ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΠΤΗΤΙΚΕΣ ΟΡΓΑΝΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑ ΤΟΥ ΦΙΝΟΚΑΛΙΑ ΚΑΙ

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥΣ ΣΤΟΝ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΚΑΙ ΤΗΝ ΕΠΑΥΞΗΣΗ ΤΩΝ

ΑΙΩΡΟΥΜΕΝΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

ΤΖΙΤΖΙΚΑΛΑΚΗ ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΚΑΝΑΚΙΔΟΥ ΜΑΡΙΑ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΗΡΑΚΛΕΙΟ ΜΑΡΤΙΟΣ 2023

PhD THESIS

VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN THE ATMOSPHERE OF FINOKALIA AND THEIR EFFECT ON THE FORMATION AND GROWTH OF AEROSOL

PARTICLES

TZITZIKALAKI EVANGELIA

SUPERVISOR: KANAKIDOU MARIA

ENVIRONMENTAL CHEMICAL PROCESSES LABORATORY UNIVERSITY OF CRETE, DEPARTMENT OF CHEMISTRY

HERAKLION MARCH 2023

Τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής

Μαρία Κανακίδου

Καθηγήτρια Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης (Επιβλέπουσα)

Νικόλαος Μιχαλόπουλος

Καθηγητής Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης και Διευθυντής του Ινστιτούτου Ερευνών Περιβάλλοντος και Βιώσιμης Ανάπτυξης (ΙΕΠΒΑ) του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών

Σπυρίδων Περγαντής

Καθηγητής Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Απόστολος Σπύρος

Αναπληρωτής Καθηγητής Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης

Σπυρίδων Πανδής

Καθηγητής Τμήμα Χημικών Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Πατρών

Ελένη Λιακάκου

Ερευνήτρια Β στο Ινστιτούτου Ερευνών Περιβάλλοντος και Βιώσιμης Ανάπτυξης (ΙΕΠΒΑ) του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών

Κατερίνα Μπουγιατιώτη

Ερευνήτρια Β στο Ινστιτούτου Ερευνών Περιβάλλοντος και Βιώσιμης Ανάπτυξης (ΙΕΠΒΑ) του Εθνικού Αστεροσκοπείου Αθηνών

Βιογραφικό Σημείωμα

ΠΡΟΣΩΠΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Ονοματεπώνυμο: Τζιτζικαλάκη Ευαγγελία

Ημερομηνία γέννησης: 22 Φεβρουαρίου 1983

Τηλέφωνο: 6945893952, 2810 255237

E-mail: <u>evaggeliatzitzi@uoc.gr</u>

Διεύθυνση: Ικτίνου 26 Ηράκλειο, Τ.Κ. 71305

Οικογενειακή κατάσταση: Έγγαμη με ένα τέκνο

ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

- Μάρτιος 2023: Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης. Τίτλος: "Πτητικές οργανικές ενώσεις στην ατμόσφαιρα του Φινοκαλιά και επίδραση τους στον σχηματισμό και την επαύξηση των αιωρούμενων σωματιδίων"
- Ιούλιος 2008: Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Μηχανική Περιβάλλοντος, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης. Τίτλος: "Μελέτη του Μηχανισμού σχηματισμού ενώσεων θείου στη σωματιδιακή φάση στην Ανατολική Μεσόγειο"
- Σεπτέμβριος 2005: Πτυχίο Χημείας, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης (Βαθμός πτυχίου 7.09)
- Φεβρουάριος Ιούνιος 2005: Διεθνές πρόγραμμα ανταλλαγής φοιτητών, Faculty of Chemistry, University of Barcelona
- Ιούνιος 2000: Απολυτήριο Λυκείου (Βαθμός Απολυτηρίου 17.3)

ΕΡΓΑΣΙΑΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- Οκτώβριος 2022 Σήμερα: Ερευνήτρια στο έργο "Edu4Climate", Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- Δεκέμβριος 2018 Σεπτέμβριος 2022: Ερευνήτρια και Επιστημονική Διαχειρίστρια του έργου στο έργο "PANACEA - Panhellenic Infrastructure for the Study of Atmospheric Recommendation and Change Change", Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- Ιούνιος 2018 Νοέμβριος 2018: Ερευνήτρια στο έργο "MEDEA Mitigation the Effects of Desert dust-storms using Exposure – reduction Approaches", Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- Δεκέμβριος 2017 Μάιος 2018: Ερευνήτρια στο έργο "BACCHUS", Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- Αύγουστος 2016 Ιανουάριος 2017: Ερευνήτρια στο έργο "ΟΡΓΑΑΒΙΟΚ Οργανικές ενώσεις και Αερολύματα στην Ατμοσφαιρική χημεία, τους Βιοχημικούς κύκλους και το Κλίμα", Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- Οκτώβριος 2015 Ιούλιος 2016: Ερευνήτρια στο έργο "BACCHUS", Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- Αύγουστος 2015 Σεπτέμβριος 2015: Ερευνήτρια στο έργο " Εθνική συμμετοχή ΚΑ 2407", Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- Ιούνιος 2013 Ιούνιος 2015: Ερευνήτρια στο έργο "Μελέτη του γίγνεσθαι των αλιφατικών αμινών στην ατμόσφαιρα της ανατολικής Μεσογείου", Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- Δεκέμβριος 2012 Αύγουστος 2015: Ερευνήτρια στο έργο "Σχηματισμός και ανάπτυξη ατμοσφαιρικών νανοσωματιδίων", Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- Ιανουάριος 2010 Δεκέμβριος 2012: Επιστημονικός σύμβουλος, Τμήμα αναλυτικών επιστημονικών οργάνων, TESCO Engineering
- Μάρτιος 2009 Δεκέμβριος 2009: Σύμβουλος Ανάπτυξης Φαρμακείων, Active Health

- Μάιος 2008 Ιούνιος 2008: Ερευνήτρια στο έργο "EUCAARI European Integrated Project on Aerosol Cloud Climate and Air Quality Interactions", Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης
- Ιούνιος 2003 Αύγουστος 2003: Πρακτική εξάσκηση, Εργαστήριο Εδαφολογίας
 και Φυλλοδιαγνωστικής, Μεσογειακό Αγροτικό Ινστιτούτο Χανίων (Μ.Α.Ι.Χ.)

ΔΗΜΟΣΙΕΥΣΕΙΣ ΣΕ ΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΑ ΠΕΡΙΟΔΙΚΑ

- <u>Tzitzikalaki E.</u>, Kalivitis N., Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N. and Kanakidou, M.: Seasonal and Diurnal variability of Monoterpenes in the eastern Mediterranean Atmosphere, Atmosphere 2023, 14, 392 <u>https://doi.org/10.3390/atmos14020392</u>, 2023
- <u>Tzitzikalaki, E.</u>, Kalivitis N. and Kanakidou M.: Observations of Gas-Phase Alkylamines at a Coastal Site in the East Mediterranean Atmosphere 2021, Atmosphere. Atmosphere 2021, 12, 1454, <u>https://doi.org/10.3390/,2021</u>
- Kalivitis, N., Kerminen, V.-M., Kouvarakis, G., Stavroulas, I., <u>Tzitzikalaki, E.,</u> Kalkavouras, P., Daskalakis, N., Myriokefalitakis, S., Bougiatioti, A., Manninen, H. E., Roldin, P., Petäjä, T., Boy, M., Kulmala, M., Kanakidou, M., and Mihalopoulos, N.: Formation and growth of atmospheric nanoparticles in the eastern Mediterranean: Results from long-term measurements and process simulations, Atmos. Chem. Phys., 19, 2671–2686, <u>https://doi.org/10.5194/acp-19-2671-201</u>, 2019

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΜΕ ΠΡΑΚΤΙΚΑ ΚΑΙ ΚΡΙΤΕΣ

- <u>Tzitzikalaki, E.,</u> Kalivitis, N., Panagiotopoulou A., and Kanakidou M.: Observations of alkylamines in the East Mediterranean atmosphere, 15th International Conference on Meteorology, Climatology and Atmospheric Physics COMECAP 2021, Ioannina, Greece, 26–29 September 2021; Bartzokas, A., Nastos, P., Eds.; Hellenic Meteorological Society: Ioannina, Greece, 2021
- <u>Tzitzikalaki, E.,</u> Kalivitis N., Kouvarakis G., Daskalakis, N., Kerminen, V.-M., Mihalopoulos, N., Boy, M., and Kanakidou, M.: Simulations of new particle formation and growth processes in the Eastern Mediterranean, with the MALTE-

Box model, 13th International Conference on Meteorology, Climatology and Atmospheric Physics COMECAP, Thessaloniki, Greece, 19–21 September 2016

- Kalivitis N., Kouvarakis G., Stavroulas I., <u>Tzitzikalaki, E.,</u> Kandilogiannaki M., Vavadaki K. and Mihalopoulos, N.: "Sources of atmospheric aerosols in Heraklion, Crete during winter time", 13th International Conference on Meteorology, Climatology and Atmospheric Physics-COMECAP, Thessaloniki, Greece, 19–21 September 2016
- <u>Tzitzikalaki E.,</u> Kalivitis N., Zhou L., Kouvarakis G., Mihalopoulos N., V.-M. Kerminen, Boy M., and Kanakidou M.: "Actinic Fluxes investigation in the atmosphere of Eastern Mediterranean comparing surface measurements and model calculations", 12th International Conference on Meteorology, Climatology and Atmospheric Physics-COMECAP, Heraklion, Greece, 28–31 May 2014

ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΕΙΣ ΣΕ ΣΥΝΕΔΡΙΑ

- 1 <u>Tzitzikalaki, E.,</u> Kalivitis, N., Thomaidi, M., Barbopoulou, E., and Kanakidou M.: Atmospheric gas-phase alkylamines in the Mediterranean and their relation to new particle formation, 16th IGAC Scientific Conference, 2021
- 2 <u>Tzitzikalaki E.,</u> Kieloaho A-J., Hellén H., Hakola H., Kalivitis N., Kouvarakis G., Kouvarakis A., Kerminen V.-M., Mihalopoulos N. and Kanakidou, M.: "Observations of alkylamines at a coastal site in the East Mediterranean", European Geosciences Union General Assembly, Vienna, Austria, 17 – 22 April 2016
- 3 Kalivitis, N. Kerminen, V.-M., Kouvarakis, G., <u>Tzitzikalaki, E.,</u> Kanakidou, M., Manninen, H. E., Boy, M., Kulmala M. and Mihalopoulos, N.: "Formation and growth of atmospheric nanoparticles in the Eastern Mediterranean: Results from long-term measurements and process studies", European Aerosol Conference, Milan, Italy, 6-11 September 2015 (oral)
- 4 <u>Tzitzikalaki E.,</u> Kalivitis N., Kouvarakis G., Mihalopoulos N., Kanakidou M.: "Observations of ambient monoterpenes at a coastal site in the East Mediterranean", European Geosciences Union General Assembly, Vienna, Austria, 12 – 17 April 2015

ΞΕΝΕΣ ΓΛΩΣΣΕΣ

- Αγγλικά (The University of Michigan Certificate of Proficiency in English)
- Γαλλικά (Diplom d'etudes en langue Francaise 1er Degre)
- Ισπανικά (Diploma de Español como lengua extranjera (Nivel B2))

ΓΝΩΣΕΙΣ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

- Εξοικείωση με την χρήση Η/Υ και Internet (ICT Intermediate B)
- Λειτουργικά συστήματα : Windows, Unix
- Microsoft Office: Word, Excel, PowerPoint (ICT Intermediate B)
- Πρόγραμμα στατιστικής επεξεργασίας δεδομένων: Origin
- Γλώσσα προγραμματισμού: Fortran
- Λογισμικό πακέτο: Facsimile
- WordPress

ΣΕΜΙΝΑΡΙΑ & ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

- Φεβρουάριος 2010: Σεμινάριο, FOSS Analytical Δανίας, " Product and Sales Training covering; Kjeltec, Soxtec, Fibertec, FIAstar, Sample Mills and Tecator Digestion Systems"
- Οκτώβριος 2008: Πρόγραμμα Επαγγελματικής Κατάρτισης, ΚΕΚ ΕΥΡΩΕΡΓΑΣΙΑΚΗ
 ΑΕ και ΟΑΕΔ. Τίτλος: Κατάρτισης ανέργων γυναικών σε Βασικές Δεξιότητες
 χρήσης τεχνολογιών πληροφορίας και επικοινωνίας (ΤΠΕ) με επιλογή Power
 Point
- Σεπτέμβριος 2007: Summer School, ESF-ACCENT-CNRS-GEIA, "Surface Emission and Prediction of Atmospheric Composition Changes", Ile d'Oleron, France

ΔΙΔΑΚΤΙΚΗ ΕΜΠΕΙΡΙΑ

- Οκτώβριος Δεκέμβριος 2015: Βοηθός εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας ΙΙ
- Φεβρουάριος Μάιος 2006 : Βοηθός εργαστηρίου Υπολογιστικής Χημείας
 Περιβάλλοντος Ι
- Φεβρουάριος Μάιος 2007: Βοηθός εργαστηρίου Υπολογιστικής Χημείας
 Περιβάλλοντος Ι
- Φεβρουάριος Μάιος 2008: Βοηθός εργαστηρίου Υπολογιστικής Χημείας
 Περιβάλλοντος Ι

Περίληψη

Η επίδραση των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας στην ανθρώπινη υγεία, τα οικοσυστήματα, την ορατότητα και το κλίμα του πλανήτη μας, κάνουν επιτακτική την κατανόηση της προέλευσης της σωματιδιακής ρύπανσης στην ατμόσφαιρα. Ο δευτερογενής σχηματισμός των αιωρούμενων σωματιδίων (NPF) στην ατμόσφαιρα από αέριες πρόδρομες ενώσεις είναι υπεύθυνος για ένα μεγάλο μέρος των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων. Οι ακριβείς μηχανισμοί σχηματισμού νέων σωματιδίων και μεγέθυνσης των αιωρούμενων σωματιδίων δεν έχουν κατανοηθεί πλήρως, καθώς έχουν έντονο περιφερειακό χαρακτήρα εφόσον καθορίζονται από την εκάστοτε μετεωρολογία και την αφθονία των πρόδρομων ενώσεων.

Οι αλκυλαμίνες και τα μονοτερπένια συμμετέχουν στο σχηματισμό αερολυμάτων και την επαύξηση τους. Οι αλκυλαμίνες λόγω της υψηλής βασικότητας τους, έχουν αναγνωριστεί ως κύριος παράγοντας στον NPF σταθεροποιώντας τα 'έμβρυα' σωματίδια (συστάδες- clusters) που δημιουργούνται κατά το σχηματισμό τους. Ενώ τα χαμηλής πτητικότητας προϊόντα οξείδωσης των μονοτερπενίων εμπλέκονται στις διαδικασίες σχηματισμού και επαύξησης των νέων σωματιδίων.

Οι μετρήσεις των αμινών στην ατμοσφαιρική αέρια φάση είναι περιορισμένες, ως επί τω πλείστον καλύπτουν μικρές χρονικές περιόδους και κυρίως έχουν γίνει σε πόλεις, αστικές και προαστιακές περιοχές. Μόνο λίγες μελέτες πραγματοποιήθηκαν σε αγροτικά και σε παράκτια περιβάλλοντα και δη στην Ανατολική Μεσόγειο. Όσον αφορά τα μονοτερπένια στην περιοχή μας ομοίως με τις αλκυλαμίνες, μετρήσεις στη Μεσόγειο είναι περιορισμένες ως προς τη χρονική και οικοσυστημική κάλυψη (καλύπτοντας κυρίως δασικές περιοχές). Επιπλέον, αν και τα δέντρα είναι υπεύθυνα για το μεγαλύτερο μέρος των εκπομπών των μονοτερπενίων στην ατμόσφαιρα, η συμβολή των θάμνων και των φρυγάνων, που είναι χαρακτηριστική βλάστηση στην περιοχή μας, δεν έχει εκτεταμένα μελετηθεί. Για τους λόγους αυτούς, συλλέχθηκαν ατμοσφαιρικά δείγματα για την μέτρηση των αερίων αλκυλαμινών και μονοτερπενίων στο σταθμό του Πανεπιστημίου Κρήτης στο Φινοκαλιά Λασιθίου (35°20'N, 25°40'E, 250 m a.s.l), μια απομακρυσμένη τοποθεσία στη βορειοανατολική ακτή του νησιού της Κρήτης.

Η δειγματοληψία αέριων μονοτερπενίων πραγματοποιήθηκε από τις 13 Μαρτίου 2014 έως τις 20 Απριλίου 2015. Τα 345 δείγματα που συλλέχθηκαν σε ειδικές στήλες δειγματοληψίας και αναλύθηκαν με σύστημα που αποτελούνταν από ένα σύστημα θερμικής εκρόφησης συνδεδεμένο με σύστημα αέριας χρωματογραφίας (GC) με ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας (FID).

Ένας σαφής ημερήσιος κύκλος του α-πινένιου παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του καλοκαιριού, τυπικός για τις βιογενείς ενώσεις, με ένα ελάχιστο γύρω στο μεσημέρι που οφείλεται στην έντονη φωτοχημική απομάκρυνση του. Το πιο άφθονο μονοτερπένιο βρέθηκε να είναι το π-κυμένιο, για το οποίο όπως και για το λεμονένιο οι υψηλότεροι λόγοι ανάμιξης παρατηρήθηκαν την άνοιξη και το φθινόπωρο, με μέγιστες τιμές το απόγευμα. Τα μέγιστα της άνοιξης και του φθινοπώρου θα μπορούσαν να αποδοθούν στην εποχιακή διακύμανση της βλάστησης στο Φινοκαλιά. Η πράσινη περίοδος αρχίζει στα τέλη του φθινοπώρου, όταν η φρυγανική βλάστηση αναπτύσσεται λόγω των βροχοπτώσεων και της θερμοκρασίας, που είναι ακόμη υψηλή αυτή την εποχή, καθώς ο Φινοκαλιάς βρίσκεται στο νοτιοανατολικό τμήμα της Ευρώπης. Η ανάλυση παραγόντων έδειξε ότι το λεμονένιο έχει διαφορετικές πηγές από τα α-πινένιο και π-κυμένιο που ομαδοποιήθηκαν μαζί και υπέδειξε ότι κανένα από τα υπό μελέτη μονοτερπένια δεν συσχετίζεται με τις ανθρωπογενείς πηγές. Τέλος, η εποχικότητα των NPF events και των μονοτερπενίων παρουσιάζει ομοιότητες, με κοινό μέγιστο κατά τη διάρκεια της άνοιξης, υποδεικνύοντας ότι τα μονοτερπένια μπορεί να συμβάλλουν στην παραγωγή νέων σωματιδίων.

Η διαθέσιμη στη βιβλιογραφία μεθοδολογία συλλογής των ατμοσφαιρικών δειγμάτων και επακόλουθης ανάλυσης για την ανίχνευση αλκυλαμινών αέριας φάσης

βελτιστοποιήθηκε και τυποποιήθηκε στα πλαίσια της παρούσας διατριβής. Δείγματα συλλέχθηκαν στην Ανατολική Μεσόγειο από τον Ιανουάριο του 2013 έως τον Ιούλιο του 2016 σε κατάλληλα επεξεργασμένα φίλτρα. Η ανάλυση έγινε με ένα σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής ανάλυσης (HPLC) φασματογραφίας μάζας τριπλού τετράπολου (TSQ). Συλλέχτηκαν και αναλύθηκαν συνολικά 358 δείγματα.

Οι διμεθυλαμίνη (dimethylamine, DMA, $(CH_3)_2NH + αιθυλαμίνη$ (ethylamine, EA, $(C_2H_5)NH_2$) και τριμεθυλαμίνη (trimethylamine, TMA, $(CH_3)_3N$) παρατηρήθηκε ότι ήταν οι πιο άφθονες αλκυλαμίνες καθ' όλη τη διάρκεια της περιόδου με μέσες συγκεντρώσεις 7.8 ± 12.1 και 7.5 ± 12.4 ppt, αντίστοιχα. Οι αμίνες παρουσίασαν έντονη εποχιακή μεταβλητότητα, με τις συγκεντρώσεις DMA + EA και TMA να είναι υψηλότερες το χειμώνα. Ανάλυση κύριων παραγόντων έδειξε ότι οι διάφορες αμίνες έχουν διαφορετικές πηγές, εκτός από τις DMA + EA και διαιθυλαμίνη (diethylamine, DEA, $(C_2H_5)_2NH$), οι οποίες έχουν κοινές πηγές. Η TMA αποδίδεται σε θαλάσσιες πηγές, ενώ η τριαιθυλαμίνη (triethylamine, TEA, $(C_2H_5)_3N$) στην κτηνοτροφία. Καμία από τις παρατηρούμενες αλκυλαμίνες δεν βρέθηκε να συσχετίζεται με ανθρωπογενείς πηγές. Τέλος, ενώ δεν βρέθηκε συσχέτιση μεταξύ της εποχικότητας των αλκυλαμινών και της εποχικότητας των NPF events, εντοπίστηκε σαφής ομοιότητα μεταξύ της εποχικότητας των συγκεντρώσεων των αλκυλαμινών, υποδηλώνοντας ότι οι αμίνες μπορεί να συμβάλλουν στην παραγωγή σωματιδίων της περιοχής πυρηνοποίησης.

Τέλος για την προσομοίωση των NPF στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα κουτιού MALTE-BOX και ARCA, που προσομοιώνουν τις χημικές και δυναμικές διεργασίες των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Προκειμένου να διερευνηθεί η πιθανότητα συμμετοχής των υπό μελέτη πτητικών οργανικών ενώσεων στην πυρηνοποίηση στην περιοχή μας, εντοπίστηκαν τα γεγονότα NPF στο Φινοκαλιά από τις μετρούμενες κατανομές μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων. Χρησιμοποιώντας το MALTE-BOX για το υποτροπικό περιβάλλον του Φινοκαλιά, μπορέσαμε να προσομοιώσουμε με καλή συμφωνία τα παρατηρούμενα NPF events κατά την επιλεγμένη χρονική περίοδο. Η παραμετροποίηση που χρησιμοποιήθηκε ήταν σημαντικά διαφορετική από εκείνη που χρησιμοποιήθηκε για το βόρειο περιβάλλον με το συντελεστή πυρηνοποίησης να είναι πολύ χαμηλότερος. Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στη συμβολή άγνωστων-επιπλέον ενώσεων που συμμετέχουν στο μηχανισμό σχηματισμού και επαύξησης των νέων σωματιδίων. Ως προς τους παράγοντες που επηρεάζουν τον NPF, τα μονοτερπένια φάνηκε να παίζουν κύριο ρόλο στους μηχανισμούς που διέπουν τα φαινόμενα NPF. Από τις προσομοιώσεις με το μοντέλο ARCA προκύπτει ότι η DMA είναι η πιο αποτελεσματική πρόδρομη ένωση στο NPF ενώ το λεμονένιο έχει μικρή συμβολή σε αυτό και ότι οι ρυθμοί σχηματισμού των NPF που προσομοιώθηκαν βρέθηκαν υψηλότεροι από αυτούς που παρατηρήθηκαν.

Abstract

The impact of atmospheric aerosols on human health, ecosystems, visibility and the climate of our planet makes the understanding of the origin of particulate pollution in the atmosphere imperative. The secondary new particle formation (NPF) in the atmosphere from gaseous precursors is the dominant source of the total atmospheric particle number concentration. The exact mechanisms of new particle formation and growth are not fully understood, as they are highly regional since they are determined by meteorology and precursor abundance.

Alkylamines and monoterpenes participate in new particle formation and growth. Alkylamines, due to their high basicity, have been identified as a major contributor to NPF by stabilizing the newly clusters formed during their NPF. Whereas, the oxidation products of monoterpenes that are of low volatility participate in the formation and growth processes of new particles.

Measurements of amines in the atmospheric gas-phase are limited, mostly covering short time-periods and mainly cities, urban and suburban areas. Only a few studies were performed in rural and coastal environments, even less in the Eastern Mediterranean. Similarly to alkylamines, monoterpenes measurements in the Mediterranean are limited both temporally and regarding ecosystem coverage (mainly covering forested areas). Furthermore, even if tree species are responsible for the majority of monoterpene emissions to the atmosphere, the contribution of shrubs and phrygana vegetation, which are typical vegetation in our region, requires further investigation.

For these reasons, atmospheric air samples were collected for the analysis of alkylamines and monoterpenes at the University of Crete station at Finokalia, at Lassithi (35°20'N, 25°40'E, 250 m a.s.l), a remote site on the northeast coast of the island of Crete. A total of 345 air monoterpene samples were collected in absorption tubes between 13 March 2014 and 20 April 2015. The samples were analyzed by a system

comprising of a thermal desorber connected to a gas chromatography (GC) with a flame ionization detector (FID) system.

A clear diurnal cycle of α -pinene was observed during spring and summer, typical for biogenic compounds, with a minimum around noon that reflected the intense photochemical loss. The most abundant monoterpene was p-cymene, for which, as for limonene, the highest mixing ratios were observed in spring and autumn, with maximum values during afternoon. The spring and autumn maxima could be attributed to the seasonality of vegetation at Finokalia. The green season at Finakalia starts in late autumn, when the phrygana vegetation grows due to rainfall, while temperature is still high at this time of year, as Finokalia is located in the south-eastern part of Europe. Factor analysis showed that limonene has different sources from α -pinene and pcymene that were grouped together, while none of the studied monoterpenes was associated with anthropogenic sources. Finally, the seasonalities of NPF events and monoterpenes show similarities, with a common maximum during spring, indicating that monoterpenes may contribute to the NPF process.

The methodology available in the literature for atmospheric samples collection and subsequent analysis for detecting gas-phase alkylamines was optimized and standardized in this thesis. Samples were collected in the Eastern Mediterranean from January 2013 to July 2016 in suitably treated filters. Analysis was performed by a high-performance liquid chromatography (HPLC) triple quadrupole mass spectrometer (TSQ). A total of 358 samples were collected and analyzed.

Dimethylamine (DMA, (CH₃)₂NH) + ethylamine (EA, (C₂H₅)NH₂) and trimethylamine, (TMA, (CH₃)₃N) were observed to be the most abundant alkylamines throughout the whole period with mean mixing ratios of 7.8 ± 12.1 and 7.5 ± 12.4 ppt, respectively. Amines showed pronounced seasonal variability, with DMA + EA and TMA concentrations higher in winter. A factor analysis showed that the different amines have different sources, except for DMA + EA and diethylamine (DEA, (C₂H₅)₂NH), which have common sources. TMA is attributed to marine sources, while triethylamine (TEA, (C₂H₅)₃N) is attributed to animal husbandry. None of the observed alkylamines was found to be associated with anthropogenic sources. Finally, while no correlation was found between the seasonality of alkylamines and that of NPF events, a clear similarity was found between the seasonality of nucleation mode particle number concentrations and alkylamine concentrations, indicating that amines may contribute to nucleation mode particles' production.

Finally, MALTE-BOX and ARCA box models were used to simulate NPF in the Eastern Mediterranean atmosphere, simulating the chemical and dynamic processes of aerosols in the atmosphere. In order to investigate the contribution of the studied VOCs to nucleation in our region, NPF events at Finokalia were identified from the particle number size distribution measurements. Using MALTE-BOX to simulate NPF observations at the subtropical environment of Finokalia, we were able to simulate, with good agreement, the observed NPF events during the selected time period. The parameterization used was significantly different from the one used for the boreal environment with the nucleation rates being much lower. This could be due to the contribution of unknown compounds in the new particle formation and growth processes. As far as the constituent in atmospheric NPF, monoterpenes seemed to play a key role in the mechanisms governing NPF phenomena. Simulations with the ARCA model show that DMA is the most effective precursor of NPF, while limonene has little contribution to it, and that the simulated NPF formation rates were found to be higher than those observed.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα να ευχαριστήσω το Τμήμα Χημείας που με έκανε δεκτή ως υποψήφια διδάκτορα και ιδιαίτερα το Εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών του Τμήματος Χημείας, όπου η παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκε, για την δυνατότητα υλοποίησης της αλλά και την υλικοτεχνική υποδομή που μου πρόσφερε. Θα ήθελα να εκφράσω τις πιο θερμές και ειλικρινές ευχαριστίες μου στην επιβλέπουσα της παρούσας εργασίας καθηγήτρια μου κα. Μαρία Κανακίδου για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε και την αμέριστη συμπαράσταση της καθ' όλη την διάρκεια της παρούσας διατριβής. Χωρίς τη συνεχή καθοδήγησή και τις πολύτιμες συμβουλές της δε θα μπορούσαν να ξεπεραστούν οι δυσκολίες που παρουσιάστηκαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής αυτής.

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κυρίους καθηγητές Νικόλαο Μιχαλόπουλο και Σπυρίδων Περγαντής, για τις συμβουλές τους και την καθοδήγηση τους στις αναλυτικές τεχνικές που εφαρμόστηκαν στην συγκεκριμένη διατριβή και ιδιαιτέρως στην επίλυση-αντιμετώπιση προβλημάτων. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα υπόλοιπα μέλη της Επταμελούς Εξεταστικής επιτροπής μου, κύριους καθηγητές Απόστολο Σπύρο, Σπυρίδων Πανδή και κυρίες ερευνήτριες Ελένη Λιακάκου, Αικατερίνη Μπουγιατιώτη που δέχτηκαν να κρίνουν την διατριβή μου καθώς και τα εποικοδομητικά σχόλια τους.

Βαθύτατα θα ήθελα να ευχαριστήσω το Δρ. Γεώργιο Κουβαράκη για τις συμβουλές και τις πολύτιμες γνώσεις που μου μετέδωσε πάνω στις τεχνικές δειγματοληψίας και αναλυτικές τεχνικές. Ακόμη ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Δρ. Αντώνιο Κουβαράκη για την υποστήριξη και εκπαίδευση που μου πρόσφερε στις αναλυτικές τεχνικές και στην επίλυση τεχνικών προβλημάτων.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Νικόλαο Καλυβίτη για την σύλληψη της ιδέας του θέματος της συγκεκριμένης διατριβής, την παρακίνηση, τη συνεχόμενη βοήθεια, τη συμπαράσταση, την υποστήριξη αλλά και την πίστη του στο πρόσωπο μου. Θα ήθελα να ευχαριστήσω βαθύτατα τους συνεργάτες από το Πανεπιστήμιο του Ελσίνκι και από το Finnish Meteorological Institute για την εκπαίδευση που μου προσέφεραν. Ευχαριστώ πολύ τον Michael Boy που με εκπαίδευσε πάνω στη χρήση του μοντέλου MALTE-BOX αλλά και τη δυνατότητα που μου προσέφερε να χρησιμοποιήσω το μοντέλο στις διάφορες εκδοχές του. Ευχαριστώ πολύ τους Hannele Hakola, Heidi Hellén και Antti-Jussi Kieloaho την για την εκπαίδευση μου στην αναλυτική τεχνική προσδιορισμού αλκυλαμινών που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη.

Ήταν ιδιαίτερη τύχη να συνεργαστώ με πληθώρα συνεργατών στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών, ευχαριστώ τα τωρινά και παλαιότερα μέλη του εργαστηρίου για την συνεργασία και την βοήθεια αλλά και για όλες τις όμορφες στιγμές εντός και εκτός του εργαστηρίου.

Συγκεκριμένα θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Στυλιανό Μυριοοκεφαλιτάκη, στον Νικόλαο Δασκαλάκη και στον Άγγελο Γκουβούση για την βοήθεια τους στο υπολογιστικό κομμάτι της παρούσας διατριβής. Θα ήθελα να ευχαριστήσω την Γεωργία Παναγιωτοπούλου, την Μαρία Θεοφάνους και την Ελένη Μπαρμποπούλου για την εκπόνηση αναλύσεων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένεια μου, στο σύζυγο μου Νικόλαο Καλυβίτη, στη μητέρα μου για τη βοήθεια της και στη μικρή Σαπφώ που δίνει κίνητρο σε ότι κάνω.

Περιεχόμενα

1.	Εισα	ιγωγr	í	1	
	1.1	Αιω	ιωρούμενα σωματίδια και επιδράσεις τους		
	1.2	Σχημ	ιατισμός νέων σωματιδίων	3	
	1.2.: το C	1 CN	Συνεισφορά NPF στον συνολικό αριθμό και των ατμοσφαιρικών σωματιδίων κ 4	αι	
	1.2.2	2	Παράγοντες που επηρεάζουν τα NPF	4	
	1.2.3	3	Μηχανισμός NPF	5	
	1.2.4	4	Κύρια συστατικά ατμοσφαιρικών πυρήνων και πυρηνοποίηση	7	
	1.2.	5	Κύρια συστατικά αύξησης μεγέθους των σωματιδίων	. 10	
	1.2.6		Χημεία σχηματισμού πρόδρομων ενώσεων NPF	. 11	
	1.3	Мον	νοτερπένια	. 12	
	1.3.	1	Πηγές μονοτερπενίων στην ατμόσφαιρα	. 13	
	1.3.2	2	Αντιδράσεις μονοτερπενίων	. 14	
	1.3.3 στην	3 ν ατμ	Πειραματικές προσεγγίσεις για το προσδιορισμό συγκεντρώσεων μονοτερπεν όσφαιρα	ίων . 18	
	1.4	Αλκι	υλαμίνες	. 19	
	1.4.:	1	Πηγές αλκυλαμινών στην ατμόσφαιρα	. 20	
	1.4.2	2	Αντιδράσεις αμινών στην αέρια φάση	. 23	
	1.4.3	3	Επιφανειακή εναπόθεση των αμινών	. 28	
	1.4.4	4	Επιπτώσεις Αλκυλαμινών στην Υγεία	. 29	
	1.4.5 ατμόσφο		Πειραματικές προσεγγίσεις για το προσδιορισμό συγκεντρώσεων αμινών στην ιιρα.	, . 30	
2	Σκοι	τός τι	ης μελέτης	. 33	
3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ		PAMA	ΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	. 37	
	3.1	Περ	ιοχή δειγματοληψιών	. 37	
	3.2	Περ	ίοδος μελέτης	. 38	
	3.3	Δειγ	ματοληψίες μονοτερπενίων και αμινών	. 40	
	3.3.1		Μονοτερπένια	. 40	
	3.3.2		Αλκυλαμίνες	. 42	
	3.4	Μέθ	θοδος προσδιορισμού μονοτερπενίων και αμινών	. 43	

	3.4.	1	Προσδιορισμός μονοτερπενίων	43
	3.4.	2	Προσδιορισμός αμινών	47
	3.4.	3	Βοηθητικές παρατηρήσεις	54
	3.5	TA A	ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ	58
	3.5.	1	Γενικά χαρακτηριστικά	58
	3.5.	2	Περιγραφή μοντέλου MALTE-BOX	60
	3.5.	3	Μοντέλο ARCA	64
4	ПРС	οΣον	1ΟΙΩΣΕΙΣ	73
	4.1	Δεδ	ομένα εισόδου μοντέλου	73
	4.2	Прс	σομοιώσεις με το TUV	74
	4.3	Προ	οσομοιώσεις περιστατικών πυρηνοποίησης με το MALTE-box	75
	4.4	Προ	σομοιώσεις με ARCA	75
5	АПС	ΟΤΕΛ	ΕΣΜΑΤΑ	76
	5.1 M	ONO	ΓΕΡΠΕΝΙΑ	76
	5.1.	1	Συγκεντρώσεις μονοτερπενίων και εποχικότητα	76
	5.1.	2	Ημερήσιοι κύκλοι μονοτερπενίων	84
	5.1.	3	Ανάλυση παραγόντων - Προσδιορισμός πηγών	89
	5.1.	4	Ανάλυση οπισθοπορειών αερίων μαζών	
	5.1.	5	Μονοτερπένια και NPF	
	5.2	АПС	ΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΛΚΥΛΑΜΙΝΩΝ	
	5.2.	1	Συγκεντρώσεις αλκυλαμινών και εποχικότητα τους	95
	5.2.	2	Ανάλυση παραγόντων - Προσδιορισμός πηγών	103
	5.2.	3	Ανάλυση οπισθοπορειών αερίων μαζών	106
	5.2.	4	Αλκυλαμίνες και NPF	108
	5.3	АПС	ΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ	112
	5.3.	1	Προσομοιώσεις με TUV	112
	5.3.	2	Αποτελέσματα προσομοιώσεων με το MALTE-BOX	115
	5.3.	3	Αποτελέσματα προσομοιώσεων με ARCA	120
6	ΣΥΝ	1ПЕР.	ΑΣΜΑΤΑ	124
7	Βιβλ	λιογρ	αφία	129
8	Παρ	οάρτη	ιμα	149

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση της εξέλιξης της κατανόησης του NPF: a. παραδοσιακή
θεώρηση, με τρία στάδια και b. νέα βελτιωμένη θεώρηση, με πέντε στάδια (Kulmala et al.,
2014)
Εικόνα 2: Μηχανισμοί δευτερογενούς δημιουργίας νέων αερολυμάτων και μεγέθυνσή τους 10 Εικόνα 3: Αντίδραση μονοτερπενίων με ρίζες ΟΗ, προσθήκη ΟΗ στον διπλό δεσμό με
σχηματισμό υδροξυαλκυλοριζών (Calogirou et al., 1999)14
Εικόνα 4: Αντίδραση β-ύδροξυ-άλκυλο-περόξυ ριζών (συμβολιζόμενων ως RO₂) με NO με
σχηματισμό β-ύδροξυ-αλκόξυ ριζών και β-ύδροξυ άλκυλο νιτρικών ενώσεων (RONO₂)
(Calogirou et al., 1999)
Εικόνα 5: Αντίδραση μονοτερπενίων με Ο₃ προς σχηματισμό οζονιδίου και μετέπειτα
σχηματισμούς καρβονυλικών ενώσεων και ενδιάμεσων Criegee (Atkinson, 1997)
Εικόνα 6: Αποσύνδεση ενδιάμεσων Criegee προς σχηματισμό ριζών ΟΗ και Ο(³P) (Atkinson,
1994)
Εικόνα 7: Αντίδραση μονοτερπενίων με ρίζες NO₃ προς σχηματισμό β-νίτροξυ-άλκυλο ρίζα
(Calogirou et al., 1999)
Εικόνα 8: Πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς αλκυλαμίνες
Εικόνα 9: Σχηματικό διάγραμμα του κύκλου των αμινών στην ατμόσφαιρα (Ge et al., 2011) 20
Εικόνα 10: Κύριες πηγές εκπομπών αλκυλαμινών (Ge et al., 2011)
Εικόνα 11: Προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης της DMA με τη ρίζα OH (Grosjean, 1991) 25
Εικόνα 12: Προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης της DMA με το Ο₃ (Tuazon et al., 1994)26
Εικόνα 13: Προτεινόμενος μηχανισμός οξείδωσης αμίνης από τις ΝΟ₃ ρίζες (Malloy et al., 2009)
Εικόνα 14: Η τοποθεσία και ο σταθμός Φινοκαλιά στην Κρήτη
Εικόνα 15: Ο σταθμός Φινοκαλιά
Εικόνα 16: Πλήρωση προσροφητικών σωλήνων δειγματοληψίας (PerkinElmer, 2005)
Εικόνα 17: Η διάταξη δειγματοληψίας που αποτελείται από αντλία, ρυθμιστή ροής μάζας,
σωλήνας (cartridge) δειγματοληψίας, scrubber όζοντος
Εικόνα 18: Σχηματική αναπαράσταση του τριπλού υποδοχέα φίλτρων που χρησιμοποιήθηκε
κατά τη δειγματοληψία αλκυλαμινών. Το πρώτο (στο πάνω μέρος του υποδοχέα) είναι ένα
PTFE φίλτρο που συλλέγει σωματίδια (☉), το δεύτερο είναι ένα GFF φίλτρο, που συλλέγει H₂SO₄
(●) και το τρίτο είναι ένα GFF φίλτρο, που συλλέγει αμίνες στην αέρια φάση (●)
Εικόνα 19: Το αναλυτικό σύστημα που αποτελείται από έναν θερμικό εκροφητή συνδεδεμένο
με ένα σύστημα GC-FID που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των μονοτερπενίων
Εικόνα 20: Σχηματική απεικόνιση των δύο σταδίων της εκρόφησης α) πρωτοβάθμια εκρόφηση
(εκρόφηση του προσροφητικού σωλήνα δειγματοληψίας), β) δευτεροβάθμια εκρόφηση
(εκρόφηση της κρυοπαγίδας) (Woolfenden, Ε.Α.; McClenny, 1999)
Εικόνα 21: Τα μονοτερπένια που ανιχνεύτηκαν στα δείγματα μας (Liu et al., 2022)
Εικόνα 22: Υλικό πλήρωσης στατικής φάσης που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των
αμινών

Εικόνα 23: Εισαγωγή υγρού δείγματος μέσω ηλεκτροψεκασμού στο φασματόμετρο μάζας
(Harris, 2010)
Εικόνα 24: Τετραπολικό φασματόμετρο μάζας μετάδοσης (Harris, 2010)
Εικόνα 25: Μοντέλο κουτιού μηδέν διαστάσεων, Eulerian (Graedel TE, 1993)
Εικόνα 26: Λογικό διάγραμμα του MALTE-BOX60
Εικόνα 27: Σχηματική αναπαράσταση των διεργασιών που περιλαμβάνει το μοντέλο MALTE-
BOX
Εικόνα 28: Σχηματική αναπαράσταση του ARCA. Το πράσινο πλαίσιο περιέχει το αριθμητικό
μοντέλο, τα κίτρινα κουτιά είναι τα κύρια υπομοντέλα, το μωβ πλαίσιο περιέχει το GUI. Τα μωβ
βέλη δείχνουν την αλληλεπίδραση μεταξύ του GUI και του αριθμητικού μοντέλου. Το GUI
αλληλοεπιδρά με το αριθμητικό μοντέλο μέσω του INITFILE (πάνω μωβ βέλος), παραθέτοντας
τα μηνύματα που εκπέμπει το αριθμητικό μοντέλο (μεσαίο μωβ βέλος, stdout) και
οπτικοποιώντας τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων (κάτω μωβ βέλος). Το διακεκομμένο
μοβ πλαίσιο δείχνει την ελάχιστη παραμετροποίηση που απαιτείται για την εκτέλεση του ARCA.
Τα δεδομένα εισόδου δεν είναι απολύτως απαραίτητα καθώς παραμετρικά δεδομένα εισόδου
μπορούν να χρησιμοποιηθούν (Clusius et al., 2022)66
Εικόνα 29: Στιγμιότυπα οθόνης του GUI με τις καρτέλες General input (αριστερά) και Aerosol
(δεξιά), όπου το μαύρο διάγραμμα είναι η αρχική κατανομή μεγέθους των σωματιδίων που
ορίζεται από τον χρήστη
Εικόνα 30: Παράδειγμα ορισμού των εξαρτώμενων από το χρόνο δεδομένων εισόδου
(αριστερά) - παραμετρικό εργαλείο εισόδου (δεξιά)
Εικόνα 31: Παραδείγματα γραφικής οπτικοποίησης των αποτελεσμάτων εξόδου του μοντέλου:
προσομοιώσεις κατανομής μεγέθους σωματιδίων (αριστερά, πάνω γράφημα) και αρχικοποίηση
κατανομής μεγέθους σωματιδίων (αριστερά, κάτω γράφημα). Σύγκριση δύο προσομοιώσεων
της συνολικής μάζας των σωματιδίων (δεξία, πάνω γράφημα) και σύγκριση της κατανομής
μεγέθους σε τρεις χρονικές στιγμές (δεξιά, κάτω διάγραμμα)
Εικόνα 32: Εποχιακή διακύμανση του μέσου λόγου ανάμιξης (σε ppt) (α) λεμονένιου και (β) α-
πινένιου και (γ) π-κυμενίου στο σταθμό Φινοκαλιά από τον Μάρτιο 2014 έως τον Απρίλιο 2015.
Το πάνω όριο του boxplot αντιπροσωπεύει το 95% των τιμών και το κάτω όριο το 5%, το πάνω
άκρο του κουτιού περιλαμβάνει το 75% των τιμών, το κάτω άκρο του κουτιού περιλαβάνει το
25%, η γραμμή στο κουτί είναι η διάμεσος, το τετράγωνο είναι ο μέσος όρος. Μέσοι όροι των
μετεωρολογικών παραμέτρων (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ταχύτητα ανέμου και
ακτινοβολία), για τις ημέρες των δειγματοληψιών (Tzitzikalaki et al., 2023)
Εικόνα 33: Μέση ημερήσια διακύμανση των λόγων ανάμιξης (σε ppt) (α) του λεμονενίου, (β)
του α-πινενίου και (γ) της 1,8-σινεόλης και (δ) του π-κυμενίου στο σταθμό Φινοκαλιά κατά τη
διάρκεια της άνοιξης (με μαύρο χρώμα), του καλοκαιριού (με κόκκινο χρώμα), του φθινοπώρου
(με μπλε χρώμα) και του χειμώνα (με μωβ χρώμα) από τον Μάρτιο 2014 έως τον Απρίλιο 2015.
Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν τις τυπικές αποκλίσεις (Tzitzikalaki et al 2023) 88
Εικόνα 34: Ημερήσια μέση μεταβλητότητα (α) της θεομοκοασίας. (β) της ηλιακής ακτινοβολίας
(ν) της σχετικής υνρασίας και (δ) της ταχύτητας του ανέμου νια τις ημέρες των παρατηρήσεων
μονοτερπενίων ανά εποχή από τον Μάρτιο 2014 έως τον Αποίλιο 2015. (Tzitzikalaki et al. 2023)

Εικόνα 35: Εποχιακή ποσοστιαία διακύμανση των φαινομένων NPF στο σταθμό του Φινοκαλιά από τον Μάρτιο 2014 έως τον Μάρτιο 2015 (παρουσιάζονται οι πλήρεις μήνες μόνο) Εικόνα 36: Μέσες συγκεντρώσεις DMA + EA, TMA, DEA και ΤΕΑ που μετρήθηκαν σε διάφορες μελέτες της βιβλιογραφίας (και παρουσιάζονται στον Πίνακα 9, πλαίσιο με συνεχείς γραμμές) και στο Φινοκαλία (πλαίσιο με διακεκομμένες γραμμές). Το πάνω όριο του boxplot αντιπροσωπεύει το 95% των τιμών και το κάτω όριο το 5%, το πάνω άκρο του κουτιού περιλαμβάνει το 75% των τιμών, το κάτω άκρο του κουτιού περιλαμβάνει το 25%, η γραμμή στο κουτί είναι η διάμεσος, το τετράγωνο είναι ο μέσος όρος, η συγκέντρωση είναι σε ppt Εικόνα 37: Μέση εποχιακή διακύμανση των συγκεντρώσεων σε ppt των (a) DMA + EA, (b) TMA, (c) DEA και (d) ΤΕΑ στο σταθμό Φινοκαλιά κατά την περίοδο 2013-2016. Το πάνω όριο του boxplot αντιπροσωπεύει το 95% των τιμών και το κάτω όριο το 5%, το πάνω άκρο του κουτιού περιλαμβάνει το 75% των τιμών, το κάτω άκρο του κουτιού περιλαμβάνει το 25%, η γραμμή στο κουτί είναι η διάμεσος, το τετράγωνο είναι ο μέσος όρος (Tzitzikalaki et al., 2021)........ 101 Εικόνα 38: Ανάλυση οπισθοπορειών αέριων μαζών για τις DMA + EA, TMA, DEA και ΤΕΑ που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια αέριων μαζών με σταθερή προέλευση και για τις τρεις ημέρες δειγματοληψίας. Ο άξονας Υ δείχνει τον αριθμό των δειγμάτων, οι συγκεντρώσεις των αμινών Εικόνα 39: Εποχική ποσοστιαία διακύμανση των φαινομένων NPF στο σταθμό του Φινοκαλιά κατά την περίοδο 2013-2016. Το πάνω όριο του boxplot αντιπροσωπεύει το 95% των τιμών και το κάτω όριο το 5%, το πάνω άκρο του κουτιού περιλαμβάνει το 75% των τιμών, το κάτω άκρο του κουτιού περιλαμβάνει το 25%, η γραμμή στο κουτί είναι η διάμεσος, το τετράγωνο είναι ο Εικόνα 40: Μηνιαία μέση διακύμανση της αριθμητικής συγκέντρωσης των σωματιδίων στην περιοχή πυρήνωσης και της συγκέντρωσης των αμινών DMA+EA στο Φινοκαλιά κατά την Εικόνα 41: Παράδειγμα ελέγχου ευαισθησίας του προσομοιωμένου JO¹D με τιμές δεδομένων εισόδου για το: 0.040, 0.200, 0.465 (πραγματικές τιμές από AERONET) 0.600, 0.800, 1.000, Εικόνα 42: Σύγκριση προσομοιώσεων και μετρήσεων για τις 13 Αυγούστου 2012, όπου JO¹D_Meas οι παρατηρήσεις στο σταθμό του Φινοκαλιά, JO¹D_default η προσομοιώση με τα προκαθορισμένα δεδομένα εισόδου του TUV, JO¹D_bestfit η βελτιωμένη προσομοίωση με τα Εικόνα 43: Προσομοιώσεις NPF με το MALTE-BOX για την βδομάδα με φαινόμενο NPF (28 Αυγούστου - 3 Σεπτεμβρίου 2012) στο Φινοκαλιά: πάνω σχήμα - προσομοίωση με την παραμετροποίηση για το βόρειο περιβάλλον, μεσαίο σχήμα - προσομοίωση με την παραμετροποίηση για το υποτροπικό περιβάλλον, κάτω σχήμα - παρατηρήσεις στο Φινοκαλιά Εικόνα 44: Προσομοιώσεις NPF με το MALTE-BOX για την non event week (9-15 Αυγούστου 2012) στο Φινοκαλιά: πάνω σχήμα - προσομοίωση με τη παραμετροποίηση για το βόρειο

περιβάλλον, β) Προσομοίωση με την παραμετροποίηση για το υποτροπικό περιβάλλον, κάτω	
σχήμα -παρατηρήσεις στο Φινοκαλιά118	3
Εικόνα 45: Προσομοιώσεις NPF με το MALTE-BOX με την παραμετροποίηση για το υποτροπικό	
περιβάλλον για την event week (28 Αυγούστου - 3 Σεπτεμβρίου 2012). Μετρημένη και	
μοντελοποιημένη πάνω σχήμα -συνολική αριθμητική συγκέντρωση και κάτω σχήμα - συνολική	
συγκέντρωση όγκου για την ίδια περίοδο. Ο άξονας x και στα δύο σχήματα είναι οι Ιουλιανές	
ημέρες για το έτος 2012 (Kalivitis et al., 2019)119	Э
Εικόνα 46: Προσομοιώσεις NPF με το MALTE-BOX με την παραμετροποίηση για το υποτροπικό	
περιβάλλον για την non event week (9-15 Αυγούστου 2012). Μετρημένη και μοντελοποιημένη	
πάνω σχήμα - συνολική αριθμητική συγκέντρωση και κάτω σχήμα - συνολική συγκέντρωση	
όγκου για την ίδια περίοδο. Ο άξονας Χ και στα δύο σχήματα είναι οι Ιουλιανές ημέρες για το	
έτος 2012 (Kalivitis et al., 2019) 119	Э
Εικόνα 47: Προσομοιώσεις NPF στη Φινοκαλιά με a) SO ₂ , NH ₃ , b) SO ₂ , NH ₃ και DMA, c) SO ₂ , NH ₃	
και λεμονένιο, d) SO₂, NH₃, εισροές DMA και λεμονένιο που λαμβάνονται από παρατηρήσεις,	
με τις παρατηρήσεις στον Φινοκαλιά να φαίνονται στον πίνακα (e), 13.06.2015	2
Εικόνα 48: Προσομοιώσεις NPF στο Φινοκαλιά (πάνω σχήμα) με δεδομένα εισόδου SO₂, NH₃	
και DMA από τις μετρήσεις, με τη λευκή διακεκομμένη γραμμή το μέγεθος αποκοπής των	
μετρήσεων. Αυτή η προσομοίωση παρέχει την καλύτερη συμφωνία με τις παρατηρήσεις στο	
Φινοκαλιά που παρουσιάζονται στο κάτω σχήμα, 13.06.2015	3
Εικόνα 49: Χρωματογράφημα πρότυπου αέριου μείγματος	Э
Εικόνα 50: Χρωματογράφημα αέριου δείγματος μονοτερπενίων	Э
Εικόνα 51: Χρωματογράφημα υγρού πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 25 ppb 150)
Εικόνα 52: Χρωματογράφημα δείγματος αμινών150)

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 1: Σταθερές ταχύτητας και χρόνος ζωής για τις αντιδράσεις των αμινών με τις ρίζες	OH,
θεωρώντας ότι η συγκέντρωση του ΟΗ ισούται με 1 × 10 ⁶ molecules/cm³ (D. Lee & Wexler,	
2013)	24
Πίνακας 2: Έκλουση διαλυτών κινητής φάσης	50
Πίνακας 3: Παρακολούθηση επιλεγμένων ιόντων	54
Πίνακας 4: : Συνολικός αριθμός δειγμάτων μονοτερπενίων που αναλύθηκαν, αριθμός	
δειγμάτων με λόγους ανάμιξης μονοτερπενίων πάνω από το LOD, μέσος όρος λόγων ανάμιξ	ης
μονοτερπενίων, LOD και μέγιστες μετρούμενες τιμές για κάθε μονοτερπένιο (τιμές σε ppt)	76
Πίνακας 5: Σύγκριση της παρούσας εργασίας με μονοτερπένια που αναφέρονται σε	
διαφορετικά περιβάλλοντα, μέσος όρος (με τυπική απόκλιση όταν είναι διαθέσιμη) των α-	
πινένιου, λεμονένιου και 1,8-κινεόλη, οι τιμές είναι σε ppt, bdl: κάτω από το όριο ανίχνευση	ις77
Πίνακας 6: Ανάλυση παραγόντων για την διερευνηθούν οι προελεύσεις των υπό μελέτη	
μονοτερπενίων	91

Πίνακας 7: Λόγοι ανάμιξης μονοτερπενίων (μέσος όρος και τυπική απόκλιση) για κάθε τομέα
προέλευσης αέριας μάζας, η είναι ο αριθμός των δειγμάτων ανά τομέα, Mixed αντιστοιχεί σε
αέριες μάζες με μεταβλητή προέλευση κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας (Tzitzikalaki et al.,
2023)
Πίνακας 8: Συνολικός αριθμός των δειγμάτων των 72h, αριθμός δειγμάτων με συγκεντρώσεις
αμινών πάνω από το LOD, μέση συγκέντρωση αλκυλαμινών (σε ppt), LOD και μέγιστη
μετρούμενη συγκέντρωση για κάθε αλκυλαμίνη
Πίνακας 9: Σύγκριση της παρούσας εργασίας με τις αέριες αμίνες που μετρήθηκαν σε
διαφορετικά περιβάλλοντα, παρουσιάζεται ο μέσος όρος (με τυπική απόκλιση όταν είναι
διαθέσιμη) ή το εύρος των συγκεντρώσεων (οι τιμές είναι σε ppt)
Πίνακας 10: Ανάλυση παραγόντων για την διερευνηθούν οι προελεύσεις των υπό μελέτη
αμινών (Tzitzikalaki et al., 2021)
Πίνακας 11: Συγκεντρώσεις αμινών (μέσος όρος και τυπική απόκλιση) για κάθε τομέα
προέλευσης αέριας μάζας, η είναι ο αριθμός των δειγμάτων ανά τομέα, Mixed αντιστοιχεί σε
αέριες μάζες με μεταβλητή προέλευση κατά τη διάρκεια των 72 ωρών δειγματοληψίας.
(Tzitzikalaki et al., 2021) 107
Πίνακας 12: Προσομοιώσεις που έλαβαν χώρα με το μοντέλο ARCA και τα δεδομένα εισόδου
που χρησιμοποιήθηκαν

Πίνακας συντομογραφιών

Συντομογραφία	Ορισμός
CN	πυρήνες συμπύκνωσης
CCN	πυρήνες συμπύκνωσης σύννεφων
DEA	διαιθυλαμίνη (C2H5)2NH
DMA	διμεθυλαμίνη (CH ₃)2NH
d-10-DEA	δευτεριωμένη διαιθυλ-d10-αμίνη (C₂D₅)₂NH
EA	αιθυλαμίνη, (C ₂ H ₅)NH ₂
GC – FID	σύστημα αέριας χρωματογραφίας με ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας
HPLC	υγρής χρωματογραφίας υψηλής ανάλυσης
IN	πυρήνες συμπύκνωσης πάγου
MA	μεθυλαμίνη, CH ₃ NH ₂
MS/MS	συζευγμένη φασματομετρία μάζας
NPF	δευτερογενής σχηματισμός των αιωρούμενων σωματιδίων
PA	προπυλαμίνη CH3(CH2)2NH2
PM1	σωματίδια με διάμετρο μικρότερη του 1 μm
PM2.5	σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 2.5 μm
TEA	τριαιθυλαμίνη, (C₂H₅)₃Ν
TMA	τριμεθυλαμίνη, (CH₃)₃Ν
TSQ	φασματογραφίας μάζας τριπλού τετράπολου

1. Εισαγωγή

1.1 Αιωρούμενα σωματίδια και επιδράσεις τους

Ως αιωρούμενο σωματίδιο χαρακτηρίζεται το στερεό ή υγρό σωματίδιο αιωρούμενο στην ατμόσφαιρα με διάμετρο από μερικά nm μέχρι 100 μm. Στην ατμόσφαιρα τα αιωρούμενα σωματίδια ποικίλουν στο μέγεθος, την αφθονία, τη χημική σύσταση και τη μορφολογία.

Οι επιδράσεις των αερολυμάτων στο ενεργειακό ισοζύγιο του πλανήτη, σε αντίθεση με τις κλιματικές επιδράσεις των θερμοκηπικών αερίων που αφορούν τον πλανήτη στην ολότητα του, έχουν έντονο περιφερειακό χαρακτήρα, εφόσον οι φυσικές και χημικές τους ιδιότητες χαρακτηρίζονται από σημαντική γεωγραφική ανομοιογένεια.

Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα επηρεάζουν κύρια την εισερχόμενη προς τη γη ηλιακή ακτινοβολία, απορροφώντας και σκεδάζοντάς τη, διαταράσσοντας έτσι το ενεργειακό ισοζύγιο και συνεισφέροντας στη κλιματική αλλαγή. Τα αερολύματα έχουν επίδραση στο ενεργειακό ισοζύγιο του συστήματος Γη ατμόσφαιρα κύρια με δύο διαφορετικούς τρόπους. Ο πρώτος, που καλείται άμεση επίδραση (*direct climate forcing*), αναφέρεται στην απευθείας αλληλεπίδραση των σωματιδίων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σκεδάζοντας και απορροφώντας την και μεταβάλλοντας έτσι το ενεργειακό ισοζύγιο στην ατμόσφαιρα. Ο δεύτερος είναι η έμμεση επίδραση των αερολυμάτων στο κλίμα (*indirect climate forcing*) και αναφέρεται στη μεταβολή των μικροφυσικών ιδιοτήτων των νεφών και κατά συνέπεια των οπτικών τους ιδιοτήτων και του χρόνου ζωής τους. Επιπλέον η αλλαγή στην ευστάθεια της ατμόσφαιρας που οφείλεται στην απορρόφηση ακτινοβολίας από σωματίδια, όπως ο μαύρος άνθρακας, και την επακόλουθη θέρμανση της περιβάλλουσας τα σωματίδια αυτά ατμόσφαιρας, αποτελεί την ημι-άμεση κλιματική επίδραση (*semi-direct effect*). Η ικανότητα

Το ποσοστό της ακτινοβολίας που σκεδάζεται στο διάστημα από τα αερολύματα, εξαρτάται από τη σύνθεση, τις οπτικές ιδιότητες των σωματιδίων, από την αφθονία τους και την γωνία ζενίθ του ήλιου. Η ικανότητα σκέδασης εξαρτάται ισχυρά από το μήκος κύματος και το μέγεθος του σωματιδίου, προσεγγίζοντας μέγιστη τιμή για μήκος κύματος φωτός σχεδόν ίσο με την διάμετρο του σωματιδίου. Αυτή η επίδραση προκαλεί ψύξη στο κλίμα και ονομάζεται *"whitehouse effect"* (Schwartz, 1996).

Η παρουσία νεφών στην ατμόσφαιρα επηρεάζει σημαντικά το παγκόσμιο ενεργειακό ισοζύγιο και εξαρτάται άμεσα από το είδος και τον πληθυσμό των αιωρούμενων σωματιδίων. Τα αιωρούμενα σωματίδια επηρεάζουν τις ιδιότητες των νεφών, αφού μπορούν να δράσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης (CN) οι οποίοι μεγαλώνοντας μπορούν να μετατραπούν σε πυρήνες συμπύκνωσης σύννεφων (CCN), συμπυκνώνοντας τους υδρατμούς σε σταγονίδια. Έτσι συμβάλλουν στη δημιουργία νεφών, ή στην αλλαγή της πυκνότητας των προϋπαρχόντων σύννεφων, αυξάνοντας τη αριθμητική συγκέντρωση των σταγονιδίων στα σύννεφα. Με αυτό τον τρόπο επηρεάζουν τα οπτικές τους ιδιότητες αλλά και την ικανότητά τους για βροχόπτωση. Για να μπορέσει ένα σωματίδιο να αποτελέσει πυρήνα συμπύκνωσης για υδρατμούς θα πρέπει να είναι μεγαλύτερο από ένα κρίσιμο σημείο (~ 1μm) και να είναι υγροσκοπικό, όπως πχ. το θαλασσινό άλας και τα θειικά σωματίδια. Επίσης μερικά σωματίδια μπορούν να λειτουργούν ως πυρήνες συμπύκνωσης πάγου (IN). Τέτοια σωματίδια είναι αυτά ορυκτής σκόνης που περιέχουν feldspar και quartz, κάποια θαλάσσια και ηπειρωτικά βιοαερολύματα και μερικώς ο μαύρος άνθρακας.

Τα σωματίδια επιδρούν στη μείωση της ορατότητας στην ατμόσφαιρα αφού η ορατότητα μειώνεται με την απορρόφηση και τη σκέδαση του φωτός από τα αέρια και τα σωματίδια. Παραδείγματος χάριν, η ορατότητα μειώνεται καθώς υπάρχει πολλαπλή σκέδαση του φωτός στη νοητή οπτική ευθεία του παρατηρητή, από τα σωματίδια που παρεμβάλλονται μεταξύ του αντικειμένου και του παρατηρητή.

Μια από τις σημαντικότερες επιδράσεις των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η αρνητική τους επίδραση στην ανθρώπινη υγεία. Τα λεπτά σωματίδια (PM_{2.5} αλλά και PM₁, με διαμέτρους αντίστοιχα μικρότερες των 2.5 μm και 1 μm) λόγω του μικρού

μεγέθους τους έχουν μεγαλύτερη ικανότητα διείσδυσης στους πνεύμονες όταν εισπνέονται από ότι τα μεγαλύτερα σωματίδια, που μεταφέρονται στο άνω αναπνευστικό από όπου τελικά αποβάλλονται από το σώμα. Τα λεπτά σωματίδια εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό, στους πνεύμονες και στη κυκλοφορία του αίματος και σύμφωνα με τον παγκόσμιο οργανισμό υγείας, η έκθεση του ανθρώπου σε υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων μπορεί να επιφέρει δυσμενείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και μείωση του προσδόκιμου ζωής. Σε παγκόσμιο επίπεδο το 3% των καρδιοαναπνευστικών και το 5% του καρκίνου του πνεύμονα οφείλονται στην έκθεση σε σωματίδια (Dockery et al., 1993). Πολλά από τα συστατικά των σωματιδίων είναι ήδη γνωστό ότι είναι τοξικά όπως οι πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες που είναι καρκινογόνοι. Επίσης τα αυξημένα ποσοστά θνησιμότητας έχουν συσχετιστεί με τις υψηλές συγκεντρώσεις σωματιδίων στην ατμόσφαιρα ήδη από το 1993 (J. Kroll & Seinfeld, 2008).

1.2 Σχηματισμός νέων σωματιδίων

Ο σχηματισμός νέων ατμοσφαιρικών αερολυμάτων (NPF) περιλαμβάνει την παραγωγή μοριακών συστάδων (clusters) και την επακόλουθη αύξηση τους σε μεγαλύτερα μεγέθη, πρώτα σε μεγέθη διαμέτρου μερικών nm ως σωματίδια στην περιοχή πυρηνοποίησης, κατόπιν σε σωματίδια Aitken (διαμέτρου ≤ 100 nm), και ενδεχομένως σε μεγέθη στα οποία τα σωματίδια μπορούν να δράσουν ως CCN.

Ο NPF είναι ένα παγκόσμιο και συνεχόμενο φαινόμενο [(Kulmala et al., 2004), (Kulmala & Kerminen, 2008), (Zhang et al., 2012)], με σημαντική συμβολή στις συγκεντρώσεις των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων και στις έμμεσες επιδράσεις στην ακτινοβολία. Η κατανόηση των πολύ αρχικών σταδίων του σχηματισμού νεών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα απαιτεί λεπτομερή γνώση των συγκεντρώσεων των συστάδων, της χημικής τους σύστασης και της χημικής σύστασης των αέριων ενώσεων που συμμετέχουν στο σχηματισμό και την επαύξηση τους.

1.2.1 Συνεισφορά NPF στον συνολικό αριθμό και των ατμοσφαιρικών σωματιδίων και το CCN

Προσομοιώσεις διάφορων μοντέλων, με διάφορες παραμετροποιήσεις του NPF δείχνουν ότι ο NPF είναι η κυρίαρχη πηγή της συνολικής συγκέντρωσης των σωματιδίων και αποτελούν σημαντική πηγή των CCN, στην ατμόσφαιρα. Πέρα από τα δεδομένα που λαμβάνονται από προσομοιώσεις, η συμβολή του ατμοσφαιρικού NPF στη συνολική συγκέντρωση των σωματιδίων και των CCN έχει εκτιμηθεί και από ατμοσφαιρικές μετρήσεις. Η μεγάλη πλειονότητα των μελετών που εστιάζουν στα υπέρλεπτα σωματίδια έχουν διεξαχθεί σε αστικές περιοχές συμπεραίνοντας ότι ο NPF συμβάλει από μικρό ποσοστό έως και περίπου στο 70% των υπέρλεπτων σωματιδίων. Παραμένει, ωστόσο, ακόμη ασαφές σε ποιο βαθμό αυτό το εύρος τιμών μπορεί να αντανακλά την πραγματική μεταβλητότητα των πηγών των σωματιδίων μεταξύ διαφορετικών αστικών περιβαλλόντων, και σε ποιο βαθμό επηρεάζεται από την εφαρμογή διαφορετικών

Πειραματικές παρατηρήσεις που καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα περιβαλλοντικών συνθηκών, υποδεικνύουν ότι μεταξύ του 10% και 60% του παρατηρούμενου NPF μπορεί να οδηγήσει σε παραγωγή νέων CCN και, μόλις συμβεί αυτό, η συγκέντρωση των CCN μπορεί να αυξηθεί αρκετά. Συνολικά, οι ατμοσφαιρικές παρατηρήσεις επιβεβαιώνουν την τρέχουσα άποψη που προκύπτει από προσομοιώσεις μοντέλων μεγάλης κλίμακας, ότι ο NPF είναι μια σημαντική πηγή των CCN στην παγκόσμια τροπόσφαιρα (Kerminen et al., 2018).

1.2.2 Παράγοντες που επηρεάζουν τα NPF

Ο ατμοσφαιρικός NPF είναι έντονα ημερήσιο φαινόμενο, καθώς NPF κατά τη διάρκεια της νύχτας έχουν αναφερθεί σε λιγότερες από 10 τοποθεσίες (Kerminen et al., 2018). Η τυπική διάρκεια ενός NPF event είναι λίγες ώρες, και συνήθως δεν λαμβάνουν χώρα περισσότερα από ένα NPF event ανά ημέρα. Η συχνότητα εμφάνισης του NPF ποικίλλει κατά τη διάρκεια του έτους, με την τάση το μέγιστο της να μετατοπίζεται από το καλοκαίρι σε πολικές και περιοχές υψηλού γεωγραφικού πλάτους προς την άνοιξη ή το φθινόπωρο στις περισσότερες άλλες περιοχές. Μόνο λίγες μακροχρόνιες παρατηρήσεις του NPF υπάρχουν, και τα υπάρχοντα δεδομένα φαίνεται να υποδεικνύουν σημαντική διαχρονική μεταβλητότητα της συχνότητας του NPF.

Οι παρατηρούμενοι παράγοντες που ευνοούν την εμφάνιση των NPF είναι η υψηλή ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας, η χαμηλή RH, υψηλή συγκέντρωση θειικού οξέος στην αέρια φάση και η χαμηλή προϋπάρχουσα σωματιδιακή φόρτιση. Επίσης, η θερμοκρασία περιβάλλοντος και η συγκέντρωση του SO₂ φαίνεται να επηρεάζουν σημαντικά τον NPF, αλλά η ο ρόλος τους παραμένει διφορούμενος, διότι επηρεάζουν τόσο τους παράγοντες που ενισχύουν την εμφάνιση του NPF όσο και τους παράγοντες που την καταστέλλουν.

1.2.3 Μηχανισμός NPF

Η παραδοσιακή θεώρηση του σχηματισμού των NPF (Friedlander, 1977) περιλαμβάνει τρία στάδια, όπως φαίνονται στην Εικόνα 1: (α) χημικές αντιδράσεις αέριας φάσης για τον σχηματισμό αέριων ενώσεων χαμηλής πτητικότητας, (β) πυρηνοποίηση και (γ) επακόλουθη αύξηση μεγέθους μέσω της συμπύκνωσης. Σύμφωνα με αυτήν, ορισμένες από τις χαμηλής πτητικότητας αέριες ενώσεις, που παράγονται στην αέρια φάση, είναι σε θέση να σχηματίσουν μοριακές συστάδες (clusters) και αν οι συγκεντρώσεις τους είναι αρκετά υψηλές (υπερκορεσμένες), οι συστάδες φθάνουν σε ένα κρίσιμο μέγεθος μετά το οποίο μπορούν να αναπτυχθούν περαιτέρω με συμπύκνωση αντί να διαλυθούν. Ο σχηματισμός μοριακών συστάδων κρίσιμου μεγέθους ονομάζεται παραδοσιακά πυρηνοποίηση. Μέχρι πρόσφατα, μικρή προσπάθεια έχει καταβληθεί για τη διερεύνηση της χημείας της αέριας φάσης που είναι υπεύθυνη για την παραγωγή αέριων ενώσεων πυρηνοποίησης και συμπύκνωσης, λόγω του ότι το H₂SO₄ θεωρούνταν επί μακρόν ότι ήταν το μόνο σημαντικό αέριο για τις διεργασίες αυτές.



Εικόνα 1: Σχηματική αναπαράσταση της εξέλιξης της κατανόησης του NPF: α. παραδοσιακή θεώρηση, με τρία στάδια και b. νέα βελτιωμένη θεώρηση, με πέντε στάδια (Kulmala et al., 2014)

Η πρόσφατη πρόοδος στη θεωρητική κατανόηση, στις τεχνικές μέτρησης, και στην εφαρμογή τους σε εργαστηριακές συνθήκες και σε συνθήκες πεδίου, έφερε νέα εικόνα πάνω στις διεργασίες του NPF για μεγέθη κάτω των 3nm. Ως αποτέλεσμα, η παραδοσιακή θεώρηση αναθεωρείται προσθέτοντας δύο ακόμη στάδια. Τα πέντε πλέον στάδια της νέας βελτιωμένης θεώρησης είναι: (α) το πρώτο στάδιο παρόμοιο με το αυτό της παραδοσιακής θεώρησης, αλλά με επιπλέον πορείες οξείδωσης, (β) σχηματισμός συστάδων (clustering), (γ) πυρηνοποίηση, (δ) ενεργοποίηση των συστάδων με μια δεύτερη ομάδα αέριων ενώσεων και (ε) τελικό στάδιο παρόμοιο με αυτό της παραδοσιακής θεώρησης, με τη διαφορά ότι η συμπύκνωση γίνεται με πολλαπλά συστατικά.

Υπάρχουν διάφοροι λόγοι για να συμπεριληφθούν τα πρόσθετα στάδια στην νέα βελτιωμένη θεώρηση. Πρώτον, ο σχηματισμός μοριακών συστάδων στο δεύτερο στάδιο φαίνεται να λαμβάνει χώρα σχεδόν παντού και συνεχώς, ενώ ο σχηματισμός νανοσωματιδίων ικανών να αναπτυχθούν με συμπύκνωση στο τελικό στάδιο λαμβάνει χώρα σαφώς υπό πολύ πιο συγκεκριμένες συνθήκες. Δεύτερον, υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις ότι οι αέριες ενώσεις που οδηγούν στο clustering συνήθως δεν συμμετέχουν στην επαύξηση τους αλλά απαιτείται μια δεύτερη ομάδα αέριων ενώσεων που είτε πυρηνοποιούν ετερογενώς οι μικρές συστάδες ή συμμετέχουν στην επαύξηση τους μέσω διεργασιών τύπου nano-Köhler (Kulmala et al., 2004). Τρίτον, υπάρχουν αέριες ενώσεις που συμβάλουν στην επαύξηση των σωματιδίων αλλά δε συμμετέχουν στο clustering ούτε στην ενεργοποίηση των σωματιδίων. Τέλος, εξακολουθεί να είναι κάπως ασαφές αν υπάρχει πράγματι ένα κρίσιμο μέγεθος των συστάδων μετά το οποίο μπορούν να αναπτυχθούν περαιτέρω με συμπύκνωση αντί να διαλυθούν, όπως περιγράφεται στην παραδοσιακή θεώρηση, ή αν η ενεργοποίηση του cluster λαμβάνει χώρα χωρίς κάποιο σημαντικό ενεργειακό εμπόδιο. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό του αναθεωρημένου σχήματος είναι ότι τα πέντε στάδια του NPF μπορούν να είναι ενεργά ταυτόχρονα στην ατμόσφαιρα.

Σύμφωνα με τη σημερινή αντίληψη, το θειικό οξύ εξακολουθεί να είναι η βασική ένωση της δημιουργίας ατμοσφαιρικών συστάδων. Ωστόσο, προτού σχηματίσουν νέα σωματίδια, οι συστάδες θειικού οξέος πρέπει να σταθεροποιηθούν με άλλες ενώσεις. Οι κατάλληλοι υποψήφιοι για να γίνει αυτό είναι οι αέριες αμίνες, η αμμωνία, οι ELVOCs και τα αέρια ιόντα. Η σχετική συμβολή αυτών των ενώσεων στη σταθεροποίηση των συστάδων εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις τους στην ατμόσφαιρα.

1.2.4 Κύρια συστατικά ατμοσφαιρικών πυρήνων και πυρηνοποίηση

Τα κύρια συστατικά που συμβάλλουν στην δημιουργία πυρήνων στην ατμόσφαιρα είναι αέριες ενώσεις πολύ χαμηλής πτητικότητας [π.χ. θειικό οξύ (H₂SO₄) και υψηλά οξειδωμένα οργανικά μόρια (highly oxidized molecules, HOMs)], ενώσεις που μπορούν να διευκολύνουν τον σχηματισμό συμπλόκων χαμηλής πτητικότητας, όπως η αμμωνία και οι αμίνες αέριας φάσης, που σχηματίζουν προϊόντα αντιδράσεων οξέος-βάσης με ανόργανα ή οργανικά οξέα, μόρια νερού που σχηματίζουν σύμπλοκα μέσω δεσμών υδρογόνου, και ιόντα που μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων. Αυτά τα συστατικά, ή πιο συγκεκριμένα κατάλληλοι συνδυασμοί τους, τείνουν να σχηματίζουν μοριακές συστάδες στην ατμόσφαιρα.

Ήδη από τη δεκαετία του 1990, με τη χρήση φασματομετρίας μάζας χημικού ιοντισμού (chemical ionization mass spectrometry, CIMS), (Eisele & Tanner, 1993) και μετρητικών μονάδων πυρήνων συμπύκνωσης (Stolzenburg & McMurry, 1991), συνδυάστηκε η παρουσία αέριου H₂SO₄ με την εμφάνιση ατμοσφαιρικών αερολυμάτων διαμέτρου 3 nm [(Weber et al., 1996), (Weber et al., 1995)]. Μετέπειτα παρατηρήσεις έδειξαν ότι οι συγκεντρώσεις του H2SO4 που απαιτούνται για την έναρξη της πυρηνοποίησης στην ατμόσφαιρα είναι αρκετές τάξεις μεγέθους μικρότερες από αυτές που αναμενόταν σύμφωνα με εργαστηριακές μελέτες (Kerminen et al., 2010). Οι Sipilä et al. (2010) διαπίστωσαν ότι οι προγενέστερες εργαστηριακές μελέτες της πυρηνοποίησης αερολυμάτων μέσω του H₂SO₄ περιορίζονταν από την ακρίβεια των οργάνων μέτρησης, καθώς όταν το όριο ανίχνευσης τους μειώθηκε κάτω από τα 3 nm, [(Sipilä et al., 2009), (Vanhanen et al., 2011)] τα εργαστηριακά δεδομένα συμφωνούσαν καλά με τις ατμοσφαιρικές παρατηρήσεις. Παράλληλα με τους Sipilä et al. (2010), οι Petäjä et al. (2011) έδειξαν ότι η πυρηνοποίησης συμβαίνει εύκολα παρουσία σταθεροποιητικών ενώσεων, όπως οι αμίνες, ακόμα και σε συγκεντρώσεις της τάξης των 10⁶-10⁸ molecules. cm⁻³. Με τόσο χαμηλές συγκεντρώσεις, οι παρεμποδίσεις από ξένες ουσίες είναι σχεδόν αναπόφευκτες σε κάθε μετρητικό σύστημα. Αυτή η παρατήρηση, επιβεβαιώθηκε αργότερα στις εγκαταστάσεις του CLOUD στο CERN, όπου οι Kirkby et al. (2011) παρατήρησαν πώς οι προσμίξεις συγκεντρώσεων υποβάθρου αμμωνίας και διμεθυλαμίνης σταθεροποιούσαν τους νεοσχηματιζόμενους πυρήνες θειικού οξέος και αύξαναν τους ρυθμούς πυρηνοποίησης τους. Αυτό συμβαίνει διότι η αντίδραση οξέωνβάσεων σταθεροποιεί τους πυρήνες και τα νανοσωματίδια σχηματίζοντας άλατα (Smith et al., 2010). Οι Kurtén et al. (2008) προέβλεψαν ότι συστάδες με καθαρό θειικό οξύ και νερό δεν μπορούν να μεγαλώσουν, αλλά πρέπει να σταθεροποιηθούν από αμίνες ή αμμωνία, με τις αμίνες να είναι πολύ πιο αποτελεσματικές από την αμμωνία στις ίδιες ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις.

Ο ρόλος των αμινών στην πυρηνοποίηση, έχει διερευνηθεί από πληθώρα πειραματικών μελετών που επιβεβαίωσαν τα θεωρητικά ευρήματα των Kurtén et al. (2008) [(Berndt et al., 2010), (Erupe et al., 2011), (Berndt et al., 2014), (Zhao et al., 2011)]. Ωστόσο, μεγάλη δυσκολία στην κατανόηση του ρόλου των αμινών στην ατμοσφαιρική πυρηνοποίηση εξακολουθεί να αποτελεί η μέτρηση των συγκεντρώσεων των αμινών και κατά συνέπεια η μεγάλη αβεβαιότητα στην ατμοσφαιρική τους αφθονία καθώς οι πειραματικές μετρήσεις των αμινών στην αέρια φάση είναι εξαιρετικά περιορισμένες και μεγάλης μεταβλητότητας (Ge et al., 2011).

Τα ιόντα συμμετέχουν ενεργά στο ατμοσφαιρικό NPF αυξάνοντας το ρυθμό πυρηνοποίησης. Η πυρηνοποίηση που πραγματοποιείται παρουσία ηλεκτρικών φορτίων ονομάζεται ion-induced, ενώ η πυρηνοποίηση που συμβαίνει κατά τον επανασυνδυασμό ιον με ιον ονομάζεται ion-mediated. Η ion-mediated πυρηνοποίηση αναμένεται να είναι σημαντική σε περιοχές με χαμηλές θερμοκρασίες, με προϋπάρχουσες επιφάνειες αερολυμάτων και με υψηλές συγκεντρώσεις ιόντων και θειικού οξέος Τέτοιες συνθήκες είναι πιο πιθανό να συναντηθούν στη μέση και ανώτερη τροπόσφαιρα και την κατώτερη στρατόσφαιρα [(F. Yu, 2010), (Arnold, 1982), (S.-H. Lee et al., 2003), (Kazil et al., 2008)]. Πειραματικές μετρήσεις σε ηπειρωτικές περιοχές έδειξαν ότι η ion-mediated πυρηνοποίηση συνεισφέρει κατά ένα μικρό ποσοστό στο συνολικό NPF [(lida et al., 2006), (Gagné et al., 2008), (Kulmala et al., 2010), (Manninen et al., 2010)] με ελαφρώς υψηλότερη συνεισφορά σε περιοχές σε υψόμετρο (Manninen et al., 2010) και στην Ανταρκτική (Asmi et al., 2010). Οι μετρήσεις ιόντων είναι ευκολότερες από τις μετρήσεις ουδέτερων ενώσεων, επιτρέποντας τη μέτρηση κατανομών μεγέθους ιόντων < 1 nm με τη χρήση φασματομέτρων κινητικότητας ιόντων.

Τέλος, η συγκέντρωση των μορίων του νερού υπερβαίνει εκείνη των άλλων συστατικών των σωματιδίων στη περιοχή πυρηνοποίησης κατά 8-10 τάξεις μεγέθους και, επομένως, το νερό είναι πιθανότατα παρόν σε όλες τις ατμοσφαιρικές συστάδες. Ωστόσο, σε συνθήκες υψηλού κενού σε φασματογράφους μάζας [(Ehn et al., 2011), (Ehn et al., 2010), (Junninen et al., 2010)], το νερό αναμένεται να εξατμιστεί γρήγορα από τα ιόντα, οπότε η συσχέτιση του με την ατμοσφαιρική πυρηνοποίηση είναι δύσκολο να παρατηρηθεί.



Εικόνα 2: Μηχανισμοί δευτερογενούς δημιουργίας νέων αερολυμάτων και μεγέθυνσή τους

1.2.5 Κύρια συστατικά αύξησης μεγέθους των σωματιδίων

Η αύξηση του μεγέθους των νέων σωματιδίων απαιτεί την παρουσία οργανικών ατμών με ουσιαστικά μηδενική τάση ατμών [(Kulmala et al., 1998), (Kerminen et al., 2000), (Donahue et al., 2011), (Riipinen et al., 2011), (F. Yu, 2011)]. Σύμφωνα με την ορισμό των Donahue et al. [(2011), (2012)], οι χαμηλότερης πτητικότητας ατμοσφαιρικές οργανικές ενώσεις ονομάζονται εξαιρετικά χαμηλής πτητικότητας οργανικές ενώσεις (extremely low-volatile organic compounds, ELVOCs), που έχουν συγκέντρωση κορεσμού, C*<3×10⁻⁴ μg·m⁻³. Ακολουθούν οι χαμηλής πτητικότητας (3×10⁻⁴ μg·m⁻³ <C *< 0.3 μg·m⁻³), οι ημιπτητικές (0.3 μg·m⁻³ <C* < 300 μg·m⁻³), οι ενδιάμεσης πτητικότητας (300 μg·m⁻³ < C* < 3×10⁶ μg·m⁻³), και οι πτητικές (C*> 3×10⁶ μg·m⁻³) οργανικές ενώσεις.

Οι ELVOCs πέρα από την συμμετοχής τους στην επαύξηση των σωματιδίων, μπορούν να συμμετάσχουν και στην πυρηνοποίησης τους. Πέρα από τις ELVOCs, οι HOMs έχουν προταθεί να πυρηνοποιούνται μαζί με το H₂SO₄ σύμφωνα με εργαστηριακές μελέτες [(Kerminen et al., 2010), (Riccobono et al., 2012)]. Το γεγονός αυτό έχει επιβεβαιωθεί

από τους Ehn et al. (2012) που ανίχνευσαν υψηλά οξειδωμένες οργανικές ενώσεις (HOMs) σε συστάδες ιόντων τόσο στην ατμόσφαιρα όσο και κατά τη διάρκεια εργαστηριακών πειραμάτων οζονόλυσης μονοτερπενίων. Παρόλο που οι μοριακές δομές και οι πορείες σχηματισμού των HOMs παραμένουν άγνωστες, η συμπεριφορά τους αναμένεται να είναι παρόμοια με εκείνη των ELVOCs.

1.2.6 Χημεία σχηματισμού πρόδρομων ενώσεων NPF

Η κατανόηση των μηχανισμών σχηματισμού των πρόδρομων ενώσεων που συμμετέχουν στον σχηματισμό και την επαύξηση των αερολυμάτων είναι σημαντική για την πρόγνωση των συγκεντρώσεων των αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα και της κλιματικής τους επίδρασης. Η παραγωγή του H₂SO₄ και των χαμηλής πτητικότητας αέριων οργανικών ενώσεων εξαρτάται από την αφθονία των πρόδρομων ενώσεων τους και την οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας.

Μέχρι πρότινος, η αντίδραση των ριζών ΟΗ με το SO₂ έχει θεωρηθεί ως η μόνη πηγή του H₂SO₄ στην ατμόσφαιρα. Ωστόσο το 2012, οι Mauldin et al. (2012) απέδειξαν ότι σε περιβάλλοντα με υψηλές συγκεντρώσεις πτητικών οργανικών ενώσεων, η οξείδωση του SO₂ μπορεί να πραγματοποιηθεί και από τα σταθεροποιημένα ενδιάμεσα Criegee (sCIs), συνεισφέροντας κατά καιρούς έως και \sim 50% του H₂SO₄ σε ένα βόρειο δάσους, (Welz et al., 2012). Η παραγωγή των ενδιάμεσων Criegee γίνεται με την προσθήκη όζοντος στο διπλό δεσμό ενός αλκενίου [(Calvert et al., 2000), (Su et al., 2013)]. Αυτά μπορούν να λάβουν μέρος σε περαιτέρω διμοριακές αντιδράσεις, μόνο εφόσον σταθεροποιηθούν μέσω συγκρούσεων, αλλιώς τα ενεργοποιημένα είδη αποσυντίθενται (J. H. Kroll et al., 2001). Τα σταθεροποιημένα sCls μπορεί να διασπαστούν μέσω μονομοριακών αντιδράσεων ή να αντιδράσουν με ατμοσφαιρικά συστατικά, συμπεριλαμβανομένου του SO₂ [(Mauldin et al., 2012), (Welz et al., 2012), (Taatjes et al., 2012), (Taatjes et al., 2013)]. Η χημεία των sCIs εξακολουθεί να μην είναι πλήρως κατανοητή. Έτσι, οποιαδήποτε ακόμη μη ταυτοποιημένη διεργασία οξείδωσης, όπως αυτή των sCls, θα μπορούσε να είναι ουσιαστική για την κατανόηση της παραγωγής και της τύχης των αέριων ενώσεων που εμπλέκονται στην ατμοσφαιρική πυρηνοποίηση και στην
επαύξηση των σωματιδίων προς τα μεγέθη στα οποία είναι ικανά να λειτουργήσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης νεφών [(Boy et al., 2013), (Pierce et al., 2013)].

Τέλος, τα ELVOCs παράγονται κατά τη διάρκεια της οζονόλυσης του α-πινένιου [(Ehn et al., 2012), (Zhao et al., 2013)], ωστόσο θεωρείται ότι απαιτούνται πολλά στάδια για την οξείδωση των πτητικών οργανικών ενώσεων σε ELVOC (Donahue et al., 2012) κάνοντας τα ακριβή μονοπάτια σχηματισμού των ELVOCs είναι ακόμη ασαφή.

1.3 Μονοτερπένια

Πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOCs) θεωρούνται οι οργανικές ενώσεις με τάση ατμών μεταξύ 1Torr (0.133 kPa) και 760 Torr (101.3 kPa) σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης (293 K, 101 kPa) σύμφωνα με την Αμερικάνικη Υπηρεσία Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency, EPA) πλην του ανθρακικού οξέος, του ανθρακικού αμμωνίου, των οργανομεταλλικών ενώσεων και των οξειδίων του άνθρακα (CO & CO₂). Ανάλογα με την τάση ατμών τους χωρίζονται σε πολύ πτητικές οργανικές ενώσεις με τάση ατμών Vp > 10⁻¹ kPa, σε πτητικές ενώσεις με τάση ατμών Vp < 10⁻¹ kPa.

Ο όρος τερπένια προέρχεται από την λέξη «τερεβινθίνη», που είναι η ρητίνη που ρέει κατά την κοπή του φλοιού πολλών ειδών πεύκων (Pinaceae). Τα τερπενοειδή αποτελούνται από δομικές μονάδες ισοπρενίου, για το λόγο αυτό ονομάζονται ισοπρενοειδή. Τα τερπένια με δέκα άτομα άνθρακα στο μόριο (δύο δομικές μονάδες του ισοπρενίου) και μοριακό τύπο C₁₀H₁₆ ονομάζονται μονοτερπένια.

Τα μονοτερπένια επηρεάζουν σημαντικά την ποιότητα του αέρα και του κλίματος. Επηρεάζουν την οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας, καθώς αντιδρούν γρήγορα με τα κύρια οξειδωτικά της τροπόσφαιρας, τις ρίζες υδροξυλίου (OH), τις νιτρικές ρίζες (NO₃) και το όζον (O₃). Ακόμη, η οξείδωσή τους συμβάλλει στον σχηματισμό του τροποσφαιρικού O₃, όταν υπάρχουν επαρκείς ποσότητες οξειδίων του αζώτου [(Sillman, 1999), (Kleinman, 2005)]. Το τροποσφαιρικό O₃ είναι θερμοκηπικό αέριο (Dentener and Hall, 2021) και φυτοτοξικό (Fowler et al., 2009) με επιβλαβείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία (Lippmann, 1989). Επίσης, τα χαμηλής πτητικότητας προϊόντα οξείδωσης των μονοτερπενίων συμμετέχουν στις διεργασίες σχηματισμού και επαύξησης των νέων σωματιδίων (NPF) [(Kulmala et al., 2004), (Tunved et al., 2006), (Bonn et al., 2008)].

1.3.1 Πηγές μονοτερπενίων στην ατμόσφαιρα

Τα μονοτερπένια στην ατμόσφαιρα έχουν φυσικές αλλά και ανθρωπογενείς πηγές. Οι εκπομπές ατμοσφαιρικών VOCs προέρχονται κατά κύρια βάση από τη βλάστηση, η οποία αποτελεί τη μεγαλύτερη φυσική πηγή τους [(Guenther et al., 2006) περίπου 90% των συνολικών εκπομπών VOCs]. Οι εκπομπές μονοτερπενίων από τα φυτά αποτελούν βιολογικές διεργασίες οικολογικής σημασίας, καθώς η βλάστηση χρησιμοποιεί τους VOCs, περιλαμβανομένων των μονοτερπενίων, για να προστατευτεί από τις υψηλές θερμοκρασίες [(Bourtsoukidis et al., 2022), (Peñuelas & Llusià, 2002)], την υψηλή ακτινοβολία (Peñuelas & Munné-Bosch, 2005) και το οξειδωτικό στρες (Peñuelas & Llusià, 2002). Επιπλέον, τα μονοτερπένια λειτουργούν ως σήματα επικοινωνίας μεταξύ των φυτών (Kegge & Pierik, 2010), μεταξύ φυτών και επικονιαστών (Wright & Schiestl, 2009) και λειτουργούν ως σήματα για να απομακρύνουν τα φυτοφάγα ζώα (Peñuelas & Llusià, 2002).

Τα μονοτερπένια εκπέμπονται από διάφορα φυτά, κυρίως από κωνοφόρα, όπως πεύκα, ορισμένα φυλλοβόλα, όπως η βελανιδιά, καθώς και από θάμνους. Έχει αποδειχθεί ότι τα μονοτερπένια εκπέμπονται σε μεγαλύτερες ποσότητες από τα κωνοφόρα σε σχέση με τα πλατύφυλλα δέντρα ενώ κατά ένα μεγάλο ποσοστό >75% εκπέμπονται από την επάνω επιφάνεια των φύλλων (Kavouras et al., 1999).

Στο εσωτερικό των φυτών, η κατανομή των τερπενίων γίνεται σε διάφορα μέρη τους. Συγκεκριμένα, τερπένια βρίσκονται στα αδενικά τριχώματα, σε ιστούς των ριζών, στα αδενικά κύτταρα, σε ενδοκυτταρικές κοιλότητες, σε κανάλια και σε μεσοκυττάριους χώρους. Υπάρχουν πάνω από 1000 μονοτερπένια, περισσότερα από 7000 σεσκιτερπένια (αποτελούμενα από 3 μονάδες ισοπρενίου) και περισσότερα από 3000 διτερπένια (αποτελούμενα από 4 μονάδες ισοπρενίου). Τα μονοτερπένια είναι γνωστό ότι αποτελούν μέρος της ρητίνης των δέντρων, παράγονται και αποθηκεύονται σε ειδικούς αγωγούς (ρητινοφόρους αγωγούς), αδένες ή τριχώματα των φυτών πριν από την εκπομπή τους (Lerdau et al., 1997). Το που θα αποθηκευτούν εξαρτάται από το είδος του φυτού. Για παράδειγμα, στα κωνοφόρα δέντρα, τα τερπένια αποταμιεύονται στο τροποποιημένο εξωκυτταρικό διάστημα μεταξύ της επιδερμίδας και του κυτταρικού τοιχώματος.

Παρόλο που οι κύριες πηγές των μονοτερπενίων σε παγκόσμια κλίμακα είναι φυσικές, οι ανθρωπογενείς εκπομπές μπορεί να είναι οι σημαντικότερες πηγές σε αστικές περιοχές. Τέτοιες πήγες είναι καυσαέρια αυτοκινήτων (Dai et al., 2010), καύσεις για οικιακή θέρμανση (Panopoulou et al., 2020), χημικά προϊόντα [π.χ. προϊόντα καθαρισμού, (McDonald et al., 2018)], καύσεις βιομάζας (Pallozzi et al., 2018) και βιομηχανικές δραστηριότητες (Simpson et al., 2010).

Οι κύριοι μηχανισμοί απομάκρυνσης των τερπενοειδών από την τροπόσφαιρα περιλαμβάνουν αντιδράσεις με τα δραστικά οξειδωτικά της ατμόσφαιρας τις ρίζες υδροξυλίου, ΟΗ, τις νιτρικές ρίζες, ΝΟ₃, και το όζον, Ο₃. Η συνεισφορά των φυσικών διεργασιών της ξηρής και υγρής εναπόθεσης στην απομάκρυνση των ενώσεων αυτών από την τροπόσφαιρα είναι αμελητέα και για το λόγο αυτό δεν γίνεται αναφορά σε αυτές.

1.3.2 Αντιδράσεις μονοτερπενίων

Τα μονοτερπένια οξειδώνονται από τις ελεύθερες ρίζες ΟΗ στην ατμόσφαιρα μέσω προσθήκης των ριζών στο διπλό δεσμό C=C των τερπενίων με κύρια πορεία της αντίδρασης αυτής τον σχηματισμό β-ύδροξυ-άλκυλο ριζών:



Εικόνα 3: Αντίδραση μονοτερπενίων με ρίζες ΟΗ, προσθήκη ΟΗ στον διπλό δεσμό με σχηματισμό υδροξυαλκυλοριζών (Calogirou et al., 1999)

Οι ρίζες αυτές στην συνέχεια αντιδρούν ταχύτατα με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο και σχηματίζουν β-ύδροξυ-άλκυλο-περόξυ ρίζες. Σε σημαντικά ρυπασμένες περιοχές οι βυδρόξυ-άλκυλο-περόξυ ρίζες μπορούν να αντιδράσουν στην συνέχεια με μονοξείδιο του αζώτου σχηματίζοντας β-ύδροξυ-άλκοξυ ρίζες καθώς και μικρή ποσότητα β-ύδροξυ άλκυλο νιτρικές ενώσεις.



Εικόνα 4: Αντίδραση β-ύδροξυ-άλκυλο-περόξυ ριζών (συμβολιζόμενων ως RO₂) με ΝΟ με σχηματισμό β-ύδροξυαλκόξυ ριζών και β-ύδροξυ άλκυλο νιτρικών ενώσεων (RONO₂) (Calogirou et al., 1999)

Η δεύτερη πορεία είναι σημαντική για ρίζες μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας και αντιστοιχεί στο 14% των αντιδράσεων των άλκυλο-υπερόξυ ριζών του ισοπρενίου και πιθανότατα σε ακόμα μεγαλύτερο ποσοστό των άλκυλο-περόξυ ριζών των τερπενίων (Paulson & Seinfeld, 1992).

Οι σχηματιζόμενες β-ύδροξυ-άλκοξυ ρίζες έχουν τρεις πιθανές πορείες, αποσύνθεση, ισομερισμό και αντίδραση με μοριακό οξυγόνο. Για τα μικρότερα μόρια η κυρίαρχη πορεία είναι η αποσύνθεση ενώ η αντίδραση με μοριακό οξυγόνο είναι ακόμη μικρότερης σημασίας από την αποσύνθεση. Οπότε η κύρια πορεία αντίδρασης των ριζών αυτών είναι ο ισομερισμός (Calogirou et al., 1999).

Ο χρόνος ζωής των μονοτερπενίων, λόγω της αντίδρασής τους με τις ρίζες ΟΗ κατά τη διάρκεια της ημέρας, κυμαίνεται μεταξύ 2.5 ημερών (καμφορά) και 27 λεπτών (αφελλανδρένιο) (υπολογισμένος στους 25°C και συγκέντρωση ριζών ΟΗ να ισούται με 1 × 10⁶ molecules/cm³) (Atkinson & Arey, 2003). Οι μικροί χρόνοι ζωής τους δείχνουν ότι τα μονοτερπένια παρουσιάζουν μεγάλη χρονική και χωρική μεταβλητότητα στην ατμόσφαιρα. Για το λόγο αυτό οι μετρήσεις των λόγων ανάμιξής τους σε διαφορετικές τοποθεσίες και κατά τη διάρκεια διαφορετικών περιόδων του έτους είναι σημαντικές για την κατανόηση της επίδρασής τους στη σύσταση της ατμόσφαιρας.

Η αντίδραση των τερπενίων με προσθήκη όζοντος στον διπλό δεσμό C=C οδηγεί στον σχηματισμό ενός οζονιδίου, το οποίο είναι πολύ ασταθές και αποσυντίθεται σχηματίζοντας μια καρβονυλική ένωση και ένα διεγερμένο ενδιάμεσο δίριζο (ενδιάμεσο Criegee). Η πορεία διάσπασης του οζονιδίου εξαρτάται από την δομή του αρχικού αλκενίου και τα τελικά προϊόντα εξαρτώνται από τις δομές των σχηματιζόμενων καρβονυλικών ενώσεων αλλά κυρίως των δίριζων (Atkinson, 1997)



Εικόνα 5: Αντίδραση μονοτερπενίων με Ο₃ προς σχηματισμό οζονιδίου και μετέπειτα σχηματισμούς καρβονυλικών ενώσεων και ενδιάμεσων Criegee (Atkinson, 1997)

Η αντίδραση μονοτερπενίων και όζοντος είναι ισχυρά εξώθερμη, επομένως τα ενδιάμεσα Criegee που σχηματίζονται βρίσκονται σε διεγερμένες ηλεκτρονιακές καταστάσεις (ROO*) και καταστάσεις δόνησης (ROO≠). Τα ενδιάμεσα Criegee μπορούν να λάβουν μέρος σε περαιτέρω διμοριακές αντιδράσεις, μόνο εφόσον σταθεροποιηθούν μέσω συγκρούσεων, αλλιώς τα ενεργοποιημένα είδη αποσυντίθενται. Η αποσύνθεση τους οδηγεί στο σχηματισμό ριζών, μεταξύ των οποίων συγκαταλέγονται και οι ρίζες OH. Με αυτόν τον τρόπο τα μονοτερπένια δρουν ως πηγή ριζών στην τροπόσφαιρα. Οι αποδόσεις ριζών OH από αυτές τις αντιδράσεις φαίνεται

να είναι μεγαλύτερες όταν ο διπλός δεσμός των τερπενίων είναι εσωτερικός, παρά όταν είναι ακραίος και συζυγιακός (Atkinson & Aschmann, 1993)



Εικόνα 6: Αποσύνδεση ενδιάμεσων Criegee προς σχηματισμό ριζών ΟΗ και O(³P) (Atkinson, 1994)

Επίσης, τα σταθεροποιημένα ενδιάμεσα Criegee μπορούν να αντιδράσουν με μόρια νερού στην τροπόσφαιρα, σχηματίζοντας οργανικά οξέα. Η αντίδραση αυτή πραγματοποιείται μέσω ασταθών ύδροξυ-άλκυλο-υδροϋπεροξειδίων (OHCH₂ROOH)

Κατά την αντίδραση των μονοτερπενίων με νιτρικές ρίζες υπερισχύει επίσης η πορεία προσθήκης στον διπλό δεσμό C=C, παρά η απόσπαση ατόμου υδρογόνου. Η ηλεκτρονιόφιλη ρίζα NO₃ προσβάλει τον διπλό δεσμό σχηματίζοντας ένα ενδιάμεσο προσθήκης.



Εικόνα 7: Αντίδραση μονοτερπενίων με ρίζες ΝΟ₃ προς σχηματισμό β-νίτροξυ-άλκυλο ρίζα (Calogirou et al., 1999)

Η β-νίτροξυ-άλκυλο ρίζα που προκύπτει αντιδρά ταχύτατα με οξυγόνο, σχηματίζοντας β-νίτροξυ-άλκυλο-υπερόξυ ρίζα. Αυτή στη συνέχεια μπορεί να αντιδράσει με ΝΟ, σχηματίζοντας μια β- νίτροξυ-άλκοξυ ρίζα ή μια ρίζα με δυο νιτρικές ομάδες. Απουσία NO, η β-νίτροξυ-άλκυλο-υπερόξυ ρίζα μπορεί να αντιδράσει με υπερόξυ ρίζες (HO₂ ή RO₂) που βρίσκονται στην τροπόσφαιρα σχηματίζοντας νίτροξυ-υπεροξείδια, νίτροξυκαρβονυλικές ενώσεις και νίτροξυ-αλκοόλες. Η χημεία της προσθήκης νιτρικών ριζών στα τερπένια δεν έχει ερευνηθεί πλήρως, κυρίως λόγω της δυσκολίας απομόνωσης των ασταθών νιτρικών προϊόντων (Calogirou et al., 1999).

1.3.3 Πειραματικές προσεγγίσεις για το προσδιορισμό συγκεντρώσεων μονοτερπενίων στην ατμόσφαιρα.

Τα μονοτερπένια έχουν μετρηθεί με διάφορες αναλυτικές τεχνικές offline και online. Για την offline δειγματοληψία, ατμοσφαιρικά δείγματα μονοτερπενίων συλλέχθηκαν στο πεδίο σε προσροφητικούς σωλήνες δειγματοληψίας [(Hakola et al., 2003), (Hakola et al., 2009), (Kesselmeier et al., 2000), (Cerqueira et al., 2003), (Detournay et al., 2011), (Detournay et al., 2013)]. Οι σωλήνες δειγματοληψίας περιείχαν κατάλληλο προσροφητικό υλικό, όπως Tenax-TA και Carbopack B και C, για την δέσμευση των επιθυμητών ενώσεων. Έπειτα τα δείγματα αναλύονταν στο εργαστήριο με σύστημα αέριας χρωματογραφίας συζευγμένο με ανίχνευση ιοντισμού φλόγας (Gas Chromatography - Flame Ionization Detection, GC-FID) ή συζευγμένο με φασματογράφο μάζας (Gas Chromatography - Mass Spectrometer GC-MS).

Οι online τεχνικές που έχουν χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό μονοτερπενίων είναι η φασματομετρία μάζας μέσω της αντίδρασης μεταφοράς πρωτονίων (proton-transfer-reaction mass spectrometry, PTR-MS) [(Rinne et al., 2005), (Lappalainen et al., 2009), (Spirig et al., 2005), (Jordan et al., 2009), (Fortner et al., 2009), (Filella & Penuelas, 2006), (Davison et al., 2009)], η φασματομετρία μάζας - χρόνου πτήσης – αντίδρασης μεταφοράς πρωτονίων (proton-transfer-reaction time-of-flight-mass spectrometry, PTR-ToF-MS) (Seco et al., 2011) και ο αυτόματος αέριος χρωματογράφος με ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας (GC-FID) [(Panopoulou et al., 2020), (Cheng et al., 2018)].

Η ανάλυση των μονοτερπενίων με τη χρήση offline τεχνικών επιτρέπει την καλή ταυτοποίηση πολλών και πολύπλοκων ενώσεων, αλλά στερείται χρονικής ανάλυσης.

Από την άλλη πλευρά, οι μετρήσεις PTR-MS και PTR-ToF-MS δεν μπορούν να διακρίνουν μεταξύ ενώσεων με την ίδια μάζα και, ως εκ τούτου, δεν μπορούν να διαφοροποιήσουν τα μεμονωμένα μονοτερπένια (Hakola et al., 2012) αλλά δίνουν μεγάλης ακρίβειας αποτελέσματα για την συνολική μάζα τους.

Μετρήσεις μονοτερπενίων πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικά περιβάλλοντα, όπως δάση [(Kesselmeier et al., 2000), (Hakola et al., 2003), (Schade & Goldstein, 2003), (Rinne et al., 2005), (Spirig et al., 2005), (Hakola et al., 2009), (Lappalainen et al., 2009), (Seco et al., 2011), (Hakola et al., 2012)], αγροτικές περιοχές [(Cerqueira et al., 2003), (Detournay et al., 2011), (Detournay et al., 2013), (Jordan et al., 2009)], παράκτιες περιοχές (Davison et al., 2009) και αστικές περιοχές [(Noe et al., 2008), (Panopoulou et al., 2020), (Cheng et al., 2018), (Fortner et al., 2009), (Hellén et al., 2012)].

1.4 Αλκυλαμίνες

Οι αμίνες είναι οργανικές ενώσεις με μια αμινο-ομάδα και μπορούν να καταταχθούν ως πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς αμίνες έχοντας μοριακό τύπο RNH₂, R₂NH and R₃N αντίστοιχα, όπου R είναι είτε μια αλκυλομάδα είτε μια αρυλομάδα.



Εικόνα 8: Πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς αλκυλαμίνες

Οι αλκυλαμίνες είναι παράγωγα της αμμωνίας καθώς ένα ή παραπάνω άτομα υδρογόνου έχουν αντικατασταθεί από μία ή παραπάνω αλκυλομάδες. Όπως η αμμωνία, οι αμίνες είναι βάσεις καθόσον έχουν ένα αδέσμευτο ζεύγος ηλεκτρονίων στο άτομο του αζώτου που μπορούν να προσφέρουν. Η βασικότατα τους εξαρτάται από τον αριθμό και το μήκος της οργανικής αλυσίδας.

Οι αμίνες είναι πιο δραστικές βάσεις από την αμμωνία, καθώς οι αλκυλομάδες έχουν την τάση να "διώχνουν" τα ηλεκτρόνια μακριά τους, με αποτέλεσμα τη συσσώρευση του ηλεκτρονιακού νέφους προς το άτομο του αζώτου προσδίδοντάς του ένα φορτίο δ⁻. Έχουν πολύ σημαντική ικανότητα εξουδετέρωσης των οξέων και παρόλο που είναι χαμηλότερη από αυτήν της αμμωνίας είναι σημαντική ακόμη και σε συγκεντρώσεις 14-23% της αμμωνίας (Sorooshian et al., 2008).

Το παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζει σχηματικά τον κύκλο των αμινών από την εκπομπή τους έως την εναπόθεση τους.



Εικόνα 9: Σχηματικό διάγραμμα του κύκλου των αμινών στην ατμόσφαιρα (Ge et al., 2011)

1.4.1 Πηγές αλκυλαμινών στην ατμόσφαιρα

Οι αμίνες είναι πανταχού παρούσες ενώσεις, με περίπου 150 αμίνες και 30 αμινοξέα να έχουν ανιχνευτεί στην ατμόσφαιρα (Ge et al., 2011), και να εκπέμπονται στη

ατμόσφαιρα από ποικίλες πηγές είτε ανθρωπογενείς είτε βιογενείς. Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές είναι η κτηνοτροφία και διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες (όπως η βιομηχανία τροφίμων και η επεξεργασία - παραγωγή δέρματος). Επιπλέον, στη βιομηχανία οι αμίνες χρησιμοποιούνται ως διαλύτες για την απορρόφηση/δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα (CO₂) μετά την καύση. Άλλες ανθρωπογενείς πηγές είναι οι καύσεις, η κομποστοποίηση και τα αυτοκίνητα. Στις φυσικές εκπομπές περιλαμβάνονται οι εκπομπές από τη θάλασσα, η καύση βιομάζας, η βλάστηση και οι γεωλογικές πηγές – όπως οι ηφαιστειακές εκρήξεις και το έδαφος [(Ge et al., 2011), (Van Neste et al., 1987)]. Παρακάτω οι ποικίλες πηγές των αλκυλαμινών παρουσιάζονται αναλυτικά.



Εικόνα 10: Κύριες πηγές εκπομπών αλκυλαμινών (Ge et al., 2011)

Οι αμίνες σχηματίζονται μέσω αποκαρβοξυλίωσης στον γαστρεντερικό σωλήνα των ζώων από αναερόβια βακτήρια και εκπέμπονται από τα απόβλητά τους, σύμφωνα με το ακόλουθο γενικό μηχανισμό (Rappert & Müller, 2005):

$RCH(NH_2)COOH \rightarrow RCH_2NH_2 + CO_2$

Στην βιομηχανία τροφίμων και παραπροϊόντων τροφίμων, αμίνες εκπέμπονται κατά την επεξεργασία απόβλητων ιστών ζώων (TMA, C-4 αμίνες και αμίδια), κατά την ξήρανση ζαχαρότευτλων, κατά την παραγωγή ζωοτροφών όπως κρεατάλευρο (TMA), ιχθυάλευρο και κατά την παραγωγή τροφίμων όπως κρασί, μπύρα, καφέ, κακάο και τσάι. Η επεξεργασία ψαριών είναι σημαντική πηγή παραγωγής αμινών ειδικά TMA, που παράγεται κατά την οξείδωση του αζώτου, που υπάρχει στα θαλάσσια ψάρια, από μικροβιακή δράση. Επιπλέον, παράγονται και οι MA, DMA, EA, DEA, προπυλαμίνη (propylamine, PA, CH₃(CH₂)₂NH₂) και βουτυλαμίνη (butylamine, BA , CH₃(CH₂)₃NH₂). Άλλη σημαντική πηγή αμινών στην βιομηχανία τροφίμων είναι η παραγωγή αμύλου καλαμποκιού κατά την οποία εκπέμπεται κυρίως TMA. Επίσης αμίνες παράγονται κατά την κομποστοποίηση απορριμμάτων τροφίμων με κύρια να παράγεται η TMA.

Πέραν της βιομηχανίας τροφίμων αμίνες παράγονται στη χημική βιομηχανία και στη βιομηχανία δέρματος, αυτές είναι κυρίως αρωματικές αμίνες. Ένας σημαντικός αριθμός αμινών όπως TMA, MA, DMA, εκπέμπεται από τα οικιακά ανθρώπινα απόβλητα καθώς έχουν ανιχνευτεί κοντά σε εγκαταστάσεις συλλογής και επεξεργασίας λυμάτων. Ακόμη, η απορρόφηση – δέσμευση του CO₂ σε υδάτινο διάλυμα από αμίνες για την απομάκρυνση του από την ατμόσφαιρα χρησιμοποιείται ευρέως με αποτέλεσμα την απελευθέρωση στην ατμόσφαιρα αλκυλαμινών. Αμίνες, όπως αιθανολαμίνες, 1-προπυλαμίνη και 2-βουταμαμίνη έχουν την τάση να εξατμίζονται κατά τη χρήση τους ως διαλύτες απορρόφησης CO₂, καθώς έχει ανιχνευτεί τελική απώλεια 1.6 kg διαλύτη απορρόφησης ανά τόνο CO₂ (Thitakamol et al., 2007).

Επιπλέον, τα καύσιμα περιέχουν πολύ-αιθερικές αμίνες και πολύ-ισοβουτυλενο αμίνες. Αυτές σε συνδυασμό με την εκπομπή ΝΟχ από τα αυτοκίνητα οδηγούν στον σχηματισμό νιτροζαμινών. Τέλος, αλκυλαμίνες, όπως οι μεθυλαμίνη (methylamine, MA, CH₃NH₂), DMA, TMA, EA, και DEA, βρίσκονται στον καπνό, μαζί με άλλες αμίνες όπως οι ανιλίνες. Αξίζει να σημειωθεί πως στον καπνό έχουν ταυτοποιηθεί εκατοντάδες αζωτούχες ενώσεις, οι οποίες θεωρούνται και ως ρυπαντές εσωτερικού αέρα.

Όσον αφορά τις βιογενείς πηγές αμινών, η σημαντικότερη είναι η θάλασσα καθώς σε αυτήν βιοαποικοδομείται οργανική ύλη που περιέχει πρωτεΐνες, αμινοξέα και άλλες αζωτούχες ενώσεις. Η πλειονότητα των θαλάσσιων φυτών, ζώων και βακτηρίων περιέχουν αμίνες, όπως ΜΑ, DMA και TMA, καθώς οι συγκεκριμένες ενώσεις παράγονται κατά τις απεκκρίσεις και το μεταβολισμό θαλάσσιων οργανισμών. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι ότι οι μεθυλαμίνες μετρήθηκαν να αποτελούν το 16-20% του συνόλου των βασικών αέριων ενώσεων πάνω από την Αραβική Θάλασσα (Gibb et al., 1999).

Η αμέσως επόμενη φυσική πηγή αμινών είναι οι καύσεις βιομάζας κατά τις οποίες έχει ταυτοποιηθεί ότι απελευθερώνονται C₁ - C₅ αμίνες [(Lobert et al., 1990), (Yokelson et al., 1997)] καθώς και ορισμένα αλκυλαμίδια μακριάς αλκυλικής αλυσίδας, που χρησιμοποιούνται ως βιοδείκτες (Simoneit et al., 2003).

Επιπλέον πηγή αμινών στην ατμόσφαιρα αποτελεί η βλάστηση καθώς έχει αποδειχθεί πως τα φυτά κατά τη διάρκεια της ζωής τους απελευθερώνουν ποσότητες αμινών στην αέρια φάση, με την TMA (Schade and Crutzen, 1995) να παράγεται κατά κύριο λόγο αλλά και άλλες αμίνες να έχουν ανιχνευτεί, όπως η MA και η DEA. Τέλος, αμίνες εκπέμπονται από διάφορες γεωλογικές πηγές με κύρια την παραγωγή τους από ηφαιστειακές εκρήξεις (Mukhin, 1976). Ακόμη η ύπαρξη αζωτούχων ενώσεων στο έδαφος, όπως η MA και η βενζαμίνη, μπορούν να εισέρχονται στην ατμόσφαιρα είτε μέσω της γεωργικής καλλιέργειας (Schulten & Schnitzer, 1997).

1.4.2 Αντιδράσεις αμινών στην αέρια φάση

Οι αέριες αμίνες αντιδρούν με τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας με τα προϊόντα οξείδωσης τους να συμμετέχουν στον σχηματισμό δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (Secondary Organic Aerosol, SOA), (Murphy et al., 2007). Οι αμίνες οξειδώνονται στην ατμόσφαιρα από τις ρίζες OH, με την απόσπαση ενός ατόμου H,

αντιδρώντας ταχύτατα προς προϊόντα οξείδωσης όπως ιμίνες, αμμωνία, αμίδια, φορμαλδεΰδη, νιτροαμίνες, νιτροζαμίνες και αμινοαλδεΰδες. Αρκετές ενώσεις από αυτά τα προϊόντα οξείδωσης τους έχουν καρκινογόνες ιδιότητες [(NIOSH, 2012), (Lee & Wexler, 2013)]. Σε μικρότερο βαθμό, αντιδρούν με το O₃, τις NO₃ ρίζες και άτομα χλωρίου (Lee & Wexler, 2013). Επίσης, οι αμίνες προσλαμβάνονται από αερολύματα, διεργασία που μειώνει τη διάρκεια ζωής τους κατά τουλάχιστον 30% (Yu & Luo, 2014). Οι αμίνες συμμετέχουν σε ταχύτατες οξεοβασικές αντιδράσεις με ατμοσφαιρικά οξέα, σχηματίζοντας άλατα:

 $NR_{3(g)} + HX \leftrightarrow HNR_{3}X_{(s)}$

Όπου ΗΧ:HCl, ΗΝΟ₃

$$NR_{3(g)} + H_2SO_4(g) \leftrightarrow (HNR_3)_2SO_{4(s)}$$

Επιπλέον οι αμίνες μπορούν να αντιδρούν με οργανικά οξέα όπως δικαρβοξυλικά οξέα ή cis-9-οκταδεκενοϊκά οξέα παράγοντας αμίδια που περιέχουν μια ακυλο- ομάδα (R-C=O) συνδεδεμένη με ένα άτομο αζώτου (Ge et al., 2011).

Στην ατμόσφαιρα, οι αλκυλαμίνες λόγω της οξείδωσής τους από τις ρίζες υδροξυλίου OH, κατά τους καλοκαιρινούς μήνες έχουν χρόνους ζωής <16 ώρες για τη MA περίπου 11 ώρες για την EA, 4.6-7 ώρες για την TMA, 4.3 ώρες από τη DMA, 2.3-3.4 ώρες για τη DEA και περίπου 3 ώρες για την τριαιθυλαμίνη (triethylamine, TEA, (C₂H₅)₃N) σε θερμοκρασία δωματίου [(Schade & Crutzen, 1995), (Lee & Wexler, 2013)].

Πίνακας 1: Σταθερές ταχύτητας και χρόνος ζωής για τις αντιδράσεις των αμινών με τις ρίζες ΟΗ, θεωρώντας ότι η συγκέντρωση του ΟΗ ισούται με 1 × 10⁶ molecules/cm³ (D. Lee & Wexler, 2013)

	DMA	EA	ТМА	DEA	TEA
Θερμοκρασία (Κ)	295–298	295–298	295–298	298	298
Σταθερά ταχύτητας (cm³/molecules/s)	(6.49–7.10) x10 ⁻¹¹	(2.38–2.77) x10 ⁻¹¹	(3.58–6.09) x10 ⁻¹¹	(7.40–11.9) x10 ⁻¹¹	7.70 x10 ⁻¹¹
Χρόνος ζωής (h)	4.3	10–11.7	4.6–7	2.3–3.4	3.0

Ένας προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης μιας αλκυλαμίνης στην αέρια φάση με τη ρίζα ΟΗ δίνεται παρακάτω:



Εικόνα 11: Προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης της DMA με τη ρίζα OH (Grosjean, 1991)

Η αντίδραση των αλκυλαμινών με το όζον γίνεται με την προσθήκη ενός ατόμου Ο στο άτομο του Ν της αμίνης σχηματίζοντας μια ιμίνη, όπως φαίνεται παρακάτω:



Εικόνα 12: Προτεινόμενος μηχανισμός της αντίδρασης της DMA με το Ο₃ (Tuazon et al., 1994)

Η απομάκρυνση των αμινών μέσω του O₃ είναι αμελητέα, ενώ η απομάκρυνση τους από τις NO₃ ρίζες είναι σημαντικότερη όπως έχουν δείξει μελέτες σε θαλάμους (Malloy et al., 2009). Ωστόσο, η απομάκρυνση των αμινών από τις NO₃ ρίζες εξακολουθεί να είναι αμελητέα σε σχέση με αυτή από τις ρίζες OH. Η αντίδραση των αμινών με τις NO₃ ρίζες βασίζεται στην απόσπαση ενός ατόμου υδρογόνου από τον δεσμό άνθρακα – υδρογόνου ή από το δεσμό αζώτου – υδρογόνου, προς σχηματισμό ενός μορίου νιτρικού οξέος. Εναλλακτικά, όπως φαίνεται και στην παρακάτω εικόνα, η νιτρική ρίζα μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό αμιδίου, ιμίνης, νιτροζαμίνης και αλδεΰδης



Εικόνα 13: Προτεινόμενος μηχανισμός οξείδωσης αμίνης από τις ΝΟ₃ ρίζες (Malloy et al., 2009)

Ετερογενείς αντιδράσεις μπορούν επίσης να οξειδώσουν τις αμίνες, καθόσον σε νερό ομίχλης στο Ντέιβις της Αμερικής έχουν ανιχνευτεί αιθανολαμίνη και ΜΑ με χρόνους ζωής 45.8 και 91.6 μέρες αντίστοιχα υπό τυπικές χειμερινές συνθήκες, και τελικά προϊόν αποικοδόμησής τους ανόργανο άζωτο, όπως αμμώνιο (McGregor and Anastasio, 2001).

Γνωρίζουμε επίσης ότι οι αλκυλαμίνες συμμετέχουν στο σχηματισμό αερολυμάτων συμβάλλοντας στη δημιουργία νέων σωματιδίων και στην επαύξηση τους [(Erupe et al., 2011), (Kulmala et al., 2005), (Kulmala et al., 2013), (H. Yu et al., 2012), (Zhang, 2010), (Zhang et al., 2012)]. Επειδή είναι πιο ισχυρές βάσεις από την αμμωνία, οι αμίνες μπορούν να δεσμεύουν το θειικό οξύ πιο αποτελεσματικά από την αμμωνία. Ως εκ τούτου, έχουν αναγνωριστεί ως βασικός παράγοντας παραγωγής νέων σωματιδίων σταθεροποιώντας τις μικρές μοριακές συστάδες και ενισχύοντας τον σχηματισμό σωματιδίων, που ξεκινάει από το θειικό οξύ, πιο αποτελεσματικά από ό,τι η αμμωνία (Kurtén et al., 2008). Πειράματα σε θαλάμους προσομοιώσεων χημικών αντιδράσεων έδειξαν ότι μερικά μέρη στο τρισεκατομμύριο (ppt) DMA είναι ικανά να ενισχύσουν τον ρυθμό πυρηνοποίησης των σωματιδίων κατά περισσότερες από τρεις τάξεις μεγέθους σε σύγκριση με την NH₃.

1.4.3 Επιφανειακή εναπόθεση των αμινών

Οι κύριοι μηχανισμοί απομάκρυνσης των αμινών από την ατμόσφαιρα σε επιφάνειες από την χημεία στην αέρια φάση, την υγρή και ξηρή εναπόθεση. Η υψηλή τάση ατμών των χαμηλού μοριακού βάρους αλκυλαμινών (π.χ. ΜΑ, DMA, TMA) και η υψηλή υδατοδιαλυτότητα τους, κάνουν την υγρή εναπόθεση σημαντική πηγή απομάκρυνση τους από την ατμόσφαιρα. Η υγρή εναπόθεση των αλκυλαμινών σε συνδυασμό με την υψηλή δραστικότητα τους και την ικανότητα τους να εξουδετερώνουν τα οξέα έχουν ως αποτέλεσμα η ξηρή εναπόθεση τους να είναι λιγότερο πιθανή πορεία απομάκρυνσης των αλκυλαμινών από την ατμόσφαιρα.

Αλκυλαμίνες έχουν ανιχνευτεί στο νερό της βροχής (Van Neste et al., 1987), αλλά και στο νερό της ομίχλης [(McGregor and Anastasio, 2001), (Herckes et al., 2007)]. Τυπική συγκέντρωση των αλκυλαμινών στο νερό της βροχής είναι <0.002 – 2.7 μmol N/dm³ (Cornell et al., 2003). Αμίνες έχουν επίσης ανιχνευθεί σε κατακρημνίσεις, όπως σε υγρές κατακρημνίσεις στη Νέα Υόρκη των ΗΠΑ με μέσες τιμές 0.006 mg/L (Likens and Galloway, 1983), επιφανειακά ιζήματα από στη βορειοδυτική Αφρική (Lepple and Brine, 1976), και ηπειρωτικές κατακρημνίσεις σε αγροτικές περιοχές της Κεντρική Βιρτζίνια των ΗΠΑ με εύρος τιμών 6 – 325 nM (Gorzelska et al., 1992).

Η παρουσία των αμινών στο νερό της βροχής θα μπορούσε να είναι ένας συνδυασμός σχηματισμού σωματιδίων λόγω σύλληψης των αέριων και σωματιδιακών αμινών από προϋπάρχοντα σωματίδια (scavenging) και διαλυτοποίησης στο νερό της βροχής. Όσον αφορά τη σάρωση/scavenging, οι αμίνες είναι μεταξύ των πιθανών ενώσεων οργανικού αζώτου στα σταγονίδια των νεφών (Hill et al., 2007). Ακόμη, έχει διαπιστωθεί ότι η συγκέντρωση της MA που έχει παρατηρηθεί στο νερό της βροχής μπορεί σε μεγάλο βαθμό να εξηγηθεί από τη σάρωση αέριων αμινών της θαλάσσιας ατμόσφαιρας (Van

Neste et al., 1987). Επίσης, οι Gibb et al. (1999) έδειξαν ότι η σάρωση αμινών από αερολύματα συνεισέφερε περίπου 0.5% του ιόντος αμμωνίου NH₄⁺ και της MA στο νερό της βροχής που συλλέχθηκε πάνω από την Αραβική Θάλασσα. Οι Calderón et al. (2007) έδειξαν ότι αν και η σάρωση αέριων και σωματιδιακών αμινών ήταν σημαντική, η σάρωση του αέριου διαλυμένου οργανικού αζώτου ευθυνόταν για το ~99% της υγρής εναπόθεσης. Όλες αυτές οι μελέτες δείχνουν ότι οι αμίνες στην υγρή εναπόθεση προέρχονται κυρίως από τη σάρωση αέριων αμινών ενώ οι σωματιδιακές αμίνες (συμπεριλαμβανομένων των αλάτων του αμινίου) συμβάλλουν σχετικώς ελάχιστα.

Αν και δεν υπάρχουν διαθέσιμα στοιχεία για την εκτίμηση των παγκόσμιων ή περιφερειακών ροών ατμοσφαιρικής εναπόθεσης των αμινών, δεδομένου ότι οι αμίνες συγκαταλέγονται μεταξύ των ενώσεων του υδατικού διαλυμένου οργανικού αζώτου (DON) που έχουν αναγνωριστεί ως σημαντικά συστατικά των κατακρημνισμάτων (Cornell et al., 1995), η συμβολή των αμινών μπορεί να είναι μη αμελητέα.

Όσον αφορά την ανταλλαγή των αέριων αμινών με τη θάλασσα, ο Ειρηνικός Ωκεανός προτάθηκε ότι μπορεί να λειτουργεί ως πηγή για τις ΜΑ και ΤΜΑ, αλλά και ως περιοχή δέσμευσης (sink) της DMA (Van Neste et al., 1987). Στην Αραβική Θάλασσα, τα παράκτια ύδατα θα μπορούσαν να εκπέμπουν ή να απορροφούν ατμοσφαιρικές μεθυλαμίνες, ενώ τα υπεράκτια ύδατα βρέθηκαν να δρουν ως σταθερή καταβόθρα, αν και οι ροές που υπολογίστηκαν ήταν μικρότερες από εκείνες της NH₃ [(Gibb et al., 1999), (Naqvi et al., 2005)].

1.4.4 Επιπτώσεις Αλκυλαμινών στην Υγεία

Αλκυλαμίνες, όπως οι ΜΑ, DMΑ, ΕΑ έχουν μία χαρακτηριστική δυσάρεστη οσμή ψαριού και μερικές από αυτές είναι υψηλά τοξικές και δραστικές ενώσεις. [http://www.osha.gov, (Greim et al., 1998)]. Μπορούν να εισέλθουν στον οργανισμό μέσω της εισπνοής, της κατάποσης και της επαφής - απορρόφηση από το δέρμα, προκαλώντας ερεθισμό στο δέρμα, το αναπνευστικό σύστημα, τα ματιά, τη μύτη, το λαιμό. Συμπτώματα της έκθεσης στις αλκυλαμίνες είναι πονοκέφαλος, υπνηλία, βήχας, φτέρνισμα, δύσπνοια, διάρροια, συριγμός, οίδημα των πνευμόνων, θολή όραση, επιπεφυκίτιδα, νέκρωση του κερατοειδούς, ερυθρότητα των ματιών, εγκαύματαερυθρότητα του δέρματος, κοιλιακό πόνος, έμετος, και ναυτία. Συνεπώς, τα όργανα που προσβάλλονται είναι τα μάτια, το δέρμα, τα νεφρά, το συκώτι, το αναπνευστικό σύστημα, το κεντρικό νευρικό σύστημα και το καρδιοαγγειακό σύστημα. Ωστόσο οι περισσότερες από τις αλκυλαμίνες δεν είναι καρκινογόνες.

1.4.5 Πειραματικές προσεγγίσεις για το προσδιορισμό συγκεντρώσεων αμινών στην ατμόσφαιρα.

Οι συγκεντρώσεις των αλκυλαμινών στην ατμόσφαιρα είναι χαμηλές, της τάξεως των ppt ή και χαμηλότερες, και ποικίλουν ανάλογα με την εγγύτητα των πηγών τους. Η δραστικότητα των αμινών σε συνδυασμό με την μικρή τους συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα έχει ως αποτέλεσμα να έχουν γίνει λίγες μετρήσεις. Έτσι, παρόλο που το επιστημονικό ενδιαφέρον γύρω από τις αμίνες έχει αυξηθεί τα τελευταία χρόνια, σχετικά λίγα είναι γνωστά για την ατμοσφαιρική τους χημεία, ειδικά για ότι αφορά την κατανομή τους στην αέρια/σωματιδιακή φάση.

Οι αλκυλαμίνες αέριας φάσης έχουν μετρηθεί με διάφορες αναλυτικές τεχνικές τόσο online όσο και offline. Όσον αφορά της δειγματοληψία κατά τις offline τεχνικές, ατμοσφαιρικά δείγματα έχουν συλλεχθεί σε ίνες μικροεκχύλισης στερεάς φάσης (Parshintsev et al., 2015), σε φίλτρα από υαλοβάμβακα (Glass Fiber Filter, GFF) εμποτισμένα με φωσφορικό οξύ (Kieloaho et al., 2013), σε δείγματα από ρητίνες ιοντοανταλλαγής (Dawson et al., 2014), ενώ οι Akyüz et al. [(2007), (2008)] διήθησαν δείγματα ατμοσφαιρικών αμινών δια μέσου όξινου διαλύματος για την παγίδευση τους ως υδροχλωρικά άλατα. Οι ίνες μικροεκχύλισης στερεάς φάσης αναλύθηκαν με αέρια χρωματογραφία συνδεδεμένη με φασματομετρία μάζας (GC-MS), τα φίλτρα (GFF) αναλύθηκαν με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης συνδεδεμένη με φασματομετρία μάζας (HPLC-MS), οι ρητίνες ιοντοανταλλαγής αναλύθηκαν με ιοντική χρωματογραφία (IC) και το διάλυμα οξέος έπειτα από την διήθηση αναλύθηκε σε ένα σύστημα GC-MS.

Όσον αφορά τις online τεχνικές, για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των αλκυλαμινών αέριας φάσης έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες τεχνικές, όπως

- η φασματομετρία μάζας χημικού ιοντισμού [chemical ionization mass spectrometry, CIMS, (Sellegri et al., 2005), (You et al., 2014), (H. Yu & Lee, 2012)],
- η φασματομετρία μάζας μεταφοράς πρωτονίων σε πίεση περιβάλλοντος [ambient pressure proton transfer mass spectrometry, AmPMS, (Hanson et al., 2011), (Freshour et al., 2014)],
- η φασματομετρία μάζας χημικού ιοντισμού με διπειφάνεια ατμοσφαιρικής πίεσης και αναλυτή χρόνου πτήσης [chemical ionization atmospheric pressure interface time-of-flight mass spectrometry, CI-APi-TOF, (Sipilä et al., 2015), (Kürten et al., 2016)],
- ο χημικός ιοντισμός υψηλής διαχωριστικής ισχύς με χρόνο πτήσης [high-resolution time-of-flight chemical ionization, HRToF-CIMS, (Zheng et al., 2015), (Yao et al., 2016)],
- η ιοντική χρωματογραφία για τη μέτρηση αερολυμάτων και αερίων στον ατμοσφαιρικό αέρα, σε συνδυασμό με φασματομετρία μάζας [ion chromatography instrument for measuring aerosols and gases in ambient air, coupled with mass spectrometry, MARGA-MS, (Hemmilä et al., 2018)],
- ο ιοντικός χρωματογράφος παρακολούθησης ιόντων περιβάλλοντος [ambient ion monitor ion chromatograph, AIM-IC, (VandenBoer et al., 2011), (VandenBoer et al., 2012)].

Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, οι ατμοσφαιρικές μετρήσεις των αμινών στην αέρια φάση είναι περιορισμένες, καλύπτοντας κυρίως μικρές χρονικές περιόδους και λαμβάνοντας χώρα σε πόλεις, αστικές και προαστιακές περιοχές. Λίγες μόνο μελέτες πραγματοποιήθηκαν σε αγροτικά και βόρεια περιβάλλοντα [(Kulmala et al., 2013), (Kieloaho et al., 2013), (Sellegri et al., 20050), (Freshour et al., 2014), (Sipilä et al., 2015), (Hemmilä et al., 2018)], λίγες σε γεωργικές περιοχές [(Kürten et al., 2016), (Zheng et al., 2015)] και ακόμη λιγότερες σε παράκτια περιβάλλοντα [(Van Neste et al., 1987), (Freshour et al., 2014)]. Όσον αφορα την περιοχή μας της Ανατολικής Μεσογείο, μετρήσεις έχουν γίνει μόνο στην σωματιδιακή φάση από τους Violaki & Mihalopoulos (2014).

2 Σκοπός της μελέτης

Τα αιωρούμενα σωματίδια επηρεάζουν το ενεργειακό ισοζύγιο του πλανήτη είτε άμεσα, με την απευθείας αλληλεπίδραση των σωματιδίων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία σκεδάζοντας και απορροφώντας την, είτε έμμεσα μεταβάλλοντας τις μικροφυσικές ιδιότητες των νεφών, των οπτικών τους ιδιοτήτων και του χρόνου ζωής τους. Σύμφωνα με την τελευταία διακυβερνητική αναφορά για το κλίμα, η μεγαλύτερη αβεβαιότητα στην κατανόηση των κλιματικών διεργασιών έγκειται στους μηχανισμούς αλληλεπίδρασης των αερολυμάτων με τα νέφη.

Τα δευτερογενή αιωρούμενα σωματίδια παράγονται στην ατμόσφαιρα από το μετασχηματισμό και τη συμπύκνωση πρόδρομων αέριων ενώσεων. Οι ακριβείς μηχανισμοί σχηματισμού δευτερογενών αιωρούμενων σωματιδίων (NPF) και μεγέθυνσης τους σε μεγέθη ικανά να δράσουν ως CCN δεν έχουν κατανοηθεί πλήρως, καθώς έχουν έντονο περιφερειακό χαρακτήρα εφόσον καθορίζονται από την εκάστοτε μετεωρολογία και την αφθονία πρόδρομων ενώσεων. Πρόσφατες μελέτες δείχνουν ότι ο δευτερογενής σχηματισμός NPF στην ατμόσφαιρα είναι ένα παγκόσμιο και συνεχόμενο φαινόμενο, με σημαντική συμβολή στις συνολικές συγκεντρώσεις των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων. Η κατανόηση των πολύ αρχικών σταδίων του NPF απαιτεί λεπτομερή γνώση των συγκεντρώσεων και της χημικής σύστασης των αέριων ενώσεων που συμμετέχουν στο σχηματισμό και την επαύξηση των αιωρούμενων σωματιδίων.

Βασικά συστατικά που συμμετέχουν στο δευτερογενή σχηματισμό αερολυμάτων στην ατμόσφαιρα είναι αέριες ενώσεις με πολύ χαμηλή πτητικότητα (π.χ. θειικό οξύ, H₂SO₄, και εξαιρετικά οξειδωμένες οργανικές ενώσεις, ELVOCs) και ενώσεις που μπορούν να διευκολύνουν το σχηματισμό συμπλόκων χαμηλής πτητικότητας, όπως αέρια αμμωνία ή αμίνες που σχηματίζουν σύμπλοκα οξέος-βάσης με ανόργανα ή οργανικά οξέα. Οι ELVOCs πέρα από την συμμετοχής τους στην ατμοσφαιρική πυρηνοποίηση συμμετέχουν και στην επαύξηση των σωματιδίων. Μελέτες έχουν δείξει ότι τα ELVOCs παράγονται κατά τη διάρκεια της οζονόλυσης μονοτερπενίων.

Στην περιοχή μας, οι μετρήσεις μονοτερπενίων είναι περιορισμένες ως προς τη χρονική και οικοσυστημική κάλυψη, καλύπτοντας κυρίως δασικές περιοχές. Αν και τα δέντρα είναι υπεύθυνα για το μεγαλύτερο μέρος των εκπομπών των μονοτερπενίων στην ατμόσφαιρα, η συμβολή των θάμνων και των φρύγανων, που είναι χαρακτηριστική βλάστηση στην περιοχή μας, δεν έχει εκτεταμένα μελετηθεί.

Όσον αφορά τις αμίνες, έχει αποδειχτεί ότι οι αμίνες είναι πολύ πιο αποτελεσματικές στο να σταθεροποιούν σύμπλοκα χαμηλής πτητικότητας σε ίδιες συγκεντρώσεις με την αμμωνία. Ωστόσο, ένα από τα μεγαλύτερα εναπομένοντα προβλήματα στην κατανόηση του ρόλου των αμινών στην ατμοσφαιρική πυρηνοποίηση είναι η δυσκολία μέτρησης των συγκεντρώσεών με τις μετρήσεις τους στην ατμόσφαιρα να είναι περιορισμένες και να καλύπτουν μικρές χρονικές περιόδους, οδηγώντας σε μεγάλη αβεβαιότητα στην ατμοσφαιρική τους αφθονία.

Στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου έχει δειχθεί ότι τα NPF είναι συχνά και επαναλαμβανόμενα φαινόμενα. Καθώς η Ανατολική Μεσόγειος είναι ένα σταυροδρόμι αέριων ρύπων και ταυτόχρονα μια περιοχή που αναμένεται να πληγεί έντονα από την κλιματική αλλαγή, η παραγωγή νέων αερολυμάτων είναι εξαιρετικά ευαίσθητη σε μεταβολές στη σύσταση της ατμόσφαιρας και του κλίματος και με τη σειρά της εισαγάγει μεγάλες αβεβαιότητες στις κλιματικές προβλέψεις.

Λαμβάνοντας υπόψη τη περιβαλλοντική σημασία των ατμοσφαιρικών μονοτερπενίων και των αμινών καθώς και την έλλειψη επαρκών δεδομένων για τις συγκεντρώσεις τους στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου για τον προσδιορισμό των ποικίλων επιδράσεών τους, ο σκοπός της παρούσας διατριβής είναι να συμπληρώσει αυτό το κενό. Οι επιμέρους στόχοι της παρούσας εργασίας είναι:

 Παρατηρήσεις επιπέδων και χρονικής διακύμανσης μονοτερπενίων στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου Η παρούσα μελέτη παρουσιάζει ένα πλήρες έτος συστηματικών ατμοσφαιρικών παρατηρήσεων μονοτερπενίων στο σταθμό του Παν/μίου Κρήτης στο Φινοκαλιά, μια απομακρυσμένη παράκτια τοποθεσία που χαρακτηρίζεται από φρυγανική βλάστηση τυπική για το νησί της Κρήτης. Τα μονοτερπένια μετρήθηκαν σε συνεχή βάση στην περιοχή αυτή από τον Μάρτιο του 2014 έως τον Απρίλιο του 2015. Προσδιορίστηκε η εποχιακή και ημερήσια μεταβλητότητα των μονοτερπενίων και η συσχέτισή τους με ταυτόχρονες παρατηρήσεις άλλων ρύπων και NPF events που παρατηρήθηκαν στην ίδια περιοχή. Τα αποτελέσματα περιγράφονται στο Κεφάλαιο 5.1

 Παρατηρήσεις επιπέδων και χρονικής διακύμανσης αέριων αλκυλαμινών στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου

Οι πρώτες μακροχρόνιες μετρήσεις αμινών στην Ανατολική Μεσόγειο με δείγματα που συλλέχθηκαν συστηματικά από τον Ιανουάριο του 2013 έως τον Ιούλιο του 2016, πραγματοποιήθηκαν και επέτρεψαν τον προσδιορισμό της μεταβλητότητας και των εποχιακών κύκλων των αμινών στο Φινοκαλιά. Η μεθοδολογία που αναπτύχθηκε από τους Kieloaho et al. (2013) για τη συλλογή και ανάλυση δειγμάτων για την ανίχνευση αλκυλαμινών σε αέρια φάση βελτιστοποιήθηκε και τυποποιήθηκε για δείγματα που συλλέχθηκαν στο σταθμό της στην Ανατολική Μεσόγειο. Οι παρατηρούμενες συγκεντρώσεις αμινών συγκρίθηκαν με ταυτόχρονες παρατηρήσεις άλλων ρύπων, φαινόμενα NPF και αριθμητικές συγκεντρώσεων σωματιδίων στην περιοχή πυρήνωσης που μετρήθηκαν επίσης στο Φινοκαλία. Τα αποτελέσματα περιγράφονται στο Κεφάλαιο 5.2

 Εκτίμηση της συμμετοχής των μονοτερπενίων και αμινών στη παραγωγή νέων σωματιδίων στο Φινοκαλιά με τη χρήση αριθμητικών προσομοιώσεων

Για την κατανόηση του NPF στην περιοχή της ανατολικής Μεσογείου χρησιμοποιήσαμε το μοντέλο κουτιού MALTE-BOX για την προσομοίωση δύο διαφορετικών περιβαλλοντικών συνθηκών διάρκειας, μίας εβδομάδας η καθεμία. Κατά τη διάρκεια της μίας περίπτωσης παρατηρήθηκαν φαινόμενα NPF ενώ κατά τη διάρκεια της άλλης όχι. Ως δεδομένα εισόδου στο MALTE-BOX χρησιμοποιήθηκαν μετρήσεις από το σταθμό του Φινοκαλιά και συμπληρώθηκαν από αποτελέσματα αριθμητικών προσομοιώσεων μοντέλου μεταφοράς και χημείας. Για τη διερεύνηση των κύριων παραγόντων που επηρεάζουν το NPF στην περιοχή αλλά και για τον προσδιορισμό της κατάλληλης παραμετροποίησης σχηματισμού νέων σωματιδίων για την υποτροπική περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου πραγματοποιήθηκε μια σειρά ελέγχων ευαισθησίας, προκειμένου να αναπαραχθεί η παρατηρούμενη αριθμητική κατανομή μεγέθους και η χρονική εξέλιξή της. Προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν με το μοντέλο κουτιού ARCA καθώς το MALTE-BOX που αντικαταστάθηκε από αυτό. Τα αποτελέσματα των αριθμητικών προσομοιώσεων περιγράφονται στο Κεφάλαιο 5.3.

Τα κύρια αποτελέσματα και τα συμπεράσματα συνοψίζονται στο τελευταίο κεφάλαιο της διατριβής μαζί με προοπτικές για μελλοντική έρευνα στη θεματική.

3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 Περιοχή δειγματοληψιών

Για την παρούσα μελέτη, ατμοσφαιρικά δείγματα συλλέχθηκαν αλλά και διάφορες παρατηρήσεις έλαβαν χώρα στο σταθμό του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών και Χημικών Διεργασιών (ΕΠΕΧΗΔΙ) παρακολούθησης της ατμόσφαιρας του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης στο Φινοκαλιά. Ο σταθμός Φινοκαλιά (https://finokalia.chemistry.uoc.gr/) βρίσκεται (35°20'N, 25°40'E, 250 m a.s.l) σε μια απομακρυσμένη τοποθεσία στη βορειοανατολική ακτή του νησιού της Κρήτης στο Νομό Λασιθίου στην Ελλάδα. Έχει αμελητέα επιρροή από τοπικές ανθρωπογενείς πηγές καθώς το πλησιέστερο μεγάλο αστικό κέντρο είναι η πόλη του Ηρακλείου που βρίσκεται περίπου 50 km δυτικά του σταθμού. Η Αθήνα, που βρίσκεται 350 km βορειοδυτικά του σταθμού, και άλλα αστικά κέντρα της Ευρώπης, είναι οι κύριες πηγές ρύπανσης για την Ανατολική Μεσόγειο ειδικά κατά την διάρκεια του καλοκαιριού όπου B/BA άνεμοι υπερισχύουν. Στην ευρύτερη περιοχή (σε απόσταση μικρότερη των 20 km) δεν απαντώνται ανθρωπογενείς δραστηριότητες πλην αγροτικών εργασιών. Ο σταθμός βρίσκεται στην κορυφή ενός υψώματος περίπου 250 m πάνω από τη θάλασσα, σε ιδανική θέση για τη μελέτη των αερίων μαζών που προέρχονται από την ηπειρωτική Ευρώπη, καθώς το σημείο στο οποίο βρίσκεται είναι εκτεθειμένο προς τη θάλασσα για τις διευθύνσεις ανέμων μεταξύ 90-270°. Ο σταθμός μπορεί να επηρεαστεί και από νότιους ανέμους οι οποίοι μεταφέρουν σημαντικές ποσότητες σκόνης από τη Σαχάρα. Η μεταφορά αυτή γίνεται σε μεγάλο βαθμό πάνω από το οριακό στρώμα ανάμιξης και δε παρεμποδίζεται από τις αρκετά ψηλές οροσειρές του νησιού. Η τοποθεσία λειτουργεί από το 1993, είναι καλά χαρακτηρισμένη από ατμοσφαιρικές μετρήσεις (Mihalopoulos et al., 1997) και είναι αντιπροσωπευτική για τις συνθήκες θαλάσσιου υποβάθρου της Ανατολικής Μεσογείου (Lelieveld et al., 2002), με αμελητέα επιρροή από τοπικές ανθρωπογενείς πηγές. Ο σταθμός είναι μέρος των δικτύων των πανευρωπαϊκών υποδομών Aerosols, Clouds,

and Trace Gases Research Infrastructure (ACTRIS) και Integrated Carbon Observation System (ICOS).



Εικόνα 14: Η τοποθεσία και ο σταθμός Φινοκαλιά στην Κρήτη



Εικόνα 15: Ο σταθμός Φινοκαλιά

3.2 Περίοδος μελέτης

Στην παρούσα μελέτη, παρουσιάζονται συστηματικές παρατηρήσεις αμινών και μονοτερπενίων στο σταθμό στο Φινοκαλιά, μια απομακρυσμένη παράκτια περιοχή,

που επηρεάζεται κυρίως από φρυγανική βλάστηση που είναι τυπική και άφθονη στο νησί της Κρήτης.

Για τον προσδιορισμό των αέριων αμινών στη περιοχή, συλλέχθηκαν αέρια δείγματα σε συστηματική βάση στο σταθμό Φινοκαλιά, κατά τη διάρκεια μιας περιόδου 3.5 ετών από τον Ιανουάριο του 2013 έως τον Ιούλιο του 2016. Κάθε εβδομάδα συλλέγονταν τρία δείγματα, ένα εβδομαδιαίο (144 ώρες δειγματοληψίας, 144h) και δύο δείγματα τριών ημερών (72 ώρες δειγματοληψίας, 72h) που λειτουργούσαν παράλληλα. Στην παρούσα μελέτη, τα αποτελέσματα των δειγμάτων 72h, που είναι τα πιο άφθονα, παρουσιάζονται αναλυτικά για την επίτευξη μας σαφής και ομοιόμορφής εικόνα της μεταβλητότητας των αμινών. Συνολικά συλλέχθηκαν 358 δείγματα.

Για τον προσδιορισμό των μονοτερπενίων συλλέχθηκαν δείγματα ενός έτους από τον Μάρτιο του 2014 έως τον Απρίλιο του 2015. Συνολικά 345 αέρια δείγματα συλλέχθηκαν σε προσροφητικούς σωλήνες δειγματοληψίας. Δείγματα συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια τριών εντατικών εκστρατειών μετρήσεων. Η πρώτη εντατική εκστρατεία μετρήσεων έλαβε χώρα την άνοιξη του 2014, από τις 13 Μαρτίου 2014 έως τις 9 Απριλίου 2014. Η δεύτερη εντατική εκστρατεία μετρήσεων έλαβε χώρα το καλοκαίρι του 2014, από τις 16 Ιουνίου 2014 έως τις 4 Αυγούστου 2014. Η τρίτη εντατική εκστρατεία μετρήσεων έλαβε χώρα την άνοιξη του 2015, κατά τη διάρκεια όλου του Μαρτίου. Κατά τη διάρκεια της εκστρατείας του 2014 διερευνήθηκαν ημερήσιοι κύκλοι με τη συλλογή 8 δειγμάτων ανά ημέρα με χρόνο συλλογής δείγματος μία ώρα. Τα δείγματα συλλέχθηκε ένα μεσημεριανό και ένα νυχτερινό δείγμα κάθε ημέρα. Πέρα από τις εντατικές εκστρατείες μετρήσεων, καθιερώθηκε η συστηματική συλλογή ενός ημερήσιου κύκλου μονοτερπενίων ανά εβδομάδα από τις 13 Οκτωβρίου του 2014 έως τις 20 Απριλίου του 2015.

Λεπτομέρειες για τη μέθοδο δειγματοληψίας τόσο των μονοτερπενίων όσο και των αμινών παρουσιάζονται παρακάτω.

3.3 Δειγματοληψίες μονοτερπενίων και αμινών

3.3.1 Μονοτερπένια

Τα δείγματα συλλέχθηκαν και παγιδεύτηκαν σε ειδικούς προσροφητικούς σωλήνες δειγματοληψίας, οι οποίοι είναι γεμισμένοι με ένα κατάλληλο προσροφητικό υλικό. Το προσροφητικό υλικό επιλέχθηκε με βάση τη θερμοκρασία αντοχής του και τις ουσίες που προσροφά. Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν προσροφητικοί σωλήνες δειγματοληψίας κατασκευασμένοι από ανοξείδωτο χάλυβα. Τους σωλήνες αυτούς τους γεμίσαμε με το προσροφητικό Tenax TA 60/80 (Hollender et al., 2002), που είναι μία πορώδες πολυμερής ρητίνη βασισμένη στο οξείδιο 2,6-διφαινυλένιο κατάλληλη για την προσρόφηση μονοτερπενίων καθώς είναι κατάλληλο για την προσρόφηση πτητικών και ημι-πτητικών ατμοσφαιρικών ενώσεων. Είναι κατάλληλο για τη δέσμευση ενώσεων με σημεία βρασμού από 100°C έως 400°C. Έχει χαμηλή συγγένεια με το νερό (είναι υδρόφοβο), γεγονός που το κάνει κατάλληλο για την ανάλυση δειγμάτων σε υψηλά επίπεδο ακαθαρσιών, θερμοκρασιακή αντοχή έως τους 350°C, πυκνότητα 0.25 g/cc, μέσο μέγεθος πόρων 200 nm και μέγεθος πλέγματος 60/80 mesh. Το μέγεθος του πλέγματος είναι κατάλληλο για την αποφυγή της πτώσης της πίεσης στο εσωτερικό του σωλήνα .

Οι προσροφητικοί σωλήνες δειγματοληψίας πληρώθηκαν με το προσροφητικό υλικό σύμφωνα με την Εικόνα 16. Στα δύο άκρα του σωλήνα τα ακραία 15mm του δεν προστέθηκε προσροφητικό υλικό καθώς αυτά δεν θερμαίνονταν κατά την πρωτοβάθμια εκρόφηση. Για την αποφυγή επιμολύνσεων τοποθετήθηκαν ελατήρια στα δύο άκρα και δίπλα από τα ελατήρια τοποθετήθηκαν από ένα ανοξείδωτο δίχτυ για την συγκράτηση του Tenax.

Μετά την πλήρωση του σωλήνα δειγματοληψίας με το προσροφητικό υλικό αλλά και κάθε ανάλυση ακολούθησε καθαρισμός των προσροφητικών σωλήνων δειγματοληψίας που επιτεύχθει με τη θέρμανση τους για 90 λεπτά στους 320°C υπό συνεχή ροή ηλίου 100ml·min⁻¹.



Εικόνα 16: Πλήρωση προσροφητικών σωλήνων δειγματοληψίας (PerkinElmer, 2005)

Η off-line δειγματοληψία για τα μονοτερπένια είχε διάρκεια μία ώρα, υπό ροή αέρα 200 ml.min⁻¹. Κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας χρησιμοποιήθηκαν ένας ρυθμιστής ροής μάζας και μια αντλία. Καθώς τα μονοτερπένια αντιδρούν με το όζον, το O₃ απομακρύνθηκε από τον αέρα δειγματοληψίας με τη χρήση scrubber όζοντος. Το scrubber όζοντος είναι ένας σωλήνας κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα γεμάτο με ιωδιούχο κάλιο (KI) που μετατρέπει το O₃ σε O₂ ακολουθώντας την αντίδραση O₃ + 2KI + H₂O \rightarrow O₂ + I₂ + 2 KOH. Η διάταξη του συστήματος δειγματοληψίας απεικονίζεται στην Εικόνα 17.



Εικόνα 17: Η διάταξη δειγματοληψίας που αποτελείται από αντλία, ρυθμιστή ροής μάζας, σωλήνας (cartridge) δειγματοληψίας, scrubber όζοντος

Τα δείγματα μετά τη δειγματοληψία μεταφερόντουσαν από το σταθμό του Φινοκαλιά στο Πανεπιστήμιο Κρήτης όπου αποθηκεύτηκαν στο ψυγείο (στους 4 ⁰C) μέχρι την ανάλυσή τους που πραγματοποιούνταν εντός δύο ημερών.

3.3.2 Αλκυλαμίνες

Η δειγματοληψία και η ανάλυση των αλκυλαμινών βασίστηκαν στη μέθοδο που παρουσιάστηκε από τους Kieloaho et al. (2013), ενώ βελτιστοποιήσεις έλαβαν χώρα για τα περιβαλλοντικά δείγματα στο Φινοκαλιά και το αναλυτικό σύστημα που χρησιμοποιήθηκε στο Πανεπιστήμιο Κρήτης.

Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε φίλτρα που είχαν υποστεί κατάλληλη επεξεργασία πριν από τη δειγματοληψία. Για κάθε δείγμα συλλέχθηκαν τρία φίλτρα με τη χρήση τριπλού υποδοχέα φίλτρων (Εικόνα 18). Το επάνω φίλτρο στον υποδοχέα ήταν ένα φίλτρο πολυτετραφθοροαιθυλενίου (polytetrafluoroethylene, PTFE) (ZefluorTM 2.0μm, 47mm, Pall Corporation, Μίσιγκαν, ΗΠΑ) που χρησιμοποιήθηκε για τη συλλογή των σωματιδίων. Το δεύτερο φίλτρο στον υποδοχέα ήταν ένα φίλτρο από υαλοβάμβακα (Glass Fiber Filter, GFF, 1.5 μm, 47 mm Whatman, Fisher Scientific) εμποτισμένο με διάλυμα ανθρακικού νατρίου / γλυκερόλης, το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την παγίδευση θειικού οξέος (H_2SO_4). Το τρίτο φίλτρο ήταν ένα GFF φίλτρο εμποτισμένο με φωσφορικό οξύ (H₃PO₄), το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την παγίδευση των αμινών στην αέρια φάση ως άλατα. Η επεξεργασία των τελευταίων φίλτρων GFF ήταν σύμφωνα με τους Rampfl et al. (2008). Οι αμίνες αντέδρασαν με H₃PO₄ και σχημάτισαν φωσφορικό αμίνιο ($R_3NH^+H_2PO_4^-$). Το H_3PO_4 που χρησιμοποιήθηκε ήταν 5% σε μεθανόλη. Μετά τον εμποτισμό, η μεθανόλη απομακρύνθηκε από τα φίλτρα σε φούρνο ξήρανσης στους 65°C με αέρα. Ως δείκτης οξέος-βάσης, το πράσινο της βρωμοκρεσόλης (bromocresol green) χρησιμοποιήθηκε για την απεικόνιση του κορεσμού του ροφητή.

Ετερογενείς δεσμεύσεις των αερίων ΤΕΑ και ΤΜΑ από υγρά και στερεά ανόργανα αερολύματα σχηματίζοντας παραδείγματος χάριν νιτρικό αμμώνιο και θειικό αμμώνιο μπορεί να γίνουν μέσω της πρόσληψης των αέριων αμινών στα σωματίδια, που

συλλέγονται στο PTFE φίλτρο, όπως περιγράφεται λεπτομερώς στη βιβλιογραφία [(Chan & Chan, 2012), (Lloyd et al., 2009)]. Ως εκ τούτου, οι μετρήσεις που αναφέρονται εδώ ενδέχεται να υποεκτιμούν τις συγκεντρώσεις των TMA.

Η δειγματοληψία έγινε 3 μέτρα πάνω από το επίπεδο του εδάφους χρησιμοποιώντας αντλία με ροή αέρα 16 L·min⁻¹. Ο τριπλός υποδοχέας φίλτρων προστατεύονταν από τον ήλιο και τη βροχή. Τα δείγματα μεταφέρθηκαν στη συνέχεια στο εργαστήριο όπου αποθηκεύτηκαν σε κατάψυξη (-18⁰C) μέχρι την ανάλυση τους.



Εικόνα 18: Σχηματική αναπαράσταση του τριπλού υποδοχέα φίλτρων που χρησιμοποιήθηκε κατά τη δειγματοληψία αλκυλαμινών. Το πρώτο (στο πάνω μέρος του υποδοχέα) είναι ένα PTFE φίλτρο που συλλέγει σωματίδια (\bullet), το δεύτερο είναι ένα GFF φίλτρο, που συλλέγει Η₂SO₄ (\bullet) και το τρίτο είναι ένα GFF φίλτρο, που συλλέγει αμίνες στην αέρια φάση (\bullet)

3.4 Μέθοδος προσδιορισμού μονοτερπενίων και αμινών

3.4.1 Προσδιορισμός μονοτερπενίων

Η ανάλυση βασίστηκε στις μεθόδους ΤΟ-1 [Προσδιορισμός πτητικών οργανικών ενώσεων στον αέρα του περιβάλλοντος με χρήση προσρόφησης Tenax και αέριας χρωματογραφίας/φασματοσκοπίας μάζας GC/MS, Method TO-1, 1984, (EPA, 1984)] και TO-17 [Προσδιορισμός πτητικών οργανικών ενώσεων στον ατμοσφαιρικό αέρα με

δειγματοληψία σε προσροφητικούς σωλήνες, Method TO-17, 1999 (Woolfenden, E.A.; McClenny, 1999)] της EPA.

Το αναλυτικό σύστημα αποτελούταν από 1) ένα σύστημα θερμικής εκρόφησης (TurboMatrix 100 TD single Tube, Perkin-Elmer life and Analytical Sciences, Shelton, ΗΠΑ) συνδεδεμένο με 2) σύστημα αέριας χρωματογραφίας (GC) με ανιχνευτή ιοντισμού φλόγας (FID) (Hewlett-Packard 5890, Wilmington, DE, ΗΠΑ) και 3) ένα καταγραφικό, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 19.



Εικόνα 19: Το αναλυτικό σύστημα που αποτελείται από έναν θερμικό εκροφητή συνδεδεμένο με ένα σύστημα GC-FID που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των μονοτερπενίων

Ο θερμικός εκροφητής χρησιμοποιήθηκε για την προσυγκέντρωση των αέριων δειγμάτων, που συλλέχθηκαν στους προσροφητικούς σωλήνες δειγματοληψίας, πριν από την έγχυση τους στο αναλυτικό σύστημα GC-FID. Η εκρόφηση των ενώσεων γινόταν σε δύο στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο, η εκρόφηση των ενώσεων γινόταν από το προσροφητικό σωλήνα δειγματοληψίας και ονομάζεται πρωτοβάθμια εκρόφηση. Για το σκοπό αυτό ο προσροφητικός σωλήνας δειγματοληψίας με τα δείγματα αέρα θερμαίνονταν στους 300 °C για 15 λεπτά και μεταφέρονταν με ροή ηλίου και ρυθμό 50 ml.min⁻¹ στην κρυογονική που βρίσκεται εντός του θερμικού εκροφητή. Η κρυοπαγίδα ήταν γεμισμένη και αυτή με Tenax TA και κατά την πρωτοβάθμια εκρόφηση είχε ψυχθεί στους -30°C. Τα προσυγκεντρωμένα με τον τρόπο αυτό μονοτερπένια απελευθερώθηκαν από την κρυοπαγίδα με θέρμανση της στους 320 °C για 5 λεπτά με τον ίδιο ρυθμό ροής ηλίου που ήταν το φέρον αέριο της ανάλυσης.

Οι αναλυτές μεταφέρθηκαν από το φέρον αέριο από τον θερμικό εκροφητή στο σύστημα αέριας χρωματογραφία. Η μεταφορά γινόταν μέσω της τριχοειδούς στήλης που βρίσκεται εντός της θερμαινόμενης γραμμής μεταφοράς από λιωμένο διοξείδιο του πυριτίου, που συνδέει τον θερμικό εκροφητή με το GC (Εικόνα 19). Η παγίδα προσυγκέντρωσης επαναλειτουργούσε μετά από κάθε έγχυση δείγματος. Ο διαχωρισμός των αναλυτών πραγματοποιήθηκε με την τριχοειδή στήλη: Rtx-1, 100 % cross bond dimethyl polysiloxane (60m x 0.53mm ID x 3.0 µm df) (Restek Corporation, Bellefonte, PA, USA), χρησιμοποιώντας το ακόλουθο πρόγραμμα θερμοκρασίας φούρνου GC: ισόθερμο στους 100 °C για 0.2 min, αύξηση στους 136 °C με ρυθμό 1 0 C·min⁻¹, αύξηση στους 230 °C με ρυθμό 10 °C·min⁻¹, ισόθερμο στους 230 °C για 6 min. Ο ανιχνευτής FID λειτουργούσε στους 260°C με ροής H₂ 35 ml·min⁻¹ και ροή αέρα 300 ml·min⁻¹. Για την ταυτοποίηση των μονοτερπενίων χρησιμοποιήθηκε ένα πρότυπο αέριο μείγμα, που περιέχει 38 VOCS με συγκέντρωση περίπου 1.5 ppb. Το πρότυπο μας διατέθηκε από το Deutscher Wetterdienst Meteorologisches Observatorium στο πλαίσιο της συμμετοχής και συνεργασίας του εργαστηρίου μας στο δίκτυο ACTRIS. Από τα 38 VOCs του προτύπου τα 8 είναι μονοτερπένια και συγκεκριμένα τα α-πινένιο, μυρκένιο, 3-καρένιο, cis-οκιμένιο, π-κυμένιο, λεμονένιο, 1,8-κινεόλη και καμφορά. Για την ταυτοποίηση κάθε μονοτερπενίου στο αέριο μείγμα, μια πολύ μικρή ποσότητα υγρού γνωστού μονοτερπενίου εγχύθηκε σε αυτό. Το μυρσένιο, το 3-καρένιο, το cisοκιμένιο και η καμφορά δεν ανιχνεύτηκαν στα ατμοσφαιρικά δείγματά μας, ενώ το πκυμένιο δεν ταυτοποιήθηκε με σαφήνεια. Συνεπώς, στα αποτελέσματα των μετρήσεων του π-κυμενίου δεν παρουσιάστηκαν στην δημοσίευση (Tzitzikalaki et al., 2023) αλλά παρουσιάζονται μόνο στην παρούσα διατριβή.



(f) Secondary (trap) desorption.

Εικόνα 20: Σχηματική απεικόνιση των δύο σταδίων της εκρόφησης α) πρωτοβάθμια εκρόφηση (εκρόφηση του προσροφητικού σωλήνα δειγματοληψίας), β) δευτεροβάθμια εκρόφηση (εκρόφηση της κρυοπαγίδας) (Woolfenden, E.A.; McClenny, 1999)

Στην παρακάτω Εικόνα 21 παρουσιάζονται οι δομές των μονοτερπενίων που μελετήθηκαν και ανιχνεύτηκαν στα δείγματα μας.



Εικόνα 21: Τα μονοτερπένια που ανιχνεύτηκαν στα δείγματα μας (Liu et al., 2022)

Η ακρίβεια της ανάλυσης υπολογίστηκε ως ποσοστιαίος συντελεστής μεταβλητότητας (coefficient of variation, %CV) με έξι διαδοχικών αναλύσεων ίδιας συγκέντρωσης του προτύπου αέριου μείγματος και βρέθηκε ότι είναι 2-4%.

Το όριο ανίχνευσης (Limit Of Detection, LOD) κάθε μονοτερπενίου υπολογίστηκε ως τρεις φορές η τυπική απόκλισης των λευκών δειγμάτων πεδίου και ήταν 0.8, 1.8, 2.3 και 5.3 ppt για το π-κυμένιο α-πινένιο, το λεμονένιο και την 1,8-κινεόλη, αντίστοιχα. Η σταθερότητα του δείγματος διερευνήθηκε με την ανάλυση ενός αέριου προτύπου μία εβδομάδα μετά την παγίδευση του στο cartridge, εκφράστηκε με τον συντελεστή διακύμανσης των διαδοχικών αναλύσεων και υπολογίστηκε να είναι 2-5%.

3.4.2 Προσδιορισμός αμινών

3.4.2.1 Εκχύλιση

Πριν την εκχύλιση των αμινών από τα φίλτρα, σε κάθε φίλτρο εγχύθηκε ισόποσα, ως εσωτερικό πρότυπο, δευτεριωμένη διαιθυλ-d10-αμίνη (d-10-DEA, C / D / N Isotopes Inc., Pointe-Claire, QC, Canada). Όλα τα δείγματα αλλά και τα πρότυπα που χρησιμοποιήθηκαν στο σύνολο της ανάλυσης έχουν 5.000 ng εσωτερικό πρότυπο.

Η εφαρμογή της διαδικασίας εκχύλισης που παρουσιάστηκε από τους Kieloaho et al. (2013), οι οποίοι χρησιμοποίησαν υπερκάθαρο νερό για την εκχύλιση των αμινών από τα εμποτισμένα με H₃PO₄ φίλτρα, οδήγησε σε παραμορφωμένες κορυφές των ανιχνεύσιμων ενώσεων στα χρωματογραφήματα μας.

Για τη βελτίωση των χρωματογραφημάτων πραγματοποιήθηκαν πολλές δοκιμές. Η εκχύλιση έγινε με διαφορετικές συσκευές (π.χ. ρότορα), διαφορετικά υλικά (υάλινους σωλήνες, πλαστικά vials) και διαφορετικές θερμοκρασίες. Μετρώντας το pH των εκχυλισμάτων, καταλήξαμε στο συμπέρασμα ότι η εκχύλιση με υπερκάθαρο νερό παρήγαγε πολύ όξινα εκχυλίσματα για την αναλυτική μας στήλη (η οποία λειτουργεί σε εύρος pH από 2.0 έως 7.5). Ο έλεγχος του pH των εκχυλισμάτων με τη χρήση
ρυθμιστικού διαλύματος βελτίωσε τα χρωματογραφήματα. Πραγματοποιήθηκαν δοκιμές ευαισθησίας για τον προσδιορισμό του κατάλληλου ρυθμιστικού διαλύματος και του κατάλληλου pH για την ανάλυση μας. Δοκιμάστηκαν διάφορα ρυθμιστικά διαλύματα, όπως ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικού καλίου διαφόρων συγκεντρώσεων (1M, 1.2M, 1.5M), πυρρολιδίνη διαφόρων συγκεντρώσεων (2M, 1M, 0.5M, 0.1M, 0.005M, 0.001M). Με την χρήση και των δύο αυτών ρυθμιστικών διαλυμάτων στις διάφορες συγκεντρώσεις δεν επιτεύχθηκε το επιθυμητό pH. Τελικά, η χρήση ρυθμιστικού διαλύματος NH₄OH/NH₄Cl με pH 8.58 σε λουτρό υπερήχων για μία ώρα βρέθηκε να είναι η βέλτιστη συνθήκη για την εκχύλιση των ιόντων αμινίου από τα εμποτισμένα με φωσφορικά φίλτρα.

Τα εκχυλίσματα αναλύθηκαν στο Τμήμα Χημείας του Πανεπιστημίου Κρήτης, σε ένα σύστημα υγρής χρωματογραφίας υψηλής απόδοσης (high performance liquid chromatography HPLC) συνδεδεμένο με σύστημα φασματογραφίας μάζας τριπλού τετραπόλο (TSQ Quantum Mass Spectrometer System, Thermo Finnigan, CA, USA).

3.4.2.2 Υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης

Η υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) είναι μια ευρύτατα διαδεδομένη τεχνική διαχωρισμού που χρησιμοποιείται για την ποιοτική και ποσοτική ανάλυση ενώσεων σε πολύπλοκα δείγματα. Η αρχή λειτουργίας της βασίζεται στους διαφορετικούς συντελεστές κατανομής των συστατικών ενός δείγματος μεταξύ μιας υγρής κινητής φάσης και μιας στατικής φάσης, η οποία βρίσκεται στερεωμένη σε μία στήλη. Το δείγμα διέρχεται μέσα στη στήλη κάτω από υψηλή πίεση παρασυρόμενο από την κινητή φάση. Η διαφορά στους συντελεστές κατανομής των προς ανάλυση ενώσεων σε σχέση με την κινητή και στερεή φάση έχουν σαν αποτέλεσμα οι ενώσεις να εξέρχονται σε διαφορετικούς χρόνους από την στήλη, παρόλο που εισέρχονται την ίδια

Ο τύπος χρωματογραφίας που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη είναι υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης αντίστροφης φάσης, στην οποία η κινητή φάση

είναι πιο πολική από την στατική φάση. Οι πολικότερες ενώσεις εξέρχονται ταχύτερα από τη στήλη.

Ο χρόνος κατακράτησης της κάθε ένωσης εξαρτάται από την πολικότητα της ένωσης αυτής, τη σύσταση της κινητής φάσης, το είδος της στατικής φάσης και τη θερμοκρασία. Η έκλουση των ενώσεων γίνεται είτε ισοκρατικά (isocratic elution), όπου η σύσταση της κινητής φάσης παραμένει αμετάβλητη κατά τη διάρκεια της ανάλυσης είτε βαθμιδωτά (gradient elution), όπου η σύσταση της κινητής φάσης. Στην παρούσα μελέτη η έκλουση των ενώσεων έγινε βαθμιδωτά.

Η HPLC αντίστροφης φάσης ήταν εξοπλισμένη με αντλία, εγχυτήρα και αυτόματο δειγματολήπτη (Surveyor Autosampler, CA, USA). Ως αναλυτική <u>στήλη</u> χρησιμοποιήθηκε η Discovery[®] HS F5 HPLC (10 cm x 2.1 mm, 3 μm) και ως <u>προ-στήλη</u> χρησιμοποιήθηκε η Discovery[®] HS F5 Guard Column Kit (2 cm x 2.1 mm, 3 μm) (Supelco Analytical, Bellefonte, PA, USA). Η στατική φάση αποτελείται από οξείδιο πυριτίου συζευγμένο με πενταφθοροφαίνυλοπροπύλιο



Εικόνα 22: Υλικό πλήρωσης στατικής φάσης που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των αμινών.

Τα εκχυλίσματα πριν εισαχθούν στο σύστημα ανάλυσης φιλτραρίστηκαν με ειδικά φίλτρα σύριγγας (μέγεθος πόρου 0.2 μm).

Ως διαλύτες χρησιμοποιήθηκαν ακετονιτρίλιο και νερό, με 0.02% μυρμηκικό οξύ. Η αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε, έχει τροποποιηθεί σε σύγκριση με την βιβλιογραφικά προτεινόμενη μέθοδο (Kieloaho et al., 2013). Χρησιμοποιήθηκε μια

μικρότερη αναλυτική στήλη (10 cm αντί για 15 cm) και ο ρυθμός ροής μειώθηκε ανάλογα (από 250 μl·min⁻¹ σε 200 μl·min⁻¹ εδώ). Επιπλέον, ο χρόνος της ανάλυσης έχει αυξηθεί κατά 10 λεπτά για να επιτραπεί πλήρης έκλουση του δείγματος και να προκύπτει έτσι μια επαρκώς καθαρή στήλη για την επόμενη ανάλυση. Κάθε ανάλυση διήρκεσε 40 λεπτά. Η βαθμιδωτή έκλουση πραγματοποιήθηκε με αυξανόμενη περιεκτικότητα σε ακετονιτρίλιο: από 5% τα πρώτα 5 λεπτά σε 25% τα επόμενα 7 λεπτά, 50% κατά τα επόμενα 23 λεπτά και τέλος μειώθηκε σε 5% κατά τη διάρκεια 5 λεπτών.

Χρόνος (min)	A% (ACN, formic acid)	B% (H ₂ O, formic acid)
0-5′	5	95
5-12'	25	75
12-25'	50	50
25-30'	5	95

Πίνακας 2: Έκλουση διαλυτών κινητής φάσης

Η αναλυτική στήλη δεν ήταν σε θέση να διαχωρίσει όλες τις αλκυλαμίνες και ως εκ τούτου η DMA και η EA που έχουν το ίδιο μοριακό βάρος και εκλούστηκαν μαζί, αντιμετωπίστηκαν ως ζεύγος (DMA+EA).

3.4.2.3 Φασματομετρία Μάζας

Η φασματομετρία μάζας μετρά το λόγο μάζας προς φορτίο (m/z) των ατομικών ή μοριακών ιόντων. Ένα φάσμα μάζας εμφανίζει τον αριθμό των ιόντων που ανιχνεύονται σε κάθε τιμή m/z. Όλοι οι τύποι φασματόμετρων μάζας αποτελούνται από τρία βασικά μέρη, την πηγή ιόντων, τον αναλυτή μάζας/φορτίου και τον ανιχνευτή. Απαιτείται ένα ισχυρό σύστημα κενού για να μπορούν τα μόρια να ακολουθούν τροχιές χωρίς να παρεκκλίνουν και να υφίστανται συγκρούσεις.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε φασματομετρία μαζών με πηγή ιοντισμού με ηλεκτροψεκασμό (Electrospray ionization, ESI) και τετραπολικό φασματόμετρο μάζας μετάδοσης.

Ο ιοντισμός με ηλεκτροψεκασμό πραγματοποιείται σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία. Αρχικά, το διάλυμα που εξέρχεται από την αναλυτική στήλη της HPLC εισέρχεται σε έναν χαλύβδινο τριχοειδή εκνεφωτή μαζί με ομοαξονική ροή αερίου N₂, στο άκρο του εκνεφωτή εφαρμόζεται υψηλό δυναμικό. Για τη φασματομετρία μάζας θετικών ιόντων, όπως στην παρούσα μελέτη, ο εκνεφωτής βρίσκεται σε τάση 0 V και ο θάλαμος ψεκασμού σε -3500 V. Έτσι, το ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο στην έξοδο του εκνεφωτή, μαζί με την ομοαξονική ροή του αερίου N₂, παράγει ένα λεπτό αερόλυμα φορτισμένων σωματιδίων. Τα θετικά ιόντα από το αερόλυμα έλκονται προς το υάλινο τριχοειδές, καθοδηγούμενα στο φασματόμετρο μάζας από ένα ακόμα πιο αρνητικό δυναμικό, -4500 V.



Εικόνα 23: Εισαγωγή υγρού δείγματος μέσω ηλεκτροψεκασμού στο φασματόμετρο μάζας (Harris, 2010)

Το αέριο, που ρέει από την ατμοσφαιρική πίεση στο θάλαμο ψεκασμού, μεταφέρει ιόντα μέσω του τριχοειδούς στην έξοδο του, όπου η πίεση έχει μειωθεί περίπου στα 3 mbar μέσω μιας αντλίας κενού. Η τάση που εφαρμόζεται μεταξύ του χαλύβδινου τριχοειδούς εκνεφωτή και της εισόδου στο φασματόμετρο μάζας δημιουργεί περίσσεια φορτίου στο υγρό μέσω οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων. Ηλεκτρόνια που προέρχονται από την οξείδωση ρέουν μέσω του εξωτερικού κυκλώματος και τελικά εξουδετερώνουν τα αέρια θετικά ιόντα στην είσοδο προς το φασματόμετρο μάζας. Το τετραπολικό φασματόμετρο μάζας μετάδοσης (Εικόνα 24) ή τετραπολικό φίλτρο μάζας είναι ένας σχετικά απλός, μικρός σε μέγεθος, οικονομικός και μηχανικά ανθεκτικός ανιχνευτής μάζας. Αποτελείται από τέσσερις παράλληλες μεταλλικές κυλινδρικές ράβδους, στις οποίες εφαρμόζονται τόσο μία σταθερή τάση όσο και μία εναλλασσόμενή τάση ραδιοσυχνοτήτων. Τα ιόντα εκτρέπονται σε σύνθετες τροχιές, καθώς αυτά μετακινούνται από το θάλαμο ιοντισμού προς τον ανιχνευτή, υποκινούμενα από το ηλεκτρικό πεδίο. Μόνο στα ιόντα με ένα συγκεκριμένο λόγο μάζας προς φορτίο (m/z) επιτρέπεται να φτάνουν στον ανιχνευτή, για μια αναλογία των εφαρμοζόμενων τάσεων. Άλλα ιόντα που δεν έχουν συγκεκριμένο λόγο m/z και δεν συντονίζονται συγκρούονται με τις ράβδους και χάνονται πριν φτάσουν στον ανιχνευτή. Η ταχεία αυξομείωση των τάσεων επιτρέπει στα ιόντα με διαφορετικούς λόγους m/z να φτάνουν στον ανιχνευτή. Το τετραπολικό φίλτρο μάζας επιτυγχάνει υψηλές ταχύτητες σάρωσης με αποτέλεσμα την λήψη φασμάτων σε σύντομο χρονικό διάστημα.



Εικόνα 24: Τετραπολικό φασματόμετρο μάζας μετάδοσης (Harris, 2010)

Στον ηλεκτροψεκασμό εμφανίζεται περιορισμένη θραυσματοποίηση του αναλυτή με αποτέλεσμα να είναι αρκετά σύνηθες το φάσμα μάζας μια ένωσης να περιέχει μόνο το

μοριακό ιόν. Για αυτό το λόγο ονομάζεται τεχνική μαλακού ιοντισμού. Αυτή η περιορισμένη επιλεκτικότητα λόγω της περιορισμένης θραυσματοποίησης μπορεί να αντιστραφεί με την συζευγμένη φασματομετρία μάζας, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα μελέτη. Στο φασματόμετρο μάζας που χρησιμοποιήθηκε, όπως φαίνεται στην Εικόνα 23, υπάρχει ένα σύστημα με τρία τετράπολα. Από αυτά, το πρώτο και το τρίτο που έχουν την επισήμανση Q1 και Q3 είναι αναλυτές μαζών και το δεύτερο που έχει την επισήμανση Q2, είναι ένας εξαπολικός θάλαμος συγκρούσεων, για την επίτευξη της περαιτέρω θραυσματοποίησης των αρχικών ιόντων που πέρασαν από το πρώτο τετράπολο και θα ξανά αναλυθούν στο τρίτο. Το πεδίο ραδιοσυχνοτήτων που εφαρμόζεται στους πόλους του θαλάμου σύγκρουσης οδηγεί όλα τα ιόντα σε ένα ευρύ φάσμα m/z ώστε να περάσουν μέσα από την κυψελίδα. Ο θάλαμος συγκρούσεων περιέχει Αr σε πίεση ~10⁻⁵ bar. Οι συγκρούσεις των ιόντων με το αέριο διασπάνε τα ιόντα σε θραύσματα. Η συζευγμένη φασματομετρία μάζας αναφέρεται εν συντομία ως MS/MS.

Η τεχνική παρουσιάζει εξαιρετικά αυξημένη επιλεκτικότητα καθώς το Q1 παρέχει ένα πρόδρομο ιόν (πατρικό) που διασπάται σε θραύσματα (θυγατρικό ιόν) στο θάλαμο συγκρούσεων Q2. Η ανάλυση των θυγατρικών ιόντων στο Q3 παράγει ένα φάσμα μάζας που περιέχει δομικές πληροφορίες για το πρόδρομο ιόν. Ο συνδυασμός πατρικού ιόντος και θυγατρικού ιόντος ονομάζεται ζεύγος μετάβασης. Οι αλκυλαμίνες που μελετήθηκαν στην παρούσα μελέτη είναι οι ΕΑ, DM, PA, TMA, DEA και TEA. Τα ζεύγη μετάβασης με τα πατρικά και θυγατρικά ιόντα που παρακολουθήθηκαν κατά την ανάλυση των υπό μελέτη αλκυλαμίνων παρουσιάζονται στο παρακάτω πίνακα 3.

Τα χρωματογραφήματα χωρίστηκαν σε τμήματα για κάθε αλκυλαμίνη και για κάθε τμήμα ακολουθούσε φασματομετρική ανάλυση μάζας σε ένα συγκεκριμένο εύρος μαζών για την ένωση-στόχο, για την επίτευξη υψηλότερης αναλυτικής ακρίβειας.

Αμίνη	Mr	Πατρικό Ιον	Θυγατρικό	Ενέργεια
			ιόν/ιόντα	σύγκρουσης
EA	45.09	46	30.35	13
DMA	45.09	46	31.2	13
PA	59.11	60	43.1	11
TMA	59.11	60	44.2	13
DEA	73.14	74	46.2	11
d-10-DEA	83.2	84	34.2	20
TEA	101.19	102	58.1/74	21/16

Πίνακας 3: Παρακολούθηση επιλεγμένων ιόντων

Η ακρίβεια της ανάλυσης υπολογίστηκε ως ποσοστιαίος συντελεστής μεταβλητότητας (%CV) έξι διαδοχικών αναλύσεων προτύπου διαλύματος ίδιας συγκέντρωσης και βρέθηκε ότι είναι 2-8%. Το LOD κάθε αλκυλαμίνης υπολογίστηκε ως τρεις φορές η τυπική απόκλιση των λευκών δειγμάτων πεδίου και ήταν 1.7, 0.8, 0.2 και 0.5 ppt για τις DMA+EA, TMA, DEA και TEA αντίστοιχα.

3.4.3 Βοηθητικές παρατηρήσεις

Μετρήσεις συγκεντρώσεων ιχνοαερίων (που αναφέρονται παρακάτω) στο σταθμό Φινοκαλιά χρησιμοποιήθηκαν για τη συσχέτιση των συγκεντρώσεων των μονοτερπενίων και των αλκυλαμινών με αυτές, ώστε να διερευνηθούν πιθανές κοινές πηγές και βιοχημικές διεργασίες που επηρεάζουν τα επίπεδά τους. Για το λόγο αυτό διενεργήθηκε παραγοντική ανάλυση με τη χρήση πολυμεταβλητής διερευνητικής τεχνικής και του λογισμικού IBM SPSS v29.0. Τα αποτελέσματα αναλύονται στις ενότητες 5.1.3 και 5.2.2. Ακόμη, μετρήσεις κατανομών μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων από μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν για την διερεύνηση της συμμέτοχής των μονοτερπενίων και των αλκυλαμινών στο NPF. Τέλος μετρήσεις χημικών και εισόδου στα μοντέλα για τις προσομοιώσεις του σχηματισμού νέων σωματιδίων στην περιοχή μας, που έλαβαν χώρα στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας.

Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων της αμμωνίας (NH₃), τμήματα των εμποτισμένων με H₃PO₄ φίλτρων Glass Fiber Filter (GFF) εκχυλίστηκαν με υπερκαθαρό νερό σε λουτρό υπερήχων. Τα εκχυλίσματα αναλύθηκαν ως NH4⁺ με χρήση χρωματογραφίας κατιόντων με αναλυτική στήλη CS12A.

Η ανάλυση των ιόντων αμμωνίας (NH₃), νιτρικών (NO₃⁻), θειικών (SO₄=) χλωριούχων (Cl⁻), νατρίου (Na⁺), καλίου (K⁺), ασβεστίου (Ca⁺⁺) και μαγνησίου (Mg⁺⁺) έγινε με τη χρήση ιοντικής χρωματογραφίας σύμφωνα με τις τυποποιημένες διαδικασίες λειτουργίας του Εργαστηρίου Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών του Πανεπιστημίου Κρήτης (Paraskevopoulou et al., 2015). Για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων SO₂, HCl και HNO3 στην αέρια φάση, το φίλτρο GFF που είχε εμποτιστεί με διάλυμα ανθρακικού νατρίου/γλυκερόλης εκχυλίστηκε με υπερκάθαρο νερό σε λουτρό υπερήχων. Τα εκχυλίσματα που περιείχαν SO4⁼ και NO3⁻ αναλύθηκαν με χρωματογραφία ανιόντων εξοπλισμένη με αναλυτική στήλη AS4A-SC (4 × 150 mm), προ-στήλη AG4A-SC (4 × 50 mm) και καταστολέα ASRS 300. Ως εκλουστικό μείγμα χρησιμοποιήθηκε 3.4/3.6 mM NaHCO₃/Na₂CO₃. Η ανάλυση ήταν ισοκρατική και διήρκεσε 15 λεπτά με ρυθμό ροής 1.5 ml·min⁻¹. Επιπλέον, για τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των ιόντων στην σωματιδιακή φάση (χλώριο Cl⁻, νάτριο Na⁺, κάλιο K⁺, ασβέστιο Ca⁺⁺, μαγνήσιο Mg⁺⁺, θειικών SO₄⁼, νιτρικών NO₃⁻ και οξαλικών C₂O₄⁼), τα φίλτρα polytetrafluoroethylene (PTFE, το πρώτο φίλτρο του υποδοχέα φίλτρων) αναλύθηκαν με ιοντική χρωματογραφία σύμφωνα με τους Paraskevopoulou et al. (2015). Οι συγκεντρώσεις των NH₃, SO₂ και HNO₃ προσδιορίστηκαν στη συνέχεια αφαιρώντας τις συγκεντρώσεις NH_4^+ , $SO_4^=$ και NO_3^- που μετρήθηκαν στα εκχυλίσματα GFF από εκείνες που μετρήθηκαν στα εκχυλίσματα PTFE.

Οι αριθμητικές κατανομές μεγέθους των σωματιδίων μετρήθηκαν στο εύρος διαμέτρων 9-848 nm, κάθε πέντε λεπτά με τη χρήση ενός σαρωτή κινητικότητας σωματιδίων (scanning mobility particle sizer, SMPS) που είχε ιδιοκατασκευαστεί από το Leibniz Institute for Tropospheric Research (TROPOS, Λειψία, Γερμανία), προκειμένου να εντοπιστούν τα συμβάντα NPF στο σταθμό Φινοκαλιά. Για τον προσδιορισμό των ημερών με NPF events ακολουθήθηκε η προσέγγιση των Dal Maso et al. (2005) σύμφωνα με τους Kalivitis et al. (2019).

Οι συγκεντρώσεις μάζας μαύρου άνθρακα (BC) προέκυψαν από τις μετρήσεις απορρόφησης με τη χρήση ενός αιθαλομέτρου και την ειδική απόδοση απορρόφησης μάζας (mass absorption efficiency, MAE) που υπολογίστηκε από τον συντελεστή απορρόφησης αερολύματος (aerosol absorption coefficient, babs) στα 950 nm. Χρησιμοποιήθηκαν δύο διαφορετικά αιθαλόμετρα της εταιρείας Magee Scientific. Το ένα ήταν το μοντέλο AE31 από την αρχή των μετρήσεών μας μέχρι τον Οκτώβριο του 2014 και το άλλο το μοντέλο AE33 στη συνέχεια (Cuesta-Mosquera et al., 2021). Η συμβολή των ορυκτών καυσίμων και της καύσης βιομάζας στον μαύρο άνθρακα (μαύρος άνθρακας ορυκτών καυσίμων και μαύρος άνθρακας καύσης βιομάζας) υπολογίστηκε σύμφωνα με τους Sciare et al. (2011).

Οι συντελεστές φωτοδιάσπασης των JO¹D και JNO₂ μετρήθηκαν με ραδιομετρικά φίλτρα (Meteorologie Consult, Germany). Το μεταδιδόμενο φως κατευθύνεται από έναν οδηγό φωτός χαλαζία σε ένα διαχωριστή μπροστά από ένα φίλτρο παρεμβολής και ένα φωτοπολλαπλασιαστή κεφαλής (Hamamatsu, R-759). Το JO₁D μετρήθηκε σε μήκη κύματος <325 nm, ενώ το JNO₂ σε μήκη κύματος <420 nm.

Μετρήσεις μετεωρολογικών δεδομένων (Θερμοκρασία, Σχετική Υγρασία, Συνολική Ακτινοβολία και ταχύτητα του ανέμου) χρησιμοποιήθηκαν τόσο για τη συσχέτιση των συγκεντρώσεων των αλκυλαμινών και των μονοτερπενίων με αυτά αλλά και ως δεδομένα εισόδου στα μοντέλα. Ακόμη μετρήσεις οξειδίων του αζώτου (NOx) χρησιμοποιήθηκαν ως δεδομένα εισόδου του μοντέλου MALTE-BOX.

Ο προσδιορισμός της προέλευσης της αέριας μάζας σύμφωνα με την κατεύθυνση του ανέμου βασίστηκε στις τροχιές των οπισθοπορειών που έφτασαν στο σταθμό του Φινοκαλιά πριν πέντε ημέρες από τη δειγματοληψία μας και σε υψόμετρο 1000 m. Το ύψος αυτό επιλέχθηκε για να αποφευχθούν παρεμβολές στους υπολογισμούς της προέλευσης των αερίων μαζών από την ορογραφία του νησιού. Οι υπολογισμοί έγιναν με το μοντέλο Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model [HYSPLIT, (Draxler & Hess, 1998)] ακολουθώντας τη μεθοδολογία που περιγράφεται από τους Mihalopoulos et al. (1997). Οι οπισθοπορείες ταξινομήθηκαν ανάμεσα σε οκτώ τομείς προέλευσης της αέριας μάζας.

3.5 ΤΑ ΑΡΙΘΜΗΤΙΚΑ ΜΟΝΤΕΛΑ

3.5.1 Γενικά χαρακτηριστικά

Για την περιγραφή περιβαλλοντικών συστημάτων κάθε είδους, είναι δυνατή η χρήση κάποιων πρότυπων συστημάτων (μοντέλα) τα οποία προσομοιώνουν με αριθμητικές εξισώσεις το προς μελέτη σύστημα, έτσι ώστε να γίνει κατανοητή η συμπεριφορά του. Στην παρούσα εργασία έχει χρησιμοποιηθεί ένα ατμοσφαιρικό μοντέλο 0-διαστάσεων σε δύο διαφορετικές εκδοχές του.

Τα μοντέλα Ο-διαστάσεων ή μοντέλα κουτιού (Εικόνα 25), θεωρούν ότι το προς μελέτη σύστημα είναι ένα ομοιογενές κουτί στο οποίο δηλαδή οι αέριες μάζες είναι πολύ καλά αναμεμιγμένες. Στα μοντέλα προσομοίωσης ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος λαμβάνονται υπόψη φαινόμενα εκπομπών και εναπόθεσης χημικών ενώσεων, η μεταφορά των ενώσεων μέσω της οριζόντιας κίνησης των ανέμων καθώς και της κατακόρυφης κίνησης προς και έξω από το κουτιού (entrainment). Εφαρμογές μοντέλων κουτιού συμπεριλαμβάνουν μεταξύ άλλων, τη μελέτη της χημείας της τροπόσφαιρας μέσα στο στρώμα ανάμιξης και την περιγραφής αναλυτικών χημικών διεργασιών.

Υπάρχουν δύο κατηγορίες μοντέλων κουτιού, τα Eulerian και τα Lagrangian. Τα Lagrangian ή μοντέλα πορείας δεν αναφέρονται σε ένα συγκεκριμένο σημείο του χώρου αλλά θεωρούν ότι το κουτί ακολουθεί την πορεία του ανέμου. Έτσι απαλείφονται οι υπολογισμοί της οριζόντιας μεταφοράς του ανέμου (advection). Σε αυτά τα μοντέλα τέλος, ανάλογα με την γεωγραφική θέση αλλάζουν οι εκπομπές και η εναπόθεση των ιχνοενώσεων.



Εικόνα 25: Μοντέλο κουτιού μηδέν διαστάσεων, Eulerian (Graedel TE, 1993)

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ένα Eulerian μοντέλο κουτιού. Τα Eulerian μοντέλα θεωρούν ότι το κουτί βρίσκεται ακινητοποιημένο σε μια γεωγραφική τοποθεσία και σε αυτά οι εκπομπές και η εναπόθεση των ιχνοενώσεων παραμένουν ποιοτικά σταθερές. Τα μοντέλα αυτά είναι κατάλληλα για σύγκριση με μετρήσεις σε σταθερή περιοχή στο χώρο, όπως για παράδειγμα το σταθμό μετρήσεων του Πανεπιστημίου Κρήτης στο Φινοκαλία, για την προσομοίωση περιστατικών πυρηνοποίησης νέων σωματιδίων.

Στην παρούσα εργασία, χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα κουτιού MALTE-BOX και ARCA. Το MALTE-BOX είναι μια μηδενικής διάστασης βελτιωμένη έκδοση του μονοδιάστατου μοντέλου Model to predict new Aerosol formation in the Lower TropospherE [MALTE, (Boy et al., 2006)]. Στην παρούσα φάση, το μοντέλο MALTE-BOX δεν χρησιμοποιείται ενεργά και ούτε αναπτύσσεται περαιτέρω, καθώς αντικαταστάθηκε από το νέο μοντέλο Atmospherically Relevant Chemistry and Aerosol Box Model (ARCA), το οποίο είναι εξελιγμένη έκδοση του MALTE-BOX πιο φιλική στο χρήση.



3.5.2 Περιγραφή μοντέλου MALTE-BOX

Εικόνα 26: Λογικό διάγραμμα του MALTE-BOX

Το MALTE-BOX προσομοιώνει τις χημικές και δυναμικές διεργασίες των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Έχει αναπτυχθεί από το Πανεπιστήμιο του Ελσίνκι και έχει χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την προσομοίωση των NPF και γενικότερα των διεργασιών των αερολυμάτων στο βόρειο περιβάλλον (Boy et al., 2006) αλλά και σε ιδιαίτερα ρυπασμένες περιοχές (Huang et al., 2016). Παραδείγματος χάριν, έχει χρησιμοποιηθεί εντατικά σε διάφορα επιστημονικά θέματα, συμπεριλαμβανομένων τον σχηματισμό νέων σωματιδίων [π.χ. (Ristovski et al., 2010), (Ortega et al., 2009), (Wang et al., 2011)], τον σχηματισμό μάζας SOA [π.χ. (Hermansson et al., 2014)] και την ατμοσφαιρική χημεία (Boy et al., 2013).



Εικόνα 27: Σχηματική αναπαράσταση των διεργασιών που περιλαμβάνει το μοντέλο MALTE-BOX

Το MALTE-BOX είναι σε θέση να προβλέψει την κατανομή μεγέθους της αριθμητικής συγκέντρωσης των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων αλλά και την συγκεκριμένη σύνθεση τους, βασιζόμενο στις εκπομπές και τη χημεία.

Αποτελείται από πολλά τμήματα, υπό-μοντέλα, για τα οποία γίνεται δυνατή η επιλογή για το αν θα είναι ενεργά ή όχι ανάλογα με το εκάστοτε θέμα μελέτης.

Το χημικό υπο-μοντέλο περιλαμβάνει 46 χημικές και 38 φωτοχημικές αντιδράσεις. Οι σύνθετοι συντελεστές ταχύτητας αντίδρασης και συντελεστές φωτοδιάσπασης υπολογίζονται σε αυτό το υπο-μοντέλο. Οι οργανικές αντιδράσεις προέρχονται από τον Master Chemical Mechanism v3.2 (mcm.leeds.ac.uk/MCM/) ενώ οι φωτοχημικές αντιδράσεις και οι ανόργανες αντιδράσεις προέρχονται από τον MCM και τον Atkinson et al. (2004). Οι χημικές αντιδράσεις στο σύνολο τους, μετατρέπονται σε κώδικα FortRan με τη χρήση του Kinetic PreProcessor [KPP, (Damian et al., 2002)], για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων κάθε μεμονωμένης ένωσης, εκτός από τα είδη των οποίων οι συγκεντρώσεις εισήχθησαν ως δεδομένα εισόδου χειροκίνητα από τις προσομοιώσεις μοντέλου μεγάλης κλίμακας.

Οι δεύτερης τάξεως σταθερές ταχύτητας αντίδρασης υπολογίζονται από την εξίσωση Arrhenius:

$$k(T) = A * \exp\left(-E/RT\right)$$

Όπου *Α* χαρακτηριστικός συντελεστής των αντιδράσεων που αντικατοπτρίζει την ταχύτητα συγκρούσεων τους και τον προσανατολισμό τους, *Ε* ενέργεια ενεργοποίησης Οι τρίτης τάξεως σταθερές ταχύτητας αντίδρασης υπολογίζονται από την εξίσωση Troe:

$$k(T) = \frac{k_o[M]}{\left(1 + \frac{k_o[M]}{k_\infty}\right)} * Fc^{\left(1 / \left[1 + \left[\log\left(\frac{k_o[M]}{k_\infty}\right)\right]^2\right]\right)}$$

$$k_o(T) = k_o^{300} * (T/300)^{-n} \exp\left(-E/RT\right)$$

$$k_\infty(T) = k_o^{300} * (T/300)^{-m} \exp\left(-E/RT\right)$$

Οι σταθερές φωτοδιάσπασης υπολογίζονται σύμφωνα με τους Finlayson-Pitts, and Pitts (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986)και την εξίσωση:

$$k_{A} = \sum_{\lambda=280}^{700} \bar{\sigma}_{s} \left(\lambda, T \right) * \bar{\phi} \left(\lambda \right) * \bar{I} \left(\lambda \right) * \Delta \lambda$$

Όπου σ_s ειδικός συντελεστής απορρόφησης, Ι ένταση ακτινοβολίας που απορροφήθηκε, φ μόρια που έλαβαν μέρος στην αντίδραση διά των φωτονίων που απορροφήθηκαν, είναι τροποποιημένες έτσι ώστε Δλ= 5 nm [(Atkinson and Lloyd, 1984), (Atkinson et al., 1989), (Baulch et al., 1982)] και Ι είναι η ηλιακή ακτινική ροή (actinic flux, AF).

3.5.2.1 Uhma model

Για την προσομοίωση των δυναμικών διεργασιών των αερολυμάτων το MALTE-BOX χρησιμοποιεί το μοντέλο αερολυμάτων University Helsinki Multicomponent Aerosol

Model [UHMA, (Korhonen et al., 2004)]. Οι αριθμητικές κατανομές μεγέθους σωματιδίων, που μετρήθηκαν στο σταθμό του Φινοκαλιά με όργανο SMPS, χρησιμοποιήθηκαν στην έναρξη των προσομοιώσεων του μοντέλου UHMA για την αρχικοποίηση του. Το UHMA περιλαμβάνει τις σημαντικότερες μικροφυσικές διεργασίες των αερολυμάτων όπως τον σχηματισμό, την επαύξηση νέων σωματιδίων, και την υγρή εναπόθεση. Γίνεται δυνατή η επιλογή για το αν θα είναι ενεργή ή όχι η εκάστοτε διεργασία ανάλλαγα με το εκάστοτε ζήτημα και περιβάλλον ενδιαφέροντος.

Το UHMA προσομοίωσε το σχηματισμό νέων συστάδων χρησιμοποιώντας παραμετροποίηση πυρηνοποίησης, έτσι ώστε ο ρυθμός πυρηνοποίησης να έχει γραμμική σχέση με τη συγκέντρωση θειικού οξέος, παραμετροποιημένη με τη χρήση του συντελεστή πυρηνοποίησης K_{act}. Εκτός από το θειικό οξύ, περίπου 20 εξαιρετικά χαμηλής πτητικότητας οργανικές ενώσεις (extremely low-volatile organic compounds, ELVOCs) και 7 επιλεγμένες ημιπτητικές οργανικές ενώσεις (semi-volatile organic compounds, SVOCs) αντιμετωπίστηκαν ως συμπυκνωμένοι ατμοί, ακολουθώντας τον απλουστευμένο χημικό μηχανισμό που παρουσιάζεται στο Huang et al. (2016). Όλες οι ενώσεις συμπύκνωσης αντιμετωπίστηκαν είτε ως θειικό οξύ είτε ως οργανικές ενώσεις, και η συμπύκνωση των οργανικών ατμών προσδιορίστηκε με τη θεωρία nano-Kohler (Kulmala et al., 2004).

Το μοντέλο διαθέτει τρία σχήματα ομογενούς πυρηνοποίησης NPF: (α) διμερής H₂SO₄-H₂O (Kulmala et al., 1998), (β) τριμερές H₂SO₄-H₂O-NH₃ (Napari et al., 2002), και (γ) κινητικά περιορισμένη πυρηνοποίηση. Εάν η κινητική πυρηνοποίηση είναι απενεργοποιημένη, όπως στην περίπτωση μας, ως κρίσιμη τιμή της αμμωνίας καθορίζονται τα 0.1 ppt καθώς έχει υπολογιστεί να είναι το κατώτερο όριο για την τριμερή παραμετροποίηση πυρηνοποίησης.

Η αναπαράσταση της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων μπορεί να γίνει με δύο μεθόδους την fixed sectional και την moving centre προσέγγιση. Έλεγχοι ευαισθησίας καθώς και τα πλεονεκτημάτων και μειονεκτήματα και των δύο μμεθόδων παρουσιάζονται από τους Korhonen et al. (2004). Στη παρούσα μελέτη η fixed sectional

μέθοδος με 72 μεσοδιαστήματα χρησιμοποιήθηκε. Η παραμετροποίηση της ξηρής εναπόθεσης σωματιδίων γίνεται σύμφωνα με τους Rannik et al. (2003).

3.5.2.2 TUV

Το MALTE-BOX χρησιμοποιεί ως δεδομένο εισόδου την ηλιακή ακτινική ροή (actinic flux, AF), για τον υπολογισμό των συντελεστών φωτοδιάσπασης των φωτοχημικών αντιδράσεων. Καθώς δεν έχουμε μετρήσεις ακτινικής ροής στο Φινοκαλιά, για τον υπολογισμό της χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο Tropospheric Ultraviolet and visible Radiation Model [TUV, (Madronich, 1993)]. Οι προσομοιώσεις έγιναν με την έκδοση 5 του TUV και ήταν για συνθήκες απουσίας νεφών. Οι υπολογισμοί έλαβαν χώρα για μήκη κύματος από 280 έως 650nm με ανάλυση 5nm.

Ο κώδικας είναι γραμμένος σε γλώσσα προγραμματισμού FORTRAN 77 και λειτουργεί σε περιβάλλον UNIX. Το μοντέλο χρησιμοποιεί κοσμική ακτινοβολία (200-1000nm με βήμα 0.01nm) και υπολογίζει την διάδοσή της μέσω της ατμόσφαιρας λαμβάνοντας υπόψη την πολλαπλή σκέδαση, την απορρόφηση και την σκέδαση από αέρια και σωματίδια.

3.5.3 Μοντέλο ARCA

Το ARCA είναι ένα μοντέλο 0 διαστάσεων που προσομοιώνει την ατμοσφαιρική χημεία, το σχηματισμό σταθερών clusters και τη χρονική εξέλιξη των αερολυμάτων. ARCA έχει βασιστεί σε παλιότερα μοντέλα του Πανεπιστημίου του Ελσίνκι (MALTE-BOX, ADiC and ADCHEM) αλλά ο κώδικάς του έχει γραφτεί εκ νέου (Clusius et al., 2022).

Το καινοτόμο χαρακτηριστικό του μοντέλου είναι η ολοκληρωμένη γραφική διεπαφή χρήστη (graphical user interface, GUI), που το κάνει να είναι φιλικό, εύκολο στη χρήση και προσφέρει υψηλά επαναληψιμότητα των προσομοιώσεις. Μέσω της GUI, όλες οι παράμετροι της προσομοίωσης μπορούν να οριστούν, να τροποποιηθούν αλλά και να γίνει η οπτικοποίηση των αποτελεσμάτων των προσομοιώσεων. Η ευκολία στην εφαρμογή του ARCA μέσω της GUI το καθιστούν εργαλείο για κάθε ατμοσφαιρικό επιστήμονα χωρίς να χρειάζεται να έχει γνώσεις προγραμματισμού ή να έχει κάνει χρονοβόρα εκπαίδευσή για τη χρήση του. Το χημικό του σχήμα προέρχεται από τον Master Chemical Mechanism version 3.3.1 [//mcm.leeds.ac.uk/MCMv3.3.1, (Jenkin et al., 2015)], που επεκτείνεται με το Μηχανισμό αυτόοξείδωσης των υπεροξυριζών, peroxyl radical autoxidation mechanism [PRAM (Roldin et al., 2019)]. Η προσομοίωση του σχηματισμού των νέων σωματιδίων γίνεται με τον Atmospheric Cluster Dynamics Code, ACDC [https://github.com/tolenius/ACDC, (McGrath et al., 2012)] και αρχικοποιείται από μετρήσεις αριθμητικών κατανομών μεγέθους αερολυμάτων.

Οι κύριες διεργασίες που προσομοιώνονται στο ARCA είναι (με τη σειρά εκτέλεσης): 1) χημεία αέριας φάσης 2) σχηματισμός μοριακών clusters 3) απώλεια ατμών σε τοιχώματα θαλάμων προσομοιώσεων 4) κατανομή αερίου-σωματιδίων (συμπύκνωση και εξάτμιση) 5) συσσωμάτωση των σωματιδίων 6) απώλεια σωματιδίων σε τοιχώματα θαλάμων προσομοιώσεων (Εικόνα 28). Οι διεργασίες, οι οποίες μπορούν να ενεργοποιηθούν και να απενεργοποιηθούν σε οποιονδήποτε συνδυασμό, εκτελούνται με τη σειρά, όπου η επόμενη διεργασία βασίζεται σε τιμές που υπολογίστηκαν στην προηγούμενη διεργασία.

Υπολογιστικά το μοντέλο αποτελείται από δύο κύρια μέρη: το αριθμητικό μοντέλο (γραμμένο σε γλώσσα προγραμματισμού Fortran), το οποίο μεταγλωττίζεται στον υπολογιστή που εκτελείται, και το γραφικό περιβάλλον χρήστη GUI (γραμμένο σε γλώσσα προγραμματισμού Python). Το μοντέλο αρχικοποιείται με ένα αρχείο ρυθμίσεων, το οποίο ονομάζεται INITFILE και ορίζει όλες τις ρυθμίσεις των προσομοιώσεων.



Εικόνα 28: Σχηματική αναπαράσταση του ARCA. Το πράσινο πλαίσιο περιέχει το αριθμητικό μοντέλο, τα κίτρινα κουτιά είναι τα κύρια υπομοντέλα, το μωβ πλαίσιο περιέχει το GUI. Τα μωβ βέλη δείχνουν την αλληλεπίδραση μεταξύ του GUI και του αριθμητικού μοντέλου. Το GUI αλληλοεπιδρά με το αριθμητικό μοντέλο μέσω του INITFILE (πάνω μωβ βέλος), παραθέτοντας τα μηνύματα που εκπέμπει το αριθμητικό μοντέλο (μεσαίο μωβ βέλος, stdout) και οπτικοποιώντας τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων (κάτω μωβ βέλος). Το διακεκομμένο μοβ πλαίσιο δείχνει την ελάχιστη παραμετροποίηση που απαιτείται για την εκτέλεση του ARCA. Τα δεδομένα εισόδου δεν είναι απολύτως απαραίτητα καθώς παραμετρικά δεδομένα εισόδου μπορούν να χρησιμοποιηθούν (Clusius et al., 2022)

Όπως στο MALTE-BOX έτσι και στο ARCA οι χημικές αντιδράσεις μετατρέπονται σε κώδικα FortRan με τη χρήση του Kinetic PreProcessor [KPP, (Damian et al., 2002)]. Ωστόσο, ένας τροποποιημένος κώδικας του KPP της έκδοσης v2.2.3, που προσαρμόζεται για πολύ μεγάλα συστήματα, παρέχεται στο ARCA. Ο παραγόμενος κώδικας του χημικού σχήματος μετά την εφαρμογή του μεταγλωτιστή γίνεται μέρος του ARCA και είναι διαθέσιμος για χρήση, χωρίς κάθε φορά να χρειάζεται να μεταγλωτίζεται. Έτσι, η εναλλαγή μεταξύ διαφορετικών χημικών σχημάτων μπορεί να γίνεται στην GUI.

Οι σταθερές φωτοδιάσπασης των φωτοχημικών αντιδράσεων υπολογίζονται με την ολοκλήρωση σε όλο το φάσμα απορρόφησης της ένωσης, που φωτοδιασπάται, του ειδικού συντελεστή απορρόφησης της ένωσης επί την ροή φωτονίων (ακτινική ροή AF), που προσπίπτουν στην ένωση επί την κβαντική απόδοση της αντίδρασης (παράμετροι που προέρχονται από τον MCM v3.3.1). Τα δεδομένα της ακτινικής ροής (σε W/m²nm) μπορούν είτε να εισαχθούν ως δεδομένα εισόδου είτε να υπολογιστούν από την παγκόσμια ακτινοβολία βραχέων κυμάτων (short wave radion) (σε W/m²nm), η ανακλαστικότητα της επιφανείας της γης (albedo), τη γεωγραφική θέση και την ημερομηνία της προσομοίωσης, όπως περιγράφεται από τους (Kylling et al., 2003).

Σε κάθε χρονικό βήμα, οι ταχύτητες των αντιδράσεων (συμπεριλαμβανομένων των αντιδράσεων φωτόλυσης) υπολογίζονται χρησιμοποιώντας την τρέχουσα πίεση, υγρασία, ακτινοβολία και θερμοκρασία. Το χημικό υπομοντέλο χρησιμοποιεί τις υπολογισθέντες ταχύτητες για να υπολογίσει τις συγκεντρώσεις σε κάθε χρονικό βήμα του μοντέλου. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης *C* κάθε ένωσης *q* περιγράφεται από την παρακάτω διαφορική εξίσωση (σ):

$$\frac{dC_q}{dt} = \sum_{x=1}^{N_q} R_{x,q}$$

όπου *R_{x,q}* είναι οι αντιδράσεις *x* που είτε παράγουν είτε καταναλώνουν την ένωση *q*. Οι ODE των ενώσεων στη χημεία σχηματίζουν ένα σύστημα συζευγμένων μη γραμμικών εξισώσεων, το οποίο επιλύεται αριθμητικά στο χημικό σχήμα ARCAs, από προεπιλογή χρησιμοποιώντας τον γενικό επιλυτή Rosenbrock της KPP (Sandu et al., 1997).

3.5.3.1 PRAM mechanism

Ο μηχανισμός PRAM έχει αναπτυχθεί για τον υπολογισμό της παραγωγής των υψηλά οξειδωμένων μορίων (highly oxidized molecules, HOM) μέσω των αντιδράσεων των μονοτερπενίων με το O₃ και τις ρίζες OH. Είναι συζευγμένος με τον MCM v3.3.1 [//mcm.leeds.ac.uk/MCMv3.3.1, (Jenkin et al., 2015)] και οι χημικές αντιδράσεις αυτές μετατρέπονται σε κώδικα FortRan με τη χρήση του επιλυτή KPP. Ο PRAM αποτελείτε από 1773 αντιδράσεις και περιέχει 208 ενώσεις. Κατά την οζονόλυση των μονοτερπενίων με τις ρίζες OH παράγονται 76 PRAM ενώσεις.

Ο PRAM προσομοιώνει τον σχηματισμό των προϊόντων αυτόοξείδωσης των περόξυ ριζών (RO₂) που έχουν σχηματιστεί από τις αντιδράσεις των μονοτερπενίων με το O₃ και τις ρίζες OH. Έχει αναπτυχτεί σύμφωνα με πειραματικές και θεωρητικές μελέτες της οξείδωσης του α-πινενίου από το O₃ και τις ρίζες OH. Ωστόσο, στις αριθμητικές προσομοιώσεις ο μηχανισμός θεωρείται ότι ισχύει για την αυτοξείδωση τεσσάρων μονοτερπενίων, του α-πινενίου, του β-πινενίου, του λεμονενίου, και του καρενίου. Μετά τις πρώτες αντιδράσεις που ξεκινούν την αυτοοξείδωση των ριζών RO₂, ο μηχανισμός δεν δίνει διαφορετικά προϊόντων από τα διάφορα μονοτερπένια.

Η αυτοοξείδωση των μονοτερπενίων σύμφωνα με τον PRAM συμβαίνει μέσω διαδοχικών ενδομοριακών μετατοπίσεων του Υδρογόνου της περόξυ ρίζας και την προσθήκης ενός O₂. Η αυτοοξείδωση μπορεί να τερματιστεί όταν οι σχηματιζόμενες ρίζες RO₂ αντιδράει με NO, HO₂ ή άλλες περόξυ ρίζες. Όταν δύο περόξυ ρίζες αντιδρούν μεταξύ τους τα προϊόντα θα είναι αλκόξυ ρίζες (RO) (6α) ή μονομερή (6β,γ) ή διμερή (6δ).

$$C_{10}H_{15}O_2O_2 \stackrel{H-shift+O2}{\longrightarrow} C_{10}H_{15}O_4O_2 \stackrel{H-shift+O2}{\longrightarrow} C_{10}H_{15}O_6O_2 \stackrel{H-shift+O2}{\longrightarrow} C_{10}H_{15}O_8O_2 \stackrel{(1)}{\longrightarrow}$$

 $C_{10}H_{15}O_{x}O_{2} + NO \rightarrow C_{10}H_{15}O_{x}NO_{3}$ (2α)

$$\rightarrow C_{10}H_{15}O_{x}O^{-} + NO_{2} \tag{2\beta}$$

$$C_{10}H_{15}O_{X}O^{\cdot} + O_{2} \rightarrow C_{10}H_{15}O_{X+1}O_{2}^{\cdot}$$
 (3a)

$$\rightarrow C_{10}H_{14}O_{x}O + HO_{2} \tag{3\beta}$$

$$\rightarrow$$
 fragmentation products (4)

 $C_{10}H_{15}O_{x}O_{2} + HO_{2} \rightarrow C_{10}H_{15}O_{x}OOH + O_{2}$ (5)

$$C_{10}H_{15}O_{x}O_{2} + RO_{2} \rightarrow C_{10}H_{15}O_{x}O + RO + O_{2}$$
(6a)

$$\rightarrow C_{10}H_{14}O_{X}O + ROH + O_2 \tag{6\beta}$$

- $\rightarrow C_{10}H_{15}O_XOH + RCHO + O_2 \tag{6}$

Για τις αντιδράσεις RO₂ + NO και RO₂ + HO₂, ο PRAM χρησιμοποιεί τις σταθερές ταχύτητας αντίδρασης από τον MCMv3.3.1. Τα προϊόντα της αντίδρασης RO₂ + HO₂ είναι πάντα ένα μόριο με συζευγμένα ηλεκτρόνια (closed-shell), με μια υδρουπερόξυ ομάδα (-OOH) να αντικαθιστά την υπεροξυ ρίζα (OO) (5). Στην αντίδραση RO₂ + NO το ποια από τις δύο πορειές θα υπερισχύσει, αυτή που σχηματίζει HOM (2α) ή αυτή που σχηματίζει ρίζες RO και NO₂ (2β), ποικίλει και εξαρτάται από την ρίζα RO₂. Οι ρίζες RO που σχηματίζονται από τις αντιδράσεις (2β) και (6α) είτε ισομερίζονται ταχύτατα σε υποκατεστημένα με υδροξύλιο αλκυλική ρίζες, που περαιτέρω αντιδρούν με O₂ και σχηματίζουν νέες ενώσεις RO₂ (3α), είτε σχηματίζουν μονομερή closed shell με μια επιπλέον καρβονυλομάδα (3β), είτε αποσυντίθενται και σχηματίζουν πιο πτητικά είδη (4).

3.5.3.2 ACDC

Η δυναμική των αερολυμάτων επιλύεται με τον κώδικα ACDC ο οποίος υπολογίζει τις χρονικά εξαρτώμενες αριθμητικές συγκεντρώσεις των clusters για ένα δεδομένο σύνολο τους και για δεδομένες συνθηκών περιβάλλοντος.

Μια λεπτομερής περιγραφή του ACDC υπάρχει στο Olenius et al. (2013). Ο ACDC είναι ένα δυναμικό μοντέλο που προσομοιώνει την ανάπτυξη με τον χρόνο των μοριακών cluster επιλύοντας τη γνωστή και ως εξίσωση γέννησης-θανάτου των clusters, birthdeath equation (BDE). Η BDE είναι η ακόλουθη:

$$\frac{dci}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{j < i} \beta j(i-j)cjc(i-j) + \sum_{j} \gamma(i+j) \rightarrow ici + j - \sum_{j} \beta i, jcicj - \frac{1}{2} \sum_{j < 1} \gamma i$$
$$\rightarrow jci + Qi - Si$$

Οπού *i* είναι το υπό μελέτη cluster, *j* είναι ένα δεύτερο cluster στο υπό μελέτη σύστημα, *c_i* είναι η πυκνότητα αριθμού πυρήνων (number density) του cluster, *θ_{ij}* είναι ο συντελεστής σύγκρουσης (collision coefficient) μεταξύ του cluster *i* και του cluster *j*, $\gamma_{i \rightarrow j}$ είναι ο συντελεστής εξάτμισης του cluster *i* σε δύο μικρότερα (το ένα εκ των οποίων το *j*), *Q_i* είναι ένα όρος εξωτερικής πηγής του *i*, και *S_i* περιλαμβάνει άλλους πιθανούς μηχανισμούς απομάκρυνσης του cluster *i*.

Οι όροι στη αριστερής πλευρά της BDE εξίσωσης μπορούν να περιγραφούν ως δημιουργία (γέννηση) του clusters *i* μέσω των μηχανισμών δημιουργίας του, όπως συγκρούσεις μικρότερων clusters, εξάτμιση μεγαλύτερων clusters κα. Οι όροι της δεξιάς πλευράς μπορούν να περιγραφούν ως καταστροφή (θάνατος) του cluster *i* μέσω των μηχανισμών καταστροφής του, όπως συγκρούσεις με άλλα clusters, κατακερματισμός σε μικρότερα clusters κα.

Η BDE υπολογίζει ουσιαστικά τη δημιουργία και την καταστροφή των μοριακών clusters μέσω της συμπύκνωσης και εξάτμισης, λαμβάνοντας υπόψη όλες τις πιθανές συγκρούσεις και εξατμίσεις μεταξύ των clusters και των αέριων ενώσεων, τις διαδικασίες ιοντισμού και ανασυνδυασμού και τις εξωτερικές sinks των clusters. Όταν μια σύγκρουση έχει ως αποτέλεσμα ένα cluster που βρίσκεται εκτός του προσομοιωμένου συστήματος και η σύνθεσή του ικανοποιεί τα καθορισμένα κριτήρια σταθερότητας, θεωρείται αρκετά σταθερό ώστε να μην εξατμιστεί εκ νέου (Olenius et al. 2013). Αυτά τα σχηματισμένα clusters αποτελούν το ρυθμό σχηματισμού νέων σωματιδίων.

Ο ACDC προσομοιώνει την κινητική των clusters, χρησιμοποιώντας ένα υπολογιστικό script για την αναπαραγωγή των εξισώσεων και την ρουτίνα MATLAB odel15s για την επίλυση τους σε MATLAB πρόγραμμα.

3.5.3.3 Οπτικοποίηση αποτελεσμάτων με το ARCA

Οι Εικόνες 29-31 παρουσιάζουν επιλεγμένα στιγμιότυπα του παραθύρου της GUI. Στην Εικόνα 29 παρουσιάζεται η καρτέλα General options (αριστερό πλαίσιο), στην οποία μπορούν να επιλεγούν η ονομασία των αρχείων εξόδου, η θέση στον υπολογιστή των αρχείων εισόδου και εξόδου, το χρονικό βήμα του μοντέλου, το εργαλείο για τη δημιουργία "ομάδων" προσομοιώσεων και επιλογές για το αν είναι επιθυμητό ή όχι να χρησιμοποιηθούν τα διάφορα υπομοντέλα. Στο δεξιό πάνελ εμφανίζονται οι επιλογές που σχετίζονται με το υπομοντέλο των αερολυμάτων, όπως το εύρος μεγέθους και η ανάλυση της κατανομής μεγέθους των σωματιδίων, η αρχικοποίησή της είτε με μετρήσεις από αρχείο εισόδου είτε με τη χρήση της κατανομής (multi)modal lognormal. Στην Εικόνα 29, στο αριστερό πλαίσιο, παρουσιάζονται οι επιλογές για τις εξαρτώμενες από το χρόνο μεταβλητές, και στο δεξί πλαίσιο δείχνει παραδείγματα γραφικής οπτικοποίησης των αποτελεσμάτων εξόδου, όπως τα διαγράμματα κατανομής μεγέθους σωματιδίων. Ένα χρήσιμο εργαλείο είναι η επιλογή ενημέρωσης των αποτελεσμάτων σε ζωντανό χρόνο, η οποία δείχνει την εξελισσόμενη κατανομή μεγέθους σωματιδίων κατά τη διάρκεια της προσομοίωσης.

Seneral options	Time dependent input Chemistry Cluster Instanton (huche	Aerosol Losses	Run ARCA View out	put		General options Time dependent	Input Chemistry Classe hermation Incleation Aerosol	Losses Run	ARCA View or	utput
inulation ident	tifier		Time Options			Condensing Vapours			Aerosol structur	re
Ö Date:	2000-01-01 \$	() Index: 1	Pluntime (h):	6.0000	0	Vapour file	ModeLib/NTVapours_EVAP_LT_E-6.dat		PSD scheme:	
Group name:	PAPER		or (s)	21500 s	\$	The second second	in the second second second		Fully station	ery
Fun name:	PATHAK_APINENE_03INJ_EX13_EVAP_10		Samo			 vapour elemental composition 	ModeLib/eements_MI vapours_EVAP_LI_E-6.dat		Number of bi	ns
	Experiment 13 from Pathak 8 K. C O Staties N.M. Donahue and S	N Pandis (2007).	Print every:	300 s	-	PSD initialization			100	
	Ozonolysis of a pirene at atmospherically relevant concentrations. Te	imperature dependence	Save every:						Particle diam	eter range (m):
Desciption:	10.1029/2006JD007436.		or.	200 samples	0	Init model PSD for 0.00 h		1	5e-9	10e-6
	Psat from EVAPORATION, Par loss rate constant from the reference of beginning. Duration of Ozone concentration increase 60 seconds. Che proceeding tables	enhanced in the emical wall loss from +	Model timestep	5.00000 sec	0	☐ Use measured background part ✓ Initialize PSD with (multi)modal	des forientalization			
aths and files			Precision based time	step		Total particle count 6e3		7		
Common root	NOUT	10117				Mode parameters 95e-9 0.200	1			
input files, if a	inv (measurements etc.):	use only file name								
ENV input:	e.g. env_syx-mmu-div.dat					10000	- / \			
MCM input	/home/peci/03-Artikkelit/001-ARCA/Pathak2007/apine_profile.dat				2					
BG particles:	e.g. dm-yy>-mm+rii>.sum									
			Modules in use			0				
eate batch (u:	aing the current settings)		✓ Use Chernistry			1e-08	1e07 1e-06	1e-05		
O Barren fan			Form new particles			Use background particles for th	e whole run			
Plange (In	Cound): 2020-01-01 - 2020-01-05 -		✓ Use Aerosols		_	The second second				
Indices (in	scluding) 0 7 0 7		 Aerosols includes 	condensation		substance result state faith				
✓ Create bar	sh file Preview batch Pick from file ?		Acrosols includes	cosgulation		Losdand upper limit 2mi				
we San	ve 🔊 🚺 Load 👀 Save as 👀			Recompil		Save 💓 Save 🎦 Load	Sove as			Recompile

Εικόνα 29: Στιγμιότυπα οθόνης του GUI με τις καρτέλες General input (αριστερά) και Aerosol (δεξιά), όπου το μαύρο διάγραμμα είναι η αρχική κατανομή μεγέθους των σωματιδίων που ορίζεται από τον χρήστη



Εικόνα 30: Παράδειγμα ορισμού των εξαρτώμενων από το χρόνο δεδομένων εισόδου (αριστερά) - παραμετρικό εργαλείο εισόδου (δεξιά)



Εικόνα 31: Παραδείγματα γραφικής οπτικοποίησης των αποτελεσμάτων εξόδου του μοντέλου: προσομοιώσεις κατανομής μεγέθους σωματιδίων (αριστερά, πάνω γράφημα) και αρχικοποίηση κατανομής μεγέθους σωματιδίων (αριστερά, κάτω γράφημα). Σύγκριση δύο προσομοιώσεων της συνολικής μάζας των σωματιδίων (δεξία, πάνω γράφημα) και σύγκριση της κατανομής μεγέθους σε τρεις χρονικές στιγμές (δεξιά, κάτω διάγραμμα)

4 ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΙΣ

4.1 Δεδομένα εισόδου μοντέλου

Ως δεδομένα εισόδου στο MALTE-BOX χρησιμοποιήθηκαν μετρήσεις από το σταθμό του Φινοκαλιά και αποτελέσματα αριθμητικών προσομοιώσεων. Πιο αναλυτικά, χρησιμοποιήθηκαν μετρήσεις μετεωρολογικών δεδομένων (Θερμοκρασία, Σχετική Υγρασία, Συνολική Ακτινοβολία), οξειδίων του αζώτου (NOx), O₃ και αριθμητικών κατανομών μεγέθους σωματιδίων. Οι σταθερές συμπύκνωσης (condensation sink) των ατμών του H₂SO₄, που χρησιμοποιήθηκαν από τα μοντέλα, υπολογίστηκαν από τις μετρήσεις αριθμητικών κατανομών μεγέθους σωματιδίων σύμφωνα με την μέθοδο των Kumala et al. (2001).

Bioγενείς και ανθρωπογενείς εκπομπές VOCs προήλθαν από το τριών-διαστάσεων καλά τεκμηριωμένο παγκόσμιο μοντέλο μεταφοράς και χημείας TM4-ECPL [(Daskalakis et al., 2015), (Daskalakis et al., 2016), (Daskalakis et al., 2022), (Myriokefalitakis et al., 2010)]. Λόγω της έλλειψης λεπτομερών μετρήσεων των VOCs στο Φινοκαλιά, ως μια πρώτη προσέγγιση, οι συγκεντρώσεις όλων των παρακάτω VOCs υπολογίζονται κάθε 3 ώρες από το μοντέλο TM4-ECPL και χρησιμοποιύνται ως αρχικές συνθήκες στο μοντέλο MALTE-BOX. Συγκεκριμένα, μεθάνιο (CH₄), μονοξείδιο του άνθρακα (CO), φορμαλδεϋδη (HCHO), μεθανόλη (CH₃OH), αιθάνιο (C₂H₆), αιθένιο (C₂H₄), οξικό οξύ (CH₃COOH), ισοπρένιο (C₅H₈), διμεθυλοσουλφίδιο [DMS, (CH₃)₂S], αμμωνία (NH₃), θειικά σωματίδια (SO₄⁻²), μυρμηγκικό οξύ (HCOOH), προπάνιο (C₃H₈), ακετόνη (CH₃COCH₃), υδροξυαιθανάλη (HOCH₂CHO), γλυοξάλη (CHOCHO), μεθυλγλυοξάλη (CH₃COCHO), προπένιο (C₃H₆), δουτάνιο (C₄H₁₀), βουτανόνη (CH₃CH₂OCH₃), α-πινένιο (C₁θ₁₆), β-πινένιο (C₁θ₁₆), τολουένιο (C₇H₈), ξυλόλιο (C₈H₁₀), ακετυλένιο (C₂H₂), βενζόλιο (C₆H₆) και θαλάσσιο οργανικό άζωτο (Marine Organic Nitrogen, MON) υπολογίστηκαν από το TM4-ECPL.

Το παγκόσμιο μοντέλο TM4-ECPL για τη συγκεκριμένη μελέτη έτρεξε με δεδομένα από το Ευρωπαϊκό Κέντρο Μεσοπρόθεσμων Καιρικών Προβλέψεων (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts, ECMWF) Interim re-analysis πρόγραμμα (ERA – Interim) για την ετήσια μετεωρολογία (Dee et al., 2011) του έτους 2012 σε μια οριζόντια ανάλυση 3° σε γεωγραφικό μήκος x 2° σε γεωγραφικό πλάτος με 34 κατακόρυφα στρώματα έως 0.1 hPa. Για την παρούσα μελέτη, χρησιμοποιήθηκαν οι βάσεις δεδομένων εκπομπών από ανθρωπογενείς πηγές και πυρκαγιές από το ACCMIP (Lamarque et al., 2013), τα NOx από το έδαφος και τις εκπομπές CO και VOC από τη θάλασσα από το POET (Granier et al., 2005). Οι προσομοιώσεις του TM4-ECPL για την παρούσα εργασία πραγματοποιήθηκαν με χρονικό βήμα 30 λεπτών.

Οι συγκεντρώσεις του επιφανειακού διοξειδίου του θείου (SO₂) προήλθαν από το σύστημα παρακολούθηση της ατμοσφαιρικής σύνθεσης και του κλίματος [Monitoring Atmospheric Composition and Climate, MACC, (Inness et al., 2013)] εξομοίωσης δεδομένων.

4.2 Προσομοιώσεις με το TUV

Η ικανότητα του TUV να υπολογίζει την ακτινική ροή (AF) στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου αξιολογήθηκε συγκρίνοντας τις μετρήσεις των συντελεστών φωτοδιάσπασης του όζοντος O₃ (JO¹D) και του διοξειδίου του αζώτου NO₂ (JNO₂) στο σταθμό του Φινοκαλιά με τις υπολογιζόμενες τιμές του μοντέλου. Επιπλέον, πραγματοποιήθηκε μία σειρά από ελέγχους ευαισθησίας σε σχέση με διάφορα δεδομένα εισόδου του TUV για την βελτιστοποίηση των προσομοιώσεων.

Τα δεδομένα εισόδου του TUV που μελετήθηκαν ήταν η ανακλαστικότητα της επιφάνειας (albedo), η στήλη του O₃, το οπτικό πάχος των αερολυμάτων στα 500nm (Aerosol Optical Depth at 500nm, AOD), το Single Scattering Albedo των αερολυμάτων (SSA), η στήλη του NO₂ και η πυκνότητα του αέρα. Οι τιμές της στήλης του O₃ λήφθηκαν από τον αισθητήρα Ozone Monitoring Instrument (OMI) στο δορυφόρο Aura της NASA (Levelt et al., 2006). Οι οπτικές ιδιότητες των αερολυμάτων λήφθηκαν από το δίκτυο ηλιακών φωτομέτρων - Aerosol Robotic Net (Aeronet). Τα δεδομένα του AOD μετρήθηκαν στο σταθμό FORTH_Crete, που βρίσκεται 35 km δυτικά του Φινοκαλιά (Fotiadi et al., 2006) . Το επίπεδο δεδομένων 1.5 από την έκδοση 2 χρησιμοποιήθηκε (καθαρισμένο από την επίδραση σύννεφων (cloud-screened)). Οι τιμές της ατμοσφαιρικής στήλης NO₂ ελήφθησαν από τους δορυφόρους Global Ozone Monitoring Experiment-2 (GOME2) και OMI. Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν σε μήκη κύματος από 280 έως 650 nm με ανάλυση 5nm.

4.3 Προσομοιώσεις περιστατικών πυρηνοποίησης με το MALTE-box

Για την κατανόηση του NPF στην ανατολική Μεσόγειο επιλέξαμε να προσομοιώσουμε με το μοντέλο MALTE-BOX δύο διαφορετικά σενάρια το κάθε ένα διάρκειας μίας εβδομάδας, κατά τη διάρκεια της οποίας παρατηρήθηκαν συμβάντα NPF (event week) ή όχι (no event week) στον σταθμό του Φινοκαλία. Την επιλογή των συγκεκριμένων ημερομηνιών για το καλοκαίρι του 2012 την καθόρισαν τα περιστατικά πυρηνοποίησης αλλά και η διαθεσιμότητα και πληρότητα των μετρήσεων που χρησιμοποιήθηκαν ως δεδομένα εισόδου στο μοντέλο. Υπήρξε δυσκολία στην επιλογή της non event εβδομάδας καθώς ήταν πολύ λίγα τα διαστήματα που δεν υπήρξε ξεκάθαρα κάποιο περιστατικό πυρηνοποίησης για το διάστημα μίας ολόκληρης εβδομάδας. Επίσης, τις εβδομάδες αυτές ήταν διαθέσιμες οι μετρήσεις των συντελεστών φωτοδιάσπασης JO¹D και JNO₂. Οι εβδομάδες που επιλέχθηκαν ήταν 28 Αυγούστου - 3 Σεπτεμβρίου 2012 ως event εβδομάδα και 9 - 15 Αυγούστου 2012 ως non event εβδομάδα.

4.4 Προσομοιώσεις με ARCA

Για τον προσδιορισμό των βασικών παραγόντων που επηρεάζουν το NPFκαι την κατανομή αριθμού αερολυμάτων στην ανατολική Μεσόγειο πραγματοποιήθηκαν μια σειρά από προσομοιώσεις με το μοντέλο ARCA. Έγινε ελέγχος ευαισθησίας των αποτελεσμάτων προκειμένου να αναπαραχθεί η παρατηρούμενη αριθμητική κατανομή μεγέθους και η χρονική εξέλιξή της. Οι προσμοιώσεις αυτές ευαισθησίας των αποτελεσμάτων πραγματοποιήθηκαν για τις 13 Ιουνίου 2015, όταν NPF παρατηρείται στο Φινοκαλιά.

5 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

5.1 ΜΟΝΟΤΕΡΠΕΝΙΑ

5.1.1 Συγκεντρώσεις μονοτερπενίων και εποχικότητα

Παρακάτω παρουσιάζονται οι συστηματικές παρατηρήσεις μονοτερπενίων στο Φινοκαλιά στην Ανατολική Μεσόγειο για περίοδο 13 μηνών από τις 13 Μαρτίου 2014 έως 20 Απριλίου 2015 (Πίνακας 4). Πιο συγκεκριμένα, στον Πίνακα 4 φαίνεται ο αριθμός των δειγμάτων που αναλύθηκαν, ο αριθμός των δειγμάτων με τιμές μονοτερπενίων πάνω από το όριο ανίχνευσης (LOD), το LOD, ο μέσος όρος και η μέγιστη τιμή που μετρήθηκαν για κάθε μονοτερπένιο. Μεταξύ των δειγμάτων που αναλύθηκαν, το 89%, το 65% και το 76% ήταν πάνω από το LOD για το π-κυμένιο, το απινένιο και το λεμονένιο, αντίστοιχα. Η 1,8-κινεόλη, βρέθηκε να έχει συγκεντρώσεις κοντά στο LOD και να ανιχνεύεται μόνο στο 23% περίπου των δειγμάτων.

Πίνακας 4: : Συνολικός αριθμός δειγμάτων μονοτερπενίων που αναλύθηκαν, αριθμός δειγμάτων με λόγους ανάμιξης μονοτερπενίων πάνω από το LOD, μέσος όρος λόγων ανάμιξης μονοτερπενίων, LOD και μέγιστες μετρούμενες τιμές για κάθε μονοτερπένιο (τιμές σε ppt)

	π-κυμένιο	α-πινένιο	λεμονένιο	1 <i>,</i> 8-κινεόλη
Αριθμός δειγμάτων	345	345	345	345
Αριθμός δειγμάτων > LOD	306	223	263	78
Μέσος όρος (ppt)	136.5 ± 141.0	6.1 ± 2.5	36.3 ± 66.1	16.3 ± 17.7
LOD (ppt)	11.4	1.8	2.3	5.3
Μέγιστη τιμή (ppt)	904.6	110.4	332.9	87.4

Το πιο άφθονο μονοτερπένιο βρέθηκε να είναι το π-κυμένιο σε όλη την περίοδο και με μεγάλη διαφορά από τα υπόλοιπα μονοτερπένια. Ο μέσος λόγος ανάμιξης του πκυμένου ήταν 136.5 ± 141.0 ppt. Οι μέσοι λόγοι ανάμιξης του λεμονενίου, της 1,8κινεόλης και του α-πινένιου ήταν 36.3 ± 66.1, 16.3 ± 17.7 και 6.1 ± 2.5 ppt, αντίστοιχα.

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται οι παρατηρήσεις μονοτερπενίων σε διάφορα περιβάλλοντα και συγκρίνονται με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης. Στο σημείο αυτό είναι επιθυμητό να αναφερθεί ότι στον πίνακα δεν περιλαμβάνεται οι συγκεντρώσεις του π-κυμενίου καθώς από τις μελέτες που περιλαμβάνονται στον Πίνακα 5 τιμές του έχουν αναφερθεί μόνο από τους Hellén et al. (2012) και τους Yáñez-Serrano et al. (2018).

Όσον αφορά το α-πινένιο, οι παρατηρήσεις στο Φινοκαλιά είναι οι χαμηλότερες τιμές που έχουν αναφερθεί (Πίνακα 5). Σε αστικές περιοχές έχουν μετρηθεί μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις στα 125.9 ppt στην Αθήνα το 2017 (Panopoulou et al., 2020) και έως 58 ppt στο Ελσίνκι κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού του 2009 (Hellén et al., 2012) ενώ κατά τη διάρκεια της νύχτας και σε δύο αγροτικές περιοχές της Πορτογαλίας παρατηρήθηκαν 600 ppt στην Ταμπούα και 460 ppt στην Ανάντια (Cerqueira et al., 2003), τιμές που είναι τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από τις μετρήσεις στο Φινοκαλιά. Το ίδιο παρατηρείται και για περιβάλλοντα της Μεσογείου καθώς οι παρατηρήσεις του α-πινένιου στο Φινοκαλιά είναι μιας τάξης μεγέθους μικρότερες από τις παρατηρήσεις στην Κορσική (Debevec et al., 2021) και την Κύπρο [(Debevec et al., 2017), (Debevec et al., 2018)] και σχεδόν δύο τάξεις μεγέθους μικρότερες από τις παρατηρήσεις σε δασικές περιοχές κοντά στη Ρώμη (Davison et al., 2009) και το Περτούλι (Harrison et al., 2001).

Πίνακας 5: Σύγκριση της παρούσας εργασίας με μονοτερπένια που αναφέρονται σε διαφορετικά περιβάλλοντα, μέσος όρος (με τυπική απόκλιση όταν είναι διαθέσιμη) των α-πινένιου, λεμονένιου και 1,8-κινεόλη, οι τιμές είναι σε ppt, bdl: κάτω από το όριο ανίχνευσης

Περιοχή	Τύπος περιοχής	Περίοδος δειγματοληψ ίας	μέθοδος		α-πινένιο	λεμονένιο	1,8-κινεόλη	Συγγραφέας
		12 & 24		ημέρα	180	40	110	Corqueire
Ανάντια, Πορτογαλία	Rural	Αυγούστου 1996	GC-FID	νύχτα	460	73	270	et al., 2003
		12 & 24		ημέρα	190	30	260	C
Ταμπούα, Πορτογαλία	Rural	Αυγούστου 1996	GC-FID	νύχτα	600	47	420	et al., 2003
		Φεβρουάριος		χειμώνας	16	30		
Peyrusse-Vieille, Γαλία	Rural	–Μάρτιος & Ιούνιος– Ιούλιος 2009	GC-FID- MS	καλοκαίρι	102	20	-	Detournay et al., 2011

Peyrusse-Vieille, Γαλία	Rural	Ιούνιος– Ιούλιος 2009	GC-FID- MS		9-363	LOD-66	-	Detournay et al., 2013
Hyytiälä, Φιλανδία	Boreal forest	Απρίλιος 2000– Απρίλιος 2002	GC-MS	χειμώνας άνοιξη καλοκαίρι φθινόπωρο	48 ± 46 62 ± 91 104 ± 54 109 ± 88	bdl bdl 13 ± 10 13 ± 14	bdl bdl 16 ± 13 bdl	Hakola et al., 2003
Hyytiälä, Φιλανδία	Boreal forest	2000–2003	GC-MS	Χειμώνας άνοιξη καλοκαίρι φθινόπωρο	52 69 107 110	0 0 0 3	2 1 24 1	Hakola et al., 2009
Ηγγtiälä, Φιλανδία	Boreal forest	Οκτώβριος 2010– Οκτώβριος 2011	GC-MS	χειμώνας ημέρα χειμώνας απόγευμα άνοιξη ημέρα άνοιξη απόγευμα καλοκαίρι ημέρα καλοκαίρι απόγευμα φθινόπωρο ημέρα	6 5 32 3 189 71 38 23	2 3 1 22 7 4 3	1 1 2 1 9 12 2 2	Hakola et al. , 2012
Helsinki, Φιλανδία	Urban	2009 Ameilues	GC-MS	αλογεσμα χειμώνας άνοιξη καλοκαίρι φθινόπωρο	15 17 58 13	8 3 11 8	1 2 8 3	Hellén et al., 2012
Borneo, Μαλαισία	Tropical forest	Απριλιος= Μάϊος& Ιούνιος- Ιούλιος 2008 2008	GC-FID		24	71		Jones et al., 2011
Amazonas, Βραζιλία	Tropical forest	Οκτώβριος 2015	GC-FID	μέρα νύχτα	330 ± 40 150 ± 50	180 ± 90 180 ± 100		Yáñez- Serrano et al 2018
Αθήνα, Ελλάδα	Urban background	Φεβρουάριος 2016– ΙΦεβρουάριος 2017	GC-FID	χειμώνας καλοκαίρι	120.5 ± 163.7 125.9 ± 118.7	86.3 ± 190.6 27.0 ± 55.8	-	Panopoulou et al., 2020
Παρίσι, Γαλλία	Suburban	Ιούλιος 2009 & Ιανουάριος– Φεβρουάριος 2010	GC-FID- MS	χειμώνας καλοκαίρι	20 ± 52 48 ± 45	15 ± 19 16 ± 16		W. Ait-Helal et al., 2014
Ιταλία, Castelporziano	Rural	Μάϊος– Ιούνιος 2007	PRT-MS		130–300 (μονοτερπέ για)			Davinson et al., 2009
Περτούλι, Ελλάδα	Temperate forest	Ιούλιος– Αύγουστος	GC-FID	καλοκαίρι	≤2000	≤1500	≤500	Harrison et al., 2001

		1997						
				ετήσιος	68.3 ±	34.2 ± 54.0		
Κορσική		Ιούνιος		χειμώνας άνοιξη	18.0 ± 18.0 54.0 ±	18.0 ± 18.0 18.0 ± 71.9		Debevec
	Coastal	2012–Ιούνιος 2014	GC-FID	καλοκαίρι	161.9 125.9 ± 89 9	71.9 ± 36.0		et al., 2021
				φθινόπωρο	89.9 ± 89.9	54.0 ± 54.0		
Κύπρος	Background rural	Μάρτιος 2015	GC-FID	χειμώνας	59.3			Debevec et al., 2017
Κύπρος	Forests and Macchia	Μάρτιος 2015	GC-FID	24 h	58 ± 131	27		Debevec et al., 2018
		Μάρτιος 2014–		χειμώνας άνοιξη	7.5 ± 3.4 7.0 ± 9.8	31.4 ± 37.9 33.3 ± 60.6	11.5 ± 9 20.8 ± 21.6	
Finokalia, Crete, Greece	ece Coastal	Απρίλιος 2025	GC-FID					Παρούσα μελέτη
				καλοκαίρι	2.4 ± 3.0	24.1 ± 31.2	bdl	
				φθινόπωρο	5.1 ± 7.2	54.4 ± 41.2	bdl	

.

Στην Εικόνα 32 παρουσιάζονται οι μηνιαίοι μέσοι όροι των παρατηρήσεων των μονοτερπενίων στο Φινοκαλιά από τις 13 Απριλίου 2014 έως τις 20 Απριλίου 2015 μαζί με τους μηνιαίους μέσους όρους διάφορων μετεωρολογικών παραμέτρων [θερμοκρασία (T), σχετική υγρασία (RH), ταχύτητα του ανέμου (wind speed) και ακτινοβολία (radiation)] για τις ίδιες ημερομηνίες δειγματοληψίας των μονοτερπενίων. Οι λόγοι ανάμιξης του α-πινένιου παρουσιάζουν εποχιακή διακύμανση με μέγιστα το χειμώνα και την αρχή της άνοιξης (Ιανουάριος και Μάρτιος) και αντίθετη μεταβλητότητα ως προς τη θερμοκρασία (Εικόνα 32α) και την ηλιακή ακτινοβολία (Εικόνα 32β). Η εποχική αυτή διακύμανση του α-πινενίου στο Φινοκαλιά είναι αντίθετη από τις εποχικές διακυμάνσεις στις περισσότερες προηγούμενες μελέτες που αναφέρθηκαν σε άλλα περιβάλλοντα (Πίνακας 5) και έδειξαν ένα θερινό μέγιστο για το α-πινένιο, υποδεικνύοντας βιογενείς πηγές. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρατηρήσεις απινένιου στο βόρειο δάσος στη Hyytiälä, έδειξαν υψηλότερους μέσους λόγους ανάμιξης κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου από ό,τι κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού για τα έτη 2000-2003 [(Hakola et al., 2003), (Hakola et al., 2009)]. Αντιθέτως μετρήσεις στην ίδια τοποθεσία κατά τη διάρκεια μιας πιο πρόσφατης μελέτης έδειξαν επίσης θερινό μέγιστο (Hakola et al., 2012).



(α)



(β)



(**y**)

Εικόνα 32: Εποχιακή διακύμανση του μέσου λόγου ανάμιξης (σε ppt) (α) λεμονένιου και (β) α-πινένιου και (γ) πκυμενίου στο σταθμό Φινοκαλιά από τον Μάρτιο 2014 έως τον Απρίλιο 2015. Το πάνω όριο του boxplot αντιπροσωπεύει το 95% των τιμών και το κάτω όριο το 5%, το πάνω άκρο του κουτιού περιλαμβάνει το 75% των τιμών, το κάτω άκρο του κουτιού περιλαβάνει το 25%, η γραμμή στο κουτί είναι η διάμεσος, το τετράγωνο είναι ο μέσος όρος. Μέσοι όροι των μετεωρολογικών παραμέτρων (θερμοκρασία, σχετική υγρασία, ταχύτητα ανέμου και ακτινοβολία), για τις ημέρες των δειγματοληψιών (Tzitzikalaki et al., 2023)

Το λεμονένιο παρουσιάζει διαφορετική εποχιακή διακύμανση (Εικόνα 32α) από το απινένιο καθόσον ακολουθεί τη μεταβολή της θερμοκρασίας και της ηλιακής ακτινοβολίας, εκτός από τους καλοκαιρινούς μήνες (Ιούνιο, Ιούλιο και Αύγουστο), όταν η θερμοκρασία είναι υψηλή και η σχετική υγρασία χαμηλή. Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 5 οι λόγοι ανάμιξης του λεμονένιου που μετρήθηκαν στο Φινοκαλιά είναι σε συμφωνία με προηγούμενες παρατηρήσεις. Ωστόσο, μετρήσεις λεμονενίου σε δύο αγροτικές περιοχές της Πορτογαλίας (Cerqueira et al., 2003) και σε ένα τροπικό δάσος (Jones et al., 2011) είναι δύο φορές υψηλότερες από αυτές στο Φινοκαλιά. Αντίθετα παρατηρήσεις του λεμονένιου στο βόρειο δάσος στη Hyytiälä, [(Hakola et al., 2003), (Hakola et al., 2009), (Hakola et al., 2012)], που κυμαίνονται από το LOD έως 22 ppt, είναι χαμηλότερες από τις παρατηρήσεις στο Φινοκαλια. Όσον αφορά την περιοχή της Μεσογείου, οι παρατηρήσεις του λεμονένιου στο Φινοκαλιά είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτές στην Κορσική (Debevec et al., 2021) και την Κύπρο [(Debevec et al., 2017), (Debevec et al., 2018)], αλλά αυτό δεν ισχύει για τη δασική περιοχή στο Περτούλι (Harrison et al., 2001) όπου οι λόγοι ανάμιξης του λεμονενίου είναι σημαντικά ψηλότεροι από τις παρατηρήσεις στο Φινοκαλιά. Το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις του λεμονενίου στο Φινοκαλιά είναι συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις στην Κορσική και την Κύπρο ενώ το α-πινένιο στο Φινοκαλιά είναι μία τάξης μεγέθους χαμηλότερες ενδεχομένως οφείλεται στη διαφορετική βλάστηση των περιοχών.

Η εποχιακή διακύμανση των λόγων ανάμιξης του λεμονένιου παρουσιάζει δύο εποχικά μέγιστα το πρώτο κατά τον Οκτώβριο με μέση τιμή 83.6 ppt και το δεύτερο κατά τον Μάιο, με μέση τιμή 54.4 ppt. Παρόμοια διακύμανση έχει παρατηρηθεί από τους Ait-Helal et al. (2014) που αναφέρουν ότι το λεμονένιο σε ένα περιαστικό περιβάλλον αλλά και σε αστικές περιοχές ήταν ελαφρώς πιο σημαντικό το χειμώνα από ό,τι το καλοκαίρι. Οι Panopoulou et al. (2020) παρατήρησαν υψηλότερους λόγους ανάμιξης μονοτερπενίων στην Αθήνα κατά τη διάρκεια του χειμώνα από ότι κατά τη διάρκεια το καλοκαιριού, γεγονός που το απόδωσαν σε ανθρωπογενείς πηγές μονοτερπενίων, όπως οι καύσεις των αυτοκινήτων και οι καύσεις βιομάζας για οικιακή θέρμανση. Οι Hellén et al. (2012) παρατήρησαν ότι το λεμονένιο στο Ελσίνκι ήταν εξίσου υψηλό το χειμώνα και το φθινόπωρο και χαμηλό το καλοκαίρι.

Όσον αφορά το π-κυμένιο, οι Hellén et al. (2012) μέτρησαν λόγους ανάμιξης 4, 4, 13 και 21 ppt κατά τη διάρκεια του χειμώνα, της άνοιξης, του καλοκαιριού και του φθινοπώρου αντίστοιχα. Οι Yáñez-Serrano et al. (2018) υπολόγισαν 70 ± 30 ppt λόγους ανάμιξης π-κυμενίου κατά τη διάρκεια της ημέρας και 40 ± 10 ppt κατά τη διάρκεια της νύχτας τον Οκτώβριο του 2015. Οι δικές μας παρατηρήσεις διαμορφώνονται ως εξής, 129.6 ± 121.1, 142.1 ± 144.4, 31.8 ± 40.6 και 196.8 ± 155.5 ppt κατά τη διάρκεια του χειμώνα, της άνοιξης, του καλοκαιριού και του φθινόπωρου αντίστοιχα. Όπως είναι εμφανές, οι παρατηρήσεις π-κυμενίου στο Φινοκαλιά είναι οι μεγαλύτερες σε σχέση με τις δύο άλλες μελέτες, γεγονός που θα μπορούσε να δικαιολογηθεί από την παρουσία εκτεταμένων θάμνων θυμαριών στην περιοχή που είναι κύρια πηγή εκπομπής του πκυμενίου. Η εποχιακή διακύμανση των λόγων ανάμιξης του π-κυμενίου παρουσιάζει την ίδια κατανομή με αυτήν του λεμονενίου, με δύο εποχικά μέγιστα, το πρώτο τον Οκτώβριο με μέση τιμή 484.2 ppt και το δεύτερο τον Μάιο, με μέση τιμή 253.3 ppt. Αν και οι μετρήσεις μας είναι δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερες από αυτές των Hellén et al. (2012), και στις δύο μελέτες μέγιστες τιμές παρουσιάζονται κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου.

Στο Φινοκαλιά, η 1,8-κινεόλη ανιχνεύθηκε μόνο από τον Ιανουάριο έως τον Μάρτιο του 2015, με μέσο όρος 16.3 ± 17.7 ppt, ενώ όλα τα υπόλοιπα δείγματα ήταν κάτω από το LOD, μην επιτρέποντας να εξαχθούν πληροφορίες για ένα ολόκληρο έτος. Έτσι, στην παρούσα ενότητα δεν παρουσιάζεται η εποχική διακύμανση της 1,8-κινεόλης.

Η μέση τιμή των λόγων ανάμιξης της 1,8-κινεόλης που μετρήθηκαν στο Φινοκαλιά είναι σε συμφωνία με μετρήσεις σε αστική περιοχή, στο Ελσίνκι της Φινλανδίας (Hellén et al., 2012) κατά τη διάρκεια του χειμώνα και της άνοιξης αλλά και με παρατηρήσεις στο βόρειο δάσος της Hyytiälä [(Hakola et al., 2009) ,(Hakola et al., 2012)]. Αντίθετα, οι μετρήσεις μας είναι πολύ χαμηλότερες από αυτές που μετρήθηκαν στην Πορτογαλία κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού (Cerqueira et al., 2003) και από μετρήσεις σε εύκρατο δάσος στην Ελλάδα (Harrison et al., 2001) που είναι και οι υψηλότερες αναφερόμενες τιμές.

Οι χαμηλές τιμές των μονοτερπενίων που παρατηρούνται στο Φινοκαλιά κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, θα μπορούσαν να αποδοθούν σε ισχυρότερη αποικοδόμηση των μονοτερπενίων κατά την διάρκεια του καλοκαιριού από ότι τις υπόλοιπες εποχές. Δηλαδή, κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού υπάρχουν υψηλές συγκεντρώσεις ριζών ΟΗ που παράγονται κυρίως από τη φωτόλυση του Ο₃ ακολουθούμενη από την αντίδραση του Ο¹D με τους υδρατμούς. Η αντίδραση των μονοτερπενίων με τις ρίζες ΟΗ απομακρύνει τα μονοτερπένια από την ατμόσφαιρα. Αντίθετα κατά τη διάρκεια του
χειμώνα οι συγκεντρώσεις των ριζών ΟΗ είναι χαμηλότερες, όταν η φωτοχημική δραστηριότητα είναι χαμηλή στην περιοχή.

Ακόμη, ένας άλλος παράγοντας που θα μπορούσε να δικαιολογήσει τις υψηλές τιμές των μονοτερπενίων κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου και του χειμώνα είναι η εποχική διακύμανση της βλάστησης στο Φινοκαλιά. Η περιοχή χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη δύο περιόδων κατανεμημένων ισόποσα κατά τη διάρκεια του έτους. Η ξηρή περίοδος είναι από τον Απρίλιο έως τον Σεπτέμβριο και η υγρή περίοδος είναι από τον Οκτώβριο έως τον Μάρτιο. Η υγρή περίοδος συμπίπτει με την περίοδο πρασίνου στο Φινοκαλιά και οι δύο ξεκινούν στα τέλη του φθινοπώρου. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, η φρυγανική βλάστηση αναπτύσσεται λόγω των βροχοπτώσεων, ενώ η θερμοκρασία παραμένει υψηλή, καθώς η Φινοκαλιά βρίσκεται στη νοτιοανατολική Μεσόγειο σε υποτροπικό περιβάλλον.

Τέλος, λαμβάνοντας υπόψη τη θέση του Φινοκαλιά που βρίσκεται σε μια απομακρυσμένη περιοχή μακριά από ανθρώπινες δραστηριότητες, με την πλησιέστερη πόλη να απέχει 50 χιλιόμετρα, τα δεδομένα αυτά υποδηλώνουν ότι τα μονοτερπένια θα μπορούσαν να προέρχονται από μακρινές περιφερειακές πηγές. Έτσι, περαιτέρω ανάλυση για το πώς η προέλευση των αέριων μαζών επηρεάζει τις συγκεντρώσεις των μονοτερπενίων παρουσιάζεται στην ενότητα 5.1.4.

5.1.2 Ημερήσιοι κύκλοι μονοτερπενίων

Στην Εικόνα 33 παρουσιάζονται οι ημερήσιοι κύκλοι των μετρούμενων μονοτερπενίων ανά εποχή. Τα δεδομένα παρουσιάζονται στην τοπική χειμερινή ώρα, δηλαδή στις UTC + 2.

Όσον αφορά το λεμονένιο, όπως συζητήθηκε στην προηγούμενη ενότητα οι υψηλότεροι λόγοι ανάμιξης του παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου, και συγκεκριμένα τον Οκτώβριο με ημερήσια μέση φθινοπωρινή τιμή περίπου στα 65 ppt (Εικόνα 33α). Έτσι, το φθινόπωρο, παρατηρήθηκε ένας ξεκάθαρος ημερήσιος κύκλος με δύο μέγιστα. Οι υψηλότεροι λόγοι ανάμιξης παρατηρούνται το απόγευμα, ενώ το δεύτερο μέγιστο είναι πρωινό και παρατηρείται μεταξύ των 8:00 και των 10:00. Κατά τη διάρκεια του χειμώνα ωστόσο, η ημερήσια διακύμανση δεν είναι τόσο σαφής λόγω των χαμηλών λόγων ανάμιξης το απόγευμα (γύρω στις 17:00) και των υψηλών λόγων ανάμιξης νωρίς και αργά το απόγευμα. Σε γενικές γραμμές, ένας ημερήσιος κύκλος με δύο ισόποσα μέγιστα παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια του χειμώνα, το ένα γύρω στις 15:00 και το δεύτερο μεταξύ 20:00 και 22:00. Ωστόσο, αυτό δεν ισχύει για το καλοκαίρι και την άνοιξη, όπου δεν παρατηρήθηκαν συγκεκριμένοι ημερήσιοι κύκλοι.

Όσον αφορά το π-κυμένιο, κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου, παρουσιάζει την ίδια ημερήσια διακύμανση με αυτή του λεμονενίου. Ωστόσο, στην περίπτωση του πκυμενίου, παρατηρείται ίδια ημερήσια διακύμανση κατά το φθινόπωρο και το χειμώνα, κατά την οποία οι υψηλότεροι λόγοι ανάμιξης παρατηρούνται το απόγευμα, ενώ ένα δεύτερο μέγιστο παρατηρείται γύρω στις 6:00. Όπως στην περίπτωση του λεμονενίου έτσι και στην περίπτωση του π-κυμενίου, δεν παρατηρήθηκαν ξεκάθαροι ημερήσιοι κύκλοι κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και της άνοιξης.

Το α-πινένιο, παρουσιάζει τελείως διαφορετικές ημερήσιες διακυμάνσεις ανά εποχή από αυτές του λεμονένιου και του π-κυμενίου (Εικόνα 33β). Κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου, παρατηρήθηκε ένας σαφής ημερήσιος κύκλος με δύο μέγιστα, το πρώτο νωρίς το πρωί μεταξύ 6:00 και 7:00 και το δεύτερο γύρω στις 12:00 το μεσημέρι. Τον χειμώνα παρατηρείται διαφορετική διακύμανση με ένα μόνο ένα μέγιστο το πρωί μεταξύ 9:00 και 10:00. Σε αντίθεση με το λεμονένιο το α-πινένιο κατά τη διάρκεια τόσο της άνοιξης όσο και του καλοκαιριού, παρουσιάζει μια σαφή ημερήσια μεταβλητότητα, με ένα μέγιστο νωρίς το πρωί που ακολουθείται από ένα μεσημεριανό ελάχιστο γύρω στις 12:00 και μετέπειτα από μια αύξηση ξανά, διακύμανση που αντανακλά την οξείδωση α-πινενίου κατά τη διάρκεια της ημέρας. Όσον αφορά την 1,8-κινεόλη, όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως οι λόγοι ανάμιξης της που ανιχνεύθηκε πάνω από το LOD παρατηρήθηκαν από τον Ιανουάριο έως τον Μάρτιο του 2015, περίοδο κατά την οποία δεν παρουσιάζουν σαφή μεταβλητότητα. Οι ημερήσιοι κύκλοι του α-πινενίου κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του καλοκαιριού είναι σε συμφωνία με έναν τυπικό ημερήσιο κύκλο βιογενών ενώσεων. Οι βιογενείς ενώσεις παρουσιάζουν υψηλά επίπεδα στην αρχή της νύχτας και νωρίς το πρωί, ακολουθούμενα από μια απότομη μείωση τους γύρω στο μεσημέρι και μια απότομη αύξηση ξανά το βράδυ. Αυτό συμβαίνει διότι νωρίς το πρωί που αρχίζει να αυξάνεται η θερμοκρασία, αυξάνονται οι εκπομπές των μονοτερπενίων που εξαρτώνται από τη θερμοκρασία, πριν από την εκδήλωση των έντονων φωτοχημικών διεργασιών που αποικοδομούν τα μονοτερπένια (Εικόνα 33). Όπως φαίνεται στην Εικόνα 34α, η θερμοκρασία είναι υψηλότερη το καλοκαίρι όταν η σχετική υγρασία είναι η χαμηλότερη (Εικόνα 34β) και αυξάνεται με την αύξηση της ακτινοβολίας (Εικόνα 34γ) σε όλες τις εποχές. Κατά τη διάρκεια της ημέρας, η οξειδωτική ικανότητα της ατμόσφαιρας είναι υψηλότερη από ότι κατά τη διάρκεια της νύχτας με αποτέλεσμα, οι διεργασίες απομάκρυνσης των μονοτερπενίων να ξεπερνούν τις εκπομπές τους, οδηγώντας σε ταχεία μείωση των λόγων ανάμιξης των μονοτερπενίων. Οπότε παρατηρείται ότι οι ελάχιστες τιμές των λόγων ανάμιξης των μονοτερπενίων συμπίπτουν με το μέγιστο της φωτοχημικής δραστηριότητας. Έπειτα κατά τη διάρκεια της νύχτας, σημαντικές εκπομπές μονοτερπενίων μπορεί να εξακολουθούν να συμβαίνουν, ενώ η απομάκρυνση των μονοτερπενίων από τις αντιδράσεις τους με τις ρίζες OH και το O₃ μειώνεται, όταν το φως της ημέρας και οι ταχύτητες του ανέμου είναι χαμηλές. Οι τροποποιήσεις στο ύψους του πλανητικού στρώματος ανάμιξης (planetary boundary layer, PBL) στο σταθμό Φινοκαλιά δεν θα μπορούσαν να εξηγήσουν την αύξηση του λεμονένιου κατά τη διάρκεια της νύχτας, καθώς το PBL στη περιοχή μας έχει παρατηρήθηκε ότι κυριαρχείται από φαινόμενα θαλάσσιας και απόγειας αύρας παρά από θερμική συναγωγή (Tsikoudi et al., 2022).



(α)



(β)



(γ)



(δ)

Εικόνα 33: Μέση ημερήσια διακύμανση των λόγων ανάμιξης (σε ppt) (α) του λεμονενίου, (β) του α-πινενίου και (γ) της 1,8-σινεόλης και (δ) του π-κυμενίου στο σταθμό Φινοκαλιά κατά τη διάρκεια της άνοιξης (με μαύρο χρώμα), του καλοκαιριού (με κόκκινο χρώμα), του φθινοπώρου (με μπλε χρώμα) και του χειμώνα (με μωβ χρώμα) από τον Μάρτιο 2014 έως τον Απρίλιο 2015. Οι γραμμές σφάλματος αντιπροσωπεύουν τις τυπικές αποκλίσεις (Tzitzikalaki et al., 2023)





Εικόνα 34: Ημερήσια μέση μεταβλητότητα (α) της θερμοκρασίας, (β) της ηλιακής ακτινοβολίας, (γ) της σχετικής υγρασίας και (δ) της ταχύτητας του ανέμου για τις ημέρες των παρατηρήσεων μονοτερπενίων ανά εποχή από τον Μάρτιο 2014 έως τον Απρίλιο 2015. (Tzitzikalaki et al., 2023)

5.1.3 Ανάλυση παραγόντων - Προσδιορισμός πηγών

Προκειμένου να διερευνηθούν οι προελεύσεις των υπό μελέτη μονοτερπενίων στην περιοχή, πραγματοποιήθηκε ανάλυση παραγόντων που ουσιαστικά συσχετίζει τις συγκεντρώσεις των διάφορων μονοτερπενίων μαζί με τις συγκεντρώσεις άλλων ρύπων που επίσης μετρήθηκαν στο σταθμό του Φινοκαλιά, κατά την ίδια περίοδο (Πίνακας 6). Συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις των μονοτερπενίων αναλύθηκαν μαζί με εκείνες των κύριων κατιόντων και ανιόντων που μετρήθηκαν παράλληλα με τα μονοτερπένια δηλαδή τα ιόντα Na⁺, NH₄⁺, Mg⁺⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁼, K⁺, Ca⁺⁺ και C₂O₄⁼ στη σωματιδιακή φάση και τα αέρια NH₃, SO₂, HCl και HNO₃. Για την ανάλυση παραγόντων χρησιμοποιήθηκαν τα δείγματα των διαφόρων ατμοσφαιρικών μετρήσεων με διάρκεια δειγματοληψίας τεσσάρων ωρών. Αυτή η επιλογή έγινε για την χρονική αντιστοίχιση των ωριαίων δειγμάτων των μονοτερπενίων με τις βοηθητικές παρατηρήσεις. Στην ανάλυσή μας δεν συμπεριλήφθηκε η 1,8-κινεόλη, διότι οι λόγοι ανάμειξής της ήταν κοντά στο LOD και μόνο λίγα δείγματα ανιχνεύθηκαν πάνω από το LOD από τον Ιανουάριο έως τον Μάρτιο του 2015.

Το 85% της συνολικής διακύμανσης του συστήματος μπορεί να ερμηνευτεί με βάση πέντε κοινούς παράγοντες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 6. Ο πρώτος παράγοντας συσχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με τα HCl, SO₂, NO₃⁻, SO₄⁼, C₂O₄⁼, NH₄⁺ και K⁺, τα οποία έχουν ανθρωπογενή προέλευση, αποδίδοντας τον σε ανθρωπογενείς πηγές. Για αυτό τον λόγο ονομάζεται "ανθρωπογενής" παράγοντας. Ο "ανθρωπογενής" παράγοντας εξηγεί το 33.1% της συνολικής διακύμανσης του συστήματος. Ο δεύτερος παράγοντας έχει υψηλή συσχέτιση με τα ιόντα Na⁺, Cl⁻ και Mg⁺⁺, τα οποία είναι τυπικά συστατικά του θαλασσινού νερού, αποδίδοντας τον στις θαλάσσιες εκπομπές και για αυτό τον λόγο λέγεται "θαλάσσιος" παράγοντας. Ο "θαλάσσιος" παράγοντας εξηγεί το 20.3% της συνολικής διακύμανσης. Στον τρίτο παράγοντα, ο οποίος εξηγεί το 11.8% της συνολικής διακύμανσης, τα π-κυμένιο και α-πινένιο ομαδοποιούνται μαζί με το ΗΝΟ3, υποδηλώνοντας ότι έχουν κοινές πηγές. Ωστόσο, είναι δύσκολο να αποδοθεί στον παράγοντα αυτόν μια συγκεκριμένη πηγή ή συνδυασμός πηγών. Ο τέταρτος παράγοντας εξηγεί το 11.0% της συνολικής διακύμανσης με το λεμονένιο και την ΝΗ3 να ομαδοποιούνται μαζί, γεγονός που υποδηλώνει ότι έχουν κοινή προέλευση. Τέλος, το Ca⁺⁺ είναι η μόνη ένωση που σχετίζεται με τον πέμπτο παράγοντα, ο οποίος αντιπροσωπεύει 8.0% της διακύμανσης του συστήματος.

Η παραγοντική ανάλυση έδειξε ότι κανένα από τα υπό μελέτη μονοτερπένια δεν σχετίζεται με τον "ανθρωπογενή" παράγοντα. Καθώς ο σταθμός του Φινοκαλιά

βρίσκεται σε μια απομακρυσμένη παράκτια περιοχή, μακριά από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και επηρεάζεται από μεταφορά ρύπων από μακρινές αποστάσεις. Το γεγονός ότι τα μονοτερπένια δεν σχετίζονται με τον "ανθρωπογενή" παράγοντα δείχνει ότι οι πηγές των μονοτερπενίων είναι τοπικές και δεν αποτελούν μακράς εμβέλειας μεταφορά ρύπων από αστικό περιβάλλον. Επίσης, η ανάλυση σε κύριους παράγοντες έδειξε ότι κανένα από τα υπό μελέτη μονοτερπένια δεν σχετίζεται με τον "θαλάσσιο" παράγοντα. Ακόμη, βρέθηκε ότι το λεμονένιο έχει διαφορετικές πηγές από τα α-πινένιο και π-κυμένιο που ομαδοποιήθηκαν μαζί. Οι κοινές πηγές του λεμονένιου και της NH₃, που προκύπτουν από την ομαδοποίηση τους στον τέταρτο παράγοντα, σχετίζονται πιθανότατα με τις γεωργικές δραστηριότητες στην περιοχή, οι οποίες είναι γνωστό ότι συνεισφέρουν το 85-98% των ατμοσφαιρικών εκπομπών της NH₃ (Hertel et al., 2012).

	Παράγοντας	Παράγοντας	Παράγοντας	Παράγοντας	Παράγοντας
	1	2	3	4	5
π-κυμένιο			0.685	0 701	
λεμονένιο				-0.701	
α-πινένιο			0.833		
NH ₃				-0.839	
HCI	0.869				
HNO ₃			0.749		
SO ₂	0.867				
Cl⁻		0.967			
NO ₃ ⁻	0.860				
nssSO₄ ⁼	0.887				
$C_2O_4^{=}$	0.655				
Na ⁺		0.964			
NH_4^+	0.922				
K ⁺	0.777				
Mg ⁺⁺		0.941			
Ca++					0.881
Διακύμανση που ερμηνεύεται %	33.1	20.3	11.8	11.0	8.0

Πίνακας 6: Ανάλυση παραγόντων για την διερευνηθούν οι προελεύσεις των υπό μελέτη μονοτερπενίων

5.1.4 Ανάλυση οπισθοπορειών αερίων μαζών

Προκειμένου να διερευνηθεί πιθανή επίδραση των λόγων ανάμιξης των υπό μελέτη μονοτερπενίων από την προέλευση των αέριων μαζών, πραγματοποιήθηκε ανάλυση οπισθοπορειών αέριων μαζών. Σημειώνεται ότι ο σταθμός του Φινοκαλιά χαρακτηρίζεται κυρίως από B/BΔ αέριες μάζες με υψηλές ταχύτητες ανέμου (Mihalopoulos et al., 1997). Η συχνότητα εμφάνισης της προέλευσης των αερίων μαζών για τα δείγματα που αναλύθηκαν ήταν η εξής: βόρειος (B) (100 δείγματα), βορειοανατολικός (BA) (64 δείγματα) και νοτιοδυτικός (NΔ) (54 δείγματα). Οι δυτικές (Δ), βορειοδυτικές (BΔ), νότιες (N) και νοτιοανατολικές (NA) διευθύνσεις ανέμου παρατηρήθηκαν μόνο για 24, 23, 29 και 8 δείγματα, αντίστοιχα. Καμία αέρια μάζα ανατολικής (A) προέλευσης δεν υπήρξε κατά τη δειγματοληψία μας (Πίνακας 7).

Προέλευση Αέριας Μάζας	n	π-κυμένιο	α-πινενιο	λεμονένιο	1,8-κινεόλη
Mixed	43	196.3 ± 139.1	6.5 ± 3.2	45.6 ± 32.9	21.3 ± 22.3
В	100	156.7 ± 161.7	5.2 ± 3.2	30.9 ± 30.6	10.2 ± 12.8
BA	64	101.6 ± 80.8	8.0 ± 7.5	42.0 ± 49.2	12.3 ± 18.3
NΔ	54	129.7 ± 94.2	5.4 ± 2.1	46.2 ± 51.4	11.8 ± 13.2
Δ	24	56.5 ± 49.9	6.7 ± 3.9	15.7 ± 11.7	22.4 ± 24.0
ВΔ	23	129.0 ± 134.7	4.5 ± 3.0	35.3 ± 47.0	12.7 ± 10.7
Ν	29	120.5 ± 82.1	7.8 ± 1.3	25.3 ± 16.3	6.2 ± 1.8
NA	8	64.4	3.9	8.4	5.3

Πίνακας 7: Λόγοι ανάμιξης μονοτερπενίων (μέσος όρος και τυπική απόκλιση) για κάθε τομέα προέλευσης αέριας μάζας, η είναι ο αριθμός των δειγμάτων ανά τομέα, Mixed αντιστοιχεί σε αέριες μάζες με μεταβλητή προέλευση κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας (Tzitzikalaki et al., 2023)

Οι λόγοι ανάμιξης του π-κυμενίου ήταν υψηλότεροι κατά τις αναμεμειγμένες αέριες μάζες και κατά τις αέριες μάζες που προέρχονταν από Β, του α-πινενίου κατά τις αέριες μάζες που προέρχονταν από ΒΑ και Ν και του λεμονένιου κατά τις αναμεμειγμένες αέριες μάζες και κατά τις αέριες μάζες που προέρχονταν ΝΔ.

οι χαμηλότεροι για το α-πινένιο και το λεμονένιο στις αέριες μάζες που προέρχονταν από ΝΑ. Το π-κυμένιο παρουσιάζει και αυτό χαμηλούς λόγους ανάμιξης όταν οι αέριες

μάζες προέρχονται από ΝΑ αλλά παρουσιάζουν ελάχιστες τιμές κατά τις Δ αέριες μάζες. Αντίθετα, οι μέγιστες τιμές της 1,8-κινεόλης παρατηρήθηκαν στις Δ αέριες μάζες (Πίνακας 7). Συγκεκριμένα, οι μέσοι λόγοι ανάμιξης λεμονενίου ήταν ίσοι με 46.2 ± 51.4, 42.0 ± 49.2, 35.3 ± 47, 30.9 ± 30.6 και 25.3 ± 16.3 ppt κατά τις ΝΔ, ΒΑ, ΒΔ, Β και Ν αέριες μάζες, αντίστοιχα. Οι χαμηλότερες τιμές του λεμονενίου 8.4 ppt παρατηρήθηκαν στις ΝΑ αέριες μάζες. Οι λόγοι ανάμιξης του α-πινένιου ήταν 8.0 \pm 7.5, 7.8 \pm 1.3, 6.7 \pm 3.9, 5.4 ± 2.1, 5.2 ± 3.2 και 4.5 ± 3.0 ppt για τις μάζες αέρα BA, N, Δ, NΔ, B και BΔ, αντίστοιχα. Οι λόγοι ανάμιξης του π-κυμενίου ήταν 156.7 ± 161.7, 129.7 ± 94.2, 129.0 ± 134.7, 120.5 ± 82.1, 101.6 ± 80.8, 64.4 και 56.5 ± 49.9 ppt για τις μάζες αέρα Β, ΝΔ, ΒΔ, Ν, ΒΑ, ΝΑ και Δ προέλευσης αντίστοιχα. Το π-κυμένιο, το λεμονένιο αλλά και το απινένιο παρουσιάζουν χαμηλούς λόγους ανάμιξης στις Δ αέριες μάζες σε αντίθεση με την 1,8-κινεόλη, η οποία παρουσιάζει τους μέγιστους λόγους ανάμιξης τότε, ίσους με 22.4 ± 24.0 ppt. Για τους υπόλοιπους τομείς του ανέμου, οι μέσοι λόγοι ανάμιξης της 1,8-κινεόλης είναι αρκετά κοντινοί, με 12.7 ± 10.7, 12.3 ± 18.3, 11.8 ± 13.2, 10.2 ± 12.8 και 6.2 ± 1.8 ppt για τις διευθύνσεις των ανέμων ΒΔ, ΒΑ, ΝΔ, Β και Ν, αντίστοιχα. Η μεγάλη μεταβλητότητα των λόγων ανάμιξης των μονοτερπενίων σε κάθε τομέα, η οποία απεικονίζεται από την τυπική απόκλιση των παρατηρήσεων, δεν μας επιτρέπει την εξαγωγή σαφών συμπερασμάτων.

5.1.5 Μονοτερπένια και NPF

Προκειμένου να διερευνηθεί η πιθανότητα συμμετοχής των μονοτερπενίων στο NPF στην περιοχή μας, εντοπίστηκαν τα φαινόμενα NPF στο Φινοκαλιά σύμφωνα με την μέθοδο που παρουσιάστηκε από τους Dal Maso et al. (2005) κατά την οποία χρησιμοποιούνται οι μετρούμενες κατανομές μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων κατά τη διάρκεια της υπό μελέτη περιόδου από τις 13 Μαρτίου 2014 έως τις 20 Απριλίου 2015 (Εικόνα 35). Κάθε ημέρα αφού μελετήθηκε κατατάχθηκε ως "NPF event day" όταν παρατηρήθηκε σαφής πυρηνοποίηση σωματιδίων και αύξηση τους σε μεγαλύτερες διαμέτρους την ημέρα αυτή, ως "non-event days" όταν δεν παρατηρήθηκε πυρηνοποίηση και ως "undefined days" όταν είτε δεν παρατηρήθηκε σαφής σχηματισμός σωματιδίων στην περιοχή πυρήνωσης είτε σχηματίστηκαν σωματίδια Aitken.

Η εποχική διακύμανση των φαινομένων NPF παρουσιάζει δύο μέγιστα, το πρώτο την άνοιξη (Μάιος) και το δεύτερο τον Σεπτέμβριο. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, το λεμονένιο και το π-κυμένιο παρουσιάζουν σαφή εποχική διακύμανση με μέγιστο τον Οκτώβριο και ένα δεύτερο εποχιακό μέγιστο τον Μάιο. Αυτό υποδηλώνει την πιθανή ύπαρξη μιας σχέσης μεταξύ των φαινομένων NPF και των υψηλών λόγων ανάμιξης του λεμονενίου και του π-κυμενίου κατά τον Μάιο, και συνεπώς ότι τα μονοτερπένια αυτά μπορούν να συμβάλουν στο σχηματισμό νέων σωματιδίων. Όσον αφορά το εποχικό μέγιστο των φαινομένων NPF τον Σεπτέμβριο, η έλλειψη μετρήσεων μονοτερπενίων αυτόν τον μήνα δεν επιτρέπει τη σύγκριση με αυτά και απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση.



Εικόνα 35: Εποχιακή ποσοστιαία διακύμανση των φαινομένων NPF στο σταθμό του Φινοκαλιά από τον Μάρτιο 2014 έως τον Μάρτιο 2015 (παρουσιάζονται οι πλήρεις μήνες μόνο) (Tzitzikalaki et al., 2023)

5.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΑΛΚΥΛΑΜΙΝΩΝ

5.2.1 Συγκεντρώσεις αλκυλαμινών και εποχικότητα τους

Οι αλκυλαμίνες που μελετήθηκαν στην παρούσα εργασία είναι οι ΕΑ, DMA, PA, TMA, DEA και TEA. Ωστόσο, σε κανένα από τα δείγματα μας δεν ανιχνεύτηκε PA και για αυτό δεν περιλαμβάνεται στην ανάλυση αποτελεσμάτων. Επίσης, η αναλυτική μας στήλη δεν διαχώρισε την DMA από την ΕΑ και η τεχνική MS/MS δεν επιτρέπει τον διαχωρισμό των ενώσεων με ζεύγη μετάβασης με το ίδιο πατρικό ιόν 46 και θυγατρικά ιόντα 30,35 (για την ΕΑ) και 31,2 (για την DMA) και ως εκ τούτου οι δύο αλκυλαμίνες αντιμετωπίστηκαν ως ζεύγος (DMA+EA).

Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται οι μετρήσεις των αέριων αλκυλαμινών για τα 72h δείγματα, που συλλέχθηκαν στο Φινοκαλιά κατά τη διάρκεια μιας περιόδου 3.5 ετών από το 2013 έως το 2016. Στην παρούσα μελέτη, παρουσιάζονται μόνο τα αποτελέσματα των δειγμάτων των 72h, που είναι τα πιο άφθονα, για την επίτευξη μας σαφής και ομοιόμορφής μεταβλητότητας των αλκυλαμινών. Συνολικά συλλέχθηκαν 124 δείγματα διάρκειας 72h. Στον πίνακα 8 παρουσιάζεται ο αριθμός των δειγμάτων, που οι εκάστοτε αλκυλαμίνες ανιχνεύθηκαν να είναι πάνω από το LOD. Ακόμη, αναφέρεται το LOD κάθε αλκυλαμίνης που είναι 1.7, 0.8, 0.2 και 0.5 ppt για τις DMA+ EA, TMA, DEA και TEA αντίστοιχα. Οι DMA + EA, TMA και DEA ανιχνεύθηκαν πάνω από τα LODs στο 65%, 68% και 44% των δειγμάτων αντίστοιχα. Αντίθετα η TEA, με συγκεντρώσεις κοντά στο όριο ανίχνευσης, ανιχνεύθηκε στο 10% περίπου των δειγμάτων μας. Στον Πίνακα 8 επίσης, παρουσιάζεται ο μέσος όρος και η μέγιστη τιμή κάθε αλκυλαμίνης.

	DMA + EA	TMA	DEA	TEA
Αριθμός δειγμάτων	124	124	124	124
Αριθμός δειγμάτων	80	0.4	E A	10
> LOD	80	64	54	15
Μέσος όρος (ppt)	7.8 ± 12.0	7.5 ± 12.4	1.1 ± 3.5	0.6 ± 0.4
LOD (ppt)	1.7	0.8	0.2	0.5
Μέγιστη τιμή (ppt)	78.0	69.5	37.5	3.1

Πίνακας 8: Συνολικός αριθμός των δειγμάτων των 72h, αριθμός δειγμάτων με συγκεντρώσεις αμινών πάνω από το LOD, μέση συγκέντρωση αλκυλαμινών (σε ppt), LOD και μέγιστη μετρούμενη συγκέντρωση για κάθε αλκυλαμίνη

Αρχικά στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται οι μέσοι όροι των αλκυλαμινών που μετρήθηκαν. Οι DMA+EA και TMA ήταν οι πιο άφθονες αλκυλαμίνες σε όλη την περίοδο, με μέσες συγκεντρώσεις 7.8 ± 12.0 και 7.5 ± 12.4 ppt, αντίστοιχα ενώ η μέση συγκέντρωση της DEA ήταν 1.1 ± 3.5 ppt και η μέση συγκέντρωση της TEA ήταν 0.6 ± 0.4 ppt.

Στην Εικόνα 36 τα αποτελέσματά μας συγκρίνονται με ενδεικτικές συγκεντρώσεις αλκυλαμινών που μετρήθηκαν σε διαφορετικά περιβάλλοντα. Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 36, οι συγκεντρώσεις των DMA + EA και TMA εμπίπτουν στο φάσμα των μετρούμενων τιμών παγκοσμίως και είναι κοντά στη μέση συγκέντρωση των μελετών, που παρατίθενται στον Πίνακα 9. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις των DEA και TEA βρίσκονται κοντά στα κατώτερα όρια των συγκεντρώσεων που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, όπως απεικονίζεται στην Εικόνα 36.

Στον Πίνακα 9 παρουσιάζονται οι τιμές των αέριων αλκυλαμινών που έχουν μετρηθεί στη βιβλιογραφία μαζί και με τις τιμές της παρούσας μελέτης.



Εικόνα 36: Μέσες συγκεντρώσεις DMA + EA, TMA, DEA και TEA που μετρήθηκαν σε διάφορες μελέτες της βιβλιογραφίας (και παρουσιάζονται στον Πίνακα 9, πλαίσιο με συνεχείς γραμμές) και στο Φινοκαλία (πλαίσιο με διακεκομμένες γραμμές). Το πάνω όριο του boxplot αντιπροσωπεύει το 95% των τιμών και το κάτω όριο το 5%, το πάνω άκρο του κουτιού περιλαμβάνει το 75% των τιμών, το κάτω άκρο του κουτιού περιλαμβάνει το 25%, η γραμμή στο κουτί είναι η διάμεσος, το τετράγωνο είναι ο μέσος όρος, η συγκέντρωση είναι σε ppt (Tzitzikalaki et al., 2021)

	Τύπος	Περίοδος					
Περιοχή	Περιοχής	δειγματοληψ	DMA+EA	TMA	DEA	TEA	Συγγραφέας
	Ticptoxits	ίας					
Ζονγκουλντά,	Urban	Μάϊ–Σεπ.	2.18 ^{α, β}		0.83α		Akyüz et al.,
Τουρκία		2004–2005					2007
Ζονγκουλντά,	Urban	Οκτ.–Απρ.	2.96 ^{α, β}		0.62α		Akyüz et al.,
Τουρκία		2005-2006			4 69 1 9 7	-	2007
Ζονγκουλντα,	Urban	Μαι-Σεπ.	$1.77 \pm 0.99^{\alpha, \beta}$		1.62 ± 0.7	/	Akyuz et al.,
τουρκια		2006-2007			2 00 1 4 6	20	2008 Alwüz at al
Ζονγκουλνια,	Urban	OKLAILP.	3.37 ± 2.01 $^{\alpha,\beta}$		2.88 ± 1.6	3"	AKYUZ EL al.,
τουρκία		2000-2007					2000 Frashour at al
DΕ <i>,</i> ΗΠΑ	Coastal	100Λ. - Αυγ. 2012	28	6 ^γ	3	2	
		2012 Δπο –Μάϊ					2014 Freshour et al
ОК <i>,</i> НПА	Continental	2013	14	35 ^γ	150	20	2014
		Ιούλ -Αυν					Hanson et al
GA, ΗΠΑ	Urban	2009	0.5–2	4–15 ^v	~4	3–25	2011
Ελσίνκι.		Μάϊ–Αυν.					Hellén et al
Φιλανδία	Urban	2011	23.6	8.4 ^y	0.3	0.1	2014
Hyytiälä,	-	Μαρ.–Δεκ.					Hemmilä et al.,
Φιλανδία	Boreal forest	2015 ^δ	< LOD-8.2 ^p	< LOD-6.1			2018
Hyytiälä,	Densel (enset	Μάϊ.–Οκτ.	42 + 20	24 . 224			Kieloaho et al.,
Φιλανδία	Boreal forest	2011	42 ± 30	21 ± 23'	6.5 ± 5.6	< 3.2	2013
Viebrunn,	Agricultural	Μάϊ. –Ιουν	~1	1 EV	1 5	1 5	Kürten et al.
Γερμανία	Agricultural	2014	T	1-2,	1-2	1-2	[35]
Hyytiälä,	Boreal forest	Μάο 2002		3/1_80			Sellegri et al.
Φιλανδία	boleariorest	Map. 2002		54 00			[29]
Hyytiälä,	Boreal forest	Μάϊ. –Ιουν.	< 0.15 ^β				Sinilä et al [34]
Φιλανδία	Boreariorest	2013	0.15				
Τορόντο,	Urban	Ιουν.–Ιουλ.	< 2.7	< 2.7 ^ε		< 1.0	VandenBoer et
Καναδάς		2009					al. [40]
Egbert, Καναδάς	Rural	Οκτ. 2010	6.5 ± 2.1	~1 ^ε			VandenBoer et
	(agricultural)						al. [39]
Oahu, Χαβάη	Coastal	100ΛΑυγ.	< 0.3	0.8 ± 0.4			van Neste et
		1985					al. [13]
Σανγκάη, Κίνα	Urban	100Λ. - Αυγ. 2015	40 ± 14.3	$1.1\pm0.6^{\gamma}$	15.4 ± 7.9	3.5 ± 2.2	Yao et al. [37]
A1							
μιςΔ	Rural forest	2013	< 4.8	$1 - 10^{\gamma}$	< 23.1	< 13.0	You et al. [30]
USA	Moderated						
Kent, НПА	polluted	2013	< 4.8	5–10	10–50	< 13.0	You et al. [30]
Kent. НПА	Suburban	Νοε. 2011	8 ± 3	$16 \pm 7^{\gamma}$	< 41	< 8	Yu and Lee [31]
_ //		ΑυγΣεπ.			••=		Zheng et al.
Πεκίνο, Κίνα	Industrialized	2012	0.1–29.9	0.1–9.3 ^γ			[36]
Φινοκαλιά,		2042 2045	7.8 ± 12.0	7.5 ± 12.4	1.1 ± 3.5	0.6 ± 0.4	Παρούσα
Κρήτη	Coastal	2013-2016	LOD-78.0	LOD-69.5	LOD-37.5	LOD-3.1	μελέτη

Πίνακας 9: Σύγκριση της παρούσας εργασίας με τις αέριες αμίνες που μετρήθηκαν σε διαφορετικά περιβάλλοντα, παρουσιάζεται ο μέσος όρος (με τυπική απόκλιση όταν είναι διαθέσιμη) ή το εύρος των συγκεντρώσεων (οι τιμές είναι σε ppt)

^α μονάδες σε ng m⁻³, ^βμόνο DMA, ^γ Mass 60,TMA + PA, ^δ μία εβδομάδα ανά μήνα, ^ε TMA + DEA.

Ως προς τις DMA + EA, συγκρίνοντας τις μετρήσεις μας με άλλες παρατηρήσεις βλέπουμε ότι οι συγκεντρώσεις τους είναι κοντά σε εκείνες των περιαστικών (Yu & Lee, 2012) και των αγροτικών - γεωργικών περιβαλλόντων (VandenBoer et al., 2011), ενώ είναι πέντε φορές μικρότερες από τις μέγιστες τιμές που έχουν παρατηρηθεί από τους Yao et al. (2016), σε αστικό περιβάλλον της Κίνας, και τους Kieloaho et al. (2013), στον σταθμό της Hyytiälä στο βόρειο δάσος της Φιλανδίας. Ωστόσο, συγκρίνοντας τις παρατηρήσεις των Kieloaho et al. (2013) με παλιότερες και μεταγενέστερες μετρήσεις στον σταθμό της Hyytiälä από τους Sellegri et al. (2005) και τους Hemmilä et al. (2018) διαπιστώνεται ότι οι συγκεντρώσεις των αλκυλαμινών στις διάφορες μελέτες είναι πολύ διαφορετικές, με τις τιμές που έχουν υπολογιστεί από τους Sellegri et al. (2005) και τους Hemmilä et al. (2018) είναι πολύ χαμηλότερες και από τις τιμές στο Φινοκαλιά.

Ως προς τις συγκεντρώσεις της TMA, συγκρίνοντας τις μετρήσεις μας με άλλες παρατηρήσεις βλέπουμε ότι οι τιμές μας είναι κοντά σε εκείνες που μετρήθηκαν στο Lewes Delaware (DE) των ΗΠΑ, στο Vielbrunn στη Γερμανία και στο Kent στο Οχάιο των ΗΠΑ, [(Freshour et al., 2014), (Kürten et al., 2018), (Yu & Lee, 2012)]. Αντίθετα, στη Hyytiälä, στο Lemont και στην Οκλαχόμα (OK), [(Kieloaho et al., 2013), (Sellegri et al., 2005), (Freshour et al., 2014)] οι συγκεντρώσεις της TMA είναι από 3 έως 10 φορές υψηλότερες από τις παρατηρήσεις μας.

Ομοίως με τις συγκεντρώσεις των DMA + EA οι συγκεντρώσεις της TMA στην Hyytiälä παρουσιάζουν μεγάλη διακύμανση μεταξύ των διάφορων μετρήσεων καθώς οι υψηλότερες συγκεντρώσεις της TMA στη Hyytiälä, που μετρήθηκαν από τους Hemmilä et al. (2018), είναι 13 φορές μικρότερες από εκείνες που αναφέρθηκαν από τους Sellegri et al. (2005) για την ίδια τοποθεσία, αλλά κατά τη διάρκεια διαφορετικής περιόδου. Η παρατήρηση αυτή υποδηλώνει σημαντική διαχρονική μεταβλητότητα στις συγκεντρώσεις των αμινών. Συγκριτικά με τις μετρήσεις μας, οι τιμές που μετρήθηκαν από τους Hemmilä et al. (2018) κυμαίνονταν από LOD έως 6.1 pptv, με την υψηλότερη τιμή της ΤΜΑ να είναι κατά 18% μικρότερη από τον μέσο όρο της συγκέντρωσης της ΤΜΑ στο Φινοκαλιά.

Συγκρίνοντας τις παρατηρήσεις μας με παράκτιες περιοχές όπως είναι η περιοχή μας βλέπουμε ότι αν και οι συγκεντρώσεις των DMA + EA στο Φινοκαλιά είναι 3.5 φορές μικρότερες από εκείνες που αναφέρονται για μια παράκτια τοποθεσία στις ΗΠΑ κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού (Freshour et al., 2014). Οι παρατηρήσεις των TMA, DEA και TEA στο Φινοκαλιά συγκρίνονται καλά με τις παράκτιες παρατηρήσεις.

Οι μέσες μηνιαίες συγκεντρώσεις των υπό μελέτη αμινών στο Φιλοκαλία από το 2013 έως το 2016 απεικονίζονται στην Εικόνα 37. Οι DMA + ΕΑ και η TMA παρουσιάζουν μία σαφή εποχική διακύμανση. Οι συγκεντρώσεις των DMA + ΕΑ αλλά και της TMA παρουσιάζουν μέγιστο το χειμώνα, με τιμές έως 37.2 και έως 59.8 ppt, αντίστοιχα. Ο μέσος όρος της συγκέντρωσης κατά το χειμώνα είναι 12.9 ppt για τις DMA + EA και 8.41 ppt για την TMA. Ένα δευτερεύον εποχιακό μέγιστο παρατηρείται στις συγκεντρώσεις της TMA με μέση τιμή 10.2 ppt κατά τη διάρκεια του Μαΐου και του Ιουνίου. Το δεύτερο μέγιστο είναι εμφανές και για τις DMA+EA κατά την διάρκεια του Μαρτίου με μέση τιμή 5.77 ppt. Αντίθετα με τις συγκεντρώσεις των DMA+EA και TMA που παρουσιάζουν ξεκάθαρη εποχική διακύμανση, οι συγκεντρώσεις της DEA δεν παρουσιάζουν σαφή εποχικότητα. Ωστόσο και οι συγκεντρώσεις της DEA παρουσιάζουν μέγιστο κατά τη διάρκεια του Φεβρουαρίου όπως οι DMA + EA και η TMA παρουσιάζουν μέγιστο κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις της ΤΕΑ όπως έχει αναφερθεί και προηγουμένως, οι περισσότερες μετρήσεις της ΤΕΑ είναι κοντά στο LOD, ενώ οι περισσότερες συγκεντρώσεις που είναι μεγαλύτερες από το LOD παρατηρούνται κατά τη διάρκεια του Μαρτίου και του Νοεμβρίου.



Εικόνα 37: Μέση εποχιακή διακύμανση των συγκεντρώσεων σε ppt των (a) DMA + EA, (b) TMA, (c) DEA και (d) TEA στο σταθμό Φινοκαλιά κατά την περίοδο 2013-2016. Το πάνω όριο του boxplot αντιπροσωπεύει το 95% των τιμών και το κάτω όριο το 5%, το πάνω άκρο του κουτιού περιλαμβάνει το 75% των τιμών, το κάτω άκρο του κουτιού περιλαμβάνει το 25%, η γραμμή στο κουτί είναι η διάμεσος, το τετράγωνο είναι ο μέσος όρος (Tzitzikalaki et al., 2021)

Οι περισσότερες από τις προηγούμενες μελέτες που αναφέρθηκαν στον Πίνακα 9 πραγματοποιήθηκαν για μικρές χρονικές περιόδους με αποτέλεσμα να μην παρέχονται πληροφορίες για με την εποχική μεταβλητότητα των αμινών. Από τις μετρήσεις του Πίνακα 9, (Akyüz, 2007) παρουσιάζονται μετρήσεις για τις DMA, EA και DEA κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού (Μάιος έως Σεπτέμβριος) μεταξύ του 2004-2005 και κατά τη διάρκεια του χειμώνα (Οκτώβριος έως Απρίλιος) μεταξύ του 2005-2006. Σε μια δεύτερη μελέτη που πραγματοποίησαν οι ίδιοι, οι ίδιες αλκυλαμίνες μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και του χειμώνα του 2006-2007 (Akyüz, 2008). Ωστόσο όλες αυτές οι μετρήσεις δεν ήταν συστηματικές και συνεχείς αλλά σποραδικές. Οι μόνες εκτεταμένες παρατηρήσεις αλκυλαμινών για μεγαλύτερες χρονικές περιόδους πραγματοποιήθηκαν στη Hyytiälä της Φινλανδίας για δέκα μήνες από τον Μάρτιο έως τον Δεκέμβριος 2011 (Kieloaho et al., 2018), και για έξι μήνες από τον Μάιο έως εποχικότητα των αλκυλαμινών από αυτές τις δύο μελέτες αλλά μόνο εν μέρει, καθώς δεν υπάρχουν δεδομένα για ένα ολόκληρο έτος.

Συνοψίζοντας για τις εποχικότητες των αλκυλαμινών που έχουν προσδιοριστεί από προηγούμενες παρατηρήσεων, οι Akyüz et al [(2007), (2008)], παρατήρησαν χειμερινό μέγιστο για αυτές τις αλκυλαμίνες στο Ζονγκουλντά της Τουρκίας, γεγονός που είναι σε συμφωνία με τις δικές μας παρατηρήσεις που όπως προαναφέραμε οι DMA + EA και η TMA στο Φινοκαλιά παρουσιάζουν παρόμοια εποχικότητα με μέγιστο το χειμώνα. Οι Akyüz et al. [(2007), (2008)], αποδίδουν το χειμερινό μέγιστο στην αύξηση των εκπομπών από την οικιακή και κεντρική θέρμανση με καύση άνθρακα κατά τη διάρκεια του χειμώνα, όμως στο Φινοκαλιά δεν υπάρχει τέτοια δραστηριότητα. Οι παρατηρήσεις των Hemmilä et al. (2018). είναι αντίθετες με αυτό, καθώς στη Hyytiälä τόσο η DMA όσο και η TMA παρουσίασαν μέγιστες συγκεντρώσεις τον Ιούλιο, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι πηγές τους είναι βιογενείς. Ακόμη, παρατηρούν ένα δεύτερο μέγιστο των συγκεντρώσεων της TMA στα τέλη Μαρτίου, γεγονός που υποδηλώνει ότι το λιώσιμο του χιονιού και το έδαφος θα μπορούσαν να είναι πηγές της TMA (Hemmilä et al., 2018).

Ο σταθμός στο Φινοκαλιά αντιπροσωπεύει ένα παράκτιο απομακρυσμένο περιβάλλον της ανατολικής Μεσογείου, το οποίο διαφέρει από εκείνο του βορειοδυτικού δάσους της Hyytiälä. Η περιοχή χαρακτηρίζεται από την ύπαρξη δύο περιόδων κατανεμημένων ισόποσα κατά τη διάρκεια του έτους. Η ξηρή περίοδος είναι από τον Απρίλιο έως τον Σεπτέμβριο και η υγρή περίοδος είναι από τον Οκτώβριο έως τον Μάρτιο. Κατά τη διάρκεια της υγρής περιόδου, η φρυγανική βλάστηση αναπτύσσεται λόγω των βροχοπτώσεων, δεν υπάρχει χιόνι στην περιοχή και η θερμοκρασία είναι σχετικά υψηλή, καθώς η περιοχή βρίσκεται σε υποτροπικό περιβάλλον. Μόνο κατά την υγρή περίοδο, κτηνοτροφική δραστηριότητα λαμβάνει χώρα στην περιοχή καθώς τότε ένα κοπάδι προβάτων εγκαθίσταται κοντά στο σταθμό και μετακινείται σε μεγαλύτερα υψόμετρα την άνοιξη, για να βρει τροφή και ψυχρότερες θερμοκρασίες, κατά τη διάρκεια της ξηρής περιόδου. Η κτηνοτροφία είναι η κύρια ανθρωπογενής πηγή αλκυλαμινών στην περιοχή και μπορεί να εξηγήσει τα χειμερινά μέγιστα των DMA+EA, της TMA και το μέγιστο της DEA κατά τη διάρκεια του Φεβρουαρίου. Το δεύτερο μέγιστο θα μπορούσε να αποδοθεί στην καύση βιομάζας πριν από το καλοκαίρι και σε φυσικές πηγές όπως η θάλασσα, καθώς η αφθονία του φυτοπλαγκτόν αυξάνεται κατά τη διάρκεια της ανοιξιάτικης ανθοφορίας.

5.2.2 Ανάλυση παραγόντων - Προσδιορισμός πηγών

Προκειμένου να διερευνηθούν οι προελεύσεις των υπό μελέτη αμινών στην περιοχή, πραγματοποιήθηκε ανάλυση παραγόντων που ουσιαστικά συσχετίζει τις συγκεντρώσεις των διάφορων αμινών μαζί με τις συγκεντρώσεις άλλων ρύπων που επίσης μετρήθηκαν στο σταθμό του Φινοκαλιά, κατά την ίδια περίοδο (Πίνακας 10). Συγκεκριμένα, όπως και στην περίπτωση των μονοτερπενίων, οι συγκεντρώσεις των αλκυλαμινών αναλύθηκαν μαζί με εκείνες των κύριων κατιόντων και ανιόντων που μετρήθηκαν παράλληλα με τις αλκυλαμίνες δηλαδή Na⁺, NH₄⁺, Mg⁺⁺, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄⁼, καθώς και της NH₃, του μαύρου άνθρακα από την καύση ορυκτών καυσίμων (black carbon fossil fuel, BC_{ff}) και του μαύρου άνθρακα από την καύση βιομάζας (black carbon wood burning, BC_{wb}).

Το 75.7% της συνολικής διακύμανσης του συστήματος μας μπορεί να ερμηνευτεί με βάση πέντε κοινούς παράγοντες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 10. Ο πρώτος παράγοντας έχει υψηλές συσχετίσεις των Na⁺, Cl⁻ και Mg⁺⁺, τα οποία είναι τυπικά συστατικά του θαλασσινού νερού, αποδίδοντας τον σε θαλάσσιες εκπομπές και για αυτό τον λόγο λέγεται "θαλάσσιος" παράγοντας. Ο "θαλάσσιος" παράγοντας εξηγεί το 26.3% της συνολικής διακύμανσης. Η TMA παρατηρείται στον θαλάσσιο παράγοντα, γεγονός που υποδηλώνει ότι η TMA είναι πιθανώς θαλάσσιας προέλευσης. Ο δεύτερος παράγοντας συσχετίζεται σε μεγάλο βαθμό με τα NH₄⁺, SO₄⁼ και τον BC_{ff}, που έχουν ανθρωπογενή προέλευση αποδίδοντας τον σε ανθρωπογενείς πηγές, και για αυτό τον λόγο ονομάζεται "ανθρωπογενής" παράγοντας. Ο "ανθρωπογενής" παράγοντας εξηγεί το 16.7% της συνολικής διακύμανσης του συστήματος. Καμία από τις υπό μελέτη αμίνες δεν σχετίζεται με τον "ανθρωπογενή" παράγοντα. Ο τρίτος παράγοντα εξηγεί το 13.2% της συνολικής διακύμανσης με τις DMA+EA και DEA να ομαδοποιούνται μαζί, γεγονός που υποδηλώνει ότι έχουν κοινές πηγές. Είναι δύσκολο να αποδοθεί στον παράγοντα αυτόν μια συγκεκριμένη πηγή ή συνδυασμός πηγών, αν και η βλάστηση και η βακτηριακή δραστηριότητα στα εδάφη θα μπορούσαν να είναι κάποιες από αυτές (Sintermann & Neftel, 2015). Χρειάζονται περισσότεροι βοηθητικοί παράμετροι, να δράσουν ως ιχνηθέτες, για να καταστεί δυνατός ο προσδιορισμός των κοινών πηγών αυτών των αμινών.

Στον τέταρτο παράγοντα η ΤΕΑ ομαδοποιείται με την ΝΗ₃, υποδηλώνοντας ότι έχουν κοινές πηγές. Τέτοιες πηγές θα μπορούσαν να είναι η κτηνοτροφία ή το έδαφος. Ο παράγοντας αυτός εξηγεί το 11.4% της συνολικής διακύμανσης. Τέλος, ο BC_{wb} είναι η μοναδική παράμετρος στον πέμπτο παράγοντα, ο οποίος εξηγεί το 8.1% της συνολικής διακύμανσης και συνδέεται με την καύση βιομάζας.

	Παράγοντας	Παράγοντας	Παράγοντας	Παράγοντας	Παράγοντας
	1	2	3	4	5
DMA + EA			-0.780		
TMA	-0.694				
DEA			-0.823		
TEA				-0.732	
Na ⁺	-0.883				
NH_4^+		-0.729			
Mg ⁺⁺	-0.965				
Cl⁻	-0.929				
NO ₃ -					
SO ₄ ⁼		-0.904			
NH ₃				-0.795	
BC _{ff}		-0.812			
BCwb					0.972
Διακύμανση που ερμηνεύεται %	26.3	16.7	13.2	11.4	8.1

Πίνακας 10: Ανάλυση παραγόντων για την διερευνηθούν οι προελεύσεις των υπό μελέτη αμινών (Tzitzikalaki et al., 2021)

Η παραγοντική ανάλυση έδειξε ότι καμία από τις υπό μελέτη αμίνες δεν σχετίζεται με τον "ανθρωπογενή παράγοντα", πράγμα αναμενόμενο καθώς ο σταθμός του Φινοκαλιά βρίσκεται σε μια απομακρυσμένη περιοχή, μακριά από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και υπόκειται σε μεταφορά ρύπων από μακρινές αποστάσεις. Ωστόσο, ο χρόνος ζωής των αλκυλαμινών είναι μόνο λίγες ώρες (Πίνακας 1), περιορίζοντας τη μεταφορά τους στο σταθμό μόνο από κοντινές περιοχές. Συνεπώς, οι πηγές των αλκυλαμινών είναι τοπικές. Επίσης, βρέθηκε και ότι οι διάφορες αμίνες έχουν διαφορετικές πηγές, εκτός από τις DMA+EA και την DEA που ομαδοποιήθηκαν μαζί.

Επιπλέον, η ανάλυση παραγόντων έδειξε ότι η TMA είναι πιθανόν θαλάσσιας προέλευσης, γεγονός που βρίσκεται σε συμφωνία με προηγούμενες παρατηρήσεις. Οι Van Neste et al. (1987) πρότειναν τον ωκεανό ως πηγή της TMA και οι Freshour et al. (2014) μέτρησαν διμεθυλοσουλφοξείδιο σε μια θαλάσσια περιοχή και οι μέγιστες τιμές του κατά τη διάρκεια συνθηκών χαμηλής παλίρροιας συμπίπτουν με τις μέγιστες τιμές της TMA, προτείνοντας την παλίρροια ως κοινή πηγή τους. Ομοίως, μια μελέτη στη θαλάσσια ατμόσφαιρα της Κίνας έδειξε ότι οι συγκεντρώσεις της TMA αυξάνονται με την αύξηση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος και της ταχύτητας του ανέμου στην επιφάνεια της θάλασσας, υποδεικνύοντας ότι το επιφανειακό θαλάσσιο νερό απελευθερώνει TMA (Chen et al., 2021).

Όσον αφορά τον τέταρτο παράγοντα στον οποίο ομαδοποιούνται μαζί η TMA και η NH₃ υποδηλώνοντας ότι έχουν κοινές πηγές. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα δείγματα μετά τη συλλογή από το σταθμό Φινοκαλιά, αποθηκεύτηκαν γρήγορα για να αποφευχθεί οποιαδήποτε επιμόλυνση από τον εσωτερικό αέρα πριν και κατά τη διάρκεια της προετοιμασίας των δειγμάτων για χημική ανάλυση. Αυτό έγινε για να εξαλειφθεί κάθε πιθανή επιμόλυνση από την επίδραση από πογές εσωτερικού χώρου των TEA και NH₃, όπως έχει αναφέρθηκε για την NH₃ από τους Li et al. (2020) για την TEA που εκπέμπεται σε εσωτερικούς χώρους, για παράδειγμα, από φρέσκο βάψιμο (Pluschke & Schleibinger, 2018).

Επομένως, οι κοινές πηγές των ΤΕΑ και ΝΗ₃ σχετίζονται πιθανότατα με τις γεωργικές δραστηριότητες, οι οποίες είναι γνωστό ότι συνεισφέρουν το 85-98% των ατμοσφαιρικών εκπομπών της NH₃ (Hertel et al., 2012). Οι εκπομπές αυτές αποδίδονται στην άμεση διάσπαση των ορυκτών λιπασμάτων και κυρίως στη διάσπαση της οργανικής ύλης (όπως η ουρία) από τα ζωικά απόβλητα, γεγονός που υποδηλώνει ότι η κτηνοτροφία στην περιοχή μας είναι πιθανώς η κοινή πηγή των NH₃ και TEA.

5.2.3 Ανάλυση οπισθοπορειών αερίων μαζών

Προκειμένου να διερευνηθεί η επίδραση των συγκεντρώσεων των υπό μελέτη αλκυλαμινών από την προέλευση των αέριων μαζών, πραγματοποιήθηκε ανάλυση οπισθοπορειών αέριων μαζών (Εικόνα 38). Σημειώνεται ότι ο σταθμός του Φινοκαλιά χαρακτηρίζεται κυρίως από B/BΔ αέριες μάζες με υψηλές ταχύτητες ανέμου (Mihalopoulos et al., 1997). Για την παρούσα ανάλυση, επιλέξαμε να εξετάσουμε μόνο τα αέρια δείγματα που συλλέχθηκαν υπό σταθερή προέλευση αερίων μαζών και τις τρεις ημέρες δειγματοληψίας για την επίτευξη ομοιόμορφων και σαφών αποτελεσμάτων. Η συχνότερη προέλευση των αερίων μαζών για τα δείγματα που αναλύθηκαν ήταν η βόρεια (B) (33 δείγματα) και η βορειοανατολική (BA) (34 δείγματα). Οι βορειοδυτικές (BΔ), νοτιοδυτικές (ΝΔ), δυτικές (Δ) και ανατολικές (Α) διευθύνσεις ανέμου παρατηρήθηκαν μόνο για 12, 10, 9 και 1 δείγματα, αντίστοιχα, ενώ δεν ελήφθησαν δείγματα αερίων μαζών νότιας (N) και νοτιοανατολικής (NA) προέλευσης (Πίνακας 11).

Προέλευση Αέριας Μάζας	n	DMA + EA	ТМА	DEA	TEA
Mixed	25	4.2 ±2.9	5.7 ±7.4	0.8 ±1.3	0.6 ±0.3
В	33	11.2 ±17.3	8.7 ±14.5	0.8 ±1.1	0.6 ±0.3
BA	34	7.0 ±11.9	7.3 ±13.2	1.6 ±6.4	0.6 ±0.1
ВΔ	12	10.0 ±11.8	11.3 ±18.0	1.3 ±2.0	0.9 ±0.8
NΔ	10	7.9 ±9.2	5.7 ±9.2	0.9 ±1.1	0.8 ±0.7
Δ	9	5.6 ±6.5	5.6 ±6.5	1.1 ±1.8	0.5 ±0.0
A	1	3.8	4.4	0.2	0.5

Πίνακας 11: Συγκεντρώσεις αμινών (μέσος όρος και τυπική απόκλιση) για κάθε τομέα προέλευσης αέριας μάζας, η είναι ο αριθμός των δειγμάτων ανά τομέα, Mixed αντιστοιχεί σε αέριες μάζες με μεταβλητή προέλευση κατά τη διάρκεια των 72 ωρών δειγματοληψίας. (Tzitzikalaki et al., 2021)

Οι μέσες συγκεντρώσεις των DMA + ΕΑ υπολογίστηκαν να είναι ίσες με 11.2 ± 17.3, 10.0 ± 11.8, 7.9 ± 9.2 και 7.0 ± 11.9 ppt, κατά Β, ΒΔ, ΝΔ και ΒΑ αέριες μάζες, αντίστοιχα. Οι τιμές των DMA+EA ήταν οι χαμηλότερες για αέριες μάζες Δ προέλευσης με μέσο όρο 5.6 ± 6.5 ppt. Δηλαδή οι DMA + ΕΑ βρέθηκαν να μεγιστοποιούνται σε αέριες μάζες που προέρχονται Β και ΒΔ και να ελαχιστοποιούνται σε αέριες μάζες που προέρχονται Δ. Η TMA παρουσιάζει παρόμοια εικόνα με τις DMA + EA με τις τιμές της να μεγιστοποιούνται σε αέριες μάζες Β και ΒΔ προέλευσης και να ελαχιστοποιούνται σε Δ αέριες μάζες. Συγκεκριμένα, οι συγκεντρώσεις της TMA ήταν 11.3 ± 18.0, 8.7 ± 14.5 και 7.3 ± 13.2 ppt, για τις ΒΔ, ΒΔ και ΒΑ αέριες μάζες, αντίστοιχα. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις ΤΜΑ παρατηρήθηκαν στις αέριες μάζες ΝΔ και Δ προέλευσης ίσες με 5.7 \pm 9.2 και 5.6 \pm 6.5 ppt, αντίστοιχα. Ωστόσο, αυτό δεν ισχύει για τις DEA και TEA, για τις οποίες δεν μπορεί να βρεθεί κάποια συσχέτιση των συγκεντρώσεων τους με την προέλευση των αέριων μαζών λόγω των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεών τους (Πίνακας 11). Οι μέσες συγκεντρώσεις DEA είναι 1.6 \pm 6.4, 1.3 \pm 2.0, 1.1 \pm 1.8, 0.9 \pm 1.1 και 0.8 \pm 1.1 για ΒΑ, ΒΔ, Ν, ΝΔ και Β διευθύνσεις ανέμου αντίστοιχα και δεν παρουσιάζουν σημαντική διαφορά μεταξύ των διαφόρων τομέων ανέμου. Οι συγκεντρώσεις ΤΕΑ είναι κοντά στο όριο ανίχνευσης της μεθόδου μην επιτρέποντας να εξαχθεί κάποιο σχετικό συμπέρασμα. Σημειώνεται, ωστόσο, ότι η μεγάλη μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων

όλων των αλκυλαμινών ακόμη και μέσα σε κάθε τομέα, δεν μας επιτρέπει την εξαγωγή τελικών συμπερασμάτων. Τόσο οι DMA+EA όσο και η TMA παρουσιάζουν τις μέγιστες συγκεντρώσεις τους στις Β και ΒΔ αέριες μάζες και τις ελάχιστες συγκεντρώσεις τους στις Δ αέριες μάζες ενώ αυτό δεν ισχύει για τις DEA και TEA.



Εικόνα 38: Ανάλυση οπισθοπορειών αέριων μαζών για τις DMA + EA, TMA, DEA και ΤΕΑ που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια αέριων μαζών με σταθερή προέλευση και για τις τρεις ημέρες δειγματοληψίας. Ο άξονας Υ δείχνει τον αριθμό των δειγμάτων, οι συγκεντρώσεις των αμινών είναι σε ppt (Tzitzikalaki et al., 2021)

5.2.4 Αλκυλαμίνες και NPF

Προκειμένου να διερευνηθεί η πιθανότητα συμμετοχής των αλκυλαμινών στο NPF στην περιοχή μας, εντοπίστηκαν τα φαινόμενα NPF στο Φινοκαλιά με βάση τις μετρούμενες κατανομές μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων κατά τη διάρκεια της υπό μελέτη περιόδου (2013-2016).

Η εποχικότητα των γεγονότων NPF παρουσιάζει δύο μέγιστα, το πρώτο την άνοιξη (Απρίλιος και Μάιος) και το δεύτερο τον Σεπτέμβριο. Η διαφορά των διακυμάνσεων των γεγονότων NPF στις Εικόνες 39 και 35 οφείλεται στο ότι αφορούν διαφορετικές

περιόδους με την Εικόνα 39 να καλύπτει τρία χρόνια (2013-2016) ενώ η Εικόνα 35 ένα έτος (13 Μαρτίου 2014 έως τις 20 Απριλίου 2015). Ωστόσο, και στις δύο εικόνες παρατηρείται μέγιστο την άνοιξη, στην Εικόνα 35 τον Μάϊο και στην Εικόνα 39 τον Απρίλιο και τον Μάιο. Και στις δύο κατανομές παρατηρείται το ίδιο μέγιστο το Σεπτέμβρη. Όπως συζητήθηκε προηγουμένως, οι αμίνες που παρουσίασαν σαφή εποχικότητα ήταν οι DMA+EA και η TMA όπου και για τις δύο ενώσεις παρατηρούνται οι μέγιστες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια του χειμώνα, όταν τα γεγονότα NPF ελαχιστοποιούνται. Συνεπώς, δεν υπήρχε σαφής σύνδεση μεταξύ των γεγονότων NPF και των συγκεντρώσεων των αμινών.

Αξίζει να αναφερθεί εδώ ότι ο σταθμός του Φινοκαλιά βρίσκεται μακριά από οποιαδήποτε σημαντική ανθρώπινη δραστηριότητα, χωρίς κανένα οικισμό κοντά του και με τον πλησιέστερο μικρό οικισμό με λιγότερα από πέντε κατοικημένα σπίτια να βρίσκεται σε 2 χλμ απόσταση. Επομένως δεν αναμένεται να επηρεάζεται ο σταθμός από εκπομπές σωματιδίων στην περιοχή πυρήνωσης από τον οικισμό αυτό.



Εικόνα 39: Εποχική ποσοστιαία διακύμανση των φαινομένων NPF στο σταθμό του Φινοκαλιά κατά την περίοδο 2013-2016. Το πάνω όριο του boxplot αντιπροσωπεύει το 95% των τιμών και το κάτω όριο το 5%, το πάνω άκρο του κουτιού περιλαμβάνει το 75% των τιμών, το κάτω άκρο του κουτιού περιλαμβάνει το 25%, η γραμμή στο κουτί είναι η διάμεσος, το τετράγωνο είναι ο μέσος όρος (Tzitzikalaki et al., 2021)

Προηγούμενες μελέτες στον σταθμό του Φινοκαλιά έχουν δείξει ότι η αριθμητική συγκέντρωση των σωματιδίων στην περιοχή πυρήνωσης παρουσιάζει διαφορετική εποχική μεταβλητότητα από αυτή των φαινομένων NPF (Kalivitis et al., 2019). Παρόλα αυτά, ο κύριος μηχανισμός παραγωγής των υπέρλεπτων σωματιδίων εξακολουθεί να είναι ο NPF μη υπάρχοντας άλλη σημαντική πηγή υπερλεπτών σωματιδίων στην περιοχή. Έτσι, για την περαιτέρω διερεύνηση της πιθανότητας συμμετοχής των αλκυλαμινών στο NPF στην περιοχή μας, η εποχική διακύμανση των συγκεντρώσεων των σωματιδίων στην περιοχή πυρήνωσης (με διάμετρο μικρότερη από 25 nm) συγκρίθηκε με τις συγκεντρώσεις των υπό μελέτη αλκυλαμινών όπως φαίνεται στην Εικόνα 40.



Εικόνα 40: Μηνιαία μέση διακύμανση της αριθμητικής συγκέντρωσης των σωματιδίων στην περιοχή πυρήνωσης και της συγκέντρωσης των αμινών DMA+EA στο Φινοκαλιά κατά την περίοδο 2013-2016 (Tzitzikalaki et al., 2021)

Όπως φαίνεται και στην Εικόνα 40, η μηνιαία διακύμανση των αέριων αμινών στο Φινοκαλιά ήταν σε συμφωνία με τη διακύμανση της συγκέντρωσης των σωματιδίων στην περιοχή πυρήνωσης. Οι συγκεντρώσεις των σωματιδίων πυρήνωσης παρουσίασαν μέγιστο το χειμώνα, όπως ακριβώς και οι συγκεντρώσεις των DMA+EA και TMA. Το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις των αλκυλαμινών έχουν την ίδια εποχική διακύμανση με αυτή των σωματιδίων στην περιοχή πυρήνωσης υποδηλώνει ότι οι αμίνες μπορεί να συμβάλλουν στην παραγωγή αυτών των σωματιδίων. Η διαπίστωση αυτή είναι σε συμφωνία με προηγούμενη παρατήρηση στην περιοχή από τους Kalivitis et al. (2019).

αφορά προηγούμενες παρατηρήσεις προσδιορισμού αλκυλαμίνων Όσον σε διαφορετικά περιβάλλοντα και της συσχέτισης τους με το NPF, τα συμπεράσματα είναι διφορούμενα. Οι Kieloaho et al. (2013) έδειξαν ότι δεν υπήρχε άμεση συσχέτιση μεταξύ των C2- και C4-αμινών και του NPF σε ένα φινλανδικό βόρειο δάσος. Αντίθετα στο ίδιο δάσος, οι Sellegri et al. (2005) ανέφεραν συγκεντρώσεις C3-αμινών που ήταν υψηλότερες κατά τη διάρκεια των φαινομένων NPF από ότι τις ημέρες χωρίς φαινόμενα NPF. Από την άλλη μεριά, παρατηρήθηκε μια αρνητική συσχέτιση μεταξύ των φαινομένων NPF και των συγκεντρώσεων των αμινών (Kürten et al., 2016). Αυτό αποδόθηκε στην αποτελεσματική πρόσληψη των αμινών από τις συστάδες και τα μικρά σωματίδια κατά τη διάρκεια των φαινομένων NPF. Δηλαδή, οι αμίνες όχι μόνο δεν φαίνεται να αναστέλλουν τα NPF, αλλά να συμμετέχουν στην πυρηνοποίηση. Ωστόσο ερώτημα παρέμεινε (Kürten et al., 2016) αν οι αμίνες συμμετέχουν στα πρώτα βήματα της πυρηνοποίησης ή δεσμεύονται από τα νεοσχηματιζόμενα clusters χωρίς να έχουν συμμετάσχει στον σχηματισμό τους. Αυτή η δεύτερη εκδοχή επιβεβαιώνεται και από μελέτη πεδίου από τους You et al. (2014) που ανέφεραν αποτελεσματική πρόσληψη αέριων αμινών στα σωματίδια. Επιπλέον, οι Hemmilä et al. (2018) έδειξαν ότι η DMA συσχετίστηκε με μικρά αερολύματα μεγέθους 1.1-2 nm όταν τόσο το έδαφος όσο και ο αέρας ήταν υγρά, ενώ δεν συσχετίστηκε με ελαφρώς μεγαλύτερα αερολύματα μεγέθους 2-3 nm. Αυτό σύμφωνα με τους συγγραφείς υποδηλώνει ότι η DMA συμμετείχε στα αρχικά στάδια του NPF.

Από τα παραπάνω γίνεται εμφανές ότι η παρατηρούμενη πολυπλοκότητα στη σχέση μεταξύ ατμοσφαιρικών αμινών και NPF στο πεδίο απαιτεί περαιτέρω διερεύνηση συνδυάζοντας τις παρατηρήσεις με την αριθμητική μοντελοποίηση.

5.3 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΕΩΝ

5.3.1 Προσομοιώσεις με TUV

Οι προσομοιώσεις της AF και των συντελεστών φωτοδιάσπασης JO¹D και JNO₂, πραγματοποιήθηκαν για δύο εβδομάδες κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού του 2012. Την πρώτη εβδομάδα (9 έως 15 Αυγούστου 2012) δεν παρατηρήθηκε φαινόμενο NPF, ενώ τη δεύτερη εβδομάδα υπήρχε NPF (28 Αυγούστου έως 3 Σεπτέμβρη 2012). Οι υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν σε μήκος κύματος από 280 nm έως 650 nm με ανάλυση 5 nm.

Αρχικά, έλαβαν χώρα έλεγχοι ευαισθησίας για την επιφανειακή ανακλαστικότητα (albedo) με τιμές 0.200, 0.150 και 0.075 και προσομοιώσεις για την στήλη του O₃ με τιμές 350, 300, 260 DU. Επιπλέον, οι προσομοιώσεις πραγματοποιήθηκαν για τις 10 Αυγούστου 2012, για τυπικές τιμές AOD 0.040, 0.200, 0.465 (πραγματικές τιμές που ελήφθησαν από τα δεδομένα AERONET) 0.600, 0.800, 1.000, 2.000 και τιμές SSA 0.500, 0.600, 0.700, 0.849, 0.900, 0.990. Επίσης, πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις για την ατμοσφαιρική κολώνα NO₂ (που ελήφθησαν από τους δορυφόρους GOME2 και OMI) και πυκνότητας αέρα (υπολογιζόμενες από μετρήσεις θερμοκρασίας και πίεση¹ς). Παρακάτω παρουσιάζονται οι προσομοιωμένες JNO₂, JO¹D για τις 10 Αυγούστου 2012

¹ Aird=7.24E+18*(p*E-2)/T



Εικόνα 41: Παράδειγμα ελέγχου ευαισθησίας του προσομοιωμένου JO¹D με τιμές δεδομένων εισόδου για το: 0.040, 0.200, 0.465 (πραγματικές τιμές από AERONET) 0.600, 0.800, 1.000, 2.000 και σύγκριση του με παρατηρήσεις JO¹D

Οι προσομοιώσεις του TUV, με τα προεπιλεγμένα δεδομένα εισόδου στην περιοχή μας υπερεκτιμούσαν τα JO¹D και JNO₂ κατά 38% και 30% την 1η εβδομάδα, 43% και 40% τη 2η εβδομάδα αντίστοιχα. Οι προσομοιώσεις που χρησιμοποιούν τιμή albedo 0.075 και η στήλη του O₃ που λαμβάνεται από το OMI έχουν την καλύτερη συσχέτιση με τις μετρήσεις. Οι οπτικές ιδιότητες του αερολύματος επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τις προσομοιώσεις για τις 10 Αυγούστου με δεδομένα εισόδου SSA και AOD που λαμβάνονται από το AERONET παρουσιάζουν πολύ καλή συσχέτιση με τις μετρήσεις. Ωστόσο, οι αλλαγές στη στήλη NO₂ και στην πυκνότητα του αέρα δεν επηρέασαν σημαντικά τα αποτελέσματα. Λαμβάνοντας υπόψη αυτά τα δεδομένα, πραγματοποιήθηκε προσομοίωση για τις 2 εβδομάδες. Για την πρώτη εβδομάδα, οι προσομοιώσεις για τη δεύτερη εβδομάδα παρουσιάζουν μικρότερη βελτίωση, υπερεκτιμώντας τα JO¹D και JNO₂ κατά 30% και 23% αντίστοιχα.

Παρόλο που οι προσομοιώσεις βελτιώθηκαν σημαντικά, το μοντέλο TUV εξακολουθεί να υπερεκτιμά τις τιμές των JO¹D και JNO₂, όπως φαίνεται στην Εικόνα 42 που συγκρίνονται προσομοιώσεις και μετρήσεις του JO¹D για μία ημέρα, με JO¹D_Meas να είναι οι παρατηρήσεις στο σταθμό του Φινοκαλιά, JO¹D_default τα αποτελέσματα της προσομοίωσης με τα προκαθορισμένα δεδομένα εισόδου του TUV, JO¹D_bestfit η βελτιωμένη προσομοίωση μας με τα κατάλληλα επιλεγμένα δεδομένα εισόδου. Έτσι, πραγματοποιήθηκε μια παραμετροποίηση βασιζόμενη σε μια απλή εμπειρική προσέγγιση, σύμφωνα με τους Mogensen et al. (2015) βελτιστοποιώντας τις προσομοιώσεις.



Εικόνα 42: Σύγκριση προσομοιώσεων και μετρήσεων για τις 13 Αυγούστου 2012, όπου JO¹D_Meas οι παρατηρήσεις στο σταθμό του Φινοκαλιά, JO¹D_default η προσομοιώση με τα προκαθορισμένα δεδομένα εισόδου του TUV, JO¹D bestfit η βελτιωμένη προσομοίωση με τα κατάλληλα επιλεγμένα δεδομένα εισόδου

Υπολογίστηκαν οι λόγοι των μετρήσεων ως προς τις προσομοιώσεις του μοντέλου TUV για τους συντελεστές φωτοδιάσπασης JO¹D και JNO₂. Σύμφωνα με την εκτίμηση ότι η μέγιστη φωτοδιάσπαση του NO₂ είναι στα 390 nm και η μέγιστη φωτοδιάσπαση του O₃ για το σχηματισμό του O¹D είναι στα 305 nm, οι δύο υπολογιζόμενοι λόγοι κατανεμήθηκαν στα μήκη κύματος 390 και 305 nm αντίστοιχα. Για τα μήκη κύματος

280 - 305 nm, χρησιμοποιήθηκε ο λόγος των 305 nm (του JO¹D) και για τα μήκη κύματος 390 - 650 nm χρησιμοποιήθηκε ο λόγος των 390 nm (του JNO₂). Για κάθε μήκος κύματος στο εύρος 305 - 390 nm υπολογίστηκε ένας λόγος μέσω παραμετροποίησης. Έπειτα, για κάθε μήκος κύματος, η AF που έχει υπολογιστεί από το TUV πολλαπλασιάζεται με τον αντίστοιχο λόγο. Η υπολογιζόμενη «νέα» ακτινική ροή χρησιμοποιήθηκε ως δεδομένο εισόδου στο μοντέλο MALTE-BOX.

Συνοψίζοντας, το TUV υπερεκτιμά την εισερχόμενη ακτινοβολία στο Φινοκαλιά. Πραγματοποιήθηκε μια σειρά δοκιμών ευαισθησίας που δείχνουν ότι τα αποτελέσματα του μοντέλου είναι πιο ευαίσθητα στη στήλη O₃ και στις οπτικές ιδιότητες του αερολύματος και ότι αυτά τα δεδομένα εισόδου βελτίωσαν σημαντικά τα αποτελέσματα για την 1η εβδομάδα, ενώ αυτό δεν ισχύει για τη 2η εβδομάδα. Αυτές οι αποκλίσεις θα μπορούσαν να οφείλονται στην ευαισθησία του μοντέλου στα AOD, SSA, O₃ και στην πιθανή παραποίηση του οριακού στρώματος από τα δεδομένα στήλης. Ένας άλλος πιθανός λόγος θα μπορούσε να είναι η έλλειψη δεδομένων στήλης SO₂.

5.3.2 Αποτελέσματα προσομοιώσεων με το MALTE-BOX

Οι προσομοιώσεις του MALTE-BOX αξιολογήθηκαν συγκρίνοντας τα αποτελέσματα τους με τις μετρήσεις στο Φινοκαλιά. Επιπλέον, έμφαση δόθηκε σε ελέγχους ευαισθησίας για την συνεισφορά των VOCs και κυρίως των μονοτερπενίων, στην συνεισφορά τους στην επαύξηση του μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων. Η οπτικοποίηση των αποτελεσμάτων έγινε με τη χρήση του matrix laboratory (MATLABO).

Κατά τη διάρκεια της βδομάδας με φαινόμενο NPF, ο προσομοιωμένος σχηματισμός νέων σωματιδίων συνέπεσε επιτυχώς με τις ημέρες όπου παρατηρείται και ο σχηματισμός στο Φινοκαλιά. Αντίθετα η αύξηση μεγέθους των αιρούμενων σωματιδίων υποεκτιμάται. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα, τα νέα σχηματισμένα σωματίδια να μην αναπτύσσονται τόσο γρήγορα όσο παρατηρήθηκαν. Ακόμη, θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι προσομοιώσεις του NPF έγιναν με παραμετροποιήσεις για βόρειο περιβάλλον όπως αυτό της Hyytiälä της Φινλανδίας καθώς εμπειρικοί παράμετροι χρησιμοποιήθηκαν για το περιβάλλον που γνωρίζουν καλά.

Ο λόγος μπορεί να είναι οι πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις των μονοτερπενίων, που εισάχθηκαν στο μοντέλο ως δεδομένα εισόδου, στις οποίες βασίζεται η χημεία ELVOC και SVOC. Επίσης, θα πρέπει να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση των μονοτερπενίων που υπολογίζεται από το TM4-ECPL είναι πολύ χαμηλή σε σχέση με μετρήσεις μονοτερπενίων που έχουν γίνει στο Φινοκαλιά. Ωστόσο, δεν έχουμε μετρήσεις μονοτερπενίων για το έτος 2012 αλλά οι δειγματοληψίες μας ξεκίνησαν την άνοιξη του 2014 (δείτε κεφάλαιο 5.1).

Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω ευρήματα μια σειρά ελέγχων ευαισθησίας πραγματοποιήθηκαν για την βελτιστοποίηση των προσομοιώσεων με προσαρμογή του συντελεστή πυρηνοποίησης και των συγκεντρώσεων των μονοτερπενίων μέχρι να προσομοιώσουμε αποτελεσματικά την πυρηνοποίηση και τον ρυθμού επαύξησης των σωματιδίων που παρατηρήθηκαν κατά τη δεύτερη ημέρα της event week, κατά την οποία παρατηρήθηκε το πιο έντονο NPF event.

Η καλύτερη συμφωνία μεταξύ των προσομοιώσεων και των παρατηρήσεων παρατηρήθηκε με τη μείωση του συντελεστή πυρηνοποίησης από την τιμή 10⁻¹¹s⁻¹ που χρησιμοποιείται συνήθως για το βόρειο περιβάλλον της Φιλανδίας σε 5x10⁻¹⁶ s⁻¹ και αυξάνοντας τις συγκεντρώσεις των α-πινένιο και β-πινένιο κατά 10 φορές.

Με αυτές τις δύο τροποποιήσεις, τα αποτελέσματα του μοντέλου βελτιώθηκαν και οι αριθμητικές κατανομές μεγέθους των αερολυμάτων προσομοιώθηκαν καλύτερα, όπως και η κατανομή του συνολικού αριθμού και η κατανομή του όγκου των αερολυμάτων (Εικόνα 43 - 46). Αυτή ήταν η πρώτη φορά που μπορέσαμε να προσομοιώσουμε τον NPF στο περιβάλλον της ανατολικής Μεσογείου. Οι τροποποιήσεις αυτές αποτελούν την παραμετροποίηση για το υποτροπικό περιβάλλον. Το ότι ο συντελεστής πυρηνοποίησης που χρησιμοποιήθηκε για τις προσομοιώσεις της ατμόσφαιρας στο Φινοκαλιά είναι σχεδόν 5 τάξεις μεγέθους χαμηλότερος από αυτόν που χρησιμοποιήθηκε στα βόρεια περιβάλλοντα της Φινλανδίας, θα μπορούσε να οφείλεται στη συμβολή άγνωστων-επιπλέον ενώσεων που συμμετέχουν στο μηχανισμό σχηματισμού και επαύξησης των νέων σωματιδίων. Οι Huang et al. (2016) αφού πραγματοποίησαν μια σειρά δοκιμών ευαισθησίας χρησιμοποίησαν διαφορετικούς συντελεστές πυρηνοποίησης για διαφορετικές ημέρες στο Πεκίνο της Κίνας με τη χαμηλότερη τιμή στα 6x10⁻¹³ s⁻¹ για μία ημέρα χωρίς σύννεφα.

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις των μονοτερπενίων που εισήχθησαν στις προσομοιώσεις είναι σε συμφωνία με τις μεταγενέστερες μετρήσεις στο Φινοκαλία αλλά και μια άλλη τοποθεσία στην ανατολική Μεσόγειο (Debevec et al., 2018).

Προσομοιώσεις των κατανομών μεγέθους των σωματιδίων κατά την βδομάδα χωρίς εμφανές NPF με την παραμετροποίηση για το υποτροπικό περιβάλλον θεωρήθηκαν προσομοιώσεις αναφοράς και τα αποτελέσματα τους συγκρίθηκαν με τις παρατηρήσεις. Κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων ημερών της βδομάδας χωρίς εμφανή φαινόμενα NPF, το μοντέλο προέβλεψε ασθενείς NPF οι οποίοι δεν βρέθηκαν στις μετρήσεις (Tzitzikalaki et al., 2017). Ωστόσο, φαίνεται να σχετίζονται με την ταχεία πτώση του συντελεστή συμπύκνωσης C_S κατά τη διάρκεια της ημέρας 5 των προσομοιώσεων. Παρόλα αυτά, ακόμη και αν δεν έλαβε χώρα NPF κατά τη διάρκεια των 2 τελευταίων ημερών, ήταν εμφανές στις μετρήσεις ότι εμφανίστηκαν κάποια σωματίδια (200 cm⁻³) στην περιοχή πυρήνωσης. Ως εκ τούτου, το MALTE-BOX φαίνεται να αποτυπώνει την γενική τάση. Από τα αποτελέσματα φαίνεται η ικανότητα του MALTE-BOX να προσομοιώνει τους NPF στην ανατολική Μεσόγειο αλλά και η σημασία των δεδομένων εισόδου που χρησιμοποιούνται στις προσομοιώσεις. Στις Εικόνες 43 -46 φαίνονται οι κατανομές και οι συγκεντρώσεις που προσομοιώθηκαν.



Εικόνα 43: Προσομοιώσεις NPF με το MALTE-BOX για την βδομάδα με φαινόμενο NPF (28 Αυγούστου - 3 Σεπτεμβρίου 2012) στο Φινοκαλιά: πάνω σχήμα - προσομοίωση με την παραμετροποίηση για το βόρειο περιβάλλον, μεσαίο σχήμα - προσομοίωση με την παραματροποίηση για το υποτροπικό περιβάλλον, κάτω σχήμα - παρατηρήσεις στο Φινοκαλιά



Εικόνα 44: Προσομοιώσεις NPF με το MALTE-BOX για την non event week (9-15 Αυγούστου 2012) στο Φινοκαλιά: πάνω σχήμα - προσομοίωση με τη παραμετροποίηση για το βόρειο περιβάλλον, β) Προσομοίωση με την παραμετροποίηση για το υποτροπικό περιβάλλον, κάτω σχήμα -παρατηρήσεις στο Φινοκαλιά



Εικόνα 45: Προσομοιώσεις NPF με το MALTE-BOX με την παραμετροποίηση για το υποτροπικό περιβάλλον για την event week (28 Αυγούστου - 3 Σεπτεμβρίου 2012). Μετρημένη και μοντελοποιημένη πάνω σχήμα -συνολική αριθμητική συγκέντρωση και κάτω σχήμα - συνολική συγκέντρωση όγκου για την ίδια περίοδο. Ο άξονας x και στα δύο σχήματα είναι οι Ιουλιανές ημέρες για το έτος 2012 (Kalivitis et al., 2019)



Εικόνα 46: Προσομοιώσεις NPF με το MALTE-BOX με την παραμετροποίηση για το υποτροπικό περιβάλλον για την non event week (9-15 Αυγούστου 2012). Μετρημένη και μοντελοποιημένη πάνω σχήμα - συνολική αριθμητική συγκέντρωση και κάτω σχήμα - συνολική συγκέντρωση όγκου για την ίδια περίοδο. Ο άξονας Χ και στα δύο σχήματα είναι οι Ιουλιανές ημέρες για το έτος 2012 (Kalivitis et al., 2019)
5.3.3 Αποτελέσματα προσομοιώσεων με ARCA

Στην Εικόνα 47 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων που πραγματοποιήθηκαν. Αρχικά έλαβαν χώρα έλεγχοι ευαισθησίας για διάφορα δεδομένα εισόδου των ενώσεων που αποτελούν τις σημαντικότερες παραμέτρους που συμβάλουν στο σχηματισμό νέων σωματιδίων. Οι ενώσεις που μελετήθηκαν είναι οι SO₂, NH₃, DMA και το λεμονένιο και εισέρχονται στο μοντέλο ως δεδομένα εισόδου είτε από μετρήσεις, είτε από αποτελέσματα προσομοιώσεων με το παγκόσμιας κλίμακας μοντέλο TM4-ECPL όπως αναφέραμε προηγουμένως. Έγιναν προσομοιώσεις με δεδομένα εισόδου a) για τα SO₂, NH₃ ενώ η DMA και το λεμονένιο δεν ελήφθησαν υπόψη, b) για SO₂, NH₃ και DMA, ενώ το λεμονένιο δεν ελήφθη υπόψη, c) για SO₂, NH₃ και το λεμονένιο, ενώ η DMA δεν εξετάστηκε c) για όλες τις παραμέτρους ενδιαφέροντος (SO₂,NH₃, DMA και λεμονένιο), όπως φαίνεται στον Πίνακα 12. Τέλος, το σχήμα e) παρουσιάζει την αριθμητική κατανομή του μεγέθους των σωματιδίων, όπως παρατηρήθηκε στο Φινοκαλιά. Όλα τα υπόλοιπα δεδομένα εισόδου – χημικές ενώσεις και μετεωρολογικές παράμετροι, ήταν τα ίδια στις προσομοιώσεις.

Προσομοιώσεις	SO ₂	NH₃	DMA	λεμονένιο	
а	٧	V			
b	V	V	V		
С	V	V		V	
d	V	V	V	V	

Πίνακας 12: Προσομοιώσεις που έλαβαν χώρα με το μοντέλο ARCA και τα δεδομένα εισόδου που χρησιμοποιήθηκαν

Από αυτές προκύπτει ότι η DMA είναι η πιο αποτελεσματική πρόδρομη ένωση στο σχηματισμό NPF ενώ το λεμονένιο έχει μικρή συμβολή σε αυτό. Ωστόσο άλλα μονοτερπένια που υπάρχουν στο Φινοκαλιά πρέπει να διερευνηθούν. Οι ρυθμοί σχηματισμού των NPF που προσομοιώθηκαν βρέθηκαν υψηλότεροι από αυτούς που παρατηρήθηκαν. Η έναρξη του NPF σε μικρότερα μη παρατηρήσιμα εύρη μεγέθους

σωματίδια προσομοιώνεται να συμβεί γύρω στις 8:00 το πρωί, δηλαδή περίπου όταν παρατηρούνται τα φαινόμενα NPF στις μετρήσεις (Εικόνα 48). Όμως τα προσομοιωμένα νέα σωματίδια φθάνουν σε μεγέθη, που μπορούν να μετρηθούν στο περιβάλλον, πολύ αργότερα από τα παρατηρούμενα λόγω των μικρότερων ρυθμών ανάπτυξης των σωματιδίων στο μοντέλο από ότι στην ατμόσφαιρα.



Εικόνα 47: Προσομοιώσεις NPF στη Φινοκαλιά με a) SO₂, NH₃, b) SO₂, NH₃ και DMA, c) SO₂, NH₃ και λεμονένιο, d) SO₂, NH₃, εισροές DMA και λεμονένιο που λαμβάνονται από παρατηρήσεις, με τις παρατηρήσεις στον Φινοκαλιά να φαίνονται στον πίνακα (e), 13.06.2015





Εικόνα 48: Προσομοιώσεις NPF στο Φινοκαλιά (πάνω σχήμα) με δεδομένα εισόδου SO₂, NH₃ και DMA από τις μετρήσεις, με τη λευκή διακεκομμένη γραμμή το μέγεθος αποκοπής των μετρήσεων. Αυτή η προσομοίωση παρέχει την καλύτερη συμφωνία με τις παρατηρήσεις στο Φινοκαλιά που παρουσιάζονται στο κάτω σχήμα, 13.06.2015

6 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μελέτη παρουσιάζονται συστηματικές μακρόχρονες μετρήσεις μονοτερπενίων και οι πρώτες μακρόχρονες μετρήσεις αμινών στην αέρια φάση στην Ανατολική Μεσόγειο, στο Φινοκαλία. Οι μελετηθείσες οργανικές πτητικές ενώσεις θεωρούνται ότι συμμετέχουν στον σχηματισμό και την αύξηση μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Για να διερευνηθεί αυτή η συσχέτιση, οι μετρήσεις των μονοτερπενίων και των αμινών έγιναν ταυτόχρονα με μετρήσεις κατανομής μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων, αλλά και άλλων βοηθητικών παραμέτρων στο σταθμό, επιτρέποντας την αξιολόγηση τους σχετικά με τη συνεισφορά τους στη δημιουργία νέων αιωρούμενων σωματιδίων στην περιοχή.

Μονοτερπένια μετρήθηκαν συστηματικά στο Φινοκαλιά για ένα πλήρες έτος. Συνολικά 345 δείγματα συλλέχθηκαν από τον Μάρτιο του 2014 έως τον Απρίλιο του 2015 κατά τη διάρκεια τριών εντατικών εκστρατειών και μιας συστηματικής συλλογής ενός ημερήσιου κύκλου ανά εβδομάδα. Τα αέρια δείγματα συλλέχθηκαν σε προσροφητικούς σωλήνες δειγματοληψίας και αναλύθηκαν off-line με σύστημα GC-FID.

Το πιο άφθονο μονοτερπένιο βρέθηκε να είναι το π-κυμένιο κατά τη διάρκεια όλης της υπό μελέτης περιόδου και με μεγάλη διαφορά από τα υπόλοιπα μονοτερπένια. Για το π-κυμένιο αλλά και για το λεμονένιο οι υψηλότεροι λόγοι ανάμιξης τους παρατηρήθηκαν την άνοιξη και το φθινόπωρο σε αντίθεση με τις προηγούμενες αναφερθείσες μελέτες, που έδειξαν καλοκαιρινά μέγιστα για τα μονοτερπένια, που είναι ενδεικτικά βιογενών πηγών. Ομοίως, οι λόγοι ανάμιξης του α-πινένιου μεγιστοποιήθηκαν το χειμώνα και την άνοιξη και ελαχιστοποιήθηκαν το καλοκαίρι. Αυτές οι διαφορές θα μπορούσαν να οφείλονται: i) στην ισχυρότερη φωτοχημική απομάκρυνση το καλοκαίρι και ii) στην εποχιακή διακύμανση της βλάστησης με την πράσινη περίοδο στο Φινοκαλιά να ξεκινά στα τέλη του φθινοπώρου. Να σημειωθεί ότι ο σταθμός είναι μια απομακρυσμένη παράκτια τοποθεσία που χαρακτηρίζεται κυρίως από την τυπική φρυγανική βλάστηση της Κρήτης, όπου στο τοπίο κυριαρχεί θαμνώδη βλάστηση τύπου macchia.

Ένας σαφής ημερήσιος κύκλος του α-πινένιου παρατηρήθηκε κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του καλοκαιριού, με ένα ελάχιστο γύρω στο μεσημέρι που αντικατοπτρίζει τη φωτοχημική του απώλεια. Αυτή η ημερήσια διακύμανση είναι τυπική για τις βιογενείς ενώσεις, όπου οι ελάχιστοι λόγοι ανάμιξης συμπίπτουν με τη μέγιστη φωτοχημική δραστηριότητα. Ωστόσο, στη μελέτη αυτή, οι λόγοι ανάμιξης των μονοτερπενίων δεν βρέθηκαν να συσχετίζονται στατιστικά με τις μετεωρολογικές παραμέτρους.

Η ανάλυση κύριων παραγόντων έδειξε ότι το λεμονένιο έχει διαφορετικές πηγές από τα α-πινένιο και π-κυμένιο, που ομαδοποιήθηκαν μαζί. Ακόμη, υπέδειξε ότι κανένα από τα υπό μελέτη μονοτερπένια δεν συσχετίζεται με τις ανθρωπογενείς πηγές αλλά ούτε και με τον "θαλάσσιο" παράγοντα. Δεν διαπιστώθηκε σαφής εξάρτηση των λόγων ανάμιξης των μονοτερπενίων από την προέλευση των αέριων μαζών.

Αξιοσημείωτο είναι ότι εντοπίστηκε μια ομοιότητα μεταξύ της εποχικότητας των λόγων ανάμιξης του λεμονενίου και του π-κυμενίου και της συχνότητας εμφάνισης των φαινομένων NPF με μέγιστα κατά τη διάρκεια της άνοιξης, υποδεικνύοντας ότι τα μονοτερπένια αυτά μπορούν να συμβάλλουν στις διεργασίες NPF. Ωστόσο, η έλλειψη μετρήσεων μονοτερπενίων τον Σεπτέμβριο, όταν η εμφάνιση των NPF events παρουσιάζει ένα δεύτερο εποχιακό μέγιστο, δεν μας επιτρέπει να βγάλουμε ένα γενικό συμπέρασμα και απαιτείται περαιτέρω έρευνα.

Αλκυλαμίνες. Στην παρούσα μελέτη παρουσιάστηκαν οι πρώτες μακροχρόνιες παρατηρήσεις αέριας φάσης αλκυλαμινών στην Ανατολική Μεσόγειο, στο σταθμό του Φινοκαλιά για μια περίοδο 3.5 ετών από το 2013 έως το 2016. Συνολικά 358 δείγματα συλλέχθηκαν, με διαφορετικής διάρκειας δειγματοληψίες, και αναλύθηκαν με ένα σύστημα HPLC-MS. Τα 124 δείγματα με διάρκεια δειγματοληψίας 72 ώρες, που είναι τα πιο άφθονα, παρουσιάστηκαν εδώ αναλυτικά για την επίτευξη μιας σαφής και ομοιόμορφης εικόνας της χρονικής μεταβλητότητας των αμινών.

Οι DMA + EA και TMA μετρήθηκαν ως οι πιο άφθονες αλκυλαμίνες καθ' όλη τη διάρκεια της περιόδου. Όλες οι αμίνες παρουσίασαν έντονη εποχιακή μεταβλητότητα, με τις συγκεντρώσεις DMA + EA και TMA να είναι υψηλότερες το χειμώνα. Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις των DMA + EA βρέθηκαν 3.5 φορές μικρότερες από εκείνες που αναφέρθηκαν για μια παράκτια τοποθεσία κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού (Freshour et al., 2014), ενώ οι παρατηρήσεις των TMA, DEA και TEA συγκρίθηκαν καλά με άλλες παράκτιες παρατηρήσεις (Chen et al., 2021).

Η ανάλυση παραγόντων έδειξε ότι οι διάφορες αμίνες έχουν διαφορετικές πηγές, εκτός από τις DMA + EA και DEA, που ομαδοποιήθηκαν μαζί υποδεικνύοντας ότι έχουν κοινές πηγές. Η TMA αποδίδεται σε θαλάσσιες πηγές, ενώ η TEA, δεδομένου ότι ομαδοποιείται με την NH₃, αποδίδεται στην κτηνοτροφία ή τα εδάφη της περιοχής ως πιθανή κοινή πηγή των δύο αυτών αζωτούχων ενώσεων. Καμία από τις παρατηρούμενες αλκυλαμίνες δεν συσχετίζεται με ανθρωπογενείς πηγές. Η μελέτη της συσχέτισης των συγκεντρώσεων των αλκυλαμινών με την κατεύθυνση του ανέμου δεν έδειξε σαφή εξάρτηση τους από την κατεύθυνση του ανέμου.

Τέλος, ενώ δεν βρέθηκε συσχέτιση μεταξύ της εποχικότητας των αλκυλαμινών και της εποχικότητας των NPF events, εντοπίστηκε σαφής ομοιότητα μεταξύ της εποχικότητας των αριθμητικών συγκεντρώσεων των σωματιδίων στην περιοχή πυρήνωσης και των συγκεντρώσεων των αλκυλαμινών, γεγονός που υποδηλώνει ότι οι αμίνες μπορεί να συμβάλλουν στην παραγωγή σωματιδίων στην περιοχή πυρήνωσης, δηλαδή από τα πρώτα στάδια του σχηματισμού σωματιδίων.

Για την περαιτέρω μελέτη της συμμετοχής των μονοτερπενίων και των αμινών στα φαινόμενα NPF στην ατμόσφαιρα της Ανατολικής Μεσογείου, πραγματοποιήθηκαν μια σειρά από προσομοιώσεις με τα **μοντέλα κουτιού MALTE-BOX και ARCA**. Τα μοντέλα αυτά προσομοιώνουν τις χημικές και δυναμικές διεργασίες σχηματισμού των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Μέσω μιας σειράς ελέγχων ευαισθησίας που πραγματοποιήθηκαν, επιλέχθηκε και χρησιμοποιήθηκε στο MALTE-BOX η κατάλληλη για την περιοχή μας παραμετροποίηση, για το υποτροπικό περιβάλλον του Φινοκαλιά. Με αυτήν ήταν δυνατό τα παρατηρούμενα φαινόμενα NPF να προσομοιωθούν ικανοποιητικά, κατά την επιλεγμένη χρονική περίοδο. н παραμετροποίηση που χρησιμοποιήθηκε ήταν σημαντικά διαφορετική από εκείνη που χρησιμοποιήθηκε για το βόρειο περιβάλλον με το συντελεστή πυρηνοποίησης να είναι πολύ χαμηλότερος. Αυτό θα μπορούσε να οφείλεται στη συμβολή άγνωστων/μη ταυτοποιημένων ενώσεων που συμμετέχουν στους μηχανισμούς σχηματισμού και επαύξησης των νέων σωματιδίων. Από τους παράγοντες που μελετήθηκαν στο μοντέλο MALTE-BOX, τα μονοτερπένια φάνηκε να έχουν τον κύριο ρόλο στις διεργασίες του φαινομένου NPF. Από την άλλη πλευρά, προσομοιώσεις με το μοντέλο ARCA δείχνουν ότι η DMA είναι η πιο σημαντική πρόδρομη ένωση του NPF ενώ το λεμονένιο έχει μικρή συμβολή σε αυτό. Αυτή η διαφορά με τα αποτελέσματα του μοντέλου MALTE-BOX, μπορεί να οφείλεται στο ότι άλλα μονοτερπένια που υπάρχουν στο Φινοκαλιά μπορεί να καθορίζουν τη δράση τους στον NPF. Επιπλέον, ο ρυθμός σχηματισμού των NPF που υπολογίστηκε από τις προσομοιώσεις του ARCA βρέθηκε να δίνει υψηλότερες τιμές νέων σωματιδίων από τις παρατηρήσεις.

Συνοψίζοντας, λόγω των έντονων επιδράσεων των αιωρούμενων σωματιδίων της ατμόσφαιρας, της σημαντικής συνεισφοράς του δευτερογενή σχηματισμού σωματιδίων στο σύνολο τους αλλά και της αβεβαιότητας των ακριβών μηχανισμών δευτερογενούς σχηματισμού, η παρούσα μελέτη επικεντρώθηκε στην κατανόηση των πολύ αρχικών σταδίων του NPF, που απαιτεί λεπτομερή γνώση των συγκεντρώσεων και της χημικής σύστασης των αέριων ενώσεων που συμμετέχουν στο σχηματισμό και την επαύξηση των αιωρούμενων σωματιδίων. Για το λόγο αυτό μακροχρόνιες παρατηρήσεις μονοτερπενίων και αλκυλαμινών έλαβαν χώρα παράλληλα με αριθμητικές προσομοιώσεις.

Συγκρίνοντας την εποχικότητα της συχνότητας εμφάνισης των NPF events με την εποχικότητα, που προέκυψε από τις παρατηρήσεις μας, των μονοτερπενίων και των αλκυλαμινών συμπεράναμε ότι τα μονοτερπένια μπορούν να συμβάλλουν στις διεργασίες NPF. Ακόμη, ενώ δεν βρέθηκε συσχέτιση μεταξύ της εποχικότητας των αλκυλαμινών και της εποχικότητας των NPF events, εντοπίστηκε σαφής ομοιότητα με την εποχικότητας των αριθμητικών συγκεντρώσεων των σωματιδίων στην περιοχή πυρήνωσης. Αυτό το γεγονός υποδηλώνει ότι οι αμίνες μπορεί να συμβάλλουν στην παραγωγή σωματιδίων στην περιοχή πυρήνωσης. Τα παραπάνω αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν από τις αριθμητικές προσομοιώσεις, καθώς προσομοιώσεις με τα μοντέλα κουτιού MALTE-BOX και ARCA έδειξαν ότι τον κύριο ρόλο στις διεργασίες του NPF τον έχουν τα μονοτερπένια και η DMA αντίστοιχα.

Στην παρούσα εργασία παρουσιάστηκαν off-line μετρήσεις μονοτερπενίων που κατέδειξαν την παρουσία τους στην απομακρυσμένη ατμόσφαιρα υποβάθρου της Ανατολικής Μεσογείου και την ανάγκη για νέες συνεχείς online παρατηρήσεις μονοτερπενίων. Τέτοιες παρατηρήσεις βρίσκονται σε εξέλιξη και θα παρέχουν πιο αξιόπιστες πληροφορίες σχετικά με τη συμμετοχή αυτών των οργανικών ουσιών στο σχηματισμό και την ανάπτυξη του αερολύματος

7 Βιβλιογραφία

- Ait-Helal, W., Borbon, A., Sauvage, S., de Gouw, J. A., Colomb, A., Gros, V., Freutel, F., Crippa, M., Afif, C., Baltensperger, U., Beekmann, M., Doussin, J.-F., Durand-Jolibois, R., Fronval, I., Grand, N., Leonardis, T., Lopez, M., Michoud, V., Miet, K., ... Locoge, N. (2014). Volatile and intermediate volatility organic compounds in suburban Paris: variability, origin and importance for SOA formation. *Atmos. Chem. Phys.*, *14*(19), 10439–10464. https://doi.org/10.5194/acp-14-10439-2014
- Akyüz, M. (2007). Simultaneous determination of aliphatic and aromatic amines in indoor and outdoor air samples by gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta*, *71*(1), 486–492. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.10.028
- Akyüz, M. (2008). Simultaneous determination of aliphatic and aromatic amines in ambient air and airborne particulate matters by gas chromatography-mass spectrometry. *Atmos. Environ.*, 42, 3809.
- Arnold, F. (1982). Ion nucleation—a potential source for stratospheric aerosols. *Nature*, 299(5879), 134–137. https://doi.org/10.1038/299134a0
- Asmi, E., Frey, A., Virkkula, A., Ehn, M., Manninen, H. E., Timonen, H., Tolonen-Kivimäki, O., Aurela, M., Hillamo, R., & Kulmala, M. (2010). Hygroscopicity and chemical composition of Antarctic sub-micrometre aerosol particles and observations of new particle formation. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(9), 4253–4271. https://doi.org/10.5194/acp-10-4253-2010
- Atkinson, R. (1994). *Gas-phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds* (American Institute of Physics (ed.)).
- Atkinson, R. (1997). Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Volatile Organic Compounds: 1. Alkanes and Alkenes. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, *26*(2), 215–290. https://doi.org/10.1063/1.556012
- Atkinson, R., & Arey, J. (2003). Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds: a review. *Atmospheric Environment*, *37*, 197–219. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00391-1
- Atkinson, R., & Aschmann, S. M. (1993). Hydroxyl radical production from the gas-phase reactions of ozone with a series of alkenes under atmospheric conditions. *Environmental Science & Technology*, *27*(7), 1357–1363. https://doi.org/10.1021/es00044a010
- Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J., & Troe, J. (2004). Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume I - gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species. *Atmos. Chem. Phys.*, 4(6), 1461–1738. https://doi.org/10.5194/acp-4-1461-2004
- Berndt, T., Sipilä, M., Stratmann, F., Petäjä, T., Vanhanen, J., Mikkilä, J., Patokoski, J., Taipale, R., Mauldin III, R. L., & Kulmala, M. (2014). Enhancement of atmospheric H₂SO₄ / H₂O nucleation: organic oxidation products versus amines. *Atmos. Chem. Phys.*, 14(2), 751–764. https://doi.org/10.5194/acp-14-751-2014

Berndt, T., Stratmann, F., Sipilä, M., Vanhanen, J., Petäjä, T., Mikkilä, J., Grüner, A., Spindler, G.,

Lee Mauldin III, R., Curtius, J., Kulmala, M., & Heintzenberg, J. (2010). Laboratory study on new particle formation from the reaction $OH + SO_2$: influence of experimental conditions, H₂O vapour, NH₃ and the amine tert-butylamine on the overall process. *Atmos. Chem. Phys.*, *10*(15), 7101–7116. https://doi.org/10.5194/acp-10-7101-2010

- Bonn, B., Kulmala, M., Riipinen, I., Sihto, S.-L., & Ruuskanen, T. M. (2008). How biogenic terpenes govern the correlation between sulfuric acid concentrations and new particle formation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113(D12). https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2007JD009327
- Bourtsoukidis, E., Pozzer, A., Williams, J., Makowski, D., Penuelas, J., Matthaios, V., Lazoglou, G., Yañez-Serrano, A., Ciais, P., Lelieveld, J., Vrekoussis, M., Daskalakis, N., & Sciare, J. (2022). *High temperature sensitivity of monoterpene emissions from global vegetation*. https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-2024459/v1
- Boy, M., Hellmuth, O., Korhonen, H., Nilsson, E. D., ReVelle, D., Turnipseed, A., Arnold, F., & Kulmala, M. (2006). MALTE & ndash; model to predict new aerosol formation in the lower troposphere. *Atmos. Chem. Phys.*, *6*(12), 4499–4517. https://doi.org/10.5194/acp-6-4499-2006
- Boy, M., Mogensen, D., Smolander, S., Zhou, L., Nieminen, T., Paasonen, P., Plass-Dülmer, C., Sipilä, M., Petäjä, T., Mauldin, L., Berresheim, H., & Kulmala, M. (2013). Oxidation of SO₂ by stabilized Criegee intermediate (sCI) radicals as a crucial source for atmospheric sulfuric acid concentrations. *Atmos. Chem. Phys.*, *13*(7), 3865–3879. https://doi.org/10.5194/acp-13-3865-2013
- Calderón, S. M., Poor, N. D., & Campbell, S. W. (2007). Estimation of the particle and gas scavenging contributions to wet deposition of organic nitrogen. *Atmospheric Environment*, *41*(20), 4281–4290. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.06.067
- Calogirou, A., Larsen, B. R., & Kotzias, D. (1999). Gas-phase terpene oxidation products: a review. *Atmospheric Environment*, *33*(9), 1423–1439. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00277-5
- Calvert, J. G., Atkinson, R., Kerr, J. A., Madronich, S., Moortgat, G., Wallington, T. J., & Yarwood, G. (2000). The Mechanisms of Atmospheric Oxidation of the Alkenes. *Oxford University Press*.
- Cerqueira, M. A., Pio, C. A., Gomes, P. A., Matos, J. S., & Nunes, T. V. (2003). Volatile organic compounds in rural atmospheres of central Portugal. *The Science of the Total Environment*, *313*(1–3), 49–60. https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00250-X
- Chan, L. P., & Chan, C. K. (2012). Displacement of Ammonium from Aerosol Particles by Uptake of Triethylamine. *Aerosol Science and Technology*, *46*(2), 236–247. https://doi.org/10.1080/02786826.2011.618815
- Chen, D., Shen, Y., Wang, J., Gao, Y., Gao, H., & Yao, X. (2021). Mapping gaseous amines, ammonia, and their particulate counterparts in marine atmospheres of China's marginal seas: Part 1– Differentiating marine emission from continental transport. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 2021, 1–26. https://doi.org/10.5194/acp-2021-258

- Cheng, X., Li, H., Zhang, Y., Li, Y., Zhang, W., Wang, X., Bi, F., Zhang, H., Gao, J., Chai, F., Lun, X., Chen, Y., Gao, J., & Lv, J. (2018). Atmospheric isoprene and monoterpenes in a typical urban area of Beijing: Pollution characterization, chemical reactivity and source identification. *Journal of Environmental Sciences*, *71*, 150–167. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jes.2017.12.017
- Clusius, P., Xavier, C., Pichelstorfer, L., Zhou, P., Olenius, T., Roldin, P., & Boy, M. (2022). Atmospherically Relevant Chemistry and Aerosol box model – ARCA box (version 1.2). *Geosci. Model Dev.*, 15(18), 7257–7286. https://doi.org/10.5194/gmd-15-7257-2022
- Cornell, S., Rendell, A., Jickells, T. (1995). Atmospheric inputs of dissolved organic nitrogen to the oceans. *Nature*, *376*, 243–246.
- Cornell, S. E., Jickells, T. D., Cape, J. N., Rowland, A. P., & Duce, R. A. (2003). Organic nitrogen deposition on land and coastal environments: a review of methods and data. *Atmospheric Environment*, *37*(16), 2173–2191. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00133-X
- Cuesta-Mosquera, A., Močnik, G., Drinovec, L., Müller, T., Pfeifer, S., Minguillón, M. C., Briel, B., Buckley, P., Dudoitis, V., Fernández-García, J., Fernández-Amado, M., Ferreira De Brito, J., Riffault, V., Flentje, H., Heffernan, E., Kalivitis, N., Kalogridis, A.-C., Keernik, H., Marmureanu, L., ... Wiedensohler, A. (2021). Intercomparison and characterization of 23 Aethalometers under laboratory and ambient air conditions: procedures and unit-to-unit variabilities. *Atmos. Meas. Tech.*, *14*(4), 3195–3216. https://doi.org/10.5194/amt-14-3195-2021
- Dai, T., Wang, W., Ren, L., Chen, J., & Liu, H. (2010). Emissions of non-methane hydrocarbons from cars in China. *Science China Chemistry*, *53*(1), 263–272. https://doi.org/10.1007/s11426-010-0002-6
- Dal Maso, M., Kulmala, M., Riipinen, I., & Wagner, R. (2005). Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: Eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland. *Boreal Environment Research*, *10*, 323–336.
- Damian, V., Sandu, A., Damian, M., Potra, F., & Carmichael, G. R. (2002). The kinetic preprocessor KPP-a software environment for solving chemical kinetics. *Computers & Chemical Engineering*, *26*(11), 1567–1579. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0098-1354(02)00128-X
- Daniel C. Harris, X. N. (μεταφρ). (2010). Ποσοτική Χημική ανάλυση. Ιn Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης.
- Daskalakis, N., Gallardo, L., Kanakidou, M., Nüß, J. R., Menares, C., Rondanelli, R., Thompson, A. M., & Vrekoussis, M. (2022). Impact of biomass burning and stratospheric intrusions in the remote South Pacific Ocean troposphere. *Atmos. Chem. Phys.*, 22(6), 4075–4099. https://doi.org/10.5194/acp-22-4075-2022
- Daskalakis, N., Myriokefalitakis, S., & Kanakidou, M. (2015). Sensitivity of tropospheric loads and lifetimes of short lived pollutants to fire emissions. *Atmos. Chem. Phys.*, *15*(6), 3543–3563. https://doi.org/10.5194/acp-15-3543-2015

- Daskalakis, N., Tsigaridis, K., Myriokefalitakis, S., Fanourgakis, G. S., & Kanakidou, M. (2016). Large gain in air quality compared to an alternative anthropogenic emissions scenario. *Atmos. Chem. Phys.*, *16*(15), 9771–9784. https://doi.org/10.5194/acp-16-9771-2016
- Davison, B., Taipale, R., Langford, B., Misztal, P., Fares, S., Matteucci, G., Loreto, F., Cape, J. N., Rinne, J., & Hewitt, C. N. (2009). Concentrations and fluxes of biogenic volatile organic compounds above a Mediterranean macchia ecosystem in western Italy. *Biogeosciences*, 6(8), 1655–1670. https://doi.org/10.5194/bg-6-1655-2009
- Dawson, M. L., Perraud, V., Gomez, A., Arquero, K. D., Ezell, M. J., & Finlayson-Pitts, B. J. (2014). Measurement of gas-phase ammonia and amines in air by collection onto an ion exchange resin and analysis by ion chromatography. *Atmos. Meas. Tech.*, 7(8), 2733–2744. https://doi.org/10.5194/amt-7-2733-2014
- Debevec, C., Sauvage, S., Gros, V., Salameh, T., Sciare, J., Dulac, F., & Locoge, N. (2021). Seasonal variation and origins of volatile organic compounds observed during 2 years at a western Mediterranean remote background site (Ersa, Cape Corsica). *Atmos. Chem. Phys.*, *21*(3), 1449–1484. https://doi.org/10.5194/acp-21-1449-2021
- Debevec, C., Sauvage, S., Gros, V., Sciare, J., Pikridas, M., Stavroulas, I., Salameh, T., Leonardis, T., Gaudion, V., Depelchin, L., Fronval, I., Sarda-Esteve, R., Baisnée, D., Bonsang, B., Savvides, C., Vrekoussis, M., & Locoge, N. (2017). Origin and variability in volatile organic compounds observed at an Eastern Mediterranean background site (Cyprus). *Atmos. Chem. Phys.*, *17*(18), 11355–11388. https://doi.org/10.5194/acp-17-11355-2017
- Debevec, C., Sauvage, S., Gros, V., Sellegri, K., Sciare, J., Pikridas, M., Stavroulas, I., Leonardis, T., Gaudion, V., Depelchin, L., Fronval, I., Sarda-Esteve, R., Baisnée, D., Bonsang, B., Savvides, C., Vrekoussis, M., & Locoge, N. (2018). Driving parameters of biogenic volatile organic compounds and consequences on new particle formation observed at an eastern Mediterranean background site. *Atmos. Chem. Phys.*, *18*(19), 14297–14325. https://doi.org/10.5194/acp-18-14297-2018
- Dee, D. P., Uppala, S. M., Simmons, A. J., Berrisford, P., Poli, P., Kobayashi, S., Andrae, U., Balmaseda, M. A., Balsamo, G., Bauer, P., Bechtold, P., Beljaars, A. C. M., van de Berg, L., Bidlot, J., Bormann, N., Delsol, C., Dragani, R., Fuentes, M., Geer, A. J., ... Vitart, F. (2011). The ERA-Interim reanalysis: configuration and performance of the data assimilation system. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, *137*(656), 553–597. https://doi.org/https://doi.org/10.1002/qj.828
- Dentener F.J., B. Hall, C. S. (eds. . (2021). IPCC, 2021: Annex III: Tables of historical and projected well-mixed greenhouse gas mixing ratios and effective radiative forcing of all climate forcers. *Cambridge University Press*, 2139–2152. doi:10.1017/9781009157896.017.
- Detournay, A., Sauvage, S., Locoge, N., Gaudion, V., Leonardis, T., Fronval, I., Kaluzny, P., & Galloo, J.-C. (2011). Development of a sampling method for the simultaneous monitoring of straight-chain alkanes, straight-chain saturated carbonyl compounds and monoterpenes in remote areas. *Journal of Environmental Monitoring*, *13*(4), 983–990. https://doi.org/10.1039/C0EM00354A

Detournay, A., Sauvage, S., Riffault, V., Wroblewski, A., & Locoge, N. (2013). Source and behavior

of isoprenoid compounds at a southern France remote site. *Atmospheric Environment*, 77, 272–282. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.03.041

- Dockery, D. W., Pope, C. A. 3rd, Xu, X., Spengler, J. D., Ware, J. H., Fay, M. E., Ferris, B. G. J., & Speizer, F. E. (1993). An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *The New England Journal of Medicine*, 329(24), 1753–1759. https://doi.org/10.1056/NEJM199312093292401
- Donahue, N. M., Kroll, J. H., Pandis, S. N., & Robinson, A. L. (2012). A two-dimensional volatility basis set Part 2: Diagnostics of organic-aerosol evolution. *Atmos. Chem. Phys.*, *12*(2), 615–634. https://doi.org/10.5194/acp-12-615-2012
- Donahue, N. M., Trump, E. R., Pierce, J. R., & Riipinen, I. (2011). Theoretical constraints on pure vapor-pressure driven condensation of organics to ultrafine particles. *Geophysical Research Letters*, *38*(16). https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2011GL048115
- Draxler, R., & Hess, G. (1998). An overview of the HYSPLIT_4 modeling system for trajectories, dispersion, and deposition. *Australian Meteorological Magazine*, 47, 295–308.
- Ehn, M., Junninen, H., Petäjä, T., Kurtén, T., Kerminen, V.-M., Schobesberger, S., Manninen, H. E., Ortega, I. K., Vehkamäki, H., Kulmala, M., & Worsnop, D. R. (2010). Composition and temporal behavior of ambient ions in the boreal forest. *Atmos. Chem. Phys.*, *10*(17), 8513– 8530. https://doi.org/10.5194/acp-10-8513-2010
- Ehn, M., Junninen, H., Schobesberger, S., Manninen, H., Franchin, A., Sipilä, M., Petäjä, T., Kerminen, V.-M., Tammet, H., Mirme, A., Mirme, S., Hõrrak, U., Kulmala, M., & Worsnop, D. (2011). An Instrumental Comparison of Mobility and Mass Measurements of Atmospheric Small Ions. *Aerosol Science and Technology*, 45, 522–532. https://doi.org/10.1080/02786826.2010.547890
- Ehn, M., Kleist, E., Junninen, H., Petäjä, T., Lönn, G., Schobesberger, S., Dal Maso, M., Trimborn, A., Kulmala, M., Worsnop, D. R., Wahner, A., Wildt, J., & Mentel, T. F. (2012). Gas phase formation of extremely oxidized pinene reaction products in chamber and ambient air. *Atmos. Chem. Phys.*, 12(11), 5113–5127. https://doi.org/10.5194/acp-12-5113-2012
- Eisele, F. L., & Tanner, D. J. (1993). Measurement of the gas phase concentration of H2SO4 and methane sulfonic acid and estimates of H2SO4 production and loss in the atmosphere. *Journal of Geophysical Research*, *98*, 9001–9010.
- EPA. (1984). Method TO-1. In U. S. EPA Technical Assistance Document; (p. 34.).
- Erupe, M. E., Viggiano, A. A., & Lee, S.-H. (2011). The effect of trimethylamine on atmospheric nucleation involving H₂SO₄. Atmos. Chem. Phys., 11(10), 4767–4775. https://doi.org/10.5194/acp-11-4767-2011
- Filella, I., & Penuelas, J. (2006). Daily, Weekly, and Seasonal Time Courses of VOC Concentrations in a Semi-Urban Area Near Barcelona. *Atmospheric Environment*, 40, 7752–7769. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.08.002
- Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts Jr, J. N. (1986). *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques* (C. Wiley (ed.)).

- Fortner, E. C., Zheng, J., Zhang, R., Berk Knighton, W., Volkamer, R. M., Sheehy, P., Molina, L., & André, M. (2009). Measurements of Volatile Organic Compounds Using Proton Transfer Reaction – Mass Spectrometry during the MILAGRO 2006 Campaign. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(2), 467–481. https://doi.org/10.5194/acp-9-467-2009
- Fotiadi, A., Hatzianastassiou, N., Drakakis, E., Matsoukas, C., Pavlakis, K. G., Hatzidimitriou, D., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N., & Vardavas, I. (2006). Aerosol physical and optical properties in the Eastern Mediterranean Basin, Crete, from Aerosol Robotic Network data. *Atmos. Chem. Phys.*, 6(12), 5399–5413. https://doi.org/10.5194/acp-6-5399-2006
- Fowler, D., Pilegaard, K., Sutton, M. A., Ambus, P., Raivonen, M., Duyzer, J., Simpson, D., Fagerli, H., Fuzzi, S., Schjoerring, J. K., Granier, C., Neftel, A., Isaksen, I. S. A., Laj, P., Maione, M., Monks, P. S., Burkhardt, J., Daemmgen, U., Neirynck, J., ... Erisman, J. W. (2009). Atmospheric composition change: Ecosystems–Atmosphere interactions. *Atmospheric Environment*, *43*(33), 5193–5267. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.07.068
- Freshour, N. A., Carlson, K. K., Melka, Y. A., Hinz, S., Panta, B., & Hanson, D. R. (2014). Amine permeation sources characterized with acid neutralization and sensitivities of an amine mass spectrometer. *Atmos. Meas. Tech.*, 7(10), 3611–3621. https://doi.org/10.5194/amt-7-3611-2014
- Friedlander, S. K. (1977). Smoke, Dust, and Haze: Fundamentals of Aerosol Behavior (Wiley).
- Gagné, S., Laakso, L., Petäjä, T., Kerminen, V.-M., & Kulmala, M. (2008). Analysis of one year of Ion-DMPS data from the SMEAR II station, Finland. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*. https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.2008.00347.x
- Ge, X., Wexler, A. S., & Clegg, S. L. (2011). Atmospheric amines Part I. A review. *Atmospheric Environment*, *45*(3), 524–546. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.10.012
- Gibb, S. W., Mantoura, R. F. C., & Liss, P. S. (1999). Ocean-atmosphere exchange and atmospheric speciation of ammonia and methylamines in the region of the NW Arabian Sea. *Global Biogeochemical Cycles*, *13*(1), 161–178. https://doi.org/https://doi.org/10.1029/98GB00743
- Gorzelska, K., Galloway, J. N., Watterson, K., & Keene, W. C. (1992). Water-soluble primary amine compounds in rural continental precipitation. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, *26*(6), 1005–1018. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0960-1686(92)90032-G
- Graedel TE, C. P. (1993). *Atmospheric Change : An Earth System Perspective*. New York: W.H. Freeman.
- Granier, C., Guenther, A., Lamarque, J., Mieville, A., M., J., Olivier, J., Orlando, J., Peters, J., Petron, G., Tyndall, G., & and Wallens, S. (2005). POET, a database of surface emissions of ozone precursors. *Available at: Http://Www.Aero.Jussieu.Fr/Projet/ ACCENT/POET.Php* (*Last Access: 20 February 2019*),.

Greim, H., Bury, D., Klimisch, H.-J., Oeben-Negele, M., & Ziegler-Skylakakis, K. (1998). Toxicity of

aliphatic amines: Structure-activity relationship. *Chemosphere*, *36*(2), 271–295. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0045-6535(97)00365-2

- Grosjean, D. (1991). Atmospheric chemistry of toxic contaminants. 6. Nitrosamines: dialkyl nitrosamines and nitrosomorpholine. *Journal of the Air & Waste Management Association*, *41*, 306–311.
- Guenther, A., Karl, T., Harley, P., Wiedinmyer, C., Palmer, P. I., & Geron, C. (2006). Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature). *Atmos. Chem. Phys.*, *6*(11), 3181–3210. https://doi.org/10.5194/acp-6-3181-2006
- Hakola, H., Hellén, H., Hemmilä, M., Rinne, J., & Kulmala, M. (2012). In situ measurements of volatile organic compounds in a boreal forest. *Atmos. Chem. Phys.*, *12*(23), 11665–11678. https://doi.org/10.5194/acp-12-11665-2012
- Hakola, H., Hellén, H., Tarvainen, V., Bäck, J., Patokoski, J., Rinne, J., Hakola, H., Tarvainen, H., & Bäck, V. (2009). Annual variations of atmospheric VOC concentrations in a boreal forest. *Boreal Environment Research*, 14.
- Hakola, H., Tarvainen, V., Laurila, T., Hiltunen, V., Hellén, H., & Keronen, P. (2003). Seasonal variation of VOC concentrations above a boreal coniferous forest. *Atmospheric Environment*, *37*, 1623–1634. https://doi.org/10.1016/S1352-2310(03)00014-1
- Hanson, D. R., McMurry, P. H., Jiang, J., Tanner, D., & Huey, L. G. (2011). Ambient Pressure Proton Transfer Mass Spectrometry: Detection of Amines and Ammonia. *Environmental Science & Technology*, 45(20), 8881–8888. https://doi.org/10.1021/es201819a
- Harrison, D., Hunter, M. C., Lewis, A. C., Seakins, P. W., Bonsang, B., Gros, V., Kanakidou, M., Touaty, M., Kavouras, I., Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Alves, C., Nunes, T., & Pio, C. (2001). Ambient isoprene and monoterpene concentrations in a Greek fir (Abies Borisiiregis) forest. Reconciliation with emissions measurements and effects on measured OH concentrations. *Atmospheric Environment*, *35*(27), 4699–4711. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310(01)00091-7
- Hellén, H., Tykkä, T., & Hakola, H. (2012). Importance of monoterpenes and isoprene in urban air in northern Europe. Atmospheric Environment, 59, 59–66. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.04.049
- Hemmilä, M., Hellén, H., Virkkula, A., Makkonen, U., Praplan, A. P., Kontkanen, J., Ahonen, L., Kulmala, M., & Hakola, H. (2018). Amines in boreal forest air at SMEAR II station in Finland. *Atmos. Chem. Phys.*, *18*(9), 6367–6380. https://doi.org/10.5194/acp-18-6367-2018
- Herckes, P., Leenheer, J. A., & Collett, J. L. (2007). Comprehensive Characterization of Atmospheric Organic Matter in Fresno, California Fog Water. *Environmental Science & Technology*, 41(2), 393–399. https://doi.org/10.1021/es0607988
- Hermansson, E., Roldin, P., Rusanen, A., Mogensen, D., Kivekäs, N., Väänänen, R., Boy, M., & Swietlicki, E. (2014). Biogenic SOA formation through gas-phase oxidation and gas-toparticle partitioning – a comparison between process models of varying complexity. *Atmos. Chem. Phys.*, 14(21), 11853–11869. https://doi.org/10.5194/acp-14-11853-2014

- Hertel, O., Skjøth, C., Reis, S., Bleeker, A., Harrison, R., J.N.Cape, Fowler, D., Skiba, U., D.Simpson, T.Jickells, M.Kulmala, Gyldenkærne, S., Sørensen, L., Erisman, J. W., & M.A.Sutton. (2012). Governing processes for reactive nitrogen compounds in the European atmosphere. *Biogeosciences*, 9, 4921–4954. https://doi.org/10.5194/bg-9-4921-2012
- Hill, K. A., Shepson, P. B., Galbavy, E. S., Anastasio, C., Kourtev, P. S., Konopka, A., & Stirm, B. H. (2007). Processing of atmospheric nitrogen by clouds above a forest environment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 112*(D11). https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2006JD008002
- Hollender, J., Sandner, F., Möller, M., & Dott, W. (2002). Sensitive indoor air monitoring of monoterpenes using different adsorbents and thermal desorption gas chromatography with mass-selective detection. *Journal of Chromatography A*, *962*(1), 175–181. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)00511-3
- Huang, X., Zhou, L., Ding, A., Qi, X., Nie, W., Wang, M., Chi, X., Petäjä, T., Kerminen, V.-M., Roldin, P., Rusanen, A., Kulmala, M., & Boy, M. (2016). Comprehensive modelling study on observed new particle formation at the SORPES station in Nanjing, China. *Atmos. Chem. Phys.*, *16*(4), 2477–2492. https://doi.org/10.5194/acp-16-2477-2016
- Iida, K., Stolzenburg, M., McMurry, P., Dunn, M., Smith, J., Eisele, F., & Keady, P. (2006). Contribution of ion-induced nucleation to new particle formation: Methodology and its application to atmospheric observations in Boulder, Colorado. *Journal of Geophysical Research*, 111. https://doi.org/10.1029/2006JD007167
- Inness, A., Baier, F., Benedetti, A., Bouarar, I., Chabrillat, S., Clark, H., Clerbaux, C., Coheur, P., Engelen, R. J., Errera, Q., Flemming, J., George, M., Granier, C., Hadji-Lazaro, J., Huijnen, V., Hurtmans, D., Jones, L., Kaiser, J. W., Kapsomenakis, J., ... team, the M. (2013). The MACC reanalysis: an 8 yr data set of atmospheric composition. *Atmos. Chem. Phys.*, *13*(8), 4073– 4109. https://doi.org/10.5194/acp-13-4073-2013
- Jenkin, M. E., Young, J. C., & Rickard, A. R. (2015). The MCM v3.3.1 degradation scheme for isoprene. *Atmos. Chem. Phys.*, *15*(20), 11433–11459. https://doi.org/10.5194/acp-15-11433-2015
- Jones, C., Hopkins, J., & Lewis, A. (2011). In situ measurements of isoprene and monoterpenes within a South-East Asian tropical rainforest. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 11. https://doi.org/10.5194/acpd-11-1189-2011
- Jordan, C., Fitz, E., Hagan, T., Sive, B., Frinak, E., Haase, K., Cottrell, L., Buckley, S., & Talbot, R. (2009). Long-term study of VOCs measured with PTR-MS at a rural site in New Hampshire with urban influences. *Atmos. Chem. Phys.*, *9*(14), 4677–4697. https://doi.org/10.5194/acp-9-4677-2009
- Junninen, H., Ehn, M., Petäjä, T., Luosujärvi, L., Kotiaho, T., Kostiainen, R., Rohner, U., Gonin, M., Fuhrer, K., Kulmala, M., & Worsnop, D. R. (2010). A high-resolution mass spectrometer to measure atmospheric ion composition. *Atmos. Meas. Tech.*, 3(4), 1039–1053. https://doi.org/10.5194/amt-3-1039-2010

Kalivitis, N., Kerminen, V.-M., Kouvarakis, G., Stavroulas, I., Tzitzikalaki, E., Kalkavouras, P.,

Daskalakis, N., Myriokefalitakis, S., Bougiatioti, A., Manninen, H. E., Roldin, P., Petäjä, T., Boy, M., Kulmala, M., Kanakidou, M., & Mihalopoulos, N. (2019). Formation and growth of atmospheric nanoparticles in the eastern Mediterranean: results from long-term measurements and process simulations. *Atmos. Chem. Phys.*, *19*(4), 2671–2686. https://doi.org/10.5194/acp-19-2671-2019

- Kavouras, I. G., Mihalopoulos, N., & Stephanou, E. G. (1999). Formation and gas/particle partitioning of monoterpenes photo-oxidation products over forests. *Geophysical Research Letters*, 26(1), 55–58. https://doi.org/https://doi.org/10.1029/1998GL900251
- Kazil, J., Harrison, R. G., & Lovejoy, E. R. (2008). Tropospheric New Particle Formation and the Role of Ions. *Space Science Reviews*, 137(1), 241–255. https://doi.org/10.1007/s11214-008-9388-2
- Kegge, W., & Pierik, R. (2010). Biogenic volatile organic compounds and plant competition. *Trends in Plant Science*, 15(3), 126–132. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tplants.2009.11.007
- Kerminen, V.-M., Chen, X., Vakkari, V., Petäjä, T., Kulmala, M., & Bianchi, F. (2018). Atmospheric new particle formation and growth: review of field observations. *Environmental Research Letters*, 13(10), 103003. https://doi.org/10.1088/1748-9326/aadf3c
- Kerminen, V.-M., Petäjä, T., Manninen, H. E., Paasonen, P., Nieminen, T., Sipilä, M., Junninen, H., Ehn, M., Gagné, S., Laakso, L., Riipinen, I., Vehkamäki, H., Kurten, T., Ortega, I. K., Dal Maso, M., Brus, D., Hyvärinen, A., Lihavainen, H., Leppä, J., ... Kulmala, M. (2010). Atmospheric nucleation: highlights of the EUCAARI project and future directions. *Atmos. Chem. Phys.*, *10*(22), 10829–10848. https://doi.org/10.5194/acp-10-10829-2010
- Kerminen, V.-M., Virkkula, A., Hillamo, R., Wexler, A. S., & Kulmala, M. (2000). Secondary organics and atmospheric cloud condensation nuclei production. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 105(D7), 9255–9264. https://doi.org/https://doi.org/10.1029/1999JD901203
- Kesselmeier, J., Kuhn, U., Wolf, A., Andreae, M. O., Ciccioli, P., Brancaleoni, E., Frattoni, M., Guenther, A., Greenberg, J., De Castro Vasconcellos, P., de Oliva, T., Tavares, T., & Artaxo, P. (2000). Atmospheric volatile organic compounds (VOC) at a remote tropical forest site in central Amazonia. *Atmospheric Environment*, *34*(24), 4063–4072. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310(00)00186-2
- Kieloaho, A.-J., Hellén, H., Hakola, H., Manninen, H. E., Nieminen, T., Kulmala, M., & Pihlatie, M. (2013). Gas-phase alkylamines in a boreal Scots pine forest air. *Atmospheric Environment*, *80*, 369–377. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.08.019
- Kirkby, J., Curtius, J., Almeida, J., Dunne, E., Duplissy, J., Ehrhart, S., Franchin, A., Gagné, S., Ickes, L., Kürten, A., Kupc, A., Metzger, A., Riccobono, F., Rondo, L., Schobesberger, S., Tsagkogeorgas, G., Wimmer, D., Amorim, A., Bianchi, F., ... Kulmala, M. (2011). Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation. *Nature*, *476*(7361), 429–433. https://doi.org/10.1038/nature10343

Kleinman, L. (2005). The dependence of tropospheric ozone production rate on ozone

precursors. *Atmospheric Environment, 39*, 575–586. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.08.047

- Korhonen, H., Lehtinen, K. E. J., & Kulmala, M. (2004). Multicomponent aerosol dynamics model UHMA: model development and validation. *Atmos. Chem. Phys.*, *4*(3), 757–771. https://doi.org/10.5194/acp-4-757-2004
- Kroll, J. H., Clarke, J. S., Donahue, N. M., Anderson, J. G., & Demerjian, K. L. (2001). Mechanism of HO(x) Formation in the Gas-Phase Ozone-Alkene Reaction. 1. Direct, Pressure-Dependent Measurements of Prompt OH Yields(†). *The Journal of Physical Chemistry. A*, 105(9), 1554–1560. https://doi.org/10.1021/jp002121r
- Kroll, J., & Seinfeld, J. (2008). Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 42, 3593–3624. https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.01.003
- Kulmala, M., & Kerminen, V.-M. (2008). On the formation and growth of atmospheric nanoparticles. *Atmospheric Research*, 90(2), 132–150. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2008.01.005
- Kulmala, M., Kerminen, V.-M., Anttila, T., Laaksonen, A., & O'Dowd, C. D. (2004). Organic aerosol formation via sulphate cluster activation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D4). https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2003JD003961
- Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H. E., Nieminen, T., Petäjä, T., Sipilä, M., Schobesberger, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T., Järvinen, E., Äijälä, M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aalto, P. P., Paasonen, P., Mikkilä, J., ... Worsnop, D. R. (2013). Direct Observations of Atmospheric Aerosol Nucleation. *Science*, *339*(6122), 943 LP – 946. https://doi.org/10.1126/science.1227385
- KULMALA, M., MASO, M. D. A. L., MÄKELÄ, J. M., PIRJOLA, L., VÄKEVÄ, M., AALTO, P., MIIKKULAINEN, P., HÄMERI, K., & O'DOWD, C. D. (2001). On the formation, growth and composition of nucleation mode particles. *Tellus B*, *53*(4), 479–490. https://doi.org/https://doi.org/10.1034/j.1600-0889.2001.530411.x
- Kulmala, M., Petäjä, T., Ehn, M., Thornton, J., Sipilä, M., Worsnop, D. R., & Kerminen, V.-M. (2014). Chemistry of Atmospheric Nucleation: On the Recent Advances on Precursor Characterization and Atmospheric Cluster Composition in Connection with Atmospheric New Particle Formation. *Annual Review of Physical Chemistry*, 65(1), 21–37. https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040412-110014
- Kulmala, M., Petäjä, T., Mönkkönen, P., Koponen, I. K., Dal Maso, M., Aalto, P. P., Lehtinen, K. E. J., & Kerminen, V.-M. (2005). On the growth of nucleation mode particles: source rates of condensable vapor in polluted and clean environments. *Atmos. Chem. Phys.*, 5(2), 409–416. https://doi.org/10.5194/acp-5-409-2005
- Kulmala, M., Riipinen, I., Nieminen, T., Hulkkonen, M., Sogacheva, L., Manninen, H. E., Paasonen,
 P., Petäjä, T., Dal Maso, M., Aalto, P. P., Viljanen, A., Usoskin, I., Vainio, R., Mirme, S.,
 Mirme, A., Minikin, A., Petzold, A., Hõrrak, U., Plaß-Dülmer, C., ... Kerminen, V.-M. (2010).
 Atmospheric data over a solar cycle: no connection between galactic cosmic rays and new

particle formation. Atmos. Chem. Phys., 10(4), 1885–1898. https://doi.org/10.5194/acp-10-1885-2010

- Kulmala, M., Toivonen, A., Mäkela, J. M., & Laaksonen, A. (1998). Analysis of the growth of nucleation mode particles observed in Boreal forest. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*. https://doi.org/10.3402/tellusb.v50i5.16229
- Kürten, A., Bergen, A., Heinritzi, M., Leiminger, M., Lorenz, V., Piel, F., Simon, M., Sitals, R., Wagner, A. C., & Curtius, J. (2016). Observation of new particle formation and measurement of sulfuric acid, ammonia, amines and highly oxidized organic molecules at a rural site in central Germany. *Atmos. Chem. Phys.*, *16*(19), 12793–12813. https://doi.org/10.5194/acp-16-12793-2016
- Kürten, A., Li, C., Bianchi, F., Curtius, J., Dias, A., Donahue, N. M., Duplissy, J., Flagan, R. C., Hakala, J., Jokinen, T., Kirkby, J., Kulmala, M., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Makhmutov, V., Onnela, A., Rissanen, M. P., Simon, M., Sipilä, M., ... McMurry, P. H. (2018). New particle formation in the sulfuric acid-dimethylamine-water system: Reevaluation of CLOUD chamber measurements and comparison to an aerosol nucleation and growth model. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *18*(2), 845–863. https://doi.org/10.5194/acp-18-845-2018
- Kurtén, T., Loukonen, V., Vehkamäki, H., & Kulmala, M. (2008). Amines are likely to enhance neutral and ion-induced sulfuric acid-water nucleation in the atmosphere more effectively than ammonia. *Atmos. Chem. Phys.*, 8(14), 4095–4103. https://doi.org/10.5194/acp-8-4095-2008
- Kylling, A., Webb, A. R., Bais, A. F., Blumthaler, M., Schmitt, R., Thiel, S., Kazantzidis, A., Kift, R., Misslbeck, M., Schallhart, B., Schreder, J., Topaloglou, C., Kazadzis, S., & Rimmer, J. (2003). Actinic flux determination from measurements of irradiance. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *108*(D16). https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2002JD003236
- Lamarque, J.-F., Shindell, D. T., Josse, B., Young, P. J., Cionni, I., Eyring, V., Bergmann, D., Cameron-Smith, P., Collins, W. J., Doherty, R., Dalsoren, S., Faluvegi, G., Folberth, G., Ghan, S. J., Horowitz, L. W., Lee, Y. H., MacKenzie, I. A., Nagashima, T., Naik, V., ... Zeng, G. (2013). The Atmospheric Chemistry and Climate Model Intercomparison Project (ACCMIP): overview and description of models, simulations and climate diagnostics. *Geosci. Model Dev.*, 6(1), 179–206. https://doi.org/10.5194/gmd-6-179-2013
- Lappalainen, H. K., Sevanto, S., Bäck, J., Ruuskanen, T. M., Kolari, P., Taipale, R., Rinne, J., Kulmala, M., & Hari, P. (2009). Day-time concentrations of biogenic volatile organic compounds in a boreal forest canopy and their relation to environmental and biological factors. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(15), 5447–5459. https://doi.org/10.5194/acp-9-5447-2009
- Lee, D., & Wexler, A. S. (2013). Atmospheric amines Part III: Photochemistry and toxicity. *Atmospheric Environment*, 71, 95–103. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.01.058
- Lee, S.-H., Reeves, J. M., Wilson, J. C., Hunton, D. E., Viggiano, A. A., Miller, T. M., Ballenthin, J. O., & Lait, L. R. (2003). Particle formation by ion nucleation in the upper troposphere and lower stratosphere. *Science (New York, N.Y.), 301*(5641), 1886–1889.

https://doi.org/10.1126/science.1087236

- Lelieveld, J., Berresheim, H., Borrmann, S., Crutzen, P. J., Dentener, F. J., Fischer, H., Feichter, J., Flatau, P. J., Heland, J., Holzinger, R., Korrmann, R., Lawrence, M. G., Levin, Z., Markowicz, K. M., Mihalopoulos, N., Minikin, A., Ramanathan, V., de Reus, M., Roelofs, G. J., ... Ziereis, H. (2002). Global Air Pollution Crossroads over the Mediterranean. *Science*, *298*(5594), 794 LP – 799. https://doi.org/10.1126/science.1075457
- Lepple, F.K., Brine, C. J. (n.d.). Organic constituents in Eolian dust and surface sediments from northwest Africa. *Journal of Geophysical Research*, *81*, 1141–1147.
- Lerdau, M., Guenther, A., & Monson, R. (1997). Plant Production and Emission of Volatile Organic Compounds. *BioScience*, 47(6), 373–383. https://doi.org/10.2307/1313152
- Levelt, P. F., Oord, G. H. J. van den, Dobber, M. R., Malkki, A., Visser, H., Vries, J. de, Stammes, P., Lundell, J. O. V, & Saari, H. (2006). The ozone monitoring instrument. *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing*, 44(5), 1093–1101. https://doi.org/10.1109/TGRS.2006.872333
- Li, M., Weschler, C. J., Bekö, G., Wargocki, P., Lucic, G., & Williams, J. (2020). Human ammonia emission rates under various indoor environmental conditions. 16th Conference of the International Society of Indoor Air Quality and Climate: Creative and Smart Solutions for Better Built Environments, Indoor Air 2020.
- Likens, G.E., Galloway, J. N. (1983). The composition and deposition of organic carbon in precipitation. *Tellus*, *35B*, 16–24.
- Lippmann, M. (1989). Health effects of ozone. A critical review. *JAPCA*, *39*(5), 672–695. https://doi.org/10.1080/08940630.1989.10466554
- Liu, Z., Li, Q. X., & Song, B. (2022). Pesticidal Activity and Mode of Action of Monoterpenes. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 70(15), 4556–4571. https://doi.org/10.1021/acs.jafc.2c00635
- Lloyd, J. A., Heaton, K. J., & Johnston, M. V. (2009). Reactive Uptake of Trimethylamine into Ammonium Nitrate Particles. *The Journal of Physical Chemistry A*, *113*(17), 4840–4843. https://doi.org/10.1021/jp900634d
- Lobert, J. M., Scharffe, D. H., Hao, W. M., & Crutzen, P. J. (1990). Importance of biomass burning in the atmospheric budgets of nitrogen-containing gases. *Nature*, *346*(6284), 552–554. https://doi.org/10.1038/346552a0
- Madronich, S. (1993). The atmosphere and UV-B radiation at ground level. Environmental UV Photobiology. *Plenum Press, New York*, 1–39.
- Malloy, Q. G. J., Qi, L., Warren, B., Cocker III, D. R., Erupe, M. E., & Silva, P. J. (2009). Secondary organic aerosol formation from primary aliphatic amines with NO₃ radical. *Atmos. Chem. Phys.*, *9*(6), 2051–2060. https://doi.org/10.5194/acp-9-2051-2009
- Manninen, H. E., Nieminen, T., Asmi, E., Gagné, S., Häkkinen, S., Lehtipalo, K., Aalto, P., Vana, M., Mirme, A., Mirme, S., Hõrrak, U., Plass-Dülmer, C., Stange, G., Kiss, G., Hoffer, A., Törő, N.,

Moerman, M., Henzing, B., de Leeuw, G., ... Kulmala, M. (2010). EUCAARI ion spectrometer measurements at 12 European sites – analysis of new particle formation events. *Atmos. Chem. Phys.*, *10*(16), 7907–7927. https://doi.org/10.5194/acp-10-7907-2010

- Mauldin, R. L. 3rd, Berndt, T., Sipilä, M., Paasonen, P., Petäjä, T., Kim, S., Kurtén, T., Stratmann, F., Kerminen, V.-M., & Kulmala, M. (2012). A new atmospherically relevant oxidant of sulphur dioxide. *Nature*, 488(7410), 193–196. https://doi.org/10.1038/nature11278
- McDonald, B. C., de Gouw, J. A., Gilman, J. B., Jathar, S. H., Akherati, A., Cappa, C. D., Jimenez, J. L., Lee-Taylor, J., Hayes, P. L., McKeen, S. A., Cui, Y. Y., Kim, S.-W., Gentner, D. R., Isaacman-VanWertz, G., Goldstein, A. H., Harley, R. A., Frost, G. J., Roberts, J. M., Ryerson, T. B., & Trainer, M. (2018). Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions. *Science*, *359*(6377), 760–764. https://doi.org/10.1126/science.aaq0524
- McGrath, M. J., Olenius, T., Ortega, I. K., Loukonen, V., Paasonen, P., Kurtén, T., Kulmala, M., & Vehkamäki, H. (2012). Atmospheric Cluster Dynamics Code: a flexible method for solution of the birth-death equations. *Atmos. Chem. Phys.*, *12*(5), 2345–2355. https://doi.org/10.5194/acp-12-2345-2012
- McGregor, K.G., Anastasio, C. (2001). Chemistry of fog waters in California's Central Valley: 2. Photochemical transformations of amino acids and alkyl amines. *Atmospheric Environment*, *35*(1091–1104).
- Mihalopoulos, N., Stephanou, E., Kanakidou, M., Pilitsidis, S., & Bousquet, P. (1997).
 Tropospheric aerosol ionic composition in the Eastern Mediterranean region. *Tellus, Series* B: Chemical and Physical Meteorology, 49B(3), 314–326.
 https://doi.org/10.3402/tellusb.v49i3.15970
- Mogensen, D., Gierens, R., Crowley, J. N., Keronen, P., Smolander, S., Sogachev, A., Nölscher, A. C., Zhou, L., Kulmala, M., Tang, M. J., Williams, J., & Boy, M. (2015). Simulations of atmospheric OH, O₃ and NO₃ reactivities within and above the boreal forest. *Atmos. Chem. Phys.*, *15*(7), 3909–3932. https://doi.org/10.5194/acp-15-3909-2015
- Mukhin, L. M. (1976). Volcanic processes and synthesis of simple organic compounds on primitive Earth. *Origins of Life*, 7(4), 355–368. https://doi.org/10.1007/BF00927931
- Murphy, S. M., Sorooshian, A., Kroll, J. H., Ng, N. L., Chhabra, P., Tong, C., Surratt, J. D., Knipping, E., Flagan, R. C., & Seinfeld, J. H. (2007). Secondary aerosol formation from atmospheric reactions of aliphatic amines. *Atmos. Chem. Phys.*, 7(9), 2313–2337. https://doi.org/10.5194/acp-7-2313-2007
- Myriokefalitakis, S., Vignati, E., Tsigaridis, K., Papadimas, C., Sciare, J., Mihalopoulos, N., Facchini, M. C., Rinaldi, M., Dentener, F. J., Ceburnis, D., Hatzianastasiou, N., O'Dowd, C. D., van Weele, M., & Kanakidou, M. (2010). Global Modeling of the Oceanic Source of Organic Aerosols. *Advances in Meteorology*, 2010, 939171. https://doi.org/10.1155/2010/939171
- Naqvi, S. W. A., Bange, H. W., Gibb, S. W., Goyet, C., Hatton, A. D., & Upstill-Goddard, R. C. (2005). Biogeochemical ocean-atmosphere transfers in the Arabian Sea. *Progress in Oceanography*, 65(2), 116–144.

https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pocean.2005.03.005

NIOSH. (2012). Carcinogen List by National Institute for Occupational Safetyand Health (NIOSH).

- Noe, S. M., Peñuelas, J., & Niinemets, U. (2008). Monoterpene emissions from ornamental trees in urban areas: a case study of Barcelona, Spain. *Plant Biology (Stuttgart, Germany)*, 10(1), 163–169. https://doi.org/10.1111/j.1438-8677.2007.00014.x
- Olenius, T., Kupiainen-Määttä, O., Ortega, I. K., Kurtén, T., & Vehkamäki, H. (2013). Free energy barrier in the growth of sulfuric acid-ammonia and sulfuric acid-dimethylamine clusters. *The Journal of Chemical Physics*, *139*(8), 84312. https://doi.org/10.1063/1.4819024
- Ortega, I. K., Suni, T., Grönholm, T., Boy, M., Hakola, H., Hellén, H., Valmari, T., Arvela, H., Vehkamäki, H. & Kulmala, M. (2009). Is eucalyptol the cause of nocturnal events observed in Australia? *Boreal Env. Res.*, *14*, 606–615.
- Pallozzi, E., Lusini, I., Cherubini, L., Hajiaghayeva, R. A., Ciccioli, P., & Calfapietra, C. (2018). Differences between a deciduous and a conifer tree species in gaseous and particulate emissions from biomass burning. *Environmental Pollution*, 234, 457–467. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.11.080
- Panopoulou, A., Liakakou, E., Sauvage, S., Gros, V., Locoge, N., Stavroulas, I., Bonsang, B., Gerasopoulos, E., & Mihalopoulos, N. (2020). Yearlong measurements of monoterpenes and isoprene in a Mediterranean city (Athens): Natural vs anthropogenic origin. *Atmospheric Environment*, 243, 117803. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117803
- Paraskevopoulou, D., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., & Mihalopoulos, N. (2015). Sources of atmospheric aerosol from long-term measurements (5years) of chemical composition in Athens, Greece. *Science of The Total Environment*, *527–528*, 165–178. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.04.022
- Parshintsev, J., Rönkkö, T., Helin, A., Hartonen, K., & Riekkola, M.-L. (2015). Determination of atmospheric amines by on-fiber derivatization solid-phase microextraction with 2,3,4,5,6pentafluorobenzyl chloroformate and 9-fluorenylmethoxycarbonyl chloride. *Journal of Chromatography A*, 1376, 46–52. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.12.040
- Paulson, S. E., & Seinfeld, J. (1992). Atmospheric Photochemical Oxidation of 1-Octene: OH, O3, and O(3P) Reactions. *Environmental Science & Technology*, 26(6), 1165–1173. https://doi.org/10.1021/es50002a604
- Peñuelas, J., & Llusià, J. (2002). Linking photorespiration, monoterpenes and thermotolerance in Quercus. *New Phytologist*, 155(2), 227–237. https://doi.org/https://doi.org/10.1046/j.1469-8137.2002.00457.x
- Peñuelas, J., & Munné-Bosch, S. (2005). Isoprenoids: an evolutionary pool for photoprotection. *Trends in Plant Science*, *10*(4), 166–169. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tplants.2005.02.005

PerkinElmer, I. (2005). TURBOMATRIX SERIES THERMAL DESORBERS User's Guide.

- Petäjä, T., Sipilä, M., Paasonen, P., Nieminen, T., Kurtén, T., Ortega, I. K., Stratmann, F., Vehkamäki, H., Berndt, T., & Kulmala, M. (2011). Experimental Observation of Strongly Bound Dimers of Sulfuric Acid: Application to Nucleation in the Atmosphere. *Phys. Rev. Lett.*, 106(22), 228302. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.228302
- Pierce, J. R., Evans, M. J., Scott, C. E., D'Andrea, S. D., Farmer, D. K., Swietlicki, E., & Spracklen, D. V. (2013). Weak global sensitivity of cloud condensation nuclei and the aerosol indirect effect to Criegee + SO₂ chemistry. *Atmos. Chem. Phys.*, *13*(6), 3163–3176. https://doi.org/10.5194/acp-13-3163-2013
- Pluschke, P., & Schleibinger, H. (2018). *Indoor Air Pollution, The Handbook of Environmental Chemistry 64* (2nd editio). Springer-Verlag GmbH Germany. https://doi.org/10.1007/978-3-662-56065-5
- Rampfl, M., Mair, S., Mayer, F., Sedlbauer, K., Breuer, K., & Niessner, R. (2008). Determination of Primary, Secondary, and Tertiary Amines in Air by Direct or Diffusion Sampling Followed by Determination with Liquid Chromatography and Tandem Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology*, 42(14), 5217–5222. https://doi.org/10.1021/es071755+
- Rannik, Ü., Aalto, P., Keronen, P., Vesala, T., & Kulmala, M. (2003). Interpretation of aerosol particle fluxes over a pine forest: Dry deposition and random errors. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 108*(D17). https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2003JD003542
- Rappert, S., & Müller, R. (2005). Odor compounds in waste gas emissions from agricultural operations and food industries. *Waste Management*, *25 9*, 887–907.
- Riccobono, F., Rondo, L., Sipilä, M., Barmet, P., Curtius, J., Dommen, J., Ehn, M., Ehrhart, S., Kulmala, M., Kürten, A., Mikkilä, J., Paasonen, P., Petäjä, T., Weingartner, E., & Baltensperger, U. (2012). Contribution of sulfuric acid and oxidized organic compounds to particle formation and growth. *Atmos. Chem. Phys.*, *12*(20), 9427–9439. https://doi.org/10.5194/acp-12-9427-2012
- Riipinen, I., Pierce, J. R., Yli-Juuti, T., Nieminen, T., Häkkinen, S., Ehn, M., Junninen, H., Lehtipalo, K., Petäjä, T., Slowik, J., Chang, R., Shantz, N. C., Abbatt, J., Leaitch, W. R., Kerminen, V.-M., Worsnop, D. R., Pandis, S. N., Donahue, N. M., & Kulmala, M. (2011). Organic condensation: a vital link connecting aerosol formation to cloud condensation nuclei (CCN) concentrations. *Atmos. Chem. Phys.*, *11*(8), 3865–3878. https://doi.org/10.5194/acp-11-3865-2011
- Rinne, J., Ruuskanen, T., Reissell, A., Taipale, R., Hakola, H., & Kulmala, M. (2005). On-line PTR-MS measurements of atmospheric concentrations of volatile organic compounds in a European boreal forest ecosystem. *Boreal Environment Research*, *10*.
- Ristovski, Z. D., Suni, T., Kulmala, M., Boy, M., Meyer, N. K., Duplissy, J., Turnipseed, A., Morawska, L., & Baltensperger, U. (2010). The role of sulphates and organic vapours in growth of newly formed particles in a eucalypt forest. *Atmos. Chem. Phys.*, *10*(6), 2919– 2926. https://doi.org/10.5194/acp-10-2919-2010

Roldin, P., Ehn, M., Kurtén, T., Olenius, T., Rissanen, M. P., Sarnela, N., Elm, J., Rantala, P., Hao,

L., Hyttinen, N., Heikkinen, L., Worsnop, D. R., Pichelstorfer, L., Xavier, C., Clusius, P., Öström, E., Petäjä, T., Kulmala, M., Vehkamäki, H., ... Boy, M. (2019). The role of highly oxygenated organic molecules in the Boreal aerosol-cloud-climate system. *Nature Communications*, *10*(1), 4370. https://doi.org/10.1038/s41467-019-12338-8

- Sandu, A., Verwer, J. G., Blom, J. G., Spee, E. J., Carmichael, G. R., & Potra, F. A. (1997).
 Benchmarking stiff ode solvers for atmospheric chemistry problems II: Rosenbrock solvers.
 Atmospheric Environment, 31(20), 3459–3472.
 https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310(97)83212-8
- Schade, G. W., & Crutzen, P. J. (1995). Emission of aliphatic amines from animal husbandry and their reactions: Potential source of N2O and HCN. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 22(3), 319–346. https://doi.org/10.1007/BF00696641
- Schade, G. W., & Goldstein, A. H. (2003). Increase of monoterpene emissions from a pine plantation as a result of mechanical disturbances. *Geophysical Research Letters*, 30(7). https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2002GL016138
- Schulten, H., & Schnitzer, M. I. (1997). The chemistry of soil organic nitrogen: a review. *Biology* and Fertility of Soils, 26, 1–15.
- Schwartz, S. E. (1996). The whitehouse effect—Shortwave radiative forcing of climate by anthropogenic aerosols: an overview. *Journal of Aerosol Science*, *27*(3), 359–382. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-8502(95)00533-1
- Sciare, J., d'Argouges, O., Sarda-Estève, R., Gaimoz, C., Dolgorouky, C., Bonnaire, N., Favez, O., Bonsang, B., & Gros, V. (2011). Large contribution of water-insoluble secondary organic aerosols in the region of Paris (France) during wintertime. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 116(D22). https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2011JD015756
- Seco, R., Peñuelas, J., Filella, I., Llusià, J., Molowny-Horas, R., Schallhart, S., Metzger, A., Müller, M., & Hansel, A. (2011). Contrasting winter and summer VOC mixing ratios at a forest site in the Western Mediterranean Basin: the effect of local biogenic emissions. *Atmos. Chem. Phys.*, *11*(24), 13161–13179. https://doi.org/10.5194/acp-11-13161-2011
- Sellegri, K., Hanke, M., Umann, B., Arnold, F., & Kulmala, M. (2005). Measurements of organic gases during aerosol formation events in the boreal forest atmosphere during QUEST. *Atmos. Chem. Phys.*, 5(2), 373–384. https://doi.org/10.5194/acp-5-373-2005
- Sillman, S. (1999). The relation between ozone, NOx and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmospheric Environment*, *33*(12), 1821–1845. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1352-2310(98)00345-8
- Simoneit, B. R. T., Rushdi, A. I., bin Abas, M. R., & Didyk, B. M. (2003). Alkyl Amides and Nitriles as Novel Tracers for Biomass Burning. *Environmental Science & Technology*, *37*(1), 16–21. https://doi.org/10.1021/es020811y
- Simpson, I. J., Blake, N. J., Barletta, B., Diskin, G. S., Fuelberg, H. E., Gorham, K., Huey, L. G., Meinardi, S., Rowland, F. S., Vay, S. A., Weinheimer, A. J., Yang, M., & Blake, D. R. (2010). Characterization of trace gases measured over Alberta oil sands mining operations: 76 speciated C₂-C₁₀ volatile organic compounds (VOCs), CO₂, CH₄, CO, NO, NO₂, NO_y, O₃ and

SO<su. Atmos. Chem. Phys., 10(23), 11931–11954. https://doi.org/10.5194/acp-10-11931-2010

- Sintermann, J., & Neftel, A. (2015). Ideas and perspectives: on the emission of amines from terrestrial vegetation in the context of new atmospheric particle formation. *Biogeosciences*, 12(11), 3225–3240. https://doi.org/10.5194/bg-12-3225-2015
- Sipilä, M., Berndt, T., Petäjä, T., Brus, D., Vanhanen, J., Stratmann, F., Patokoski, J., Mauldin, R. L. 3rd, Hyvärinen, A.-P., Lihavainen, H., & Kulmala, M. (2010). The role of sulfuric acid in atmospheric nucleation. *Science (New York, N.Y.)*, 327(5970), 1243–1246. https://doi.org/10.1126/science.1180315
- Sipilä, M., Lehtipalo, K., Attoui, M., Neitola, K., Petaja, T., Aalto, P., O'Dowd, C., & Kulmala, M. (2009). Laboratory Verification of PH-CPC's Ability to Monitor Atmospheric Sub-3 nm Clusters. *Aerosol Science and Technology*, 43, 126–135. https://doi.org/10.1080/02786820802506227
- Sipilä, M., Sarnela, N., Jokinen, T., Junninen, H., Hakala, J., Rissanen, M. P., Praplan, A., Simon, M., Kürten, A., Bianchi, F., Dommen, J., Curtius, J., Petäjä, T., & Worsnop, D. R. (2015).
 Bisulfate cluster based atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometer for high-sensitivity (< 100 ppqV) detection of atmospheric dimethyl amine: proof-of-concept and first ambient data from boreal forest. *Atmos. Meas. Tech.*, *8*(10), 4001–4011. https://doi.org/10.5194/amt-8-4001-2015
- Smith, J. N., Barsanti, K. C., Friedli, H. R., Ehn, M., Kulmala, M., Collins, D. R., Scheckman, J. H., Williams, B. J., & McMurry, P. H. (2010). Observations of aminium salts in atmospheric nanoparticles and possible climatic implications. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 15, 6634.
- Sorooshian, A., Murphy, S. M., Hersey, S., Gates, H., Padro, L. T., Nenes, A., Brechtel, F. J., Jonsson, H., Flagan, R. C., & Seinfeld, J. H. (2008). Comprehensive airborne characterization of aerosol from a major bovine source. *Atmos. Chem. Phys.*, 8(17), 5489–5520. https://doi.org/10.5194/acp-8-5489-2008
- Spirig, C., Neftel, A., Ammann, C., Dommen, J., Grabmer, W., Thielmann, A., Schaub, A., Beauchamp, J., Wisthaler, A., & Hansel, A. (2005). Eddy covariance flux measurements of biogenic VOCs during ECHO 2003 using proton transfer reaction mass spectrometry. *Atmos. Chem. Phys.*, 5(2), 465–481. https://doi.org/10.5194/acp-5-465-2005
- Stolzenburg, M. R., & McMurry, P. H. (1991). An ultrafine aerosol condensation nucleus counter. *Aerosol Sci. Technol.*, 14, 48.
- Su, Y.-T., Huang, Y.-H., Witek, H. A., & Lee, Y.-P. (2013). Infrared absorption spectrum of the simplest Criegee intermediate CH2OO. *Science (New York, N.Y.)*, 340(6129), 174–176. https://doi.org/10.1126/science.1234369
- Taatjes, C. A., Welz, O., Eskola, A. J., Savee, J. D., Osborn, D. L., Lee, E. P. F., Dyke, J. M., Mok, D. W. K., Shallcross, D. E., & Percival, C. J. (2012). Direct measurement of Criegee intermediate (CH2OO) reactions with acetone, acetaldehyde, and hexafluoroacetone. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *14*(30), 10391–10400. https://doi.org/10.1039/C2CP40294G

- Taatjes, C. A., Welz, O., Eskola, A. J., Savee, J. D., Scheer, A. M., Shallcross, D. E., Rotavera, B., Lee, E. P. F., Dyke, J. M., Mok, D. K. W., Osborn, D. L., & Percival, C. J. (2013). Direct measurements of conformer-dependent reactivity of the Criegee intermediate CH3CHOO. *Science (New York, N.Y.), 340*(6129), 177–180. https://doi.org/10.1126/science.1234689
- Thitakamol, B., Veawab, A., & Aroonwilas, A. (2007). Environmental impacts of absorption-based CO2 capture unit for post-combustion treatment of flue gas from coal-fired power plant. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 1(3), 318–342. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00042-4
- Tsikoudi, I., Marinou, E., Vakkari, V., Gialitaki, A., Tsichla, M., Amiridis, V., Komppula, M., Raptis,
 I. P., Kampouri, A., Daskalopoulou, V., Mihalopoulos, N., Giannakaki, E., Tombrou, M., &
 Flocas, H. (2022). PBL Height Retrievals at a Coastal Site Using Multi-Instrument Profiling
 Methods. In *Remote Sensing* (Vol. 14, Issue 16). https://doi.org/10.3390/rs14164057
- Tuazon, E.C., Atkinson, R., Aschmann, S.M., Arey, J. (1994). Kinetics and products of the gasphase reactions of O3 with amines and related compounds. *Research on Chemical Intermediates, 20*, 303–320.
- Tunved, P., Hansson, H.-C., Kerminen, V.-M., Ström, J., Maso, M. D., Lihavainen, H., Viisanen, Y., Aalto, P. P., Komppula, M., & Kulmala, M. (2006). High Natural Aerosol Loading over Boreal Forests. *Science*, 312(5771), 261–263. https://doi.org/10.1126/science.1123052
- Tzitzikalaki, E., Kalivitis, N., Kouvarakis, G., Daskalakis, N., Kerminen, V.-M., Mihalopoulos, N., Boy, N., & Kanakidou, M. (2017). Simulations of New Particle Formation and Growth Processes at Eastern Mediterranean, with the MALTE-Box Model BT - Perspectives on Atmospheric Sciences (T. Karacostas, A. Bais, & P. T. Nastos (eds.); pp. 933–939). Springer International Publishing.
- Tzitzikalaki, E., Kalivitis, N., Kouvarakis, G., Mihalopoulos, N., & Kanakidou, M. (2023). Seasonal and Diurnal Variability of Monoterpenes in the Eastern Mediterranean Atmosphere. In *Atmosphere* (Vol. 14, Issue 2). https://doi.org/10.3390/atmos14020392
- Tzitzikalaki, E., Kalivitis, N., Panagiotopoulou, G., & Kanakidou, M. (2021). Observations of alkylamines in the East Mediterranean atmosphere. In A. Bartzokas & P. Nastos (Eds.), *Proceedings of the 15th International Conference on Meteorology, Climatology and Atmospheric Physics COMECAP 2021* (pp. 185–189).
- Van Neste, A., Duce, R. A., & Lee, C. (1987). Methylamines in the marine atmosphere. Geophysical Research Letters, 14(7), 711–714. https://doi.org/https://doi.org/10.1029/GL014i007p00711
- VandenBoer, T. C., Markovic, M. Z., Petroff, A., Czar, M. F., Borduas, N., & Murphy, J. G. (2012). Ion chromatographic separation and quantitation of alkyl methylamines and ethylamines in atmospheric gas and particulate matter using preconcentration and suppressed conductivity detection. *Journal of Chromatography A*, *1252*, 74–83. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.06.062
- VandenBoer, T. C., Petroff, A., Markovic, M. Z., & Murphy, J. G. (2011). Size distribution of alkyl amines in continental particulate matter and their online detection in the gas and particle

phase. Atmos. Chem. Phys., 11(9), 4319-4332. https://doi.org/10.5194/acp-11-4319-2011

- Vanhanen, J., Mikkilä, J., Lehtipalo, K., Sipilä, M., Manninen, H., Siivola, E., Petäjä, T., & Kulmala, M. (2011). Particle Size Magnifier for Nano-CN Detection. *Aerosol Science and Technology*, 45, 533–542. https://doi.org/10.1080/02786826.2010.547889
- Violaki, K., & Mihalopoulos, N. (2014). Water-soluble organic nitrogen (WSON) in sizesegregated atmospheric particles over the Eastern Mediterranean.
- Wang, Z. B., Hu, M., Yue, D. L., Zheng, J., Zhang, R. Y., Wiedensohler, A., Wu, Z. J., Nieminen, T., & Boy, M. (2011). Evaluation on the role of sulfuric acid in the mechanisms of new particle formation for Beijing case. *Atmos. Chem. Phys.*, *11*(24), 12663–12671. https://doi.org/10.5194/acp-11-12663-2011
- Weber, R. J., Marti, J., McMurry, P. H., Eisele, F. L., Tanner, D. J., & Jefferson, A. (1996). Measured atmospheric new particle formation rates: Implications for nucleation mechanisms. *Chem. Eng. Commun.*, 151, 53.
- Weber, R. J., Mcmurry, P. H., Eisele, F. L., & Tanner, D. J. (1995). Measurement of Expected Nucleation Precursor Species and 3–500-nm Diameter Particles at Mauna Loa Observatory, Hawaii. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 52, 2242–2257.
- Welz, O., Savee, J. D., Osborn, D. L., Vasu, S. S., Percival, C. J., Shallcross, D. E., & Taatjes, C. A. (2012). Direct kinetic measurements of Criegee intermediate (CH₂OO) formed by reaction of CH₂I with O₂. *Science (New York, N.Y.), 335*(6065), 204–207. https://doi.org/10.1126/science.1213229
- Woolfenden, E.A.; McClenny, W. A. (1999). Method TO-17 Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes. In Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air Second Edition Compendium. *Manning, J.A., Burckle, J.O., Hedges, S., McElroy, F.F., Eds.;, EPA/625/R-*, 17– 49.
- Wright, G. A., & Schiestl, F. P. (2009). The evolution of floral scent: the influence of olfactory learning by insect pollinators on the honest signalling of floral rewards. *Functional Ecology*, 23(5), 841–851. https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1365-2435.2009.01627.x
- Yáñez-Serrano, A. M., Nölscher, A. C., Bourtsoukidis, E., Gomes Alves, E., Ganzeveld, L., Bonn, B., Wolff, S., Sa, M., Yamasoe, M., Williams, J., Andreae, M. O., & Kesselmeier, J. (2018).
 Monoterpene chemical speciation in a tropical rainforest:variation with season, height, and time of dayat the Amazon Tall Tower Observatory (ATTO). *Atmos. Chem. Phys.*, *18*(5), 3403–3418. https://doi.org/10.5194/acp-18-3403-2018
- Yao, L., Wang, M.-Y., Wang, X.-K., Liu, Y.-J., Chen, H.-F., Zheng, J., Nie, W., Ding, A.-J., Geng, F.-H., Wang, D.-F., Chen, J.-M., Worsnop, D. R., & Wang, L. (2016). Detection of atmospheric gaseous amines and amides by a high-resolution time-of-flight chemical ionization mass spectrometer with protonated ethanol reagent ions. *Atmos. Chem. Phys.*, *16*(22), 14527–14543. https://doi.org/10.5194/acp-16-14527-2016
- Yokelson, R. J., Susott, R., Ward, D. E., Reardon, J., & Griffith, D. W. T. (1997). Emissions from smoldering combustion of biomass measured by open-path Fourier transform infrared

spectroscopy. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 102*(D15), 18865–18877. https://doi.org/https://doi.org/10.1029/97JD00852

- You, Y., Kanawade, V. P., de Gouw, J. A., Guenther, A. B., Madronich, S., Sierra-Hernández, M. R., Lawler, M., Smith, J. N., Takahama, S., Ruggeri, G., Koss, A., Olson, K., Baumann, K., Weber, R. J., Nenes, A., Guo, H., Edgerton, E. S., Porcelli, L., Brune, W. H., ... Lee, S.-H. (2014). Atmospheric amines and ammonia measured with a chemical ionization mass spectrometer (CIMS). *Atmos. Chem. Phys.*, *14*(22), 12181–12194. https://doi.org/10.5194/acp-14-12181-2014
- Yu, F. (2010). Ion-mediated nucleation in the atmosphere: Key controlling parameters, implications, and look-up table. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 115(D3). https://doi.org/https://doi.org/10.1029/2009JD012630
- Yu, F. (2011). A secondary organic aerosol formation model considering successive oxidation aging and kinetic condensation of organic compounds: global scale implications. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(3), 1083–1099. https://doi.org/10.5194/acp-11-1083-2011
- Yu, F., & Luo, G. (2014). Modeling of gaseous methylamines in the global atmosphere: impacts of oxidation and aerosol uptake. *Atmos. Chem. Phys.*, 14(22), 12455–12464. https://doi.org/10.5194/acp-14-12455-2014
- Yu, H., & Lee, S.-H. (2012). Chemical ionisation mass spectrometry for the measurement of atmospheric amines. *Environmental Chemistry*, 9(3), 190–201. https://doi.org/10.1071/EN12020
- Yu, H., McGraw, R., & Lee, S.-H. (2012). Effects of amines on formation of sub-3 nm particles and their subsequent growth. *Geophysical Research Letters*, 39(2). https://doi.org/10.1029/2011GL050099
- Zhang, R. (2010). Getting to the Critical Nucleus of Aerosol Formation. *Science*, *328*(5984), 1366 LP – 1367. https://doi.org/10.1126/science.1189732
- Zhang, R., Khalizov, A., Wang, L., Hu, M., & Xu, W. (2012). Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere. *Chemical Reviews*, 112(3), 1957–2011. https://doi.org/10.1021/cr2001756
- Zhao, J., Ortega, J., Chen, M., McMurry, P. H., & Smith, J. N. (2013). Dependence of particle nucleation and growth on high-molecular-weight gas-phase products during ozonolysis of α-pinene. *Atmos. Chem. Phys.*, *13*(15), 7631–7644. https://doi.org/10.5194/acp-13-7631-2013
- Zhao, J., Smith, J. N., Eisele, F. L., Chen, M., Kuang, C., & McMurry, P. H. (2011). Observation of neutral sulfuric acid-amine containing clusters in laboratory and ambient measurements. *Atmos. Chem. Phys.*, 11(21), 10823–10836. https://doi.org/10.5194/acp-11-10823-2011
- Zheng, J., Ma, Y., Chen, M., Zhang, Q., Wang, L., Khalizov, A. F., Yao, L., Wang, Z., Wang, X., & Chen, L. (2015). Measurement of atmospheric amines and ammonia using the high resolution time-of-flight chemical ionization mass spectrometry. *Atmospheric Environment*, 102, 249–259. https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.002

8 Παράρτημα



Εικόνα 49: Χρωματογράφημα πρότυπου αέριου μείγματος



Εικόνα 50: Χρωματογράφημα αέριου δείγματος μονοτερπενίων



Εικόνα 51: Χρωματογράφημα υγρού πρότυπου διαλύματος αμινών συγκέντρωσης 25 ppb



