

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΚΑΙ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗ ΟΡΓΑΝΙΚΑ  
ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ: ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣ  
ΚΑΙ ΤΟΥ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΟΥΣ  
ΣΕ ΔΑΣΙΚΕΣ ΚΑΙ ΑΓΡΟΤΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ  
ΤΗΣ ΒΟΡΕΙΑΣ ΚΑΙ ΚΕΝΤΡΙΚΗΣ ΕΥΡΩΠΗΣ

ΜΑΡΙΑ ΑΠΟΣΤΟΛΑΚΗ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ, ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΣ 2008

Τα μέλη της επταμελούς εξεταστικής επιτροπής:

**Ευριπίδης Στεφάνου** (επιβλέπων)

Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης

**Μαρία Κανακίδου**

Αναπλ.Καθηγήτρια Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης

**Χαράλαμπος Κατερινόπουλος**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης

**Νικόλαος Μιχαλόπουλος**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης

**Σπύρος Πανδής**

Καθηγητής Τμήματος Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστημίου Πατρών

**Πάνος Παπαγιαννακόπουλος**

Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης

**Σπύρος Περγαντής**

Επίκουρος Καθηγητής Τμήματος Χημείας, Πανεπιστημίου Κρήτης

## ΒΙΟΓΡΑΦΙΚΟ ΣΗΜΕΙΩΜΑ

### ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

---

Όνοματεπώνυμο	Αποστολάκη Μαρία
Ημερομηνία Γεννήσεως	19 Οκτωβρίου 1974
Οικογενειακή Κατάσταση	Έγγαμη
Αρ. παιδιών	Ένα
e-mail	<a href="mailto:mapostolak@chemistry.uoc.gr">mapostolak@chemistry.uoc.gr</a>
Τηλέφωνο	2810-545014

### ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

---

- 1992** 3ο Γενικό Λύκειο Ηρακλείου  
Βαθμός Απολυτηρίου: **18,8**
- 1992- 1996** Πτυχίο Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης.  
Βαθμός Πτυχίου: **8,34 (Λίαν καλώς)**
- 2004** Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης στις **Επιστήμες Περιβάλλοντος. Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης**, με τίτλο: «Μελέτη της παρουσίας των πολυχλωριωμένων διφαινυλίων και των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στην ατμόσφαιρα και στις επιφάνειες εσωτερικών χώρων»
- 2002-2008** Εκπόνηση Διδακτορικής Διατριβής με χρηματοδότηση του **«ΗΡΑΚΛΕΙΤΟΣ: Υποτροφίες Έρευνας με προτεραιότητα στη βασική έρευνα»**. Τίτλος: **«Πρωτογενή και Δευτερογενή Οργανικά Αερολύματα: Μελέτη της παρουσίας και του σχηματισμού τους σε δασικές και αγροτικές περιοχές της Βόρειας και Κεντρικής Ευρώπης»**

### ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΗ -ΕΠΑΓΓΕΛΜΑΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

---

- 1994** Έμμισθη απασχόληση στα προπτυχιακά εργαστήρια Οργανικής Χημείας του Παν/μίου Κρήτης.
- 1996-1997** Εργασία με σύμβαση έργου στο Τμήμα Χημείας του Παν/μίου Κρήτης (Τομέας Περιβαλλοντικής Χημείας) στο ερευνητικό Ευρωπαϊκό πρόγραμμα με τίτλο **AERO.BI.C.** (Aerosol Formation from Biogenic Carbon). Υπεύθυνος προγράμματος: Ευριπίδης Στεφάνου
- 1997-2001** Υπεύθυνη χημικού εργαστηρίου της εταιρείας ΡΟΥΣΣΟΣ Α.Ε. (εταιρεία εξαγωγής και εμπορίου ελαιολάδου).
- 2001-2003** Εργασία με σύμβαση ανάθεσης έργου στο Τμήμα Χημείας του Παν/μίου Κρήτης στα ερευνητικά Ευρωπαϊκά προγράμματα με τίτλο **O.S.O.A., A.D.I.O.S. και CREATE**.  
Υπεύθυνοι προγραμμάτων: Ευριπίδης Στεφάνου, Νικόλαος Μιχαλόπουλος.
- 2004** Υπεύθυνη για την ανάλυση δειγμάτων clophen από το Υπουργείο Οικονομικών (Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, Πανεπιστημίου Κρήτης)
- 2005-2006** Εργασία με σύμβαση ανάθεσης έργου στο Τμήμα Χημείας του Παν/μίου Κρήτης «Μελέτη της παρουσίας βρωμιωμένων επιβραδυντών ανάφλεξης στην ατμόσφαιρα εσωτερικών και εξωτερικών χώρων». Επιστημονικός Υπεύθυνος Ευριπίδης Στεφάνου

## ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ

---

Επιστημονικά Περιοδικά με κριτές: (82 αναφορές σύμφωνα με το ISI)

- Gogou A. I., **Apostolaki, M.** and Stephanou, E. G. (1998). "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 **799**(1-2): 215-231.
- Stephanou E. G., Mandalakis, M. and **Apostolaki, M.** (2003). "Transport and atmospheric processes PCBs in the subtropical atmosphere of Eastern Mediterranean." Geochimica Cosmochimica Acta **67**(18): A447-A447.
- Boy M., Petaja, T., Dal Maso, M., Rannik, U., Rinne, J., Aalto, P., Laaksonen, A., Vaattovaara, P., Joutsensaari, J., Hoffmann, T., Warnke, J., **Apostolaki, M.**, Stephanou, E. G., Tsapakis, M., Kouvarakis, A., Pio, C., Carvalho, A., Rompp, A., Moortgat, G., Spirig, C., Guenther, A., Greenberg, J., Ciccioli, P. and Kulmala, M. (2004). "Overview of the field measurement campaign in Hyytiälä, August 2001 in the framework of the EU project OSOA." Atmospheric Chemistry and Physics **4**: 657-678.
- Mandalakis M., **Apostolaki, M.**, Stephanou, E. G. and Stavrakakis, S. (2005). "Mass budget and dynamics of polychlorinated biphenyls in the eastern Mediterranean Sea." Global Biogeochemical Cycles **19**(3).
- Tsapakis M., **Apostolaki, M.**, Eisenreich, S. and Stephanou, E. G. (2006). "Atmospheric deposition and marine sedimentation fluxes of polycyclic aromatic hydrocarbons in the eastern Mediterranean basin." Environmental Science & Technology **40**(16): 4922-4927.

## ΔΙΕΘΝΗ ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΜΕ ΚΡΙΤΕΣ

---

- Kavouras, M., **Apostolaki, E. G.** Stephanou, C.A. Pio, C. Alves, and A.C. Duarte, "Determination of fine organic aerosol content in semi-rural and forest areas in Portugal", International Conference on Carbonaceous Aerosols, Vienna, Austria, September 1997
- E. G. Stephanou\*, **Maria Apostolaki** and Manolis Tsapakis, "Gas/particle partitioning of primary and secondary organic aerosol products in a boreal forest", European Geophysical Union-American Geophysical Society Joint Assembly, Nice, France 7-11/4/2003
- E. G. Stephanou\*, M. Mandalakis and **M. Apostolaki**, "Transport and Atmospheric Processes PCBs in the subtropical atmosphere of Eastern Mediterranean", Goldschmidt Conference, Sept. 7-12, 2003, Kurashiki, Japan
- M. Mandalakis, **M. Apostolaki, E. G. Stephanou\***, "Atmospheric processes determining the fate of polychlorinated biphenyls (PCBs) in subtropical areas", Swiss Chemical Society Conference, "Analytical Chemistry of Organic Contaminants in the Environment", Sept. 3-5, 2003, Zurich, Switzerland (**Invited Speaker**)
- **M. Apostolaki**, I. G. Kavouras, S. Koudouri, T. Tziaras and **Euripides G. Stephanou\***, "Occurrence, gas-particle partitioning and particle-size distribution of semi-volatile organic pollutants in the indoor environment". EGU General Assembly, 24-29 April 2005, Vienna, Austria
- **Apostolaki, M.**, Koudouri, M. and **Stephanou E. G.**, "Levels and gas-particle distribution of polychlorinated biphenyls in the urban indoor and outdoor atmosphere". 232nd National Meeting & Exposition of American Chemical Society, 10-14 September, 2006, San Francisco, CA USA.

- M. Mandalakis, M. Apostolaki, and E.G. Stephanou. "Mass budget and dynamics of polychlorinated biphenyls in the eastern Mediterranean Sea", 9th Joint IGAC/CACGP/SOLAS/WMO Symposium: Atmospheric Chemistry at the interfaces, 17-23 September, 2006, Cape Town, South Africa.

## ΕΠΙΠΛΕΟΝ ΓΝΩΣΕΙΣ

---

- Ξένες Γλώσσες** Αγγλικά - First Certificate in English (Cambridge)
- Χρήση Υπολογιστών** Πολύ καλή γνώση XP (Word, Excel, Access, Power Point, Front Page).

## ΥΠΟΤΡΟΦΙΕΣ

---

- 1992** Υποτροφία ΙΚΥ ως 1<sup>η</sup> εισαχθείσα στο Τμήμα Χημείας
- 1992-1996** Υποτροφία πρώτης επίδοσης από το ΙΚΥ, κατά τα έτη φοίτησης, 1<sup>ο</sup>, 2<sup>ο</sup>, 3<sup>ο</sup> και 4<sup>ο</sup>.
- 1996** Υποτροφία Εμμ. Δρεττάκη για τη σειρά αποφοίτησης από το Τμήμα Χημείας του Παν/μίου Κρήτης
- 2002** Υποτροφία επίδοσης στο Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών Επιστήμες και Μηχανική Περιβάλλοντος
- \*Η Υποτροφία Δρεττάκη απονέμεται στους Φοιτητές/Φοιτήτριες που τελειώνουν τις σπουδές τους στον ελάχιστο προβλεπόμενο χρόνο με τις καλύτερες επιδόσεις

## ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ

---

- 1997** Θέμα Σεμιναρίου: ATMOSPHERIC AEROSOLS: Sources; Physical and Chemical Characterization; Environmental Climatic and Toxicological Effects  
(Total duration of 40 Hours Lectures and Practical Work)
- Μάρτιος 2002** Σεμινάριο κατάρτισης στην Πληροφορική διάρκειας 400 ωρών



## **Πρόλογος – Ευχαριστίες**

Ξεκινώντας αυτό το ταξίδι πίστευα πως θα ήταν μία πορεία προς την κατάκτηση ενός ακόμα τίτλου που θα πλούτιζε το βιογραφικό μου. Φθάνοντας στο τέλος, νιώθω εγώ πιο πλούσια από τις εμπειρίες, επιστημονικές και μη, που απεκόμισα στο διάβα μου. Το να γάχνεις το άγνωστο και το πρωτόγνωρο είναι κάτι που σε συναρπάζει ως ιδέα, αηλιά ακόμη περισσότερο ως πράξη. Χρόνια γόνιμα αηλιά και δύσκολα, όπου οι χαρές και οι απογοητεύσεις εναλλάσσονταν πολλές φορές πιο γρήγορα από ότι μπορούσα να παρακολουθήσω.

Με την ολοκλήρωση της συγγραφής της παρούσας διατριβής, τώρα όπου όλα μοιάζουν πλέον πιο εύκολα και ηλιόθερο επίπονα, αξίζει πιστεύω να κοιτάξω πίσω..... και να ευχαριστήσω.....

Το πρώτο και μεγαλύτερο ευχαριστώ οφείλω στον καθηγητή μου, **κ.Ευριπίδη Στεφάνου**, ο οποίος με το ευρύ επιστημονικό του υπόβαθρο και τις πολύτιμες συμβουλές του με βοήθησε καθ' όλη τη διάρκεια της προσπάθειάς μου. Επίσης, είναι άνθρωπος από τον οποίο συνέχεια κανείς μαθαίνει και τον ευχαριστώ, γιατί υπήρξε πραγματικός δάσκαλος για μένα. Η μαθητεία μου αηλήλωσε διπλά του, η οποία χρονολογείται από το 1996, καθώς και η συμμετοχή μου σε πλήθος ερευνητικών δραστηριοτήτων στις οποίες είχε την επιστημονική ευθύνη, είχαν καταλυτική επίδραση στους θεωρητικούς και ερευνητικούς μου προβληματισμούς και συνδιαμόρφωσαν το παρόν εγχείρημα. Τέλος, πέρα και πάνω από το επιστημονικό κομμάτι, του οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ για το ειλικρινές ενδιαφέρον του και για την ηθική συμπαράστασή του σε περιόδους δύσκολες για μένα, όπου τα ψυχικά αποδέματα που διέδετα, πίστευα ότι είχαν στερέψει.

Επίσης ευχαριστώ θερμά τα υπόλοιπα μέλη της Επιμεθούς Εξεταστικής Επιτροπής: **κ. Μιχαλόπουλο Νίκο** (Καθηγητή Παν/μίου Κρήτης), **κα. Κανακίδου Μαρία** (Αναπληρώτρια Καθηγήτρια Παν/μίου Κρήτης), **κ. Κατερινόπουλο Χάρη** (Καθηγητή Παν/μίου Κρήτης), **κ. Παπαγιαννακόπουλο Πάνο** (Καθηγητή Παν/μίου Κρήτης), **κ. Πανδί Σπύρο** (Καθηγητή Παν/μίου Πατρών) και **κ. Περγαντή Σπύρο** (Επίκουρο Καθηγητή Παν/μίου Κρήτης) για τις εύστοχες συμβουλές και παρατηρήσεις τους που συνέβαλαν σημαντικά στο τελικό αποτέλεσμα. Ιδιαίτερως θα ήθελα να ευχαριστήσω τον καθηγητή **κ.Κατερινόπουλο Χάρη** για τις σημαντικές υποδείξεις του στο κομμάτι της οργανικής χημείας.

Επιπλέον κατά τη διάρκεια αυτής της εργασίας υπήρχαν άνθρωποι, συνάδελφοι και πραγματικοί φίλοι, στους οποίους χρωστάω ένα μεγάλο ευχαριστώ, καθώς με βοήθησαν να προσπεράσω τις δυσκολίες και απογοητεύσεις που αντιμετώπισα και αισodάνομαι τυχερή γιατί όλα αυτά τα χρόνια είχα διπλά μου σταθερές αξίες του εργαστήριου...Ειδικότερα.....

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον **Δρ. Αντώνη Κουβαράκη**, ο οποίος με τις συμβουλές, τις γνώσεις και τις ιδέες του καθ' όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας, αηλή και τον υποδειγματικό του χαρακτήρα ως επιστήμονας, βοήθησε στη διεκδίκηση του παρόντος έργου.

Ανεκτίμητη ήταν η συμβοή του **Δρ. Μανώλη Μανδαλάκη**, τον οποίο ευχαριστώ ιδιαίτερα για την κριτική δέωση των αποτελεσμάτων μου, για τις συμβουλές του και τις εποικοδομητικές συζητήσεις μας οι οποίες αποτέλεσαν πηγή γνώσης και προβληματισμού και για την απρόσκοπτη διάθεση του πολύτιμου χρόνου του, όποτε χρειάστηκα τη βοήθειά του. Η επιμονή του στην τελειότητα, θα αποτελέσει πάντα για μένα το γνώμονα πλεύσης.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τον **Δρ. Μανώλη Τσαπάκη**, ο οποίος συνέβαλε σημαντικά στο τελικό αποτέλεσμα με την στήριξη, την ενδάρρυση, τις πολύτιμες γνώσεις του και την πάντα πρόθυμη βοήθειά του.

Επιπλέον, ευχαριστώ θερμά όλα τα μέλη του εργαστηρίου για τη βοήθειά τους, καθώς και για την όμορφη και ζεστή ατμόσφαιρα που επικρατούσε. Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον μεταπτυχιακό

φρονιτή **Θανάση Μπέση**, για τη βοήθειά του στην πραγματοποίηση των δειγματολημιών στην περιοχή των ΤΕΙ Ηρακλείου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον **Δρ. Γιώργο Κουβαράκη** για τη σημαντική βοήθειά του στην χρήση του μοντέλου για την εύρεση της αντίστροφης πορείας των αερίων μαζών.

Ιδιαίτερα πολύτιμη ήταν η τεχνική υποστήριξη του ηλεκτρονικού κ. **Γιώργου Παπαδάκη** από το τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, τον οποίο θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω για την κατανόηση του και τη βοήθεια που μου παρείχε σε μια πληθώρα τεχνικών προβλημάτων που συνάντησα κατά τη διάρκεια αυτής της έρευνας.

Αρνήνω το τελευταίο, αλλά ίσως το πιο βαθύ από γυχίς ευχαριστώ στην οικογένειά μου και ιδιαίτερα στους **γονείς μου Κώστα και Πόπη** που ευδύνονται για ό,τι είμαι σήμερα και είναι πάντα δίπλα μου στα εύκολα, αλλά κυρίως στα δύσκολα και **στο σύζυγό μου Νίκο**, για την αμέριστη συμπαράσταση, την κατανόηση, την ανοχή και υπομονή που έδειξε όλα αυτά τα χρόνια της προσπάθειάς μου. Χωρίς τη στήριξη τους είμαι απόλυτα σίγουρη ότι η μελέτη αυτή δεν θα είχε ποτέ ολοκληρωθεί. Τέλος ένα μεγάλο ευχαριστώ **στην κορούλα μου**, για την υπομονή που έδειξε τον χρόνο που δεν ήμουν κοντά της.

Τελειώνοντας κάπου εδώ, διαπιστώνω τελικά ότι οι προκλήσεις υπάρχουν για να τις κατακτούμε και ότι αυτό που μας φοβίζει μας κάνει πιο δυνατούς.

*Στους γονείς μου, Κώστα και Πόπη,  
Στο σύζυγό μου, Νίκο  
Στον αδελφό μου, Ηρακλή  
Στη γλυκιά κορούλα μου, Κάρηλια  
Στα μικρά ανιάκια μου, Κωστή και Βαγγέλη...*

*.....Για τις ώρες που τους στεριόδικα*

Η παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Ιεργασιών, του τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης και υποστηρίχθηκε χρηματικά από το πρόγραμμα, Ηράκλειτος 2005–2007 (ΥΠΕΠΘ).



## Περίληψη

Μέσω πολύπλοκων αντιδράσεων με τα οξειδωτικά στοιχεία της ατμόσφαιρας, τα μονοτερπένια μετατρέπονται σε πολικές ενώσεις που περιέχουν καρβονυλικές, καρβοξυλικές και υδροξυλικές ομάδες. Η μελέτη της παρουσίας αυτών των ενώσεων στην ατμόσφαιρα είναι σημαντική, αφού λόγω της χαμηλής τάσης ατμών τους παίζουν καθοριστικό ρόλο στο σχηματισμό δευτερογενών αερολυμάτων. Παρά το γεγονός ότι η παραγωγή των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων από τα τερπένια έχει μελετηθεί εκτενώς σε θαλάμους προσομοίωσης, η παρουσία των δευτερογενών οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα δεν έχει μελετηθεί επαρκώς.

Η ανάλυση των ενώσεων που παράγονται από την οξείδωση των μονοτερπενίων παρουσιάζει σημαντικές δυσκολίες, αφενός διότι περιλαμβάνουν συνήθως παραπάνω από μία χαρακτηριστικές ομάδες, καλύπτοντας ένα μεγάλο εύρος πολικότητας και αφετέρου διότι για τις περισσότερες ενώσεις δεν υπάρχουν διαθέσιμες αντίστοιχες πρότυπες. Στην παρούσα μελέτη αναπτύχθηκε μια απλή και ευαίσθητη αναλυτική μέθοδος για τον προσδιορισμό των κυριότερων καρβονυλικών και καρβοξυλικών προϊόντων της οξείδωσης των τερπενίων στην αέρια και σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας. Τα στάδια της μεθόδου ήταν: (1) βαθμιδωτή εκχύλιση των ενώσεων σε σύστημα αυτόματης ταχείας εκχύλισης, ακολουθούμενη από συμπύκνωση του εκχυλίσματος, (2) καθαρισμός με χρωματογραφία οξειδίου του πυριτίου, (3) παραγοντοποίηση των καρβοξυλικών προϊόντων και (4) ανάλυση σε σύστημα αέριας χρωματογραφίας-φασματογραφίας μάζας. Οι ανακτήσεις των πρότυπων ενώσεων από φίλτρα και αφρούς πολυουρεθάνης προσδιορίστηκαν στα στάδια εκχύλισης και συμπύκνωσης για διάφορα μίγματα διαλυτών και διάφορες συνθήκες συμπύκνωσης και κυμάνθηκαν από 52-90%.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε βελτιστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων σε δύο συστήματα αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτές φασματογράφο μάζας τετραπολικού φίλτρου και παγίδας ιόντων. Τα όρια ανίχνευσης που επιτεύχθηκαν ήταν <12 pg για το τετραπολικό φίλτρο μαζών και <78 pg για την παγίδα ιόντων. Ο ανιχνευτής που τελικά επιλέχθηκε ήταν το τετραπολικό φίλτρο μαζών. Η παραπάνω μέθοδος εφαρμόστηκε σε περιβαλλοντικά δείγματα από μία ημιαστική τοποθεσία στην ευρύτερη περιοχή της πόλης του Ηρακλείου.

Επιπρόσθετα, αναπτύχθηκε μέθοδος αέριας χρωματογραφίας με φασματογραφία μάζας αμμωνιακού χημικού ιονισμού, για την ταυτοποίηση των τερπενοειδών ενώσεων. Η παραπάνω μέθοδος εφαρμόστηκε σε δείγματα από θαλάμους προσομοίωσης παράλληλα με την τεχνική ηλεκτρονικού ιονισμού. Εκτός από τις ενώσεις που έχουν αναφερθεί σε προηγούμενες μελέτες, προσδιορίστηκε μία σημαντική σε αφθονία ένωση, με μοριακό βάρος 172, στην οποία αποδόθηκε η δομή 3-(2-υδροξυαιθύλιο)-2,2-διμεθυλοκυκλοβουτανοκαρβοξυλικό οξύ. Η ένωση αυτή ανιχνεύθηκε επίσης σε περιβαλλοντικά δείγματα σε αγροτική περιοχή της Ανατολικής Γερμανίας (Melpitz).

Για την κατανόηση των ατμοσφαιρικών διεργασιών σχηματισμού σωματιδίων σε δασικά συστήματα, μελετήθηκε η παρουσία των οργανικών ενώσεων που εκπέμπονται απευθείας από τον κηρό της ευφυμενίδας των φύλλων και εκείνων που παράγονται από την φωτοξείδωση των μονοτερπενίων, σε μία δασική περιοχή της Νότιας Φιλανδίας (Hyttiälä) και σε μία αγροτική περιοχή της Ανατολικής Γερμανίας (Melpitz). Και στις δύο περιοχές ανιχνεύθηκαν και προσδιορίστηκαν κ-

αλκανόλες, κ-αλκανοϊκά, κ-αλκενοϊκά και α,ω-δικαρβοξυλικά οξέα, ταυτόχρονα με μια σειρά τερπενοειδών ενώσεων και στις δύο φάσεις της ατμόσφαιρας. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι τα καρβονυλικά και καρβοξυλικά προϊόντα από την οξείδωση των μονοτερπενίων και οι πρωτογενείς ημι-πτητικές οργανικές ενώσεις αποτελούν σημαντικά συστατικά των οργανικών αερολυμάτων και στις δύο περιοχές.

Η πιο άφθονη τερπενοειδής ένωση ήταν η πινοναλδεύδη (έως  $39 \text{ ng m}^{-3}$  στη σωματιδιακή και  $29 \text{ ng m}^{-3}$  στην αέρια φάση) και στις δύο τοποθεσίες, ενώ τα οξέα προσδιορίστηκαν σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, κυρίως μεταξύ  $0,6$  και  $10 \text{ ng m}^{-3}$ . Το πινονικό οξύ ήταν συνήθως σε υψηλότερη συγκέντρωση από το πινικό, το οποίο πολλές φορές ήταν μη ανιχνεύσιμο. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις των τερπενοειδών οξέων και κυρίως των δικαρβοξυλικών, αποδόθηκαν στα χαμηλά επίπεδα όζοντος (κυρίως στη δασική περιοχή) και στις χαμηλές εκπομπές μονοτερπενίων κατά τη συγκεκριμένη περίοδο.

Η πινοναλδεύδη, η λιμοναλδεύδη και η νοπινόνη παρουσίασαν υψηλότερες συγκεντρώσεις στην αέρια φάση, ενώ τα οξέα πινονικό, νορπινονικό και πινικό προσδιορίστηκαν κυρίως στη σωματιδιακή. Κατά τις ημέρες που παρατηρήθηκαν επεισόδια σχηματισμού νέων σωματιδίων στη δασική περιοχή, προσδιορίστηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των καρβονυλικών και καρβοξυλικών ενώσεων που προέρχονται από την οξείδωση των μονοτερπενίων. Μεταξύ των ενώσεων αυτών η πινοναλδεύδη παρουσίασε τα υψηλότερα επίπεδα, κυρίως στη διάρκεια της νύχτας, υποδεικνύοντας τη συμμετοχή της σε διαδικασίες συσσωμάτωσης στα προϋπάρχοντα σωματίδια, λόγω των χαμηλότερων θερμοκρασιών. Αντίθετα, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των τερπενοειδών οξέων προσδιορίστηκαν πριν την έναρξη ενός λιγότερα έντονου επεισοδίου σχηματισμού νέων σωματιδίων.

Παρά το γεγονός ότι δεν παρατηρήθηκε σαφής συσχέτιση μεταξύ του σχηματισμού νέων σωματιδίων με τα επίπεδα των τερπενοειδών οξέων, η επίδραση των τερπενοειδών ενώσεων στην ανάπτυξη και στη σύσταση των υπόμικρων σωματιδίων μπορεί να είναι σημαντική, εξαιτίας της αέριας-σωματιδιακής μετατροπής των παραπάνω ενώσεων.

## **Abstract**

Through complex reactions with OH radicals, NO<sub>3</sub> radicals and ozone, monoterpenes turn into species that contain carbonyl, carboxyl, and hydroxyl functional groups. These oxidation products have substantially lower vapour pressure than their parent species, and thus they play an important role in the formation of secondary organic aerosols (SOA). A deeper insight concerning the oxidation products of monoterpenes is crucial for better understanding of SOA formation. Although many studies have been conducted in simulation chambers to research the secondary organic compounds generation by oxidation of terpenes, field measurements of oxidation products in the atmospheric particle phase are still sparse.

Compound speciation in SOA is a demanding task because of the wide range of polarities and the unavailability of authentic standards for most of the chemical species. In the present study a simple and highly sensitive analytical technique was developed to determine the most important polar and acidic products arising from terpene oxidation in the atmosphere. This method incorporates (1) gradient solvent extraction with an Accelerated Solvent Extraction system, followed by rotatory evaporation; (2) a clean-up procedure for carbonyl compounds using silica-gel chromatography, (3) derivatization of acidic products and (4) analysis by gas chromatography coupled to mass-spectrometry. Recovery rates of the target compounds were evaluated from spiked filters and polyurethane foam (sampling media) in the extraction/evaporation steps and were quantified at different solvent mixtures and blowdown conditions.

The recoveries for the selected terpene compounds were 52-90% for the combined steps of extraction, evaporation, silica gel clean-up and derivatization. Furthermore two GC-MS systems were optimized in order to achieve low instrumental detection limits; i.e a quadrupole filter mass selective detector (MSD) and a quadrupole ion trap (ITMS). The instrumental detection limits for the selected compounds were <12 pg for MSD and <78 pg for ITMS. The MSD was finally selected as detector and the overall analytical method was applied to ambient aerosols for the quantitative analysis of monoterpene oxidation products in a semi-urban site in Heraklion, Greece.

Furthermore, a method coupling gas chromatography with positive chemical ionization mass spectrometry (using ammonia as reagent gas) was developed for a better structural identification of monoterpene photo-oxidation carbonyl- and carboxylic-type products. This method was used in conjunction with MSD-based electron impact method for the identification of various monoterpene photo-oxidation products in samples collected from chamber experiments. In addition to the well known products reported in previous studies, a highly abundant component having a molecular weight of 172 was observed. The structure of this compound was tentatively elucidated using mass spectrometry data and was consistent with 3-(2-hydroxyethyl)-2,2-dimethylcyclobutanecarboxylic acid. It is particularly interesting that the specific compound was consistently detected in field samples collected from a rural area in estearn, Germany (Melpitz).

In order to study the importance of forested areas in SOA production and to understand the local atmospheric chemistry, gas and particle-phase concentrations of primary and secondary

organic compounds were measured in a Boreal forest in Finland (Hyytiälä) and a rural site in eastern Germany (Melpitz). A series of carbonyl and carboxylic compounds formed through the photo oxidation of monoterpenes and high molecular weight n-alkan-1-ols, n-alkanoic, n-alkenoic and  $\alpha,\omega$ -dicarboxylic acids directly emitted from conifer leaf epicuticular wax were detected and quantified conjointly in both gas and particles.

Our results suggested that carbonyl and carboxylic products arising from the photo-oxidation of monoterpenes and the primarily emitted semi-volatile organic compounds were important constituents of organic aerosol in both sites. Pinonaldehyde was the most abundant compound among terpene oxidation products (up to 39 ng m<sup>-3</sup> in particulate phase and 29 ng m<sup>-3</sup> in gas phase), while carboxylic products were detected at lower concentrations, mostly between 0.6 and 10 ng m<sup>-3</sup>. Pinonic acid was always more abundant than pinic acid. In most samples, the concentrations of the latter were below the detection limit. The low levels of the dicarboxylic acids, (i.e. pinic acid) could be attributed to the low ozone levels experienced in the investigated forest area and the low emissions of monoterpenes.

Pinonaldehyde, limonaldehyde and nopinone have shown higher gas than particle phase concentrations. On the contrary, the low-volatility products, such as pinonic, norpinonic and pinic acids, were mostly detected in the particle phase. It is interesting to note that particle formation events in forest area, were accompanied by higher concentrations of monoterpene photo-oxidation carbonyl- and carboxylic-type products. Among them, pinonaldehyde exhibited its highest concentration especially during night time. It is possible that temperature decrease during the night favoured the absorption of the more volatile compounds (e.g. pinonaldehyde, nopinone) on the surface of newly formed organic particles and caused their growth in size. In contrary, the highest concentrations of monoterpene photo-oxidation derived carboxylic compounds were measured before the onset of a less intensive new particle formation event.

Despite the fact that a clear link between the levels of acids (i.e. pinic, pinonic, norpinonic acid) and the formation of new particles was not observed, it is possible that the products arising from the photo-oxidation of monoterpenes had a large impact on the growth and the composition of sub micrometer particles, due to their gas-to particle conversion.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΜΕΡΟΣ Ι: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΠΑΦΟΥΣΙΑΣΗ</b> .....	
<b>1 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ</b> .....	<b>1</b>
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	1
1.2 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ .....	3
1.2.1 Χημική σύσταση και πηγές προέλευσης των σωματιδίων.....	5
1.3 ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΚΑΙ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ.....	6
<b>2 ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ</b> .....	<b>11</b>
2.1 ΘΕΩΡΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΩΝ.....	11
2.1.1 Θεωρία αέριας-σωματιδιακής κατανομής.....	12
2.2 ΒΙΟΓΕΝΕΙΣ ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ .....	15
2.2.1 Ατμοσφαιρική Χημεία των μονοτερπενίων.....	17
2.2.2 Προϊόντα φωτο-οξειδωσης των μονοτερπενίων.....	22
2.2.3 Επίδραση των μονοτερπενίων στη χημεία αέριας φάσης της ατμόσφαιρας.....	26
2.2.4 Σχηματισμός νέων σωματιδίων.....	27
2.2.5 Ετερογενής Οργανική Χημεία.....	29
<b>3 ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ</b> .....	<b>31</b>
3.1 ΓΕΝΙΚΑ.....	31
3.1.1 Μοριακοί Δείκτες.....	31
3.2 ΒΙΟΓΕΝΗ ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ .....	32
3.2.1 Καρβοξυλικά Οξέα.....	33
3.2.2 κ-Αλκανόλες.....	36
<b>4 ΧΗΜΙΚΟΣ ΙΟΝΙΣΜΟΣ</b> .....	<b>37</b>
4.1 ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΧΗΜΙΚΟ ΙΟΝΙΣΜΟ .....	37
4.2 ΧΗΜΙΚΟΣ ΙΟΝΙΣΜΟΣ ΜΕ ΑΜΜΩΝΙΑ.....	39
<b>5 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ</b> .....	<b>45</b>
<b>ΜΕΡΟΣ ΙΙ: ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ &amp; ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ</b> .....	
<b>6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b> .....	<b>49</b>
6.1 ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ .....	49
6.1.1 Περιγραφή της τοποθεσίας της Hyvitiälä.....	49
6.1.2 Περιγραφή της τοποθεσίας του Melpitz.....	49
6.1.3 Συλλογή Δειγμάτων.....	50
6.1.4 Τεχνική Δειγματοληψίας.....	51
6.2 ΑΝΑΛΥΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	53
6.2.1 Υλικά.....	53
6.2.2 Επεξεργασία Δειγμάτων.....	53
6.3 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ .....	54
6.3.1 Αέρια χρωματογραφία-φασματογραφία μάζας τετραπολικού φίλτρου.....	54
6.3.2 Αέρια χρωματογραφία-Φασματογραφία Μάζας Παγίδας Ιόντων.....	55
6.4 ΠΟΣΟΤΙΚΟΣ ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ .....	57
<b>ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....	
<b>7 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ</b> .....	<b>59</b>
7.1 ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ.....	59
7.1.1 Αντιδραστήρια.....	60
7.1.2 Καθορισμός της αναλογίας των cis και trans ισομερών των πρότυπων ενώσεων.....	61
7.2 ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΑΕΡΙΑΣ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑΣ .....	62
7.2.1 Παραγοντοποίηση Ενώσεων.....	62

7.3	ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΣΕ ΤΕΤΡΑΠΟΛΙΚΟ ΦΙΛΤΡΟ ΜΑΖΩΝ .....	66
7.3.1	Πλήρης σάρωση σε διάφορες τιμές ενέργειας ηλεκτρονίων.....	66
7.3.2	Μέθοδος Παρακολούθησης Επιλεγμένων Ιόντων (Selected Ion Monitoring, SIM).....	66
7.3.3	Προσδιορισμός του ορίου ανίχνευσης με τη χρήση του τετραπολικού φίλτρου μαζών.....	67
7.4	ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΕΘΟΔΟΥ ΣΕ ΦΑΣΜΑΤΟΓΡΑΦΟ ΜΑΖΑΣ ΠΑΓΙΔΑΣ ΙΟΝΤΩΝ.....	68
7.4.1	Προσδιορισμός Πρόδρομων και Θυγατρικών Ιόντων.....	69
7.4.2	Βελτιστοποίηση Λειτουργικών Παραμέτρων του GC-ITMS/MS.....	70
7.4.3	Προσδιορισμός των ορίων ανίχνευσης κατά τη χρήση του ITMS/MS.....	78
7.5	ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΝΕΑΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΤΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ .....	80
7.5.1	Στάδιο απομάκρυνσης του διαλύτη.....	81
7.5.2	Βελτιστοποίηση στο στάδιο της απομάκρυνσης του διαλύτη.....	85
7.6	ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΒΑΘΜΙΔΩΤΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ ΕΚΧΥΛΙΣΗΣ .....	88
7.6.1	Αυτόματο Σύστημα Ταχείας Εκχύλισης.....	88
7.6.2	Ανάπτυξη μεθόδου εκχύλισης.....	89
7.6.3	Εφαρμογή βαθμιδωτής εκχύλισης σε περιβαλλοντικά δείγματα σωματιδιακής φάσης.....	92
7.6.4	Εκχύλιση αερίων ενώσεων από αφρό πολυουρεθάνης.....	92
7.6.5	Καθαρισμός του εκχυλίσματος των καρβονυλικών και υδρόξυ- ενώσεων με silica gel.....	94
7.6.6	Συνολικές ανακτήσεις και όρια ανίχνευσης μεθόδου.....	95
7.6.7	Ανάλυση τυφλών δειγμάτων.....	96
7.6.8	Ποσοτικός Προσδιορισμός.....	96
7.6.9	Πλεονεκτήματα Αναλυτικής Διαδικασίας.....	98
7.6.10	Εφαρμογή της προτεινόμενης μεθόδου σε περιβαλλοντικά δείγματα.....	99
7.6.11	Δείγματα από θαλάμους προσομοίωσης.....	100
7.7	ΧΗΜΙΚΟΣ ΙΟΝΙΣΜΟΣ.....	102
7.7.1	Συνθήκες χημικού ιονισμού.....	102
7.7.2	Χημικός ιονισμός των πρότυπων ενώσεων.....	103
7.8	ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΔΟΜΗΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΑΠΟ ΘΑΛΑΜΟΥΣ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ 112	
<b>8</b>	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΗΥΥΤΙÄLÄ.....</b>	<b>121</b>
8.1	ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΟΥ ΔΑΣΟΥΣ ΤΗΣ ΗΥΥΤΙÄLÄ.....	121
8.2	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΠΡΩΤΟΓΕΝΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ .....	122
8.2.1	κ-αλκανοϊκά και κ-αλκενοϊκά οξέα.....	122
8.2.2	κ-αλκανόλες.....	126
8.3	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ .....	129
8.3.1	Τερπενοειδείς ενώσεις.....	129
8.3.2	Αλειφατικά Δικαρβοξυλικά Οξέα.....	133
8.3.3	Συνολική συνεισφορά των πρωτογενών και δευτερογενών ενώσεων.....	134
8.4	ΑΕΡΙΑ-ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ.....	134
8.4.1	Πρωτογενείς Οργανικές Ενώσεις.....	134
8.4.2	Δευτερογενείς Οργανικές Ενώσεις.....	137
8.5	ΕΒΔΟΜΑΔΙΑΙΑ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ .....	141
8.5.1	Πρωτογενείς οργανικές ενώσεις.....	142
8.5.2	Δευτερογενείς οργανικές ενώσεις.....	146
8.6	ΗΜΕΡΗΣΙΑ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ.....	151
8.6.1	Πρωτογενείς Οργανικές Ενώσεις.....	151
8.6.2	Δευτερογενείς Οργανικές Ενώσεις.....	155
8.7	ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΜΕ ΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΝΕΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....	160
<b>9</b>	<b>ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ MELPITZ.....</b>	<b>165</b>
9.1	ΓΕΝΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ .....	165
9.2	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΠΡΩΤΟΓΕΝΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ .....	167
9.2.1	κ-αλκανοϊκά και κ-αλκενοϊκά οξέα.....	167
9.2.2	κ-αλκανόλες.....	169
9.3	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ .....	171
9.3.1	Τερπενοειδείς ενώσεις.....	171

9.3.2	Αλειφατικά δικαρθοξυλικά οξέα.....	174
9.4	ΑΕΡΙΑ-ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗ ΚΑΤΑΝΟΜΗ.....	175
9.4.1	Πρωτογενείς Οργανικές Ενώσεις.....	175
9.4.2	Δευτερογενείς Οργανικές Ενώσεις.....	177
9.5	ΕΒΔΟΜΑΔΙΑΙΑ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ.....	179
9.5.1	Πρωτογενείς Οργανικές Ενώσεις.....	179
9.5.2	Δευτερογενείς Οργανικές Ενώσεις.....	182
9.6	ΗΜΕΡΗΣΙΑ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ.....	184
9.6.1	Πρωτογενείς οργανικές ενώσεις.....	185
9.6.2	Δευτερογενείς Οργανικές Ενώσεις.....	188
9.7	ΣΥΣΧΕΤΙΣΗ ΤΩΝ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΕΩΝ ΜΕ ΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΝΕΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ.....	192
<b>10</b>	<b>ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ .....</b>	<b>197</b>
10.1	ΠΡΩΤΟΓΕΝΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	197
10.1.1	Σύγκριση με άλλες μελέτες.....	198
10.2	ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΕΙΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ.....	202
10.2.1	Σύγκριση με άλλες μελέτες.....	203
10.2.2	Συγκεντρώσεις σε Hygtiälä και Melpitz από άλλη ομάδα .....	210
<b>11</b>	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ .....</b>	<b>213</b>
<b>ΜΕΦΟΣ IV: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>		
<b>12</b>	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....</b>	<b>217</b>
<b>ΜΕΦΟΣ V: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ .....</b>		
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....</b>		<b>227</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙ.....</b>		<b>229</b>
<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ ΙΙΙ .....</b>		<b>232</b>





## ΜΕΡΟΣ Ι: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ

---

## 1 ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ

---

### 1.1 Εισαγωγή

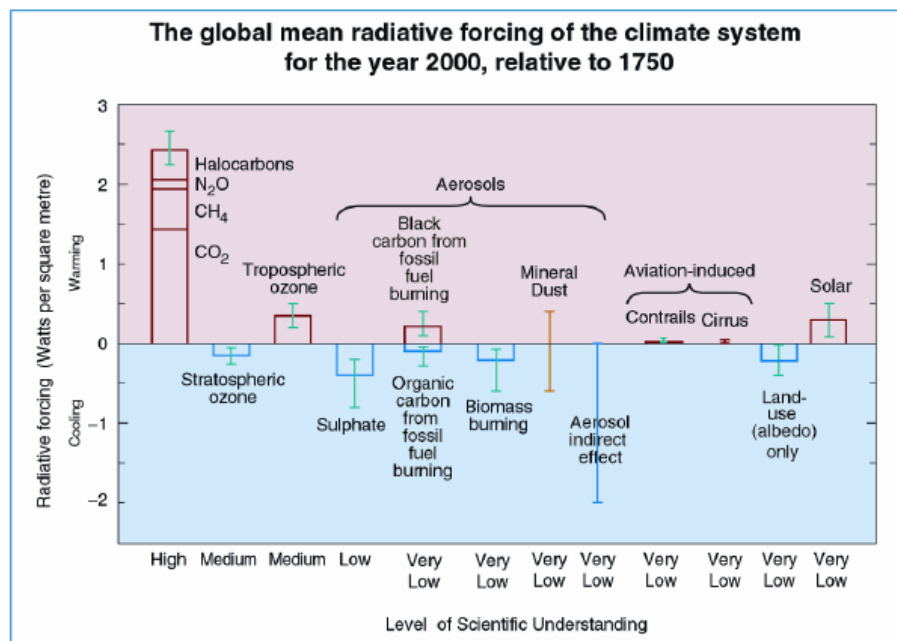
Η ατμόσφαιρα της Γης είναι ένας από τους σημαντικότερους περιβαλλοντικούς παράγοντες που επηρεάζουν την ανθρώπινη δραστηριότητα και τη βιόσφαιρα γενικότερα. Οι φυσικές και χημικές της ιδιότητες, όπως η θερμοκρασία, η σύσταση και η διαπερατότητα στην ακτινοβολία, επιδρούν στη ζωή με πολλούς και ποικίλους τρόπους.

Εκτός από το πλήθος των αέριων ενώσεων που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα, κάθε κυβικό μέτρο αέρα περιέχει χιλιάδες αιωρούμενα σωματίδια, από τα οποία τα περισσότερα έχουν διάμετρο  $<1 \mu\text{m}$ . Συνεπώς η ατμόσφαιρα αποτελεί μίγμα ενός μεγάλου αριθμού αέριων ενώσεων και μικρών υγρών ή στερεών σωματιδίων. Η σωματιδιακή ύλη στην ατμόσφαιρα αναφέρεται κοινά ως «**αερόλυμα**», παρόλο που ο όρος αυτός αντιστοιχεί πιο ορθά στο μίγμα των σωματιδίων και σταγονιδίων που διασπείρονται μέσα στο αέριο. Τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν σημαντική επίδραση στις φυσικοχημικές ιδιότητες της ατμόσφαιρας, επηρεάζοντας την τροποσφαιρική χημεία, το κλίμα και την ανθρώπινη υγεία.

Πιθανότατα η πιο σημαντική και περισσότερο μελετημένη επίδραση των σωματιδίων είναι ο ρόλος τους στο κλίμα και στην επικείμενη μεταβολή του (IPCC, 2001). Σύμφωνα με υπολογισμούς μοντέλων, μέσα στα επόμενα εκατό χρόνια προβλέπεται μία αύξηση της θερμοκρασίας της Γης, η οποία κυμαίνεται από 1,4 έως 5,8 °C (IPCC, 2001). Το εύρος της αναμενόμενης αύξησης είναι μεγάλο και η αβεβαιότητα σε αυτές τις εκτιμήσεις μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός ότι ένα σημαντικό ποσοστό των διαδικασιών που ελέγχουν τη θερμοκρασία, δεν μπορούν να ποσοτικοποιηθούν επαρκώς. Μία από τις μεγαλύτερες αβεβαιότητες που συνδέεται με τις προβλέψεις των μελλοντικών κλιματικών αλλαγών είναι η επίδραση που προκαλείται στο κλίμα από τα σωματίδια.

Τα σωματίδια μπορούν να επιδράσουν άμεσα στο κλίμα μέσω της σκέδασης και της απορρόφησης της ηλιακής ακτινοβολίας (**άμεση επίδραση**, *direct effect*) και έμμεσα (**έμμεση επίδραση**, *indirect effect*) δρώντας ως πυρήνες συμπύκνωσης συννέφων, ΠΣΣ (*cloud condensation nuclei*, CCN). Στους πυρήνες αυτούς μπορεί να συμπυκνωθεί νερό, σχηματίζοντας σταγόνες συννέφων. Τα σύννεφα με τη σειρά τους καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό το ενεργειακό ισοζύγιο της ατμόσφαιρας, απορροφώντας, εκπέμποντας και αντανακλώντας ηλιακή και θερμική ακτινοβολία. Οι ιδιότητες αυτές εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις αλλαγές, τόσο στον αριθμό, όσο και στο μέγεθος των σταγονιδίων των συννέφων, τα οποία με τη σειρά τους καθορίζονται εν μέρει από το μέγεθος και τη σύσταση των ΠΣΣ.

Το συνολικό αποτέλεσμα της άμεσης επίδρασης, πιστεύεται ότι είναι αρνητικό για το ενεργειακό ισοζύγιο της Γης, ενώ το αποτέλεσμα της έμμεσης επίδρασης αντιπροσωπεύει μέχρι σήμερα τη μεγαλύτερη αβεβαιότητα στην εκτίμηση της ανθρωπογενούς επίδρασης στο κλίμα (IPCC, 2001) και προκύπτει από την αλληλεπίδραση μεταξύ σωματιδίων και σύννεφων. Πιστεύεται ότι το αρνητικό αποτέλεσμα στο ενεργειακό ισοζύγιο της γης που συνδέεται με την άμεση και την έμμεση επίδραση των σωματιδίων, είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το προβλεπόμενο θετικό αποτέλεσμα που προέρχεται από τα αέρια του θερμοκηπίου (σχήμα 1-1).



Σχήμα 1–1 Μεταβολή του ενεργειακού ισοζυγίου της ατμόσφαιρας από το 1750 μέχρι σήμερα, λόγω των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Οι μπάρες δείχνουν την αβεβαιότητα ανά κατηγορία, ενώ φαίνεται επίσης και ο βαθμός κατανόησης των διεργασιών (IPCC, 2001)

Η σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας παίζει σημαντικό ρόλο και στην τροποσφαιρική χημεία, αφενός γιατί μπορεί να απορροφήσει ή να προσροφήσει οργανικές ενώσεις και αφετέρου μπορεί να δράσει ως υπόστρωμα για ετερογενείς αντιδράσεις που οδηγούν στην απομάκρυνση δραστικών ενώσεων από την αέρια φάση (Dentener and Crutzen, 1993).

Τα σωματίδια και κυρίως αυτά με μεγέθη συγκρίσιμα με τα μήκη κύματος του ορατού φωτός (0,4-0,7 μm), έχουν τη μέγιστη σκέδαση και απορρόφηση σε αυτό το εύρος του φάσματος, με αποτέλεσμα να ελέγχουν τη μεταφορά του ορατού φωτός μέσα στην ατμόσφαιρα και να προκαλούν μείωση της ορατότητας, προσδίδοντας στην ατμόσφαιρα μία «ομιχλώδη» (*hazy*) εμφάνιση.

Τέλος, τα αιωρούμενα σωματίδια με διάμετρο  $<2,5 \mu\text{m}$ , ( $PM_{2,5}$ ), μπορούν να εισέλθουν στο αναπνευστικό σύστημα (αναπνεύσιμο κλάσμα), και να προκαλέσουν ασθένειες που σχετίζονται κυρίως με το καρδιοαναπνευστικό σύστημα, αλλά και πλήθος άλλες (π.χ. αλλεργίες κ.τ.λ.).

Οι σημαντικές επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στο κλίμα και στην υγεία, καθιστούν αναγκαία τη μελέτη της σύστασης και της προέλευσής τους.

## 1.2 Αιωρούμενα Σωματίδια

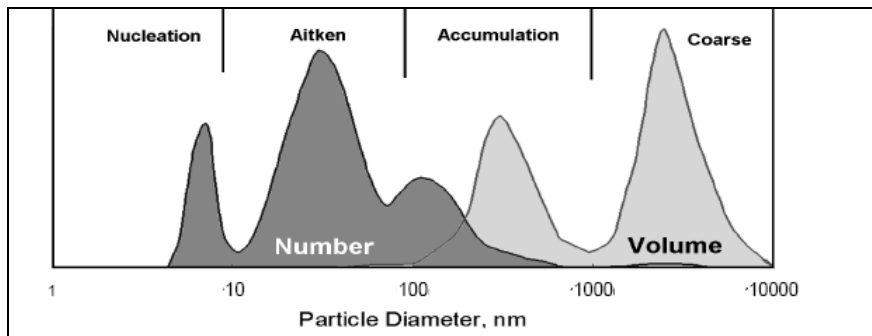
Τα **αιωρούμενα σωματίδια** (*suspended particles*) παρουσιάζουν πολύ μεγαλύτερη πολυπλοκότητα σε σύγκριση με τους κοινούς ατμοσφαιρικούς ρυπαντές. Εκτός από το γεγονός ότι είναι ένα μίγμα διαφορετικών χημικών ενώσεων, καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα μεγέθους από μερικά nm έως και δεκάδες  $\mu\text{m}$ .

Τα σωματίδια ή αλλιώς **σωματιδιακή ύλη** (*particulate matter*) είναι στερεά σωματίδια ή υγρά σταγονίδια διαμέτρου από  $\sim 0,002$  έως  $100 \mu\text{m}$ . Το κατώτερο όριο αυτού του εύρους δεν είναι επακριβώς καθορισμένο, καθώς δεν υπάρχει κάποιο αποδεκτό κριτήριο στο οποίο ένα συσσωμάτωμα μορίων γίνεται σωματίδιο, ενώ το ανώτερο όριο αντιστοιχεί σε μέγεθος ενός πολύ λεπτού κόκκου σκόνης.

Ανάλογα με τη διάμετρό τους (υποθέτοντας ότι έχουν σφαιρικό σχήμα), τα σωματίδια διακρίνονται σε δύο κύριες κατηγορίες, στα **χονδρά** και στα **λεπτά**. Τα «χονδρά» σωματίδια (*coarse*), έχουν διάμετρο  $>1 \mu\text{m}$ , παράγονται συνήθως με μηχανικές διεργασίες και έχουν μικρό χρόνο παραμονής στην ατμόσφαιρα, αφού λόγω βαρύτητας έχουν σημαντικές ταχύτητες κατακρήμνισης.

Τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από  $1 \mu\text{m}$  αναφέρονται ως «**λεπτά**» (*fine*). Τα σωματίδια αυτά μπορούν να ταξινομηθούν περαιτέρω στις ακόλουθες κατηγορίες: α) στα σωματίδια της **περιοχής πυρηνοποίησης** (*nucleation mode*) με διάμετρο μικρότερη από  $10 \text{ nm}$ , β) στους **πυρήνες Aitken** με διάμετρο από  $10$  έως  $90 \text{ nm}$  και γ) στην **περιοχή συσσώρευσης** (*accumulation mode*) με διάμετρο μεταξύ  $90 \text{ nm}$  και  $1 \mu\text{m}$ .

Σε ένα τυπικό δείγμα αιωρούμενων σωματιδίων τα περισσότερα σε αριθμό σωματίδια είναι εκείνα με μικρή διάμετρο. Συνήθως το 70-80% του αριθμού των σωματιδίων έχουν διάμετρο  $<100 \text{ nm}$ . Ωστόσο, επειδή τα συγκεκριμένα σωματίδια έχουν σχετική μικρή επιφάνεια και μικρή μάζα σε σύγκριση με τα μεγαλύτερα, η κατανομή της επιφάνειας ή της μάζας των σωματιδίων σε σύγκριση με τη διάμετρό τους είναι τελείως διαφορετική από την κατανομή του αριθμού τους (σχήμα 1-2).



Σχήμα 1–2 Κατανομή του αριθμού και του όγκου των σωματιδίων σε συνάρτηση με τη διάμετρό τους

Η κατανομή των σωματιδίων με βάση το μέγεθός τους υφίσταται διαρκώς μεταβολές, οι οποίες προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των σωματιδίων μεταξύ τους και με τις αέριες ενώσεις που τα περιβάλλουν. Αυτές οι αλληλεπιδράσεις έχουν σαν αποτέλεσμα τη μεταβολή του αριθμού και της μάζας των σωματιδίων. Οι πιο σημαντικές διαδικασίες που καθορίζουν τη δυναμική των σωματιδίων είναι η συμπύκνωση, η πυρηνοποίηση, η συσσωμάτωση και η εναπόθεση (σχήμα 1-3).

Η **ομογενής πυρηνοποίηση** (*homogeneous nucleation*) είναι το πρώτο και πιο κρίσιμο στάδιο για το σχηματισμό καινούργιων σωματιδίων από ενώσεις που βρίσκονται στην αέρια φάση. Κατά την πυρηνοποίηση κάποιες ενώσεις με αρκετά χαμηλή τάση ατμών και απουσία μεγάλης αφθονίας προϋπαρχόντων σωματιδίων, συμπυκνώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν εντελώς καινούργια σωματίδια στην περιοχή πυρηνοποίησης. Το φαινόμενο σχηματισμού νέων σωματιδίων ονομάζεται **επεισόδιο πυρηνοποίησης** ή **επεισόδιο σχηματισμού** (*nucleation event*).

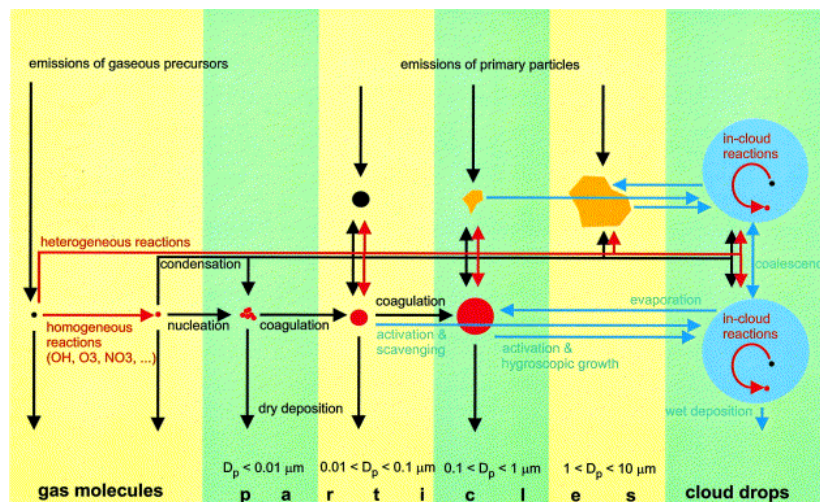
Η **συσσωμάτωση** (*coagulation*) είναι η διαδικασία με την οποία τα σωματίδια συσσωματώνονται και συγχωνεύονται μεταξύ τους, αυξάνοντας το μέγεθος των αρχικών, αλλά ταυτόχρονα μειώνοντας σημαντικά τον αριθμό τους. Η διαδικασία αυτή είναι γρήγορη μόνο όταν ο αριθμός των σωματιδίων είναι πολύ υψηλός και αποτελεί σημαντική διαδικασία στη μετατροπή των σωματιδίων από την περιοχή συμπύκνωσης στην περιοχή συσώρευσης.

Με το σχηματισμό ενός σωματιδίου στην υγρή φάση, η επιφάνειά του δέχεται την «επίθεση» αερίων ενώσεων που το περιβάλλουν. Εάν η σταγόνα δεν βρίσκεται σε ισορροπία με τον περιβάλλοντα ατμό, τότε υπάρχει μία καθαρή ροή μορίων, είτε *προς* (συμπύκνωση), είτε *από* την επιφάνεια της σταγόνας (εξάτμιση). Η διαδικασία της **συμπύκνωσης** (*condensation*) είναι ο κύριος μηχανισμός της ανάπτυξης (*growth*) των ατμοσφαιρικών σωματιδίων της περιοχής πυρηνοποίησης.

Ο κύριος τρόπος απομάκρυνσης των σωματιδίων από την ατμόσφαιρα είναι η ξηρή και η υγρή εναπόθεση. Η ξηρή εναπόθεση χωρίζεται σε δύο κύριες διεργασίες: την εναπόθεση λόγω βαρύτητας, που είναι σημαντική μόνο στα μεγάλα σωματίδια, και την

εναπόθεση λόγω διάχυσης Brown, που είναι σημαντική μόνο στα μικρά σωματίδια. Για τα σωματίδια ενδιάμεσου μεγέθους δεν υπάρχει κάποιος σημαντικός μηχανισμός απομάκρυνσης, με αποτέλεσμα να έχουν το μεγαλύτερο χρόνο ζωής.

Η υγρή εναπόθεση αποτελείται από την απομάκρυνση μέσα στα σύννεφα και την απομάκρυνση κάτω από τα σύννεφα. Η πρώτη διεργασία έχει να κάνει με διάλυση των σωματιδίων στις σταγόνες των συννέφων, φαινόμενο το οποίο εξαρτάται από τη χημική σύσταση, τη διαλυτότητα και την υδροφιλικότητα των σωματιδίων, ενώ η δεύτερη έχει να κάνει με τη μηχανική απομάκρυνση των σωματιδίων, τα οποία παρασέρνονται από τις σταγόνες της βροχής καθώς εκείνες πέφτουν.



Σχήμα 1–3 Συνοπτική περιγραφή των φυσικών διεργασιών που επηρεάζουν τα αιωρούμενα σωματίδια ανάλογα με τη διάμετρό τους (από (Raes *et al.*, 2000))

### 1.2.1 Χημική σύσταση και πηγές προέλευσης των σωματιδίων

Τα σωματίδια παράγονται τόσο μέσω φυσικών διεργασιών (Andreae and Crutzen, 1997), όσο και μέσω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (Finlayson-Pitts and Pitts, 1999), οπότε ταξινομούνται σε **βιογενή** και **ανθρωπογενή** αντίστοιχα. Επίσης ανάλογα με τον τρόπο με τον οποίο εισέρχονται στην ατμόσφαιρα ταξινομούνται σε δύο κύριες κατηγορίες: **πρωτογενή** (*primary*) και **δευτερογενή** (*secondary*). Τα πρωτογενή σωματίδια εκπέμπονται απευθείας από τις πηγές τους, ενώ τα δευτερογενή σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από τα προϊόντα οξείδωσης των πτητικών ενώσεων.

Τα αιωρούμενα σωματίδια παρουσιάζουν μεγάλη διαφοροποίηση σε ότι αφορά τη χημική σύσταση. Σωματίδια από συγκεκριμένες πηγές έχουν χαρακτηριστικό μέγεθος και για αυτό η σύσταση των σωματιδίων ποικίλει σε σχέση με το μέγεθός τους, αντικατοπτρίζοντας αυτή την επίδραση. Για παράδειγμα, οι θειικές ενώσεις που προέρχονται από την οξείδωση του  $\text{SO}_2$ , υπάρχουν συνήθως στα λεπτά σωματίδια, ενώ το πυρίτιο από την επαναιώρηση του εδάφους ή σκόνης συνήθως βρίσκεται στα χονδρά.

Ωστόσο λόγω της συμπύκνωσης και της συσσωμάτωσης, η σύσταση των σωματιδίων αναμιγνύεται.

Το μεγαλύτερο ποσοστό της σύστασης των αερολυμάτων περιλαμβάνει ανόργανες ενώσεις και ανθρακούχο υλικό. Οι πιο σημαντικές σε αφθονία ενώσεις του ανόργανου κλάσματος των σωματιδίων είναι: θειικές και νιτρικές ενώσεις, κυρίως  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , αμμωνιακές ενώσεις κυρίως στη μορφή  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  ή  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , νάτριο και χλωριούχα ιόντα, μέταλλα και ανθρακούχες ενώσεις.

Το ανθρακούχο κλάσμα των σωματιδίων, αποτελείται από ένα πολύ σύνθετο μίγμα οργανικών ενώσεων, το οποίο αναφέρεται ως **οργανικός άνθρακας** (*Organic Carbon, OC*) και μία μάζα ατόμων άνθρακα με δομή παρόμοια με αυτήν του γραφίτη, η οποία έχει μαύρο χρώμα και αποκαλείται αιθάλη ή αλλιώς **στοιχειακός** (μαύρος) **άνθρακας** (*Black Carbon, BC*).

Η ποσοστιαία συνεισφορά των κυριότερων συστατικών των σωματιδίων στην ολική μάζα τους σε αστικές, μη αστικές και απομακρυσμένες περιοχές παρουσιάζεται στον πίνακα 1-1.

**Πίνακας 1-1** Σχετική συνεισφορά κύριων συστατικών των σωματιδίων στην ολική σωματιδιακή μάζα (Heintzenberg, 1989), (τροποποιημένος από τους Seinfeld and Pandis, (1998)). Στον πίνακα δεν περιλαμβάνεται η συνεισφορά των σωματιδίων σκόνης και θαλάσσιου αλατιού

Περιοχή (αρ.δειγμάτων)	Μάζα ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	Σχετική Συνεισφορά (%)				
		BC	OC	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
Απομακρυσμένη (11)	4,8	0,3	11	7	3	22
Ηπειρωτική (μη αστική) (14)	15	5	24	11	4	37
Αστική (19)	32	9	31	8	6	28

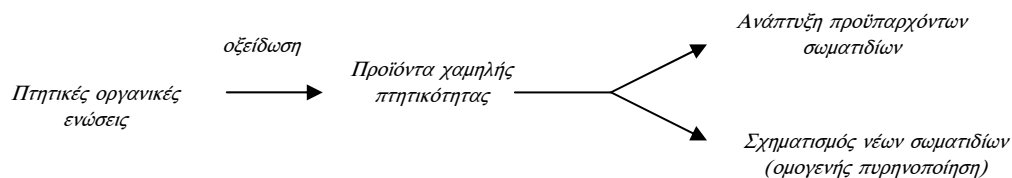
Όπως φαίνεται ανάλογα με την περιοχή και το βαθμό της ρύπανσης, οι οργανικές ενώσεις μπορεί να αντιπροσωπεύουν σημαντικό ποσοστό της συνολικής μάζας των σωματιδίων, ενώ ο αριθμός τους μπορεί να είναι αρκετές εκατοντάδες.

### 1.3 Πρωτογενή και Δευτερογενή Οργανικά Αερολύματα

Τα οργανικά σωματίδια εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα, για παράδειγμα από τους κηρούς της ευφυμενίδας των φύλλων των ανώτερων φυτών ή σαν προϊόντα της καύσης ορυκτών καυσίμων και βιομάζας και αναφέρονται συχνά ως **πρωτογενή οργανικά αερολύματα** (*Primary Organic Aerosols, POA*). Αντίθετα, τα **δευτερογενή οργανικά αερολύματα** (*Secondary Organic Aerosol, SOA*) δεν εκπέμπονται άμεσα, αλλά

σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα μέσω της οξείδωσης ανθρωπογενών και βιογενών **πτητικών οργανικών ενώσεων** (*Volatile Organic Compounds, VOC*). Ο σχηματισμός των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων περιλαμβάνει συνοπτικά τα εξής στάδια:

1. την οξείδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων και την παραγωγή δευτερογενών ενώσεων χαμηλότερης πτητικότητας σε σύγκριση με τις πρόδρομες και
2. την κατανομή των ημι-πτητικών και μη-πτητικών δευτερογενών ενώσεων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης σε προϋπάρχοντα σωματίδια, ή την ομογενή πυρηνοποίησή (*nucleation*) τους, προς σχηματισμό νέων υπέρλεπτων σωματιδίων. Η κατανομή μπορεί να λάβει χώρα μέσω συμπύκνωσης, προσρόφησης ή διαλυτοποίησης της ένωσης στην οργανική ή υδατική στοιβάδα του προϋπάρχοντος σωματιδίου. Η κατανομή έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της μάζας των σωματιδίων, ενώ η πυρηνοποίηση την αύξηση του αριθμού τους (σχήμα 1-4).

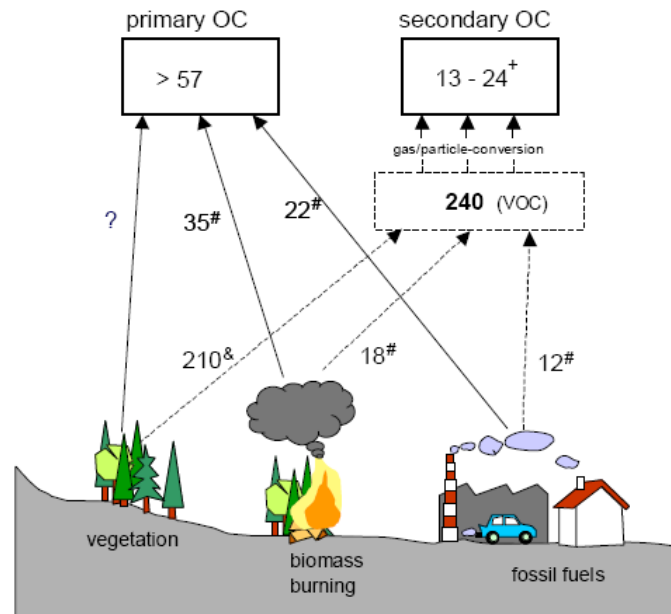


Σχήμα 1-4 Σχηματική απεικόνιση του σχηματισμού των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις εκπέμπονται τόσο από φυσικές πηγές σε θαλάσσιες και χερσαίες περιοχές (βιογενείς), όσο και από ανθρωπογενείς. Οι σημαντικότερες ανθρωπογενείς πτητικές ενώσεις που μπορούν να παράγουν δευτερογενή οργανικά αερολύματα είναι οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες και κυρίως το τολουόλιο, το ξυλόλιο και τα τριμέθυλ- βενζόλια, ενώ οι βιογενείς πρόδρομες ενώσεις των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων εκπέμπονται από τη βλάστηση και είναι κυρίως οι **τερπενοειδείς** ενώσεις.

Το κλάσμα της σωματιδιακής οργανικής ύλης που προκύπτει από τη μετατροπή των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων αποτελεί σημαντικό αντικείμενο μελέτης για την κατανόηση της ατμοσφαιρικής χημείας δασικών περιοχών, λόγω των υψηλών εκπομπών πτητικών οργανικών ενώσεων που εκπέμπονται από τα φυτά (σχήμα 1-5).





Σχήμα 1–5 Περιγραφή των πηγών οργανικού άνθρακα στα σωματίδια σε παγκόσμια κλίμακα (όλες οι τιμές είναι σε Tg C( $10^{12}$ g)) (+Griffin *et al.* (1999) & Guenther *et al.* (1995), # IPCC (2001)) (από (Spirig, 2003))

Σε παγκόσμια κλίμακα, η βλάστηση πιστεύεται ότι αποτελεί τη σημαντικότερη συνεισφορά στο οργανικό κλάσμα των λεπτών σωματιδίων, είτε μέσω της άμεσης εκπομπής πρωτογενών ενώσεων από τον κηρό των φυτών ή μέσω του σχηματισμού δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων λόγω της οξείδωσης των εκπεμπόμενων τερπενίων και άλλων ενώσεων.

Ήδη από το 1960, ο Went, είχε προβλέψει με ιδιαίτερη ακρίβεια ότι η διάμετρος των σωματιδίων που παράγονται από τα δάση θα είναι της τάξης των  $0,1 \mu\text{m}$  ή και μικρότερη, λόγω του χρώματος της καταχνιάς που δημιουργείται πάνω από δασικές περιοχές και οφείλεται στην επιλεκτική αντανάκλαση των μπλε και μωβ ακτινών της ηλιακής ακτινοβολίας στα μικρά σωματίδια που παράγονται από τα δάση (*blue haze*).

Οι εκτιμήσεις της ετήσιας παγκόσμιας παραγωγής δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων μέσω της οξείδωσης των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων έχουν μεγάλη αβεβαιότητα και κυμαίνονται από 13-24 Tg (Griffin *et al.*, 1999) έως 30-270 Tg (Andreae and Crutzen, 1997). Σε πρόσφατη μελέτη υπολογίστηκε ότι η σημερινή παραγωγή είναι 61-79 Tg  $\text{yr}^{-1}$  σε σύγκριση με τα επίπεδα 17-28 Tg  $\text{yr}^{-1}$  που υπολογίστηκαν για την προ-βιομηχανική εποχή (Kanakidou *et al.*, 2000). Η αύξηση στα μετα-βιομηχανικά επίπεδα των βιογενών δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων οφείλεται σε ανθρωπογενείς επιδράσεις, οι οποίες προκαλούν αυξημένα επίπεδα όζοντος και συνεπώς αύξηση στο σχηματισμό των αερολυμάτων. Οι αβεβαιότητες είναι αποτέλεσμα της αβεβαιότητας στις παγκόσμιες εκπομπές των βιογενών ενώσεων, καθώς και της αβεβαιότητας στην ποσότητα των

δευτερογενών αερολυμάτων που σχηματίζονται από την ατμοσφαιρική οξείδωση αυτών των βιογενών ενώσεων.

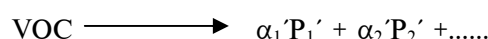
Έχει αναφερθεί ότι οι οργανικές ενώσεις συνεισφέρουν σημαντικά, ~20-50% στη συνολική μάζα των λεπτών σωματιδίων σε χερσαίες περιοχές μεσαίου γεωγραφικού μήκους, ενώ το ποσοστό αυτό μπορεί να φθάσει το 90% σε περιοχές με τροπικά δάση, αφού τα δάση είναι σημαντικές πηγές οργανικών σωματιδίων (Andreae and Crutzen, 1997). Ο σχηματισμός των νέων σωματιδίων έχει παρατηρηθεί σε δασικές περιοχές και αποδίδεται στην αλληλεπίδραση οργανικών οξέων που παράγονται από την φωτο-οξείδωση των τερπενίων με άλλες οργανικές ή ανόργανες ενώσεις που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα (Kavouras *et al.*, 1998).



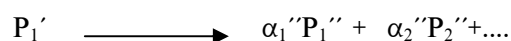
## 2 ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΗ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ

### 2.1 Θεωρία σχηματισμού των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων

Η βασική αρχή της χημικής διαδικασίας που οδηγεί στα δευτερογενή οργανικά αερολύματα είναι ο σχηματισμός μιας σειράς ημι-πτητικών ή μη-πτητικών ενώσεων ( $P_1'$ ,  $P_2'$ , ...) με διαφορετικούς στοιχειομετρικούς συντελεστές ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ , ...), από την οξείδωση στην αέρια φάση, μιας πρόδρομης πτητικής ένωσης με κάποιο οξειδωτικό στοιχείο της ατμόσφαιρας ( $OH$ ,  $O_3$ ,  $NO_3$ ·).



Τα προϊόντα που παράγονται σε αυτό το πρώτο στάδιο οξείδωσης μπορούν να υποστούν περαιτέρω οξείδωση στην αέρια φάση, παράγοντας προϊόντα δεύτερης γενιάς ( $P_1''$ ,  $P_2''$ , ...).



Η ικανότητα σχηματισμού σωματιδίων από συγκεκριμένες πτητικές οργανικές ενώσεις έχει αποδειχθεί σε πολλά πειράματα που έχουν διεξαχθεί σε θαλάμους προσομοίωσης (Hoffmann *et al.*, 1997). Γενικά, ως μέτρο για την ικανότητα σχηματισμού σωματιδίων από μια πτητική οργανική ένωση χρησιμοποιείται η απόδοση σχηματισμού αερολύματος  $Y$  (*aerosol yield*), η οποία ορίζεται ως εξής:

$$Y = \frac{\Delta M(aerosol)}{\Delta[VOC]} \left( \frac{\mu g \cdot m^{-3}}{\mu g \cdot m^{-3}} \right) \quad \text{Εξίσωση 2-1}$$

όπου  $\Delta M(aerosol)$  είναι η μάζα των οργανικών σωματιδίων που παράγεται και  $\Delta[VOC]$  η ποσότητα της πτητικής οργανικής ένωσης που έχει αντιδράσει.

Αρχικά είχε θεωρηθεί ότι κάθε πτητική οργανική ένωση σχηματίζει μια σειρά προϊόντων τα οποία θα συνεισφέρουν στο σχηματισμό δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων, μόλις η συγκέντρωσή τους στην αέρια φάση, υπερβεί τη συγκέντρωση κορεσμού τους.

Ωστόσο έχουν παρατηρηθεί σημαντικές διαφορές στην τιμή της απόδοσης για μια συγκεκριμένη ένωση, οι οποίες δεν είναι δυνατόν να εξηγηθούν με την εφαρμογή αυτής της θεωρίας. Για παράδειγμα, βρέθηκε ότι το ποσοστό των προϊόντων από την οξείδωση μιας συγκεκριμένης πτητικής οργανικής ένωσης, που μεταφερόταν στη σωματιδιακή φάση, επηρεαζόταν από την παρουσία άλλων υδρογονανθράκων, ικανών να παράγουν σωματίδια. Αυτή η παρατήρηση δεν ήταν δυνατόν να εξηγηθεί στην περίπτωση που η αέρια-σωματιδιακή μετατροπή, καθορίζεται μόνο από τη συμπύκνωση οργανικών ατμών στο όριο κορεσμού τους.

Έτσι στη συνέχεια ο Pankow (1994) και οι Odum *et al.* (1996), πρότειναν ότι ο σχηματισμός των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων μπορεί να περιγραφεί καλύτερα από ένα μοντέλο αέριας/σωματιδιακής κατανομής, λόγω απορρόφησης των ημι-πτητικών ενώσεων σε προϋπάρχοντα σωματίδια. Μέσα σε αυτό το πλαίσιο, ημι-πτητικά προϊόντα από την οξείδωση των οργανικών ενώσεων, μπορούν να κατανεμηθούν σε μία απορροφούσα σωματιδιακή οργανική ύλη, ακόμη και όταν η συγκέντρωσή τους είναι κάτω από τη συγκέντρωση κορεσμού.

Σαν συνέπεια των παραπάνω, η απόδοση σχηματισμού των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων εξαρτάται από τη σωματιδιακή οργανική ύλη που προϋπάρχει.

### 2.1.1 Θεωρία αέριας-σωματιδιακής κατανομής

Η ισορροπία μιας ένωσης μεταξύ της αέριας και της σωματιδιακής οργανικής φάσης περιγράφεται από την εξίσωση 2-2 (Pankow, 1994)

$$p_i = x_i \cdot \gamma_i \cdot p_i^0 \quad \text{Εξίσωση 2-2}$$

όπου  $p_i$  είναι η μερική πίεση της ένωσης  $i$  στην αέρια φάση,  $x_i$  είναι το κλάσμα της ένωσης στην οργανική σωματιδιακή φάση,  $\gamma_i$  είναι ο συντελεστής ενεργότητας της ένωσης στο οργανικό μίγμα της σωματιδιακής φάσης και  $p_i^0$  είναι η τάση ατμών της ένωσης ως υγρό. Αν αντί της μερικής πίεσης  $p_i$  χρησιμοποιηθεί η συγκέντρωση στην αέρια φάση  $G_i$  (από την καταστατική εξίσωση των αερίων)

$$G_i (\mu\text{g m}^{-3}) = \frac{p_i MW_i}{RT} \cdot 10^6 \quad \text{Εξίσωση 2-3}$$

( $MW_i$ =μοριακό βάρος της ένωσης σε  $\text{g mol}^{-1}$ ,  $R$ =παγκόσμια σταθερά των αερίων,  $T$ =θερμοκρασία), τότε προκύπτει η εξίσωση 2-4,

$$G_i = \frac{x_i \gamma_i p_i^0}{RT} MW_i \cdot 10^6 \quad \text{Εξίσωση 2-4}$$

Το μοριακό κλάσμα της ένωσης  $i$  στην απορροφούσα οργανική σωματιδιακή ύλη είναι

$$x_i = \frac{n_i}{n_{tot}} = \frac{A_i}{MW_i} / \frac{M_{om}}{MW_{om}} \quad \text{Εξίσωση 2-5}$$

όπου  $A_i$  είναι η συγκέντρωση της ένωσης  $i$  στη σωματιδιακή φάση και  $M_{om}$  είναι η συγκέντρωση της απορροφούσας οργανικής σωματιδιακής φάσης. Από τις δύο εξισώσεις προκύπτει ότι

$$G_i = \frac{A_i MW_{om} \gamma_i P_i^0}{M_{om} RT} \quad \text{ή} \quad \frac{A_i}{G_i M_{om}} = \frac{RT}{MW_{om} \gamma_i P_i^0} = K_{om} \quad \text{Εξίσωση 2-6}$$

όπου  $K_{om}$  ( $\mu^3 \text{mg}^{-1}$ ), είναι ο συντελεστής κατανομής μέσω απορρόφησης για την ένωση  $i$  (Odum *et al.*, 1996). Ο συντελεστής κατανομής είναι ανάλογος με το συντελεστή του νόμου του Henry, αφού συσχετίζει τη συγκέντρωση στην αέρια φάση της ένωσης  $i$  με το ποσοστό της ένωσης στη σωματιδιακή φάση. Μία σημαντική εφαρμογή της εξίσωσης 2-6, είναι ότι το ποσοστό κάθε προϊόντος που κατανέμεται στην οργανική φάση θα πρέπει να αυξάνει όσο αυξάνει η συνολική συγκέντρωση της σωματιδιακής οργανικής ύλης. Ο συντελεστής  $K_{om}$  μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία σαν συνέπεια της εκθετικής εξάρτησης της πίεσης από αυτή, με άλλα λόγια ο συντελεστής  $K_{om}$  αυξάνει με τη μείωση της θερμοκρασίας.

Τα χαμηλής πτητικότητας προϊόντα που παράγονται από την οξειδωση των VOC μπορούν να κατανεμηθούν μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Εάν οι συντελεστές κατανομής για όλα τα προϊόντα οξειδωσης είναι γνωστοί, τότε μπορεί να υπολογιστεί η συνολική απόδοση των δευτερογενών οργανικών σωματιδίων από μία πρόδρομη πτητική οργανική ένωση. Το ποσοστό ενός συγκεκριμένου προϊόντος στη σωματιδιακή φάση είναι :

$$A_i = K_{om} G_i M_{om} \quad \text{Εξίσωση 2-7}$$

οπότε η συνολική μάζα της ένωσης  $i$  θα είναι

$$G_i + A_i = a_i \cdot \Delta VOC \quad \text{Εξίσωση 2-8}$$

όπου  $\Delta VOC$  είναι η συνολική ποσότητα της πρόδρομης VOC που έχει αντιδράσει και  $a_i$  είναι ο στοιχειομετρικός συντελεστής για την παραγωγή του προϊόντος  $i$ . Το ποσοστό ενός προϊόντος οξειδωσης  $i$  στη σωματιδιακή φάση θα είναι

$$A_i = \frac{a_i M_{om} K_{om,i} \Delta VOC}{(1 + M_{om} K_{om,i})} \quad \text{Εξίσωση 2-9}$$

και η συνολική απόδοση ( $Y = A/\Delta VOC$ ) θα είναι το άθροισμα των αποδόσεων των ξεχωριστών προϊόντων, δηλαδή

$$Y = M_{om} \sum_i \left( \frac{a_i K_{om,i}}{1 + M_{om} K_{om,i}} \right) \quad \text{Εξίσωση 2-10}$$

Η συνολική απόδοση εξαρτάται τόσο από τη σωματιδιακή οργανική μάζα, όσο και από τη θερμοκρασία (λόγω της εξάρτησης των συντελεστών κατανομής).

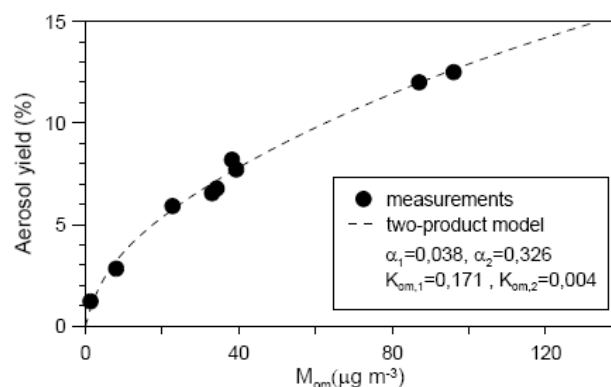
Ωστόσο υπάρχουν αρκετές δυσκολίες στην εκτίμηση της απόδοσης των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων από τις πτητικές οργανικές ενώσεις, με την εφαρμογή της παραπάνω εξίσωσης. Η πρώτη δυσκολία έγκειται στο γεγονός ότι οι στοιχειομετρικοί συντελεστές εξαρτώνται από την αναλογία της συγκέντρωσης των οξειδωτικών. Επιπλέον τα μονοπάτια οξείδωσης πολλών VOC δεν έχουν κατανοηθεί πλήρως. Τυπικά μόνο ένα μέρος των προϊόντων είναι γνωστό. Ακόμη όμως και στην περίπτωση που τα προϊόντα είναι γνωστά, ο καθορισμός των συντελεστών κατανομής τους, αποτελεί πρόβλημα, αφού δεν είναι γνωστή η τάση ατμών τους. Συνήθως η μόνη πληροφορία που υπάρχει για τα προϊόντα οξείδωσης είναι η δομή της ένωσης. Στην περίπτωση αυτή, οι τιμές της τάσης ατμών που προκύπτουν από τη δομή της ένωσης, έχουν εκτιμηθεί σε επίπεδο τάξης μεγέθους.

Σαν συνέπεια των παραπάνω, οι προβλέψεις για τις αποδόσεις σχηματισμού σωματιδίων, βασίζονται σε πειραματικά δεδομένα.

Οι αποδόσεις σχηματισμού που παρατηρήθηκαν σε πειράματα θαλάμων προσομοίωσης μπορούν να περιγραφούν επαρκώς από την εξίσωση για δύο προϊόντα οξείδωσης (Odum *et al.*, 1996).

$$Y = M_{om} \left( \frac{a_1 K_{om,1}}{1 + K_{om,1} M_{om}} + \frac{a_2 K_{om,2}}{1 + K_{om,2} M_{om}} \right) \quad \text{Εξίσωση 2-11}$$

Στο σχήμα 2-1 παρουσιάζεται η απόδοση που παρατηρήθηκε από την οξείδωση του α-πινενίου σε θαλάμους προσομοίωσης και η αντίστοιχη που προσδιορίστηκε με το μοντέλο δύο-προϊόντων.



Σχήμα 2–1 Πειραματικές και εκτιμώμενες από το μοντέλο δύο-προϊόντων για τις τιμές απόδοσης σχηματισμού για την οξείδωση του α-πινενίου σε πειράματα θαλάμων (Hoffmann *et al.*, 1997)

Από τις δύο τελευταίες εξισώσεις προκύπτουν τα εξής:

- Για χαμηλές συγκεντρώσεις οργανικής μάζας και για προϊόντα με μικρούς συντελεστές κατανομής  $K_{om} M_o \ll 1$ , η απόδοση παραγωγής των δευτερογενών οργανικών

αερολυμάτων είναι ευθέως ανάλογη με τη συνολική συγκέντρωση της οργανικής σωματιδιακής μάζας,  $M_o$ . Σαν συνέπεια, τα πειράματα σε θαλάμους προσομοίωσης που στοχεύουν στον προσδιορισμό της απόδοσης σχηματισμού αερολυμάτων, τα οποία τυπικά ξεκινούν χωρίς την παρουσία οργανικών σωματιδίων, δεν μπορεί να είναι ρεαλιστικά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις των πρόδρομων πτητικών οργανικών ενώσεων, όπως συμβαίνει για παράδειγμα στην εκτίμηση της παραγωγής κάτω από περιβαλλοντικές συνθήκες. Στην περίπτωση αυτή η απόδοση υποεκτιμάται, αφού στις πραγματικές συνθήκες προϋπάρχει πάντα μία ποσότητα σωματιδιακής οργανικής μάζας,

- Στην περίπτωση πολύ υψηλών αρχικών συγκεντρώσεων των πρόδρομων ενώσεων, ισχύει το αντίθετο, αφού η ποσότητα της απορροφούσας σωματιδιακής οργανικής ύλης που σχηματίζεται από την αντίδραση «αναγκάζει» όλα τα ημιπτητικά προϊόντα να περάσουν στη σωματιδιακή φάση ( $K_{om,i}M_o \gg 1$ ) και η συνολική απόδοση είναι απλώς το άθροισμα των στοιχειομετρικών συντελεστών (κατά μάζα) των προϊόντων:  $Y \approx \sum_i a_i$ .

- Για πτητικά προϊόντα η απόδοση θα εξαρτάται από τη θερμοκρασία, αφού ο συντελεστής  $K_{om,i}$  είναι αντιστρόφως ανάλογος της τάσης ατμών της ένωσης.

Γενικά η ικανότητα μιας πτητικής οργανικής ένωσης προς σχηματισμό δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων, εξαρτάται: i) από τη δραστηριότητά της ως προς τα οξειδωτικά στοιχεία της ατμόσφαιρας και ii) από την πτητικότητα των προϊόντων που σχηματίζονται. Φυσικά, καθοριστικός παράγοντας είναι ο ρυθμός εκπομπής της στην ατμόσφαιρα. Σε πειράματα που έχουν γίνει σε θαλάμους προσομοίωσης έχει δειχθεί ότι η ικανότητα παραγωγής δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων είναι πολύ μεγαλύτερη για τις βιογενείς, παρά για τις ανθρωπογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις (Hoffmann, 1999).

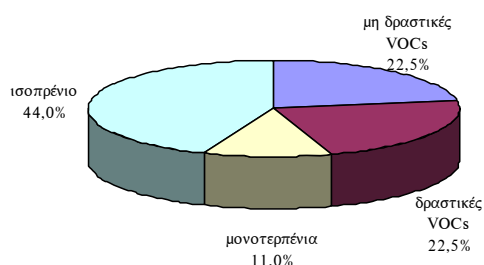
## 2.2 Βιογενείς Πτητικές Οργανικές Ενώσεις

Τα φυτά εκπέμπουν ένα πλήθος VOCs στην ατμόσφαιρα. Σε παγκόσμιο επίπεδο οι εκπομπές των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων (*Biogenic Volatile Compounds*, BVOCs) οι οποίες εκπέμπονται κυρίως από τη βλάστηση, ξεπερνούν τις αντίστοιχες ανθρωπογενείς, έως και μία τάξη μεγέθους (Guenther *et al.*, 1995). Σε αστικές περιοχές φυσικά, η σχετική συνεισφορά των βιογενών VOCs είναι πολύ μικρότερη. Έτσι σύμφωνα με τους Guenther *et al.* (1995), οι εκπομπές των BVOCs υπολογίστηκαν ότι φθάνουν τους



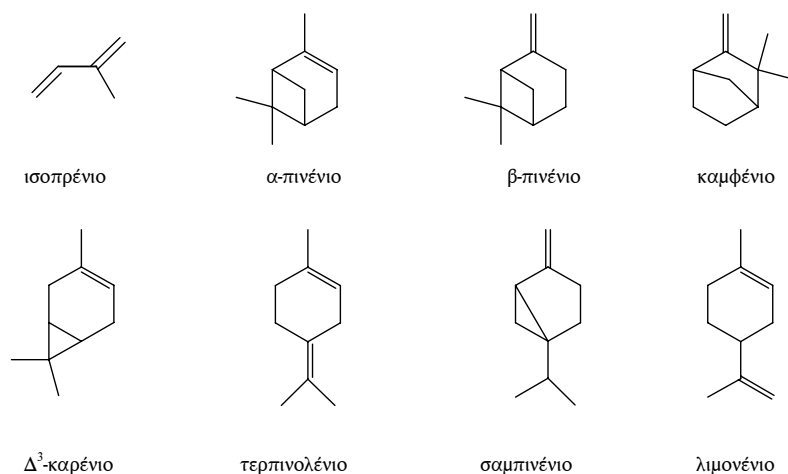
1150 Tg C/year, ενώ η αντίστοιχη ποσότητα VOC που εκπέμπεται από τις ανθρωπογενείς πηγές υπολογίστηκε στους 125 Tg C/year.

Οι βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις περιλαμβάνουν αλκένια, αλδεύδες, κετόνες, εστέρες, αιθέρες, αλκοόλες και οξέα. Ανάμεσα σε αυτές σημαντική σπουδαιότητα έχει μια ομάδα ενώσεων, οι οποίες ονομάζονται ισοπρενοειδείς ή τερπενοειδείς, και η οποία περιλαμβάνει το ισοπρένιο ( $C_5H_8$ ), τα μονοτερπένια ( $C_{10}H_{16}$ ) και τα σεσκιτερπένια ( $C_{15}H_{24}$ ). Από τη συνολική ποσότητα των BVOCs που εκπέμπονται ετησίως, σύμφωνα με τους Guenther *et al.* (1995), το 44% είναι ισοπρένιο, 11% μονοτερπένια, 22,5 % άλλες δραστικές VOCs (*Other Reactive VOCs, ORVOC*), πχ. ακεταλδεύδη, 2-μέθυλ-3-βουτέν-2-ολη) και 22,5% οι υπόλοιπες λιγότερο δραστικές VOC (π.χ. μεθανόλη, ακετόνη, φορμικό οξύ) (σχήμα 2-2).



Σχήμα 2-2 Ποσοστό των κυριότερων ενώσεων στη συνολική ποσότητα των BVOCs (ως δραστικές ορίζονται οι ενώσεις με χρόνο ζωής λιγότερο από μία ημέρα) (Guenther *et al.*, 1995)

Τα μονοτερπένια είναι ενώσεις με 10 άτομα C που παρουσιάζουν μεγάλη ποικιλία στη δομή. Περισσότερες από 1000 διαφορετικές δομές έχουν προσδιοριστεί. Ωστόσο, μόνο λίγες από αυτές εκπέμπονται από τα φυτά σε ποσότητες που να είναι σημαντικές για την Ατμοσφαιρική Χημεία. Η δομή του ισοπρενίου και των κυριότερων μονοτερπενίων παρουσιάζεται στο σχήμα 2-3.



Σχήμα 2-3 Δομές του ισοπρενίου και των κυριότερων μονοτερπενίων

Οι τερπενοειδείς ενώσεις εκπέμπονται από τα φυτά για διάφορους λόγους, ανάμεσα στους οποίους είναι η άμυνα απέναντι σε έντομα και φυτοφάγα ζώα, η έλξη σε γονιμοποιητές κ.τ.λ. Η εκπομπή των τερπενοειδών ενώσεων στην ατμόσφαιρα επηρεάζεται άμεσα από τις επικρατούσες συνθήκες και την κατάσταση του φυτού.

Γενικά οι κυριότεροι εξωτερικοί παράγοντες που επιδρούν στην εκπομπή αυτών των ενώσεων, είναι: α) η θερμοκρασία, β) το φως (για κάποιες ενώσεις) και γ) η διαθεσιμότητα τροφής και νερού (Guenther *et al.*, 1995).

Από τους παράγοντες αυτούς η θερμοκρασία και το φως έχουν μελετηθεί περισσότερο και έχουν πιο ξεκάθαρη επίδραση στο ρυθμό εκπομπής. Έτσι τόσο για το ισοπρένιο, όσο και για τα μονοτερπένια, ο ρυθμός εκπομπής αυξάνει με τη θερμοκρασία. Ωστόσο διαφορετικά είδη βλάστησης παρουσιάζουν διαφορετική ευαισθησία στο ρυθμό εκπομπής των παραπάνω ενώσεων σε σχέση με τη μεταβολή της. Συνήθως, η θερμοκρασιακή εξάρτηση της εκπομπής των μονοτερπενίων, υπολογίζεται πολλαπλασιάζοντας το βασικό ρυθμό εκπομπής σε μια δεδομένη θερμοκρασία  $T$  με ένα παράγοντα  $e^{[\beta(T-T_0)]}$ , όπου  $T$  είναι η θερμοκρασία του φύλλου και  $\beta$  είναι ένας συντελεστής που εκφράζει τη θερμοκρασιακή ευαισθησία της εκπομπής (Finlayson-Pitts and Pitts, 1999). Επιπλέον, η ηλιακή ακτινοβολία επηρεάζει τις εκπομπές των μονοτερπενίων, ωστόσο αντίθετα με το ισοπρένιο δεν φαίνεται να είναι σημαντικός παράγοντας.

### 2.2.1 Ατμοσφαιρική Χημεία των μονοτερπενίων

Η παρουσία του διπλού δεσμού στα μονοτερπένια, τα καθιστά ιδιαίτερα δραστικά με τα οξειδωτικά στοιχεία της ατμόσφαιρας (πίνακας 2-1). Για πολλές τερπενοειδείς ενώσεις έχουν καθοριστεί οι συντελεστές ταχύτητας της αντίδρασης με τις ρίζες OH, τις NO<sub>3</sub> ρίζες και με το όζον (Atkinson, 1994).

Στον πίνακα 2-1 παρουσιάζονται οι χρόνοι ζωής των κυριότερων μονοτερπενίων στην ατμόσφαιρα κατά την αντίδρασή τους με τα κύρια οξειδωτικά, όπως υπολογίστηκαν από τους (Atkinson and Arey, 1998).

Ο χρόνος ζωής της ένωσης αναφέρεται στο χρόνο που χρειάζεται για να μειωθεί η συγκέντρωση της ένωσης στο 1/e της αρχικής. Για τον υπολογισμό έγιναν οι εξής παραδοχές: α) [OH]=2,0x10<sup>6</sup> (12 ωρη ημερήσια τιμή), β) [NO<sub>3</sub>]=5x10<sup>8</sup> και γ) [O<sub>3</sub>]=7x10<sup>11</sup> (molecules cm<sup>-3</sup>) (24ωρη μέση τιμή).

Πίνακας 2-1 Χρόνος ζωής των κυριότερων μονοτερπενίων και του ισοπρενίου με τα οξειδωτικά στοιχεία της ατμόσφαιρας

Ένωση	Χρόνος ζωής για την αντίδραση με		
	OH·	NO <sub>3</sub> ·	O <sub>3</sub>
ισοπρένιο	1,4h	1,6h	1,3d
α-πινένιο	2,6h	11min	4,6h
β-πινένιο	1,8h	25min	1,1d
λιμονένιο	50min	5min	2,0h
Δ <sup>3</sup> -καρένιο	1,6h	7min	11h
σαμπινένιο	1,2h	25min	1,1d

Οι αντιδράσεις των μονοτερπενίων στην αέρια φάση καθορίζονται από την παρουσία του ακόρεστου δεσμού και είναι ανάλογες με τις αντιδράσεις των αλκενίων. Ωστόσο η οξείδωση των μονοτερπενίων και τα προϊόντα αυτής της αντίδρασης, αναμένεται να είναι πιο περίπλοκα λόγω της παρουσίας του δακτυλίου στο μόριο αυτών των ενώσεων και της τάσης που προσδίνει σε αυτό.

Η αντίδραση των μονοτερπενίων, με τα οξειδωτικά στοιχεία της ατμόσφαιρας μπορεί να θεωρηθεί ότι προχωράει μέσω δύο γενικών μηχανισμών:

- > προσθήκη στο διπλό δεσμό των ριζών OH, NO<sub>3</sub> και του όζοντος, και
- > απόσπαση H κατά την αντίδραση με τις ρίζες OH και NO<sub>3</sub> (Atkinson and Arey, 1998).

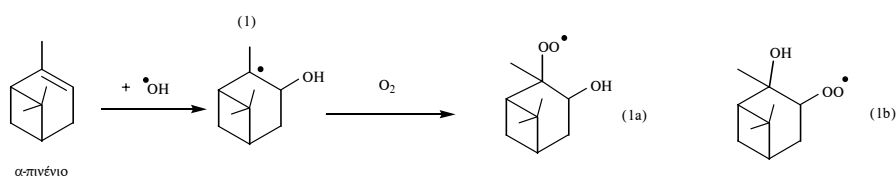
Εξαιτίας της σημαντικής δυνατότητας των μονοτερπενίων να σχηματίζουν δευτερογενή οργανικά αερολύματα, έχει γίνει αρκετή έρευνα με πειράματα προσομοίωσης σε ειδικούς θαλάμους. Οι ενώσεις που έχουν μελετηθεί περισσότερο είναι τα α- και β-πινένιο, πρώτον λόγω της σημαντικής αφθονίας τους και δεύτερον επειδή οι ενώσεις αυτές θεωρούνται αντιπροσωπευτικές για τα μονοτερπένια που έχουν είτε ένα ενδοκυκλικό διπλό δεσμό, όπως το α-πινένιο, είτε ένα εξωκυκλικό διπλό δεσμό, όπως το β-πινένιο.

Από τους δύο μηχανισμούς, η αντίδραση απόσπασης H, είναι μικρής σπουδαιότητας για τα μονοτερπένια, ενώ η αντίδραση της προσθήκης στο διπλό δεσμό και με τα τρία οξειδωτικά έχει ως αποτέλεσμα, το σχηματισμό οργανικών ριζών μικρού χρόνου ζωής, οι οποίες επαναδιευθετούνται, διασπώνται ή αντιδρούν περαιτέρω με άλλα συστατικά της ατμόσφαιρας και δίνουν μία πληθώρα προϊόντων. Στη συνέχεια αναφέρονται οι ενδιάμεσες ρίζες που σχηματίζονται από την αντίδραση του α-πινενίου με τα τρία οξειδωτικά στοιχεία της ατμόσφαιρας. Αναλυτικά οι μηχανισμοί που έχουν προταθεί σε κάθε περίπτωση αναφέρονται στο Παράρτημα I.

### Αντίδραση με ρίζες OH

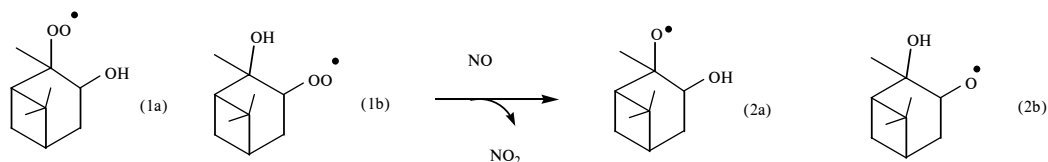
Οι ρίζες OH αντιδρούν με τα αλκένια κυρίως μέσω προσθήκης στο διπλό δεσμό. Έχει παρατηρηθεί ότι η αντίδραση απόσπασης λαμβάνει χώρα σε ποσοστό περίπου 11% στο α-πινένιο και 8,5% στο β-πινένιο (Aschmann *et al.*, 1998).

Από την αντίδραση προσθήκης στο α-πινένιο, αρχικά παράγονται β-υδροξυάλκυλο ρίζες, οι οποίες αντιδρούν γρήγορα με το O<sub>2</sub>, παράγοντας β-υδροξυαλκυλοπερόξυ ρίζες (σχήμα 2-4).



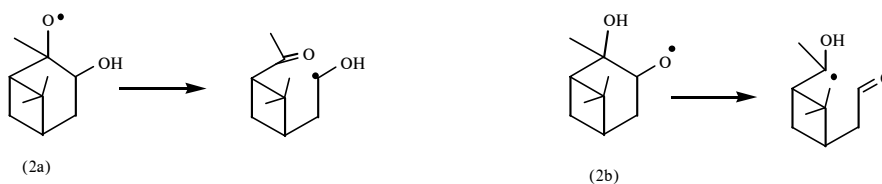
Σχήμα 2-4 Σχηματισμός των β-υδροξυαλκυλοπερόξυ ριζών κατά την προσθήκη των ριζών OH στο α-πινένιο

Η προσθήκη των ριζών OH μπορεί να γίνει και στους δύο άνθρακες του διπλού δεσμού, παράγοντας έτσι τελικά δύο διαφορετικές β-υδροξυαλκυλοπερόξυ ρίζες. Παρουσία NO ή υψηλών επιπέδων αλκυλοπερόξυ ριζών, οι ρίζες αυτές αντιδρούν γρήγορα προς σχηματισμό β-υδροξυαλκόξυ-ριζών (σχήμα 2-5), οι οποίες έχουν τρία πιθανά μονοπάτια αντίδρασης: α) διάσπαση, β) ισομερείωση και γ) αντίδραση με μοριακό οξυγόνο (Atkinson and Arey, 1998).



Σχήμα 2-5 Σχηματισμός των β-υδροξυ-αλκόξυ ριζών από την αντίδραση των β-υδροξυαλκυλοπερόξυ ριζών με το NO

Στην περίπτωση του α-πινενίου φαίνεται ότι ευνοείται η διάσπαση, με άνοιγμα του δακτυλίου και ο σχηματισμός α-υδροξυ αλκόξυ ριζών (σχήμα 2-6).



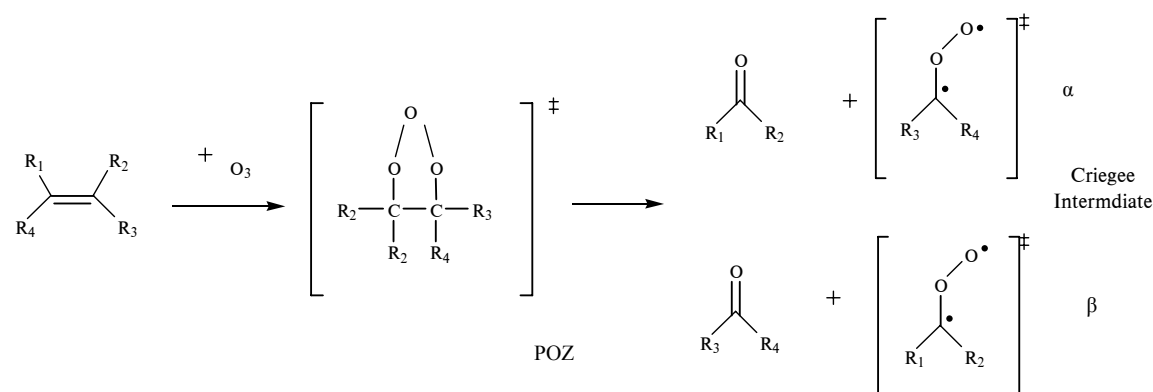
Σχήμα 2-6 Διάσπαση των β-υδροξυ-αλκόξυ ριζών και σχηματισμός των α-υδροξυ-αλκόξυ ριζών

Τα επίπεδα των  $\text{NO}_x$  είναι πολύ σημαντικά για την αντίδραση της οξειδωσης των μονοτερπενίων με τις ρίζες  $\text{OH}$ , αφού για χαμηλές συγκεντρώσεις, δηλαδή σε καθαρή ατμόσφαιρα, τα  $\text{NO}$  δεν επαρκούν για το σχηματισμό των β-υδρόξυ αλκόξυ ριζών (σχήμα 2-5).

Η πορεία της αντίδρασης του α-πινενίου με τις ρίζες  $\text{OH}$  κατά Winterhalter *et al.* (2003) παρουσιάζεται στο Παράρτημα I.

### Αντίδραση με το $\text{O}_3$

Η οξειδωση των μονοτερπενίων με το όζον ξεκινάει επίσης με προσθήκη στο διπλό δεσμό. Αντίθετα με την οξειδωση με τις ρίζες υδροξυλίου, η συγκεκριμένη αντίδραση λαμβάνει χώρα, τόσο κατά τη διάρκεια της ημέρας όσο και της νύχτας. Η προσθήκη στο διπλό δεσμό οδηγεί στο σχηματισμό ενός αρχικού οζονιδίου (*Primary Ozonide*, POZ), το οποίο είναι πλούσιο ενεργειακά και διασπάται γρήγορα παράγοντας δύο ομάδες ενώσεων, που η κάθε μία περιλαμβάνει μια καρβονυλική ένωση και ένα δίριζο ενδιάμεσο (σχήμα 2-7α,β) (*Criegee Intermediate*, CI) (Atkinson and Arey, 1998; Atkinson, 2000).

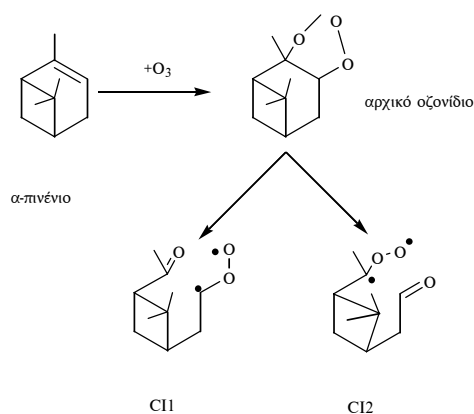


Σχήμα 2-7 Γενικός μηχανισμός αντίδρασης προσθήκης του  $\text{O}_3$  στο διπλό δεσμό ( $\ddagger$ :ενδιάμεσα)

Τα πλούσια ενεργειακά δίριζα (CIs) που σχηματίζονται με αυτή την αντίδραση μπορούν:

- να σταθεροποιηθούν μέσω σύγκρουσης,
- να επαναδιευθετηθούν σε ένα «θερμό εστέρα και στη συνέχεια να διασπαστούν ή
- να επαναδιευθετηθούν σε ένα «θερμό» υπεροξειδίο και στη συνέχεια να διασπαστούν σε μία ρίζα  $\text{OH}$  και μία υποκατεστημένη αλκυλ ρίζα (Atkinson and Arey, 1998).

Στο σχήμα 2-8 παρουσιάζονται τα δίριζα ενδιάμεσα που σχηματίζονται από την οζονόλυση του α-πινενίου.



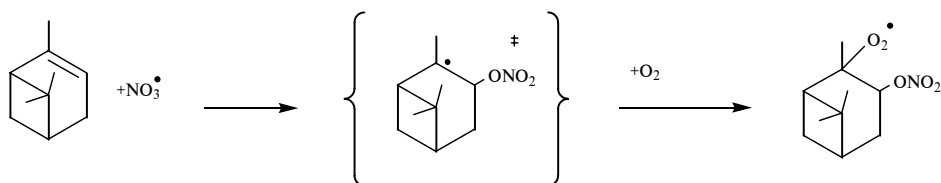
Σχήμα 2–8 Σχηματισμός του αρχικού οζονιδίου και των ενδιάμεσων δίριζων Criegee κατά την οζονόλυση του α-πινενίου

Και τα τρία προτεινόμενα μονοπάτια που μπορούν να ακολουθήσουν τα δίριζα, παρουσιάζονται στο Παράρτημα I.

Ο επικρατέστερος μηχανισμός κατά την οζονόλυση του α-πινενίου είναι ο τελευταίος, ο οποίος οδηγεί στο σχηματισμό ριζών OH σε αποδόσεις 0,85, 0,76 και 0,70 (αναφορές στους Winterhalter *et al.*, 2003).

#### Αντίδραση με νιτρικές ρίζες

Ο μηχανισμός αντίδρασης των μονοτερπενίων με τις νιτρικές ρίζες δεν είναι πλήρως κατανοητός και ελάχιστα από τα προϊόντα που προκύπτουν από αυτές τις αντιδράσεις έχουν ταυτοποιηθεί, λόγω αναλυτικών δυσκολιών. Έχει προταθεί πάντως ότι η αντίδραση με τις νιτρικές ρίζες λαμβάνει χώρα μέσω προσθήκης κυρίως στον άνθρακα-3, σχηματίζοντας μία τριτοταγή αλκυλ ρίζα (Wangberg *et al.*, 1997) (σχήμα 2-9).



Σχήμα 2–9 Σχηματισμός της νιτρο-αλκόξυ ρίζας και νιτροοξυ-αλκυλ περόξυ ρίζας από την οξείδωση του α-πινενίου με τις NO<sub>3</sub> ρίζες

Η αντίδραση της προσθήκης της ρίζας NO<sub>3</sub> στο α-πινένιο, μοιάζει με την αντίδραση προσθήκης της ρίζας OH, με εξαίρεση το γεγονός ότι η νιτροξυ-αλκυλ περόξυ ρίζα αντιδρά περισσότερο με το NO<sub>2</sub> παρά με το NO. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις των NO είναι χαμηλές παρουσία νιτρικών ριζών (οι νιτρικές ρίζες αντιδρούν γρήγορα με τα NO παράγοντας NO<sub>2</sub>).

### 2.2.2 Προϊόντα φωτο-οξειδωσης των μονοτερπενίων

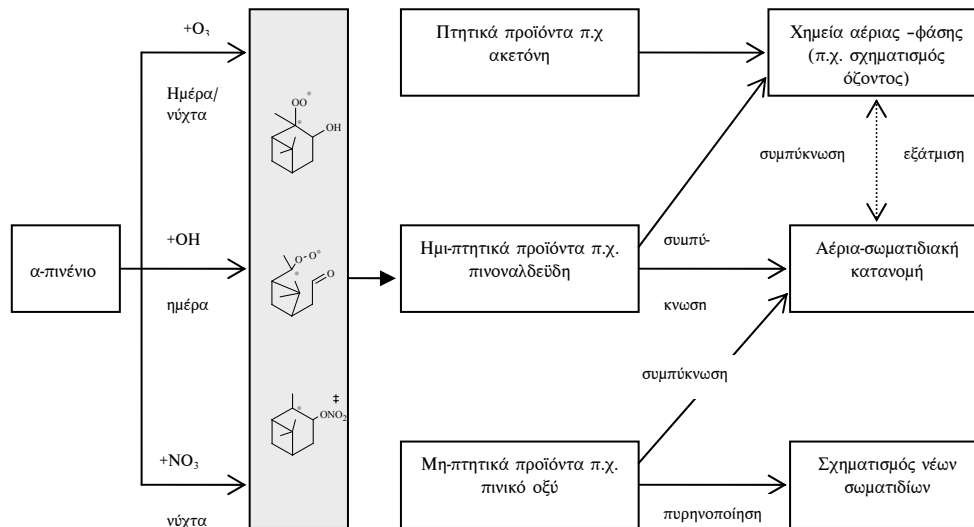
Το αποτέλεσμα των παραπάνω αντιδράσεων είναι η παραγωγή μιας πληθώρας οξυγονωμένων προϊόντων, όπως αλδεύδες, όξυ-αλδεύδες, καρβοξυλικά οξέα, όξυ-καρβοξυλικά οξέα, υδρόξυ-καρβοξυλικά οξέα, δικαρβοξυλικά οξέα, οργανικές νιτρώδεις ενώσεις κ.τ.λ. Οι ακριβείς ονομασίες των περισσότερων από τα προϊόντα οξειδωσης των τερπενίων είναι αρκετά περίπλοκες. Για την απλούστευση της ονοματολογίας αυτών των προϊόντων, οι Larsen *et al.* (1998) ανέπτυξαν μία απλοποιημένη ονοματολογία η οποία βασίζεται στην ονομασία των αρχικών υδρογονανθράκων (πίνακας 2-2). Η ονομασία των προϊόντων που χρησιμοποιείται στη συνέχεια βασίζεται σε αυτήν την ονοματολογία.

Πίνακας 2-2 Ονομασία των κυριότερων προϊόντων από την οξείδωση των α- και β-πινενίου, κατά IUPAC και η προτεινόμενη κατά Larsen *et al.* (1998)

Ονομασία κατά Larsen <i>et al.</i> (1998)	Ονομασία κατά IUPAC
νοπινόνη	6,6-διμέθυλοδικυκλο[3.1.1]επταν-2-όνη
πινοναλδεύδη	2,2-διμέθυλο-3-ακετυλοκυκλοβουτυλοαιθανάλη
<i>cis</i> -πινικό οξύ	<i>cis</i> -3-ακέτυλο-2,2-διμεθυλοκυκλοβουτυλοαιθανοϊκό οξύ
<i>cis</i> -πινικό οξύ	<i>cis</i> -3-καρβόξυ-2,2-διμεθυλοκυκλοουτυλομεθανοϊκό οξύ
<i>trans</i> -νορπινικό οξύ	<i>trans</i> -3-καρβόξυ-2,2-διμεθυλοκυκλοβουτυλομεθανοϊκό οξύ

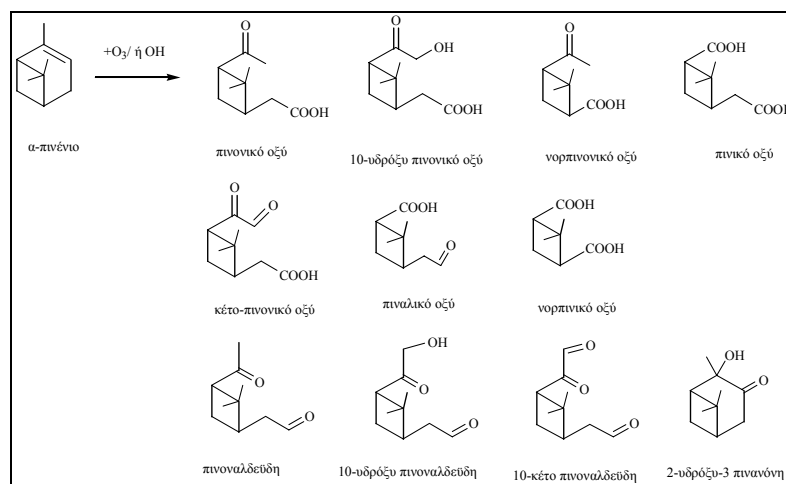
Οι ενώσεις που παράγονται από την οξείδωση των μονοτερπενίων παίζουν σημαντικό ρόλο στην τροποσφαιρική χημεία, αφού καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος πτητικότητας. Στο σχήμα 2-10 παρουσιάζεται το γενικό σχήμα της οξείδωσης του α-πινενίου και της επίδρασης των σχηματιζόμενων προϊόντων στην ατμοσφαιρική χημεία.

Ένα ποσοστό των ενώσεων που σχηματίζεται παραμένει στην αέρια φάση (π.χ. φορμαλδεύδη, ακετόνη), και επηρεάζει σημαντικές διαδικασίες στην τροπόσφαιρα όπως την παραγωγή όζοντος, ή ριζών OH. Επιπλέον, μπορούν να παραχθούν προϊόντα υψηλότερου μοριακού βάρους, για παράδειγμα μπορεί να σχηματιστεί πινοναλδεύδη από την αντίδραση μιας περόξυ ρίζας με NO, ή να παραχθούν διοξέα π.χ. πινικό οξύ από την οζονόλυση των αρχικών ενώσεων. Οι ενώσεις αυτές λόγω της χαμηλής τάσης ατμών τους μπορούν είτε να συμπυκνωθούν επάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια, είτε να σχηματίσουν νέα μέσω ομογενούς πυρηνοποίησης (παράγραφος 2.2.4).



Σχήμα 2–10 Γενικό σχήμα της ατμοσφαιρικής οξειδωσης του α-πινενίου (τροποποιημένο διάγραμμα, από Hoffmann (1999))

Στο σχήμα 2-11 παρουσιάζονται τα κυριότερα προϊόντα των αντιδράσεων του α-πινενίου με τις ρίζες OH και το O<sub>3</sub> που έχουν προσδιορισθεί στη σωματιδιακή φάση από πειράματα σε θαλάμους προσομοίωσης. Επιπλέον από την αντίδραση του α-πινενίου με τις NO<sub>3</sub> ρίζες, παράγεται η ένωση πινοναλδεΐδη ως κύριο προϊόν (62% απόδοση), ενώ άλλα προϊόντα που ταυτοποιήθηκαν ήταν: το πινονικό εποξείδιο (3% απόδοση), 2-υδρόξυ-3-νιτρικό πινάνιο και 3-κέτο-2-νιτρικό πινάνιο (Wangberg *et al.*, 1997).



Σχήμα 2–11 Κυριότερα προϊόντα από την αντίδραση της οξειδωσης του α-πινενίου με OH και O<sub>3</sub> που έχουν προσδιορισθεί στη σωματιδιακή φάση από πειράματα σε θαλάμους προσομοίωσης (Larsen *et al.*, 2001; Jaoui and Kamens, 2003; Winterhalter *et al.*, 2003)

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι τα κύρια μονοπάτια οξειδωσης του α-πινενίου με τις ρίζες OH και το O<sub>3</sub>, οδηγούν ουσιαστικά στον ίδιο τύπο ενώσεων στα δευτερογενή



οργανικά αερολύματα. Η κύρια διαφορά ανάμεσα στα δύο οξειδωτικά είναι η αναλογία των προϊόντων που παράγονται (Larsen *et al.*, 2001).

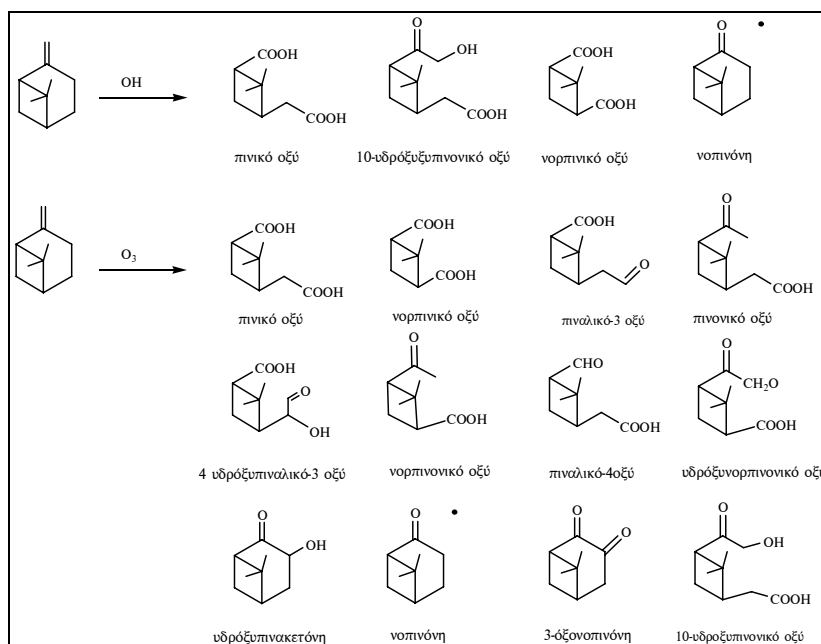
Η οξείδωση του α-πινενίου με το O<sub>3</sub> παράγει δικαρβοξυλικά οξέα και άλλες μη-πτητικές ενώσεις σε πολύ υψηλότερες αποδόσεις (1-9%) σε σύγκριση με την οξείδωση με τις ρίζες OH (0,2-0,6%) (Larsen *et al.*, 2001). Επιπλέον, η αντίδραση είτε με τις ρίζες OH, είτε με τις νιτρικές ρίζες, έχει ως αποτέλεσμα σημαντικά μικρότερη πυρηνοποίηση, αλλά χωρίς σημαντική διαφοροποίηση στον όγκο των παραγόμενων αερολυμάτων.

Αυτό υποδεικνύει ότι στις αντιδράσεις αυτές (με τις ρίζες OH και NO<sub>3</sub>), μπορεί να σχηματίζονται προϊόντα με υψηλότερη πτητικότητα, σε σύγκριση με τα προϊόντα από την οζονόλυση. Όπως αναφέρθηκε, το κύριο προϊόν της αντίδρασης του α-πινενίου με τις NO<sub>3</sub> ρίζες είναι η πινοναλδεύδη, ενώ ο σχηματισμός της ίδιας ένωσης από την αντίδραση με τις ρίζες OH έχει αναφερθεί με υψηλές αποδόσεις 28-87% (Winterhalter *et al.*, 2003).

Ωστόσο η πινοναλδεύδη, είναι αρκετά δραστική σε ατμοσφαιρικές συνθήκες. Ο κύριος τρόπος απομάκρυνσής της από την αέρια φάση της ατμόσφαιρας είναι η αντίδραση με τις ρίζες OH και πιθανόν η φωτοδιάσπαση. Ο χρόνος παραμονής της στην ατμόσφαιρα λόγω της οξείδωσης από τις ρίζες OH είναι 3,3 h (Hallquist *et al.*, 1997). Τα προϊόντα που παράγονται και από τις δύο διαδικασίες είναι νέες καρβονυλικές ενώσεις με ένα λιγότερο άτομο άνθρακα. Αντίθετα με την πινοναλδεύδη, το πινικό οξύ είναι κύρια προϊόν δεύτερης γενιάς, με αποτέλεσμα η παραγωγή του να ακολουθεί αυτήν της πινοναλδεύδης και του πινονικού οξέος. Ωστόσο έχει αναφερθεί (Jenkin *et al.*, 2000) ότι το πινικό οξύ μπορεί να είναι προϊόν και πρώτης γενιάς, μέσω ισομερίωσης.

Καθώς σε πραγματικές συνθήκες η συγκέντρωση των μονοτερπενίων είναι συνήθως μικρότερη από 1 ppb<sub>v</sub>, μόνο η αντίδραση με το O<sub>3</sub> μπορεί να παράγει ημι-πτητικές ενώσεις σε ικανές ποσότητες, ώστε να μπορούν να σχηματίσουν νέα σωματίδια μέσω πυρηνοποίησης (Bonn and Moortgat, 2002).

Στο σχήμα 2-12 παρουσιάζονται οι κυριότερες ενώσεις που έχουν προσδιορισθεί από την οξείδωση του β-πινενίου στη σωματιδιακή φάση, από πειράματα σε θαλάμους προσομοίωσης. Στον πίνακα περιλαμβάνεται και η ένωση νοπινόνη, η οποία αν και στα πειράματα προσομοίωσης έχει προσδιοριστεί κυρίως στην αέρια φάση, ωστόσο αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα προϊόντα της αντίδρασης του β-πινενίου με τις ρίζες OH και το όζον.



Σχήμα 2–12 Κυριότερα προϊόντα της αντίδρασης του β-πινενίου με τις ρίζες OH και το O<sub>3</sub> στη σωματιδιακή φάση (Yu *et al.*, 1999; Larsen *et al.*, 2001)

Σε αντίθεση με τα πειράματα που έχουν διεξαχθεί σε θαλάμους προσομοίωσης, μόνο λίγες μετρήσεις πεδίου έχουν πραγματοποιηθεί για την παρουσία στη σωματιδιακή ή την αέρια φάση των συγκεκριμένων ενώσεων (Kavouras *et al.*, 1999b; Kavouras *et al.*, 1999a; Alves *et al.*, 2000; Plewka *et al.*, 2003). Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι κυριότερες από τις ενώσεις που έχουν προσδιορισθεί σε μελέτες πεδίου, στη σωματιδιακή φάση.

Πίνακας 2-3 Κύριες δευτερογενείς ενώσεις που έχουν προσδιορισθεί στη σωματιδιακή φάση σε μελέτες πεδίου και αντίστοιχες πρόδρομες

Δευτερογενής ένωση	Πρόδρομη ένωση	Μελέτη
πινοναλδεΐδη	α-πινένιο	(Alves <i>et al.</i> , 2002; Kavouras and Stephanou, 2002b; Plewka <i>et al.</i> , 2006; Rissanen <i>et al.</i> , 2006)
νοπινόνη	β-πινένιο	(Alves <i>et al.</i> , 2002; Kavouras and Stephanou, 2002b; Cahill <i>et al.</i> , 2006)
νορπινοναλδεΐδη	α-πινένιο	(Alves <i>et al.</i> , 2002)
πινονικό οξύ	α & β-πινένιο	(Alves <i>et al.</i> , 2002; Kavouras and Stephanou, 2002b; Plewka <i>et al.</i> , 2006; Bhat and Fraser, 2007)
πινικό οξύ	α-πινένιο/β-πινένιο/σαμπινένιο/ Δ <sup>3</sup> -καρένιο	(Alves <i>et al.</i> , 2002; Kavouras and Stephanou, 2002b; Cahill <i>et al.</i> , 2006; Plewka <i>et al.</i> , 2006; Bhat and Fraser, 2007)
νορπινονικό οξύ	α- & β-πινένιο	(Cahill <i>et al.</i> , 2006; Plewka <i>et al.</i> , 2006)
νορπινονικό οξύ	α-πινένιο	(Warnke <i>et al.</i> , 2006)
α-καμφολενάλη	καμφένιο	(Alves <i>et al.</i> , 2002)
σαμπινοκετόνη	σαμπινένιο	(Pio <i>et al.</i> , 2001; Alves <i>et al.</i> , 2002)
πινενικό εποξειδίο	α-πινένιο	(Alves and Pio, 2005)

**Πίνακας 2-4 (συνέχεια) Κύριες δευτερογενείς ενώσεις που έχουν προσδιορισθεί στη σωματιδιακή φάση σε μελέτες πεδίου και αντίστοιχες πρόδρομες**

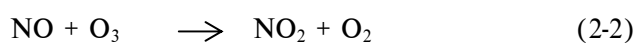
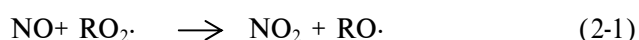
Δευτερογενής ένωση	Πρόδρομη ένωση	Μελέτη
καρικό οξύ	Δ <sup>3</sup> -καρένιο	(Warnke <i>et al.</i> , 2006)
καρονικό οξύ	Δ <sup>3</sup> -καρένιο	(Warnke <i>et al.</i> , 2006)
σαμπινικό οξύ	σαμπινένιο	(Warnke <i>et al.</i> , 2006)
κέτολιμονονικό οξύ	λιμονένιο	(Warnke <i>et al.</i> , 2006)

### 2.2.3 Επίδραση των μονοτερπενίων στη χημεία αέριας φάσης της ατμόσφαιρας

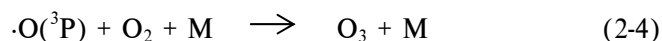
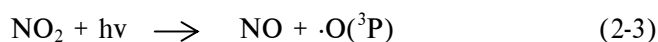
Η οξειδωση των ενώσεων στην ατμόσφαιρα, γίνεται κυρίως από τρία οξειδωτικά μέσα: τις ρίζες υδροξυλίου ( $\cdot\text{OH}$ ) κατά τη διάρκεια της ημέρας, τις νιτρικές ρίζες ( $\text{NO}_3\cdot$ ) κατά τη διάρκεια της νύχτας και το όζον ( $\text{O}_3$ ) καθ' όλη τη διάρκεια του 24ώρου. Η οξειδωση των μονοτερπενίων μεταβάλλει την οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας, καθώς καταναλώνει ρίζες  $\text{OH}$ , ρίζες  $\text{NO}_3$  και όζον από τη μια, ενώ παράγει ρίζες  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$  και όζον από την άλλη.

#### Παραγωγή Όζοντος

Κατά την φωτο-οξειδωση των μονοτερπενίων, μπορεί να υπάρξουν στάδια στα οποία λαμβάνει χώρα σχηματισμός περόξυ ριζών  $\text{RO}_2$  και υδροπερόξυ ριζών  $\text{HO}_2$  (παράγραφος 2.2.1). Οι ρίζες αυτές με τη σειρά τους μπορούν να οξειδώσουν το  $\text{NO}$  σε  $\text{NO}_2$  (αντίδραση 2-1) και τελικά να οδηγήσουν στην παραγωγή όζοντος (Atkinson and Arey, 1998), αφού η αντίδραση αυτή (2-1) δρα ανταγωνιστικά με την αντίδραση καταστροφής του  $\text{O}_3$  από τα  $\text{NO}$  (2-2).



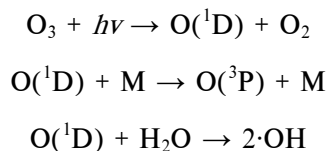
Το όζον έχει σχηματιστεί φωτοχημικά από τη μετατροπή του  $\text{NO}_2$  σε  $\text{NO}$  σύμφωνα με τις αντιδράσεις (2-3 και 2-4):



Το «καθαρό» αποτέλεσμα των αντιδράσεων (2-1, 2-3 και 2-4) είναι ο σχηματισμός όζοντος. Γενικά, τα επεισόδια με υψηλές συγκεντρώσεις όζοντος, συνήθως συνοδεύονται από υψηλές συγκεντρώσεις λεπτών σωματιδίων. Η συνεισφορά μιας πτητικής οργανικής ένωσης στο σχηματισμό όζοντος, εξαρτάται σημαντικά από τις περιβαλλοντικές συνθήκες (μετεωρολογία και συγκεντρώσεις συγκεκριμένων αερίων, κυρίως  $\text{NO}_x$ ).

Το όζον είναι μια από τις σημαντικότερες ενώσεις της τροποσφαιρικής χημείας, αφού από αυτό παράγονται σχεδόν αποκλειστικά όλες οι ρίζες HO και NO<sub>3</sub>, που είναι οι κύριες υπεύθυνες για την οξειδωση σχεδόν όλων των ενώσεων της αέριας φάσης στην ατμόσφαιρα.

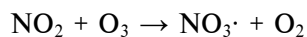
Οι ρίζες OH παράγονται από την αντίδραση του διεγερμένου ατομικού οξυγόνου O(<sup>1</sup>D) με υδρατμούς, το οποίο παράγεται από την φωτοδιάσπαση του όζοντος υπό την επίδραση ακτινοβολίας μήκους κύματος μικρότερο από 330 nm:



### Παραγωγή ριζών OH

Είναι φανερό ότι με βάση τον παραπάνω μηχανισμό, για την ύπαρξη των ριζών υδροξυλίου είναι απαραίτητη η παρουσία φωτός. Παρ' όλα αυτά, η οζονόλυση των μονοτερπενίων παράγει ρίζες υδροξυλίου και μπορεί να θεωρηθεί ως πηγή τους κατά τη διάρκεια της νύχτας όταν δεν υπάρχει ηλιακή ακτινοβολία. Όπως αναφέρθηκε, στην παράγραφο 2.2.1, η οζονόλυση του α-πινενίου παράγει ρίζες OH και θα μπορούσε να είναι μια σημαντική πηγή αυτών κατά τη διάρκεια της νύχτας (Grosjean and Grosjean, 1997).

Το NO<sub>2</sub> μπορεί επίσης να αντιδράσει με O<sub>3</sub> και να παράγει τις ρίζες NO<sub>3</sub>, και στη συνέχεια πεντοξείδιο του αζώτου (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)



Οι ρίζες NO<sub>3</sub> είναι σταθερότερες απουσία φωτός και αποτελούν το κύριο οξειδωτικό κατά τη διάρκεια της νύχτας, ενώ φωτολύονται ταχύτατα κατά τη διάρκεια της ημέρας.

#### 2.2.4 Σχηματισμός νέων σωματιδίων

Ένα σημαντικό ερώτημα που αφορά στο σχηματισμό των βιογενών αερολυμάτων είναι το κατά πόσον τα προϊόντα οξειδωσης απλά προστίθενται στη μάζα των τροποσφαιρικών αερολυμάτων, μέσω συμπύκνωσης σε προϋπάρχοντα σωματίδια ή εάν συνεισφέρουν στη συγκέντρωση του αριθμού των σωματιδίων μέσω ομογενούς πυρηνοποίησης των πολύ χαμηλής πτητικότητας προϊόντων.

Μέχρι πρόσφατα η παρατήρηση σχηματισμού νέων σωματιδίων αποδίδονταν στην πυρηνοποίηση του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, είτε αυτή ήταν διμερής (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O), είτε ήταν τριμερής (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O/NH<sub>3</sub>). Ωστόσο αργότερα, σε μετρήσεις πεδίου που πραγματοποιήθηκαν σε απομακρυσμένες δασικές περιοχές, αποδείχθηκε η συσχέτιση του σχηματισμού νέων

σωματιδίων και της οξειδωσης βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων (Kavouras *et al.*, 1998).

Στα οργανικά αερολύματα, τα κυριότερα προϊόντα των αντιδράσεων των τερπενίων στην αέρια φάση με το όζον, τις ρίζες υδροξυλίου ή τις νιτρικές ρίζες είναι καρβονυλικές ενώσεις. Γενικά οι καρβονυλικές ενώσεις έχουν σχετικά υψηλές τάσεις ατμών και για το λόγο αυτό δεν μπορούν να φθάσουν στην κατάσταση υπερκορεσμού και να οδηγήσουν στην πυρηνοποίηση κάτω από περιβαλλοντικές συνθήκες. Η τάση ατμών των προϊόντων φωτοοξειδωσης του  $\alpha$ -πινενίου κυμαίνεται από  $10^{-2}$  έως  $10^{-7}$  torr (Hallquist *et al.*, 1997; Hoffmann *et al.*, 1997; Bilde and Pandis, 2001). Τα λιγότερο πτητικά από αυτά τα προϊόντα μπορούν να εισέλθουν στη σωματιδιακή φάση και να σχηματίσουν δευτερογενή οργανικά αερολύματα (Kanakidou, 2005).

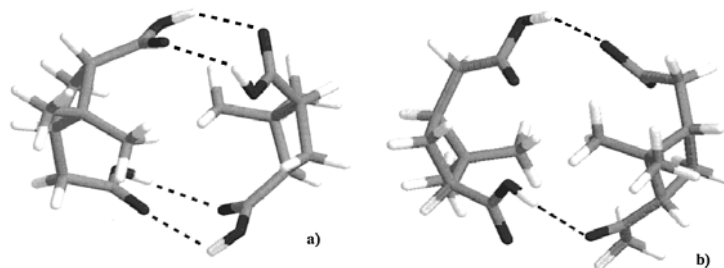
Γενικά η τάση ατμών των οργανικών ενώσεων μειώνεται σημαντικά με την προσθήκη οξυγώνουχων ομάδων στο μόριό τους. Οι Jang and Kamens (1999) υπολόγισαν ότι η τάση ατμών του  $C_9$ -δικαρβοξυλικού οξέος, το οποίο έχει τον ίδιο αριθμό ατόμων άνθρακα με το πινικό, είναι  $7 \times 10^{-6}$  mmHg στους 295 K. Η τάση αυτή είναι τρεις τάξεις μεγέθους χαμηλότερη από την τάση ατμών του αντίστοιχου μονοκαρβοξυλικού αλειφατικού οξέος  $C_9$  ( $8 \times 10^{-3}$  mmHg).

Η χαμηλή τιμή δικαιολογεί το γεγονός ότι σε περιβαλλοντικές συνθήκες το πινικό οξύ υφίσταται κυρίως στη σωματιδιακή φάση και ότι μπορεί να δώσει νέα σωματίδια μέσω ομογενούς πυρηνοποίησης. Με τον ίδιο τρόπο υπολόγισαν τις τάσεις ατμών της πινοναλδεΐδης και του πινονικού οξέος, οι οποίες ήταν πολύ υψηλότερες.

Για το λόγο αυτό η προσοχή έχει στραφεί στα δευτερογενή προϊόντα όπως τα καρβοξυλικά οξέα, τα κέτο-καρβοξυλικά οξέα, τις υδροξυ-κετόνες, τις διόλες και τα δικαρβοξυλικά οξέα, τα οποία έχουν ισχυρότερες διατομικές δυνάμεις και θα μπορούσαν να εξηγήσουν το σχηματισμό των νέων σωματιδίων (Christoffersen *et al.*, 1998). Οι Koch *et al.* (2000) και οι Jenkin *et al.* (2000) πρότειναν ότι το *cis*-πινικό οξύ είναι πιο πιθανά το προϊόν από τη φωτο-οξειδωση τόσο του  $\alpha$ -, όσο και του  $\beta$ -πινενίου που μπορεί να οδηγήσει άμεσα στο σχηματισμό νέων σωματιδίων με πυρηνοποίηση, ενώ οι Kavouras *et al.* (1998) έδειξαν ότι ο σχηματισμός νέων σωματιδίων σε δασική ατμόσφαιρα, πιθανότατα προκαλείται από την αλληλεπίδραση των οργανικών οξέων που παράγονται από τη φωτο-οξειδωση των τερπενίων, για παράδειγμα το πινονικό οξύ, με άλλες οργανικές ή ανόργανες ενώσεις που υπάρχουν στην ατμόσφαιρα.

Πρόσφατα, οι Kuckelmann *et al.* (2000) παρατήρησαν σε πειράματα οζονόλυσης του  $\alpha$ -πινενίου, την παρουσία διμερών του πινικού οξέος, καθώς και σύμπλοκα πινικού-πινονικού. Τα διμερή του πινικού οξέος ήταν άφθονα. Η σταθερότητα αυτών των διμερών αναμένεται

να είναι υψηλή, λόγω των ισχυρών δεσμών υδρογόνου που σχηματίζονται μεταξύ των όξινων ομάδων του μονομερών (σχήμα 2-13).



Σχήμα 2–13 Δεσμοί υδρογόνου α) του διμερούς *cis*-νορπινικού/*cis*-πινικού οξέος και β) του διμερούς *cis*-πινικού οξέος/*cis*-πινονικού ανιόντος (άνθρακας: γκρι, οξυγόνο: σκούρο γκρι, υδρογόνο: άσπρο (Kuckelmann *et al.*, 2000))

Ωστόσο, λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων του όζοντος σε απομακρυσμένες δασικές περιοχές έχει προταθεί ότι το πιο πιθανό σενάριο για την πυρηνοποίηση των προϊόντων οξείδωσης των τερπενίων, είναι η ετερογενής πυρηνοποίηση, πχ. μέσω σχηματισμού συσσωματωμάτων μεταξύ διαφορετικών όξινων και καρβονυλικών προϊόντων (Kavouras and Stephanou, 2002b). Στην ίδια μελέτη φάνηκε ότι τα πρωτογενή οργανικά σωματίδια και η θερμοκρασία παίζουν καθοριστικό ρόλο στο σχηματισμό των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων.

Η παρουσία των πρωτογενών σωματιδίων μπορεί να έχει άμεσο και έμμεσο ρόλο στο σχηματισμό των δευτερογενών σωματιδίων. Τα πρωτογενή σωματίδια μπορούν να δράσουν ως θέσεις αντίδρασης για το σχηματισμό νέων σωματιδίων.

### 2.2.5 Ετερογενής Οργανική Χημεία

Έως πρόσφατα τα δικαρβοξυλικά οξέα ήταν οι λιγότερο πτητικές ενώσεις που είχαν προσδιοριστεί στα σωματίδια που παράγονται από την οξείδωση των τερπενίων. Ωστόσο σε πρόσφατες μελέτες χρησιμοποιώντας ήπιες τεχνικές ανάλυσης που δεν προκαλούσαν διάσπαση των μορίων, προσδιορίστηκαν στη σωματιδιακή φάση, ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους και συνεπώς χαμηλής πτητικότητας (Gao *et al.*, 2004; Tolocka *et al.*, 2004). Με βάση τα πειραματικά δεδομένα, υπάρχει η ένδειξη ότι η παρουσία ετερογενών αντιδράσεων μεταξύ των ημι-πτητικών ενώσεων θα μπορούσε να δώσει ενώσεις πολύ χαμηλότερης πτητικότητας, αυξάνοντας έτσι την απόδοση των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων σε σύγκριση με αυτήν που υπολογίζεται με βάση μόνο την κατανομή των ίδιων ενώσεων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Ο ολιγομερισμός ή πολυμερισμός των ενώσεων που παράγονται από την οξείδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων (ανθρωπογενών και

βιογενών), μπορεί να θεωρηθεί ως υπεύθυνη διεργασία για μια σημαντική ποσότητα των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων στην τροπόσφαιρα.

Οι Gao *et al.* (2004) βρήκαν ότι η όξινη κατάλυση μπορεί να αυξήσει περίπου κατά 40% την οργανική σωματιδιακή φάση που παράγεται κατά τα πειράματα οζονόλυσης και πρότειναν ότι μπορεί να λάβει χώρα συμπύκνωση των μικρότερων μορίων μέσω πολυμερισμού ή αλδολικής συμπύκνωσης, η οποία ακολουθεί το σχηματισμό των αλδεϋδών που παράγονται από την οζονόλυση των τερπενίων. Οι Gao *et al.* (2004) και οι Tolocka *et al.* (2004) προσδιόρισαν έως και τετραμερή μόρια σε πειράματα θαλάμων προσομοίωσης κατά την οζονόλυση του  $\alpha$ -πινενίου παρουσία όξινων ανόργανων σωματιδίων. Τέλος συμπέραναν ότι η οζονόλυση του  $\alpha$ -πινενίου παρουσία ενός όξινου καταλύτη επηρεάζεται από αντιδράσεις ολιγομερισμού των αρχικών προϊόντων, μέσω αλδολικής συμπύκνωσης ή/και μέσω gem-diol σχηματισμού. Ένα ιόν που συμφωνεί με το διμερές της πινοαλδεϋδης, ανιχνεύθηκε σε περιβαλλοντικά αερολύματα (Tolocka *et al.*, 2004).

### 3 ΠΡΩΤΟΓΕΝΗ ΟΡΓΑΝΙΚΑ ΑΕΡΟΛΥΜΑΤΑ

---

#### 3.1 Γενικά

Τα πρωτογενή οργανικά σωματίδια μπορούν να εισέλθουν στην ατμόσφαιρα από πολλές πηγές, βιογενείς και ανθρωπογενείς, ανάμεσα στις οποίες περιλαμβάνονται η καύση ορυκτών καυσίμων, βιομάζας και ξυλείας, οι διαδικασίες αποτέφρωσης, το μαγείρεμα, η εκτριβή θραυσμάτων από τον κηρό των φυλλωμάτων των φυτών, τα βακτήρια, η γύρη, η έκρηξη των θαλάσσιων φυσαλίδων κ.α.

Ανάμεσα στα πρωτογενή οργανικά σωματίδια εκείνα με βιογενή προέλευση και κυρίως εκείνα που προέρχονται από τον κηρό της ευφυμενίδας των φυτών, καθώς και από μικροβιακό υλικό, είναι πολύ σημαντικά λόγω της αφθονίας τους, ιδιαίτερα στις περιοχές με τροπική βλάστηση, όπου το κλάσμα των λιπιδίων μπορεί να αντιπροσωπεύει το 10-20% της συνολικής σωματιδιακής φάσης (Simoneit and Mazurek, 1982).

Ωστόσο πολύ λίγες πληροφορίες υπάρχουν ώστε να γίνει μία αξιόπιστη εκτίμηση της συνεισφοράς των πρωτογενών βιογενών σωματιδίων στο οργανικό σωματιδιακό φορτίο επάνω από δασικές περιοχές (Andreae and Crutzen, 1997).

##### 3.1.1 Μοριακοί Δείκτες

Παρά το γεγονός ότι μόνο ένα μικρό ποσοστό της συνολικής μάζας των οργανικών ενώσεων στα σωματίδια μπορεί να προσδιορισθεί ακριβώς (Rogge *et al.*, 1993c), κάποιες από τις οργανικές ενώσεις, οι οποίες είναι γνωστές ως **μοριακοί δείκτες** (*molecular markers*), μπορούν να χρησιμοποιηθούν ούτως ώστε να δώσουν πληροφορίες για τις πιθανές πηγές εκπομπής.

Ως μοριακοί δείκτες, ορίζονται οι οργανικές ενώσεις των οποίων η βασική χημική δομή είναι χαρακτηριστική των βιογενών και ανθρωπογενών πηγών προέλευσής τους. Σύμφωνα με τον παραπάνω ορισμό, οι ενώσεις αυτές κατά την έκθεσή τους στο περιβάλλον, παρουσιάζουν ανθεκτικότητα στους διάφορους παράγοντες που επιφέρουν δομικές μετατροπές στην οργανική ύλη, παραμένοντας χημικά αναλλοίωτες, ενώ όταν υπόκεινται σε αλλαγές, ο δομικός τους σκελετός παραμένει αναγνωρίσιμος.

Οι κυριότεροι μοριακοί δείκτες είναι οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, τα κ-αλκάνια, οι κ-αλκανάλες, οι κ-αλκανόλες και τα λιπαρά οξέα. Από τους δείκτες αυτούς, οι πολυκυκλικοί υδρογονάνθρακες χρησιμοποιούνται κυρίως για την εξακρίβωση ανθρωπογενών πηγών, ενώ τα αλκάνια και τα λιπαρά οξέα μπορούν να εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα τόσο από βιογενείς, όσο και από ανθρωπογενείς πηγές.



### 3.2 Βιογενή πρωτογενή οργανικά σωματίδια

Η επιφάνεια των φύλλων αποτελείται από ένα στρώμα λιπιδίων που τους δίνει μια λεία όψη κερωμένου φύλλου και τα προστατεύει από τις απώλειες  $O_2$  και από την εξάτμιση νερού προς την ατμόσφαιρα (Rogge *et al.*, 1993b).

Η βιοσυνθετική παραγωγή των οργανικών ενώσεων έχει ως προπομπό το ακέτυλο-συνένζυμο Α. Τα λιπαρά οξέα που παράγονται, έχουν έντονη προτίμηση στα ομόλογα με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα. Από την αναγωγή των οξέων σε αλκανάλες και αλκανόλες, δεν μειώνεται ο αριθμός των ατόμων άνθρακα και διατηρείται η ίδια κατανομή. Το αντίθετο συμβαίνει στην αποκαρβοξυλίωση των οξέων με απώλεια  $CO_2$ , όπου η κατανομή αλλάζει και τα κ-αλκάνια με μονό αριθμό ατόμων άνθρακα συντίθενται σε μεγαλύτερη αφθονία έναντι εκείνων του ζυγού αριθμού.

Η εκπομπή των λιπιδίων πραγματοποιείται κυρίως λόγω της επίδρασης της ταχύτητας του ανέμου επάνω στα φύλλα λόγω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, καθώς και λόγω της βιοαποικοδόμησης των φύλλων (Kanouras *et al.*, 1999b). Οι παραπάνω διαδικασίες έχουν ως τελικό αποτέλεσμα να παρασύρονται ορισμένες ενώσεις στην ατμόσφαιρα απευθείας στη σωματιδιακή μορφή.

Γενικά, κ-αλκάνια, κ-αλκανόλες, κ-αλκανάλες και λιπαρά οξέα με ανθρακική αλυσίδα μεγαλύτερη από  $C_{23}$ , προέρχονται κυρίως από την εφυμενίδα των φύλλων των ανώτερων φυτών (Simoneit and Mazurek, 1982), ενώ ομόλογες ενώσεις με μικρότερη ανθρακική αλυσίδα προέρχονται κυρίως από την καύση πετρελαίου και βενζίνης.

Σε αντίθεση με τη χαρακτηριστική κατανομή ομολόγων που παρουσιάζουν οι ενώσεις που βρίσκονται σε σωματιδιακή φάση και προέρχονται από εκπομπές βιογενών διεργασιών, οι ανθρωπογενείς ενώσεις που σχετίζονται με τα πετρελαιοειδή και τα προϊόντα καύσης τους, δεν δείχνουν συγκεκριμένη προτίμηση. Αυτό συμβαίνει λόγω των πολλαπλών μη εκλεκτικών διεργασιών αποδόμησης που συμβαίνουν στη διάρκεια της διαγένεσης για την παραγωγή του πετρελαίου και στη συνέχεια κατά τη διάρκεια της διύλισής του.

Οι ενώσεις-δείκτες μπορεί να αντιστοιχούν σε ένα μικρό ποσοστό της οργανικής μάζας στις πηγές. Εάν η σχετική αφθονία των δεικτών είναι μοναδική σε συγκεκριμένες πηγές, τότε οι ενώσεις αυτές μπορούν να συσχετίσουν ένα ποσοστό της συνολικής μη προσδιορισμένης μάζας των σωματιδίων στις πιθανές πηγές. Οι μέθοδοι καθορισμού των πηγών, όπως π.χ. το χημικό ισοζύγιο μάζας (*chemical mass balance*, CMB) βασίζονται σε αυτήν τη μοναδικότητα, καθώς επίσης και στην ατμοσφαιρική σταθερότητα αυτών των ενώσεων-δεικτών και στο συνυπολογισμό όλων των πιθανών πηγών (Blanchard *et al.*, 2002).

Η συστηματική μελέτη των μοριακών δεικτών στηρίχθηκε σε μια σειρά από παραμέτρους, οι οποίες χρησιμοποιούνται για τη διασαφήνιση των πηγών προέλευσης της οργανικής ύλης στα περιβαλλοντικά δείγματα.

Ένας σημαντικός μοριακός διαγνωστικός λόγος είναι ο **δείκτης προτίμησης αριθμού ατόμων άνθρακα** (*Carbon Preference Index, CPI*), ο οποίος έχει χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της προέλευσης των κ-αλκανίων, των κ-αλκαναλών, των αλκαν-2-ονών, των κ-αλκανολών και των κ-αλκανοϊκών οξέων (Simoneit and Mazurek, 1982; Gogou *et al.*, 1996).

Ο δείκτης προτίμησης άνθρακα, ορίζεται ως ο λόγος των συγκεντρώσεων των ζυγών έναντι των μονών ομολόγων για τα λιπαρά οξέα, τις αλκανόλες και τις αλκανάλες, ενώ ο παραπάνω λόγος αντιστρέφεται στην περίπτωση των αλκανίων, λόγω της αποκαρβοξυλίωσης που αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο και δίνεται από τη σχέση:

$$CPI = \frac{1}{2} \left[ \frac{\sum_{i=1}^z n_{o(e)}}{\sum_{i=1}^{z-1} n_{e(o)}} + \frac{\sum_{i=1}^z n_{o(e)}}{\sum_{i=1}^{z+1} n_{o(e)}} \right]$$

όπου,  $n_o$  είναι η συγκέντρωση των κ-αλκανολών, ή λιπαρών οξέων ή αλκαναλών με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα και  $n_e$  η συγκέντρωση των αντίστοιχων μελών με περιττό αριθμό ατόμων άνθρακα (ενώ ο λόγος αντιστρέφεται στην περίπτωση των κ-αλκανίων).

Τιμές του λόγου μεγαλύτερες της μονάδας υποδεικνύουν βιογενή προέλευση, ενώ όταν η τιμή είναι ίση με τη μονάδα υποδεικνύει ανθρωπογενή δραστηριότητα. Επιπλέον ο παραπάνω λόγος μπορεί να εφαρμοστεί και σε συγκεκριμένο εύρος ανθρακικής αλυσίδας, οπότε ορίζονται οι διαγνωστικοί λόγοι βακτηριακής προέλευσης για  $n=10-25$  και χερσαίας προέλευσης για  $n=20-32$ .

Στη συνέχεια αναφέρονται οι κατηγορίες των καρβοξυλικών οξέων και των κ-αλκανολών και οι κυριότερες πηγές προέλευσής τους.

### 3.2.1 Καρβοξυλικά Οξέα

Τα καρβοξυλικά οξέα είναι μία από τις σημαντικότερες κατηγορίες λιπιδίων των χερσαίων και θαλάσσιων οργανισμών, στους οποίους απαντώνται είτε ελεύθερα είτε υπό τη μορφή εστέρων τους. Γενικά μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις υποκατηγορίες: α) τα κ-αλκανοϊκά, β) τα ακόρεστα (μονοακόρεστα και πολυακόρεστα), γ) τα α,ω-δικαρβοξυλικά και δ) τα άκυκλο-υποκατεστημένα αλκανοϊκά οξέα. Τα κ-αλκανοϊκά και αλκενοϊκά οξέα συνεισφέρουν σημαντικά στο κλάσμα των λεπτών σωματιδίων.

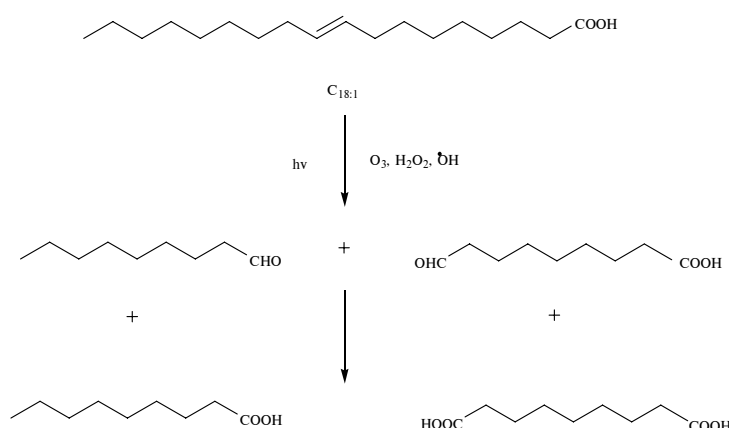
Γενικά, τα οξέα εκπέμπονται από ένα πλήθος πηγών στο περιβάλλον και γι' αυτό η παρουσία τους δεν μπορεί να αποδοθεί με αξιοπιστία σε μία συγκεκριμένη πηγή (Gogou *et al.*, 1996), ωστόσο η παρουσία των κ-αλκανοϊκών οξέων  $C_n$  με  $n > 20$ , ιδιαίτερα εκείνων με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα υποδεικνύει συνεισφορά χερσαίων πηγών και συγκεκριμένα συνεισφορά από τους προστατευτικούς κηρούς των χερσαίων φυτών (Zheng *et al.*, 1997), ενώ τα μέλη με  $n < 20$  θεωρείται ότι προέρχονται κυρίως από μικροβιακές πηγές.

Τα αλειφατικά μονοκαρβοξυλικά και δικαρβοξυλικά οξέα έχουν προσδιορισθεί και αποτελούν σημαντικά συστατικά των οργανικών σωματιδίων (Gogou *et al.*, 1996; Limbeck and Puxbaum, 1999; Kavouras and Stephanou, 2002b). Οι πηγές που συνεισφέρουν κ-αλκανοϊκά οξέα στα λεπτά αιωρούμενα σωματίδια μπορεί να είναι ανθρωπογενείς ή βιογενείς. Οι ανθρωπογενείς πηγές που έχουν προταθεί για τα κ-αλκανοϊκά οξέα, περιλαμβάνουν εκπομπές οχημάτων για τα ομόλογα μικρής ανθρακικής αλυσίδας ( $< C_{20}$ ) και καύση ξυλείας για τα ομόλογα μακρύτερης ανθρακικής αλυσίδας (Rogge *et al.*, 1993a; Fine *et al.*, 2002). Οι πιθανές βιογενείς πηγές εκπομπής είναι ο προστατευτικός κηρός των φυτών, οι μύκητες, τα βακτήρια, η γύρη και τα φύκη (Simoneit and Mazurek, 1982).

#### **Δικαρβοξυλικά οξέα**

Τα δικαρβοξυλικά οξέα μπορεί να είναι προϊόντα της οξειδωσης βιοπολυμερών ή άλλων λιπιδίων (πχ. υδροξυαλκανοϊκών οξέων) ή προϊόντα της ατελούς καύσης (Abas and Simoneit, 1996). Έτσι μπορεί να αντιπροσωπεύουν δευτερογενείς οργανικές ενώσεις, οι οποίες σχηματίζονται από φωτοχημικές αντιδράσεις. Οι Rogge *et al.* (1993b) ανέλυσαν τη σωματιδιακή φάση των προϊόντων που προέρχονταν από διαδικασίες τριβής στην επιφάνεια των φύλλων σε φυτά αστικής περιοχής, αλλά δεν βρήκαν καθόλου δικαρβοξυλικά οξέα.

Παρόλο που η πρωτογενής προέλευση αυτών των οξέων δεν μπορεί να αποκλειστεί, δεν υπάρχουν γνωστές βιογενείς ή ανθρωπογενείς πηγές που να τα εκπέμπουν άμεσα. Αντίθετα, η παρουσία των δικαρβοξυλικών οξέων  $C_9$  και  $C_8$  σε μεγάλη αφθονία, σε συνδυασμό με τις πολύ μικρές συγκεντρώσεις ή και την απουσία των κ-αλκενοϊκών λιπαρών οξέων βιογενούς προέλευσης σε δείγματα αερολυμάτων, όπως του ολεϊκού, του λινολεϊκού και του παλμιτικού, οδήγησε στην πρόταση του μηχανισμού της φωτοοξειδωσης στην ατμόσφαιρα των ακόρεστων λιπαρών οξέων προς όξο-οξέα και διοξέα (Stephanou and Stratigakis, 1993) (σχήμα 3-1).



Σχήμα 3–1 Μηχανισμός φωτο-οξειδωσης του C<sub>18:1</sub> οξέος

### Ακόρεστα Οξέα

Τα πιο κοινά μονοακόρεστα οξέα που έχουν προσδιοριστεί σε περιβαλλοντικά δείγματα είναι τα ομόλογα από κ-C<sub>12:1</sub> έως κ-C<sub>24:1</sub>, ενώ τα σημαντικότερα σε αφθονία ομόλογα είναι τα κ-C<sub>16:1</sub> και C<sub>18:1</sub> (παλμιτολεϊκό και ολεϊκό αντίστοιχα). Οι Rogge *et al.* (1993b) πρότειναν ότι τα ακόρεστα καρβοξυλικά οξέα, προέρχονται κυρίως από κομμάτια της επιφάνειας των φύλλων ή άλλων φυτικών θραυσμάτων.

Τα καρβοξυλικά οξέα βιογενούς προέλευσης έχουν βρεθεί σε αερολύματα από αγροτικές και αστικές περιοχές. Επίσης, έχει δειχθεί ότι τα οξέα είναι ανθεκτικά στη μεταφορά σε μακρινές αποστάσεις, οπότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτες της χερσαίας οργανικής ύλης σε μεγάλες αποστάσεις. Οι ενώσεις αυτές επιβιώνουν κατά την καύση της βλάστησης, οπότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως δείκτες για τη μεταφορά προϊόντων από την καύση βιομάζας.

Έχει δειχθεί ότι σε θερμότερα τροπικά κλίματα, ενώσεις μακρύτερης ανθρακικής αλυσίδας βιοσυντίθενται ως λιπίδια του κηρού, ενώ σε πιο ψυχρά κλίματα παράγονται κυρίως ενώσεις μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας. Πάντως, συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως η έκθεση σε ομίχλη, η ανυδρία και η μεταβολή της θερμοκρασίας στις περιόδους ανάπτυξης, μπορεί να επηρεάσουν το φυτό ή τους μικροβιακούς ενζυματικούς μηχανισμούς, μετατοπίζοντας τη σύνθεση του κηρού των φυτών και συνεπώς τη σύσταση των σωματιδίων (Alves *et al.*, 2007). Οι αλλαγές αυτές μπορεί να περιλαμβάνουν την απόσπαση ενός ή περισσοτέρων ατόμων άνθρακα από τα ομόλογα μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας. Από την άλλη, η μεταφορά αερίων μαζών, η οποία επηρεάζεται από εισροές διαφορετικής κατηγορίας ενώσεων μπορεί να παίξει σημαντικό ρόλο στην κατανομή των καρβοξυλικών οξέων.

Τα κ-αλκανοϊκά οξέα λόγω του αμφίφυλου χαρακτήρα τους, αποτελούν εν δυνάμει υποστρώματα για τη συσσωμάτωση και τη συμπύκνωση λιπόφιλων και υδρόφιλων ενώσεων.

### 3.2.2 κ-Αλκανόλες

Οι ομόλογες σειρές των κ-αλκανολών έχουν προσδιορισθεί σε διάφορους τύπους περιβαλλοντικών δειγμάτων. Γενικά, οι κ-αλκανόλες που η ανθρακική τους αλυσίδα αποτελείται από περισσότερα από 20 άτομα άνθρακα (κ-C<sub>20</sub>-C<sub>32</sub>), με μεγαλύτερη αφθονία για τα ομόλογα κ-C<sub>26</sub>, κ-C<sub>28</sub> και κ-C<sub>30</sub>, αποτελούν συστατικά του κηρού της εφυμενίδας ανώτερων χερσαίων φυτών. Από την άλλη, τα ομόλογα που οι ανθρακικές τους αλυσίδες αποτελούνται από λιγότερα από 20 άτομα, με σημαντικότερη αφθονία των ομολόγων 16 και 18, έχουν βρεθεί σε χερσαίους και θαλάσσιους μικροοργανισμούς. Το κύριο χαρακτηριστικό των δύο παραπάνω κατανομών, είναι η σημαντικά μεγαλύτερη αφθονία των ομολόγων που η ανθρακική τους αλυσίδα αποτελείται από ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα, έναντι εκείνων μονού αριθμού, γεγονός που εξηγείται μέσω της οδού που έχει προταθεί για τη βιοσύνθεση των ενώσεων αυτών από τους διάφορους οργανισμούς.

## 4 ΧΗΜΙΚΟΣ ΙΟΝΙΣΜΟΣ

Οι πληροφορίες για τα προϊόντα οξείδωσης που προέρχονται από τις βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις είναι αρκετά σημαντικές για την κατανόηση των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων και για τις αντιδράσεις των υδρογονάνθρακων στην ατμόσφαιρα. Η ανάλυση των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων παρουσιάζει σημαντικές δυσκολίες, αφενός διότι οι δευτερογενείς ενώσεις περιλαμβάνουν συνήθως παραπάνω από μία χαρακτηριστικές ομάδες, καλύπτοντας ένα μεγάλο εύρος πολικότητας και αφετέρου διότι για τις περισσότερες ενώσεις δεν υπάρχουν διαθέσιμες αντίστοιχες πρότυπες.

Η τεχνική του χημικού ιονισμού μπορεί να αποτελέσει πολύ χρήσιμο εργαλείο για τον προσδιορισμό της σύστασης των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων. Παρόλο που ο χημικός ιονισμός με μεθάνιο, είναι η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη τεχνική χημικού ιονισμού, άλλα αντιδρώντα αέρια, όπως η αμμωνία και το ισοβουτάνιο μπορεί να φανούν πολύ χρήσιμα για τον προσδιορισμό του MB των ενώσεων.

### 4.1 Γενικά στοιχεία για το χημικό ιονισμό

Η τεχνική του χημικού ιονισμού (*chemical ionization*, CI) ανακαλύφθηκε το 1966 από τους Field και Munson, μετά από παρατηρήσεις τους ότι κάποια μόρια που εισάγονταν σε πηγή ηλεκτρονικού ιονισμού υπό υψηλή πίεση, μπορούσαν να σχηματίσουν ιόντα του τύπου  $[M+H]^+$ . Ο χημικός ιονισμός είναι μία ήπια μέθοδος ιονισμού και μπορεί να θεωρηθεί σαν διαδικασία δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο ένα αντιδρόν αέριο (*reagent gas*), το οποίο βρίσκεται σε σχετικά υψηλή πίεση (~1 Torr), υπόκειται ιονισμό ηλεκτρονίων κατά τις συγκρούσεις των ηλεκτρονίων με τα μόριά του, παράγοντας έτσι ένα μίγμα από ιόντα. Στο δεύτερο στάδιο τα ιόντα αυτά αντιδρούν με τα ουδέτερα μόρια του αναλύτη, ο οποίος βρίσκεται σε πολύ χαμηλότερη συγκέντρωση, συνήθως <1% του αντιδρώντος αερίου, σε μία αντίδραση του τύπου ιόν-ουδέτερο μόριο (*ion-molecule reaction*).

Ο χημικός ιονισμός διαφέρει από τον ηλεκτρονικό διότι χρησιμοποιούνται διμοριακές διαδικασίες για τη δημιουργία των ιόντων του αναλύτη. Η πραγματοποίηση αυτών των διμοριακών αντιδράσεων απαιτεί ένα σημαντικά μεγάλο αριθμό συγκρούσεων ιόντος-μορίου, κατά τη διάρκεια του χρόνου παραμονής των αντιδρώντων στην πηγή ιονισμού. Αυτό επιτυγχάνεται αυξάνοντας σημαντικά τη μερική πίεση του αντιδρώντος αερίου μέσα στην πηγή. Επιπλέον, η περίσσεια του αντιδρώντος αερίου κατά  $10^3$ - $10^4$  φορές, προστατεύει αποτελεσματικά τα μόρια του αναλύτη από τον ιονισμό με τα αρχικά ηλεκτρόνια, γεγονός το οποίο είναι σημαντικό για τη μείωση του ηλεκτρονικού ιονισμού του αναλύτη.

Με τη διαδικασία του χημικού ιονισμού μπορούν να σχηματιστούν τόσο θετικά, όσο και αρνητικά ιόντα, οπότε έχουμε αντίστοιχα το Θετικό Χημικό Ιονισμό (*Positive Chemical Ionization*, PCI) και τον Αρνητικό Χημικό Ιονισμό (*Negative Chemical Ionization*, NCI). Αναλόγως τις ρυθμίσεις του οργάνου (π.χ. δυναμικά, ανιχνευτής, κ.τ.λ.) μπορούν να καταγραφούν μόνο τα θετικά ή μόνο τα αρνητικά ιόντα.

Στο θετικό χημικό ιονισμό, η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη αντίδραση για τον προσδιορισμό του μοριακού βάρους ενός μορίου M, είναι η μεταφορά πρωτονίου από το αντιδρόν ιόν  $XH^+$ , στο μόριο M (αντίδραση 4-1). Ωστόσο έχουν χρησιμοποιηθεί και άλλες αντιδράσεις στον προσδιορισμό του μοριακού βάρους μιας ένωσης. Αυτές περιλαμβάνουν την απόσπαση υδριδίου στην περίπτωση που έχουμε όξινο αναλύτη (4-2), το σχηματισμό συμπλόκου ιόντος (4-3) και την ανταλλαγή φορτίου (4-4) (Harrison, 1983).

Μεταφορά πρωτονίου	$M + XH^+ \rightarrow MH^+ + X$	Αντίδραση 4-1
Απόσπαση υδριδίου	$M + X^+ \rightarrow (M - H)^+ + HX$	Αντίδραση 4-2
Σχηματισμός συμπλόκου ιόντος	$M + X^+ \rightarrow M \cdot X^+$	Αντίδραση 4-3
Ανταλλαγή φορτίου	$M + X^{**} \rightarrow M^{**} + X$	Αντίδραση 4-4

Όπως φαίνεται από τις αντιδράσεις 4.1-4.3, τα μοριακά ιόντα που σχηματίζονται στο χημικό ιονισμό έχουν ζυγό αριθμό ηλεκτρονίων σε αντίθεση με ό,τι συμβαίνει στον ηλεκτρονικό. Έτσι στην περίπτωση του χημικού ιονισμού δεν λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων κατά το σχηματισμό των μοριακών ιόντων. Αυτό σημαίνει ότι τα ψευδο-μοριακά ιόντα που σχηματίζονται στο χημικό ιονισμό, τείνουν να είναι σταθερότερα από τα αντίστοιχα μοριακά ιόντα. Έτσι αυξάνει η πιθανότητα να ανιχνευθεί το ψευδο-μοριακό ιόν και σε σύγκριση με τον ηλεκτρονικό ιονισμό, οι κορυφές του ψευδο-μοριακού ιόντος είναι σημαντικές και η θραυσματοποίηση ελάχιστη. Η αντίδραση 4-4 είναι η μόνη που οδηγεί στο σχηματισμό ιόντων με μονό αριθμό ηλεκτρονίων. Τα ιόντα αυτά είναι χαμηλής ενέργειας και συμπεριφέρονται ανάλογα με τα μοριακά ιόντα στον ηλεκτρονικό ιονισμό χαμηλής ενέργειας. Ωστόσο η συγκεκριμένη αντίδραση δεν παρατηρείται τόσο συχνά όσο οι υπόλοιπες, για τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα αντιδρώντα αέρια (π.χ. μεθάνιο, ισοβουτάνιο, αμμωνία, κ.α.)

Ο σχηματισμός του συμπλόκου ιόντος σύμφωνα με την αντίδραση 4-3, είναι στην ουσία αντίδραση ηλεκτρονιόφιλης προσθήκης και λαμβάνει χώρα με σύνδεση ενός ολόκληρου ιόντος του αντιδρώντος αερίου με το μόριο του αναλύτη, όπως συμβαίνει π.χ. στην περίπτωση που χρησιμοποιείται αμμωνία ως αντιδρόν αέριο, οπότε σχηματίζονται ιόντα του τύπου  $[M+NH_4]^+$ .

Γενικά ο πιο σημαντικός παράγοντας για την επιλογή του αντιδρώντος αερίου στο θετικό χημικό ιονισμό, είναι η πρωτονιακή συγγένεια της συζυγούς βάσης των πιο σημαντικών ιόντων που σχηματίζει το αέριο. Έτσι με κατάλληλη επιλογή του αντιδρώντος αερίου μπορεί να γίνει επιλεκτικός ιονισμός μόνο των ενώσεων που έχουν παραπλήσια ή υψηλότερη πρωτονιακή συγγένεια από αυτή του αντιδρώντος αερίου (Lin and Smith, 1978). Η αμμωνία λόγω της σχετικά υψηλής πρωτονιακής της συγγένειας  $PA(NH_3) = 857,7 \text{ kJ/mol}$  (Westmore and Alauddin, 1986), μπορεί να πρωτονιώσει ένα μικρό εύρος ενώσεων σε σύγκριση με τα υπόλοιπα αντιδρώντα αέρια (μεθάνιο, ισοβουτάνιο, κ.τ.λ.). Ο αμμωνιακός χημικός ιονισμός έχει χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση πολλών κατηγοριών ενώσεων όπως: λιπίδια και στεροειδή (Lin and Smith, 1978), παράγωγα του  $\alpha$ - και  $\beta$ -πινενίου (Hadj Badjahahmed *et al.*, 1988), τερπενοειδείς εστέρες (Lange and Schultze, 1992) δικαρβοξυλικά οξέα, αμινοξέα κ.α. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα σε συνθήκες αμμωνιακού χημικού ιονισμού περιγράφονται στη συνέχεια.

#### 4.2 Χημικός ιονισμός με αμμωνία

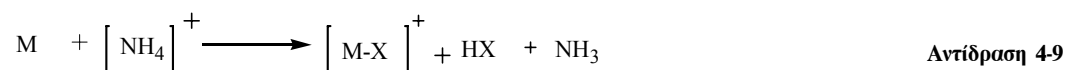
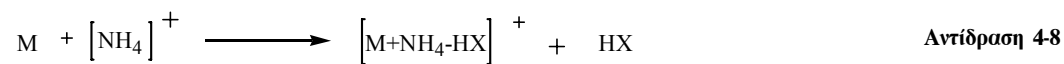
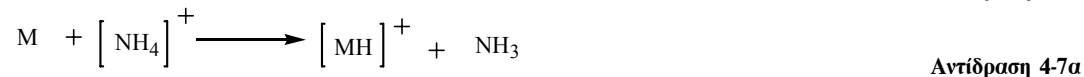
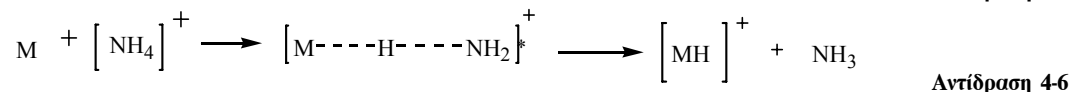
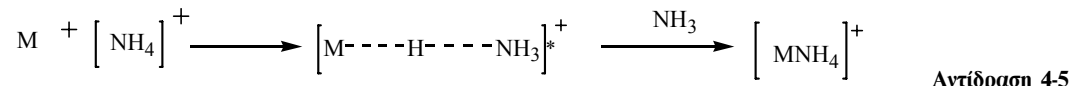
Τα κύρια θετικά ιόντα στο πλάσμα της αμμωνίας, κάτω από συνήθεις συνθήκες λειτουργίας της πηγής ιονισμού, είναι το αμμωνιακό ιόν  $NH_4^+$  και το σύμπλοκο ιόν του  $NH_4^+ \cdot NH_3$ . Η αναλογία των ιόντων που παράγονται, εξαρτάται τόσο από την πίεση της αμμωνίας, όσο και από τη θερμοκρασία (Westmore and Alauddin, 1986). Επιπλέον έχει δειχθεί ότι η κατανομή των ιόντων που σχηματίζονται, εξαρτάται και από την καθαρότητα της αμμωνίας που χρησιμοποιείται.

Γενικά από τους τέσσερις τύπους αντιδράσεων που αναφέρθηκαν στο χημικό ιονισμό στην παράγραφο 4.1, μόνο οι δύο είναι πιο συχνοί στον αμμωνιακό χημικό ιονισμό (ο σχηματισμός συμπλόκων και η μεταφορά πρωτονίου), ενώ η απόσπαση υδριδίου και ανταλλαγή φορτίου δεν συναντώνται (Westmore and Alauddin, 1986).

Από την πρώτη αντίδραση σχηματίζεται κυρίως το σύμπλοκο αμμωνιακό ιόν  $[MNH_4]^+$  (αντίδραση 4-5), και σε μικρότερο βαθμό ιόντα του τύπου  $[M+N_2H_7]$  και  $[M+N_3H_{10}]$ , ανάλογα με την πίεση της αμμωνίας, ενώ από τη δεύτερη προκύπτει το πρωτονιομένο αμμωνιακό ιόν  $[M+H]^+$  (αντίδραση 4-6). Επιπλέον το σύμπλοκο αμμωνιακό ιόν μπορεί να προκύψει με αντίδραση του πρωτονιομένου μοριακού ιόντος  $[MH]^+$ , με μόρια  $NH_3$ , η οποία είναι σε μεγάλη περίσσεια μέσα στην πηγή ιονισμού (4-7α,β). Η πρωτονιακή συγγένεια της ένωσης M,  $PA(M)$ , επηρεάζει σημαντικά τη δραστηρότητά της ως προς το αμμωνιακό αντιδρόν ιόν  $[NH_4]^+$  και καθορίζει το βαθμό στον οποίο συμβαίνουν οι παραπάνω αντιδράσεις.



Επιπλέον, στην περίπτωση που η ένωση διαθέτει μία καλή αποχωρούσα ομάδα, έχουν παρατηρηθεί ιόντα του τύπου  $[M+NH_4-HX]^+$  και  $[M-X]^+$ , τα οποία προκύπτουν από αντιδράσεις αντικατάστασης και απόσπασης αντίστοιχα (Lin and Smith, 1978). Τα ιόντα που αναφέρθηκαν προκύπτουν με βάση τις παρακάτω αντιδράσεις:



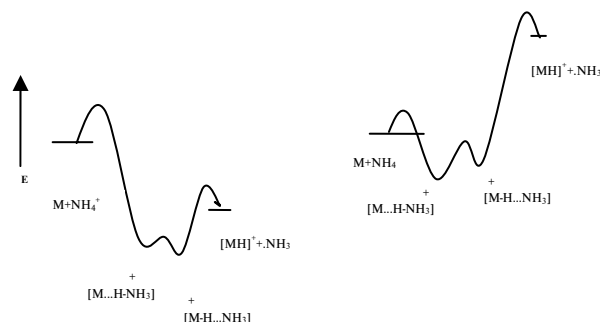
Πιο αναλυτικά, όταν τα ιόντα  $[NH_4]^+$  αντιδράσουν με τα μόρια του αναλύτη μέσα στην πηγή ιονισμού, αρχίζουν να σχηματίζονται σύνθετα (complexes) με δεσμούς υδρογόνου του τύπου  $[M \cdots H \cdots NH_3]^{+*}$  (Nakata *et al.*, 1983).

Με μια πρώτη προσέγγιση, η αλληλεπίδραση αυτή θεωρείται μια διμοριακή διαδικασία χωρίς την παρεμβολή άλλης ένωσης ή ιόντος, συνεπώς τα σύμπλοκα σχηματίζονται ισοενεργειακά και βρίσκονται σε διεγερμένη δονητική κατάσταση. Αυτό συνεπάγεται ότι το μεγαλύτερο ποσοστό της θερμότητας της αντίδρασης για τη διαδικασία συγκρατείται από τα σύμπλοκα.

Η ανάγκη για μια σταθεροποιητική σύγκρουση ώστε να παρατηρηθούν τα ιόντα  $[MNH_4]^+$ , εξαρτάται από το χρόνο ζωής του διεγερμένου  $[M \cdots H \cdots NH_3]^{+*}$ , ο οποίος με τη σειρά του εξαρτάται τόσο από την πρωτονιακή συγγένεια του αναλύτη, όσο και από τη θέση στην οποία γίνεται η σύνδεση του αμμωνιακού ιόντος επάνω στο μόριο (Keough and Destefano, 1981).

Η ενέργεια για τη διάσπαση του δεσμού υδρογόνου στο  $M \cdots [H-NH_3]^+$  μειώνεται με τη μείωση της  $PA(M)$  και η ενέργεια για τη διάσπαση του δεσμού στο  $[M+H]^+ \cdots NH_3$  μειώνεται με την αύξηση της  $PA(M)$ . Γενικά αναμένεται ότι η εσωτερική ενέργεια των συνθέτων που σχηματίζονται  $[M \cdots H \cdots NH_3]^{+*}$ , θα αυξάνεται με την αύξηση της πρωτονιακής συγγένειας του  $M$ . Όσο η  $PA(M)$  γίνεται όλο και μεγαλύτερη από την  $PA(NH_3)$ , τότε θα ευνοείται η γρήγορη διάσπαση προς  $[M+H]^+$  και  $NH_3$ , αφού το  $[M+NH_4]^{+*}$  θα είναι πιο διεγερμένο και ο δεσμός  $[M+H]^+ \cdots NH_3$  γίνεται όλο και πιο ασθενής. Αντίθετα, το ποσό της

επιπλέον ενέργειας που αποκτά το  $[M...H...NH_3]^{+*}$  μειώνεται, καθώς η  $PA(M)$  μειώνεται. Στην περίπτωση που η  $PA(M)$  γίνει πολύ μικρότερη της  $NH_3$ , τότε ο δεσμός  $M...[H_3NH]^+$  είναι πολύ ασθενής και το σύμπλοκο ιόν  $[MNH_4]^+$  ενώ αρχικά δημιουργείται, ωστόσο δεν μπορεί να επιζήσει για πολύ χρονικό διάστημα και τελικά δεν παρατηρείται καθόλου. Τα παραπάνω παρίστανται γραφικά στο σχήμα 4-1.



Σχήμα 4–1 Σχηματικό ενεργειακό διάγραμμα για το σχηματισμό του συμπλόκου αμμωνιακού ιόντος (Nakata *et al.*, 1983)

Γενικά ενώσεις που περιέχουν άζωτο, όπως αμίνες και νουκλεοζίτες και οι οποίες έχουν αρκετά υψηλή πρωτονιακή συγγένεια ώστε να δεχθούν μεταφορά πρωτονίου από το αμμωνιακό ιόν, δίνουν σχεδόν αποκλειστικά το πρωτονιομένο μοριακό ιόν  $[MH]^+$  κατά τη διαδικασία του αμμωνιακού χημικού ιονισμού. Παρόλα αυτά ο σχηματισμός του  $[MH]^+$  έχει παρατηρηθεί και με ενώσεις που η πρωτονιακή συγγένειά τους είναι χαμηλότερη από αυτήν της αμμωνίας όπως στην περίπτωση ολεφινών και καρβονυλικών και υδρόξυ- ενώσεων. Οι τιμές της πρωτονιακής συγγένειας συγκεκριμένων ενώσεων παρουσιάζεται στον πίνακα 4-1.

Πίνακας 4-1 Τιμές πρωτονιακής συγγένειας για διάφορες κατηγορίες ενώσεων ( $kJ \cdot mol^{-1}$ ) (Westmore and Alauddin, 1986)

Αλδεΐδες & Κετόνες		Οξέα & Εστέρες		Αλκοόλες & Αιθέρες	
HCHO	741,4	HCO <sub>2</sub> H	764,8	H <sub>2</sub> O	723,8
MeCHO	790,4	MeCO <sub>2</sub> H	797,9	MeOH	773,6
Me <sub>2</sub> CO	825,1	EtCO <sub>2</sub> H	809,2	EtOH	796,2
MeCOEt	834,3	CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> H	736,4	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	731,8
κυκλοπεντανόνη	836,0	HCO <sub>2</sub> Me	796,6	Me <sub>2</sub> O	807,9
				Et <sub>2</sub> O	838,5
				THF	835,1

Ο σχηματισμός του συμπλόκου αμμωνιακού ιόντος ευνοείται όταν η πρωτονιακή συγγένεια του αναλύτη είναι παραπλήσια αυτής της αμμωνίας.

Το πειραματικό κατώτατο όριο της πρωτονιακής συγγένειας, το οποίο απαιτείται ώστε να παράγεται το σύμπλοκο αμμωνιακό ιόν σε σημαντική αφθονία είναι περίπου 787 kJ/mol (Keough and Destefano, 1981).

Συνοψίζοντας, όταν  $787 \text{ KJ/mol} < PA(M) < PA(NH_3)$ , τότε θα παρατηρείται το ιόν  $[M+NH_4]^+$ . Όταν  $PA(M) > PA(NH_3)$ , τότε αναμένονται και τα δύο ιόντα  $[M+NH_4]^+$  και  $[MH]^+$ , σε αναλογία  $[M+NH_4]^+/[MH]^+$  η οποία μειώνεται όσο η  $PA(M)$  αυξάνει (Nakata *et al.*, 1983).

Όπως αναφέρθηκε παραπάνω, εκτός των ιόντων  $[MH]^+$  και  $[MNH_4]^+$ , έχει παρατηρηθεί ότι το φάσμα μάζας πολλών ενώσεων πολύ συχνά παρουσιάζει επιπλέον ένα ιόν σημαντικής αφθονίας  $[M+NH_4-HX]^+$ , το οποίο σχηματίζεται από την αντίδραση αντικατάστασης (4-8) και ονομάζεται συνήθως ιόν αντικατάστασης (*substitution ion*) (Lin and Smith, 1978). Οι ενώσεις αυτές συνήθως διαθέτουν μία καλή αποχωρούσα ομάδα X, όπως για παράδειγμα τα αλογονίδια, οι υδρόξυ ενώσεις, οι θειόλες, οι αλκόξυ ενώσεις κ.τ.λ..

Έχει δειχθεί ότι η παραγωγή αυτού του ιόντος δεν απαιτεί σταθεροποιητική πρόσκρουση (Keough and Destefano, 1981), αλλά ο βαθμός στον οποίο πραγματοποιείται η παραπάνω αντίδραση εξαρτάται τόσο από την παρουσία μίας καλής αποχωρούσας ομάδας στην ένωση M, όσο και από την παρουσία υποκαταστατών.

Επιπλέον οι ίδιες ενώσεις μπορούν να δώσουν το ιόν  $[M-X]^+$  μετά από απόσπαση της ομάδας X. Το ιόν αυτό, το οποίο ονομάζεται ιόν απόσπασης (*elimination ion*) προκύπτει μετά από απευθείας αντίδραση του αμμωνιακού ιόντος με την ένωση, όπως φαίνεται στην αντίδραση 4-9 και όχι μέσω πρωτονίωσης του ουδέτερου μορίου που προκύπτει από τη θερμική απόσπαση της αποχωρούσας ομάδας (Lin and Smith, 1978). Μάλιστα στην ίδια μελέτη έχει δειχθεί ότι αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της σχετικής αφθονίας του ιόντος  $[M-X]^+$ , η οποία συνοδεύεται από μείωση της σχετικής αφθονίας του συμπλόκου ιόντος  $[M+NH_4]^+$ .

Εκτός από τα πλεονεκτήματα της χρήσης του αμμωνιακού χημικού ιονισμού, υπάρχουν συγκεκριμένες δυσκολίες σε αυτήν τη μέθοδο. Έτσι τόσο το ιόν του αντιδρώντος αερίου, όσο και το φάσμα μάζας του αναλύτη εξαρτώνται κατά πολύ από τις πειραματικές συνθήκες (πίεση και θερμοκρασία στην πηγή ιονισμού), για το λόγο αυτό η επαναληψιμότητα των φασμάτων μάζας μεταξύ διαφορετικών εργαστηρίων είναι πολλές φορές μικρή. Το μεγαλύτερο πρόβλημα αποτελεί κυρίως η πίεση στην πηγή ιονισμού, αφού η άμεση μέτρηση της δεν είναι εφικτή. Επιπλέον δεν έχουν ακόμη κατανοηθεί πλήρως οι μηχανισμοί ιονισμού, καθώς και οι λόγοι για τις σημαντικές διαφοροποιήσεις στην ευαισθησία που παρουσιάζει ο αμμωνιακός χημικός ιονισμός διαφορετικών ομάδων ενώσεων (Rudewicz and Munson, 1986). Σημαντικοί παράγοντες για την εξασφάλιση επαναλήψιμων

φασμάτων είναι η σταθερή θερμοκρασία στην πηγή ιονισμού, καθώς και η σταθερή πίεση του αντιδρώντος αερίου.

Σε πολλές περιπτώσεις έχουν παρατηρηθεί σημαντικές αποκλίσεις στην ευαισθησία της συγκεκριμένης τεχνικής ιονισμού για την ίδια κατηγορία ενώσεων (Rudewicz and Munson, 1986), π.χ. σε κάποιες μελέτες έχει αναφερθεί ότι αλκάνια, αρωματικοί υδρογονάνθρακες, αιθέρες και μονοσθενείς αλκοόλες ουσιαστικά δεν δίνουν ιόντα σε συνθήκες χημικού ιονισμού με αμμωνία, ενώ σε άλλες αναφέρεται ότι το φάσμα μάζας των ίδιων ενώσεων με αμμωνιακό χημικό ιονισμό μπορεί να δώσει σημαντικά στοιχεία για αυτές. Αυτά τα αντικρουόμενα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι η ευαισθησία στον αμμωνιακό χημικό ιονισμό εξαρτάται από την πίεση της αμμωνίας, η οποία όπως αναφέρθηκε παραπάνω δεν μπορεί να μετρηθεί άμεσα.



## 5 ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ ΚΑΙ ΣΤΟΧΟΙ

---

Το οργανικό κλάσμα των σωματιδίων της ατμόσφαιρας έχει πολλές διαφορετικές πηγές, τόσο ανθρωπογενείς όσο και βιογενείς, οι οποίες περιλαμβάνουν τις πρωτογενείς εκπομπές από την καύση ορυκτών καυσίμων, τις εκπομπές από τους κηρούς της ευφυμενίδας των φύλλων των ανώτερων φυτών, την καύση βιομάζας, καθώς και τη φωτοχημική οξειδωση αερίων ενώσεων βιογενούς ή ανθρωπογενούς προέλευσης. Κατά συνέπεια η χημική σύσταση του οργανικού κλάσματος είναι σε ένα μεγάλο ποσοστό άγνωστη, καθώς ο αριθμός των ενώσεων που βρίσκονται σε αυτό είναι ιδιαίτερα μεγάλος.

Υπάρχει γενικό ενδιαφέρον για τον ακριβή προσδιορισμό της οργανικής σύστασης των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων, ούτως ώστε να περιγραφούν σωστά οι χημικοί μηχανισμοί και τα μοντέλα του πολύπλοκου ατμοσφαιρικού συστήματος. Επιπλέον το κλάσμα της σωματιδιακής οργανικής ύλης που προκύπτει από τη μετατροπή των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων αποτελεί σημαντικό αντικείμενο μελέτης για την κατανόηση της ατμοσφαιρικής χημείας δασικών περιοχών, λόγω των υψηλών εκπομπών των πτητικών οργανικών ενώσεων που εκπέμπονται από τα φυτά.

Η ανάλυση των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων παρουσιάζει σημαντικές δυσκολίες, αφενός διότι οι δευτερογενείς ενώσεις περιλαμβάνουν συνήθως παραπάνω από μία χαρακτηριστικές ομάδες, καλύπτοντας ένα μεγάλο εύρος πολικότητας και αφετέρου διότι για τις περισσότερες ενώσεις δεν υπάρχουν διαθέσιμες αντίστοιχες πρότυπες. Επιπλέον, η παρακολούθηση της μεταβολής της συγκέντρωσής τους στη σωματιδιακή και αέρια φάση της ατμόσφαιρας απαιτεί μικρούς χρόνους δειγματοληψίας. Για να είναι εφικτός ο ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων αυτών σε μικρούς όγκους συλλογής, καθοριστικός παράγοντας είναι η επίτευξη χαμηλών ορίων ανίχνευσης.

### **Το αντικείμενο της παρούσας μελέτης ήταν:**

α) η ανάπτυξη κατάλληλης αναλυτικής μεθοδολογίας με μεγάλη επαναληψιμότητα, διακριτική ικανότητα και χαμηλά όρια ανίχνευσης, για την ανάλυση των προϊόντων που προκύπτουν από την οξειδωση των μονοτερπενίων στην ατμόσφαιρα και

β) η μελέτη της σύστασης του οργανικού κλάσματος των αερολυμάτων σε δύο περιοχές της Ευρώπης, με έμφαση στην παρουσία των δευτερογενών ενώσεων που προέρχονται από την οξειδωση των μονοτερπενίων και των πρωτογενών πολικών και όξινων οργανικών ενώσεων.

Πιο αναλυτικά οι επιμέρους στόχοι στο πρώτο μέρος της μελέτης ήταν:

**1. Βελτιστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων σε σύστημα αέριας χρωματογραφίας-φασματογραφίας μάζας και προσδιορισμός των ορίων ανίχνευσης.**

Για να είναι εφικτός ο ποσοτικός προσδιορισμός των προϊόντων οξείδωσης των μονοτερπενίων σε μικρούς όγκους συλλογής, καθοριστικός παράγοντας είναι η επίτευξη χαμηλών ορίων ανίχνευσης. Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκε μέθοδος παρακολούθησης επιλεγμένων ιόντων σε σύστημα αέριας-χρωματογραφίας-φασματογραφίας μάζας με τετραπολικό φίλτρο μαζών και μέθοδος παρακολούθησης επιλεγμένων αντιδράσεων σε σύστημα αέριας-χρωματογραφίας-δίδυμης φασματογραφίας μάζας με παγίδα ιόντων. Τα όρια ανίχνευσης προσδιορίστηκαν έπειτα από τη βελτιστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων των παραπάνω συστημάτων.

**2. Ανάπτυξη μεθόδου επεξεργασίας ατμοσφαιρικών δειγμάτων για τον προσδιορισμό των προϊόντων που προέρχονται από την οξείδωση των μονοτερπενίων**

Η ανάλυση των προϊόντων οξείδωσης των μονοτερπενίων παρουσιάζει δυσκολίες εξαιτίας της πολικότητας των συγκεκριμένων ενώσεων. Για το λόγο αυτό αναπτύχθηκε μια ευέλικτη μέθοδος επεξεργασίας των ατμοσφαιρικών δειγμάτων με καλή επαναληψιμότητα και χαμηλά όρια ανίχνευσης, για τον προσδιορισμό των πολικών και όξινων τερπενοειδών ενώσεων στη σωματιδιακή και αέρια φάση της ατμόσφαιρας.

**3. Εφαρμογή αμμωνιακού χημικού ιονισμού για την ταυτοποίηση της δομής ενώσεων που ανιχνεύθηκαν σε δείγματα από θαλάμους προσομοίωσης**

Μία σημαντική δυσκολία στην ανάλυση των ενώσεων που προκύπτουν από την οξείδωση των μονοτερπενίων είναι η απουσία διαθέσιμων πρότυπων για τις περισσότερες από αυτές. Η τεχνική του χημικού ιονισμού μπορεί να αποτελέσει πολύ χρήσιμο εργαλείο για τον προσδιορισμό της δομής των ενώσεων. Για το σκοπό αυτό εφαρμόστηκε η τεχνική του αμμωνιακού χημικού ιονισμού σε πρότυπες ενώσεις και τα ιόντα που παρατηρήθηκαν, ομαδοποιήθηκαν με βάση τις χαρακτηριστικές ομάδες που διέθεταν οι ενώσεις. Αυτά τα δεδομένα χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια και σε συνδυασμό με τη χρήση της τεχνικής του ηλεκτρονικού ιονισμού έγινε ταυτοποίηση ή επιβεβαίωση της δομής των ενώσεων σε δείγματα από θαλάμους προσομοίωσης, για τις οποίες δεν υπήρχαν διαθέσιμες πρότυπες.

**4. Εφαρμογή της νέας αναλυτικής μεθόδου σε περιβαλλοντικά δείγματα**

Η νέα αναλυτική μέθοδος που αναπτύχθηκε εφαρμόστηκε σε περιβαλλοντικά δείγματα που συλλέχθηκαν από περιοχή με κωνοφόρα δέντρα σε ημι-αστική περιοχή της πόλης του Ηρακλείου.

Στο δεύτερο μέρος της μελέτης οι επιμέρους στόχοι ήταν:

**1. Μελέτη της σύστασης των πολικών και όξινων πρωτογενών ενώσεων και των δευτερογενών οργανικών ενώσεων των αερολυμάτων σε δασική περιοχή (Hyttiälä) της Βόρειας Ευρώπης**

Η μελέτη σε δασικές περιοχές αποτελεί σημαντικό αντικείμενο μελέτης, εξαιτίας των υψηλών εκπομπών βιογενών πτητικών ενώσεων, οι οποίες μπορούν να επηρεάσουν το σχηματισμό σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Ατμοσφαιρικά δείγματα συλλέχθηκαν από την απομακρυσμένη δασική περιοχή Hyttiälä, κάθε μέρα και για διάστημα 8 ημερών, κατά τη θερινή περίοδο Αυγούστου του 2001. Συνολικά συλλέχθηκαν 12 ατμοσφαιρικά δείγματα, στα οποία πραγματοποιήθηκε ποσοτικός προσδιορισμός των πρωτογενών και των δευτερογενών πολικών οργανικών ενώσεων.

**2. Μελέτη της σύστασης των πολικών και όξινων πρωτογενών και δευτερογενών ενώσεων των αερολυμάτων σε μια αγροτική περιοχή με ανθρωπογενή επιρροή (Melpitz) στην Κεντρική Ευρώπη.**

Η μελέτη της σύστασης προσδιορίστηκε επιπλέον σε μια αγροτική τοποθεσία με ανθρωπογενείς επιδράσεις στη Γερμανία (Melpitz). Η διάρκεια των δειγματοληψιών ήταν 8 ημέρες και συνολικά συλλέχθηκαν 15 δείγματα.

**3. Μελέτη της αέριας -σωματιδιακής κατανομής των εν λόγω ενώσεων**

Σε όλα τα δείγματα μελετήθηκε η αέρια/σωματιδιακή κατανομή των ενώσεων με ξεχωριστές αναλύσεις στη σωματιδιακή και στην αέρια φάση της ατμόσφαιρας.

**4. Μελέτη της ημερήσιας και νυχτερινής διακύμανσης**

Και στις δύο περιοχές συλλέχθηκαν ημερήσια και νυχτερινά δείγματα (όποτε ήταν εφικτό), με σκοπό τη μελέτη της διακύμανσης που παρουσιάζουν οι συγκεντρώσεις των ενώσεων σε αέρια και σωματιδιακή φάση μεταξύ ημέρας και νύχτας.

**5. Εκτίμηση της επίδρασης βασικών περιβαλλοντικών παραμέτρων στις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των ενώσεων**

Η συγκέντρωση του όζοντος, η σχετική υγρασία, η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας και η ταχύτητα του ανέμου είναι μερικοί από τους κύριους παράγοντες, ικανοί να μεταβάλλουν τις συγκεντρώσεις και να καθορίσουν το γίνεσθαι των οργανικών ενώσεων στην



ατμόσφαιρα. Με βάση τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν από το πανεπιστήμιο του Ελσίνκι και το Μετεωρολογικό Ινστιτούτο (FMI) της Φιλανδίας, αλλά και το ινστιτούτο Ift του Melpitz, υπολογίστηκε η επίδραση των βασικότερων παραμέτρων στις συγκεντρώσεις των κυριότερων ενώσεων που προσδιορίστηκαν στην ατμόσφαιρα και των δύο περιοχών.

#### **6. Η μελέτη της σύνδεσης μεταξύ επεισοδίου σχηματισμού νέων σωματιδίων και των συγκεντρώσεων των υπό μελέτη ενώσεων στη δασική περιοχή**

Μελετήθηκε η συσχέτιση των συγκεντρώσεων που προσδιορίστηκαν στη σωματιδιακή φάση με τα επεισόδια σχηματισμού νέων σωματιδίων που παρατηρήθηκαν στην περιοχή της Hyvitiälä και του Melpitz κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών.

#### **7. Σύγκριση της σύστασης των αερολυμάτων στις δύο περιοχές**

Πραγματοποιήθηκε σύγκριση των συγκεντρώσεων των ενώσεων που προσδιορίστηκαν στις δύο περιοχές, καθώς και σύγκριση με τις συγκεντρώσεις που έχουν προσδιοριστεί σε άλλες μελέτες.

## ΜΕΡΟΣ ΙΙ: ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ & ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ

---

## 6 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 6.1 Δειγματοληψίες

Στα πλαίσια της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκαν δύο εντατικές δειγματοληψίες σε δύο τοποθεσίες της Βόρειας και Κεντρικής Ευρώπης: **α) στο σταθμό SMEAR II**, (Station for Measuring Forest Ecosystem-Atmosphere Relations) του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου του Helsinki, ο οποίος βρίσκεται στην Hyvitiälä (61°51'N, 24°17'E, 181 m) στη Νότια Φιλανδία και **β) στο σταθμό ερευνών IfT** (Institut für Troposphärenforschung), ο οποίος βρίσκεται κοντά στο χωριό Melpitz (51°32'N, 12°56'E, 86 m) στην κοιλάδα του ποταμού Elbe, στη Γερμανία.

#### 6.1.1 Περιγραφή της τοποθεσίας της Hyvitiälä

Η Hyvitiälä είναι δασική έκταση της νότιας Φιλανδίας και ανήκει στην κοινότητα του Juurajoki. Τα περίχωρα είναι δασικές εκτάσεις, ενώ ο πλησιέστερος οικισμός είναι το Korkeakoski, το οποίο απέχει μόλις 10 km. Επίσης ο μεγαλύτερος πλησιέστερος αστικός οικισμός με 200.000 κατοίκους είναι το Tampere σε απόσταση περίπου 25 km. Ένα από τα μεγαλύτερα αστικά κέντρα και πρωτεύουσα της Φιλανδίας, το Helsinki, βρίσκεται 230 km νοτιοανατολικά από το σταθμό και έχει γύρω στις 900.000 κατοίκους.

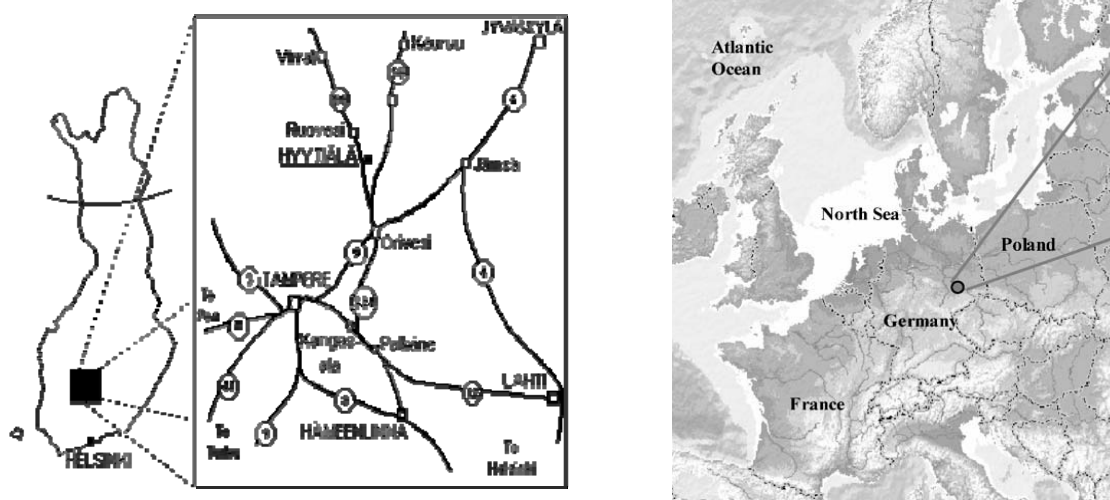
Σχεδόν δίπλα στο σταθμό βρίσκεται το δάσος Kuivajarvi και πιο πέρα εκτείνονται δύο παλιά προστατευόμενα κωνοφόρα δάση, το Susimaki και το Musturi. Τα δάση αυτά καλύπτουν μια τεράστια έκταση, που προσεγγίζει σχεδόν το 8% της επιφάνειας όλης της γης και καλύπτονται κατά κύριο λόγο από πεύκα *Pinus sylvestris L* και νορβηγικά έλατα *Picea abies*. Η περιοχή δεν παρουσιάζει κάποια κοντινή και άμεση ανθρωπογενή πηγή εκπομπής αερίων, παρά μόνο βιογενείς εκπομπές από τα δέντρα.

Ο σταθμός SMEAR II περιλαμβάνει ένα κτίριο μετρήσεων πλήρως εξοπλισμένο με αναλυτές αερίων. Σε απόσταση 20 m, βρίσκεται ο 15 m ύψους πυλώνας, πάνω στον οποίο τοποθετήθηκε ο δειγματοληπτικός εξοπλισμός και έγινε η συλλογή των δειγμάτων. Γύρω από τον πυλώνα υπάρχουν σωλήνες για τη μέτρηση των βιογενών εκπομπών. Τα επίπεδα της σχετικής υγρασίας RH και οι συγκεντρώσεις των SO<sub>2</sub> και του O<sub>3</sub> μετρήθηκαν από το Πανεπιστήμιο του Ελσίνκι και από το Ινστιτούτο Μετεωρολογίας FMI.

#### 6.1.2 Περιγραφή της τοποθεσίας του Melpitz

Ο υπαίθριος ερευνητικός σταθμός του IfT (Institut für Troposphärenforschung) στο Melpitz, βρίσκεται στα περίχωρα της πόλης Torgau στην κοιλάδα του ποταμού Elbe. Η τοποθεσία βρίσκεται σε ένα επίπεδο λιβάδι, περιστοιχίζεται από γεωργικές εκτάσεις και δεν υπάρχουν φυσικά εμπόδια για τους ανέμους σε μία απόσταση τουλάχιστον 1 km προς όλες

τις κατευθύνσεις, εκτός από το χωριό Melpitz σε μία απόσταση 500 m. Το λιβάδι είναι μερικώς φυσικό και δεν υπάρχει μηχανισμός ελέγχου των παρασίτων. Φυτά καλύπτουν περισσότερο από το 95% της επιφάνειας. Ένας κεντρικός δρόμος διασχίζει την περιοχή σε μία ελάχιστη απόσταση 1,5 km στη βόρεια κατεύθυνση. Σε απόσταση 2,5 km από το βορά εκτείνεται το δάσος Döbener Heide και 1km από το νότο το δάσος Dahleener Heide (και τα δύο υπό καθεστώς οικολογικής προστασίας). Κάτω από την επικρατούσα διεύθυνση του ανέμου από τα νοτιοδυτικά, ο σταθμός του Melpitz δέχεται την επίδραση δύο αστικών κέντρων (πόλεις Leipzig και Halle) με 1 εκατομμύριο κατοίκους, σε μία απόσταση 40-70 km (Spindler *et al.*, 2004).



Σχήμα 6–1 Χάρτης αποστάσεων της ευρύτερης περιοχής για το σταθμό SMEAR II, και χάρτης τοποθεσίας του σταθμού στο Melpitz της Γερμανίας

### 6.1.3 Συλλογή Δειγμάτων

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια του Ευρωπαϊκού προγράμματος *OSOA (Origin and Formation of Secondary Organic Aerosol)* κατά την εαρινή περίοδο μεταξύ 19 και 26 Απριλίου του 2001 στο Melpitz και κατά τη θερινή περίοδο μεταξύ 31 Ιουλίου και 8 Αυγούστου του 2001 στην Hyvitiälä.

Στο Melpitz συλλέχθηκαν συνολικά 14 δείγματα, τόσο κατά τη διάρκεια της ημέρας όσο και της νύχτας, ενώ στην Hyvitiälä ελήφθησαν 12 ατμοσφαιρικά δείγματα με τη χρήση ενός κλασικού δειγματολήπτη υψηλού όγκου με προσθήκη απογυμνωτή όζοντος. Ο δειγματολήπτης λειτουργούσε σε μία ροή  $550 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$  περίπου, ενώ η δειγματοληψία διαρκούσε κατά μέσο όρο 12 ώρες, εκτός από κάποιες περιπτώσεις όπου λόγω των καιρικών συνθηκών, η διάρκεια έφτασε έως και τις 24 ώρες.

Τα δείγματα μετά το τέλος της συλλογής, διατηρήθηκαν στους  $-20^{\circ}\text{C}$ , έτσι ώστε να αποφευχθεί τυχόν αποικοδόμηση της οργανικής ύλης από μικροοργανισμούς που συλλέγονται στα φίλτρα.

Τα στοιχεία της δειγματοληψίας, ημερομηνία, χρόνος έναρξης και λήξης και συνολικός όγκος δείγματος που συλλέχθηκε, και για τις δύο περιοχές, παρουσιάζονται στους πίνακες 6-1 και 6-2.

**Πίνακας 6-1 Στοιχεία δειγματοληψίας στο σταθμό SMEAR II στην Hygtiälä της Φιλανδίας**

Ημερομηνία	Έναρξη	Λήξη	Συνολικός όγκος δείγματος ( $\text{m}^3$ )
31/7-1/8/01	20:07	08:10	453,37
1-1/8/01	08:20	19:35	323,84
1-2/8/01	20:15	08:20	379,22
2-3/8/01	09:07	08:20	766,02
3-3/8/01	09:05	19:41	339,24
3-4/8/01	20:17	08:25	417,36
4-4/8/01	08:55	20:50	391,53
5-5/8/01	10:20	19:02	280,19
5-6/8/01	17:35	19:10	786,28
6-7/8/01	19:50	08:37	462,51
7-7/8/01	9:19	19:45	363,35
7-8/8/01	20:22	19:07	781,29

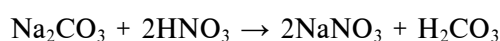
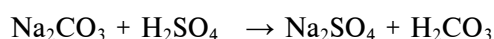
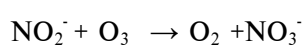
**Πίνακας 6-2 Στοιχεία Δειγματοληψίας στο σταθμό IfT στο Melpitz της Γερμανίας**

Ημερομηνία	Έναρξη	Λήξη	Συνολικός όγκος δείγματος ( $\text{m}^3$ )
19-19/4/01	11:18	18:55	278,16
19-20/4/01	19:46	08:26	453,08
20-20/4/01	09:15	18:20	307,74
20-21/4/01	18:45	08:45	449,72
21-21/4/01	9:13	18:25	311,82
21-22/4/01	18:50	08:45	406,20
22-22/4/01	09:10	18:22	341,11
23-23/4/01	09:10	18:05	348,02
23-24/4/01	18:47	08:27	398,62
24-24/4/01	08:55	18:15	291,47
24-25/4/01	18:42	08:20	411,74
25-25/4/01	08:51	18:10	298,85
25-26/4/01	18:42	08:05	409,85
26-26/4/01	08:25	17:37	282,13

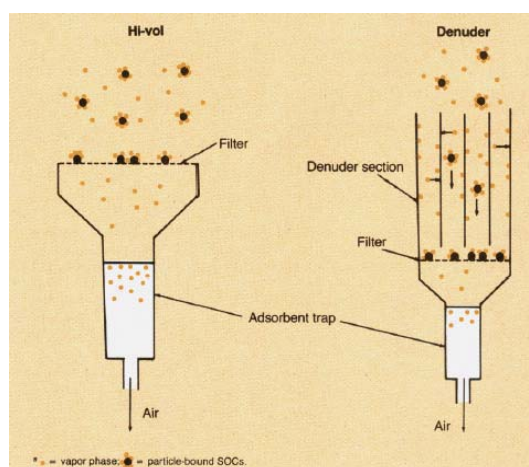
#### 6.1.4 Τεχνική Δειγματοληψίας

Στην παρούσα εργασία η συλλογή των αερολυμάτων έγινε με τη βοήθεια ενός κλασικού δειγματολήπτη υψηλού όγκου (Hi-Volume captor της *General Metal Works GMWL-2000 OH, USA*), με απογυμνωτή όζοντος.

Ο δειγματολήπτης περιελάμβανε ένα δικτυωτό μεταλλικό πλαίσιο (20x25 cm) επάνω στο οποίο τοποθετείται το φίλτρο ινών γυαλιού (*Glass Fiber Filter*, GFF), έναν κυλινδρικό μεταλλικό υποδοχέα μέσα στον οποίο τοποθετείται ένας προσροφητικός αφρός πολουρεθάνης (*PolyUrethane Foam*, PUF) διαμέτρου 7 cm και μήκους 8 cm και έναν κινητήρα, ο οποίος αντλεί τον ατμοσφαιρικό αέρα διαμέσου του φίλτρου και του προσροφητικού υλικού (σχήμα 6-2). Πριν από το φίλτρο είχαν τοποθετηθεί κεραμικοί σωλήνες απογυμνώσεως εμποτισμένοι με υδατικό διάλυμα  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  και  $\text{KNO}_2$  σε γλυκερόλη. Συνεπώς πριν την επαφή του με το φίλτρο ινών υάλου και με την παγίδα πολουρεθάνης, ο αέρας διέρχεται μέσα από τους κεραμικούς σωλήνες. Με αυτόν τον τρόπο απομακρύνθηκαν το όζον και τυχόν ανόργανα οξέα από το φίλτρο, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Είναι γνωστό ότι πολλές χημικές ενώσεις αντιδρούν με τους οξειδωτικούς ρύπους της ατμόσφαιρας, (π.χ.  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_x$ ), πάνω στο φίλτρο ινών υάλου και στην παγίδα πολουρεθάνης. Το παραπάνω γεγονός είναι ένας σημαντικός παράγοντας υποεκτίμησης της συγκέντρωσης των ενώσεων αυτών στην ατμόσφαιρα. Με τη χρήση των απογυμνωτών όζοντος αποφεύγονται οι αντιδράσεις καταστροφής των ενώσεων με το όζον της ατμόσφαιρας κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, οι οποίες οδηγούν σε υποεκτίμηση των συγκεντρώσεων των υπό μελέτη ενώσεων. Η απόδοση του απογυμνωτή όζοντος μειώνεται με την αύξηση της ροής του αέρα. Η ροή κατά τη διάρκεια λήψης των ατμοσφαιρικών δειγμάτων, όπως αναφέρθηκε ήταν  $550 \text{ lt}\cdot\text{min}^{-1}$ , ώστε η απομάκρυνση του όζοντος να είναι μεγαλύτερη από 90% (Tsapakis and Stephanou, 2003).



Σχήμα 6–2 Κλασικός δειγματολήπτης υψηλού όγκου και δειγματολήπτης υψηλού όγκου με προσθήκη απογυμνωτή όζοντος

## 6.2 Αναλυτική Διαδικασία

### 6.2.1 Υλικά

Όλοι οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν υψηλής καθαρότητας (*suprasolv*). Επίσης όλα τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν, όπως το βαμβάκι, η silica, το άνυδρο  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  κ.τ.λ., καθαρίστηκαν με εκχύλιση σε συσκευή Soxhlet ως εξής: ένα 24ωρο με διαλύτη μεθανόλη:ακετόνη (1:1) και δύο 24ωρα με  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Μετά την εκχύλιση τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα για 24 ώρες και στη συνέχεια φυλάχτηκαν σε καθαρό μέρος.

Τα γυαλικά που χρησιμοποιήθηκαν πλένονταν επιμελώς με απορρυπαντικό και ξεπλένονταν με νερό, με υπερκάθαρο νερό και με οργανικούς διαλύτες (ακετόνη και  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Επίσης με την ίδια διαδικασία καθαρίζονταν λαβίδες και σπάτουλες.

### 6.2.2 Επεξεργασία Δειγμάτων

Η απομόνωση του οργανικού υλικού, τόσο από τα φίλτρα όσο και από τους αφρούς πολουρεθάνης, έγινε με εκχύλιση σε συσκευή Soxhlet με 200-300 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ :MeOH (4:1) για 20 ώρες. Ακολουθούσε συμπύκνωση του οργανικού εκχυλίσματος σε περιστροφικό εξατμιστήρα ( $30^\circ\text{C}$ ), μέχρις όγκου 40 ml. Στο στάδιο αυτό το εκχύλισμα μεταφερόταν μέσω διηθητικού ηθμού που περιείχε άνυδρο  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  σε καθαρή φιάλη. Ακολουθούσε νέα συμπύκνωση μέχρις όγκου 1-2 ml στον περιστροφικό εξατμιστήρα και στη συνέχεια εξάτμιση του διαλύτη μέχρι ξηρού χρησιμοποιώντας ήπιο ρεύμα αζώτου. Το δείγμα που λαμβάνεται έτσι περιέχει ενώσεις διαφορετικής πολικότητας.

Για το διαχωρισμό του οργανικού υλικού σε συγκεκριμένες ομόλογες σειρές οργανικών ενώσεων χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της υγρής χρωματογραφίας. Η μέθοδος που ακολουθήθηκε ήταν αυτή που προτείνεται από τους Gogou *et al.* (1998), ενώ το υλικό πλήρωσης, οι διαστάσεις της γυάλινης κολώνας που χρησιμοποιήθηκε, οι διαλύτες έκλουσης και οι αντίστοιχες ενώσεις που εκλούνται παρουσιάζονται στη συνέχεια.

**Στήλη:** γυάλινη κολώνα εσωτερικής διαμέτρου 6 mm και μήκους 25 cm

**Υλικό πλήρωσης:** 1,5 gr silica gel (Merck 230-400 mesh), ενεργοποιημένη στους  $150^\circ\text{C}$  για 3 ώρες

**Ταχύτητα ροής αζώτου στη στήλη:**  $1,4 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$

Διαλύτες έκλουσης	Ομόλογη σειρά
15 ml κ-εξάνιο	Αλειφατικοί Υδρογονάνθρακες
15 ml (5,6:9,4) τολουόλιο σε κ-εξάνιο	ΠΑΥ, Ν-ΠΑΥ
15 ml (7,5:7,5) $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ σε κ-εξάνιο	καρβονυλικές ενώσεις (κ-αλκανάλες, μέθυλο-κετόνες, εστέρες), Ο-ΠΑΥ
20 ml (8:12) οξικός αιθυλεστέρας σε κ-εξάνιο	Υδροξυ-ενώσεις (κ-αλκανόλες, στεροειδείς αλκοόλες)
15 ml 4% $\text{HCOOH}$ σε μεθανόλη	Καρβοξυλικές ενώσεις

Σε όλα τα κλάσματα γινόταν συμπύκνωση του διαλύτη σε περιστροφικό εξατμιστήρα μέχρις όγκου 1-2 ml. Στη συνέχεια το διάλυμα μεταφερόταν σε φιαλίδιο και ο διαλύτης εξατμιζόταν μέχρι ξηρού, χρησιμοποιώντας ήπιο ρεύμα αζώτου. Λόγω της πολικότητας των οξέων και των κ-αλκανολών, πριν την ανάλυσή τους με τη χρήση αέριας χρωματογραφίας, γινόταν μεθυλίωση των οξέων με διαζωμεθάνιο και ακετυλίωση των κ-αλκανολών με τριφθοροοξικό ανυδρίτη. Λεπτομερώς η περιγραφή της αναλυτικής μεθόδου και οι ανακτήσεις αναφέρονται στους Gogou *et al.* (1998) και στους Kanouras *et al.* (1999b). Για την παρασκευή του διαζωμεθανίου, χρησιμοποιήθηκε η ένωση νιτροσομεθυλουρία (*nitrosomethylurea*), η οποία παρασκευάστηκε στο εργαστήριο, σύμφωνα με τη διαδικασία που αναφέρεται από τον Sandau (2000) (παράρτημα II).

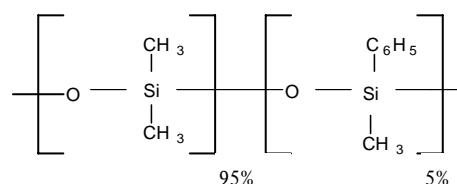
### 6.3 Οργανολογία

#### 6.3.1 Αέρια χρωματογραφία-φασματογραφία μάζας τετραπολικού φίλτρου

Ο ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων έγινε με σύστημα αέριας χρωματογραφίας (HP 5890) σε συνδυασμό με φασματογράφο μάζας τετραπολικού φίλτρου (HP 5971A).

Για όλες τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε ήλιο ως φέρον αέριο με πίεση 55 kPa και η τριχοειδής στήλη HP-5MS με τα εξής χαρακτηριστικά:

- Μήκος στήλης (L): 30 m
- Εσωτερική διάμετρος (ID): 0,25 mm
- Πάχος στατικής φάσης (Film Thickness): 0,25 μm
- Στατική φάση: 5% phenyl-methylpolysiloxane



Το θερμοκρασιακό πρόγραμμα είχε διάρκεια 55 λεπτά και είχε ως εξής:

- αρχική θερμοκρασία 70 °C και παραμονή σε αυτή για 2 λεπτά,
- σταθερή αύξηση της θερμοκρασίας με ρυθμό 10 °C/min έως τους 150 °C,
- αύξηση μέχρι τους 290 °C με ρυθμό 5 °C/min και παραμονή στους 290 °C για 30 λεπτά.

Η θερμοκρασία του συστήματος εισαγωγής του δείγματος παρέμενε σταθερή στους 270 °C και η θερμοκρασία του ανιχνευτή μάζας στους 290 °C. Όλες οι ενέσεις έγιναν με την τεχνική της θερμής βελόνας και σε κατάσταση splitless.

Οι συνθήκες ηλεκτρονικού ιονισμού ήταν:

Ενέργεια ιονισμού: 70 eV,

Θερμοκρασία της πηγής ιόντων: 180 °C

Πεδίο τιμών μάζας: 40-590 m/z

Πολλαπλασιαστής δυναμικού ηλεκτρονίων : 1.500-2000 mV



Όλα τα δείγματα αναλύθηκαν σε κατάσταση πλήρους σάρωσης (Full Scan).

Εκτός από το παραπάνω σύστημα για τη βελτιστοποίηση της μεθόδου (βλ. παράγραφο 7.3), χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριας χρωματογραφίας-φασματογραφίας μάζας τελευταίας τεχνολογίας της Agilent (Agilent Technologies (GC 6890N/MSD 5973 inert)).

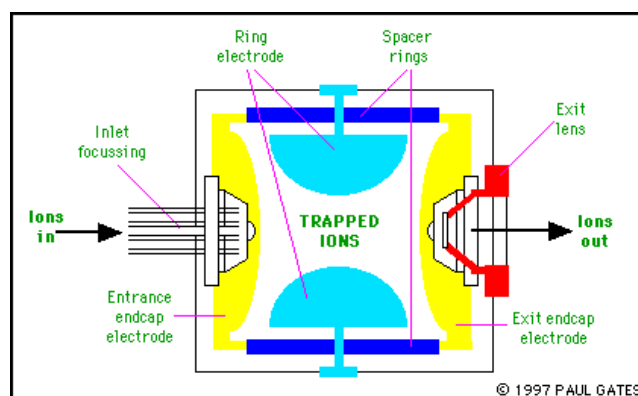
### 6.3.2 Αέρια χρωματογραφία-Φασματογραφία Μάζας Παγίδας Ιόντων

Για το χημικό ιονισμό των ενώσεων και για την ανάπτυξη μεθόδου παρακολούθησης επιλεγμένων αντιδράσεων κατά τη βελτιστοποίηση της μεθόδου, χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριας χρωματογραφίας-φασματογραφίας μάζας παγίδας ιόντων (Ion Trap Mass Spectrometer/Mass Spectrometer, *ITMS/MS*) της εταιρείας *Finnigan*. Συνοπτικά η αρχή λειτουργίας του περιγράφεται στη συνέχεια.

Ο φασματογράφος μάζας παγίδας ιόντων αποτελείται από το θάλαμο ιονισμού, τον αναλυτή μαζών και το σύστημα ανίχνευσης. Μετά την έξοδο των ενώσεων από τη στήλη χρωματογραφίας, ακολουθούν οι εξής διαδικασίες:

1. εισαγωγή στο θάλαμο ιονισμού
2. ιονισμός των ενώσεων,
3. «αποθήκευσή» τους στην παγίδα ιόντων,
4. διαχωρισμός και έξοδος των ιόντων από την παγίδα με βάση το λόγο  $m/z$ , ανάλογα με τις αλλαγές στο ηλεκτρικό πεδίο και ανίχνευσή τους από το σύστημα ανίχνευσης του οργάνου.

Η παγίδα ιόντων αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια από ανοξείδωτο ατσάλι: δύο πλευρικά ηλεκτρόδια εισόδου και εξόδου υπερβολικού σχήματος και ένα κεντρικό ηλεκτρόδιο το οποίο έχει τη μορφή δακτυλίου (σχήμα 6-3).



Σχήμα 6–3 Σχηματική απεικόνιση της διατομής της τετραπολικής παγίδας ιόντων, όπου φαίνεται η είσοδος και έξοδος των ιόντων (*ions in & out*), ο χώρος παγίδευσής τους (*trapped ions*), τα πλευρικά ηλεκτρόδια (*endcap electrodes*) και οι φακοί εστίασης (*lens*)

Οι εσωτερικές επιφάνειες των ηλεκτροδίων σχηματίζουν μία κοιλότητα. Στην κοιλότητα αυτή γίνεται η παγίδευση και ο ιονισμός των πρόδρομων ιόντων με άτομα ηλίου, καθώς και η ανάλυση των θυγατρικών ιόντων.

Το πλευρικό ηλεκτρόδιο εισόδου (*entrance endcap electrode*) βρίσκεται πλησιέστερα στο θάλαμο ιονισμού, ενώ το πλευρικό ηλεκτρόδιο εξόδου (*exit endcap electrode*) βρίσκεται πλησιέστερα στο σύστημα ανίχνευσης. Το κεντρικό ηλεκτρόδιο μορφής δακτυλίου (*ring electrode*) βρίσκεται μεταξύ των δύο πλευρικών (σχήμα 6-3). Τα ιόντα που σχηματίζονται στο θάλαμο ιονισμού εισάγονται στην κοιλότητα του αναλυτή μέσω του πλευρικού ηλεκτροδίου εισόδου και μπορούν να εξέλθουν διαμέσου και των δύο πλευρικών ηλεκτροδίων.

Στην κοιλότητα του αναλυτή μαζών εισάγεται επίσης αέριο He μέσω του πλευρικού ηλεκτροδίου εισόδου. Οι ροές προς το εσωτερικό της κοιλότητας και προς το εξωτερικό της έχουν παρόμοιες τιμές, με αποτέλεσμα η μερική πίεση του He στο εσωτερικό της κοιλότητας να παραμένει σταθερή και ίση περίπου με 0,1 Pa. Η παρουσία του He στο εσωτερικό της κοιλότητας έχει ως αποτέλεσμα τη σύγκρουση με τα ιόντα του δείγματος πριν αυτά εξέλθουν από την κοιλότητα και ως εκ τούτου τη μείωση της κινητικής τους ενέργειας και συνεπώς και τη μείωση του πλάτους ταλάντωσης των ιόντων. Έτσι τα ιόντα εστιάζονται στο κέντρο της κοιλότητας και δεν διασκορπίζονται σε κάθε σημείο αυτής. Επίσης τα άτομα του He είναι τα μόρια σύγκρουσης κατά τη διάρκεια του σταδίου διάσπασης των πρόδρομων ιόντων σε θυγατρικά.

Για τη μεταφορά των ιόντων από το θάλαμο ιονισμού στην παγίδα ιόντων εφαρμόζεται ένα δυναμικό εκτοπίσεως (*dc offset voltage*), το οποίο έχει τιμή -10 V, ενώ διάφορα δυναμικά εφαρμόζονται στα ηλεκτρόδια ώστε να γίνεται η παγίδευση και η έξοδος των ιόντων από την παγίδα σύμφωνα με το λόγο  $m/z$ , όπως: το Βασικό Δυναμικό Ραδιοσυχνοτήτων (RF), το Δυναμικό Κυματικής μορφής, το Δυναμικό Διέγερσης μέσω Συντονισμού Ραδιοσυχνοτήτων και το Δυναμικό Εξόδου μέσω Συντονισμού Ραδιοσυχνοτήτων.

Το Βασικό Δυναμικό Ραδιοσυχνοτήτων είναι ένα δυναμικό εναλλασσόμενης τάσης, σταθερής συχνότητας και μεταβλητού πλάτους που εφαρμόζεται στο κεντρικό ηλεκτρόδιο και παράγει ένα τρισδιάστατο τετραπολικό πεδίο στο εσωτερικό της κοιλότητας. Αυτό το πεδίο παγιδεύει τα ιόντα, κρατώντας τα σε μία σταθερή ταλαντωτική τροχιά. Η μορφή της τροχιάς εξαρτάται από το δυναμικό και το λόγο  $m/z$  των ιόντων. Κατά τη διάρκεια της ανάλυσης των μαζών, τα δυναμικά που εφαρμόζονται στα ηλεκτρόδια μεταβάλλονται έτσι ώστε να παράγουν αστάθεια στην τροχιά των ιόντων, προκαλώντας με τον τρόπο αυτό την έξοδό τους από την κοιλότητα κατά την αξονική διεύθυνση (πλευρικά ηλεκτρόδια). Έτσι

αυξάνοντας το Βασικό Δυναμικό Ραδιοσυχνοτήτων, τα ιόντα αυξανόμενης μάζας καθίστανται ασταθή κατά την αξονική διεύθυνση, οπότε εξέρχονται από τον αναλυτή, εστιάζονται από τους φακούς εξόδου και ανιχνεύονται από το σύστημα ανίχνευσης.

#### 6.4 Ποσοτικός Προσδιορισμός

Ο ποσοτικός προσδιορισμός έγινε με τη μέθοδο του εσωτερικού προτύπου που ανήκει σε διαφορετική κατηγορία ενώσεων από αυτή των υπό ανάλυση ενώσεων. Στα συγκεκριμένα δείγματα χρησιμοποιήθηκε η ένωση 1-χλωροδεκαεξάνιο ως εσωτερικό πρότυπο, ενώ η προσθήκη της έγινε πριν ακριβώς από την ανάλυση στο σύστημα GC-MS. Η συγκέντρωση της ένωσης  $x$ , υπολογίστηκε ως εξής:

$$C_{x(\Delta)} = \frac{A_{x(\Delta)} \cdot C_{IS(\Delta)}}{A_{IS(\Delta)} \cdot RRF_x \cdot RF_x}$$

όπου  $A_{x(\Delta)}$  είναι η επιφάνεια ολοκλήρωσης της κορυφής της ένωσης  $x$ ,  $A_{IS(\Delta)}$  είναι η επιφάνεια ολοκλήρωσης του εσωτερικού προτύπου στο χρωματογράφημα του αγνώστου δείγματος και  $C_{IS(\Delta)}$  είναι η ποσότητα του εσωτερικού προτύπου, ενώ  $RRF_x$  είναι ο παράγοντας σχετικής απόκρισης της ένωσης  $x$  (*Relative Response Factor*), και  $RF_x$  είναι ο παράγοντας που εκφράζει το ποσοστό ανάκτησης της ένωσης (*Recovery Factor*).

Οι δύο παράγοντες υπολογίστηκαν σύμφωνα με τις παρακάτω εξισώσεις

$$RRF_x = \frac{A_x \cdot C_{IS}}{A_{IS} \cdot C_x}$$

$A_x$  είναι η επιφάνεια ολοκλήρωσης της κορυφής της ένωσης  $x$ ,  $A_{IS}$  είναι η επιφάνεια ολοκλήρωσης του εσωτερικού προτύπου και  $C_x$  και  $C_{IS}$  είναι οι ποσότητες της ένωσης  $x$  και του εσωτερικού προτύπου αντίστοιχα στο συγκεκριμένο διάλυμα.

$$RF(\%) = \frac{\text{τελική ποσότητα}(x)}{\text{αρχική ποσότητα}(x)} * 100$$

Στον πίνακα 6-3 αναφέρονται οι ενώσεις που διαθέταμε ως πρότυπα και οι οποίες χρησιμοποιήθηκαν για τον υπολογισμό του RRF. Επιπλέον παρουσιάζονται οι ενώσεις για τις οποίες χρησιμοποιήθηκαν οι συντελεστές απόκρισης που υπολογίστηκαν από τις πρότυπες ενώσεις, καθώς και τα ιόντα με τα οποία έγινε ο ποσοτικός προσδιορισμός.

Πίνακας 6-3 Πρότυπες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον ποσοτικό προσδιορισμό των κ-αλκανολών, των καρβοξυλικών οξέων και των τερπενοειδών ενώσεων και χαρακτηριστικά ιόντα ολοκλήρωσης

Κατηγορία Ενώσεων	Πρότυπη Ένωση	Ενώσεις για τις οποίες χρησιμοποιήθηκε ο RRF	Χαρακτηριστικό ιόν ολοκλήρωσης
κ-Αλκανόλες	C <sub>16</sub>	Αλκανόλες ≤C <sub>16</sub>	57
	C <sub>18</sub>	Αλκανόλες ≤C <sub>20</sub>	57
	C <sub>22</sub>	Αλκανόλες ≥C <sub>21</sub>	57
κ-αλκανοϊκά οξέα	C <sub>19</sub>	κ-αλκανοϊκά, κ-αλκενοϊκά και α.ω-δικαρβοξυλικά αλειφατικά οξέα	74
Τερπενοειδείς Καρβονυλικές Ενώσεις	νοπινόνη	νοπινόνη	83
	πινοναλδεύδη*	πινοναλδεύδη, λιμοναλδεύδη	83
Τερπενοειδή Καρβοξυλικά Οξέα	<i>cis</i> -πινονικό οξύ	πινονικό οξύ νορπινονικό (ή πιναλικό) οξύ	83
	( <i>cis + trans</i> ) πινονικό οξύ	λιμονικό οξύ <i>cis</i> -πινονικό οξύ πινολικό οξύ	182 83 100
	( <i>cis + trans</i> ) νορπινονικό οξύ	<i>trans</i> -νορπινονικό οξύ	83
	Εσωτερικό Πρότυπο (IS)	1-χλωροδεκαεξάνιο	91

\*η πινοναλδεύδη παρασκευάστηκε στο εργαστήριο

Η ταυτοποίηση των τερπενοειδών ενώσεων για τις οποίες δεν διαθέταμε τις αντίστοιχες πρότυπες έγινε με βάση τη βιβλιογραφία και το φάσμα μάζας τους σε κατάσταση χημικού και ηλεκτρονικού ιονισμού (κεφάλαιο 7).

Ειδικότερα η ταυτοποίηση:

1) της ένωσης 3-(2-υδροξυαιθύλο)-2,2-διμεθυλοκυκλοβουτανοκαρβοξυλικό οξύ, η οποία για λόγους συντομίας θα αναφέρεται ως 'πινολικό οξύ' σύμφωνα με τους (Winterhalter *et al.*, 2003) βασίστηκε στο φάσμα μάζας σε χημικό και ηλεκτρονικό ιονισμό (κεφάλαιο 7) κατά την ανάλυση δειγμάτων από θαλάμους προσομοίωσης και στη βιβλιογραφία (Winterhalter *et al.*, 2003),

2) του λιμονικού οξέος βασίστηκε στη βιβλιογραφία (Glasius *et al.*, 2000; Koch *et al.*, 2000),

3) της λιμοναλδεύδης βασίστηκε στο φάσμα μάζας σε χημικό και ηλεκτρονικό ιονισμό και στο χρόνο κατακράτησης που είχε προσδιορισθεί σε προηγούμενο χρόνο στο εργαστήριο, κατά την ανάλυση δειγμάτων από θαλάμους προσομοίωσης και

4) του νορπινονικού (ή πιναλικού) οξέος βασίστηκε στο φάσμα μάζας σε χημικό και ηλεκτρονικό ιονισμό (κεφάλαιο 7) κατά την ανάλυση δειγμάτων από θαλάμους προσομοίωσης και στη βιβλιογραφία (Koch *et al.*, 2000).

Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρουσιάζονται στα κεφάλαια 8,9 και 10.

### **ΜΕΡΟΣ ΙΙΙ: ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ**

---

---

## **7 ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΒΕΛΤΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΜΕΘΟΔΟΥ**

Η παρακολούθηση της μεταβολής της συγκέντρωσης των τερπενοειδών ενώσεων στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας απαιτεί μικρούς χρόνους δειγματοληψίας. Για να είναι εφικτός ο ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων αυτών σε μικρούς όγκους συλλογής, καθοριστικός παράγοντας είναι η επίτευξη χαμηλών ορίων ανίχνευσης των εν λόγω ενώσεων. Επιπλέον η χρήση χρωματογραφίας σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες για τις υπό μελέτη ενώσεις.

Στη συνέχεια παρουσιάζεται μία μέθοδος για τον προσδιορισμό των καρβονυλικών και καρβοξυλικών τερπενοειδών ενώσεων στη σωματιδιακή και αέρια φάση της ατμόσφαιρας. Η ανάπτυξη της μεθόδου έγινε σε δύο στάδια:

- α) βελτιστοποίηση του συστήματος ανάλυσης και
- β) ανάπτυξη μεθόδου επεξεργασίας σε δείγματα προτύπων

Επιπλέον αναπτύχθηκε μεθοδολογία για την ανάλυση των ενώσεων σε συνθήκες χημικού ιονισμού, η οποία περιελάμβανε ομαδοποίηση των κυριότερων ιόντων των πρότυπων ουσιών βάση των χαρακτηριστικών τους ομάδων και ταυτοποίηση τερπενοειδών ενώσεων για τις οποίες δεν υπήρχαν διαθέσιμες πρότυπες.

Η διάρθρωση του παρόντος κεφαλαίου ακολουθεί τη σειρά ανάπτυξης της μεθόδου όπως αναφέρθηκε παραπάνω.


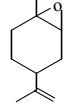









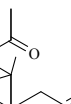
### **7.1 Βελτιστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων του συστήματος ανάλυσης**

Για την ανάλυση των ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν δύο συστήματα αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας. Το πρώτο σύστημα περιελάμβανε φασματογράφο μάζας με τετραπολικό φίλτρο (*quadrupole filter*), ενώ στο δεύτερο ο φασματογράφος μάζας ήταν παγίδα ιόντων (*ion trap*). Στην πρώτη περίπτωση υπολογίστηκαν τα όρια ανίχνευσης σε κατάσταση παρακολούθησης επιλεγμένου ιόντος (*Selected Ion Monitoring, SIM*), ενώ στη δεύτερη έγινε βελτιστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων του οργάνου σε κατάσταση παρακολούθησης επιλεγμένων αντιδράσεων (*Selected Reaction Monitoring, SRM*).

### 7.1.1 Αντιδραστήρια

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται στον πίνακα 7-1. Τα αντιδραστήρια επιλέχθηκαν με βάση δύο κριτήρια: α) να αποτελούν σημαντικά προϊόντα της οξείδωσης των κυριότερων μονοτερπενίων, ή/και β) να έχουν τερπενοειδή δομή και να διαθέτουν μία ή περισσότερες από τις ακόλουθες χαρακτηριστικές ομάδες (-C=O, -C-OH, -COOH), ώστε να καλύπτουν ένα συγκεκριμένο εύρος πολικότητας.

Πίνακας 7-1 Πρότυπες τερπενοειδείς ενώσεις, μοριακά βάρη, δομές και εταιρεία παρασκευής

	Όνομασία IUPAC	Εμπειρική ονομασία	MB	Συντακτικός τύπος	Μοριακός τύπος	Εταιρεία
1	2,6,6-trimethyl-2-oxabicyclo[3.1.1]heptane	α-πινενικό εποξειδίο	152,24		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	Aldrich
2	4-Isopropenyl-1-methyl-7-oxabicyclo[4.1.0]heptane	( <i>cis+trans</i> ) λιμονενικό εποξειδίο	152,24		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	Aldrich
3	6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]heptan-2-one	νοπινόνη	138,21		C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O	Aldrich
4	1,7,7-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-one	κάμφορα	152,23		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	Riedel-de-Haen
5	6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]heptane-2-methanol	μυρτενόλη	152,24		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	Chemika
6	2-Hydroxy-2,6,6-trimethylbicyclo[3.1.1]heptan-3-one	2-OH, 3-πινανόνη	168,24		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	Aldrich
7	6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]heptane-2-methanol	<i>cis</i> -μυρτανόλη	154,25		C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O	Chemika
8	<i>trans</i> -3-carboxy-2,2-dimethylcyclobutylmethanoic acid	<i>trans</i> -νορπινικό οξύ	172,18		C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich
9	<i>cis</i> -2,2-dimethyl-3-acetyl-cyclobutyl-acetic acid	<i>cis</i> -πινονικό οξύ	184,23		C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O	Aldrich
10	<i>cis</i> -2,2-dimethyl-3-carboxycyclobutyl-acetic acid	<i>cis</i> -πινικό οξύ	186,21		C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich
11	7,7-Dimethyl-2-oxobicyclo[2.2.1]heptane-1-carboxylic acid	κετοπινικό οξύ	182,22		C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>3</sub>	Chemika
12	3-acetyl-2,2-dimethylcyclobutylethanal)	πινοναλδεύδη*	168,23		C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	

\*Η ένωση πινοναλδεΐδη παρασκευάστηκε στο εργαστήριο σύμφωνα με τη διαδικασία που αναφέρουν οι Glausius *et al.* (1997). Αναλυτικά ο τρόπος παρασκευής, το χρωματογράφημα και το φάσμα μάζας παρουσιάζονται στο παράρτημα II.

### 7.1.2 Καθορισμός της αναλογίας των *cis* και *trans* ισομερών των πρότυπων ενώσεων

Όπως αναφέρθηκε ήδη για τον ποσοτικό προσδιορισμό χρησιμοποιήθηκαν οι πρότυπες ενώσεις που φαίνονται στον πίνακα 7-1.

Από τις ενώσεις αυτές το λιμονενικό εποξειδίο, το πινικό και το νορπινικό οξύ είναι διαθέσιμα μόνο ως μίγματα των *cis* και *trans* ισομερών τους, χωρίς να καθορίζεται η σχετική αφθονία του καθενός. Για τον προσδιορισμό τόσο της σειράς έκλουσης όσο και της αναλογίας του *cis* και του *trans* ισομερούς σε αυτά τα πρότυπα μίγματα ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία.

Σε ότι αφορά το νορπινικό οξύ, παρά το γεγονός ότι από την εταιρεία παρασκευής του αναφέρεται ως το *trans* ισομερές, ωστόσο η ανάλυση σε σύστημα GC-MS έδειξε ότι περιέχει σε σημαντική ποσότητα και το *cis*. Για το λόγο αυτό αναμένεται ότι η μεγαλύτερη κορυφή θα πρέπει να αποδοθεί στο μεθυλιωμένο *trans*-νορπινικό οξύ και η μικρότερη στο αντίστοιχο μεθυλιωμένο παράγωγο του *cis* ισομερούς. Με όμοιο τρόπο έγινε η διάκριση μεταξύ του *cis* και *trans* ισομερούς του διμεθυλεστέρα του πινικού οξέος. Σε ό,τι αφορά το λιμονενικό εποξειδίο, η σειρά έκλουσης των δύο ισομερών βασίστηκε στη βιβλιογραφία (Sefidkon and Kalvandi, 2005).

Για τον καθορισμό της αναλογίας των *cis/trans* ισομερών των δύο οξέων, πραγματοποιήθηκε μία σειρά από ενέσεις σε σύστημα GC-MS των μεθυλιωμένων παραγώγων τους και υπολογίστηκε ο λόγος της επιφάνειας της κορυφής του *cis* προς τη συνολική επιφάνεια του *cis* και *trans* ισομερούς. Για το σκοπό αυτό σε φιαλίδιο όγκου 1,5 ml προστέθηκε ποσότητα από διάλυμα του αντίστοιχου οξέος σε διχλωρομεθάνιο, έγινε πλήρης εξάτμιση του διαλύτη σε ρεύμα αζώτου και ακολούθησε προσθήκη 300 μl διαλύματος διαζωμεθανίου. Με τον τρόπο αυτό υπολογίστηκε ότι το νορπινικό οξύ αποτελείται από το *cis* ισομερές σε ποσοστό 33,3%, ενώ το πινικό οξύ αποτελείται από το *cis* ισομερές σε ποσοστό 62,1%. Η αναλογία αυτή ήταν ίδια και στην περίπτωση διαφορετικών διαλυμάτων. Με ανάλογο τρόπο, αλλά χωρίς την αντίδραση παραγοντοποίησης, προσδιορίστηκε η αναλογία του *cis* και *trans* ισομερούς του λιμονενικού εποξειδίου (πίνακας 7-2). Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζονται επίσης τα αντίστοιχα ποσοστά που έχουν υπολογιστεί για τις ίδιες πρότυπες ενώσεις (ίδια εταιρεία παρασκευής) με σύστημα HPLC-ESI-MS/MS από τους Warnke *et al.* (2006). Τα ποσοστά που



προσδιορίστηκαν παρουσιάζουν σημαντική συμφωνία (κυρίως στην περίπτωση του πινικού οξέος), εάν λάβει κανείς υπόψη τη διαφορετική οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε, καθώς και τη διαδικασία παραγοντοποίησης που εφαρμόστηκε μόνο στην παρούσα μελέτη.

**Πίνακας 7-2** Επί τοις εκατό (%) αναλογία του *cis* ισομερούς του νορπινικού και πινικού οξέος και του λιμονενικού εποξειδίου στο μίγμα *cis+trans* των αντίστοιχων πρότυπων ενώσεων (n=αρ. ενέσεων)

	Ποσοστό <i>cis</i> ισομερούς		
	Νορπινικό οξύ	Πινικό οξύ	Λιμονενικό εποξειδίο
<b>Παρούσα εργασία</b>	33,3±1,8 (n=7) <sup>α</sup>	62,1±1,7 (n=7) <sup>α</sup>	42,4±0,8 (n=8)
<b>(Warnke <i>et al.</i>, 2006)<sup>β</sup></b>	23,5±1,8	65,5±3,5	-

<sup>α</sup>: η αναλογία βασίστηκε στην ένταση των κορυφών των αντίστοιχων μεθυλεστέρων των οξέων,

<sup>β</sup>: η αναλογία βασίστηκε στην ένταση των κορυφών των αντίστοιχων οξέων

## 7.2 Συνθήκες αέριας χρωματογραφίας

Οι συνθήκες αέριας χρωματογραφίας που χρησιμοποιήθηκαν, παρουσιάζονται στον πίνακα 7-3 και ήταν ίδιες και για τα δύο όργανα.

**Πίνακας 7-3** Συνθήκες αέριας χρωματογραφίας στο σύστημα GC-MS (Agilent) και GC-ITMS/MS (Finnigan)

Στήλη	Φέρον Αέριο/ Ταχύτητα	Τρόπος εισαγωγής	Θερμοκρασία Εισαγωγής	Θερμοκρασιακό πρόγραμμα
HP-5MS Agilent J & W Scientific	He (40 cm/sec)	Splitless (άνοιγμα βαλβίδας 0,9 min)	250 °C	60 °C (5 min) 60-150 °C (4 °C/min) 150 °C (5 min) 150-280 °C (20 °C/min) 280 °C (10 min)

Για όλες τις αναλύσεις χρησιμοποιήθηκε η τριχοειδής στήλη HP-5MS της εταιρείας *Agilent J & W Scientific*. Στο σύστημα GC-ITMS/MS (Finnigan) ο όγκος του εισαγόμενου δείγματος ήταν 1,6 μl, ενώ στο σύστημα GC6890N/5973 inert χρησιμοποιήθηκε αυτόματος δειγματολήπτης (Agilent Technologies 7673) και ο όγκος του εισαγόμενου δείγματος ήταν 1 μl. Η διάρκεια του θερμοκρασιακού προγράμματος ήταν 50 min.

### 7.2.1 Παραγοντοποίηση Ενώσεων

Η πολικότητα των υπό μελέτη ενώσεων και κυρίως των οξέων, καθιστά δύσκολη την ανάλυσή τους σε σύστημα αέριας χρωματογραφίας. Για το λόγο αυτό στις περισσότερες μελέτες έχουν χρησιμοποιηθεί μέθοδοι μετατροπής των πολικών χαρακτηριστικών ομάδων αυτών των ενώσεων σε άλλες μικρότερης πολικότητας.

Η μετατροπή των χαρακτηριστικών ομάδων με κάποιο αντιδραστήριο καλείται παραγοντοποίηση (*derivatization*) και το αντίστοιχο αντιδραστήριο, αντιδραστήριο παραγοντοποίησης (*derivatization reagent*). Με τη διαδικασία της παραγοντοποίησης η

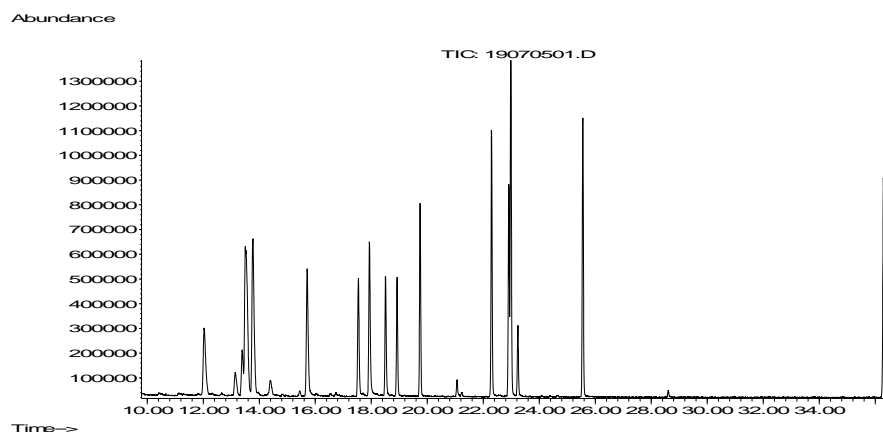
αρχική ένωση μετατρέπεται σε κάποια άλλη, η οποία έχει τις κατάλληλες ιδιότητες, ώστε να μπορεί να αναλυθεί σε σύστημα αέριας χρωματογραφίας. Η διαδικασία της παραγοντοποίησης χρησιμοποιείται στις εξής περιπτώσεις:

- Για τη βελτίωση του διαχωρισμού και τη μείωση του φαινομένου της «ουράς» στις χρωματογραφικές κορυφές (tailing) των πολικών ενώσεων
- Για την ανάλυση σχετικά μη-πτητικών ενώσεων
- Για τη μείωση του ορίου ανίχνευσης
- Για τη βελτίωση της σταθερότητας των ενώσεων

Για την παραγοντοποίηση των τερπενοειδών ενώσεων με τις χαρακτηριστικές ομάδες -C=O, -C-OH, -COOH, έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορα αντιδραστήρια. Τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα αντιδραστήρια είναι το O-(2.3.4.5.6 pentafluorobenzyl) hydroxylamine, (PFBHA) για τις καρβονυλικές ομάδες και το BSTFA (bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide) ή το PFBBr (pentafluorobenzyl bromide) για την παραγοντοποίηση των υδρόξυ- και καρβόξυ ομάδων (Jaoui and Kamens, 2001; Jaoui *et al.*, 2004). Η χρήση διαδοχικής παραγοντοποίησης ή/και συνδυασμού των παραπάνω αντιδραστηρίων, είναι ιδανική για την αναγνώριση των χαρακτηριστικών ομάδων και την ταυτοποίηση των προϊόντων που παράγονται από τα πειράματα από θαλάμους προσομοίωσης (Jaoui *et al.*, 2004).

Ωστόσο επειδή οι τεχνικές αυτές περιλαμβάνουν συνήθως πολλά στάδια, έχουν τρία μειονεκτήματα: α) είναι χρονοβόρες, β) υπάρχει η πιθανότητα εμφάνισης αναλυτικών προβλημάτων πχ. λόγω της παρουσίας υπολειμμάτων των αντιδραστηρίων παραγοντοποίησης στο τελικό προς ένεση διάλυμα και γ) μπορεί να παρατηρηθεί χαμηλή ανάκτηση των ενώσεων κατά τη διαδικασία παραγοντοποίησης. Οι Jaoui and Kamens (2001), σε δείγματα από θαλάμους προσομοίωσης, παρατήρησαν ότι οι ποσότητες συγκεκριμένων τερπενοειδών ενώσεων (πινοναλδεΐδη, πινονικό οξύ, πινικό οξύ) ήταν χαμηλότερες, όταν προηγούνταν διαδικασίες παραγοντοποίησης (με PFBBr και PFBHA) σε σύγκριση με την απευθείας ένεση σε σύστημα αέριας χρωματογραφίας. Επιπλέον, τα όρια ανίχνευσης των καρβονυλικών ενώσεων σε σύστημα αέριας χρωματογραφίας ήταν αρκετά χαμηλά επιτρέποντας την απευθείας ανάλυσή τους σε αέρια χρωματογραφία, κάτι που δεν συνέβαινε με τα οξέα.

Στην παρούσα μελέτη η ανάλυση των καρβονυλικών και υδρόξυ-ενώσεων σε αέρια χρωματογραφία γινόταν χωρίς προηγούμενη παραγοντοποίησή τους (*direct injection*), ενώ η ανάλυση των οξέων γινόταν μετά τη μετατροπή στους αντίστοιχους μεθυλεστέρες με τη χρήση διαζωμεθανίου. Στο σχήμα 7-1 παρουσιάζεται το χρωματογράφημα που πάρθηκε στο σύστημα GC 6890N/MSD 5973 inert, σε κατάσταση πλήρους σάρωσης, στο οποίο φαίνονται όλες οι πρότυπες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν.



Σχήμα 7-1 Χαρακτηριστικό χρωματογράφημα όλων των πρότυπων ενώσεων σε κατάσταση πλήρους σάρωσης στο σύστημα (GC 6890N/MSD 5973 inert)

Για την αποφυγή του φαινομένου της εμφάνισης ουράς στις χρωματογραφικές κορυφές (*tailing*) στην περίπτωση των καρβονυλικών και των υδρόξυ-ενώσεων, στο σημείο εισαγωγής του δείγματος, χρησιμοποιήθηκε απενεργοποιημένο (*deactivated*) στόμιο εισαγωγής κλειστού τύπου στην κάτω πλευρά (*bottom tapered liner*). Επίσης για την αποφυγή της προσρόφησης των ενώσεων στο αρχικό τμήμα της στήλης, η οποία έχει ως αποτέλεσμα αφενός την εμφάνιση ουράς στις χρωματογραφικές κορυφές και αφετέρου τη μείωση του χρόνου ζωής της στήλης, έγινε χρήση προστήλης από αδρανές υλικό, η οποία τοποθετήθηκε πριν τη στήλη χρωματογραφίας.

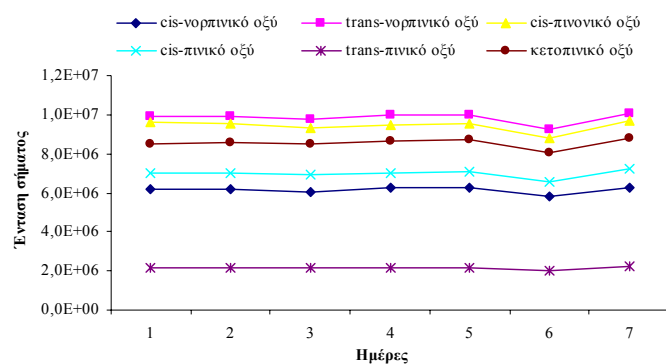
Για την ανάλυση των τερπενοειδών οξέων, η απευθείας ανάλυση με αέρια χρωματογραφία δεν ήταν εφικτή, καθώς οι ενώσεις αυτές περιέχουν στο μόριό τους μία ή δύο καρβοξυλικές ομάδες (-COOH). Για το λόγο αυτό ήταν απαραίτητη η μετατροπή τους σε παράγωγα μικρότερης πολικότητας. Το αντιδραστήριο που επιλέχθηκε για την παραγοντοποίηση των οξέων ήταν το διαζωμεθάνιο ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ), το οποίο μετατρέπει τα καρβοξυλικά οξέα στους αντίστοιχους μεθυλεστέρες.

Έχει αναφερθεί ότι το συγκεκριμένο αντιδραστήριο, μπορεί να παραγοντοποιήσει επίσης υδροξυλομάδες, ιδίως στην περίπτωση που υπάρχουν στερικές αλληλεπιδράσεις με μία ηλεκτραρνητική καρβοξυλική ομάδα, οι οποίες προσδίδουν όξινο χαρακτήρα στις υδροξυλικές (Claeys *et al.*, 2007). Για τον έλεγχο παραγοντοποίησης άλλων χαρακτηριστικών ομάδων εκτός των καρβοξυλικών, διάλυμα διαζωμεθανίου προστέθηκε σε μίγμα των καρβονυλικών και υδρόξυ-ενώσεων. Η προσθήκη του αντιδραστηρίου δεν επέφερε αλλαγές στο χρόνο κατακράτησης των ενώσεων και στο φάσμα μάζας τους, ενώ δεν παρατηρήθηκαν αλλαγές στην ένταση των κορυφών.

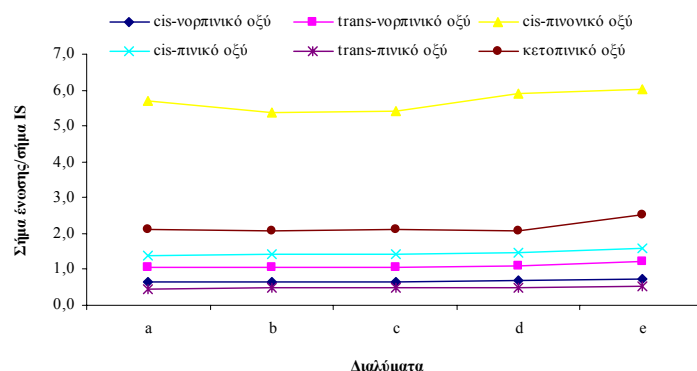
Η παραγοντοποίηση των οξέων με  $\text{CH}_2\text{N}_2$  περιελάμβανε, την προσθήκη ~300 μl του αντιδραστηρίου στο δείγμα, παραμονή για 30 min, εξάτμιση υπό ρεύμα  $\text{N}_2$  μέχρις όγκου

~100 μl, προσθήκη του εσωτερικού προτύπου και ένεση στον αέριο χρωματογράφο. Με σκοπό τον έλεγχο της επαναληψιμότητας της παραγοντοποίησης, καθώς και της σταθερότητας των ενώσεων, έγινε μία σειρά πειραμάτων. Για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας, τα πειράματα περιελάμβαναν την προσθήκη διαφορετικών όγκων διαλύματος  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , ενώ για τον έλεγχο της σταθερότητας των παραγώγων μεθυλεστέρων έγινε μία σειρά ενέσεων από το ίδιο παραγοντοποιημένο μίγμα ανά 24 ώρες για διάστημα 7 ημερών.

Η διαδοχική προσθήκη επιπλέον ποσότητας διαζωμεθανίου στο ίδιο διάλυμα δεν άλλαξε την ένταση του σήματος των ενώσεων και επίσης η παρασκευή διαφορετικού διαλύματος  $\text{CH}_2\text{N}_2$  δεν επηρέασε την παραγοντοποίηση. Επιπλέον, οι ενώσεις παρουσίασαν σημαντική σταθερότητα στο χρονικό διάστημα των 7 ημερών. Στο σχήμα 7-2 παρουσιάζεται η διακύμανση του σήματος των μεθυλεστέρων των οξέων στο διάστημα των 7 ημερών, ενώ στο σχήμα 7-3 η μεταβολή του λόγου ένταση σήματος χ/ένταση σήματος IS, για διαλύματα που παρασκευάστηκαν σε διαφορετικές ημέρες.



Σχήμα 7-2 Έλεγχος της σταθερότητας των παραγώγων των οξέων για διάστημα 7 ημερών



Σχήμα 7-3 Έλεγχος της επαναληψιμότητας της παραγοντοποίησης σε πέντε διαφορετικά διαλύματα

Εξίσου καλή επαναληψιμότητα παρουσίασε η ένταση του σήματος για τις καρβονυλικές και υδρόξυ-ενώσεις σε παρόμοιο έλεγχο σε διάστημα 7 ημερών.

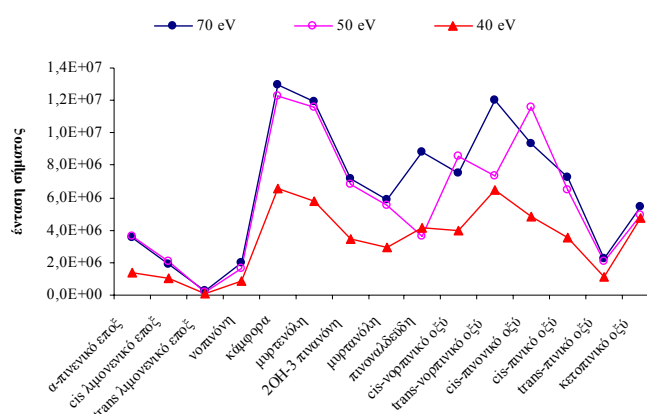
(Για λόγους εξοικονόμησης χώρου στα διαγράμματα που παρουσιάζονται στη συνέχεια, οι μέθυλο ή διμέθυλο-εστέρες, θα αναφέρονται απλά με το όνομα του αντίστοιχου οξέος από το οποίο προκύπτουν).

### 7.3 Ανάπτυξη μεθόδου σε τετραπολικό φίλτρο μαζών

Ο προσδιορισμός των ορίων ανίχνευσης πραγματοποιήθηκε πρώτα, σε σύστημα αέριας χρωματογραφίας-φασματογραφίας μάζας με τετραπολικό φίλτρο μαζών της εταιρείας Agilent Technologies (GC 6890N/MSD 5973 inert). Οι θερμοκρασίες στη γραμμή μεταβίβασης ήταν 290 °C, στην πηγή ιόντων 230 °C και στο τετραπολικό φίλτρο μαζών 150 °C.

#### 7.3.1 Πλήρης σάρωση σε διάφορες τιμές ενέργειας ηλεκτρονίων

Για την επιλογή της βέλτιστης τιμής ενέργειας ηλεκτρονίων, πραγματοποιήθηκε μια σειρά ενέσεων του ίδιου πρότυπου διαλύματος σε τρεις διαφορετικές τιμές της ενέργειας ηλεκτρονίων: 70, 50 και 40 eV (σχήμα 7-4).



Σχήμα 7-4 Μεταβολή του σήματος (επιλεγμένων ιόντων) των πρότυπων ενώσεων σε 3 διαφορετικές τιμές ενέργειας ηλεκτρονίων

Όπως φαίνεται, δεν παρατηρήθηκε κάποια σημαντική μεταβολή του σήματος για τιμές ενέργειας 70 και 50 eV, ενώ για 40 eV η ένταση του σήματος μειωνόταν σημαντικά σχεδόν για όλες τις ενώσεις. Για το λόγο αυτό επιλέχθηκε η ενέργεια των 70 eV για τον προσδιορισμό του ορίου ανίχνευσης, που επέφερε την καλύτερη ένταση σήματος, για όλες τις ενώσεις.

#### 7.3.2 Μέθοδος Παρακολούθησης Επιλεγμένων Ιόντων (Selected Ion Monitoring, SIM)

Με τη μέθοδο παρακολούθησης επιλεγμένων ιόντων, επιλέγεται η ανίχνευση ορισμένων μόνο ιόντων, τα οποία γνωρίζουμε εκ των προτέρων ότι είναι χαρακτηριστικά

των ενώσεων που εξετάζουμε. Η μέθοδος αυτή εξασφαλίζει χαμηλότερα όρια ανίχνευσης, αφού ο χρόνος παρακολούθησης των ιόντων, που επιλέγονται από το φάσμα μάζας της προς ανάλυση ένωσης, είναι μεγαλύτερος και επιπλέον η ανάλυση είναι ταχύτερη, αφού παρακολουθούνται λιγότερα ιόντα.

Στον πίνακα 7-4 παρουσιάζονται ο χρόνος κατακράτησης των πρότυπων ενώσεων, τα ιόντα που επιλέχθηκαν προς παρακολούθηση και το χρονικό διάστημα παρακολούθησής τους. Για κάθε ένωση επιλέχθηκε η παρακολούθηση συνήθως δύο ιόντων εκ των οποίων το ένα ήταν το βασικό ιόν. Εξάιρεση αποτέλεσαν η νοπινόνη και το *trans* λιμονενικό εποξειδίο, που συνεκλούνταν και για το λόγο αυτό επιλέχθηκε προς παρακολούθηση, παρά τη μικρή αφθονία του, το μοριακό ιόν τους, το οποίο ήταν χαρακτηριστικό κάθε ένωσης.

Πίνακας 7-4 Χρόνος κατακράτησης, επιλεγμένα ιόντα παρακολούθησης και εύρος παρακολούθησης των επιλεγμένων ιόντων σε σύστημα GC 6890N/MSD 5973\*

Πρότυπη ένωση	Χρόνος κατακράτησης	Χρόνος παρακολούθησης	Ιόντα παρακολούθησης
α-πινενικό εποξειδίο	12,042		
<i>cis</i> -λιμονενικό εποξειδίο	13,141		67
<i>trans</i> -λιμονενικό εποξειδίο	13,557	11,5-15,5	83
νοπινόνη	13,499		95
κάμφορα	13,776		138
			152
μυρτενόλη	15,708	15,5-17,0	79
			91
2-OH, 3-πινανόνη	17,533	17,0-17,7	71
			99
μυρτανόλη ( <i>IS</i> )	17,934	17,7-18,2	93
			123
πινοναλδεύδη	18,510		
<i>cis</i> -νορπινικό οξύ	18,916		83
<i>trans</i> -νορπινικό οξύ	19,743	18,2-22,7	91
<i>cis</i> -πινονικό οξύ	22,294		114
			125
<i>cis</i> -πινικό οξύ	22,908		83
<i>trans</i> -πινικό οξύ	23,239		95
κετοπινικό οξύ ( <i>IS</i> )	22,982	22,7-36,0	114
			153
			100
C <sub>16</sub> -Cl (Πρότυπο Ανάκτησης)	36,286	36,0-43,5	85
			91

\* ο πίνακας αυτός τροποποιήθηκε στη συνέχεια ώστε να συμπεριλάβει τερπενοειδείς ενώσεις που δεν υπήρχαν ως πρότυπες, αλλά ανιχνεύθηκαν σε περιβαλλοντικά δείγματα και δείγματα από θαλάμους προσομοίωσης.

### 7.3.3 Προσδιορισμός του ορίου ανίχνευσης με τη χρήση του τετραπολικού φίλτρου μαζών

Θέτοντας το σύστημα αέριας χρωματογραφίας-φασματογραφίας μάζας με τετραπολικό φίλτρο μαζών, σε κατάσταση σάρωσης SIM, με τις παραμέτρους που

αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα, πραγματοποιήθηκε μια σειρά ενέσεων των πρότυπων ενώσεων, με σκοπό τον προσδιορισμό του ορίου ανίχνευσης (*Instrumental Detection Limit*, IDL).

Ο προσδιορισμός έγινε με διαδοχικές αραιώσεις ενός αρχικού διαλύματος που περιελάμβανε τις πρότυπες ενώσεις, έως ότου επιτευχθεί το σήμα των ενώσεων να είναι πενταπλάσιο του θορύβου ( $S/N=5$ ). Τα όρια ανίχνευσης και τα όρια ποσοτικοποίησης ( $S/N=10$ ) του οργάνου για τις πρότυπες ενώσεις που διαθέταμε παρουσιάζονται στον πίνακα 7-5.

**Πίνακας 7-5 Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης των πρότυπων ενώσεων στο σύστημα GC 6890N/MSD 5973 inert σε κατάσταση παρακολούθησης επιλεγμένων ιόντων**

Ένωση	Όριο Ανίχνευσης	Όριο Ποσοτικοποίησης
	Οργάνου (pg)	(pg)
	S/N=5	S/N=10
α-πινενικό εποξειδίο	2,21	4,42
cis-λιμονενικό εποξειδίο	2,78	5,56
trans-λιμονενικό εποξειδίο	11,72	23,45
νοπινόνη	2,09	4,17
κάμφορα	0,37	0,75
μυρτενόλη	1,52	3,03
2-OH,3-πινανόνη	0,22	0,43
μυρτανόλη	0,84	1,68
πινοαλδεύδη	0,73	1,47
cis-νορπινικό οξύ	0,16	0,32
trans-νορπινικό οξύ	0,23	0,46
cis-πινονικό οξύ	0,42	0,85
cis-πινικό οξύ	0,22	0,44
trans-πινικό οξύ	0,19	0,37
κετοπινικό οξύ	0,33	0,65

#### 7.4 Ανάπτυξη μεθόδου σε φασματογράφο μάζας παγίδας ιόντων

Επειδή εκτός από τις υπό μελέτη ενώσεις στα δείγματα που αναλύονται περιέχονται και άλλες οργανικές ενώσεις είναι αρκετά πιθανό μερικές από αυτές να εμφανίσουν τα ίδια επιλεγμένα ιόντα. Η χρήση της διπλής φασματογραφίας μάζας σε κατάσταση παρακολούθησης επιλεγμένων αντιδράσεων (*Selected Reaction Monitoring*, SRM) διακρίνεται ιδιαίτερα για την υψηλή επιλεκτικότητά της.

Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε σύστημα αέριας χρωματογραφίας υψηλής ανάλυσης HRGC, σε συνδυασμό με διπλό φασματογράφο μάζας παγίδας ιόντων (Ion Trap Mass Spectrometer/Mass Spectrometer, *ITMS/MS*) της εταιρείας Finnigan σε κατάσταση σάρωσης SRM και προσδιορίστηκαν τα όρια ανίχνευσης των υπό μελέτη ενώσεων. Για την

επίτευξη χαμηλότερων ορίων ανίχνευσης πραγματοποιήθηκε βελτιστοποίηση των κυριότερων λειτουργικών παραμέτρων του συστήματος.

#### 7.4.1 Προσδιορισμός Πρόδρομων και Θυγατρικών Ιόντων

Πριν τη βελτιστοποίηση των λειτουργικών παραμέτρων του οργάνου, ήταν απαραίτητη η επιλογή των χαρακτηριστικών πρόδρομων και θυγατρικών ιόντων για καθεμία από τις ενώσεις για τις οποίες διαθέταμε πρότυπα. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκε πρότυπο διάλυμα που περιείχε τις καρβονυλικές και υδρόξυ-ενώσεις σε παρόμοιες συγκεντρώσεις και διάλυμα με τις παραγοντοποιημένες πρότυπες καρβοξυλικές ενώσεις και έγιναν ενέσεις στον αέριο χρωματογράφο με το φασματογράφο μάζας να λειτουργεί σε κατάσταση πλήρους σάρωσης (*full scan*).

Με την εφαρμογή κατάλληλων δυναμικών (δυναμικό απομόνωσης και βασικό δυναμικό RF) στην παγίδα ιόντων απομονώνονται τα θετικά ιόντα (πρόδρομα ιόντα) που έχουν επιλεγεί να υποστούν το δεύτερο ιονισμό (με άτομα ηλίου) και ακολουθεί η θραυσματοποίησή τους και παραγωγή των θυγατρικών ιόντων με την εφαρμογή του δυναμικού διέγερσης.

Το χαρακτηριστικό πρόδρομο ιόν για κάθε ένωση επιλέχθηκε από το αντίστοιχο φάσμα μάζας πλήρους σάρωσης και ήταν εκείνο που παρουσίαζε τη μέγιστη σχετική αφθονία. Στη συνέχεια ο φασματογράφος μάζας τέθηκε σε κατάσταση λειτουργίας MS/MS παρακολούθησης των θυγατρικών ιόντων και έγινε ένεση από το ίδιο πρότυπο διάλυμα. Με τον τρόπο αυτό έγινε η επιλογή των πιο άφθονων θυγατρικών ιόντων. Τα πρόδρομα και θυγατρικά ιόντα που επιλέχθηκαν για τις 14 ενώσεις που διαθέταμε σε πρότυπα παρουσιάζονται στον πίνακα 7-6.

Πίνακας 7-6 Χαρακτηριστικά πρόδρομα και θυγατρικά ιόντα για τις πρότυπες τερπενοειδείς ενώσεις

Πρότυπη ένωση	Χαρακτηριστικό πρόδρομο ιόν (m/z)	Χαρακτηριστικά θυγατρικά ιόντα (m/z)
<i>α</i> -πινενικό εποξειδίο	109	67+81
<i>cis</i> -λιμονενικό εποξειδίο	137	109+93
<i>trans</i> -λιμονενικό εποξειδίο	137	67
νοπινόνη	95	67+77
κάμφορα	95	67
μυρτενόλη	108	79
2-OH, 3-πινανόνη	99	43+81
μυρτανόλη	121	79+93+107
πινοναλδεύδη	83	55
<i>cis</i> -νορπινικό οξύ	83	55



Πίνακας 7-6 (συνέχεια) Χαρακτηριστικά πρόδρομα και θυγατρικά ιόντα για τις πρότυπες τερπενοειδείς ενώσεις

Πρότυπη ένωση	Χαρακτηριστικό πρόδρομο ιόν (m/z)	Χαρακτηριστικά θυγατρικά ιόντα (m/z)
<i>cis</i> -πινικό οξύ	83	55
<i>cis</i> -πινικό οξύ	83	55
<i>trans</i> -πινικό οξύ	83	55
κετοπινικό οξύ	136	108

Ακολουθώς έγινε ένεση από το πρότυπο διάλυμα με το φασματογράφο μάζας να λειτουργεί σε κατάσταση παρακολούθησης επιλεγμένων αντιδράσεων (*SRM*), με τις λειτουργικές παραμέτρους να είναι ρυθμισμένες στις προκαθορισμένες τιμές, οι οποίες έχουν προταθεί από την εταιρεία κατασκευής του οργάνου (πίνακας 7-7).

Πίνακας 7-7 Προκαθορισμένες τιμές των λειτουργικών παραμέτρων του GC-ITMS/MS

Λειτουργική Παράμετρος	Προκαθορισμένη Τιμή (Default Value)
Παράγοντας $q$	0,225
Θερμοκρασία Πηγής Ιόντων	200 °C
Εύρος απομόνωσης ιόντων	1,0 amu
Χρόνος απομόνωσης	8 ms
Χρόνος διέγερσης	15 ms
Δυναμικό Διέγερσης	5 V
Ενέργεια Ηλεκτρονίων	70 eV
Ρεύμα Εκπομπής Ηλεκτρονίων	250 mA

#### 7.4.2 Βελτιστοποίηση Λειτουργικών Παραμέτρων του GC-ITMS/MS

Αφού προσδιορίστηκαν τα πρόδρομα και θυγατρικά ιόντα, ακολούθησε η βελτιστοποίηση έξι λειτουργικών παραμέτρων του ITMS/MS. Οι παράμετροι αυτές ήταν οι εξής: α) Παράγοντας  $q$  ( $q$  value), β) Δυναμικό Διέγερσης (*Excitation Voltage*), γ) Χρόνος Διέγερσης (*Excitation Time*), δ) Χρόνος Απομόνωσης (*Isolation Time*), ε) Ενέργεια Ηλεκτρονίων (*Electron Energy*) και στ) Θερμοκρασία Πηγής Ιόντων (*Ion Source Temperature*).

Για την εύρεση της βέλτιστης τιμής κάθε παραμέτρου έγινε μία σειρά ενέσεων από το πρότυπο διάλυμα των 14 ενώσεων. Οι ενέσεις έγιναν διατηρώντας τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές και αλλάζοντας σταδιακά μόνο την παράμετρο που μελετούσαμε κάθε φορά. Στη συνέχεια αναλύεται ο ρόλος κάθε παραμέτρου και η βελτιστοποίησή της. Επιπλέον για την αποφυγή λαθών λόγω μη-επαναληψιμότητας από ένεση σε ένεση (*manual injection*), στο αρχικό μίγμα είχε προστεθεί γνωστή ποσότητα IS. Σε όλα τα πειράματα, οι

παράμετροι που εξετάστηκαν (εκτός της θερμοκρασίας πηγής ιόντων και ενέργειας ηλεκτρονίων) διατηρήθηκαν σταθερές στο χρονικό διάστημα που εκλούεται το IS και στις γραφικές παραστάσεις παρουσιάζεται ο λόγος του σήματος της ένωσης προς το σήμα του IS.

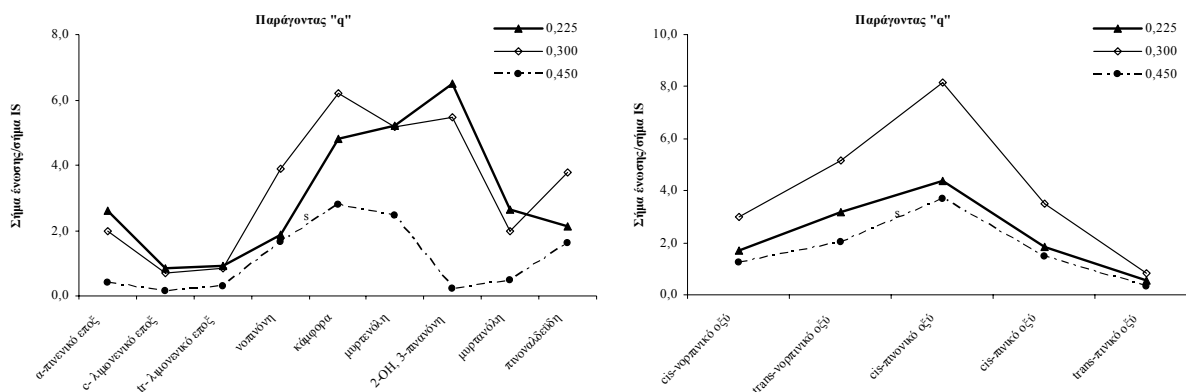
### 1. Παράγοντας $q$

Ο παράγοντας  $q$  ή παράγοντας σταθερότητας καθορίζει τη σταθερότητα της κίνησης των ιόντων ως προς την αξονική διεύθυνση της παγίδας ιόντων. Η τιμή του εξαρτάται από τη μάζα του ιόντος, το φορτίο του, το μέγεθος της παγίδας ιόντων (ακτίνα), τη συχνότητα και το πλάτος του βασικού δυναμικού RF. Αν κατά τη διέγερση των πρόδρομων ιόντων, η τιμή του  $q$  είναι υψηλή, τότε τα υπό διέγερση ιόντα μπορούν να αποκτήσουν περισσότερη κινητική ενέργεια χωρίς να χαθεί η σταθερότητα στην κίνησή τους και συνεπώς χωρίς να εξέλθουν από τη παγίδα ιόντων. Έτσι όσο πιο μεγάλη είναι η ενέργεια που προσλαμβάνουν τα ιόντα, τόσο πιο πολύ αυξάνει και η πιθανότητα θραυσματοποίησής τους. Ωστόσο, τα θυγατρικά ιόντα που παρατηρούνται σε υψηλότερες τιμές του παράγοντα  $q$  είναι μεγαλύτερης μάζας.

Έτσι το χαμηλότερο θυγατρικό ιόν που παρατηρείται για  $q=0,225$  έχει το  $1/4$  της μάζας του πρόδρομου ιόντος, για  $q=0,300$  το  $1/3$  της μάζας του πρόδρομου ιόντος και για  $q=0,450$  το  $1/2$  της μάζας του πρόδρομου. Η προκαθορισμένη τιμή είναι  $0,225$  και είναι αποτελεσματική για τις περισσότερες ενώσεις. Για ενώσεις που είναι δύσκολο να θραυσματοποιηθούν λόγω σταθερότητας, πιο αποτελεσματικές τιμές για τον παράγοντα  $q$  είναι οι υψηλότερες τιμές, δηλαδή  $0,300$  και  $0,450$ .

Για τη βελτιστοποίηση του παράγοντα  $q$  πραγματοποιήθηκαν 3 ενέσεις από το πρότυπο διάλυμα στις 3 διαφορετικές τιμές που μπορεί να λάβει αυτή η παράμετρος στο συγκεκριμένο όργανο. Η μεταβολή του σήματος στις 3 τιμές του παράγοντα  $q$  φαίνεται στο σχήμα 7-5.

Όπως φαίνεται παρατηρήθηκε αύξηση του σήματος κατά τη μεταβολή της τιμής του “ $q$ ” από  $0,225$  σε  $0,300$ , κυρίως για την κατηγορία των μεθυλεστέρων των οξέων. Αντίθετα, περαιτέρω αύξηση της συγκεκριμένης παραμέτρου, οδήγησε σε μείωση του σήματος, τόσο για τους εστέρες των οξέων, όσο και για τις καρβονυλικές ενώσεις. Η βέλτιστη τιμή του παράγοντα  $q$  για κάθε ένωση παρουσιάζεται στον πίνακα 7-8.

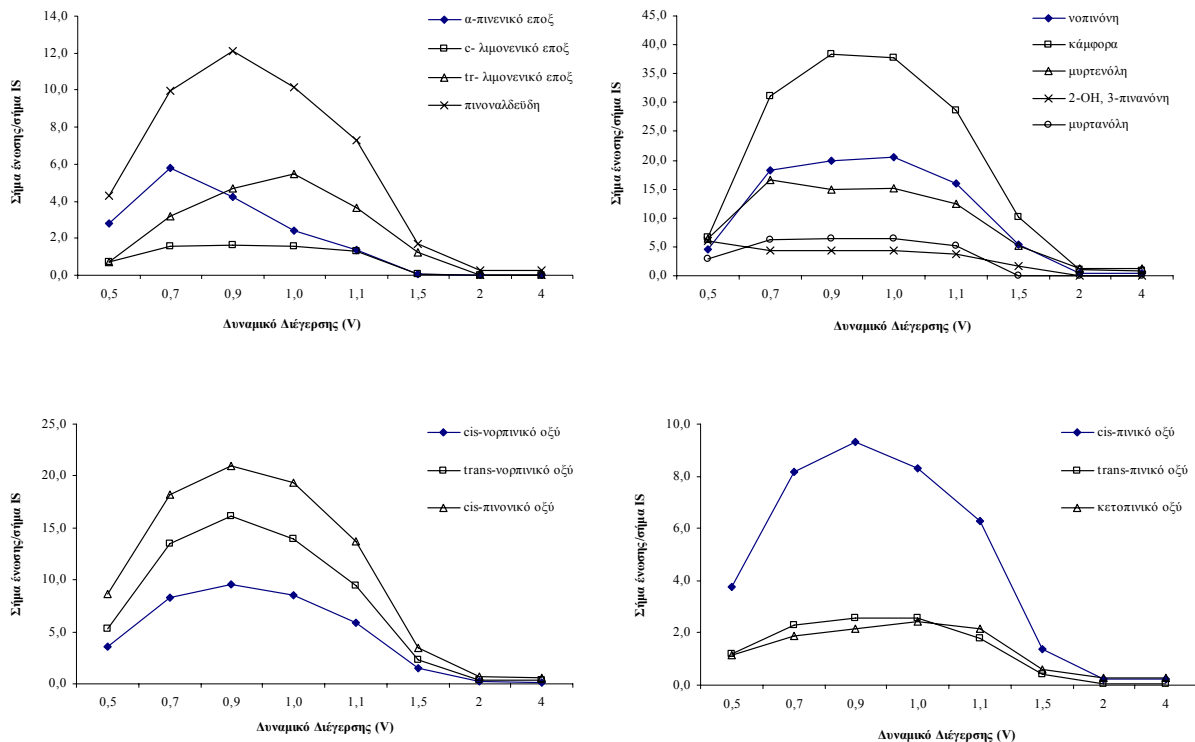


Σχήμα 7-5 Μεταβολή του λόγου σήμα ένωσης/σήμα IS για τις πρότυπες τερπενοειδείς ενώσεις κατά τη βελτιστοποίηση του παράγοντα "q".

## 2. Δυναμικό Διέγερσης (Excitation Voltage)

Το δυναμικό διέγερσης ή αλλιώς ενέργεια πρόσκρουσης (*collision energy*), είναι το δυναμικό ραδιοσυχνοτήτων που εφαρμόζεται στα πλευρικά ηλεκτρόδια της παγίδας ιόντων, ώστε να πραγματοποιηθεί η θραυσματοποίηση του επιλεγμένου πρόδρομου ιόντος και η παραγωγή των θυγατρικών ιόντων. Όταν εφαρμόζεται το δυναμικό διέγερσης, αυξάνεται η κινητική ενέργεια των επιλεγμένων ιόντων ως προς την αξονική διεύθυνση της παγίδας και συνεπώς διεγείρονται. Όταν τα ιόντα διεγερθούν σε σημαντικό βαθμό, τότε οι συγκρούσεις τους με τα άτομα He στην παγίδα ιόντων γίνονται πιο ενεργητικές, με αποτέλεσμα την τελική θραυσματοποίηση των πρόδρομων ιόντων και την παραγωγή των θυγατρικών.

Η προκαθορισμένη τιμή του δυναμικού διέγερσης από την εταιρεία κατασκευής του οργάνου είναι: 5 V, ωστόσο μπορεί να πάρει οποιαδήποτε τιμή μεταξύ 0,1 και 10 V. Για τη βελτιστοποίηση του δυναμικού διέγερσης πραγματοποιήθηκαν αρχικά 5 ενέσεις του πρότυπου διαλύματος στις εξής τιμές δυναμικού: 0,5, 1,0, 1,5, 2 και 4 V και στη συνέχεια 4 ενέσεις στις εξής τιμές δυναμικού διέγερσης: 0,7, 0,8, 0,9 και 1,1 V. Ο λόγος για την επιλογή των συγκεκριμένων τιμών, ήταν να προσδιορισθεί αρχικά σε ποια τιμή δυναμικού περίπου παίρναμε το υψηλότερο σήμα, οπότε στη συνέχεια να προσδιορισθεί το βέλτιστο δυναμικό διέγερσης με ακρίβεια. Έτσι από την πρώτη ακολουθία ενέσεων, προέκυψε ότι το σήμα για τις περισσότερες ενώσεις γινόταν μέγιστο στην τιμή του 1,0 V, οπότε στη συνέχεια επιλέχθηκαν τιμές δυναμικού κοντά στην τιμή του 1,0 V και πραγματοποιήθηκε η δεύτερη ακολουθία ενέσεων. Η διακύμανση του σήματος των πρότυπων ενώσεων με τη μεταβολή του δυναμικού διέγερσης φαίνεται στο σχήμα 7-6.



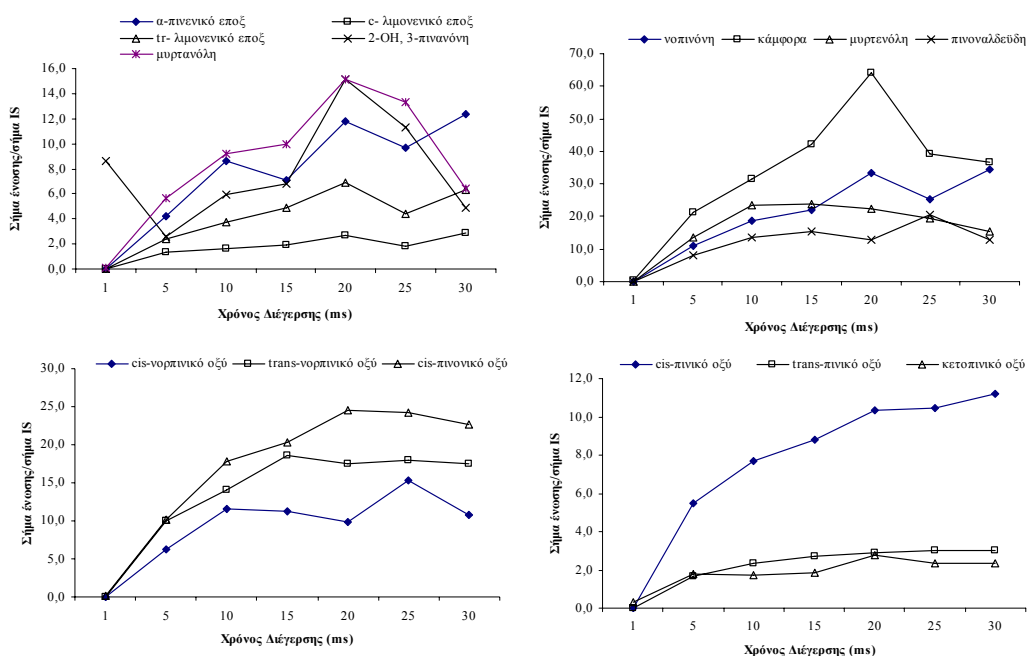
Σχήμα 7–6 Μεταβολή του σήματος για τις πρότυπες τερπενοειδείς ενώσεις κατά τη βελτιστοποίηση του δυναμικού διέγερσης

Όπως φαίνεται όταν το δυναμικό διέγερσης λαμβάνει τιμές υψηλότερες από 1,5V, το σήμα όλων των ενώσεων είναι πολύ χαμηλό έως μηδενικό. Για το λόγο αυτό δεν έγιναν ενέσεις για δυναμικά διέγερσης υψηλότερα από 4 V και η δεύτερη ακολουθία ενέσεων έγινε γύρω από την τιμή 1,0 V. Η βέλτιστη τιμή δυναμικού διέγερσης που επιλέχθηκε για κάθε ένωση παρουσιάζεται στον πίνακα 7-8.

### 3.Χρόνος Διέγερσης (Excitation Time)

Ο χρόνος διέγερσης αναφέρεται στη χρονική διάρκεια εφαρμογής του δυναμικού διέγερσης στα πλευρικά ηλεκτρόδια της παγίδας ιόντων, ώστε να παραχθούν τα θυγατρικά ιόντα από το επιλεγμένο πρόδρομο. Η προεπιλεγμένη τιμή του χρόνου διέγερσης από τις προδιαγραφές του οργάνου είναι 15 ms (*milliseconds*), ωστόσο μπορεί να πάρει οποιαδήποτε ακέραια τιμή μεταξύ 1 και 30 ms. Για την εύρεση της βέλτιστης τιμής του χρόνου διέγερσης πραγματοποιήθηκαν 7 ενέσεις του πρότυπου διαλύματος. Για τις ενέσεις αυτές, οι τιμές των παραμέτρων που είχαν ήδη ελεγχθεί ήταν οι βέλτιστες, για το χρόνο διέγερσης ήταν 1, 5, 10, 15, 20, 25 και 30 ms, ενώ για τις υπόλοιπες λειτουργικές παραμέτρους ήταν οι προκαθορισμένες τιμές του οργάνου. Η μεταβολή του σήματος των πρότυπων ενώσεων συναρτήσει του χρόνου διέγερσης παρουσιάζεται στο σχήμα 7-7. Σε

γενικές γραμμές αύξηση του χρόνου διέγερσης είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση του σήματος για τις περισσότερες ενώσεις. Οι βέλτιστες τιμές για τη συγκεκριμένη παράμετρο παρουσιάζονται στον πίνακα 7-8.



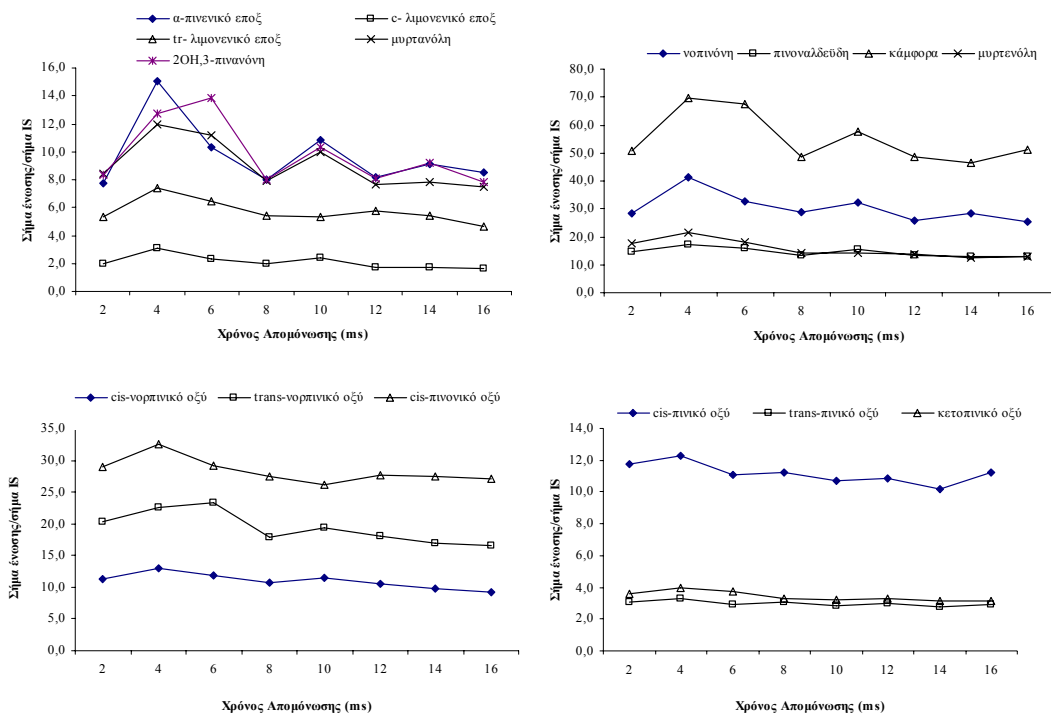
Σχήμα 7–7 Μεταβολή του σήματος για τις πρότυπες τερπενοειδείς ενώσεις κατά τη βελτιστοποίηση του χρόνου διέγερσης

#### 4.Χρόνος απομόνωσης (Isolation time)

Ως χρόνο απομόνωσης ορίζουμε την χρονική διάρκεια που εφαρμόζεται το δυναμικό απομόνωσης (*ion isolation waveform voltage*) στα πλευρικά ηλεκτρόδια της παγίδας ιόντων, ώστε να απομονωθούν τα επιλεγμένα πρόδρομα ιόντα σε κατάσταση σάρωσης MS/MS ή τα επιλεγμένα ιόντα παρακολούθησης σε κατάσταση σάρωσης SIM. Το δυναμικό απομόνωσης, σε συνδυασμό με το βασικό δυναμικό RF, συντελεί στην αποσταθεροποίηση της κίνησης και την έξοδο όλων των πρόδρομων ιόντων από την παγίδα, πλην εκείνων που έχουν επιλεχθεί να παρακολουθούνται σε κατάσταση SIM, ή να υποστούν περαιτέρω θραυσματοποίηση σε κατάσταση MS/MS. Η προκαθορισμένη από την εταιρεία Finnigan, τιμή για τη συγκεκριμένη παράμετρο είναι 8 ms, ωστόσο μπορεί να πάρει οποιαδήποτε ακέραια τιμή μεταξύ 2 και 16 ms.

Για τη βελτιστοποίηση του χρόνου απομόνωσης πραγματοποιήθηκε μία σειρά από ενέσεις από το ίδιο πρότυπο διάλυμα, σε 8 διαφορετικές τιμές της συγκεκριμένης παραμέτρου. Οι υπόλοιπες παράμετροι τέθηκαν στις προκαθορισμένες τιμές.

Σε γενικές γραμμές το σήμα που λαμβάνεται από όλες τις ενώσεις που διαθέτουμε, δεν φαίνεται να επηρεάζεται ιδιαίτερα από το χρόνο απομόνωσης (σχήμα 7-8). Στον πίνακα 7-8 παρουσιάζονται οι βέλτιστες τιμές του χρόνου απομόνωσης που επιλέχθηκαν για κάθε ένωση.



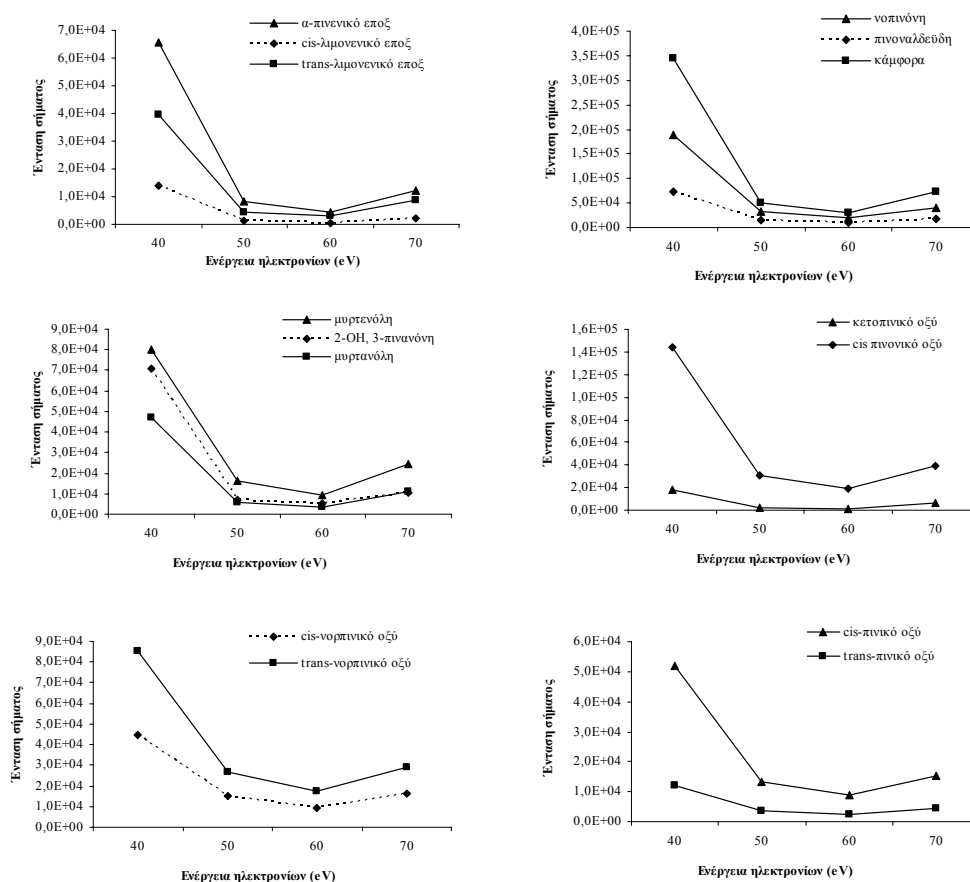
Σχήμα 7–8 Μεταβολή του σήματος για τις πρότυπες τερπενοειδείς ενώσεις κατά τη βελτιστοποίηση του χρόνου απομόνωσης

### 5.Ενέργεια Ηλεκτρονίων (Electron Energy)

Ο ιονισμός των ουδετέρων μορίων που εξέρχονται από τη στήλη της αέριας χρωματογραφίας πραγματοποιείται από την πρόσκρουση ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας πάνω σε αυτά. Τα ηλεκτρόνια παράγονται θερμοϊονικά κατά την πυράκτωση ενός λεπτού νήματος ρηνίου και επιταχύνονται από την εφαρμογή ενός σταθερού δυναμικού, μεταξύ του συστήματος παραγωγής των ηλεκτρονίων και του θαλάμου ιονισμού. Η ενέργεια ηλεκτρονίων αναφέρεται στην ενέργεια (eV) με την οποία τα παραγόμενα από το νήμα ρηνίου, ηλεκτρόνια προσκρούουν επάνω στα ουδέτερα μόρια, ώστε να προκαλέσουν τον ιονισμό τους. Η προκαθορισμένη τιμή ενέργειας ηλεκτρονίων είναι 70 eV, ωστόσο η παράμετρος αυτή μπορεί να πάρει οποιαδήποτε τιμή μεταξύ 30 και 100 eV. Μείωση της ενέργειας ηλεκτρονίων προκαλεί μικρότερη θραυσματοποίηση ενός μορίου, αυξάνοντας την πιθανότητα λήψης του μοριακού ιόντος, ενώ αύξηση της συγκεκριμένης παραμέτρου αυξάνει τη διείσδυση των ηλεκτρονίων στο θάλαμο ιονισμού, αυξάνοντας την απόδοση του ιονισμού.

Για τη βελτιστοποίηση της ενέργειας των ηλεκτρονίων έγινε μία σειρά ενέσεων από το πρότυπο διάλυμα σε τέσσερις διαφορετικές τιμές της παραμέτρου: 40, 50, 60 και 70 eV. Η μεταβολή του σήματος των πρότυπων ενώσεων συναρτήσει της ενέργειας ηλεκτρονίων φαίνεται στο σχήμα 7-9.

Το σήμα για όλες τις πρότυπες ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν γινόταν υψηλότερο με τη μείωση της ενέργειας των ηλεκτρονίων. Έτσι οι πρότυπες ενώσεις μας παρουσίαζαν μέγιστο σήμα όταν η ενέργεια των ηλεκτρονίων ήταν 40 eV. Πιο συγκεκριμένα το σήμα των πρότυπων ενώσεων γινόταν κατά μέσο όρο 4 φορές υψηλότερο με ενέργεια ηλεκτρονίων 40 eV, σε σύγκριση με τα 70 eV.



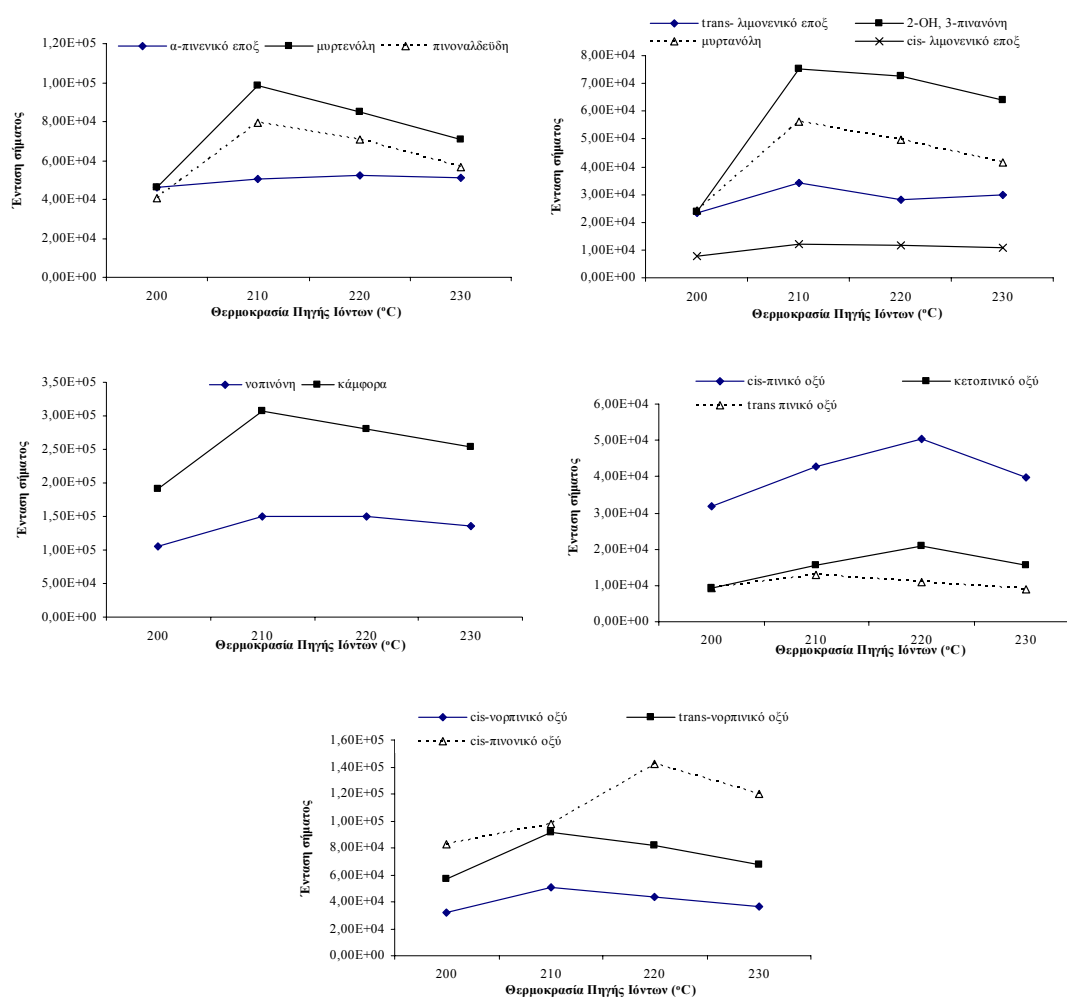
Σχήμα 7–9 Μεταβολή του σήματος για τις πρότυπες τερπενοειδείς ενώσεις κατά τη βελτιστοποίηση της ενέργειας ηλεκτρονίων

## 6. Θερμοκρασία Πηγής Ιόντων (Ion Source Temperature)

Η συγκεκριμένη παράμετρος αναφέρεται στη θερμοκρασία που εφαρμόζεται στο θάλαμο ιονισμού, δηλαδή στο θάλαμο όπου πραγματοποιείται ο ιονισμός των ουδέτερων μορίων και η παραγωγή των ιόντων. Σύμφωνα με τις προδιαγραφές του οργάνου, η θερμοκρασία αυτή μπορεί να φθάσει μέχρι και τους 250 °C. Η επίδραση της θερμοκρασίας

της πηγής ιόντων στην παραγωγή ιόντων μπορεί να είναι αρκετά σημαντική, για το λόγο αυτό προχωρήσαμε στη βελτιστοποίηση της συγκεκριμένης παραμέτρου, πραγματοποιώντας μία σειρά ενέσεων των πρότυπων ενώσεων σε 4 διαφορετικές θερμοκρασίες (200, 210, 220 και 230 °C). Η μεταβολή του σήματος των πρότυπων ενώσεων σε σχέση με τη θερμοκρασία του θαλάμου ιονισμού φαίνεται στο σχήμα 7-10.

Αύξηση του σήματος παρατηρήθηκε σε κάποιες από τις πρότυπες ενώσεις στους 210 και 220 °C. Η θερμοκρασία που τελικά επιλέχθηκε ήταν 210 °C, διότι στη συγκεκριμένη θερμοκρασία παρατηρήθηκε θετική μεταβολή του σήματος για περισσότερες ενώσεις (σχήμα 7-10).



Σχήμα 7–10 Μεταβολή του σήματος για τις πρότυπες τερπενοειδείς ενώσεις κατά τη βελτιστοποίηση της θερμοκρασίας της πηγής ιόντων

Στον πίνακα 7-8 παρουσιάζονται οι βέλτιστες τιμές κάθε παραμέτρου που επιλέχθηκαν έπειτα από τη διαδικασία βελτιστοποίησης που αναλύθηκε παραπάνω (οι ενώσεις εμφανίζονται με βάση τη σειρά έκλουσής τους από την κολώνα χρωματογραφίας).



**Πίνακας 7-8 Βέλτιστες τιμές έξι λειτουργικών παραμέτρων του ITMS/MS για τον καλύτερο προσδιορισμό των τερπενοειδών ενώσεων κατά την εφαρμογή της διπλής φασματογραφίας μάζας σε παγίδα ιόντων**

	Παράγοντας "q"	Δυναμικό Διέγερσης (V)	Χρόνος διέγερσης (ms)	Χρόνος απομόνωσης (ms)	Ενέργεια ηλεκτρονίων (eV)	Θερμοκρασία πηγής ιόντων (°C)
α-πινενικό εποξειδίο	0,225	0,7	20	4	40	210
cis-λιμονενικό εποξειδίο	0,225	0,9	20	4	40	210
trans-λιμονενικό εποξειδίο	0,225	0,8	20	4	40	210
νοπινόνη	0,300	0,9	20	4	40	210
κάμφορα	0,300	0,8	20	4	40	210
μυρτενόλη	0,300	0,7	15	4	40	210
2-OH, 3-πινανόνη	0,300	0,8	20	6	40	210
μυρτανόλη	0,225	0,7	20	6	40	210
πινοναλδεύδη	0,300	0,8	25	6	40	210
cis-νορπινικό οξύ	0,300	0,8	25	6	40	210
trans-νορπινικό οξύ	0,300	0,8	25	6	40	210
cis-πινονικό οξύ	0,300	0,8	20	4	40	210
cis-πινικό οξύ	0,300	0,8	20	8	40	210
trans-πινικό οξύ	0,300	0,8	20	8	40	210
κετοπινικό οξύ	0,225	0,8	20	4	40	210

#### 7.4.3 Προσδιορισμός των ορίων ανίχνευσης κατά τη χρήση του ITMS/MS

Θέτοντας τις βέλτιστες λειτουργικές παραμέτρους στο ITMS/MS, όπως προσδιορίστηκαν στην προηγούμενη ενότητα, πραγματοποιήθηκε μια σειρά ενέσεων από διαδοχικές αραιώσεις διαλύματος που περιείχε τις πρότυπες ενώσεις, με σκοπό τον προσδιορισμό του ορίου ανίχνευσης του συγκεκριμένου οργάνου (*Instrumental Detection Limit, IDL*). Τα όρια ανίχνευσης του συστήματος GC-ITMS, σε κατάσταση παρακολούθησης επιλεγμένων αντιδράσεων παρουσιάζονται στον πίνακα 7-9. Τα όρια ανίχνευσης υπολογίστηκαν για όγκο ένεσης 1,6 μl.

**Πίνακας-7-9 Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης των πρότυπων ενώσεων σε σύστημα GC/ITMS-MS**

Ένωση	Όριο Ανίχνευσης Οργάνου (S/N=5) pg	Όριο Ποσοτικοποίησης (S/N=10) pg
α-πινενικό εποξειδίο	42,80	85,61
cis-λιμονενικό εποξειδίο	53,84	107,67
trans-λιμονενικό εποξειδίο	77,59	155,19
νοπινόνη	24,17	48,34
κάμφορα	13,29	26,58
μυρτενόλη	15,56	31,12
2OH,3-πινανόνη	35,87	71,75
μυρτανόλη	75,83	151,66
πινοναλδεύδη	15,10	30,20
cis-νορπινικό οξύ	3,95	7,91
trans-νορπινικό οξύ	4,75	9,50

Πίνακας 7-9 (συνέχεια) Όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης των πρότυπων ενώσεων σε σύστημα GC/ITMS-MS

Ένωση	Όριο Ανίχνευσης Οργάνου (S/N=5) $\mu\text{g}$	Όριο Ποσοτικοποίησης (S/N=10) $\mu\text{g}$
<i>cis</i> -πινικό οξύ	16,26	32,51
<i>trans</i> -πινικό οξύ	10,21	20,43
κετοπινικό οξύ	14,32	28,49

Τέλος, πραγματοποιήθηκε έλεγχος της γραμμικότητας της απόκρισης των δύο ανιχνευτών, με ανάλυση πρότυπων διαλυμάτων διαφορετικών συγκεντρώσεων που κάλυπταν 2 τάξεις μεγέθους. Τα αποτελέσματα τόσο για το φασματογράφο μάζας παγίδας ιόντων, όσο και για το τετραπολικό φίλτρο μαζών ήταν πολύ καλά και ο συντελεστής συσχέτισης  $R^2$  ήταν για όλες τις ενώσεις  $>0,98$  για το τετραπολικό φίλτρο και  $>0,88$  για την παγίδα ιόντων.

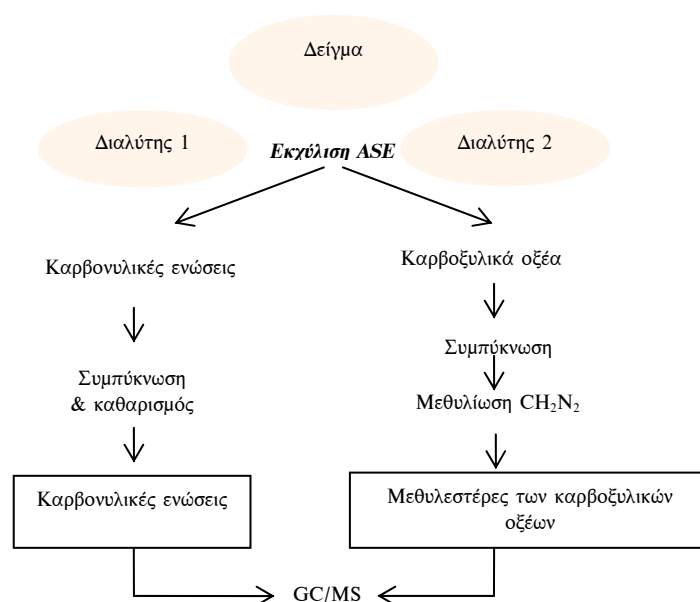
Συγκρίνοντας τα όρια ανίχνευσης που προσδιορίστηκαν στους δύο φασματογράφους μάζας, για τις αναλύσεις των δειγμάτων επιλέχθηκε ο φασματογράφος μάζας με τετραπολικό φίλτρο μαζών.

### 7.5 Ανάπτυξη νέας μεθόδου επεξεργασίας των δειγμάτων

Με σκοπό τη δημιουργία μιας πιο ευέλικτης διαδικασίας για την επεξεργασία των δειγμάτων με καλή επαναληψιμότητα και χαμηλά όρια ανίχνευσης, αναπτύχθηκε μια νέα μέθοδος προσδιορισμού των πολικών και όξινων τερπενοειδών ενώσεων στη σωματιδιακή και αέρια φάση της ατμόσφαιρας.

Η αναλυτική μεθοδολογία που προτείνεται περιλαμβάνει τα εξής στάδια: α) βαθμιδωτή εκχύλιση με αυτόματο σύστημα ταχείας εκχύλισης (*Accelerated Solvent Extractor, ASE*), β) απομάκρυνση του διαλύτη, γ) καθαρισμό του εκχυλίσματος με silica gel και δ) παραγοντοποίηση των ενώσεων, όπου απαιτείται. Για την ανάπτυξη της συγκεκριμένης μεθόδου, δοκιμάστηκαν διάφοροι συνδυασμοί διαλυτών εκχύλισης και ελέγχθηκαν οι ανακτήσεις σε όλα τα στάδια της ανάλυσης με προσθήκη πρότυπων ενώσεων σε φίλτρα ινών υάλου και αφρούς πολυουρεθάνης.

Στις περισσότερες περιπτώσεις ο χημικός χαρακτηρισμός της σωματιδιακής φάσης πραγματοποιείται με τη χρήση μιας απλής εκχύλισης του δείγματος με κάποιο οργανικό διαλύτη ή μίγμα δύο διαλυτών. Η χρήση της βαθμιδωτής μεθόδου εκχύλισης αποτελεί σημαντικό εργαλείο για τη μείωση του αριθμού των σταδίων κατά την επεξεργασία του δείγματος. Στο σχήμα 7-11 περιγράφεται συνοπτικά το πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε, το οποίο αναλύεται εκτενέστερα στη συνέχεια.



Σχήμα 7–11 Σχηματικό διάγραμμα της προτεινόμενης αναλυτικής μεθοδολογίας

Το μεγαλύτερο πρόβλημα στην ανάλυση των συγκεκριμένων ενώσεων ήταν η πολικότητά τους. Όπως διαπιστώθηκε σε κάποια αρχικά πειράματα, οι σημαντικότερες απώλειες παρατηρήθηκαν για τις ενώσεις με τη μεγαλύτερη πολικότητα (π.χ. δικαρβοξυλικά οξέα) στο στάδιο της απομάκρυνσης (στάδιο συμπύκνωσης) του διαλύτη. Για το λόγο αυτό πριν την ανάπτυξη της μεθόδου βαθμιδωτής εκχύλισης, ελέγχθηκαν οι ανακτήσεις των υπό μελέτη ενώσεων, στο στάδιο της συμπύκνωσης του διαλύτη για κάθε κατηγορία ενώσεων ξεχωριστά.

Τα πειράματα που αναφέρονται στη συνέχεια πραγματοποιήθηκαν με προσθήκη γνωστής ποσότητας από τις πρότυπες ενώσεις, είτε σε καθαρή ποσότητα διαλύτη (πειράματα συμπύκνωσης), είτε σε φίλτρα ιών υάλου και αφρούς πολυουρεθάνης (πειράματα εκχύλισης). Η ποσότητα της κάθε πρότυπης ένωσης που προστέθηκε αντιστοιχούσε σε συγκέντρωση 2-5 ng m<sup>-3</sup> σε δείγματα αερολυμάτων, λαμβάνοντας ως τυπικό όγκο αέρα τα 100 m<sup>3</sup> (συλλεγόμενος όγκος σε δειγματοληψία διάρκειας περίπου 3 ωρών).

### 7.5.1 Στάδιο απομάκρυνσης του διαλύτη

#### 7.5.1.1 Καρβονυλικές και υδροξυλικές τερπενοειδείς ενώσεις

Ο έλεγχος των ανακτήσεων των πρότυπων καρβονυλικών και υδρόξυ- ενώσεων κατά την απομάκρυνση του διαλύτη έγινε σε δύο στάδια. Στο πρώτο ελέγχθηκαν οι απώλειες κατά την εξάτμιση σε ρεύμα N<sub>2</sub> και στο δεύτερο οι απώλειες κατά την εξάτμιση σε περιστροφικό εξατμιστήρα.

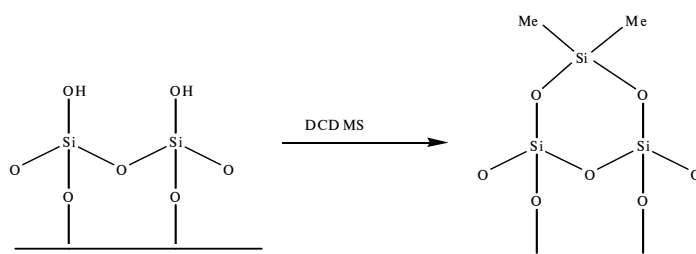
Για το σκοπό αυτό τοποθετήθηκε γνωστή ποσότητα από το διάλυμα των πρότυπων ουσιών και 1,2 ml κ-εξανίου σε προζυγισμένα φιαλίδια όγκου 1,5 ml. Το διάλυμα τοποθετήθηκε για εξάτμιση σε ήπιο ρεύμα αζώτου μέχρις τελικού όγκου 100 μl. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε τρεις φορές. Μετά τη συμπύκνωση, ακολούθησε προσθήκη 20 μl εσωτερικού προτύπου, ούτως ώστε να υπολογιστούν τυχόν αποκλίσεις από ένεση σε ένεση και τελικά έγινε ένεση σε σύστημα GC-MS. Η ανάκτηση όλων των ενώσεων κυμάνθηκε από 89,4 έως 93,9% και η επαναληψιμότητα ήταν πολύ καλή (πίνακας 7-10).

Για τον έλεγχο των ανακτήσεων των καρβονυλικών και των υδρόξυ ενώσεων κατά τη συμπύκνωση σε περιστροφικό εξατμιστήρα παρασκευάστηκε διάλυμα των πρότυπων ενώσεων σε 100 ml μίγματος κ-εξανίου:δichλωρομεθανίου (20:80 v/v). Η αναλογία και η ποσότητα του αρχικού διαλύτη προς συμπύκνωση επιλέχθηκε έπειτα από κάποια αρχικά πειράματα εκχύλισης, ούτως ώστε να έχουμε το ίδιο μίγμα διαλυτών με αυτό που λαμβάνεται από το σύστημα εκχύλισης.

Το διάλυμα αυτό οδηγήθηκε σε περιστροφικό εξατμιστήρα, μέχρις όγκου περίπου 0,5 ml, έγινε προσθήκη γνωστής ποσότητας εσωτερικού προτύπου και κατόπιν έγινε ένεση σε σύστημα GC-MS. Η διαδικασία πραγματοποιήθηκε χωρίς το τελικό στάδιο της συμπύκνωσης σε ρεύμα N<sub>2</sub> για να υπολογιστεί το ποσοστό της ανάκτησης μόνο στο αρχικό στάδιο της συμπύκνωσης. Ο έλεγχος της συγκεκριμένης διαδικασίας επαναλήφθηκε τρεις φορές. Στο στάδιο αυτό οι ενώσεις παρουσίασαν ανακτήσεις, οι οποίες κυμάνθηκαν από 68 έως 86%. Οι απώλειες σε αυτό το στάδιο αποδόθηκαν σε φαινόμενα προσρόφησης που παρουσιάζουν οι ενώσεις στις γυάλινες επιφάνειες, λόγω των πολικών ομάδων που διαθέτουν.

Τα γυάλινα σκεύη που χρησιμοποιήθηκαν για τις παραπάνω αναλύσεις είναι κατασκευασμένα κυρίως από αλυσίδες διοξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>) και οξειδίου του βορίου (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (*borosilicate glass*) και είναι αυτά που χρησιμοποιούνται κατ' εξοχήν σε εργαστηριακά πειράματα, λόγω της αντοχής τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Παρά το γεγονός ότι οι γυάλινες επιφάνειες θεωρούνται γενικά ένα «αδρανές» υλικό, στην πραγματικότητα είναι ελαφρά όξινη και ισχυρά προσροφητικές, λόγω της παρουσίας σιλανομάδων ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ). Επιπλέον η καθημερινή χρήση των συγκεκριμένων σκευών (πλύσιμο, θέρμανση κ.τ.λ.), έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ελεύθερων σιλανομάδων (Van Landeghem *et al.*, 1999). Έχει αναφερθεί ότι οι ομάδες αυτές αντιδρούν με δεσμούς υδρογόνου με πολικές ενώσεις π.χ. με αμίνες (-NH<sub>2</sub>), καρβοξυλικά οξέα (-COOH), υδροξύ-ενώσεις (-OH) ή θειόλες (-SH), με αποτέλεσμα να έχουν παρατηρηθεί φαινόμενα προσρόφησης τέτοιου είδους ενώσεων σε γυάλινες επιφάνειες (Tserng *et al.*, 1998; Van Landeghem *et al.*, 1999).

Για την ελαχιστοποίηση αυτών των φαινομένων, θα πρέπει οι σιλανομάδες να καλυφθούν ή να απενεργοποιηθούν. Για το λόγο αυτό, χρησιμοποιήθηκε το αντιδραστήριο DCDMS (*Dichloro Dimethyl Silane*, Supelco) (σχήμα 7-12).



Σχήμα 7–12 Σχηματική απεικόνιση της αντίδρασης απενεργοποίησης των ελεύθερων σιλανομάδων με το DCDMS.

Το στάδιο της συμπύκνωσης επαναλήφθηκε τρεις φορές και οι ανακτήσεις και ο συντελεστής μεταβλητότητας (%CV) παρουσιάζονται στον πίνακα 7-10.

**Πίνακας 7-10 Μέση τιμή ανάκτησης (n=3) και συντελεστής μεταβλητότητας στο στάδιο της συμπύκνωσης σε ρεύμα N<sub>2</sub> και σε περιστροφικό εξατμιστήρα πριν και μετά τη διαδικασία επενεργοποίησης των σιλανομάδων**  
εξάτμιση σε περιστροφικό εξατμιστήρα

	εξάτμιση σε ρεύμα N <sub>2</sub>		χωρίς απενεργοποίηση των σιλανομάδων		με απενεργοποίηση των σιλανομάδων	
	Μέση τιμή	% CV	Μέση τιμή	% CV	Μέση τιμή	% CV
α-πινενικό εποξειδίο	93,6	5,4	73,7	2,0	90,2	9,0
cis-λιμονενικό εποξειδίο	92,6	4,9	81,0	3,6	100,2	9,5
trans-λιμονενικό εποξειδίο	90,7	6,3	85,5	6,1	102,8	3,7
νοπινόνη	90,5	5,0	83,3	8,4	101,0	5,4
κάμφορα	89,4	4,4	83,3	7,7	100,9	5,9
μυρτενόλη	92,6	4,2	76,7	8,2	98,1	0,7
2-OH, 3-πινανόνη	93,9	4,0	86,2	4,3	105,8	2,2
μυρτανόλη	93,2	4,9	76,4	4,4	100,1	1,1
πινοναλδεύδη	91,8	3,8	67,7	9,9	107,4	3,4

#### 7.5.1.2 Τερπενοειδή οξέα

Ο έλεγχος των ανακτήσεων των τερπενοειδών οξέων στο στάδιο της τελικής συμπύκνωσης υπό ρεύμα N<sub>2</sub>, πραγματοποιήθηκε με προσθήκη γνωστής ποσότητας διαλύματος οξέων<sup>1</sup> σε δύο διαφορετικά αρχικά συστήματα διαλυτών: α) 1,3 ml MeOH, και β) 1,2:0,1 ml MeOH:HCOOH. Ο έλεγχος με το δεύτερο μίγμα διαλυτών εξηγείται στην επόμενη παράγραφο. Στην περίπτωση αυτή, η εξάτμιση του διαλύτη έγινε με ταυτόχρονη θέρμανση του διαλύματος (~40 °C).

Μετά την πλήρη εξάτμιση του διαλύτη, ακολουθούσε προσθήκη περίπου 300 μl διαλύματος διαζωμεθανίου σε κ-εξάνιο για τη μετατροπή των οξέων στους αντίστοιχους μεθυλεστέρες. Ακολουθούσε νέα συμπύκνωση μέχρις όγκου περίπου 100 μl, οπότε γινόταν προσθήκη γνωστής ποσότητας εσωτερικού προτύπου και τελικά ένεση σε σύστημα GC-MS. Η ανάκτηση και η σχετική απόκλιση για αυτό το στάδιο της ανάλυσης ήταν πολύ καλές (πίνακας 7-11).

**Πίνακας 7-11 Μέσος όρος ανάκτησης (n=3) κατά την εξάτμιση σε ρεύμα N<sub>2</sub> για δύο διαφορετικά αρχικά μίγματα διαλυτών**

Ένωση	% ανάκτηση (1,3ml MeOH)	% ανάκτηση (1,2ml:0,1 MeOH: HCOOH)
cis-νορπινικό οξύ	100,5	88,1
trans-νορπινικό οξύ	99,5	89,4

<sup>1</sup> Σημ: για την παρακολούθηση επιπλέον της συμπεριφοράς των κ-αλκανοϊκών οξέων, στο μίγμα των πρότυπων τερπενοειδών οξέων προστέθηκε το κ-αλκανοϊκό C<sub>19</sub>.

Πίνακας 7-11 (συνέχεια) Μέσος όρος ανάκτησης (n=3) κατά την εξάτμιση σε ρεύμα N<sub>2</sub> για δύο διαφορετικά αρχικά μίγματα διαλυτών

Ένωση	% ανάκτηση (1,3ml MeOH)	% ανάκτηση (1,2ml:0,1 MeOH: HCOOH)
<i>cis</i> -πινονικό οξύ	98,0	82,2
<i>cis</i> -πινικό οξύ	99,0	93,9
<i>trans</i> -πινικό οξύ	93,9	95,7
κετοπινικό οξύ	96,3	78,2
C <sub>18</sub> -COOH	100,7	97,8

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε έλεγχος της ανάκτησης των οξέων στο στάδιο συμπύκνωσης του διαλύτη σε περιστροφικό εξάτμιστήρα. Όπως και στην περίπτωση των καρβονυλικών και υδρόξυ- ενώσεων, η αναλογία και η ποσότητα του αρχικού διαλύτη προς συμπύκνωση επιλέχθηκε έπειτα από πειράματα στο αυτόματο σύστημα εκχύλισης, ούτως ώστε να έχουμε το ίδιο μίγμα διαλυτών με αυτό που λαμβάνεται από το παραπάνω σύστημα.

Σε σφαιρική φιάλη όγκου 250 ml τοποθετήθηκαν 100 ml μίγματος μεθανόλης:διχλωρομεθανίου (75:25 v/v) και γνωστή ποσότητα μίγματος οξέων. Το διάλυμα τοποθετήθηκε σε περιστροφικό εξάτμιστήρα σε θερμοκρασία 30 °C για την εξάτμιση του διαλύτη, μέχρις όγκου περίπου 1 ml και στη συνέχεια μεταφέρθηκε σε φιαλίδιο όγκου 1,5 ml με ξέπλυμα της φλάσκας τρεις φορές με μικρή ποσότητα μεθανόλης. Ακολούθησε πλήρης εξάτμιση του διαλύτη σε ρεύμα αζώτου, προσθήκη διαζωμεθανίου και εσωτερικού προτύπου και ένεση σε GC-MS.

Στο στάδιο αυτό η ανάκτηση των υπό μελέτη ενώσεων κυμάνθηκε από 91,8 έως 100,9% για τα μονοκαρβοξυλικά οξέα, ενώ για τις ενώσεις που περιείχαν δύο καρβοξυλικές ομάδες η ανάκτηση κυμάνθηκε από 13,9 έως 51,7%. Οι ανακτήσεις (μέση τιμή, ελάχιστη και μέγιστη) και ο συντελεστής μεταβλητότητας που υπολογίστηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 7-12.

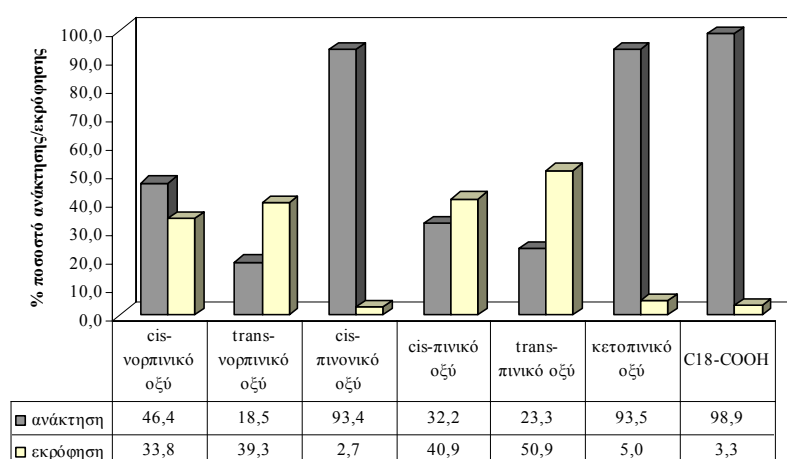
Πίνακας 7-12 Ελάχιστη, μέγιστη και μέση τιμή ανάκτησης κατά την εξάτμιση σε περιστροφικό εξάτμιστήρα (αρχικό μίγμα διαλυτών 25:75 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: MeOH) και συντελεστής μεταβλητότητας (n=3)

	% Ανάκτηση			
	Ελάχιστη	Μέγιστη	Μέση τιμή	% CV
<i>cis</i> -νορπινικό οξύ	41,3	51,7	46,4	11,2
<i>trans</i> -νορπινικό οξύ	13,9	27,2	18,5	40,7
<i>cis</i> -πινονικό οξύ	91,8	94,8	93,4	1,6
<i>cis</i> -πινικό οξύ	27,4	37,0	32,2	15,0
<i>trans</i> -πινικό οξύ	17,2	30,8	23,3	29,1
κετοπινικό οξύ	92,2	94,2	93,5	1,2
C <sub>18</sub> -COOH	97,2	100,9	98,9	1,9

Όπως φαίνεται εκτός από το χαμηλό ποσοστό της ανάκτησης, τα δικαρβοξυλικά οξέα παρουσίασαν επίσης μικρή επαναληψιμότητα. Οι χαμηλές ανακτήσεις και η μικρή επαναληψιμότητα κυρίως των δικαρβοξυλικών οξέων, αποδόθηκαν στο φαινόμενο της προσρόφησης των ιδιαίτερα πολικών αυτών ενώσεων στις ελεύθερες σιλανομάδες του γυαλιού.

Μειωμένες ανακτήσεις και υψηλές τιμές του συντελεστή μεταβλητότητας είχαν παρατηρηθεί νωρίτερα από τους van Landeghem *et al.* (1999) και αφορούσαν υδρόξυ-οξέα μικρού μοριακού βάρους. Το φαινόμενο είχε αποδοθεί στην προσρόφησή τους στα γυάλινα σκεύη κατά την επεξεργασία των δειγμάτων, ενώ δεν είχε παρατηρηθεί αντίστοιχο φαινόμενο για μονοκαρβοξυλικά οξέα που δεν περιελάμβαναν υδρόξυ-ομάδα στο μόριό τους.

Το φαινόμενο της προσρόφησης των δικαρβοξυλικών οξέων στις γυάλινες επιφάνειες επιβεβαιώθηκε προσθέτοντας περίπου 5 ml μεθανόλης στην αρχική σφαιρική φιάλη και τοποθετώντας τη σε υπέρηχους για 15 λεπτά. Σκοπός αυτής της διαδικασίας ήταν η μηχανική εκρόφιση των οξέων από τις θέσεις στις οποίες συγκρατούνταν. Στη συνέχεια ακολουθούσε η ίδια διαδικασία που αναφέρθηκε παραπάνω για την εξάτμιση του διαλύτη και προσθήκη διαζωμεθανίου για την παραγοντοποίηση των οξέων. Το πείραμα που περιγράφηκε πραγματοποιήθηκε τρεις φορές. Στο σχήμα 7-13 φαίνονται το ποσοστό της ανάκτησης των ενώσεων στο πρώτο στάδιο του πειράματος, καθώς και το ποσοστό εκρόφισης τους από τη γυάλινη φιάλη μετά την προσθήκη μεθανόλης.



Σχήμα 7–13 Μέση τιμή ανάκτησης κατά την εξάτμιση σε περιστροφικό εξατμιστήρα και εκρόφισης των οξέων με προσθήκη μεθανόλης και χρήση λουτρού υπερίχων (n=3)

### 7.5.2 Βελτιστοποίηση στο στάδιο της απομάκρυνσης του διαλύτη

Για τη μείωση του φαινομένου της προσρόφησης των οξέων στις ελεύθερες σιλανομάδες των γυάλινων σκευών δοκιμάστηκαν οι ακόλουθες διαδικασίες:



1. χρήση ειδικού αντιδραστηρίου απενεργοποίησης των σιλανομάδων
2. παραγοντοποίηση των οξέων πριν το στάδιο της συμπύκνωσης και
3. προσθήκη μυρμηγκικού οξέος πριν το στάδιο της συμπύκνωσης

Στη συνέχεια περιγράφεται η διαδικασία που ακολουθήθηκε σε κάθε περίπτωση ξεχωριστά και οι ανακτήσεις που υπολογίστηκαν (σχήμα 7-14).

#### **1) Απενεργοποίηση των σιλανομάδων των γυάλινων σκευών**

Με τη χρήση του αντιδραστηρίου DCDMS έγινε απενεργοποίηση των σιλανομάδων των γυάλινων σκευών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την απομάκρυνση του διαλύτη στον περιστροφικό εξάτμιστήρα. Στη συνέχεια ακολούθησε συμπύκνωση του διαλύτη και παραγοντοποίηση των οξέων.

#### **2) Παραγοντοποίηση των οξέων**

Για την αποφυγή της προσρόφησης των οξέων δοκιμάστηκε η μέθοδος της παραγοντοποίησής τους, πριν από το στάδιο της συμπύκνωσης. Με τον τρόπο αυτό οι καρβοξυλικές ομάδες μετατρέπονται στις αντίστοιχες μεθυλεστερικές, μειώνοντας έτσι την πολικότητα των ενώσεων και συνεπώς μειώνοντας τα φαινόμενα προσρόφησης. Για το σκοπό αυτό σε 100 ml μίγματος μεθανόλης-διχλωρομεθανίου (3:1v/v) προστέθηκε γνωστή ποσότητα μίγματος από τις πρότυπες καρβοξυλικές ενώσεις. Στο διάλυμα αυτό έγινε προσθήκη 5-6 ml διαλύματος διαζωμεθανίου. Επειδή η συγκέντρωση του διαλύματος διαζωμεθανίου δεν είναι γνωστή, η προσθήκη του γίνεται έως ότου το χρώμα του αρχικού διαλύματος αποκτήσει κίτρινη απόχρωση. Το διάλυμα ανακινείται και αφήνεται σε ηρεμία για 1 ώρα περίπου, στη συνέχεια ακολουθεί η εξάτμιση του διαλύτη μέχρι όγκου ~1 ml στον περιστροφικό εξάτμιστήρα και στη συνέχεια σχεδόν μέχρι ξηρού σε ήπιο ρεύμα αζώτου. (Σημ: στο τελικό στάδιο της εξάτμισης σε ρεύμα αζώτου ο διαλύτης είναι κυρίως μεθανόλη, απαιτώντας περισσότερο χρόνο και μεγαλύτερη ροή αζώτου ούτως ώστε να εξατμιστεί. Επιπλέον οι μεθυλεστερές που παράγονται μετά την προσθήκη του διαζωμεθανίου, είναι πιο πτητικοί από τα αρχικά οξέα, οπότε παρατηρήθηκαν απώλειες κατά το στάδιο της εξάτμισης σε ρεύμα N<sub>2</sub>).

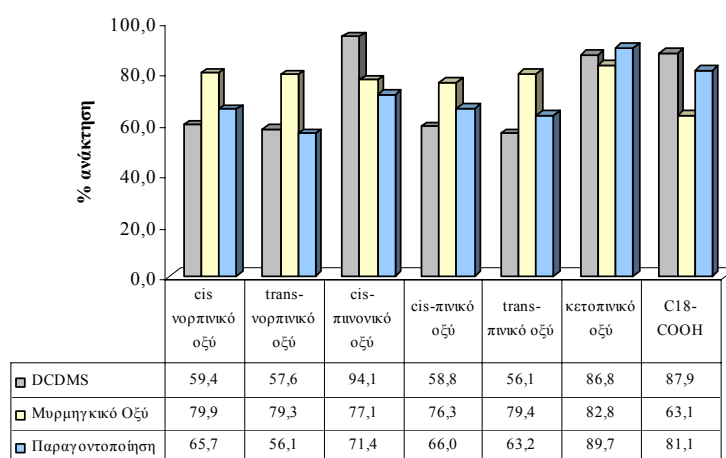
Για τη μείωση των απωλειών λόγω πτητικότητας στο στάδιο της τελικής συμπύκνωσης, έγινε εναλλαγή του διαλύτη (μεθανόλη - διχλωρομεθάνιο) πριν από αυτό.

#### **3) Προσθήκη μυρμηγκικού οξέος**

Σε 100 ml μίγματος μεθανόλης-διχλωρομεθανίου (3:1v/v) έγινε προσθήκη γνωστής ποσότητας μίγματος των πρότυπων οξέων. Στο διάλυμα αυτό έγινε προσθήκη 100 μl

μυρμηγκικού οξέος. Η προσθήκη αυτή έγινε με σκοπό την κάλυψη των ενεργών θέσεων του γυαλιού από τα μόρια του μυρμηγκικού οξέος, έτσι ώστε να επιτευχθεί η παραμονή των τερπενοειδών οξέων στο διάλυμα. Μετά το στάδιο της εξάτμισης στον περιστροφικό εξάτμιστήρα, το διάλυμα μεταφερόταν σε φιαλίδιο όγκου 1,5 ml, ενώ γινόταν έκπλυση της φιάλης με μικρή ποσότητα μεθανόλης και μυρμηγκικού οξέος τρεις φορές. Ακολουθούσε εξάτμιση του διαλύτη μέχρι ξηρού σε ρεύμα αζώτου και μεθύλιση των οξέων με προσθήκη διαλύματος διαζωμεθανίου (οι ανακτήσεις έχουν αναφερθεί στον πίνακα 7-11).

Η μέση τιμή της ανάκτησης και για τις τρεις μεθόδους παρουσιάζεται στο σχήμα 7-14.



Σχήμα 7–14 Μέση τιμή ανάκτησης των τερπενοειδών οξέων κατά το στάδιο απομάκρυνσης του διαλύτη στον περιστροφικό εξάτμιστήρα: α) με χρήση αντιδραστήριου κάλυψης των σιλιανομάδων, β) με προσθήκη μυρμηγκικού οξέος και γ) με παραγοντοποίηση πριν το στάδιο της εξάτμισης

Και οι τρεις μέθοδοι παρουσίασαν αρκετά καλές ανακτήσεις. Ωστόσο η μέθοδος που τελικά επιλέχθηκε ήταν η προσθήκη μυρμηγκικού οξέος, επειδή το ποσοστό της ανάκτησης ήταν παρόμοιο για όλες τις πρότυπες καρβοξυλικές ενώσεις. Με αυτόν τον τρόπο ήταν δυνατή η παρακολούθηση της ανάκτησης όλων των οξέων, συμπεριλαμβανομένων και των δικαρβοξυλικών σε περιβαλλοντικά δείγματα, με την προσθήκη πριν την εκχύλιση ενός μονοκαρβοξυλικού οξέος στο δείγμα (παράγραφος 7.6.8).

Επιπλέον, η δεύτερη μέθοδος παρουσίαζε το μειονέκτημα της μη δυνατότητας ελέγχου της κατάλληλης ποσότητας διαζωμεθανίου που έπρεπε να προστεθεί στο διάλυμα (ο μεγάλος όγκος διαλύτη στον οποίο γινόταν αρχικά η προσθήκη διαζωμεθανίου, δεν επέτρεπε τη διάκριση του κίτρινου χρώματος).

Μετά τον έλεγχο των ανακτήσεων στο στάδιο της συμπύκνωσης, ακολούθησε η ανάπτυξη της βαθμιδωτής μεθόδου εκχύλισης.

## 7.6 Ανάπτυξη βαθμιδωτής μεθόδου εκχύλισης

### 7.6.1 Αυτόματο Σύστημα Ταχείας Εκχύλισης

Το αυτόματο σύστημα ταχείας εκχύλισης (*Accelerated Solvent Extractor, ASE*) είναι ένα αυτοματοποιημένο σύστημα για την εκχύλιση οργανικών ενώσεων από μια πληθώρα στερεών και άλλων δειγμάτων. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το αυτόματο σύστημα εκχύλισης ASE 300 (*Dionex, Sunnyvale, CA, USA*).

Το σύστημα εκχύλισης ASE επιταχύνει την παραδοσιακή διαδικασία εκχύλισης, χρησιμοποιώντας διαλύτες σε υψηλές θερμοκρασίες. Επιπλέον στο κελί της εκχύλισης εφαρμόζεται πίεση, ώστε να διατηρηθεί ο διαλύτης σε υγρή κατάσταση κατά τη διάρκεια της εκχύλισης. Μετά το τέλος του σταδίου της θέρμανσης, το εκχύλισμα απορρίπτεται από το κελί εκχύλισης και συλλέγεται σε ένα μπουκάλι συλλογής.

Το αυτόματο σύστημα ταχείας εκχύλισης παρέχει σημαντικά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις παραδοσιακές τεχνικές (π.χ. Soxhlet). Τα σπουδαιότερα από αυτά είναι η σημαντική εξοικονόμηση χρόνου και διαλύτη.

Η διαδικασία εκχύλισης με το σύστημα ASE περιλαμβάνει συνοπτικά τα εξής στάδια:

1. Τοποθέτηση του κελιού εκχύλισης στο φούρνο του συστήματος
2. Πλήρωση του κελιού με το διαλύτη εκχύλισης
3. Θέρμανση του κελιού
4. Εκχύλιση και συλλογή
5. Προσθήκη καινούργιας ποσότητας διαλύτη
6. Εφαρμογή πίεσης για την εκκαθάριση του κελιού από το διαλύτη (purge)
7. Τελική εκτόνωση
8. Απομάκρυνση του κελιού εκχύλισης από το φούρνο.

Στον πίνακα 7-13 παρουσιάζονται, το εύρος των τιμών των κυριότερων παραμέτρων του συστήματος και οι προκαθορισμένες (*default*) τιμές από την εταιρεία κατασκευής του.

**Πίνακας 7-13 Εύρος και προκαθορισμένες τιμές των κυριότερων παραμέτρων του συστήματος εκχύλισης**

Παράμετρος	Εύρος τιμών	Προκαθορισμένη τιμή
Διάρκεια στατικού κύκλου εκχύλισης (static cycle)	0-99	5 min
Ποσότητα διαλύτη που προστίθεται στο κελί μετά το στατικό κύκλο (flush)	0-150%	60%
Διάρκεια εφαρμογής αερίου N <sub>2</sub> για τον καθαρισμό του κελιού (Purge Time)	60-900 sec	100 sec
Αριθμός στατικών κύκλων	1-5	1
Θερμοκρασία	0-200 °C	100 °C

Για τη δημιουργία μιας καινούργιας μεθόδου εκχύλισης, οι παράμετροι που πρέπει να οριστούν είναι οι εξής:

1. Η θερμοκρασία φούρνου
2. Η διάρκεια του στατικού κύκλου και του κύκλου θέρμανσης
3. Η καινούργια ποσότητα του διαλύτη που εισάγεται στο κελί
4. Οι διαλύτες που θα χρησιμοποιηθούν και η αναλογία τους
5. Η διάρκεια του σταδίου της εκκαθάρισης του διαλύτη από το κελί
6. Ο αριθμός των κύκλων εκχύλισης

### 7.6.2 Ανάπτυξη μεθόδου εκχύλισης

Για τη δημιουργία της μεθόδου βαθμιδωτής εκχύλισης των υπό μελέτη ενώσεων από φίλτρο ινών υάλου πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων, η οποία περιελάμβανε την προσθήκη γνωστής ποσότητας των πρότυπων ενώσεων επάνω στο φίλτρο και στη συνέχεια εκχύλιση στο αυτόματο σύστημα με διάφορους συνδυασμούς διαλυτών. Οι υπόλοιπες συνθήκες της εκχύλισης που επιλέχθηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 7-14.

**Πίνακας 7-14** Επιλεγμένες τιμές των παραμέτρων του αυτόματου συστήματος εκχύλισης για την εκχύλιση των πρότυπων ενώσεων από φίλτρο ινών υάλου

Παράμετρος	Τιμή
Όγκος κελιού	66 ml*
Θερμοκρασία	80 °C/50 °C
Πίεση	1500 psi
Διάρκεια κύκλου θέρμανσης (heat-up cycle time)	5 min
Διάρκεια στατικού κύκλου (Static cycle time)	5 min
Διάρκεια απομάκρυνσης του διαλύτη (purge time)	120 sec
Ποσοστό διαλύτη που προστίθεται (Flush%)	60%

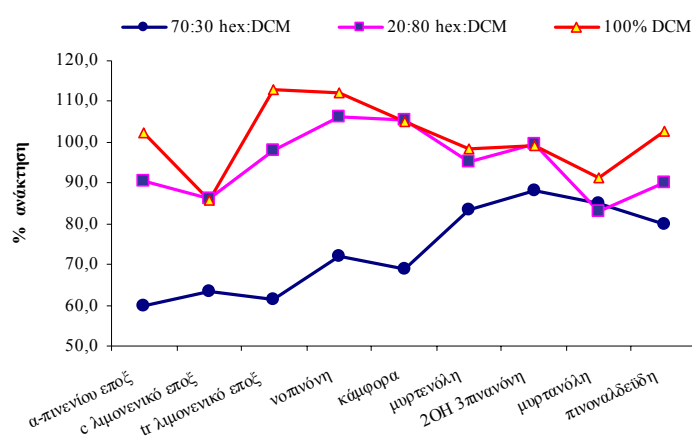
\* Στην έξοδο των κελιών είχαν τοποθετηθεί φίλτρα κυτταρίνης (Dionex Co.), ώστε να συγκρατηθούν τυχόν θραύσματα λόγω αποδόμησης του φίλτρου.

Η θερμοκρασία που χρησιμοποιείται στο αυτόματο σύστημα εκχύλισης θεωρείται ότι επηρεάζει σημαντικά την εκχύλιση των οργανικών ενώσεων. Σε μελέτη των Cheng and Li (2004), οι ανακτήσεις κετονών μακριάς ανθρακικής αλυσίδας, ήταν οι ίδιες για θερμοκρασίες 40, 80 και 120 °C, ενώ σε θερμοκρασία >120 °C παρατηρήθηκε διάσπαση των κετονών >C<sub>15</sub>. Κατ' αναλογία, ήταν πιθανό ότι η θερμοκρασία εκχύλισης θα μπορούσε να επηρεάσει την εκχύλιση των τερπενοειδών ενώσεων. Επιπλέον, οι Cheng and Li (2005), χρησιμοποιώντας μέθοδο ανάλυσης χωρίς προηγούμενη παραγοντοποίηση των οξέων, παρατήρησαν ότι σε θερμοκρασία εκχύλισης 80 °C και με διαλύτη (75:25 DCM:MeOH

v/v), ποσοστό των λιπαρών οξέων ( $C_{12}$ - $C_{20}$ ) μετατρέπονταν στους αντίστοιχους μέθυλεστερες, μέσω αυτό-καταλυόμενης εστεροποίησης των οξέων.

Παρά το γεγονός, ότι η μετατροπή των οξέων σε μεθυλεστερες δεν θα επηρέαζε την ανάλυση στην παρούσα μελέτη, εκτός ίσως από το στάδιο της συμπύκνωσης, λόγω της μεγαλύτερης πτητικότητας των μεθυλεστερών σε σύγκριση με τα αντίστοιχα οξέα, η θερμοκρασία που επιλέχθηκε τελικά για την εκχύλιση των οξέων ήταν  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Θα πρέπει να σημειωθεί ότι σε πειράματα εκχύλισης που πραγματοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη, στους  $50$  και  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση της ανάκτησης για τα τερπενοειδή οξέα.

Οι διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν κ-εξάνιο, διχλωρομεθάνιο και μεθανόλη. Στο σχήμα 7-15 παρουσιάζονται οι ανακτήσεις που υπολογίστηκαν για τις καρβονυλικές και τις υδρόξυ ενώσεις, με διάφορους συνδυασμούς των παραπάνω διαλυτών (η ανάκτηση αφορά τα στάδια της εκχύλισης και της συμπύκνωσης).

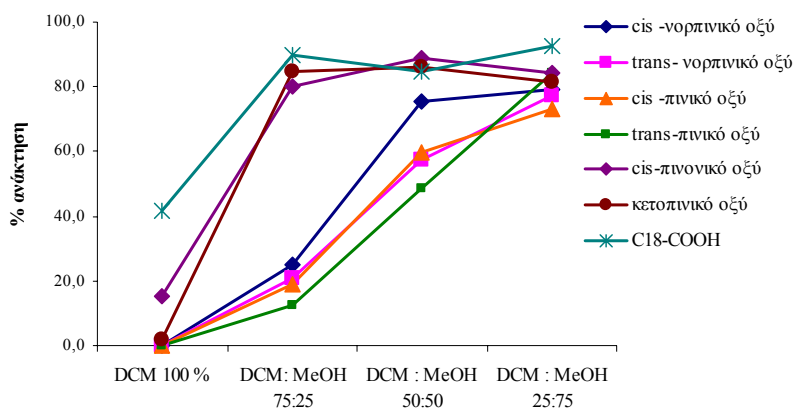


Σχήμα 7–15 Ανάκτηση των πρότυπων καρβονυλικών και υδρόξυ-ενώσεων από φίλτρα GF για 3 διαφορετικά μίγματα διαλυτών εκχύλισης

Η απόδοση της εκχύλισης ήταν πολύ καλή για τους δύο συνδυασμούς διαλυτών μεγαλύτερης πολικότητας (εξάνιο:διχλωρομεθάνιο 20:80 v/v και διχλωρομεθάνιο 100%). Ωστόσο, επειδή με τη χρήση 100% διχλωρομεθανίου στο σύστημα ταχείας εκχύλισης παρουσιαζόταν συχνά πρόβλημα υπέρβασης της πίεσης με αποτέλεσμα τη διακοπή της διαδικασίας, επιλέχθηκε τελικά το μίγμα εξάνιο:διχλωρομεθάνιο (20:80 v/v).

Σε ό,τι αφορά τη δεύτερη κατηγορία ενώσεων, πραγματοποιήθηκε μια σειρά πειραμάτων, η οποία περιελάμβανε την προσθήκη γνωστής ποσότητας πρότυπων οξέων σε φίλτρο ινών υάλου και ακολούθως εκχύλιση δύο σταδίων, εκ των οποίων το πρώτο γινόταν με μίγμα κ-εξανίου:διχλωρομεθανίου, στην αναλογία που επιλέχθηκε για την εκχύλιση των καρβονυλικών και των υδρόξυ- ενώσεων, ενώ στο δεύτερο στάδιο δοκιμάστηκε μία σειρά μιγμάτων διαλυτών αυξανόμενης πολικότητας.

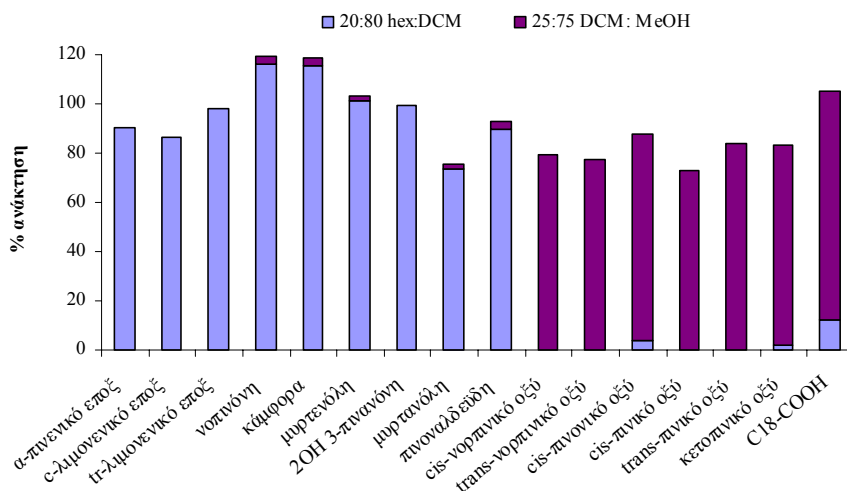
Στο σχήμα 7-16 παρουσιάζονται οι συνδυασμοί διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν και η ανάκτηση που επιτεύχθηκε (στην τιμή της ανάκτησης περιλαμβάνονται τα στάδια της εκχύλισης, της συμπύκνωσης και της παραγοντοποίησης). Όπως φαίνεται, η ανάκτηση των τερπενοειδών οξέων είναι πολύ μικρή στην περίπτωση που ο διαλύτης είναι καθαρό διχλωρομεθάνιο, αυξάνεται σημαντικά για τα μονοκαρβοξυλικά οξέα για μίγμα ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$  75:25 v/v), ενώ για τα δικαρβοξυλικά οξέα η ανάκτηση αυξάνεται ικανοποιητικά όταν χρησιμοποιείται μίγμα ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}$ , 25:75 v/v).



Σχήμα 7–16 Ποσοστό ανάκτησης των πρότυπων οξέων για 4 διαφορετικά μίγματα διαλυτών εκχύλισης από φίλτρα GF

Με βάση τα παραπάνω στοιχεία, ως βέλτιστος συνδυασμός διαλυτών επιλέχθηκε μίγμα διχλωρομεθανίου-μεθανόλης σε αναλογία, 25:75 v/v.

Για να διαπιστωθεί εάν με το συνδυασμό διαλυτών που επιλέχθηκε, εκχυλίζονταν τα οξέα στο πρώτο στάδιο της εκχύλισης και οι καρβονυλικές ενώσεις στο δεύτερο, έγινε έλεγχος της εκχύλισης κάθε κατηγορίας ενώσεων και στα δύο διαφορετικά μίγματα διαλυτών που επιλέχθηκαν τελικά (σχήμα 7-17).

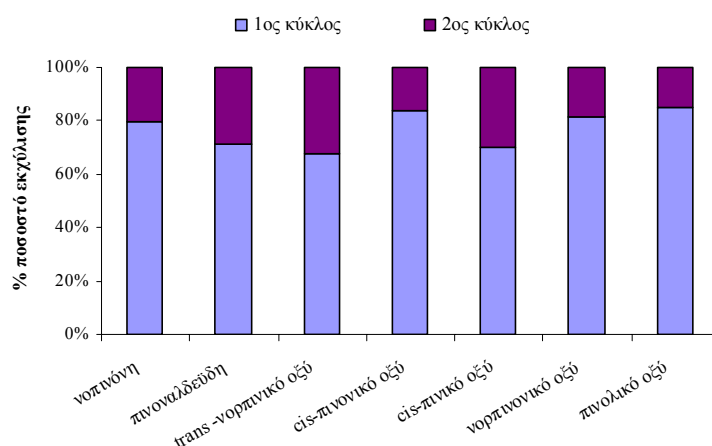


Σχήμα 7–17 Ποσοστό ανάκτησης των προτύπων ενώσεων και στα δύο μίγματα διαλυτών που χρησιμοποιήθηκαν στη βαθμιδωτή εκχύλιση

Οι συνολικές ανακτήσεις που προσδιορίστηκαν με την παραπάνω μέθοδο, από τα φίλτρα ινών υάλου παρουσιάζονται στην παράγραφο 7.6.6.

### 7.6.3 Εφαρμογή βαθμιδωτής εκχύλισης σε περιβαλλοντικά δείγματα σωματιδιακής φάσης

Όπως είναι γνωστό, η απόδοση της εκχύλισης ενώσεων που βρίσκονται στη σωματιδιακή φάση είναι μικρότερη σε σύγκριση με την απόδοση πρότυπων ενώσεων που έχουν προστεθεί σε φίλτρα (*spiked compounds*). Με σκοπό τον έλεγχο της απόδοσης της βαθμιδωτής εκχύλισης, η μέθοδος που αναπτύχθηκε στην παρούσα μελέτη, εφαρμόστηκε σε περιβαλλοντικά δείγματα. Για το λόγο πραγματοποιήθηκε εκχύλιση σε δείγματα πεδίου (GFF). Το φίλτρο χωρίστηκε σε δύο ίσα τμήματα. Στο πρώτο πραγματοποιήθηκαν δύο κύκλοι εκχύλισης με το μίγμα εξάνιο: διχλωρομεθάνιο (20:80 v/v), ενώ στο δεύτερο εφαρμόστηκε η προτεινόμενη μέθοδος με τα δύο μίγματα διαλυτών αυξανόμενης πολικότητας και επιπλέον ένας δεύτερος κύκλος εκχύλισης με το πιο πολικό μίγμα (διχλωρομεθάνιο:μεθανόλη, 25:75 v/v). Το ποσοστό των ενώσεων που προσδιορίστηκαν στον 1<sup>ο</sup> και 2<sup>ο</sup> κύκλο εκχύλισης παρουσιάζεται στο σχήμα 7-18.



Σχήμα 7–18 Ποσοστό εκχύλισης των υπό μελέτη ενώσεων σε πραγματικά δείγματα φίλτρων για ένα και δύο κύκλους εκχύλισης

Επίσης θα πρέπει να αναφερθεί ότι πραγματοποιήθηκε και τρίτος κύκλος εκχύλισης για τα οξέα, χωρίς όμως να προσδιορισθεί κάποια από τις ενώσεις που μας ενδιέφεραν. Με βάση τα ποσοστά που παρατηρήθηκαν, στην τελική μέθοδο εκχύλισης, έγινε προσθήκη ενός δεύτερου στατικού κύκλου και στα δύο στάδια της εκχύλισης (Σημ:η προσθήκη δεύτερου στατικού κύκλου μεταβάλλει το χρόνο εκχύλισης, χωρίς να επηρεάζει τον όγκο του διαλύτη που χρησιμοποιείται).

### 7.6.4 Εκχύλιση αερίων ενώσεων από αφρό πολυουρεθάνης

Για τον καθορισμό της αέριας/σωματιδιακής κατανομής των υπό μελέτη ενώσεων είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός της συγκέντρωσής τους και στις δύο φάσεις της

ατμόσφαιρας. Για το λόγο αυτό έγινε έλεγχος των ανακτήσεων πρότυπων ενώσεων από αφρούς πολυουρεθάνης.

Επειδή παρατηρήθηκε ότι ο αφρός πολυουρεθάνης μπορεί να διαλυθεί κατά τη διάρκεια της εκχύλισης στο αυτόματο σύστημα ταχείας εκχύλισης, στις υψηλές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, ιδίως στην περίπτωση που ο διαλύτης περιείχε σε μεγάλο ποσοστό διχλωρομεθάνιο, έγινε τροποποίηση των διαλυτών εκχύλισης που χρησιμοποιήθηκαν.

Για την εκχύλιση των καρβονυλικών και των υδρόξυ-ενώσεων χρησιμοποιήθηκε κ-εξάνιο, ενώ για την εκχύλιση των οξέων χρησιμοποιήθηκε μεθανόλη. Επίσης η διάρκεια εφαρμογής πίεσης αυξήθηκε σε 180 sec για την εκδίωξη του πρώτου διαλύτη από το προσροφητικό μέσο, με σκοπό την καλύτερη διάχυση του δεύτερου, ενώ όλες οι υπόλοιπες συνθήκες εκχύλισης διατηρήθηκαν ίδιες όπως στην περίπτωση του φίλτρου ινών υάλου. Στον πίνακα 7-15 παρουσιάζεται η μέση τιμή της ανάκτησης των πρότυπων ενώσεων από αφρό πολυουρεθάνης, καθώς και ο συντελεστής μεταβλητότητας.

**Πίνακας 7-15 Μέση τιμή ανάκτησης και συντελεστής μεταβλητότητας για την ανάκτηση των πρότυπων ενώσεων από αφρό πολυουρεθάνης**

Ένωση	Μέση τιμή ανάκτησης	% CV
<i>α</i> -πινενικό εποξειδίο	78,3	7,6
<i>cis</i> -λιμονενικό εποξειδίο	91,5	7,7
<i>trans</i> -λιμονενικό εποξειδίο	107,5	6,6
νοπινόνη	92,3	1,4
κάμφορα	101,7	1,0
μυρτενόλη	84,7	5,2
2-OH, 3-πινανόνη	78,3	9,7
μυρτανόλη	79,9	6,2
πινοαλδεύδη	82,0	8,2
<i>cis</i> -νορπινικό οξύ	71,8	2,1
<i>trans</i> -νορπινικό οξύ	54,3	3,6
<i>cis</i> -πινονικό οξύ	72,0	1,9
<i>cis</i> -πινικό οξύ	52,2	1,2
<i>trans</i> -πινικό οξύ	54,2	4,0
κετοπινικό οξύ	78,5	2,0
C <sub>18</sub> -COOH	41,1	9,0

Η παραπάνω απόδοση αναφέρεται στην ανάκτηση της διαδικασίας, η οποία περιλαμβάνει: την εκχύλιση και τη συμπύκνωση. Επιπλέον επειδή κατά τη διαδικασία της εκχύλισης δεν μπορεί να αποφευχθεί εντελώς η διάλυση του αφρού πολυουρεθάνης, πριν την τελική συμπύκνωση το μίγμα φιλτράρεται ώστε να καθαριστεί.



Πίνακας 7-16 Επιλεγμένες τιμές των παραμέτρων του αυτόματου συστήματος εκχύλισης για την εκχύλιση των πρότυπων ενώσεων από αφρό πολυουρεθάνης

Παράμετρος	Τιμή
Όγκος κελιού	99 ml
Θερμοκρασία	80/50 °C
Πίεση	1500 psi
Διάρκεια κύκλου θέρμανσης (Heat-up cycle time)	5 min
Διάρκεια στατικού κύκλου (Static cycle time)	5 min/10 min
Διάρκεια απομάκρυνσης του διαλύτη (Purge time)	180 sec
Ποσοστό διαλύτη που προστίθεται (Flush%)	60%

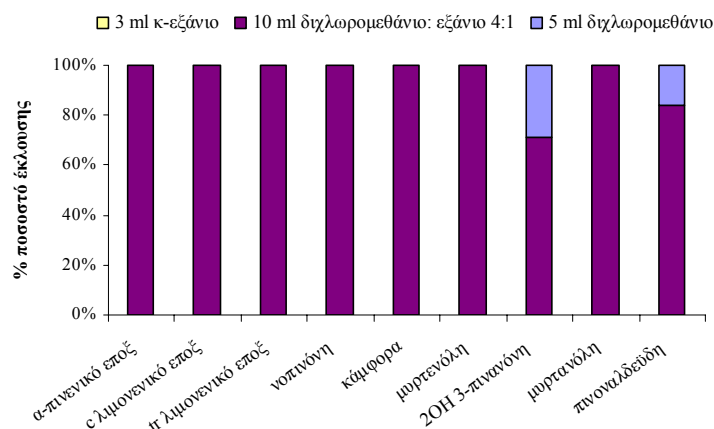
#### 7.6.5 Καθαρισμός του εκχυλίσματος των καρβονυλικών και υδρόξυ- ενώσεων με silica gel

Στα περιβαλλοντικά δείγματα το εκχύλισμα που λαμβάνεται με τον πρώτο διαλύτη περιέχει εκτός των καρβονυλικών και υδρόξυ- ενώσεων και πλήθος άλλων ενώσεων, ανάμεσα στις οποίες περιλαμβάνονται οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες. Επειδή οι αλειφατικοί υδρογονάνθρακες βρίσκονται συνήθως σε υψηλές συγκεντρώσεις στα αερολύματα, για την αποφυγή τυχόν παρεμποδίσεων και ανύψωσης της γραμμής βάσης του χρωματογραφήματος (*baseline*) λόγω του μη διαχωριζόμενου μίγματος των κυκλικών διακλαδιζόμενων και ακόρεστων υδρογονανθράκων (*UCM, Unresolved Complex Mixture of branched hydrocarbons*) έγινε καθαρισμός του δείγματος, ώστε να απομονωθούν οι ενώσεις που μας ενδιαφέρουν. Για το σκοπό αυτό παρασκευάστηκε διάλυμα που περιείχε πρότυπες ενώσεις κ-αλκανίων και των υπό μελέτη καρβονυλικών και υδρόξυ- ενώσεων σε 0,5 ml κ-εξάνιο. Στη συνέχεια το μίγμα μεταφέρθηκε σε μία πιπέττα Pasteur (5 mm εσωτερικής διαμέτρου) πακεταρισμένη με εκχυλισμένο βαμβάκι και silica gel 1 cm, η οποία έχει καθαριστεί με 6 ml κ-εξάνιο (silica gel 60, Merck, 0,060-0,200 mm). Για την αποδοτική έκλουση των ενώσεων, δοκιμάστηκαν διάφορα μίγματα και ποσότητες διαλυτών. Οι τελικοί διαλύτες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

α): 4 ml κ-εξάνιο για την έκλουση των κ-αλκανίων (κλάσμα 1) και

β): 10 ml κ-εξάνιο:διχλωρομεθάνιο (1:4 v/v) και στη συνέχεια 5 ml διχλωρομεθάνιο, για την έκλουση των καρβονυλικών και υδρόξυ-ενώσεων (κλάσμα 2).

Στο σχήμα 7-19 παρουσιάζεται το ποσοστό έκλουσης των καρβονυλικών και υδρόξυ-τερπενοειδών ενώσεων στο παραπάνω σύστημα διαλυτών.



Σχήμα 7–19 Ποσοστό έκλυσης των καρβονυλικών και υδρόξυ τερπενοειδών ενώσεων από τη στήλη υγρής χρωματογραφίας

### 7.6.6 Συνολικές ανακτήσεις και όρια ανίχνευσης μεθόδου

Οι ανακτήσεις της μεθόδου (συμπεριλαμβανομένων όλων των σταδίων, από την εκχύλιση έως και την ανάλυση στον αέριο χρωματογράφο), όπως προσδιορίστηκαν με αναλύσεις προτύπων δειγμάτων GFF και PUF παρουσιάζονται στον πίνακα 7-17.

Πίνακας 7-17 Συνολικές ανακτήσεις και συντελεστής μεταβλητότητας από φίλτρα ινών υάλου και αφρούς πολυουρεθάνης (%CV: συντελεστής μεταβλητότητας)

Ενώση	Φίλτρο Ινών Υάλου	% CV	Αφρός Πολυουρεθάνης	% CV
πινενικό εποξειδίο	76,8	4,9	66,6	7,6
cis-λιμονενικό εποξειδίο	73,2	7,8	77,8	7,7
trans-λιμονενικό εποξειδίο	83,4	4,6	91,4	6,6
νοπινόνη	90,5	0,2	78,5	1,4
κάμφορα	89,6	1,4	86,4	1,0
μυρτενόλη	81,0	1,4	72,0	5,2
2-OH, 3-πινανόνη	84,7	0,5	66,6	9,7
μυρτανόλη	70,5	2,9	67,9	6,2
πινοναλδεύδη	76,4	8,6	69,7	8,2
cis-νορπινικό οξύ	79,1	1,3	71,8	2,1
trans-νορπινικό οξύ	77,3	3,4	54,3	3,6
cis-πινονικό οξύ	84,1	11,2	72,0	1,9
cis-πινικό οξύ	73,2	5,8	52,2	1,2
trans-πινικό οξύ	84,1	7,8	54,2	4,0
κετοπινικό οξύ	81,5	2,7	78,5	2,0

Εάν θεωρήσουμε ότι ο όγκος αέρα που συλλέγεται κατά τη διάρκεια μιας δειγματοληψίας είναι 90 m<sup>3</sup> (3ωρη δειγματοληψία), τότε με βάση τα όρια ανίχνευσης του GC-MS, όπως προσδιορίστηκαν στην ενότητα και τις ανακτήσεις της μεθόδου, μπορεί να γίνει μια εκτίμηση για το όριο ανίχνευσης της μεθόδου σύμφωνα με τους Mandalakis *et al.*,

(2003). Στη συγκεκριμένη εκτίμηση έχει ληφθεί υπόψη ότι το τελικό εκχύλισμα είναι 100 μl και ο όγκος εισαγωγής στο σύστημα GC-MS 1 μl.

**Πίνακας 7-18 Εκτίμηση των ορίων ανίχνευσης της μεθόδου από φίλτρα GF στο σύστημα GC6890N/5973inert**

Ένωση	Εκτιμώμενο όριο ανίχνευσης μεθόδου $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-3}$
α-πινενικό εποξειδίο	3,03
<i>cis</i> -λιμονενικό εποξειδίο	3,92
<i>trans</i> -λιμονενικό εποξειδίο	15,18
νοπινόνη	2,54
κάμφορα	0,45
μυρτενόλη	2,01
2-OH, 3-πινανόνη	0,28
πινοναλδεύδη	1,00
<i>cis</i> -νορπινικό οξύ	0,21
<i>trans</i> -νορπινικό οξύ	0,31
<i>cis</i> -πινονικό οξύ	0,54
<i>cis</i> -πινικό οξύ	0,31
<i>trans</i> -πινικό οξύ	0,24
κετοπινικό οξύ	0,43

#### 7.6.7 Ανάλυση τυφλών δειγμάτων

Λόγω της προσρόφησης που παρουσιάζουν οι υπό μελέτη ενώσεις στις γυάλινες επιφάνειες, υπήρχε η πιθανότητα της επιμόλυνσης των δειγμάτων. Για την αποφυγή αυτού του φαινομένου, τα γυάλινα σκεύη που χρησιμοποιούνται πλέονονται επιμελώς μετά από κάθε ανάλυση και ξεπλένονται διαδοχικά με οργανικούς διαλύτες αυξανόμενης πολικότητας. Για τον έλεγχο της πιθανής επιμόλυνσης, πραγματοποιήθηκε μία σειρά πειραμάτων με λευκά δείγματα, τα οποία αναλύθηκαν με τον ίδιο τρόπο όπως και τα πραγματικά. Από τις αναλύσεις των λευκών δειγμάτων φάνηκε ότι υπό μελέτη ενώσεις ήταν κάτω από το όριο ανίχνευσης, εκτός από την περίπτωση των *cis* και *trans* νορπινικού και *cis*-πινικού οξέος. Οι συγκεντρώσεις των οξέων αυτών, ήταν πολύ μικρότερες ενός πραγματικού δείγματος και αφαιρέθηκαν κατά τον υπολογισμό της πραγματικής συγκέντρωσης.

#### 7.6.8 Ποσοτικός Προσδιορισμός

Στην προτεινόμενη μέθοδο, ο ποσοτικός προσδιορισμός των ενώσεων έγινε με τη μέθοδο της προσθήκης εσωτερικού προτύπου (*Internal Standard*, IS) πριν την επεξεργασία του δείγματος. Με τον τρόπο αυτό τυχόν απώλειες και διαφοροποιήσεις που μπορεί να συμβούν κατά την αναλυτική μεθοδολογία, λαμβάνονται υπόψη και δεν επηρεάζουν την ακρίβεια της μεθόδου

Συνήθως για τέτοιου είδους πρότυπα χρησιμοποιούνται ενώσεις, οι οποίες ικανοποιούν τις εξής προϋποθέσεις:

- 1) έχουν παρόμοια δομή με αυτές που μελετώνται,
- 2) δεν συνεκλούνται με κάποια από τις υπό μελέτη ενώσεις και
- 3) δεν έχουν προσδιορισθεί στο περιβάλλον (ή έχουν προσδιορισθεί σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις).

Για το σκοπό αυτό οι πρότυπες ενώσεις που χρησιμοποιούνται είναι κατά κανόνα οι αντίστοιχες δευτεριωμένες ή ιχνηθετημένες ενώσεις.

Στην περίπτωση των τερπενοειδών ενώσεων κάτι τέτοιο δεν ήταν εφικτό. Για το σκοπό αυτό οι ενώσεις που επιλέχθηκαν και ικανοποιούν περισσότερο τις παραπάνω προϋποθέσεις ήταν η ένωση **μυρτανόλη** για τις καρβονυλικές και υδρόξυ-τερπενοειδείς ενώσεις και η ένωση **κετοπινικό οξύ** για τα οξέα.

Για να πραγματοποιηθεί ο ποσοτικός προσδιορισμός μιας υπό μελέτη ένωσης x στα δείγματά μας, ήταν απαραίτητος ο υπολογισμός του σχετικού συντελεστή απόκρισης (*Relative Response Factor*, RRF) της συγκεκριμένης ένωσης ως προς το εσωτερικό πρότυπο. Για το σκοπό αυτό γνωστή ποσότητα από την προς ανάλυση ένωση αναμίχθηκε με γνωστή ποσότητα από το αντίστοιχο εσωτερικό πρότυπο και από το διάλυμα αυτό έγινε ένεση στο GC-MS, υπό τις ίδιες συνθήκες που αναλύθηκαν και τα δείγματά μας. Ο σχετικός συντελεστής απόκρισης για τη συγκεκριμένη ένωση x υπολογίζεται από την εξίσωση

$$RRF_x = \frac{A_x \cdot C_{IS}}{A_{IS} \cdot C_x} \quad \text{Εξίσωση 7-1}$$

Όπου  $RRF_x$  είναι ο σχετικός συντελεστής απόκρισης της συγκεκριμένης ένωσης x,  $A_x$  είναι η επιφάνεια ολοκλήρωσης της κορυφής της ένωσης x,  $A_{IS}$  είναι η επιφάνεια ολοκλήρωσης του εσωτερικού προτύπου και  $C_x$  και  $C_{IS}$  είναι οι ποσότητες της ένωσης x και του εσωτερικού προτύπου αντίστοιχα στο συγκεκριμένο διάλυμα.

Η ποσότητα του μέλους x στο δείγμα μπορεί να προσδιορισθεί από την εξίσωση 7-2.

$$C_x = \frac{A_{x(\Delta)} \cdot C_{IS(\Delta)}}{A_{IS(\Delta)} \cdot RRF_x} \quad \text{Εξίσωση 7-2}$$

όπου  $C_{IS(\Delta)}$  είναι η συγκέντρωση του εσωτερικού προτύπου που προστέθηκε στο δείγμα και  $A_{IS(\Delta)}$  και  $A_{x(\Delta)}$  είναι οι επιφάνειες ολοκλήρωσης των κορυφών του εσωτερικού

προτύπου και της υπό ανάλυση ένωσης  $x$  αντίστοιχα. Για όσες ενώσεις δεν υπολογίστηκε ο συντελεστής σχετικής απόκρισης, αυτός θεωρήθηκε ίσος με το μέσο όρο των τιμών RRF των ενώσεων παρόμοιας δομής (πίνακας 6-3).

Εκτός από τον προσδιορισμό των ανακτήσεων σε πρότυπα δείγματα, εξίσου σημαντικός είναι ο προσδιορισμός των ανακτήσεων του εσωτερικού προτύπου και στα πραγματικά δείγματα. Ο προσδιορισμός των ανακτήσεων στα δείγματα αυτά μπορεί να γίνει με τη χρήση της ένωσης 1-χλωροδεκαεξάνιο, ως *προτύπου ανάκτησης (Recovery Standard, RS)*. Το πρότυπο αυτό προστίθεται στο δείγμα μας πριν ακριβώς την ένεση στον αέριο χρωματογράφο. Με βάση την ποσότητα του προτύπου ανάκτησης και γνωρίζοντας την τιμή του σχετικού συντελεστή απόκρισης του εσωτερικού προτύπου μπορεί να υπολογιστεί η ποσότητα του εσωτερικού προτύπου που έχει απομείνει στο φιαλίδιο μετά από όλη την κατεργασία του δείγματος. Έτσι γνωρίζοντας την ποσότητα του εσωτερικού προτύπου που είχε προστεθεί πριν την κατεργασία του δείγματος και την ποσότητα που παρέμεινε στο τελικό δείγμα, η ανάκτηση του εσωτερικού προτύπου υπολογίζεται με την εξίσωση 7-3:

$$\% \text{ ανάκτηση } IS_{(x)} = \frac{\text{Αρχική ποσότητα } IS_{(x)} - \text{Τελική ποσότητα } IS_{(x)}}{\text{Αρχική ποσότητα } IS_{(x)}} \cdot 100 \quad \text{Εξίσωση 7-3}$$

#### 7.6.9 Πλεονεκτήματα Αναλυτικής Διαδικασίας

Είναι γεγονός ότι κατά την εφαρμογή πολύπλοκων αναλυτικών μεθόδων, όπου η κατεργασία των δειγμάτων περιλαμβάνει αρκετά στάδια, η πιθανότητα για τη δημιουργία σφάλματος είναι ιδιαίτερα υψηλή. Η μέθοδος που αναπτύχθηκε στην παρούσα μελέτη συνδυάζει τα εξής πλεονεκτήματα:

- ανάλυση οργανικών ενώσεων με διαφορετικό εύρος πολικότητας,
- μικρό χρόνο ανάλυσης,
- ελάχιστη προεπεξεργασία του δείγματος,
- πολύ καλές ανακτήσεις, και
- χαμηλά όρια ανίχνευσης.

Ειδικότερα σε ότι αφορά τη μέθοδο εκχύλισης βασικό πλεονέκτημα είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί ταυτόχρονα για τον ποσοτικό προσδιορισμό και άλλων οργανικών ενώσεων σε αερολύματα, π.χ. κ-αλκάνια, PCBs, PAHs, PBDEs, αφού ο πρώτος διαλύτης που χρησιμοποιείται για την εκχύλιση των καρβονυλικών ενώσεων μπορεί να εκχυλίσει ικανοποιητικά τις παραπάνω κατηγορίες ενώσεων.

Το αναλυτικό πρωτόκολλο της παραπάνω μεθόδου απεικονίζεται στο σχήμα 7-20.



Σχήμα 7–20 Τελικό αναλυτικό πρωτόκολλο επεξεργασίας δειγμάτων από φίλτρα ινών υάλου και αφρούς πολυουρεθάνης

#### 7.6.10 Εφαρμογή της προτεινόμενης μεθόδου σε περιβαλλοντικά δείγματα

Η παραπάνω μέθοδος εφαρμόστηκε σε περιβαλλοντικά δείγματα (αέρια και σωματιδιακή φάση) που συλλέχθηκαν σε μία ημι-αστική περιοχή έξω από την πόλη του Ηρακλείου. Η περιοχή επιλέχθηκε λόγω της παρουσίας μικρού αριθμού κωνοφόρων δέντρων.

Στα δείγματα πεδίου έγινε προσθήκη των εσωτερικών προτύπων και ακολουθήθηκε η παραπάνω διαδικασία. Οι ενώσεις που ανιχνεύθηκαν και οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν παρουσιάζονται στον πίνακα 7-19.

Πίνακας 7-19 Συγκεντρώσεις των τερπενοειδών ενώσεων σε  $\mu\text{g m}^{-3}$  που προσδιορίστηκαν σε ημι-αστική περιοχή του Ηρακλείου σε αέρια και σωματιδιακή φάση σε παράλληλη δειγματοληψία

	$\Delta 1$	$\Delta 2$	$\Delta 1$	$\Delta 2$
	Σωματιδιακή Φάση	Σωματιδιακή Φάση	Αέρια Φάση	Αέρια Φάση
νοπινόνη	0,16	0,13	0,69	0,53
πινοναλδεύδη	1,89	1,64	16,96	15,77
νορπινονικό (ή πιναλικό) οξύ	0,12	0,12	0,00	0,00
<i>trans</i> -νορπινικό οξύ	0,15	0,13	0,00	0,00
<i>cis</i> -πινονικό οξύ	0,59	0,57	0,09	0,11
<i>cis</i> -πινικό οξύ	0,71	0,69	0,08	0,10
ΐπινολικό οξύ	0,43	0,44	0,03	0,05

#### 7.6.11 Δείγματα από θαλάμους προσομοίωσης

Εκτός των δειγμάτων που αναφέρθηκαν παραπάνω, αναλύθηκαν επιπλέον 6 δείγματα από θαλάμους προσομοίωσης. Τα δείγματα αυτά συλλέχθηκαν στα πλαίσια μιας έρευνας σχετικά με την τοξικότητα των σωματιδίων που προέρχονται από εργοστάσια παραγωγής ενέργειας με λιθάνθρακα και την αποτίμηση της τοξικολογικής επίδρασης, τόσο των πρωτογενών όσο και των δευτερογενών σωματιδίων που σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα μέσω ατμοσφαιρικών διεργασιών (Ruiz *et al.*, 2007).

Η παραγωγή των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων, βασίζονταν στην οξείδωση του  $\alpha$ -πινενίου με όζον. Λεπτομερής περιγραφή των συνθηκών διεξαγωγής του πειράματος αναφέρεται στη μελέτη των Ruiz *et al.* (2007). Η συλλογή των δειγμάτων των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων από τον παραπάνω θάλαμο έγινε σε φίλτρα Teflon διαμέτρου 47 mm και μέγεθος πόρου 2  $\mu\text{m}$ , της Pall-Gelman, Ann Arbor, MI.

Για την ανάλυση των δειγμάτων η μέθοδος εκχύλισης τροποποιήθηκε διότι τα φίλτρα ήταν Teflon και όχι GF. Επειδή οι ανακτήσεις που προσδιορίστηκαν παραπάνω αναφέρονται σε φίλτρα GF, για την εκχύλιση των συγκεκριμένων δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος που προτείνεται από τη βιβλιογραφία (Jaoui and Kamens, 2001), δηλαδή εκχύλιση σε συσκευή Soxhlet με διαλύτη διχλωρομεθάνιο. Επίσης η ανάλυση στο σύστημα GC-MS έγινε σε κατάσταση πλήρους σάρωσης (full scan), ούτως ώστε να προσδιορισθούν όλες οι δευτερογενείς ενώσεις που προκύπτουν από την οζονόλυση του  $\alpha$ -πινενίου. Στον πίνακα 7-20 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των κυριότερων ενώσεων που προσδιορίστηκαν.

**Πίνακας 7-20 Συγκεντρώσεις  $\mu\text{g m}^{-3}$  των ενώσεων που προσδιορίστηκαν στη σωματιδιακή φάση σε δείγματα από θαλάμους προσομοίωσης**

	$\Delta 1$	$\Delta 2$	$\Delta 3$	$\Delta 4$	$\Delta 5$	$\Delta 6$
πινοαλδεύδη	569,9	876,8	150,2	211,7	172,9	425,1
νορπινονικό (ή πιναλικό) οξύ	174,3	726,8	48,9	97,4	93,0	30,1
<i>trans</i> -νορπινονικό οξύ	370,7	326,1	706,3	397,6	314,3	290,5
<i>cis</i> -πινονικό οξύ	639,1	582,0	94,2	69,5	62,3	79,2
<i>cis</i> -πινικό οξύ	15417,8	16631,6	18935,5	19242,4	13907,9	11122,9
<i>trans</i> -πινικό οξύ	111,6	173,6	241,7	266,6	209,6	152,7
"πινολικό" οξύ	4461,0	5734,1	406,6	1136,0	1180,3	167,0



## 7.7 Χημικός Ιονισμός

Η τεχνική του χημικού ιονισμού μπορεί να αποτελέσει πολύ χρήσιμο εργαλείο για τον προσδιορισμό της σύστασης των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων. Στην παρούσα μελέτη πραγματοποιήθηκε ταυτοποίηση των δομών των σημαντικότερων ενώσεων, ως προς τις διεργασίες σχηματισμού δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων, με τη συνδυασμένη χρήση τεχνικών φασματομετρίας μάζας σε κατάσταση ηλεκτρονικού και αμμωνιακού χημικού ιονισμού σε δείγματα από θαλάμους προσομοίωσης.

Εκτός από τον προσδιορισμό του MB των ενώσεων, έγινε προσπάθεια αναγνώρισης των χαρακτηριστικών ομάδων με τη χρήση της συγκεκριμένης τεχνικής. Για το σκοπό αυτό, αρχικά εφαρμόστηκε η τεχνική του χημικού ιονισμού στις πρότυπες ενώσεις (πίνακας 7-1) και τα ιόντα που παρατηρήθηκαν, ομαδοποιήθηκαν με βάση τις χαρακτηριστικές ομάδες που διέθεταν οι ενώσεις. Αυτά τα δεδομένα, χρησιμοποιήθηκαν στη συνέχεια και σε συνδυασμό με τη χρήση της τεχνικής του ηλεκτρονικού ιονισμού έγινε ταυτοποίηση ή επιβεβαίωση της δομής ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε δείγματα από πειράματα προσομοίωσης και για τις οποίες δεν υπήρχαν διαθέσιμες πρότυπες. Πιο αναλυτικά με τη χρήση του χημικού ιονισμού επιτεύχθηκε:

- ♦ η διαφοροποίηση των ενώσεων με βάση τις χαρακτηριστικές ομάδες που διαθέτουν,
- ♦ η ερμηνεία των κυριότερων αντιδράσεων του τύπου ιόντος-μορίου,
- ♦ η επιβεβαίωση του μοριακού βάρους και της δομής ενώσεων από το συνδυασμό των ηλεκτρονικών και χημικών φασμάτων τους.

### 7.7.1 Συνθήκες χημικού ιονισμού

Στην παρούσα εργασία ο χημικός ιονισμός των υπό μελέτη ενώσεων πραγματοποιήθηκε στο σύστημα αέριας χρωματογραφίας-φασματομετρίας μάζας παγίδας ιόντων (GC-ITMS) της Finnigan. Για τα πειράματα χημικού ιονισμού χρησιμοποιήθηκε ως αντιδρόν αέριο αέρια αμμωνία ( $\text{NH}_3$ ) της εταιρείας Messer Griesheim GmbH. Οι συνθήκες που επιλέχθηκαν ήταν: ενέργεια ηλεκτρονίων 70 eV, ρεύμα ηλεκτρονίων 250  $\mu\text{A}$  και εύρος σάρωσης από 60 έως 350 amu. Πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες της πηγής ιόντων: 180, 200 και 220  $^\circ\text{C}$ , καθώς και σε δύο διαφορετικές τιμές πίεσης της αμμωνίας. Στο συγκεκριμένο όργανο η ρύθμιση της πίεσης του αντιδρώντος αερίου γίνεται έμμεσα από τη μέτρηση της πίεσης στην πηγή ιόντων. Έτσι πραγματοποιήθηκαν δύο σειρές πειραμάτων σε πίεση  $2 \times 10^{-4}$  Torr και  $2,5 \times 10^{-4}$  Torr. Το μέγιστο σήμα παρατηρήθηκε στη χαμηλότερη θερμοκρασία, ενώ η διαφοροποίηση της

πίεσης δεν επέφερε σημαντικές αλλαγές. Στις συνθήκες αυτές πραγματοποιήθηκε μια σειρά ενέσεων τόσο από διάλυμα που περιείχε τις πρότυπες καρβονυλικές ενώσεις, όσο και από διάλυμα που περιείχε τους μεθυλ-εστέρες των τερπενοειδών οξέων.

Επιπλέον όπου κρίθηκε απαραίτητο, έγινε ένεση των πρότυπων ενώσεων σε κατάσταση επιλογής ενός πρόδρομου ιόντος και παρακολούθησης των θυγατρικών του.

### 7.7.2 Χημικός ιονισμός των πρότυπων ενώσεων

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που πήραμε για τις πρότυπες ενώσεις σε συνθήκες χημικού ιονισμού. Θα πρέπει να τονιστεί ότι στις περισσότερες μελέτες που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, ο αμμωνιακός χημικός ιονισμός των ενώσεων έδινε κυρίως τα ιόντα  $[MNH_4]^+$  και  $[MH]^+$ , ενώ η σχετική αφθονία άλλων ιόντων ήταν πολύ μικρή. Στην παρούσα μελέτη εκτός από τα προαναφερόμενα, σημαντική ήταν η αφθονία και άλλων ιόντων και η παρουσία τους αποδόθηκε στη διαφορετική οργανολογία που χρησιμοποιήθηκε και η οποία επηρεάζει σημαντικά τον ιονισμό και τη θραυσματοποίηση των ενώσεων.

Επιπλέον σε γενικές γραμμές η αύξηση της πίεσης είχε σαν αποτέλεσμα την αύξηση της σχετικής αναλογίας του συμπλόκου αμμωνιακού ιόντος  $[MNH_4]^+$ , με ταυτόχρονη μείωση της σχετικής αφθονίας των υπολοίπων ιόντων. Παρόμοιο φαινόμενο έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες (Lin and Smith, 1978).

Στη συνέχεια αναλύονται τα αποτελέσματα για κάθε κατηγορία ενώσεων που μελετήθηκε, με σκοπό τη κατηγοριοποίηση των ιόντων που παρατηρούνται στο φάσμα μάζας του χημικού ιονισμού με βάση τις χαρακτηριστικές ομάδες που διαθέτουν οι ενώσεις. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται είναι εκείνα που ελήφθησαν υπό υψηλότερες συνθήκες πίεσης, εκτός εάν αναφέρεται κάτι άλλο (τα αντίστοιχα φάσματα μάζας παρουσιάζονται στο παράρτημα III).

#### Εποξειδία, καρβονυλικές & υδροξυλικές ενώσεις

##### 1. Εποξειδία (α-πινενικό εποξείδιο και λιμονενικό εποξείδιο)

Το φάσμα μάζας του αμμωνιακού χημικού ιονισμού των δύο εποξειδίων έχει αρκετά κοινά χαρακτηριστικά. Το βασικό ιόν (και στις δύο συνθήκες πίεσης) είναι το ιόν που προκύπτει από την απομάκρυνση ενός μορίου νερού από το πρωτονιομένο μοριακό ιόν της ένωσης δηλαδή το  $[MH-H_2O]^+$ . Επίσης, σε σημαντική αφθονία είναι το ιόν που προκύπτει από την απομάκρυνση ενός μορίου ακεταλδεύδης από το πρωτονιομένο μόριο των ενώσεων  $[MH-CH_3CHO]^+$ . Αντίθετα, μικρή ήταν η αφθονία του πρωτονιομένου μοριακού ιόντος και του συμπλόκου αμμωνιακού ιόντος (για το α-πινενικό εποξείδιο) (πίνακας 7-21).

Πίνακας 7-21 Επί τοις εκατό (%) σχετική αφθονία των κυριότερων ιόντων που παρατηρήθηκαν σε αμμωνιακό χημικό ιονισμό των δύο εποξειδίων

	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	[MH] <sup>+</sup>	[M-17] <sup>+</sup>	M <sup>+</sup>	[M-43] <sup>+</sup>
α-πινενικό εποξείδιο	14,95	10,17	100	9,16	23,56
<i>trans</i> -λιμονενικό εποξείδιο	61,84	21,52	100	12,17	10,33

Η έντονη παρουσία των ιόντων που προκύπτουν μετά από τη θραυσματοποίηση του πρωτονιομένου μοριακού ιόντος, αποδόθηκε στην υψηλή τάση των εποξειδίων λόγω της ύπαρξης του τριμελούς δακτυλίου, η οποία μειώνεται μετά το άνοιγμα του δακτυλίου.

Τα ίδια ιόντα για το α-πινενικό εποξείδιο, αλλά σε διαφορετική αναλογία, είχαν παρατηρηθεί και από τους Hadj Badjahahmed *et al.* (1988). Η διαφορά στη σχετική αφθονία αποδίδεται στις διαφορετικές συνθήκες ιονισμού (πίεση αντιδρώντος αερίου, θερμοκρασία πηγής ιόντων). Παρόμοιες διαφοροποιήσεις έχουν αναφερθεί και σε άλλες μελέτες και αποτελούν ένα από τα βασικά μειονεκτήματα του αμμωνιακού χημικού ιονισμού (παράγραφος 4.2). Θα πρέπει να αναφερθεί ότι το *cis* ισομερές του λιμονενικού εποξειδίου δεν παρουσίασε σήμα με τη μέθοδο του αμμωνιακού χημικού ιονισμού σε καμία από τις συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν, γεγονός το οποίο αποδόθηκε σε στερικές παρεμποδίσεις.

## 2. Κετόνες (νοπινόνη και κάμφορα)

Οι ενώσεις αυτές περιέχουν μία κέτο-ομάδα στο μόριό τους και έδωσαν και στις δύο διαφορετικές τιμές πίεσης, ως βασικό ιόν το σύμπλοκο αμμωνιακό ιόν [MNH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (πίνακας 7-22).

Πίνακας 7-22 Επί τοις εκατό (%) σχετική αφθονία των κυριότερων ιόντων που παρατηρήθηκαν σε αμμωνιακό χημικό ιονισμό για τις ενώσεις νοπινόνη και κάμφορα

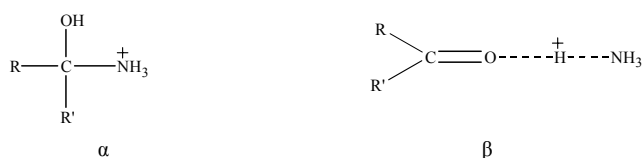
	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	[MH] <sup>+</sup>	[M-17] <sup>+</sup>	M <sup>+</sup>	[M-43] <sup>+</sup>
νοπινόνη	100	9,04	10,74	1,20	1,09
κάμφορα	100	8,41	3,57	1,80	3,58

Η παρουσία του συγκεκριμένου ιόντος είναι χαρακτηριστική για τέτοιες ενώσεις και έχει αναφερθεί και σε άλλες μελέτες (Lin and Smith, 1978; Hadj Badjahahmed *et al.*, 1988). Είναι γνωστό ότι η πρωτονιακή συγγένεια των κετονών, είναι κατά κανόνα χαμηλότερη από την αντίστοιχη της αμμωνίας (πίνακας 4-1). Συνεπώς στην περίπτωση των συγκεκριμένων ενώσεων θα ευνοείται περισσότερο ο σχηματισμός του συμπλόκου αμμωνιακού ιόντος [MNH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> σε σύγκριση με το πρωτονιωμένο [MH]<sup>+</sup>.

Όπως έχει αναφερθεί το συγκεκριμένο ιόν σχηματίζεται είτε μέσω της ηλεκτρονιόφιλης προσβολής του αμμωνιακού ιόντος σύμφωνα με την αντίδραση (4-5) ή

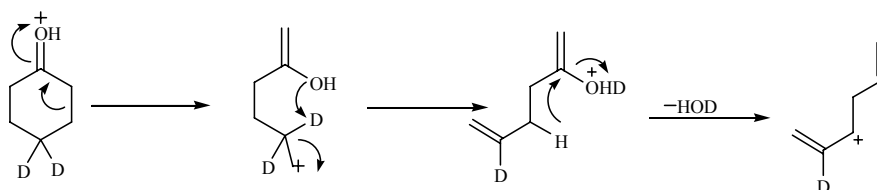
μέσω της αντίδρασης του πρωτονιωμένου μοριακού ιόντος  $[MH]^+$  με την αμμωνία, η οποία βρίσκεται σε μεγάλη περίσσεια μέσα στην πηγή ιονισμού.

Έχει δειχθεί ότι το αμμωνιακό ιόν  $[NH_4]^+$  προστίθεται στον καρβονυλικό δεσμό σχηματίζοντας μία καρβονυλαμίνη (σχήμα 7-21α), παρά σχηματίζοντας ένα διμερές ιόν (σχήμα 7-21β) όπως αρχικά είχε υποτεθεί (Maquestiau *et al.*, 1980).



Σχήμα 7–21 Προσθήκη του αμμωνιακού ιόντος στον καρβονυλικό δεσμό

Επιπλέον τα υπόλοιπα ιόντα που σχηματίστηκαν  $[M-17]^+$  και  $[M-43]^+$  είχαν μικρή σχετική αφθονία, ιδίως στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκαν συνθήκες υψηλότερης πίεσης και προκύπτουν από τη θραυσματοποίηση του πρωτονιωμένου μοριακού ιόντος και απώλεια οξυγονωμένων μορίων όπως:  $H_2O$  ή  $CH_3CHO$ . Παρόμοια ιόντα έχουν παρατηρηθεί για την ένωση νοπινόνη από τους Hadj BadjahAhed *et al.* (1988). Γενικά όπως θα αναφερθεί και στη συνέχεια το ιόν  $[MH-18]^+$  παρατηρήθηκε σε όλες τις ενώσεις που περιελάμβαναν καρβονυλικό δεσμό στο μόριό τους. Οι Diakiw *et al.* (1978) εξήγησαν την απώλεια ενός μορίου νερού από το μόριο της πρωτονιωμένης κυκλοεξανόλης σε συνθήκες χημικού ιονισμού με  $H_2$ , μέσω ανοίγματος του δακτυλίου και μετάθεση υδριδίου στη θέση 1 (σχήμα 7-22). Η απώλεια του μορίου  $H_2O$  από τις συγκεκριμένες κετόνες σε αμμωνιακό ιονισμό πιθανόν να λαμβάνει χώρα με παρόμοιο μηχανισμό.



Σχήμα 7–22 Μηχανισμός απώλειας μορίου  $H_2O$  από την κυκλοεξανόλη σε συνθήκες χημικού ιονισμού με  $H_2$  (Diakiw *et al.*, 1978)

### 3. Υδροξύ-ενώσεις (μυρτενόλη και μυρτανόλη)

Η ένωση μυρτανόλη δεν έδωσε επαρκές σήμα στις συνθήκες που πραγματοποιήθηκε ο χημικός ιονισμός. Η χαμηλή ευαισθησία που παρουσίασε η συγκεκριμένη τεχνική στην ανίχνευση αυτής της ένωσης, αποδόθηκε στη χαμηλή πρωτονιακή της συγγένειά, λόγω της δομής της (πρόκειται για μία κορεσμένη κυκλική μονοσθενή αλκοόλη). Η χαμηλή

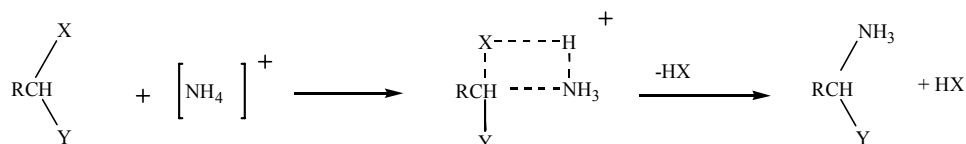
ευαισθησία για παρόμοιου τύπου ενώσεις π.χ. κυκλοεξανόλη, τετραϋδροπυράνιο, σε συνθήκες αμμωνιακού χημικού ιονισμού έχει αναφερθεί από τους Rudewicz and Munson (1986). Στην ίδια μελέτη παρατηρήθηκε ότι η ευαισθησία στην ανίχνευση μιας ένωσης με αμμωνιακό χημικό ιονισμό αυξανόταν με την αύξηση της πρωτονιακής συγγένειας. Παρόμοιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και στην παρούσα μελέτη, αφού σε αντίθεση με τη μυρτανόλη, η ένωση μυρτενόλη έδωσε σημαντικό σήμα στις ίδιες συνθήκες ιονισμού.

Στην ένωση αυτή, η παρουσία του διπλού δεσμού αυξάνει την πρωτονιακή συγγενεία της και ευνοεί την αντίδραση με το αμμωνιακό ιόν (ενδεικτικά αναφέρεται ότι η πρωτονιακή συγγένεια του κύκλο-πενταδιενίου είναι 836,8 kJ/mol) (Westmore and Alauddin, 1986).

Πίνακας 7-23 Επί τοις εκατό (%) σχετική αφθονία των κυριότερων ιόντων που παρατηρήθηκαν σε αμμωνιακό χημικό ιονισμό για την ένωση μυρτενόλη

	[M+NH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	[MH] <sup>+</sup>	[M-17] <sup>+</sup>	M <sup>+</sup>	[M-44] <sup>+</sup>
μυρτενόλη	22,66	18,52	66,56	100,00	49,91

Για την ένωση μυρτενόλη το φάσμα μάζας παρουσίασε σημαντική αφθονία του μοριακού ιόντος [M]<sup>+</sup>. Ειδικά στις συνθήκες υψηλότερης πίεσης το συγκεκριμένο ιόν αποτελούσε το βασικό ιόν του φάσματος. Έχει αναφερθεί ότι στην περίπτωση ενώσεων που διαθέτουν μία καλή αποχωρούσα ομάδα, μπορεί να λάβει χώρα αντίδραση αντικατάστασης, το αποτέλεσμα της οποίας είναι η αντικατάσταση μιας ομάδας X από ένα μόριο NH<sub>3</sub>. Γενικά για τις αλκοόλες, το ιόν που προκύπτει από την αντίδραση αντικατάστασης (*substitution ion*) αντιστοιχεί στο ιόν [MNH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> και είναι ισοβαρές με το μοριακό ιόν M<sup>+</sup>. Ο μηχανισμός που έχει προταθεί είναι μηχανισμός ενδομοριακής απόσπασης ενός μορίου νερού από το σύμπλοκο αμμωνιακό ιόν [MNH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> (Keough and Destefano, 1981) (σχήμα 7-23).



Σχήμα 7-23 Μηχανισμός απόσπασης της ομάδας X σε αμμωνιακό χημικό ιονισμό (Keough and Destefano, 1981)

Επίσης σε σημαντική σχετική αναλογία στο φάσμα μάζας της μυρτενόλης, παρουσιάστηκε το ιόν που αντιστοιχεί στο ιόν απόσπασης που προκύπτει με βάση την αντίδραση (4-9) και αντιστοιχεί στο μοριακό ιόν μετά την απομάκρυνση της ρίζας υδροξυλίου (Lin and Smith, 1978).

Συνεπώς η μυρτενόλη έδωσε το χαρακτηριστικό φάσμα που έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες για παρόμοιου τύπου ενώσεις (Lin and Smith, 1978), το οποίο γενικά παρουσιάζει τρεις βασικές κορυφές που αντιστοιχούν στα ιόντα:  $[M+NH_4]^+$ ,  $[M]^+$  και  $[M-17]^+$ , η σχετική αφθονία των οποίων εξαρτάται από τη δραστικότητα της υδροξυλομάδας, τη στεreoχημεία και τον ηλεκτρονικό χαρακτήρα των αλκοολών.

#### 4. Υδροξυκετόνες (2-OH, 3-πινανόνη)

Η ένωση αυτή είναι μία υδροξυκετόνη, στην οποία η παρουσία του καρβονυλικού οξυγόνου είναι η θέση όπου το αμμωνιακό ιόν προτιμάει να σχηματίσει το σύμπλοκο αμμωνιακό ιόν, για το λόγο αυτό και η σχετική αφθονία του  $[MNH_4]^+$  είναι σημαντική, ενώ το ιόν απόσπασης  $[M-17]^+$  έδωσε μικρή σχετική αφθονία (πίνακας 7-24).

Πίνακας 7-24 Επί τοις εκατό (%) σχετική αφθονία των κυριότερων ιόντων που παρατηρήθηκαν σε αμμωνιακό χημικό ιονισμό για την ένωση 2-OH, 3-πινανόνη

	$[M+NH_4]^+$	$[MH]^+$	$[M-17]^+$	$M^+$
2-OH,3 πινανόνη	100	6,41	3,78	24,44

Παρόμοιο φαινόμενο έχει παρατηρηθεί και από τους Lin and Smith (1978) για την ένωση 3β-hydroxycholest-5-ene-7-one.

#### 5. Κέτο αλδεύδες (πινοναλδεύδη)

Το φάσμα μάζας της πινοναλδεύδης παρουσίασε σημαντική διαφοροποίηση για τις δύο διαφορετικές τιμές πίεσης που χρησιμοποιήθηκαν. Στις συνθήκες χαμηλής πίεσης στο φάσμα μάζας υπερίσχυε το ιόν με  $m/z$  107  $[M-61]^+$ , καθώς και το ιόν με  $m/z$  151  $[M-17]^+$ , ενώ μικρότερη σχετική αφθονία παρουσίασε το σύμπλοκο αμμωνιακό ιόν  $[M+NH_4]^+$  (πίνακας 7-25).

Πίνακας 7-25 Επί τοις εκατό (%) σχετική αφθονία των ιόντων της ένωσης πινοναλδεύδης σε αμμωνιακό χημικό ιονισμό σε δύο τιμές πίεσης

	$[M+NH_4]^+$	$[MH]^+$	$[M-17]^+$	$[M-61]^+$	$M^+$	Πίεση (Torr)
πινοναλδεύδη	48,44	10,65	79,67	100	16,99	$2 \times 10^{-4}$
	100	5,55	20,24	22,39	12,26	$2,5 \times 10^{-4}$

Με τη χρήση του οργάνου σε κατάσταση παρακολούθησης των προϊόντων ιόντων που παράγονται από τη θραυσματοποίηση των κυριότερων πρόδρομων ιόντων, επιβεβαιώθηκε ότι το ιόν με  $m/z$  107 προέρχεται από το ιόν με  $m/z$  151  $[MH-18]^+$  μετά από απόσπαση μορίου με μάζα 44, δηλαδή ενός μορίου ακεταλδεύδης.

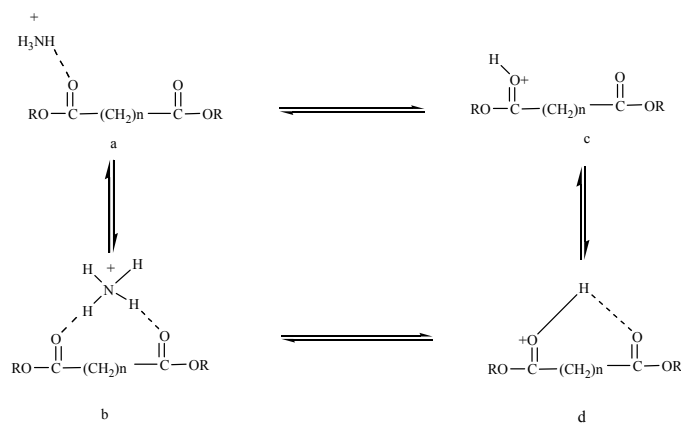
Αντίθετα στις συνθήκες υψηλής πίεσης, το βασικό ιόν της πινοναλδεΐδης ήταν το  $[MNH_4]^+$ , ενώ δεύτερο σε αφθονία ιόν ήταν το  $[M-17]^+$ . Στη μελέτη των Larsen *et al.* (2001) η ανάλυση της πινοναλδεΐδης σε σύστημα HPLC-APCI (Atmospheric Pressure Chemical Ionization) έδωσε σε σημαντική αφθονία τα ιόντα  $m/z=151$  και  $m/z=107$ , που παρατηρήθηκαν και στην παρούσα μελέτη.

#### Εστέρες των καρβοξυλικών οξέων

Η ίδια μέθοδος ιονισμού εφαρμόστηκε και για τους μέθυλο και διμέθυλο-εστέρες των τερπενοϊκών οξέων σε συνθήκες χαμηλής και υψηλής πίεσης. Τα πιο σημαντικά ιόντα που παρατηρήθηκαν για αυτήν την κατηγορία σε συνθήκες χαμηλότερης πίεσης ήταν: το σύμπλοκο αμμωνιακό ιόν  $[MNH_4]^+$ , το πρωτονιωμένο μοριακό ιόν  $[MH]^+$ , καθώς και τα ιόντα που αντιστοιχούν στις μάζες  $[MNH_4-32]^+$ ,  $[MNH_4-64]^+$  και  $[M-17]^+$ .

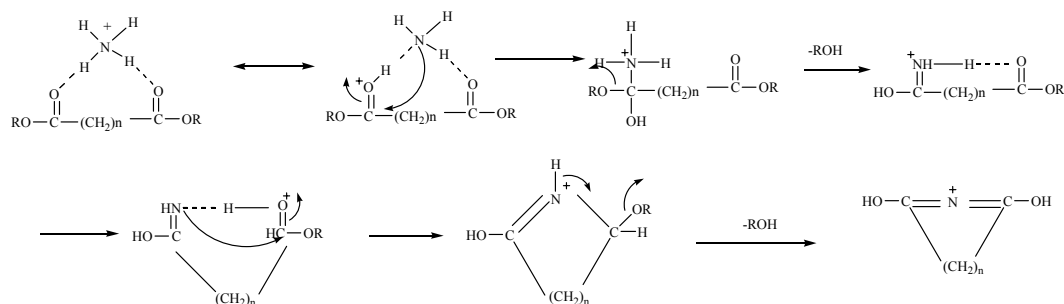
Σε πειράματα αμμωνιακού χημικού ιονισμού που έχουν πραγματοποιηθεί σε διαστερομερή ζεύγη διμέθυλο και διαίθυλο-εστέρων, έχει βρεθεί ότι το *cis* ισομερές παρουσιάζει πιο άφθονο το πρωτονιωμένο ιόν  $[MH]^+$ , ενώ ο σχηματισμός του συμπλόκου αμμωνιακού ιόντος  $[MNH_4]^+$  προτιμάται από το αντίστοιχο *trans* ισομερές. Αυτή η στερεοειδική συμπεριφορά υποδεικνύει ότι σχηματίζονται δομές με γέφυρες υδρογόνου για τα ιόντα  $[MH]^+$ . Ο σχηματισμός τέτοιου είδους γέφυρας ευνοείται όταν η απόσταση των δύο εστερομάδων είναι αρκετά κοντινή (Weinkam and Gal, 1976a; Etinger *et al.*, 1993).

Επιπλέον οι Weinkam and Gal (1976a), έδειξαν ότι σε αλειφατικούς διμέθυλο-εστέρες παρατηρείται διαφοροποίηση του λόγου  $[M+NH_4]^+/[MH]^+$ , ανάλογα με τον αριθμό των μεθυλενομάδων που παρεμβάλλονται μεταξύ των εστερομάδων. Έτσι στην περίπτωση όπου  $n=1$  (δηλαδή για το διμεθυλεστέρα του μαλονικού οξέος) η ένωση έχει πρωτονιακή και αμμωνιακή συγγένεια παρόμοια με εκείνη των μόνο-εστέρων, οπότε το κύριο ιόν θα αντιπροσωπεύεται από το σύμπλοκο αμμωνιακό ιόν του τύπου a. Ωστόσο όσο οι καρβόξυμεθυλ-ομάδες απομακρύνονται μακριά η μία από την άλλη, τότε ευνοείται ο σχηματισμός του πρωτονιακού μοριακού ιόντος του τύπου d. Έτσι για  $n \geq 3$ , η προτίμηση για μια κυκλική δομή, η οποία περιλαμβάνει 8 ή περισσότερα άτομα, μπορεί να αποδοθεί στην παρουσία, γραμμικών (κατά προτίμηση) δεσμών υδρογόνου στο δακτύλιο. Ωστόσο για  $n > 4$ , η αναλογία των δύο ιόντων μετατοπίζεται ξανά προς το σχηματισμό του  $[M+NH_4]^+$ . Αυτή η αύξηση του λόγου  $[M+NH_4]^+/[MH]^+$ , αποδόθηκε στην αυξημένη αμμωνιακή συγγένεια στους μεγαλύτερους δακτυλίους, (δηλαδή για  $n=4-10$ ), μέσω σχηματισμού του συμπλόκου b (σχήμα 7-24).



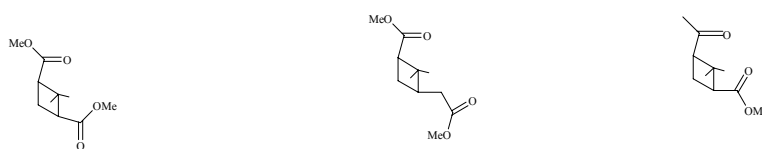
Σχήμα 7-24 Σχηματισμός συμπλόκου αμμωνιακού και πρωτονιομένου μοριακού ιόντος σε αλειφατικούς διμεθυλεστέρες (Weinkam and Gal (1976a))

Σε μεταγενέστερη μελέτη των ίδιων (Weinkam and Gal, 1976b), στην οποία δικαρβοξυλικά οξέα και οι διμεθυλεστέρες τους υφίσταντο αμμωνιακό χημικό ιονισμό, παρατηρήθηκαν σε μικρή σχετική αφθονία, ιόντα που αντιστοιχούσαν στην απομάκρυνση ενός ή δύο μορίων νερού ή μεθανόλης αντίστοιχα από το σύμπλοκο αμμωνιακό ιόν. Η αντίδραση για την παρουσία των συγκεκριμένων ιόντων μπορεί να παρασθεί σχηματικά ως εξής:



Σχήμα 7-25 Μηχανισμός διαδοχικής απόσπασης 2 μορίων μεθανόλης από διμεθυλεστέρα σε αμμωνιακό χημικό ιονισμό

Στην παρούσα μελέτη οι δομές των εστέρων ήταν αρκετά διαφορετικές, λόγω της υπαρξης του τετραμελούς δακτυλίου που υπήρχε στο μόριο όλων των ενώσεων. Στο σχήμα 7-26 παρουσιάζονται οι δομές των εστέρων, ενώ στον πίνακα 7-26 παρουσιάζεται η σχετική αφθονία των ιόντων που αναφέρθηκαν παραπάνω για τις συνθήκες χαμηλής πίεσης.



(I) διμεθυλεστέρας του νορπινικού οξέος MB=200

(II) διμεθυλεστέρας του πινικού οξέος MB=214

(III) μεθυλεστέρας του πινικού οξέος MB=198

Σχήμα 7-26 Δομές των μέθυλο και διμέθυλο εστέρων των πρότυπων τερπενοειδών οξέων



Πίνακας 7-26 Αφθονία των κυριότερων ιόντων των παραγοντοποιημένων πρότυπων οξέων σε αμμωνιακό χημικό ιονισμό

Ένωση	[MNH <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	[MNH <sub>4</sub> -1] <sup>+</sup>	[M+1] <sup>+</sup>	[M-17] <sup>+</sup>	[MNH <sub>4</sub> -32] <sup>+</sup>	[MNH <sub>4</sub> -64] <sup>+</sup>
διμεθυλεστέρας <i>cis</i> -νορπινικού οξέος	74,8	-	-	3,2	77,6	-
διμεθυλεστέρας <i>trans</i> -νορπινικού οξέος	100	72,8	37,9	-	80,1	9,9
διμεθυλεστέρας <i>cis</i> -πινικού οξέος	100,0	-	4,6	1,76	16,9	4,9
διμεθυλεστέρας <i>trans</i> -πινικού οξέος	100,0	-	0,6	37,9	2,1	0,3
μεθυλεστέρας <i>cis</i> -πινονικού οξέος	27,3	2,1	40,9	100	8,6	-

Στην παρούσα εργασία όπως φαίνεται η παρουσία του πρωτονιομένου μοριακού ιόντος είναι σε όλα μόρια αρκετά χαμηλή, εκτός από την περίπτωση του διμέθυλ-εστέρα του νορπινικού οξέος και του μεθυλεστέρα του *cis*-πινονικού οξέος. Αντίθετα, το σύμπλοκο αμμωνιακό ιόν [MNH<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ήταν εκείνο που παρατηρήθηκε σε όλες τις ενώσεις. Όπως φαίνεται από τον πίνακα, τα ισομερή των συγκεκριμένων ενώσεων δεν παρουσίασαν τη συμπεριφορά που έχει παρατηρηθεί στις μελέτες που προαναφέρθηκαν ως προς την προτίμηση σχηματισμού του [MH]<sup>+</sup> ή του [MNH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>. Αυτό αποδόθηκε στη δομή των υπό μελέτη ενώσεων, η οποία διαφέρει αρκετά από την αντίστοιχη των αλειφατικών εστέρων και των διμέθυλο-εστέρων του κυκλοεξανίου που αναφέρθηκαν στη μελέτη των Weinkam and Gal (1976a) και των Etinger *et al.* (1993) αντίστοιχα. Παρόλα αυτά παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις ως προς τη σχετική αφθονία των υπολοίπων ιόντων μεταξύ των ισομερών διμεθυλεστέρων του νορπινικού οξέος και του πινικού οξέος.

### 1. μεθυλεστέρας του *cis*-πινονικού οξέος

Η ένωση αυτή διαφοροποιείται από τις υπόλοιπες πρώτον διότι το φάσμα της παρουσιάζει υψηλή σχετική αφθονία για το πρωτονιομένο μοριακό ιόν [MH]<sup>+</sup>, καθώς και για το ιόν που αντιστοιχεί σε μάζα [M-17]<sup>+</sup>. Η βασική διαφορά της ένωσης αυτής σε σύγκριση με τις υπόλοιπες είναι η απουσία της δεύτερης καρβοξυλομάδας και η παρουσία μιας κέτο ομάδας. Γενικά δεν υπάρχουν επαρκή δεδομένα σχετικά με τη σχετική πρωτονιακή συγγένεια της κάθε χαρακτηριστικής ομάδας, σε ενώσεις που περιέχουν παραπάνω από μία. Ωστόσο, η μικρή σχετική αφθονία του ιόντος [MNH<sub>4</sub>-32]<sup>+</sup> στο φάσμα μάζας της συγκεκριμένης ένωσης, υποδεικνύει ότι η θέση που συνδέεται το αμμωνιακό ιόν πάνω στο μόριο είναι περισσότερο το καρβονυλικό οξυγόνο, από ότι το καρβοξυλικό. Συνεπώς τα ιόντα που αναμένονται είναι αυτά που παρατηρούνται στην περίπτωση των κετονών, δηλαδή: [MNH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, [MH]<sup>+</sup>, και [M-17]<sup>+</sup>. Η απώλεια ενός μορίου H<sub>2</sub>O από το πρωτονιομένο μοριακό ιόν, έχει αναφερθεί ξανά στην περίπτωση του πινονικού οξέος κατά την ανάλυσή του σε μεθανικό χημικό ιονισμό (Christoffersen *et al.*, 1998).

## 2. διμεθυλεστέρες του *cis* & *trans* νορπινικού οξέος

Στο φάσμα μάζας των διμέθυλο-εστέρων του νορπινικού οξέος υψηλή αφθονία παρουσίασαν τα ιόντα  $[\text{MNH}_4\text{-32}]^+$  και  $[\text{MNH}_4]^+$ . Ωστόσο δύο ήταν οι σημαντικές διαφορές που παρατηρήθηκαν μεταξύ των ισομερών. Η πρώτη ήταν η ένταση της κορυφής, η οποία στην περίπτωση του *cis* ισομερούς ήταν σημαντικά μικρότερη σε σύγκριση με την κορυφή του *trans*. Η δεύτερη διαφορά ήταν ότι το *trans* ισομερές παρουσίασε σε σημαντική σχετική αφθονία το πρωτονιομένο μοριακό ιόν  $[\text{MH}]^+$  (37,9%), καθώς και το ιόν που αντιστοιχούσε σε μάζα  $[\text{MNH}_4\text{-1}]^+$ . Με βάση τα παραπάνω χαρακτηριστικά μπορούμε να συμπεράνουμε τα εξής: η στερεοχημική δομή που παρουσιάζει το *cis* ισομερές δεν ευνοεί τη σύνδεση του αμμωνιακού ιόντος και για το λόγο αυτό η ευαισθησία για τη συγκεκριμένη ένωση ήταν πολύ χαμηλή σε αμμωνιακό χημικό ιονισμό.

Αντίθετα στην περίπτωση του *trans* ισομερούς τα ιόντα που παρατηρήθηκαν  $[\text{MNH}_4]^+$ ,  $[\text{MNH}_4\text{-32}]^+$  και  $[\text{MNH}_4\text{-64}]^+$ , αλλά και η σχετικά υψηλή αναλογία του  $[\text{MH}]^+$ , υποδεικνύουν έναν μηχανισμό παρόμοιο με αυτόν που έχει αναφερθεί σε άλλες μελέτες (Weinkam and Gal, 1976b; Westmore and Alauddin, 1986). Τα παραπάνω είναι πιθανόν να πραγματοποιούνται μέσω ενδιάμεσων που περιλαμβάνουν το άνοιγμα του τετραμελούς δακτυλίου. Στη μελέτη των Etinger *et al.* (1993) παρατηρήθηκαν επίσης ιόντα που αντιστοιχούσαν στα  $[\text{MNH}_4\text{-MeOH}]^+$  και  $[\text{MNH}_4\text{-2MeOH}]^+$ .

## 3. διμεθυλεστέρες του *cis* & *trans* πινικού οξέος

Τα δύο ισομερή παρουσίασαν σημαντική σταθεροποίηση του συμπλόκου αμμωνιακού ιόντος  $[\text{MNH}_4]^+$ , αφού και στις δύο περιπτώσεις αυτό ήταν το βασικό ιόν του φάσματός τους. Ωστόσο μόνο το *cis* ισομερές έδωσε το ιόν απόσπασης  $[\text{MNH}_4\text{-MeOH}]^+$ , ενώ το *trans* ισομερές παρουσίασε το ιόν  $[\text{M-17}]^+$ . Το ιόν αυτό παρατηρήθηκε και στις δύο συνθήκες πίεσης, χωρίς ωστόσο να μπορέσει να εξηγηθεί με κάποιο μηχανισμό.

Τα κυριότερα ιόντα που παρατηρήθηκαν στον αμμωνιακό χημικό ιονισμό ανάλογα με τις χαρακτηριστικές ομάδες των ενώσεων συνοψίζονται στον πίνακα 7-27.

**Πίνακας 7-27 Χαρακτηριστικές ομάδες των πρότυπων ενώσεων και αφθονότερα ιόντα που παρατηρήθηκαν**

Χαρακτηριστική ομάδα	Αφθονότερα ιόντα			
C=O	$[\text{MNH}_4]^+$	$[\text{MH-H}_2\text{O}]^+$	$\text{M}^+$	
CH <sub>2</sub> OH	$\text{M}^+$	$[\text{MH-18}]^+$	$[\text{MNH}_4]^+$	
C-O-C (εποξείδιο)	$[\text{MH-H}_2\text{O}]^+$	$[\text{MH}]^+$	$[\text{MNH}_4]^+$	$[\text{MH-44}]^+$
C=O, CH <sub>2</sub> OH	$[\text{MNH}_4]^+$	$\text{M}^+$		
C=O, CH=O	$[\text{MNH}_4]^+$	$[\text{MH-H}_2\text{O-44}]^+$	$[\text{MH-H}_2\text{O}]^+$	
C=O, COOCH <sub>3</sub>	$[\text{MH-H}_2\text{O}]^+$	$[\text{MH}]^+$	$[\text{MNH}_4]^+$	$[\text{MNH}_4\text{-MeOH}]^+$
COOCH <sub>3</sub> , COOCH <sub>3</sub> *	$[\text{MNH}_4]^+$	$[\text{MNH}_4\text{-MeOH}]^+$		

\*εκτός από το διμεθυλεστέρα του *trans* πινικού οξέος

### 7.8 Ταυτοποίηση της δομής των ενώσεων σε δείγματα από θαλάμους προσομοίωσης

Για την ταυτοποίηση των δομών των ενώσεων που προσδιορίστηκαν στους θαλάμους προσομοίωσης, έγινε μία σειρά ενέσεων τόσο σε ηλεκτρονικό όσο και σε χημικό ιονισμό με αμμωνία. Η ταυτοποίηση των ενώσεων έγινε με βάση το συνδυασμό των πληροφοριών από τα δύο φάσματα μάζας. Στη συνέχεια παρουσιάζονται για κάθε ένωση που ανιχνεύθηκε το φάσμα μάζας  $\alpha$ ) σε ηλεκτρονικό (EI) και  $\beta$ ) σε αμμωνιακό χημικό ιονισμό ( $\text{NH}_3\text{-CI}$ ).

Επιπλέον στα ίδια δείγματα ταυτοποιήθηκαν με βάση το χρόνο κατακράτησης και το φάσμα μάζας σε ηλεκτρονικό ιονισμό οι ενώσεις: πινοναλδεΐδη, διμεθυλεστέρας του *trans* νορπινικού οξέος, μεθυλεστέρας του *cis*-πινονικού οξέος, μεθυλεστέρας του *cis*-πινικού οξέος και διμεθυλεστέρας του *trans*-πινικού οξέος. Για τις ενώσεις αυτές το φάσμα μάζας που πήραμε σε αμμωνιακό χημικό ιονισμό, ήταν ίδιο με αυτό που πήραμε από τις αντίστοιχες πρότυπες ενώσεις για το λόγο αυτό και δεν αναφέρονται παρακάτω.

Συνολικά, παρατηρήθηκαν τέσσερις ενώσεις για τις οποίες δεν διαθέταμε αντίστοιχο πρότυπο. Και οι τέσσερις ενώσεις ανήκουν στην κατηγορία των μεθυλεστέρων των καρβοξυλικών οξέων. Στον πίνακα 7-28 αναφέρεται ο χρόνος κατακράτησης, το μοριακό βάρος αυτών των ενώσεων σύμφωνα με το φάσμα μάζας σε χημικό ιονισμό, καθώς και το μοριακό βάρος του αντίστοιχου μόνο ή δι-καρβοξυλικού οξέος που προκύπτει από το μοριακό βάρος του μέθυλ-εστέρα.

Η προτεινόμενη δομή για κάθε μία από τις ενώσεις αναλύεται στη συνέχεια, με βάση τα αντίστοιχα φάσματα μάζας σε χημικό και ηλεκτρονικό ιονισμό.

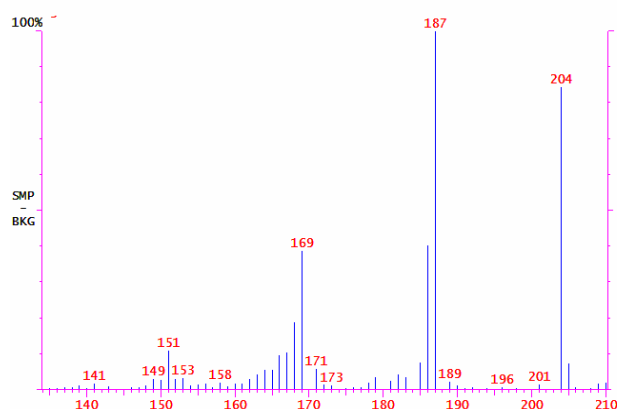
Πίνακας 7-28 Χρόνος κατακράτησης, των άγνωστων ενώσεων, μοριακό βάρος εστέρα και αντίστοιχου μονο- ή δι-καρβοξυλικού οξέος

Ένωση	Χρόνος Κατακράτησης	Μοριακό Βάρος Εστέρα	Μοριακό Βάρος μονοκαρβοξυλικού οξέος	Μοριακό Βάρος δικαρβοξυλικού οξέος
U <sub>1</sub>	24,08	186	172	158
U <sub>2</sub>	18,99	172	158	144
U <sub>3</sub>	19,17	184	170	156
U <sub>4</sub>	22,59	198	184	170

#### 1. Ένωση U<sub>1</sub>

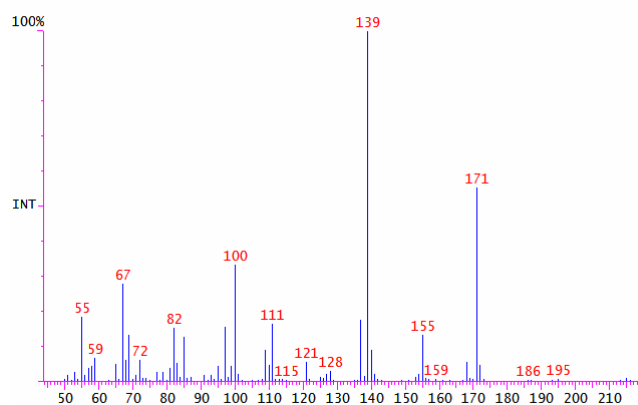
Η ένωση U<sub>1</sub> είναι η πιο σημαντική, από άποψη αφθονίας (μετά το πινικό οξύ), ένωση που παρατηρήθηκε στα δείγματα από τους θαλάμους προσομοίωσης. Το φάσμα μάζας σε χημικό ιονισμό παρουσιάζεται στο σχήμα 7-27, ενώ στο σχήμα 7-28 παρουσιάζεται το φάσμα σε ηλεκτρονικό ιονισμό.

Spectrum Plot C:\...\GCQ CH ION\SA038PCI 09/21/06 15:37:09  
 Comment: 1.6 ul TERESA sample SA 038 NH3 PCI  
 Scan No: 948 Retention Time: 23:51 RIC: 476163 Mass Range: 52 - 498  
 # Peaks: 261 Base Pk: 187 Ioniz: 4899 us Int: 147084 100.00% = 147084



Σχήμα 7-27 Φάσμα μάζας της ένωσης  $U_1$  σε χημικό ιονισμό

Spectrum Plot C:\...\GCQ CH ION\SA038EI 09/21/06 11:34:33  
 Comment: 1.6 ul TERESA sample SA 038 Electron Ionization  
 Scan No: 950 Retention Time: 23:53 RIC: 1028217 Mass Range: 44 - 218  
 # Peaks: 290 Base Pk: 139 Ioniz: 1807 us Int: 196907 100.00% = 196907



Σχήμα 7-28 Φάσμα μάζας της ένωσης  $U_1$  σε ηλεκτρονικό ιονισμό

Στον πίνακα 7-29 παρατίθενται τα ιόντα που προσδιορίστηκαν σε συνθήκες χημικού ιονισμού και οι δομές στις οποίες αντιστοιχούν.

Πίνακας 7-29 Ιόντα της ένωσης  $U_1$  σε αμμωνιακό χημικό ιονισμό

m/z	Ιόν
204	$[\text{MNH}_4]^+$
187	$[\text{MH}]^+$
186	$[\text{M}]^+$
171	$[\text{M-OH}]^+$

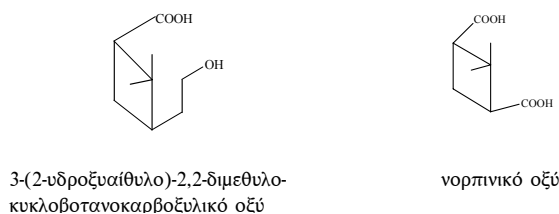
Όπως έχει ήδη αναφερθεί (παράγραφος 7.7.2), η παρουσία στο φάσμα χημικού ιονισμού των ιόντων  $[\text{MNH}_4]^+$ ,  $[\text{MH}]^+$  και  $[\text{M}-17]^+$ , είναι ενδεικτική της παρουσίας υδρόξυλομάδας στην ένωση. Ένωση με το ίδιο MB ανιχνεύθηκε σε υψηλές συγκεντρώσεις και από τους Winterhalter *et al.* (2003) ως προϊόν της αντίδρασης του  $\alpha$ -πινενίου με ρίζες OH και με όζον, σε πειράματα από θαλάμους προσομοίωσης, με χρήση υγρής

χρωματογραφίας/φασματομετρίας μάζας σε συνθήκες ESI (*electrospray ionization*) και APCI (*atmospheric pressure chemical ionization*).

Για την ένωση αυτή και με βάση το σήμα που έδινε και στις δύο συνθήκες ιονισμού αποδόθηκε, χωρίς όμως να επιβεβαιωθεί η δομή 3-(2-υδροξυαιθύλιο)-2,2-διμεθυλοκυκλοβουτανοκαρβοξυλικό οξύ. Επίσης στη μελέτη των Larsen *et al.* (2001) είχε προσδιορισθεί ένωση με MB 172, από την αντίδραση του  $\alpha$ -πινενίου με ρίζες OH, αλλά σε μικρότερη συγκέντρωση σε σύγκριση με τη μελέτη των Winterhalter *et al.* (2003).

Οι πιθανές ενώσεις που αντιστοιχούν σε μοριακό βάρος (MB 172) είναι:

1. το νορπινικό οξύ (διαθέσιμη πρότυπη ένωση) και
2. το 3-(2-υδροξυαιθύλιο)-2,2-διμεθυλοκυκλοβουτανοκαρβοξυλικό οξύ  $C_9H_{16}O_3$  (Winterhalter *et al.*, 2003) (σχήμα 7-29).

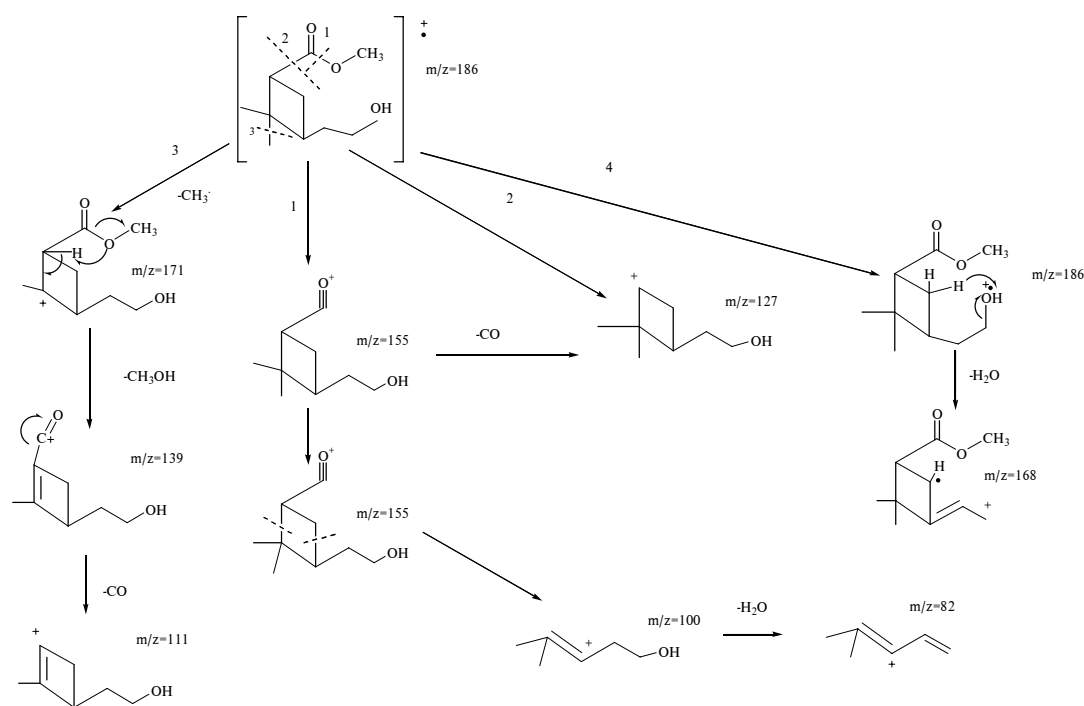


Σχήμα 7–29 Δομές προϊόντων φωτο-οξειδωσης του  $\alpha$ -πινενίου με MB 172 (Winterhalter *et al.*, 2003)

Συνεπώς η πλέον πιθανή δομή για την ένωση  $U_1$  είναι το 3-(2-υδροξυαιθύλιο)-2,2-διμεθυλοκυκλοβουτανοκαρβοξυλικό οξύ. Ωστόσο, θα πρέπει να αναφερθεί ότι στη μελέτη των Winterhalter *et al.* (2003) παρά το γεγονός ότι η πιθανότητα να πρόκειται για κάποιο σφάλμα αποκλείστηκε, δεν προτάθηκε κάποιος εύλογος μηχανισμός για την παραγωγή αυτής της ένωσης από την οξείδωση του  $\alpha$ -πινενίου.

Επιπλέον στην ίδια μελέτη αναφέρεται ότι η ένωση αυτή θα μπορούσε να ονομαστεί ως «πινολικό οξύ» κατ'αντιστοιχία με το πινολικό-3 οξύ, σύμφωνα με την ονοματολογία που έχει προταθεί από τους Larsen *et al.* (1998). Όμως αυτό το όνομα χρησιμοποιείται ήδη στη βιβλιογραφία για την ένωση [3-(1-υδροξυαιθύλιο)-2,2-διμεθυλοκυκλοβούτυλο]-οξικό οξύ (κατά αντιστοιχία με το πινονικό οξύ [3-ακέτυλο-2,2-διμεθυλοκυκλοβούτυλο]-οξικό οξύ). Ωστόσο για λόγους συντομίας η ένωση αυτή θα αναφέρεται στη συνέχεια ως 'πινολικό' οξύ.

Στη συνέχεια παρατίθεται το φάσμα μάζας σε ηλεκτρονικό ιονισμό και ο προτεινόμενος μηχανισμός θραυσματοποίησης:



Σχήμα 7–30 Προτεινόμενος μηχανισμός θραυσματοποίησης της ένωσης  $U_1$

Το μοριακό ιόν της ένωσης είναι το  $m/z=186$ . Η απόσπαση της ομάδας  $-OCH_3$  οδηγεί στη δημιουργία του θραύσματος  $m/z=155$ . Περαιτέρω απόσπαση του  $-CO$  οδηγεί στο θραύσμα  $m/z=127$ , ενώ διάσπαση του τετραμελούς δακτυλίου, οδηγεί στο σχηματισμό του θραύσματος  $m/z=100$ . Περαιτέρω απομάκρυνση μορίου  $H_2O$ , οδηγεί στο θραύσμα  $m/z=82$ .

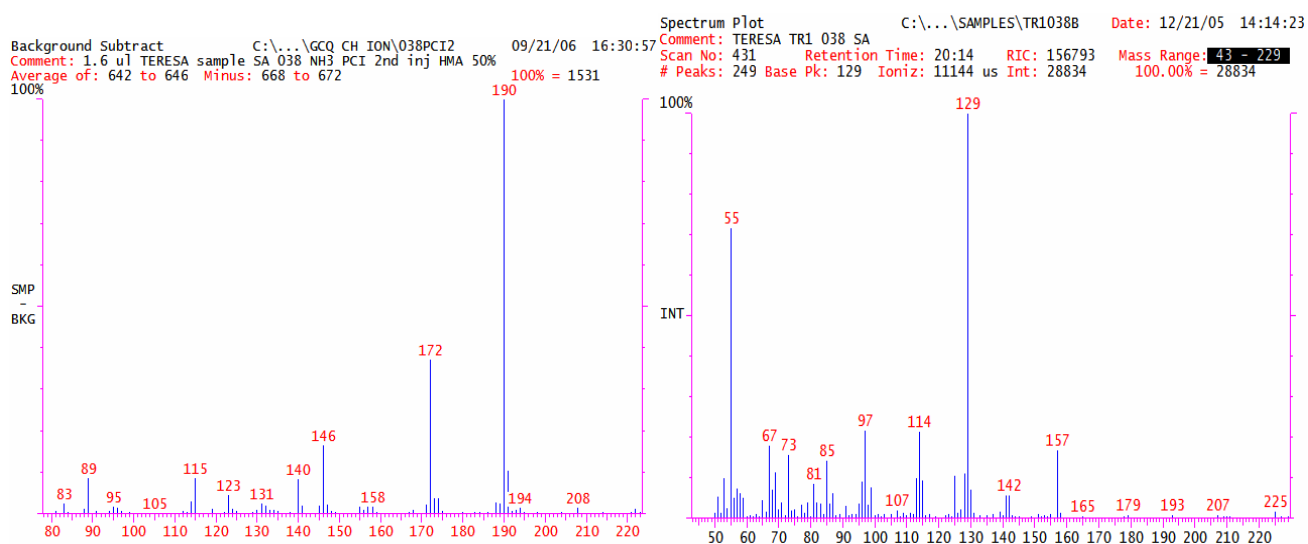
Στην περίπτωση που η θραυσματοποίηση πραγματοποιηθεί με απόσπαση της μεθυλομάδας από τον τετραμελή δακτύλιο (μηχανισμός 3), τότε με περαιτέρω απόσπαση ενός μορίου  $MeOH$ , προκύπτει το θραύσμα  $m/z=139$ , το οποίο στη συνέχεια με απόσπαση ενός μορίου  $CO$  δίνει το ιόν  $m/z=111$ . Τέλος η μετάθεση  $-H$  στην  $OH$  ομάδα και η απομάκρυνση μορίου νερού (μηχανισμός 4), έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία του θραύσματος  $m/z=168$ .

Η συγκεκριμένη ένωση ανιχνεύθηκε στα περισσότερα από τα δείγματα που συλλέχθηκαν στην αγροτική περιοχή του Melpitz.

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η ένωση 3-(2-υδροξυαιθύλο)-2,2-διμεθυλοκυκλοβουτανοκαρβοξυλικό οξύ  $C_9H_{16}O_3$  έχει αναφερθεί πρόσφατα και από τους Jaoui *et al.*, (2005) σε δείγματα πεδίου, καθώς και σε θαλάμους προσομοίωσης, από την οξείδωση των  $\alpha$ - και  $\beta$ -πινενίου, ωστόσο το φάσμα μάζας της ένωσης σε EI διαφέρει κυρίως ως προς την αφθονία των ιόντων, από το φάσμα στην παρούσα μελέτη.

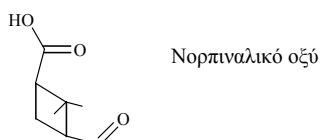
## 2. Ένωση U<sub>2</sub>

Η ένωση αυτή παρουσίασε χαμηλό σήμα με αποτέλεσμα το φάσμα μάζας της, κυρίως στον αμμωνιακό χημικό ιονισμό να μην είναι αρκετά διασαφηνιστικό. Ωστόσο το βασικό ιόν  $m/z=190$  έχει σημαντική διαφορά από τα υπόλοιπα, συνεπώς το μοριακό βάρος της ένωσης μπορεί να υπολογιστεί με βεβαιότητα (σχήμα 7-31).

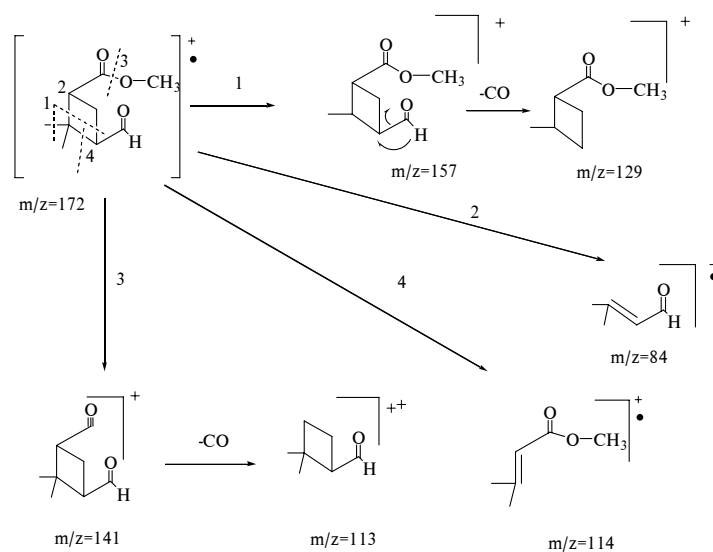


Σχήμα 7–31 Φάσμα μάζας της ένωσης U<sub>2</sub> σε χημικό και ηλεκτρονικό ιονισμό

Η ένωση U<sub>2</sub> έχει μοριακό βάρος 172, συνεπώς, το αντίστοιχο οξύ (εάν πρόκειται για μεθυλεστέρα θα έχει μοριακό βάρος 158, ενώ εάν πρόκειται για διμέθυλεστέρα, τότε το αντίστοιχο δικαρβοξυλικό οξύ θα έχει μοριακό βάρος 144 (πίνακας 7-28). Μονοκαρβοξυλικό οξύ με μοριακό βάρος 158, έχει προσδιορισθεί σε μικρές συγκεντρώσεις σε θαλάμους προσομοίωσης μόνο από την αντίδραση του β-πινενίου από τις ρίζες OH (Larsen *et al.*, 2001), ενώ δεν έχει αναφερθεί κάποια άλλη ένωση από την οξονόλυση του α-πινενίου με μοριακό βάρος 144. Η ένωση με MB 158 έχει αποδοθεί στο νορπιναλικό οξύ C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>.



Ο προτεινόμενος μηχανισμός θραυσματοποίησης του μεθυλεστέρα του νορπιναλικού οξέος παρουσιάζεται στο σχήμα 7-32.



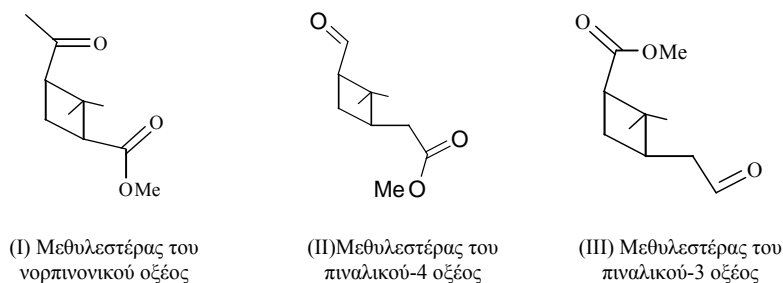
Σχήμα 7–32 Προτεινόμενος μηχανισμός θραυσματοποίησης της ένωσης  $U_2$

Η ένωση αυτή δεν ανιχνεύθηκε στα δείγματα πεδίου. Ο μηχανισμός σχηματισμού του νορπιναλικού οξέος από το β-πινένιο, προτείνεται στη μελέτη των Larsen *et al.* (2001) και ακολουθεί τα ίδια στάδια με το σχηματισμό του νορπινικού οξέος.

### 3. Ένωση $U_3$

Σύμφωνα με το φάσμα μάζας στο χημικό ιονισμό η ένωση αυτή αντιστοιχεί σε μονοκαρβοξυλικό οξύ με μοριακό βάρος 170. Ωστόσο υπάρχουν τρεις ισομερείς δομές για την ένωση που αντιστοιχούν σε μοριακό βάρος 170 και έχουν βρεθεί ως προϊόντα φώτο-οξειδωσης του α-πινενίου: το νορπινονικό οξύ και τα ισομερή του πιναλικού οξέος  $C_9H_{14}O_3$  (σχήμα 7-33).

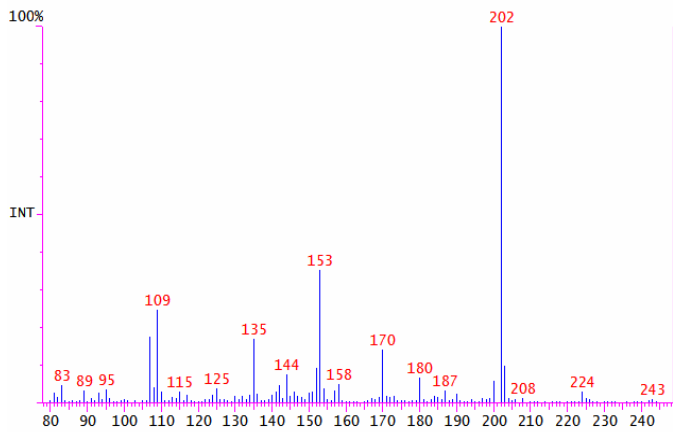
Με βάση τη βιβλιογραφία και το φάσμα μάζας σε ηλεκτρονικό ιονισμό η ένωση αυτή είναι ο μεθυλεστέρας του νορπινονικού οξέος (Koch *et al.*, 2000).



Σχήμα 7–33 Δομές των ισομερών μεθυλεστέρων του νορπινονικού, πιναλικού-4 και πιναλικού-3 οξέος

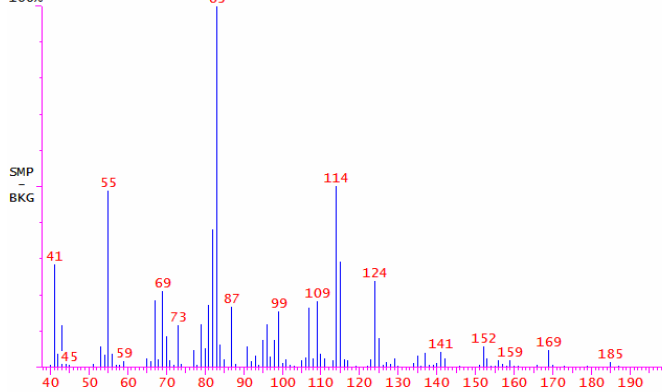


Spectrum Plot C:\...\GCQ CH ION\SA038PCI 09/21/06 15:37:09  
 Comment: 1.6 ul TERESA sample SA 038 NH3 PCI  
 Scan No: 655 Retention Time: 18:58 RIC: 76318 Mass Range: 78 - 248  
 # Peaks: 333 Base Pk: 202 Ioniz: 24709 us Int: 16780 100.00% = 16780



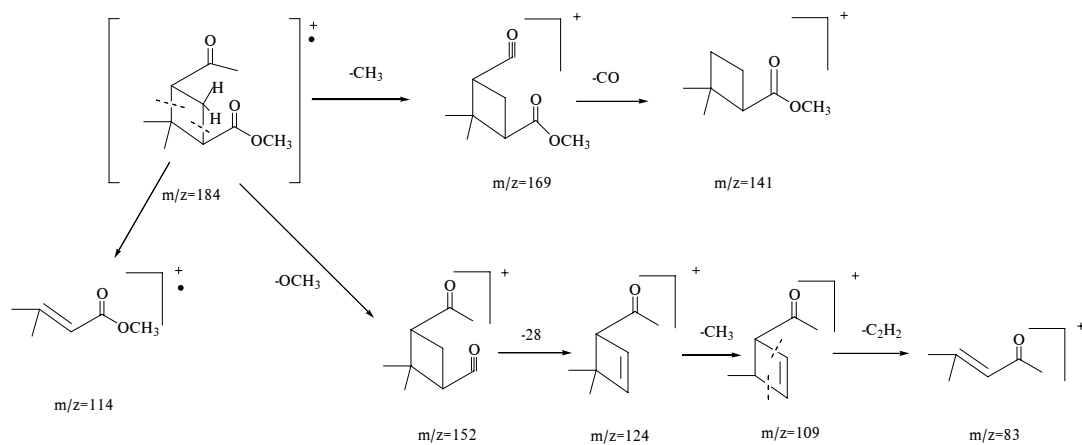
Σχήμα 7-34 Φάσμα μάζας της ένωσης U<sub>3</sub> σε χημικό ιονισμό

Background Subtract File: D:\SA038 Date: Sep-19-2007 09:33:28  
 Comment: Average of: 485 to 489 Minus: 495 to 499 100% = 27363

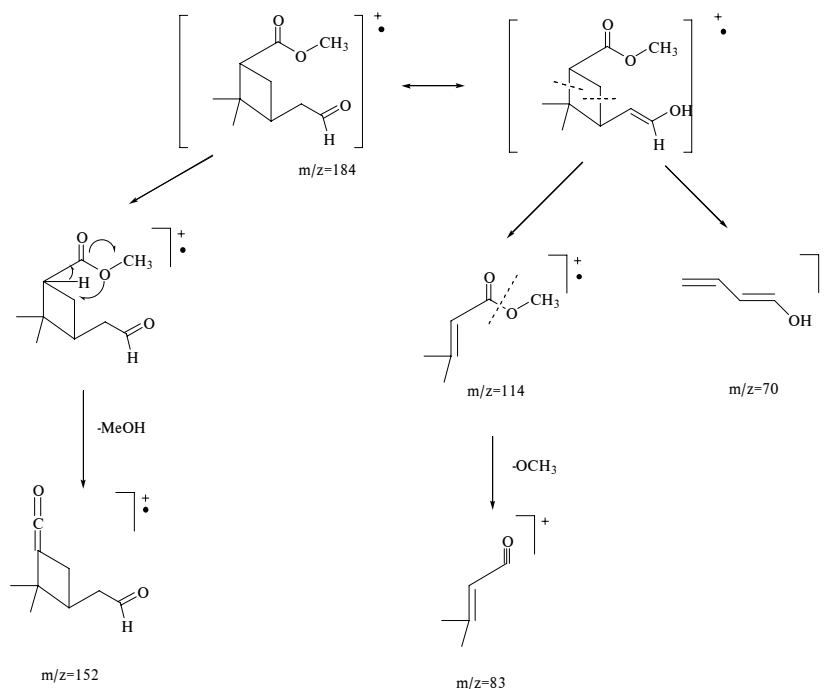


Σχήμα 7-35 Φάσμα μάζας της ένωσης U<sub>3</sub> σε ηλεκτρονικό ιονισμό

Ο πιθανός μηχανισμός θραυσματοποίησης για το μεθυλεστέρα του νορπινονικού οξέος παρουσιάζεται στο σχήμα 7-36, ενώ στο σχήμα 7-37 παρουσιάζεται ο μηχανισμός θραυσματοποίησης για το μεθυλεστέρα του πιναλικού-3 οξέος.



Σχήμα 7-36 Μηχανισμός θραυσματοποίησης του μεθυλεστέρα του νορπινονικού οξέος



Σχήμα 7–37 Μηχανισμός θραυσματοποίησης του μεθυλεστέρα του πιναλικού-3 οξέος

Όπως φαίνεται τα κύρια ιόντα που παρατηρήθηκαν στο φάσμα μάζας σε συνθήκες ηλεκτρονικού ιονισμού, δημιουργούνται κατά την προβλεπόμενη θραυσματοποίηση και των δύο ισομερών ενώσεων.

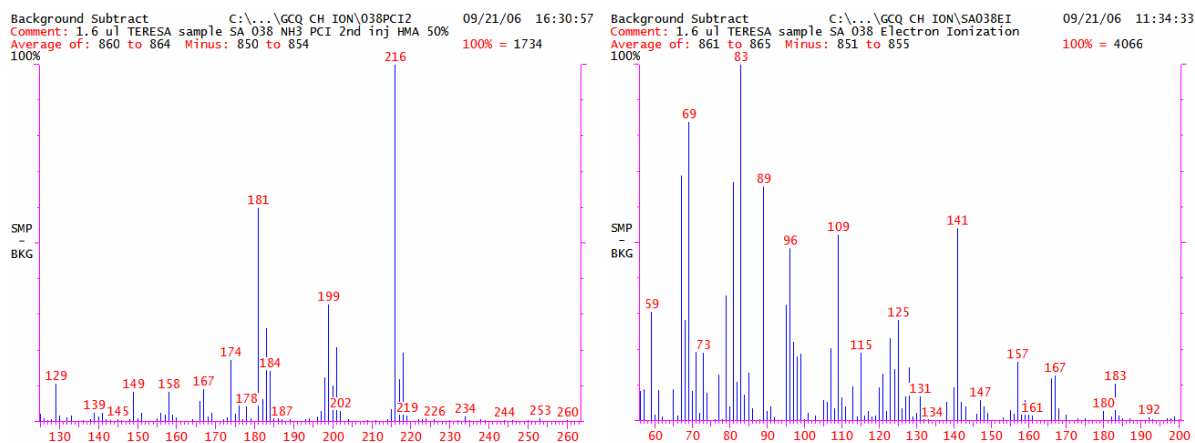
Επιπλέον στο χημικό ιονισμό της συγκεκριμένης ένωσης δεν παρατηρήθηκαν καθόλου τα ιόντα  $[MH]^+$  και  $M^+$ , ενώ παρατηρήθηκαν τα ιόντα  $[MNH_4]^+$  και  $[MNH_4-MeOH]^+$  ( $m/z=170$ ). Με βάση τα δεδομένα από το φάσμα μάζας σε χημικό και ηλεκτρονικό ιονισμό είναι δύσκολη η διαφοροποίηση μεταξύ ισομερών, γεγονός που έχει αναφερθεί και από τους Yu *et al.* (1999).

Ωστόσο αξιοσημείωτη είναι η ομοιότητα που παρατηρήθηκε στο φάσμα μάζας σε χημικό ιονισμό της συγκεκριμένης ένωσης και της πινοναλδεΐδης. Στο φάσμα μάζας της ένωσης  $U_3$  παρατηρήθηκαν τα ιόντα  $m/z=153$  και  $m/z=109$ , τα οποία προκύπτουν πιθανόν από το ιόν  $m/z=171$  με διαδοχική απόσπαση  $H_2O$  και  $CH_3CHO$ , κατ'αντιστοιχία με τα ιόντα που παρατηρήθηκαν για την πινοναλδεΐδη δηλαδή  $m/z=151$  και  $m/z=107$  από το ιόν  $[MH]^+=169$ . Επιπλέον με βάση το φάσμα μάζας στον ηλεκτρονικό ιονισμό, η μικρή αφθονία του ιόντος  $[M-15]^+$  ( $m/z=169$ ) αποτελεί ένδειξη ότι η δομή του νορπινονικού οξέος δεν είναι η πιο πιθανή. Με βάση όσα αναφέρθηκαν και παρά το γεγονός ότι στη βιβλιογραφία το φάσμα μάζας της παραπάνω ένωσης έχει αποδοθεί στο νορπινονικό οξύ, η δομή του πιναλικού-3 οξέος θεωρείται πιο πιθανή. Για τους παραπάνω λόγους η συγκεκριμένη ένωση

θα αναφέρεται στο εξής ως νορπινονικό (ή πιναλικό οξύ). Η ένωση αυτή ανιχνεύθηκε στο μεγαλύτερο αριθμό των δειγμάτων.

#### 4. Ένωση U<sub>4</sub>

Σε πολύ μικρή αφθονία ανιχνεύθηκε ένωση της οποίας το φάσμα μάζας σε χημικό και ηλεκτρονικό ιονισμό παρουσιάζεται στο σχήμα 7-38.



Σχήμα 7–38 Φάσμα μάζας της ένωσης U<sub>4</sub> σε χημικό και ηλεκτρονικό ιονισμό

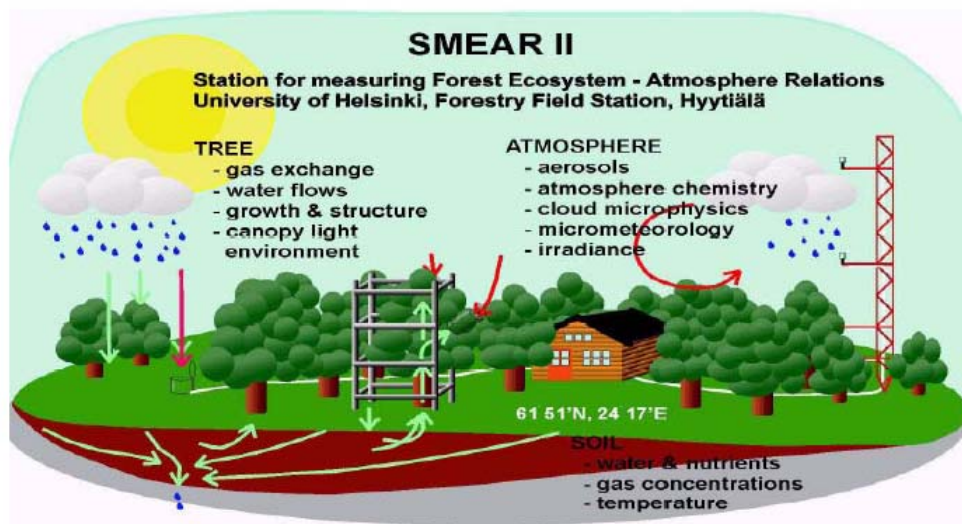
Όπως φαίνεται στο φάσμα μάζας σε συνθήκες χημικού ιονισμού το ιόν που αντιστοιχεί στο ιόν μεγαλύτερης μάζας είναι το  $m/z=216$  και είναι το σύμπλοκο αμμωνιακό ιόν. Άρα το μοριακό βάρος της ένωσης είναι 198. Η ένωση αυτή εκλούεται αμέσως μετά από το μεθυλεστέρα του *cis*-πινονικού οξέος και πιθανόν να είναι το *trans* ισομερές της ίδιας ένωσης. Επιπλέον το φάσμα μάζας και στις δύο συνθήκες ιονισμού παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με το αντίστοιχο φάσμα μάζας του μεθυλεστέρα του *cis*-πινονικού οξέος. Ο μηχανισμός θραυσματοποίησης έχει αναφερθεί από τους Kanouras *et al.* (1998), οπότε δεν αναλύεται περαιτέρω στην παρούσα μελέτη. Η ένωση αυτή δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα από τα δείγματα πεδίου που αναλύθηκαν.

## 8 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΗYYTIÄLÄ

Στη δασική περιοχή της Ηyytiälä μελετήθηκε η σύσταση του οργανικού κλάσματος σε 12 δείγματα, για το διάστημα από 31/7 έως 8/8/2001, τόσο στη σωματιδιακή όσο και στην αέρια φάση. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του ποσοτικού προσδιορισμού για τις εξής κατηγορίες ενώσεων: α) καρβοξυλικά οξέα, β) κ-αλκανόλες και γ) προϊόντα της φωτο-οξειδωσης των βιογενών υδρογονανθράκων.

### 8.1 Γενικά Χαρακτηριστικά του Δάσους της Ηyytiälä

Ο σταθμός δειγματοληψίας βρίσκεται στη Νότια Φιλανδία, με σημαντικές εκτάσεις κωνοφόρων δέντρων του γένους *Pinus sylvestris*. Οι συνθήκες στην τοποθεσία αυτή θεωρούνται τυπικές για θέση υποβάθρου, ωστόσο περιστασιακές μετρήσεις υπέδειξαν ρύπανση από τα κτίρια του σταθμού (0,5 km μακριά) και την πόλη του Tampere (60 km μακριά). Και οι δύο πηγές βρίσκονται σε κατεύθυνση δυτικά-νοτιοδυτικά από τα όργανα μέτρησης (Boy *et al.*, 2004).



Εικόνα 8-1 Ο σταθμός SMEAR II, στο δάσος της Ηyytiälä

Η Ηyytiälä χαρακτηρίζεται από χαμηλές συγκεντρώσεις όζοντος. Η μέση ημερήσια συγκέντρωσή του κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών, κυμάνθηκε από 17,26 έως 34,26 ppb<sub>v</sub>, χωρίς σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ ημέρας και νύχτας. Η μέση τιμή κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας ήταν 28,7 και 20,7 ppb<sub>v</sub> αντίστοιχα. Στον πίνακα 8-1 παρουσιάζονται οι ημερομηνίες δειγματοληψίας, οι κυριότερες μετεωρολογικές παράμετροι κατά τη διάρκειά της, καθώς και τα συνολικά αιωρούμενα σωματίδια (TSP) που

προσδιορίστηκαν. Επιπλέον εμφανίζεται και ο τρόπος συμβολισμού των δειγμάτων στα διαγράμματα που παρουσιάζονται στη συνέχεια.

**Πίνακας 8-1** Ημέρες δειγματοληψίες και μετεωρολογικές παράμετροι για το αντίστοιχο χρονικό διάστημα στην περιοχή της Hyvitiälä

Ημερομηνία Δειγματοληψίας	Συνολικός όγκος δείγματος (m <sup>3</sup> )	Μέση θερμοκρασία (°C)	TSP (μg m <sup>-3</sup> )	Σχετική υγρασία %	Μέση συγκέντρωση όζοντος (ppb <sub>v</sub> )	Συμβολισμός δείγματος
31/7-1/8	453,37	10,93	37,66	71,51	25,44	31-01
1-1/8/01	365,76	14,33	14,95	52,59	31,42	01-01
1-2/8/01	379,22	10,19	24,82	71,05	24,39	01-02
2-3/8/01	766,02	10,95	16,02	58,75	26,22	02-03
3-3/8/01	339,24	14,70	18,01	39,06	31,98	03-03
3-4/8/01	417,36	13,33	16,70	71,94	23,77	03-04
4-4/8/01	391,53	16,02	37,39	65,59	31,04	04-04
5-5/8/01	280,19	20,75	34,23	69,87	34,34	05-05
5-6/8/01	786,28	17,23	14,09	78,89	30,66	05-06
6-7/8/01	462,51	14,86	14,46	71,45	27,42	06-07
7-7/8/01	363,35	18,62	22,02	66,43	34,37	07-07
7-8/8/01	781,29	17,04	13,52	72,13	31,34	07-08

## 8.2 Συγκεντρώσεις Πρωτογενών Οργανικών Ενώσεων

Έχει αναφερθεί ότι οι απευθείας εκπομπές από τα φύλλα των κωνοφόρων δέντρων, συνεισφέρουν σημαντικά στη σωματιδιακή οργανική σύσταση και κυρίως στα πρωτογενή αερολύματα. Στην περιοχή της Hyvitiälä, λόγω των σημαντικών δασικών εκτάσεων, αναμένονται υψηλές συγκεντρώσεις των πρωτογενών οργανικών ενώσεων στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η κάθε κατηγορία ενώσεων που μελετήθηκε.

### 8.2.1 κ-αλκανοϊκά και κ-αλκενοϊκά οξέα

Τα καρβοξυλικά οξέα που προσδιορίστηκαν περιλαμβάνουν τις εξής κατηγορίες: κ-αλκανοϊκά, κ-αλκενοϊκά, αλειφατικά δικαρβοξυλικά και τερπενοειδή οξέα. Η μέση τιμή και το εύρος της συνολικής συγκέντρωσης των κ-αλκανοϊκών και κ-αλκενοϊκών οξέων σε αέρια και σωματιδιακή φάση παρουσιάζεται στον πίνακα 8-2. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ορισμένα δικαρβοξυλικά αλειφατικά οξέα (α,ω-C<sub>8</sub> και C<sub>9</sub>) θεωρείται ότι προέρχονται από την οξειδωση των ακόρεστων οξέων (Stephanou and Stratigakis, 1993), για το λόγο αυτό οι συγκεντρώσεις τους, καθώς και οι συγκεντρώσεις των τερπενοειδών οξέων, θα παρουσιαστούν στα αποτελέσματα που αφορούν τις δευτερογενείς οργανικές ενώσεις.

**Πίνακας 8-2** Εύρος και μέση τιμή της συνολικής συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των κ-αλκανοϊκών και κ-αλκενοϊκών οξέων στην ατμόσφαιρα της Ηγγτιälä

	Αέρια Φάση		Σωματιδιακή Φάση		Συνολική Φάση	
	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
Σ(κ-αλκανοϊκά)	41,14	8,51-82,03	110,61*	35,02-259,55	151,74	53,86-327,78
Σ(κ-αλκενοϊκά οξέα)	1,29	0,32-2,12	2,12	0,14-5,50	3,41	0,46-7,45

\* Στις τιμές της σωματιδιακής φάσης που παρουσιάζονται, δεν έχει συμπεριληφθεί η συγκέντρωση του δείγματος που συλλέχθηκε στις 02-03/08, λόγω απώλειας κατά την ανάλυση.

Οι συγκεντρώσεις των λιπαρών οξέων που προσδιορίστηκαν στην περιοχή της Ηγγτιälä ήταν αρκετά υψηλές. Η συνολική συγκέντρωση των κ-αλκανοϊκών οξέων κυμάνθηκε από 53,86 έως 327,78  $\text{ng m}^{-3}$ , ενώ η μέση συγκέντρωση ήταν 151,74  $\text{ng m}^{-3}$ . Η μέση τιμή της συνολικής συγκέντρωσης στη σωματιδιακή φάση ήταν 110,61  $\text{ng m}^{-3}$ , ενώ στην αέρια 41,14  $\text{ng m}^{-3}$ .

Η σημαντική αφθονία των οργανικών οξέων, δικαιολογείται λόγω της αφθονίας τους στον προστατευτικό κηρό των φυτών, καθώς και λόγω της ποικιλίας των βιολογικών τους προπομπών.

Στην αέρια φάση ανιχνεύθηκαν τα κ-αλκανοϊκά οξέα από το κ-C<sub>9</sub> έως και κ-C<sub>28</sub>, ενώ στη σωματιδιακή σε κάποια δείγματα ανιχνεύθηκε και το κ-C<sub>30</sub>. Το μέλος κ-C<sub>29</sub> δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα δείγμα. Στον πίνακα 8-3 παρουσιάζεται η μέση τιμή της συγκέντρωσης κάθε μέλους των κ-αλκανοϊκών οξέων στην αέρια και σωματιδιακή φάση.

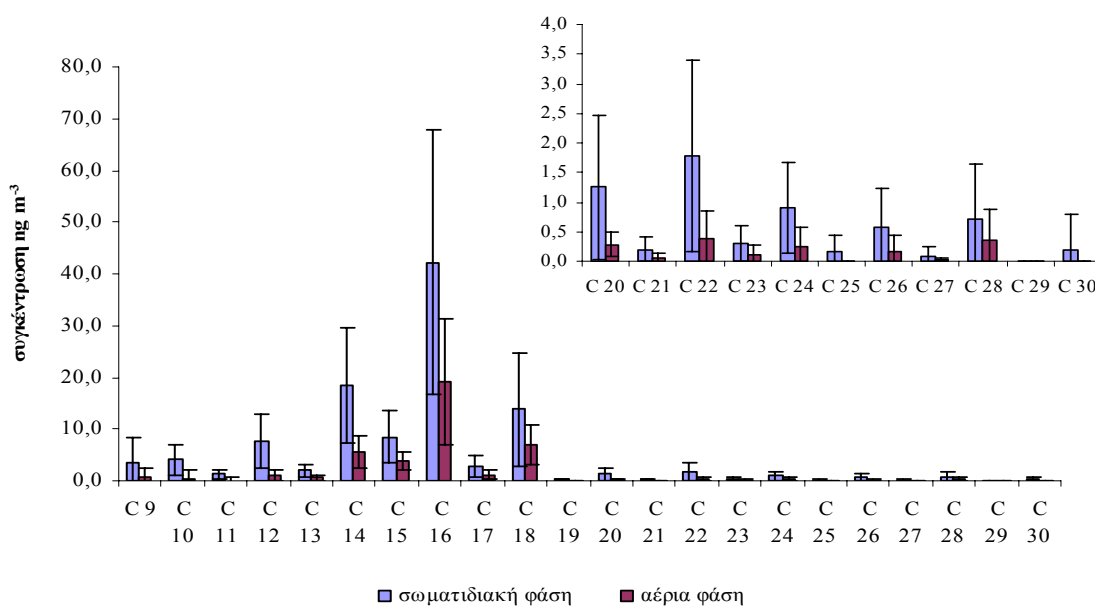
**Πίνακας 8-3** Εύρος και μέση τιμή της συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των κ-αλκανοϊκών οξέων στην ατμόσφαιρα της Ηγγτιälä

Μέλος	Αέρια Φάση		Σωματιδιακή Φάση		Συνολική Φάση	
	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
C <sub>9</sub>	0,61	0,00-6,01	3,48	0,00-15,51	4,09	0,19-15,51
C <sub>10</sub>	0,51	0,00-5,12	4,10	0,11-10,41	4,61	0,69-10,41
C <sub>11</sub>	0,16	0,00-1,29	1,37	0,10-2,94	1,53	0,35-3,05
C <sub>12</sub>	1,05	0,00-4,10	7,74	1,55-17,74	8,79	2,96-18,36
C <sub>13</sub>	0,57	0,01-1,72	1,95	0,71-3,73	2,51	0,73-4,26
C <sub>14</sub>	5,52	0,82-10,88	18,40	7,30-41,73	23,92	10,01-51,06
C <sub>15</sub>	3,74	0,82-6,12	8,48	2,23-16,65	12,22	3,52-22,77
C <sub>16</sub>	19,13	4,28-41,91	42,19	12,88-104,71	61,33	21,03-136,19
C <sub>17</sub>	1,21	0,12-2,87	2,69	0,36-7,42	3,90	0,65-10,28
C <sub>18</sub>	6,97	2,42-13,52	13,81	3,67-42,36	20,78	7,10-55,87
C <sub>19</sub>	0,06	0,00-0,25	0,24	0,06-0,51	0,30	0,06-0,75
C <sub>20</sub>	0,28	0,03-0,73	1,25	0,27-4,46	1,53	0,34-5,19
C <sub>21</sub>	0,05	0,00-0,21	0,20	0,00-0,70	0,24	0,00-0,70
C <sub>22</sub>	0,39	0,00-1,31	1,78	0,25-4,94	2,18	0,25-5,86
C <sub>23</sub>	0,11	0,00-0,41	0,31	0,00-1,08	0,42	0,00-1,29
C <sub>24</sub>	0,24	0,00-0,90	0,89	0,12-2,62	1,13	0,12-3,52
C <sub>25</sub>	δ.α.	-	0,15	0,00-0,73	0,15	0,00-0,73
C <sub>26</sub>	0,17	0,00-0,77	0,59	0,00-2,34	0,76	0,00-3,11

Πίνακας 8-3 (συνέχεια) Εύρος και μέση τιμή της συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των κ-αλκανοϊκών οξέων στην ατμόσφαιρα της Ηyytiälä

Μέλος	Αέρια Φάση		Σωματιδιακή Φάση		Συνολική Φάση	
	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
C <sub>27</sub>	0,02	0,00-0,17	0,08	0,00-0,47	0,10	0,00-0,47
C <sub>28</sub>	0,35	0,00-1,31	0,72	0,00-2,83	1,07	0,00-3,52
C <sub>29</sub>	δ.α.	-	δ.α.	-	δ.α.	-
C <sub>30</sub>	δ.α.	-	0,19	0,00-2,05	0,19	0,00-2,05
<b>Σ(κ-αλκανοϊκά οξέα)</b>	<b>41,14</b>	<b>8,51-82,03</b>	<b>110,61</b>	<b>35,02-259,55</b>	<b>151,74</b>	<b>53,86-327,78</b>

Γενικά η μέση συνολική συγκέντρωση των κ-αλκανοϊκών οξέων στη σωματιδιακή φάση ήταν υψηλότερη σε σύγκριση με τη συγκέντρωσή τους στην αέρια, ενώ σε όλα τα δείγματα τα κ-αλκανοϊκά οξέα με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα, υπερείχαν ξεκάθαρα σε σύγκριση με τα μέλη μονού αριθμού. Το αφθονότερο μέλος σε κάθε περίπτωση ήταν το C<sub>16</sub>, ενώ σημαντική αφθονία παρουσίασαν επίσης τα μέλη C<sub>18</sub> και C<sub>14</sub> (σχήμα 8-1).

Σχήμα 8–1 Μέση τιμή συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των κ-αλκανοϊκών οξέων σε αέρια και σωματιδιακή φάση στη δασική περιοχή της Ηyytiälä

Η σημαντική προτίμηση των ζυγών έναντι των μονών ομολόγων, η οποία είναι πιο εμφανής από τις τιμές του διαγνωστικού λόγου CPI που προσδιορίστηκαν, υποδεικνύει τη σημαντική συνεισφορά βιογενών πηγών. Το εύρος των τιμών του λόγου ήταν από 2,78 έως 7,60, ενώ η μέση τιμή ήταν 5,01.

Επιπλέον, η παρουσία των μελών με  $n > 20$  (σχήμα 8-1), υποδεικνύει τις τοπικές συνεισφορές από κωνοφόρα δέντρα στην ατμόσφαιρα. Ωστόσο οι συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων μελών που προσδιορίστηκαν στη δασική περιοχή της Ηyytiälä, δεν ήταν

ιδιαίτερα σημαντικές, γεγονός που έρχεται σε αντίθεση με την κατανομή που αναμένεται για μια περιοχή που περιβάλλεται από δασικές εκτάσεις. Η μέση συνολική συγκέντρωση των μελών  $C_n$ , με  $n > 20$  ήταν μόλις  $4,51 \text{ ng m}^{-3}$ . Αντίθετα, σε δασική περιοχή με κωνοφόρα δέντρα στην Ελλάδα, η αντίστοιχη συγκέντρωση ήταν  $11,11 \text{ ng m}^{-3}$  (Kavouras and Stephanou, 2002a).

Η μικρή συνεισφορά των συγκεκριμένων μελών και η μετατόπιση της κατανομής προς μέλη μικρότερου μοριακού βάρους στη δασική περιοχή της Hyytiälä, μπορεί να θεωρηθεί ότι οφείλεται στη βιοσύνθεση λιπιδίων μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας, σαν αποτέλεσμα των χαμηλότερων θερμοκρασιών που επικρατούν στην περιοχή. Έχει δειχθεί ότι σε συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες, όπως η έκθεση σε ομίχλη, η ανυδρία και η μεταβολή της θερμοκρασίας σε περιόδους ανάπτυξης, μπορεί να επηρεάσουν το φυτό ή τους μικροβιακούς ενζυματικούς μηχανισμούς, μετατοπίζοντας τη σύνθεση του κηρού των φυτών και συνεπώς τη σύσταση των σωματιδίων (Schefuss *et al.*, 2003). Η μετατόπιση της σύνθεσης των λιπιδίων με τη μεταβολή της θερμοκρασίας είναι σε συμφωνία με τη βιολογική δραστηριότητα των ενώσεων, ως ρυθμιστές της υγρασίας των φυτών.

Επιπλέον, η παρουσία των μελών  $< 20$ , τα οποία θεωρούνται ότι προέρχονται κυρίως από μικροβιακές πηγές, είναι πιθανό να οφείλεται σε βακτήρια, που μπορεί να αναπτύσσονται επάνω στα φύλλα των δέντρων και να εκπέμπονται μαζί με τον κηρό των φυτών (Rogge *et al.*, 1993c).

Τέλος, το μέγιστο της κατανομής των κ-αλκανοϊκών οξέων στο  $C_{16}$ , δεν μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες σε ότι αφορά την πηγή προέλευσής τους. Το ίδιο μέλος έχει αναφερθεί και σε άλλες δασικές περιοχές (Alves *et al.*, 2002; Kavouras and Stephanou, 2002b; Yue and Fraser, 2004; Bhat and Fraser, 2007) και στις περισσότερες περιπτώσεις η σημαντική παρουσία του έχει αποδοθεί σε αυξημένη μικροβιακή συνεισφορά.

Γενικά, τα οξέα εκπέμπονται στο περιβάλλον από ένα πλήθος σημαντικών πηγών και γι' αυτό η παρουσία τους δεν μπορεί να αποδοθεί με αξιοπιστία σε μία συγκεκριμένη πηγή (Gogou *et al.*, 1996).

#### κ-αλκενοϊκά οξέα

Στα δείγματα που συλλέχθηκαν στην περιοχή της Hyytiälä, προσδιορίστηκαν τρία ακόρεστα οξέα, τα  $C_{16:1}$ ,  $C_{18:1}$  και  $C_{18:2}$ . Οι συγκεντρώσεις των ακόρεστων οξέων ήταν αρκετά χαμηλές και σε πολλές περιπτώσεις μη ανιχνεύσιμες (πίνακας 8-4), ενώ η συνολική συγκέντρωσή τους κυμάνθηκε από  $0,46$  έως  $7,45 \text{ ng m}^{-3}$ .



Πίνακας 8-4 Εύρος και μέση τιμή συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των ακόρεστων οξέων στην ατμόσφαιρα της Ηyytiälä

Μέλος	Αέρια φάση		Σωματιδιακή φάση		Συνολική φάση	
	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
C <sub>16:1</sub>	0,79	0,23-1,21	1,07	0,00-3,40	1,87	0,23-4,59
C <sub>18:2</sub>	0,01	0,00-0,09	0,03	0,00-0,23	0,04	0,00-0,23
C <sub>18:1</sub>	0,49	0,08-0,91	1,02	0,14-2,48	1,51	0,23-3,39
<b>Σ(κ- αλκενοϊκά οξέα)</b>	<b>1,29</b>	<b>0,32-2,12</b>	<b>2,12</b>	<b>0,14-5,50</b>	<b>3,41</b>	<b>0,46-7,45</b>

Έχει αναφερθεί ότι τόσο το C<sub>18:1</sub> όσο και το C<sub>18:2</sub>, εκπέμπονται άμεσα από πολλές πηγές, όπως για παράδειγμα την επιφάνεια των φύλλων των φυτών με C<sub>18:2</sub>>C<sub>18:1</sub> (Rogge *et al.*, 1993b) ή την καύση ξύλων με C<sub>18:2</sub>>C<sub>18:1</sub> (Cheng and Li, 2005). Τα οξέα αυτά είναι αρκετά ασταθή, καθώς οξειδώνονται γρήγορα στην ατμόσφαιρα (Simoneit and Mazurek, 1982). Επιπλέον έχει δειχθεί ότι το λινολεϊκό οξύ (C<sub>18:2</sub>) διασπάται πιο γρήγορα από ότι το ολεϊκό (C<sub>18:1</sub>), εξαιτίας της παρουσίας των δύο διπλών δεσμών που το καθιστούν πιο δραστικό έναντι των οξειδωτικών της ατμόσφαιρας. Στην περιοχή της Ηyytiälä η συγκέντρωση του C<sub>18:2</sub> ήταν πάντα μικρότερη από τη συγκέντρωση του αντίστοιχου μονοακόρεστου οξέος.

Οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη ήταν παρόμοιες με αυτές που έχουν αναφερθεί σε δάσος ευκαλύπτων στην Πορτογαλία (σωματιδιακή φάση: 0,23-5,95  $\text{ng m}^{-3}$ ), αλλά σημαντικά μικρότερες από αυτές που προσδιορίστηκαν σε δάσος κωνοφόρων στην Ελλάδα (σωματιδιακή φάση: 3,44-102,74  $\text{ng m}^{-3}$ , αέρια φάση: 2,56-119,62  $\text{ng m}^{-3}$ ) (Kavouras *et al.*, 1998).

### 8.2.2 κ-αλκανόλες

Οι υδρόξυ-ενώσεις αποτελούν μια σημαντική κατηγορία ενώσεων στο ισοζύγιο μάζας των σωματιδίων. Γενικά, στην περιοχή της Ηyytiälä παρατηρήθηκαν αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις κ-αλκανολών, κυρίως στη σωματιδιακή φάση. Η μέση συνολική συγκέντρωση των ενώσεων στα σωματίδια κυμάνθηκε από 3,39 έως 129,06  $\text{ng m}^{-3}$  και ήταν μεγαλύτερη σε σύγκριση με τη συγκέντρωσή τους στην αέρια φάση, η οποία κυμάνθηκε από 5,16 έως 26,03  $\text{ng m}^{-3}$  (πίνακας 8-5).

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η υψηλότερη συγκέντρωση που προσδιορίστηκε στη σωματιδιακή φάση (129,06  $\text{ng m}^{-3}$ ), παρατηρήθηκε στις 03-03/08 και διέφερε σημαντικά από τη μέση τιμή (37,15  $\text{ng m}^{-3}$ ). Για το λόγο αυτό, στα αποτελέσματα που θα παρουσιαστούν στη συνέχεια δεν έχουν ληφθεί υπόψη οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανολών που προσδιορίστηκαν στο συγκεκριμένο δείγμα, εκτός αν αναφέρεται κάτι διαφορετικό.

**Πίνακας 8-5 Δείκτης CPI, αφθονότερο μέλος, εύρος και μέση τιμή της συνολικής συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των κ-αλκανολών στην ατμόσφαιρα της Ηγγτιälä σε αέρια και σωματιδιακή φάση**

	Αέρια Φάση		Σωματιδιακή Φάση		Συνολική Φάση	
	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
Σ(κ-αλκανόλες)	17,13	5,16 - 26,03	28,89	3,39 - 76,54	46,01	17,95 - 94,70
Σ(κ-αλκανόλες)*	-		37,15	3,39 - 129,06		
CPI ( $C_{10}$ - $C_{30}$ )	2,29	1,29 - 4,21	11,01	7,44 - 15,94		
$C_{\max}$	$C_{12}, C_{14}$		$C_{22}, C_{26}, C_{16}$			

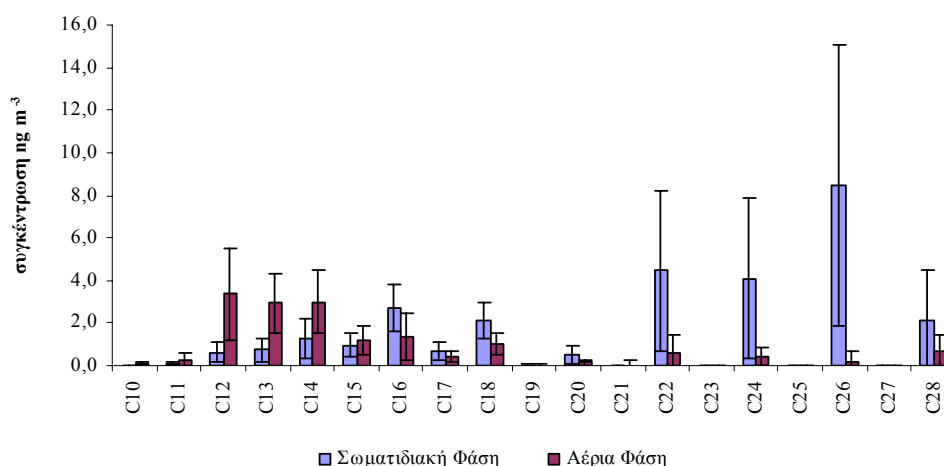
\* έχει ληφθεί υπόψη το δείγμα 03-03/8

Στη δασική περιοχή της Ηγγτιälä ανιχνεύθηκαν κ-αλκανόλες με ανθρακική αλυσίδα από  $C_{10}$  έως  $C_{30}$ , εκτός από τα μέλη  $C_{23}$ ,  $C_{25}$  και  $C_{27}$ , τα οποία δεν ανιχνεύθηκαν σε κανένα δείγμα. Στη σωματιδιακή φάση τη μέγιστη αφθονία παρουσίασαν τα μέλη  $C_{26}$  και  $C_{22}$ , ενώ στην αέρια φάση τα  $C_{12}$  και  $C_{14}$  (πίνακας 8-6).

Ο δείκτης CPI στη σωματιδιακή φάση κυμάνθηκε από 7,44 έως 15,94. Η σημαντική προτίμηση των ζυγών ομολόγων, η οποία προσδιορίζεται από την υψηλή τιμή του δείκτη είναι χαρακτηριστική βιογενών εκπομπών και για την κατηγορία των κ-αλκανολών. Στη συνέχεια παρουσιάζεται η μέση τιμή της συγκέντρωσης κάθε μέλους στην αέρια και σωματιδιακή φάση (πίνακας 8-6, σχήμα 8-2).

**Πίνακας 8-6 Εύρος και μέση τιμή της συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των κ-αλκανολών που προσδιορίστηκαν στην αέρια και σωματιδιακή φάση στη δασική περιοχή της Ηγγτιälä**

	Αέρια Φάση		Σωματιδιακή Φάση		Συνολική Φάση	
	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
$C_{10}$	0,05	0,00-0,38	δ.α.	-	0,05	0,00-0,38
$C_{11}$	0,28	0,00-0,88	0,05	0,00-0,51	0,33	0,00-1,09
$C_{12}$	3,69	1,01-7,23	0,61	0,00-1,63	4,30	1,46-8,39
$C_{13}$	3,23	1,55-6,31	0,74	0,00-1,81	3,97	2,15-6,62
$C_{14}$	3,27	1,25-6,58	1,32	0,07-2,99	4,59	2,63-7,31
$C_{15}$	1,30	0,41-2,52	0,96	0,09-2,19	2,27	1,57-3,37
$C_{16}$	1,49	0,05-2,92	2,57	0,31-4,15	4,06	2,67-5,56
$C_{17}$	0,46	0,00-0,79	0,61	0,00-1,24	1,07	0,14-1,76
$C_{18}$	1,11	0,24-1,77	1,97	0,38-2,92	3,08	1,43-4,56
$C_{19}$	0,02	0,00-0,23	0,01	0,00-0,12	0,03	0,00-0,23
$C_{20}$	0,15	0,000,47	0,51	0,00-1,49	0,66	0,09-1,49
$C_{21}$	δ.α.	-	δ.α.	-	δ.α.	-
$C_{22}$	0,66	0,00-2,80	4,68	0,51-11,88	5,34	0,88-12,48
$C_{23}$	δ.α.	-	δ.α.	-	δ.α.	-
$C_{24}$	0,46	0,00-1,19	4,18	0,00-13,51	4,63	0,00-14,19
$C_{25}$	δ.α.	-	δ.α.	-	δ.α.	-
$C_{26}$	0,23	0,00-1,52	8,56	0,58-25,20	8,79	0,58-25,20
$C_{27}$	δ.α.	-	δ.α.	-	δ.α.	-
$C_{28}$	0,73	0,00-1,85	2,11	0,00-7,91	2,85	0,00-9,45
<b>Σ(κ-αλκανόλες)</b>	<b>17,13</b>	<b>5,16-26,03</b>	<b>28,89</b>	<b>3,39-76,54</b>	<b>46,01</b>	<b>17,95-94,70</b>



Σχήμα 8–2 Μέση τιμή συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) σε αέρια και σωματιδιακή φάση των κ-αλκανολών που προσδιορίστηκαν στην περιοχή της Ηγγτιälä

Παρόλο που έχει δειχθεί ότι οι κ-αλκανόλες με βιογενή προέλευση εμπλουτίζουν κυρίως τη σωματιδιακή φάση (Kavouras and Stephanou, 2002b), εντούτοις ανιχνεύθηκαν και στην αέρια. Ειδικότερα, τα μέλη από  $C_{12}$  έως  $C_{18}$  βρίσκονταν σε μεγαλύτερη αφθονία στην αέρια φάση, ενώ τα μέλη με μακρύτερη ανθρακική αλυσίδα εμπλουτίζουν κυρίως τη σωματιδιακή. Επιπλέον στη σωματιδιακή φάση οι κ-αλκανόλες παρουσίασαν δύο κατανομές ομολόγων (σχήμα 8-2). Η πρώτη περιλαμβάνει τα ομόλογα  $C_{12}$ - $C_{20}$  με σημαντικά μεγαλύτερη αφθονία των ομολόγων ζυγού αριθμού ατόμων άνθρακα ( $\text{CPI}_{(C_{12}-C_{20})}=2,14-8,12$ ) και μέγιστο το μέλος  $C_{16}$ , ενώ η δεύτερη τα ομόλογα  $C_{20}$ - $C_{28}$  με την ίδια τάση προτίμησης των ζυγών έναντι των μονών ομολόγων και μέγιστο το  $C_{26}$ .

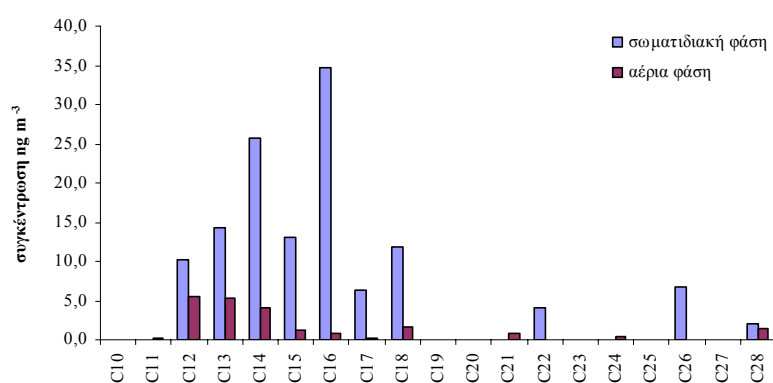
Τα μέλη  $<C_{20}$ , τα οποία βρίσκονται σε σημαντικές συγκεντρώσεις στη σωματιδιακή φάση στην ατμόσφαιρα της Ηγγτιälä, δεν ανιχνεύθηκαν καθόλου στη σωματιδιακή φάση άλλων δασικών περιοχών μικρότερου γεωγραφικού πλάτους (Kavouras *et al.*, 1998). Η παρουσία των συγκεκριμένων μελών μπορεί να οφείλεται σε μετατόπιση στη βιοσύνθεση των λιπιδίων στο φύλλωμα των φυτών σε πιο ψυχρά κλίματα, όπως υποστηρίχθηκε στην περίπτωση των κ-αλκανοϊκών οξέων. Επιπλέον είναι πιθανόν τα μέλη  $<C_{20}$  να προέρχονται από μικροβιακούς παράγοντες ή ακόμη και από θαλάσσια συνεισφορά (Gogou *et al.*, 1996).

Σε μελέτη της σύστασης των κηρών της εφυμενίδας δύο διαφορετικών ειδών βλάστησης, βρέθηκαν σημαντικές συγκεντρώσεις των κ-αλκανολών από  $C_{18}$  έως  $C_{28}$  με μέγιστο το  $C_{22}$  σε βελόνες των κωνοφόρων *Abies borissi regis*, ενώ σε φύλλα ευκαλύπτου βρέθηκαν εκτός από τα παραπάνω και τα μέλη με  $n=8,9,10$  και 15-20 άτομα C. Η παρουσία των μελών μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας αποδόθηκε στην ύπαρξη αποικιών μικροοργανισμών που αναπτύσσονται επάνω στα φύλλα (Kavouras, 1998).

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι η μελέτη της αντίστροφης πορείας των αερίων μαζών (παράγραφος 8.5) έδειξε ότι οι αέριες μάζες που έφθαναν στην Ηυτιälä κατά τις ημέρες της δειγματοληψίας, περνούσαν σημαντικό ποσοστό χρόνου επάνω από θαλάσσιες περιοχές.

Η διπλή κατανομή των κ-αλκανολών και η ισχυρή προτίμηση των ζυγών έναντι των μονών ομολόγων, υποδεικνύει ότι οι ενώσεις αυτές προέρχονται κυρίως από τον προστατευτικό κηρό των χερσαίων φυτών, με μια μικρότερη συνεισφορά από θαλάσσια ή μικροβιακά λιπίδια <20, που προέρχονται πιθανόν από τα σωματίδια που προκύπτουν από την έκρηξη θαλάσσιων φυσαλίδων (Alves *et al.*, 2007).

Σε ότι αφορά το δείγμα που παρουσίασε την υψηλότερη συγκέντρωση στη σωματιδιακή φάση (03-03/8), παρατηρήθηκε μόνο μία κατανομή στα ομόλογα C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>, ενώ παράλληλα υπολογίστηκε και η μικρότερη τιμή για το διαγνωστικό λόγο CPI (2,86). Επιπλέον η συνολική συγκέντρωση των μελών με <20 ήταν πολύ υψηλότερη σε σύγκριση με τη μέση συνολική συγκέντρωση για τις υπόλοιπες ημέρες δειγματοληψίας 115,97 και 9,14 ng m<sup>-3</sup> αντίστοιχα (σχήμα 8-3). Αντίθετα η συγκέντρωση της C<sub>26</sub> αλκανόλης (6,82 ng m<sup>-3</sup>), η οποία προέρχεται κυρίως από τον προστατευτικό κηρό των φυτών, ήταν περίπου στα ίδια επίπεδα με τις υπόλοιπες ημέρες δειγματοληψίας (8,48 ng m<sup>-3</sup>). Συνεπώς η υψηλή συνολική συγκέντρωση στο συγκεκριμένο δείγμα, οφείλεται στην αφθονία των μελών μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας. Το φαινόμενο αυτό δεν μπόρεσε να αιτιολογηθεί με βάση τη μελέτη της αντίστροφης πορείας των αερίων μαζών, ούτε να συσχετισθεί με κάποια από τις περιβαλλοντικές παραμέτρους.



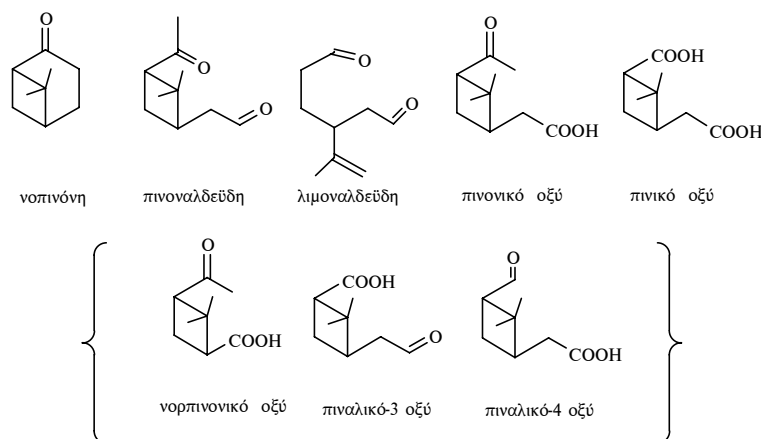
Σχήμα 8–3 Συγκέντρωση των κ-αλκανολών (ng m<sup>-3</sup>) σε αέρια και σωματιδιακή φάση στο δείγμα που συλλέχθηκε στις 03-03/8

### 8.3 Συγκεντρώσεις Δευτερογενών Οργανικών Ενώσεων

#### 8.3.1 Τερπενοειδείς ενώσεις

Γενικά, ο προσδιορισμός των προϊόντων φωτο-οξειδωσης των μονοτερπενίων στη σωματιδιακή φάση, λειτουργεί ως ένδειξη για τη σύνδεση μεταξύ των εκπομπών

μονοτερπενίων και της σύστασης των σωματιδίων. Στη δασική περιοχή της Ηγγτιälä ανιχνεύθηκε και προσδιορίστηκε τόσο στην αέρια όσο και στη σωματιδιακή φάση, μια σειρά γνωστών προϊόντων από την οξείδωση του α- και του β-πινενίου σε θαλάμους προσομοίωσης. Συγκεκριμένα προσδιορίστηκαν οι ακόλουθες ενώσεις: νοπινόνη, πινοναλδεύδη, λιμοναλδεύδη και *cis*-πινονικό, *cis*-πινικό και νορπινονικό (ή πιναλικό) οξύ (βλ.παράγραφο 7.8) (σχήμα 8-4).



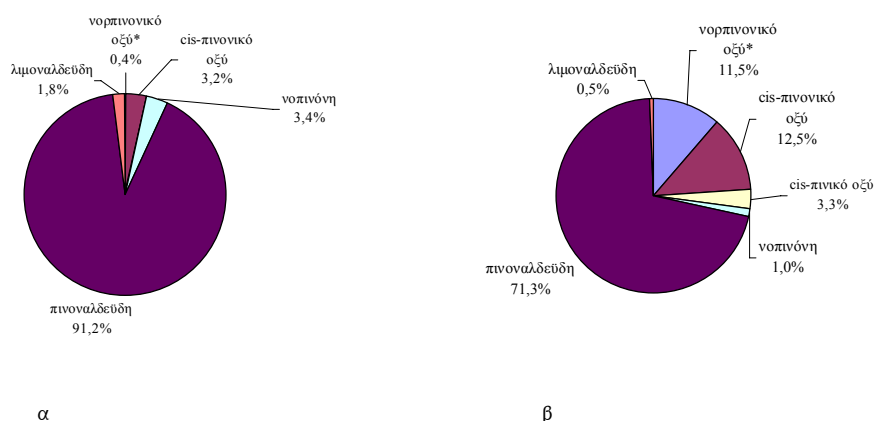
Σχήμα 8–4 Τερπενοειδείς ενώσεις που προσδιορίστηκαν σε αέρια και σωματιδιακή φάση στη δασική περιοχή της Ηγγτιälä

Στον πίνακα 8-7 παρουσιάζεται η μέση τιμή της συγκέντρωσης των τερπενοϊδών ενώσεων που προσδιορίστηκαν τόσο στην αέρια όσο και στη σωματιδιακή φάση, καθώς και το εύρος διακύμανσης της συγκέντρωσής τους. Επιπλέον, παρουσιάζεται ο αντίστοιχος αριθμός των δειγμάτων στα οποία προσδιορίστηκαν.

Πίνακας 8-7 Εύρος και μέση τιμή της συγκέντρωσης σε  $\text{ng m}^{-3}$  των τερπενοϊδών ενώσεων που προσδιορίστηκαν στην αέρια και σωματιδιακή φάση στην ατμόσφαιρα της Ηγγτιälä (n=αρ. δειγμάτων)

	Αέρια Φάση		Σωματιδιακή Φάση	
	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
νοπινόνη	0,25 (n=8)	0,00-1,31	0,13 (n=4)	0,00-0,84
πινοναλδεύδη	6,81 (n=12)	2,84-16,97	9,52 (n=12)	0,59-28,93
λιμοναλδεύδη	0,14 (n=7)	0,00-0,60	0,06 (n=4)	0,00-0,23
<b>Σ(καρβονυλικές τερπενοειδείς)</b>	<b>7,27</b>	<b>3,08-18,89</b>	<b>9,73</b>	<b>0,59-29,14</b>
νορπινονικό (ή πιναλικό) οξύ	0,03 (n=3)	0,00-0,23	1,53 (n=10)	0,00-0,40
<i>cis</i> -πινονικό οξύ	0,24 (n=7)	0,00-1,08	1,67 (n=10)	0,00-4,92
<i>cis</i> -πινικό οξύ	δ.α.	-	0,43 (n=4)	0,00-3,33
<b>Σ(τερπενοειδή οξέα)</b>	<b>0,27</b>	<b>0,00-1,08</b>	<b>3,64</b>	<b>0,00-9,77</b>
<b>Σ(τερπενοϊδών ενώσεων)</b>	<b>7,53</b>	<b>3,19-19,54</b>	<b>13,37</b>	<b>5,28-30,25</b>

Στο σχήμα 8-5 παρουσιάζεται η ποσοστιαία συνεισφορά των ενώσεων σε αέρια και σωματιδιακή φάση.



Σχήμα 8-5 Επί τοις εκατό (%) συνεισφορά των τερπενοειδών ενώσεων στη συνολική τους συγκέντρωση σε α) αέρια και β) σωματιδιακή φάση στην περιοχή της Ηγγτιälä

(\*το ποσοστό αναφέρεται στο νορπινονικό οξύ ή στο ισομερές του πιναλικό. Ο συμβολισμός αυτός θα χρησιμοποιηθεί και στα υπόλοιπα διαγράμματα για λόγους εξοικονόμησης χώρου)

Η σημαντικότερη καρβονυλική ένωση, από πλευράς αφθονίας, ήταν η πινοναλδεΰδη, η οποία προσδιορίστηκε σε όλα τα δείγματα, τόσο στην αέρια όσο και στη σωματιδιακή φάση. Σε κάποια δείγματα προσδιορίστηκαν επίσης οι ενώσεις νοπινόνη και λιμοναλδεΰδη.

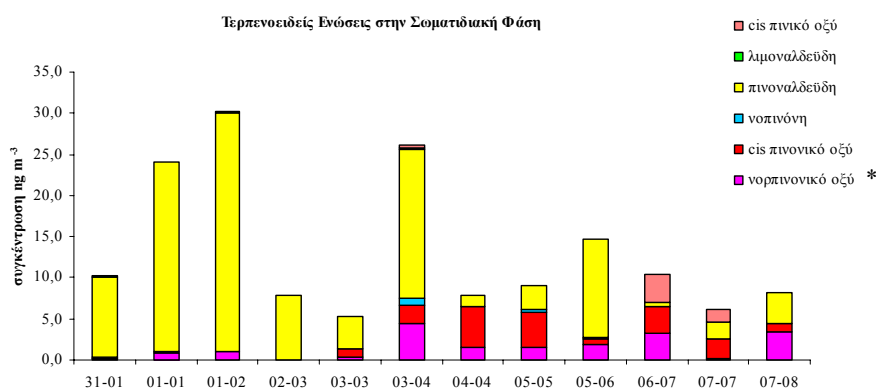
Η πινοναλδεΰδη, θεωρείται το κύριο προϊόν πρώτης γενιάς της αντίδρασης του α-πινενίου με τις ρίζες OH, ενώ σχηματίζεται και από την αντίδραση του α-πινενίου με το όζον παρουσία H<sub>2</sub>O (Winterhalter *et al.*, 2003). Επίσης, η νοπινόνη είναι το κύριο προϊόν αέριας φάσης της αντίδρασης του β-πινενίου με το όζον, ενώ η λιμοναλδεΰδη σχηματίζεται κατά την οξειδωση του λιμονενίου με τις ρίζες OH, μέσω προσθήκης στον ενδοκυκλικό διπλό δεσμό (Larsen *et al.*, 2001).

Από τα τερπενοειδή οξέα, το *cis*-πινονικό οξύ προσδιορίστηκε σχεδόν σε όλα τα δείγματα στη σωματιδιακή φάση και στα περισσότερα στην αέρια, το *cis*-πινονικό ανιχνεύθηκε μόνο στη σωματιδιακή φάση, ενώ το νορπινονικό (ή πιναλικό) ανιχνεύθηκε κυρίως στη σωματιδιακή φάση. Το *cis*-πινονικό οξύ έχει δειχθεί ότι παράγεται μέσω της αντίδρασης του α-πινενίου, τόσο με τις ρίζες OH όσο και με το όζον, ενώ το *cis*-πινονικό οξύ σχηματίζεται κυρίως μέσω της αντίδρασης του α- και β-πινενίου με το όζον (Christoffersen *et al.*, 1998; Hoffmann *et al.*, 1998; Yu *et al.*, 1999). Οι συγκεντρώσεις των δύο αυτών οξέων δείχνουν ότι το πρώτο παράγεται γρηγορότερα και σε υψηλότερες συγκεντρώσεις κάτω από πραγματικές συνθήκες. Η σημαντικότερη συνεισφορά του πινονικού οξέος στη σωματιδιακή φάση, σε σύγκριση με το πινικό έχει προσδιοριστεί και σε άλλες μελέτες (Kavouras and Stephanou, 2002a; Kallio *et al.*, 2006; Warnke *et al.*, 2006).

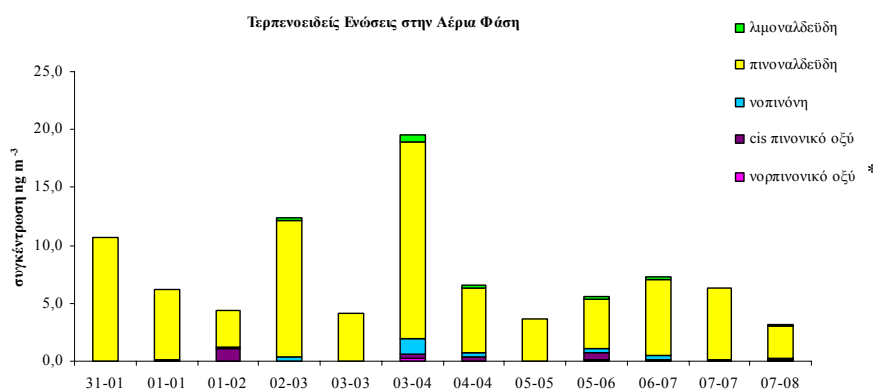
Τέλος σε ότι αφορά το νορπινονικό (ή το πιναλικό) οξύ, δεν είναι σαφές με ποιον ακριβώς μηχανισμό παράγεται. Σύμφωνα με τους Yu *et al.* (1999) και τους Winterhalter *et al.* (2003), έχει δειχθεί ότι παράγεται, κυρίως από την αντίδραση του α- και β-πινενίου με

το όζον και σε μικρότερες αποδόσεις από την αντίδραση του  $\alpha$ -πινενίου με τις ρίζες OH. Ωστόσο στη μελέτη των Fick *et al.* (2003), αναφέρθηκε ότι ο σχηματισμός αυτής της ένωσης από το  $\alpha$ -πινένιο, εξαρτάται από την παρουσία ριζών OH και ότι δεν μπορεί να σχηματιστεί απευθείας από την αντίδραση με το όζον.

Στα διαγράμματα 8-6 και 8-7 παρουσιάζεται αντίστοιχα η συγκέντρωση των τερπενοειδών ενώσεων στη σωματιδιακή και αέρια φάση στην ατμόσφαιρα της Ηυγτιälä.



Σχήμα 8–6 Συγκέντρωση ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των τερπενοειδών ενώσεων στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας της Ηυγτιälä



Σχήμα 8–7 Συγκέντρωση ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των τερπενοειδών ενώσεων στη αέρια φάση της ατμόσφαιρας της Ηυγτιälä

Γενικά, η συνολική συγκέντρωση των τερπενοειδών ενώσεων που προσδιορίστηκαν στη δασική περιοχή της Ηυγτιälä στη σωματιδιακή φάση, κυμάνθηκε από 5,28 έως 30,25  $\text{ng m}^{-3}$  και ήταν σημαντικά μικρότερη σε σύγκριση με τη συγκέντρωση των αρχικών ενώσεων (Σμονοτερπένια), οι οποίες κατά μέσο όρο ήταν 0,26  $\mu\text{g m}^{-3}$  (Spirig *et al.*, 2004). Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες σε δασικές περιοχές και έχει αποδοθεί στην υψηλή τάση ατμών των τερπενίων, στα πολλά πιθανά προϊόντα, καθώς σε πιθανή περαιτέρω οξειδωση και αποδόμηση των προϊόντων (Plewka *et al.*, 2003).

### 8.3.2 Αλειφατικά Δικαρβοξυλικά Οξέα

Στην ατμόσφαιρα της Ηγγτιälä προσδιορίστηκαν 4 αλειφατικά δικαρβοξυλικά οξέα με 6, 8,9 και 22 άτομα C. Η μέση τιμή της συγκέντρωσής τους στην αέρια φάση ήταν 0,15 ng m<sup>-3</sup>, ενώ στη σωματιδιακή ήταν 0,83 ng m<sup>-3</sup> (πίνακας 8-8).

Πίνακας 8-8 Εύρος και μέση τιμή συγκέντρωσης (ng m<sup>-3</sup>) των αλειφατικών δικαρβοξυλικών οξέων στην ατμόσφαιρα της Ηγγτιälä

Μέλος	Αέρια Φάση		Σωματιδιακή Φάση		Συνολική Φάση	
	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
α,ω-διοξύ C <sub>6</sub>	δ.α.	-	0,08	0,00-0,36	0,08	0,00-0,36
α,ω-διοξύ C <sub>8</sub>	δ.α.	-	0,19	0,00-0,77	0,19	0,00-0,77
α,ω-διοξύ C <sub>9</sub>	0,12	0,00-0,42	0,48	0,00-2,10	0,60	0,06-2,10
α,ω-διοξύ C <sub>22</sub>	0,04	0,00-0,24	0,07	0,00-0,79	0,11	0,00-0,79
<b>Σ(δικαρβοξυλικά οξέα)</b>	<b>0,15</b>	<b>0,00-0,44</b>	<b>0,83</b>	<b>0,06-3,23</b>	<b>0,98</b>	<b>0,09-3,23</b>

Έχει αναφερθεί ότι τα δικαρβοξυλικά οξέα, κυρίως τα μέλη C<sub>8</sub> (σουμπερικό) και C<sub>9</sub> (αζελαϊκό) έχουν δευτερογενή προέλευση και μπορεί να σχηματίζονται από την φωτο-οξειδωση του ολεϊκού (C<sub>18:1</sub>) και λινολεϊκού οξέος (C<sub>18:2</sub>) (Stephanou and Stratigakis, 1993), ενώ τα α,ω-δικαρβοξυλικά C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> έχει αναφερθεί ότι αποτελούν προϊόντα φωτο-οξειδωσης των ανθρωπογενών κυκλικών ολεφινών. Επιπλέον το α,ω-C<sub>6</sub> διοξύ (αδιπικό), έχει προταθεί ότι μπορεί να σχηματιστεί και μέσω της οξειδωσης του α-πινενίου με το όζον (Hoffmann *et al.*, 1997; Yu *et al.*, 1998). Τέλος, η παρουσία των α,ω-δικαρβοξυλικών οξέων με C<sub>20</sub>-C<sub>28</sub> σε αγροτικές περιοχές έχει συνδεθεί με αέριες μάζες με θαλάσσια προέλευση, αφού οι συγκεκριμένες ενώσεις με μέγιστη αφθονία το C<sub>22</sub> βρέθηκαν σε θαλάσσια φύκη, στο είδος *Zostera marina* (Gogou *et al.*, 1996).

Στην περιοχή της Ηγγτιälä, το αφθονότερο μέλος ήταν το α,ω-C<sub>9</sub> και ανιχνεύθηκε τόσο στην αέρια, όσο και στη σωματιδιακή φάση, ενώ τα α,ω-C<sub>6</sub> και C<sub>8</sub> προσδιορίστηκαν μόνο στη σωματιδιακή και σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Το α,ω-διοξύ C<sub>22</sub> προσδιορίστηκε μόνο σε ένα δείγμα στη σωματιδιακή φάση, ενώ στην αέρια προσδιορίστηκε σε τρία δείγματα, αλλά σε μικρότερες συγκεντρώσεις.

Γενικά οι συγκεντρώσεις των δικαρβοξυλικών οξέων ήταν χαμηλές, ωστόσο παρόμοια επίπεδα έχουν προσδιορισθεί και σε άλλες δασικές περιοχές (Kavouras *et al.*, 1998). Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις αυτές ήταν σε πολύ καλή συμφωνία με αυτές που προσδιορίστηκαν στην ίδια περιοχή, από την ερευνητική ομάδα του ISAS (Institut für Spektrochemie, Dortmund), στη Γερμανία σε παράλληλη δειγματοληψία. Οι τιμές της συγκέντρωσης στη σωματιδιακή φάση του α,ω-διοξέος C<sub>9</sub> κυμάνθηκαν από 0,2 έως 2,4 ng m<sup>-3</sup> και του α,ω-διοξέος C<sub>8</sub> από 0,2-1,3 ng m<sup>-3</sup> (OSOA, 2002).



### 8.3.3 Συνολική συνεισφορά των πρωτογενών και δευτερογενών ενώσεων

Εκτός από τις κατηγορίες των ενώσεων που αναφέρθηκαν στην παρούσα μελέτη, στα δείγματα που συλλέχθηκαν στην περιοχή της Hyytiälä, προσδιορίστηκαν ποσοτικά επιπλέον οι εξής ενώσεις: κ-αλκάνια, πολυχλωριωμένα διφαινύλια και πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Tsarakis and Stephanou, 2003; Καραβάκα, 2004). Με βάση τις συγκεντρώσεις όλων των ενώσεων, υπολογίστηκε, η % συνεισφορά κάθε κατηγορίας στη συνολική μάζα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν. Η μέση τιμή της ποσοστιαίας συνεισφοράς παρουσιάζεται στον πίνακα 8-9.

**Πίνακας 8-9 Μέση τιμή της συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) και % συνεισφορά των ενώσεων που προσδιορίστηκαν στο οργανικό εκχύλισμα στα δείγματα της Hyytiälä**

	Μέση τιμή συγκέντρωσης $\text{ng m}^{-3}$		% συνεισφορά στη συνολική ποσότητα των ενώσεων που προσδιορίστηκαν	
	Αέρια Φάση	Σωματιδιακή Φάση	Αέρια Φάση	Σωματιδιακή Φάση
Σ(κ-αλκάνια, Pr, Ph)	51,51	46,29	38,97	21,87
ΣΠΑΥ	14,41	1,27	10,90	0,60
ΣPCBs	0,06	0,003	0,05	0,00
Σαλκανόλες	16,09	37,15	12,17	17,55
Σαλκανοϊκά Οξέα	41,14	110,61	31,12	52,26
Στερπενοειδείς ενώσεις	7,53	13,37	5,70	6,32
Σακόρεστα/δικαρβοξυλικά	1,44	2,95	1,09	1,39
<b>Σ(ενώσεις)</b>	<b>132,18</b>	<b>211,64</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

Όπως φαίνεται, τα κ-αλκανοϊκά οξέα αποτελούν τη σημαντικότερη κατηγορία ενώσεων στη σωματιδιακή φάση με μέση ποσοστιαία συνεισφορά 52,26%, ακολουθούν τα κ-αλκάνια και οι κ-αλκανόλες, ενώ σημαντική συνεισφορά 6,32% παρουσίασαν και οι τερπενοειδείς ενώσεις. Αντίστοιχα οι πιο άφθονες ενώσεις που προσδιορίστηκαν στην αέρια φάση ήταν οι ίδιες ενώσεις αλλά σε διαφορετική αναλογία, καθώς και οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες.

## 8.4 Αέρια-Σωματιδιακή Κατανομή

### 8.4.1 Πρωτογενείς Οργανικές Ενώσεις

Σύμφωνα με μετρήσεις των Pio *et al.* (2006), την ίδια περίοδο που πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες στην Hyytiälä, η κατανομή μεγέθους των κ-αλκανολών στη σωματιδιακή φάση παρουσίαζε μία κορυφή στο εύρος των 1,3-4,2  $\mu\text{m}$ , ενώ η κατανομή των κ-αλκανοϊκών οξέων παρουσίαζε μέγιστο στο εύρος 0,39-2,1  $\mu\text{m}$ . Σύμφωνα με τους Rogge *et al.* (1993c) η εκτριβή από τα πράσινα φύλλα συνεισφέρει στην αποκόλληση

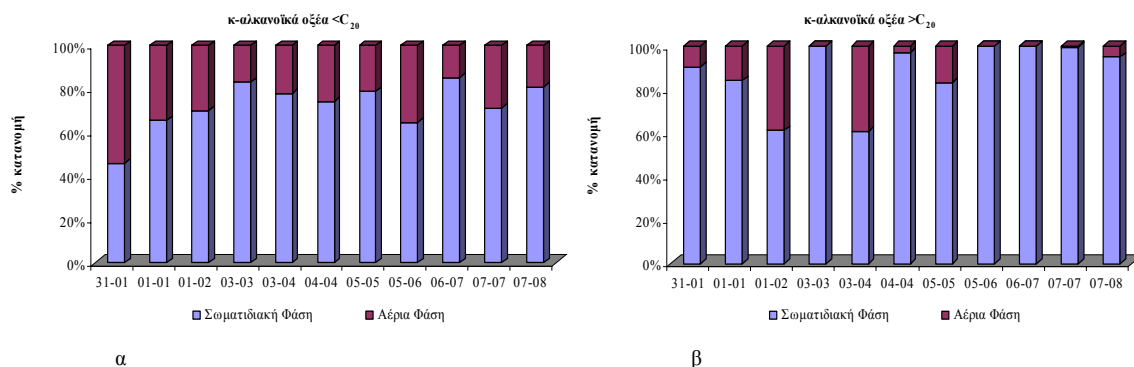
λιπιδίων κυρίως σε λεπτά σωματίδια, ενώ η θραυσματοποίηση “νεκρών” φύλλων συνεισφέρει στη δημιουργία χονδρών.

Η σχετική κατανομή των συγκεντρώσεων που παρατηρήθηκε για τις ημι-πτητικές πολικές (κ-αλκανόλες) και τις όξινες (κ-αλκανοϊκά και αλκενοϊκά οξέα) οργανικές ενώσεις, οι οποίες συνδέονται με τις πρωτογενείς εκπομπές από τα φυτά, έδειξαν ότι οι ενώσεις αυτές ήταν κυρίως στη σωματιδιακή φάση, παρά το γεγονός ότι η συγκέντρωσή τους ήταν σημαντική και στην αέρια.

### κ-αλκανοϊκά οξέα

Οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανοϊκών οξέων στη δασική περιοχή της Hyytiälä ήταν υψηλότερες στη σωματιδιακή φάση σε σύγκριση με την αέρια. Για τη διαφοροποίηση των μελών που προέρχονται κυρίως από τον κηρό των χερσαίων φυτών, η σχετική κατανομή των κ-αλκανοϊκών οξέων προσδιορίστηκε σε δύο επιμέρους τμήματα της ανθρακικής αλυσίδας, δηλαδή για τα μέλη με  $n < 20$  και  $n > 20$  (σχήμα 8-8).

Το ποσοστό των μελών με  $n < 20$  στη σωματιδιακή φάση κυμάνθηκε από 45,7 έως 85,1%, ενώ το αντίστοιχο ποσοστό των μελών που προέρχονται κυρίως από τον προστατευτικό κηρό των φυτών ήταν υψηλότερο και κυμάνθηκε από 61,0 έως και 100%.



Σχήμα 8–8 Επί τοις εκατό (%) κατανομή των κ-αλκανοϊκών οξέων α)  $n < 20$  και β)  $n > 20$ , σε αέρια και σωματιδιακή φάση στη δασική περιοχή της Hyytiälä

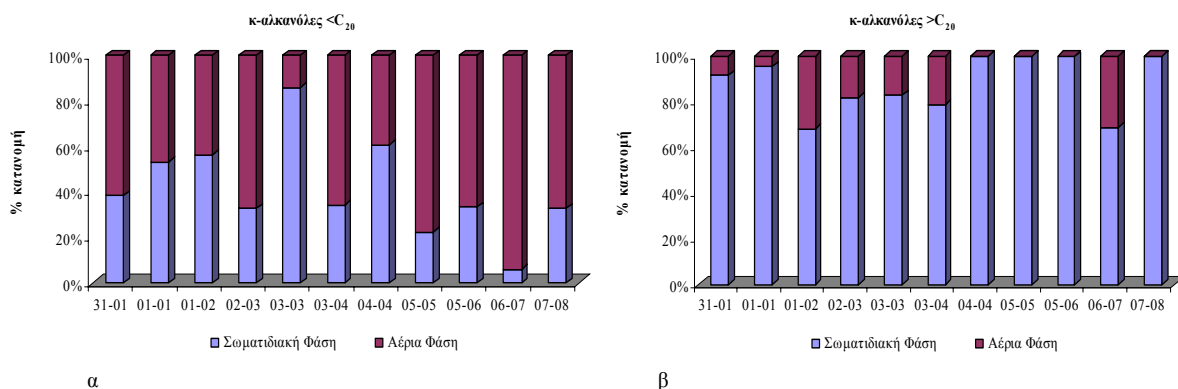
Ωστόσο, θα πρέπει να αναφερθεί ότι σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε δασική περιοχή με κωνοφόρα δέντρα στην Ελλάδα, το ποσοστό των μελών που προέρχονταν από τον κηρό των φυτών στη σωματιδιακή φάση ήταν σημαντικά μικρότερο με εύρος από 41,39 έως 65,34%, ενώ ακόμη μικρότερα ποσοστά προσδιορίστηκαν για τα μέλη με  $n < 20$ , των οποίων το ποσοστό κυμάνθηκε από 17,61 έως 31,29% (Kavouras, 1998). Τα χαμηλά ποσοστά των ενώσεων στη σωματιδιακή φάση στη συγκεκριμένη περιοχή, αποδόθηκαν στην εναλλαγή μεταξύ των δύο φάσεων, αλλά και στην απευθείας εκπομπή των ενώσεων στην αέρια φάση, λόγω του θερμοκρασιακού παράγοντα. Η θερμοκρασία στη συγκεκριμένη

μελέτη κατά τη διάρκεια της ηλιοφάνειας κυμάνθηκε από 24-25 °C, ενώ στην Ηγγτιälä η μέση θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της ημέρας ήταν 16,6 °C.

### κ-αλκανόλες

Παρόμοια συμπεριφορά με τα κ-αλκανοϊκά οξέα μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας παρουσίασαν οι κ-αλκανόλες χερσαίας προέλευσης, με τη συγκέντρωσή τους στη σωματιδιακή φάση να είναι σημαντικά υψηλότερη από την αντίστοιχη στην αέρια. Η % κατανομή στη σωματιδιακή φάση κυμάνθηκε από 68,0 έως 100%, ενώ κατά μέσο όρο ήταν 87,87% (σχήμα 8-9β).

Αντίθετα τα μέλη μικρότερου μοριακού βάρους παρουσίασαν σημαντικά μικρότερες συγκεντρώσεις στη σωματιδιακή φάση σε σύγκριση με την αέρια. Το ποσοστό τους κυμάνθηκε από 5,94 έως 60,81%, ενώ η μέση τιμή ήταν 36,98% (σχήμα 8-9α). Για τους λόγους που έχουν προαναφερθεί στα παραπάνω ποσοστά δεν έχει ληφθεί υπόψη το ποσοστό των ενώσεων στο δείγμα που συλλέχθηκε στις 03-03, το οποίο παρουσίασε σημαντικά υψηλές συγκεντρώσεις των μελών <20 στη σωματιδιακή φάση (85,85%).

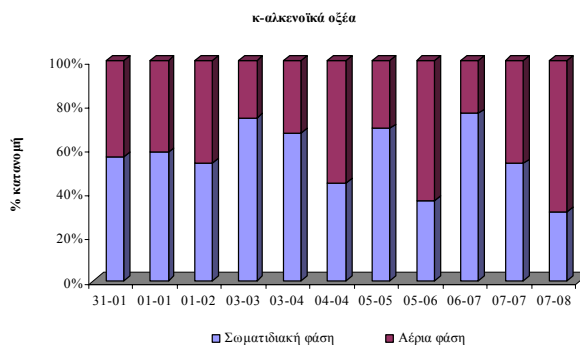


Σχήμα 8–9 Επί τοις εκατό (%) κατανομή των κ-αλκανοϊκών α) <C<sub>20</sub> και β) >C<sub>20</sub> σε αέρια και σωματιδιακή φάση στη δασική περιοχή της Ηγγτιälä

Το υψηλό ποσοστό των κ-αλκανοϊκών οξέων και των κ-αλκανοϊκών χερσαίας προέλευσης στη σωματιδιακή φάση υποδεικνύει τη σημαντική συνεισφορά των χερσαίων φυτών στη σύσταση των αερολυμάτων δασικών περιοχών.

### κ-αλκενοϊκά οξέα

Η κατανομή των κ-αλκενοϊκών οξέων στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας κυμάνθηκε από 31,16 έως 75,89%. Το ποσοστό σε αέρια και σωματιδιακή φάση παρουσιάζεται στο σχήμα 8-10.



**Σχήμα 8–10** Επί τοις εκατό (%) κατανομή των κ-αλκενοϊκών οξέων σε αέρια και σωματιδιακή φάση στη δασική περιοχή της Ηyytiälä

Εκτός από τη θερμοκρασία, η οποία επηρεάζει την κατανομή των ενώσεων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης, κι άλλοι παράγοντες, όπως π.χ. η βροχόπτωση και η ταχύτητα του ανέμου, μπορεί να επηρεάσουν την παραμονή των ενώσεων στην ατμόσφαιρα ή την εκπομπή τους από την επιφάνεια των φύλλων, επηρεάζοντας έτσι το ποσοστό τους στην αέρια και σωματιδιακή φάση. Για παράδειγμα, έχει δειχθεί ότι η βροχόπτωση μπορεί να απομακρύνει τις κ-αλκανόλες, λόγω απομάκρυνσης των μεγαλύτερων σωματιδίων από την ατμόσφαιρα κατά τη διάρκειά της (Kavouras *et al.*, 1998). Στη διάρκεια των δειγματοληψιών στην Ηyytiälä, η σημαντική διακύμανση της ταχύτητας του ανέμου ή/και της βροχόπτωσης μπορεί να επηρέασε το ποσοστό των ενώσεων στις δύο φάσεις της ατμόσφαιρας.

#### 8.4.2 Δευτερογενείς Οργανικές Ενώσεις

##### Τερπενοειδείς Ενώσεις

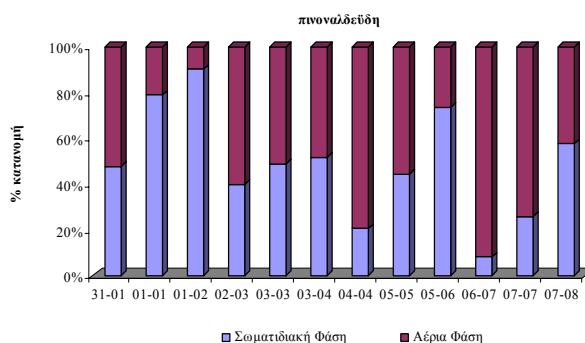
Οι τερπενοειδείς καρβονυλικές ενώσεις προσδιορίστηκαν τόσο στην αέρια, όσο και στη σωματιδιακή φάση. Το εύρος και η μέση τιμή του ποσοστού των καρβονυλικών τερπενοειδών ενώσεων που προσδιορίστηκαν στην αέρια φάση της ατμόσφαιρας της Ηyytiälä παρουσιάζεται στον πίνακα 8-10.

**Πίνακας 8-10** Επί τοις (%) ποσοστό των ενώσεων στην αέρια φάση της ατμόσφαιρας της Ηyytiälä

Ένωση	% ποσοστό στην αέρια φάση	
	Μέση τιμή	Εύρος
πινοναλδεύδη	51,04	9,74-91,83
νοπινόνη	71,21	0-100
λιμοναλδεύδη	65,20	0-100

Οι ενώσεις νοπινόνη και λιμοναλδεύδη προσδιορίστηκαν σε μεγαλύτερο ποσοστό στην αέρια φάση, ενώ η πινοναλδεύδη προσδιορίστηκε εξίσου και στις δύο φάσεις. Ωστόσο και

για τις τρεις ενώσεις, η κατανομή παρουσίασε σημαντική διαφοροποίηση. Στο σχήμα 8-11 παρουσιάζεται το ποσοστό κατανομής της πινοναλδεΐδης στα δείγματα που συλλέχθηκαν.



Σχήμα 8–11 Επί τοις εκατό (%) κατανομή της πινοναλδεΐδης σε αέρια και σωματιδιακή φάση στην περιοχή της Hyvtiälä

Η τάση ατμών είναι καθοριστικός παράγοντας για την κατανομή μιας ένωσης μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Έχει αναφερθεί ότι, όταν η τάση ατμών μιας οργανικής ένωσης στην ατμόσφαιρα είναι υψηλότερη από 10 Pa (25 °C), η ένωση υφίσταται στην αέρια φάση, ενώ όταν κυμαίνεται από 10 Pa έως 10 μPa, τότε κατανέμεται μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Επίσης, ενώσεις με τάσεις ατμών χαμηλότερες από 10 μPa, θα συνδέονται κυρίως με τη σωματιδιακή φάση (Kallio *et al.*, 2006). Ωστόσο η κατανομή μιας οργανικής ένωσης δεν εξαρτάται αποκλειστικά από την τάση ατμών της και τη θερμοκρασία, αλλά επίσης από τη χημική σύσταση των σωματιδίων και το οργανικό κλάσμα της σωματιδιακής ύλης (Jang *et al.*, 1997).

Στην παρούσα μελέτη, η νοπινόνη (~54 Pa, 25 °C) και η πινοναλδεΐδη (~5 Pa, 25 °C) (Hallquist *et al.*, 1997) προσδιορίστηκαν στη σωματιδιακή φάση και μάλιστα σε κάποιες περιπτώσεις σε ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά. Η παρουσία αυτών των ενώσεων στα σωματίδια μπορεί να εξηγηθεί με την παραδοχή ότι μια πτητική ένωση μπορεί να συμπυκνωθεί επάνω σε προϋπάρχοντα σωματίδια. Επιπλέον, καθώς οι οργανικές ενώσεις αρχίζουν να συμπυκνώνονται με αποτέλεσμα να σχηματίζεται μία οργανική στοιβάδα επάνω στα σωματίδια, ακόμη και ενώσεις των οποίων η συγκέντρωση στην αέρια φάση είναι χαμηλότερη από τη συγκέντρωση κορεσμού, θα κατανέμονται σε αυτή τη σωματιδιακή οργανική φάση, ενώ επιπλέον οι χαμηλότερες θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια της νύχτας θα ευνοούν τις παραπάνω διαδικασίες. Το φαινόμενο αυτό έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες (Kavouras and Stephanou, 2002b) και αποδόθηκε στη δυνατότητα μιας πτητικής ένωσης να κατανεμηθεί σε ένα οργανικό στρώμα στα προϋπάρχοντα σωματίδια.

Επιπλέον, έχει προταθεί ότι αντιδράσεις πολυμερισμού όξινα-καταλυόμενες μπορούν να δώσουν ενώσεις οι οποίες συμπυκνώνονται σε σωματίδια, ακόμη και όταν η τάση ατμών της αρχικής ένωσης είναι πολύ υψηλή για την παρουσία της στη σωματιδιακή φάση

(Tolocka *et al.*, 2004). Τα πολυμερή αυτά είναι θερμικά ασταθή και είναι πιθανόν να διασπώνται κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας του δείγματος, δίνοντας με αυτόν τον τρόπο θετικά σφάλματα στην ανάλυση των σωματιδιακών ενώσεων.

Ακόμη, οι Dachs and Eisenreich (2000) διερευνώντας τη συμπεριφορά των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, ανέφεραν ότι η αιθάλη μπορεί να δράσει ως μέσο προσρόφησης για κάποιες πτητικές ενώσεις. Τέλος, σφάλματα δειγματοληψίας τα οποία προκύπτουν από την προσρόφηση των αερίων ενώσεων επάνω στο φίλτρο κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, μπορεί να επηρεάσουν την ποσότητα των πτητικών ενώσεων που υπάρχουν στα δείγματα.

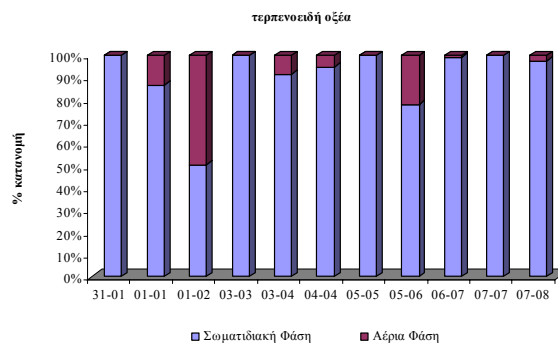
Εκτός από τους παραπάνω παράγοντες, οι οποίοι καθορίζουν σε σημαντικό βαθμό την κατανομή των πτητικών ενώσεων, στην περίπτωση της πινοναλδεύδης η περαιτέρω οξειδωσή της από τις ρίζες OH και η φωτόλυσή της στην αέρια φάση κατά τη διάρκεια της ημέρας, θα επηρεάζουν επίσης την κατανομή της ένωσης. Η διακύμανση της κατανομής της, μεταξύ ημέρας και νύχτας αναλύεται εκτενέστερα στη συνέχεια.

Παρόλα αυτά, γενικά η πινοναλδεύδη παρουσίασε μικρά ποσοστά στην αέρια φάση κατά τη διάρκεια των πρώτων ημερών της δειγματοληψίας, ενώ η κατανομή αυτή φάνηκε να αντιστρέφεται προς το τέλος της δειγματοληψίας. Αυτή η διαφοροποίηση πιθανόν να οφείλεται στη μεταβολή της θερμοκρασίας που παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια της δειγματοληπτικής περιόδου. Όπως προσδιορίστηκε με τον έλεγχο της προέλευσης των αερίων μαζών (βλ. Παράγραφο 8.5), κατά τις τρεις πρώτες ημέρες της δειγματοληπτικής περιόδου, σχετικά κρύες μάζες αέρα με βόρεια προέλευση κατέφθαναν στην περιοχή. Οι χαμηλές θερμοκρασίες που επικρατούσαν την ίδια περίοδο (μέση τιμή: 11,7 °C), είχαν ως αποτέλεσμα σημαντικό ποσοστό της πινοναλδεύδης να βρίσκεται στη σωματιδιακή φάση, λόγω της αντίστροφης εξάρτισης του συντελεστή κατανομής από την τάση ατμών της ένωσης (παράγραφος 2.1.1). Αντίθετα η αύξηση της θερμοκρασίας κατά τις επόμενες ημέρες (μέση τιμή: 16,1 °C) λειτουργούσε ευνοϊκά για την εκρόφηση της ένωσης από τη σωματιδιακή φάση και την παραμονή της στην αέρια.

Σημαντική διακύμανση στην κατανομή της πινοναλδεύδης μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης είχε παρατηρηθεί και σε αντίστοιχη μελέτη σε δασική περιοχή με κωνοφόρα δέντρα στην Ελλάδα (Kavouras *et al.*, 1999a). Επίσης σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε δασική περιοχή με κωνοφόρα στην Καλιφόρνια (Cahill *et al.*, 2006), η συγκέντρωση της πινοναλδεύδης ήταν παρόμοια σε αέρια και σωματιδιακή φάση, ενώ η νοπινόνη προσδιορίστηκε κυρίως στην αέρια φάση, παρόμοια με την κατανομή που παρατηρήθηκε και στην παρούσα μελέτη.

Αντίθετα, σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε δασική περιοχή της Γερμανίας (Plewka *et al.*, 2003) παρατηρήθηκε ότι η συγκέντρωση της πινοναλδεΐδης στην αέρια φάση ήταν πολύ υψηλότερη από την αντίστοιχη στη σωματιδιακή και μάλιστα κατά δύο τάξεις μεγέθους. Η μέση συγκέντρωση στην αέρια φάση ήταν περίπου  $200 \text{ ng m}^{-3}$ , ενώ η αντίστοιχη στη σωματιδιακή  $1 \text{ ng m}^{-3}$ . Η μέση θερμοκρασία κατά τις μετρήσεις αυτές ήταν μεταξύ  $10$  και  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Ωστόσο θα πρέπει να τονιστεί ότι στη συγκεκριμένη μελέτη, οι τιμές που αναφέρονται στη σωματιδιακή φάση προσδιορίστηκαν σύμφωνα με το αναλυτικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε και στην παρούσα μελέτη (Gogou *et al.*, 1998) και για διάρκεια δειγματοληψίας τουλάχιστον 10 ωρών, ενώ οι τιμές στην αέρια προσδιορίστηκαν με άλλου τύπου δειγματοληψία (DNPH (2,4-dinitrophenylhydrazine)-cartridges) διάρκειας 90 min.

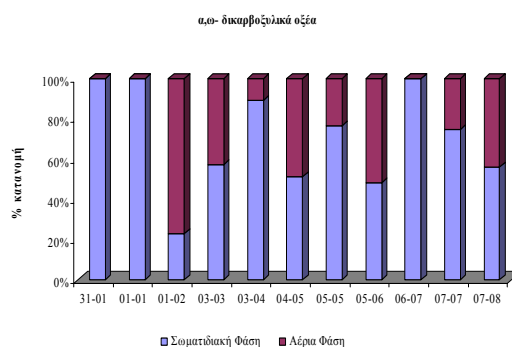
Αντίθετα με τις καρβονυλικές ενώσεις, τα τερπενοειδή οξέα παρουσίασαν σταθερά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στη σωματιδιακή φάση σε σύγκριση με την αέρια (σχήμα 8-12). Από τα οξέα που ανιχνεύθηκαν, το *cis*-πινικό οξύ δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα από τα δείγματα στην αέρια φάση, ενώ το νορπινονικό (ή πιναλικό) ανιχνεύθηκε σε μικρές συγκεντρώσεις στην αέρια φάση σε 3 από τα 12 δείγματα. Μικρή διαφοροποίηση παρουσίασε το *cis*-πινονικό οξύ, το οποίο προσδιορίστηκε στην αέρια φάση σε ποσοστό 20,59%. Η παρουσία του *cis*-πινονικού οξέος και στις δύο φάσεις της ατμόσφαιρας έχει αναφερθεί σε μελέτη που έχει πραγματοποιηθεί σε δασική περιοχή μικρότερου γεωγραφικού πλάτους με κωνοφόρα (Kavouras *et al.*, 1999a), ωστόσο στη συγκεκριμένη μελέτη οι συγκεντρώσεις στην αέρια φάση ήταν σε πολλές περιπτώσεις υψηλότερες από τις αντίστοιχες στη σωματιδιακή, ενώ επιπλέον το *cis*-πινικό οξύ είχε προσδιορισθεί και στην αέρια φάση σε σημαντικές συγκεντρώσεις. Αυτές οι διαφοροποιήσεις, μπορούν να δικαιολογηθούν από τη διαφορά των περιβαλλοντικών παραμέτρων μεταξύ των δύο περιοχών και κυρίως από τη διαφορά της θερμοκρασίας και της ηλιοφάνειας.



Σχήμα 8–12 Επί τοις εκατό (%) κατανομή των τερπενοειδών οξέων σε αέρια και σωματιδιακή φάση στη δασική περιοχή της Hyvtiälä

### Αλειφατικά Δικαρβοξυλικά Οξέα

Γενικά οι συγκεντρώσεις των αλειφατικών δικαρβοξυλικών οξέων στην ατμόσφαιρα της Ηγγτιälä είναι χαμηλές, ωστόσο οι ενώσεις αυτές προσδιορίστηκαν κατά κύριο λόγο στη σωματιδιακή φάση (μέση τιμή 70,52%) (σχήμα 8-13). Ειδικότερα, τα μέλη α,ω-C<sub>6</sub> και C<sub>8</sub> (αδιπικό και σουμπερικό) ανιχνεύθηκαν μόνο στη σωματιδιακή φάση (πίνακας 8-8). Η παρουσία των ενώσεων κυρίως στα σωματίδια, μπορεί να εξηγηθεί από τη χαμηλή τάση ατμών τους, η οποία για τα τρία μέλη α,ω- διοξέα C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> έχει αναφερθεί ότι κυμαίνεται από  $1,2 \times 10^{-6}$  έως  $9,8 \times 10^{-6}$  Pa (Bilde *et al.*, 2003).



Σχήμα 8–13 Επί τοις εκατό (%) κατανομή των α,ω αλειφατικών δικαρβοξυλικών οξέων σε αέρια και σωματιδιακή φάση στη δασική περιοχή της Ηγγτιälä

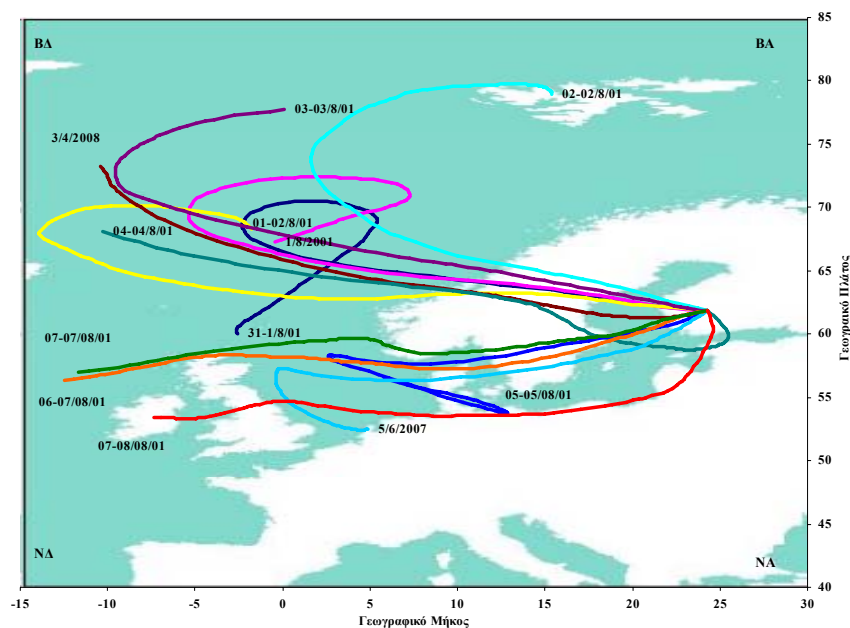
### 8.5 Εβδομαδιαία διακύμανση της συγκέντρωσης των ενώσεων

Η διακύμανση της συγκέντρωσης των ενώσεων που προσδιορίστηκαν στην ατμόσφαιρα της Ηγγτιälä, είναι αποτέλεσμα πολλών παραμέτρων και η συμμετοχή της καθεμίας είναι πολλές φορές δύσκολο να εκτιμηθεί. Οι τοπικές πηγές, οι μετεωρολογικές συνθήκες της περιοχής, η μακρινή μεταφορά, καθώς και η οξειδωτική κατάσταση της ατμόσφαιρας, είναι μερικές από τις κύριες παραμέτρους, που καθορίζουν τις ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των ενώσεων.

Λόγω της μεγάλης απόστασης της δασικής περιοχής από σημαντικές ανθρωπογενείς πηγές, η οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας της Ηγγτιälä καθορίζεται κυρίως από τη μακρινή μεταφορά πρωτογενών και δευτερογενών ρυπαντών.

Για το λόγο αυτό υπολογίστηκαν οι αντίστροφες πορείες των αέριων μαζών κατά τις ημέρες δειγματοληψίας με τη χρήση του μοντέλου ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας HYSPLIT\_4 (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectories Model Version 4), το οποίο έχει αναπτυχθεί από το National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής. Οι αντίστροφες πορείες των αέριων μαζών κατά τις ημέρες δειγματοληψίας (72 ώρες πίσω) προσδιορίστηκαν σε υψόμετρο 800 m από την επιφάνεια της θάλασσας για όλες τις ημέρες (σχήμα 8-14). Στην άκρη κάθε πορείας αναγράφεται η αντίστοιχη ημερομηνία της δειγματοληψίας.



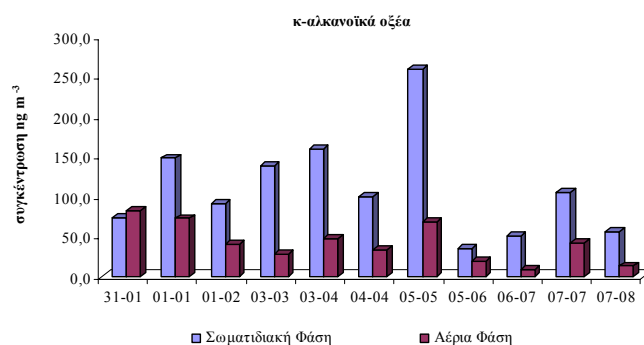


Σχήμα 8–14 Αντίστροφη πορεία των αερίων μαζών (3 ημέρες πίσω) που κατέφθασαν στο σταθμό, κατά τις ημέρες των δειγματοληψιών

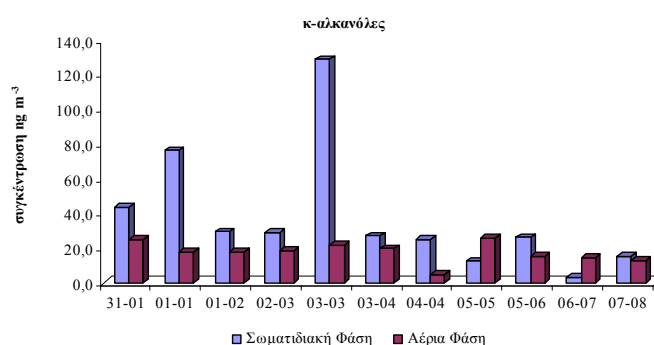
Γενικά η περιοχή της Ηυτιälä, φαίνεται να επηρεάζεται από αέριες μάζες, με δυτική προέλευση. Κατά τη διάρκεια των τριών πρώτων ημερών, σχετικά κρύες και καθαρές μάζες αέρα με βορειοδυτική προέλευση από την Γροιλανδία και τις πολικές περιοχές της Αρκτικής, έφθασαν στο σταθμό. Αντίθετα στις ημέρες που ακολούθησαν θερμότερες και περισσότερο ρυπασμένες αέριες μάζες με νοτιοδυτική προέλευση που διέρχονταν από τις χώρες της βορειοδυτικής Ευρώπης (Αγγλία, Γερμανία, Δανία, Νορβηγία, Σουηδία) πέρασαν από την περιοχή της Ηυτιälä. Η μέση τιμή των  $\text{NO}_x$  κατά την πρώτη περίοδο ήταν  $<0,5$   $\text{ppb}_v$ , ενώ στη δεύτερη η μέση τιμή  $\text{NO}_x$  κυμάνθηκε από 0,5 έως 4  $\text{ppb}_v$ . Επιπλέον η μέση τιμή της συγκέντρωση του  $\text{SO}_2$  ήταν 0,052  $\text{ppb}_v$  στην πρώτη περίοδο και 0,123  $\text{ppb}_v$  στη δεύτερη.

### 8.5.1 Πρωτογενείς οργανικές ενώσεις

Η εβδομαδιαία διακύμανση της συγκέντρωσης των κ-αλκανοϊκών οξέων και των κ-αλκανολών στην ατμόσφαιρα της Ηυτιälä, παρουσιάζεται στο σχήμα 8-15 και 8-16.



Σχήμα 8–15 Διακύμανση της συγκέντρωσης των κ-αλκανοϊκών οξέων στη σωματιδιακή και αέρια φάση στην ατμόσφαιρα της Ηγγτιälä



Σχήμα 8–16 Διακύμανση της συγκέντρωσης των κ-αλκανολών στη σωματιδιακή και αέρια φάση στην ατμόσφαιρα της Ηγγτιälä

Γενικά η συγκέντρωση και των δύο κατηγοριών ενώσεων στη σωματιδιακή φάση, έδειξε σημαντική διακύμανση στο χρονικό διάστημα που πραγματοποιήθηκε η δειγματοληψία. Η μέγιστη συγκέντρωση των κ-αλκανοϊκών οξέων παρατηρήθηκε στις 05-05/08, ενώ των κ-αλκανολών στις 03-03/8/01.

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε έλεγχος της συσχέτισης της συγκέντρωσης των πρωτογενών οργανικών ενώσεων με τις κυριότερες περιβαλλοντικές παραμέτρους για τις οποίες υπήρχαν δεδομένα. Ο έλεγχος της συσχέτισης έγινε χωριστά για τις συγκεντρώσεις των ενώσεων σε αέρια και σωματιδιακή φάση, καθώς και σε δύο επιμέρους τμήματα της ανθρακικής αλυσίδας. Υπολογίστηκε δηλαδή η συνολική συγκέντρωση για  $n < 20$  και  $n > 20$  (προέλευση κυρίως από τον προστατευτικό κηρό των φυτών) και εκτιμήθηκε η συσχέτιση με τις περιβαλλοντικές παραμέτρους. Επιπλέον υπολογίστηκε η συσχέτιση για τα πιο σημαντικά μέλη της κάθε κατηγορίας ενώσεων.

Στον πίνακα (8-11) παρουσιάζεται ο βαθμός συσχέτισης της μεταβολής της συγκέντρωσης των πρωτογενών οργανικών ενώσεων, με τη διακύμανση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος (T) σε °C, της συγκέντρωσης του όζοντος (O<sub>3</sub>) σε ppb<sub>v</sub>, της σχετικής υγρασίας (RH), της ταχύτητας του ανέμου (WS) σε m·sec<sup>-1</sup> και της συγκέντρωσης του SO<sub>2</sub> σε ppb<sub>v</sub>.

**Πίνακας 8-11** Βαθμός συσχέτισης των συγκεντρώσεων των πρωτογενών οργανικών ενώσεων που προσδιορίστηκαν στη σωματιδιακή φάση στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä με φυσικοχημικές και περιβαλλοντικές παραμέτρους

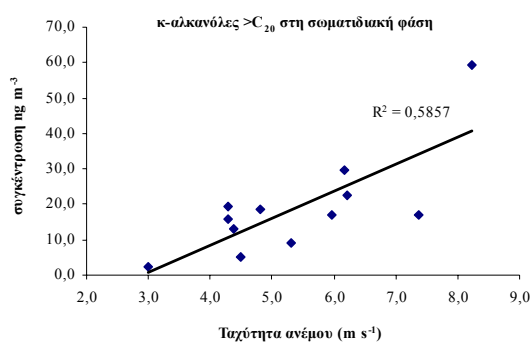
αρ. μετρήσεων	Ένωση (ή κατηγορία ενώσεων)	T	O <sub>3</sub>	RH	WS	SO <sub>2</sub>
11	Σ <sub>(9-20)</sub> οξέα	ns	ns	ns	ns	ns
11	Σ <sub>(21-30)</sub> οξέα	ns	ns	ns	ns	ns
11	C <sub>16</sub> αλκανοϊκό οξύ	ns	ns	ns	ns	ns
11	Σ(αλκενοϊκά)	ns	ns	ns	ns	ns
11	Σ <sub>(9-20)</sub> αλκανόλες	ns	ns	(-)*	ns	ns
11	Σ <sub>(21-28)</sub> αλκανόλες	ns	ns	ns	(+)**	ns
11	C <sub>26</sub> αλκανόλη	ns	ns	ns	(+)**	ns

\* $p < 0,1$ , \*\* $p < 0,01$ , \*\*\* $p < 0,001$ , ns: non significant

Όπως φαίνεται στην πλειονότητα των περιπτώσεων ο βαθμός συσχέτισης δεν ήταν σημαντικός. Καθοριστικός παράγοντας για αυτή τη συμπεριφορά πιθανόν να ήταν η βροχόπτωση που επικράτησε στην περιοχή στις 31/7, 4/8, 5/8, 6/8, και 7/8.

Η ύπαρξη της βροχής επιδρά δραματικά στη σύσταση της ατμόσφαιρας, είτε λόγω διαλυτοποίησης των ενώσεων στα σταγονίδια, είτε λόγω κατακρήμνισης των σωματιδίων λόγω βροχής. Σύμφωνα με το μηχανισμό της υγρής εναπόθεσης είναι πολύ πιθανό να παρασύρονται αρκετά σωματίδια και να καθιζάνουν στο έδαφος (*washout*). Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε σε δασική περιοχή με κωνοφόρα, παρατηρήθηκε μείωση της συγκέντρωσης των κ-αλκανολών στα σωματίδια με  $D_p > 1,5 \mu\text{m}$  κατά τη διάρκεια βροχόπτωσης, ενώ για την κατηγορία των κ-αλκανοϊκών οξέων η διαφοροποίηση υπό συνθήκες χωρίς και με βροχόπτωση δεν ήταν πολύ εμφανής, εκτός από τη συγκέντρωση των ενώσεων στα σωματίδια διαμέτρου  $> 3 \mu\text{m}$ , όπου παρατηρήθηκε σημαντική μείωση στις συνθήκες βροχής. Ωστόσο ο έλεγχος της συσχέτισης με τη συγκεκριμένη παράμετρο δεν ήταν εφικτός, λόγω της έλλειψης των αντίστοιχων δεδομένων.

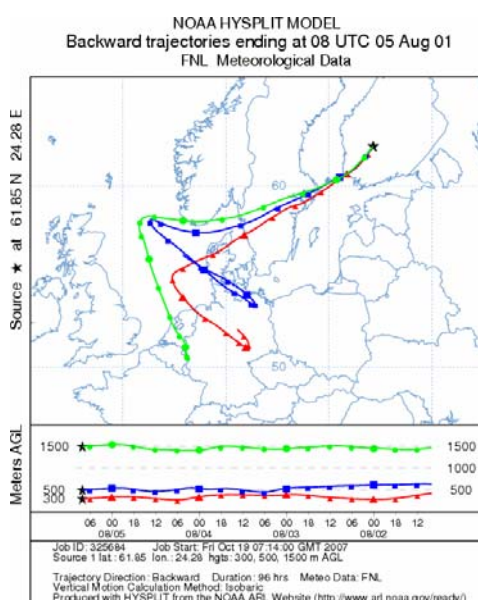
Παρόλα αυτά φάνηκε, ότι η συμπεριφορά των κ-αλκανολών μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας  $> 20$ , καθώς και του αφθονότερου μέλους C<sub>26</sub>, καθορίζεται σε σημαντικό βαθμό από την ταχύτητα του ανέμου (σχήμα 8-17). Την περίοδο της δειγματοληψίας, η ταχύτητα του ανέμου κυμάνθηκε από 3,04 έως 8,22  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ , παρουσιάζοντας σημαντική μεταβλητότητα (% CV=27,28).



**Σχήμα 8-17** Συσχέτιση της συγκέντρωσης των κ-αλκανολών χερσαίας προέλευσης ( $>C_{20}$ ) με την ταχύτητα του ανέμου

Η επίδραση της ταχύτητας του ανέμου στη συγκέντρωση των κ-αλκανοϊκών, έχει αναφερθεί ξανά σε δασική περιοχή κωνοφόρων δέντρων (Κανουρας, 1998). Στην ίδια μελέτη είχε αναφερθεί ότι οι εκπομπές των συγκεκριμένων ενώσεων εξαρτώνται πιθανώς και από τη θερμοκρασία. Ωστόσο στην παρούσα μελέτη δεν παρατηρήθηκε κάποια συσχέτιση της θερμοκρασίας με τη συγκέντρωση των ενώσεων. Αντίθετα η σχετική υγρασία, φάνηκε να επηρεάζει αρνητικά τη συγκέντρωση των μικρότερων μελών. Έχει αναφερθεί ότι η σχετική υγρασία μπορεί να επιδράσει στις συγκεντρώσεις των ενώσεων, μέσω της μείωσης που μπορεί να προκαλέσει στην ικανότητα εκπομπής τους από τα φύλλα όταν επικαθήσει επάνω σε αυτά (Κανουρας, 1998).

Αντίθετα, ο έλεγχος της συσχέτισης της συγκέντρωσης των κ-αλκανοϊκών οξέων με διάφορους παράγοντες δεν έδειξε κάποια επίδραση των περιβαλλοντικών παραμέτρων στη διακύμανση της συγκέντρωσής τους. Γενικά λόγω της πληθώρας των πηγών εκπομπής των εν λόγω ενώσεων, η συσχέτιση με διάφορες παραμέτρους θα πρέπει να γίνεται με προσοχή.



Ωστόσο αξίζει να σημειωθεί το γεγονός, ότι η μέγιστη συγκέντρωση των κ-αλκανοϊκών οξέων προσδιορίστηκε στο δείγμα που συλλέχθηκε στις 05-05/08/01. Με βάση την αντίστροφη πορεία που υπολογίστηκε για αυτήν την ημερομηνία, η αέρια μάζα είχε διέλθει από την Γερμανία και τη Νότια Σουηδία (σχήμα 8-18) και το συγκεκριμένο δείγμα φάνηκε να είναι ιδιαίτερα επιβαρυσμένο (υψηλότερη συγκέντρωση σε SO<sub>2</sub>).

Σχήμα 8–18 Ρετροπορείες αερίων μαζών στις 05-05/8/01

Θα πρέπει επίσης να αναφερθεί ότι σε άλλη μελέτη που πραγματοποιήθηκε στη δασική περιοχή της Ηyytiälä ένα χρόνο νωρίτερα (Alves *et al.*, 2002), η μέση συνολική συγκέντρωση των κ-αλκανοϊκών οξέων στη σωματιδιακή φάση ήταν 340 ng m<sup>-3</sup>. Οι υψηλές συγκεντρώσεις των αλκανοϊκών οξέων για εκείνη την περίοδο δειγματοληψίας, αποδόθηκαν στην παρουσία πετρελαϊκών συστατικών στα αερολύματα, η οποία υποδείκνυε την εισροή ρυπασμένου αέρα από άλλες περιοχές.

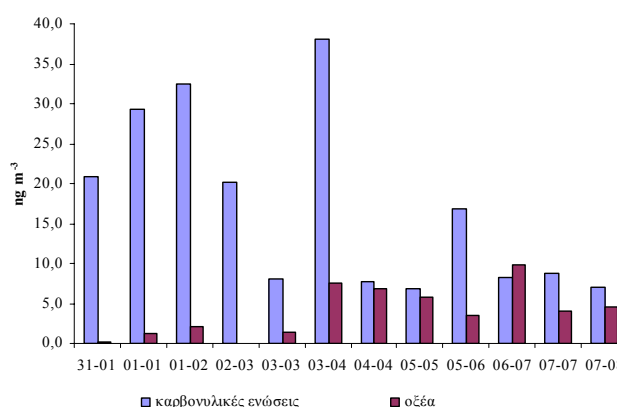
Σε ότι αφορά τις συγκεντρώσεις των ενώσεων στην αέρια φάση δεν φάνηκε κάποια σημαντική συσχέτιση με τις περιβαλλοντικές παραμέτρους.

### 8.5.2 Δευτερογενείς οργανικές ενώσεις

Εκτός από τους παράγοντες που αναφέρθηκαν παραπάνω για τη διακύμανση της συγκέντρωσης των πρωτογενών ενώσεων, στην περίπτωση των δευτερογενών, σημαντικοί παράγοντες που θα πρέπει να ληφθούν επιπλέον υπόψη, είναι η εκπομπή των πρόδρομων ενώσεων, καθώς και η οξειδωτική κατάσταση της ατμόσφαιρας.

#### Τερπενοειδείς ενώσεις

Η συνολική συγκέντρωση (αέρια και σωματιδιακή φάση) των τερπενοειδών καρβονυλικών ενώσεων και των τερπενοειδών οξέων παρουσιάζεται στο σχήμα 8-19.



Σχήμα 8–19 Συνολική συγκέντρωση (ng m<sup>-3</sup>) των τερπενοειδών καρβονυλικών ενώσεων και των τερπενοειδών οξέων στη δασική περιοχή της Ηγγτιälä

Γενικά, τις πρώτες ημέρες της δειγματοληψίας παρατηρήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις των τερπενοειδών καρβονυλικών ενώσεων, οι οποίες καθορίζονται ουσιαστικά από τη συγκέντρωση της πινοναλδεύδης και ιδιαίτερα χαμηλές συγκεντρώσεις των τερπενοειδών οξέων, ενώ τις ημέρες που ακολούθησαν οι δύο κατηγορίες ενώσεων παρουσίασαν παρόμοιες συγκεντρώσεις. Γενικά θα μπορούσε να θεωρηθεί ότι η περίοδος δειγματοληψίας χωρίζεται σε δύο υποπεριόδους, όπου στην πρώτη παρουσιάζουν σημαντική αφθονία οι καρβονυλικές τερπενοειδείς ενώσεις, ενώ στη δεύτερη οι δύο κατηγορίες ενώσεων συνεισφέρουν εξίσου στη συγκέντρωση των τερπενοειδών ενώσεων.

Η αφθονία των καρβονυλικών ενώσεων, σε συνδυασμό με την απουσία των τερπενοειδών οξέων στο πρώτο διάστημα των δειγματοληψιών, μπορεί να οφείλεται αφενός στις ήπιες συνθήκες φωτο-οξειδωσης και αφετέρου στις χαμηλές συγκεντρώσεις των μονοτερπενίων.

Σε πειράματα από θαλάμους προσομοίωσης έχει δειχθεί ότι η πινοναλδεύδη σχηματίζεται αρκετά γρήγορα στα πρώτα στάδια της αντίδρασης του α-πινενίου με τις ρίζες OH, ενώ τα τερπενοειδή οξέα πινονικό, νορπινονικό και πινικό σχηματίζονται κυρίως από την οζονόλυση του α-πινενίου και από την περαιτέρω οξείδωση της πινοναλδεύδης στην

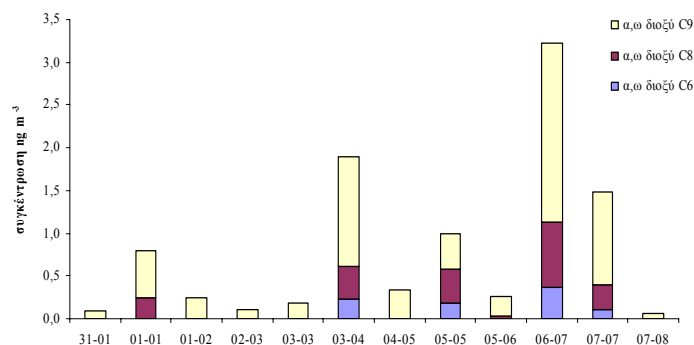
αέρια φάση. Επιπλέον έχει αναφερθεί ότι η οξειδωση του α-πινενίου με το  $O_3$  παράγει δικαυβοξυλικά οξέα και άλλες μη-πτητικές ενώσεις σε πολύ υψηλότερες αποδόσεις (1-9%) σε σύγκριση με την οξειδωση με τις ρίζες OH (0,2-0,6%) (Larsen *et al.*, 2001).

Οι χαμηλές συγκεντρώσεις των τερπενοειδών οξέων κατά τις πρώτες ημέρες των δειγματοληψιών, σε συνδυασμό με τις υψηλές συγκεντρώσεις της πινοναλδεύδης, καθώς και τα χαμηλά επίπεδα όζοντος, υποδεικνύουν ότι το κύριο οξειδωτικό στοιχείο της ατμόσφαιρας ήταν οι ρίζες OH.

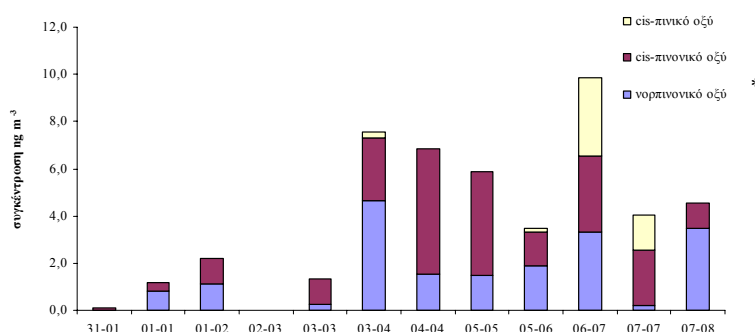
Επιπλέον έχει δειχθεί ότι το ισοπρένιο αποτελεί σημαντικό συστατικό της ατμοσφαιρικής χημείας, επειδή αντιδρά με τις ρίζες OH πιο γρήγορα σε σχέση με τα μονοτερπένια (Atkinson and Arey, 1998) και χαρακτηρίζεται από υψηλή ικανότητα να παράγει όζον (Carter, 1996). Ωστόσο, στη δασική περιοχή της Hyvtiälä η συγκέντρωση του ισοπρενίου είναι χαμηλότερη από αυτήν των μονοτερπενίων (Boy *et al.*, 2004), συνεπώς τα μονοτερπένια θα αντιδρούν πολύ πιο γρήγορα με τις ρίζες OH, παράγοντας πινοναλδεύδη, όζον και άλλες μικρότερες οργανικές ενώσεις.

Η σημαντική αφθονία των τερπενοειδών καρβονυλικών ενώσεων, η οποία έχει παρατηρηθεί ξανά στη δασική περιοχή της Hyvtiälä στην αέρια φάση (Spanke *et al.*, 2001), θα συζητηθεί λεπτομερώς στην ενότητα 10.2.1.

Μια επιπλέον ένδειξη ότι οι συνθήκες οξειδωσης κατά τη δεύτερη περίοδο δειγματοληψίας ήταν πιο έντονες, αποτελεί η σημαντική συσχέτιση που παρατηρήθηκε μεταξύ της συγκέντρωσης των τερπενοειδών οξέων και των α,ω-αλειφατικών δικαυβοξυλικών οξέων. Στο σχήμα 8-20 παρουσιάζεται η διακύμανση της συγκέντρωσης των α,ω δικαυβοξυλικών οξέων, ενώ στο σχήμα 8-21 η αντίστοιχη συγκέντρωση των τερπενοειδών οξέων. Στη συνολική συγκέντρωση των α,ω δικαυβοξυλικών οξέων δεν έχει ληφθεί υπόψη το μέλος α,ω-C<sub>22</sub>, για το οποίο δεν έχει αναφερθεί δευτερογενή προέλευση.

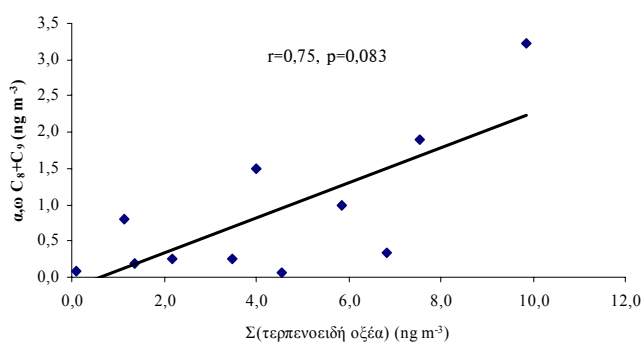


Σχήμα 8–20 Διακύμανση της συνολικής συγκέντρωσης ( $ng\ m^{-3}$ ) των α,ω διοξέων C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> στην ατμόσφαιρα της Hyvtiälä



Σχήμα 8–21 Διακύμανση της συνολικής συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των τερπενοειδών οξέων στην ατμόσφαιρα της Ηγυτιälä

Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα δικαρθοξυλικά  $C_8$  και  $C_9$  προκύπτουν από την φωτο-οξειδωση των ακόρεστων οξέων  $C_{16:1}$  και  $C_{18:1}$ , (Stephanou and Stratigakis, 1993) και ότι η παρουσία ανθρωπογενών πηγών τους στη συγκεκριμένη περιοχή δεν είναι σημαντική, η συσχέτιση που παρατηρήθηκε (σχήμα 8-22) με τις συγκεντρώσεις των τερπενοειδών οξέων ( $r=0,75$ ,  $p=0,083$ ) στη σωματιδιακή φάση κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, υποδεικνύει τις εντονότερες συνθήκες οξείδωσης κατά τη δεύτερη περίοδο, όπως αναφέρθηκε παραπάνω.



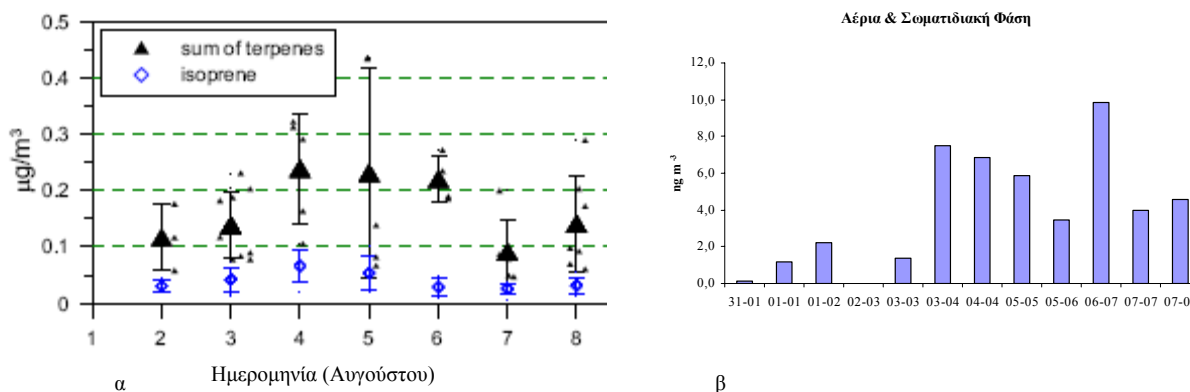
Σχήμα 8–22 Συσχέτιση της συγκέντρωσης των τερπενοειδών οξέων και των δικαρθοξυλικών οξέων  $C_8$ - $C_9$  στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας της Ηγυτιälä.

Επιπλέον, καθοριστικός παράγοντας για την παρουσία των τερπενοειδών οξέων σε υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά τη δεύτερη περίοδο των δειγματοληψιών ήταν οι αυξημένες εκπομπές των πρόδρομων ενώσεών τους στην ατμόσφαιρα.

Κατά τη διάρκεια της δειγματοληπτικής καμπάνιας στα πλαίσια του προγράμματος OSOA, προσδιορίστηκαν από άλλες ερευνητικές ομάδες, οι συγκεντρώσεις των μονοτερπενίων και του ισοπρενίου. Ο λόγος ανάμιξης των τερπενίων στο στρώμα ανάμιξης την περίοδο αυτή ήταν της τάξης των 10-100 ppt, με κυριότερες ενώσεις το  $\alpha$ -πινένιο, το  $\Delta^3$ -καρένιο, το λιμονένιο και το καμφένιο (Spirig *et al.*, 2004).

Επίσης σε σύγκριση με προηγούμενες μετρήσεις στην ίδια τοποθεσία, η συνεισφορά του  $\alpha$ -πινενίου, στο σύνολο των τερπενίων ήταν μικρότερη. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις

των μονοτερπενίων παρατηρήθηκαν τις ημέρες 04/08, 05/08 και 06/08 (σχήμα 8-23α), παρουσιάζοντας σημαντική εξάρτηση από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος (η μέγιστη θερμοκρασία σημειώθηκε στις 05-05/08 και ήταν 21,41 °C) Τις ίδιες ημέρες παρατηρήθηκαν και οι μέγιστες συγκεντρώσεις των τερπενοειδών οξέων στην ατμόσφαιρα (σχήμα 8-23β), ακολουθώντας τη μεταβολή των μονοτερπενίων.



Σχήμα 8–23 α) Συγκέντρωση των τερπενίων και του ισοπρενίου κατά τις ημέρες της δειγματοληψίας (τροποποιημένο διάγραμμα από τους (Boy *et al.*, 2004)), β) συγκέντρωση των τερπενοειδών οξέων στην ατμόσφαιρα της Hyvitiälä

Στον πίνακα 8-12 παρουσιάζεται ο βαθμός συσχέτισης της συγκέντρωσης των κυριότερων τερπενοειδών ενώσεων με τις σημαντικότερες περιβαλλοντικές παραμέτρους.

Πίνακας 8-12 Βαθμός συσχέτισης των κυριότερων περιβαλλοντικών παραμέτρων με τη συγκέντρωση των δευτερογενών οργανικών ενώσεων που προσδιορίστηκαν στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας της Hyvitiälä

αρ. μετρήσεων	Ένωση	T	O <sub>3</sub>	RH	WS
12	πινοναλδεΐδη	(-)*	ns	ns	ns
4	νοπινόνη	ns	ns	ns	ns
10	<i>cis</i> -πινονικό οξύ	(+)*	ns	ns	ns
4	<i>cis</i> -πινικό οξύ	ns	ns	ns	ns
10	νορπινονικό (ή πιναιλικό) οξύ	ns	ns	(+)*	ns
12	Σ(δικαρβοξυλικά οξέα)	ns	ns	ns	ns

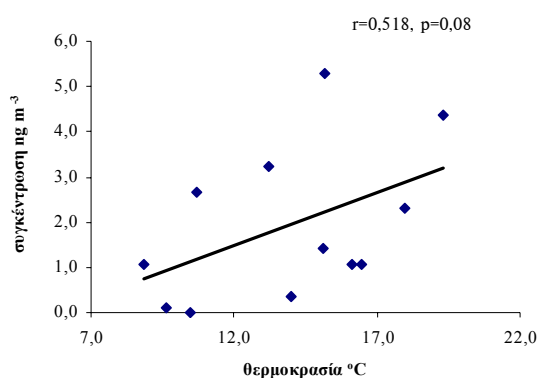
\* $p < 0,1$ , \*\* $p < 0,01$ , \*\*\* $p < 0,001$ , ns: non significant

Από τον παραπάνω πίνακα δεν προκύπτει κάποια συσχέτιση της συγκέντρωσης των δευτερογενών οργανικών ενώσεων με τα επίπεδα του όζοντος. Γενικά, όπως αναφέρθηκε ήδη, οι συγκεντρώσεις του όζοντος στη συγκεκριμένη περιοχή είναι χαμηλές, (μέση τιμή 26,37 ppb<sub>v</sub>) και επιπλέον δεν παρουσίασαν σημαντική ημερήσια διακύμανση. Αντίθετα, σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε στο Golden Ears Park του Vancouver, οι Cheng *et al.* (2004) παρατήρησαν ότι η συγκέντρωση του *cis*-πινονικού οξέος ακολουθούσε την



ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσης του όζοντος με πολύ καλή συσχέτιση ( $R^2=0,88$ ). Ωστόσο, στη συγκεκριμένη μελέτη τα επίπεδα του όζοντος που μετρήθηκαν ήταν ιδιαίτερα υψηλά και παρουσίαζαν σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ ημέρας και νύχτας. Το εύρος τιμών ήταν από 2 έως 71 ppb<sub>v</sub>, ενώ και η συγκέντρωση του α-πινενίου ήταν υψηλή (0,1-1,5 ppb<sub>v</sub>), σε αντίθεση με την υπό μελέτη δασική περιοχή, όπου η μέση συγκέντρωσή του ήταν 14,5 ppt<sub>v</sub> (Spirig, 2003).

Η σημαντικότερη θετική συσχέτιση που παρατηρήθηκε ήταν μεταξύ της συγκέντρωσης (σωματιδιακή και συνολική φάση) του πινονικού οξέος και της θερμοκρασίας (σχήμα 8-24).



Σχήμα 8-24 Συσχέτιση της συγκέντρωσης του *cis*-πινονικού οξέος και της θερμοκρασίας περιβάλλοντος στην περιοχή της Hyvitiälä

Η εξάρτηση της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου οξέος, το οποίο είναι και το κύριο τερπενοειδές οξύ που προσδιορίστηκε στην Hyvitiälä, αντανακλά ουσιαστικά την εξάρτηση από τις αυξημένες εκπομπές των μονοτερπενίων, λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας. Παρόμοια εξάρτηση από τη θερμοκρασία είχαν παρατηρήσει και οι Kallio *et al.* (2006) για την ίδια ένωση στην περιοχή της Hyvitiälä, σε δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε την άνοιξη του 2003.

Επίσης, βρέθηκε ότι η συγκέντρωση του νορπινονικού (ή πιναλικού) οξέος στη σωματιδιακή φάση συσχετίζεται αρνητικά με τη μεταβολή της σχετικής υγρασίας. Ωστόσο, στη συγκεκριμένη συσχέτιση δεν αποδόθηκε κάποια ερμηνεία. Οι Fick *et al.* (2003) σε μελέτη που πραγματοποίησαν σε θαλάμους προσομοίωσης, σχετικά με την επίδραση διαφόρων παραμέτρων στο σχηματισμό συγκεκριμένων δευτερογενών οργανικών προϊόντων από την οζονόλυση του α-πινενίου, δεν παρατήρησαν κάποια επίδραση στη συγκέντρωση του νορπινονικού οξέος με τη μεταβολή της υγρασίας από 20 σε 50%. Αντίθετα, το νορπινονικό οξύ και οι ισομερείς του ενώσεις ανιχνεύθηκαν κάτω από όλες τις συνθήκες, παρουσία ριζών OH.

Αντίθετα με το *cis*-πινονικό οξύ, η συγκέντρωση της πινοναλδεύδης στη σωματιδιακή φάση, παρουσίασε αρνητική συσχέτιση με τη θερμοκρασία. Επίσης αρνητική συσχέτιση παρατηρήθηκε και για τη συγκέντρωση της ένωσης στην αέρια φάση. Η συσχέτιση αυτή

αποδόθηκε κυρίως στις μειωμένες συγκεντρώσεις της ένωσης κατά τη διάρκεια της ημέρας (υψηλότερες θερμοκρασίες) και στις αυξημένες κατά τη διάρκεια της νύχτας και αναλύεται περαιτέρω στην παράγραφο 8.6.2.

Τέλος, ο έλεγχος της συσχέτισης της συγκέντρωσης των ενώσεων στην αέρια φάση με τις κυριότερες περιβαλλοντικές παραμέτρους, δεν έδειξε καμία σημαντική επίδραση, εκτός από αυτήν που αναφέρθηκε για την ένωση πινοναλδεΐδη.

Σε σύγκριση με όσα αναπτύχθηκαν παραπάνω, αξίζει να αναφερθούν τα στοιχεία που προέκυψαν από μελέτη που πραγματοποίησαν οι Cahill *et al.* (2006) σε δάσος κωνοφόρων στην Καλιφόρνια. Στη μελέτη αυτή η χρήση ανάλυσης κύριων συνιστωσών (PCA), έδειξε ότι η πιο σημαντική παράμετρος που καθόριζε τη συγκέντρωση των προϊόντων οξειδωσης των μονοτερπενίων και συγκεκριμένα της νοπινόνης, του *cis*-πινονικού και του πινικού οξέος ήταν οι αρχικές συγκεντρώσεις των πρόδρομων ενώσεων (μονοτερπενίων), ενώ αντίθετα η πινοναλδεΐδη δεν φάνηκε να συσχετίζεται το ίδιο καλά. Στην ίδια μελέτη, τα επίπεδα του όζοντος δεν φάνηκε να επηρεάζουν τις παραπάνω συγκεντρώσεις, ενώ η παρουσία της νοπινόνης στη σωματιδιακή φάση φάνηκε ότι συσχετίζεται αρνητικά με τη θερμοκρασία, εξαιτίας της μετατόπισης της κατανομής της στη σωματιδιακή φάση σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

## 8.6 Ημερήσια Διακύμανση

### 8.6.1 Πρωτογενείς Οργανικές Ενώσεις

Στη συνέχεια υπολογίστηκε η μέση τιμή της συγκέντρωσης του συνόλου των πρωτογενών οργανικών ενώσεων σε όλα τα δείγματα που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια της ημέρας, καθώς και οι αντίστοιχες τιμές για τα δείγματα που συλλέχθηκαν τη νύχτα. Θα πρέπει να τονιστεί ότι διαφοροποίηση των συγκεντρώσεων μεταξύ ημέρας και νύχτας θα πρέπει να γίνει με προσοχή για τους εξής λόγους:

- α) λόγω του μικρού αριθμού των δειγμάτων ( $n_{\text{ημέρας}}=5$ ,  $n_{\text{νύχτας}}=4$ ),
- β) λόγω της διάρκειας της δειγματοληψίας, η οποία δεν επιτρέπει την παρακολούθηση της μέγιστης ή ελάχιστης συγκέντρωσης σε μικρά χρονικά διαστήματα, αλλά υπολογίζει τη μέση τιμή σε διάρκεια 12 ωρών και
- γ) λόγω των σφαλμάτων (θετικών ή αρνητικών) που μπορεί να προέκυψαν εξαιτίας της διάρκειας της δειγματοληψίας, κυρίως για τις πιο πτητικές ενώσεις.

#### κ-αλκανοϊκά οξέα & κ-αλκανόλες

Η συνολική συγκέντρωση των κ-αλκανοϊκών οξέων που προσδιορίστηκε στη σωματιδιακή φάση ήταν πολύ μεγαλύτερη κατά τη διάρκεια της ημέρας σε σύγκριση με την

αντίστοιχη συγκέντρωση που προσδιορίστηκε τη νύχτα, ενώ στην αέρια φάση η διαφοροποίηση ήταν μικρότερη. Το γεγονός αυτό δικαιολογείται από τις υψηλότερες θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια της ημέρας, οι οποίες ευνοούν την αύξηση των εκπομπών από τον κηρό της εφυμενίδας των φυτών.

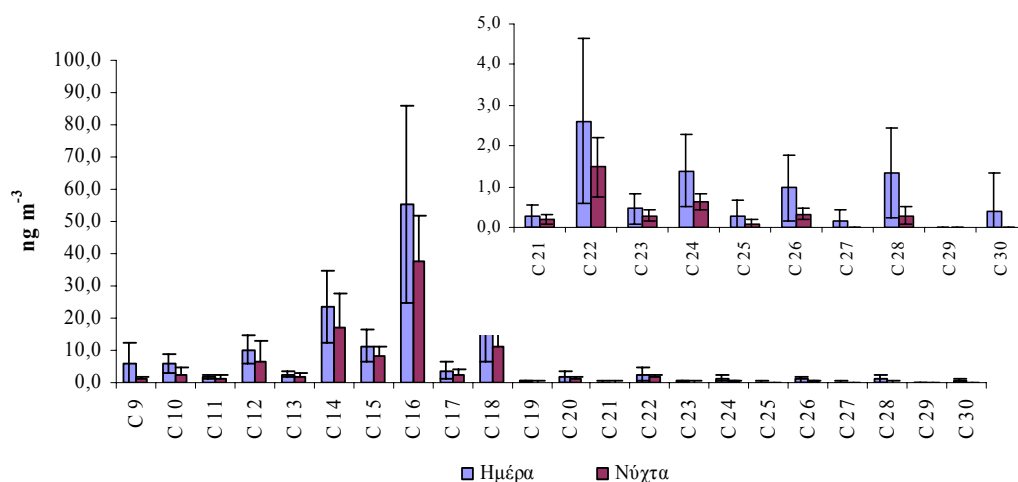
Σε ότι αφορά τις κ-αλκανόλες, οι συγκεντρώσεις στη σωματιδιακή φάση ήταν υψηλότερες κατά τη διάρκεια της ημέρας, ενώ στην αέρια φάση δεν φάνηκε να μεταβάλλονται (πίνακας 8-13).

**Πίνακας 8-13 Μέση τιμή και εύρος συγκεντρώσεων ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των πρωτογενών οργανικών ενώσεων στην αέρια και σωματιδιακή φάση κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας**

		Ημερήσια Δειγματοληψία		Βραδινή Δειγματοληψία	
		Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
<b>κ-αλκανοϊκά οξέα</b> (C <sub>9</sub> -C <sub>28</sub> )	Αέρια Φάση	52,38	27,23-72,55	42,28	8,51-82,03
	Σωματιδιακή Φάση	162,87	104,66-259,55	94,95	50,15-160,03
<b>κ-αλκανόλες</b> (C <sub>9</sub> -C <sub>28</sub> )	Αέρια Φάση	17,79	5,16-21,81	19,34	14,56-24,94
	Σωματιδιακή Φάση	35,49	12,55-76,54	25,94	3,39-43,62
	Σωματιδιακή*Φάση	54,21	12,55-129,06		
<b>κ-αλκενοϊκά οξέα</b> (C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> )	Αέρια Φάση	1,71	1,28-2,12	1,27	0,59-1,97
	Σωματιδιακή Φάση	3,43	1,71-5,50	1,82	1,40-2,74

\*στη μέση τιμή έχει ληφθεί υπόψη το δείγμα 03-03/08

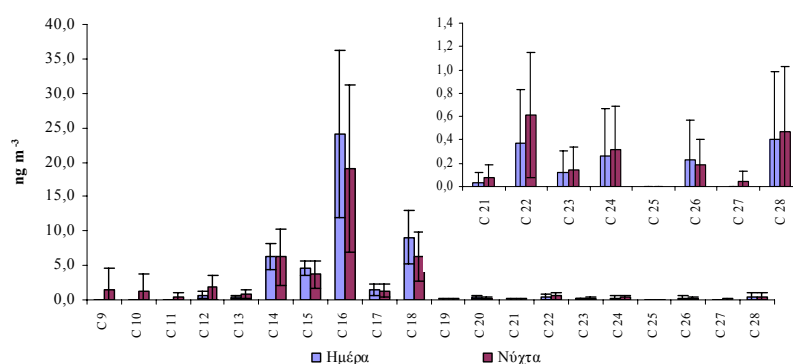
Στο σχήμα 8-25 παρουσιάζεται η μέση ημερήσια και μέση βραδινή συγκέντρωση κάθε ομόλογου μέλους (C<sub>9</sub>-C<sub>28</sub>) των κ-αλκανοϊκών οξέων, στη σωματιδιακή φάση στην περιοχή της Ηyytiälä, ενώ στο σχήμα 8-26 παρουσιάζεται η αντίστοιχη σύγκριση των ίδιων μελών στην αέρια φάση.



**Σχήμα 8–25 Μέση τιμή της συγκέντρωσης των κ-αλκανοϊκών οξέων ( $\text{ng m}^{-3}$ ) στη σωματιδιακή φάση κατά την ημερήσια και βραδινή δειγματοληψία στην περιοχή της Ηyytiälä**

Όπως φαίνεται, για όλα τα μέλη η συγκέντρωση είναι υψηλότερη κατά τη διάρκεια της ημέρας, σε σύγκριση με τη νύχτα. Σε πρόσφατη μελέτη σε άλλη δασική περιοχή, είχε δειχθεί ότι η συγκέντρωση των οξέων στα μεγαλύτερα σωματίδια ήταν υψηλότερη κατά τη διάρκεια της ημέρας, ενώ κατά τη διάρκεια της νύχτας η κατανομή μεγέθους των κορεσμένων οξέων μετατοπιζόταν στα μικρότερα σωματίδια (0,5-0,96  $\mu\text{m}$ ) (Kavouras *et al.*, 1998). Στη συγκεκριμένη μελέτη η μείωση της συγκέντρωσης των οξέων κατά τη διάρκεια της ηλιοφάνειας αποδόθηκε στη μείωση της ταχύτητας του ανέμου, η οποία δεν επιτρέπει την εκπομπή των οξέων και στην επίδραση της υγρασίας που μπορεί να αλληλεπιδράσει μέσω του καρβοξυλίου δημιουργώντας μεγαλύτερα σωματίδια ή να επικαθήσει επάνω στα φύλλα μειώνοντας την ικανότητα εκπομπής τους.

Στην παρούσα μελέτη η επίδραση της υγρασίας στις συγκεντρώσεις των κ-αλκανοϊκών οξέων δεν ήταν σημαντική, ενώ φάνηκε να τις επηρεάζει κυρίως η μεταβολή της θερμοκρασίας. Οι μειωμένες συγκεντρώσεις των ενώσεων κατά τη διάρκεια της νύχτας, οφείλονται πιθανόν στην πτώση της θερμοκρασίας κατά τις νυχτερινές ώρες. Παρόμοια συμπεριφορά είχε παρατηρηθεί σε δασική και αγροτική περιοχή του Vancouver του Καναδά, ενώ δεν παρατηρήθηκε σε περιοχές με πιο ισχυρές ανθρωπογενείς επιδράσεις (Cheng *et al.*, 2004).

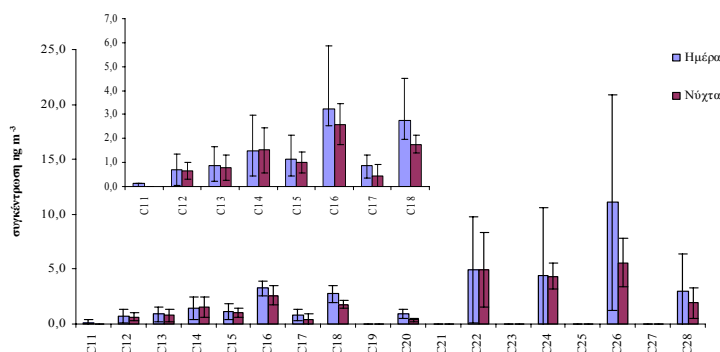


Σχήμα 8–26 Μέση τιμή της συγκέντρωσης των κ-αλκανοϊκών οξέων ( $\text{ng m}^{-3}$ ) στην αέρια φάση κατά την ημερήσια και βραδινή δειγματοληψία στην περιοχή της Hyvitiälä

Σε αντίθεση με τη σωματιδιακή φάση, η διακύμανση της συγκέντρωσης των κ-αλκανοϊκών οξέων στην αέρια φάση, μεταξύ ημέρας και νύχτας δεν έδειξε σημαντική διαφοροποίηση, εκτός από τις συγκεντρώσεις των μελών C<sub>16</sub> και C<sub>18</sub>, οι οποίες ήταν πάντα υψηλότερες κατά τη διάρκεια της ημέρας (σχήμα 8-26). Ωστόσο η πληθώρα των πηγών των συγκεκριμένων μελών δεν επιτρέπει με ασφάλεια την εξαγωγή κάποιου συμπεράσματος.

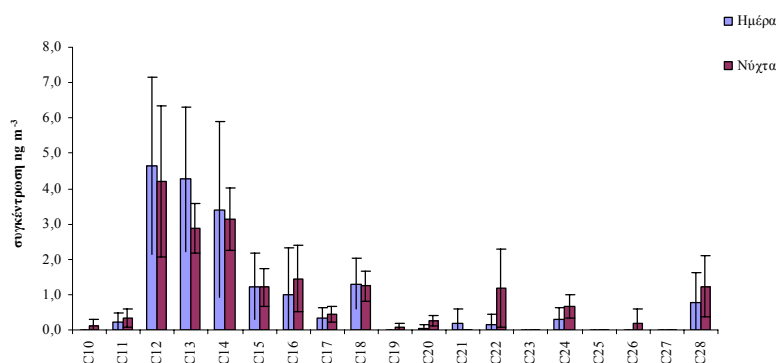
Οι κ-αλκανόλες παρουσίασαν υψηλότερες συγκεντρώσεις στη σωματιδιακή φάση κατά τη διάρκεια της ημέρας. Αυτό ήταν πιο εμφανές για τα μέλη C<sub>26</sub> και C<sub>28</sub>, τα οποία προέρχονται κυρίως από τον προστατευτικό κηρό των φυτών. Η διαφοροποίηση αυτών των

ενώσεων αποδόθηκε στη μεταβολή της ταχύτητας του ανέμου (πίνακας 8-11) που επιδρά επάνω στα φύλλα και προκαλεί την εκπομπή τους. Από την άλλη, η αύξηση της υγρασίας κατά τις νυχτερινές ώρες φάνηκε ότι επιδρά αρνητικά στην εκπομπή των κ-αλκανολών μικρότερου μοριακού βάρους και αυτό αιτιολογεί τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων ενώσεων κατά τη διάρκεια της νύχτας (σχήμα 8-27).



Σχήμα 8–27 Μέση τιμή της συγκέντρωσης των κ-αλκανολών στη σωματιδιακή φάση κατά την ημερήσια και βραδινή δειγματοληψία στην περιοχή της Ηγυτιälä

Στην αέρια φάση, οι συγκεντρώσεις των μικρότερου μοριακού βάρους ενώσεις ήταν υψηλότερες κατά τη διάρκεια της ημέρας και αυτό αποδόθηκε στις αυξημένες θερμοκρασίες που ευνοούν την εξάτμιση των κ-αλκανολών από τα φύλλα (σχήμα 8- 28), αλλά και στην εκρόφησή τους από τη σωματιδιακή φάση.



Σχήμα 8–28 Μέση τιμή της συγκέντρωσης των κ-αλκανολών στην αέρια φάση κατά την ημερήσια και βραδινή δειγματοληψία στην περιοχή της Ηγυτιälä

#### κ-αλκενοϊκά οξέα

Αν και η διαφοροποίηση της συγκέντρωσης των ακόρεστων οξέων δεν ήταν σημαντική, εντούτοις οι ενώσεις αυτές ανιχνεύθηκαν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της ημέρας, γεγονός που δεν συμφωνεί με τη δραστικότητα τους (πίνακας 8-14). Λόγω του μικρού αριθμού δειγμάτων στα οποία ανιχνεύθηκε το διακόρεστο C<sub>18:2</sub>, η τιμή του δεν αναφέρεται στον πίνακα.

Πίνακας 8-14 Εύρος και μέση τιμή της συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των ακόρεστων οξέων κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας σε σωματιδιακή και αέρια φάση στην περιοχή της Hyvitiälä

		Ημερήσια Δειγματοληψία		Βραδινή Δειγματοληψία	
		Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
σωματιδιακή φάση	C <sub>16:1</sub>	1,56	0,62-3,40	0,96	0,63-1,46
	C <sub>18:1</sub>	1,44	0,64-2,48	0,92	0,78-1,28
αέρια φάση	C <sub>16:1</sub>	1,04	0,56-1,21	0,71	0,47-0,91
	C <sub>18:1</sub>	0,73	0,47-0,91	0,36	0,12-0,51

Οι Cheng *et al.* (2004) σε μελέτη που πραγματοποίησαν σε δασική περιοχή στο Vancouver του Καναδά, παρατήρησαν ότι η συγκέντρωση των ακόρεστων οξέων ήταν υψηλότερη κατά τη διάρκεια της νύχτας σε σύγκριση με την ημέρα, υποδεικνύοντας την τοπική βιογενή προέλευση των ενώσεων και τη δραστικότητα τους. Ωστόσο στην παρούσα μελέτη οι συγκεντρώσεις των ακόρεστων οξέων ήταν πολύ χαμηλότερες σε σύγκριση με τη μελέτη των Cheng *et al.* (2004), γεγονός το οποίο σε συνδυασμό με τα χαμηλά επίπεδα όζοντος στην περιοχή, αιτιολογεί την απόκλιση που παρουσίασαν τα ακόρεστα οξέα από την αναμενόμενη συμπεριφορά στην περιοχή της Hyvitiälä.

### 8.6.2 Δευτερογενείς Οργανικές Ενώσεις

#### Τερπενοειδείς Ενώσεις

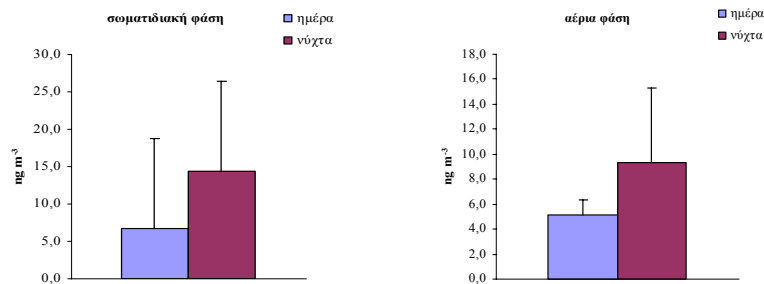
Στον πίνακα 8-15 παρουσιάζεται η μέση τιμή και το εύρος της συγκέντρωσης των τερπενοειδών ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε αέρια και σωματιδιακή φάση, τόσο κατά τη διάρκεια της ημέρας όσο και της νύχτας.

Πίνακας 8-15 Μέση τιμή και εύρος συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των τερπενοειδών ενώσεων σε αέρια και σωματιδιακή φάση κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας

		Ημερήσια Δειγματοληψία		Βραδινή Δειγματοληψία	
		Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
πινοναλδεύδη	Αέρια Φάση	5,11	3,59-6,16	9,34	3,12-16,97
	Σωματιδιακή Φάση	6,68	1,45-23,04	14,36	0,59-28,93
νοπινόνη	Αέρια Φάση	0,10	0-38	0,45	0-1,31
	Σωματιδιακή Φάση	0,06	0-0,32	0,26	0-0,84
λιμοναλδεύδη	Αέρια Φάση	0,05	0-0,23	0,22	0-0,60
	Σωματιδιακή Φάση	0,02	0-0,11	0,16	0-0,23
<i>cis</i> -πινονικό οξύ	Αέρια Φάση	0,10	0-0,36	0,39	0-1,08
	Σωματιδιακή Φάση	2,57	0,20-4,92	1,38	0-3,18
νορπινονικό οξύ	Αέρια Φάση	δ.α.	-	0,07	0-0,23
	Σωματιδιακή Φάση	0,87	0,22-1,56	2,19	0-4,40
<i>cis</i> -πινικό οξύ	Αέρια Φάση	δ.α.	-	δ.α.	-
	Σωματιδιακή Φάση	0,30	0-1,48	0,90	0-3,33

Στη συνέχεια αναλύεται η συμπεριφορά των κυριότερων τερπενοειδών ενώσεων ξεχωριστά:

1. **Πινοναλδεΐδη:** η πινοναλδεΐδη παρουσίασε υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της νύχτας τόσο στην αέρια όσο και στη σωματιδιακή φάση (σχήμα 8-29). Παρόμοια διακύμανση παρατηρήθηκε για τη συγκέντρωση της πινοναλδεΐδης στη σωματιδιακή φάση, σε μελέτη που είχε πραγματοποιηθεί σε δασική περιοχή κωνοφόρων στη Γερμανία (Plewka *et al.*, 2006).



Σχήμα 8–29 Μέση τιμή της συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) της πινοναλδεΐδης μεταξύ ημέρας και νύχτας σε σωματιδιακή και αέρια φάση στην περιοχή της Hyvitiälä

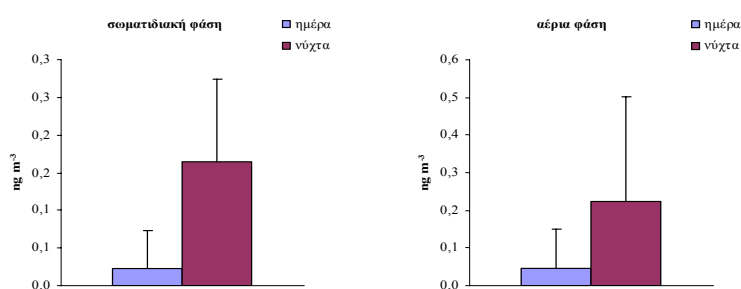
Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις της πινοναλδεΐδης στη σωματιδιακή φάση κατά τη διάρκεια της νύχτας, μπορεί να οφείλονται στις χαμηλότερες θερμοκρασίες, οι οποίες ευνοούν τις διαδικασίες συμπύκνωσής της στα προϋπάρχοντα σωματίδια. Η συγκέντρωση της πινοναλδεΐδης στην αέρια φάση ήταν επίσης υψηλότερη κατά τη διάρκεια της νύχτας σε σύγκριση με την ημέρα. Ένας λόγος για τις μειωμένες συγκεντρώσεις της ένωσης στην αέρια φάση, μπορεί να είναι η φωτοχημική αποδόμησή της κατά τη διάρκεια της ημέρας.

Έχει δειχθεί ότι παρουσία ηλιακού φωτός, η πινοναλδεΐδη μπορεί να υποστεί τόσο φωτόλυση όσο και αντίδραση με ρίζες OH (Hallquist *et al.*, 1997; Calogirou *et al.*, 1999). Ο χρόνος ζωής της σε ό,τι αφορά την αντίδραση με τις ρίζες OH έχει υπολογιστεί ότι είναι 2h (Calogirou *et al.*, 1999), ενώ φωτολύεται σχετικά γρήγορα (3,3h) (Hallquist *et al.*, 1997). Αντίθετα, ο αντίστοιχος χρόνος ζωής της σε σχέση με τις νιτρικές ρίζες, οι οποίες υπάρχουν κατά τη διάρκεια της νύχτας, είναι μερικές ημέρες (Calogirou *et al.*, 1999). Ένας άλλος λόγος για την υψηλότερη συγκέντρωση της πινοναλδεΐδης τη νύχτα, τόσο στη σωματιδιακή όσο και στην αέρια φάση μπορεί να είναι ο σχηματισμός της μέσω της αντίδρασης με τις νιτρικές ρίζες. Οι Wangberg *et al.* (1997) εξέτασαν την αντίδραση του  $\alpha$ -πινενίου με τις νιτρικές ρίζες και βρήκαν ως κύριο προϊόν την πινοναλδεΐδη. Συνεπώς η παρουσία της πινοναλδεΐδης στην αέρια φάση το βράδυ συνδέεται με τον προτεινόμενο μηχανισμό αντιδράσεως του  $\alpha$ -πινενίου με τις νιτρικές ρίζες, ενώ δεν αντιδρά περαιτέρω με τις ρίζες NO<sub>3</sub> (2d) και δεν αντιδρά καθόλου με το όζον (176d) (πίνακας 8-16).

Η μεγιστοποίηση της συγκέντρωσης της πινοναλδεΐδης στη σωματιδιακή φάση κατά τη διάρκεια της νύχτας έχει προσδιοριστεί και σε άλλη δασική περιοχή. Η συγκεκριμένη μελέτη θεωρείται ιδιαίτερα αξιόπιστη για την εξαγωγή συμπερασμάτων για την ημερήσια κατανομή της ένωσης, λόγω των εντατικών δειγματοληψιών που είχαν πραγματοποιηθεί (Kavouras *et al.*, 1999a).

Επιπλέον οι Cahill *et al.* (2006) σε μελέτη που πραγματοποίησαν σε δασική περιοχή με κωνοφόρα δέντρα στην Καλιφόρνια, παρατήρησαν ότι η συγκέντρωση της πινοναλδεΐδης στη σωματιδιακή φάση κατά τη διάρκεια της νύχτας ήταν από 5 έως 7 φορές υψηλότερη σε σύγκριση με την ημέρα. Στη συγκεκριμένη μελέτη, η μέση συγκέντρωση της πινοναλδεΐδης στη σωματιδιακή φάση στη διάρκεια της νύχτας ήταν ιδιαίτερα υψηλή (μέση τιμή: 200 ng m<sup>-3</sup>), και αποδόθηκε στις συνθήκες χαμηλότερης ανάμιξης το βράδυ και στην ετερογενή συμπύκνωση της ένωσης στα προϋπάρχοντα σωματίδια, η οποία ευνοείται σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.

**2. Λιμοναλδεΐδη:** η λιμοναλδεΐδη ανιχνεύθηκε σε μικρό αριθμό δειγμάτων και σε μικρές συγκεντρώσεις, ώστε να μπορεί να εξαχθεί κάποιο ασφαλές συμπέρασμα, σχετικά με τη διακύμανση της συγκέντρωσής της κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας. Ωστόσο είναι εξαιρετικά ενδιαφέρον το γεγονός, ότι η παρουσία της ένωσης και στις δύο φάσεις, περιορίστηκε σχεδόν εξολοκλήρου στα δείγματα που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια της νύχτας (σχήμα 8-30).



Σχήμα 8–30 Μέση τιμή της συγκέντρωσης (ng m<sup>-3</sup>) της λιμοναλδεΐδης μεταξύ ημέρας και νύχτας σε σωματιδιακή και αέρια φάση στην περιοχή της Hyvtiälä

Το παραπάνω γεγονός σε συνδυασμό με τη δομή της, υποδεικνύει ότι η ένωση είναι εξαιρετικά δραστική στη διάρκεια της ημέρας. Η δομή της ένωσης παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με τη δομή της πινοναλδεΐδης και επιπλέον περιέχει ένα ακόρεστο δεσμό. Οι Calogirou *et al.* (1999), μελέτησαν τη συμπεριφορά τεσσάρων καρβονυλικών προϊόντων από την οξείδωση συγκεκριμένων μονοτερπενίων με τα κύρια οξειδωτικά της ατμόσφαιρας και υπολόγισαν το χρόνο ζωής τους. Ο χρόνος ζωής της συγκεκριμένης ένωσης στην τροπόσφαιρα λόγω της αντίδρασης με τις ρίζες OH, υπολογίστηκε ότι είναι 1h. Στον



πίνακα 8-16, παρουσιάζεται ο εκτιμώμενος χρόνος ζωής στην τροπόσφαιρα για τις καρβονυλικές ενώσεις που ανιχνεύθηκαν στην παρούσα μελέτη, όπως υπολογίστηκαν από τους Calogirou *et al.* (1999).

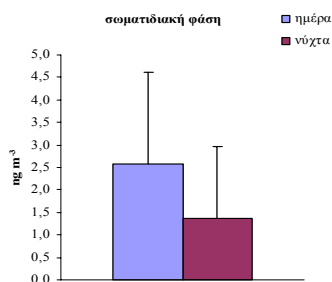
**Πίνακας 8-16 Εκτιμώμενος χρόνος ζωής της πινοναλδεΐδης, νοπινόνης και λιμοναλδεΐδης στην τροπόσφαιρα κάτω από συνήθεις τροποσφαιρικές συνθήκες (τροποποιημένος πίνακας από (Calogirou *et al.*, 1999))**

Οξειδωτικό στοιχείο	Εκτιμώμενος Χρόνος Ζωής στην Τροπόσφαιρα		
	πινοναλδεΐδη	νοπινόνη	λιμοναλδεΐδη
·OH	2 h	9 h	1 h
NO <sub>3</sub> <sup>·</sup>	2 d	>47 d	8 h
O <sub>3</sub>	176 d	>8 y	2 d

Ένας άλλος λόγος για την υψηλότερη συγκέντρωση της λιμοναλδεΐδης τη διάρκεια της νύχτας, τόσο στη σωματιδιακή όσο και στην αέρια φάση μπορεί να είναι ο σχηματισμός της μέσω της αντίδρασης με τις νιτρικές ρίζες. Οι Spittler *et al.* (2006) εξέτασαν την αντίδραση του λιμονενίου με τις νιτρικές ρίζες και βρήκαν ως κύριο προϊόν τη λιμοναλδεΐδη.

3. **Νοπινόνη:** γενικά η νοπινόνη δεν προσδιορίστηκε σε σημαντικό αριθμό δειγμάτων, ώστε να μπορέσουμε να εξάγουμε κάποιο αποτέλεσμα με αξιοπιστία, ωστόσο σε κάθε περίπτωση η συγκέντρωση της ένωσης στην αέρια φάση, ήταν υψηλότερη από τη συγκέντρωση στη σωματιδιακή. Επιπλέον, στη σωματιδιακή φάση προσδιορίστηκε σε μεγαλύτερο αριθμό δειγμάτων κατά τη διάρκεια της νύχτας, σε σύγκριση με την ημέρα (η νοπινόνη προσδιορίστηκε στη σωματιδιακή φάση κατά τη διάρκεια της ημέρας μόνο σε ένα δείγμα). Φαίνεται λοιπόν ότι η κατανομή της νοπινόνης επηρεάζεται από τη μερική πίεση της ένωσης και από τις διαδικασίες συσσωμάτωσης. Έτσι κατά τη διάρκεια της ημέρας, η νοπινόνη εξαιτίας της υψηλής μερικής της πίεσης βρίσκεται στην αέρια φάση, ενώ κατά τη διάρκεια της νύχτας και αφού έχουν δημιουργηθεί νέα σωματίδια, η νοπινόνη προσροφάται επάνω σε αυτά, εμπλουτίζοντας τις συγκεντρώσεις της ένωσης στη σωματιδιακή φάση.

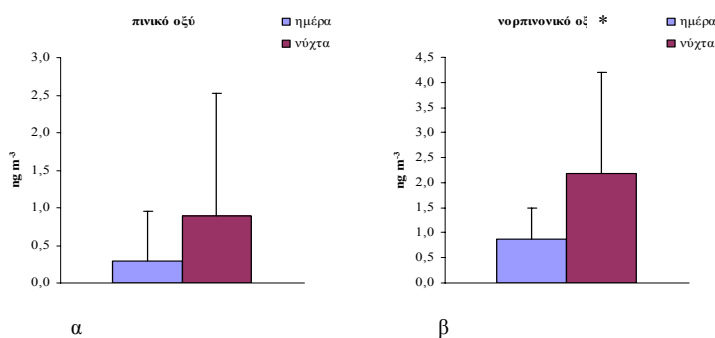
4. **cis-πινονικό οξύ:** το πινονικό οξύ στη σωματιδιακή φάση παρουσίασε υψηλότερη συγκέντρωση στη διάρκεια της ημέρας σε σύγκριση με τη νύχτα (σχήμα 8-31). (Λόγω του μικρού αριθμού των δειγμάτων αέριας φάσης στα οποία προσδιορίστηκαν τα τερπενοειδή οξέα, δεν έγινε σύγκριση της συγκέντρωσής τους μεταξύ ημέρας και νύχτας).



Σχήμα 8–31 Μέση τιμή συγκέντρωσης του *cis*-πινονικού οξέος στη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας στη σωματιδιακή φάση στην περιοχή της Ηγγτιälä

Οι Plewka *et al.* (2006) μέτρησαν τις συγκεντρώσεις του πινονικού οξέος σε αέρια και σωματιδιακή φάση, τόσο κατά τη διάρκεια της ημέρας όσο και της νύχτας, σε δασική περιοχή της Γερμανίας, χωρίς ωστόσο να παρατηρήσουν κάποια συγκεκριμένη διαφοροποίηση. Αντίθετα, οι Spanke *et al.* (2001) παρατήρησαν υψηλότερες συγκεντρώσεις του πινονικού οξέος κατά τη διάρκεια της ημέρας στην περιοχή της Ηγγτιälä, σε δειγματοληψία που πραγματοποιήθηκε τον Απρίλιο του 1998, ενώ και οι Cheng *et al.* (2004) παρατήρησαν υψηλότερη συγκέντρωση του *cis*-πινονικού οξέος σε δασική περιοχή του Καναδά κατά τη διάρκεια της ημέρας σε σύγκριση με τη νύχτα, κατά έναν παράγοντα 2,5. Τα υψηλότερα επίπεδα της ένωσης κατά τη διάρκεια της ημέρας αποδόθηκαν στη μεγιστοποίηση της συγκέντρωσης των μονοτερπενίων κατά τη διάρκεια της νύχτας και στην επακόλουθη σημαντική οξειδωσή τους στη διάρκεια της ημέρας. Το ίδιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και από τους Kanougas *et al.* (1998) σε εντατικές δειγματοληψίες σε δάσος ευκαλύπτων στην Πορτογαλία. Αντίθετα, στη μελέτη των Cahill *et al.* (2006), η συγκέντρωση της ίδιας ένωσης ήταν πάντα υψηλότερη στη διάρκεια της νύχτας.

5. *cis*-πινικό οξύ και νορπινονικό (ή πιναλικό) οξύ. Επειδή οι συγκεκριμένες ενώσεις δεν ανιχνεύθηκαν σε όλα τα δείγματα είναι δύσκολο να εξαχθεί ασφαλές συμπέρασμα. Γενικά πάντως η συγκέντρωσή τους ήταν πάντα υψηλότερη κατά τη διάρκεια της νύχτας (σχήμα 8-32).

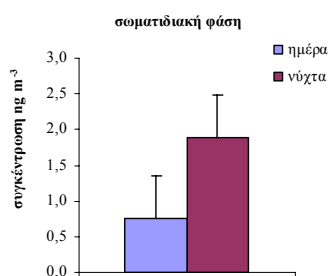


Σχήμα 8–32 Μέση τιμή της συγκέντρωσης (ng m<sup>-3</sup>) στη σωματιδιακή φάση α) του *cis*-πινικού οξέος και β) νορπινονικού (ή πιναλικού) οξέος την ημέρα και τη νύχτα στην περιοχή της Ηγγτιälä

Σε εντατικές δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν σε κωνοφόρο δάσος στην Ελλάδα, παρατηρήθηκε ότι η ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσης στην αέρια φάση του νορπινονικού οξέος δεν ακολουθούσε εκείνη του *cis*-πινονικού οξέος (Kavouras *et al.*, 1999a). Η διαφοροποίηση αποδόθηκε στο διαφορετικό μηχανισμό σχηματισμού του πρώτου, όχι απευθείας από το  $\alpha$ -πινένιο, αλλά πιθανόν από την περαιτέρω οξειδωση κάποιων αρχικών προϊόντων οξειδωσης της πρόδρομης ένωσης. Επιπλέον στην ίδια μελέτη είχε αναφερθεί ότι η μεγιστοποίηση της συγκέντρωσης του πινικού οξέος παρουσίαζε απόκλιση από την αντίστοιχη του πινονικού και αυτό αποδόθηκε σε ανταγωνιστικό μηχανισμό κατά το σχηματισμό αυτών των δύο ενώσεων από το  $\alpha$ -πινένιο. Οι μηχανισμοί σχηματισμού των παραπάνω οξέων παρουσιάζονται στην ενότητα 10.2.1.

#### Αλειφατικά Δικαρβοξυλικά Οξέα

Στη σωματιδιακή φάση τα αλειφατικά δικαρβοξυλικά οξέα παρουσίασαν υψηλότερες συγκεντρώσεις στη διάρκεια της νύχτας, υποδεικνύοντας ότι οι διαδικασίες συμπύκνωσης ευνοούνται στις χαμηλότερες θερμοκρασίες (σχήμα 8-33). Η ανίχνευσή τους στην αέρια φάση σε μικρό αριθμό δειγμάτων δεν επέτρεψε τη σύγκριση μεταξύ ημέρας και νύχτας.



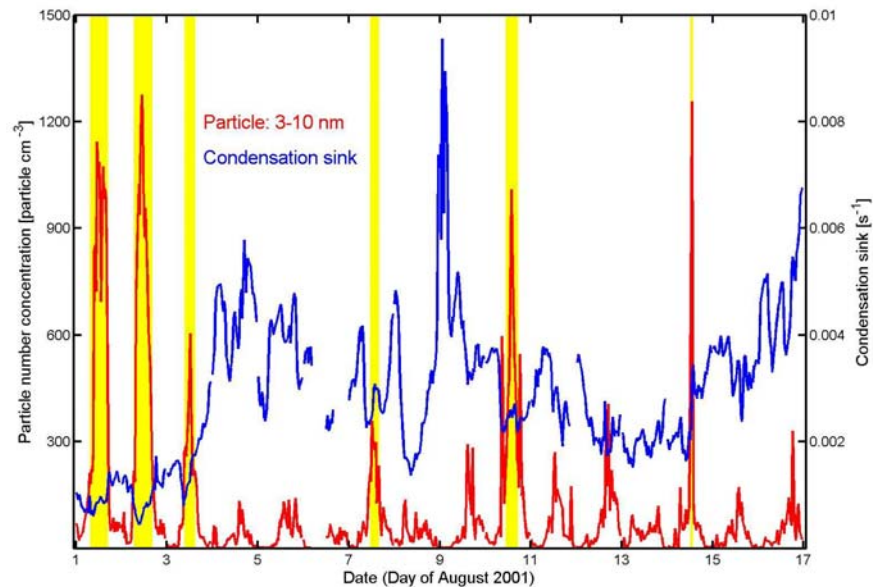
Σχήμα 8–33 Μέση τιμή συγκέντρωσης των  $\alpha,\omega$ -δικαρβοξυλικών αλειφατικών οξέων στη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας στη σωματιδιακή φάση στην περιοχή της Hyvitiälä

#### **8.7 Συσχέτιση των συγκεντρώσεων με το σχηματισμό νέων σωματιδίων**

Κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών στην Hyvitiälä παρατηρήθηκαν 3 επεισόδια σχηματισμού νέων σωματιδίων (*nucleation events*) στις 1, 2 και 3 Αυγούστου και ένα μικρότερο στις 7. Σε όλες αυτές τις ημέρες -εκτός από τις 7 Αυγούστου- παρατηρήθηκε υψηλή συγκέντρωση αριθμού σωματιδίων (600-1300 σωματίδια cm<sup>-3</sup>) στην περιοχή πυρηνοποίησης (3-10 nm), η οποία ακολουθήθηκε από μία συνεχή ανάπτυξη σε πυρήνες Aitken, ενώ κάποιες φορές η ανάπτυξη των σωματιδίων έφτανε έως και την περιοχή συσσώρευσης (Boy *et al.*, 2004). Για τις 7 Αυγούστου ήταν δύσκολο να αποφανθεί εάν υπήρχε ή όχι σχηματισμός σωματιδίων (σχήμα 8-34) (ο σχηματισμός σωματιδίων στο σχήμα υποδεικνύεται από τις σκιασμένες περιοχές). Στο σχήμα παρουσιάζονται δύο ακόμη επεισόδια σχηματισμού στις 10 και 14 Αυγούστου, τα οποία δεν αναφέρονται στη συνέχεια,

αφού η διάρκεια των δειγματοληψιών στην παρούσα μελέτη ήταν από 1 έως τις 8 Αυγούστου.

Η απώλεια των ενώσεων που συμπυκνώνονται στον πληθυσμό των σωματιδίων που προϋπάρχουν, μπορεί να περιγραφεί με τη δεξαμενή συμπύκνωσης (*condensation sink*).



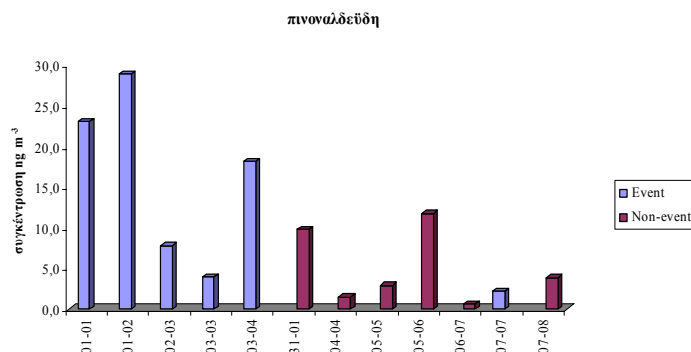
Σχήμα 8–34 Συγκέντρωση του αριθμού των σωματιδίων στην περιοχή συμπύκνωσης (3-10 nm) και δεξαμενή συμπύκνωσης (Boy *et al.*, 2004)

Σε όλα τα επεισόδια που παρατηρήθηκαν τις τρεις πρώτες ημέρες, φαίνεται μία σαφής μείωση της δεξαμενής συμπύκνωσης λίγο πριν ή στην αρχή του σχηματισμού των σωματιδίων. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται στα περισσότερα από τα επεισόδια σχηματισμού στην Ηyytiälä, κατά τη διάρκεια των τελευταίων χρόνων και μπορεί να εξηγηθεί με την έναρξη της ανατάραξης και την ανάπτυξης του στρώματος ανάμιξης, όπου αναμιγνύονται σχετικά καθαρές μάζες αέρα από το υπολειματικό στρώμα (*residual layer*) με πιο ρυπασμένες αέριες μάζες από το επιφανειακό στρώμα (Boy *et al.*, 2004).

Έχει αναφερθεί (παράγραφος 8.5) ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των SO<sub>2</sub> και NO<sub>x</sub> προσδιορίστηκαν όταν ρυπασμένες αέριες μάζες έφθαναν από τα νοτιοδυτικά. Την ίδια περίοδο υπήρχαν και οι υψηλότερες τιμές της δεξαμενής συμπύκνωσης. Συνεπώς τα τρία πρώτα επεισόδια σχηματισμού που παρατηρήθηκαν στις αρχές Αυγούστου, είχαν τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις σε NO<sub>x</sub> και SO<sub>2</sub>. Τα υπόλοιπα επεισόδια σχηματισμού που παρατηρήθηκαν, ήταν σε περιόδους όπου οι συγκεντρώσεις των NO<sub>x</sub> και SO<sub>2</sub> ήταν από 2 έως 4 φορές υψηλότερες.

Η πιο σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ των ημερών που είχαμε σχηματισμό σωματιδίων (*event day*) με αυτές που δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός νέων σωματιδίων (*non event day*), παρουσιάστηκε για τη συγκέντρωση της πινοαλδεΐδης στη σωματιδιακή

φάση, η οποία ήταν ιδιαίτερα αυξημένη στη διάρκεια της νύχτας που ακολουθούσε μετά το επεισόδιο σχηματισμού των σωματιδίων (σχήμα 8-35). Παρόμοιο φαινόμενο έχει παρατηρηθεί από τους Rissanen *et al.* (2006) στην ίδια δασική περιοχή σε μεταγενέστερη δειγματοληψία.

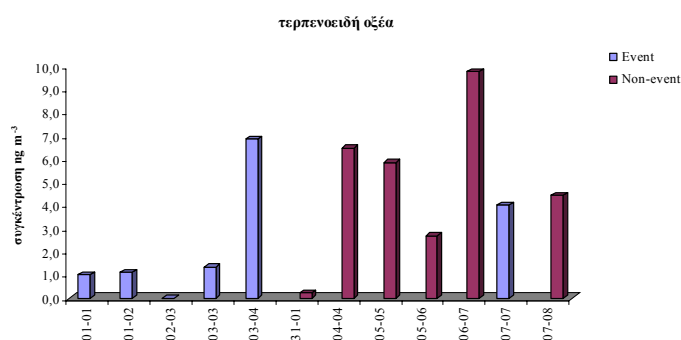


Σχήμα 8–35 Συγκέντρωση (ng m<sup>-3</sup>) της πινοναλδεϋδης στη σωματιδιακή φάση στις ημέρες που παρατηρήθηκε σχηματισμός νέων σωματιδίων (event), σε σύγκριση με εκείνες που δεν παρατηρήθηκε (non event)

Με δεδομένο ότι η πινοναλδεϋδη δεν παράγει σωματίδια, αλλά ενισχύει τις διαδικασίες συσσωμάτωσης που λαμβάνουν χώρα μετά τη δημιουργία τους (Kavouras *et al.*, 1999a), εξάγεται το συμπέρασμα ότι η πινοναλδεϋδη προσροφάται επάνω στα σωματίδια που έχουν δημιουργηθεί από άλλες αιτίες, κατά τις βραδινές ώρες όπου η θερμοκρασία μειώνεται. Το φαινόμενο αυτό υποδεικνύει ότι η πινοναλδεϋδη, συνεισφέρει σημαντικά στη διαδικασία ανάπτυξης των νέων σωματιδίων, η οποία ακολουθεί το επεισόδιο σχηματισμού τους.

Το φαινόμενο αυτό δεν παρατηρήθηκε για τα τερπενοειδή οξέα, τα οποία αντίθετα παρουσίασαν υψηλότερες συγκεντρώσεις τις τελευταίες ημέρες των δειγματοληψιών. Ειδικότερα η υψηλότερη συγκέντρωση παρατηρήθηκε στις 06-07/8 (σχήμα 8-36). Είναι σημαντικό ωστόσο να επισημανθεί ότι στις 07-07/8, δηλαδή μία ημέρα μετά, παρατηρήθηκε φαινόμενο σχηματισμού σωματιδίων, το οποίο όμως δεν ήταν ξεκάθαρο. Πιο συγκεκριμένα στις 7-7/8 παρατηρήθηκε ο μικρότερος αριθμός σωματιδίων στην περιοχή πυρηνοποίησης, ενώ παράλληλα και οι υψηλότερες τιμές για την απώλεια λόγω συμπύκνωσης ( $CS_{0.002-0.003} = 0,002-0,003 \text{ s}^{-1}$ ). Έχει αναφερθεί ότι η υψηλή συγκέντρωση του αριθμού των προϋπαρχόντων σωματιδίων μειώνει ή εμποδίζει το σχηματισμό των νέων σωματιδίων, δρώντας ως δεξαμενή για τη συμπύκνωση των ατμών ή των πολύ μικρών και νέων σωματιδίων ( $D_p < 3 \text{ nm}$ ) (Boy *et al.*, 2004). Ο υψηλός αριθμός των προϋπαρχόντων σωματιδίων και τα αυξημένα επίπεδα των  $SO_2$  που παρατηρήθηκαν τις ίδιες ημέρες, υποδεικνύουν περισσότερο ότι οι τερπενοειδείς οργανικές ενώσεις με χαμηλή πητικότητα (οξέα) που προσδιορίστηκαν το ίδιο διάστημα, συμπυκνώθηκαν στα προϋπάρχοντα σωματίδια, αυξάνοντας το μέγεθός τους έως τα 3 nm, το οποίο είναι το μέγεθος όπου τα νέα σωματίδια μπορούν να ανιχνευθούν.

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα δεν ήταν δυνατόν να αποδειχθεί η σύνδεση μεταξύ της υψηλής συγκέντρωσης των τερπενοειδών οξέων και του μικρού επεισοδίου σχηματισμού που έλαβε χώρα στις 07-07/08/01.

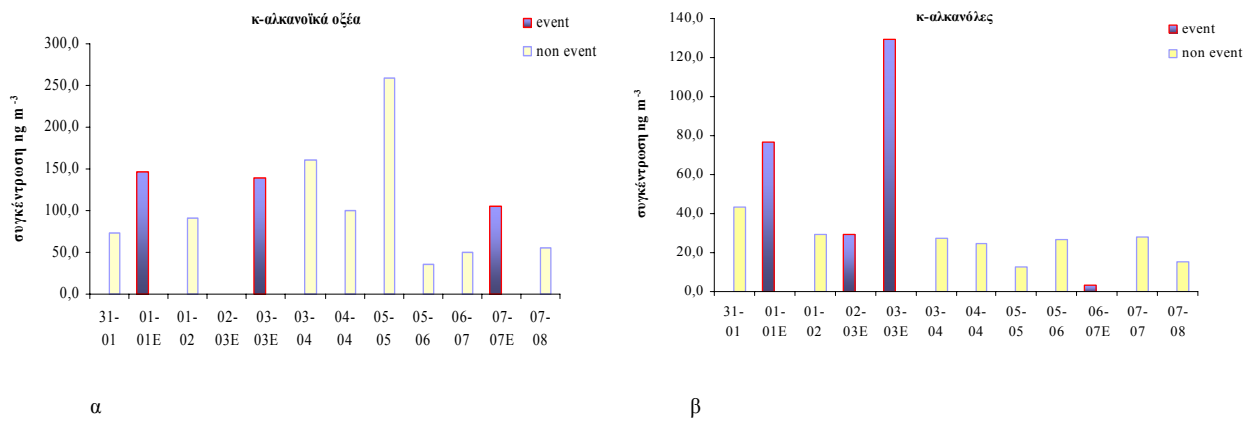


Σχήμα 8–36 Συγκέντρωση των τερπενοειδών οξέων που προσδιορίστηκαν στη σωματιδιακή φάση τις ημέρες που παρατηρήθηκε σχηματισμός νέων σωματιδίων (event), σε σύγκριση με εκείνες που δεν υπήρχε σχηματισμός (non-event)

Οι Spanke *et al.* (2001) παρατήρησαν ένα μικρό επεισόδιο σχηματισμού σε προηγούμενη μελέτη στο δάσος της Hyvitiälä, τον Απρίλιο του 1998. Κατά τη διάρκεια της ίδιας ημέρας προσδιορίστηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των πινονικού και πινικού οξέος, περίπου  $4 \text{ ng m}^{-3}$ . Και στη συγκεκριμένη περίπτωση δεν ήταν εύκολο να αποδειχθεί κάποια συσχέτιση μεταξύ του επεισοδίου σχηματισμού και της υψηλής συγκέντρωσης των τερπενοειδών οξέων. Ωστόσο, σύμφωνα με την ίδια μελέτη ακόμη και εάν, οι ενώσεις αυτές δεν συμμετείχαν σε επεισόδιο πυρηνοποίησης, ωστόσο συνεισέφεραν σημαντικά στην ανάπτυξη και στη σύσταση των σωματιδίων, αφού δημιουργήθηκαν στην αέρια φάση και ακολούθως μεταφέρθηκαν στη σωματιδιακή (Spanke *et al.*, 2001).

Αντίθετα, σε άλλη μελέτη που είχε πραγματοποιηθεί πάλι στην περιοχή της Hyvitiälä, τον Μάρτιο του 2003, δεν είχε παρατηρηθεί συσχέτιση της συγκέντρωσης των τερπενοειδών οξέων και των επεισοδίων σχηματισμού νέων σωματιδίων (Anttila *et al.*, 2005a). Στην ίδια μελέτη ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι η κατανομή των κ-αλκανίων και κ-αλκανοϊκών οξέων διέφερε τις ημέρες που υπήρχε σχηματισμός νέων σωματιδίων. Τόσο οι μέγιστες, όσο και η μέση τιμή της συγκέντρωσης των κ-αλκανίων με  $>C_{22}$  ήταν υψηλότερες τις ημέρες που παρατηρήθηκε σχηματισμός σωματιδίων, ενώ το ίδιο ίσχυε και για τα κ-αλκανοϊκά οξέα με  $<C_{18}$ . Αντίθετα τα μέλη μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας ήταν πιο άφθονα τις ημέρες που δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός σωματιδίων. Η αυξημένη συγκέντρωση των αλκανίων αποδόθηκε στο γεγονός ότι η παρουσία τους υποδεικνύει τη συμμετοχή φυσικών εκπομπών, πράγμα το οποίο φαίνεται να είναι η κύρια πηγή για το επεισόδιο σχηματισμού των σωματιδίων.

Στην παρούσα εργασία τα κ-αλκανοϊκά οξέα δεν παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά (σχήμα 8-37α), ενώ στην περίπτωση των κ-αλκανολών (8-37β), η διαφοροποίηση που παρατηρήθηκε, οφείλεται κυρίως στην υψηλή συγκέντρωση του δείγματος 03-03/08. Παρά το γεγονός ότι και στις 01-01/08 η συγκέντρωση των ενώσεων ήταν επίσης υψηλή, δεν μπορεί να γίνει στατιστική συσχέτιση της συγκέντρωσης των συγκεκριμένων ενώσεων με τα επεισόδια σχηματισμού σωματιδίων, λόγω του μικρού αριθμού των δειγμάτων.



Σχήμα 8–37 Συγκέντρωση ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των πρωτογενών οργανικών ενώσεων στη σωματιδιακή φάση τις ημέρες που παρατηρήθηκε σχηματισμός νέων σωματιδίων

## 9 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ MELPITZ

### 9.1 Γενικά Χαρακτηριστικά της περιοχής

Ο σταθμός ερευνών IfT (Institut für Troposphärenforschung) δειγματοληψίας βρίσκεται στη Γερμανία, σε μία επίπεδη έκταση, 15 km μακριά από την πόλη Torgau. Σε απόσταση 2,5 km από το βορά εκτείνεται το δάσος Döbener Heide και 1 km από το νότο το δάσος Dahleener Heide, ενώ κάτω από την επικρατούσα διεύθυνση του ανέμου από τα νοτιοδυτικά, ο σταθμός του Melpitz δέχεται την επίδραση ρυπασμένων ανθρωπογενών αερίων μαζών από τα δύο αστικά κέντρα (πόλεις Leipzig και Halle). Επιπλέον, στις ανθρωπογενείς πηγές συμπεριλαμβάνονται οχήματα βαρέου τύπου και καύση ξύλου και κάρβουνου από τις κατοικίες που βρίσκονται κοντά.

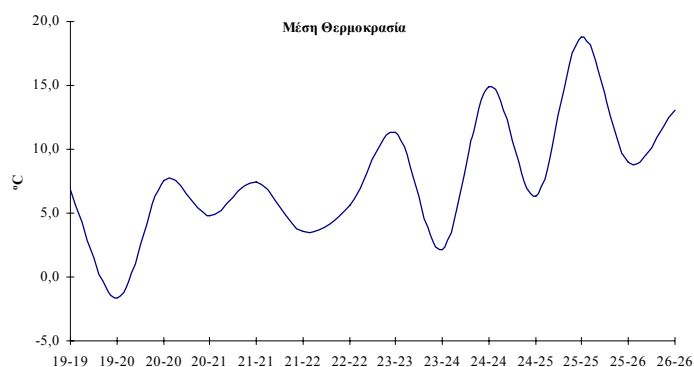


Εικόνα 9-1 Σταθμός IfT στο Melpitz

Οι καιρικές συνθήκες κατά τη διάρκεια της δειγματοληπτικής περιόδου παρουσίασαν σημαντική διαφοροποίηση. Η βαριά βροχόπτωση που παρατηρήθηκε στην αρχή των δειγματοληψιών, αντικαταστάθηκε στη συνέχεια από συνθήκες υψηλής πίεσης και ζεστών, ηλιόλουστων ημερών.

Η θερμοκρασία παρουσίασε σημαντική διαφοροποίηση, τόσο μεταξύ ημέρας και νύχτας, όσο και κατά το χρονικό διάστημα που διήρκεσαν οι δειγματοληψίες. (σχήμα 9-1). Η ελάχιστη θερμοκρασία που καταγράφηκε ήταν  $-4^{\circ}\text{C}$ , και η μέγιστη  $21,5^{\circ}\text{C}$ .





Σχήμα 9–1 Μεταβολή της μέσης τιμής της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας

Η συγκέντρωση του όζοντος παρουσίασε ημερήσια διακύμανση, λαμβάνοντας τη μέγιστη τιμή της (33-52 ppb<sub>v</sub>) κατά τη διάρκεια της ημέρας μεταξύ 11π.μ. και 6μ.μ. και την ελάχιστη (κάτω από 5 ppb<sub>v</sub>) μεταξύ 11μ.μ. και 6π.μ. Η μέση τιμή της σχετικής υγρασίας ήταν περίπου 74%. Επιπλέον η ταχύτητα του ανέμου ήταν αρκετά χαμηλή (περίπου 3m·s<sup>-1</sup>), υποδεικνύοντας ότι οι τοπικές πηγές ήταν πιο σημαντικές σε σύγκριση με τη μακρινή μεταφορά.

Στον πίνακα 9-1, παρουσιάζονται οι κυριότερες περιβαλλοντικές συνθήκες της περιοχής, κατά τη διάρκεια που πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες στο Melpitz. Ο χρόνος της δειγματοληψίας κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας ήταν 10 και 14 ώρες αντίστοιχα και οι αντίστοιχοι όγκοι που συλλέχθηκαν 330 και 460 m<sup>3</sup>.

Πίνακας 9-1 Κυριότερες περιβαλλοντικές συνθήκες και συγκέντρωση PM<sub>10</sub> για τα δείγματα που συλλέχθηκαν στην περιοχή του Melpitz (\* οι συγκεντρώσεις των PM<sub>10</sub> αναφέρονται στους Mandalakis *et al.*, 2006)

Ημερομηνία	Θερμοκρασία	Ταχ. Ανέμου	Σχ. Υγρασία	Αθροιστική βροχόπτωση/ ημέρα	Ακτινοβολία	O <sub>3</sub>	Ελαχ. Θερμοκρασία	Μέγ. Θερμοκρασία	*PM <sub>10</sub>
	[°C]	[m/s]	[%]	[mm]/d	[W/m <sup>2</sup> ]	[ppb]	[°C]	[°C]	μg m <sup>-3</sup>
19-19/4/2001	6,83	3,07	67,19	0,00	388,12	31,65	3,67	8,01	9,20
19-20/4/2001	-1,60	0,37	95,39	0,00	36,69	6,39	-4,15	2,65	
20-20/4/2001	7,52	0,97	60,70	0,00	316,98	32,39	3,65	9,10	19,50
20-21/4/2001	4,82	1,27	84,75	0,00	23,02	21,56	2,66	6,83	
21-21/4/2001	7,40	3,54	67,72	0,00	185,63	32,19	6,50	8,44	14,60
21-22/4/2001	3,60	2,45	84,10	0,27	19,58	32,81	2,08	7,17	
22-22/4/2001	5,64	2,06	82,05	1,45	152,17	30,49	3,66	7,09	14,00
23-23/4/2001	11,34	2,88	60,20	0,00	451,00	38,78	7,69	13,72	21,60
23-24/4/2001	2,18	0,42	88,55	0,00	47,78	9,69	-1,35	9,36	
24-24/4/2001	14,86	1,34	48,98	0,00	584,66	43,64	10,34	16,81	35,90
24-25/4/2001	6,37	0,65	82,09	0,00	48,48	19,07	1,23	12,52	
25-25/4/2001	18,81	3,21	52,73	0,06	445,32	41,00	14,29	21,53	17,70
25-26/4/2001	8,99	2,58	91,27	1,31	45,21	23,84	6,83	12,54	
26-26/4/2001	13,07	3,74	65,49	0,47	403,43	33,56	11,74	14,40	9,40

## 9.2 Συγκεντρώσεις Πρωτογενών Οργανικών Ενώσεων

### 9.2.1 κ-αλκανοϊκά και κ-αλκενοϊκά οξέα

Σε όλα τα δείγματα που συλλέχθηκαν στην περιοχή του Melpitz ανιχνεύθηκαν κορεσμένα κ-αλκανοϊκά οξέα με C<sub>9</sub>-C<sub>28</sub>. Η συνολική συγκέντρωσή τους κυμάνθηκε από 74,03 έως 248,39 ng m<sup>-3</sup>, ενώ η μέση συγκέντρωση ήταν 151,35 ng m<sup>-3</sup>. Η μέση τιμή της συνολικής συγκέντρωσης στη σωματιδιακή φάση ήταν 127,50 και στην αέρια 30,51 ng m<sup>-3</sup>. Το πιο άφθονο μέλος ήταν το C<sub>16</sub> αλκανοϊκό οξύ, ενώ σημαντική αφθονία παρουσίασαν επίσης τα μέλη C<sub>14</sub> και C<sub>18</sub>. Στα περισσότερα δείγματα προσδιορίστηκαν επίσης τα ακόρεστα οξέα C<sub>16:1</sub>, C<sub>18:1</sub> και C<sub>18:2</sub>. Η συνολική συγκέντρωση των κ-αλκενοϊκών οξέων που προσδιορίστηκαν στη σωματιδιακή φάση κυμάνθηκε από 2,40 έως 9,14 ng m<sup>-3</sup>, ενώ στην αέρια φάση η μέση συγκέντρωση του συνόλου των αντίστοιχων οξέων ήταν 2,93 ng m<sup>-3</sup>. Στον πίνακα 9-2, παρουσιάζεται η μέση τιμή της συνολικής συγκέντρωσης σε αέρια, σωματιδιακή και συνολική φάση των κ-αλκανοϊκών και κ-αλκενοϊκών οξέων.

Πίνακας 9-2 Εύρος και μέση τιμή (ng m<sup>-3</sup>) της συνολικής συγκέντρωσης των κ-αλκανοϊκών και κ-αλκενοϊκών οξέων στην ατμόσφαιρα του Melpitz

	Αέρια Φάση		Σωματιδιακή Φάση		Συνολική Φάση	
	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
Σ(κ-αλκανοϊκά οξέα)	30,51	1,06-77,57	120,84	72,97-170,82	151,35	74,03-248,39
Σ(αλκενοϊκά οξέα)	2,93	0,00-8,01	4,76	2,40-9,14	7,70	2,40-17,15

Όπως φαίνεται η συγκέντρωση των κ-αλκανοϊκών οξέων που προσδιορίστηκαν στο Melpitz είναι παραπλήσιες με αυτές που προσδιορίστηκαν στη δασική περιοχή της Hyvtyälä. Στον πίνακα 9-3 παρουσιάζεται η μέση τιμή της συγκέντρωσης κάθε μέλους σε κάθε φάση ξεχωριστά.

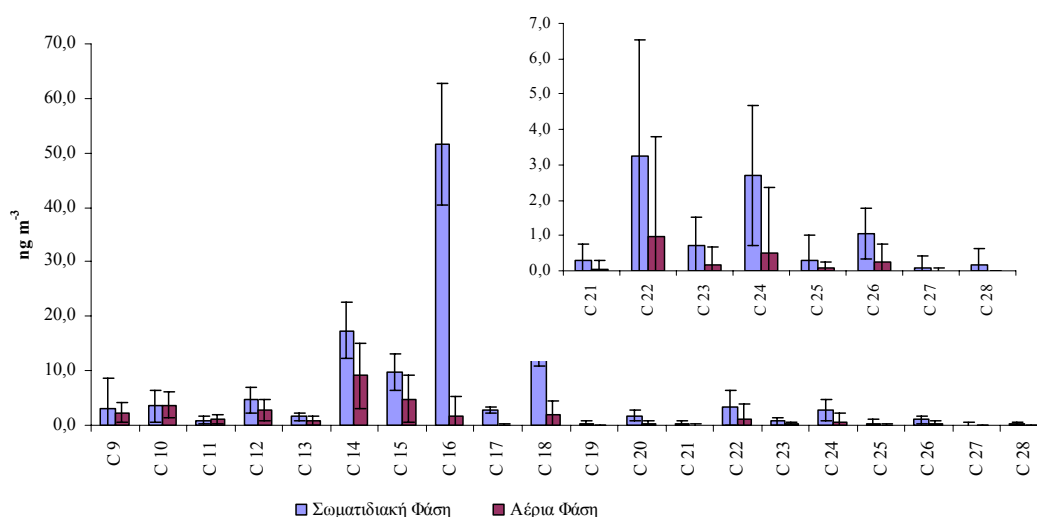
Πίνακας 9-3 Εύρος και μέση τιμή της συγκέντρωσης (ng m<sup>-3</sup>) των κ-αλκανοϊκών οξέων στην αέρια και σωματιδιακή φάση στην ατμόσφαιρα του Melpitz

	Αέρια Φάση		Σωματιδιακή Φάση		Συνολική Φάση	
	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
C <sub>9</sub>	2,30	0,00-6,10	3,19	0,00-19,67	5,48	0,00-25,77
C <sub>10</sub>	3,71	0,00-7,63	3,55	0,00-10,33	7,27	0,00-17,77
C <sub>11</sub>	1,07	0,00-2,93	0,84	0,00-2,19	1,92	0,00-5,12
C <sub>12</sub>	2,82	0,00-8,14	4,73	0,91-9,02	7,56	0,91-17,16
C <sub>13</sub>	0,90	0,00-3,52	1,55	0,60-2,77	2,45	0,606,29
C <sub>14</sub>	9,11	0,00-22,08	17,36	10,95-26,83	26,47	10,95-48,91
C <sub>15</sub>	4,82	0,00-14,11	9,77	6,09-17,36	14,59	6,09-31,47
C <sub>16</sub>	1,60	0,00-13,66	51,62	33,61-67,65	53,23	33,61-81,31
C <sub>17</sub>	0,07	0,00-0,50	2,70	2,01-3,71	2,77	2,01-4,21
C <sub>18</sub>	1,83	0,00-8,67	14,84	9,74-22,38	16,67	9,74-31,05

**Πίνακας 9-3 (συνέχεια) Εύρος και μέση τιμή της συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των κ-αλκανοϊκών οξέων στην αέρια και σωματιδιακή φάση στην ατμόσφαιρα του Melpitz**

	Αέρια Φάση		Σωματιδιακή Φάση		Συνολική Φάση	
	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
C <sub>19</sub>	0,03	0,00-0,31	0,38	0,00-0,88	0,40	0,00-1,19
C <sub>20</sub>	0,19	0,00-2,67	1,76	0,11-3,55	1,95	0,11-6,22
C <sub>21</sub>	0,06	0,00-0,88	0,28	0,00-1,63	0,34	0,00-2,51
C <sub>22</sub>	0,99	0,00-10,58	3,23	0,00-13,41	4,21	0,00-23,99
C <sub>23</sub>	0,18	0,00-1,89	0,71	0,00-2,77	0,89	0,00-4,66
C <sub>24</sub>	0,50	0,00-6,96	2,68	0,38-8,72	3,18	0,38-15,69
C <sub>25</sub>	0,08	0,00-0,59	0,30	0,00-2,56	0,38	0,00-3,16
C <sub>26</sub>	0,24	0,00-1,80	1,06	0,00-2,16	1,30	0,00-3,97
C <sub>27</sub>	0,02	0,00-0,25	0,09	0,00-1,27	0,11	0,00-1,51
C <sub>28</sub>	δ.α.	-	0,19	0,00-1,37	0,19	0,00-1,37
<b>Σ(κ-αλκανοϊκά οξέα)</b>	<b>30,51</b>	<b>1,06-77,57</b>	<b>120,84</b>	<b>72,97-170,81</b>	<b>151,35</b>	<b>74,03-248,39</b>

Στην αέρια φάση ανιχνεύθηκαν τα κ-αλκανοϊκά οξέα από το κ-C<sub>9</sub> έως και κ-C<sub>27</sub>, ενώ στη σωματιδιακή κ-C<sub>9</sub> έως και κ-C<sub>28</sub>. Η μέση συνολική συγκέντρωση των ενώσεων στη σωματιδιακή φάση ήταν πάντα υψηλότερη από τη συγκέντρωσή τους στην αέρια. Επιπλέον σε όλα τα δείγματα τα κ-αλκανοϊκά οξέα με ζυγό αριθμό ατόμων άνθρακα υπερέρχουν ξεκάθαρα σε σύγκριση με τα μέλη μονού αριθμού, ενώ το αφθονότερο μέλος (C<sub>max</sub>) ήταν το C<sub>16</sub> στη σωματιδιακή φάση και το C<sub>14</sub> στην αέρια (σχήμα 9-2).



**Σχήμα 9-2 Μέση τιμή συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των κ-αλκανοϊκών οξέων σε αέρια και σωματιδιακή φάση στην περιοχή του Melpitz**

Οι τιμές του διαγνωστικού λόγου CPI στη σωματιδιακή φάση κυμάνθηκαν από 2,67 έως 6,95, ενώ η μέση τιμή ήταν 5,54.

Η υπό μελέτη περιοχή είναι μια αγροτική περιοχή με επιρροή από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Οι τιμές του δείκτη CPI (πετρελαϊκής προέλευσης) που υπολογίστηκαν σε κάποιες περιπτώσεις δεν ήταν ιδιαίτερα μεγαλύτερες της μονάδας, ώστε να υποδεικνύουν ξεκάθαρα βιογενή προέλευση.

Επιπλέον, όπως και στην περιοχή της Hyvitiälä, η κατανομή των οξέων σε σύγκριση με περιοχές μικρότερου γεωγραφικού πλάτους, φαίνεται να είναι μετατοπισμένη προς τα μέλη μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας, υποδεικνύοντας αντίστοιχη μετατόπιση στη βιοσύνθεση λιπιδίων, λόγω των χαμηλότερων θερμοκρασιών της περιοχής.

Μετατόπιση παρατηρήθηκε επίσης, μεταξύ του αφθονότερου μέλους στην αέρια φάση στο Melpitz και στην Hyvitiälä. Στη δασική περιοχή το αφθονότερο μέλος ήταν το C<sub>16</sub>, ενώ στο Melpitz το C<sub>14</sub>. Αυτή η μετατόπιση, μπορεί να οφείλεται στις υψηλότερες θερμοκρασίες που επικρατούσαν στην Hyvitiälä, σε σύγκριση με το Melpitz, κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας και πιθανόν να ευνοούσαν την παραμονή των μελών μεγαλύτερου μοριακού βάρους στην αέρια φάση. Επιπλέον, το πλήθος και η ποικιλία των πηγών των κ-αλκανοϊκών οξέων, ιδίως στο Melpitz, μπορεί να επηρεάζει την κατανομή των ενώσεων.

#### κ-αλκενοϊκά οξέα

Τα ακόρεστα οξέα που προσδιορίστηκαν στην περιοχή του Melpitz ήταν τα κ-C<sub>16:1</sub>, κ-C<sub>18:1</sub> και κ-C<sub>18:2</sub>, με πιο άφθονο το C<sub>16:1</sub> (πίνακας 9-4).

**Πίνακας 9-4** Εύρος και μέση τιμές της συγκέντρωσης (ng m<sup>-3</sup>) των ακόρεστων οξέων σε αέρια και σωματιδιακή φάση στην περιοχή του Melpitz

Ένωση	Αέρια Φάση		Σωματιδιακή Φάση		Συνολική Φάση	
	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
C <sub>16:1</sub>	1,48	0,00-4,17	2,64	0,84-5,96	4,12	1,79-6,17
C <sub>18:2</sub>	0,01	0,00-0,12	0,92	0,00-2,77	0,92	0,00-2,77
C <sub>18:1</sub>	1,44	0,00-3,85	1,21	0,00-5,15	2,65	0,00-7,48
<b>Σ(κ-αλκενοϊκά)</b>	<b>2,93</b>	<b>0,00-8,01</b>	<b>4,76</b>	<b>2,40-9,14</b>	<b>7,70</b>	<b>2,40-17,15</b>

Παρά το γεγονός ότι η παρουσία των ακόρεστων οξέων έχει συνδεθεί με διάφορες πηγές, π.χ. καύση ξύλων, μαγείρεμα κρέατος (Cheng and Li, 2005), εκπομπές αυτοκινήτων (Rogge *et al.*, 1993a), οι συγκεντρώσεις των ενώσεων στο Melpitz κυμάνθηκαν περίπου στα ίδια επίπεδα με τη δασική περιοχή της Hyvitiälä.

#### **9.2.2 κ-αλκανόλες**

Στα δείγματα που συλλέχθηκαν στην περιοχή του Melpitz ανιχνεύθηκαν κ-αλκανόλες από C<sub>9</sub> έως C<sub>28</sub> στη σωματιδιακή φάση και από C<sub>9</sub> έως C<sub>24</sub> στην αέρια. Τα μέλη με τη

μέγιστη αφθονία στα περισσότερα δείγματα ήταν τα C<sub>26</sub>, C<sub>22</sub> και C<sub>16</sub> στη σωματιδιακή φάση, ενώ στην αέρια τα μέλη C<sub>12</sub> και C<sub>14</sub> (πίνακας 9-5).

**Πίνακας 9-5** Εύρος και μέση τιμή της συνολικής συγκέντρωσης (ng m<sup>-3</sup>) των κ-αλκανολών, δείκτης CPI και αφθονότερο μέλος στην ατμόσφαιρα του Melpitz\*

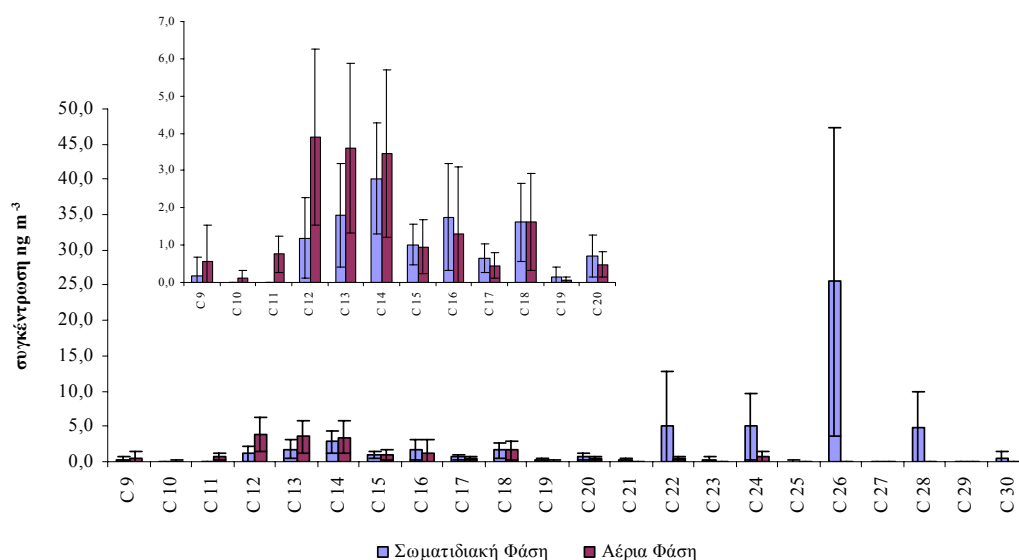
	Αέρια Φάση		Σωματιδιακή Φάση	
	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
Σ(κ-αλκανόλες)	18,50	6,42-37,32	53,03	9,30-138,95
C <sub>max</sub>	C <sub>14</sub> , C <sub>12</sub>		C <sub>26</sub> , C <sub>22</sub> , C <sub>16</sub>	
CPI (C <sub>9</sub> -C <sub>28</sub> )	2,02	1,06-3,25	13,39	1,37-30,86

\*Η συγκέντρωση των κ-αλκανολών στο δείγμα της αέριας φάσης που συλλέχθηκε στις 21-21/04/01 δεν έχει συμπεριληφθεί στους υπολογισμούς, λόγω απώλειας του δείγματος κατά την αναλυτική διαδικασία

Η συνολική συγκέντρωση των κ-αλκανολών στη σωματιδιακή φάση κυμάνθηκε από 9,30 έως 138,95 ng m<sup>-3</sup>, ενώ στην αέρια η μέση τιμή της συνολικής συγκέντρωσης ήταν 18,50 ng m<sup>-3</sup>. Επιπλέον ο δείκτης CPI στη σωματιδιακή φάση κυμάνθηκε από 1,37 έως 30,86. Στον πίνακα 9-6 παρουσιάζεται η μέση τιμή της συγκέντρωσης κάθε μέλους στην αέρια και σωματιδιακή φάση.

**Πίνακας 9-6** Εύρος και μέση τιμή της συγκέντρωσης (ng m<sup>-3</sup>) των κ-αλκανολών στην αέρια και σωματιδιακή φάση στην ατμόσφαιρα του Melpitz

	Αέρια Φάση		Σωματιδιακή Φάση		Συνολική Φάση	
	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
C <sub>9</sub>	0,57	0,00-2,65	0,18	0,00-1,80	0,77	0,00-2,66
C <sub>10</sub>	0,11	0,00-0,30	δ.α.	-	0,11	0,00-0,30
C <sub>11</sub>	0,76	0,00-1,61	δ.α.	-	0,76	0,00-1,61
C <sub>12</sub>	3,90	0,70-7,97	1,19	0,00-4,03	5,08	0,91-9,08
C <sub>13</sub>	3,59	0,90-8,63	1,79	0,00-4,80	5,34	1,60-8,98
C <sub>14</sub>	3,46	1,12-8,67	2,78	1,00-6,02	6,14	2,21-9,88
C <sub>15</sub>	0,96	0,37-2,81	1,01	0,44-2,34	1,96	0,82-4,07
C <sub>16</sub>	1,30	0,00-6,32	1,75	0,00-4,96	3,04	0,00-8,23
C <sub>17</sub>	0,45	0,00-1,26	0,64	0,14-1,53	1,11	0,41-2,13
C <sub>18</sub>	1,62	0,59-5,40	1,61	0,62-3,88	3,27	1,05-6,71
C <sub>19</sub>	0,06	0,00-0,22	0,14	0,00-0,84	0,21	0,00-0,84
C <sub>20</sub>	0,48	0,00-0,90	0,72	0,00-1,96	1,21	0,00-2,46
C <sub>21</sub>	δ.α.	-	0,20	0,00-0,97	0,21	0,00-0,97
C <sub>22</sub>	0,46	0,00-0,85	4,98	0,07-26,63	5,65	0,76-27,48
C <sub>23</sub>	0,03	0,00-0,18	0,25	0,00-1,27	0,29	0,00-1,27
C <sub>24</sub>	0,75	0,00-2,04	4,98	0,00-16,41	5,29	0,48-16,41
C <sub>25</sub>	δ.α.	-	0,07	0,00-1,03	0,08	0,00-1,03
C <sub>26</sub>	δ.α.	-	25,55	0,00-76,44	21,63	0,00-76,44
C <sub>27</sub>	δ.α.	-	δ.α.	-	δ.α.	-
C <sub>28</sub>	δ.α.	-	4,81	0,00-15,24	4,55	0,00-15,24
C <sub>29</sub>	δ.α.	-	δ.α.	-	δ.α.	-
C <sub>30</sub>	δ.α.	-	0,37	0,00-3,26	0,39	0,00-3,26
<b>Σ(κ-αλκανόλες)</b>	<b>18,50</b>	<b>6,42-37,32</b>	<b>53,03</b>	<b>9,30-138,95</b>	<b>67,09</b>	<b>15,72-163,59</b>



Σχήμα 9–3 Μέση τιμή συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των κ-αλκανολών στη σωματιδιακή και αέρια φάση στην περιοχή του Melpitz

Στην αέρια φάση μεγαλύτερη συνεισφορά παρουσιάζουν τα μέλη μικρότερου μοριακού βάρους, ενώ στη σωματιδιακή παρουσιάζεται μία διπλή κατανομή με μέγιστα τα μέλη C<sub>16</sub> και C<sub>26</sub> (σχήμα 9-3).

Γενικά, η συνολική συγκέντρωση των κ-αλκανολών, αλλά και η κατανομή τους στην περιοχή του Melpitz, παρουσίασε σημαντική διαφοροποίηση. Σε κάποιες περιπτώσεις η συνεισφορά των μελών >20 ήταν πολύ σημαντική, ενώ σε κάποιες άλλες ήταν σχεδόν μηδενική. Επιπλέον, οι τιμές του δείκτη CPI παρουσίασαν σημαντική διακύμανση, με εύρος από 1,37 έως 30,86. Οι τιμές αυτές αντικατοπτρίζουν τη μεικτή συνεισφορά από βιογενείς και ανθρωπογενείς πηγές, γεγονός που είναι αναμενόμενο για την περιοχή του Melpitz.

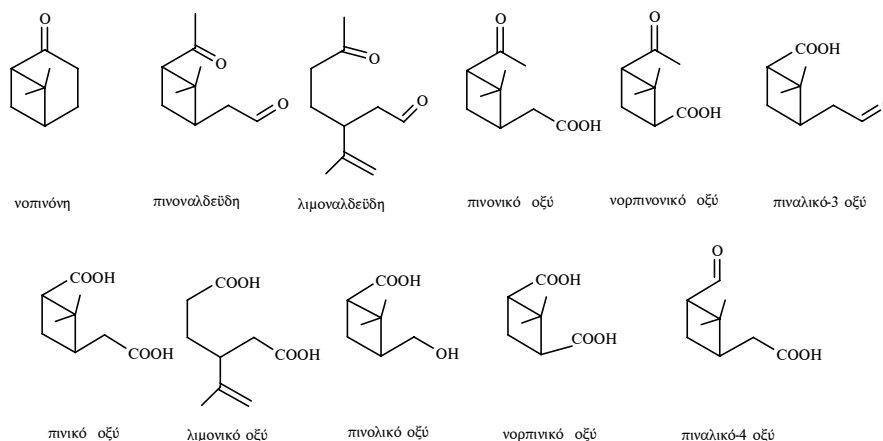
Ωστόσο θα πρέπει να αναφερθεί ότι σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε στη δασική περιοχή της Hytiälä και σε δύο αστικές περιοχές της Πορτογαλίας (*Aveiro και Lisbon*), βρέθηκε ότι ο δείκτης CPI σε όλο το εύρος των μελών, ήταν κοντά στη μονάδα στη δασική περιοχή και στη μία από τις δύο αστικές (1,54 και 1,68 αντίστοιχα), ενώ στη δεύτερη αστική περιοχή, η τιμή του δείκτη ήταν 4,98. Τα παραπάνω υποδεικνύουν ότι η προτίμηση των ζυγών έναντι των μονών ομολόγων δεν είναι ιδιαίτερα ξεκάθαρος δείκτης για τη βιογενή ή ανθρωπογενή προέλευση των κ-αλκανολών (Alves *et al.*, 2002).

### 9.3 Συγκεντρώσεις Δευτερογενών Οργανικών Ενώσεων

#### 9.3.1 Τερπενοειδείς ενώσεις

Στην περιοχή του Melpitz ανιχνεύθηκαν και προσδιορίστηκαν οι εξής ενώσεις: νοπινόνη, πινοναλδεύδη, λιμοναλδεύδη και τα οξέα *cis*-πινονικό, *cis*-πινικό, νορπινονικό (ή

πιναλικό), *trans*-νορπινικό, λιμονικό και 3-(2-υδροξυαιθύλο)-2,2-διμέθυλκυκλοβουτανο-καρβοξυλικό ή 'πινολικό' (σχήμα 9-4).



**Σχήμα 9-4** Τερπενοειδείς ενώσεις που προσδιορίστηκαν σε αέρια και σωματιδιακή φάση στην περιοχή του Melpitz

Θα πρέπει να τονιστεί ότι στο δείγμα που συλλέχθηκε στις 24-25/04/01, προσδιορίστηκαν ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις τερπενοειδών ενώσεων. Τα υψηλά επίπεδα των ενώσεων αποδόθηκαν σε εργασίες κοπής του χόρτου, οι οποίες είχαν ξεκινήσει την ίδια ημέρα, σε απόσταση 500 μέτρων από το σταθμό. Οι εργασίες αυτές φαίνεται ότι ευνόησαν ιδιαίτερα την εκπομπή των μονοτερπενίων και συνεπώς τις υψηλές συγκεντρώσεις των αντίστοιχων δευτερογενών προϊόντων της οξειδωσής τους. Δυστυχώς, για τη δειγματοληψία στο Melpitz δεν πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της συγκέντρωσης των μονοτερπενίων, οπότε η παραπάνω υπόθεση δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί. Ωστόσο σημαντική επιπλέον ένδειξη, αποτελεί ο προσδιορισμός, των ενώσεων:  $\alpha,\omega$ -C<sub>6</sub> διοξέος και κ-C<sub>9</sub> μονοκαρβοξυλικού οξέος σε συγκεντρώσεις πολύ υψηλότερες από τη μέση τιμή. Και οι δύο ενώσεις εκτός από τις γνωστές πηγές προέλευσής τους, έχει δειχθεί ότι μπορεί επιπλέον να παράγονται από την οξείδωση μονοτερπενίων. Το δείγμα αυτό δεν έχει ληφθεί υπόψη στους υπολογισμούς της μέσης τιμής των συγκεντρώσεων των τερπενοειδών ενώσεων και θα αναφέρεται χωριστά.

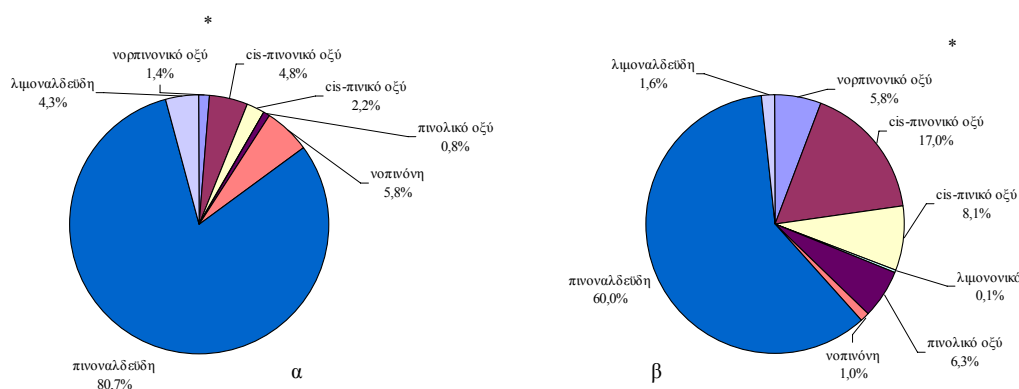
Στον πίνακα 9-7 παρουσιάζεται η μέση τιμή της συγκέντρωσης των τερπενοειδών ενώσεων που προσδιορίστηκαν τόσο στην αέρια όσο και στη σωματιδιακή φάση, καθώς και το εύρος διακύμανσης της συγκέντρωσής τους, ενώ παρουσιάζονται και οι συγκεντρώσεις για το δείγμα 24-25/04/01. Επιπλέον, στον πίνακα 9-7 φαίνεται και ο αριθμός των δειγμάτων στα οποία προσδιορίστηκαν οι αντίστοιχες ενώσεις.

Πίνακας 9-7 Εύρος και μέση τιμή της συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των προϊόντων φωτο-οξείδωσης των μονοτερπενίων που προσδιορίστηκαν στην αέρια και σωματιδιακή φάση στην ατμόσφαιρα του Melpitz και συγκεντρώσεις στις 24-25/04/01

	Αέρια Φάση		Σωματιδιακή Φάση		Αέρια Φάση	Σωματιδιακή Φάση 24-25/04/01
	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος		
νορπινονικό (ή πιναλικό) οξύ	0,15 (n=2)	0,00-1,67	1,26 (n=7)	0,00-4,92	0,00	8,86
<i>trans</i> -νορπινονικό οξύ	δ.α.	-	δ.α.	-	5,65	1,35
<i>cis</i> -πινονικό οξύ	0,53 (n=4)	0,00-3,14	3,73(n=13)	0,39-10,24	2,89	6,87
<i>cis</i> -πινικό οξύ	0,25 (n=1)	0,00-3,19	1,76 (n=6)	0,00-7,08	0,00	2,71
λιμονικό	δ.α.	-	0,03 (n=1)	0,00-0,36	0,00	25,57
πινολικό οξύ	0,08 (n=1)	0,00-1,10	1,39 (n=8)	0,00-3,42	0,00	6,54
<b>Σ(τερπενοειδή οξέα)</b>	<b>1,01</b>	<b>0,0-9,10</b>	<b>8,18</b>	<b>0,39-17,12</b>	<b>8,55</b>	<b>51,91</b>
νοπινόνη	0,64 (n=11)	0,00-1,83	0,22 (n=5)	0,00-0,99	1,84	1,42
πινοναλδεύδη	8,86 (n=12)	1,20-18,91	13,15 (n=13)	0,53-39,11	29,63	27,32
λιμοναλδεύδη	0,47 (n=9)	0,00-1,72	0,36 (n=7)	0,00-0,94	0,82	0,00
<b>Σ(τερπενοειδείς καρβονυλικές)</b>	<b>9,97</b>	<b>1,44-21,91</b>	<b>13,73</b>	<b>0,53-40,01</b>	<b>32,29</b>	<b>28,74</b>
<b>Σ(τερπενοειδείς ενώσεις)</b>	<b>11,06</b>	<b>1,44-21,91</b>	<b>21,90</b>	<b>1,42-50,95</b>	<b>40,83</b>	<b>80,64</b>

Τα σημαντικότερα τερπενοειδή οξέα που προσδιορίστηκαν στη συγκεκριμένη περιοχή, ήταν το *cis*-πινονικό, το *cis*-πινικό, το νορπινονικό (ή πιναλικό) οξύ και το 'πινολικό' οξύ. Από αυτές το *cis*-πινονικό οξύ προσδιορίστηκε σχεδόν σε όλα τα δείγματα σε αέρια και σωματιδιακή κατάσταση, το 'πινολικό', το νορπινονικό (ή πιναλικό) και το πινικό, κυρίως στη σωματιδιακή φάση, ενώ το νορπινονικό και το λιμονικό ανιχνεύθηκαν μόνο σε ένα και δύο δείγματα αντίστοιχα. Οι σημαντικότερες καρβονυλικές ενώσεις με τερπενοϊκό σκελετό που προσδιορίστηκαν ήταν η πινοναλδεύδη, η νοπινόνη και η λιμοναλδεύδη.

Οι καρβονυλικές ενώσεις έδειξαν για τις περισσότερες ημέρες υψηλότερες συγκεντρώσεις στην αέρια από ότι στη σωματιδιακή φάση, ενώ για τα οξέα παρατηρήθηκε το αντίθετο. Επιπλέον, η σημαντικότερη ένωση από πλευράς αφθονίας και στις δύο φάσεις ήταν η πινοναλδεύδη, ενώ σημαντική ήταν και η συνεισφορά του πινονικού οξέος στη σωματιδιακή φάση (σχήμα 9-5).



Σχήμα 9-5 Επί τοις εκατό (%) συνεισφορά των τερπενοειδών ενώσεων στη συνολική τους συγκέντρωση σε α) αέρια και β) σωματιδιακή φάση στην περιοχή του Melpitz



### 9.3.2 Αλειφατικά δικαρβοξυλικά οξέα

Στην ατμόσφαιρα του Melpitz προσδιορίστηκαν 3 δικαρβοξυλικά αλειφατικά οξέα με 6, 8 και 9 άτομα C, ενώ δεν ανιχνεύθηκε σε κανένα δείγμα το  $\alpha,\omega$ -C<sub>22</sub> διοξύ. Από αυτά το αφθονότερο μέλος ήταν το  $\alpha,\omega$ -C<sub>9</sub> και ανιχνεύθηκε τόσο στην αέρια όσο και στη σωματιδιακή φάση. Η μέση τιμή της συγκέντρωσής τους στην αέρια ήταν 0,14 ng m<sup>-3</sup>, ενώ στη σωματιδιακή ήταν 0,61 ng m<sup>-3</sup> (πίνακας 9-8).

**Πίνακας 9-8** Εύρος και μέση τιμή της συγκέντρωσης (ng m<sup>-3</sup>) των  $\alpha,\omega$  δικαρβοξυλικών οξέων που προσδιορίστηκαν σε αέρια και σωματιδιακή φάση στην ατμόσφαιρα του Melpitz (παρουσιάζονται επίσης οι συγκεντρώσεις για το δείγμα 24-25-04/01)

	Αέρια Φάση		Σωματιδιακή Φάση		Αέρια Φάση	Σωματιδιακή Φάση 24-25/4/01
	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος		
$\alpha,\omega$ -C <sub>6</sub> διοξύ	0,14	0,00-0,39	0,18	0,00-0,55	0,50	18,69
$\alpha,\omega$ -C <sub>8</sub> διοξύ	0,02	0,00-0,21	0,07	0,00-0,32	0,27	0,00
$\alpha,\omega$ -C <sub>9</sub> διοξύ	0,25	0,00-0,47	0,36	0,00-0,58	0,73	0,00
<b>Σ(δικαρβοξυλικά)</b>	<b>0,42</b>	<b>0,00-0,86</b>	<b>0,61</b>	<b>0,00-1,06</b>	<b>1,49</b>	<b>18,69</b>

Όπως αναφέρθηκε, ενδιαφέρον παρουσιάζει η υψηλή συγκέντρωση του  $\alpha,\omega$ -C<sub>6</sub> οξέος (αδιπικό) στο δείγμα που συλλέχθηκε στις 24-25/04/01. Η ένωση αυτή έχει αναφερθεί ως προϊόν από την οζονόλυση του  $\alpha$ -πινενίου σε θαλάμους προσομοίωσης (Hoffmann *et al.*, 1997; Koch *et al.*, 2000) και πιθανόν η σημαντική αφθονία της στο συγκεκριμένο δείγμα να οφείλεται στις διαδικασίες κοπής του χόρτου, που ευνόησαν τη σημαντική εκπομπή των μονοτερπενίων.

Το  $\alpha,\omega$ -C<sub>6</sub> διοξύ έχει προσδιοριστεί σε δείγματα που συλλέχθηκαν σε αγροτική περιοχή της Πορτογαλίας (Giesta) και σε δασική περιοχή στην Ελλάδα (Περτούλι) σε συγκεντρώσεις που κυμάνθηκαν από 0,01-10,93 ng m<sup>-3</sup> (Alves and Pio, 2005), ενώ η μέση τιμή σε μία αστική και βιομηχανική περιοχή της Χιλής με σημαντικές ανθρωπογενείς πηγές και 5.000.000 περίπου κατοίκους, ήταν 1,2 ng m<sup>-3</sup> (Tsarakis *et al.*, 2002). Οι τιμές των συγκεντρώσεων που προσδιορίστηκαν στις παραπάνω μελέτες, υποδεικνύουν ότι τα υψηλά επίπεδα της συγκεκριμένης ένωσης στο Melpitz, οφείλονται περισσότερο σε βιογενείς πηγές.

Όπως προαναφέρθηκε, στο ίδιο δείγμα ιδιαίτερα υψηλή ήταν η συγκέντρωση του κ-C<sub>9</sub> οξέος. Η συγκέντρωση της συγκεκριμένης ένωσης σε αυτό το δείγμα ήταν 19,67 ng·m<sup>-3</sup>, ενώ η τιμή της συγκέντρωσης για το υπόλοιπο χρονικό διάστημα της δειγματοληψίας κυμάνθηκε από μη ανιχνεύσιμη έως 9,81 ng m<sup>-3</sup>. Η ένωση αυτή έχει προταθεί ότι μπορεί να σχηματίζεται και κατά την οζονόλυση του λιμονενίου (Grosjean *et al.*, 1992). Σε επόμενη παράγραφο θα συζητηθεί εκτενέστερα η συμπεριφορά των ενώσεων στο δείγμα που συλλέχθηκε στις 24-25/05/01.

## 9.4 Αέρια-Σωματιδιακή Κατανομή

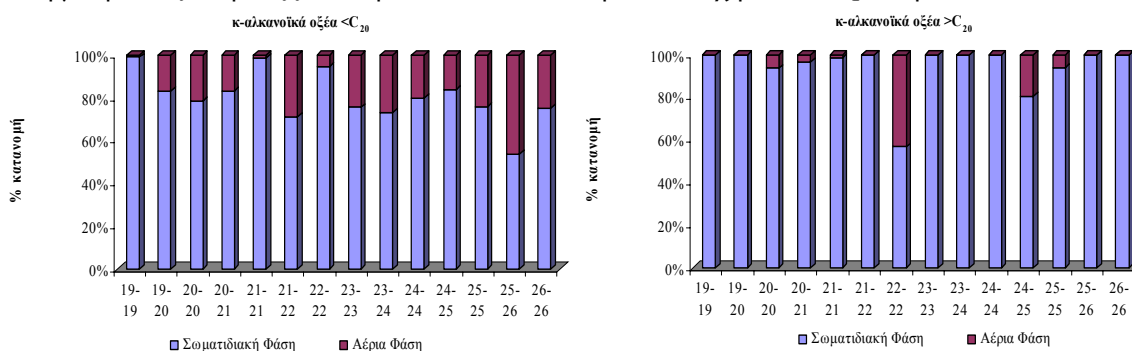
Σε γενικές γραμμές οι πρωτογενείς ενώσεις προσδιορίστηκαν κυρίως στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας, ωστόσο σε κάποιες περιπτώσεις κυρίως για τις κ-αλκανόλες και τα ακόρεστα οξέα, το ποσοστό τους στην αέρια ήταν σημαντικό.

### 9.4.1 Πρωτογενείς Οργανικές Ενώσεις

#### κ-αλκανοϊκά οξέα

Τα κ-αλκανοϊκά οξέα προσδιορίστηκαν κυρίως στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας. Ειδικότερα τα μέλη που προέρχονται κατά κύριο λόγο από τον προστατευτικό κηρό των χερσαίων φυτών, τις περισσότερες ημέρες προσδιορίστηκαν μόνο στη σωματιδιακή φάση (σχήμα 9-6β). Η % κατανομή τους στη σωματιδιακή φάση ήταν κατά μέσο όρο 94,25%. Το αντίστοιχο ποσοστό της συγκέντρωσης των μελών <C<sub>20</sub>, στη σωματιδιακή φάση για όλα τα δείγματα κυμάνθηκε από 53,71 έως 99,17%.

Γενικά το ποσοστό των κ-αλκανοϊκών οξέων (κυρίως των μελών <C<sub>20</sub>) στη σωματιδιακή φάση ήταν υψηλότερο σε σύγκριση με το αντίστοιχο ποσοστό που παρουσίασαν οι ίδιες ενώσεις στην περιοχή της Hyvitiälä (μέση τιμή 72,93%, εύρος: 7,25-85,48%). Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί εν μέρη από τη διαφορά της θερμοκρασίας στις δύο περιοχές, την περίοδο που πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες. Η μέση τιμή θερμοκρασίας στην Hyvitiälä ήταν 13,9 °C, ενώ η αντίστοιχη στο Melpitz ήταν 7,8 °C.



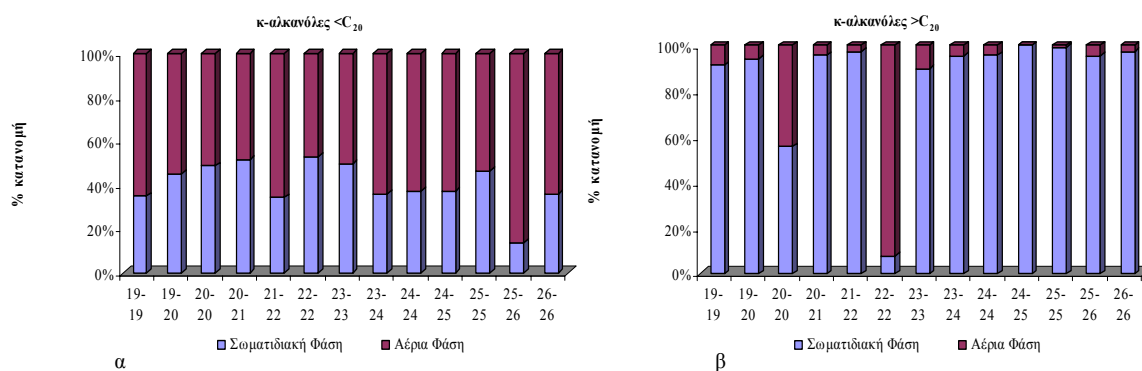
Σχήμα 9–6 Επί τοις εκατό (%) κατανομή των κ-αλκανοϊκών οξέων α) <C<sub>20</sub> και β) > C<sub>20</sub> σε αέρια και σωματιδιακή φάση στην περιοχή του Melpitz

#### κ-αλκανόλες

Οι κ-αλκανόλες χερσαίας προέλευσης (>C<sub>20</sub>) προσδιορίστηκαν κατά κύριο λόγο στη σωματιδιακή φάση (μέση τιμή 85,66%) (σχήμα 9-7β). Εξάιρεση αποτελεί το δείγμα που συλλέχθηκε στις 22-22/04, στο οποίο οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανολών στη σωματιδιακή φάση ήταν πολύ μικρότερες σε σύγκριση με την αέρια φάση. Παρόμοια διαφοροποίηση, αλλά όχι σε τόσο σημαντικό βαθμό παρουσίασαν τα κ-αλκανοϊκά οξέα με χερσαία προέλευση στο ίδιο δείγμα (σχήμα 9-6β). Οι μικρές συγκεντρώσεις που παρατηρήθηκαν στο

συγκεκριμένο δείγμα αποδόθηκαν στη σημαντική ένταση της βροχοπτώσης που παρατηρήθηκε την ίδια ημέρα. Παρόμοιο φαινόμενο παρατηρήθηκε και για την κατηγορία των τερπενοειδών οξέων και θα αναφερθεί στη συνέχεια.

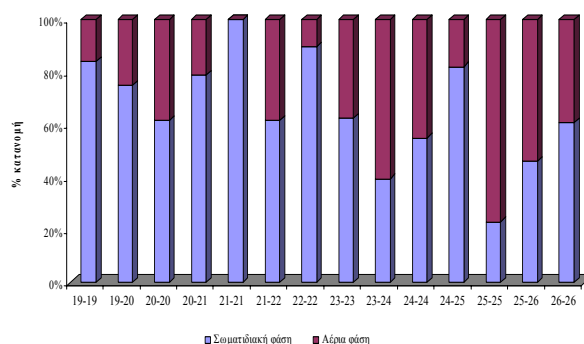
Σε ότι αφορά τα μέλη μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας, η αέρια-σωματιδιακή κατανομή τους σε γενικές γραμμές δεν παρουσίασε σημαντική μεταβλητότητα. Το ποσοστό των συγκεκριμένων μελών στη σωματιδιακή φάση κυμάνθηκε από 13,53 έως 53,17, ενώ η μέση τιμή ήταν 40,28% (σχήμα 9-7α).



Σχήμα 9–7 Επί τοις εκατό (%) κατανομή των κ-αλκανολών α)  $<C_{20}$  και β)  $>C_{20}$  στην αέρια και σωματιδιακή φάση στην περιοχή του Melpitz

#### κ-αλκενοϊκά οξέα

Τέλος τα κ-αλκενοϊκά οξέα προσδιορίστηκαν κυρίως στη σωματιδιακή φάση (σχήμα 9-8), σε ποσοστό που κυμάνθηκε από 23,08 έως 89,70%, ενώ κατά μέσο όρο ήταν 63,10% (τυπ.απόκλιση=19,21). Παρά το γεγονός ότι οι ενώσεις αυτές λόγω της παρουσίας του διπλού δεσμού είναι αρκετά δραστικές στην ατμόσφαιρα, παρατηρήθηκε ότι η κατανομή τους σε αέρια και σωματιδιακή φάση επηρεάζεται από τη θερμοκρασία παρουσιάζοντας τα χαμηλότερα ποσοστά στα σωματίδια, την περίοδο που σημειώθηκαν οι υψηλότερες θερμοκρασίες.



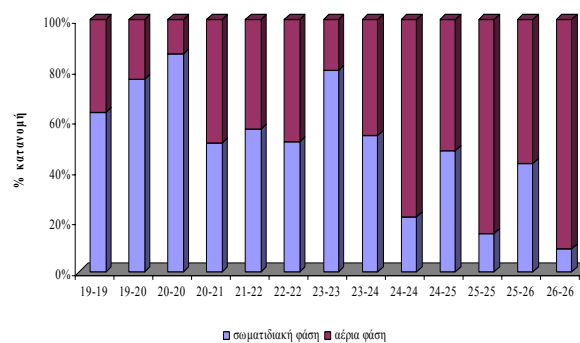
Σχήμα 9–8 Επί τοις εκατό (%) κατανομή των κ-αλκενοϊκών οξέων σε αέρια και σωματιδιακή φάση στην περιοχή του Melpitz

### 9.4.2 Δευτερογενείς Οργανικές Ενώσεις

#### Τερπενοειδείς Ενώσεις

Το ποσοστό των τερπενοειδών καρβονυλικών ενώσεων στη σωματιδιακή φάση παρουσίασε σημαντική διαφοροποίηση κατά τη διάρκεια της δειγματοληπτικής περιόδου (ο συντελεστής μεταβλητότητας ήταν 49,18%). Στο σχήμα 9-9 παρουσιάζεται η ποσοστιαία κατανομή της πινοναλδεΐδης σε αέρια και σωματιδιακή φάση.

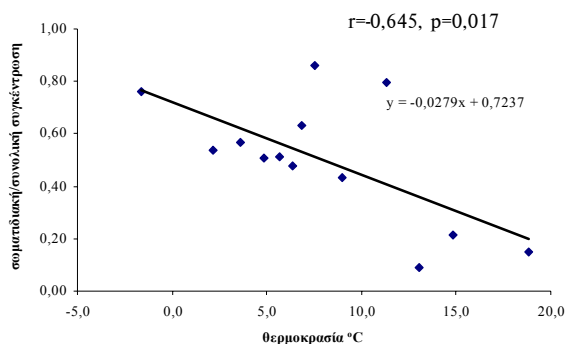
Γενικά τις πρώτες ημέρες της δειγματοληπτικής περιόδου, η πινοναλδεΐδη βρισκόταν κυρίως στη σωματιδιακή φάση, κάτι το οποίο σχεδόν αντιστράφηκε στις τελευταίες ημέρες της δειγματοληψίας, όπου φαίνεται ότι το ποσοστό της στην αέρια φάση αυξήθηκε σημαντικά (μέση τιμή: 50,39%, εύρος: 9,16-86,25%)(σχήμα 9-9).



Σχήμα 9–9 Επί τοις εκατό (%) κατανομή της πινοναλδεΐδης στην αέρια και σωματιδιακή φάση στην περιοχή του Melpitz

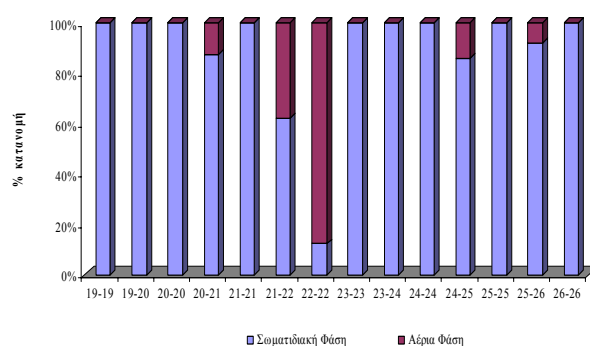
Παρά το πλήθος των παραγόντων που επηρεάζουν τη συγκέντρωση της ένωσης στην αέρια και σωματιδιακή φάση, ιδίως στη διάρκεια της ημέρας, η διακύμανση της κατανομής της φάνηκε ότι καθορίστηκε από τη σημαντική μεταβολή της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια της δειγματοληπτικής περιόδου. Η μέση ημερήσια θερμοκρασία για το πρώτο διάστημα της περιόδου που πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες (από 19-04 έως 23-04) ήταν 5,7 °C, ενώ το δεύτερο διάστημα (από 24-04 έως 26-04) ήταν 10,7 °C.

Η στατιστική συσχέτιση του λόγου της συγκέντρωσης της ένωσης στη σωματιδιακή φάση προς τη συνολική συγκέντρωση σε σχέση με την αντίστοιχη μέση θερμοκρασία ήταν σημαντική ( $r=-0,645$ ,  $p=0,017$ ) (σχήμα 9-10).



Σχήμα 9–10 Συσχέτιση της μέσης θερμοκρασίας με το λόγο της συγκέντρωσης της πινοναλδεΐδης στη σωματιδιακή προς τη συνολική φάση στην περιοχή του Melpitz

Τα τερπενοειδή οξέα προσδιορίστηκαν κατά κύριο λόγο στη σωματιδιακή φάση, ενώ η συχνότητα προσδιορισμού τους στην αέρια ήταν μικρή. Για παράδειγμα, το “πινολικό οξύ” προσδιορίστηκε μόνο σε ένα δείγμα στην αέρια φάση. Σύμφωνα με την προτεινόμενη δομή (βλ. παράγραφο 7.8) η ένωση αυτή περιλαμβάνει μία υδρόξυ και μία καρβοξυλομάδα, οι οποίες προσδίδουν στο μόριο υψηλή πολικότητα και συνεπώς χαμηλή πτητικότητα, δικαιολογώντας την προτίμησή του να βρίσκεται κυρίως στη σωματιδιακή φάση. Επίσης, το *cis*-πινολικό οξύ ανιχνεύθηκε μόνο σε ένα δείγμα στην αέρια φάση, το νορπινονικό (ή πιναλικό) σε δύο και το *cis*-πινονικό σε πέντε. Το ποσοστό της συγκέντρωσης των τερπενοειδών οξέων στη σωματιδιακή φάση ήταν κατά κανόνα πολύ μεγαλύτερο από το ποσοστό των ίδιων ενώσεων στην αέρια φάση (σχήμα 9-11).



**Σχήμα 9–11** Επί τοις εκατό (%) κατανομή των τερπενοειδών οξέων στην αέρια και σωματιδιακή φάση στην περιοχή του Melpitz

Εξάιρεση αποτελεί το δείγμα που συλλέχθηκε στις 22-22/04, όπου φαίνεται ότι το σημαντικότερο ποσοστό των ενώσεων υφίστανται στην αέρια φάση.

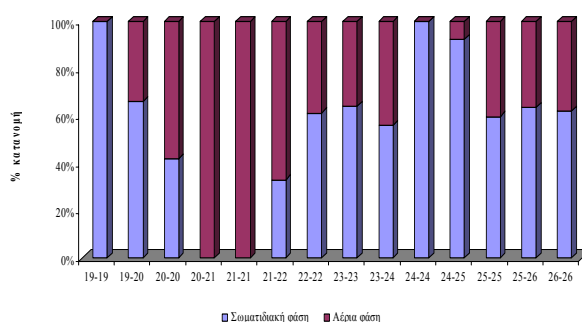
Παρόμοια συμπεριφορά παρουσίασαν στο ίδιο δείγμα (22-22/4) οι κ-αλκανόλες και τα κ-αλκανοϊκά οξέα χερσαίας προέλευσης ( $>C_{20}$ ) (σχήμα 9-6β και 9-7β). Βέβαια θα πρέπει να αναφερθεί ότι και για τις τρεις κατηγορίες ενώσεων, η συγκέντρωσή τους ( $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ) στην αέρια φάση, αν και υψηλότερη από τη συγκέντρωσή τους στη σωματιδιακή, γενικά κυμάνθηκε σε χαμηλά επίπεδα.

Τη συγκεκριμένη ημέρα παρατηρήθηκε επίσης έντονη βροχόπτωση, η οποία πιθανώς να επηρεάζει την κατανομή των ενώσεων μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Με τη βοήθεια μοντέλου έχει εκτιμηθεί ότι η ταχύτητα με την οποία απομακρύνονται τα σωματίδια από την ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια σταθερής έντασης βροχόπτωσης, εξαρτάται από το μέγεθός τους και το μέγεθος των σταγόνων της βροχής (Seinfeld and Pandis, 1998). Έτσι τα σωματίδια που είναι μικρότερα από 0,05  $\mu\text{m}$  και μεγαλύτερα από 2  $\mu\text{m}$  παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη ταχύτητα απομάκρυνσης, λόγω αυξημένης διάχυσης Brown και αδρανούς πρόσκρουσης, αντίστοιχα, ενώ παρατηρείται ένα ελάχιστο στην περιοχή κοντά στα 0,1  $\mu\text{m}$ .

Είναι λοιπόν πιθανόν η βροχόπτωση να απομακρύνει περισσότερο τις ενώσεις που έχει αναφερθεί ότι εμπλουτίζουν κυρίως τα σωματίδια με διάμετρο  $>2 \mu\text{m}$ , όπως είναι οι ενώσεις που προέρχονται από τον κηρό των φυτών, καθώς και τα τερπενοειδή οξέα τα οποία μπορεί να υφίστανται στα μικρότερα σωματίδια. Σύμφωνα με μετρήσεις των Alves *et al.* (2006) οι οποίες πραγματοποιήθηκαν στην ίδια περιοχή μερικές ημέρες αργότερα (29/4 έως 2/5), οι κ-αλκανόλες παρουσίαζαν μέγιστο κατανομή στα 1,3-4  $\mu\text{m}$ , ενώ τα τερπενοειδή οξέα, πινονικό και πινικό προσδιορίστηκαν κυρίως στα μικρά σωματίδια με διάμετρο  $<0,69 \mu\text{m}$ . Σε ότι αφορά τα κ-αλκανοϊκά οξέα παρουσίασαν διάφορα μέγιστα στην κατανομή τους με διάμετρο  $<4 \mu\text{m}$ . Η μείωση της συγκέντρωσης των κ-αλκανολών κατά τη διάρκεια βροχόπτωσης είχε παρατηρηθεί ξανά σε δασική περιοχή (Κανouras, 1998).

#### Δικαρβοξυλικά Οξέα

Τα δικαρβοξυλικά οξέα προσδιορίστηκαν στη σωματιδιακή φάση σε ποσοστό 57,24%. Η κατανομή τους παρουσίασε σημαντική διαφοροποίηση τις ημέρες των δειγματοληψιών, χωρίς ωστόσο να ακολουθεί κάποια συγκεκριμένη τάση (σχήμα 9-12). Κάποιες ημέρες οι ενώσεις αυτές προσδιορίστηκαν μόνο στη σωματιδιακή φάση, ενώ κάποιες άλλες απουσίαζαν πλήρως από τα σωματίδια.

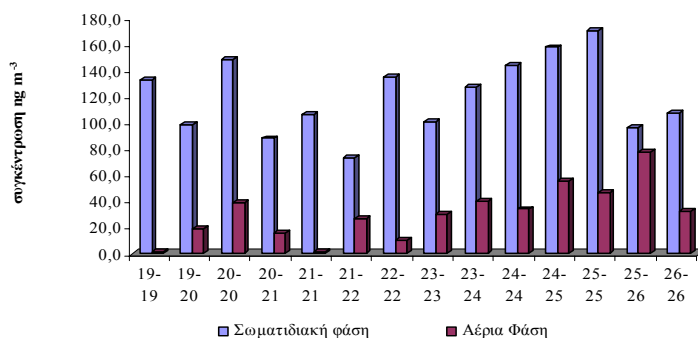


Σχήμα 9–12 Επί τοις εκατό (%) κατανομή των α,ω-διοξέων σε αέρια και σωματιδιακή φάση στην περιοχή του Melpitz

## 9.5 Εβδομαδιαία Διακύμανση των ενώσεων

### 9.5.1 Πρωτογενείς Οργανικές Ενώσεις

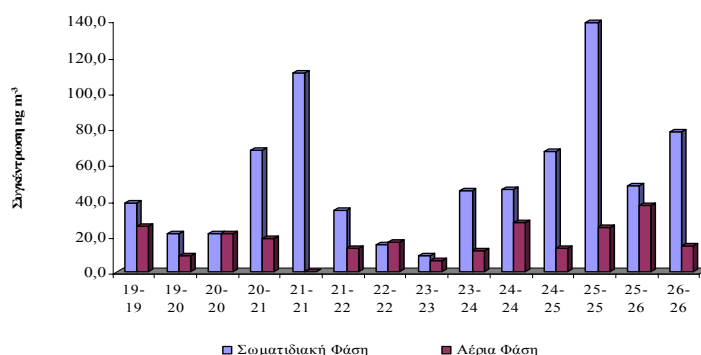
Η διακύμανση της συγκέντρωσης των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν στην ατμόσφαιρα του Melpitz, όπως και στην Hyvitiälä, είναι αποτέλεσμα πολλών παραμέτρων, όπως οι τοπικές πηγές, η μεταφορά από μακρινές αποστάσεις, καθώς και οι μετεωρολογικές συνθήκες της περιοχής που αναφέρθηκαν παραπάνω. Η εβδομαδιαία διακύμανση της συγκέντρωσης των κ-αλκανοϊκών οξέων στη σωματιδιακή και αέρια φάση της ατμόσφαιρας παρουσιάζεται στο σχήμα 9- 13.



Σχήμα 9–13 Διακύμανση της συγκέντρωσης των κ-αλκανοϊκών οξέων σε σωματιδιακή και αέρια φάση στην ατμόσφαιρα του Melpitz

Γενικά η συνολική συγκέντρωση των κ-αλκανοϊκών οξέων παρουσίασε σημαντική διαφοροποίηση κυρίως στην αέρια φάση (μέση τιμή: 30,51 ng m<sup>-3</sup> τυπ.απόκλιση = 21,1), ενώ οι αντίστοιχες τιμές στη σωματιδιακή φάση ήταν: 120,84 ng m<sup>-3</sup> (τυπ.απόκλιση = 28,9).

Στην περίπτωση των κ-αλκανολών παρατηρήθηκε σημαντική διακύμανση της συγκέντρωσής τους στη σωματιδιακή φάση. Η μέση τιμή της ήταν 53,03 ng m<sup>-3</sup>, ενώ η τυπ.απόκλιση ήταν 37,0. Η ελάχιστη συγκέντρωση παρατηρήθηκε στις 23-23/04, ενώ η μέγιστη παρατηρήθηκε στις 25-25/04 (σχήμα 9-14).



Σχήμα 9–14 Διακύμανση της συγκέντρωσης των κ-αλκανολών σε αέρια και σωματιδιακή φάση στην ατμόσφαιρα του Melpitz

Ενδιαφέρον ωστόσο παρουσιάζει η παρουσία της υψηλότερης συγκέντρωσης και για τις δύο κατηγορίες ενώσεων στις 25-25/04/01.

Στη συνέχεια εξετάζονται οι κυριότερες περιβαλλοντικές παράμετροι και η συσχέτισή τους με τη συγκέντρωση των πρωτογενών οργανικών ενώσεων σε αέρια και σωματιδιακή φάση.

Στον πίνακα 9-9 παρουσιάζεται ο βαθμός συσχέτισης της συγκέντρωσης των πρωτογενών οργανικών ενώσεων με τη διακύμανση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος (T) σε

$^{\circ}\text{C}$ , της συγκέντρωσης του όζοντος ( $\text{O}_3$ ) σε  $\text{ppb}_v$ , της σχετικής υγρασίας (RH) στην ατμόσφαιρα, της ταχύτητας του ανέμου (WS) σε  $\text{m sec}^{-1}$ , της αθροιστικής βροχόπτωσης (Precip) σε  $\text{mm/ημέρα}$ , της συγκέντρωσης του  $\text{SO}_2$  σε  $\text{ppb}_v$  και της συγκέντρωσης των  $\text{NO}_2$  σε  $\text{ppb}_v$ .

**Πίνακας 9-9** Βαθμός συσχέτισης των κυριότερων περιβαλλοντικών παραμέτρων με τις συγκεντρώσεις των πρωτογενών οργανικών ενώσεων στη σωματιδιακή φάση

Αρ δειγμάτων	Ένωση/κατηγορία ενώσεων	T	$\text{O}_3$	RH	WS	Precip	$\text{SO}_2$	$\text{NO}_2$
14	$\Sigma_{(9-20)}$ οξέα	ns	ns	ns	ns	ns	(+)*	(+)*
14	$\Sigma_{(21-30)}$ οξέα	(+)*	ns	ns	ns	ns	(+)*	ns
14	$\text{C}_{16}$ αλκανοϊκό οξύ	ns	ns	(-)*	ns	ns	(+)*	(+)*
14	$\Sigma$ (αλκενοϊκά)	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
14	$\Sigma_{(9-20)}$ αλκανόλες	ns	ns	ns	ns	ns	(+)**	ns
14	$\Sigma_{(21-28)}$ αλκανόλες	(+)*	ns	ns	ns	ns	ns	ns
11	$\text{C}_{26}$ αλκανόλη	ns	ns	ns	(+)*	ns	ns	ns

ns: non significant, \* $p < 0,1$ , \*\* $p < 0,01$ , \*\*\* $p < 0,001$

Σε ότι αφορά τις πρωτογενείς οργανικές ενώσεις, παρουσιάστηκε θετική συσχέτιση της συγκέντρωσης των κ-αλκανοϊκών οξέων και των κ-αλκανολών για τα μέλη μεγαλύτερου μοριακού βάρους με τη θερμοκρασία. Το παραπάνω φαινόμενο υποδεικνύει την παρουσία κοντινών βιογενών πηγών εκπομπής για τα συγκεκριμένα μέλη και την αύξηση των άμεσα εκπεμπόμενων σωματιδίων με την αύξηση της θερμοκρασίας. Γενικά, η συσχέτιση των συγκεντρώσεων των ενώσεων που προσδιορίστηκαν στην περιοχή του Melpitz, με τη διακύμανση της θερμοκρασίας, είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα, λόγω της σημαντικής μεταβολής της συγκεκριμένης παραμέτρου κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών.

Αντίθετα, δεν παρατηρήθηκε κάποια συσχέτιση των κ-αλκανολών και των κ-αλκανοϊκών οξέων με την ταχύτητα του ανέμου, εκτός από την περίπτωση της  $\text{C}_{26}$  αλκανόλης. Η απουσία συσχέτισης μπορεί να αποδοθεί στις μικρές ταχύτητες του ανέμου που σημειώθηκαν κατά τις ημέρες της δειγματοληψίας, χωρίς ιδιαίτερη διακύμανση.

Επιπλέον παρατηρήθηκε αρνητική συσχέτιση της συγκέντρωσης των κ-αλκανοϊκών οξέων και των κ-αλκανολών με την αύξηση της σχετικής υγρασίας. Ανάλογο φαινόμενο είχε παρατηρηθεί για τις κ-αλκανόλες στην περιοχή της Hyvitiälä και είχε αποδοθεί στη μειωμένη ικανότητα εκπομπής των ενώσεων από τα φύλλα των δέντρων σε συνθήκες αυξημένης υγρασίας.

Τέλος, παρατηρήθηκε σημαντική θετική συσχέτιση της συγκέντρωσης των κ-αλκανοϊκών οξέων μικρής ανθρακικής αλυσίδας ( $\text{C}_9\text{-C}_{20}$ ) με τις συγκεντρώσεις των  $\text{SO}_2$  και  $\text{NO}_2$ , που μετρήθηκαν στην περιοχή του Melpitz κατά το ίδιο χρονικό διάστημα. Σημαντική συσχέτιση παρατηρήθηκε και μεταξύ της συγκέντρωσης των αλκανολών μικρότερου μοριακού βάρους ( $\text{C}_9\text{-C}_{20}$ ) στη σωματιδιακή φάση και της συγκέντρωσης του  $\text{SO}_2$ . Η



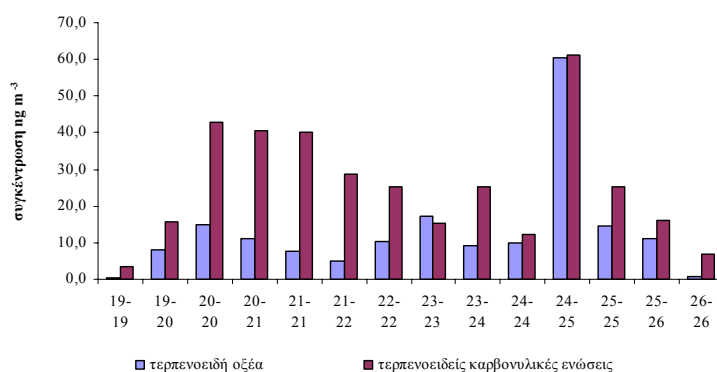
παρουσία του SO<sub>2</sub> συνδέεται με πετρελαϊκή ρύπανση και εκπομπές από πλήρη καύση. Η σημαντική θετική συσχέτιση που παρατηρήθηκε μεταξύ των συγκεντρώσεων των κ-αλκανοϊκών οξέων και των επιπέδων των SO<sub>2</sub> και NO<sub>2</sub> υποδεικνύει ότι οι ανθρωπογενείς πηγές μπορεί να συνεισφέρουν σημαντικά στη συνολική συγκέντρωση των εν λόγω ενώσεων. Οι παραπάνω παρατηρήσεις είναι σε συμφωνία με την επίδραση τόσο βιογενών, όσο και ανθρωπογενών πηγών στην περιοχή του Melpitz.

Αντίστοιχα, ο έλεγχος της συσχέτισης της συγκέντρωσης των ενώσεων στην αέρια φάση με τις περιβαλλοντικές παραμέτρους, δεν έδειξε κάποια σημαντική επίδραση.

### 9.5.2 Δευτερογενείς Οργανικές Ενώσεις

#### Τερπενοειδείς Ενώσεις

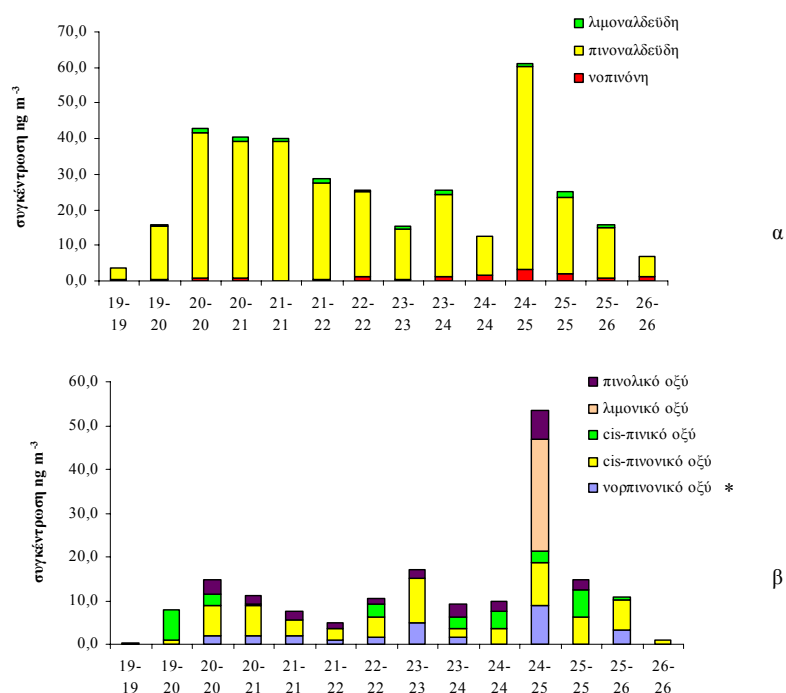
Στην περίπτωση των τερπενοειδών ενώσεων, η διακύμανση των συγκεντρώσεών τους, εξαρτάται κυρίως από τις εκπομπές των μονοτερπενίων, καθώς και από την οξειδωτική κατάσταση της ατμόσφαιρας. Στο σχήμα 9-15 παρουσιάζεται η συνολική συγκέντρωση (αέρια και σωματιδιακή φάση) των τερπενοειδών καρβονυλικών ενώσεων και των τερπενοειδών οξέων στην περιοχή του Melpitz.



Σχήμα 9–15 Συνολική συγκέντρωση (ng m<sup>-3</sup>) (αέρια & σωματιδιακή) των τερπενοειδών ενώσεων που προσδιορίστηκαν στην περιοχή του Melpitz κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας

Οι καρβονυλικές ενώσεις ήταν σχεδόν πάντα πιο άφθονες σε σύγκριση με τα τερπενοειδή οξέα. Σημαντική εξαίρεση αποτελεί το δείγμα που συλλέχθηκε στις 24-25/04/01. Η συλλογή του συγκεκριμένου δείγματος, υπό τις συνθήκες που αναφέρθηκαν ήδη, μπορούν να αιτιολογήσουν τη σημαντική διαφοροποίηση τόσο στις τιμές των συνολικών συγκεντρώσεων, όσο και στη σχετική αφθονία των δύο κατηγοριών τερπενοειδών ενώσεων.

Στο σχήμα 9-16(α,β) παρουσιάζεται η διακύμανση της συγκέντρωσης των τερπενοειδών ενώσεων κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών στην ατμόσφαιρα του Melpitz. Για την καλύτερη εμφάνιση των αποτελεσμάτων, οι δύο κατηγορίες απεικονίστηκαν σε διαφορετικό διάγραμμα.



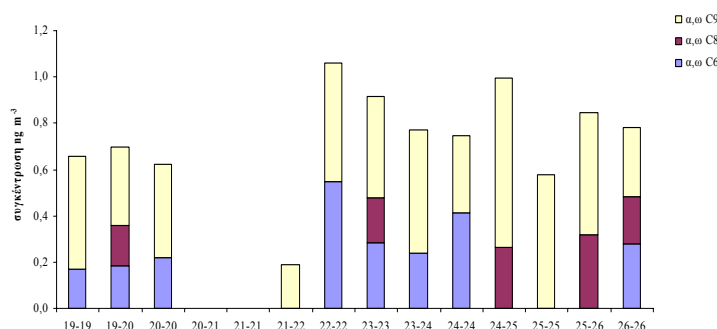
Σχήμα 9–16 Διακύμανση της συνολικής συγκέντρωσης (ng m<sup>-3</sup>) των α) τερπενοειδών καρβονυλικών ενώσεων και β) τερπενοειδών οξέων στην ατμόσφαιρα του Melnitz

Όπως έχει αναφερθεί, η κυριότερη καρβονυλική ένωση που προσδιορίστηκε ήταν η πινοναλδεΐδη, ενώ σε σημαντικές ποσότητες ανιχνεύθηκαν και τα οξέα *cis*-πινονικό, νορπινονικό (ή πιναλικό), πινολικό και *cis*-πινονικό. Εάν δεν ληφθεί υπόψη το δείγμα 24-25/4/01, η συνεισφορά των τερπενοειδών καρβονυλικών ενώσεων ήταν σημαντικότερη τις πρώτες ημέρες της δειγματοληψίας και ιδίως τις ημέρες 20-20/4 και 21-21/4, ενώ τα οξέα παρουσίασαν διαφορετική κατανομή, δίνοντας μέγιστες συγκεντρώσεις σε τρία δείγματα: 20-20, 23-23 και 25-25.

Οι χαμηλές συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν και για τις δύο κατηγορίες τερπενοειδών ενώσεων στις 19-19/04, αποδόθηκαν στις συνεχείς βροχοπτώσεις που επικρατούσαν στην περιοχή καθόλη την εβδομάδα που είχε προηγηθεί.

#### Αλειφατικά Δικαρβοξυλικά Οξέα

Η διακύμανση της συγκέντρωσης των δικαρβοξυλικών οξέων κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας παρουσιάζεται στο σχήμα 9-17 (στο διάγραμμα δεν παρουσιάζεται η συγκέντρωση του α,ω-C<sub>6</sub> διοξέος στις 24-25/04, λόγω της πολύ υψηλής τιμής της).



Σχήμα 9–17 Διακύμανση της συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των α,ω-δικαρβοξυλικών οξέων στην ατμόσφαιρα του Melpitz

Ο έλεγχος της συσχέτισης της συγκέντρωσης των α,ω δικαρβοξυλικών οξέων με τη συγκέντρωση των τερπενοειδών οξέων στην περιοχή του Melpitz, έδωσε πολύ υψηλό συντελεστή ( $r=0,95$ ,  $p=0,0001$ ). Ωστόσο, φαίνεται ότι η συσχέτιση αυτή καθορίζεται κυρίως από τις συγκεντρώσεις των ενώσεων στο δείγμα 24-25/04/01, αφού στην περίπτωση που δεν ληφθούν υπόψη στους υπολογισμούς, η συσχέτιση παύει να υφίσταται.

Επιπλέον ο έλεγχος της συσχέτισης των κυριότερων περιβαλλοντικών παραμέτρων με τις συγκεντρώσεις των δευτερογενών οργανικών ενώσεων στη σωματιδιακή φάση δεν έδωσε κανένα σημαντικό αποτέλεσμα, ενώ ο αντίστοιχος έλεγχος για την αέρια φάση, έδειξε συσχέτιση μόνο για τη συγκέντρωση της νοπινόνης με τη θερμοκρασία (πίνακας 9-10).

Πίνακας 9-10 Συσχέτιση των κυριότερων περιβαλλοντικών παραμέτρων με τις συγκεντρώσεις των πρωτογενών και δευτερογενών οργανικών ενώσεων στην αέρια φάση

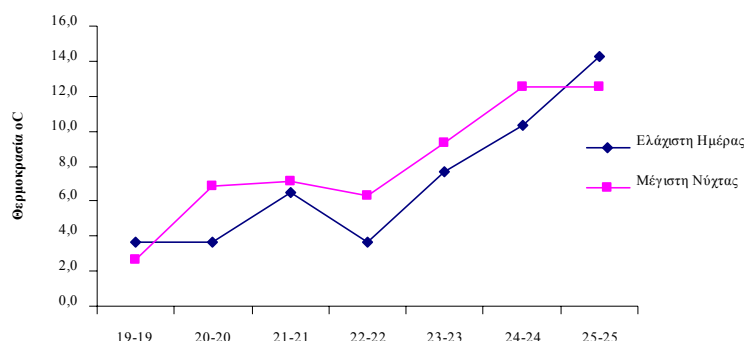
Αρ. μετρήσεων	Ένωση/κατηγορία ενώσεων	T	O <sub>3</sub>	RH	WS	Precip
12	Σ(δικαρβοξυλικά)	ns	ns	ns	ns	ns
12	α,ω-C <sub>9</sub> +C <sub>8</sub>	ns	ns	ns	ns	ns
13	πινοναλδεΐδη	ns	ns	ns	ns	ns
10	λιμοναλδεΐδη	ns	ns	ns	ns	ns
12	νοπινόνη	(+)*	ns	ns	ns	ns
5	πινονικό	ns	ns	ns	ns	ns

ns:non significant, \* $p<0.1$ , \*\* $p<0.01$ , \*\*\* $p<0.001$

## 9.6 Ημερήσια Διακύμανση

Στην περίπτωση της δειγματοληψίας στο Melpitz, η ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσης των ενώσεων ήταν πιο δύσκολο να εκτιμηθεί. Ο κύριος ανασταλτικός παράγοντας ήταν η σημαντική διακύμανση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών. Ενδεικτικά αναφέρουμε ότι η μέση τιμή της θερμοκρασίας στο διάστημα από 19/04 έως 26/04 κατά τη διάρκεια της ημέρας, κυμάνθηκε από 5,6 έως 18,8 °C. Η χαμηλότερη μέση θερμοκρασία της ημέρας, σε κάποιες περιπτώσεις ήταν χαμηλότερη από τη μέση θερμοκρασία κατά τη διάρκεια της νύχτας.

Έτσι, όπως φαίνεται στο σχήμα 9-18, σε πολλές περιπτώσεις η μέγιστη θερμοκρασία που σημειώθηκε κατά τη διάρκεια της νύχτας ήταν υψηλότερη από την ελάχιστη της προηγούμενης ημέρας.



Σχήμα 9–18 Ελάχιστη και μέγιστη θερμοκρασία που σημειώθηκε κατά τη διάρκεια της ημέρας και νύχτας αντίστοιχα κατά τη δειγματοληψία στο Melpitz

Συνεπώς σε πολλές περιπτώσεις, η διαφοροποίηση μεταξύ ημέρας και νύχτας ήταν δύσκολο να αξιολογηθεί, αφού διαδικασίες που καθορίζονται σε μεγάλο βαθμό από τον θερμοκρασιακό παράγοντα, όπως η συμπύκνωση αερίων ενώσεων στα σωματίδια ή η εκρόφιση από αυτά, δεν είναι εμφανές ότι ευνοούνται περισσότερο τη νύχτα ή την ημέρα αντίστοιχα.

Επιπλέον σε ότι αφορά τη σύγκριση μεταξύ ημέρας και νύχτας, ισχύουν όσα αναφέρθηκαν και για την περιοχή της Hyvitiälä, δηλαδή οι μεγάλοι χρόνοι συλλογής των δειγμάτων και τα σφάλματα λόγω δειγματοληψίας. Ο αριθμός των δειγμάτων που συλλέχθηκαν στη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας ήταν 8 και 6 αντίστοιχα.

### 9.6.1 Πρωτογενείς οργανικές ενώσεις

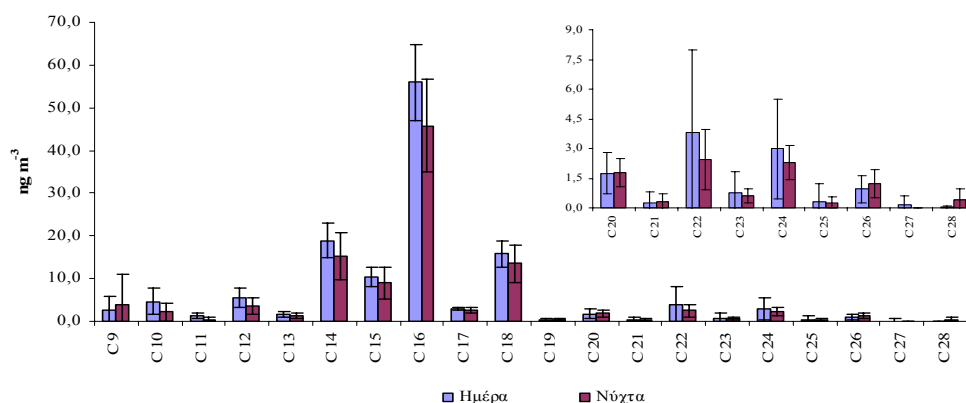
Στον πίνακα 9-11 παρουσιάζεται η μέση τιμή και το εύρος της συγκέντρωσης των πρωτογενών οργανικών ενώσεων σε αέρια και σωματιδιακή φάση στο Melpitz, κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας.

Γενικά η συνολική συγκέντρωση των κ-αλκανοϊκών οξέων που προσδιορίστηκε στη σωματιδιακή φάση κατά τη διάρκεια της ημέρας ήταν μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στη διάρκεια της νύχτας, χωρίς ωστόσο σημαντική διαφοροποίηση, ενώ το αντίθετο φαινόμενο παρατηρήθηκε για την αέρια φάση. Για τις άλλες δύο κατηγορίες ενώσεων, δεν φάνηκε να υπάρχει ανάλογη διαφοροποίηση.

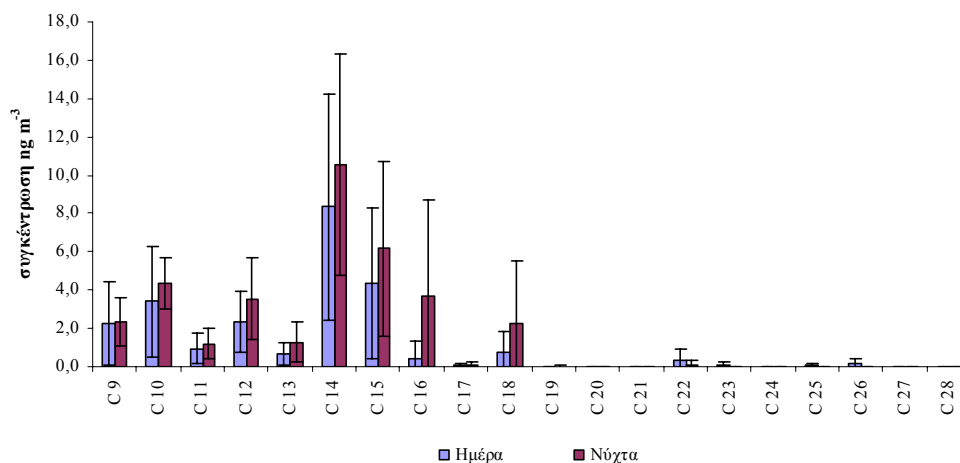
**Πίνακας 9-11** Εύρος και μέση τιμή συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των πρωτογενών οργανικών ενώσεων στην αέρια και σωματιδιακή φάση κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας

		Ημερήσια Δειγματοληψία		Βραδινή Δειγματοληψία	
		Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
<b>κ-αλκανοϊκά οξέα</b>	Αέρια	24,17	1,06-46,45	36,96	15,42-77,57
	(C <sub>9</sub> -C <sub>28</sub> ) Σωματιδιακή	131,06	101,22-170,82	107,21	72,97-158,30
<b>κ-αλκανόλες</b>	Αέρια	19,54	6,42-27,63	17,29	9,40-37,32
	(C <sub>9</sub> -C <sub>28</sub> ) Σωματιδιακή	49,61	9,30-138,95	47,38	21,26-67,74
<b>Ακόρεστα οξέα</b>	Αέρια	3,03	0-8,01	2,80	0,84-6,71
	(C <sub>16</sub> -C <sub>18</sub> ) Σωματιδιακή	4,96	2,40-7,50	4,50	3,14-9,14

Στο σχήμα 9-19 παρουσιάζεται η μέση ημερήσια και μέση βραδινή συγκέντρωση κάθε ομόλογου μέλους (C<sub>9</sub>-C<sub>28</sub>) των κ-αλκανοϊκών οξέων στη σωματιδιακή φάση στην περιοχή του Melpitz, ενώ στο σχήμα 9-20 παρουσιάζεται η αντίστοιχη σύγκριση των ίδιων μελών στην αέρια φάση. Η μεγαλύτερη διαφοροποίηση παρατηρήθηκε στα μέλη C<sub>16</sub>, C<sub>22</sub> και C<sub>24</sub>.



**Σχήμα 9–19** Μέση τιμή συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των κ-αλκανοϊκών οξέων στη σωματιδιακή φάση κατά την ημερήσια και βραδινή δειγματοληψία στην περιοχή του Melpitz

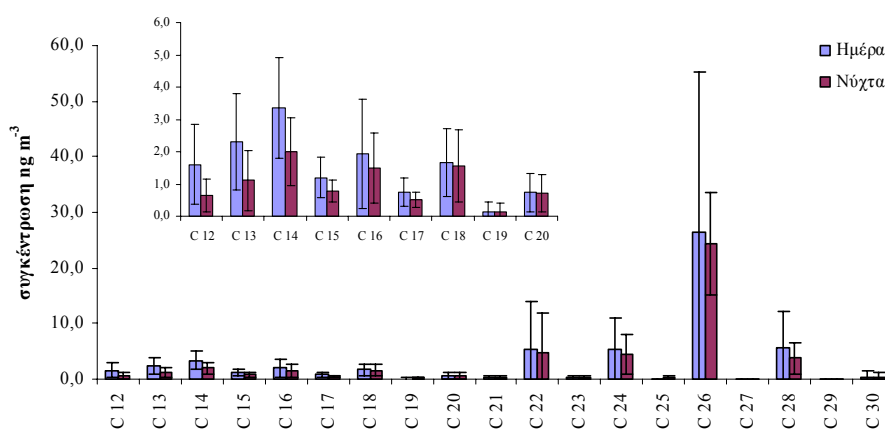


**Σχήμα 9–20** Μέση τιμή συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των κ-αλκανοϊκών οξέων στην αέρια φάση κατά την ημερήσια και βραδινή δειγματοληψία στην περιοχή του Melpitz

Στην αέρια φάση προσδιορίστηκαν μόνο τα μέλη μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας, τα οποία παρουσίασαν υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της νύχτας σε σύγκριση με την ημέρα. Ωστόσο, η πληθώρα των πηγών προέλευσης των συγκεκριμένων ενώσεων, ιδίως στη περιοχή του Melpitz, καθώς και η διακύμανση της θερμοκρασίας που αναφέρθηκε προηγουμένως, μπορεί να αιτιολογήσει την παραπάνω συμπεριφορά. Για παράδειγμα, έχει δειχθεί ότι ανάμεσα στις πηγές που εκπέμπουν κ-αλκανοϊκά οξέα, συμπεριλαμβάνονται οι διαδικασίες μαγειρέματος (Rogge *et al.*, 1991), οι εκπομπές από βενζινοκίνητα και πετρελαιοκίνητα οχήματα (Rogge *et al.*, 1993a), η καύση ορυκτών καυσίμων κ.τ.λ.

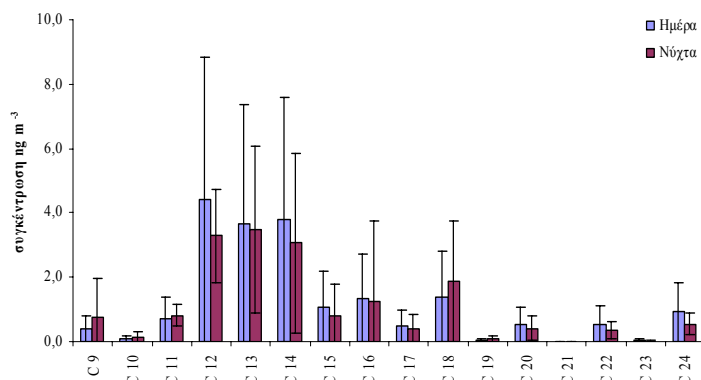
### κ-αλκανόλες

Γενικά η συγκέντρωση των κ-αλκανολών στην αέρια φάση δεν παρουσίασε διαφοροποίηση μεταξύ ημέρας και νύχτας (σχήμα 9-21). Σε ό,τι αφορά στη σωματιδιακή φάση, ενώ η μέση τιμή της συγκέντρωσης των ενώσεων ήταν παρόμοια, σε κάποιες περιπτώσεις η συνολική συγκέντρωση των ενώσεων κατά τη διάρκεια της ημέρας ήταν ιδιαίτερα υψηλή. Αυτό φαίνεται και από τη σημαντική τυπική απόκλιση που παρουσιάζουν οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανολών στη σωματιδιακή φάση κατά το ίδιο διάστημα (σχήμα 9-21).



Σχήμα 9–21 Μέση τιμή της συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των κ-αλκανολών στη σωματιδιακή φάση στην περιοχή του Melpitz κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας

Τη σημαντικότερη διαφοροποίηση φαίνεται ότι παρουσίασε η αλκανόλη C<sub>26</sub>. Το συγκεκριμένο μέλος έχει δειχθεί ότι επηρεάζεται από την ταχύτητα του ανέμου. Η επίδραση αυτή φαίνεται ότι είναι μεγαλύτερη στη διάρκεια της ημέρας, όπου η μέση τιμή της ταχύτητας του ανέμου ήταν  $2,6 \text{ m s}^{-1}$ , σε αντίθεση με τη νύχτα που ήταν  $1,3 \text{ m s}^{-1}$ .



Σχήμα 9–22 Μέση τιμή συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των κ-αλκανολών στη αέρια φάση στην περιοχή του Melpitz κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας

### 9.6.2 Δευτερογενείς Οργανικές Ενώσεις

#### Τερπενοειδείς Ενώσεις

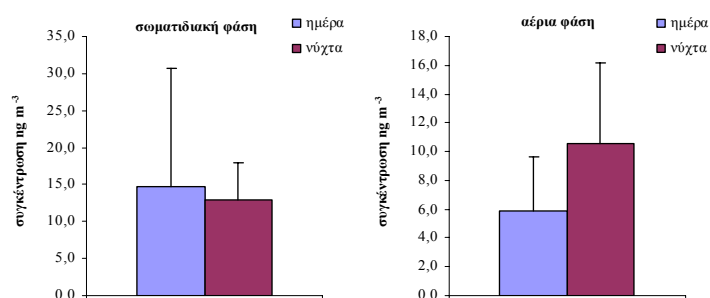
Στον πίνακα 9-12 παρουσιάζεται η μέση τιμή και το εύρος της συγκέντρωσης των τερπενοειδών ενώσεων που προσδιορίστηκαν σε αέρια και σωματιδιακή φάση, κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας. Για τους λόγους που αναφέρθηκαν σε προηγούμενη παράγραφο, από τη μέση τιμή της βραδινής δειγματοληψίας έχει εξαιρεθεί το δείγμα 24-25/04 και από την τιμή της ημερήσιας δειγματοληψίας το αντίστοιχο 25-25/04.

Πίνακας 9-12 Εύρος και μέση τιμή συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των τερπενοειδών ενώσεων σε αέρια και σωματιδιακή φάση κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας

		Ημερήσια Δειγματοληψία		Βραδινή Δειγματοληψία	
		Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
πινοαλδεύδη	σωματιδιακή φάση	14,68	0,53-39,11	12,96	6,00-19,57
	αέρια φάση	5,84	1,20-11,58	10,58	3,58-18,91
λιμοναλδεύδη	σωματιδιακή φάση	0,32	0,00-0,94	0,48	0,00-0,74
	αέρια φάση	0,20	0,00-0,58	0,53	0,00-1,06
νοπινόνη	σωματιδιακή φάση	0,18	0,00-0,99	0,33	0,00-0,79
	αέρια φάση	0,63	0,10-1,43	0,41	0,00-0,93
νορπινονικό (ή πιναλικό) οξύ	σωματιδιακή φάση	1,30	0,00-4,92	1,46	0,00-3,37
	αέρια φάση	0,24	0,00-1,67	0,06	0,00-0,30
<i>cis</i> -πινονικό οξύ	σωματιδιακή φάση	3,80	0,39-10,24	3,15	0,84-5,94
	αέρια φάση	0,45	0,00-3,14	0,75	0,00-1,54
<i>cis</i> -πινικό οξύ	σωματιδιακή φάση	0,91	0,00-3,80	2,08	0,00-7,08
	αέρια φάση	0,46	0,00-3,19	0,00	0,00
πινολικό οξύ	σωματιδιακή φάση	1,41	0,00-3,42	1,20	0,00-3,04
	αέρια φάση	0,16	0,00-1,10	0,00	0,00

Γενικά, στην περιοχή του Melpitz η ημερήσια διακύμανση της συγκέντρωσης των ενώσεων στη σωματιδιακή φάση διέφερε από αυτή που παρατηρήθηκε στην περιοχή της Hyvitiälä. Στη συνέχεια αναλύεται εκτενέστερα η συμπεριφορά των κυριότερων τερπενοειδών ενώσεων:

**1. Πινοναλδεΐδη:** η πινοναλδεΐδη στην αέρια φάση παρουσίασε ανάλογη συμπεριφορά με αυτήν που παρατηρήθηκε στην περιοχή της Hyvitiälä, δηλαδή υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της νύχτας σε σύγκριση με την ημέρα (σχήμα 9-23). Έχει αναφερθεί ότι ο χρόνος ζωής της πινοναλδεΐδης στην ατμόσφαιρα καθορίζεται κυρίως από την αντίδραση της με τις ρίζες OH. Η αντίδραση με τις NO<sub>3</sub> ρίζες είναι μικρής σημασίας, ακόμη και σε ρυπασμένες περιοχές, ενώ η αντίδραση με το όζον είναι χωρίς σημασία. Η δραστηριότητα της ένωσης με τις ρίζες OH, αλλά και η φωτόλυσή της, είναι οι πιθανές αιτίες για τις μειωμένες συγκεντρώσεις της ένωσης στην αέρια φάση κατά τη διάρκεια της ημέρας.

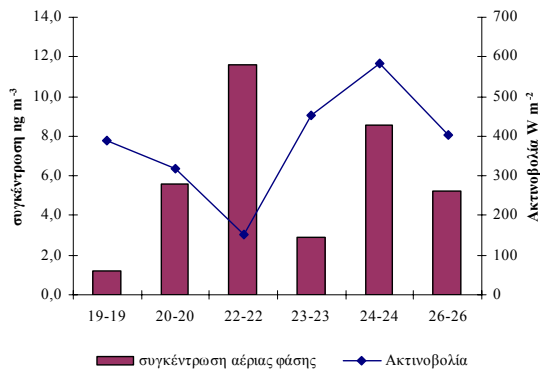


Σχήμα 9–23 Μέση τιμή συγκέντρωσης (ng m<sup>-3</sup>) της πινοναλδεΐδης κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας σε σωματιδιακή και αέρια φάση στην περιοχή του Melpitz

Σε μελέτη πεδίου έχει δειχθεί ότι η συγκέντρωση της ένωσης κατά τη διάρκεια της ημέρας, σε καλοκαιρινή περίοδο είναι μικρότερη λόγω της φωτόλυσης και της αντίδρασης με τις ρίζες OH, σε σύγκριση με την αντίστοιχη συγκέντρωση στη διάρκεια του χειμώνα, όπου οι απώλειές της οφείλονται κυρίως στην αντίδραση με τις ρίζες OH (Satsumabayashi *et al.*, 2001).

Στην περιοχή του Melpitz η διακύμανση της ηλιοφάνειας ήταν σημαντική κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών. Παρά το γεγονός ότι η συγκέντρωση της πινοναλδεΐδης σε αέρια και σωματιδιακή φάση εξαρτάται από ένα πλήθος παραγόντων και ότι η ηλιοφάνεια ευνοεί την εκπομπή των τερπενίων, ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι η μέγιστη συγκέντρωση της πινοναλδεΐδης στην αέρια φάση, παρατηρήθηκε την ημέρα με τη χαμηλότερη τιμή ακτινοβολίας (σχήμα 9-24). (Στο διάγραμμα δεν παρουσιάζεται η συγκέντρωση στις 25-25/04/01, δηλαδή μία ημέρα μετά από τη νύχτα που παρατηρήθηκαν οι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις των τερπενοειδών ενώσεων).



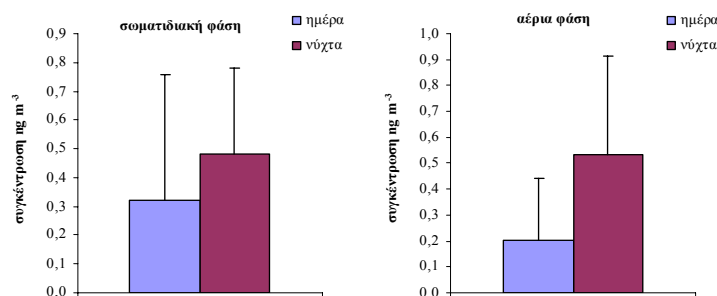


Σχήμα 9–24 Συγκέντρωση της πινοναλδεΐδης στην αέρια φάση κατά τη διάρκεια της ημέρας και μέση τιμή ακτινοβολίας στην περιοχή του Melpitz

Επιπλέον, όπως έχει αναφερθεί οι αυξημένες συγκεντρώσεις της ένωσης κατά τη διάρκεια της νύχτας στην αέρια φάση μπορεί να οφείλονται στην αντίδραση του α-πινενίου με τις νιτρικές ρίζες.

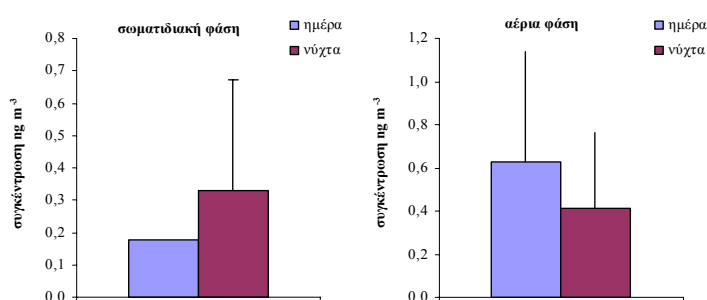
Στη σωματιδιακή φάση, η μέση τιμή της συγκέντρωσης της ένωσης δεν έδειξε ξεκάθαρη διαφοροποίηση μεταξύ ημέρας και νύχτας. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι παρατηρήθηκε σημαντική διαφοροποίηση στη θερμοκρασία κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών, η οποία σε πολλές περιπτώσεις ήταν σημαντικότερη από τη διαφοροποίηση της θερμοκρασίας μεταξύ ημέρας και νύχτας.

**2. Λιμοναλδεΐδη:** η λιμοναλδεΐδη προσδιορίστηκε εξίσου και στις δύο φάσεις (σχήμα 9-25). Γενικά η συγκέντρωσή της ήταν υψηλότερη κατά τη διάρκεια της νύχτας. Ειδικότερα στην αέρια φάση, η συγκέντρωσή της κατά τη διάρκεια της ημέρας ήταν σημαντικά μικρότερη από ότι κατά τη διάρκεια της νύχτας. Όπως έχει ήδη αναφερθεί ο χρόνος ζωής της ένωσης κατά τη διάρκεια της ημέρας είναι πολύ μικρός και αιτιολογεί τόσο τις μικρές συγκεντρώσεις της ένωσης, όσο και την παρουσία της σε μικρότερο αριθμό δειγμάτων κατά τη διάρκεια της ημέρας. Στη σωματιδιακή φάση η ημερήσια διακύμανση δεν ήταν ιδιαίτερα σαφής, ωστόσο η μέση τιμή της συγκέντρωσής της τη νύχτα ήταν υψηλότερη.



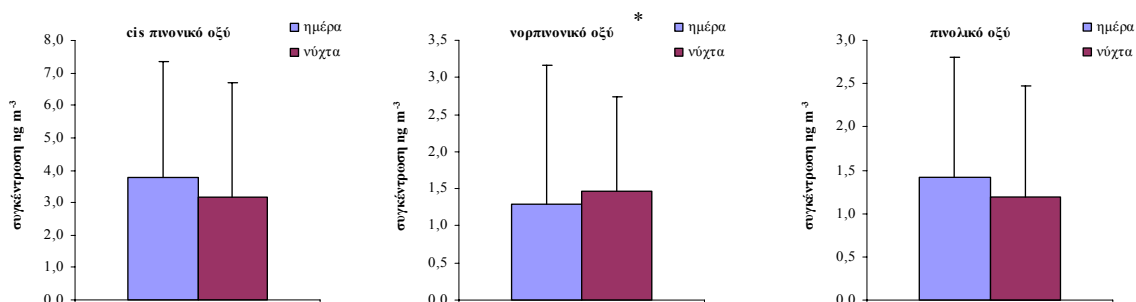
Σχήμα 9–25 Μέση τιμή συγκέντρωσης (ng m<sup>-3</sup>) της λιμοναλδεΐδης κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας σε σωματιδιακή και αέρια φάση στην περιοχή του Melpitz

3. **Νοπινόνη:** η νοπινόνη προσδιορίστηκε στη σωματιδιακή φάση μόνο σε 2 ημερήσια δείγματα, ενώ κατά τη διάρκεια της νύχτας προσδιορίστηκε σε 4 δείγματα. Αντίθετα στην αέρια φάση ανιχνεύθηκε σε όλα τα δείγματα, τόσο κατά τη διάρκεια της ημέρας όσο και της νύχτας. Γενικά, η παρουσία της ένωσης αυτής στην αέρια φάση, αντανακλά την πτητικότητα της, η οποία στις υψηλές θερμοκρασίες που επικρατούν κατά τη διάρκεια της ημέρας, ευνοούν την παραμονή της στην αέρια φάση. Επιπλέον, επειδή η νοπινόνη δεν αντιδρά περαιτέρω με τις ρίζες OH, η συγκέντρωσή της στην αέρια φάση, κατά τη διάρκεια της ημέρας θα είναι υψηλότερη. Αντίθετα κατά τη διάρκεια της νύχτας, λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών και των διαδικασιών συμπύκνωσης στα προϋπάρχοντα σωματίδια, η παρουσία της στη σωματιδιακή φάση αυξάνει σημαντικά (σχήμα 9-26).



Σχήμα 9–26 Μέση τιμή συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) της νοπινόνης κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας σε σωματιδιακή και αέρια φάση στην περιοχή του Melpitz

Λόγω του μικρού αριθμού των δειγμάτων αέριας φάσης στα οποία ανιχνεύθηκαν τα τερπενοειδή οξέα, υπολογίστηκε η διακύμανση της συγκέντρωσής τους μόνο στη σωματιδιακή (σχήμα 9-27). Σε γενικές γραμμές δεν παρατηρήθηκε σημαντική διαφοροποίηση της συγκέντρωσης των παραπάνω ενώσεων στη διάρκεια της δειγματοληψίας



Σχήμα 9–27 Μέση τιμή συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) του *cis*-πινονικού οξέος, του νορπινονικού και του πινολικού οξέος κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας σε σωματιδιακή φάση στην περιοχή του Melpitz

Παρόμοια, σε μια περιοχή του Καναδά με μικτή επίδραση από δασικές και αστικές περιοχές, δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση μεταξύ ημέρας και νύχτας για τη συγκέντρωση του *cis*-πινονικού οξέος (Cheng *et al.*, 2004). Ο λόγος της μέσης ημερήσιας συγκέντρωσης

προς τη μέση βραδυνή ήταν 0,97. Η απουσία μία σαφούς διαφοροποίησης μεταξύ ημέρας και νύχτας και συσχέτισης με τα επίπεδα του όζοντος, αποδόθηκε είτε στην οξείδωση των μονοτερπενίων κατά τη διάρκεια της νύχτας από τις νιτρικές ρίζες, είτε στη μεταφορά των ενώσεων στη σωματιδιακή φάση από τις γύρω δασικές περιοχές. Γενικά στην περιοχή του Melpitz, η συγκέντρωση του όζοντος και των NO<sub>2</sub> στη διάρκεια της νύχτας δεν ήταν ποτέ μηδενικές, συνεπώς η συγκέντρωση των νιτρικών ριζών και η αντίδρασή τους με τα μονοτερπένια θα πρέπει να είναι σημαντική.

Το *cis*-πινικό οξύ δεν προσδιορίστηκε σε αριθμό δειγμάτων τέτοιο ώστε να εξάγουμε με σιγουριά τη σύγκριση μεταξύ ημέρας και νύχτας. Ωστόσο η ανίχνευσή του σε παρόμοιες συγκεντρώσεις σε ίδιο αριθμό δειγμάτων στα δείγματα που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια της ημέρας και νύχτας, υποδεικνύουν συμπεριφορά ανάλογη με των υπόλοιπων τερπενοειδών οξέων.

#### Αλειφατικά Δικαρβοξυλικά Οξέα

Τα α,ω-δικαρβοξυλικά οξέα δεν παρουσίασαν σημαντική διαφοροποίηση μεταξύ ημέρας και νύχτας, (πίνακας 9-13).

**Πίνακας 9-13** Εύρος και μέση τιμή συγκέντρωσης (ng m<sup>-3</sup>) των α,ω-δικαρβοξυλικών αλειφατικών οξέων στην αέρια και σωματιδιακή φάση, κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας στην περιοχή του Melpitz

		Ημερήσια Δειγματοληψία		Βραδινή Δειγματοληψία	
		Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
Δικαρβοξυλικά οξέα (C <sub>6</sub> -C <sub>9</sub> )	Αέρια Φάση	0,42	0-0,86	0,42	0,29-0,60
	Σωματιδιακή Φάση	0,67	0-1,06	0,50	0-0,85

#### **9.7 Συσχέτιση των συγκεντρώσεων με το σχηματισμό νέων σωματιδίων**

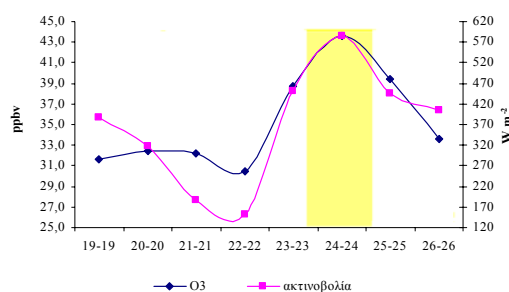
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, κατά τη διάρκεια που πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες στο Melpitz, ένα δείγμα παρουσίασε σημαντική διαφοροποίηση από τα υπόλοιπα. Στο συγκεκριμένο δείγμα (αέρια και σωματιδιακή φάση) παρατηρήθηκαν ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις για τις ακόλουθες ενώσεις:

- Τερπενοειδή οξέα (συνολική συγκέντρωση: 60,45 ng m<sup>-3</sup>)
- Τερπενοειδείς καρβονυλικές ενώσεις (συνολική συγκέντρωση: 61,02 ng m<sup>-3</sup>)
- α,ω-C<sub>6</sub> διοξύ (συνολική συγκέντρωση: 19,19 ng m<sup>-3</sup>)
- κ-C<sub>9</sub> μονοκαρβοξυλικό οξύ (συνολική συγκέντρωση: 21,21 ng m<sup>-3</sup>)

Επιπλέον το συγκεκριμένο δείγμα ήταν το μόνο στο οποίο ανιχνεύθηκε το *trans*-νορπινικό οξύ (7,00 ng m<sup>-3</sup>).

Εκτός από τις τερπενοειδείς ενώσεις που προκύπτουν από την οξείδωση των μονοτερπενίων, έχει δειχθεί ότι τα:  $\alpha$ , $\omega$  C<sub>6</sub> διοξύ και κ-C<sub>9</sub> μονοκαρβοξυλικό οξύ μπορούν να σχηματιστούν δευτερογενώς από την οξείδωση του  $\alpha$ -πινενίου και του λιμονενίου αντίστοιχα (Grosjean *et al.*, 1992; Hoffmann *et al.*, 1997).

Τα υψηλά επίπεδα αυτών των ενώσεων αποδόθηκαν κυρίως στις εργασίες κοπής του χόρτου που πραγματοποιήθηκαν στη διάρκεια της προηγούμενης ημέρας 24-24/05/01. Επιπλέον, αξίζει να αναφερθεί ότι στο χρονικό διάστημα της ίδιας ημέρας (24-24/5/01) σημειώθηκε και η υψηλότερη τιμή της ηλιακής ακτινοβολίας 584,66 W m<sup>-2</sup>, αλλά και η υψηλότερη συγκέντρωση όζοντος 43,64 ppb<sub>v</sub> (σχήμα 9-28). Έχει αναφερθεί ότι η εκπομπή των τερπενίων, εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τη θερμοκρασία, ενώ η ηλιακή ακτινοβολία φαίνεται να επηρεάζει περισσότερο τις εκπομπές του ισοπρενίου.



Σχήμα 9–28 Διακύμανση της μέσης τιμής της ηλιακής ακτινοβολίας και της συγκέντρωσης του όζοντος κατά τις ημέρες δειγματοληψίας στην περιοχή του Melpitz

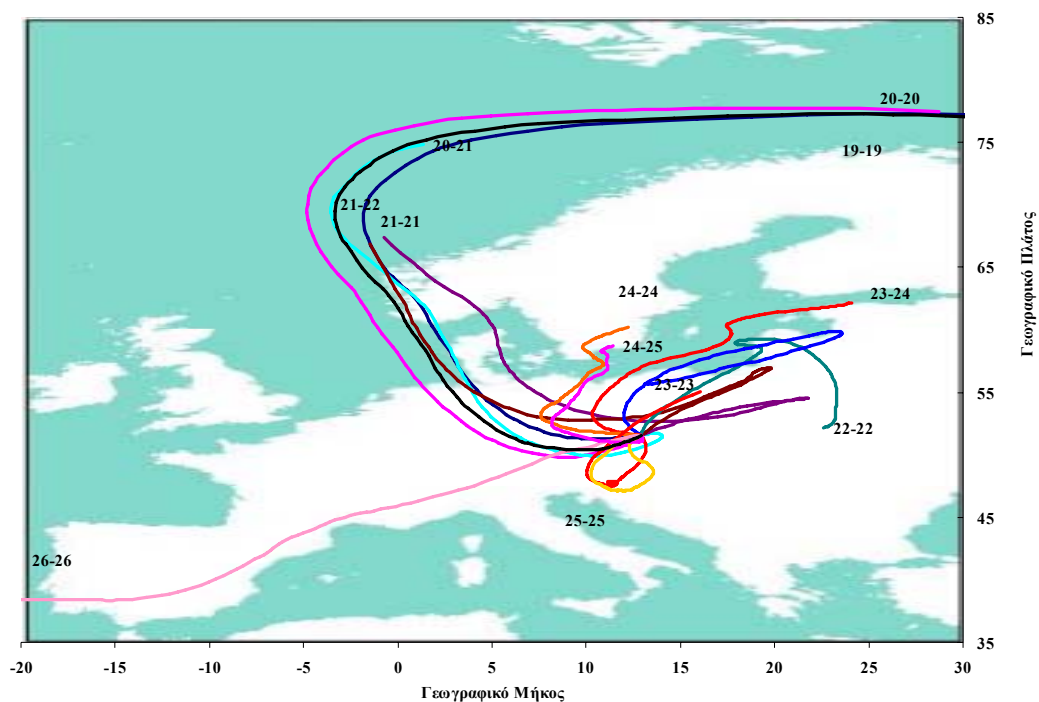
Λόγω της μικρής ταχύτητας του ανέμου, κατά το διάστημα της ημέρας 24-24/04/01, όσο και της νύχτας 24-25/04/01 (1,34 και 0,65 m s<sup>-1</sup> αντίστοιχα), το ενδεχόμενο αυτές οι ενώσεις ή οι αντίστοιχες πρόδρομές τους να μεταφέρονται από τις κοντινές δασικές περιοχές, δεν θεωρήθηκε πιθανό.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι παραπάνω συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν πριν από την ημέρα που παρατηρήθηκε επεισόδιο σχηματισμού νέων σωματιδίων στην ίδια περιοχή. Το γεγονός αυτό είναι μία ένδειξη ότι ο σχηματισμός νέων σωματιδίων, μπορεί να συνέβη και λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων των προϊόντων οξείδωσης των τερπενίων (και κυρίως των οξέων). Ωστόσο, επειδή η περιοχή του Melpitz δέχεται την επίδραση πολλών ανθρωπογενών και βιογενών πηγών, κάτι τέτοιο δεν μπορεί να υποστηριχθεί με βεβαιότητα.

Όπως προκύπτει από την ανάλυση της αντίστροφης πορείας των αερίων μαζών (σχήμα 9-29), τις ημέρες 24-24/04/01 και 25-25/4/01, οι αέριες μάζες που έφθαναν στην περιοχή έμεναν για μεγάλο χρονικό διάστημα επάνω από περιοχές της Κεντρικής Ευρώπης, οπότε αναμένεται να είναι ιδιαίτερα ρυπασμένες.

Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις υψηλές συγκεντρώσεις των  $\text{SO}_2$  και  $\text{NO}_2$  που μετρήθηκαν στις 25-25/04/01. Οι τιμές αυτές ήταν 4,08 και 3,73  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  αντίστοιχα και ήταν οι υψηλότερες που μετρήθηκαν την περίοδο των δειγματοληψιών.

Το  $\text{SO}_2$  ή η οξειδωμένη μορφή του  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , παίρνει μέρος στο σχηματισμό θερμοδυναμικά σταθερών συσσωματωμάτων διαμέτρου 1 nm (*Thermodynamically Stable Clusters*, TSCs), μέσω διμερούς ή τριμερούς πυρηνοποίησης. Οι οργανικές ενώσεις με χαμηλή πτητικότητα που παράγονται από τη φωτο-οξείδωση των μονοτερπενίων μπορούν να συμπυκνωθούν στα TSCs, αυξάνοντας το μέγεθός τους. Με βάση τα παραπάνω δεδομένα δεν είναι δυνατόν να διευκρινιστεί εάν οι δευτερογενείς ενώσεις πήραν μέρος στο σχηματισμό των νέων σωματιδίων αυξάνοντας τον αριθμό τους, μέσω ομογενούς πυρηνοποίησης, ή εάν συνεισέφεραν στη μάζα των νέων σωματιδίων μέσω της συμπύκνωσής τους σε αυτά.



Σχήμα 9–29 Αντίστροφη πορεία των αερίων μαζών (4 ημέρες πίσω) που κατέφθασαν στο σταθμό του Melpitz, κατά τις ημέρες των δειγματοληψιών

Επίσης ιδιαίτερο ενδιαφέρον έχει ο προσδιορισμός των υψηλότερων συγκεντρώσεων των πρωτογενών οργανικών ενώσεων την ημέρα που παρατηρήθηκε ο σχηματισμός νέων σωματιδίων, δηλαδή στις 25-25/04/01. Έχει προταθεί ότι λόγω των χαμηλών συγκεντρώσεων του όζοντος σε απομακρυσμένες δασικές περιοχές, το πιο πιθανό σενάριο για την πυρηνοποίηση των προϊόντων οξείδωσης των τερπενίων, είναι η ετερογενής

πυρηνοποίηση, πχ. μέσω σχηματισμού συσσωματωμάτων μεταξύ διαφορετικών όξινων και καρβονυλικών προϊόντων (Kavouras and Stephanou, 2002b).

Αξίζει να αναφερθεί ότι μετά το τέλος των δειγματοληψιών στην περιοχή του Melpitz παρατηρήθηκαν άλλα τρία επεισόδια σχηματισμού νέων σωματιδίων, στις 29/04, 2/05 και 3/05/01. Στο διάστημα αυτό και συγκεκριμένα στις 2-3/5/01 παρατηρήθηκαν από την ερευνητική ομάδα του ISAS (Institut für Spektrochemie, Dortmund, Γερμανία) σημαντικά υψηλά επίπεδα τερπενοειδών οξέων, περίπου  $110 \text{ ng m}^{-3}$ . Η συγκέντρωση αυτή παρατηρήθηκε ακριβώς μετά την ημέρα που είχε σημειωθεί επεισόδιο σχηματισμού νέων σωματιδίων και πριν από το επόμενο επεισόδιο σχηματισμού και αποτέλεσε επίσης ένδειξη ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να μετείχαν στη διαδικασία σχηματισμού των νέων σωματιδίων. Χαρακτηριστικό αποτελεί το γεγονός ότι το νορπινικό οξύ προσδιορίστηκε μόνο στο χρονικό διάστημα που έλαβε χώρα ο σχηματισμός νέων σωματιδίων, δηλαδή στις 2-2/5/01, 2-3/5/01 και 3-3/5/01. Επιπλέον την ίδια περίοδο που σημειώθηκαν οι υψηλές συγκεντρώσεις των τερπενοειδών οξέων, είχαν μετρηθεί πολύ υψηλές συγκεντρώσεις του απινενίου καθώς και του PAN (Peroxyacetyl nitrate), το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης για συνθήκες σημαντικής φωτοχημείας (OSOA, 2002).

Ωστόσο, το διάστημα που πραγματοποιήθηκαν οι δειγματοληψίες από τη δική μας ομάδα δεν υπήρχαν αντίστοιχα δεδομένα, ώστε να είναι εφικτή η σύγκριση των αποτελεσμάτων.



## 10 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΑΛΛΕΣ ΜΕΛΕΤΕΣ

Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε σύγκριση των επιπέδων των ενώσεων που μελετήθηκαν στις δύο περιοχές, καθώς και σύγκριση με άλλες μελέτες.

### 10.1 Πρωτογενείς Οργανικές Ενώσεις

Στον πίνακα 10-1 παρουσιάζονται οι συνολικές συγκεντρώσεις των κ-αλκανοϊκών και κ-αλκενοϊκών οξέων και των κ-αλκανολών που προσδιορίστηκαν στη σωματιδιακή και αέρια φάση των δύο περιοχών.

Πίνακας 10-1 Εύρος και μέση τιμή της συνολικής συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των πρωτογενών οργανικών ενώσεων στη σωματιδιακή και στην αέρια φάση στις δύο περιοχές

Περιοχή	Κατηγορία Ενώσεων	CPI <sub>(σωματιδιακή)</sub> (εύρος τιμών)	Αέρια Φάση		Σωματιδιακή Φάση	
			Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
Hyytiälä	κ-αλκανόλες	7,44-15,94	16,09	5,16-26,03	28,80	3,39-76,54
Melpitz		1,37-30,86	18,50	6,42-37,32	53,03	9,30-138,95
Hyytiälä	κ-αλκανοϊκά οξέα	2,78-7,60	41,14	8,51-82,03	110,61	35,02-259,55
Melpitz		2,67-6,95	30,51	1,06-77,57	120,84	72,97-170,82
Hyytiälä	κ-αλκενοϊκά οξέα		1,29	0,32-2,12	2,12	0,14-5,50
Melpitz			2,93	0,00-8,01	4,76	2,40-9,14

Γενικά οι συγκεντρώσεις των πρωτογενών οργανικών ενώσεων τόσο στην αέρια όσο και στη σωματιδιακή φάση κυμάνθηκαν στα ίδια επίπεδα. Στην περιοχή του Melpitz, οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανοϊκών οξέων και των κ-αλκανολών ( $\text{C}_9\text{-C}_{20}$ ), φάνηκε ότι συσχετίζονται με τις συγκεντρώσεις  $\text{SO}_2$ , υποδεικνύοντας ότι εκτός από τις βιογενείς και οι ανθρωπογενείς πηγές συνεισφέρουν σημαντικά στη συγκέντρωση των ενώσεων.

Αντίθετα οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανοϊκών οξέων μεγαλύτερης ανθρακικής αλυσίδας ( $\text{C}_{21}\text{-C}_{28}$ ) στην περιοχή του Melpitz συσχετίστηκαν θετικά με τη θερμοκρασία, ενώ στην Hyytiälä οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανοϊκών οξέων δεν συσχετίστηκαν με κάποια παράμετρο και θεωρήθηκε ότι προέρχονται κυρίως από τοπικές βιογενείς εκπομπές. Ωστόσο, η υψηλότερη τιμή που παρατηρήθηκε, στις 05-05/08/01, συνδυάστηκε με την παρουσία ιδιαίτερα ρυπασμένων μαζών αέρα και φάνηκε να επηρεάζεται από την επίδραση ανθρωπογενών πηγών, λόγω μακρινής μεταφοράς. Γενικά, λόγω της πληθώρας των πηγών εκπομπής των κ-αλκανοϊκών οξέων ήταν δύσκολη η εκτίμηση της πηγής προέλευσής τους.

Επιπλέον οι κ-αλκανόλες χερσαίας προέλευσης ( $\text{C}_{21}\text{-C}_{28}$ ) στην Hyytiälä συσχετίστηκαν με την ταχύτητα του ανέμου. Η ίδια συσχέτιση παρατηρήθηκε στην περιοχή του Melpitz για την κ-αλκανόλη  $\text{C}_{26}$  που θεωρείται ότι προέρχεται κυρίως από τα χερσαία φυτά. Τα



μέλη μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας στο Melplitz συσχετίστηκαν θετικά με τη θερμοκρασία, παρόμοια με τη συσχέτιση που παρατηρήθηκε για τα αντίστοιχα μέλη των κ-αλκανοϊκών οξέων.

Στα ίδια επίπεδα κυμάνθηκαν και οι συγκεντρώσεις των ακόρεστων οξέων, ενώ από την τιμή του δείκτη CPI που υπολογίστηκε και στις δύο περιοχές, δεν ήταν δυνατή κάποια διαφοροποίηση, αφού το εύρος των τιμών ήταν παρόμοιο και στις δύο περιοχές.

Σε ότι αφορά τη συγκέντρωση των κ-αλκανολών η μέση τιμή στη σωματιδιακή φάση στη δασική περιοχή ήταν σημαντικά χαμηλότερη από την αντίστοιχη στην περιοχή του Melplitz. Αντίθετα, η μέση τιμή της συγκέντρωσης στην αέρια φάση ήταν παρόμοια και στις δύο περιοχές. Η διαφοροποίηση αυτή μπορεί να οφείλεται στις υψηλότερες θερμοκρασίες που επικρατούσαν στην περιοχή της Hyytiälä, κατά τη διάρκεια των δειγματοληψιών σε σύγκριση με τις θερμοκρασίες στην περιοχή του Melplitz. Επιπλέον, λόγω της χαμηλής τιμής του λόγου CPI που υπολογίστηκε σε κάποια δείγματα στην περιοχή του Melplitz, υποδεικνύεται η συνεισφορά ανθρωπογενών πηγών στη συνολική συγκέντρωση των κ-αλκανολών.

#### 10.1.1 Σύγκριση με άλλες μελέτες

Οι τιμές της συνολικής συγκέντρωσης των κ-αλκανοϊκών οξέων είναι παραπλήσιες με αυτές που έχουν προσδιοριστεί σε άλλες δασικές περιοχές. Γενικά η σύγκριση των συγκεντρώσεων των συγκεκριμένων ενώσεων που προσδιορίστηκαν στην παρούσα μελέτη με άλλες εργασίες πρέπει να γίνεται με επιφύλαξη, λόγω των διαφορετικών μεθοδολογιών δειγματοληψίας και των διαφορετικών τεχνικών ανάλυσης. Ωστόσο η σύγκριση με τις μελέτες των Alves *et al.* (2002) και των Kavouras and Stephanou (2002b), μπορεί να γίνει με αξιοπιστία λόγω της παρόμοιας αναλυτικής μεθοδολογίας που χρησιμοποιήθηκε. Για σύγκριση παρατίθενται οι συγκεντρώσεις που έχουν προσδιορισθεί σε άλλες περιοχές, αστικές και ημι-αστικές.

Η συγκέντρωση των κ-αλκανοϊκών οξέων στις μελέτες που αναφέρονται, δεν παρουσίασαν κάποια εμφανή διαφοροποίηση ανάλογα με την περιοχή στην οποία προσδιορίστηκαν. Αυτό δικαιολογείται από τη μεγάλη ποικιλία πηγών των συγκεκριμένων ενώσεων. Η συγκέντρωση που προσδιορίστηκε στη δασική περιοχή της Hyytiälä είναι στο ίδιο εύρος με τις συγκεντρώσεις που έχουν προσδιορισθεί σε άλλες δασικές περιοχές.

Επιπλέον, οι Cheng *et al.* (2004) μελετώντας την παρουσία των κ-αλκανοϊκών οξέων σε μια δασική περιοχή και σε μια τοποθεσία με μικτή επίδραση από δασική και αστική περιοχή, ανέφεραν ότι η συγκέντρωση του κ-C<sub>16</sub> ήταν της τάξης των 35 ng m<sup>-3</sup>. Η μέση συγκέντρωση του ίδιου μέλους στη δασική περιοχή της Hyytiälä και στη μικτή περιοχή του

Melpitz ήταν 42,19 και 51,62 ng m<sup>-3</sup> αντίστοιχα, συμφωνώντας με την αναφορά των Cheng *et al.* (2004).

**Πίνακας 10-2** Μέγιστο μέλος, συνολική συγκέντρωση (ng m<sup>-3</sup>) των κ-αλκανοϊκών οξέων στη σωματιδιακή φάση, σε διάφορες περιοχές

Cn-Cm;Cmax	Εύρος τιμών ή μέση συγκέντρωση (ng m <sup>-3</sup> )	Περιοχή	Περιγραφή	Μελέτη
C <sub>9</sub> -C <sub>30</sub> ;C <sub>16</sub>	35,02-259,55	Hyytiälä, Φιλανδία	Δάσος Κωνοφόρων <i>Pinus Sylvestris/Picea abies</i>	Παρούσα μελέτη
C <sub>9</sub> -C <sub>28</sub> ;C <sub>16</sub>	72,97–170,82	Melpitz, Γερμανία	Αγροτική περιοχή με ανθρ.επίδραση Δάσος Κωνοφόρων	Παρούσα μελέτη
C <sub>7</sub> -C <sub>34</sub> ;C <sub>16</sub> , C <sub>18</sub>	340	Hyytiälä, (2000)	<i>Pinus Sylvestris/Picea abies</i>	(Alves <i>et al.</i> , 2002)
C <sub>9</sub> -C <sub>30</sub> ;C <sub>16</sub>	13,94-234,04	Tabua Portugal	Δάσος Ευκαλύπτων, <i>Globulus Eucalyptus</i>	(Kavouras, 1998)
C <sub>12</sub> -C <sub>30</sub> ;C <sub>16</sub>	12,43-135,29	Pertouli, Πορτογαλία	Δάσος Κωνοφόρων <i>Abies Borissi Regis</i>	(Kavouras, 1998)
C <sub>6</sub> -C <sub>20</sub> ;C <sub>16</sub>	20,7-138,7	Vancouver, Καναδάς	Δάσος κωνοφόρων	(Cheng and Li, 2005)
C <sub>7</sub> -C <sub>34</sub> ;C <sub>26</sub> ή C <sub>28</sub>	114	Aveiro, Πορτογαλία	Αστική Περιοχή	(Alves <i>et al.</i> , 2002)
C <sub>7</sub> -C <sub>34</sub> ;C <sub>16</sub> , C <sub>18</sub> , C <sub>28</sub>	104	Lisbon, Πορτογαλία	Αστική Περιοχή	(Alves <i>et al.</i> , 2002)
C <sub>8</sub> -C <sub>28</sub> ;C <sub>16</sub> , C <sub>18</sub>	110,0-200,0	Ηράκλειο, Ελλάδα	Αστική Περιοχή	(Kavouras and Stephanou, 2002b)
C <sub>13</sub> -C <sub>24</sub> ;C <sub>18</sub>	102,44	Houston, ΗΠΑ	Ημι-αστική περιοχή	(Yue and Fraser, 2004)
C <sub>6</sub> -C <sub>20</sub> ;C <sub>16</sub>	4,8-159,4	Vancouver, Καναδάς	Αγροτική περιοχή με ανθρ.επίδραση	(Cheng <i>et al.</i> , 2004)

Αντίστοιχα τα επίπεδα των κ-αλκανολών που έχουν προσδιορισθεί σε διάφορες περιοχές παρουσιάζονται στον πίνακα 10-3. Παρά το γεγονός ότι η συγκέντρωση των κ-αλκανολών παρουσιάζει σημαντική διαφοροποίηση στις μελέτες που αναφέρονται στον πίνακα 10-3, ωστόσο δεν είναι δυνατή η διάκριση ανάμεσα σε αστικές ή δασικές περιοχές. Σε κάποια αστικά κέντρα η συγκέντρωσή τους κυμάνθηκε από 17 έως 32 ng m<sup>-3</sup>, ενώ σε κάποια άλλα η μέση τιμή της έφτασε τα 325 ng m<sup>-3</sup>. Παρόμοια σε κάποιες δασικές περιοχές, οι κ-αλκανόλες έχουν προσδιορισθεί σε πολύ υψηλά επίπεδα, π.χ. 515 ng m<sup>-3</sup> στην Hyytiälä, ενώ σε δασική περιοχή με ευκαλύπτους, η συγκέντρωσή τους δεν ξεπερνούσε τα

2,35 ng m<sup>-3</sup>. Για το λόγο αυτό, η σύγκριση των συγκεντρώσεων τους με άλλες μελέτες δεν μπορεί να δώσει σημαντικές πληροφορίες.

**Πίνακας 10-3** Συνολική συγκέντρωση κ-αλκανολών (ng m<sup>-3</sup>), εύρος των μελών που προσδιορίστηκαν και αθροιστικό μέλος στη σωματιδιακή φάση σε άλλες μελέτες

C <sub>n</sub> -C <sub>m</sub> ; C <sub>max</sub>	Εύρος ή μέση τιμή Σ(κ-αλκανόλες)	Περιοχή	Περιγραφή	Μελέτη
C <sub>12</sub> -C <sub>32</sub> ; C <sub>16</sub> , C <sub>26</sub>	3,39-76,54	Hyytiälä, (2001)	Δάσος Κωνοφόρων <i>Pinus Sylvestris/Picea abies</i>	Παρούσα μελέτη
C <sub>12</sub> -C <sub>32</sub> ; C <sub>16</sub> , C <sub>26</sub>	515	Hyytiälä, (2000)	Δάσος Κωνοφόρων <i>Pinus Sylvestris/Picea abies</i>	(Alves <i>et al.</i> , 2002)
C <sub>12</sub> -C <sub>32</sub> ; C <sub>16</sub> , C <sub>26</sub>	0,06-39,72	Tabua, Πορτογαλία	Δάσος Ευκαλύπτων, <i>Globulus Eucalyptus</i>	(Kavouras, 1998)
C <sub>20</sub> -C <sub>22</sub> ; C <sub>22</sub> ,	0,10-2,35	Pertouli, Ελλάδα	Δάσος Κωνοφόρων <i>Abies Borissi Regis</i>	(Kavouras and Stephanou, 2002b)
C <sub>12</sub> -C <sub>30</sub> ; C <sub>26</sub>	2,7-16,7	Φινοκαλιά, Ελλάδα	Αγροτική περιοχή	(Gogou <i>et al.</i> , 1996)
C <sub>9</sub> -C <sub>30</sub> ; C <sub>26</sub>	9,3-138,95	Melpitz, Γερμανία	Αγροτική περιοχή	Παρούσα μελέτη
C <sub>14</sub> -C <sub>32</sub> ; C <sub>26</sub> , C <sub>28</sub>	17-32	Ηράκλειο, Ελλάδα	Αστική Περιοχή	(Kavouras and Stephanou, 2002b)
C <sub>12</sub> -C <sub>30</sub> ; C <sub>26</sub> , C <sub>28</sub>	16,5-30,5	Ηράκλειο, Ελλάδα	Αστική περιοχή	(Gogou <i>et al.</i> 1996)
C <sub>12</sub> -C <sub>32</sub> ; C <sub>16</sub> , C <sub>26</sub>	325	Aveiro, Πορτογαλία	Αστική περιοχή	(Alves <i>et al.</i> , 2002)

Η κύρια διαφορά που παρατηρήθηκε για τις δύο κατηγορίες ενώσεων σε σύγκριση με άλλες περιοχές, αφορούσε περισσότερο στην κατανομή των μελών παρά στα επίπεδα των συνολικών συγκεντρώσεων. Τα μέλη <C<sub>20</sub>, τα οποία δεν ανιχνεύθηκαν καθόλου στη σωματιδιακή φάση δασικών περιοχών μικρότερου γεωγραφικού πλάτους (Kavouras and Stephanou, 2002b) βρίσκονται σε σημαντικές συγκεντρώσεις στη σωματιδιακή φάση της ατμόσφαιρας της Hyytiälä, υποδεικνύοντας μετατόπιση στη βιοσύνθεση των λιπιδίων στο φύλλωμα των φυτών. Ανάλογο φαινόμενο παρατηρήθηκε και για την κατηγορία των κ-αλκανοϊκών οξέων.

Ένας παράγοντας για αυτή τη διαφοροποίηση θα μπορούσε να είναι το είδος της βλάστησης που επικρατεί σε κάθε περιοχή. Έχει βρεθεί ότι η κατανομή των κ-αλκανοϊκών οξέων (>C<sub>20</sub>) στις βελόνες των κωνοφόρων δέντρων του γένους *Abies borissi regis*, παρουσίαζε μέγιστο στα C<sub>20</sub> και C<sub>22</sub>, ενώ η αντίστοιχη σύσταση των κηρών της εφυμενίδας των φύλλων ευκαλύπτων (*Globulus eucalyptus*) παρουσίαζε μέγιστα τα C<sub>22</sub> και C<sub>24</sub> και C<sub>26</sub>

(Kavouras, 1998). Αντίστοιχα για τις κ-αλκανόλες το μέγιστο της κατανομής ήταν για τα κωνοφόρα τα μέλη C<sub>22</sub>, C<sub>20</sub>, C<sub>24</sub>, ενώ για τους ευκαλύπτους τα C<sub>26</sub>, C<sub>28</sub> και C<sub>30</sub>.

Ωστόσο σημαντικός παράγοντας για τη διαφοροποίηση της κατανομής των μελών χειρσαίας προέλευσης έχει δειχθεί ότι είναι και η μεταβολή της θερμοκρασίας. Οι Alves *et al.* (2007) χρησιμοποίησαν ως διαγνωστικό κριτήριο το μέσο μήκος ανθρακικής αλυσίδας (*Average Chain Length, ACL*) και έδειξαν ότι κατά τη διάρκεια του χρόνου, υπήρχε εποχιακή διακύμανση στην αφθονία των λιπιδίων που προέρχονταν από τον προστατευτικό κηρό των φυτών, με αύξηση κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και μείωση στη διάρκεια του χειμώνα.

Παρόμοια εποχιακή διακύμανση παρατήρησαν και οι Gogou *et al.* (1996) για τα κ-αλκάνια και τις κ-αλκανόλες μεταξύ καλοκαιριού και χειμώνα. Γενικά θεωρείται ότι σε θερμά και τροπικά κλίματα τα φυτά βιοσυνθέτουν ενώσεις μακρύτερης ανθρακικής αλυσίδας, ενώ σε περιοχές με ψυχρότερο κλίμα παράγονται ενώσεις μικρότερης.

Το μέσο μήκος ανθρακικής αλυσίδας για τα κ-αλκανοϊκά οξέα και τις κ-αλκανόλες ορίζεται από την εξίσωση:

$$ACL = \frac{22 * [C_{22}] + 24 * [C_{24}] + 26 * [C_{26}] + \dots + 34 * [C_{34}]}{[C_{22}] + [C_{24}] + [C_{26}] + \dots + [C_{34}]}$$

Το μέσο μήκος της ανθρακικής αλυσίδας που προσδιορίστηκε στην περιοχή του Melpitz και της Hyytiälä, καθώς και αυτό που έχει προσδιορισθεί σε άλλες περιοχές παρουσιάζεται στον πίνακα 10-4. Στον ίδιο πίνακα παρουσιάζεται προς σύγκριση και το αντίστοιχο γεωγραφικό πλάτος της περιοχής.

Παρά το γεγονός, ότι η σύγκριση των παραπάνω τιμών δεν είναι απόλυτα σωστή, αφού αφορούν διαφορετική εποχή δειγματοληψίας, ωστόσο η μείωση του μέσου μήκους ανθρακικής αλυσίδας, όσο προχωράμε προς μεγαλύτερα γεωγραφικά πλάτη είναι εμφανής.

**Πίνακας 10-4 Μέσο μήκος ανθρακικής αλυσίδας για τα κ-αλκανοϊκά οξέα και τις κ-αλκανόλες σε διάφορες τοποθεσίες**

Περιοχή	ACL κ-αλκανοϊκά οξέα	ACL κ-αλκανόλες	Γεωγραφικό Πλάτος	Περίοδος δειγματοληψίας	Αναφορά
Hyytiälä, Φιλανδία	23,9	24,8	61°51'	καλοκαίρι	Παρούσα μελέτη
Melpitz, Γερμανία	23,7	25,0	51°32'	άνοιξη	Παρούσα μελέτη
Terceira, Πορτογαλία	24,7	28,4	38°41'	ετήσια	(Alves <i>et al.</i> , 2007)
Περτούλι, Ελλάδα	25,0	-	21°25'	καλοκαίρι	(Kavouras and Stephanou, 2002b)

## 10.2 Δευτερογενείς οργανικές ενώσεις

### Τερπενοειδείς Ενώσεις

Οι συγκεντρώσεις των τερπενοειδών καρβονυλικών ενώσεων που προσδιορίστηκαν στη δασική περιοχή της Hyvitiälä κυμάνθηκαν στο ίδιο εύρος με τις αντίστοιχες στο Melpitz, ενώ οι συγκεντρώσεις των τερπενοειδών οξέων ήταν λίγο χαμηλότερες στη δασική περιοχή.

**Πίνακας 10-5** Εύρος τιμών ( $\text{ng m}^{-3}$ ) τερπενοειδών ενώσεων που προσδιορίστηκαν στις δύο περιοχές στη σωματιδιακή και αέρια φάση

<i>cis</i> -πινικό οξύ	<i>cis</i> -πινονικό οξύ	νορπινονικό (ή πινονικό) οξύ	πινοναλδεΐδη	νοπινόνη	λιμοναλδεΐδη	Τοποθεσία
<b>Σωματιδιακή Φάση</b>						
0-3,33	0-4,92	0-4,40	0,59-28,93	0-0,84	0- 0,23	Hyvitiälä, Φιλανδία
0-7,08	0,39-10,24	0,0-8,86	0,53-39,11	0-1,42	0-0,94	Melpitz, Γερμανία
<b>Αέρια Φάση</b>						
δ.α.	0-1,08	0-0,23	2,84-16,97	0-1,31	0-0,60	Hyvitiälä, Φιλανδία
0-3,19	0-3,14	0-1,67	1,20-29,63	0-1,84	0-1,72	Melpitz, Γερμανία

Επιπλέον στην περιοχή του Melpitz, προσδιορίστηκαν οι ενώσεις: λιμονικό οξύ, *trans*-νορπινονικό και πινονικό οξύ, οι οποίες δεν ανιχνεύθηκαν καθόλου στην περιοχή της Hyvitiälä. Ακόμη σε ένα συγκεκριμένο δείγμα, το οποίο συλλέχθηκε στην περιοχή του Melpitz κατά τη διάρκεια της νύχτας, παρατηρήθηκαν υψηλές συγκεντρώσεις τερπενοειδών ενώσεων. Στο ίδιο δείγμα, προσδιορίστηκαν πολύ υψηλές συγκεντρώσεις του λιμονικού οξέος, αλλά και των υπολοίπων οξέων. Γενικά, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις που παρατηρήθηκαν για τα τερπενοειδή οξέα στην περιοχή του Melpitz, μπορεί να οφείλονται σε υψηλότερες τιμές εκπομπών των μονοτερπενίων και /ή στην αυξημένη οξειδωτική κατάσταση της ατμόσφαιρας.

### Δικαρβοξυλικά οξέα

Η σημαντικότερη διαφοροποίηση που παρατηρήθηκε για την κατηγορία των δικαρβοξυλικών οξέων μεταξύ των δύο περιοχών, ήταν οι αυξημένες συγκεντρώσεις του αδιπικού οξέος ( $\alpha,\omega$ -C<sub>6</sub> διοξύ) στην ατμόσφαιρα του Melpitz. Η ένωση αυτή προσδιορίστηκε σε υψηλές συγκεντρώσεις στη σωματιδιακή φάση σε αυτήν την περιοχή, ενώ ταυτόχρονα παρατηρήθηκαν σε υψηλά επίπεδα και οι τερπενοειδείς ενώσεις.

Το εύρος τιμών των  $\alpha,\omega$ -αλειφατικών δικαρβοξυλικών οξέων που προσδιορίστηκαν στις δύο περιοχές στη σωματιδιακή και αέρια φάση παρουσιάζονται στον πίνακα 10-6.

**Πίνακας 10-6** Εύρος τιμών ( $\text{ng m}^{-3}$ ) α,ω-αλειφατικών δικαρβοξυλικών οξέων που προσδιορίστηκαν στις δύο περιοχές στη σωματιδιακή και αέρια φάση

α,ω-C <sub>6</sub>	α,ω-C <sub>8</sub>	α,ω-C <sub>9</sub>	α,ω-C <sub>22</sub>	Τοποθεσία
<b>Σωματιδιακή Φάση</b>				
0-0,36 0,0-18,69	0-0,77 0-0,32	0-2,10 0-0,58	0,-0,79 δ.α.	Hyttiälä, Φιλανδία Melpitz, Γερμανία
<b>Αέρια Φάση</b>				
δ.α. 0-0,50	δ.α. 0-0,27	0-0,42 0-0,73	0-0,24 δ.α.	Hyttiälä, Φιλανδία Melpitz, Γερμανία

### 10.2.1 Σύγκριση με άλλες μελέτες

Στον πίνακα 10-7 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των κυριότερων τερπενοειδών οξέων που έχουν προσδιορισθεί σε διάφορες περιοχές, ενώ στον πίνακα 10-8 οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις των τερπενοειδών καρβονυλικών ενώσεων.

**Πίνακας 10-7** Συγκεντρώσεις ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των κυριότερων τερπενοειδών καρβοξυλικών ενώσεων στη σωματιδιακή φάση που έχουν προσδιορισθεί σε άλλες μελέτες

cis-πινικό οξύ	cis-πινονικό οξύ	νορπινικό οξύ	Τοποθεσία	Περίοδος Δειγματοληψίας	Περιγραφή	Μελέτη
0-3,33	0-4,92	δ.α.	Hyttiälä, Φιλανδία	Αυγустος, 2001	Δάσος Κωνοφόρων	Παρούσα εργασία
0,38-4,7	0,91-8,2	<0,09-0,71	Hyttiälä, Φιλανδία	Αύγουστος, 2001	Δάσος Κωνοφόρων	(Warnke <i>et al.</i> , 2006)
1,1-21	0,99-74	0,73-3,7	»	Μάρτιος, 2003		
0,2-1,5	0,5-3,7	δ.π.	Hyttiälä, Φιλανδία	Μάρτιος, 2003	Δάσος Κωνοφόρων	(Anttila <i>et al.</i> , 2005b)
	0,8-2,4 <sup>a</sup>		Hyttiälä, Φιλανδία	Απρίλιος, 1998	Δάσος κωνοφόρων	(Spanke <i>et al.</i> , 2001)
0,0-7,08	0,39-10,24	0-1,35	Melpitz, Γερμανία	Απρίλιος, 2001	Αγροτική Περιοχή	Παρούσα εργασία
15,8	25,3	δ.π.	Aveiro, Πορτογαλία,	Ιούλιος, 1999	Αστική περιοχή	(Alves <i>et al.</i> , 2002)
<0,5	1,0		Lisbon, Πορτογαλία	Ιούνιος, 2000	»	
7,5	12,5	Hyttiälä, Φιλανδία	Ιούνιος, 2000	Δάσος κωνοφόρων		
0,43-3,8	1,1-5,9	δ.α.	Julich, Γερμανία	Ιούλιος, 2002	Δασική περιοχή με φυλλοβόλα	(Warnke <i>et al.</i> , 2006)
0,94-12	1,4-78	1,5-10	»	», 2003		
0,09-4,99	0,16-15,22	δ.π.	Περτούλι, Ελλάδα	Αύγουστος, 1997	Δάσος Κωνοφόρων	(Kavouras and Stephanou, 2002a)
4,3±3,0	14±14	δ.α.	California, ΗΠΑ	Σεπτέμβριος, 2003	Δάσος Κωνοφόρων	(Cahill <i>et al.</i> , 2006)
4,85-82,72	7,05-97,74	δ.π.	Tabua, Πορτογαλία	Αύγουστος, 1996	Δάσος Ευκαλύπτων	(Kavouras <i>et al.</i> , 1999b)

<sup>a</sup> Σ(πινικό + πινονικό)

**Πίνακας 10-8 Συγκέντρωση ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των κυριότερων τερπενοειδών καρβονυλικών ενώσεων στη σωματιδιακή φάση, σε διάφορες περιοχές**

Πινοαλδεΐδη	Νοπινόνη	Τοποθεσία	Περιγραφή	Μελέτη
0,59-28,93	0-0,84	Hyytiälä, Φιλανδία	Δάσος Κωνοφόρων	Παρούσα εργασία
0,53-39,11	0-1,42	Melpitz, Γερμανία	Αγροτική Περιοχή	Παρούσα εργασία
13,7	2,4	Aveiro, Πορτογαλία	Αστική περιοχή	
<0,6	<0,1	Lisbon, Πορτογαλία	»	(Alves <i>et al.</i> , 2002)
6,6	<0,1	Hyytiälä, Φιλανδία	Δάσος κωνοφόρων	
0,49-32,12	0-13,24	Tabua, Πορτογαλία	Δάσος Ευκαλύπτων	(Kavouras <i>et al.</i> , 1999b)
0-1,85	0-0,63	Περτούλι, Ελλάδα	Δάσος Κωνοφόρων	(Kavouras and Stephanou, 2002b)
110±110	2,8±1,3	California, ΗΠΑ	Δάσος κωνοφόρων	(Cahill <i>et al.</i> , 2006)

Γενικά οι συγκεντρώσεις των τερπενοειδών οξέων που προσδιορίστηκαν στις δύο περιοχές που μελετήθηκαν, ήταν στο ίδιο εύρος τιμών με αρκετές μελέτες σε άλλα κωνοφόρα δάση (Alves *et al.*, 2002; Plewka *et al.*, 2003; Anttila *et al.*, 2005b), αλλά πολύ μικρότερες από αυτές που έχουν προσδιορισθεί σε δασική περιοχή ευκαλύπτων (Kavouras *et al.*, 1999b).

Συγκριτικά με την περίπτωση της μελέτης στη δασική περιοχή με τους ευκαλύπτους, υπάρχουν σημαντικές διαφορές που εξαρτώνται από:

- τη διαφορετική κατανομή των πρόδρομων μονοτερπενίων σε σχέση με το ισοπρένιο,
- τις διαφορετικές περιβαλλοντικές παραμέτρους (όπως επίπεδα  $\text{O}_3$ , ηλιοφάνεια, θερμοκρασία κ.α.) και
- τις εκπομπές των διαφορετικών ειδών βλάστησης (πίνακας 10-9).

**Πίνακας 10-9 Σύγκριση των επιπέδων όζοντος, ισοπρενίου και μονοτερπενίων στην Hyytiälä της Φιλανδίας και στην Tabua της Πορτογαλίας**

	Επίπεδα όζοντος (ppb <sub>v</sub> )	Επίπεδα ισοπρενίου (ppb <sub>v</sub> )	Επίπεδα (α- και β- πινενίου)
Δάσος Ευκαλύπτων, Πορτογαλία	60-70 (ημέρα) 10 (νύχτα)	1-9 (ημέρα) 1 (νύχτα)	3 ppb <sub>v</sub> (νύχτα)
Δάσος Κωνοφόρων, Φιλανδία	31,5 (ημέρα) 21,5 (νύχτα)	0,014	10-100ppt <sub>v</sub> (ημέρα)

\* η τιμή αναφέρεται στο σύνολο των μονοτερπενίων που προσδιορίστηκαν

Αναλυτικότερα, στο δάσος των ευκαλύπτων η εκπομπή του ισοπρενίου είναι αρκετά σημαντική σε σύγκριση με δασικές περιοχές με κωνοφόρα δέντρα. Η συγκέντρωση του ισοπρενίου στη δασική περιοχή των ευκαλύπτων κυμάνθηκε από 1 ως 9 ppb<sub>v</sub> με μέγιστη

τιμή κατά τις μεσημεριανές ώρες. Στην περιοχή της Hyvitiälä η αντίστοιχη συγκέντρωση του ισοπρενίου δεν ξεπέρασε την τιμή των 0,014 ppb<sub>v</sub> (Spirig *et al.*, 2004).

Με δεδομένο ότι το ισοπρένιο αντιδρά σχετικά πιο γρήγορα από τα μονοτερπένια με τις ρίζες OH (Atkinson and Arey, 1998), καταλήγουμε στην παραγωγή του όζοντος που αποτελεί μια ακόμη αιτία οξείδωσης των μονοτερπενίων και στην παραγωγή οργανικών οξέων με μικρή ανθρακική αλυσίδα που ενισχύουν τις διαδικασίες συμπύκνωσης. Ωστόσο στη δασική περιοχή της Hyvitiälä η συγκέντρωση του ισοπρενίου, είναι χαμηλότερη από αυτήν των μονοτερπενίων (Boy *et al.*, 2004), συνεπώς τα μονοτερπένια θα αντιδρούν πολύ πιο γρήγορα με τις ρίζες OH, παράγοντας πινοναλδεύδη, όζον και άλλες μικρότερες οργανικές ενώσεις.

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα μονοτερπένια οξειδώνονται στην ατμόσφαιρα κατά τη διάρκεια της ημέρας από τις ρίζες OH και από το όζον και κατά τη διάρκεια της νύχτας από τις νιτρικές ρίζες και το όζον. Η σχετική σπουδαιότητα αυτών των διαδικασιών εξαρτάται κατά πολύ από τις συγκεντρώσεις των οξειδωτικών στοιχείων στην ατμόσφαιρα, καθώς και από τη δραστηριότητα του συγκεκριμένου μονοτερπενίου ως προς αυτά τα οξειδωτικά (Atkinson, 1997).

Γενικά η αντίδραση του α-πινενίου με τις ρίζες OH ( $k_{OH}=5,37 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), καθώς και με τις NO<sub>3</sub> ρίζες ( $k_{NO_3}=6,16 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) είναι πολύ γρηγορότερη σε σύγκριση με το όζον ( $k_{O_3}=8,66 \times 10^{17} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) (Atkinson, 1994). Ωστόσο επειδή οι συγκεντρώσεις των ριζών στην ατμόσφαιρα είναι συνήθως πολύ χαμηλότερες από αυτές του όζοντος, κατά τη διάρκεια της ημέρας φαίνεται ότι υπάρχει μία ανταγωνιστική αντίδραση μεταξύ των ριζών OH και του όζοντος, ενώ κατά τη διάρκεια της νύχτας, το κύριο μονοπάτι οξείδωσης των μονοτερπενίων είναι οι νιτρικές ρίζες και το όζον (Finlayson-Pitts and Pitts, 1999).

Επιπλέον σε πειράματα προσομοίωσης έχει δειχθεί ότι η οξείδωση του α-πινενίου με το O<sub>3</sub> παράγει δικαρβοξυλικά οξέα και άλλες μη-πτητικές ενώσεις σε πολύ υψηλότερες αποδόσεις (1-9%) σε σύγκριση με την οξείδωση με τις ρίζες OH (0,2-0,6%) (Larsen *et al.*, 2001) Ο ρόλος της αντίδρασης με το όζον φάνηκε να είναι ακόμη πιο σημαντικός όταν στα πειράματα προσομοίωσης χρησιμοποιήθηκαν χαμηλές συγκεντρώσεις των μονοτερπενίων (50 ppb<sub>v</sub>) (Bonn and Moortgat, 2002). Σε αυτές τις συγκεντρώσεις, η οζονόλυση ήταν η μόνη πηγή σωματιδίων, ενώ οι μετρήσεις με την αντίδραση με ρίζες OH και νιτρικές ρίζες δεν έδειξε καθόλου πυρηνοποίηση. Τα ευρήματα αυτά είναι σημαντική ένδειξη ότι οι αντιδράσεις με τις ρίζες οδηγούν στο σχηματισμό προϊόντων υψηλότερης πτητικότητας. Έτσι είναι προφανές ότι οι ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις των ριζών OH και του όζοντος θα

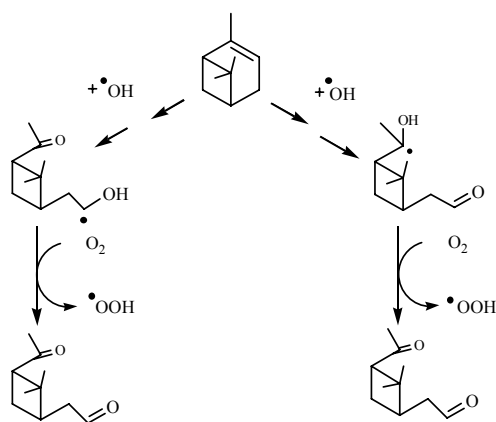


έχουν σημαντική επίδραση στο σχηματισμό των οργανικών αερολυμάτων που παράγονται μέσω των αντιδράσεων φωτο-οξειδωσης.

Στη δασική περιοχή της Hyvitiälä οι συγκεντρώσεις του όζοντος ( $30 \text{ ppb}_v$ ) ήταν αρκετά χαμηλές, υποδεικνύοντας ότι η αντίδραση με τις ρίζες OH, η οποία είναι πιο γρήγορη θα υπερισχύει. Οι τερπενοειδείς ενώσεις που ανιχνεύθηκαν στη συγκεκριμένη περιοχή φαίνεται ότι επιβεβαιώνουν την παραπάνω υπόθεση.

Όπως αναφέρθηκε, η κύρια ένωση που προσδιορίστηκε ήταν η πινοναλδεΐδη, ενώ σε μικρότερες συγκεντρώσεις ανιχνεύθηκαν τα οξέα πινονικό και νορπινονικό (ή πιναλικό). Αντίθετα η συγκέντρωση του πινοικού οξέος ήταν πολύ μικρή και σε πολλές περιπτώσεις μη ανιχνεύσιμη. Οι συγκεντρώσεις του πινονικού, του νορπινονικού (ή πιναλικού) και του πινοικού οξέος υποδεικνύουν ότι τα δύο πρώτα σχηματίζονται γρηγορότερα και σε υψηλότερα επίπεδα σε σύγκριση με το τελευταίο κάτω από πραγματικές συνθήκες.

Σε πειράματα από θαλάμους προσομοίωσης έχει δειχθεί ότι η πινοναλδεΐδη σχηματίζεται στα πρώτα στάδια της αντίδρασης του  $\alpha$ -πινενίου με τις ρίζες OH, σε αποδόσεις που κυμαίνονται από 28 έως 87% (Winterhalter *et al.*, 2003). Ο σχηματισμός της πινοναλδεΐδης λαμβάνει χώρα μέσω της προσθήκης των ριζών OH στο διπλό δεσμό και το σχηματισμό των  $\alpha$ -υδρόξυ αλκόξυ ριζών που αναφέρθηκαν στην ενότητα 2.1.1 (σχήμα 10-1).

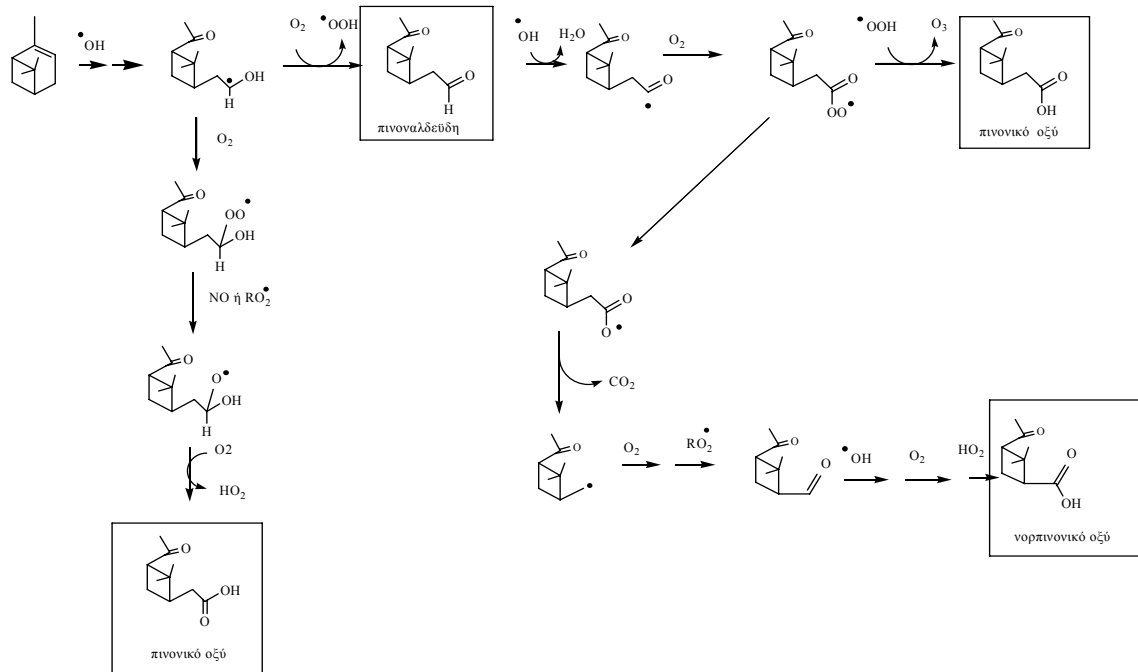


Σχήμα 10–1 Σχηματισμός της πινοναλδεΐδης από την αντίδραση του  $\alpha$ -πινενίου με τις ρίζες OH

Το πινονικό οξύ παράγεται από την απόσπαση ενός ατόμου H από την αλδεϋδική ομάδα της πινοναλδεΐδης, προσθήκη μοριακού οξυγόνου και περαιτέρω αντίδραση με τις περόξυ ρίζες, ενώ έχει αναφερθεί ότι μπορεί να σχηματιστεί και απευθείας από την αντίδραση της  $\alpha$ -υδρόξυ περόξυ ρίζας με NO ή RO<sub>2</sub> (Larsen *et al.*, 2001).

Ο σχηματισμός του νορπινονικού οξέος εξηγήθηκε με ένα εναλλακτικό μηχανισμό, ο οποίος ξεκινάει πάλι με απόσπαση ατόμου H από την πινοναλδεΐδη, όπου η ακυλοπερόξυ ρίζα δεν μετατρέπεται στο καρβοξυλικό οξύ, αλλά ανάγεται σε μία ακυλόξυ ρίζα και κατόπιν υφίσταται αποκαρβοξυλίωση, οπότε σχηματίζεται η νορπινοναλδεΐδη. Το

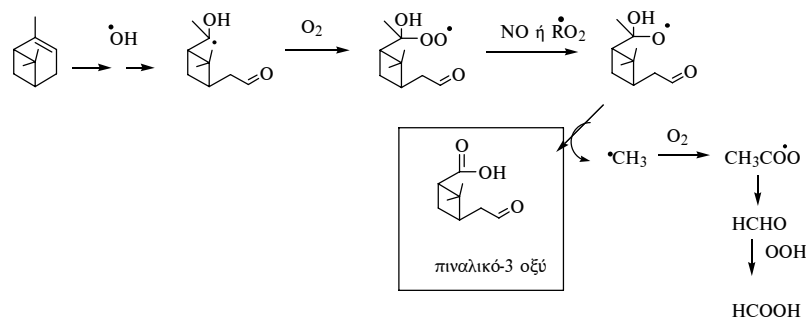
νορπινονικό οξύ σχηματίζεται από τη συγκεκριμένη C<sub>9</sub>-κέτο αλδεύδη με μηχανισμό παρόμοιο με αυτόν που σχηματίζεται το πινονικό οξύ από τη C<sub>10</sub>-κέτο αλδεύδη (σχήμα 10-2).



Σχήμα 10–2 Σχηματισμός του πινονικού και νορπινονικού οξέος από το α-πινένιο κατά Larsen *et al.* (2001)

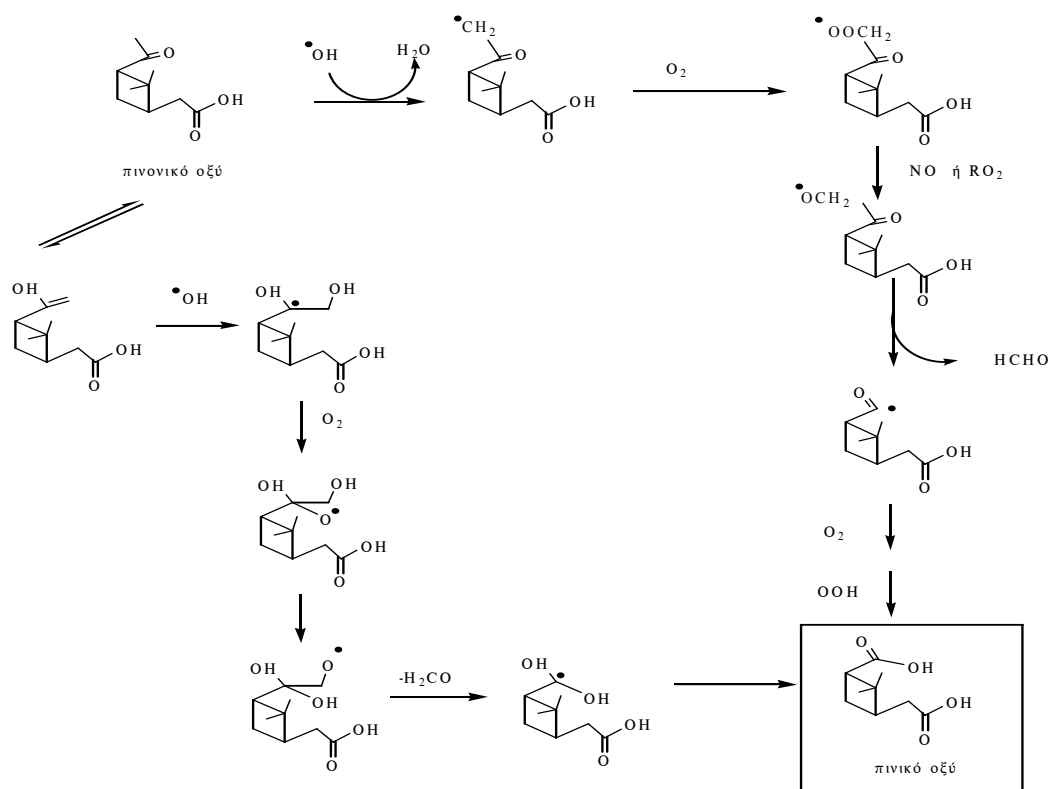
Ανάμεσα στα οξέα, το πινονικό οξύ ήταν εκείνο που ανιχνεύθηκε σε υψηλές συγκεντρώσεις στη σωματιδιακή φάση σε πειράματα της οξειδωσης του α-πινενίου με τις ρίζες OH σε απόδοση 0,3-0,4% (Larsen *et al.*, 2001), ενώ η απόδοση του νορπινονικού οξέος κυμάνθηκε από 0,01-0,1%.

Σύμφωνα με την ίδια μελέτη ο σχηματισμός του πινονικού-3 οξέος λαμβάνει χώρα από την α-υδροξύ ρίζα, η οποία μπορεί να διασπαστεί, παράγοντας μία μεθυλική ρίζα και ένα αλδο-καρβοξυλικό οξύ (σχήμα 10-3). Η μεθυλική ρίζα μπορεί γρήγορα να μετατραπεί μέσω της αντίδρασής της με το οξυγόνο σε μία μεθυλοπερόξυ ρίζα, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό φορμαλδεύδης και φορμικού οξέος.



Σχήμα 10–3 Σχηματισμός του πιναλικού-3 οξέος από την οξειδωση του  $\alpha$ -πινενίου με τις ρίζες OH κατά Larsen *et al.*, (2001)

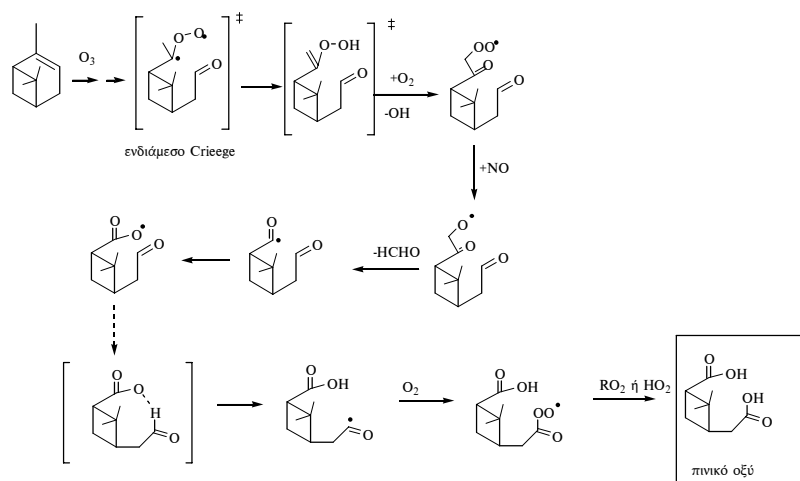
Σε ότι αφορά το πιλικό οξύ θεωρείται κυρίως προϊόν δεύτερης γενιάς και η παραγωγή του φαίνεται να ακολουθεί την παραγωγή της πινοναλδεύδης και του πινονικού οξέος. Οι Larsen *et al.* (2001) πρότειναν ότι ο σχηματισμός του πιλικού οξέος λαμβάνει χώρα από την απόσπαση ατόμου H στη θέση 10 του πινονικού οξέος, η οποία ακολουθείται από προσθήκη μοριακού οξυγόνου (σχήμα 10-4), ενώ οι Librando and Tringali (2005) πρότειναν ότι σχηματίζεται από την αντίδραση του πινονικού οξέος στην ενολική του μορφή με τις ρίζες OH και περαιτέρω με  $\text{O}_2$  και επαναδιευθέτηση (σχήμα 10-4).



Σχήμα 10–4 Προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού του πιλικού οξέος από το πινονικό οξύ κατά Larsen *et al.*, (2001) και Librando and Tringali (2005)

Αντίθετα, στην περίπτωση της οξειδωσης του  $\alpha$ -πινενίου από το όζον, έχει αναφερθεί ότι το πιλικό οξύ μπορεί να αποτελεί και προϊόν πρώτης γενιάς (Jenkin *et al.*, 2000). Ο

μηχανισμός που πρότειναν βασίζεται στην ισομερίωση μίας C<sub>9</sub>- άκυλ-ρίζας μέσω 1,7 μετάθεσης H. Η ρίζα αυτή παράγεται από την οζονόλυση τόσο του α- όσο και του β-πινενίου, όταν τα ενδιάμεσα δίριζα επαναδιευθετούνται σε ένα «θερμό» υπεροξειδίο και στη συνέχεια διασπώνται σε μία ρίζα OH και μία υποκατεστημένη αλκυλ ρίζα (σχήμα 10-5).



Σχήμα 10–5 Προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού του πινικού οξέος από την οζονόλυση του α-πινενίου (Jenkin *et al.*, 2000; Winterhalter *et al.*, 2003)

Επιπλέον οι χαμηλές σχετικά συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν στη δασική περιοχή της Hyvitiälä, μπορούν να αποδοθούν στους χαμηλότερους ρυθμούς εκπομπής των πρόδρομων ενώσεων. Υπολογίστηκε ότι ο ρυθμός εκπομπής των μονοτερπενίων και του ισοπρενίου κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας, ήταν 900 και 200  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  (30 °C) αντίστοιχα (OSOA, 2002). Οι τιμές αυτές είναι 2 έως 3 φορές χαμηλότερες από αυτές που έχουν μετρηθεί σε δάση στην εύκρατη ζώνη, όπου τα κύρια είδη βλάστησης είναι ισχυροί πομποί ισοπρενίου και μονοτερπενίων.

Χαρακτηριστικό των μειωμένων εκπομπών των μονοτερπενίων αποτελεί η συγκέντρωση της νοπινόνης, η οποία προσδιορίστηκε σε πολύ χαμηλότερα επίπεδα (σωματιδιακή φάση: 0,13  $\text{ng m}^{-3}$ , αέρια φάση: 0,25  $\text{ng m}^{-3}$ ) από αυτά που προσδιορίστηκαν σε δάσος κωνοφόρων στην Καλιφόρνια (σωματιδιακή φάση: 2,8  $\text{ng m}^{-3}$ , αέρια φάση: 570  $\text{ng m}^{-3}$ ) (Cahill *et al.*, 2006). Όπως αναφέρθηκε από τους Spirig *et al.* (2004), η συγκέντρωση του β-πινενίου που είναι η πρόδρομη ένωση της νοπινόνης στην Hyvitiälä ήταν πολύ χαμηλή (2,7 ppt<sub>v</sub>) αποτελώντας περίπου το 5% της συνολικής συγκέντρωσης των μονοτερπενίων. Αντίθετα, στη μελέτη των Cahill *et al.* (2006) παρά το γεγονός ότι δεν αναφέρονταν τα επίπεδα συγκεκριμένα του β-πινενίου, ωστόσο η συνολική συγκέντρωση των μονοτερπενίων

ήταν σημαντικά υψηλότερη από αυτήν στην Hyvitiälä ( $0,67 \pm 0,24$  ppb<sub>v</sub> ημέρα και  $1,2 \pm 0,52$  ppb<sub>v</sub> νύχτα).

Επιπλέον, όπως φαίνεται στον πίνακα 10-7 οι συγκεντρώσεις των οξέων και κυρίως του πινονικού οξέος στη δασική περιοχή της Hyvitiälä, παρουσίασαν σημαντική διαφοροποίηση σε δειγματοληψίες που πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετική χρονική περίοδο (Warnke *et al.*, 2006). Οι συγκεντρώσεις που προσδιορίστηκαν κατά τη διάρκεια της άνοιξης ήταν πολύ υψηλότερες από αυτές που παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Το παραπάνω γεγονός υποδεικνύει το σημαντικό αριθμό παραγόντων που επηρεάζουν το σχηματισμό των δευτερογενών ενώσεων και την κατανομή τους μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης.

### 10.2.2 Συγκεντρώσεις σε Hyvitiälä και Melpitz από άλλη ομάδα

Στα πλαίσια του προγράμματος OSOA, οι συγκεντρώσεις των δευτερογενών οργανικών ενώσεων στην περιοχή της Hyvitiälä, προσδιορίστηκαν παράλληλα από τρεις επιπλέον ερευνητικές ομάδες. Συγκεκριμένα οι συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν από την ερευνητική ομάδα του πανεπιστημίου του Aveiro, της Πορτογαλίας, από την ομάδα του ISAS (Institut für Spektrochemie, Dortmund) στη Γερμανία και από την ομάδα του Max-Planck-Institut für Chemie, στη Γερμανία. Στον πίνακα 10-10 παρουσιάζεται η μέθοδος δειγματοληψίας και ανάλυσης από τις ομάδες που προαναφέρθηκαν.

Παρά τις διαφορετικές μεθόδους δειγματοληψίας και ανάλυσης που χρησιμοποιήθηκαν (κυρίως με την ομάδα του ISAS), η διακύμανση της συγκέντρωσης των τερπενοειδών οξέων στην περιοχή της Hyvitiälä παρουσίασε σημαντικές ομοιότητες με αυτήν που προσδιορίστηκε στην παρούσα μελέτη.

**Πίνακας 10-10** Συνθήκες δειγματοληψίας και ανάλυσης των δειγμάτων από τις υπόλοιπες ομάδες που συμμετείχαν στο πρόγραμμα OSOA

Ομάδα	Δειγματοληψία	Εκχύλιση/Διαλύτης	Σύστημα ανάλυσης
ISAS	PM <sub>2,5</sub>	Εκχύλιση με υπέρηχους	HPLC-ESI-MS
	QF Filters	3x5ml MeOH	
	ροή=2,3 m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	φιλτράρισμα σε 0.45 μm PTFE-	
	12h	filter	
Aveiro	PM <sub>10</sub>	Εκχύλιση με Soxhlet (DCM)	GC-MS
	QF Filters	Διαχωρισμός με στήλη υγρής	
	12h	χρωματογραφίας	
Max Planck-Institut		Δεν είχαμε δεδομένα	

Οι μέγιστες συγκεντρώσεις των τερπενοειδών οξέων παρατηρήθηκαν στις 03-04/08/01 και 06-07/08/01 σύμφωνα με την ομάδα του Aveiro και στις 03-04/08, 05-05/08/01 και 06-07/08 σύμφωνα με την ομάδα του ISAS (OSOA2002). Τις ίδιες ημερομηνίες προσδιορίστηκαν οι μέγιστες συγκεντρώσεις των τερπενοειδών οξέων στην παρούσα εργασία. Επιπλέον, με βάση τα αποτελέσματα από το ινστιτούτο ISAS, η συγκέντρωση του πινονικού οξέος ήταν πάντα υψηλότερη από τη συγκέντρωση του πινοικού οξέος. Το ίδιο παρατηρήθηκε και από την ομάδα του Aveiro, εκτός από το δείγμα 06-07/08, στο οποίο η συγκέντρωση του πινοικού οξέος ήταν στα ίδια επίπεδα με τη συγκέντρωση του πινονικού οξέος. Τα παραπάνω συμφωνούν με όσα παρατηρήθηκαν στην παρούσα μελέτη.

Στον πίνακα 10-11 παρουσιάζεται το εύρος ή η μέση τιμή των συγκεντρώσεων, και από τις τρεις ομάδες (στην περίπτωση της ομάδας του πανεπιστημίου του Aveiro αναφέρεται η μέγιστη τιμή). Οι τιμές της ομάδας του Aveiro και της ομάδας του ινστιτούτου Max-Planck αναφέρονται στο διάστημα από 01 έως 16/08/01, ενώ οι τιμές από το ινστιτούτο ISAS αναφέρονται στο διάστημα από 01 έως 12/08/01.

**Πίνακας 10-11 Σύγκριση της συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των ενώσεων που προσδιορίστηκαν στην περιοχή της Hyvitiälä τις ερευνητικές ομάδες που συμμετείχαν στο πρόγραμμα OSOA**

Ένωση	Ερευνητική Ομάδα			
	E.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ	Πανεπιστήμιο Aveiro, Πορτογαλία	Max-Planck-Institut fur Chemie, Γερμανία	ISAS, Dortmund, Γερμανία
<i>cis</i> -πινονικό οξύ	0 - 4,92	2,6 <sup>a</sup>	8,1 <sup>b</sup>	0,91-8,2
<i>cis</i> -πινοικό οξύ	0 - 3,33	5,0 <sup>a</sup>	5,6 <sup>b</sup>	0,38-4,7
νορπινονικό	0 - 4,40	-	δ.π.	0,21-0,94
νορπινοικό οξύ	δ.α.	-	0,3 <sup>b</sup>	<0,09-0,71

a:μέγιστη τιμή, b: μέση τιμή

Για τη δειγματοληψία στο Melpitz, οι μετρήσεις που έγιναν από τις άλλες ομάδες αφορούσαν στο διάστημα από 26/04/01 έως 04/05/01. Ωστόσο τα αποτελέσματα από την ομάδα του Aveiro, αναφέρονται προς σύγκριση στη συνέχεια.

**Πίνακας 10-9 Σύγκριση της συγκέντρωσης ( $\text{ng m}^{-3}$ ) των ενώσεων που προσδιορίστηκαν στην περιοχή του Melpitz από τις ερευνητικές ομάδες που συμμετείχαν στο πρόγραμμα OSOA**

Ένωση	Ερευνητική Ομάδα	
	E.ΠΕ.ΧΗ.ΔΙ	Πανεπιστήμιο Aveiro, Πορτογαλία
<i>cis</i> -πινονικό οξύ	0,39-10,24	7,8*
<i>cis</i> -πινοικό οξύ	0-7,08	7,2*
νορπινονικό (ή πιναλικό) οξύ	0-8,86	δ.π.

\*:μέγιστη τιμή

## 11 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

Κατά τη διάρκεια αυτής της διατριβής αναπτύχθηκε μια αναλυτική μέθοδος, η οποία επιτρέπει τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό των σημαντικότερων προϊόντων οξειδωσης των μονοτερπενίων σε αερολύματα και μελετήθηκε η παρουσία των πρωτογενών και των δευτερογενών οργανικών ενώσεων στην αέρια και σωματιδιακή φάση σε δύο περιοχές της Βόρειας Ευρώπης.

Τα βασικότερα επιτεύγματα και συμπεράσματα από αυτή τη διατριβή είναι τα εξής:

### A. Ανάπτυξη και βελτιστοποίηση αναλυτικής μεθόδου

- Αναπτύχθηκε μια ιδιαίτερα ευαίσθητη και επιλεκτική μέθοδος για την ανάλυση των δευτερογενών οργανικών ενώσεων σε ατμοσφαιρικά δείγματα, η οποία βασίζεται στη χρήση αέριας χρωματογραφίας- φασματογραφίας μάζας τετραπολικού φίλτρου. Η μέθοδος κατεργασίας των δειγμάτων, καθώς και το σύστημα ανίχνευσης GC-MS βελτιστοποιήθηκαν, έτσι ώστε να είναι εφικτός ο ποσοτικός και ποιοτικός προσδιορισμός των δευτερογενών οργανικών ενώσεων σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Πιο αναλυτικά:
- Προσδιορίστηκαν οι βέλτιστες τιμές των κυριότερων λειτουργικών παραμέτρων σε δύο συστήματα αέριας-χρωματογραφίας-φασματογραφίας μάζας με αναλυτή τετραπολικό φίλτρο και παγίδα ιόντων αντίστοιχα και προσδιορίστηκαν τα όρια ανίχνευσης για μια σειρά προτύπων ενώσεων. Στο φασματογράφο μάζας παγίδας ιόντων ο προσδιορισμός έγινε σε κατάσταση παρακολούθησης επιλεγμένων αντιδράσεων, ενώ στο τετραπολικό φίλτρο μαζών σε κατάσταση παρακολούθησης επιλεγμένων ιόντων.
- Μετά από τη σύγκριση των ορίων ανίχνευσης στα δύο συστήματα, επιλέχθηκε η ανάλυση στο σύστημα αέριας χρωματογραφίας-φασματογραφίας μάζας με τετραπολικό φίλτρο μαζών. Το όριο ανίχνευσης για τις πρότυπες ενώσεις, κατά τη λειτουργία του συγκεκριμένου συστήματος, κυμάνθηκε από 0,16 έως 11,72 pg. Η συγκεκριμένη τιμή κρίνεται αρκετά ικανοποιητική και επιτρέπει τον προσδιορισμό των πιο σημαντικών δευτερογενών οργανικών ενώσεων στα περιβαλλοντικά δείγματα, σε πολύ μικρούς χρόνους δειγματοληψίας.
- Το πιο κρίσιμο στάδιο στην κατεργασία των δειγμάτων ήταν η ανάπτυξη βαθμιδωτής μεθόδου εκχύλισης, σε αυτόματο σύστημα ταχείας εκχύλισης (*accelerated solvent extractor*), με την οποία οι οργανικές ενώσεις εκχυλίζονταν σε δύο στάδια, με βάση την πολικότητά τους. Η μέθοδος αυτή παρουσιάζει σημαντικά μικρούς χρόνους ανάλυσης, πολύ καλές ανακτήσεις (75-90% και 52-86% για σωματιδιακή και αέρια φάση αντίστοιχα), ενώ

παράλληλα μπορεί να χρησιμοποιηθεί με κατάλληλη τροποποίηση για τον προσδιορισμό και άλλων σημαντικών κατηγοριών οργανικών ενώσεων.

- Με την εφαρμογή της τεχνικής του αμμωνιακού χημικού ιονισμού σε πρότυπες ενώσεις, έγινε επιβεβαίωση του μοριακού βάρους ενώσεων για τις οποίες δεν υπάρχουν πρότυπες, καθώς και ομαδοποίηση των κυριότερων χαρακτηριστικών ομάδων με βάση τα αφθονότερα ιόντα που προκύπτουν.
- Έξι δείγματα από πειράματα οζονόλυσης του α-πινενίου σε θαλάμους προσομοίωσης αναλύθηκαν με την τεχνική του ηλεκτρονικού και αμμωνιακού χημικού ιονισμού σε κατάσταση πλήρους σάρωσης. Με το συνδυασμό των δύο τεχνικών, έγινε ταυτοποίηση σε τέσσερις ενώσεις για τις οποίες δεν υπήρχε αντίστοιχη πρότυπη.
- Η πιο σημαντική από άποψη αφθονίας ένωση ταυτοποιήθηκε με τη χρήση ηλεκτρονικού και αμμωνιακού χημικού ιονισμού, ως το 3-(2-υδροξυαιθύλο)-2,2-διμεθυλοκυκλοβουτανοκαρβοξυλικό οξύ. Η ένωση αυτή προσδιορίστηκε σε δείγματα που συλλέχθηκαν από την περιοχή του Melrtiz, τόσο στην αέρια όσο και στη σωματιδιακή φάση σε σημαντικές συγκεντρώσεις.
- Η μέθοδος που αναπτύχθηκε εφαρμόστηκε σε ατμοσφαιρικά δείγματα αέριας και σωματιδιακής φάσης για τον προσδιορισμό των δευτερογενών οργανικών ενώσεων.

#### **B. Πρωτογενείς οργανικές & δευτερογενείς τερπενοειδείς ενώσεις στα αερολύματα**

- Οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανοϊκών οξέων και των κ-αλκανολών των μελών  $>C_{20}$ , τα οποία συνδέονται με τις πρωτογενείς εκπομπές από τα φυτά, έδειξαν ότι οι ενώσεις αυτές ήταν κυρίως στη σωματιδιακή φάση. Αυτές οι παρατηρήσεις υποδεικνύουν μια σημαντική συνεισφορά των άμεσα εκπεμπόμενων οργανικών ενώσεων από τον κηρό της ευφημενίδας των φυτών στα πρωτογενή αερολύματα των δασικών περιοχών.
- Στη δασική περιοχή, η εκπομπή των κ-αλκανολών χερσαίας προέλευσης ( $C_{21}-C_{30}$ ) φάνηκε ότι επηρεάζεται από την ταχύτητα του ανέμου, ενώ η εκπομπή των κ-αλκανοϊκών οξέων δεν συσχετίστηκε με κάποια περιβαλλοντική παράμετρο.
- Στην περιοχή του Melrtiz, οι συγκεντρώσεις των κ-αλκανοϊκών οξέων χερσαίας προέλευσης και της αφθονότερης κ-αλκανόλης χερσαίας προέλευσης  $C_{26}$ , συσχετίστηκαν θετικά με τη θερμοκρασία, ενώ για τα μέλη μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας ( $C_9-C_{20}$ ) και για τις δύο κατηγορίες ενώσεων, παρατηρήθηκε συσχέτιση των συγκεντρώσεών τους με τα επίπεδα των  $SO_2$  υποδεικνύοντας την επίδραση ανθρωπογενών δραστηριοτήτων.



- Και στις δύο περιοχές παρατηρήθηκε μετατόπιση των πρωτογενών οργανικών ενώσεων προς μέλη μικρότερης ανθρακικής αλυσίδας, γεγονός που αποδόθηκε σε αντίστοιχη μετατόπιση στη βιοσύνθεση λιπιδίων, λόγω του ψυχρότερου κλίματος.
- Η αέρια/σωματιδιακή κατανομή των δευτερογενών προϊόντων που προσδιορίστηκαν (εκτός της νοπινόνης), έδειξε υψηλότερες συγκεντρώσεις στη σωματιδιακή φάση σε σύγκριση με την αέρια, υποδεικνύοντας τη συνεισφορά των ενώσεων στη σωματιδιακή μάζα της ατμόσφαιρας.
- Η σημαντικότερη από πλευράς αφθονίας τερπενοειδής ένωση που προσδιορίστηκε και στις δύο περιοχές ήταν η πινοναλδεύδη, ενώ σε μικρότερες συγκεντρώσεις προσδιορίστηκαν τα οξέα πινονικό και νορπινονικό (ή πιναλικό). Αντίθετα η συγκέντρωση του πινονικού οξέος ήταν πολύ μικρή και σε πολλές περιπτώσεις μη-ανιχνεύσιμη. Τα παραπάνω γεγονότα υποδεικνύουν ότι στις απομακρυσμένες δασικές περιοχές, όπου οι συγκεντρώσεις του όζοντος είναι χαμηλές, οι καρβονυλικές ενώσεις είναι τα κύρια προϊόντα οξειδωσης των μονοτερπενίων, ενώ τα οξέα πινονικό και νορπινονικό (ή πιναλικό) σχηματίζονται γρηγορότερα και σε υψηλότερα επίπεδα σε σύγκριση με το πινονικό.
- Στην περιοχή της Hyytiälä, οι συγκεντρώσεις του πινονικού οξέος στη σωματιδιακή φάση παρουσίασαν καλή συσχέτιση με τη μεταβολή της θερμοκρασίας γεγονός το οποίο συμφωνεί με την εξάρτηση των εκπομπών των μονοτερπενίων από τη συγκεκριμένη παράμετρο.
- Και στις δύο περιοχές η πινοναλδεύδη παρουσίασε υψηλότερες συγκεντρώσεις στην αέρια φάση κατά τη διάρκεια της νύχτας, επιβεβαιώνοντας τη δραστικότητα της ένωσης κατά τη διάρκεια της ημέρας και την παραγωγή της κατά τη διάρκεια της νύχτας. όπου επιπλέον λόγω των χαμηλότερων θερμοκρασιών ευνοείται η συμπύκνωσή στην επιφάνεια των προϋπαρχόντων σωματιδίων.
- Κατά τις ημέρες που παρατηρήθηκαν επεισόδια σχηματισμού νέων σωματιδίων στη δασική περιοχή προσδιορίστηκαν οι υψηλότερες συγκεντρώσεις της πινοναλδεύδης, κυρίως στη διάρκεια της νύχτας, υποδεικνύοντας τη συμμετοχή της ένωσης σε διαδικασίες συσσωμάτωσης στα προϋπάρχοντα σωματίδια λόγω των χαμηλότερων θερμοκρασιών, οδηγώντας έτσι στην αύξηση της μάζας τους.
- Και στις δύο περιοχές οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των λιγότερο πτητικών προϊόντων φωτο-οξειδωσης των μονοτερπενίων (δικαρβοξυλικά οξέα), τα οποία έχει δειχθεί ότι μπορεί να συμμετέχουν σε διαδικασίες ομογενούς πυρηνοποίησης, παρατηρήθηκαν ένα βράδυ πριν από το σχηματισμό νέων σωματιδίων. Ωστόσο και στις δύο περιοχές, τα επεισόδια σχηματισμού παρατηρήθηκαν ταυτόχρονα με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις των SO<sub>2</sub>.

➤ Οι συγκεντρώσεις των τερπενοειδών οξέων που προσδιορίστηκαν και στις δύο περιοχές ήταν σημαντικά μικρότερες από αυτές που έχουν προσδιορισθεί σε δασική περιοχή της Μεσογείου (Tabua, Πορτογαλία). Αυτό αποδόθηκε στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις των πρόδρομων ενώσεων (μονοτερπένια και όζον) στις υπό μελέτη περιοχές, καθώς και στα χαμηλότερα επίπεδα του ισοπρενίου, το οποίο επηρεάζει σημαντικά την οξειδωτική κατάσταση της ατμόσφαιρας.

## ΜΕΡΟΣ IV: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

---

## 12 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

---

- Alves C. A., Pio, C. A. and Duarte, A. C. (2000). "Particulate size distributed organic: Compounds in a forest atmosphere." Environmental Science & Technology **34**(20): 4287-4293.
- Alves C., Carvalho, A. and Pio, C. (2002). "Mass balance of organic carbon fractions in atmospheric aerosols." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **107**(D21): art. no.-8345.
- Alves C., Oliveira, T., Pio, C., Silvestre, A. J. D., Fialho, P., Barata, F. and Legrand, M. (2007). "Characterisation of carbonaceous aerosols from the Azorean Island of Terceira." Atmospheric Environment **41**(7): 1359-1373.
- Alves C. and Pio, C. (2005). "Secondary Organic Compounds in Atmospheric Aerosols: Speciation and Formation Mechanisms." Journal of the Brazilian Chemical Society **16**(5): 1017-1029.
- Andreae M. O. and Crutzen, P. J. (1997). "Atmospheric aerosols: Biogeochemical sources and role in atmospheric chemistry." Science **276**(5315): 1052-1058.
- Anttila P., Hyotylainen, T., Heikkila, A., Jussila, M., Finell, J., Kulmala, M. and Riekkola, M. L. (2005a). "Determination of organic acids in aerosol particles from a coniferous forest by liquid chromatography-mass spectrometry." Journal of Separation Science **28**(4): 337-346.
- Anttila P., Rissanen, T., Shimmo, M., Kallio, M., Hyotylainen, T., Kulmala, M. and Riekkola, M. L. (2005b). "Organic compounds in atmospheric aerosols from a Finnish coniferous forest." Boreal Environment Research **10**(5): 371-384.
- Aschmann S. M., Reissell, A., Atkinson, R. and Arey, J. (1998). "Products of the gas phase reactions of the OH radical with alpha- and beta-pinene in the presence of NO." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **103**(D19): 25553-25561.
- Atkinson R. (1994). "Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic-Compounds." Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph: 2,216.
- Atkinson R. (2000). "Atmospheric chemistry of VOCs and NOx." Atmospheric Environment **34**(12-14): 2063-2101.
- Atkinson r. and Arey, J. (1998). "Atmospheric Chemistry of Biogenic Organic Compounds." Accounts of Chemical Research **31**(9): 574-583.
- Bhat S. and Fraser, M. P. (2007). "Primary source attribution and analysis of alpha-pinene photooxidation products in Duke Forest, North Carolina." Atmospheric Environment **41**(14): 2958-2966.
- Bilde M. and Pandis, S.N. (2001). "Evaporation Rates and Vapor Pressures of Individual Aerosol Species Formed in the Atmospheric Oxidation of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene." Environmental Science & Technology **35**(16): 3344-3349.
- Bilde M., Svenningsson, B., Monster, J. and Rosenorn, T. (2003). "Even-Odd Alternation of Evaporation Rates and Vapor Pressures of C3-C9 Dicarboxylic Acid Aerosols." Environ. Sci. Technol. **37**(7): 1371-1378.
- Blanchard P., Brook, J. R. and Brazal, P. (2002). "Chemical characterization of the organic fraction of atmospheric aerosol at two sites in Ontario, Canada." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **107**(D21).

Bonn B. and Moortgat, G. K. (2002). "New particle formation during alpha- and beta-pinene oxidation by O<sub>3</sub>, OH and NO<sub>3</sub>, and the influence of water vapour: particle size distribution studies." Atmospheric Chemistry and Physics **2**: 183-196.

Boy M., Petaja, T., Dal Maso, M., Rannik, U., Rinne, J., Aalto, P., Laaksonen, A., Vaattovaara, P., Joutsensaari, J., Hoffmann, T., Warnke, J., Apostolaki, M., Stephanou, E. G., Tsapakis, M., Kouvarakis, A., Pio, C., Carvalho, A., Rompp, A., Moortgat, G., Spirig, C., Guenther, A., Greenberg, J., Ciccioli, P. and Kulmala, M. (2004). "Overview of the field measurement campaign in Hyytiala, August 2001 in the framework of the EU project OSOA." Atmospheric Chemistry and Physics **4**: 657-678.

Cahill T. M., Seaman, V. Y., Charles, M. J., Holzinger, R. and Goldstein, A. H. (2006). "Secondary organic aerosols formed from oxidation of biogenic volatile organic compounds in the Sierra Nevada Mountains of California." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **111**(D16): art. no.-D16312.

Calogirou A., Jensen, N. R., Nielsen, C. J., Kotzias, D. and Hjorth, J. (1999). "Gas-phase reactions of nopinone, 3-isopropenyl-6-oxo-heptanal, and 5-methyl-5-vinyltetrahydrofuran-2-ol with OH, NO<sub>3</sub>, and ozone." Environmental Science & Technology **33**(3): 453-460.

Carter W. P. L. (1996). "Condensed atmospheric photooxidation mechanisms for isoprene." Atmospheric Environment **30**(24): 4275-4290.

Cheng Y. and Li, S. M. (2004). "Analytical method development of long-chain ketones in PM<sub>2.5</sub> aerosols using accelerated solvent extraction and GC/FID/MSD." International Journal of Environmental Analytical Chemistry **84**(5): 367-378.

Cheng Y. and Li, S. M. (2005). "Nonderivatization analytical method of fatty acids and cis-pinonic acid and its application in ambient PM<sub>2.5</sub> aerosols in the greater Vancouver area in Canada." Environmental Science & Technology **39**(7): 2239-2246.

Cheng Y., Li, S. M., Leithead, A., Brickell, P. C. and Leitch, W. R. (2004). "Characterizations of cis-pinonic acid and n-fatty acids on fine aerosols in the Lower Fraser Valley during Pacific 2001 Air Quality Study." Atmospheric Environment **38**(34): 5789-5800.

Christoffersen T.S., Hjorth, J., Horie, O., Jensen, N.R., Kotzias, D., Molander, L.L., Neeb, P., Ruppert, L., Winterhalter, R., Virkkula, A., Wirtz, K. and Larsen, B.R. (1998). "cis-Pinic Acid, a Possible Precursor for Organic Aerosol Formation from Ozonolysis of  $\alpha$ -Pinene." Atmospheric Environment **32**(10): 1657-1661.

Claeys M., Szmigielski, R., Kourtchev, I., Van der Veken, P., Vermeylen, R., Maenhaut, W., Jaoui, M., Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenberg, J. H. and Edney, E. O. (2007). "Hydroxycarboxylic acids: Markers for secondary organic aerosol from the photooxidation of alpha-pinene." Environmental Science & Technology **41**(5): 1628-1634.

Dachs J. and Eisenreich, S. J. (2000). "Adsorption onto aerosol soot carbon dominates gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons." Environmental Science & Technology **34**(17): 3690-3697.

Dentener F. J. and Crutzen, P. J. (1993). "Reaction of N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> on Tropospheric Aerosols - Impact on the Global Distributions of NO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub>, and OH." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **98**(D4): 7149-7163.

Diakiv V., Goldsack, R. J., Shannon, J. S. and Lacey, M. J. (1978). "Labeling Studies of Hydrogen Rearrangements in Chemical Ionization Mass-Spectra of Cyclohexanone and Its Derivatives." Organic Mass Spectrometry **13**(8): 462-469.

Etinger A., Idina, A. and Mandelbaum, A. (1993). "The Behavior of Stereoisomeric Cyclohexane-1,2-Dicarboxylate, Cyclohexane-1,3-Dicarboxylate, and Cyclohexane-1,4-Dicarboxylates under Chemical-Ionization and Collision-Induced Dissociation - Conformational Effects in Gas-Phase Cations." Journal of the American Chemical Society **115**(16): 7397-7401.

Fick J., Pommer, L., Nilsson, C. and Andersson, B. (2003). "Effect of OH radicals, relative humidity, and time on the composition of the products formed in the ozonolysis of alpha-pinene." Atmospheric Environment **37**(29): 4087-4096.

Fine P. M., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T. (2002). "Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the southern United States." Environmental Science & Technology **36**(7): 1442-1451.

Finlayson-Pitts B. J. and Pitts, Jr.J. (1999). "Chemistry of the upper and lower troposphere." Academic Press Inc., New York, 2nd ed.

Gao S., Ng, N. L., Keywood, M., Varutbangkul, V., Bahreini, R., Nenes, A., He, J. W., Yoo, K. Y., Beauchamp, J. L., Hodyss, R. P., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. (2004). "Particle phase acidity and oligomer formation in secondary organic aerosol." Environmental Science & Technology **38**(24): 6582-6589.

Glasius Marianne, Lahaniati, Maria, Calogirou, Aggelos, Bella, Dario di, Jensen, Niels R., Hjorth, Jens, Kotzias, Dimitrios and Larsen, Bo R. (2000). "Carboxylic Acids in Secondary Aerosols from Oxidation of Cyclic Monoterpenes by Ozone." Environmental Science Technology **34**(6): 1001-1010.

Glasius M., Calogirou, A., Jensen, N.R., Hjorth, J. and Nielsen, C.J. (1997). "Kinetic Study of Gas-Phase Reactions of Pinonaldehyde and Structurally Related Compounds." International Journal of Chemical Kinetics **29**(7): 527-533.

Gogou A. I., Apostolaki, M. and Stephanou, E. G. (1998). "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 **799**(1-2): 215-231.

Gogou A., Stratigakis, N., Kanakidou, M. and Stephanou, E. G. (1996). "Organic aerosols in Eastern Mediterranean: Components source reconciliation by using molecular markers and atmospheric back trajectories." Organic Geochemistry **25**(1-2): 79-96.

Griffin R. J., Cocker, D. R., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. (1999). "Organic aerosol formation from the oxidation of biogenic hydrocarbons." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **104**(D3): 3555-3567.

Grosjean D., Williams, E. L. and Seinfeld, J. H. (1992). "Atmospheric Oxidation of Selected Terpenes and Related Carbonyls - Gas-Phase Carbonyl Products." Environmental Science & Technology **26**(8): 1526-1533.

Grosjean E. and Grosjean, D. (1997). "Gas phase reaction of alkenes with ozone: Formation yields of primary carbonyls and biradicals." Environmental Science & Technology **31**(8): 2421-2427.

Guenther A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R., Tallamraju, R., Taylor, J. and Zimmerman, P. (1995). "A Global-Model of Natural Volatile Organic-Compound Emissions." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **100**(D5): 8873-8892.

Hadj BadjahAhmed A. Y., Meklati, B.Y. and Fraisse, D. (1988). "Mass spectrometry with positive chemical ionization of some  $\alpha$ -pinene and  $\beta$ -pinene derivatives." Flavour and Fragrance Journal **3**(1): 13-18.

- Hallquist M., Wangberg, I. and Ljungstrom, E. (1997). "Atmospheric fate of carbonyl oxidation products originating from alpha-pinene and Delta(3)-carene: Determination of rate of reaction with OH and NO<sub>3</sub> radicals, UV absorption cross sections, and vapor pressures." Environmental Science & Technology **31**(11): 3166-3172.
- Harrison A.G. (1983). "Chemical ionization mass spectrometry." Boca Raton, FL : CRC Press.
- Heintzenberg J. (1989). "Fine particles in the global troposphere: a review." Tellus **41B**: 149-160.
- Hoffmann T. (1999). "Atmospheric Chemistry of Biogenic Hydrocarbons: The Contribution of Vegetation to Secondary Organic Aerosols." EUROTRAC Newsletter **21**: 12-20.
- Hoffmann T., Bandur, R., Marggraf, U. and Linscheid, M. (1998). "Molecular composition of organic aerosols formed in the alpha-pinene/O<sub>3</sub> reaction: Implications for new particle formation processes." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **103**(D19): 25569-25578.
- Hoffmann T., Odum, T., Bowman, F., Collins, D., Klockow, D., Flagan, R. C. and Sienfield, J.H. (1997). "Formation of Organic Aerosols from the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons." Journal of Atmospheric Chemistry **26**: 189-222.
- Jang M. and Kamens, R. M. (1999). "Newly Characterized Products and Composition of Secondary Aerosols from the Reaction of  $\alpha$ -pinene with Ozone." Atmospheric Environment **33**(3): 459-474.
- Jang M., Kamens, R. M., Leach, K. B. and Strommen, M. R. (1997). "A thermodynamic approach using group contribution methods to model the partitioning of semivolatile organic compounds on atmospheric particulate matter." Environmental Science & Technology **31**(10): 2805-2811.
- Jaoui M. and Kamens, R. M. (2001). "Mass Balance of Gaseous and Particulate Products Analysis from  $\alpha$ -Pinene/NO<sub>x</sub>/air in the Presence of Natural Sunlight." Journal of Geophysical Research **106**(D12): 12.541-12.558.
- Jaoui M. and Kamens, R. M. (2003). "Gaseous and particulate oxidation products analysis of a mixture of alpha-pinene plus beta-pinene/O<sub>3</sub>/air in the absence of light and alpha-pinene plus beta-pinene/NO<sub>x</sub>/air in the presence of natural sunlight." Journal of Atmospheric Chemistry **44**(3): 259-297.
- Jaoui M., Kleindienst, T. E., Lewandowski, M. and Edney, E. O. (2004). "Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 1. Method development." Analytical Chemistry **76**(16): 4765-4778.
- Jaoui M., Kleindienst, T. E., Lewandowski, M., Offenber, J. H. and Edney, E. O. (2005). "Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 2. Organic tracer compounds from monoterpenes." Environmental Science & Technology **39**(15): 5661-5673.
- Jenkin M. E., Shallcross, D. E. and Harvey, J. N. (2000). "Development and application of a possible mechanism for the generation of cis-pinic acid from the ozonolysis of alpha- and beta-pinene." Atmospheric Environment **34**(18): 2837-2850.
- Kallio M., Jussila, M., Rissanen, T., Anttila, P., Hartonen, K., Reissell, A., Vreuls, R., Adahchour, M. and Hyotylainen, T. (2006). "Comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometry in the identification of organic compounds in atmospheric aerosols from coniferous forest." Journal of Chromatography A **1125**(2): 234-243.
- Kanakidou M. (2005). "Organic aerosol and global Climate Modelling: a Review." Atmospheric Chemistry and Physics **5**: 1053-1123.

- Kanakidou M., Tsigaridis, K., Dentener, F. J. and Crutzen, P. J. (2000). "Human-activity-enhanced formation of organic aerosols by biogenic hydrocarbon oxidation." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **105**(D7): 9243-9254.
- Kavouras I. G., Mihalopoulos, N. and Stephanou, E. G. (1998). "Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests." Nature **395**(6703): 683-686.
- Kavouras I. G., Mihalopoulos, N. and Stephanou, E. G. (1999a). "Formation and gas/particle partitioning of monoterpenes photo-oxidation products over forests." Geophysical Research Letters **26**(1): 55-58.
- Kavouras I. G. and Stephanou, E. G. (2002a). "Direct evidence of atmospheric secondary organic aerosol formation in forest atmosphere through heteromolecular nucleation." Environmental Science & Technology **36**(23): 5083-5091.
- Kavouras I. G. and Stephanou, E. G. (2002b). "Particle size distribution of organic primary and secondary aerosol constituents in urban, background marine, and forest atmosphere." Journal of Geophysical Research-Atmospheres **107**(D7-D8): art. no.-4069.
- Kavouras I.G (1998). "In-Situ study of the mechanism of Secondary aerosol formation via the Photo-Oxidation of Monoterpenes " PhD Thesis, University of Crete.
- Kavouras I.G., Mihalopoulos, N. and Stephanou, E.G. (1999b). "Secondary Organic Aerosol Formation vs Primary Organic Aerosol Emission: In situ Evidence for the Chemical Coupling between Monoterpene Acidic Photooxidation Products and New Particle Formation over Forests." Environmental Science Technology **33**(7): 1028-1037.
- Kavouras I.G. and Stephanou, E.G. (2002b). "Direct Evidence of Atmospheric Secondary Organic Aerosol Formation in Forest Atmosphere through Heteromolecular Nucleation." Environmental Science Technology **36**(23): 5083-5091.
- Keough T. and Destefano, A. J. (1981). "Factors Affecting Reactivity in Ammonia Chemical Ionization Mass-Spectrometry." Organic Mass Spectrometry **16**(12): 527-533.
- Koch S., Winterhalter, R., Uherek, E., Koloff, A., Neeb, P. and Moortgat, G. (2000). "Formation of New Particles in the Gas Phase Ozonolysis of Monoterpenes." Atmospheric Environment **34**(23): 4031-4042.
- Kuckelmann U., Warscheid, S. and Hoffmann, T. (2000). "On-line characterization of organic aerosols formed from biogenic precursors using atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry." Analytical Chemistry **72**(8): 1905-1912.
- Lange G. and Schultze, W. (1992). "Some Aspects of Isobutane and Ammonia Chemical Ionization for the Analysis of Volatile Esters and Phenylpropanoids Occurring in Essential Oils." Organic Mass Spectrometry **27**(4): 481-488.
- Larsen B.R., Bella, Dario Di, Glausius, Marianne, Winterhalter, Richard, Jensen, Niels R. and Hjorth, Jens (2001). "Gas-Phase OH Oxidation of Monoterpenes: Gaseous and Particulate Products." Journal of Atmospheric Chemistry **38**(3): 231-276.
- Larsen B.R., Lahaniati, M., Calogirou, A. and Kotzias, D. (1998). "Atmospheric Oxidation Products of Terpenes: a New Nomenclature." Chemosphere **37**(6): 1207-1220.
- Librando Vito and Tringali, Giuseppe (2005). "Atmospheric fate of OH initiated oxidation of terpenes. Reaction mechanism of [alpha]-pinene degradation and secondary organic aerosol formation." Journal of Environmental Management **75**(3): 275-282.



- Limbeck A. and Puxbaum, H. (1999). "Organic acids in continental background aerosols." Atmospheric Environment **33**(12): 1847-1852.
- Lin Y. Y. and Smith, L. L. (1978). "Recognition of Functional-Groups by Chemical Ionization Mass-Spectrometry." Biomedical Mass Spectrometry **5**(11): 604-611.
- Mandalakis M., Berresheim, H. and Stephanou, E. G. (2003). "Direct evidence for destruction of polychlorobiphenyls by OH radicals in the subtropical troposphere." Environmental Science & Technology **37**(3): 542-547.
- Maquestiau A., Flammang, R. and Nielsen, L. (1980). "A Study of Some Cations Formed in the Ammonia Chemical Ionization of Ketones Using Mass Analyzed Ion Kinetic-Energy Spectrometry." Organic Mass Spectrometry **15**(7): 376-379.
- Nakata H., Konishi, H., Takeda, N., Tametatsu, A. and M., Suzuki (1983). "Ammonium Adduct ion in ammonia chemical ionization mass spectrometry. Formation of Adduct Ion." Mass Spectroscopy **31**(4): 275-279.
- Odum J. R., Hoffmann, T., Bowman, F., Collins, D., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. (1996). "Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields." Environmental Science & Technology **30**(8): 2580-2585.
- OSOA (2002). "Origin and Formation of Secondary Organic Aerosol." Section 6: Detailed Report, EVK2-CT-1999-00016
- Pankow J. F. (1994). "An Absorption-Model of the Gas Aerosol Partitioning Involved in the Formation of Secondary Organic Aerosol." Atmospheric Environment **28**(2): 189-193.
- Pio C., Alves, C., Carvalho, A. and Santos, C. (2006). "Size distribution characteristics of organic species in atmospheric particulate matter from Finnish and German rural sites with variable anthropogenic influence." Environmental Engineering Science **23**(6): 933-941.
- Pio C., Alves, C. and Duarte, A. (2001). "Organic components of aerosols in a forested area of central Greece." Atmospheric Environment **35**: 389-401.
- Plewka A., Gnauk, T., Brüggemann, E. and Herrmann, H. (2006). "Biogenic contributions to the chemical composition of airborne particles in a coniferous forest in Germany." Atmospheric Environment **40**: S103-S115.
- Plewka A., Hofmann, D., Müller, K. and Herrmann, H. (2003). "Determination of biogenic organic compounds in airborne particles by solvent extraction, derivatisation and mass spectrometric detection." Chromatographia **57**: S253-S259.
- Raes F., Van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J. P., Seinfeld, J. H. and Adams, P. (2000). "Formation and cycling of aerosols in the global troposphere." Atmospheric Environment **34**(25): 4215-4240.
- Rissanen T., Hyötyläinen, T., Kallio, M., Kronholm, J., Kulmala, M. and Riekkola, M. (2006). "Characterization of organic compounds in aerosol particles from a coniferous forest by GC-MS." Chemosphere **64**(7): 1185-1195.
- Rogge W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T. (1993a). "Sources of Fine Organic Aerosol .2. Noncatalyst and Catalyst-Equipped Automobiles and Heavy-Duty Diesel Trucks." Environmental Science & Technology **27**(4): 636-651.

- Rogge W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T. (1993b). "Sources of Fine Organic Aerosol .4. Particulate Abrasion Products from Leaf Surfaces of Urban Plants." Environmental Science & Technology **27**(13): 2700-2711.
- Rogge W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T. (1991). "Sources of Fine Organic Aerosol .1. Charbroilers and Meat Cooking Operations." Environmental Science & Technology **25**(6): 1112-1125.
- Rogge W. F., Mazurek, M. A., Hildemann, L. M., Cass, G. R. and Simoneit, B. R. T. (1993c). "Quantification of Urban Organic Aerosols at a Molecular-Level - Identification, Abundance and Seasonal-Variation." Atmospheric Environment Part a-General Topics **27**(8): 1309-1330.
- Rudewicz P. and Munson, B. (1986). "Effect of Ammonia Partial-Pressure on the Sensitivities for Oxygenated Compounds in Ammonia Chemical Ionization Mass- Spectrometry." Analytical Chemistry **58**(14): 2903-2907.
- Ruiz P. A., Gupta, T., Kang, C. M., Lawrence, J. E., Ferguson, S. T., Wolfson, J. M., Rohr, A. C. and Koutrakis, P. (2007). "Development of an exposure system for the toxicological evaluation of particles derived from coal-fired power plants." Inhalation Toxicology **19**(8): 607-619.
- Sandau C.D. (2000). "Analytical Chemistry of Hydroxylated Metabolites of PCBs and other Halogenated Phenolic Compounds in Blood and Their Relationship to Thyroid Hormone and Retinol Homeostasis in Humans and Polar Bears." PhD Thesis, Carleton University Ottawa: Ontario.
- Satsumabayashi H., Nishizawa, H., Yokouchi, Y. and Ueda, H. (2001). "Pinaldehyde and some other organics in rain and snow in central Japan." Chemosphere **45**(6-7): 887-891.
- Schefuss E., Ratmeyer, V., Stuut, J. B. W., Jansen, J. H. F. and Damste, J. S. S. (2003). "Carbon isotope analyses of n-alkanes in dust from the lower atmosphere over the central eastern Atlantic." Geochimica Et Cosmochimica Acta **67**(10): 1757-1767.
- Sefidkon F. and Kalvandi, R. (2005). "Chemical composition of the essential oil of *Micromeria persica* Boiss. from Iran." Flavour and Fragrance Journal **20**(5): 539-541.
- Seinfeld J. H. and Pandis, S.N. (1998). "Atmospheric chemistry and physics." 2nd edition, John Wiley Interscience, New York.
- Simoneit B. R. T. and Mazurek, M. A. (1982). "Organic-Matter of the Troposphere .2. Natural Background of Biogenic Lipid Matter in Aerosols over the Rural Western United-States." Atmospheric Environment **16**(9): 2139-2159.
- Spanke J., Rannik, U., Forkel, R., Nigge, W. and Hoffmann, T. (2001). "Emission fluxes and atmospheric degradation of monoterpenes above a boreal forest: field measurements and modelling." Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology **53**(4): 406-422.
- Spindler G., Muller, K., Bruggemann, E., Gnauk, T. and Herrmann, H. (2004). "Long-term size-segregated characterization of PM10, PM2.5, and PM1 at the IfT research station Melpitz downwind of Leipzig (Germany) using high and low-volume filter samplers." Atmospheric Environment **38**(31): 5333-5347.
- Spirig C. (2003). "Biogenic Volatile Organic Compounds and their Role in the Formation of Ozone and Aerosols " PhD Thesis, Swiss Federal Institute of Technology Zurich.
- Spirig C., Guenther, A., Greenberg, J., Calanca, P. and Tarvainen, V. (2004). "Tethered balloon measurements of biogenic volatile organic compounds at a Boreal forest site." Atmospheric Chemistry and Physics **4**: 215-229.

- Spittler M., Barnes, I., Bejan, I., Brockmann, K. J., Benter, T. and Wirtz, K. (2006). "Reactions of NO<sub>3</sub> radicals with limonene and alpha-pinene: Product and SOA formation." Atmospheric Environment **40**: S116-S127.
- Stephanou E. G. and Stratigakis, N. (1993). "Oxocarboxylic and Alpha, Omega-Dicarboxylic Acids - Photooxidation Products of Biogenic Unsaturated Fatty-Acids Present in Urban Aerosols." Environmental Science & Technology **27**(7): 1403-1407.
- Tolocka M. P., Jang, M., Ginter, J. M., Cox, F. J., Kamens, R. M. and Johnston, M. V. (2004). "Formation of oligomers in secondary organic aerosol." Environmental Science & Technology **38**(5): 1428-1434.
- Tsapakis M., Lagoudaki, E., Stephanou, E. G., Kavouras, I. G., Koutrakis, P., Oyola, P. and von Baer, D. (2002). "The composition and sources of PM<sub>2.5</sub> organic aerosol in two urban areas of Chile." Atmospheric Environment **36**(23): 3851-3863.
- Tsapakis M. and Stephanou, E. G. (2003). "Collection of gas and particle semi-volatile organic compounds: use of an oxidant denuder to minimize polycyclic aromatic hydrocarbons degradation during high-volume air sampling." Atmospheric Environment **37**(35): 4935-4944.
- Tserng K. Y., McPeak, R. J., Dejak, I. and Tserng, K. (1998). "Prevention of tricyclic antidepressant adsorption loss with diethylamine during solvent evaporation." Therapeutic Drug Monitoring **20**(6): 646-651.
- van Landeghem A. A. J., Somers-Pijnenburg, Y. T. J., Somers, Wjhm, Stokwielder, C., de Bruyn, W. and van den Berg, G. B. (1999). "Adsorption of small hydroxy acids on glass: A pitfall in quantitative urinary organic acid analysis by GC-MS." Journal of Inherited Metabolic Disease **22**(3): 293-296.
- Wangberg I., Barnes, I. and Becker, K.H. (1997). "Product and Mechanistic Study of the Reaction of NO<sub>3</sub> with  $\alpha$ -Pinene." Environmental Science & Technology **31**(7): 2130-2135.
- Warnke J., Bandur, R. and Hoffmann, T. (2006). "Capillary-HPLC-ESI-MS/MS method for the determination of acidic products from the oxidation of monoterpenes in atmospheric aerosol samples." Analytical and Bioanalytical Chemistry **385**(1): 34-45.
- Weinkam R. J. and Gal, J. (1976a). "Effects of Bifunctional Interactions in Chemical Ionization Mass-Spectrometry of Carboxylic-Acids and Methyl-Esters." Organic Mass Spectrometry **11**(2): 188-196.
- Weinkam R. J. and Gal, J. (1976b). "Hydrolysis, Methanolysis and Ammonolysis of Dicarboxylic-Acids and Methyl-Esters under Conditions of Chemical Ionization Mass-Spectrometry." Organic Mass Spectrometry **11**(2): 197-206.
- Westmore J. B. and Alauddin, M. M. (1986). "Ammonia Chemical Ionization Mass-Spectrometry." Mass Spectrometry Reviews **5**(4): 381-465.
- Winterhalter R., Dingenen, R. Van, Larsen, B.R., Jensen, N.R. and Hjorth, J. (2003). "LC-MS analysis of aerosol particles from the oxidation of -pinene by ozone and OH-radicals." Atmospheric Chemistry and Physics Discussion **3**: 1-39.
- Yu J. Z., Cocker, D. R., Griffin, R. J., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. (1999). "Gas-phase ozone oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products." Journal of Atmospheric Chemistry **34**(2): 207-258.

Yu J.Z., Flagan, R. C. and Seinfeld, J. H. (1998). "Identification of Products Containing -COOH, -OH, and -C=O in Atmospheric Oxidation of Hydrocarbons." Environmental Science Technology **32**(16): 2357-2370.

Yue Z. W. and Fraser, M. P. (2004). "Polar organic compounds measured in fine particulate matter during TexAQS 2000." Atmospheric Environment **38**(20): 3253-3261.

Zheng M., Wan, T. S. M., Fang, M. and Wang, F. (1997). "Characterization of the non-volatile organic compounds in the aerosols of Hong Kong - Identification, abundance and origin." Atmospheric Environment **31**(2): 227-237.

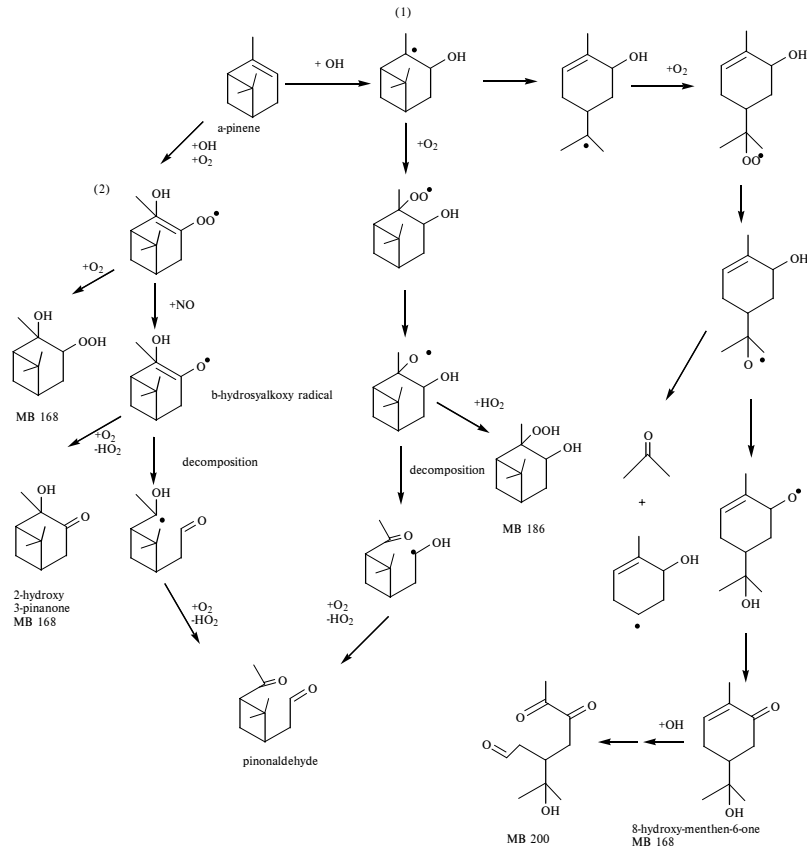
Καραβάκα Σοφία (2004). "Μελέτη της παρουσίας ημιπτητικών οργανικών ρυπαντών στην ατμόσφαιρα δασικής περιοχής στη Νότια Φιλανδία." Διπλωμα Ειδίκευσης, Τμήμα Χημείας: Πανεπιστήμιο Κρήτης

## ΜΕΡΟΣ V: ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

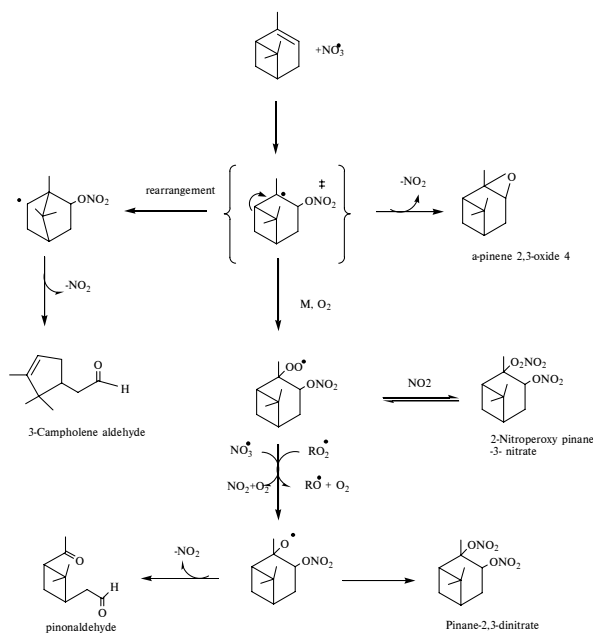
---

**ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι**

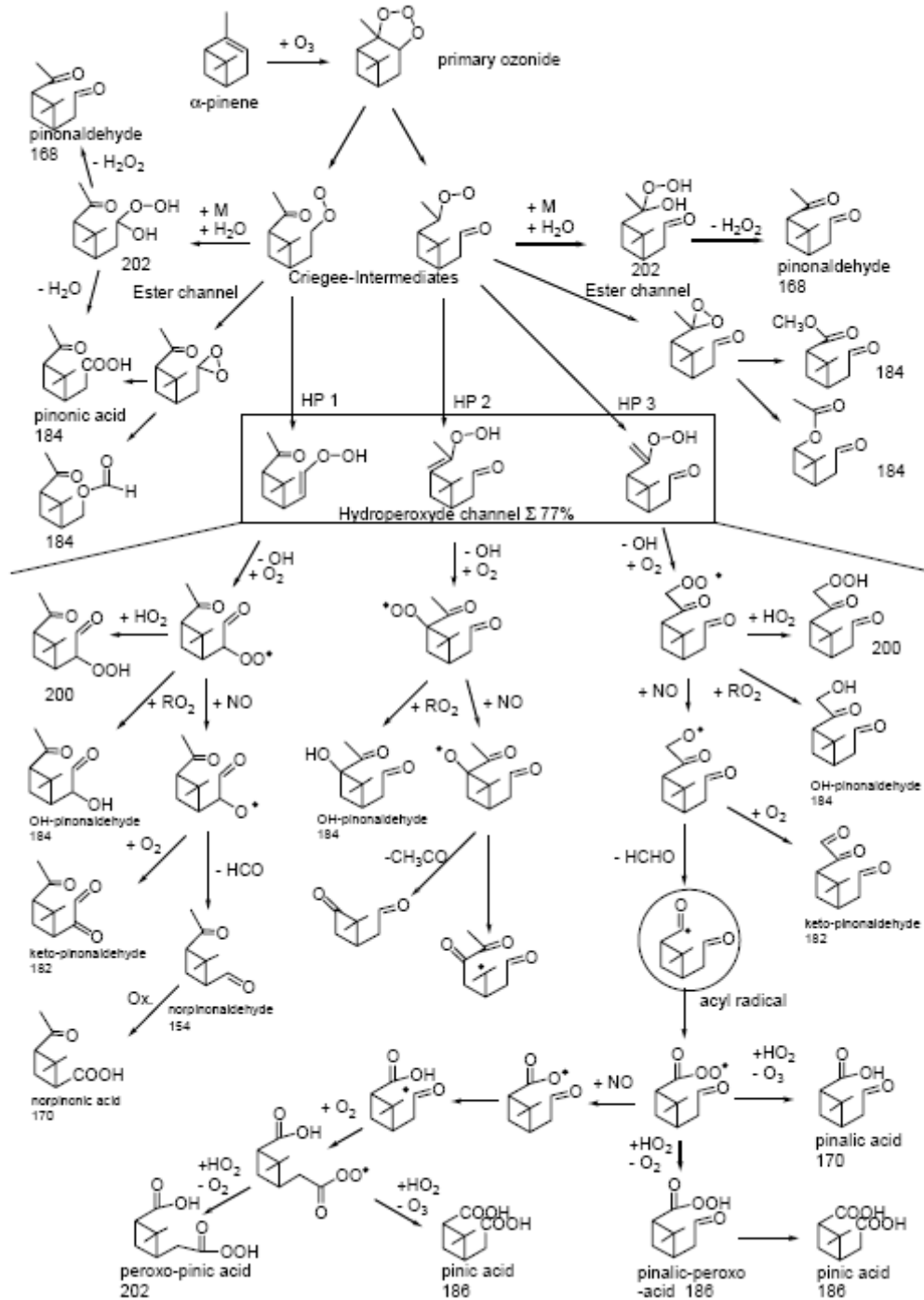
Μηχανισμός αντίδρασης του α-πινενίου με τις ρίζες OH (Winterhalter *et al*, 2003)



Μηχανισμός αντίδρασης του α-πινενίου με τις νιτρικές ρίζες (Wangberg *et al*, 1997).

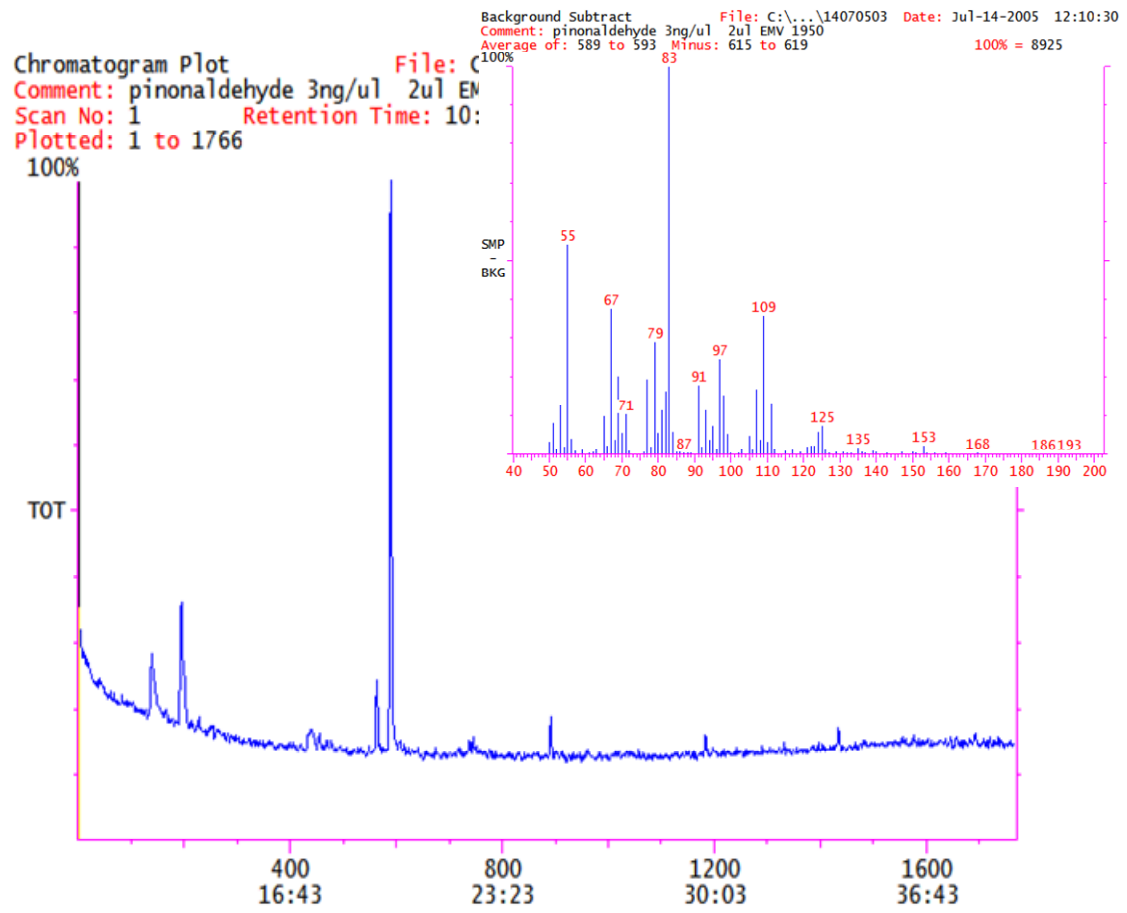


Μηχανισμός αντίδρασης για την οζονόλυση του α-πινενίου (Winterhalter *et al.*, 2003).





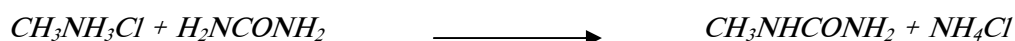




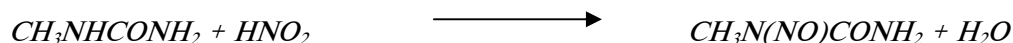
Χρωματογράφημα και φάσμα μάζας της πινοναλδεΐδης

**Παρασκευή νιτροσομεθουρίας**

Σε σφαιρική φιάλη των 250 ml, ζυγίστηκαν 12 g (0,387 moles) μεθυλαμίνης. Πυκνό HCl 37% κ.β. προστέθηκε στάγδην, μέσα σε παγόλουτρο, έως ότου το pH γίνει περίπου 7 (συνολικά προστέθηκαν περίπου 14 ml). Στη συνέχεια προστέθηκε υπερκάρθαρο H<sub>2</sub>O μέχρις βάρους 50 g και κατόπιν 30 g (0,5 moles) ουρίας, καθώς και boiling chips. Το μίγμα θερμάνθηκε με αναβρασμό, αρχικά ήπια για 2<sup>3/4</sup> ώρες και κατόπιν με αναβρασμό για 45 λεπτά. Στη συνέχεια το μίγμα μεταφέρθηκε σε διαχωριστική χοάνη. Ζυγίστηκαν 11 g (0,16 moles) NaNO<sub>2</sub> και προστέθηκαν στη χοάνη. Το μίγμα αναδεύτηκε μέχρι τη διάλυση του NaNO<sub>2</sub>.



Παράλληλα παρασκευάστηκε διάλυμα με 60 g πάγο και 10 g (5,43 ml) θειϊκό οξύ. Η προσθήκη του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> έγινε σε παγόλουτρο. Στη συνέχεια έγινε προσθήκη στάγδην του διαλύματος της CH<sub>3</sub>NHCONH<sub>2</sub>/NaNO<sub>2</sub>, σε παγόλουτρο και υπό ανάδευση.



Το αφρώδες μπεζ ίζημα που σχηματίστηκε, διηθήθηκε χρησιμοποιώντας χωνί Buchner. Το ίζημα εκπλύθηκε τρεις φορές με παγωμένο νερό, ξηρανόηκε υπό κενό για 30 min και μεταφέρθηκε σε καθαρό vial.

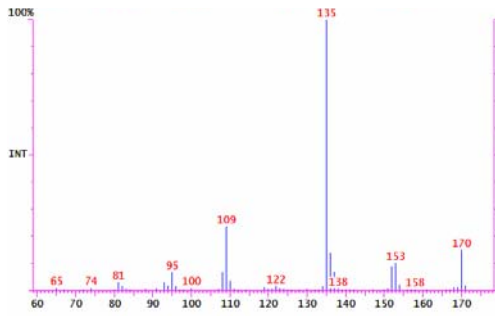
Το διαζωμεθάνιο παρασκευάστηκε στη συνέχεια προσθέτοντας μία ποσότητα νιτροσομεθουρίας σε ένα διφασικό μίγμα υδατικού διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου NaOH (50 %κ.β.) και εξανίου 1:1, σε κωνική φιάλη των 25 ml. Η νιτροσομεθουρία αντιδρά με το βασικό διάλυμα παράγοντας διαζωμεθάνιο, το οποίο διαλύεται στη στοιβάδα του εξανίου, προσδίδοντάς της το χαρακτηριστικό κίτρινο χρώμα.

Αυτή η τεχνική παρασκευής του διαζωμεθανίου δεν είναι ποσοτική, αφού η νιτροσομεθουρία προστίθεται μέχρις ότου ο χρήστης αποφασίσει ότι το χρώμα του διαλύματος διαζωμεθανίου/εξανίου είναι αρκετό για την αντίδραση παραγοντοποίησης. Στη συνέχεια συλλέγεται η ανώτερη στοιβάδα (οργανική), και χρησιμοποιείται αμέσως για την παραγοντοποίηση.

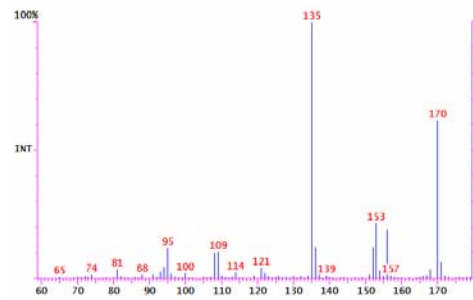
## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ III

Φάσμα μάζας των πρότυπων ενώσεων σε αμμωνιακό χημικό ιονισμό

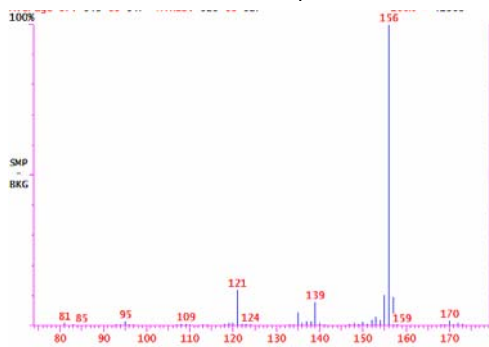
α-πινενικό εποξείδιο



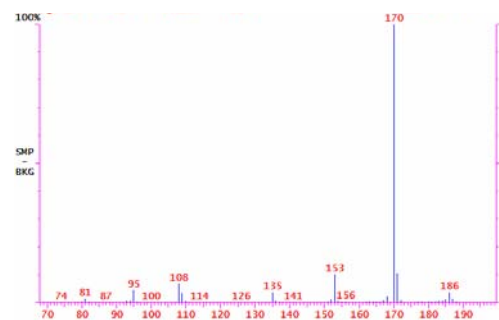
trans-λιμονενικό εποξείδιο



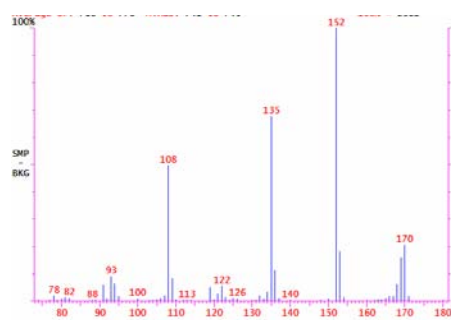
νοπινόνη



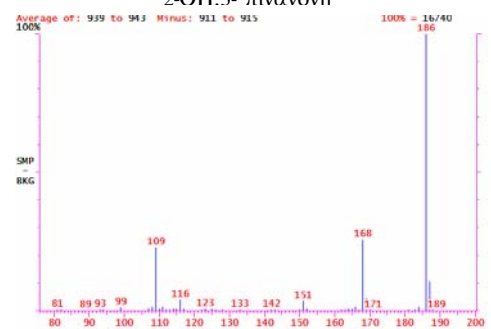
κάμφορα



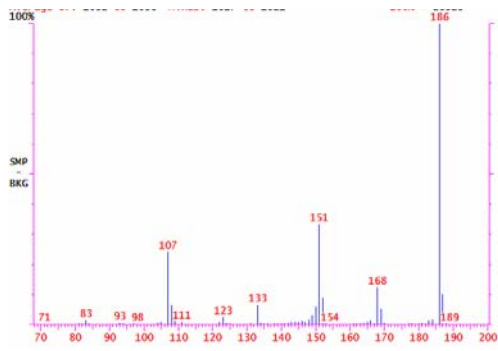
μυρτενόλη



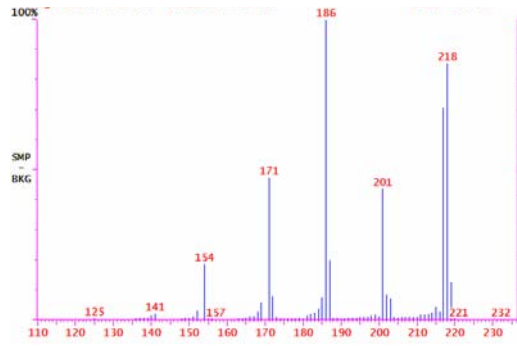
2-OH.3- πινανόνη



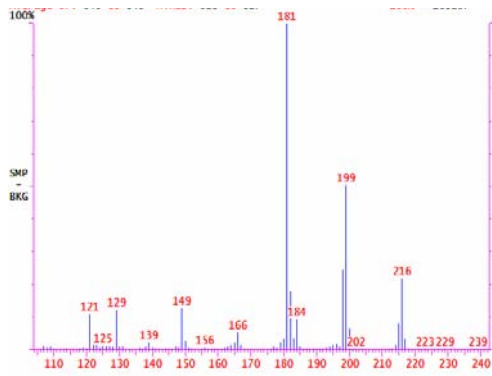
πινοναλδεΐδη



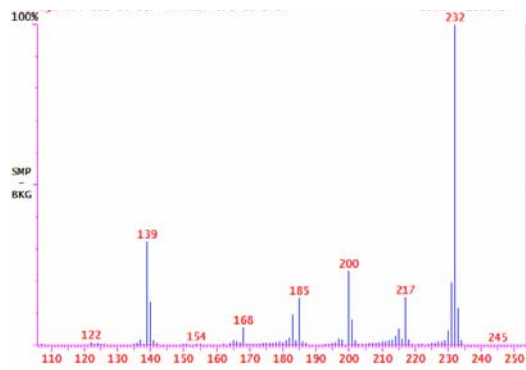
διμεθυλεστέρας του trans νορπινικού οξέος



μεθυλεστέρας του πινονικού οξέος



μεθυλεστέρας του cis πινονικού οξέος



μεθυλεστέρας του trans πινονικού οξέος

