu P. Q., Kawamura K., Pavuluri C. M. and Swaminathan T., Molecular characterization of urban organic aerosol in tropical India: contributions of biomass/biofuel burning, plastic burning and fossil fuel combustion, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, <u>9</u>, 21669-21716, 2009

⁵⁸ Holladay J. E., Bozell J.J., White J.F. and Johnson D., Top value-added chemicals from biomass volume II-results of screening for potential candidates from biorefinery lignin, Prepared for the U.S. Department of Energy, 2007

⁵⁹ González-Vila F.L., Almendros G. and Martin F., An evaluation of the differences in the composition of humic acids in soils under oak and pine forest by GC-MS after mild degradation, *Plant and Soil*, <u>103</u>, Number 1, 1987

⁶⁰ Kawamura K., and F. Sakaguchi, Molecular distribution of water soluble dicarboxylic acids in marine aerosols over the Pacific Ocean including tropics, *J. Geophys. Res.*, <u>104</u>(D3), 3501-3509, doi:10.1029/1998JD100041

⁶¹ Simoneit B., Rogge W.F., Mazurek M. A., Standley L.J., Hildemann L. M., Cass G. R., Lignin pyrolysis products, lignans and resin acids as specific tracers of plant classes in emissions from biomass combustion, *Environ. Sci. Technol.*, <u>27 (12)</u>, pp 2533-2541, 1993

⁶² Bardouki H., Liakakou H., Economou C., Sciare J., Smolik., Zdimal V., Eleftheriadis K., Lazaridis M., Dye C., Mihalopoulos N., Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter, *Atmospheric Environment*, <u>37</u>, 195-208, 2003

⁶³ Shafizadeh F., Fyrneaux R.H., Cochran T.G., Scholl J.P. and Sakai Y., Production of levoglucosan and glucose from pyrolisis of cellulosic materials, *J. Appl. Polym. Sci.*, <u>23</u>, 3525-3539, 1979

⁶⁴ Shafizadeh F., The chemistry of pyrolysis and combustion, in *Chemistry of Solid Wood*, edited by R.Rowell, pp. 489-529, *Adv. Chem. Ser.* 207, Am. Chem.Soc., Washington, D. C., 1984

⁶⁵ Fine P., Cass G. and Simoneit B.R.T Chemical characterization of fine particle emissions from the wood stove combustion of prevalent United States tree species, *Environmental Engineering Science*, <u>21</u>, Number 6, 2004

⁶⁶ Τζιάρας Θ., Μελέτη του οργανικού και κλάσματος των πρωτογενών και δευτερογενών αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου, Διδακτορική Διατριβή, 1-177, 2010

⁶⁷ Fraser, M. P.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T. *Environ. Sci. Technol.*, *32*, 2051-2060, 1998

⁶⁸ Schauer, J. J.; Kleeman, M. J.; Cass, G. R.; Simoneit, B. R. T., *Environ. Sci. Technol.*, *33*, 1578-1587, 1999

⁶⁹ Yttri K., et al., Elemental and organic carbon in PM10: A one year measurement campaign within the European monitoring and evaluation programme EMEP, Atmos. Chem. Phys. Disc., 7, 3859-3899, 2007

⁷⁰ Zheng M., Cass G.R., Schauer g.g., and Edgerton, E. S., Source apportionment of PM2.5 in the Southeastern United States using solvent-extractable organic compounds as tracers, *Environ. Sci. Technol.*, <u>36</u>, 2361-2371, 2002

⁷¹ Saarikoski S., Timonen H., Saarnio K., Aurela M., Járvi L., Keronen P., Kerminen V.
M., Hillamo R., Sources of organic carbon in fine particulate matter in northern
European urban air. Atmos. Chem. And Phys., <u>8</u>, 6281-6295, 2008

⁷² Theodosi C., Imb U., Bougiatioti A., Zarmpas P., Yenigun O., Mihalopoulos N., Aerosol chemical composition over Instanbul, Sci Total Environ., <u>408</u>, 2482-2491, 2010

⁷³ Sciare J., Oikonomou K., Favez O., Markaki Z., Liakakou E., Cachier H. and Mihalopoulos N., Long-term measurements of carbonaceous aerosols in the eastern Mediterranean: evidence of long-range transport of biomass burning, *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, <u>8</u>, 6946-6982, 2008

⁷⁴ Saiz-Jimenez C., De Leeuw JW, Lignin pyrolysis products: their structures and their significance as biomarkers, *Org. Geochem.*, <u>10</u>, pp. 869-876, 1986

⁷⁵ Limbeck A. and Puxbaux H., Organic acids in continental background aerosols, *Atmospheric Environment*, <u>33</u>, Issue 12, Pages 1847-1852, 1999



Σχήμα Ι. Φάσματα 2D ¹H-¹H ομοπυρηνικής συσχέτισης gCOSY του του υδατικού κλάσματος (πάνω) και οργανικού κλάσματος (κάτω) του δείγματος S1.



Σχήμα ΙΙ. Φάσματα 2D ¹H-¹H ομοπυρηνικής συσχέτισης gCOSY του υδατικού κλάσματος και του οργανικού κλάσματος του δείγματος S2.



Σχήμα ΙΙΙ. Φάσμα 2D ¹H-¹H ομοπυρηνικής συσχέτισης gCOSY του υδατικού κλάσματος του δείγματος S3.



Σχήμα IV. Φάσμα 2D ¹H-¹H ομοπυρηνικής συσχέτισης gCOSY του δείγματος S1^{*}.



Σχήμα V. Φάσματα 2D ¹H-¹H ομοπυρηνικής συσχέτισης gCOSY του του υδατικού κλάσματος και του οργανικού κλάσματος του δείγματος S4.



Σχήμα VI. Φάσματα 2D ¹H-¹H ομοπυρηνικής συσχέτισης gCOSY του υδατικού κλάσματος και του οργανικού κλάσματος του δείγματος S5.



Σχήμα VII. Φάσμα 2D ¹H-¹³C ετεροπυρηνικής συσχέτισης HMQC της αλειφατικής περιοχής του υδατικού κλάσματος του δείγματος S5.



Σχήμα VIII. Φάσματα 2D ¹H-¹H ομοπυρηνικής συσχέτισης gCOSY του υδατικού κλάσματος και του οργανικού κλάσματος του δείγματος S6.



Σχήμα ΙΧ. Φάσματα 2D ¹H-¹H ομοπυρηνικής συσχέτισης gCOSY του υδατικού κλάσματος καιτου οργανικού κλάσματος του δείγματος S7.



Σχήμα Χ. Φάσματα 2D ¹H-¹H ομοπυρηνικής συσχέτισης gCOSY του υδατικού και του οργανικού κλάσματος του δείγματος C1.



Σχήμα ΧΙ. Φάσμα 2D ¹H-¹³C ετεροπυρηνικής συσχέτισης HMQC της αλειφατικής περιοχής του υδατικού κλάσματος του δείγματος C1.



Σχήμα XII. Φάσμα 2D ¹H-¹H ομοπυρηνικής συσχέτισης gCOSY του υδατικού κλάσματος του δείγματος C2.



Σχήμα XIIV. Φάσματα 2D ¹H-¹H ομοπυρηνικής συσχέτισης gCOSY του υδατικού και του οργανικού κλάσματος του δείγματος C3.



Σχήμα ΧΙV. Φάσματα 2D ¹H-¹H ομοπυρηνικής συσχέτισης gCOSY του υδατικού και του οργανικού κλάσματος του δείγματος C4.