



**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ**

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ**

**ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**Μελέτη σχηματισμού και κατανομής δευτερογενούς  
οργανικού αερολύματος στην ατμόσφαιρα**

**ΚΑΝΕΛΛΟΠΟΥΛΟΣ ΠΑΝΑΓΙΩΤΗΣ-ΓΕΩΡΓΙΟΣ  
ΧΗΜΙΚΟΣ**

**ΑΘΗΝΑ**

**ΙΟΥΝΙΟΣ 2021**

«Το έργο συγχρηματοδοτείται από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση», στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου ερευνητικού δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας» (MIS-5000432), που υλοποιεί το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ)»



**Ευρωπαϊκή Ένωση**  
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο

**Επιχειρησιακό Πρόγραμμα**  
**Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού,**  
**Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση**

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης





## **ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

Μελέτη σχηματισμού και κατανομής δευτερογενούς οργανικού αερολύματος στην  
ατμόσφαιρα

**ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ**  
Κανελλόπουλος Παναγιώτης-Γεώργιος

**A.M.:** 001714

### **ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ:**

Μπακέας Ευάγγελος, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

### **ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ:**

Μπακέας Ευάγγελος, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Δασενάκης Εμμανουήλ, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Οικονόμου Αναστάσιος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

### **ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

Μπακέας Ευάγγελος, Αναπληρωτής Καθηγητής ΕΚΠΑ

Δασενάκης Εμμανουήλ, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Οικονόμου Αναστάσιος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Θωμαΐδης Νικόλαος, Καθηγητής ΕΚΠΑ

Κόκκινος Χρήστος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Καραβόλτσος Σωτήριος, Επίκουρος Καθηγητής ΕΚΠΑ

Λεοντιάδης Λεόντιος, Ερευνητής Α', ΕΚΕΦΕ ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ

ΗΜΕΡΟΜΗΝΙΑ ΕΞΕΤΑΣΗΣ 07/06/2021





## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή έχει ως θέμα τη μελέτη σχηματισμού και κατανομής του δευτερογενούς οργανικού αερολύματος στην ατμόσφαιρα. Σε αυτό το πλαίσιο, πραγματοποιήθηκε η μελέτη διαφόρων δεικτών-SOA και σχετικών πολικών οργανικών ενώσεων, σε αιωρούμενα σωματίδια σε περιοχές της Ελλάδας και της Κύπρου με διαφορετικά χαρακτηριστικά. Για τη μελέτη αυτή αναπτύχθηκε και επικυρώθηκε μέθοδος τριπλής παραγωγοποίησης για τον προσδιορισμό πολικών οργανικών ενώσεων με την τεχνική της αέριας χρωματογραφίας συζευγμένη με φασματομετρία μαζών, ενώ συντέθηκαν και αναπτύχθηκε μέθοδος προσδιορισμού οργανοθειικών ενώσεων μέσω υγρής χρωματογραφίας συζευγμένης με τετραπολικό φασματόμετρο μαζών με αναλυτή «χρόνου πτήσης». Η μελέτη των ενώσεων SOA σε ΑΣ<sub>10</sub> και ΑΣ<sub>2,5</sub> σε αστική περιοχή και περιοχή υποβάθρου της Κύπρου, έδειξε τη συσσώρευση της πλειοψηφίας των ενώσεων στα ΑΣ<sub>2,5</sub>, όμως κατά τη θερμή περίοδο, ενώσεις με αυξημένη πτητικότητα παρουσίασαν υψηλότερες συγκεντρώσεις στα ΑΣ<sub>10</sub>. Μετεωρολογικές παράμετροι, όπως η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας όσο και η σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας έδειξαν να επηρεάζουν σημαντικά το σχηματισμό SOA. Επίσης, τόσο το O<sub>3</sub> όσο και τα επίπεδα NO<sub>x</sub> συσχετίστηκαν σημαντικά με τις διαφορετικές ομάδες SOA, δείχνοντας την επίδρασή τους στον σχηματισμό αυτών. Μεταξύ των δύο περιοχών παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές ως προς το σχετικό προφίλ των δεικτών-BSOA αλλά και των δικαρβοξυλικών οξέων, που αποδίδεται στα αυξημένα επίπεδα NO<sub>x</sub> καθώς και στις έντονες εκπομπές της καύσης βιομάζας στην αστική περιοχή. Η μελέτη της κατανομής των δεικτών SOA στα ΑΣ με βάση το μέγεθος κατά τη διάρκεια της μέρας και της νύχτας σε ημιαστική περιοχή της Αθήνας έδειξε τη συσσώρευση της πλειοψηφίας των ενώσεων σε σωματίδια διαμέτρου <1,0 μm, με την αύξηση του ποσοστού υγρασίας των σωματιδίων κατά τη διάρκεια της νύχτας καθώς και με τη συμπύκνωση ενώσεων της αέριας φάσης εξαιτίας των υψηλών τιμών σχετικής υγρασίας να έχουν σημαντικό ρόλο στην κατανομή των ενώσεων. Επίσης, η καύση πλαστικών και βιομάζας, όπως φάνηκε σε αστική/βιομηχανική περιοχή της Αττικής, φάνηκε να ενισχύει σημαντικά τον σχηματισμό των SOA, ενώ παρατηρήθηκαν και υψηλότερα επίπεδα ανθρωπογενών SOA. Τέλος, μελετήθηκε η εποχιακή διακύμανση οργανοθειικών ενώσεων σε ΑΣ<sub>2,5</sub> στην Αθήνα και την Πάτρα, με τα προϊόντα του ισοπρενίου να κυριαρχούν και στις δύο περιοχές.

**ΘΕΜΑΤΙΚΗ ΠΕΡΙΟΧΗ:** Ατμοσφαιρική Χημεία-Αναλυτική Χημεία

**ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ:** δευτερογενές οργανικό αερόλυμα (SOA), αιωρούμενα σωματίδια, βιογενείς/ανθρωπογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις, οργανοθειικές ενώσεις, φασματομετρία μαζών

## ABSTRACT

In this thesis we study the formation and distribution of secondary organic aerosols in the atmosphere. In this light, particle-bound SOA tracers and related polar organic compounds were studied in areas of Greece and Cyprus with different characteristics. For this purpose, a 3-step derivatization method was developed for the determination of polar organic compounds with gas chromatography coupled with mass spectrometry. In addition, organosulfates standards were synthesized and a method has been developed for their determination in PM using liquid chromatography coupled with quadrupole time of flight mass spectrometry. The study of SOA compounds bound to PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> particles, in an urban and a background area of Cyprus, revealed the accumulation of the majority of the compounds at PM<sub>2.5</sub>. However, during the warm period, compounds with higher volatility presented higher concentration in PM<sub>10</sub>. Meteorological conditions, such as solar radiation and relative humidity, appeared to significantly affect SOA formation. Moreover, both O<sub>3</sub> and NO<sub>x</sub> levels were significantly correlated with different SOA groups, indicating possible influence to their formation. Among the two areas, noteworthy differences have been observed regarding the relative profile of BSOA tracers and dicarboxylic acids, which were attributed to the higher NO<sub>x</sub> levels as well as to the intense biomass burning emissions in the urban area. The study of the distribution of SOA markers in different PM sizes during daytime and nighttime, in a suburban area of Athens, showed the accumulation of the most of the compounds in particles with a diameter <1.0 μm. Particle hygroscopic growth during nighttime, as well as the condensation of gas phase compounds under higher nighttime humid conditions played a pivotal role of the compounds' particle size distribution. In addition, in an urban/industrial site of Attica, higher levels of anthropogenic SOA markers were observed, with the practices of biomass and plastic enriched waste burning appeared to enhance SOA formation. Finally, the seasonal trends of organosulfates bound to PM<sub>2.5</sub> were studied in urban areas of Athens and Patra, with those derived from isoprene's reactions being the dominant compounds at both studied sites.

**SUBJECT AREA:** Atmospheric Chemistry-Analytical Chemistry

**KEYWORDS:** secondary organic aerosol (SOA), particulate matter, biogenic/anthropogenic volatile organic compounds, organosulfates, mass spectrometry

*Στην οικογένειά μου, Ειρήνη, Κατερίνα και Κανέλλο*



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Για την πραγματοποίηση της παρούσας διατριβής, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κ. Ν. Θωμαΐδη, κ. Λ. Λεοντιάδη, κ. Χ. Κόκκινο και κ. Σ. Καραβόλτσο, για τα σχόλιά τους επ' αυτής και τις πολύτιμες συμβουλές τους. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της τριμελούς συμβουλευτικής επιτροπής, τον κ. Ε. Δασενάκη και τον κ. Α. Οικονόμου, για τη συνεργασία και τη βοήθειά τους όλα τα χρόνια της διατριβής. Ιδιαίτερες ευχαριστίες θα ήθελα να εκφράσω στον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ε. Μπακέα, για τη συνεργασία, τη βοήθειά του και για όσα έμαθα αλλά και τις ευκαιρίες που μου έδωσε όντας μέλος του εργαστηρίου από το 2014.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ) για τη χορήγηση τριετούς υποτροφίας για την εκπόνηση της διδακτορικής διατριβής (MIS-5000432). Πολύ μεγάλο ευχαριστώ στους συνεργάτες μας, κα. Ε. Βασιλειάδου, κ. Χ. Κίζα και κ. Χ. Σαββίδη, από τον Κλάδο Ποιότητας Αέρα και Στρατηγικού Σχεδιασμού, του Τμήματος Επιθεώρησης Εργασίας του Υπουργείου Εργασίας, Πρόνοιας και Κοινωνικών Ασφαλίσεων της Κυπριακής Δημοκρατίας καθώς και στον κ. Α. Φιλιππόπουλο και Ν. Ζαχαρόπουλο από το Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας, του Τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ.

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κ. Ε. Κουκέα και κ. Γ. Ζιούλα για τη βοήθειά τους από τα φοιτητικά μου χρόνια μέχρι και σήμερα. Ευχαριστώ ιδιαίτερα τη Μάρθα, την Αρετή, την Αλίκη, τον Γιάννη, τον Βάιο, τον Χρήστο, τον Κώστα, τη Λένα και τον κ. Γιάννη, φίλους και συναδέλφους που με βοήθησαν ο καθένας με τον δικό του τρόπο. Ιδιαίτερα, θέλω να ευχαριστήσω, τον συνάδελφο και φίλο Κωνσταντίνο Κουκουλάκη για τη βοήθειά του και τις ευχάριστες στιγμές που περάσαμε μαζί όλα αυτά τα χρόνια στο εργαστήριο.

Το πιο μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου, Ειρήνη, Κατερίνα και Κανέλλο, που ήταν δίπλα μου κάθε στιγμή όλα αυτά τα χρόνια που με τη στήριξη και την αγάπη τους κάνουν την καθημερινότητά μου ομορφότερη.



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΠΡΟΛΟΓΟΣ .....</b>	<b>29</b>
<b>1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 Εισαγωγή.....</b>	<b>31</b>
1.1 Γενικά για την ατμοσφαιρική ρύπανση.....	31
1.2 Πηγές και κατηγορίες των ατμοσφαιρικών ρύπων.....	32
1.3 Επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία .....	34
<b>2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 Αιωρούμενα σωματίδια .....</b>	<b>39</b>
2.1 Γενικά για τα αιωρούμενα σωματίδια .....	39
2.2 Πηγές και μορφές εκπομπής των αιωρούμενων σωματιδίων .....	39
2.3 Μέγεθος και σχήμα αιωρούμενων σωματιδίων.....	41
2.4 Διεργασίες σχηματισμού αιωρούμενων σωματιδίων .....	43
2.5 Μηχανισμοί απομάκρυνσης των σωματιδίων από την ατμόσφαιρα .....	46
2.6 Χημική σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων .....	48
2.6.1 Ενώσεις θείου .....	48
2.6.2 Ενώσεις αζώτου.....	49
2.6.3 Ενώσεις άνθρακα.....	50
2.6.4 Άλλα στοιχεία .....	50
2.7 Επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων .....	51
2.7.1 Επίδραση στην ορατότητα .....	51
2.7.2 Επίδραση στο κλίμα.....	51
2.7.3 Επίδραση στην ανθρώπινη υγεία.....	53
<b>3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 Δευτερογενή οργανικά αερολύματα .....</b>	<b>55</b>
3.1 Γενικά για τις οργανικές ενώσεις της ατμόσφαιρας .....	55
3.2 Αντιδράσεις αέριας φάσης που οδηγούν σε σχηματισμό SOA .....	57
3.2.1 Αντιδράσεις με το O <sub>3</sub> .....	57
3.2.1.1 Ισοπρένιο .....	58

3.2.1.2	Μονοτερπένια.....	59
3.2.1.3	Σεσκιτερπένια.....	62
3.2.1.4	Κυκλοαλκένια.....	64
3.2.2	Αντιδράσεις με τις ρίζες OH.....	65
3.2.2.1	Ισοπρένιο.....	66
3.2.2.2	Μονοτερπένια.....	68
3.2.2.3	Αρωματικοί υδρογονάνθρακες.....	69
3.2.3	Αντιδράσεις με τις NO <sub>3</sub> ρίζες.....	73
3.3	Αντιδράσεις υγρής φάσης που οδηγούν σε σχηματισμό SOA.....	74
3.3.1	Αντιδράσεις ριζών.....	75
3.3.2	Μη ριζικές αντιδράσεις.....	78
3.4	Ετερογενείς αντιδράσεις.....	80
3.4.1	Αντιδράσεις με το O <sub>3</sub> .....	81
3.4.2	Αντιδράσεις με τις ρίζες OH.....	83
3.4.3	Αντιδράσεις με τις ρίζες NO <sub>3</sub> .....	84
3.5	Οργανοθειικές ενώσεις (Organosulfates).....	85
3.5.1	Μηχανισμοί σχηματισμού.....	86
3.5.2	Μηχανισμοί μετασχηματισμού.....	87
3.6	Επιπτώσεις του δευτερογενούς οργανικού αερολύματος.....	88
3.6.1	Στο κλίμα.....	88
3.6.2	Στην ανθρώπινη υγεία.....	89
<b>4.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Αναλυτικές τεχνικές για τον προσδιορισμό SOA.....</b>	<b>91</b>
4.1	Γενικά για τις αναλυτικές τεχνικές.....	91
4.2	Έμμεσες μέθοδοι προσδιορισμού δευτερογενούς οργανικού άνθρακα (SOC).....	92
4.3	Offline τεχνικές.....	92
4.4	Online τεχνικές.....	93



<b>5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 Ανάπτυξη και επικύρωση μεθόδου παραγωγοποίησης τριών σταδίων για τον προσδιορισμό πολικών οργανικών ενώσεων με GC/MS .....</b>	<b>95</b>
5.1 Γενικά .....	95
5.2 Οργανολογία, Αντιδραστήρια και Εξοπλισμός .....	95
5.3 Αναλυτική μεθοδολογία και μελετούμενες ενώσεις .....	98
5.4 Αποτελέσματα/Συζήτηση .....	102
5.4.1 Βελτιστοποίηση Μεθόδου Β .....	103
5.4.2 Προκατεργασία δειγμάτων .....	106
5.4.3 Προσδιορισμός των αναλυτών .....	107
5.4.4 Επικύρωση μεθόδου .....	109
5.5 Εφαρμογή της μεθόδου σε δείγματα και στατιστική επεξεργασία .....	109
<b>6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 Προσδιορισμός ενώσεων του δευτερογενούς οργανικού αερολύματος και σχετικών πολικών οργανικών ενώσεων σε περιοχές της Ανατολικής Μεσογείου: χωρική και εποχιακή διακύμανση, κατανομή σε ΑΣ<sub>10</sub> και ΑΣ<sub>2,5</sub> και απόδοση πηγών .....</b>	<b>111</b>
6.1 Γενικά .....	111
6.2 Περιγραφή σημείων δειγματοληψίας και συλλογής δειγμάτων .....	112
6.3 Αποτελέσματα/Συζήτηση .....	114
6.3.1 ΑΣ, OC, EC και SOC για την περιοχή υποβάθρου .....	114
6.3.2 Ενώσεις SOA και σχετικές πολικές οργανικές ενώσεις .....	117
6.3.2.1 Δικαρβοξυλικά Οξέα (DCAs) .....	123
6.3.2.2 Υδροξυ/Πολυ-οξέα (HAs) .....	126
6.3.2.3 Αρωματικά Οξέα (AAs) .....	126
6.3.2.4 Δείκτες BSOA .....	127
6.3.3 Μοριακοί διαγνωστικοί λόγοι .....	132
6.3.4 Συσχετίσεις με οργανικές ενώσεις της αέριας φάσης .....	134
6.3.5 Επίδραση μετεωρολογικών παραμέτρων στον σχηματισμό SOA .....	135

6.3.6	Επίδραση των οξειδωτικών παραγόντων της ατμόσφαιρας στον σχηματισμό SOA .....	137
6.3.6.1	Επίδραση του O <sub>3</sub> .....	137
6.3.6.2	Επίδραση των NO <sub>x</sub> .....	140
6.3.7	Εκτίμηση του SOC μέσω της μεθόδου “SOA-tracer”.....	142
6.3.8	Εκτίμηση πιθανών πηγών των αναλυτών .....	144
6.3.8.1	Εκτίμηση πιθανών πηγών μέσω της PCA .....	144
6.3.8.2	Εκτίμηση πιθανών πηγών μέσω του μοντέλου PMF .....	148
<b>7.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 Δείκτες SOA και σχετικές πολιτικές οργανικές ενώσεις σε ατμοσφαιρικά αερολύματα κατά την περίοδο του καλοκαιριού από ημιαστική περιοχή της Αθήνας: Κατανομές με βάση το μέγεθος, διακύμανση μεταξύ ημέρας και νύχτας και διερεύνηση πιθανών πηγών .....</b>	<b>150</b>
7.1	Γενικά .....	150
7.2	Περιγραφή σημείου και διαδικασίας δειγματοληψίας .....	151
7.3	Αποτελέσματα/Συζήτηση .....	152
7.3.1	Δικαρβοξυλικά οξέα (DCAs).....	153
7.3.2	Αρωματικά Οξέα (AAs) .....	156
7.3.3	Δείκτες BSOA.....	158
7.3.4	Υδροξυ/Πολυ-οξέα (HAs).....	161
7.3.5	Μονοκαρβοξυλικά οξέα (MCAs) και LEV .....	161
7.3.6	Κατανομή με βάση το μέγεθος των σωματιδίων .....	162
7.3.7	Απόδοση πιθανών πηγών μέσω PCA .....	169
<b>8.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 Πρωτογενή και δευτερογενή οργανικά αερολύματα σε αστική/βιομηχανική περιοχή: Εποχιακή διακύμανση και διερεύνηση των πιθανών πηγών.....</b>	<b>171</b>
8.1	Γενικά .....	171
8.2	Περιγραφή σημείου και διαδικασίας δειγματοληψίας .....	172
8.3	Αποτελέσματα/Συζήτηση .....	173
8.3.1	AΣ <sub>10</sub> .....	173

8.3.2	Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs) .....	176
8.3.3	Μονοκαρβοξυλικά οξέα (MCAs).....	179
8.3.4	Δικαρβοξυλικά Οξέα (DCAs).....	180
8.3.5	Αρωματικά Οξέα (AAs) .....	182
8.3.6	Δείκτες BSOA.....	183
8.3.7	Υδροξυ/Πολυ-Οξέα (HAs) .....	184
8.3.8	Δείκτες καύσης βιομάζας και BPA.....	185
8.3.9	Επίδραση ανθρώπινων δραστηριοτήτων και ατμοσφαιρικών οξειδωτικών παραγόντων στον σχηματισμό SOA.....	186
8.3.10	Απόδοση πιθανών πηγών μέσω PCA .....	190
<b>9.</b>	<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 Προσδιορισμός οργανοθειικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα αστικών περιοχών: εποχιακή διακύμανση και διερεύνηση πηγών .....</b>	<b>193</b>
9.1	Γενικά .....	193
9.2	Αντιδραστήρια και εξοπλισμός.....	194
9.3	Σύνθεση.....	195
9.4	Οργανολογία .....	196
9.4.1	Συνθήκες λειτουργίας του συστήματος υγρής χρωματογραφίας .....	196
9.4.2	Συνθήκες λειτουργίας του συστήματος φασματομετρίας μαζών .....	196
9.5	Παράμετροι φασματομέτρου μαζών και επικύρωση μεθόδου .....	197
9.6	Προκατεργασία δειγμάτων.....	200
9.7	Δειγματοληψία .....	200
9.8	Αποτελέσματα/Συζήτηση .....	201
9.8.1	OS ισοπρενίου (iOS).....	201
9.8.2	OS μονοτερπενίων (mtOS) .....	205
9.8.3	Νιτροξυ-OS (NOS).....	205
9.8.4	OS με ποικιλία πηγών (msOS) .....	207
9.8.5	Ανθρωπογενή OS και αλκυλο-OS (anthOS και alkyIOS) .....	209
9.8.6	Συνεισφορά των OS ομάδων στο ΣOS και στη CAΣ <sub>2,5</sub> .....	210

9.8.7	Απόδοση πιθανών πηγών μέσω PCA .....	212
9.8.8	Σύγκριση με άλλη μεγάλη αστική περιοχή.....	213
<b>10.</b>	<b>Συμπεράσματα - Επίλογος .....</b>	<b>221</b>
<b>11.</b>	<b>ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ.....</b>	<b>225</b>
<b>12.</b>	<b>ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ.....</b>	<b>227</b>
<b>13.</b>	<b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι.....</b>	<b>231</b>
<b>14.</b>	<b>ΑΝΑΦΟΡΕΣ .....</b>	<b>247</b>

## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

<b>Σχήμα 1:</b> Μέση σχετική αφθονία (%) των αποκρίσεων των ενώσεων για τις δύο μεθόδους (n=6, C=25 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ).....	102
<b>Σχήμα 2:</b> Σχετική τυπική απόκλιση των αποκρίσεων των μελετούμενων ενώσεων για τις δύο μεθόδους (n=6, C=25 $\mu\text{g mL}^{-1}$ ).....	102
<b>Σχήμα 3:</b> Μέση σχετική αφθονία των αποκρίσεων των ενώσεων για χρόνους αντίδρασης 30, 60 και 120 min στο πρώτο στάδιο παραγωγοποίησης (n=6). ....	104
<b>Σχήμα 4:</b> Μέση σχετική απόκριση των ενώσεων που παραγωγοποιούνται στο δεύτερο στάδιο για τις αναλογίες αντιδραστηρίων R1, R2 και R3 (n=6).....	105
<b>Σχήμα 5:</b> Σχετική τυπική απόκλιση των αποκρίσεων των ενώσεων που παραγωγοποιούνται στο δεύτερο στάδιο για τις αναλογίες αντιδραστηρίων R1, R2 και R3 (n=6). ....	105
<b>Σχήμα 6:</b> Μέση σχετική απόκριση των ενώσεων για χρόνους αντίδρασης 30, 60 και 120 min στο τρίτο στάδιο παραγωγοποίησης (VBSTFA/TMCS 245 $\mu\text{L}$ ) (n=6). ....	106
<b>Σχήμα 7:</b> Συγκεντρώσεις των OC, EC και SOC στα ΑΣ <sub>10</sub> και ΑΣ <sub>2,5</sub> για την ψυχρή και τη θερμή περίοδο. ....	116
<b>Σχήμα 8:</b> Συγκεντρώσεις των ΣDCAs, ΣHAs, ΣAAs, ΣpSOA, ΣiSOA, LEV και ΣMCAs στα ΑΣ <sub>2,5</sub> και ΑΣ <sub>10</sub> για την περιοχή υποβάθρου (AGM) ( $\wedge=p<0,05$ ). ....	121
<b>Σχήμα 9:</b> Συγκεντρώσεις των ΣDCAs, ΣHAs, ΣAAs, ΣpSOA, ΣiSOA, LEV και ΣMCAs στα ΑΣ <sub>2,5</sub> και ΑΣ <sub>10</sub> για την αστική περιοχή (LIM)( $\wedge=p<0,05$ ).....	122
<b>Σχήμα 10:</b> Μέσες σχετικές αφθονίες (%) των δικαρβοξυλικών οξέων για όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις. ....	125
<b>Σχήμα 11:</b> Εποχιακή διακύμανση των αρωματικών οξέων στα ΑΣ <sub>2,5</sub> στις δύο περιοχές ( $\wedge=p<0,05$ ). ....	128
<b>Σχήμα 12:</b> Μέση σχετική αφθονία των δεικτών BSOA στα ΑΣ <sub>2,5</sub> κατά την ψυχρή και θερμή περίοδο (ΨΠ-ΘΠ) στις εξεταζόμενες περιοχές.....	129
<b>Σχήμα 13:</b> Μέση σχετική αφθονία των δεικτών BSOA στα ΑΣ <sub>10</sub> κατά την ψυχρή και θερμή περίοδο (ΨΠ-ΘΠ) στις εξεταζόμενες περιοχές.....	130
<b>Σχήμα 14:</b> Διάγραμμα διασποράς των συγκεντρώσεων του ισοπρενίου με τις συγκεντρώσεις του ΣMTLs (MTL1+MTL2) της ίδιας ημέρας (κόκκινο) και της επόμενης ημέρας (μπλε).....	134
<b>Σχήμα 15:</b> Διάγραμμα διασποράς των συγκεντρώσεων του MAL στα ΑΣ <sub>2,5</sub> (μπλε) και ΑΣ <sub>10</sub> (κόκκινο) με τις συγκεντρώσεις του 1,3-βουταδιενίου της αέριας φάσης. ....	135
<b>Σχήμα 16:</b> Διακυμάνσεις συγκεκριμένων ομάδων ενώσεων των ΑΣ <sub>2,5</sub> της περιοχής υποβάθρου ανάλογα με την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας (SR) και τη σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας (RH). ....	136
<b>Σχήμα 17:</b> Σύγκριση των μέσων τιμών των συγκεντρώσεων του OC ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) και των diC8, diC9 και diC10 ( $\text{ng m}^{-3}$ ) καθώς και της μέσης τιμής του λόγου C18:1/C18 για τις ημέρες επεισοδίων μεταφοράς σκόνης και για τις κανονικές μέρες. ....	136
<b>Σχήμα 18:</b> Διακυμάνσεις των επιπέδων συγκεντρώσεων συγκεκριμένων ομάδων ενώσεων και του OC καθώς και της σχετικής αφθονίας του diC4 στα ΑΣ <sub>2,5</sub> ανάλογα με τα επίπεδα του O <sub>3</sub> στην περιοχή υποβάθρου και στην αστική περιοχή. ....	139

<b>Σχήμα 19:</b> Διάγραμμα διασποράς των συγκεντρώσεων του O <sub>3</sub> (μg m <sup>-3</sup> ) με: (i) PA+PNA (ng m <sup>-3</sup> ), (ii) MTLs (ng m <sup>-3</sup> ), (iii) diC9/C18:1 και (iv) ΣdiC8-diC10 (ng m <sup>-3</sup> ).....	140
<b>Σχήμα 20:</b> Διάγραμμα διασποράς των συγκεντρώσεων των NO <sub>x</sub> (μg m <sup>-3</sup> ) με: (i) 2MGA (ng m <sup>-3</sup> ), (ii) MTLs/2MGA, (iii) MBCTA (ng m <sup>-3</sup> ) και (iv) 3HGA (ng m <sup>-3</sup> ).....	141
<b>Σχήμα 21:</b> Διακυμάνσεις μεταξύ εργάσιμων ημερών (n=32) και Σαββατοκύριακων (n=12) για τις συγκεντρώσεις των NO <sub>x</sub> (μg m <sup>-3</sup> ), των δεικτών BSOA (ng m <sup>-3</sup> ) και των τιμών του λόγου MTLs/2MGA στα ΑΣ <sub>2,5</sub> της αστικής περιοχής κατά τη θερμή περίοδο. ....	142
<b>Σχήμα 22:</b> Ποσοστιαία (%) συνεισφορά των αναλυτών στους παράγοντες (αριστερά) και ποσοστιαία συνεισφορά των εξαχθέντων παραγόντων (δεξιά) εξαγόμενα από το μοντέλο PMF, για τα ΑΣ <sub>2,5</sub> της περιοχής υποβάθρου. ....	149
<b>Σχήμα 23:</b> Ποσοστιαία (%) συνεισφορά των αναλυτών στους παράγοντες (αριστερά) και ποσοστιαία συνεισφορά των εξαχθέντων παραγόντων (δεξιά) εξαγόμενα από το μοντέλο PMF, για τα ΑΣ <sub>2,5</sub> της αστικής περιοχής. ....	149
<b>Σχήμα 24:</b> Μέση σχετική αφθονία των ενώσεων των: (α) DCAs, (β) AAs, (γ) pSOA και (δ) iSOA για χονδρόκοκκα και λεπτόκοκκα σωματίδια.....	155
<b>Σχήμα 25:</b> Κατανομή με βάση το μέγεθος για τους λόγους: (α) diC9/C18:1, (β) diC6/diC9, (γ) Ph/diC9, (δ) MTLs/2MGA, (ε) (PA+PNA)/3MBTCA και (στ) C18/C18:1. ....	157
<b>Σχήμα 26:</b> Κατανομή με βάση το μέγεθος των υπό μελέτη ενώσεων.....	164
<b>Σχήμα 27:</b> Κατανομή με βάση το μέγεθος των υπό μελέτη ενώσεων (συνέχεια Σχήματος 26). ....	165
<b>Σχήμα 28:</b> Εποχιακές τάσεις των ΑΣ <sub>10</sub> (μg m <sup>-3</sup> ) και των ομάδων των οργανικών ενώσεων (ng m <sup>-3</sup> ). ....	175
<b>Σχήμα 29:</b> Μέση σχετική αφθονία των ενώσεων των PAHs (αριστερά) και των DCAs (δεξιά). ....	178
<b>Σχήμα 30:</b> Διάγραμμα διασποράς του λόγου diC4/diC6 με τη σχετική αφθονία του diC4 (RdiC4 %). ....	181
<b>Σχήμα 31:</b> Εποχιακές διακυμάνσεις για τις ενώσεις των AAs.....	182
<b>Σχήμα 32:</b> Διάγραμμα διασποράς της BPA με το tPh. ....	186
<b>Σχήμα 33:</b> Διάγραμμα διασποράς της LEV με το ΣDCAs κατά την περίοδο του καλοκαιριού (Κ), του φθινοπώρου (Φ), του χειμώνα (Χ) και της άνοιξης (Α).....	187
<b>Σχήμα 34:</b> Διάγραμμα διασποράς του tPh με το ΣDCAs κατά την περίοδο του καλοκαιριού (Κ), του φθινοπώρου (Φ), του χειμώνα (Χ) και της άνοιξης (Α).....	188
<b>Σχήμα 35:</b> Διάγραμμα διασποράς της LEV με το ΣpSOA κατά την περίοδο του καλοκαιριού (Κ), του φθινοπώρου (Φ), του χειμώνα (Χ) και της άνοιξης (Α).....	188
<b>Σχήμα 36:</b> Διάγραμμα διασποράς του λόγου MTLs/2MGA με τα NO <sub>x</sub> .....	189
<b>Σχήμα 37:</b> Διάγραμμα διασποράς του O <sub>3</sub> με τα: (α) ΣiSOA, (β) ΣHAs, (γ) ΣpSOA, (δ) ΣDCAs, (ε) ΣAAs και (στ) ΣSAAs. ....	190
<b>Σχήμα 38:</b> Εποχιακές διακυμάνσεις των διαφόρων OS ομάδων. Η επισήμανση «^» υποδηλώνει στατιστικώς σημαντική διαφορά (p<0,05). ....	203
<b>Σχήμα 39:</b> Μέση σχετική αφθονία (%) των iOS ενώσεων. ....	204
<b>Σχήμα 40:</b> Εποχιακές διακυμάνσεις των μεμονωμένων NOS ενώσεων.....	206

<b>Σχήμα 41:</b> Συσχετίσεις μεταξύ των μεμονωμένων βιογενών NOS, των NO <sub>x</sub> , του SO <sub>2</sub> για κάθε εποχιακή περίοδο.....	207
<b>Σχήμα 42:</b> Εποχιακές διακυμάνσεις των HAS, GAS και LAS.....	208
<b>Σχήμα 43:</b> Ημερήσια σχετική αφθονία των διαφόρων OS ομάδων.....	210
<b>Σχήμα 44:</b> Ημερήσια και μέση εποχιακή συνεισφορά των OS στη συγκέντρωση των ΑΣ <sub>2,5</sub> .....	211
<b>Σχήμα 45:</b> Εποχιακές διακυμάνσεις των διαφορετικών OS ομάδων καθώς και των HAS, GAS και LAS.....	215
<b>Σχήμα 46:</b> Μέση σχετική αφθονία των iOS ενώσεων.....	216
<b>Σχήμα 47:</b> Μέση τιμή του λόγου iOS215/iOS199 για κάθε εποχιακή περίοδο και περιοχή.....	217
<b>Σχήμα 48:</b> Εποχιακές διακυμάνσεις των μεμονωμένων ενώσεων NOS.....	217
<b>Σχήμα 49:</b> Ημερήσια σχετική αφθονία των διαφόρων OS ομάδων.....	219
<b>Σχήμα 50:</b> Μέση εποχιακή συνεισφορά των OS στη συγκέντρωση των ΑΣ <sub>2,5</sub> (αριστερά) και διάγραμμα διασποράς του ΣΟΣ με τη CAΣ για κάθε εποχιακή περίοδο (δεξιά).....	219
<b>Σχήμα 51:</b> Ημερήσιες διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των ΑΣ, OC, EC, SOC για τα ΑΣ <sub>10</sub> .....	235
<b>Σχήμα 52:</b> Ημερήσιες διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των ΑΣ, OC, EC, SOC για τα ΑΣ <sub>10</sub> .....	236
<b>Σχήμα 53:</b> Λόγος diC4/diC6 ως προς τη σχετική αφθονία του diC4 στα ΑΣ <sub>2,5</sub> για τις δύο περιοχές κατά τη θερμή περίοδο.....	236
<b>Σχήμα 54:</b> Διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων επιλεγμένων ομάδων ενώσεων: στα ΑΣ <sub>10</sub> της περιοχής υποβάθρου ανάλογα με την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας (SR) και τη σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας (RH) και στα ΑΣ <sub>10</sub> και ΑΣ <sub>2,5</sub> της αστικής περιοχής ανάλογα με τη σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας.....	239
<b>Σχήμα 55:</b> Διακυμάνσεις των επιπέδων συγκεντρώσεων συγκεκριμένων ομάδων ενώσεων και του OC καθώς και της σχετικής αφθονίας του diC4 στα ΑΣ <sub>2,5</sub> ανάλογα με τα επίπεδα του O <sub>3</sub> στην περιοχή υποβάθρου και στην αστική περιοχή.....	240
<b>Σχήμα 56:</b> Διαγράμματα διασποράς των συγκεντρώσεων των NO <sub>x</sub> (ppb) με τις τιμές του λόγου ΣMTLs/2MGA στα ΑΣ <sub>2,5</sub> (αριστερά) και στα ΑΣ <sub>10</sub> (δεξιά).....	241
<b>Σχήμα 57:</b> Ημερήσιες διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων BSOC (μg C m <sup>-3</sup> ) και του OC (μg C m <sup>-3</sup> ).....	241





## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

<b>Εικόνα 1:</b> Σχέση μεταξύ των εκπομπών διαφόρων χημικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα και των επιπτώσεών τους στον άνθρωπο και τα οικοσυστήματα. HMs - heavy metals (βαρέα μέταλλα), POPs- Persistent Organic Pollutants (Παραμένοντες οργανικοί ρύποι), VOC- Volatile Organic Compounds (Πτητικές Οργανικές Ενώσεις). Τροποποιημένη από [14].	34
<b>Εικόνα 2:</b> Πυραμίδα επιπτώσεων της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην υγεία. Τροποποιημένη από [19].	35
<b>Εικόνα 3:</b> Παραδείγματα των επιπτώσεων της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στον ανθρώπινο οργανισμό [27].	36
<b>Εικόνα 4:</b> Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (όχι στην ίδια κλίμακα). Από δεξιά προς τα αριστερά: ηφαιστειακή τέφρα, γύρη, θαλάσσιο άλας και αιθάλη. [Micrographs courtesy USGS, UMBC (Chere Petty), and Arizona State University (Peter Buseck), 47]	41
<b>Εικόνα 5:</b> Κατανομές των αιωρούμενων σωματιδίων ως προς τον αριθμό, την επιφάνεια τον όγκο και τη μάζα [49,51].	43
<b>Εικόνα 6:</b> Σύγκριση μεγέθους των ΑΣ [53].	43
<b>Εικόνα 7:</b> Συνοπτική αναπαράσταση ετερομοριακής πυρηνοποίησης (πράσινο=C, κίτρινο=S, κόκκινο=O, λευκό=H) [55].	45
<b>Εικόνα 8:</b> Σχέση μεγέθους αιωρούμενων σωματιδίων με τον χρόνο παραμονής του στην ατμόσφαιρα [56].	47
<b>Εικόνα 9:</b> Πορεία σχηματισμού και κατανομή ως προς το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων [49].	48
<b>Εικόνα 10:</b> Αλληλεπιδράσεις σωματιδίων με την ηλιακή ακτινοβολία. Στα αριστερά (α,γ) φαίνονται οι στιγμιαίες επιδράσεις, ενώ δεξιά (β,δ) φαίνονται οι συνολικές επιδράσεις στο κλίμα [82].	52
<b>Εικόνα 11:</b> Επίδραση των σωματιδίων στις ιδιότητες των νεφών [83].	53
<b>Εικόνα 12:</b> Διείσδυση των αιωρούμενων σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα με βάση το μέγεθος τους [90,91].	54
<b>Εικόνα 13:</b> Οζονόλυση αλκενίου προς το σχηματισμό ενδιάμεσου Criegee. ....	58
<b>Εικόνα 14:</b> Οζονόλυση ισοπρενίου προς τον σχηματισμό των ενδιάμεσων Criegee [119].	59
<b>Εικόνα 15:</b> Μηχανισμός οζονόλυσης α-πινενίου [105].	60
<b>Εικόνα 16:</b> Μηχανισμός οζονόλυσης β-πινενίου [120].	61
<b>Εικόνα 17:</b> Μηχανισμός οζονόλυσης λεμονενίου (ALK= αλκυλο-ρίζες) [116].	62
<b>Εικόνα 18:</b> Προϊόντα οζονόλυσης του β-καρνοφυλλένιου. (Α-πρώτης γενιάς, Β-δεύτερης γενιάς) [116].	63
<b>Εικόνα 19:</b> Πορεία σχηματισμού του β-καρνοφυλλινικού οξέος από την οζονόλυση του β-καρνοφυλλένιου [125].	64
<b>Εικόνα 20:</b> Προτεινόμενοι μηχανισμοί οζονόλυσης α-φαρνεσενίου [125].	64

<b>Εικόνα 21:</b> Αντιδράσεις του ισοπρενίου που οδηγούν στον σχηματισμό SOA [130].	66
<b>Εικόνα 22:</b> Μηχανισμός σχηματισμού SOA μέσω της διαδρομής των β-IEPOX [133].	67
<b>Εικόνα 23:</b> Προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού SOA από την οξείδωση του ισοπρενίου κάτω από υψηλά επίπεδα NO <sub>x</sub> [133].	68
<b>Εικόνα 24:</b> Μηχανισμοί αντίδρασης α-πινενίου και πινοναλδεΐδης με τις ρίζες OH [116].	69
<b>Εικόνα 25:</b> Μηχανισμοί αντίδρασης β-πινενίου και νοπινόνης με τις ρίζες OH [116].	69
<b>Εικόνα 26:</b> Μηχανισμοί αντίδρασης βενζολίου με τις ρίζες OH [116,141].	70
<b>Εικόνα 27:</b> Πορείες οξείδωσης του τολουολίου από τις ρίζες OH [143].	71
<b>Εικόνα 28:</b> Προτεινόμενος μηχανισμός οξείδωσης της βενζαλδεΐδης από ρίζες OH και Cl [144].	71
<b>Εικόνα 29:</b> Μηχανισμοί οξείδωσης ναφθαλινίου της αέριας φάσης υπό την παρουσία NO <sub>x</sub> [116].	72
<b>Εικόνα 30:</b> Μηχανισμοί αντίδρασης του ναφθαλινίου και των αλκυλο-αναλόγων του [146].	72
<b>Εικόνα 31:</b> Μηχανισμοί αντίδρασης του ανθρακενίου [146].	73
<b>Εικόνα 32:</b> Μηχανισμοί αντίδρασης οξείδωσης ισοπρενίου από ρίζες NO <sub>3</sub> [149].	73
<b>Εικόνα 33:</b> Μηχανισμοί αντίδρασης οξείδωσης α-πινενίου από ρίζες NO <sub>3</sub> [149].	74
<b>Εικόνα 34:</b> Πορείες σχηματισμού και καταστροφής των ριζών OH. Το διπλό κυκλικό βέλος υποδηλώνει συνδυασμό ριζών. DOM = dissolved organic matter [151].	76
<b>Εικόνα 35:</b> Μηχανισμός αντίδρασης οξείδωσης από τις ρίζες OH της γλυοξάλης [155].	77
<b>Εικόνα 36:</b> Πιθανοί μηχανισμοί σχηματισμού μηλικού οξέος. Οι αντιδράσεις στα πλαίσια αναπαριστούν την υγρή φάση [156].	77
<b>Εικόνα 37:</b> Μηχανισμοί αντίδρασης οξείδωσης της MACR από ρίζες OH [116].	78
<b>Εικόνα 38:</b> Μηχανισμοί αντίδρασης οξοκαρβοξυλικών οξέων με το H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> [158].	78
<b>Εικόνα 39:</b> Μηχανισμός αντίδρασης γλυοξάλης με το O <sub>3</sub> [158].	79
<b>Εικόνα 40:</b> Μηχανισμός αντίδρασης γλυοξάλης προς το σχηματισμό ημι-ακετάλης [116].	79
<b>Εικόνα 41:</b> Μηχανισμός αλδολικής αντίδρασης της MVK [163].	80
<b>Εικόνα 42:</b> Μηχανισμός αντίδρασης εστεροποίησης του πυροσταφυλικού οξέος με το 2-μεθυλογλυκερικό οξύ [116].	80
<b>Εικόνα 43:</b> Προτεινόμενος μηχανισμός οζονόλυσης ελαϊκού οξέος [172].	82
<b>Εικόνα 44:</b> Μηχανισμός οζονόλυσης πυρενίου [174].	82
<b>Εικόνα 45:</b> Μηχανισμός αντίδρασης οξείδωσης του αδιπικού οξέος από ρίζες OH [179].	83
<b>Εικόνα 46:</b> Προτεινόμενες πορείες αντίδρασης σωματιδιακών πολυολών με τις ρίζες OH [180].	84
<b>Εικόνα 47:</b> Μηχανισμός αντίδρασης αλκενίου με τις ρίζες NO <sub>3</sub> παρουσία O <sub>2</sub> και NO <sub>2</sub> [181].	85

<b>Εικόνα 48:</b> Μηχανισμός αντίδρασης πυρενίου με τις ρίζες NO <sub>3</sub> [182].	85
<b>Εικόνα 49:</b> Προτεινόμενοι πιθανοί μηχανισμοί σχηματισμού οργανοθειικών ενώσεων [183].	86
<b>Εικόνα 50:</b> Μηχανισμοί σχηματισμού οργανοθειικών ενώσεων από το ισοπρένιο [192].	87
<b>Εικόνα 51:</b> Μετασχηματισμός οργανοθειικών ενώσεων μέσω ετερογενών αντιδράσεων με τις ρίζες OH [183].	88
<b>Εικόνα 52:</b> 3D απεικόνιση ορισμένων από τις τρέχουσες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση των οργανικών αερολυμάτων [112].	91
<b>Εικόνα 53:</b> Αντιδράσεις παραγωγοποίησης για τις μεθόδους A και B.	99
<b>Εικόνα 54:</b> Σχηματική αναπαράσταση των δύο μεθόδων παραγωγοποίησης.	100
<b>Εικόνα 55:</b> Πορεία προκατεργασίας δειγμάτων αιωρούμενων σωματιδίων.	107
<b>Εικόνα 56:</b> Χρωματογράφημα των υπό μελέτη ενώσεων.	108
<b>Εικόνα 57:</b> Σημεία δειγματοληψίας.	112
<b>Εικόνα 58:</b> Σημείο δειγματοληψίας.	152
<b>Εικόνα 59:</b> Σχηματισμός MTL μέσω της αντίδρασης των IEPOX με τις ρίζες NO <sub>3</sub> κατά τη διάρκεια της νύχτας [329].	159
<b>Εικόνα 60:</b> Σημείο δειγματοληψίας.	172
<b>Εικόνα 61:</b> Χρωματογραφήματα των αναλυτών.	199
<b>Εικόνα 62:</b> Χρωματογράφημα λευκού δείγματος εμβολιασμένο με τα πρότυπα αναπλήρωσης και το εσωτερικό πρότυπο.	234
<b>Εικόνα 63:</b> Φάσμα <sup>1</sup> H NMR αντιδρώντος και προϊόντος για τη σύνθεση του HAS. ....	243
<b>Εικόνα 64:</b> Φάσμα <sup>1</sup> H NMR αντιδρώντος και προϊόντος για τη σύνθεση του BS. ....	244



## ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

<b>Πίνακας 1:</b> Νομοθετικά όρια για την ποιότητα του αέρα και την προστασία της ανθρώπινης Υγείας από τις Οδηγίες της ΕΕ [35,36].	37
<b>Πίνακας 2:</b> Τιμές στόχοι και τιμές αναφοράς για την ποιότητα του αέρα από τον WHO [16,37].	37
<b>Πίνακας 3:</b> Ποσοστά μάζας (%) κάθε ομάδας ενώσεων σε κάθε σύστημα οζονόλυσης [126].	65
<b>Πίνακας 4:</b> Μοριακό βάρος πριν και μετά την παραγωγοποίηση καθώς και κύρια ιόντα των παραγωγοποιημένων μελετούμενων ενώσεων.	101
<b>Πίνακας 5:</b> Συνθήκες αεριοχρωματογραφικού συστήματος και θερμοκρασιακό πρόγραμμα ανάλυσης.	101
<b>Πίνακας 6:</b> Προτεινόμενες αναλογίες αντιδραστηρίων παραγωγοποίησης [229].	104
<b>Πίνακας 7:</b> Κύρια και δευτερεύοντα ιόντα των αναλυτών μαζί με τις σχετικές αποκρίσεις τους.	108
<b>Πίνακας 8:</b> Μέση, διάμεση και εύρος τιμών συγκέντρωσης των ΑΣ, ΟC, EC και SOC για ΑΣ <sub>10</sub> και ΑΣ <sub>2,5</sub> για ψυχρή και θερμή περίοδο στην περιοχή AGM.	115
<b>Πίνακας 9:</b> Μέση τιμή και εύρος συγκεντρώσεων των αναλυτών σε ΑΣ <sub>10</sub> κατά την ψυχρή και θερμή περίοδο για την περιοχή υποβάθρου (AGM).	117
<b>Πίνακας 10:</b> Μέση τιμή και εύρος συγκεντρώσεων των αναλυτών σε ΑΣ <sub>2,5</sub> κατά την ψυχρή και θερμή περίοδο για την περιοχή υποβάθρου (AGM).	118
<b>Πίνακας 11:</b> Μέση τιμή και εύρος συγκεντρώσεων των αναλυτών σε ΑΣ <sub>10</sub> κατά την ψυχρή και θερμή περίοδο για την αστική περιοχή (LIM).	119
<b>Πίνακας 12:</b> Μέση τιμή και εύρος συγκεντρώσεων των αναλυτών σε ΑΣ <sub>2,5</sub> κατά την ψυχρή και θερμή περίοδο για την αστική περιοχή (LIM).	120
<b>Πίνακας 13:</b> Μέση τιμή των συγκεντρώσεων του BSOC ( $\mu\text{g C m}^{-3}$ ), για κάθε υποκινητή (ή ομάδα) SOA, για όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις.	143
<b>Πίνακας 14:</b> Τιμές από τις PCA που αφορούν τα ΑΣ <sub>2,5</sub> της περιοχής υποβάθρου και για τις δύο περιόδους (επισημαίνονται οι τιμές > 0,500).	144
<b>Πίνακας 15:</b> Τιμές από τις PCA που αφορούν τα ΑΣ <sub>2,5</sub> της αστικής περιοχής και για τις δύο περιόδους (επισημαίνονται οι τιμές > 0,500).	146
<b>Πίνακας 16:</b> Μετεωρολογικά δεδομένα κατά τις μέρες δειγματοληψίας.	151
<b>Πίνακας 17:</b> Μέση τιμή ( $\pm$ τυπική απόκλιση) των συγκεντρώσεων των αναλυτών κατά τη διάρκεια της μέρας. Για κάθε κλάσμα αντιστοιχούν 7 δείγματα.	152
<b>Πίνακας 18:</b> Μέση τιμή ( $\pm$ τυπική απόκλιση) των συγκεντρώσεων των αναλυτών κατά τη διάρκεια της μέρας. Για κάθε κλάσμα αντιστοιχούν 7 δείγματα.	153
<b>Πίνακας 19:</b> Μέση τιμή ( $\pm$ τυπική απόκλιση) των συγκεντρώσεων των αναλυτών: (α) μεταξύ ημέρας και νύχτας και (β) μεταξύ λεπτόκοκκων ( $D_p < 3 \mu\text{m}$ ) και χονδρόκοκκων ( $D_p > 3 \mu\text{m}$ ) σωματιδίων.	154
<b>Πίνακας 20:</b> Μέση τιμή συγκέντρωσης ( $\pm$ τυπική απόκλιση, SD) των προσδιοριζόμενων ενώσεων στα λεπτόκοκκα και χονδρόκοκκα σωματίδια κατά τη διάρκεια της ημέρας (ΛΕΠΤ_Η	

και ΧΟΝΔ_Η) και στα λεπτόκοκκα και χονδρόκοκκα σωματίδια κατά τη διάρκεια της νύχτας (ΛΕΠΤ_Ν και ΧΟΝΔ_Ν).....	163
<b>Πίνακας 21:</b> Τιμές από την PCA που αφορούν τα λεπτόκοκκα σωματίδια (επισημαίνονται οι τιμές > 0,500).....	170
<b>Πίνακας 22:</b> Συγκεντρώσεις των ΑΣ <sub>10</sub> (μg m <sup>-3</sup> ), οργανικών ενώσεων (ng m <sup>-3</sup> ) και των ανόργανων αερίων (μg m <sup>-3</sup> ) καθώς και μετεωρολογικές παράμετροι (Τ, RH) κατά τη διάρκεια κάθε εποχιακής περιόδου.....	174
<b>Πίνακας 23:</b> Διαγνωστικοί λόγοι των PAHs και επιλεγμένων πολικών οργανικών ενώσεων για κάθε εποχιακή περίοδο.....	178
<b>Πίνακας 24:</b> Τιμές από την PCA που αφορούν τη συνολική περίοδο δειγματοληψίας (επισημαίνονται οι τιμές > 0,500). .....	191
<b>Πίνακας 25:</b> Συντεθειμένες OS ενώσεις και η καθαρότητα αυτών.....	195
<b>Πίνακας 26:</b> Πρόγραμμα βαθμιδωτής έκλουσης της κινητής φάσης. ....	196
<b>Πίνακας 27:</b> Συνθήκες λειτουργίας του συστήματος φασματομετρίας μαζών. ....	197
<b>Πίνακας 28:</b> Ακρίβεις μάζες των μητρικών και θυγατρικών ιόντων των αναλυτών και βελτιστοποιημένες φασματομετρικές συνθήκες ανάλυσης.....	198
<b>Πίνακας 29:</b> Συγκεντρώσεις των ΑΣ <sub>2,5</sub> και των ανόργανων ενώσεων (μg m <sup>-3</sup> ) της αέριας φάσης για όλες τις εποχιακές περιόδους.....	201
<b>Πίνακας 30:</b> Συγκεντρώσεις των OS (ng m <sup>-3</sup> ) κατά τη διάρκεια κάθε εποχής.....	202
<b>Πίνακας 31:</b> Τιμές από την PCA που αφορούν τη συνολική περίοδο δειγματοληψίας (επισημαίνονται οι τιμές > 0,600). .....	213
<b>Πίνακας 32:</b> Συγκεντρώσεις των OS (ng m <sup>-3</sup> ) κατά τη διάρκεια κάθε εποχιακής περιόδου.....	214
<b>Πίνακας 33:</b> Τιμές από την PCA που αφορούν τη συνολική περίοδο δειγματοληψίας. ....	220
<b>Πίνακας 34:</b> Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων.....	225
<b>Πίνακας 35:</b> Δομές των μελετούμενων ενώσεων πριν και μετά την παραγωγοποίηση. ....	231
<b>Πίνακας 36:</b> Χρόνοι ανάσχεσης των αναλυτών σε συνθήκες επαναληψιμότητας (n=10) και αναπαραγωγιμότητας (n=10). .....	232
<b>Πίνακας 37:</b> Ακρίβεια παραγωγοποίησης σε συνθήκες επαναληψιμότητας (n=6) και αναπαραγωγιμότητας (n=6) αρχικών συγκεντρώσεων 0,50 και 5,0 μg mL <sup>-1</sup> . .....	233
<b>Πίνακας 38:</b> Εξισώσεις καμπύλων βαθμονόμησης των αναλυτών για αρχικές συγκεντρώσεις 0,10-10 μg mL <sup>-1</sup> .....	233
<b>Πίνακας 39:</b> Ανακτήσεις σε δύο επίπεδα συγκέντρωσης και όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης.....	234
<b>Πίνακας 40:</b> Στοιχεία για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των 2MGA, 2HGA, 3MBTCA και MTL2. ....	234
<b>Πίνακας 41:</b> Μετεωρολογικά δεδομένα, μέση τιμή και εύρος συγκέντρωσης των NO <sub>x</sub> , SO <sub>2</sub> και O <sub>3</sub> στις περιοχές AGM και LIM για τις δύο περιόδους δειγματοληψίας.....	235
<b>Πίνακας 42:</b> Συγκεντρώσεις (ng m <sup>-3</sup> ) δεικτών BSOA σε διάφορες περιοχές του κόσμου. ....	237

<b>Πίνακας 43:</b> Διαγνωστικοί λόγοι επιλεγμένων μονοκαρβοξυλικών, δικαρβοξυλικών οξέων και δεικτών SOA για τα ΑΣ <sub>2,5</sub> .	237
<b>Πίνακας 44:</b> Διαγνωστικοί λόγοι επιλεγμένων μονοκαρβοξυλικών, δικαρβοξυλικών οξέων και δεικτών SOA για τα ΑΣ <sub>10</sub> .	238
<b>Πίνακας 45:</b> Συγκεντρώσεις των οργανικών ενώσεων της αέριας φάσης της περιοχής υποβάθρου κατά την ψυχρή περίοδο.	238
<b>Πίνακας 46:</b> Τιμές από τις PCA που αφορούν τα ΑΣ <sub>10</sub> της περιοχής υποβάθρου και για τις δύο περιόδους (επισημαίνονται οι τιμές > 0,500).	242
<b>Πίνακας 47:</b> Τιμές από τις PCA που αφορούν τα ΑΣ <sub>10</sub> της αστικής περιοχής και για τις δύο περιόδους (επισημαίνονται οι τιμές > 0,500).	242
<b>Πίνακας 48:</b> Στοιχεία επικύρωσης της BPA.	243
<b>Πίνακας 49:</b> Στοιχεία ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της MAN.	243
<b>Πίνακας 50:</b> Επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα χρόνων ανάλυσης των αναλυτών (n=10).	244
<b>Πίνακας 51:</b> Ακρίβεια σε συνθήκες επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας (n=6).	244
<b>Πίνακας 52:</b> Εξισώσεις καμπύλων βαθμονόμησης των αναλυτών.	245
<b>Πίνακας 53:</b> Ανακτήσεις σε δύο επίπεδα συγκέντρωσης και όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης.	245
<b>Πίνακας 54:</b> Στοιχεία ταυτοποίησης και ποσοτικοποίησης των OS ενώσεων.	246





## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας του τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ ενώ υπήρξε συνεργασία για τη δειγματοληψία και ανάλυση ενώσεων της αέριας φάσης καθώς και του οργανικού και στοιχειακού άνθρακα με τον Κλάδο Ποιότητας Αέρα και Στρατηγικού Σχεδιασμού του Τμήματος Επιθεώρησης Εργασίας του Υπουργείου Εργασίας, Πρόνοιας και Κοινωνικών Ασφαλίσεων της Κυπριακής Δημοκρατίας. Η σύνθεση των οργανοθειικών ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με το Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του Τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ.

Σκοπός της διατριβής ήταν η μελέτη σχηματισμού και κατανομής των ενώσεων του δευτερογενούς οργανικού αερολύματος στην ατμόσφαιρα. Η διατριβή αυτή αποτελεί μέρος μιας μεγαλύτερης έρευνας του Εργαστηρίου σχετικά με τον σχηματισμό, την αφθονία, την κατανομή και τις πηγές των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων της ατμόσφαιρας.

Στο πλαίσιο αυτό μελετήθηκαν ενώσεις-δείκτες δευτερογενών διεργασιών αλλά και ενώσεις τόσο με πρωτογενή όσο και δευτερογενή προέλευση σε δείγματα αιωρούμενων σωματιδίων διαφορετικού μεγέθους, σε περιοχές της Ελλάδας και της Κύπρου με διαφορετικά χαρακτηριστικά. Διερευνήθηκε επίσης η άμεση και η έμμεση επίδραση της ανθρώπινης δραστηριότητας καθώς και των ατμοσφαιρικών συνθηκών στον σχηματισμό των δευτερογενών ενώσεων. Επίσης, έγινε προσπάθεια με τη χρήση κατάλληλων στατιστικών πακέτων αλλά και υπολογιστικών μεθόδων από τη διεθνή βιβλιογραφία για την εκτίμηση των πιθανών πηγών των δευτερογενών ενώσεων.

Το έργο συγχρηματοδοτείται από την Ελλάδα και την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρώπινου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Διά Βίου Μάθηση», στο πλαίσιο της Πράξης «Ενίσχυση του ανθρώπινου ερευνητικού δυναμικού μέσω της υλοποίησης διδακτορικής έρευνας» (MIS-5000432), που υλοποιεί το Ίδρυμα Κρατικών Υποτροφιών (ΙΚΥ)

Τα αποτελέσματα της διδακτορικής διατριβής έδειξαν τη σημαντική συνεισφορά των δευτερογενών διεργασιών στα αιωρούμενα σωματίδια της ατμόσφαιρας καθώς και την επιρροή της ανθρώπινης δραστηριότητας σε αυτές τις διεργασίες, υποδεικνύοντας την αναγκαιότητα για την παρακολούθηση των επιπέδων τους εξαιτίας των επιπτώσεων τους στο κλίμα αλλά και στην ανθρώπινη υγεία.



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

## Εισαγωγή

### 1.1 Γενικά για την ατμοσφαιρική ρύπανση

Η ατμοσφαιρική ρύπανση αποτελεί παγκόσμια απειλή προκαλώντας σημαντικές συνέπειες στην ανθρώπινη υγεία και τα οικοσυστήματα [1]. Μπορεί να ορισθεί ως η παρουσία στην ατμόσφαιρα ρύπων, δηλαδή κάθε είδους ουσιών, θορύβου, ακτινοβολίας ή άλλων μορφών ενέργειας σε ποσότητα, συγκέντρωση ή διάρκεια που μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία, στους ζωντανούς οργανισμούς και στα οικοσυστήματα βραχυπρόθεσμα ή μακροπρόθεσμα. Στους ρύπους ανήκουν οποιοσδήποτε ενώσεις δύνανται να εισχωρήσουν στην ατμόσφαιρα τόσο άμεσα όσο και μέσω διαφόρων διαδικασιών προκαλώντας έστω και έμμεσα αποτελέσματα, όπως είναι η αλλαγή της ατμοσφαιρικής σύστασης μέσω της μείωσης του ατμοσφαιρικού οξυγόνου [2]. Εκτιμάται ότι η ατμοσφαιρική ρύπανση ευθύνεται για περισσότερους από 4,2 εκατομμύρια ετήσιους πρόωμους θανάτους παγκοσμίως [3], ενώ η σωματιδιακή ατμοσφαιρική ρύπανση θεωρείται ο πέμπτος μεγαλύτερος παράγοντας επικινδυνότητας για κάθε αιτία θανάτου, ενώ αποτελεί τον πρώτο περιβαλλοντικό παράγοντα επικινδυνότητας [4]. Η δια βίου έκθεση στην ατμοσφαιρική ρύπανση συνοδεύεται από δραστική μείωση της διάρκειας τη ζωής που κυμαίνεται, κατά μέσο όρο, από 3 έως 6 μήνες σε μέτρια επιβαρυμένες περιοχές όπως το Ηνωμένο Βασίλειο και οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, και έως 1-2 έτη σε πολύ επιβαρυμένες περιοχές της Ασίας και της Υποσαχάριας Αφρικής [5]. Επομένως, το ζήτημα της ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι ευρύ και αναπόφευκτα αντλεί το ενδιαφέρον της διεθνούς επιστημονικής κοινότητας. Η συνεχής διεύρυνση και μεταβολή του προβλήματος επεκτείνουν τις γνώσεις μας συνεχώς για τις άμεσες και τις έμμεσες επιβλαβείς επιδράσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στους ζώντες οργανισμούς [2]. Παρά ταύτα, ενώ ίσως ήταν γνωστό εδώ και αιώνες ότι η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι επιβλαβής για την υγεία, μόνο τις τελευταίες δυο δεκαετίες αναγνωρίστηκε το πλήρες μέγεθος του προβλήματος [6]. Επί παραδείγματι, η ατμοσφαιρική ρύπανση αποτελεί το δεύτερο

σημαντικότερο περιβαλλοντικό πρόβλημα, για τους Ευρωπαίους πολίτες, μετά από εκείνο της κλιματικής αλλαγής [7], Επιπλέον, οι αρνητικές επιπτώσεις που σχετίζονται με την κακή ποιότητα του αέρα όπως οι αναπνευστικές ασθένειες, οι καρδιακές παθήσεις, το άσθμα και οι αλλεργίες, θεωρούνται πολύ σοβαρό πρόβλημα από τους Ευρωπαίους πολίτες [8]. Ως αποτέλεσμα, υπάρχει αυξανόμενο δημόσιο, πολιτικό αλλά και των μέσων μαζικής ενημέρωσης ενδιαφέρον για τα ζητήματα της ποιότητας του αέρα. Η δημόσια συμμετοχή σε πρωτοβουλίες που ασχολούνται με την παρακολούθηση της ποιότητας του αέρα, όπως αυτή της Επιστήμης των Πολιτών (Citizens Science), έχει αυξηθεί ώστε να αντιμετωπιστούν οι προκλήσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης [9]. Ταυτόχρονα, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή υποστηρίζει τα κράτη-μέλη στην εφαρμογή κατάλληλων δράσεων ενώ έχει υλοποιήσει διάφορες πρωτοβουλίες για να αυξήσει τη συνεργασία μεταξύ τους [10]. Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έχει ξεκινήσει, επίσης, διαδικασίες επί παραβάσει κατά πολλών κρατών-μελών που παραβιάζουν τα πρότυπα ποιότητας του αέρα, ενώ οι κυβερνήσεις τόσο σε εθνικό όσο και τοπικό επίπεδο αντιμετωπίζουν ένα αυξανόμενο αριθμό αγωγών που κατατίθενται από μη κυβερνητικές οργανώσεις και ομάδες πολιτών [1].

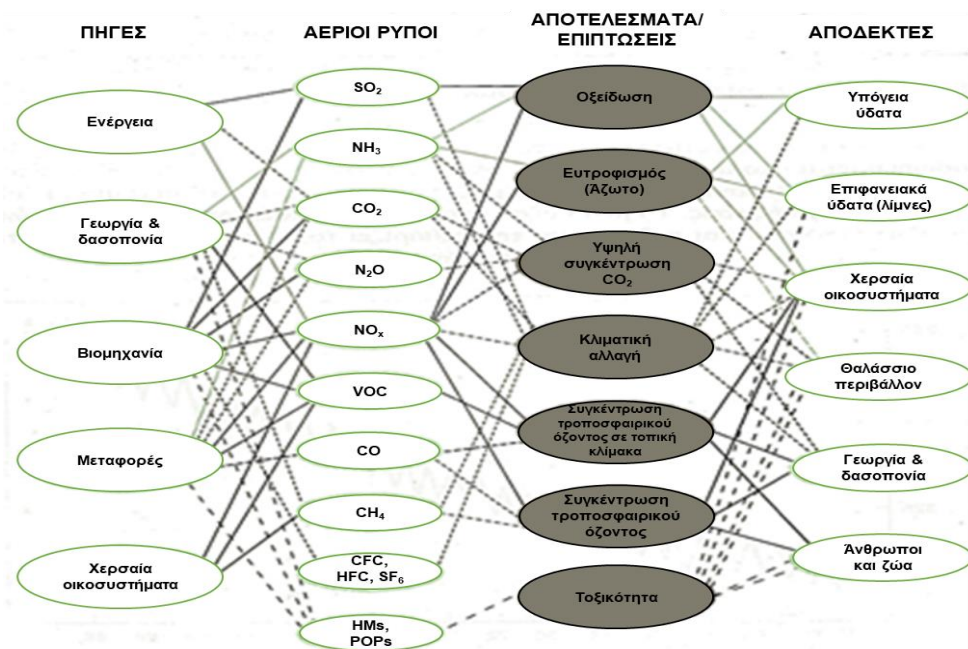
## **1.2 Πηγές και κατηγορίες των ατμοσφαιρικών ρύπων**

Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι μπορούν να χαρακτηριστούν ανάλογα με την προέλευσή τους σε πρωτογενείς και δευτερογενείς. Οι πρωτογενείς ρύποι εκπέμπονται άμεσα στην ατμόσφαιρα από τις πηγές ρύπανσης, με τυπικά παραδείγματα πρωτογενών ρύπων το διοξείδιο του θείου ( $\text{SO}_2$ ) και το μονοξείδιο του αζώτου ( $\text{NO}$ ). Αντίθετα οι δευτερογενείς ρύποι σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από πρόδρομους ρύπους μέσω χημικών αντιδράσεων και μικροφυσικών διαδικασιών. Τυπικό παράδειγμα δευτερογενών ρύπων αποτελεί το τροποσφαιρικό όζον. Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι μπορούν να έχουν φυσική, ανθρωπογενή ή μικτή προέλευση ανάλογα με τις δικές τους πηγές ή τις πηγές των υποκινητών τους στην περίπτωση που σχηματίζονται δευτερογενώς [1]. Συγκεκριμένα, οι φυσικές πηγές αντιστοιχούν σε πηγές εκπομπών ρύπων που δεν προέρχονται από ανθρώπινη δραστηριότητα. Αν και οι φυσικές πηγές εκπέμπουν το μεγαλύτερο ποσοστό των αέριων ρύπων,

οι ανθρωπογενείς είναι αυτές που προκαλούν τα μείζονα περιβαλλοντικά προβλήματα. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από την ανατροπή της φυσικής ισορροπίας καθώς και στη μεγάλη πυκνότητα των ανθρωπογενών εκπομπών που συγκεντρώνονται σε μικρές γεωγραφικές περιοχές (αστικές/βιομηχανικές ζώνες). Αντιθέτως, οι ρύποι από φυσικές πηγές, χάρη στην καλή διασπορά τους ανά την υφήλιο, αναμιγνύονται καλύτερα με τον καθαρό αέρα [2]. Στις φυσικές πηγές συγκαταλέγονται οι εκπομπές: i) αιωρούμενων σωματιδίων εξαιτίας της αποσάθρωσης του εδάφους ii) αλάτων (κυρίως χλωριούχο νάτριο και θειικά άλατα) από τους ωκεανούς και γενικότερα από τις θαλάσσιες εκτάσεις, iii) υδρογονανθράκων, αμμωνίας και υδρόθειου από τη βιολογική αποσύνθεση φυτών και ζώων, iv) υδρογονανθράκων από τα φυτά και τα δέντρα, v) αιωρούμενων σωματιδίων, διοξειδίου του θείου, υδρόθειου και μεθανίου από τα ηφαίστεια, vi) αιωρούμενων σωματιδίων, μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα από πυρκαγιές δασών, vii) σημαντικών ποσοτήτων οξειδίων του αζώτου από κεραυνούς, viii) μεγάλης ποικιλίας υδρογονανθράκων και υδρόθειου από τα φύκια των θαλάσσιων εκτάσεων και ix) μεθανίου από βάλτους και τύρφη. Οι ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνουν τόσο κινητές όσο και στατικές πηγές οι σημαντικότερες των οποίων είναι: i) η βιομηχανική δραστηριότητα, ii) οι διεργασίες παραγωγής ενέργειας, iii) τα μέσα μεταφοράς, iv) η οικιακή θέρμανση, v) οι ανεπιθύμητες καύσεις, vii) οι γεωργικές διεργασίες και viii) η επεξεργασία αποβλήτων [2,11-13]. Πάνω από 50.000 χημικές ενώσεις έχουν παραχθεί από βιομηχανικές δραστηριότητες, οι οποίες καταλήγουν στο περιβάλλον και ορισμένες από αυτές βιοσυσσωρεύονται στο ανθρώπινο σώμα. Οι αέριοι ρύποι μπορούν να διαχυθούν στην ατμόσφαιρα και μέσω των αέριων μαζών να βρεθούν σε πολύ μεγάλες αποστάσεις από τις πηγές εκπομπής τους. Πολλές από τις ανθρωπογενώς παραγόμενες ενώσεις έχουν μεταφερθεί στη βιόσφαιρα και χαρακτηρίζονται ως τοξικές ή δυναμικά επιβλαβείς [14].

Ανάλογα με τη φυσική τους κατάσταση οι ατμοσφαιρικοί ρύποι μπορούν να διακριθούν στους i) αέριους:  $SO_x$ ,  $CO$ ,  $NO_x$ ,  $O_3$ , υδρογονάνθρακες, και ii) σωματιδιακούς (στερεούς ή υγρούς) [2]. Οι σωματιδιακοί ρύποι σύμφωνα με το μέγεθος, το σχήμα, τη διεισδυτικότητά τους στον οργανισμό και τη χημική

τους σύσταση ομαδοποιούνται σε επιμέρους κατηγορίες όπως θα αναλυθεί στο επόμενο κεφάλαιο. Στην Εικόνα 1 συνοψίζονται οι κυριότεροι ατμοσφαιρικοί ρύποι, οι πηγές αυτών καθώς και ο τρόπος επίδρασής τους στον άνθρωπο και το περιβάλλον.



**Εικόνα 1: Σχέση μεταξύ των εκπομπών διαφόρων χημικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα και των επιπτώσεών τους στον άνθρωπο και τα οικοσυστήματα. HMs - heavy metals (βαρέα μέταλλα), POPs- Persistent Organic Pollutants (Παραμένοντες οργανικοί ρύποι), VOC- Volatile Organic Compounds (Πτητικές Οργανικές Ενώσεις). Τροποποιημένη από [14].**

### 1.3 Επίδρασεις στην ανθρώπινη υγεία

Οι συνέπειες του φαινομένου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην ανθρώπινη υγεία ποικίλουν. Άνθρωποι εκτεθειμένοι σε υψηλής συγκέντρωσης ατμοσφαιρικούς ρύπους βιώνουν συμπτώματα ασθενειών και καταστάσεις χαμηλής αλλά και υψηλής σοβαρότητας. Ευπαθείς και ευαίσθητες ομάδες δύνανται να επηρεαστούν από χαμηλές συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικών ρύπων. Οι επιδράσεις της ατμοσφαιρικής ρύπανσης διακρίνονται στις βραχυπρόθεσμες και στις μακροπρόθεσμες [15]. Οι βραχυπρόθεσμες επιδράσεις είναι προσωρινές και κυμαίνονται από απλή δυσφορία, όπως ερεθισμός των ματιών, της μύτης, του δέρματος και του λαιμού, συριγμός στην αναπνοή, βήχας, σφίξιμο στο στήθος και δυσκολίες στην αναπνοή,

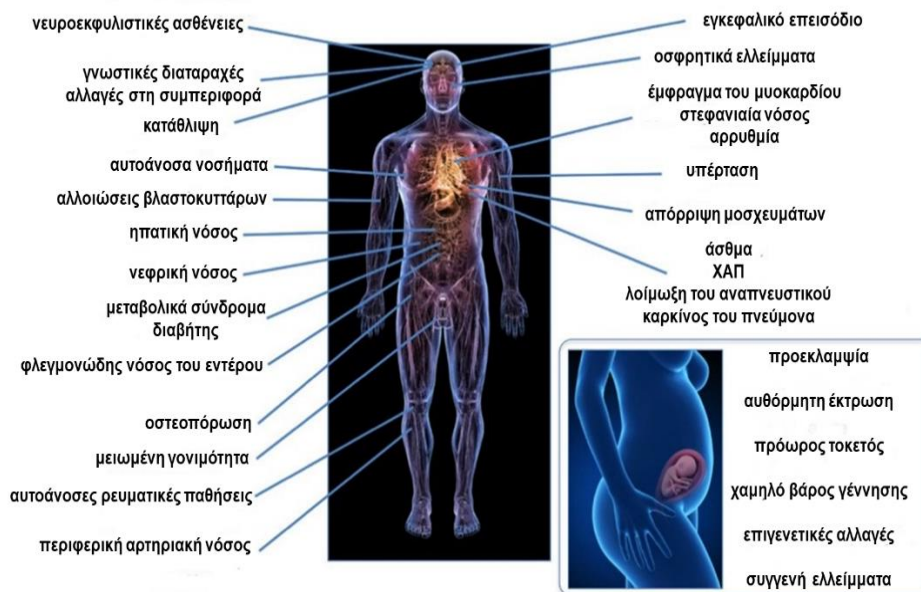
πονοκεφάλους, ναυτία, ζάλη μέχρι σε πιο σοβαρές καταστάσεις όπως πνευμονία, βρογχίτιδα, πνευμονικά και καρδιακά προβλήματα. Τα προβλήματα μπορούν να επιδεινωθούν με την παρατεταμένη και μακροχρόνια έκθεση στους ρύπους. Οι μακροπρόθεσμες επιπτώσεις διαρκούν για αρκετά χρόνια ή για ολόκληρη τη ζωή και μπορούν ακόμη και να οδηγήσουν στον θάνατο. Είναι επιβλαβείς για το νευρικό, αναπαραγωγικό και αναπνευστικό σύστημα, ενώ η έκθεση σε ατμοσφαιρικούς ρύπους δύναται να προκαλέσει διάφορους τύπους καρκίνου [15-17]. Ο Διεθνής Οργανισμός για την Έρευνα του Καρκίνου (IARC) έχει κατατάξει την ατμοσφαιρική ρύπανση ως ένα μίγμα παραγόντων που έχουν καρκινογόνο δράση [18]. Οι συνέπειες του φαινομένου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην υγεία του ανθρώπου κατανέμονται με τη μορφή πυραμίδας με βάση τη συχνότητα εμφάνισής τους και τη σοβαρότητα της κλινικής εικόνας (Εικόνα 2). Η βαρύτητά τους κυμαίνεται από υποκλινικές αλλαγές στη φυσιολογία του οργανισμού μέχρι την εκδήλωση συμπτωματολογίας και την εμφάνιση μη αναστρέψιμων επιδράσεων οδηγώντας σε πρόωρους θανάτους.



**Εικόνα 2:** Πυραμίδα επιπτώσεων της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην υγεία. Τροποποιημένη από [19].

Πιο συγκεκριμένα, η ατμοσφαιρική ρύπανση μπορεί να είναι η αιτία αλλά και ο επιβαρυντικός παράγοντας πολλών αναπνευστικών ασθενειών όπως η χρόνια αποφρακτική πνευμονοπάθεια (ΧΑΠ) [20,21], το άσθμα [21,22] και ο

καρκίνος του πνεύμονα [23-25]. Οι ατμοσφαιρικοί ρύποι μπορούν να προκαλέσουν ή και να επιδεινώσουν ήδη υπάρχουσες καρδιαγγειακές ασθένειες [26-28]. Επιπρόσθετα, προκαλούν δυσμενείς επιδράσεις, μεταξύ άλλων στο νευρικό [29], πεπτικό [30] και ουροποιητικό σύστημα [31], ενώ έχει επίσης συνδεθεί με δερματικές παθήσεις [32], αυτοάνοσες ασθένειες [33] και με την υπογονιμότητα [34] όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3.



**Εικόνα 3: Παραδείγματα των επιπτώσεων της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στον ανθρώπινο οργανισμό [27].**

Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή έχει θεσπίσει όρια για συγκεκριμένους ρύπους και τα κράτη μέλη της ΕΕ είναι υποχρεωμένα να συμμορφώνονται με αυτά [35,36]. Τα όρια αυτά παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Παρόμοια μέτρα «στόχους» και τιμές αναφοράς έχει ορίσει και ο WHO [16,37] τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 2. Εκτιμάται, όμως, για το 2016, το 91% του παγκόσμιου πληθυσμού διέμενε σε περιοχές όπου δεν πληρούνταν τα κριτήρια του WHO για την ποιότητα του αέρα [3].



**Πίνακας 1: Νομοθετικά όρια για την ποιότητα του αέρα και την προστασία της ανθρώπινης Υγείας από τις Οδηγίες της ΕΕ [35,36].**

Ρύπος	Περίοδος	Συγκέντρωση	Σχόλια
AΣ <sub>10</sub>	Ημερήσιο	50 μg m <sup>-3</sup>	Υπερβάσεις όχι πάνω από 35 μέρες ανά έτος
AΣ <sub>2,5</sub>	Ετήσιο	40 μg m <sup>-3</sup>	Υπερβάσεις όχι πάνω από 25 ημέρες ανά έτος
	Ετήσιο	25 μg m <sup>-3</sup>	
O <sub>3</sub>	Ημερήσιο (8ωρο)	120 μg m <sup>-3</sup>	Υπερβάσεις όχι πάνω από 25 ημέρες ανά έτος
	Ημερήσιο (Ωριαίο)	180 μg m <sup>-3</sup>	
NO <sub>2</sub>	Ημερήσιο (Ωριαίο)	200 μg m <sup>-3</sup>	Υπερβάσεις όχι πάνω από 18 ώρες ανά έτος
	Ετήσιο	40 μg m <sup>-3</sup>	
SO <sub>2</sub>	Ωριαίο	350 μg m <sup>-3</sup>	Υπερβάσεις όχι πάνω από 24 ώρες το ανά έτος
	Ημερήσιο	125 μg m <sup>-3</sup>	
CO	Ημερήσιο (8ωρο)	10 mg m <sup>-3</sup>	Υπερβάσεις όχι πάνω από 3 ημέρες ανά έτος
	Ετήσιο	5 μg m <sup>-3</sup>	
Βενζόλιο	Ετήσιο	1 ng m <sup>-3</sup>	Προσοροφημένο σε AΣ <sub>10</sub>
Βενζο(α)πυρενίο	Ετήσιο	6 ng m <sup>-3</sup>	Προσοροφημένο σε AΣ <sub>10</sub>
As	Ετήσιο	5 ng m <sup>-3</sup>	Προσοροφημένο σε AΣ <sub>10</sub>
Cd	Ετήσιο	20 ng m <sup>-3</sup>	Προσοροφημένο σε AΣ <sub>10</sub>
Ni	Ετήσιο	0,5 μg m <sup>-3</sup>	Προσοροφημένο σε AΣ <sub>10</sub>
Pb	Ετήσιο		Προσοροφημένο σε AΣ <sub>10</sub>

**Πίνακας 2: Τιμές στόχοι και τιμές αναφοράς για την ποιότητα του αέρα από τον WHO [16,37].**

Ρύπος	Περίοδος	Τιμή - Οδηγία	Τιμή Αναφοράς
AΣ <sub>10</sub>	Ημερήσιο	50 μg m <sup>-3</sup>	
	Ετήσιο	20 μg m <sup>-3</sup>	
AΣ <sub>2,5</sub>	Ημερήσιο	25 μg m <sup>-3</sup>	
	Ετήσιο	10 μg m <sup>-3</sup>	
O <sub>3</sub>	Ημερήσιο (8ωρο)	100 μg m <sup>-3</sup>	
NO <sub>2</sub>	Ημερήσιο (Ωριαίο)	200 μg m <sup>-3</sup>	
	Ετήσιο	40 μg m <sup>-3</sup>	
SO <sub>2</sub>	10 λεπτά	500 μg m <sup>-3</sup>	
	Ημερήσιο	20 μg m <sup>-3</sup>	
CO	Ημερήσιο (Ωριαίο)	30 mg m <sup>-3</sup>	
	Ημερήσιο (8ωρο)	10 mg m <sup>-3</sup>	
Βενζόλιο	Ετήσιο		1,7 μg m <sup>-3</sup>
Βενζο(α)πυρενίο	Ετήσιο		0,12 ng m <sup>-3</sup>
As	Ετήσιο		6,6 ng m <sup>-3</sup>
Cd	Ετήσιο	5 ng m <sup>-3</sup>	
Ni	Ετήσιο		25 ng m <sup>-3</sup>
Pb	Ετήσιο	0,5 μg m <sup>-3</sup>	



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

### Αιωρούμενα σωματίδια

#### 2.1 Γενικά για τα αιωρούμενα σωματίδια

Ως αιωρούμενα σωματίδια (ΑΣ) νοείται το σύνολο υγρών ή στερεών μικροσωματιδίων που αιωρούνται εντός ενός αέριου μέσου, καλύπτοντας ένα ευρύ φάσμα διαμέτρων από μερικά nm έως 100 μm [38,39]. Τα αιωρούμενα σωματίδια περιλαμβάνουν πλήθος συστατικών με μεγάλη ποικιλία φυσικοχημικών χαρακτηριστικών, υποδεικνύοντας την ετερογενή τους φύση. Αυτή η ετερογένεια ενσωματώνεται εγγενώς στον διαχωρισμό των διάφορων μεγεθών των σωματιδίων και στη χημική τους εξειδίκευση, η οποία σε συνδυασμό με την αλληλεπίδραση με άλλους ατμοσφαιρικούς παράγοντες συμβάλλουν περαιτέρω στην πολυπλοκότητα των ατμοσφαιρικών σωματιδίων [40].

Τα αιωρούμενα σωματίδια μπορούν να χαρακτηριστούν με βάση:

1. τις πηγές τους
2. τις μορφές εκπομπής τους
3. το μέγεθος και το σχήμα τους
4. τις διεργασίες σχηματισμού τους
5. τη χημική τους σύνθεση
6. τη συμπεριφορά τους στο αναπνευστικό σύστημα

#### 2.2 Πηγές και μορφές εκπομπής των αιωρούμενων σωματιδίων

Τα αιωρούμενα σωματίδια, όπως και οι ρύποι της αέριας φάσης, μπορούν να εκπεμφθούν ή να σχηματιστούν στην ατμόσφαιρα τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές. Στις φυσικές πηγές συμπεριλαμβάνονται οι ωκεανοί, τα ηφαίστεια, η επιφάνεια της γης μέσω της μεταφοράς της σκόνης του εδάφους ή της αποσάθρωσης των πετρωμάτων, οι δασικές πυρκαγιές, οι

βιολογικές διεργασίες (σπόροι, γύρη, ιοί, βακτήρια) καθώς και η μετατροπή αέριων ρύπων φυσικής προέλευσης σε σωματίδια [41,42], που θα συζητηθεί σε επόμενο υποκεφάλαιο. Οι ανθρωπογενείς πηγές περιλαμβάνουν τις βιομηχανικές διεργασίες, τις καύσεις στερεών καυσίμων (άνθρακας, λιγνίτης, βιομάζα κλπ.), τις εκπομπές από την κυκλοφορία των οχημάτων, τη γεωργική δραστηριότητα καθώς και τη διάβρωση του οδοστρώματος από την οδική κυκλοφορία και τη τριβή των φρένων και των ελαστικών [43,44]. Ομοίως με τα βιογενώς προερχόμενα σωματίδια, ανθρωπογενείς ρύποι της αέριας φάσης μπορούν να μετατραπούν σε σωματίδια μέσω διάφορων διεργασιών [44,45].

Τα αιωρούμενα σωματίδια απαντώνται στην ατμόσφαιρα, με τις παρακάτω μορφές [39,46]:

**Αιθάλη (soot):** Συσσωματώματα σωματιδίων άνθρακα, σχηματιζόμενα από την ατελή καύση ανθρακούχων υλικών.

**Αιθαλομίχλη (smog):** Όρος που προέρχεται από τις λέξεις *smoke* και *fog*, που χρησιμοποιείται σε εκτεταμένη, ορατή, σωματιδιακή ρύπανση.

**Αχλύς (mist):** Συνήθως νερό σε μορφή σωματιδίων, με διάμετρο μεγαλύτερη από 1 μm, που αιωρούνται στην ατμόσφαιρα ή κοντά στην επιφάνεια της Γης. Διακρίνεται από την ομίχλη ως πιο διαφανής ή έχοντας σωματίδια που κινούνται αισθητά.

**Κάπνα (fume):** Στερεά σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 1 μm που σχηματίζονται από τη συμπύκνωση ατμών ή αερίων προϊόντων καύσης, συχνά και ως αποτέλεσμα χημικής αντίδρασης, π.χ οξειδωσης.

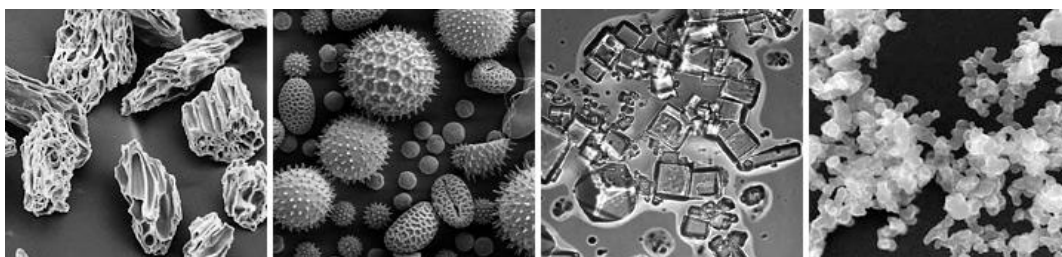
**Καπνός (smoke):** Μικρά σωματίδια, στερεά ή υγρά, με διάμετρο 0,01-1 μm προερχόμενα από ατελή καύση. Αποτελούνται κυρίως από άνθρακα ή άλλα καύσιμα, ευρισκόμενα σε υψηλές συγκεντρώσεις ώστε να είναι παρατηρήσιμα.

**Ομίχλη (fog):** Όρος που εφαρμόζεται στα ορατά υγρά σωματίδια ή σταγονίδια, σε διασπορά στην ατμόσφαιρα, κοντά στο έδαφος.

Σκόνη (dust): Στερεά σωματίδια που αιωρούνται στον αέρα με διάμετρο  $> 1$   $\mu\text{m}$ , παραγόμενα από μηχανική αποσύνθεση μεγαλύτερου στερεού υλικού όπως σύνθλιψη, διάβρωση ή τριβή.

### 2.3 Μέγεθος και σχήμα αιωρούμενων σωματιδίων

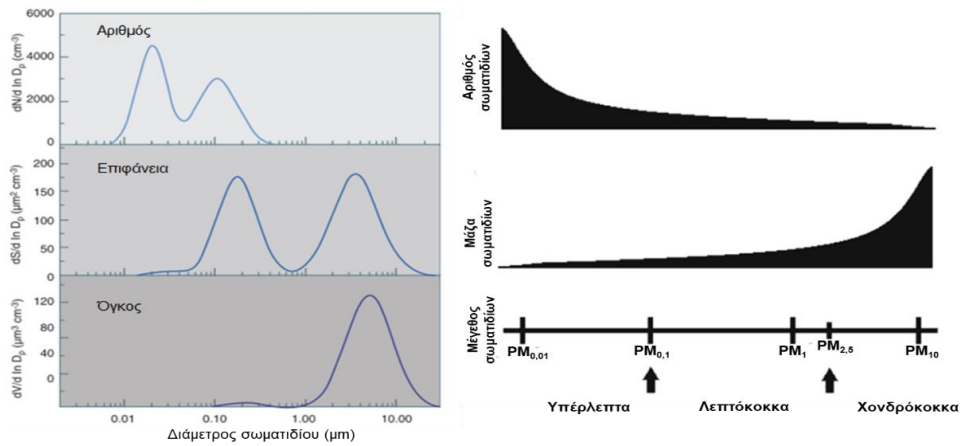
Σημαντικός παράγοντας στον χαρακτηρισμό των αιωρούμενων σωματιδίων αποτελεί το σχήμα και το μέγεθός τους. Η διάμετρός τους αποτελεί χαρακτηριστική παράμετρο για τον καθορισμό του μεγέθους τους. Όμως το σχήμα των σωματιδίων δεν είναι σφαιρικό αλλά ακανόνιστου σχήματος (Εικόνα 4), για αυτό για μη-σφαιρικά σωματίδια χρησιμοποιείται η ισοδύναμη «αεροδυναμική διάμετρος». Η αεροδυναμική διάμετρος ορίζεται ως η ισοδύναμη διάμετρος ενός σφαιρικού σωματιδίου πυκνότητας  $1 \text{ g cm}^{-3}$  το οποίο έχει την ίδια ταχύτητα καθίζησης με το υπό εξέταση μη-σφαιρικό σωματίδιο [39].



Εικόνα 4: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (όχι στην ίδια κλίμακα). Από δεξιά προς τα αριστερά: ηφαιστειακή τέφρα, γύρη, θαλάσσιο άλας και αιθάλη. [Micrographs courtesy USGS, UMBC (Chere Petty), and Arizona State University (Peter Buseck), 47]

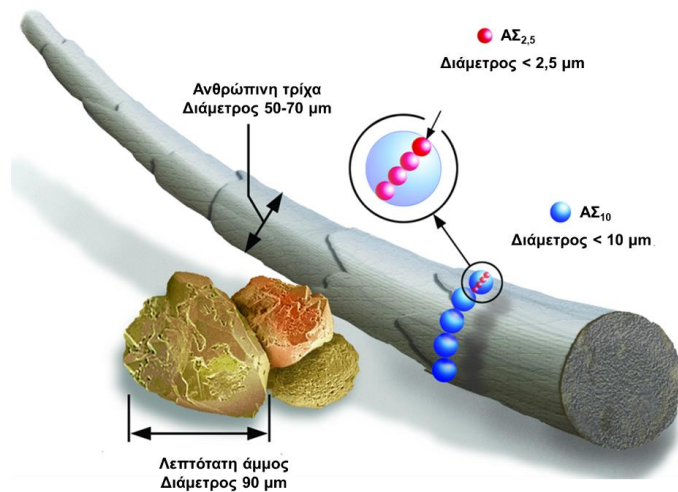
Άλλος τύπος διαμέτρου που μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό του μεγέθους των σωματιδίων, είναι η διάμετρος Stokes που μπορεί να ορισθεί ως «η διάμετρος μιας σφαίρας που έχει την ίδια πυκνότητα και ίδιο ρυθμό καθίζησης με το υπό εξέταση σωματίδιο» [39]. Γενικά στη διεθνή βιβλιογραφία, όπως και στην παρούσα διατριβή, με τον όρο «διάμετρος σωματιδίου» θα νοείται η αεροδυναμική διάμετρος εκτός αν αναφερθεί κάτι διαφορετικό. Το μέγεθος είναι η κύρια παράμετρος για τον χαρακτηρισμό της συμπεριφοράς του αερολύματος. Τα περισσότερα χαρακτηριστικά του, καθώς και οι διαδικασίες που διέπουν αυτά τα χαρακτηριστικά αλλά και οι επιπτώσεις τους, εξαρτώνται από το μέγεθος των σωματιδίων [48]. Ανάλογα με το

μέγεθος τα σωματίδια μπορούν να διακριθούν σε αυτά με διάμετρο  $> 2,5 \mu\text{m}$  που ονομάζονται χονδρόκοκκα (coarse particles) και σε αυτά με διάμετρο  $< 2,5 \mu\text{m}$  που ονομάζονται αντίστοιχα λεπτόκοκκα [39,49]. Τα χονδρόκοκκα σωματίδια μπορούν επίσης να θεωρηθούν αυτά με διάμετρο από  $2,5$  έως  $10 \mu\text{m}$  [40,50]. Τα λεπτόκοκκα σωματίδια μπορούν και αυτά να διαχωριστούν σε δύο επιμέρους κατηγορίες που περιλαμβάνουν την περιοχή συσσώρευσης (accumulation range) που αφορά σωματίδια με διάμετρο από  $0,1-2,5 \mu\text{m}$  και την περιοχή των υπέρλεπτων σωματιδίων (ultrafine particles, UFPs) ή νανοσωματιδίων (nanoparticles) για σωματίδια με διάμετρο κάτω από  $0,1 \mu\text{m}$ . Με τη σειρά της η κατηγορία των υπέρλεπτων σωματιδίων κατανέμεται στους πυρήνες Aitken (Aitken nuclei) με διάμετρο από  $10-100 \text{ nm}$  και στα σωματίδια της περιοχής πυρηνοποίησης (nucleation range) με διάμετρο κάτω από  $10 \text{ nm}$  [39]. Πρόσθετες ιδιότητες των σωματιδίων, άμεσα σχετιζόμενες με το μέγεθος, αποτελούν η μάζα, όγκος, η επιφάνεια και ο αριθμός αυτών (ανά μονάδα όγκου αέρα). Γενικά, τα χονδρόκοκκα σωματίδια εμφανίζουν μεγαλύτερο όγκο και μάζα που μειώνονται ελαττωμένου του μεγέθους. Αντίθετα, η επιφάνεια και ο αριθμός των σωματιδίων αυξάνεται πολύ περισσότερο όσο μειώνεται το μέγεθος [51]. Όπως παρατηρείται στην Εικόνα 5, ο όγκος και κατά συνέπεια η μάζα μεγιστοποιούνται στα χονδρόκοκκα σωματίδια, με τον πληθυσμό τους όμως να είναι πολύ χαμηλός. Αντιθέτως, τα υπέρλεπτα σωματίδια εμφανίζουν εξαιρετικά υψηλούς πληθυσμούς αλλά αμελητέα μάζα και όγκο. Το τελευταίο είναι εξαιρετικά σημαντικό σε θέματα υγείας καθώς λόγω του μικρού μεγέθους τα υπέρλεπτα σωματίδια είναι πιθανότερο να φτάσουν στο βαθύτερο τμήμα του αναπνευστικού συστήματος όπως θα αναλυθεί σε επόμενο υποκεφάλαιο. Οι ιδιότητες αυτές μεταβάλλονται με τον χώρο και τον χρόνο παράγοντας ξεχωριστό μοτίβο κατανομής που εξαρτάται από τη θέση και την ένταση της πηγής, τις ατμοσφαιρικές και βιογεωχημικές διεργασίες [49].



**Εικόνα 5:** Κατανομές των αιωρούμενων σωματιδίων ως προς τον αριθμό, την επιφάνεια τον όγκο και τη μάζα [49,51].

Άλλη απλούστερη κατηγοριοποίηση των αιωρούμενων σωματιδίων, με βάση το μέγεθος είναι, σε ΑΣ<sub>10</sub> (PM<sub>10</sub>) και ΑΣ<sub>2,5</sub> (PM<sub>2,5</sub>). ΑΣ<sub>10</sub> νοούνται τα σωματίδια με διάμετρο μέχρι 10 μm και αντίστοιχα ΑΣ<sub>2,5</sub> νοούνται αυτά με διάμετρο μέχρι 2.5 μm [52]. Βάσει αυτών των κλασμάτων έχουν ορισθεί οι νομοθεσίες της ΕΕ και οι οδηγίες του WHO όπως σημειώθηκε στους Πίνακες 1 και 2. Χαρακτηριστική απεικόνιση των ΑΣ<sub>10</sub> και ΑΣ<sub>2,5</sub> δίνεται από τον USEPA (Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των ΗΠΑ) στην Εικόνα 6.



**Εικόνα 6:** Σύγκριση μεγέθους των ΑΣ [53].

## 2.4 Διεργασίες σχηματισμού αιωρούμενων σωματιδίων

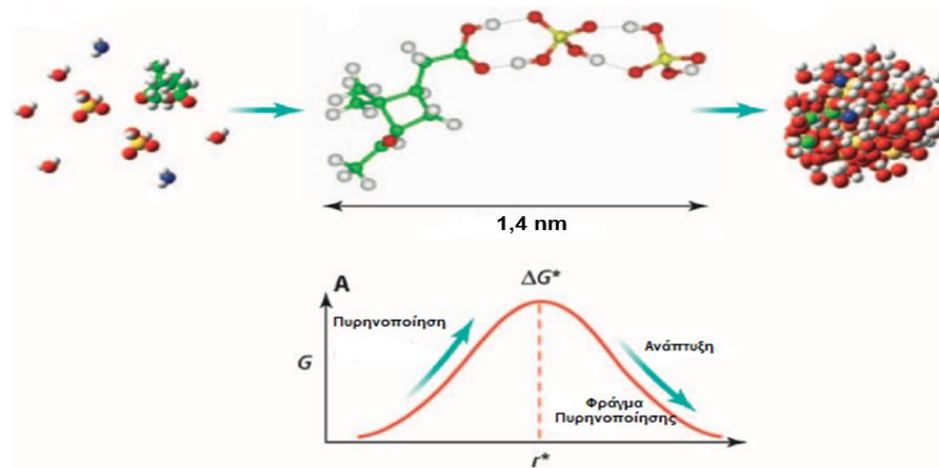
Τα αιωρούμενα σωματίδια αναλόγως του τρόπου που δημιουργήθηκαν μπορούν να διαχωρισθούν σε πρωτογενή και δευτερογενή. Πρωτογενή είναι

αυτά που εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα από τις πηγές τους, βιογενείς και ανθρωπογενείς όπως έχει περιγραφεί στο κεφάλαιο 2.2. Τα δευτερογενή σωματίδια είναι αυτά που παράγονται μετά την εκπομπή των αερίων προδρόμων ενώσεών τους μέσω διαδικασιών που συνήθως ορίζονται ως «μετατροπή αερίου σε σωματίδιο» (gas-to-particle conversion) όπως είναι η πυρηνοποίηση ή η συμπύκνωση. Επομένως ο όρος «δευτερογενής» περιέχει μια χρονική υστέρηση μεταξύ της φάσης εκπομπής των πρόδρομων ουσιών (πρωτογενής) και των υφιστάμενων φυσικών και χημικών διεργασιών που καταλήγουν σε αλλαγή της φυσικής κατάστασης, του μεγέθους και της σύστασης [38,49]. Οι κυριότερες διεργασίες σχηματισμού των αιωρούμενων σωματιδίων είναι η πυρηνοποίηση (nucleation), η συσσωμάτωση (coagulation), η συμπύκνωση (condensation) και οι αντιδράσεις μεταξύ των συστατικών των σωματιδίων.

Η πυρηνοποίηση έχει θεμελιώδη ρόλο σε ατμοσφαιρικές διεργασίες και φαινόμενα όπως συμπύκνωση, η δημιουργία νέων σωματιδίων και νεφών στην ατμόσφαιρα, ο βρασμός και η δημιουργία κρυστάλλων. Στην ατμοσφαιρική χημεία με τον όρο «πυρηνοποίηση» νοείται η μετάβαση των χημικών ενώσεων από την αέρια φάση στη στερεή ή υγρή φάση. Όταν αυτή η μεταβολή λαμβάνει χώρα απουσία προϋπάρχοντων σωματιδίων τότε η πυρηνοποίηση ονομάζεται *ομογενής* (homogenous nucleation), ενώ σε περίπτωση που υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των αέριων ενώσεων και ενυπαρχόντων σωματιδίων τότε η πυρηνοποίηση ονομάζεται *ετερογενής* (heterogenous nucleation). Επιπλέον, όταν η μεταβολή αφορά μία χημική ένωση η πυρηνοποίηση ονομάζεται ομομοριακή (homomolecular nucleation), ενώ όταν στο φαινόμενο συμμετέχουν παραπάνω από μία διαφορετικές ενώσεις τότε ονομάζεται ετερομοριακή (heteromolecular nucleation). Επομένως διακρίνονται 4 τύποι διαδικασιών πυρηνοποίησης [39]. Με τη διαδικασία της πυρηνοποίησης δεν υφίσταται απευθείας μετάβαση από την αέρια στη στερεή ή υγρή φάση. Σε πρώτο στάδιο δημιουργούνται συσσωματώματα μορίων υπό μορφή εμβρύου (clusters), συνδεδεμένα μεταξύ τους με μη-ομοιοπολικές, δυνάμεις van der Waals των οποίων η διάρκεια ζωής είναι εξαιρετικά σύντομη, αλλά δεδομένου ότι ένας πολύ μεγάλος



αριθμός συσσωματωμάτων σχηματίζεται και αποσυντίθεται, ανά πάσα στιγμή μπορούν να φθάσουν στο κρίσιμο μέγεθος και να συνεχίσουν να αυξάνονται αυθόρμητα και να μετεξελιχθούν σε μεγαλύτερα και σταθερά σωματίδια [54]. Στην Εικόνα 7 παρουσιάζεται απλουστευμένη αναπαράσταση της προαναφερθείσας διαδικασίας.



**Εικόνα 7:** Συνοπτική αναπαράσταση ετερομοριακής πυρηνοποίησης (πράσινο=C, κίτρινο=S, κόκκινο=O, λευκό=H) [55].

Συσσωμάτωση ονομάζεται η διαδικασία κατά την οποία τα σωματίδια, λόγω της σχετικής κίνησης που έχουν το ένα με το άλλο, συγκρούονται και συνενώνονται με αποτέλεσμα να σχηματίζονται νέα σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους ενώ ταυτόχρονα μειώνεται ο συνολικός αριθμός τους. Όταν η σχετική κίνηση των σωματιδίων είναι αποτέλεσμα εξωτερικών δυνάμεων όπως η βαρύτητα, αεροδυναμικά φαινόμενα ή ηλεκτρικές δυνάμεις τότε η συσσωμάτωση ονομάζεται κινηματική (kinematic coagulation). Αντίθετα, όταν είναι αποτέλεσμα της τυχαίας κίνησης Brown η διεργασία ονομάζεται θερμική συσσωμάτωση (thermal coagulation) [14,39]. Η διαδικασία της συμπύκνωσης αυξάνει το μέγεθος σωματιδίων της ατμόσφαιρας, λαμβάνοντας χώρα υπό συνθήκες κορεσμού της αέριας φάσης. Η διεργασία επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως η σχετική υγρασία, το μέγεθος του σωματιδίου και το σχετικό μέγεθος ως προς το μήκος της ελεύθερης διαδρομής των μορίων του αερίου. Ανταγωνιστική διεργασία της συμπύκνωσης αποτελεί η εξάτμιση (evaporation), η οποία επηρεάζεται από τη θερμοκρασία του περιβάλλοντος καθώς και από την τάση ατμών των προσροφημένων στο σωματίδιο αερίων

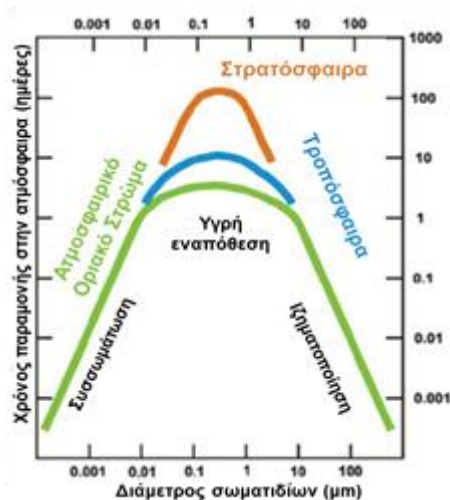
[14,39].Επιπλέον, οι χημικές αντιδράσεις επηρεάζουν σημαντικά το μέγεθος των υπέρλεπτων σωματιδίων, με τις ετερογενείς αντιδράσεις μεταξύ αερίων ρύπων και συστατικών των σωματιδίων να πραγματοποιούνται ευρέως και ποικιλοτρόπως. Αξιοσημείωτη συμμετοχή σε αυτές τις αντιδράσεις φαίνεται να έχουν οι ατμοί θειικού οξέος, αμμωνίας και οργανικών ενώσεων όπως αμίνες, αλδεΐδες, α-δικαρβονύλια και αλκοόλες [54].

## **2.5 Μηχανισμοί απομάκρυνσης των σωματιδίων από την ατμόσφαιρα**

Ο ατμοσφαιρικός χρόνος παραμονής των σωματιδίων μπορεί να ορισθεί ως ο μέσος χρόνος που βρίσκεται στην ατμόσφαιρα ως αμοιβαίο αποτέλεσμα των διαδικασιών σχηματισμού/παραγωγής τους έναντι αυτών που απομακρύνουν τα σωματίδια από την ατμόσφαιρα. Αξίζει να σημειωθεί πως η απομάκρυνση των ατμοσφαιρικών σωματιδίων εξαρτάται σημαντικά από το μέγεθος του σωματιδίου. Τα ατμοσφαιρικά σωματίδια απομακρύνονται ουσιαστικά μέσω δύο κύριων οδών, της υγρής και ξηρής εναπόθεσης [49].

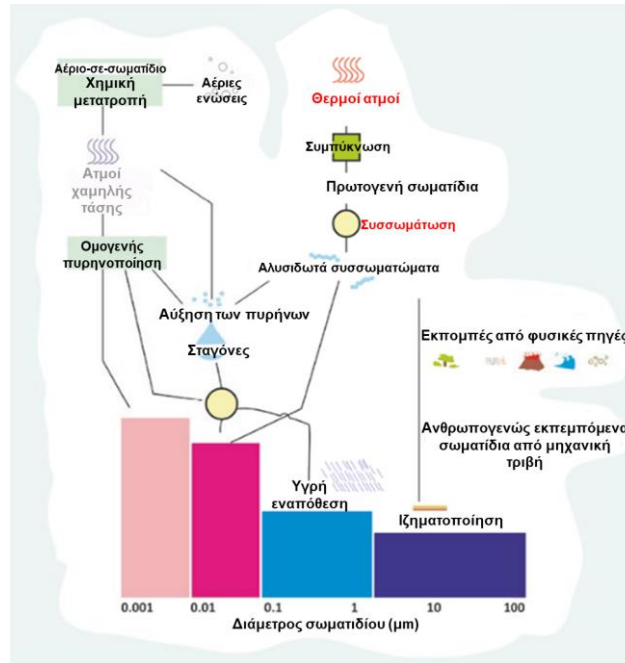
Η ξηρή εναπόθεση (dry deposition) είναι η διαδικασία με την οποία αιωρούμενα σωματίδια, αλλά και αέριες ενώσεις, μεταφέρονται από την ατμόσφαιρα στην επιφάνεια της Γης, όπου και δεσμεύονται. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ξηρή εναπόθεση περιλαμβάνουν τα χαρακτηριστικά της τυρβώδους ροής, ειδικότερα κοντά στην επιφάνεια, τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των αερίων και των σωματιδιακών ενώσεων καθώς και την επιφάνεια στην οποία εναποτίθενται τα σωματίδια (έδαφος, βλάστηση, νερό ωκεανών, λιμνών κλπ.). Η διαδικασία της ξηρής εναπόθεσης, αερίων και σωματιδίων, μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται από 3 στάδια: i) την αεροδυναμική μεταφορά από την επιφάνεια του ατμοσφαιρικού στρώματος σε ένα λεπτό στρώμα ακίνητου αέρα πλησίον της επιφάνειας, ii) τη μεταφορά λόγω μοριακής κίνησης για τα αέρια ή λόγω κίνησης Brown για τα σωματίδια πάνω στην επιφάνεια και iii) την απορρόφηση από την επιφάνεια. Υγρή εναπόθεση (wet deposition) καλείται η μεταφορά ύλης από την ατμόσφαιρα στην επιφάνεια της Γης μέσω του υετού (βροχή, χιόνι, χαλάζι, ομίχλη) αφού πρώτα ενσωματωθεί σε σταγονίδια. Η απομάκρυνση της ύλης δε συμβαίνει μόνο με τον υετό αλλά λαμβάνει χώρα και μέσα στο περιβάλλον των νεφών

(rainout). Η απομάκρυνση μέσω βροχής, χιονιού κλπ. (washout) οδηγεί στην απόθεση της ύλης στην επιφάνεια της Γης [39]. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 8, ο μέσος χρόνος ζωής των σωματιδίων της περιοχής συσσώρευσης κυμαίνεται από μερικές μέρες, για σωματίδια κοντά στην επιφάνεια της Γης, έως ένα έτος για αυτά που βρίσκονται στην στρατόσφαιρα. Η κύρια διαδικασία απομάκρυνσης αυτών των σωματιδίων γίνεται μέσω της υγρής εναπόθεσης. Τα μικρότερα σωματίδια απομακρύνονται αποτελεσματικά μέσω της ανάπτυξής τους σε μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια μέσω διεργασιών συσσώρευσης και συμπύκνωσης. Αντίθετα, τα μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια, κυρίως πρωτογενούς προέλευσης, απομακρύνονται ταχύτερα από την ατμόσφαιρα υπό την επίδραση της βαρύτητας [56]. Αξίζει να σημειωθεί πως ο χρόνος παραμονής των σωματιδίων που απομακρύνονται μέσω των κατακρημνίσεων είναι άμεσα σχετιζόμενος με τον κύκλο του νερού (μέσος όρος 8-9 ημέρες). Στην περίπτωση της ξηρής εναπόθεσης είναι περισσότερο μεταβλητός και εξαρτάται από το μέγεθος. Ο χρόνος ζωής των σωματιδίων εξαρτάται επίσης και από την περιοχή αλλά και το ύψος [49].



**Εικόνα 8: Σχέση μεγέθους αιωρούμενων σωματιδίων με τον χρόνο παραμονής του στην ατμόσφαιρα [56].**

Στην Εικόνα 9 παρουσιάζεται συνοπτικά η πορεία σχηματισμού και η κατανομή ως το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων.



Εικόνα 9: Πορεία σχηματισμού και κατανομή ως προς το μέγεθος των αιωρούμενων σωματιδίων [49].

## 2.6 Χημική σύσταση αιωρούμενων σωματιδίων

Η χημική σύσταση των αιωρούμενων σωματιδίων εμφανίζει μεγάλη ποικιλία ανάλογα με τις πηγές και τις ατμοσφαιρικές συνθήκες που επικρατούν στις διαφορετικές περιοχές.

### 2.6.1 Ενώσεις θείου

Τα περισσότερα θειικά αερολύματα στην ατμόσφαιρα είναι δευτερογενούς προέλευσης, σχηματιζόμενα από την οξειδωση υποκινητών της αέριας φάσης, με κύριους συνεισφέροντες το  $\text{SO}_2$  και το διμεθυλοσουλφίδιο (DMS). Υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί που οδηγούν στον σχηματισμό θειικών αερολυμάτων, όπως είναι οι αντιδράσεις στην υγρή φάση μέσα στο περιβάλλον των νεφών ή η οξειδωση του  $\text{SO}_2$  από τις ρίζες υδροξυλίου στην αέρια φάση [57]. Τα θειικά ιόντα βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία στα λεπτόκοκκα σωματίδια [39], αν και σημαντικές ποσότητες μπορούν να βρεθούν και στα χονδρόκοκκα σωματίδια ως αποτέλεσμα ετερογενών αντιδράσεων του  $\text{SO}_2$  σε σωματίδια εκπεμπόμενα από τη διάβρωση του εδάφους και των ορυκτών [58]. Το  $\text{SO}_2$  μπορεί να βρεθεί στην ατμόσφαιρα

τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές αν και θεωρείται ότι πάνω από το 75% του συνολικού ατμοσφαιρικού SO<sub>2</sub> εκπέμπεται από ανθρωπογενείς πηγές [59] με την καύση ορυκτών καυσίμων να αποτελεί αξιοσημείωτη πηγή. Άλλες πηγές SO<sub>2</sub> αποτελούν η καύση βιομάζας και γεωργικών αποβλήτων, οι εκπομπές των πλοίων, η επεξεργασία χαρτιού και η ηφαιστειακή δραστηριότητα [60,61]. Αφού το SO<sub>2</sub> οξειδωθεί σε H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, υπό κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες μπορεί μερικώς ή ολικώς να εξουδετερωθεί από την NH<sub>3</sub> της ατμόσφαιρας [62]. Η εξουδετέρωση του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό των CaSO<sub>4</sub> και Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> σε περιβάλλον με αυξημένες συγκεντρώσεις CaCO<sub>3</sub> και NaCl [39,63].

### 2.6.2 Ενώσεις αζώτου

Ομοίως με τα θειικά αερολύματα, οι ενώσεις του αζώτου είναι κυρίως δευτερογενούς προέλευσης, ως προϊόν αντιδράσεων φυσικών και ανθρωπογενών αέριων ρύπων, και συσσωρεύονται σε σωματίδια με διάμετρο μικρότερη από 2,5 μm [64,65]. Τα νιτρικά και τα αμμωνιακά ιόντα είναι οι κύριες ενώσεις του αζώτου στα αιωρούμενα σωματίδια. Το HNO<sub>3</sub> αποτελεί το κύριο προϊόν οξείδωσης αέριων ενώσεων όπως των αζωτοξειδίων (NO, NO<sub>2</sub> και N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) και της NH<sub>3</sub> που εκπέμπονται από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές [66]. Οι υποκινητές των νιτρικών και αμμωνιακών αερολυμάτων εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα εξαιτίας της ανθρώπινης δραστηριότητας (παραγωγή ενέργειας, κίνηση οχημάτων, καύση βιομάζας, γεωργικές δραστηριότητες) [67] αλλά μπορούν να εκπεμφθούν και φυσικά από τα βακτήρια του εδάφους (N<sub>2</sub>O), δασικές πυρκαγιές (NO<sub>2</sub>, NO), ηλεκτρικές εκκενώσεις (NO) και βιογενείς εκπομπές (NH<sub>3</sub>) [39]. Η παραγωγή των νιτρικών αερολυμάτων εξαρτάται σημαντικά από την NH<sub>3</sub> και το HNO<sub>3</sub> της αέριας φάσης, την αφθονία των θειικών ενώσεων στα σωματίδια, τη θερμοκρασία και την υγρασία [69]. Ο σχηματισμός του HNO<sub>3</sub> κατά τη διάρκεια της μέρας και της νύχτας σχετίζεται αντίστοιχα, με ομογενείς (NO<sub>2</sub> + OH, στην αέρια φάση) και ετερογενείς (υδρόλυση του N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> στην επιφάνεια των σωματιδίων) αντιδράσεις [70]. Το NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> είναι ασταθές εξαιτίας της υψηλής τάσης ατμών των NH<sub>3</sub> και HNO<sub>3</sub> [66], για αυτό και σε όξινο περιβάλλον ευνοείται ο σχηματισμός του (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Αντίστοιχα, σε περιβάλλον με

αυξημένες συγκεντρώσεις  $\text{Na}^{+2}$  ή/και  $\text{Ca}^{+2}$  (π.χ. θαλάσσιο αερόλυμα), δύναται ο σχηματισμός των  $\text{NaNO}_3$  ή/και  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , που κατανέμονται σε μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια [71].

### 2.6.3 Ενώσεις άνθρακα

Ο σωματιδιακός άνθρακας αποτελεί αξιοσημείωτο συστατικό των αιωρούμενων σωματιδίων. Μπορεί να κατηγοριοποιηθεί στις εξής κατηγορίες: i) στα ανθρακικά άλατα, ii) στον στοιχειακό ή μαύρο άνθρακα (elemental/black carbon, EC/BC) και iii) στον οργανικό άνθρακα (organic carbon, OC). Τα ανθρακικά άλατα, με πιο άφθονα το  $\text{CaCO}_3$  και το  $\text{MgCO}_3$ , βρίσκονται κυρίως στο κλάσμα των χονδρόκοκκων σωματιδίων [72]. Ο στοιχειακός άνθρακας προέρχεται αποκλειστικά πρωτογενώς, εκπεμπόμενο από την ατελή καύση καυσίμων βασισμένων στον άνθρακα, όπως ορυκτά καύσιμα για την κίνηση των οχημάτων, τις βιομηχανικές διεργασίες και την παραγωγή ενέργειας και ξύλο για οικιακή θέρμανση. Είναι πυρίμαχος στη θερμική επεξεργασία, έχοντας επίσης παρόμοια δομή με τον γραφίτη [73]. Αν και δε συνεισφέρει σημαντικά στη συνολική μάζα των σωματιδίων, απορροφά ισχυρά την ορατή ακτινοβολία [48]. Ο οργανικός άνθρακας βρίσκεται σε σημαντικά μεγάλες ποσότητες στα αιωρούμενα σωματίδια, με πρωτογενή αλλά και δευτερογενή προέλευση. Περιλαμβάνει πληθώρα ενώσεων, όπως κορεσμένες και ακόρεστες αλειφατικές ενώσεις, αλκοόλες, αλδεΐδες, κετόνες, καρβοξυλικά οξέα, αρωματικές ενώσεις, αμίνες, σάκχαρα, πολυόλες και οργανοθειικές ενώσεις [74]. Εκτενής περιγραφή των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων ακολουθεί στο Κεφάλαιο 3.

### 2.6.4 Άλλα στοιχεία

Τα υπόλοιπα χημικά στοιχεία των αιωρούμενων σωματιδίων μπορούν έστω και άτυπα να κατανεμηθούν σε τρεις κατηγορίες, σύμφωνα με την κατανομή τους σε διαφορετικού μεγέθους σωματίδια. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει τα Ag, As, Bi, Cd, Cs, I, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Tl, V, Y και Zn που προέρχονται κυρίως από ανθρωπογενείς πηγές. Αν και υπάρχουν πολυπόικιλες πηγές και εποχιακές διακυμάνσεις για αυτά τα στοιχεία, το κύριο μέρος της μάζας τους κατανέμεται στα λεπτόκοκκα σωματίδια. Η δεύτερη

κατηγορία περιλαμβάνει στοιχεία φυσικής κυρίως προέλευσης που συσσωρεύονται στα χονδρόκοκκα σωματίδια, όπως είναι τα: Al, Ba, Ca, Ce, Fe, Ga, Ge, La, Li, Mg, Na, Nd, P, Sc, Si, Sm, Sr, Ti, και Zr. Η τρίτη κατηγορία αποτελείται από τα Be, Br, Cl, Co, Cr, Cu, Hg, K, Mn, Mo, U και W. Τα στοιχεία αυτά παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις στις κατανομές τους στα αιωρούμενα σωματίδια που πιθανώς αποδίδεται στην παρουσία πολλαπλών ανταγωνιστικών πηγών και στην ισχυρότερη επιρροή των μετεωρολογικών συνθηκών. Ως προς την αφθονία τους, έχουν παρατηρηθεί υψηλότερες συγκεντρώσεις σε σωματίδια αστικών και βιομηχανικών περιοχών συγκριτικά με αυτά των μη αστικών περιοχών. Αν και όπως αναφέρθηκε οι πηγές και τα χαρακτηριστικά της κάθε περιοχής ποικίλουν, τα ανθρωπογενώς εκπεμπόμενα στοιχεία γενικά εμφανίζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις την ψυχρή περίοδο εξαιτίας της εντονότερης ανθρώπινης δραστηριότητας [75].

## **2.7 Επιπτώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων**

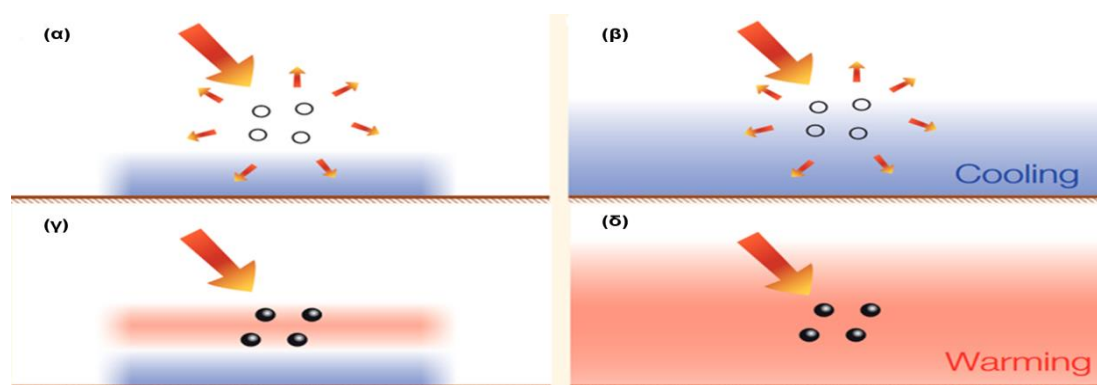
### **2.7.1 Επίδραση στην ορατότητα**

Η μείωση της ορατότητας είναι ίσως το πιο εμφανές επακόλουθο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Η υποβάθμιση της ορατότητας προκαλείται από τη σκέδαση και την απορρόφηση του φωτός από αέρια και σωματίδια [76]. Η επιρροή των αιωρούμενων σωματιδίων στην ορατότητα εξαρτάται από το μέγεθος και τη χημική τους σύσταση [77]. Έχει διαπιστωθεί ισχυρή συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των  $AS_{2,5}$  και της μείωσης της ορατότητας [78] με τα σωματίδια με διάμετρο 0,1-1,0  $\mu m$  να είναι τα πιο αποτελεσματικά στη μείωση της ορατότητας [79]. Σχετικά με τα συστατικά των σωματιδίων, το  $(NH_4)_2SO_4$  είναι κύριος παράγοντας μείωσης της ορατότητας, με το  $NH_4NO_3$  και την οργανική ύλη να επηρεάζουν και αυτά, με τις επιπτώσεις τους να ποικίλουν ανάλογα με τις συνθήκες [76].

### **2.7.2 Επίδραση στο κλίμα**

Τα ατμοσφαιρικά αερολύματα συμμετέχουν καθοριστικά στο ενεργειακό ισοζύγιο της Γης, επηρεάζοντας με αυτόν τον τρόπο το κλίμα. Οι επιδράσεις

στο κλίμα μπορούν να διαχωρισθούν στις άμεσες και τις έμμεσες [80]. Οι άμεσες επιδράσεις προκαλούνται από τη σκέδαση και την απορρόφηση από τα σωματίδια, της εισερχόμενης αλλά και της εξερχόμενης προς και από τη Γη, ηλιακής ακτινοβολίας [81]. Η μεταβολή του ενεργειακού ισοζυγίου μπορεί να είναι είτε θετική (αύξηση της θερμοκρασίας) είτε αρνητική (μείωση της θερμοκρασίας). Η ισορροπία μεταξύ της ψύξης και της θέρμανσης της ατμόσφαιρας εξαρτάται από τις ιδιότητες των σωματιδίων και τις περιβαλλοντικές συνθήκες [82]. Για παράδειγμα, ο μαύρος άνθρακας απορροφά αποτελεσματικά την ακτινοβολία με αποτέλεσμα την αύξηση της θερμοκρασίας σε παγκόσμια κλίμακα [81], ενώ όταν τα σωματίδια σκεδάζουν την ακτινοβολία, φθάνει σε χαμηλότερες ποσότητες στην επιφάνεια, οδηγώντας σε τοπική ψύξη της ατμόσφαιρας [82]. Στην Εικόνα 10 φαίνονται συνοπτικά οι αλληλεπιδράσεις των σωματιδίων με την ηλιακή ακτινοβολία.



**Εικόνα 10: Αλληλεπιδράσεις σωματιδίων με την ηλιακή ακτινοβολία. Στα αριστερά (α,γ) φαίνονται οι στιγμιαίες επιδράσεις, ενώ δεξιά (β,δ) φαίνονται οι συνολικές επιδράσεις στο κλίμα [82].**

Οι έμμεσες επιδράσεις των σωματιδίων στο κλίμα σχετίζονται με τη δυνατότητα που έχουν τα σωματίδια, ειδικότερα αυτά που είναι υγροσκοπικά, να δράσουν ως πυρήνες συμπύκνωσης νεφών (cloud condensation nuclei, CCN) ή ως πυρήνες για τον σχηματισμό πάγου (ice nuclei, IN), με χαρακτηριστικά παραδείγματα τα θειικά αερολύματα, τα θαλάσσια αερολύματα, και αερολύματα πλούσια σε πολικές οργανικές ενώσεις [73,81]. Έτσι ατμόσφαιρες που περιέχουν σε αφθονία υδατοδιαλυτές ενώσεις οδηγούν σε αυξημένους πυρήνες συμπύκνωσης νεφών, με τα σύννεφα να περιέχουν περισσότερα σταγονίδια αλλά μικρότερου μεγέθους. Τα μικρότερα σταγονίδια



προσδίδουν φωτεινότητα στα σύννεφα με αποτέλεσμα να εμποδίζεται περισσότερο να φτάσει η ηλιακή ακτινοβολία στη Γη, συνεισφέροντας στην ψύξη της ατμόσφαιρας. Το φαινόμενο αυτό, της φωτεινότητας των νεφών, ονομάζεται και ως φαινόμενο ανακλαστικότητας (albedo effect) (Εικόνα 11), ενώ αυξάνεται επίσης και ο χρόνος ζωής των σύννεφων (Albrecht effect) [80].

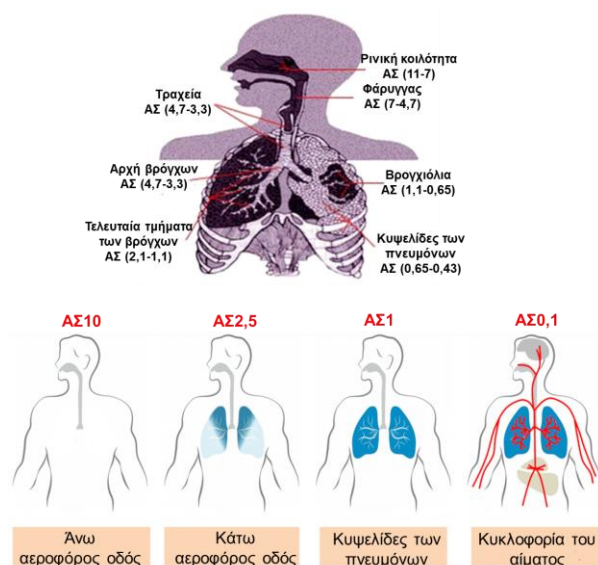


Εικόνα 11: Επίδραση των σωματιδίων στις ιδιότητες των νεφών [83].

### 2.7.3 Επίδραση στην ανθρώπινη υγεία

Η ύπαρξη των αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα ενέχει μεγαλύτερο κίνδυνο για την υγεία από αυτόν του τροποσφαιρικού  $O_3$  και/ή άλλων κοινών ατμοσφαιρικών ρύπων, όπως το  $CO$  [84]. Η έκθεση σε αιωρούμενα σωματίδια έχει αναγνωρισθεί ως η αιτία πολυάριθμων επιπτώσεων στην υγεία, όπως μεταξύ άλλων της πρώιμης θνησιμότητας ανθρώπων με καρδιακές και πνευμονικές παθήσεις, με την ανάπτυξη/επιδείνωση χρόνιων αναπνευστικών και καρδιαγγειακών παθήσεων, με εγκεφαλοαγγειακές διαταραχές και με διαβήτη, ενώ αναφέρονται σημαντικά αυξημένες επισκέψεις σε νοσοκομεία ασθενών με καρδιαγγειακές παθήσεις ως απόρροια της έκθεσης [85,86]. Επιπλέον, πολλά από τα συστατικά των σωματιδίων (ΠΑΥς, PCBs, As, Cd, Ni κ.α.) έχουν γενετοξική, καρκινογόνο και μεταλλαξιογόνο δράση, συνεπώς η έκθεση σε αιωρούμενα σωματίδια έχει συνδεθεί με διάφορους τύπους καρκίνου [87]. Αν και η επίδραση της έκθεσης σε αιωρούμενα σωματίδια εξαρτάται από φυσικά χαρακτηριστικά (π.χ. είδος, ρυθμός και όγκος αναπνοής), το μέγεθος των σωματιδίων είναι αυτό που έχει συνδεθεί άμεσα ως κύρια αιτία των προβλημάτων υγείας [88]. Κατά γενική έννοια, όσο μικρότερο το μέγεθος του σωματιδίου, τόσο βαθύτερα μπορεί να εισχωρήσει στην αναπνευστική οδό [89]. Τα σωματίδια που έχουν αναγνωρισθεί να προκαλούν τις σημαντικότερες επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία είναι αυτά με διάμετρο κάτω από  $10 \mu m$ . Αυτά μπορούν να διεισδύσουν στην αεροφόρο

οδό ξεκινώντας από τη ρινική κοιλότητα έως τις κυψελίδες των πνευμόνων όπως φαίνεται στην Εικόνα 12 [90].



**Εικόνα 12: Διείσδυση των αιωρούμενων σωματιδίων στο αναπνευστικό σύστημα με βάση το μέγεθος τους [90,91].**

Αξίζει να σημειωθεί πως, αν και στην πλειοψηφία των μεγεθών τους τα αιωρούμενα σωματίδια δύναται να φαγοκυτταρωθούν, αυτά με διάμετρο μικρότερη 0,1 μm μπορούν να μεταφερθούν διακυτταρικά μέσω των λιπιδικών διπλοστοιβάδων [92] και να βρεθούν μέσω της κυκλοφορίας του αίματος σε άλλες περιοχές του σώματος [27]. Μια ακόμα σημαντική ιδιότητα των ΑΣ<sub>0,1</sub> είναι η μεγάλη αναλογία επιφάνειας προς την αντίστοιχη μάζα επιτρέποντας στα σωματίδια να «μεταφέρουν» μεγάλες ποσότητες προσροφημένων συστατικών ανά μονάδα μάζας. Η μεγάλη ποικιλία των ενώσεων που προσροφώνται στα ΑΣ<sub>0,1</sub> πιθανώς να είναι η κύρια αιτία της τοξικότητάς τους [92].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

### Δευτερογενή οργανικά αερολύματα

#### 3.1 Γενικά για τις οργανικές ενώσεις της ατμόσφαιρας

Οι οργανικές ενώσεις στην ατμόσφαιρα, όπως εν γένει όλοι οι ατμοσφαιρικοί ρύποι μπορούν να εκπεμφθούν απευθείας τόσο από φυσικές όσο και από ανθρωπογενείς πηγές, όπως η καύση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας. Παγκοσμίως κάθε χρόνο, εκπέμπονται από τα φυτά περίπου 1000 Tg πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), δηλαδή ενώσεων με τάση ατμών  $> 10^{-5}$  atm, με χαρακτηριστικές ενώσεις το ισοπρένιο (2-μεθυλο-1,3-βουταδιένιο) συνεισφέροντας περίπου κατά 50% της ολικής ποσότητας των βιογενών πτητικών οργανικών ενώσεων (BVOCs), τα μονοτερπένια ( $C_{10}H_{16}$ , περίπου 15%) όπως είναι τα α-πινένιο, β-πινένιο, λεμονένιο, α-τερπινένιο, 3-καρένιο, β-μυρσένιο κ.α., τα σεσκιτερπένια ( $C_{15}H_{24}$ , περίπου 3%) όπως το β-καρφοφυλλένιο αλλά και μη ισοπρενοϊδή όπως η μεθανόλη (περίπου 10%) [93-95]. Τα φυτά εκπέμπουν VOCs κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης και της αποσύνθεσής τους ως απόκριση σε περιβαλλοντικές συνθήκες (ηλιακή ακτινοβολία, θερμοκρασία) και ως αποτέλεσμα εξωτερικών πιέσεων όπως έλλειψη νερού, υψηλές θερμοκρασίες, παρουσία φυτοφάγων ζώων ή παθογόνων οργανισμών. Αντίθετα, η χρήση και καύση στερεών καυσίμων εκπέμπουν κατά μέσο όρο 127 Tg  $y^{-1}$  χωρίς να έχουν συνυπολογισθεί οι εκπομπές από καύσεις βιομάζας είτε από πυρκαγιές ή από την ανθρώπινη δραστηριότητα [97]. Ο χρόνος ζωής και η πορεία των οργανικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα εξαρτάται από τις ιδιότητές τους από τις οποίες κυριότερη είναι η πτητικότητα. Η πτητικότητα θεωρείται ότι διέπει τον διαχωρισμό μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης και κατά συνέπεια τη διάρκεια ζωής της ένωσης στην ατμόσφαιρα. Ο χρόνος ζωής μιας ένωσης στην αέρια φάση εξαρτάται από τη δραστικότητα και τη διαθεσιμότητα των οξειδωτικών της ατμοσφαιρας και της ηλιακής ακτινοβολίας. Οργανικές ενώσεις με χαμηλές τάσεις ατμών ( $<10^{-11}$  atm) βρίσκονται στη σωματιδιακή φάση, ενώ οι μη πτητικές οργανικές ενώσεις (τάση ατμών μεταξύ  $10^{-5}$ - $10^{-11}$  atm)

εναλλάσσονται μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης, διαδικασία άμεσα σχετιζόμενη με τη θερμοκρασία και την πίεση [97]. Το οργανικό κλάσμα των σωματιδίων, γνωστό και ως οργανικό αερόλυμα, εκπέμπεται είτε πρωτογενώς (Primary Organic Aerosol-POA), δηλαδή απευθείας από την πηγή, όπως καύση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας, από ανώτερα φυτά, από επαναιώρηση της σκόνης του εδάφους και από βιογενή δραστηριότητα [98-100], είτε σχηματίζεται δευτερογενώς (Secondary Organic Aerosol-SOA) μέσω ομογενών ή ετερογενών αντιδράσεων των υποκινητών, δηλαδή πτητικών ή ημιπτητικών οργανικών ενώσεων βιογενούς ή ανθρωπογενούς προέλευσης, με  $O_3$ , ρίζες OH, ρίζες  $NO_3$ , άτομα Cl ή μέσω φωτόλυσης [101-104]. Το οργανικό κλάσμα καλύπτει αξιοσημείωτο ποσοστό της μάζας των λεπτόκοκκων σωματιδίων που μπορεί να φτάσει έως και το 90% [32]. Από το συνολικό οργανικό κλάσμα το αξιοσημείωτο ποσοστό 50-85% φαίνεται να καλύπτεται από SOA, αν και η συνεισφορά ποικίλλει σημαντικά ως προς τον χρόνο και την περιοχή. Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν σημαντικές διαφορές ως προς τα μοντέλα και τις προσεγγίσεις εκτίμησης του ποσοστού συνεισφοράς του SOA [97,102,106,107]. Οι ποσοτικές εκτιμήσεις του SOA υπολογίζονται από 20 έως 380 Tg  $y^{-1}$  [97]. Οι περισσότερες μελέτες που εφαρμόζουν μοντέλα προτείνουν ότι τα βιογενή SOA (Biogenic Secondary Organic Compounds-BSOA) έχουν τη μεγαλύτερη συνεισφορά στο ολικό SOA, υπάρχουν μελέτες που υποδεικνύουν τα SOA προερχόμενα από εκπομπές της καύσης της βιομάζας να συνεισφέρουν κατά 71% στην ολική αφθονία του SOA παγκοσμίως ακολουθούμενα από αυτά που προέρχονται από τον μετασχηματισμό βιογενών ρύπων (22%) και από την καύση ορυκτών καυσίμων (6%) [97,108]. Υπάρχει μεγάλη αβεβαιότητα γύρω από τη διαδικασία σχηματισμού SOA, κάτι που δεν προκαλεί έκπληξη αν θεωρήσουμε ότι ο αριθμός των VOC που έχουν προσδιορισθεί στην ατμόσφαιρα εκτιμάται ότι είναι 10.000 έως 100.000 και πως κάθε VOC μπορεί να λάβει μέρος σε αρκετές διαφορετικές αντιδράσεις που ενδεχομένως να οδηγήσουν στον σχηματισμό SOA [102,109,110]. Οι ομογενείς αντιδράσεις της αέριας και υγρής φάσης καθώς και οι ετερογενείς θα συζητηθούν στα παρακάτω υποκεφάλαια.

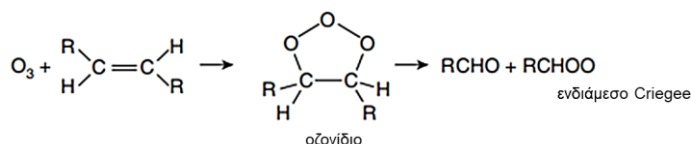
### 3.2 Αντιδράσεις αέριας φάσης που οδηγούν σε σχηματισμό SOA

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι αντιδράσεις των εκπεμφθέντων VOC της ατμόσφαιρας μπορούν να αρχίσουν από τους οξειδωτικούς παράγοντες τις ατμόσφαιρας, δηλαδή  $O_3$ , ρίζες OH και  $NO_3$  ρίζες ή μέσω φωτόλυσης. Κάτω από ορισμένες συνθήκες, ρίζες Cl μπορούν επίσης να εκκινήσουν αντιδράσεις με τελικό σχηματισμό SOA [111,112]. Οι διεργασίες οξείδωσης δρουν ανταγωνιστικά μεταξύ τους και εξαρτώνται είτε από τη φύση του εκάστοτε VOC ή από τις ατμοσφαιρικές συνθήκες [112,113]. Η αρχική οξείδωση των VOC προάγει το σχηματισμό προϊόντων πρώτης γενιάς, η οποία περιλαμβάνει ένα σύνολο οργανικών προϊόντων που περιέχουν μία ή περισσότερες οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες, όπως  $-COOH$ ,  $-CHO$ ,  $-OH$ ,  $-OOH$ ,  $-CO$ ,  $-NO_2$ ,  $-COONO_2$ ,  $-COOOH$ , κ.α. Η περαιτέρω οξείδωση αυτών των ενώσεων έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή υψηλής πτητικότητας και διαλυτότητας οργανικών ενώσεων δεύτερης γενιάς, στις οποίες προστίθενται περαιτέρω οξειδωμένες λειτουργικές ομάδες. Η πορεία τέτοιων οργανικών ενώσεων συνεχίζεται με σταδιακές διεργασίες που καταλήγουν στην παραγωγή  $CO_2$  και στον σχηματισμό προϊόντων χαμηλότερης πτητικότητας ή απομακρύνονται από την ατμόσφαιρα μέσω ξηρής και υγρής εναπόθεσης [112,114].

#### 3.2.1 Αντιδράσεις με το $O_3$

Η παρουσία του τροποσφαιρικού  $O_3$  οφείλεται στη φωτοχημική παραγωγή του υπό την παρουσία βιογενών και ανθρωπογενών VOC και  $NO_x$  καθώς και στη μεταφορά του στρατοσφαιρικού  $O_3$  στην τροπόσφαιρα, λόγω στροβιλώδους διάχυσης. Η ποσότητα του παραγόμενου  $O_3$  εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την αναλογία μεταξύ VOC και  $NO_x$  και επίσης από τη σύνθεση των VOC. Το ισοπρένιο και τα μονοτερπένια έχουν διαφορετικό δυναμικό σχηματισμού  $O_3$  ( $O_3$  forming potential), το οποίο μπορεί να οριστεί ως τα γραμμάρια  $O_3$  που παράγονται ανά γραμμάριο μορίου VOC. Η αναλογία μεταξύ VOC και  $NO_x$  μπορεί να καθορίσει: μια ζώνη περιορισμένων VOC ( $VOC/NO_x < 4$ ), μια βέλτιστη ζώνη παραγωγής  $O_3$  ( $15 > VOC/NO_x > 4$ ) και μια ζώνη περιορισμένων  $NO_x$  ( $VOC/NO_x > 15$ ) [115]. Οργανικές ενώσεις που περιέχουν έναν ή

περισσότερους C=C δεσμούς όπως αλκένια, κυκλοαλκένια, ισοπρένιο, μονοτερπένια, σεσκιτερπένια κ.α., αντιδρούν με το O<sub>3</sub>, αρχικά με προσθήκη του O<sub>3</sub> στον διπλό δεσμό και δημιουργία ενός οζονιδίου το οποίο στη συνέχεια διασπάται προς μια καρβονυλική ένωση και ενός καρβονυλο-οξειδίου, γνωστό ως ενδιάμεσο Criegee, όπως φαίνεται στην Εικόνα 13 [116].



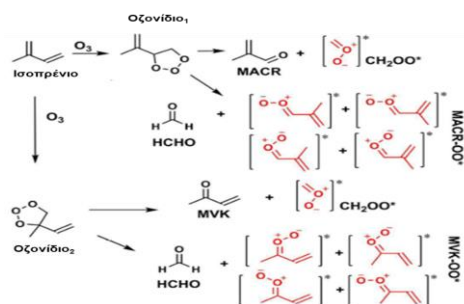
**Εικόνα 13: Οζονόλυση αλκενίου προς το σχηματισμό ενδιάμεσου Criegee.**

Τα ενδιάμεσα Criegee μπορούν είτε να σταθεροποιηθούν θερμικά ή να διασπαστούν ύστερα από την ισομερείωσή τους σε υδροϋπεροξειδία [113]. Παρακάτω παρατίθενται ορισμένες χαρακτηριστικές αντιδράσεις οζονόλυσης.

### 3.2.1.1 Ισοπρένιο

Αν και ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης του ισοπρενίου είναι μέσω της αντίδρασής του με τις ρίζες OH κατά τη διάρκεια της ημέρας και με τις ρίζες NO<sub>3</sub> κατά τη διάρκεια της νύχτας, η οζονόλυση του ισοπρενίου είναι αρκετά σημαντική [117] και οδηγεί στον σχηματισμό μιας σειράς ενώσεων με οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες στα μόριά τους, μερικές από αυτές δύναται να οδηγήσουν στον σχηματισμό ενώσεων SOA [118]. Το πρώτο στάδιο της οζονόλυσης του ισοπρενίου περιλαμβάνει τη δημιουργία δύο οζονιδίων μέσω της προσθήκης του O<sub>3</sub> και στους δύο διπλούς δεσμούς του ισοπρενίου. Τα οζονίδια διασπώνται σε μεθακρολεϊνη (MACR, 2-μεθυλο-2-προπενάλη), φορμαλδεΰδη, μεθυλοβινυλοκετόνη (MVK) και πιθανώς μέχρι εννέα ενδιάμεσα Criegee [Εικόνα 14]. Τα ενδιάμεσα Criegee δύναται να συμμετάσχουν σε διμοριακές αντιδράσεις με μια σειρά από ατμοσφαιρικές ενώσεις όπως H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub>, HCOOH, καρβονυλικές ενώσεις (π.χ. HCHO και ακεταλδεΰδη), NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, RO<sub>2</sub>, αλκένια κ.α. [119]. Πρόσφατη μελέτη απέδειξε ότι τα ενδιάμεσα Criegee από την οζονόλυση του ισοπρενίου πιθανόν να συνεισφέρουν στην οξειδωση του DMS και επομένως να

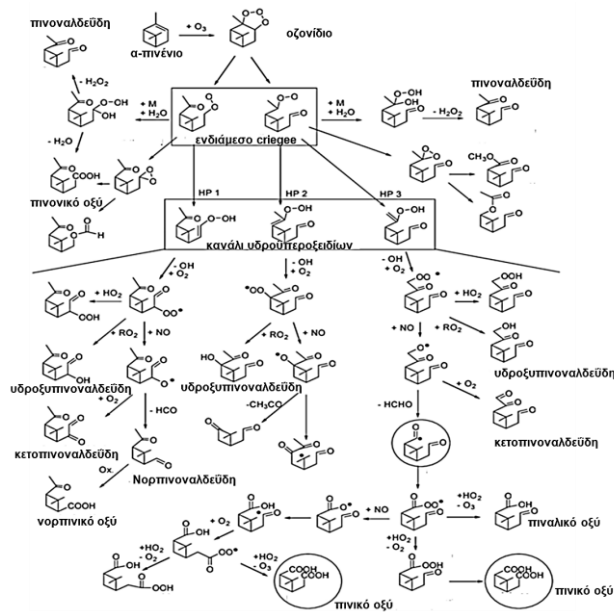
επηρεάζουν τον σχηματισμό νέων σωματιδίων σε περιοχές με εκπομπές DMS και ακόρεστων υδρογονανθράκων. [117].



Εικόνα 14: Οζονόλυση ισοπρενίου προς τον σχηματισμό των ενδιάμεσων Criegee [119].

### 3.2.1.2 Μονοτερπένια

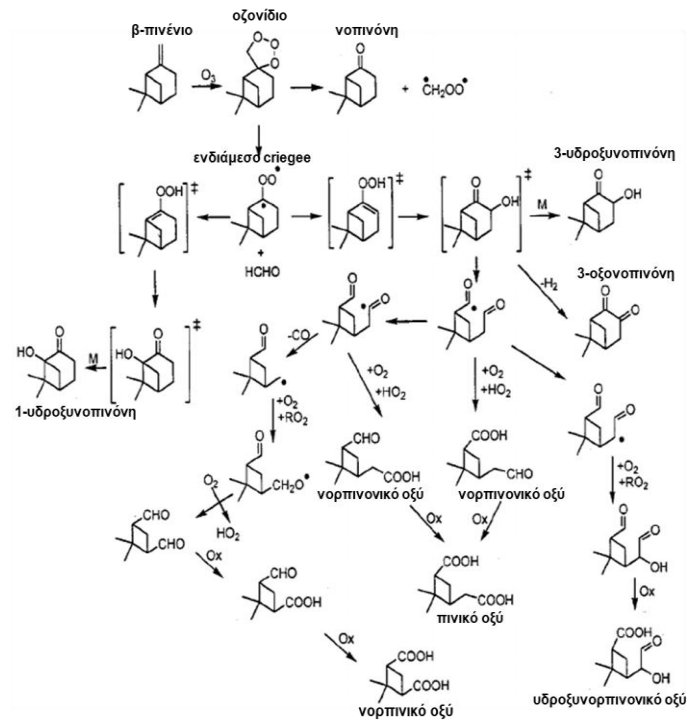
Η οζονόλυση των μονοτερπενίων της ατμόσφαιρας τείνει να παράγει χαμηλής πτητικότητας προϊόντα που συνεισφέρουν στον σχηματισμό SOA. Τα πιο σημαντικά μονοτερπένια, ως προς τη συνεισφορά στον σχηματισμό SOA, είναι το α-πινένιο, β-πινένιο και το λιμονένιο [116]. Στις Εικόνες 15 και 16 παρουσιάζονται οι αντιδράσεις των α+β-πινενίων που οδηγούν στον σχηματισμό πληθώρας ενώσεων που κατανέμονται μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης. Όπως φαίνεται από την Εικόνα 15, προτείνονται αρκετοί μηχανισμοί για την οζονόλυση του α-πινενίου, αν και ακόμα δεν έχουν πλήρως αποσαφηνιστεί, όπως για παράδειγμα, έχει αναφερθεί και ο σχηματισμός oligομερών [116].



**Εικόνα 15: Μηχανισμός οζονόλυσης α-πινενίου [105].**

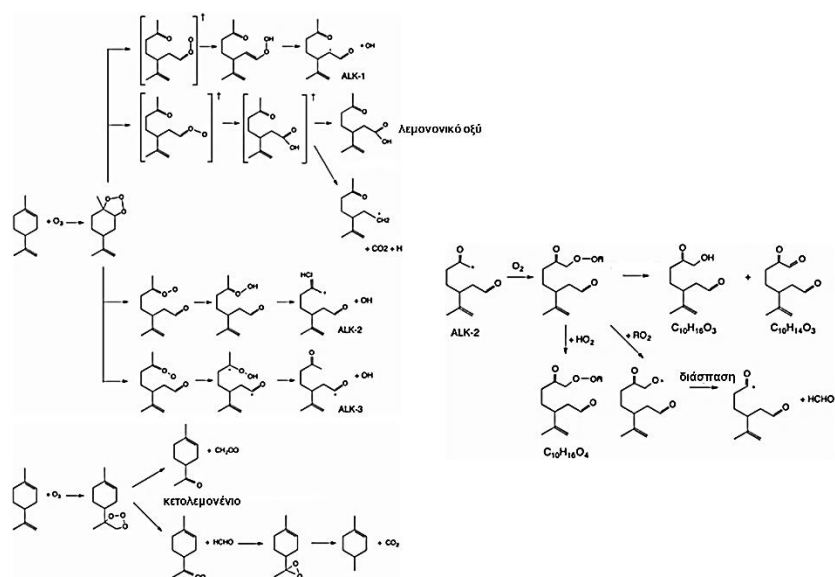
Το β-πινένιο παρουσιάζει απλούστερο μηχανισμό οζονόλυσης σε σχέση με το α-πινένιο, πιθανώς εξαιτίας της θέσης του διπλού δεσμού στο μόριο του. Το πινικό οξύ θεωρείται το πιο γνωστό παράγωγο της οζονόλυσης του β-πινενίου (Εικόνα 16) αν και αρκετά είδη διμερών και ολιγομερών έχουν επίσης αναφερθεί κατόπιν εργαστηριακών πειραμάτων σε δωμάτια δοκιμών [116].





**Εικόνα 16: Μηχανισμός οζονόλυσης β-πινενίου [120].**

Το λεμονένιο, με τους δύο διπλούς δεσμούς στο μόριό του, θεωρείται πολύ δραστικό και παράγει μεγαλύτερες ποσότητες SOA συγκριτικά με τα μονοακόρεστα μονοτερπένια όπως τα α+β-πινένια [121]. Στην Εικόνα 16 παρουσιάζονται οι πορείες οζονόλυσης του λεμονενίου τόσο από τον έσω όσο και από τον έξω διπλό δεσμό. Όπως είναι εμφανές ανάλογα σε ποιον από τους δυο διπλούς γίνει η προσθήκη του O<sub>3</sub>, παράγεται διαφορετικό οζονίδιο καταλήγοντας σε διαφορετικά προϊόντα. Για παράδειγμα, η προσθήκη του O<sub>3</sub> στον έσω δεσμό οδηγεί στον σχηματισμό αλκυλο-ριζών, οι οποίες με τη σειρά τους δύναται να οδηγήσουν στον σχηματισμό πληθώρας ενώσεων που κατανέμονται στη σωματιδιακή φάση. Πρόσφατη μελέτη υπέδειξε τον σχηματισμό σειράς καρβονυλικών ενώσεων, αν και αυτές βρίσκονται κυρίως στην αέρια φάση, σημαντικές ποσότητες προσδιορίστηκαν και στη σωματιδιακή, όπως γλυοξάλη, μεθυλογλυοξάλη, λεμοναλδεΐδη, 4-οξοπεντανάλη. Ανιχνεύθηκαν επίσης δικαρβοξυλικά και υδροξυδικαρβοξυλικά οξέα, όπως ηλεκτρικό οξύ, γλουταρικό οξύ, αδιπικό οξύ, λεμονικό οξύ, μηλικό οξύ, 2-υδροξυγλουταρικό οξύ και 3-υδροξυαδιπικό οξύ [122].

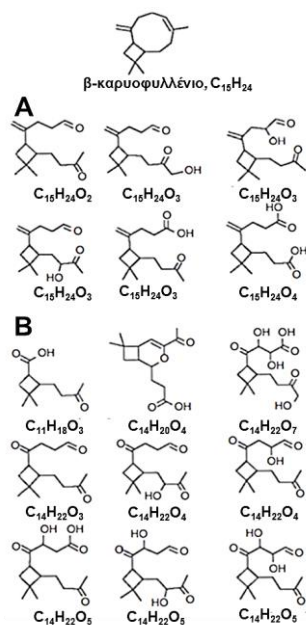


Εικόνα 17: Μηχανισμός οζονόλυσης λεμονενίου (ALK= αλκυλο-ρίζες) [116].

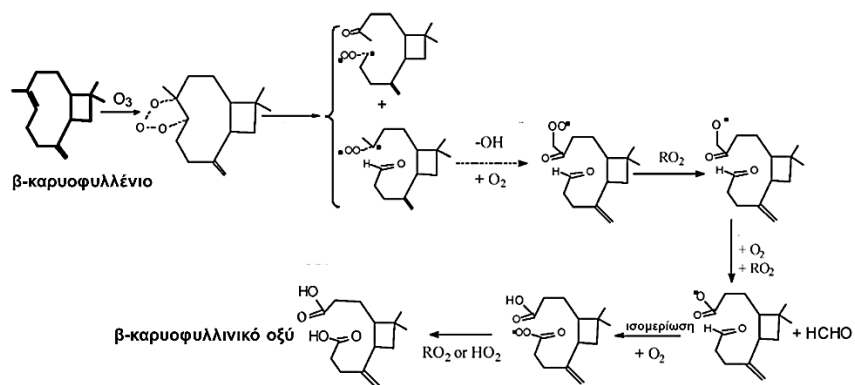
### 3.2.1.3 Σεσκιτερπένια

Τα σεσκιτερπένια αποτελούν σημαντική κατηγορία BVOC με πληθώρα δομών. Υπάρχουν τα μονοκυκλικά (π.χ. α-χουμουλένιο), δίκυκλικά (π.χ. β-καρνοφυλλένιο), τρικυκλικά (π.χ. α-κεδρένιο) και μη κυκλικά (π.χ. α-φαρνεσένιο). Ποικιλία εμφανίζει επίσης και ο αριθμός των διπλών δεσμών C=C όπως το α-κεδρένιο με έναν διπλό δεσμό, το β-καρνοφυλλένιο με δύο διπλούς δεσμούς, το α-χουμουλένιο με τρεις διπλούς δεσμούς και το α-φαρνεσένιο με τέσσερις διπλούς δεσμούς [116,123]. Από τις αντιδράσεις των ατμοσφαιρικών σεσκιτερπενίων μόνο αυτές του β-καρνοφυλλενίου έχουν μελετηθεί λεπτομερώς. Όπως και στο λεμονένιο, έτσι και το β-καρνοφυλλένιο αντιδρά διαφορετικά ανάλογα σε ποιον από τους δυο δεσμούς (έσω ή έξω) γίνει η προσθήκη του  $O_3$ . Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι τα προϊόντα «πρώτης γενιάς» σχηματίζονται εξολοκλήρου μέσω της προσθήκης του  $O_3$  στον εσωκυκλικό διπλό δεσμό. Αφού καταναλωθεί το διαθέσιμο β-καρνοφυλλένιο τότε το  $O_3$  αντιδρά με τον εξωκυκλικό διπλό δεσμό, όπου παράγονται τα προϊόντα δεύτερης γενιάς [124]. Στην Εικόνα 18 παρουσιάζονται τα προϊόντα «πρώτης και δεύτερης γενιάς» της οζονόλυσης του β-καρνοφυλλενίου. Το πιο γνωστό προϊόν της οζονόλυσης αποτελεί το β-καρνοφυλλινικό οξύ το οποίο θεωρείται ένωση-δείκτης δευτερογενών

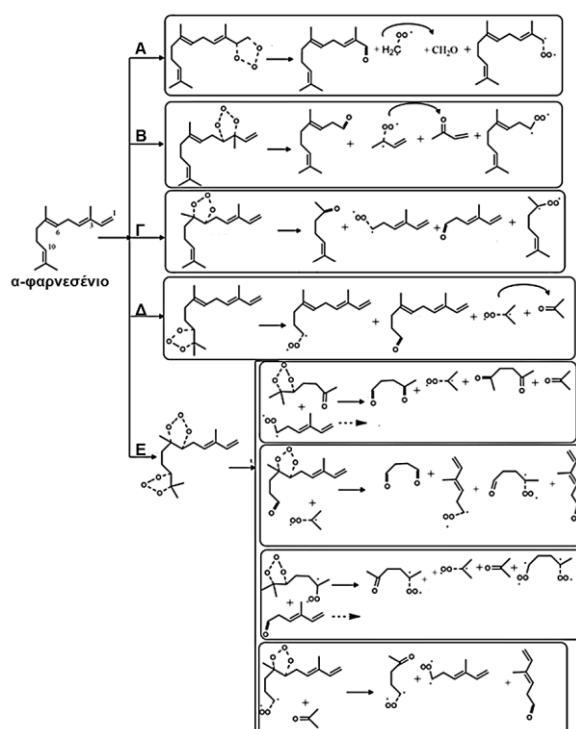
αντιδράσεων του β-καρυοφυλλενίου της ατμόσφαιρας και προσδιορίζεται κατά κόρον στα αιωρούμενα σωματίδια σε μελέτες πεδίου [112,125]. Στην Εικόνα 19 παρουσιάζεται η προτεινόμενη πορεία σχηματισμού του β-καρυοφυλλινικού οξέος μέσω της προσθήκης του O<sub>3</sub> στον εσωτερικό διπλό δεσμό στο β-καρυοφυλλένιο. Σχετικά με τα α+β-φαρνεσένια, πρόσφατη μελέτη εξερεύνησε τη χημική σύσταση των σωματιδίων που σχηματίζονται μετά την οζονόλυσή τους. Μεταξύ των ενώσεων που ανιχνεύτηκαν και ταυτοποιήθηκαν ανήκουν δικαρβοξυλικά οξέα (μηλονικό, ηλεκτρικό, γλουταρικό, αδιπικό κ.ά.) και γενικότερα ενώσεις με ποικίλες οξυγονούχες λειτουργικές ομάδες όπως πυροσταφιλικό οξύ, υδροξυακετόνη, ακοτινικό οξύ, λεβουλινικό οξύ κ.α. Το φαρνεσένιο με τους τέσσερις δεσμούς C=C στο μόριό του δύναται να αντιδράσει με πολλούς τρόπους με το O<sub>3</sub> σχηματίζοντας τουλάχιστον τέσσερα πρωτογενή οζονίδια με αποτέλεσμα να παράγονται πολλά και διαφορετικά προϊόντα, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 20 [125].



Εικόνα 18: Προϊόντα οζονόλυσής του β-καρυοφυλλενίου. (Α-πρώτης γενιάς, Β-δεύτερης γενιάς) [116].



Εικόνα 19: Πορεία σχηματισμού του β-καροφυλλινικού οξέος από την οζονόλυση του β-καροφυλλενίου [125].



Εικόνα 20: Προτεινόμενοι μηχανισμοί οζονόλυσης α-φαρνεσενίου [125].

### 3.2.1.4 Κυκλοαλκένια

Οι αντιδράσεις των κυκλοαλκενίων με το O<sub>3</sub> οδηγούν στην παραγωγή SOA. Συγκεκριμένα, έχει αναφερθεί πως οζονόλυση κυκλοαλκενίων όπως κυκλοπεντένιο, κυκλοεξένιο, κυκλοεπτένιο, 1-μεθυλοκυκλοπεντένιο, 1-μεθυλοκυκλοεξένιο και 3-μεθυλοκυκλοεξένιο οδηγούν στην παραγωγή πλήθους δικαρβοξυλικών οξέων, υδροξυδικαρβοξυλικών οξέων, αλκυλοεστέρων δικαρβοξυλικών οξέων και άλλων ενώσεων με μικτές οξυγονούχες

λειτουργικές ομάδες. Σε κάθε εξεταζόμενο κυκλοαλκένιο τα δικαυβοξυλικά οξέα ήταν αυτά που παράγονται σε μεγαλύτερες ποσότητες από όλες τις σχηματιζόμενες ενώσεις [126]. Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται τα ποσοστά μάζας κάθε ομάδας ενώσεων ως προς τις συνολικές ταυτοποιημένες ενώσεις που προσδιορίστηκαν στα έξι συστήματα οζονόλυσης της προαναφερθείσας μελέτης.

**Πίνακας 3: Ποσοστά μάζας (%) κάθε ομάδας ενώσεων σε κάθε σύστημα οζονόλυσης [126]**

Ομάδα ενώσεων	ΚΠΕ	ΚΕΞ	1-μεθυλο ΚΠΕ	1-μεθυλο ΚΕΞ	3-μεθυλο ΚΕΞ	ΚΕΠΤ
Δικαυβοξυλικά οξέα	77	75	60	67	67	66
Υδροξυ δικαυβοξυλικά οξέα	14	9	5	2	7	11
Αλκυλο-εστέρες	7	2	22	12	10	11
Άλλες ενώσεις	1	14	13	19	16	12

### 3.2.2 Αντιδράσεις με τις ρίζες OH

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη ενότητα, οι αντιδράσεις των VOCs με το O<sub>3</sub> τείνουν να σχηματίζουν ενώσεις χαμηλής πτητικότητας που καταλήγουν στην παραγωγή SOA. Εντούτοις, ο ρυθμός κατανάλωσης των VOC από τις ρίζες OH είναι υψηλότερος από αυτόν του O<sub>3</sub>. Αν και προϊόντα που σχηματίζονται από τις επαγόμενες από τις ρίζες OH αντιδράσεις έχουν γενικά μεγαλύτερη πτητικότητα από εκείνες του O<sub>3</sub>, μέρος των προϊόντων δύναται να οδηγήσει στον σχηματισμό SOA. Υπάρχουν όμως ενώσεις της ατμόσφαιρας, όπως οι ανθρωπογενώς εκπεμπόμενοι αρωματικοί υδρογονάνθρακες οι οποίοι σχεδόν δεν αντιδρούν με το O<sub>3</sub>, αλλά παράγουν οργανικά αερολύματα μόλις αντιδράσουν με τις ρίζες OH. Ωστόσο, οι μηχανισμοί των αντιδράσεων βιογενών και ανθρωπογενών VOC δεν έχουν πλήρως αποσαφηνιστεί μέχρι σήμερα [116]. Οι ρίζες OH παράγονται στην ατμόσφαιρα κυρίως μέσω της φωτοδιάσπασης του όζοντος σε O(<sup>1</sup>D) από την υπεριώδη ηλιακή ακτινοβολία και αντίδραση του O(<sup>1</sup>D) με τους υδρατμούς, όπως φαίνεται και στις παρακάτω αντιδράσεις [127]:



Επιπλέον, ρίζες OH μπορούν να σχηματιστούν και κατά την οζονόλυση των αλκενίων της αέριας φάσης [128], ενώ κάτω από συνθήκες χαμηλών επιπέδων NO<sub>x</sub> ρίζες OH μπορούν επίσης να παραχθούν σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις [127]:



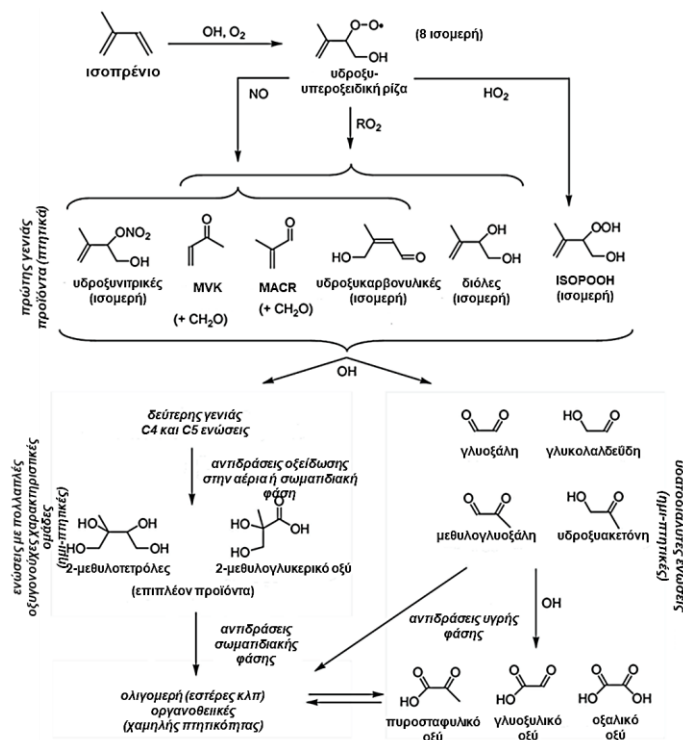
Σε αστικές περιοχές μπορεί να ευνοηθεί ο σχηματισμός ριζών OH μέσω της αντίδρασης (5) [129]:



Στις επόμενες ενότητες παρουσιάζονται χαρακτηριστικές αντιδράσεις μεταξύ των VOC με τις ρίζες OH.

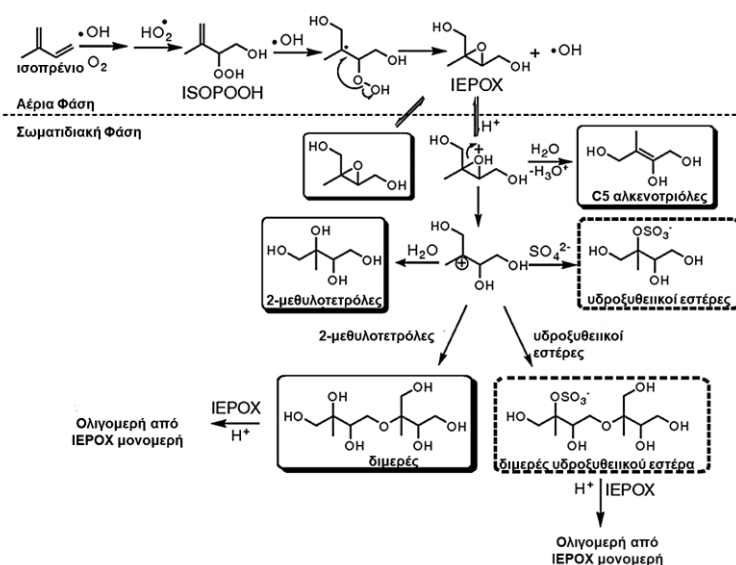
### 3.2.2.1 Ισοπρένιο

Η επαγόμενη από ρίζες OH οξείδωση του ισοπρενίου δεν οδηγεί άμεσα στον σχηματισμό SOA μιας και τα προϊόντα «πρώτης γενιάς» έχουν ιδιαίτερα υψηλές πτητικότητες (Εικόνα 21).



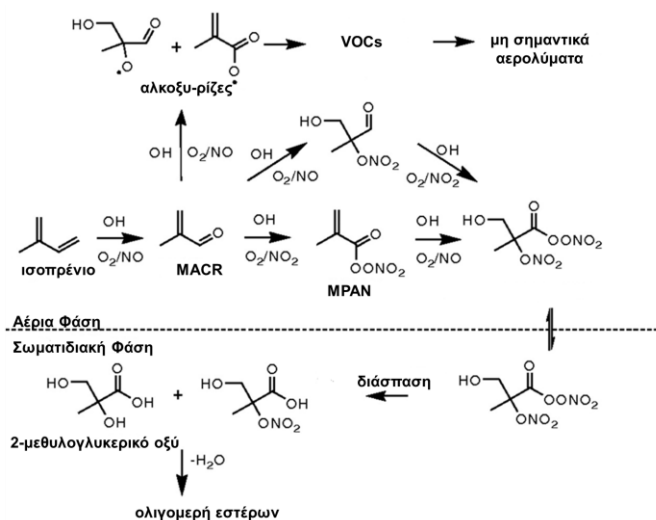
Εικόνα 21: Αντιδράσεις του ισοπρενίου που οδηγούν στον σχηματισμό SOA [130].

Οι υδροξυ-υπεροξειδικές ρίζες του ισοπρενίου που δύναται να σχηματισθούν οδηγούν στην παραγωγή των προϊόντων πρώτης γενιάς, που είναι ιδιαίτερα πτητικά και βρίσκονται στην αέρια φάση [130], όπως μεταξύ άλλων, MKV, MACR, δίολες και υδροξυ-υδροϋπεροξειδία ισοπρενίου (ISOPOOH). Τα προϊόντα καθορίζονται από την πορεία της υδροξυ-υπεροξειδικής ρίζας και της αφθονίας άλλων ατμοσφαιρικών ρύπων όπως NO<sub>x</sub> [131]. Περαιτέρω αντιδράσεις των προϊόντων «πρώτης γενιάς» σχηματίζουν πληθώρα ημιπτητικών προϊόντων εκ των οποίων αρκετά κατανέμονται στη σωματιδιακή φάση. Επιπλέον αντιδράσεις είτε στην αέρια ή τη σωματιδιακή φάση γίνεται να λάβουν χώρα, δημιουργώντας ενώσεις ακόμα χαμηλότερης πτητικότητας [130]. Η πορεία οξειδωσης του ισοπρενίου που συνεισφέρει περισσότερο στο σχηματισμό SOA, ιδιαίτερα σε χαμηλά επίπεδα NO<sub>x</sub>, είναι μέσω της δημιουργίας εποξυδιολών ισοπρενίου (IEPOX) [131]. Εκτιμάται ότι οι ποσότητες IEPOX που παράγονται παγκοσμίως ξεπερνούν τα 100 Tg C y<sup>-1</sup> [132]. Στην Εικόνα 22 παρουσιάζεται ο μηχανισμός σχηματισμού SOA μέσω της διαδρομής των IEPOX. Μέσω της πορείας αυτής σχηματίζονται οι 2-μεθυλοτετρόλες (2-μεθυλοερυθριτόλη και 2-μεθυλοθρεϊτόλη) πιο γνωστές ενώσεις-δείκτες του μετασχηματισμού του ισοπρενίου, ενώ σε όξινο περιβάλλον στην επιφάνεια των σωματιδίων, παρουσία SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> σχηματίζονται οι αντίστοιχοι θειικοί εστέρες των 2-μεθυλοτετρολών.



Εικόνα 22: Μηχανισμός σχηματισμού SOA μέσω της διαδρομής των β-IEPOX [133].

Η πορεία που παρουσιάστηκε στην Εικόνα 22 αφορά το β-IEPOX όμως εφαρμόζεται αντίστοιχα και στο δ-IEPOX. Υπό υψηλές συγκεντρώσεις NO<sub>x</sub>, ευνοείται ο αρχικός σχηματισμός της MACR (Εικόνα 23) η οποία οξειδώνεται στον νιτρικό εστέρα του μεθακρυλικού οξέος (MPAN) οδηγώντας τελικώς στον σχηματισμό SOA, με χαρακτηριστική ένωση το 2-μεθυλογλυκερικό οξύ [133].



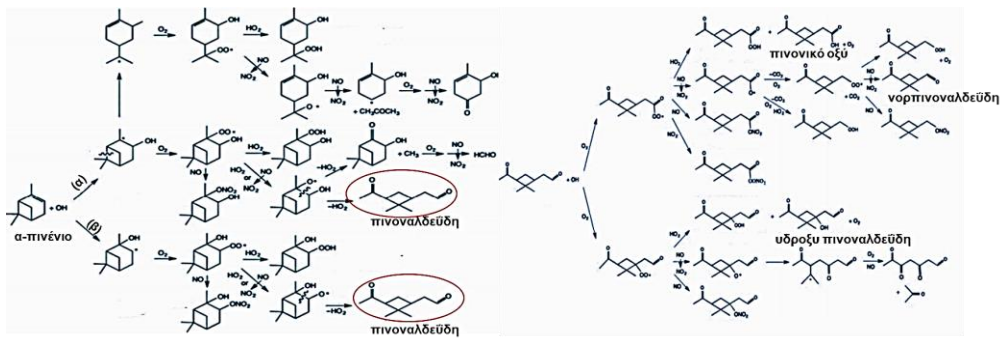
**Εικόνα 23:** Προτεινόμενος μηχανισμός σχηματισμού SOA από την οξείδωση του ισοπρενίου κάτω από υψηλά επίπεδα NO<sub>x</sub> [133].

Ωστόσο, επιπλέον μηχανισμοί έχουν προταθεί για το σχηματισμό του 2-μεθυλογλυκερικού οξέος μέσω της πορείας της MACR μεν, αλλά και μέσω σχηματισμού ενδιάμεσων λακτονών [134].

### 3.2.2.2 Μονοτερπένια

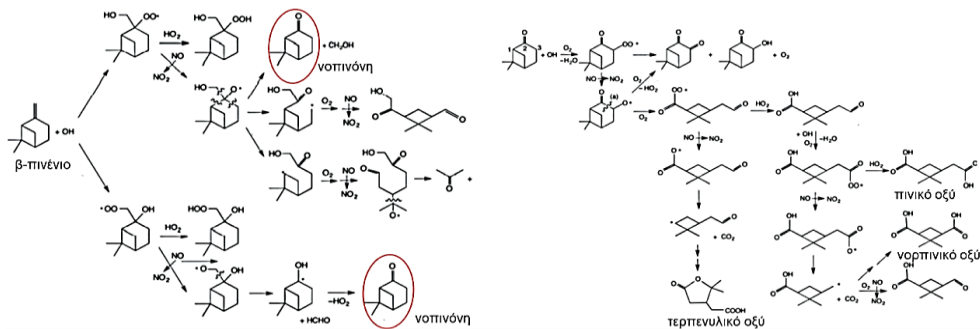
Η αντίδραση των ριζών OH με το α-πινένιο γίνεται κυρίως με προσθήκη στον διπλό δεσμό, αν και έχει προταθεί ότι λαμβάνει χώρα και απόσπαση υδρογόνου σε ποσοστό 12% [135]. Στην Εικόνα 24 παρουσιάζεται ο προτεινόμενος μηχανισμός οξείδωσης του α-πινενίου από τις ρίζες OH. Ομοίως με την οζονόλυση του α-πινενίου, η επαγόμενη από ρίζες OH οξείδωση οδηγεί στον σχηματισμό της πινοναλδεΐδης, μιας πτητικής ένωσης η οποία αντιδρά περαιτέρω με τις ρίζες OH, και όχι με το O<sub>3</sub>, ώστε να σχηματίσει SOA [136]. Ενώσεις όπως πινονικό οξύ, υδροξυπινοναλδεΐδη είναι μερικές που μπορούν να σχηματίσουν SOA [137,138].





**Εικόνα 24: Μηχανισμοί αντίδρασης α-πινενίου και πινωναλδεΐδης με τις ρίζες OH [116].**

Το β-πινένιο αντιδρά κυρίως με τις ρίζες OH και λιγότερο με το O<sub>3</sub>. Όπως και στην περίπτωση του α-πινενίου, η αντίδραση γίνεται κυρίως με την προσθήκη στον διπλό δεσμό, ενώ έχει παρατηρηθεί και απόσπαση υδρογόνου (15%) [139]. Αντίστοιχα με τον μηχανισμό του α-πινενίου έτσι και στο β-πινένιο τα προϊόντα που σχηματίζονται είναι πτητικά και η περαιτέρω, επαγόμενη από ρίζες OH, οξειδωση τους οδηγεί στον σχηματισμό SOA (Εικόνα 25). Τόσο η οζονόλυση όσο και η αντίδραση με τις ρίζες OH του β-πινενίου οδηγούν στον σχηματισμό της νοπινόνης. Περαιτέρω αντίδραση της νοπινόνης με τις ρίζες OH, γίνεται μέσω απόσπασης υδρογόνου από οποιοδήποτε δεσμό C-H του μορίου [140], με αποτέλεσμα να παράγονται ενώσεις SOA, όπως πινικό οξύ, νορπινικό οξύ κ.α.

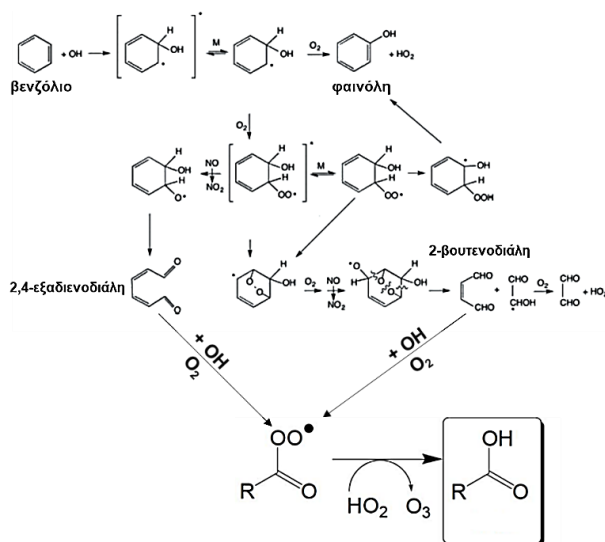


**Εικόνα 25: Μηχανισμοί αντίδρασης β-πινενίου και νοπινόνης με τις ρίζες OH [116].**

### 3.2.2.3 Αρωματικοί υδρογονάνθρακες

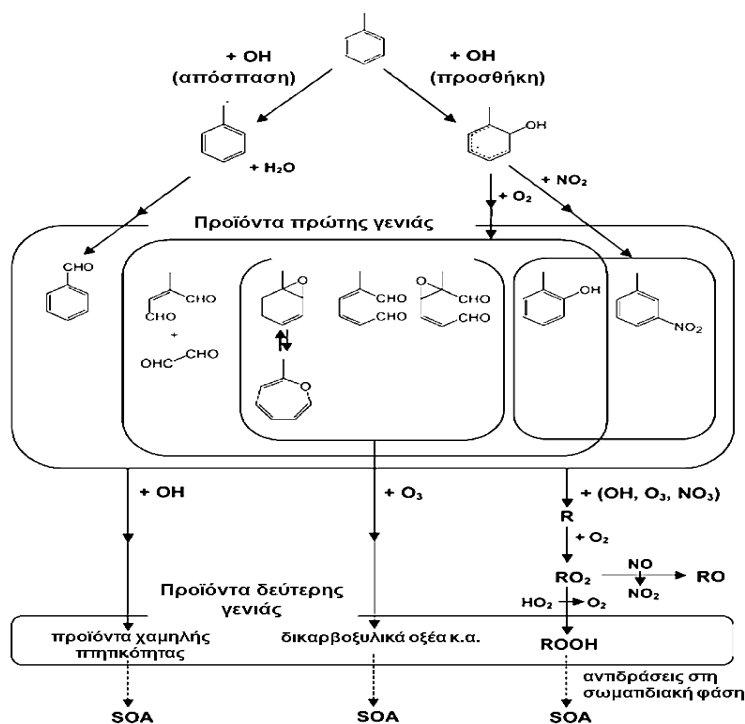
Σε αυτή την ενότητα θα συζητηθούν ορισμένοι μηχανισμοί μετασχηματισμού μονοκυκλικών και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων όπως του βενζολίου, τολουλίου, ναφθαλινίου και ανθρακενίου. Η οξειδωση του βενζολίου, ομοίως με των BVOCs, οδηγεί αρχικά στον σχηματισμό ενώσεων

όπως φαινόλη, 2-βουτενοδιάλη, 2,4-εξαδιενοδιάλη οι οποίες αντιδρούν περαιτέρω προς τον σχηματισμό ενώσεων SOA όπως καρβοξυλικά οξέα, οξοκαρβοξυλικά οξέα, δικαρβοξυλικά οξέα, αρωματικές νιτροενώσεις κ.α. [141,142] Στην Εικόνα 26 παρουσιάζεται προτεινόμενος μηχανισμός της οξειδωσης του βενζολίου.



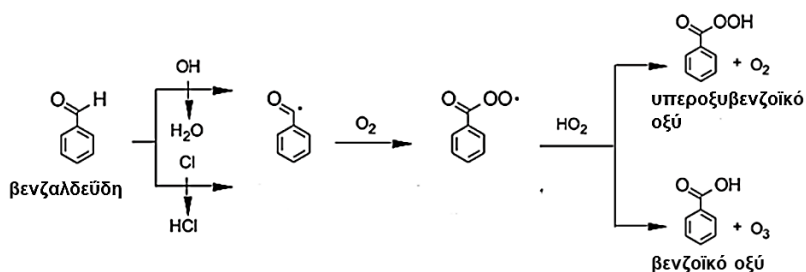
**Εικόνα 26: Μηχανισμοί αντίδρασης βενζολίου με τις ρίζες OH [116,141].**

Το τολουόλιο αποτελεί συχνά την ένωση με τη μεγαλύτερη αφθονία στην ατμόσφαιρα ανάμεσα στους αρωματικούς υδρογονάνθρακες, έχοντας επίσης σταθερά ταχύτητα μεγαλύτερη από εκείνη του βενζολίου. Για αυτούς τους λόγους συμμετέχει σημαντικά σε φωτοχημικές διεργασίες και έχει μελετηθεί εκτενώς [116]. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 27, η αντίδραση γίνεται είτε μέσω προσθήκης ή μέσω απόσπασης υδρογόνου, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται ενώσεις που δύναται να αντιδράσουν περαιτέρω με τους οξειδωτικούς παράγοντες της ατμόσφαιρας με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενώσεων χαμηλής πτητικότητας όπως δικαρβοξυλικά οξέα (ηλεκτρικό οξύ, μηλικό οξύ κ.α.) και οξοκαρβοξυλικά οξέα [143]



Εικόνα 27: Πορείες οξείδωσης του τολουολίου από τις ρίζες OH [143].

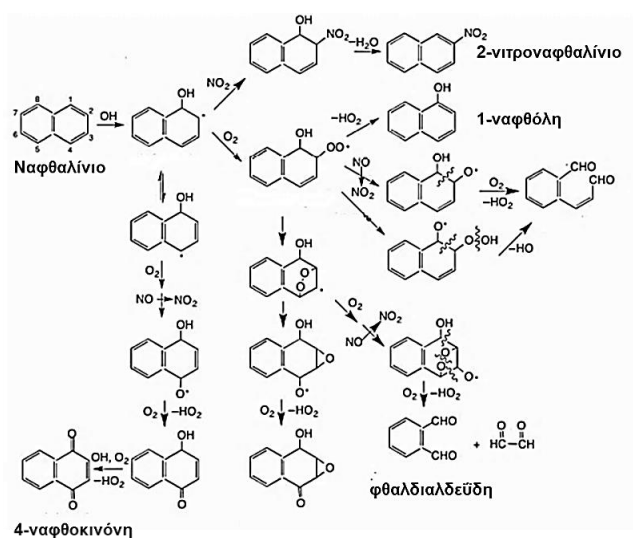
Στην Εικόνα 28 παρουσιάζεται προτεινόμενος μηχανισμός της οξείδωσης, από ρίζες OH ή Cl, της βενζαλδεΐδης προς τον σχηματισμό βενζοϊκού και υπεροξυβενζοϊκού οξέος [144].



Εικόνα 28: Προτεινόμενος μηχανισμός οξείδωσης της βενζαλδεΐδης από ρίζες OH και Cl [144].

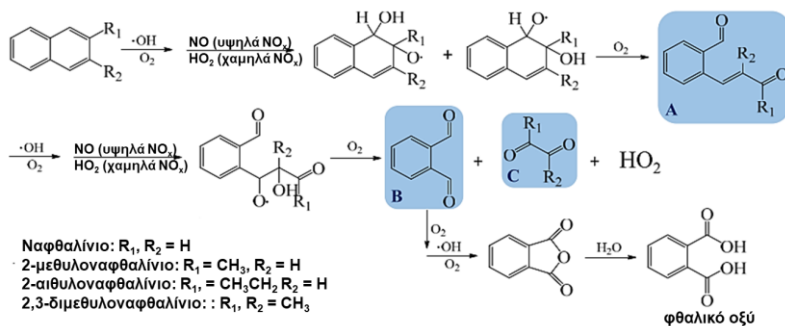
Οι ΠΑΥ πέρα από την αναγνωρισμένη τοξικότητά τους, συμμετέχουν σε πληθώρα χημικών αντιδράσεων τόσο στην αέρια όσο και στη σωματιδιακή φάση. Συγκεκριμένα, ΠΑΥς από 2 έως 4 δακτυλίους στο μόριό τους σε υψηλή τάση ατμών, όπως ναφθαλίνιο, φλουορένιο, ανθρακένιο, φαινανθρένιο, φλουορανθένιο και πυρένιο έχουν υψηλές σταθερές ταχύτητας αντίδρασης με τις ρίζες OH. Επισημαίνεται πως οι αντιδράσεις των ΠΑΥ με τις ρίζες OH

αποτελεί αξιοσημείωτο μηχανισμό απομάκρυνσης των πρώτων από την ατμόσφαιρα, που όμως μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό τοξικών προϊόντων. Τα προϊόντα οξείδωσης των ΠΑΥ της αέριας φάσης έχουν χαμηλότερες πτητικότητες και κατανέμονται στη σωματιδιακή φάση, κάνοντας τα σημαντικά συστατικά των SOA [145]. Στις Εικόνες 29 και 30 παρουσιάζονται μηχανισμοί οξείδωσης του ναφθαλινίου.



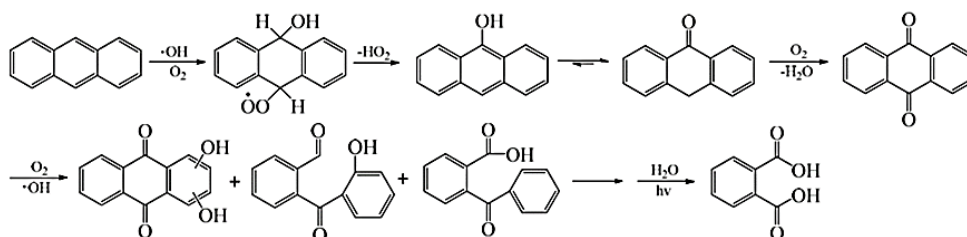
**Εικόνα 29: Μηχανισμοί οξείδωσης ναφθαλινίου της αέριας φάσης υπό την παρουσία  $\text{NO}_x$  [116].**

Επιπλέον οι αντιδράσεις του ναφθαλινίου όσο και των αλκυλο υποκατεστημένων ενώσεων του οδηγούν στο σχηματισμό φθαλικού οξέος και άλλων ενώσεων [146] [Εικόνα 30]. Αν και έχουν αναφερθεί και πρωτογενείς πηγές για το φθαλικό οξύ, η παρουσία του στην ατμόσφαιρα εκτιμάται ότι οφείλεται κυρίως σε δευτερογενείς μηχανισμούς [146,147].



**Εικόνα 30: Μηχανισμοί αντίδρασης του ναφθαλινίου και των αλκυλο-αναλόγων του [146].**

Αντίστοιχα στην Εικόνα 31 παρουσιάζεται ο μηχανισμός οξειδωσης του ανθρακενίου προς τον σχηματισμό φθαλικού οξέος.



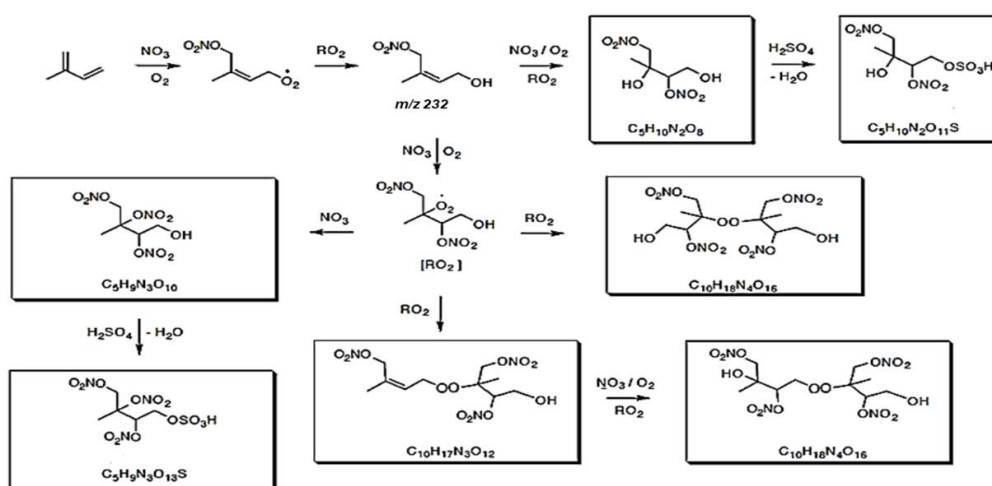
Εικόνα 31: Μηχανισμοί αντίδρασης του ανθρακενίου [146].

### 3.2.3 Αντιδράσεις με τις NO<sub>3</sub> ρίζες

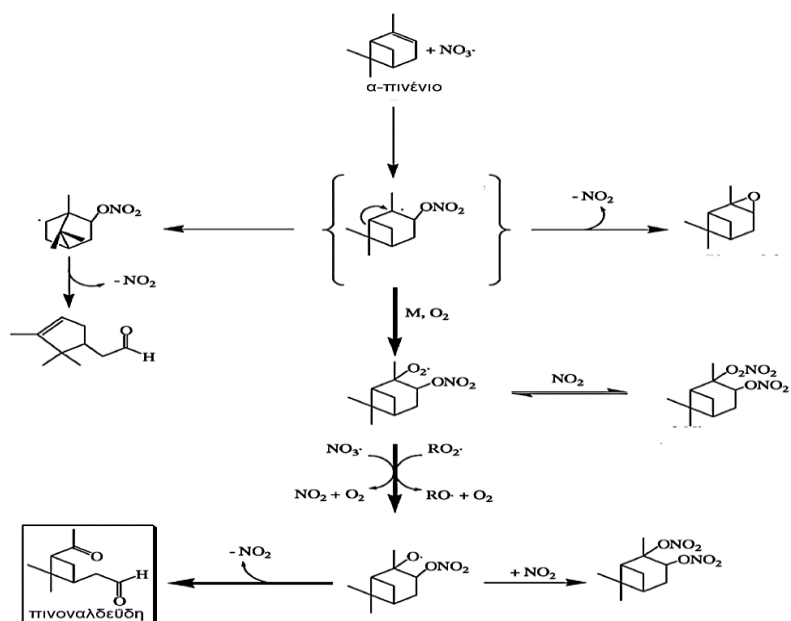
Οι NO<sub>3</sub> ρίζες αποτελούν ισχυρό οξειδωτικό παράγοντα της ατμόσφαιρας που μπορούν να δημιουργηθούν από την οξειδωση του NO<sub>2</sub> αλλά και από τη διάσπαση του N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις [148]:



Οι NO<sub>3</sub> ρίζες αντιδρούν με τα VOCs της ατμόσφαιρας (αλκένια, αρωματικά κ.α.) παράγοντας ενώσεις χαμηλής πτητικότητας, που στην περίπτωση των ΠΑΥ εμφανίζουν και σημαντική τοξικότητα [116]. Παρακάτω παρουσιάζονται προτεινόμενοι μηχανισμοί αντιδράσεων για χαρακτηριστικά BVOC της ατμόσφαιρας.



Εικόνα 32: Μηχανισμοί αντίδρασης οξειδωσης ισοπρενίου από ρίζες NO<sub>3</sub> [149].



Εικόνα 33: Μηχανισμοί αντίδρασης οξειδωσης α-πινενίου από ρίζες  $\text{NO}_3$  [149].

### 3.3 Αντιδράσεις υγρής φάσης που οδηγούν σε σχηματισμό SOA

Ο σχηματισμός δευτερογενών ατμοσφαιρικών αερολυμάτων δε σχετίζεται μόνο με αντιδράσεις της αέριας φάσης αλλά και της υγρής, δηλαδή σε σταγονίδια νεφών και ομίχλης ή και σε υδατικά σωματίδια της ατμόσφαιρας [116]. Διάφορες μελέτες έχουν εκπονηθεί σχετικά με τις χημικές διεργασίες των οργανικών ενώσεων στην ατμοσφαιρική υδατική φάση, προκειμένου να προσδιοριστεί η επίδρασή τους στην ατμοσφαιρική χημεία. Οι μελέτες αυτές έδειξαν ότι οι διεργασίες της υδατικής φάσης οδηγούν στο σχηματισμό προϊόντων χαμηλότερης πτητικότητας από ότι οι ανάλογες αντιδράσεις της αέριας φάσης. Έχει προταθεί ότι τα SOA που παράγονται μέσω διεργασιών στα σύννεφα και την ομίχλη από καρβονύλια, μονοκαρβοξυλικά οξέα, αλκοόλες και οργανικά υπεροξειδία περιλαμβάνουν δικαρβοξυλικά οξέα, εστέρες, πολυόλες, αμίνες, αμινοξέα, οργανοθειικές ενώσεις κ.α. [102]. Εκτιμάται πως μόνο το 10-30% του οργανικού υλικού των σύννεφων έχει χαρακτηριστεί. Οι μικροφυσικές διεργασίες που συμβαίνουν κατά τη διάρκεια ζωής ενός σύννεφου (εξάτμιση, συμπύκνωση, σύγκρουση, συνένωση) μπορούν να ανακατανέμουν τις χημικές ενώσεις ανάμεσα στις διάφορες φάσεις [151]. Οι αντιδράσεις των οργανικών ενώσεων στην υγρή φάση που οδηγούν στον σχηματισμό SOA, μπορούν να διαχωριστούν στις αντιδράσεις

ριζών και στις μη-ριζικές αντιδράσεις. Οι ριζικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν αντιδράσεις με ρίζες όπως OH, NO<sub>3</sub>, HO<sub>2</sub>, αλλά και ανιοντικές ρίζες όπως O<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sub>2</sub><sup>-</sup>, Br<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Οι μη-ριζικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν τις αντιδράσεις με H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> και O<sub>3</sub> καθώς και τις «αντιδράσεις συσσώρευσης», δηλαδή αντιδράσεις με τις οποίες τα σχηματιζόμενα προϊόντα είναι πολύ μεγαλύτερου μεγέθους από τα αντιδρώντα [102,152].

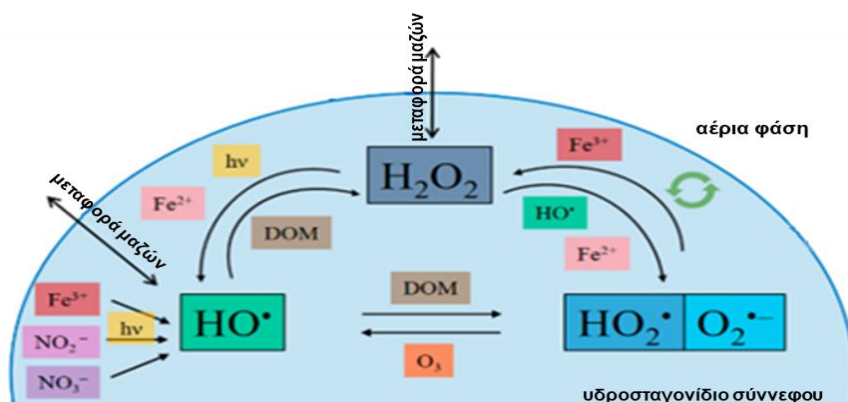
### 3.3.1 Αντιδράσεις ριζών

Από τις ελεύθερες ρίζες που συμμετέχουν στις αντιδράσεις της υγρής φάσης της ατμόσφαιρας, αυτές του OH είναι που παίζουν κυρίαρχο ρόλο [153]. Γενικά, οι ουδέτερες ρίζες (OH, HO<sub>2</sub>, NO<sub>3</sub>) μπορούν είτε να σχηματισθούν εντός της υγρής φάσης είτε να μεταφερθούν από την αέρια στην υγρή μέσω διάχυσης. Αντίθετα, οι ανιοντικές ρίζες παράγονται αποκλειστικά στην υγρή φάση. Η οξειδωτική ισχύς των ελεύθερων ριζών αυξάνεται σύμφωνα με την παρακάτω σειρά: Br<sub>2</sub><sup>-</sup> < Cl<sub>2</sub><sup>-</sup> < NO<sub>3</sub> ≈ SO<sub>4</sub><sup>-</sup> < HO [151]. Σχετικά με τις ρίζες OH, κύριο χαρακτηριστικό των επαγόμενων από αυτές αντιδράσεων στην υγρή φάση είναι ο σχηματισμός χαμηλής πτητικότητας ενώσεων με αριθμό ανθράκων μικρότερο, ίδιο ή ακόμα και μεγαλύτερο από αυτόν του αντιδρώντος. Από τη στιγμή που τα προϊόντα παραμένουν στα σωματίδια αφού το νερό των σταγονιδίων εξατμιστεί, αυτές οι αντιδράσεις είναι πολύ σημαντικές για τον σχηματισμό SOA [116,151]. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, οι ρίζες OH μπορούν είτε να μεταφερθούν μέσω διάχυσης από την αέρια φάση είτε να σχηματισθούν απευθείας στην υγρή φάση. Ο σχηματισμός των ριζών OH στην υγρή φάση είναι διαφορετικός από εκείνον της αέρια φάσης και περιλαμβάνει τις αντιδράσεις φωτόλυσης των H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HNO<sub>2</sub> και HNO<sub>3</sub> της υγρής φάσης καθώς και μέσω της φωτοχημείας του σιδήρου. Πιο συγκεκριμένα, τόσο η αντίδραση fenton όσο και η φωτόλυση του Fe<sup>(III)</sup>(OH)<sup>2+</sup> δύναται να οδηγήσουν στον σχηματισμό ριζών OH σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις [151].





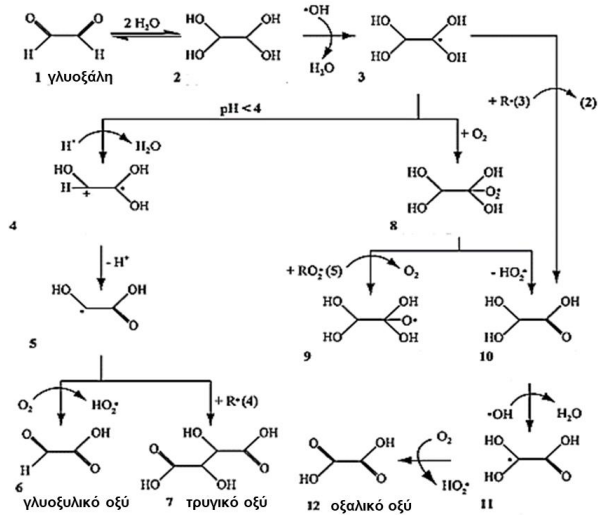
Οι τρόποι σχηματισμού των ριζών OH συνοψίζονται στην Εικόνα 34.



Εικόνα 34: Πορείες σχηματισμού και καταστροφής των ριζών OH. Το διπλό κυκλικό βέλος υποδηλώνει συνδυασμό ριζών. DOM = dissolved organic matter [151].

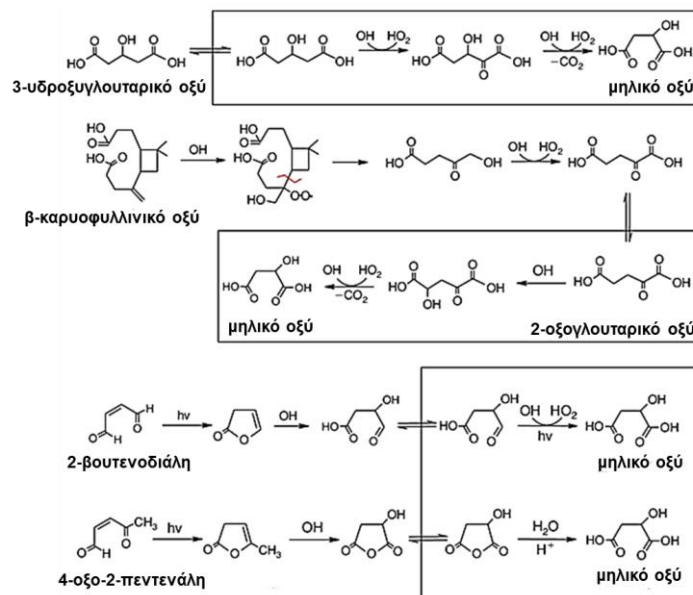
Οι ρίζες OH μπορούν να αντιδράσουν με τις οργανικές ενώσεις με διαφορετικές πορείες όπως προσθήκη σε διπλό δεσμό ή σε αρωματικό δακτύλιο, απόσπαση υδρογόνου ή μεταφορά ηλεκτρονίου. Οι αντιδράσεις αυτές μπορούν να οδηγήσουν είτε στη θραυσματοποίηση είτε στον σχηματισμό οξυγονούχων οργανικών ενώσεων, εισάγοντας καινούργια λειτουργική ομάδα. Ωστόσο, άλλη πορεία είναι πιθανή όταν με την εξάτμιση του νερού και της αναμενόμενης αύξησης των συγκεντρώσεων των διαλυμένων ουσιών, είναι πιθανό να λάβει χώρα συνδυασμός ριζών με αποτέλεσμα τη δημιουργία ολιγομερών ή, γενικότερα, μεγαλύτερου μεγέθους ενώσεων [151]. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το οξαλικό οξύ, όπου οι πορείες θραυσματοποίησης και σχηματισμού μεγαλύτερου μοριακού βάρους ενώσεων δρουν ανταγωνιστικά, με είτε την τελική παραγωγή CO<sub>2</sub> ή τον διμερισμό αντίστοιχα [154]. Στις παρακάτω Εικόνες παρουσιάζονται προτεινόμενοι μηχανισμοί αντιδράσεων με τις ρίζες OH. Συγκεκριμένα στην Εικόνα 35 παρουσιάζονται μηχανισμοί αντίδρασης της γλυοξάλης που οδηγούν στον σχηματισμό ενώσεων SOA όπως το τρυγικό και το οξαλικό οξύ.





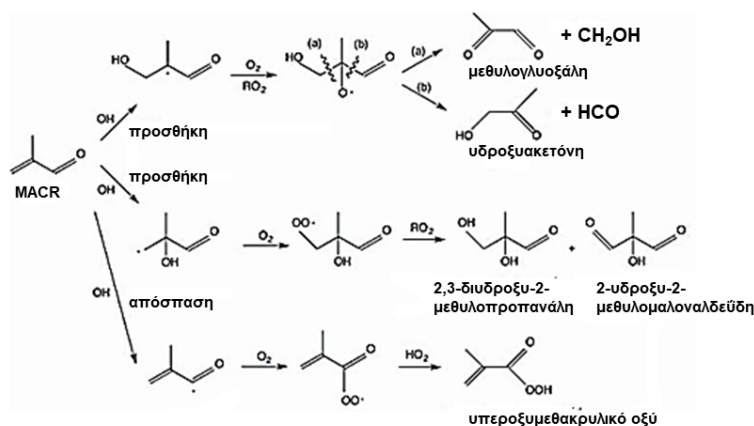
**Εικόνα 35: Μηχανισμός αντίδρασης οξειδωσης από τις ρίζες OH της γλυοξάλης [155].**

Στην Εικόνα 36 παρουσιάζονται πιθανοί μηχανισμοί σχηματισμού του μηλικού οξέος, ενός σημαντικού συστατικού των SOA, στην υγρή φάση από σειρά υποκινητών όταν αντιδρούν με τις ρίζες OH στην υγρή φάση.



**Εικόνα 36: Πιθανοί μηχανισμοί σχηματισμού μηλικού οξέος. Οι αντιδράσεις στα πλαίσια αναπαριστούν την υγρή φάση [156].**

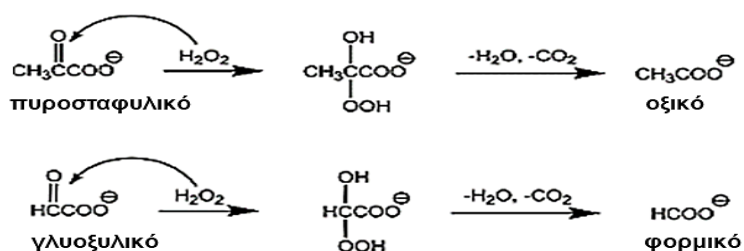
Στην Εικόνα 37 παρουσιάζονται πιθανοί μηχανισμοί αντίδρασης της MACR, που αποτελεί προϊόν οξειδωσης του ισοπρενίου από ρίζες OH και O<sub>3</sub> στην αέρια φάση, με τις ρίζες OH της υγρής φάσης.



Εικόνα 37: Μηχανισμοί αντίδρασης οξειδωσης της MACR από ρίζες OH [116].

### 3.3.2 Μη ριζικές αντιδράσεις

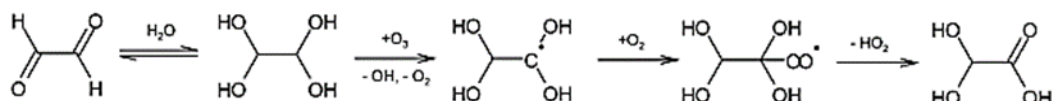
Οι μη ριζικές αντιδράσεις περιλαμβάνουν αντιδράσεις οξειδωσης, από οξειδωτικούς παράγοντες όπως  $H_2O_2$  και  $O_3$  αλλά και μη οξειδωτικές αντιδράσεις, όπως αντιδράσεις σχηματισμού ακεταλών/ημιακεταλών, αλδολικές αντιδράσεις και αντιδράσεις εστεροποίησης [152]. Το  $H_2O_2$ , με συγκεντρώσεις στην υγρή φάση που φτάνουν μέχρι  $100\mu M$  [152], αποτελεί σημαντικό οξειδωτικό παράγοντα, με πιο γνωστή τη μετατροπή του S(IV) σε S(VI) [157]. Μπορεί ακόμα να συμμετάσχει και σε αντιδράσεις με οργανικές ενώσεις, όπως μονοκαρβοξυλικά οξέα, αλδεΐδες και ακόρεστες ενώσεις όπως η MACR. Ωστόσο, η δραστηριότητα των αλδεϋδών, όπως γλυκολαλδεϋδη και γλυοξάλη, στις αντιδράσεις με το  $H_2O_2$  είναι μικρή [158]. Στην Εικόνα 38 παρουσιάζονται οι πιθανοί μηχανισμοί αντίδρασης του πυροσταφυλικού και γλυοξυλικού οξέος με το  $H_2O_2$ .



Εικόνα 38: Μηχανισμοί αντίδρασης οξοκαρβοξυλικών οξέων με το  $H_2O_2$  [158].

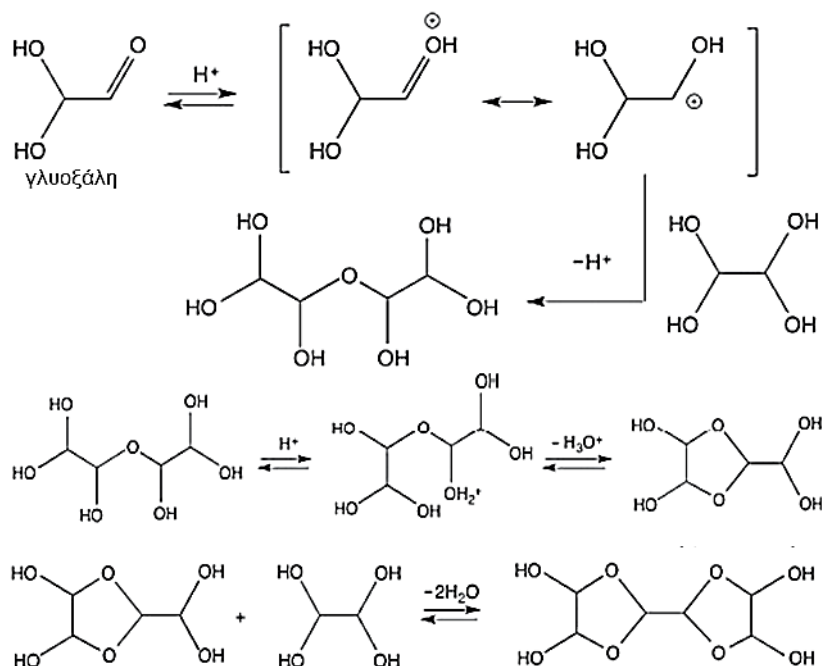
Αντίστοιχα με το  $H_2O_2$ , έτσι και το  $O_3$  αποτελεί σημαντικό οξειδωτικό της υγρής φάσης, που συμμετέχει τόσο στη μετατροπή του S(IV) σε S(VI) όσο και σε αντιδράσεις με οργανικές ενώσεις. Αντίθετα με τις ρίζες OH, το  $O_3$  είναι

λιγότερο σταθερό στην υγρή φάση, ωστόσο μπορεί να αντιδράσει με πληθώρα οργανικών ενώσεων, όπως αλδεΐδες (γλυοξάλη, μεθυλογλυοξάλη, γλυκολαλδεΐδη) [158], κετόνες (κυκλοπεντανόνη, 2-εξανόνη) [159], αμίνες (διαιθυλαμίνη, διαιθανολαμίνη) [160], ακόρεστες ενώσεις (α-πινένιο, φουμαρικό οξύ, MACR, MVK) [161,162] και αρωματικές ενώσεις (βενζοϊκό οξύ) [161]. Στην Εικόνα 39 παρουσιάζεται πιθανός μηχανισμός αντίδρασης της γλυοξάλης με το O<sub>3</sub>.

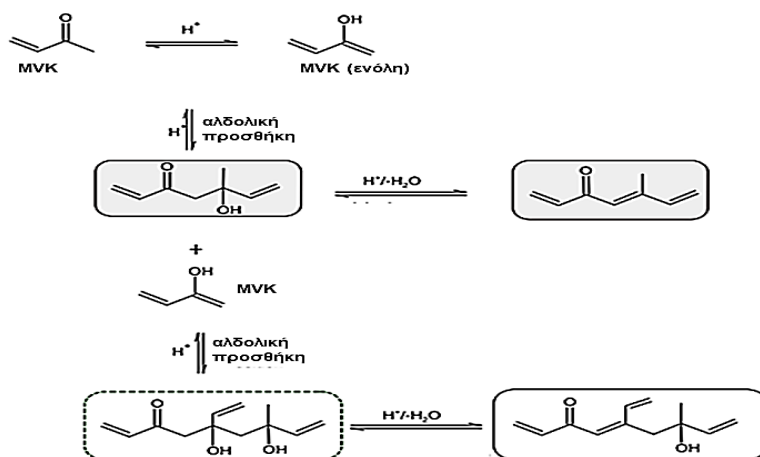


**Εικόνα 39: Μηχανισμός αντίδρασης γλυοξάλης με το O<sub>3</sub> [158].**

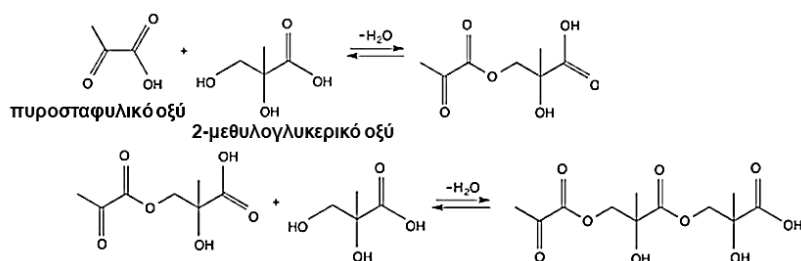
Στις παρακάτω Εικόνες παρουσιάζονται προτεινόμενοι μηχανισμοί της αντίδρασης της γλυοξάλης προς τον σχηματισμό ημιακετάλης (Εικόνα 40), της αλδολικής αντίδρασης του MVK (Εικόνα 41) και της αντίδρασης εστεροποίησης (Εικόνα 42) του πυροσταφυλικού οξέος και του 2-μεθυλογλυκερικού οξέος.



**Εικόνα 40: Μηχανισμός αντίδρασης γλυοξάλης προς το σχηματισμό ημι-ακετάλης [116].**



Εικόνα 41: Μηχανισμός αλδολικής αντίδρασης της MVK [163].



Εικόνα 42: Μηχανισμός αντίδρασης εστεροποίησης του πυροσταφυλικού οξέος με το 2-μεθυλογλυκερικό οξύ [116].

### 3.4 Ετερογενείς αντιδράσεις

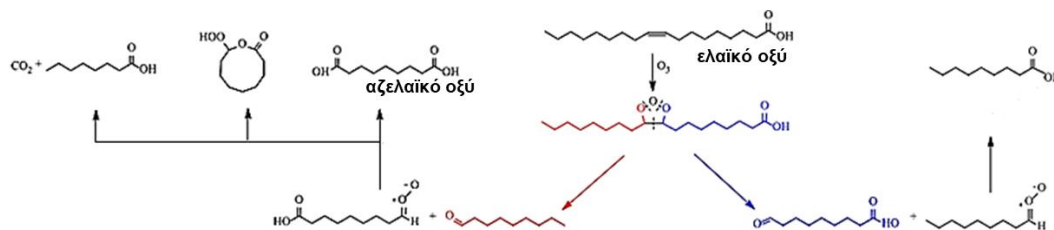
Οι ετερογενείς αντιδράσεις της ατμόσφαιρας λαμβάνουν χώρα σε παραπάνω από μια φάσεις, για παράδειγμα όταν μια ένωση της αέριας φάσης αντιδρά με μια της υγρής ή στερεής σωματιδιακής φάσης [39]. Οι επιφάνειες υγρών και στερεών σωματιδίων προχωρούν σε ετερογενείς αντιδράσεις οξειδωσης από τους οξειδωτικούς παράγοντες της αέριας φάσης ( $O_3$ , ρίζες  $OH$  και  $NO_3$ ). Με τις ενώσεις που συμμετέχουν σε αυτές τις αντιδράσεις περιλαμβάνουν χαμηλής πτητικότητας πρωτογενείς και δευτερογενείς ανθρωπογενείς και βιογενείς ενώσεις, όπως αλκάνια, αλκανοϊκά οξέα, αλκενικά οξέα, δικαρβοξυλικά οξέα, πολυόλες, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες κ.α. [116]. Οι ετερογενείς αντιδράσεις αποτελούν αξιοσημείωτες διεργασίες της ατμόσφαιρας για τους εξής λόγους:

- i. Επιδρούν στη μεταφορά και τον μετασχηματισμό των VOCs, έτσι ώστε οι συγκεντρώσεις των VOCs και των οξειδωτικών της αέριας φάσης μπορούν να αλλάξουν τοπικά αλλά και περιφερειακά [164]. Για παράδειγμα, μελέτη σε μοντέλο για τις συγκεντρώσεις της γλυοξάλης στην πόλη του Μεξικό έδειξαν από 3 έως 4 φορές υψηλότερες συγκεντρώσεις γλυοξάλης απουσία ετερογενών αντιδράσεων, συγκριτικά με εκείνες όπου ετερογενείς αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα [165].
- ii. Οδηγούν στον σχηματισμό δικαρβονυλίων και οργανικών οξέων, που αντιδρούν περαιτέρω και οδηγούν στον σχηματισμό SOA [166,167].
- iii. Αλλοιώνουν τις φυσικοχημικές ιδιότητες των ατμοσφαιρικών σωματιδίων, όπως το μέγεθος, τις οπτικές και υγροσκοπικές ιδιότητες αλλά και τη χημική δραστηριότητα.[164,168].
- iv. Μπορούν να οδηγήσουν στον σχηματισμό ενώσεων αυξημένης τοξικότητας [116].

#### **3.4.1 Αντιδράσεις με το O<sub>3</sub>**

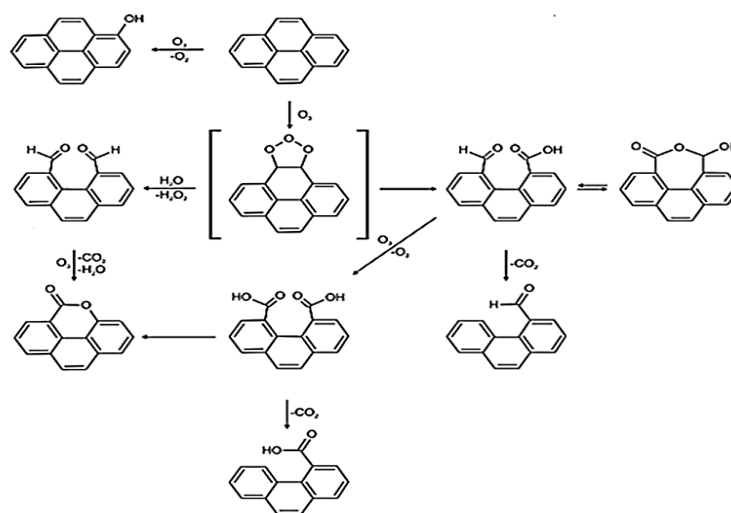
Οι ετερογενείς αντιδράσεις του όζοντος αναμένεται να λάβουν χώρα με οργανικές ενώσεις με ακόρεστους δεσμούς στο μόριό τους ομοίως με τις ενώσεις της αέριας φάσης. Ωστόσο, αντίθετα από τις ομογενείς αντιδράσεις του όζοντος με ενώσεις της αέριας φάσης όπου οι μηχανισμοί έχουν εκτενώς διερευνηθεί και περιλαμβάνουν σχηματισμό ενδιάμεσων Criegee, οι μηχανισμοί των ετερογενών αντιδράσεων του O<sub>3</sub> δεν έχουν πλήρως αποσαφηνιστεί, ενώ εκτιμάται ότι εξαρτώνται από τη δομή της επιφάνειας του σωματιδίου [116]. Ενώσεις που υπάρχουν σε στερεά ή υγρά σωματίδια της ατμόσφαιρας και συμμετέχουν σε ετερογενείς αντιδράσεις με το O<sub>3</sub> περιλαμβάνουν ακόρεστα λιπαρά οξέα, αλκένια μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας, ΠΑΥς κ.α. Από τα ακόρεστα λιπαρά οξέα το ελαϊκό οξύ είναι ίσως το πιο μελετημένο όσον αφορά τους μηχανισμούς και τον ρυθμό των αντιδράσεων του [169]. Το ελαϊκό οξύ εκπέμπεται από διάφορες ανθρωπογενείς και βιογενείς πηγές, όπως εκπομπές οχημάτων, καύση βιομάζας, εκπομπές από μαγείρεμα και από ανώτερα φυτά [170,171]. Όπως έχει προταθεί από πειραματικές μελέτες, η οζονόλυση του ελαϊκού οξέος οδηγεί στον σχηματισμό μονοκαρβοξυλικών οξέων, δικαρβοξυλικών οξέων με

κυριότερο το αζελαϊκό και καρβονυλικών ενώσεων [172,173]. Ο μηχανισμός της οζονόλυσης, όπως έχει προταθεί, περιλαμβάνει τον σχηματισμό οζονιδίου, το οποίο οδηγεί στο σχηματισμό ενδιάμεσων Criegee (Εικόνα 43) [172].



**Εικόνα 43: Προτεινόμενος μηχανισμός οζονόλυσης ελαϊκού οξέος [172].**

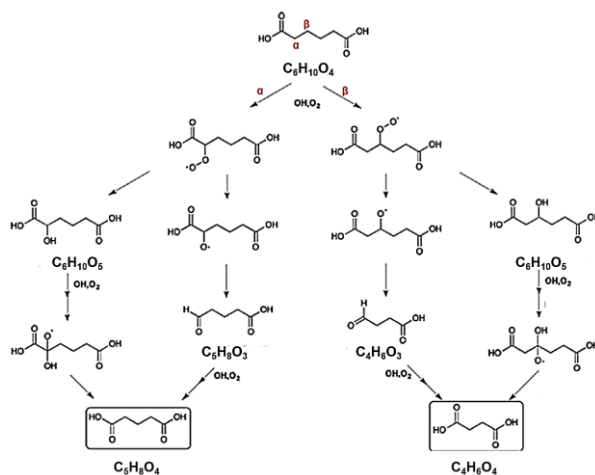
Σε ετερογενείς αντιδράσεις με το O<sub>3</sub> φαίνεται να συμμετέχουν και οι ΠΑΥς της σωματιδιακής φάσης, οι οποίες θεωρούνται αποτελεσματικές διαδικασίες μετασχηματισμού [116]. Συγκεκριμένα, ΠΑΥς της σωματιδιακής φάσης όπως ανθρακένιο, φαινανθρένιο, πυρένιο και φλουορανθένιο, δηλαδή με 3 ή 4 δακτυλίους στο μόριό τους, αν και αυτοί με 3 δακτυλίους βρίσκονται κυρίως στην αέρια φάση, έχει αναφερθεί ότι αντιδρούν με το O<sub>3</sub> οδηγώντας στον σχηματισμό ΠΑΥ με οξυγονούχες ομάδες (-COOH, -CO, -OH) [174,175]. Στην παρακάτω Εικόνα 44 παρουσιάζεται ενδεικτικά ο προτεινόμενος μηχανισμός οζονόλυσης του πυρενίου.



**Εικόνα 44: Μηχανισμός οζονόλυσης πυρενίου [174].**

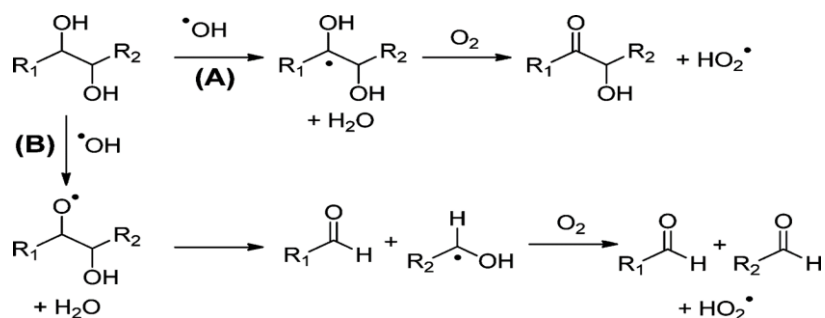
### 3.4.2 Αντιδράσεις με τις ρίζες OH

Οι ρίζες OH συμμετέχουν ευρέως σε ετερογενείς αντιδράσεις στην επιφάνεια των σωματιδίων, έχοντας  $\gamma_r$  (δραστικούς συντελεστές προσρόφησης–reactive uptake coefficients) μεταξύ 0,1–1,0 αρκετά μεγαλύτερους από τους αντίστοιχους των  $O_3$  και ριζών  $NO_3$ , δηλαδή εμφανίζουν μεγαλύτερη πιθανότητα αντίδρασης κατά τη σύγκρουση αερίου-σωματιδίου [116,176]. Μεγάλη ποικιλία ενώσεων συμμετέχει σε αντιδράσεις με ρίζες OH, περιλαμβάνοντας κορεσμένα και ακόρεστα καρβοξυλικά οξέα, ΠΑΥς, χοπάνια, την 1,6-ανυδρο-β-γλυκοπυρανόζη (λεβογλουκοζάνη) κ.ά. Μια πολύ σημαντική κατηγορία ενώσεων που αντιδρούν ετερογενώς με τις ρίζες OH είναι αυτή των δικαρβοξυλικών οξέων, όπου μεγάλου μοριακού βάρους δικαρβοξυλικά οξέα, αποικοδομούνται σε μικρότερα, παίζοντας σημαντικό ρόλο στη διαδικασία ατμοσφαιρικής «ωρίμανσης» των αερολυμάτων [173]. Εργαστηριακά πειράματα φωτοξείδωσης του αζελαϊκού οξέος κατέληξαν στην ευνοούμενη διάσπαση του C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> δεσμού, οδηγώντας στον σχηματισμό ηλεκτρικού και γλουταρικού οξέος. Περαιτέρω φωτοξείδωση του ηλεκτρικού οξέος οδηγεί στον σχηματισμό οξαλικού οξέος, με την παραγωγή υδροξυδικαρβοξυλικών οξέων, όπως το μηλικό οξύ, ως ενδιάμεσα [177,178]. Στην Εικόνα 45 παρουσιάζεται ο προτεινόμενος μηχανισμός της ετερογενούς οξειδωσης του αδιπικού οξέος από ρίζες OH προς τον τελικό σχηματισμό ηλεκτρικού και γλουταρικού οξέος. Αξίζει να σημειωθεί ο σχηματισμός του 3-υδροξυγλουταρικού οξέος και του 2-υδροξυγλουταρικού οξέος ως ενδιάμεσα.



Εικόνα 45: Μηχανισμός αντίδρασης οξειδωσης του αδιπικού οξέος από ρίζες OH [179].

Επιπλέον, σε ετερογενείς αντιδράσεις οξειδωσης από ρίζες OH δύναται να συμμετέχουν οι πολυόλες των αιωρούμενων σωματιδίων οι οποίες συχνά αποτελούν και ενώσεις-δείκτες συγκεκριμένων διεργασιών, όπως για παράδειγμα η 2-μεθυλοερυθρίνη που αποτελεί δείκτη δευτερογενών αντιδράσεων του ισοπρενίου [133] ή η λεβογλουκοζάνη οποία εκπέμπεται στην ατμόσφαιρα κατά την πυρόλυση της κυτταρίνης σε θερμοκρασίες >300°C [98]. Όπως αναφέρεται σε πρόσφατη μελέτη η, επαγόμενη από ρίζες OH, οξείδωση των σωματιδιακών πολυολών μπορεί να οδηγήσει σε σχηματισμό ενώσεων υψηλότερης πηχτικότητας (Εικόνα 46).

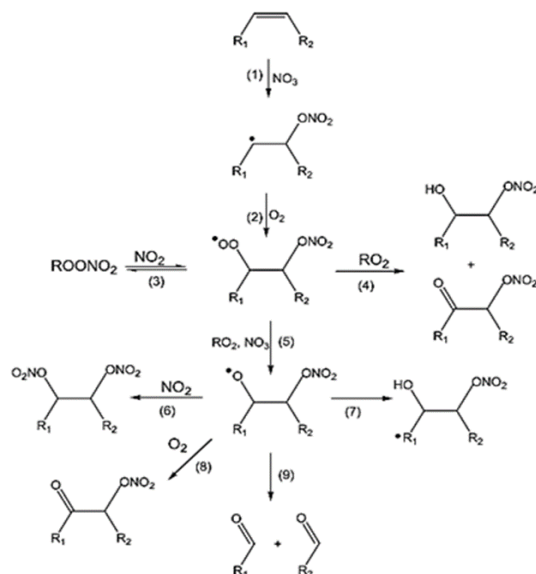


Εικόνα 46: Προτεινόμενες πορείες αντίδρασης σωματιδιακών πολυολών με τις ρίζες OH [180].

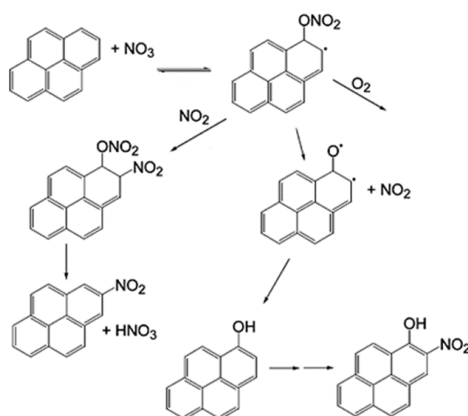
### 3.4.3 Αντιδράσεις με τις ρίζες NO<sub>3</sub>

Επιπρόσθετα στους άλλους οξειδωτικούς παράγοντες της ατμόσφαιρας, οι ρίζες NO<sub>3</sub> θεωρούνται σημαντικές στις ετερογενείς αντιδράσεις των οργανικών αερολυμάτων, με τους δραστικούς συντελεστές προσρόφησης να εμφανίζουν μεγάλη ποικιλία από ~2 × 10<sup>-4</sup> μέχρι και >0,1 σε στερεά και υγρά σωματίδια [176]. Δεδομένου ότι σε ρυπασμένες ατμόσφαιρες κατά τη διάρκεια της νύχτας οι συγκεντρώσεις των ριζών NO<sub>3</sub> μπορούν να φτάνουν μερικές δεκάδες pptv [41], οι ετερογενείς αντιδράσεις των ακόρεστων ενώσεων με τις ρίζες NO<sub>3</sub> είναι εξίσου σημαντικές με αυτές του O<sub>3</sub>, όπως και αντίστοιχες με τις αντιδράσεις των κορεσμένων ενώσεων με τις ρίζες OH [181]. Στην Εικόνα 47 παρουσιάζεται προτεινόμενος μηχανισμός αντίδρασης αλκενίου με NO<sub>3</sub> ρίζες υπό παρουσία O<sub>2</sub> και NO<sub>2</sub>. Σημαντικές ετερογενείς αντιδράσεις με τις ρίζες NO<sub>3</sub> λαμβάνουν χώρα μεταξύ των ΠΑΥ της σωματιδιακής φάσης, με το παράδειγμα του πυρενίου να παρουσιάζεται στην Εικόνα 48.





Εικόνα 47: Μηχανισμός αντίδρασης αλκενίου με τις ρίζες  $\text{NO}_3$  παρουσία  $\text{O}_2$  και  $\text{NO}_2$  [181].



Εικόνα 48: Μηχανισμός αντίδρασης πυρενίου με τις ρίζες  $\text{NO}_3$  [182].

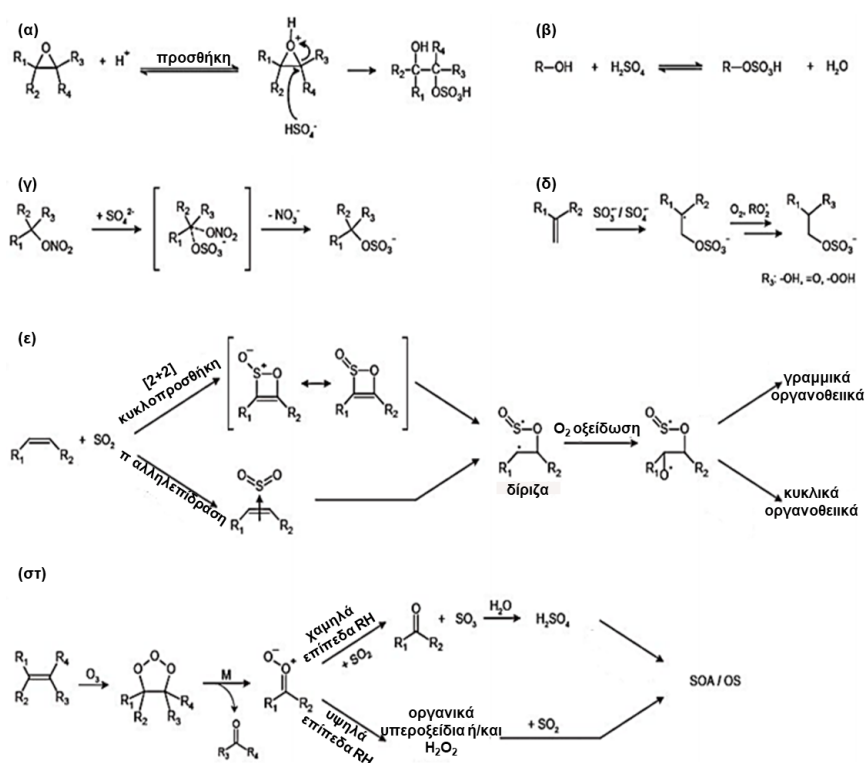
### 3.5 Οργανοθειικές ενώσεις (Organosulfates)

Οι οργανοθειικές ενώσεις της ατμόσφαιρας ( $\text{R-OSO}_3\text{H}$ ), ή αλλιώς οι θειικοί εστέρες οργανικών ενώσεων, αποτελεί αξιοσημείωτη ομάδα ενώσεων, των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων που παράγονται δευτερογενώς, που σύμφωνα με πρόσφατες μελέτες φαίνεται να αποτελούν το 5-30% του οργανικού κλάσματος των  $\text{A}_{\Sigma 10}$  [183]. Ωστόσο, η σύνθεσή τους, τα επίπεδα των συγκεντρώσεών τους, ο σχηματισμός και ο μετασχηματισμός τους παραμένει ακόμα υπό διερεύνηση. Η αρχική θεώρηση για τον σχηματισμό των οργανοθειικών ενώσεων ήταν μέσω ετερογενών αντιδράσεων ανάμεσα σε

ανθρωπογενώς εκπεμπόμενα θειικά σωματίδια και βιογενείς οργανικές ενώσεις [133,184,185]. Πρόσφατες όμως μελέτες υπέδειξαν πολύ μεγάλη ποικιλία στις πηγές των οργανοθειικών ενώσεων [186-189], ενώ προτείνουν και άλλους μηχανισμούς αντιδράσεων στις οποίες συμμετέχει και το SO<sub>2</sub> της αέρια φάσης [190,191].

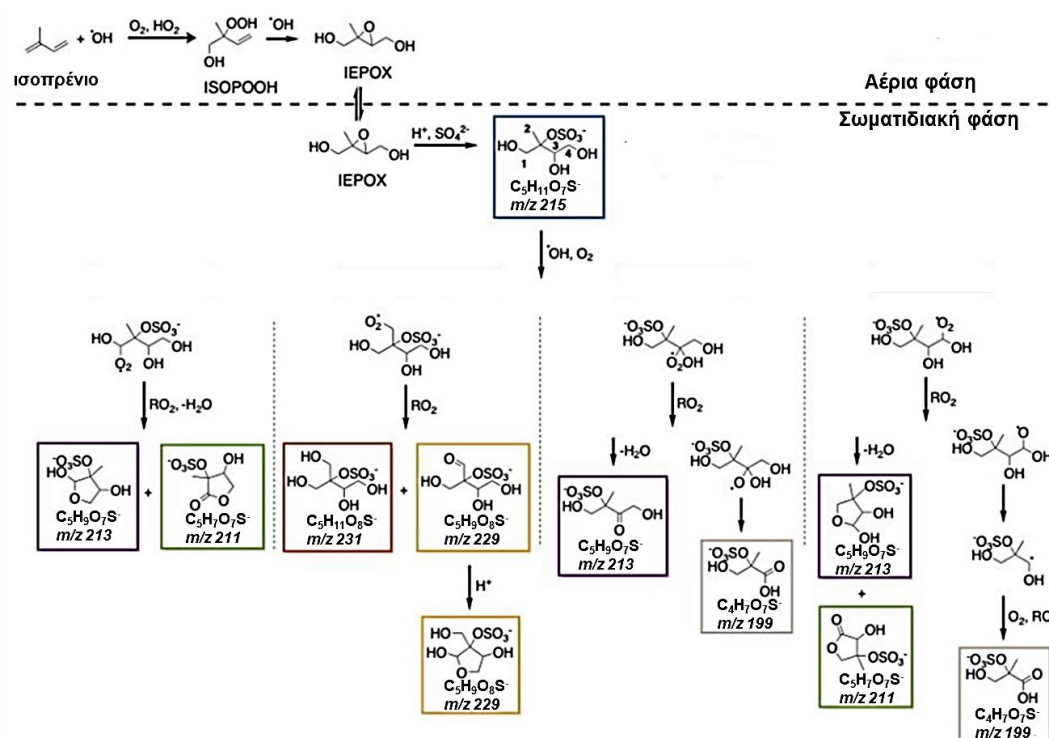
### 3.5.1 Μηχανισμοί σχηματισμού

Οι μέθοδοι σχηματισμού των οργανοθειικών ενώσεων που έχουν προταθεί μέχρι στιγμής συνοψίζονται στην Εικόνα 49. Οι μηχανισμοί αυτοί περιλαμβάνουν [183]: α) δημιουργία εποξειδίου και άνοιγμα αυτού σε όξινο περιβάλλον, β) αντιδράσεις εστεροποίησης του H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> αν και θεωρείται πολύ αργή να συμβεί στην ατμόσφαιρα, γ) μετατροπή των οργανονιτρικών ενώσεων στην υδάτινη φάση της ατμόσφαιρας, δ) αντιδράσεις θειικών/θειωδών ριζών είτε μέσω προσθήκης σε διπλό δεσμό ή με αντιδράσεις με αλκυλο-ρίζες και ε) απευθείας αντίδραση με το SO<sub>2</sub> μέσω κυκλοπροσθήκης ή π-αλληλεπίδρασεων.



Εικόνα 49: Προτεινόμενοι πιθανοί μηχανισμοί σχηματισμού οργανοθειικών ενώσεων [183].

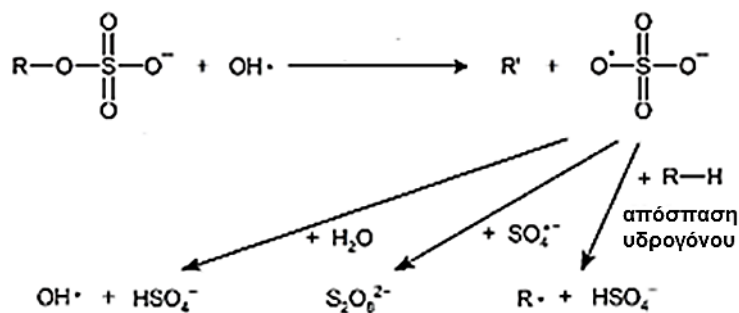
Στην Εικόνα 50 παρουσιάζονται, προτεινόμενοι μηχανισμοί σχηματισμού πλήθους οργανοθειικών ενώσεων που ανιχνεύονται σε μελέτες πεδίου, από τις αντιδράσεις του ισοπρενίου μέσω της πορείας σχηματισμού ΙΕΡΟΧ [192].



Εικόνα 50: Μηχανισμοί σχηματισμού οργανοθειικών ενώσεων από το ισοπρένιο [192].

### 3.5.2 Μηχανισμοί μετασχηματισμού

Οι οργανοθειικές ενώσεις κατανέμονται κυρίως στη σωματιδιακή φάση, εξαιτίας της χαμηλής πτητικότητάς τους. Οι χρόνοι ζωής αυτών των ενώσεων ποικίλουν από 2,5 έως και 2500 ώρες. Ο μετασχηματισμός των οργανοθειικών μπορεί να προκύψει είτε μέσω υδρόλυσης ή μέσω ετερογενείς αντιδράσεις με τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας [183]. Συγκεκριμένα, η υδρόλυση των οργανοθειικών οδηγεί στον σχηματισμό πολυολών και  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , με τους ρυθμούς των αντιδράσεων να εξαρτώνται από τη μοριακή δομή της οργανοθειικής ένωσης αλλά και την οξύτητα των σωματιδίων [193]. Επιπλέον, οι ετερογενείς αντιδράσεις των οργανοθειικών φαίνεται να συμμετέχουν στον μετασχηματισμό τους οδηγώντας στην παραγωγή προϊόντων αυξημένης πτητικότητας (Εικόνα 51) [183].



**Εικόνα 51:** Μετασχηματισμός οργανοθειικών ενώσεων μέσω ετερογενών αντιδράσεων με τις ρίζες OH [183].

Τέτοιου είδους αντιδράσεις έχουν υποδειχθεί να είναι πολύ αποτελεσματικές για τους μεθυλεστέρες και αιθυλεστέρες του θειικού οξέος σύμφωνα με πρόσφατη μελέτη [194].

### 3.6 Επιπτώσεις του δευτερογενούς οργανικού αερολύματος

#### 3.6.1 Στο κλίμα

Το δευτερογενές οργανικό αερόλυμα επηρεάζει το κλίμα της γης, άμεσα μέσω της ικανότητας των ενώσεων του SOA να απορροφούν ή/και να σκεδάζουν την ηλιακή ακτινοβολία και έμμεσα αυξάνοντας τον αριθμό των σωματιδίων που δρουν ως CCN, είτε μέσω του σχηματισμού νέων σωματιδίων είτε μέσω αύξησης του μεγέθους προϋπαρχόντων σωματιδίων [195]. Μελέτη σε μοντέλο, υπέδειξε ότι οι ενώσεις SOA χαμηλής πτητικότητας πιθανώς να ευθύνονται για πάνω από το 50% της δραστηριότητας των CCN στις ηπειρωτικές περιοχές [196]. Σημαντική αύξηση των CCN εκτιμάται ότι προκαλεί η ύπαρξη των οργανοθειικών ενώσεων. Τα οργανοθειικά SOA αποτελούνται από υδρόφοβο και υδρόφιλο τμήμα, γεγονός που τα καθιστά επιφανειοδραστικά. Συνεπώς, συνεισφέρουν στη μείωση της επιφανειακής τάσης των υγρών σωματιδίων, ενισχύοντας την απορρόφηση του H<sub>2</sub>O και κατ' επέκταση τη δραστηριότητα ως CCN [197]. Επιπλέον, υπάρχουν ενδείξεις ότι ενώσεις SOA, για παράδειγμα από το α-πινένιο, μπορούν να δράσουν ως IN [112].

### 3.6.2 Στην ανθρώπινη υγεία

Μπορεί η τοξικότητα των οργανικών συστατικών των αιρούμενων σωματιδίων που παράγονται πρωτογενώς να είναι γνωστή και να αποτελεί αντικείμενο μελέτης πληθώρας εργασιών [27,198,199], ωστόσο υπάρχει σημαντική έλλειψη γνώσεων ως προς τις τοξικολογικές ιδιότητες των ενώσεων SOA [200]. Έχει προταθεί ότι οι ενώσεις SOA οδηγούν σε επιπτώσεις στην υγεία μέσω φλεγμονών και οξειδωτικού στρες [201,202]. Πρόσφατες μελέτες, έδειξαν ότι η έκθεση σε SOA προερχόμενα από την οξείδωση του ισοπρενίου προκαλούν οξειδωτικό στρες σε κύτταρα του αναπνευστικού συστήματος [203,204]. Αντίστοιχα, οι Ito και συνεργάτες (2019) υπέδειξαν ότι SOA προερχόμενα από το 1,3,5-τριμεθυλοβενζόλιο, m-ξυλόλιο και α-πινένιο ενδεχομένως να επηρεάζουν το αναπνευστικό σύστημα μέσω φλεγμονών και οξειδωτικού στρες, αν και η επιρροή των SOA από το α-πινένιο φαίνεται να είναι ασθενέστερη από ότι των ανθρωπογενών SOA [205]. Άλλη μελέτη που αφορούσε την έκθεση των επιθηλιακών κυττάρων των πνευμόνων (A549) σε φρέσκα και γηρασμένα SOA του α-πινενίου και του ναφθαλινίου έδειξε πως τα γηρασμένα SOA, δηλαδή αυτά που έχουν υποστεί περαιτέρω φωτοχημικές μεταβολές, εμφανίζουν μεγαλύτερη τοξικότητα από τα φρέσκα [200]. Σε εσωτερικούς χώρους η οξείδωση του λεμονενίου, ιδιαίτερα μέσω της οζονόλυσης έχει μελετηθεί αρκετά τα τελευταία χρόνια, όπου επισημαίνεται ο σχηματισμός ενώσεων, ισχυρών ερεθιστικών των αεραγωγών [122]. Τέλος, τόσο η βραχυπρόθεσμη όσο και η μακροπρόθεσμη έκθεση σε γραμμικά δικαρβοξυλικά οξέα, τα οποία αποτελούν προϊόντα αντιδράσεων μετασχηματισμού, μπορεί να οδηγήσει σε ερεθισμό στα μάτια, στη μύτη και στο δέρμα, σε αλλεργικές αντιδράσεις καθώς και σε βλάβη των πνευμόνων [206].

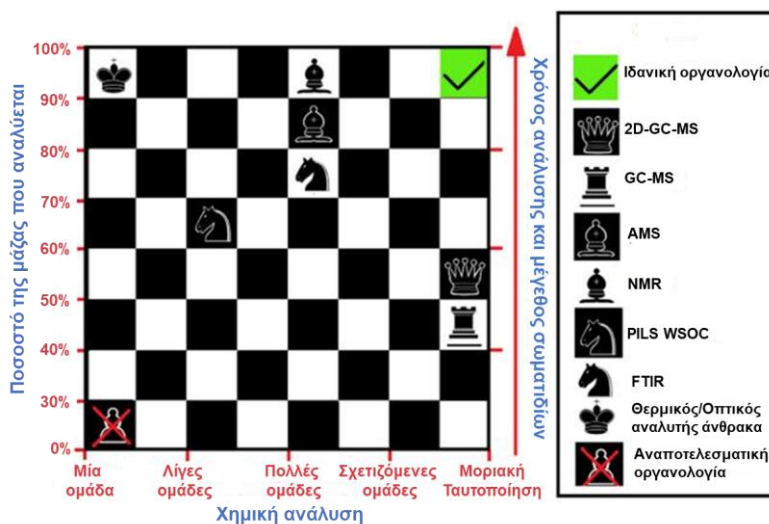


## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

### Αναλυτικές τεχνικές για τον προσδιορισμό SOA

#### 4.1 Γενικά για τις αναλυτικές τεχνικές

Το SOA αποτελείται από πολύ μεγάλο αριθμό ενώσεων, με μεγάλη ποικιλομορφία στις ιδιότητές τους, ως αποτέλεσμα οι τεχνικές που εφαρμόζονται για τον πλήρη χαρακτηρισμό του είναι περίπλοκες. Με βάση την ικανότητα απόκτησης πληροφοριών σχετικά με τα χαρακτηριστικά των SOA, οι τεχνικές μπορούν να διαχωριστούν στις έμμεσες μεθόδους, στις *online* τεχνικές και στις *offline* τεχνικές [112]. Στην Εικόνα 52 παρουσιάζεται η 3D απεικόνιση ορισμένων από τις υπάρχουσες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση των οργανικών αερολυμάτων ως προς τρεις άξονες: (Υ1) ποσοστό της συνολικής μάζας του άνθρακα που αναλύεται, (X) τις ομάδες των ενώσεων που περιλαμβάνει η ανάλυση και (Υ2) το μέγεθος των σωματιδίων και τον χρόνο ανάλυσης. Η «ιδανική οργανολογία» επισημαίνεται στο άνω δεξί άκρο του σχήματος, ενώ η «μη-αποτελεσματική οργανολογία» στο κάτω αριστερό άκρο.



Εικόνα 52: 3D απεικόνιση ορισμένων από τις τρέχουσες τεχνικές που χρησιμοποιούνται για την ανάλυση των οργανικών αερολυμάτων [112].

Αξίζει να σημειωθεί ότι η πλήρης μελέτη των συστατικών του SOA απαιτεί συνδυασμό των διάφορων αναλυτικών τεχνικών μιας και καμία τεχνική δεν

επιτρέπει τον προσδιορισμό όλων των συστατικών του αερολύματος [207]. Στις επόμενες ενότητες περιγράφονται συνοπτικά οι έμμεσες μέθοδοι καθώς και οι *online* και *offline* τεχνικές που χρησιμοποιούνται στις μελέτες του SOA.

#### 4.2 Έμμεσες μέθοδοι προσδιορισμού δευτερογενούς οργανικού άνθρακα (SOC)

Η ακριβής συγκέντρωση του SOC δεν μπορεί να προσδιορισθεί άμεσα με κάποια από τις διαθέσιμες αναλυτικές τεχνικές, όμως μπορεί να εκτιμηθεί μέσω της στατιστικής μεθόδου EC tracer method, η οποία χρησιμοποιεί τις προσδιορισμένες τιμές OC και EC σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις [208].

$$\text{SOC} = \text{OC}_{\text{total}} - \text{OC}_{\text{pri}} \quad (11)$$

όπου το  $\text{OC}_{\text{pri}}$  η συγκέντρωση του πρωτογενούς OC για το οποίο ισχύει:

$$\text{OC}_{\text{pri}} = \text{EC} \times \left(\frac{\text{OC}}{\text{EC}}\right)_{\text{pri}} \quad (12)$$

όπου το  $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$  είναι ο λόγος που θεωρείται αντιπροσωπευτικός για εκπομπές από πρωτογενείς πηγές. Προϋπόθεση για ορθή επιλογή του  $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$ , είναι η απομόνωση από το διαθέσιμο δείγμα των ζευγών τιμών OC-EC όπου οι πρωτογενείς πηγές αναμένεται να μεγιστοποιούνται. Έχει υποδειχθεί η χρήση διαφορετικών τιμών για το  $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$  σε μελέτες εποχικής (θερμή-ψυχρή) ή ημερήσιας διακύμανσης (ημέρα-νύχτα) εξαιτίας της διαφορετικής διακύμανσης των ρύπων, των εκπομπών και της μετεωρολογίας [209]. Αρκετά συνηθισμένη είναι η χρήση του παρατηρούμενου ελάχιστου λόγου  $(\text{OC}/\text{EC})$  ως  $(\text{OC}/\text{EC})_{\text{pri}}$  ώστε να εκτιμηθεί ένα άνω όριο στις συγκεντρώσεις του SOC [210]. Αν και η προσέγγιση αυτή μπορεί να οδηγήσει σε υπερεκτιμήσεις του SOC μη λαμβάνοντας υπόψη τις διακυμάνσεις των πρωτογενών πηγών, χρησιμοποιείται σε πλήθος μελετών που αφορούν αστικές, ημιαστικές, αγροτικές περιοχές αλλά και περιοχές υποβάθρου [211-214].

#### 4.3 Offline τεχνικές

Οι *offline* τεχνικές βασίζονται σε πρώτο στάδιο στη συλλογή κατάλληλων δειγμάτων ακολουθούμενη από ανάλυση στο εργαστήριο, αφού τα δείγματα



υποστούν τις κατάλληλες τεχνικές προκατεργασίας ανάλογα με την αναλυτική τεχνική που εφαρμόζεται. Η ύπαρξη, στις ενώσεις SOA, διαφορετικών λειτουργικών ομάδων όπως υδροξυ-, καρβοξυ-, καρβονυλο-, θειικών και νιτρικών, απαιτεί και τις κατάλληλες μεθόδους για την ανίχνευση και τον χαρακτηρισμό των ενώσεων σε μοριακό επίπεδο [102]. Οι πιο διαδεδομένες τεχνικές είναι τεχνικές χρωματογραφίας (αέριας/υγρής) συζευγμένες με φασματομετρία μαζών, με κύρια τεχνική την GC-MS για την ανάλυση πληθώρας ενώσεων SOA με υδροξυ-, καρβοξυ-, καρβονυλο- ομάδες όπως θα περιγραφεί εκτενώς στο επόμενο κεφάλαιο [112]. Αντίστοιχα, για υψηλής πολικότητας ενώσεις ή ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους χρησιμοποιείται υγρή χρωματογραφία (LC), αντίστροφης φάσης ή υδρόφιλης αλληλεπίδρασης (HILIC), με αναλυτή μαζών τριπλού τετραπόλου ή τετραπολικού αναλυτή μαζών χρόνου πτήσης [183]. Άλλη τεχνική που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι η Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier (FTIR) με την οποία μπορούν να προσδιορισθούν οι συγκεντρώσεις των διαφορετικών λειτουργικών ομάδων των συστατικών του SOA [215,216]. Χαρακτηρισμός των λειτουργικών ομάδων των συστατικών των σωματιδίων συνολικά μπορεί, επίσης, να πραγματοποιηθεί και με τη χρήση Φασματοσκοπίας Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού (NMR) [217]. Δικαρβοξυλικά, κυρίως, οξέα σε αιωρούμενα σωματίδια έχουν προσδιοριστεί επίσης μέσω τεχνικών ιοντικής χρωματογραφίας και τριχοειδούς ηλεκτροφόρησης [218,219].

#### **4.4 Online τεχνικές**

Οι *online* τεχνικές δεν απαιτούν τη λήψη δείγματος και την ανάλυση αυτού στο εργαστήριο, αποφεύγοντας τυχαία και συστηματικά σφάλματα που μπορούν να προκύψουν κατά τις διαδικασίες, δειγματοληψίας, προκατεργασίας και ανάλυσης. Η πιο διαδεδομένη *online* τεχνική είναι η Φασματομετρία Μαζών Αεροζόλ (Aerosol Mass Spectrometry – AMS) η οποία παρέχει πληροφορία σχεδόν σε πραγματικό χρόνο ενώ ταυτόχρονα μπορεί να επιτευχθεί και κατανομή των αιωρούμενων σωματιδίων εντός του συστήματος AMS. Τα δεδομένα που λαμβάνονται από την τεχνική AMS παρέχουν πληροφορία για τη μαζική σύνθεση των οργανικών αερολυμάτων, με ανάλογο τρόπο με κάποιες από τις *offline* τεχνικές όπως NMR και FTIR [102,220].



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

### Ανάπτυξη και επικύρωση μεθόδου παραγωγοποίησης τριών σταδίων για τον προσδιορισμό πολικών οργανικών ενώσεων με GC/MS

#### 5.1 Γενικά

Η ύπαρξη πολικών λειτουργικών ομάδων στις ενώσεις SOA, όπως ήδη έχει αναφερθεί, προϋποθέτει τη χρήση της τεχνικής της παραγωγοποίησης πριν από την εισαγωγή του δείγματος στο σύστημα GC/MS. Μέσω της παραγωγοποίησης αυξάνεται η πτητικότητα ενώ μειώνεται η πολικότητα των ενώσεων, γεγονός που διευκολύνει τη μεταφορά τους στο αεριοχρωματογραφικό σύστημα, βελτιώνοντας τον διαχωρισμό, τη συμμετρία των κορυφών, μειώνοντας τις αντιδράσεις μεταξύ του δείγματος και της χρωματογραφικής στήλης και αυξάνοντας την απόκριση του ανιχνευτή [221]. Οι τρέχουσες διαδικασίες ταυτοποίησης και ποσοτικοποίησης των ενώσεων SOA βασίζονται σε τεχνικές παραγωγοποίησης ενός ή δύο σταδίων. Η παραγωγοποίηση ενώσεων με μόνο μία λειτουργική ομάδα (-COOH, -C=O ή OH) ή ενώσεων με -OH και -COOH ομάδες μπορεί να πραγματοποιηθεί σε μεθόδους ενός σταδίου [222-225]. Ενώσεις με δύο ή παραπάνω λειτουργικές ομάδες μπορούν να παραγωγοποιηθούν με μεθόδους δύο σταδίων [226-228]. Οι μέθοδοι παραγωγοποίησης τριών σταδίων που έχουν αναφερθεί στοχεύουν στην αντίδραση κάθε λειτουργικής ομάδας με διαφορετικό αντιδραστήριο, ώστε οι αντιδράσεις των ομάδων -COOH να διαφοροποιούνται από αυτές των -OH [229,230]. Ένας από τους στόχους αυτής της διατριβής είναι η σύγκριση δύο μεθόδων παραγωγοποίησης τριών σταδίων που έχουν προταθεί [229,230] καθώς και η περαιτέρω βελτιστοποίηση και επικύρωση αυτής που εμφανίζει τις καλύτερες αποκρίσεις.

#### 5.2 Οργανολογία, Αντιδραστήρια και Εξοπλισμός

Κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους χρησιμοποιήθηκε ο ακόλουθος εξοπλισμός.

Για κατεργασία και ανάλυση:

- Ποτήρια ζέσεως των 100mL (Glass A)
- Στήλες καθαρισμού μήκους 20 cm, εσωτερικής διαμέτρου 7mm και υποδοχέα χωρητικότητας 50 mL (Supelco)
- Υάλινα φιαλίδια με septum και βιδωτό πώμα των 1,8 mL (Agilent) κατάλληλο για τον αυτόματο δειγματολήπτη του χρωματογραφικού συστήματος.
- Υάλινα φιαλίδια με καπάκι των 15 mL (Supelco)
- Υάλινες σύριγγες από 10 έως 500  $\mu$ L (Hamilton)
- Υυάλινες πιπέτες Παστέρ με ανοιχτό άκρο, με βαμβάκι (Marienfeld Superior)
- Ψαλίδι, σπάτουλα, λαβίδα
- Εργαστηριακός Ζυγός (κλειστός) πέντε δεκαδικών ψηφίων. (Galaxy, Ohaus). Ο ζυγός διακριβώνεται ετήσια με πρότυπα βάρη στην περιοχή ζύγισης 100mg-0.1mg.
- Περιστροφικός εξατμιστήρας (Buchi)
- Αναλυτικός εξατμιστήρας με έξι ακροφύσια και ρυθμιστή της ροής αζώτου (Supelco)
- Λουτρό υπερήχων (Elma, Ultrasonic LC 130 H, 35 kHz)
- Πυριαντήριο (Mettler, Germany)
- Σύστημα υπερκάθαρου ύδατος (Rephile)
- Αεριοχρωματογραφικό σύστημα της Agilent 6890N GC με τριχοειδή στήλη HP5 30 μέτρων, συζευγμένο με φασματοόμετρο μάζας GC/MSD σειράς 5975B με πηγή ιοντισμού πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (Electron Ionization Mode, EI). Διαθέτει αυτόματο δειγματολήπτη με 8 θέσεις δειγμάτων της Agilent 7683B.
- Άνυδρο θειικό νάτριο, καθαρότητας > 99,5% (Panreac)
- Υαλοβάμβακας, (Supelco)

Διαλύτες:

- Ακετόνη, αναλυτικής καθαρότητας  $\geq$  99,5% (J.T. Baker)
- Διχλωρομεθάνιο, Pesticide Residue Analysis (J.T. Baker)

- Εξάνιο, 99,5% Pesticide Residue Analysis (J.T. Baker)
- Μεθανόλη HPLC Gradient grade (J.T. Baker)
- Ακετονιτρίλιο Ultra Gradient HPLC grade (J.T. Baker)

Αντιδραστήρια παραγωγοποίησης:

- Πυριδίνη 99,8% άνυδρη (Sigma-Aldrich)
- BF<sub>3</sub> 10% σε μεθανόλη (Supelco)
- TMSD ((Trimethylsilyl)diazomethane) 2M σε εξάνιο (Sigma-Aldrich)
- ΜΗΑ (O-Methylhydroxylamine hydrochloride) 98% (Sigma-Aldrich)
- BSTFA (N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide) με 1% TMCS (trimethylchlorosilane) (TCI Chemicals)

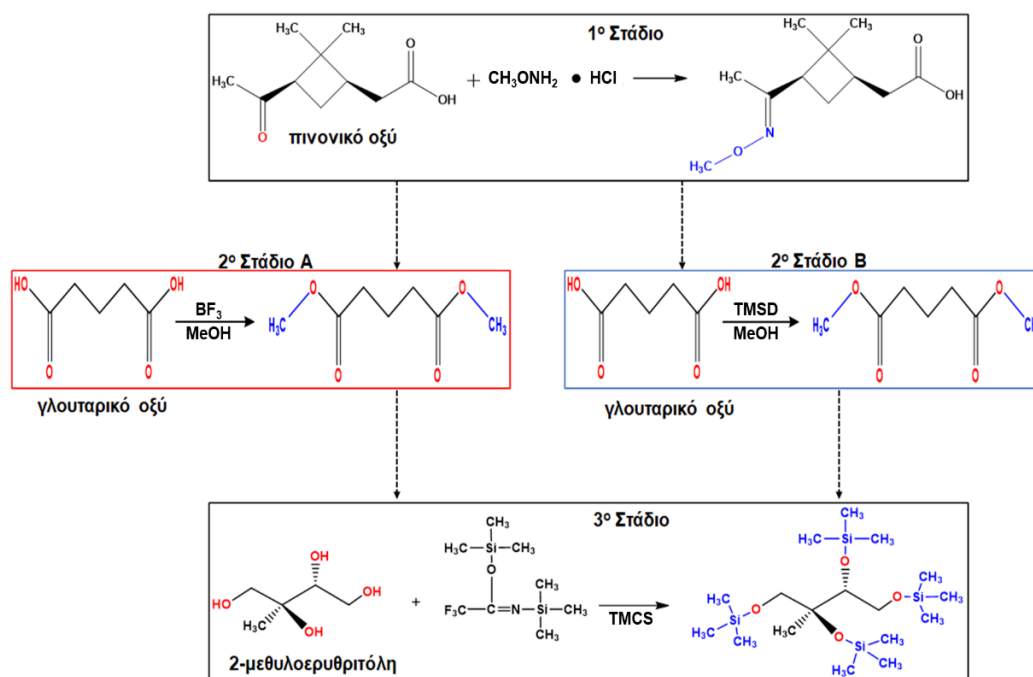
Πρότυπες ουσίες (με τις χρησιμοποιούμενες συντομογραφίες):

- Ηλεκτρικό οξύ (diC4) (Sigma-Aldrich)
- Γλουταρικό οξύ (diC5) (Sigma-Aldrich)
- Αδιπικό οξύ (diC6) (Sigma-Aldrich)
- Πιμελικό οξύ (diC7) (Sigma-Aldrich)
- Σουβερικό οξύ (diC8) (Sigma-Aldrich)
- Αζελαϊκό οξύ (diC9) (Supelco)
- Σεβακικό οξύ (diC10) (Sigma-Aldrich)
- Μηλικό οξύ (MAL) (TCI Chemicals)
- Τρυγικό οξύ (TAR) (Sigma-Aldrich)
- Κιτρικό οξύ (CIT) (Sigma-Aldrich)
- Φθαλικό οξύ (Ph) (Supelco)
- Ισοφθαλικό οξύ (iPh) (Supelco)
- Τερεφθαλικό οξύ (tPh) (Supelco)
- Βενζοϊκό οξύ (BEN) (Sigma-Aldrich)
- p-Τολουϊκό οξύ (TOL) (Supelco)
- Τριμελλιτικό οξύ (TRIM) (Sigma-Aldrich)
- 3-Υδροξυγλουταρικό οξύ (3HGA) (Supelco)
- cis-Πινονικό οξύ (PNA) (Sigma Aldrich)
- cis-Πινικό οξύ (PA) 0,1 mg mL<sup>-1</sup> σε μεθανόλη (Chiron)
- Κετοπινικό οξύ (KPA) (Sigma Aldrich)

- 2-Μεθυλοερυθρίτλη (MTL1) (Sigma Aldrich)
- meso-Ερυθρίτλη (ERY) (Sigma Aldrich)
- β-Καρυοφυλλινικό οξύ (BCPA) (Toronto Research Chemicals)
- Λεβογλουκοζάνη (LEV) (Supelco)
- Παλμιτικό οξύ (C16) (Sigma Aldrich)
- Μαργαρικό οξύ (C17) (Sigma Aldrich)
- Στεατικό οξύ (C18) (Sigma Aldrich)
- Ελαϊκό οξύ (C18:1) (Supelco)
- Τετρακοσάνιο-d50 (T-d50) (Sigma Aldrich)

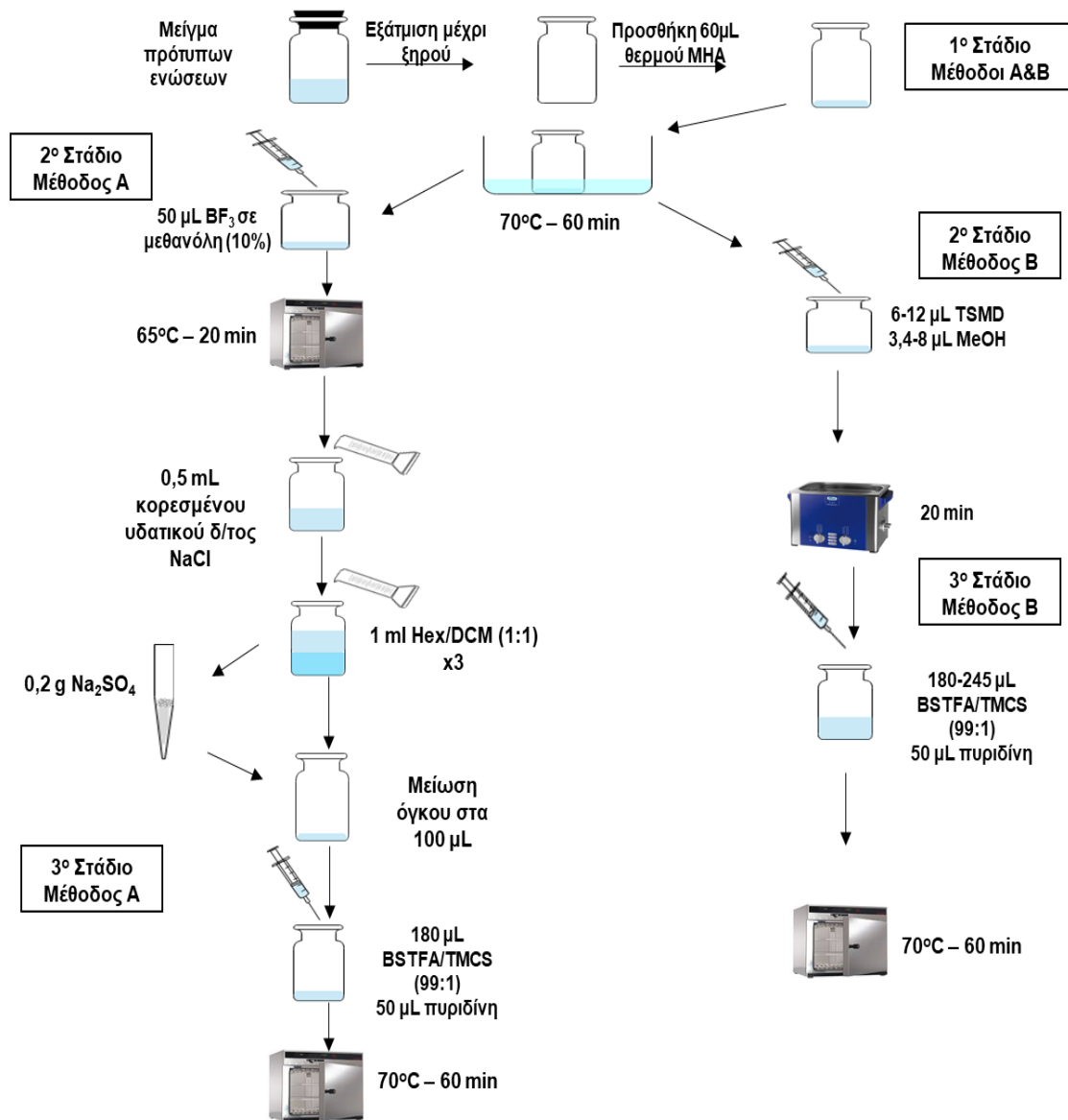
### 5.3 Αναλυτική μεθοδολογία και μελετούμενες ενώσεις

Οι δυο μέθοδοι (στο εξής Μέθοδος Α και Μέθοδος Β) που εξετάστηκαν έχουν κοινό το πρώτο και τρίτο στάδιο που περιλαμβάνουν την αλκυλίωση με την ΜΗΑ και τη συλιλίωση με το BSTFA-TMCS (99:1) αντίστοιχα [229,230] (Εικόνα 53). Το δεύτερο στάδιο και στις δύο μεθόδους αφορά τη μεθυλίωση των -COOH ομάδων στους αντίστοιχους εστέρες, με τη διαφορά ότι στη μέθοδο Α χρησιμοποιείται το BF<sub>3</sub>/μεθανόλη 10%, ενώ στη μέθοδο Β χρησιμοποιείται μεθανόλη παρουσία του TMSD (Εικόνα 54). Συγκεκριμένα, 300μL μείγματος των μελετούμενων ενώσεων (Πίνακας 4) σε μεθανόλη, εξατμίστηκε μέχρι ξηρού σε ρεύμα αζώτου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το πρώτο στάδιο παραγωγοποίησης περιλαμβάνει την προσθήκη 60 μL διαλύματος ΜΗΑ σε ακετονιτρίλιο (1 mg mL<sup>-1</sup>), με την αντίδραση να λαμβάνει χώρα σε υδατόλουτρο στους 70°C για 60 min. Σε αυτό το στάδιο πραγματοποιείται η αντίδραση των ομάδων -C=O με τη ΜΗΑ για την παραγωγή αντίστοιχων μεθυλο-οξιδίων. Στο δεύτερο στάδιο για τη Μέθοδο Α, προστίθενται 50 μL διαλύματος BF<sub>3</sub> σε μεθανόλη και ακολουθεί θέρμανση στους 65°C για 20 min, ώστε να ολοκληρωθεί η εστεροποίηση των καρβοξυλικών οξέων. Μετά τη σταθεροποίηση της θερμοκρασίας σε συνθήκες δωματίου, προστίθεται 0,5 mL κορεσμένου υδατικού διαλύματος NaCl για την εξουδετέρωση της περίσσειας του BF<sub>3</sub> και το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για 2 min [231]. Κατόπιν πραγματοποιήθηκε εκχύλιση του διαλύματος με 0,5 mL μείγματος εξανίου/διχλωρομεθανίου (1:1).



**Εικόνα 53: Αντιδράσεις παραγωγοποίησης για τις μεθόδους A και B.**

Η διαδικασία της εκχύλισης πραγματοποιήθηκε συνολικά τρεις φορές. Το οργανικό κλάσμα συγχωνεύθηκε και φιλτραρίστηκε σε πιπέτα Παστέρ που περιείχε 0,2 g άνυδρου  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ακολούθησε μείωση του όγκου στα 100  $\mu\text{L}$  σε ρεύμα αζώτου για να ακολουθήσει προσθήκη 180  $\mu\text{L}$  BSTFA:TMCS (99:1) και 50  $\mu\text{L}$  πυριδίνης με την αντίδραση της σιλυλίωσης των ομάδων -OH να λαμβάνει χώρα στους 70°C για 60 min. Στη Μέθοδο B, μετά την ολοκλήρωση του πρώτου σταδίου, η πορεία που ακολουθείται είναι απλούστερη. Συγκεκριμένα, προστίθενται 6-12  $\mu\text{L}$  TMSD και 3,4-8  $\mu\text{L}$  μεθανόλης και το δείγμα μεταφέρεται σε λουτρό υπερήχων για 20 min ώστε να ολοκληρωθεί η αντίδραση της εστεροποίησης των καρβοξυλικών οξέων. Στη συνέχεια, προστίθενται 180-245  $\mu\text{L}$  BSTFA:TMCS (99:1) και 50  $\mu\text{L}$  πυριδίνης με την αντίδραση να πραγματοποιείται στους 70°C για 60 min. Μετά το τέλος και του τρίτου σταδίου και αφού τα διαλύματα σταθεροποιηθούν σε θερμοκρασία δωματίου, εισάγονται στο GC/MS. Οι συνθήκες του αεριοχρωματογραφικού συστήματος καθώς και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα της ανάλυσης παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.



Εικόνα 54: Σχηματική αναπαράσταση των δύο μεθόδων παραγωγοποίησης.



**Πίνακας 4: Μοριακό βάρος πριν και μετά την παραγωγοποίηση καθώς και κύρια ιόντα των παραγωγοποιημένων μελετούμενων ενώσεων.**

Ένωση	MB (g mol <sup>-1</sup> )	MB <sub>ΠΑΡ</sub> (g mol <sup>-1</sup> )	Κύρια Ιόντα <sub>ΠΑΡ</sub>
diC4	118,09	146,14	115,1/59,0/55,0/114,0/87,1
diC5	132,11	160,17	59,0/100,1/129,1/101,1/128,1
diC6	146,14	174,19	59,0/55,1/114,1/110,1/101,1
diC7	160,17	188,22	115,1/55,1/74,0/69,1/59,0
diC8	174,20	202,25	129,1/138,1/69,1/74,1/55,1
diC9	188,22	216,27	152,1/55,1/74,0/83,1/111,1
diC10	202,25	230,30	55,1/74,0/125,1/98,1/199,1
MAL	134,09	234,32	89,1/73,1/175,1/113,0/133,1
TAR	150,09	322,54	73,1/147,1/234,2/89,1/161,1
CIT	192,12	306,40	215,1/231,1/89,1/153,0/73,1
Ph	166,14	194,18	163,1/77,1/164,1/76,1/92,0
iPh	166,14	194,18	163,1/135,0/194,1/76,1/103,0
tPh	166,14	194,18	163,1/194,1/135,0/103,0/164,0
BEN	112,12	136,15	105,1/77,1/136,1/51,1/106,1
TOL	136,15	150,17	119,1/91,1/150,1/114,1/65,1
TRIM	210,14	252,22	221,1/222,1/75,1,103,0/119,0
3HGA	148,04	248,35	127,0/89,0/73,0/233,1/59,0
PNA	184,23	227,15	100,1/58,1/99,1/68,1/69,1
PA	186,21	214,26	114,0/83,0/69,1/55,1/96,1
MTL1	136,15	424,87	219,1/73,1/117,1/147,1/129,1
BCPA	254,15	282,18	142,1/82,1/74,0/93,1/162,1
LEV	162,05	378,17	204,1/73,1/217,1/147,1/333,2
C16	256,40	270,46	74,0/87,1/43,1/55,1/41,1
C17	270,45	284,48	74,0/87,1/43,1/55,1/41,1
C18	284,48	298,51	74,0/87,1/43,1/55,1/41,1
C18:1	282,26	296,27	55,1/69,1/74,0/83,1/97,1
KPA	182,22	225,14	95,1/109,1/67,1/153,1/165,1
ERY	122,12	410,84	73,1/217,1/147,1/205,1/103,1
T-d50	388,96	-	66,1/50,1/82,2/98,2/46,1

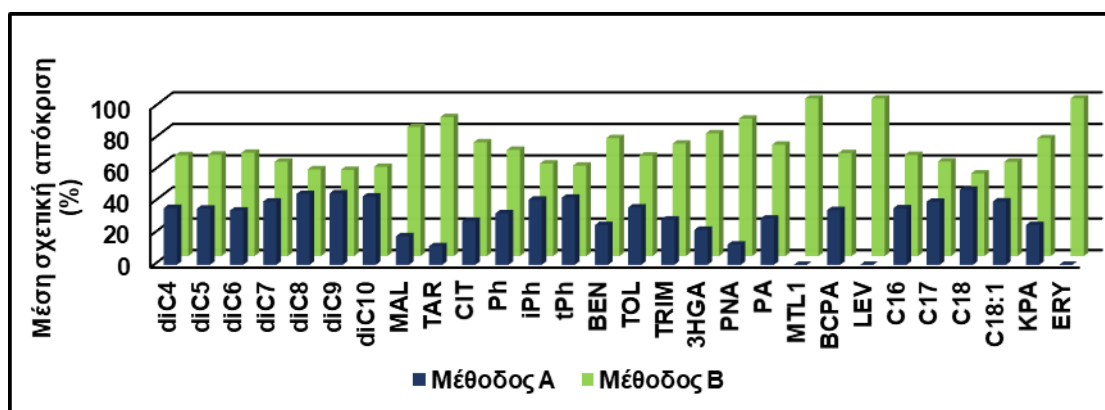
**Πίνακας 5: Συνθήκες αεριοχρωματογραφικού συστήματος και θερμοκρασιακό πρόγραμμα ανάλυσης.**

Συνθήκες αεριοχρωματογραφικού συστήματος			
Χρωματογραφική στήλη	HP-5MS (5%-Phenyl-methylpolysiloxane, 30m x 0,25mm x 0,25μm)		
Εισαγωγή δείγματος	Τεχνική μη διαμοιρασμού με παλμό (pulsed splitless mode)		
Θερμοκρασία εισαγωγέα	280°C		
Φέρον αέριο	He, με ροή 1,5 mL min <sup>-1</sup>		
Όγκος δείγματος που ενίεται	1,0 μL		
Ανιχνευτής	Φασματομετρία μαζών		
Πηγή ιοντισμού / Ενέργεια Ηλεκτρονίων	EI (Electron Impact) / 70 eV		
Θερμοκρασία πηγής ιοντισμού	230°C		
	Θερμοκρασία (°C)	Χρόνος Παραμονής (min)	Ρυθμός Αύξησης (°C min <sup>-1</sup> )
Θερμοκρασιακό Πρόγραμμα	84 300	1 15	10

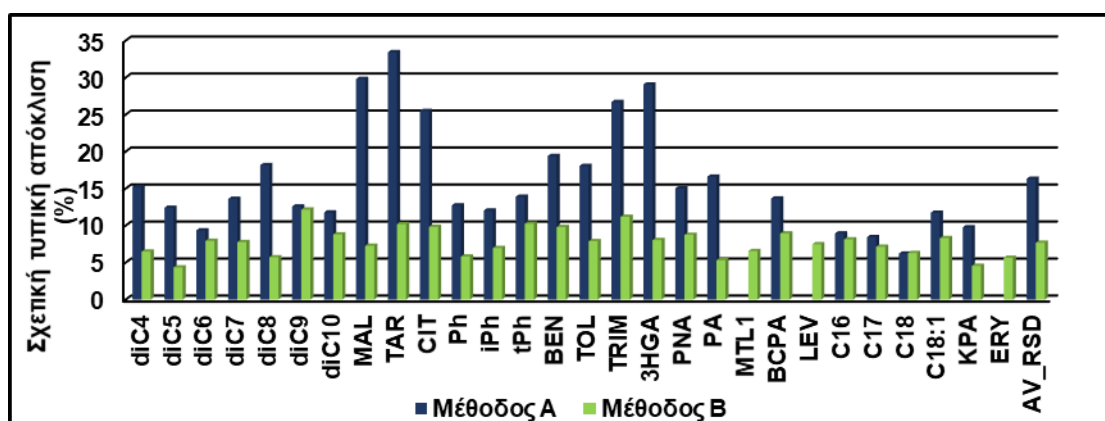
Οι δομές των ενώσεων πριν και μετά την παραγωγοποίηση παρουσιάζονται στον Πίνακα 35 του Παραρτήματος.

#### 5.4 Αποτελέσματα/Συζήτηση

Στο Σχήμα 1 παρουσιάζεται η μέση σχετική αφθονία των αποκρίσεων των μελετούμενων ενώσεων με τις δυο μεθόδους ενώ στο Σχήμα 2 παρουσιάζεται η σχετική τυπική απόκλιση των αποκρίσεων των ενώσεων. Πρέπει να σημειωθεί ότι για τη Μέθοδο Β οι όγκοι που χρησιμοποιήθηκαν στα στάδια 2 και 3 ήταν: 6  $\mu\text{L}$  TMSD, 3,4  $\mu\text{L}$  μεθανόλης και 180  $\mu\text{L}$  BSTFA:TMCS (99:1). Στη μέθοδο Α χρησιμοποιήθηκαν οι βέλτιστοι όγκοι σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [229,230].



Σχήμα 1: Μέση σχετική αφθονία (%) των αποκρίσεων των ενώσεων για τις δύο μεθόδους (n=6, C=25  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ).



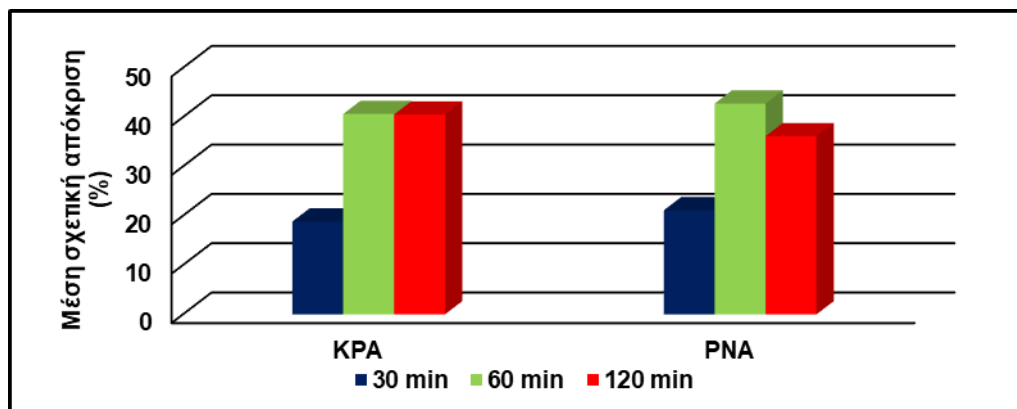
Σχήμα 2: Σχετική τυπική απόκλιση των αποκρίσεων των μελετούμενων ενώσεων για τις δύο μεθόδους (n=6, C=25  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ).

Όπως φαίνεται από τα παραπάνω σχήματα η Μέθοδος Β έχει εμφανή πλεονεκτήματα έναντι της Μεθόδου Α. Πρώτο και βασικότερο, η αναποτελεσματικότητα της Μεθόδου Α να οδηγήσει σε παραγωγοποίηση ενώσεων με παραπάνω από δυο -OH ομάδες στο μόριο τους, όπως 2-μεθυλοερυθριτόλη και λεβογλουκοζάνη, ενώσεις-δείκτες ατμοσφαιρικών μηχανισμών που ο προσδιορισμός τους κρίνεται απαραίτητος για τους στόχους της διατριβής. Παρόμοια αναποτελεσματικότητα για την παραγωγοποίηση ενώσεων με πάνω από δυο -OH ομάδες, όταν προηγείται μεθυλίωση με το  $\text{BF}_3$ , έχει επίσης παρατηρηθεί [230]. Επιπλέον για όλες τις ενώσεις η παραγωγοποίηση με τη Μέθοδο Α εμφάνισε χαμηλότερες αποκρίσεις και μεγαλύτερες σχετικές τυπικές αποκλίσεις, γεγονός που πιθανότατα να οφείλεται στα επιπλέον βήματα που ακολουθούν μετά την εστεροποίηση των καρβοξυλικών οξέων (εξουδετέρωση, εκχύλιση, καθαρισμός, εξάτμιση) [230]. Παρ' όλα αυτά η υψηλή τοξικότητα του TMSD αποτελεί ακόμα θέμα ανησυχίας [229]. Σε αυτό το σημείο πρέπει να σημειωθούν τα εξής: i) η MHA που προστίθεται στο πρώτο στάδιο πρέπει να θερμαίνεται στους  $70-75^\circ\text{C}$  πριν από την προσθήκη, μιας και η MHA δε διαλύεται στο ακετονιτρίλιο σε θερμοκρασία δωματίου. Άλλη λύση μπορεί να αποτελέσει η διάλυση του MHA σε διάλυμα ακετονιτριλίου/ύδατος που όμως δεν ενδείκνυται λόγω της ευαισθησίας του BSTFA στην υγρασία [229], ii) το BSTFA παραγωγοποιεί τόσο τις αλκοόλες όσο και τα καρβοξυλικά οξέα για αυτό και πάντα το στάδιο της μεθυλίωσης πρέπει να προηγείται εκείνου της σιλυλίωσης, iii) η μεθανόλη που προστίθεται στο δεύτερο στάδιο αντιδρά με το BSTFA του τρίτου σταδίου για αυτό και το τελευταίο πρέπει να προστίθεται σε περίσσεια και iv) οι αλδεΐδες και κετόνες, παρουσία οξίνου καταλύτη, μπορούν να αντιδράσουν με τη μεθανόλη για αυτό η σειρά της παραγωγοποίησης δεν μπορεί να αλλάξει [229-231].

#### **5.4.1 Βελτιστοποίηση Μεθόδου Β**

Η Μέθοδος Β, βελτιστοποιήθηκε ως προς τους χρόνους αντίδρασης των σταδίων 1 και 3 καθώς και ως προς την αναλογία των αντιδραστηρίων των σταδίων 2 και 3. Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η μέση σχετική αφθονία των

αποκρίσεων των μελετούμενων ενώσεων που παραγωγοποιούνται στο πρώτο στάδιο για χρόνους αντίδρασης 30, 60 και 120 min.

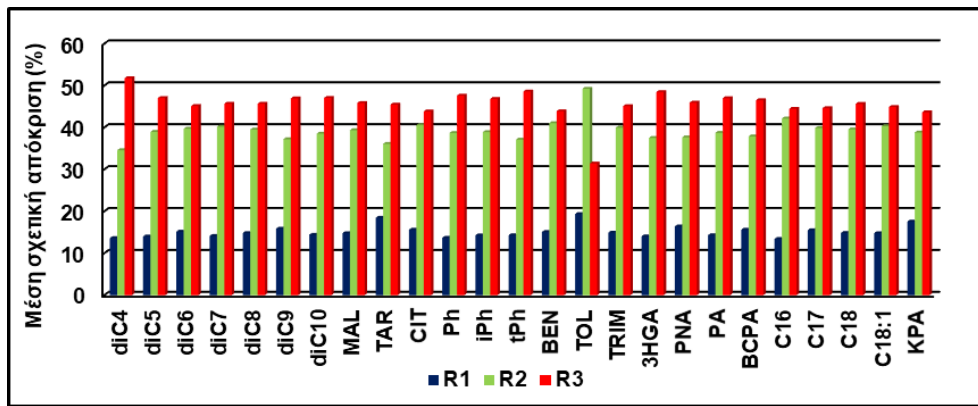


Σχήμα 3: Μέση σχετική αφθονία των αποκρίσεων των ενώσεων για χρόνους αντίδρασης 30, 60 και 120 min στο πρώτο στάδιο παραγωγοποίησης (n=6).

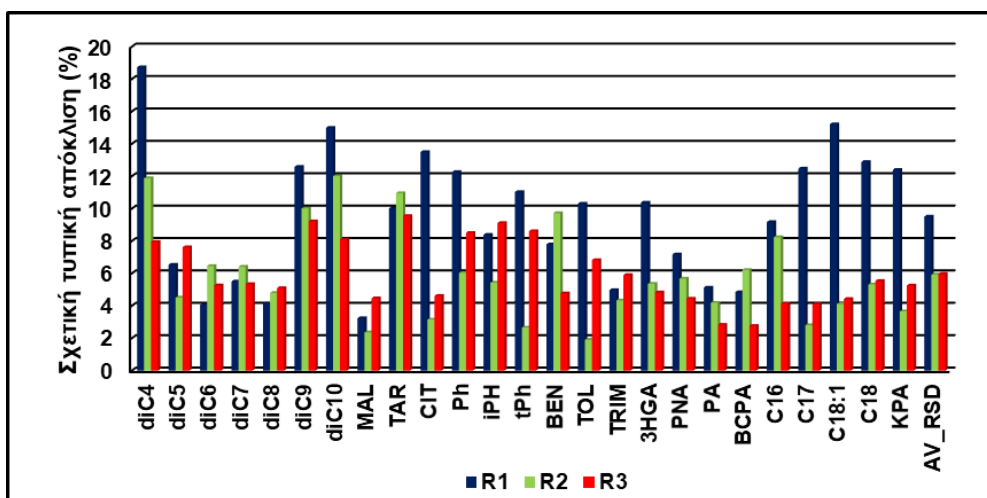
Όπως φαίνεται στο παραπάνω Σχήμα, 60 λεπτά αντίδρασης επαρκούν για την ολοκλήρωση της αντίδρασης. Σχετικά με το δεύτερο στάδιο, η ύπαρξη μεθανόλης παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στην εστεροποίηση μιας και η έλλειψή της μπορεί να οδηγήσει και σε μερική αντίδραση των καρβοξυλικών οξέων με το BSFTA στο τρίτο στάδιο [229]. Μάλιστα, οι Flores και Doskey πρότειναν τρεις αναλογίες των αντιδραστηρίων TMSD, μεθανόλης και BSTFA/TMCS (99:1) οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακα 6. Στο Σχήμα 4 παρουσιάζονται οι μέσες σχετικές αποκρίσεις των ενώσεων που παραγωγοποιούνται στο δεύτερο στάδιο σύμφωνα με τις προτεινόμενες αναλογίες, ενώ στο Σχήμα 5 φαίνονται οι σχετικές τυπικές αποκλίσεις. Από το Σχήμα 4 είναι ευκρινές πως για την πλειοψηφία των ενώσεων μεγαλύτερες αποκρίσεις παρατηρούνται με την αναλογία R3. Η αναλογία R1 κρίθηκε αναποτελεσματική μιας και οι καρβοξυλομάδες παραγωγοποιήθηκαν και με το BSTFA.

Πίνακας 6: Προτεινόμενες αναλογίες αντιδραστηρίων παραγωγοποίησης [229].

Αναλογία	Μεθανόλη (μL)	TMSD (μL)	BSTA/TMCS (99:1) (μL)
R1	1	1	140
R2	3,4	6	180
R3	8	12	245



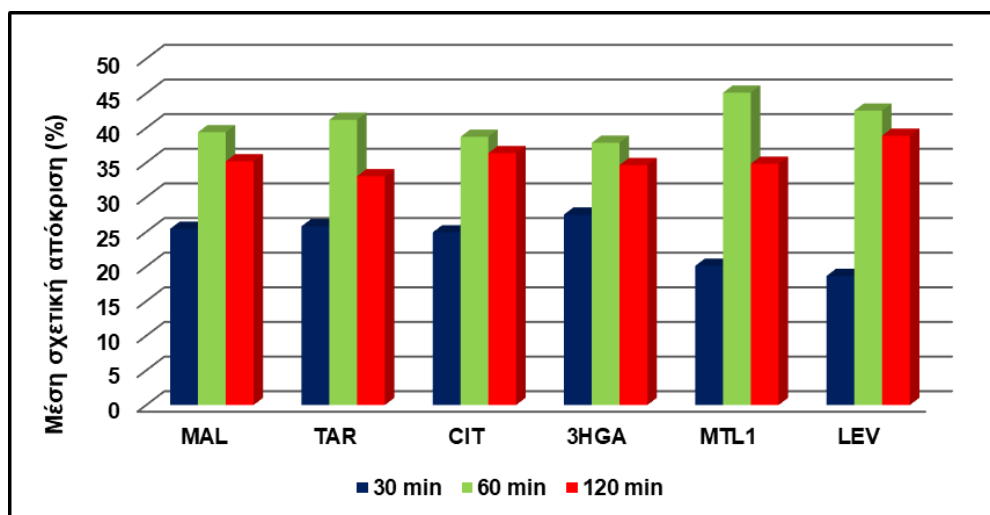
Σχήμα 4: Μέση σχετική απόκριση των ενώσεων που παραγωγτοποιούνται στο δεύτερο στάδιο για τις αναλογίες αντιδραστηρίων R1, R2 και R3 (n=6).



Σχήμα 5: Σχετική τυπική απόκλιση των αποκρίσεων των ενώσεων που παραγωγτοποιούνται στο δεύτερο στάδιο για τις αναλογίες αντιδραστηρίων R1, R2 και R3 (n=6).

Η μέση τιμή των σχετικών τυπικών αποκλίσεων των αποκρίσεων των εξεταζόμενων ενώσεων για την αναλογία R1 ήταν 9,5% ενώ αρκετές ενώσεις ξεπερνούσαν το 12%. Οι αναλογίες R2 και R3 εμφάνισαν παραπλήσιες μέσες σχετικές τυπικές αποκλίσεις (6,0% και 5,9% αντίστοιχα). Με τα αποτελέσματα αυτά βέλτιστη αναλογία κρίνεται η R3. Αντίστοιχα, στο Σχήμα 6 παρουσιάζεται η μέση σχετική αφθονία των αποκρίσεων των μελετούμενων ενώσεων που παραγωγτοποιούνται στο τρίτο στάδιο για χρόνους αντίδρασης 30, 60 και 120 min. Αν και σε προηγούμενη εργασία του εργαστηρίου μας, που ασχολήθηκε όμως με παραγωγοποίηση ενός σταδίου, είχε βρεθεί ως βέλτιστος χρόνος παραγωγοποίησης στους 70°C τα 120 min [225], στην παρούσα μελέτη ο

βέλτιστος χρόνος βρίσκεται στα 60 min, που συμφωνεί με άλλη μελέτη παραγωγοποίησης πολικών οργανικών ενώσεων σε τρία στάδια [229]. Τα πειράματα σχετικά με το τρίτο στάδιο πραγματοποιήθηκαν με τη βέλτιστη αναλογία όγκων R3.

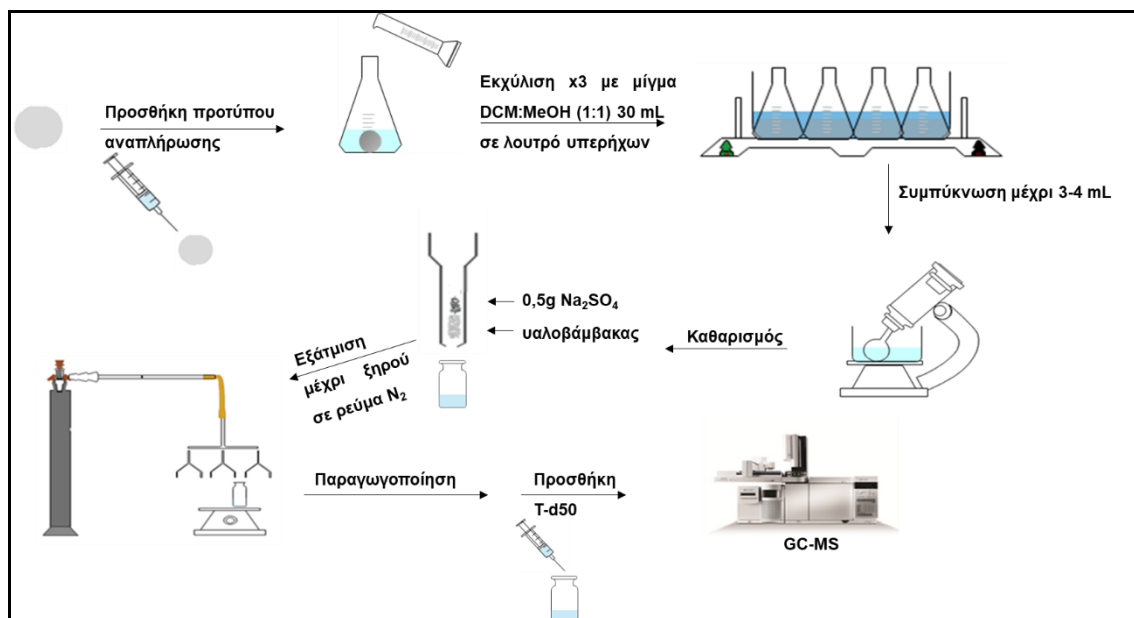


Σχήμα 6: Μέση σχετική απόκριση των ενώσεων για χρόνους αντίδρασης 30, 60 και 120 min στο τρίτο στάδιο παραγωγοποίησης (VBSTFA/TMCS 245  $\mu$ L) (n=6).

#### 5.4.2 Προκατεργασία δειγμάτων

Μετά την παραλαβή των δειγμάτων αιωρούμενων σωματιδίων (φίλτρα) (Εικόνα 55) πραγματοποιείται η εκχύλιση των πολικών οργανικών ενώσεων με 30 mL μείγματος διαλυτών διχλωρομεθανίου/μεθανόλης (1:1) σε λουτρό υπερήχων για 20 min. Το στάδιο επαναλαμβάνεται συνολικά τρεις φορές. Πριν την εκχύλιση τα δείγματα έχουν εμβολιαστεί με κατάλληλη ποσότητα πρότυπου αναπλήρωσης (KPA). Στα λευκά δείγματα εκτός από KPA προστίθεται και ERY. Στη συνέχεια ακολουθεί το στάδιο της προσυγκέντρωσης με εξάτμιση της μεγαλύτερης ποσότητας διαλύτη σε περιστροφικό εξατμιστήρα μέχρι περίπου τα 3-4 mL. Ο όγκος αυτός καθαρίζεται σε πιπέτα Παστέρ πακεταρισμένη από κάτω προς τα πάνω με υαλοβάμβακα και άνυδρο  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Στη συνέχεια πραγματοποιείται ήπια εξάτμιση μέχρι ξηρού και στο δείγμα προστίθενται 60  $\mu$ L θερμού MHA. Το δείγμα αφήνεται σε υδατόλουτρο για 60 min στους 70°C. Μόλις σταθεροποιηθεί σε θερμοκρασία δωματίου προστίθενται στο δείγμα 8  $\mu$ L TMSD και 12  $\mu$ L μεθανόλης και το δείγμα αφήνεται σε λουτρό υπερήχων για

20 min. Κατόπιν, προστίθενται 245  $\mu\text{L}$  BSTFA/TMCS (99:1) και 50  $\mu\text{L}$  πυριδίνης και το δείγμα θερμαίνεται σε πυριαντήριο για 60 min στους 70°C. Μόλις σταθεροποιηθεί σε θερμοκρασία δωματίου προστίθεται κατάλληλη ποσότητα εσωτερικού προτύπου (T-d50), όπου και είναι έτοιμο για ανάλυση.



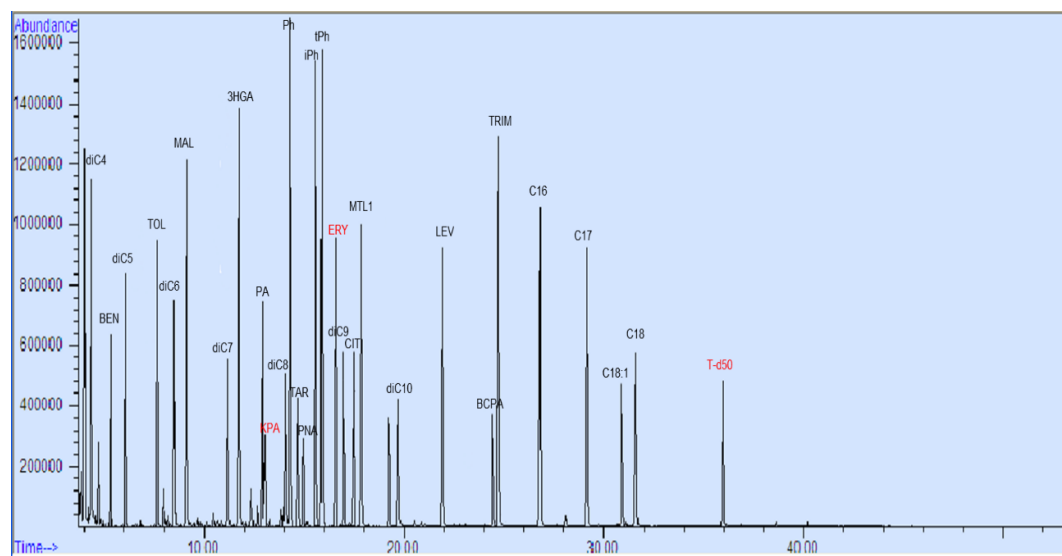
Εικόνα 55: Πορεία προκατεργασίας δειγμάτων αιωρούμενων σωματιδίων.

#### 5.4.3 Προσδιορισμός των αναλυτών

Ο προσδιορισμός των ενώσεων πραγματοποιείται σύμφωνα με τις συνθήκες λειτουργίας και το θερμοκρασιακό πρόγραμμα που περιεγράφηκαν στον Πίνακα 3. Η έγχυση του δείγματος γίνεται με αυτόματο δειγματολήπτη οκτώ θέσεων (Agilent 7683B). Η λειτουργία του φασματομέτρου μαζών ήταν με παρακολούθηση καθορισμένων θραυσμάτων  $m/z$  (Single Ion Monitoring – SIM mode), ενώ η επεξεργασία των χρωματογραφημάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση κατάλληλου λογισμικού (Agilent, ChemStation). Για την ποσοτικοποίηση χρησιμοποιείται η τεχνική του εσωτερικού προτύπου. Στον Πίνακα 7 παρουσιάζονται το κύριο ιόν για κάθε αναλύτη καθώς και τα δευτερεύοντα με τις αντίστοιχες σχετικές αποκρίσεις ως προς το κύριο. Στην Εικόνα 56 παρουσιάζεται χρωματογράφημα των υπό μελέτη αναλυτών.

Πίνακας 7: Κύρια και δευτερεύοντα ιόντα των αναλυτών μαζί με τις σχετικές αποκρίσεις τους.

Ένωση	Κύριο	Q1	Σχετική απόκριση	Q2	Σχετική απόκριση
diC4	115,1	59,0	62,4	55,0	58,8
diC5	59,0	100,1	74,8	129,1	60,5
diC6	59,0	55,1	88,0	114,1	87,3
diC7	115,1	55,1	71,1	74,0	67,8
diC8	129,1	138,1	97,1	69,1	85,5
diC9	152,1	55,1	88,3	74,0	68,7
diC10	55,1	74,0	84,2	125,1	69,6
MAL	89,1	73,1	88,7	175,1	77,4
TAR	73,1	147,1	55,3	234,2	33,1
CIT	215,1	231,1	44,8	89,1	37,7
Ph	163,1	77,1	15,8	164,1	10,1
iPh	163,1	135,0	28,8	194,1	22,7
tPh	163,1	194,1	25,7	135,1	18,5
BEN	105,1	77,1	60,2	136,1	32,7
TOL	119,1	91,1	46,5	150,1	35,4
TRIM	221,1	222,1	12,2	75,1	8,0
3HGA	127,0	89,0	40,9	73,0	22,7
PNA	100,1	58,1	60,4	99,1	55,1
PA	114,0	83,0	95,7	69,1	65,3
MTL1	219,1	73,1	63,9	117,1	37,8
BCPA	142,1	82,1	93,4	74,0	45,3
LEV	204,1	73,1	95,3	217,1	68,2
C16	74,0	87,1	72,8	43,1	27,1
C17	74,0	87,1	71,2	43,1	30,4
C18	74,0	87,1	73,8	43,1	30,5
C18:1	55,1	69,1	80,0	74,0	78,3
KPA	95,1	109,1	65,8	67,1	63,4
ERY	73,1	217	66,9	147,1	62,3
T-d50	66,1	50,1	68,5	82,2	62,4



Εικόνα 56: Χρωματογράφημα των υπό μελέτη ενώσεων.



#### **5.4.4 Επικύρωση μεθόδου**

Για τη διασφάλιση της ποιότητας και την αξιολόγηση της ακολουθούμενης μεθόδου πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την ειδικότητα, τη γραμμικότητα, την πιστότητα (επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα), την ορθότητα και τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης. Αναλυτικοί πίνακες παρατίθενται στο Παράρτημα I (36-39 και Εικόνα 62). Από τα πειράματα επικύρωσης η μέθοδος κρίθηκε κατάλληλη για τον προσδιορισμό των ενώσεων SOA και σχετικών πολικών οργανικών ενώσεων σε αιωρούμενα σωματίδια.

Επιπλέον με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατός ο προσδιορισμός ενώσεων SOA των οποίων οι πρότυπες ουσίες δεν ήταν διαθέσιμες όπως είναι το 2-μεθυλογλυκερικό οξύ (2MGA), η 2-μεθυλοθρεϊτόλη (MTL2), το 3-μεθυλοβουτανοτρίκαβοξυλικό οξύ (3MBTCA) και το 2-υδροξυγλουταρικό οξύ (2-HGA). Η ταυτοποίηση αυτών των ενώσεων βασίστηκε τόσο σε δεδομένα της διεθνούς βιβλιογραφίας όσο και με τη βοήθεια της βιβλιοθήκης NIST (Wiley). Για την ποσοτικοποίηση αυτών των ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν οι παράγοντες απόκρισης ενώσεων με παραπλήσιες δομές, όπως συνηθίζεται σε παρόμοιες μελέτες [230,232-235]. Στον Πίνακα 40 του Παραρτήματος δίνονται στοιχεία για την ανίχνευση και την ποσοτικοποίηση των παραπάνω ενώσεων.

#### **5.5 Εφαρμογή της μεθόδου σε δείγματα και στατιστική επεξεργασία**

Η μέθοδος που αναπτύχθηκε εφαρμόστηκε σε πλήθος δειγμάτων αιωρούμενων σωματιδίων που συλλέχθηκαν σε διαφορετικές περιοχές και περιόδους, όπως περιγράφονται αναλυτικά στα Κεφάλαια 6, 7 και 8. Για τη στατιστική επεξεργασία των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από τα επίπεδα του κάθε αναλύτη χρησιμοποιήθηκε το στατιστικό πακέτο SPSS (IBM SPSS, version 24). Το λογισμικό είναι κατάλληλο για πολυπαραμετρική ανάλυση δεδομένων που χρησιμοποιείται σε πολλές εργασίες για ανάλυση περιβαλλοντικών δεδομένων [236-238]. Σχετικά με την επεξεργασία των δεδομένων, εξετάζεται αρχικά αν ακολουθούν κανονική κατανομή αν και στην πλειονότητα των περιπτώσεων οι κατανομές τέτοιων δεδομένων είναι μη κανονικές. Τα test Shapiro-Wilk και Kolmogorov-Smirnov είναι αυτά που

ακολουθήθηκαν για τη διερεύνηση, με τιμές  $p \text{ value} > 0.05$  να υποδεικνύουν κανονική κατανομή. Εφόσον προκύψει από τα test ότι τα δεδομένα δεν ακολουθούν κανονική κατανομή, πραγματοποιούνται μη παραμετρικά test για τη σύγκριση παραμέτρων και την εύρεση πιθανών στατιστικώς σημαντικών διαφορών μεταξύ τους. Όταν συγκρίνονται δύο μεταβλητές, χρησιμοποιείται το Mann-Whitney test ενώ αν είναι παραπάνω το Kruskal Wallis. Στατιστικώς σημαντική διαφορά υπάρχει, και για τις δύο περιπτώσεις, αν οι τιμές  $p$ -value είναι μικρότερες από 0,05, για 95% στάθμη εμπιστοσύνης ( $p < 0,05$ ). Πιθανές συσχετίσεις μεταξύ των παραμέτρων μελετώνται μέσω της χρήσης στατιστικών εργαλείων όπως της ανάλυσης Spearman και της Ανάλυσης Κύριων Συνιστωσών (Principal Component Analysis- PCA). Η PCA απλοποιεί την ερμηνεία σύνθετων συστημάτων και μετατρέπει το αρχικό σύνολο μεταβλητών σε ένα μικρότερο σύνολο γραμμικών συνδυασμών που αντιπροσωπεύουν το μεγαλύτερο μέρος της διακύμανσης του αρχικού συνόλου. Οι μεταβλητές με παρόμοια χαρακτηριστικά ομαδοποιούνται σε παράγοντες. Σε μελέτες που αφορούν την επεξεργασία δεδομένων ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων διάφορων ενώσεων οι παράγοντες αυτοί μπορούν να ερμηνευθούν είτε ως πηγή εκπομπών είτε ως χημική αλληλεπίδραση [239].

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### Προσδιορισμός ενώσεων του δευτερογενούς οργανικού αερολύματος και σχετικών πολικών οργανικών ενώσεων σε περιοχές της Ανατολικής Μεσογείου: χωρική και εποχιακή διακύμανση, κατανομή σε $AS_{10}$ και $AS_{2,5}$ και απόδοση πηγών

#### 6.1 Γενικά

Σκοπός αυτής της μελέτης ήταν η διερεύνηση των επιπέδων των ενώσεων SOA καθώς και σχετικών πολικών οργανικών ενώσεων με πιθανές πρωτογενείς και δευτερογενείς πηγές σε δύο περιοχές της Κύπρου (αστική και περιοχή υποβάθρου). Μελετήθηκε η χωρική και εποχιακή κατανομή των ενώσεων, η κατανομή τους σε  $AS_{10}$  και  $AS_{2,5}$  και η επίδραση των μετεωρολογικών παραμέτρων, των ατμοσφαιρικών οξειδωτικών αλλά και των ανθρώπινων δραστηριοτήτων στον σχηματισμό τους. Επίσης έγινε προσπάθεια απόδοσης πηγών μέσω της χρήσης στατιστικών πακέτων και μοντέλων καθώς και εκτίμηση των επιπέδων του SOA με τη χρήση μεθόδων όπως έχουν προταθεί στη διεθνή βιβλιογραφία. Οι μελέτες που αφορούν τις ενώσεις SOA στην περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου είναι αρκετά περιορισμένες, το οποίο σε συνδυασμό με την ιδιαιτερότητα της περιοχής μπορεί να οδηγήσει σε χρήσιμα συμπεράσματα.

Η Ανατολική Μεσόγειος αποτελεί μια περιοχή εξαιρετικά ευαίσθητη στην κλιματική αλλαγή [240,241], όπου η μελέτη της ποιότητας του αέρα λαμβάνει αυξανόμενη προσοχή [242-244]. Η περιοχή χαρακτηρίζεται από υπερβάσεις των ορίων των  $AS$  και του  $O_3$ , ειδικότερα την περίοδο του καλοκαιριού [242]. Η έντονη ηλιακή ακτινοβολία καθ' όλη τη διάρκεια του έτους ενισχύει τις φωτοχημικές διεργασίες [245], καθιστώντας την Ανατολική Μεσόγειο περιοχή εκτεταμένης φωτοχημικής δραστηριότητας, επομένως και σχηματισμού δευτερογενών ρύπων. Η περιοχή της Κύπρου, εξαιτίας της γεωγραφικής της θέσης, δέχεται αέριες μάζες διαφορετικής χημικής σύστασης από τρεις διαφορετικές ηπείρους. Για παράδειγμα, οι Kleanthous et al. αναφέρουν ότι τα υψηλά επίπεδα  $O_3$  της περιοχής είναι σαφή αποτελέσματα των

μεταφερόμενων αέριων μαζών από μεγάλες αποστάσεις [246]. Επιπλέον, υπολογίζεται ότι περίπου το 34% των ετήσιων επιπέδων των ΑΣ<sub>10</sub> σε περιοχές υποβάθρου, οφείλεται στη μεταφερόμενη σκόνη [247]. Ευρήματα από πρόσφατες έρευνες, υπογραμμίζουν την ύπαρξη σημαντικών ποσοτήτων υποκινητών SOA τόσο βιογενούς όσο και ανθρωπογενούς προέλευσης [248,249].

## 6.2 Περιγραφή σημείων δειγματοληψίας και συλλογής δειγμάτων

Η μελέτη αυτή επικεντρώνεται σε δύο περιοχές της Κύπρου (περιοχή υποβάθρου και αστική περιοχή) όπως φαίνεται στην Εικόνα 57.



Εικόνα 57: Σημεία δειγματοληψίας.

Ως αστική περιοχή αναφέρεται η πόλη της Λεμεσού (LIM) (10 m ASL) η δεύτερη μεγαλύτερη, πληθυσμιακά, πόλη της Κύπρου (235 000 κάτοικοι, απογραφή του 2011). Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε κυκλοφοριακό σταθμό δειγματοληψίας, εντός της πόλης, σε ύψος περίπου 4 m και με τουλάχιστον 25 m απόσταση από κεντρικό δρόμο. Η περιοχή υποβάθρου βρίσκεται στο Cyprus Atmospheric Observatory (CAO) στην περιοχή της Αγίας Μαρίας Ξυλιάτου (AGM). Το CAO (532 m ASL) βρίσκεται περίπου 1 km μακριά από το χωριό της Αγίας Μαρίας (περίπου 630 κάτοικοι) και πάνω από 35 km μακριά από τις πόλεις της Κύπρου. Η περιοχή δειγματοληψίας καλύπτεται από μακκία βλάστηση ενώ βρίσκεται κοντά και σε δάσος βελανιδιάς και πεύκου που καλύπτουν το όρος Τρόδος [250]. Ο σταθμός εντάσσεται στο δίκτυο EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) υπό την αιγίδα του Τμήματος Επιθεώρησης Εργασίας του Υπουργείου Εργασίας, Πρόνοιας και κοινωνικών Ασφαλίσεων της Κυπριακής Δημοκρατίας. Για τη

δειγματοληψία των ΑΣ<sub>2,5</sub> χρησιμοποιήθηκαν και στις δύο περιοχές δειγματολήπτες μικρού όγκου (Leckel SEQ 47/50) με ροή 2,3 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>. Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν είχαν διάμετρο 47 mm (Pall Tissuquartz 2500 QAT-UP). Για τη δειγματοληψία των ΑΣ<sub>10</sub> χρησιμοποιήθηκαν δειγματολήπτες μεγάλου όγκου (Digitel DHA-80) με ροή 30 m<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>, ενώ τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν διαμέτρου 150 mm (Whatman Quartz, 1851-150). Σε αμφότερες τις θέσεις δειγματοληψίας μετεωρολογικοί σταθμοί (Campbell Scientific Europe, Antony, France) χρησιμοποιήθηκαν για την παρακολούθηση σε πραγματικό χρόνο μετεωρολογικών παραμέτρων όπως ατμοσφαιρική πίεση (AP), ατμοσφαιρική θερμοκρασία (AT), σχετική υγρασία (RH), ταχύτητα ανέμου (WS), διεύθυνση ανέμου (WD) και ηλιακή ακτινοβολία (SR) (μετρήσεις ανά 5 min). Επιπλέον, και στις δύο περιοχές λήφθηκαν μετρήσεις ανά 60 min για ανόργανες ενώσεις της αέριας φάσης (O<sub>3</sub>, NO, NO<sub>2</sub> και SO<sub>2</sub>) σύμφωνα με τους [246]. Οι δειγματοληψίες αλλά και ο προσδιορισμός των ΑΣ πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με το πρότυπο EN12341:2014 [251] Σχετικά με τις περιόδους δειγματοληψίας, αυτές πραγματοποιήθηκαν ως εξής: από την περιοχή AGM συλλέχθηκαν 44 δείγματα ΑΣ<sub>10</sub> και 44 δείγματα ΑΣ<sub>2,5</sub> από 18 Νοεμβρίου 2017 έως 31 Δεκεμβρίου 2017 (ψυχρή περίοδος) και 44 δείγματα ΑΣ<sub>2,5</sub> και 44 δείγματα ΑΣ<sub>10</sub> από 16 Ιουλίου 2018 έως 28 Αυγούστου 2018 (θερμή περίοδος). Κατά τη χειμερινή περίοδο προσδιορίστηκαν VOCs της αέριας φάσης σύμφωνα με το πρότυπο EN14662-3:2015 [252] χρησιμοποιώντας δύο αυτόματους αναλυτές (Synspec GC955-800) με ανιχνευτές PID και FID/PID. Καθ' όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας τόσο στα ΑΣ<sub>10</sub> όσο και στα ΑΣ<sub>2,5</sub> προσδιορίστηκαν ο OC και ο EC με τη θερμο-οπτική μέθοδο χρησιμοποιώντας το OC/EC Lab Instrument (Model 5, Sunset Laboratory Inc., USA), ακολουθώντας το θερμοκρασιακό πρόγραμμα του EUSAAR 2 [253]. Από την περιοχή LIM συλλέχθηκαν 44 δείγματα ΑΣ<sub>2,5</sub> και 45 δείγματα ΑΣ<sub>10</sub> από 13 Δεκεμβρίου 2017 έως και 26 Ιανουαρίου 2018 (ψυχρή περίοδος) και 44 δείγματα ΑΣ<sub>2,5</sub> καθώς και 44 δείγματα ΑΣ<sub>10</sub> (θερμή περίοδος) από 16 Ιουλίου 2018 έως 30 Αυγούστου 2018.

## 6.3 Αποτελέσματα/Συζήτηση

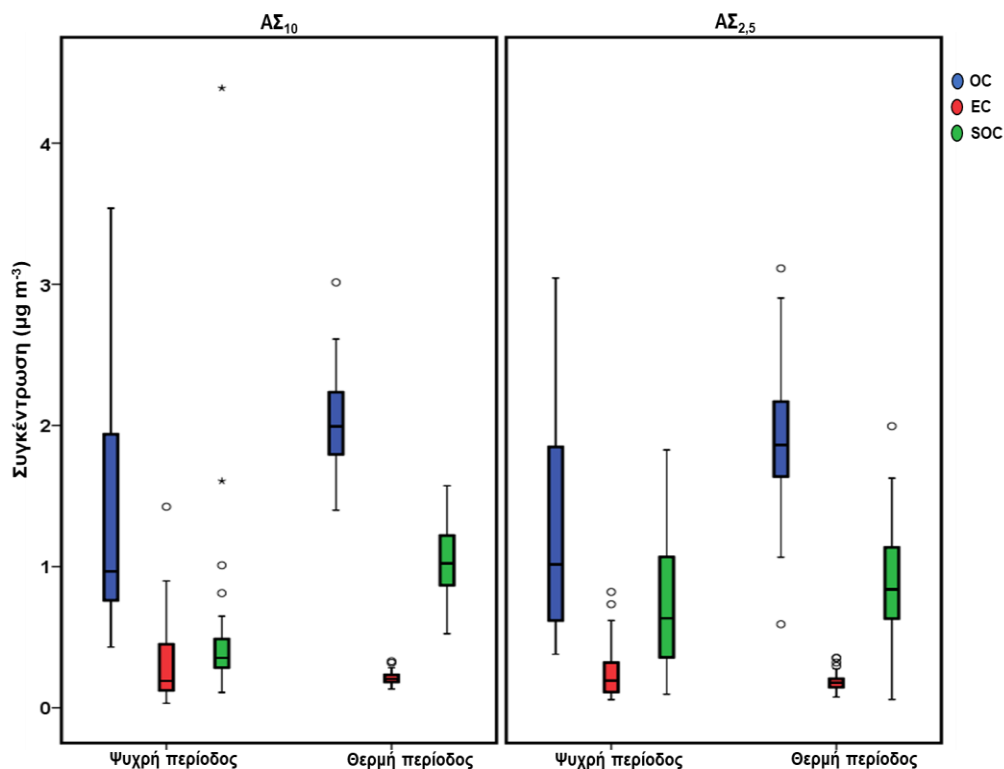
### 6.3.1 ΑΣ, OC, EC και SOC για την περιοχή υποβάθρου

Στον Πίνακα 8 παρουσιάζονται οι μέσες και διάμεσες συγκεντρώσεις καθώς και το εύρος των συγκεντρώσεων των ΑΣ, OC, EC και SOC για τα ΑΣ<sub>10</sub> και ΑΣ<sub>2,5</sub> κατά τη ψυχρή και τη θερμή περίοδο για την περιοχή AGM. Το SOC εκτιμήθηκε βάσει της υπολογιστικής μεθόδου που αναλύθηκε στο Κεφάλαιο 4.2. Τα μετεωρολογικά δεδομένα για τις δύο περιοχές καθ' όλη τη διάρκεια των δειγματοληψιών παρουσιάζονται στον Πίνακα 41 του Παραρτήματος. Οι ημερήσιες διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των ΑΣ, OC, EC και SOC παρουσιάζονται στα Σχήματα 51 και 52 του Παραρτήματος, ενώ οι διακυμάνσεις των παραπάνω παραμέτρων φαίνονται στο Σχήμα 7. Από τα παραπάνω είναι εμφανής η στατιστικώς σημαντική ( $p < 0,05$ ) αύξηση των συγκεντρώσεων των ΑΣ<sub>10</sub> και ΑΣ<sub>2,5</sub> κατά τη θερινή περίοδο. Η μεγάλη διαφορά που παρατηρήθηκε για τη μέση τιμή κυρίως στα ΑΣ<sub>10</sub> την ψυχρή περίοδο, οφείλεται στα επεισόδια μεταφοράς σκόνης που έλαβαν χώρα στις 17 και 27 Νοεμβρίου 2017 αλλά και από 21-23 Δεκεμβρίου 2017. Παλαιότερη μελέτη στην ίδια περιοχή έχει παρατηρήσει ότι τα ΑΣ φθάνουν στη μέγιστη τιμή των συγκεντρώσεών τους τους μήνες Ιούλιο-Αύγουστο, ως αποτέλεσμα αυξημένου σχηματισμού δευτερογενών αερολυμάτων, την επαναιώρηση της σκόνης, των περιορισμένων κατακρημνίσεων και των ετησίων (μελτέμια) οι οποίες μεταφέρουν αέριες μάζες πλούσιες σε λεπτόκοκκα σωματίδια κυρίως από την Τουρκία και σε μικρότερη έκταση από την Ευρώπη [247]. Παραπλήσιες συγκεντρώσεις και για τα δύο κλάσματα έχουν προσδιορισθεί σε αγροτική περιοχή κοντά στο Μπρίντζι της Ιταλίας [214], ενώ παρόμοιες και ελαφρώς αυξημένες συγκεντρώσεις ΑΣ<sub>2,5</sub> έχουν βρεθεί στο Ακρωτήρι και τη Φινοκαλιά της Κρήτης, αντίστοιχα, τους θερινούς μήνες [254,255]. Αντίθετα, σε περιοχές υποβάθρου της Κίνας έχουν αναφερθεί σημαντικά υψηλότερες τιμές συγκέντρωσης ΑΣ<sub>10</sub> και ΑΣ<sub>2,5</sub> ειδικότερα τους χειμερινούς μήνες ( $C > 90 \mu\text{g m}^{-3}$ ) [256]. Μία πρώτη προσέγγιση για την εκτίμηση του σχηματισμού SOA αποτελεί ο λόγος OC/EC, με τις τιμές  $> 2$  να υποδηλώνουν τη συνεισφορά των δευτερογενών μηχανισμών [257]. Οι τιμές OC/EC σε αυτή τη μελέτη παρουσίασαν σημαντική ( $p < 0,05$ ) αύξηση τους θερινούς μήνες και για τα δύο κλάσματα, υποδεικνύοντας τη σημαντική συνεισφορά των δευτερογενών μηχανισμών.

**Πίνακας 8: Μέση, διάμεση και εύρος τιμών συγκέντρωσης των ΑΣ, ΟC, EC και SOC για ΑΣ<sub>10</sub> και ΑΣ<sub>2,5</sub> για ψυχρή και θερμή περίοδο στην περιοχή AGM.**

	Ψυχρή περίοδος (n=44)			Θερμή περίοδος (n=44)			p value
	Μέση τιμή	Διάμεση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Διάμεση τιμή	Εύρος	
<b>ΑΣ<sub>10</sub></b>							
CAΣ <sub>10</sub> (μg m <sup>-3</sup> )	25,0	13,0	5,27-269 *	22,6	22,9	14,0-37,0 *	0,000
OC (μg m <sup>-3</sup> )	1,60	1,07	0,430-9,05	2,02	2,00	1,40-3,01	0,000
EC (μg m <sup>-3</sup> )	0,338	0,192	3,15 10 <sup>-2</sup> -1,42	0,215	0,205	0,132-0,471 *	0,770
OC/EC	5,69	4,79	3,27-20,9	9,72	9,82	4,65-13,4	0,000
OC/CAΣ <sub>10</sub> (%)	8,52	8,88	3,27-12,8 *	9,37	8,69	4,68-15,4 *	0,249
SOC (μg m <sup>-3</sup> )	0,507	0,353	0,108-4,39 *	1,05	1,02	0,520-1,57	0,000
SOC/OC (%)	35,9	31,7	5,27-84,3 *	51,5	52,8	33,9-65,3	0,000
<b>ΑΣ<sub>2,5</sub></b>							
CAΣ <sub>2,5</sub> (μg m <sup>-3</sup> )	10,0	7,36	1,99-80,0 *	13,8	14,3	4,50-21,9 *	0,000
OC (μg m <sup>-3</sup> )	1,27	1,01	0,379-3,04	1,92	1,86	0,591-3,11	0,000
EC (μg m <sup>-3</sup> )	0,247	0,192	5,76 10 <sup>-2</sup> -0,821	0,190	0,178	7,64 10 <sup>-2</sup> -0,458 *	0,520
OC/EC	5,92	5,28	1,95-17,6	11,0	10,5	5,46-18,8	0,000
OC/CAΣ <sub>2,5</sub> (%)	15,2	14,2	3,67-31,2 *	14,6	13,5	9,28-24,6 *	0,947
SOC (μg m <sup>-3</sup> )	0,763	0,634	9,60 10 <sup>-2</sup> -1,83 *	0,907	0,839	5,84 10 <sup>-2</sup> -2,00	0,074
SOC/OC (%)	59,3	62,1	18,8-89,0 *	47,0	50,2	2,93-70,9	0,000

Οι τιμές p value αναφέρονται στην ύπαρξη ή μη στατιστικώς σημαντικής διαφοράς για ίδιου μεγέθους σωματίδια ανάλογα με την εξεταζόμενη περίοδο. Ο αστερίσκος (\*) αναφέρεται σε τιμές που εμφανίζουν στατιστικώς σημαντική διαφορά (p<0,05) μεταξύ των διαφορετικού μεγέθους σωματιδίων σε συγκεκριμένη περίοδο.



**Σχήμα 7: Συγκεντρώσεις των OC, EC και SOC στα AΣ<sub>10</sub> και AΣ<sub>2,5</sub> για την ψυχρή και τη θερμή περίοδο.**

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι κατά την ψυχρή περίοδο ο SOC στα AΣ<sub>2,5</sub> βρέθηκε σε υψηλότερες συγκεντρώσεις από ότι στα AΣ<sub>10</sub> επισημαίνοντας τη συσσώρευση του κυρίως σε μικρότερου μεγέθους σωματίδια. Αντίθετα, αν και στα δύο κλάσματα οι τιμές του SOC αυξήθηκαν κατά τη θερμή περίοδο, μόνο η αύξηση στα AΣ<sub>10</sub> ήταν σημαντική ( $p < 0.05$ ) η αύξηση με τα επίπεδα του SOC να υπερισχύουν αυτά των AΣ<sub>2,5</sub>, υποδηλώνοντας σημαντικό σχηματισμό SOA και σε AΣ<sub>10-2,5</sub>. Αντίστοιχη διαφοροποίηση έχει παρατηρηθεί και στο Μπρίντζι κατά την περίοδο του φθινοπώρου [214]. Υψηλότερα επίπεδα SOC σε AΣ<sub>2,5</sub> και σε AΣ<sub>10</sub>, έχουν υπολογισθεί με την ίδια μέθοδο, για περιοχή υποβάθρου της Κίνας [212] και της Πολωνίας αντίστοιχα [258]. Ο SOC καλύπτει σημαντικό ποσοστό των AΣ<sub>2,5</sub>, με διάμεσες τιμές να ξεπερνούν το 50% του συνολικού OC, ενώ αξιοσημείωτη είναι και η αύξηση του ποσοστού και στα AΣ<sub>10</sub> κατά τη θερμή περίοδο.



### 6.3.2 Ενώσεις SOA και σχετικές πολικές οργανικές ενώσεις

Στους παρακάτω Πίνακες (9-12) και Σχήματα (8 και 9) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των μελετούμενων ενώσεων σε ΑΣ<sub>10</sub> και ΑΣ<sub>2,5</sub> για τις δυο περιοχές δειγματοληψίας.

Πίνακας 9: Μέση τιμή και εύρος συγκεντρώσεων των αναλυτών σε ΑΣ<sub>10</sub> κατά την ψυχρή και θερμή περίοδο για την περιοχή υποβάθρου (AGM).

Ένωση (ng m <sup>-3</sup> )	Ψυχρή περίοδος (n=44)		Θερμή περίοδος (n=44)		p value
	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος	
<b>Δικαρβοξυλικά οξέα (DCAs)</b>					
diC4	5,99	1,03-13,2	11,7	3,54-31,6	0,000
diC5	1,23	0,254-2,99	3,06	0,574-9,98	0,000
diC6	2,54	0,149-8,58	4,02	1,09-9,96	0,000
diC7	0,604	0,146-2,76	1,12	0,262-3,14	0,000
diC8	1,85	1,07 10 <sup>-2</sup> -9,39	2,27	1,12-3,56	0,000
diC9	3,69	0,55-10,3	6,40	2,20-12,5	0,000
diC10	0,952	9,05 10 <sup>-2</sup> -2,63	1,03	0,159-2,19	0,267
ΣDCAs	16,9	6,03-33,2	29,6	15,3-66,9	0,000
<b>Υδρόξυ/πολυοξέα (HAs)</b>					
MAL	2,23	1,12-4,31	5,42	0,739-17,2	0,000
TAR	0,535	3,54 10 <sup>-2</sup> -1,19	1,47	0,264-3,36	0,000
CIT	0,165	4,37 10 <sup>-2</sup> -0,481	0,773	0,467-1,57	0,000
2HGA	0,761	4,79 10 <sup>-2</sup> -1,99	2,36	0,209-5,96	0,000
ΣHAs	3,70	1,73-6,68	10,0	2,75-24,0	0,000
<b>Αρωματικά οξέα (AAs)</b>					
Ph	2,02	0,202-4,71	3,01	0,525-5,78	0,000
iPh	0,393	0,177-0,543	0,413	0,187-1,09	0,093
tPh	1,34	0,239-4,05	0,876	0,370-1,66	0,009
BEN	0,127	7,05 10 <sup>-2</sup> -0,357	1,09	0,211-2,69	0,000
TOL	-	-	-	-	-
TRIM	1,60	0,282-4,08	0,922	0,443-1,81	0,005
ΣAAs	5,48	1,40-9,62	6,31	2,16-11,3	0,093
<b>Δείκτες SOA α+β-πινενίων (pSOA)</b>					
3HGA	1,78	0,917-5,48	4,38	0,609-12,1	0,000
PNA	2,21	0,181-5,29	5,58	2,94-9,08	0,000
PA	4,30	1,60-10,1	6,95	0,405-14,7	0,000
3MBTCA	0,718	9,55 10 <sup>-2</sup> -4,22	1,30	0,400-3,80	0,000
ΣpSOA	9,02	2,95-22,5	18,2	5,75-37,4	0,000
<b>Δείκτες SOA ισοπρενίου (iSOA)</b>					
MTL1	2,41	1,91-4,10	24,9	3,80-73,1	0,000
MTL2	1,07	0,692-1,92	14,2	3,06-49,9	0,000
2MGA	0,487	0,332-1,19	1,05	0,105-4,60	0,000
ΣiSOA	3,96	3,03-7,22	40,1	9,13-126	0,000
<b>Δείκτης SOA καρυοφυλλενίου</b>					
BCPA	0,217	4,63 10 <sup>-2</sup> -1,09	0,330	6,29 10 <sup>-2</sup> -0,829	0,002
<b>Δείκτης καύσης βιομάζας</b>					
LEV	5,83	0,536-34,0	3,41	0,650-15,1	0,000
<b>Μονοκαρβοξυλικά οξέα (MCAs)</b>					
C16	6,38	0,332-16,1	14,6	2,74-65,6	0,000
C17	1,26	0,574-4,09	1,46	0,191-7,52	0,640
C18	4,96	0,598-17,3	10,6	2,43-49,2	0,000
C18:1	1,71	0,217-5,86	3,41	0,645-12,3	0,003
ΣMCAs	14,3	2,53-37,7	30,1	6,48-124	0,000

Πίνακας 10: Μέση τιμή και εύρος συγκεντρώσεων των αναλυτών σε ΑΣ<sub>2,5</sub> κατά την ψυχρή και θερμή περίοδο για την περιοχή υποβάθρου (AGM).

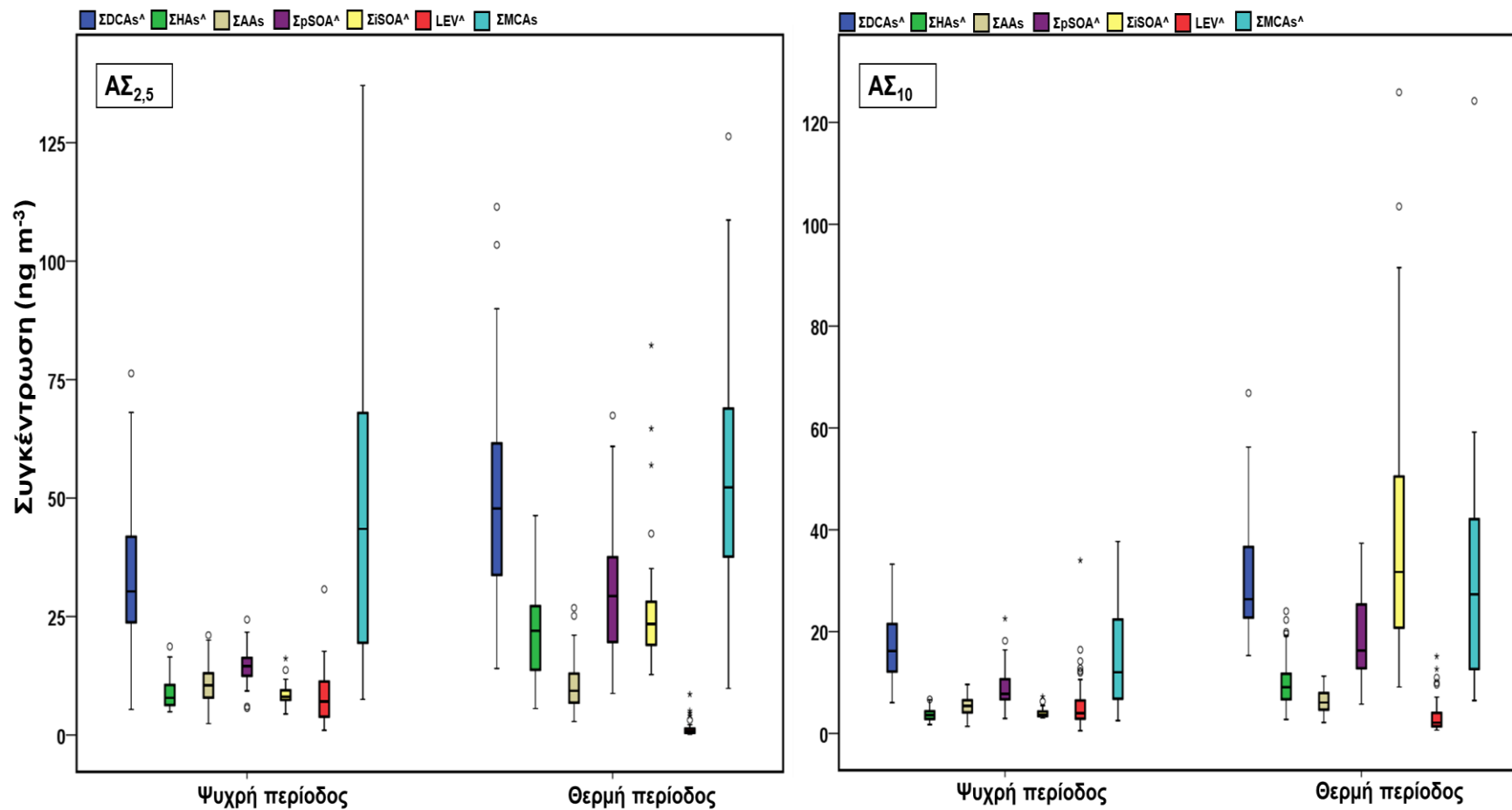
Ένωση (ng m <sup>-3</sup> )	Ψυχρή περίοδος (n=44)		Θερμή περίοδος (n=44)		p value
	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος	
<b>Δικαρβοξυλικά οξέα (DCAs)</b>					
diC4	9,26	0,253-22,8	18,1	4,59-51,5	0,000
diC5	4,24	0,172-12,8	4,94	0,490-15,4	0,390
diC6	3,91	0,190-12,6	6,76	0,190-18,6	0,001
diC7	1,33	0,145-3,94	2,21	0,145-7,07	0,000
diC8	3,68	1,07-12,9	4,11	0,60-9,92	0,309
diC9	6,25	0,743-14,8	11,1	3,02-28,1	0,000
diC10	3,76	0,208-10,5	2,35	0,208-8,13	0,002
ΣDCAs	32,4	5,16-21,2	49,6	14,0-111	0,000
<b>Υδρόξυ/πολυοξέα (HAs)</b>					
MAL	5,75	3,13-13,9	11,0	1,05-27,4	0,000
TAR	1,21	0,674-3,07	3,91	1,18-12,3	0,000
CIT	0,448	0,118-5,64	2,26	0,395-4,78	0,000
2HGA	1,42	0,127-3,48	4,59	0,127-14,9	0,000
ΣHAs	8,84	4,88-18,7	21,8	5,57-46,3	0,000
<b>Αρωματικά οξέα (AAs)</b>					
Ph	4,25	0,109-8,96	5,95	1,80-19,0	0,024
iPh	0,639	0,226-1,29	0,633	0,226-3,72	0,967
tPh	2,93	1,11-7,84	1,55	0,235-1,56	0,000
BEN	0,506	0,181-1,44	0,959	0,181-2,92	0,000
TOL	-	-	-	-	-
TRIM	2,31	0,154-5,93	1,17	0,154-4,22	0,000
ΣAAs	10,6	2,40-21,1	10,3	2,85-26,8	0,468
<b>Δείκτες SOA α+β-πινενίων (pSOA)</b>					
3HGA	3,47	1,26-5,68	8,59	1,65-20,0	0,000
PNA	2,67	0,856-3,07	5,57	2,42-12,9	0,000
PA	6,97	2,65-11,8	12,3	1,80-27,2	0,000
3MBTCA	1,48	0,136-3,14	3,41	0,136-8,94	0,000
ΣpSOA	14,6	5,66-24,3	29,9	8,78-67,4	0,000
<b>Δείκτες SOA ισοπρενίου (iSOA)</b>					
MTL1	5,07	3,24-8,54	17,9	7,78-57,5	0,000
MTL2	2,47	0,786-5,64	7,32	4,32-20,8	0,000
2MGA	1,05	0,127-1,97	0,933	0,535-3,94	0,002
ΣiSOA	8,59	4,45-16,1	26,2	12,8-82,2	0,000
<b>Δείκτης SOA καρυφυλλενίου</b>					
BCPA	0,510	9,06 10 <sup>-2</sup> -3,47	0,645	9,06 10 <sup>-2</sup> -1,63	0,280
<b>Δείκτης καύσης βιομάζας</b>					
LEV	8,10	1,00-30,7	1,30	0,190-8,59	0,000
<b>Μονοκαρβοξυλικά οξέα (MCAs)</b>					
C16	21,2	0,308-64,5	32,7	6,15-77,5	0,002
C17	2,94	0,109-9,85	2,74	0,109-8,85	0,933
C18	18,7	1,37-58,3	17,1	2,75-41,2	0,900
C18:1	4,04	0,190-11,3	1,61	0,190-3,19	0,000
ΣMCAs	46,9	7,53-137	54,1	9,83-126	0,158

Πίνακας 11: Μέση τιμή και εύρος συγκεντρώσεων των αναλυτών σε ΑΣ<sub>10</sub> κατά την ψυχρή και θερμή περίοδο για την αστική περιοχή (LIM).

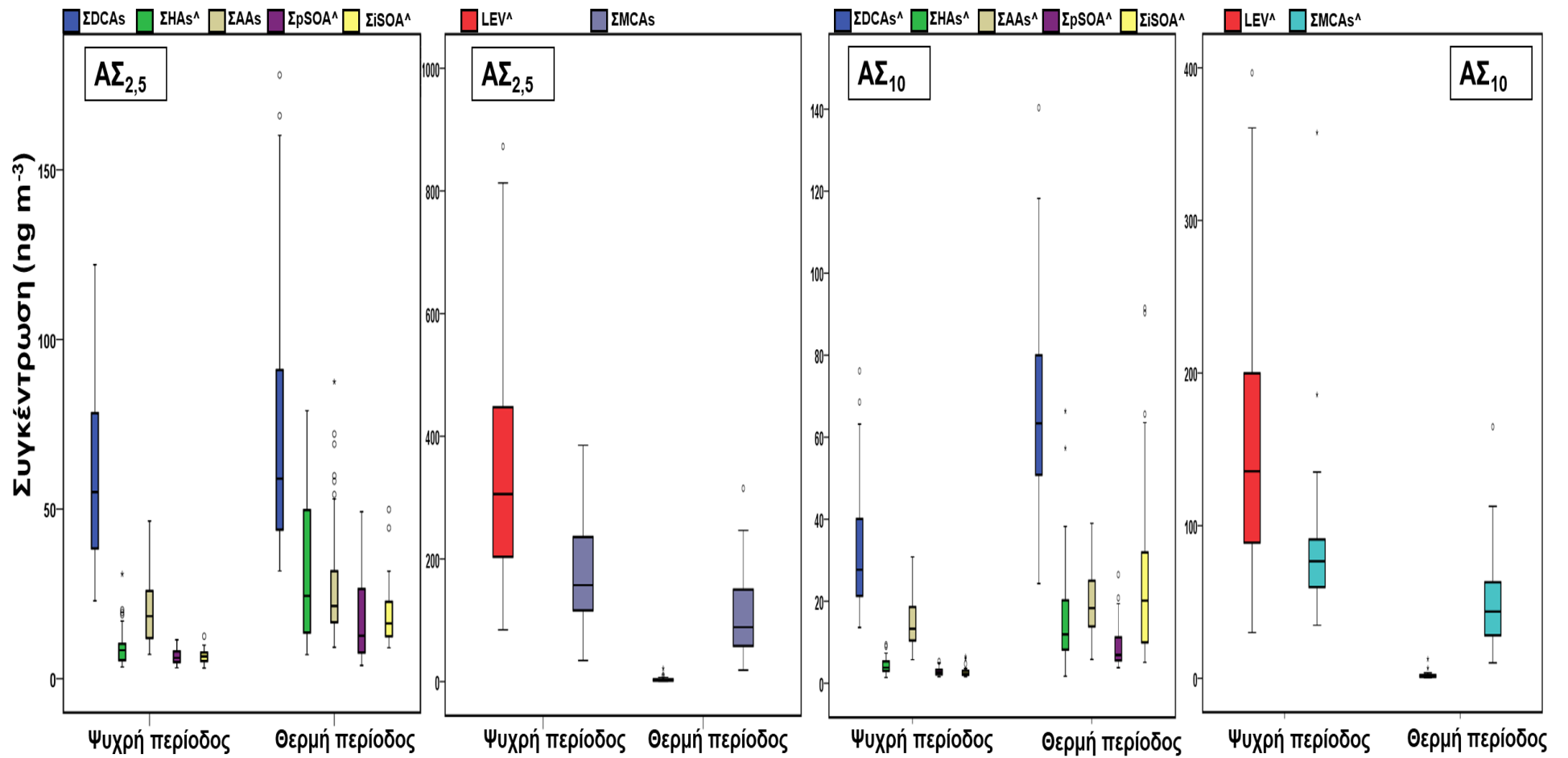
Ένωση (ng m <sup>-3</sup> )	Ψυχρή περίοδος (n=45)		Θερμή περίοδος (n=44)		p value
	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος	
<b>Δικαρβοξυλικά οξέα (DCAs)</b>					
diC4	9,35	2,69-38,7	28,0	10,0-60,9	0,000
diC5	2,28	0,850-2,28	7,14	3,61-25,3	0,000
diC6	3,73	1,82-9,42	8,31	2,72-25,2	0,000
diC7	0,645	0,200-1,31	0,84	0,170-2,67	0,634
diC8	2,29	1,05-3,97	2,21	0,919-5,32	0,215
diC9	11,0	3,37-29,2	7,66	1,97-20,2	0,008
diC10	2,62	0,179-6,68	1,88	9,99 10 <sup>-2</sup> -4,35	0,029
ΣDCAs	32,0	13,6-76,2	68,7	24,3-172	0,000
<b>Υδρόξυ/πολυοξέα (HAs)</b>					
MAL	1,70	0,213-5,17	12,5	0,235-59,3	0,000
TAR	0,519	0,137-1,49	1,16	0,136-2,71	0,000
CIT	0,447	0,202-0,843	0,607	0,433-1,15	0,000
2HGA	1,58	0,497-3,18	2,34	0,688-6,34	0,002
ΣHAs	4,25	1,42-9,42	16,6	1,73-66,3	0,000
<b>Αρωματικά οξέα (AAs)</b>					
Ph	6,61	1,62-13,5	11,0	2,78-21,6	0,000
iPh	1,53	1,09-3,30	0,966	0,731-1,51	0,000
tPh	3,41	0,806-12,8	1,17	0,571-3,07	0,000
BEN	1,17	7,05 10 <sup>-2</sup> -6,17	4,01	0,239-10,7	0,000
TOL	1,25	0,694-2,06	1,15	0,481-4,53	0,005
TRIM	0,808	0,207-2,76	1,55	0,667-3,62	0,000
ΣAAs	14,8	5,75-30,8	19,9	5,82-39,0	0,001
<b>Δείκτες SOA α+β-πινενίων (pSOA)</b>					
3HGA	0,831	0,440-1,60	2,09	0,495-6,25	0,000
PNA	0,432	3,04 10 <sup>-2</sup> -1,41	0,340	4,64 10 <sup>-2</sup> -1,20	0,000
PA	0,245	4,64 10 <sup>-2</sup> -1,52	1,51	0,888-2,64	0,130
3MBTCA	1,36	0,739-3,41	5,25	1,95-18,0	0,000
ΣpSOA	2,86	1,60-5,35	9,18	3,79-26,5	0,000
<b>Δείκτες SOA ισοπρενίου (iSOA)</b>					
MTL1	1,46	0,827-3,55	15,6	2,23-64,0	0,000
MTL2	0,682	0,336-1,47	6,97	1,05-25,4	0,000
2MGA	0,541	0,203-1,48	2,69	1,22-8,56	0,000
ΣiSOA	2,68	1,60-6,45	25,2	5,11-91,4	0,000
<b>Δείκτης SOA καρυοφυλλενίου</b>					
BCPA	0,545	7,78 10 <sup>-2</sup> -1,35	0,340	6,95 10 <sup>-2</sup> -0,904	0,000
<b>Δείκτης καύσης βιομάζας</b>					
LEV	151	30,0-397	1,94	0,443-12,6	0,000
<b>Μονοκαρβοξυλικά οξέα (MCAs)</b>					
C16	43,9	15,8-201	24,6	3,65-87,7	0,000
C17	3,56	1,61-7,30	2,75	9,74 10 <sup>-2</sup> -14,5	0,000
C18	32,2	15,5-127	19,4	3,51-66,4	0,000
C18:1	4,97	1,67-22,7	2,31	0,906-7,95	0,000
ΣMCAs	84,7	34,8-357	49,1	10,1-165	0,000
<b>CAΣ</b> (μg m <sup>-3</sup> )	36,9	14,4-241	29,3	19,5-48,3	0,011

Πίνακας 12: Μέση τιμή και εύρος συγκεντρώσεων των αναλυτών σε ΑΣ<sub>2,5</sub> κατά την ψυχρή και θερμή περίοδο για την αστική περιοχή (LIM).

Ένωση (ng m <sup>-3</sup> )	Ψυχρή περίοδος (n=44)		Θερμή περίοδος (n=44)		p value
	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος	
<b>Δικαρβοξυλικά οξέα (DCAs)</b>					
diC4	17,5	4,10-49,6	31,9	6,15-88,2	0,001
diC5	3,11	1,57-4,66	6,77	2,98-30,5	0,000
diC6	5,06	1,81-9,10	15,1	3,06-56,1	0,000
diC7	1,72	0,144-3,51	3,05	0,696-16,1	0,009
diC8	5,06	2,16-11,1	4,99	3,28-10,1	0,140
diC9	23,2	7,39-61,5	12,9	6,22-41,6	0,000
diC10	3,34	0,208-8,13	2,20	0,644-9,67	0,038
ΣDCAs	58,9	23,0-122	76,9	31,7-252	0,077
<b>Υδροξυ/πολυοξέα (HAs)</b>					
MAL	3,62	0,127-17,9	22,3	2,65-58,7	0,000
TAR	1,20	9,06 10 <sup>-2</sup> -2,91	2,06	9,06 10 <sup>-2</sup> -6,80	0,701
CIT	1,71	1,23-2,58	2,90	1,94-9,64	0,000
2HGA	2,91	1,24-8,49	4,83	1,34-13,8	0,001
ΣHAs	9,44	3,45-30,8	32,1	7,11-79,0	0,000
<b>Αρωματικά οξέα (AAs)</b>					
Ph	10,4	2,33-24,9	17,1	3,74-52,0	0,012
iPh	2,82	2,04-6,94	1,49	0,784-3,19	0,000
tPh	3,78	0,754-13,6	2,82	1,64-6,94	0,570
BEN	0,805	0,181-3,67	1,67	0,181-6,24	0,013
TOL	0,742	0,136-1,98	0,645	0,136-1,67	0,054
TRIM	1,92	0,995-7,17	4,23	1,66-24,7	0,000
ΣAAs	20,5	7,15-46,5	28,0	9,27-87,5	0,057
<b>Δείκτες SOA α+β-πινενίων (pSOA)</b>					
3HGA	1,90	0,601-4,69	5,96	1,29-16,8	0,000
PNA	0,527	7,88 10 <sup>-2</sup> -0,980	1,13	0,316-2,46	0,000
PA	1,16	0,109-2,86	0,72	0,109-4,69	0,002
3MBTCA	2,87	1,14-5,14	10,2	1,95-31,2	0,000
ΣpSOA	6,45	3,21-11,5	18,0	3,91-49,2	0,000
<b>Δείκτες SOA ισοπρενίου (iSOA)</b>					
MTL1	3,38	1,82-7,10	11,4	5,84-31,2	0,000
MTL2	1,59	0,793-3,33	4,03	1,81-10,8	0,000
2MGA	1,67	0,422-3,59	3,19	0,753-7,94	0,008
ΣiSOA	6,64	3,13-12,5	18,6	9,11-49,9	0,000
<b>Δείκτης SOA καρυοφυλλενίου</b>					
BCPA	1,47	0,612-3,11	0,937	9,06 10 <sup>-2</sup> -2,07	0,000
<b>Δείκτης καύσης βιομάζας</b>					
LEV	361	85,7-921	3,32	0,190-21,1	0,000
<b>Μονοκαρβοξυλικά οξέα (MCAs)</b>					
C16	91,3	19,3-211	56,1	10,7-161	0,000
C17	8,28	3,38-19,3	4,57	1,08-21,3	0,000
C18	68,2	11,6-149	40,8	3,95-130	0,000
C18:1	8,63	0,190-16,0	5,55	1,09-10,9	0,000
ΣMCAs	176	34,5-385	107	18,7-315	0,000
<b>CAΣ</b> (μg m <sup>-3</sup> )	14,0	2,70-84,4	15,4	10,2-21,2	0,000



Σχήμα 8: Συγκεντρώσεις των SDCAs, SHAs, SAAs, SpSOA, SiSOA, LEV και ΣMCAs στα AΣ<sub>2,5</sub> και AΣ<sub>10</sub> για την περιοχή υποβάθρου (AGM) (^=p<0,05).



Σχήμα 9: Συγκεντρώσεις των ΣDCAs, ΣHAs, ΣAAs, ΣpSOA, ΣiSOA, LEV και ΣMCAs στα ΑΣ<sub>2,5</sub> και ΑΣ<sub>10</sub> για την αστική περιοχή (LIM)(<sup>^</sup>=p<0,05).

Όπως φαίνεται από τους παραπάνω πίνακες και σχήματα, η πλειοψηφία των αναλυτών παρουσιάζουν υψηλότερες συγκεντρώσεις στα ΑΣ<sub>2,5</sub> από τα ΑΣ<sub>10</sub> κυρίως κατά τη διάρκεια του χειμώνα και για τις δύο εξεταζόμενες περιοχές, γεγονός που δείχνει τη συσσώρευση αυτών των ενώσεων σε μικρότερου μεγέθους σωματίδια. Παρόμοια τάση έχει παρατηρηθεί σε περιοχές με διαφορετικά χαρακτηριστικά στον Ναντσίνγκ της Κίνας [259]. Κατά τη διάρκεια της θερμής περιόδου, που παρατηρείται και στις δύο περιοχές, ο λόγος

Καναλύτη ΑΣ10  
Καναλύτη ΑΣ2,5 αυξάνεται για όλες τις ενώσεις και για συγκεκριμένες ενώσεις

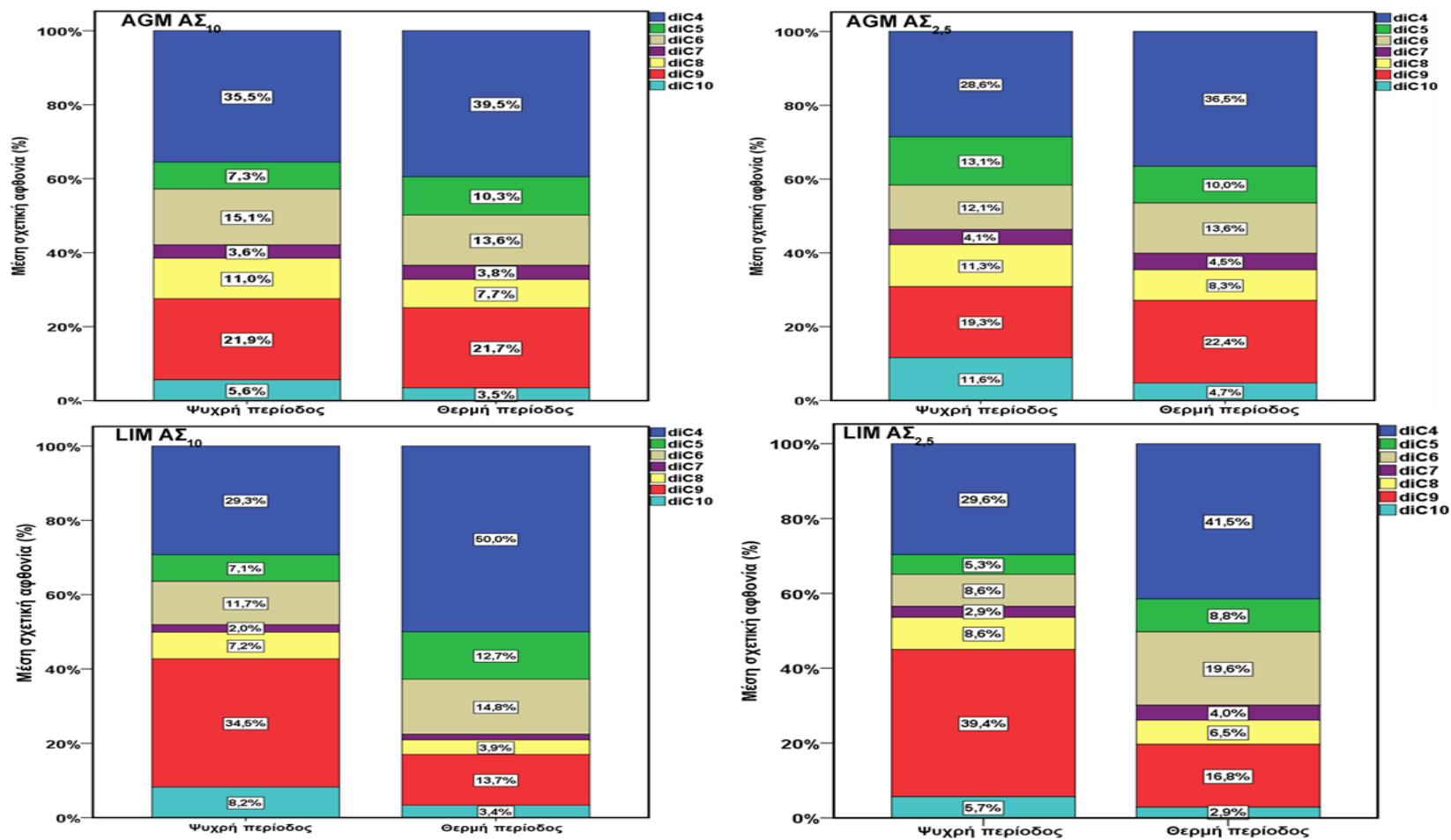
όπως BEN, TOL, PA, PNA, MTL1 και MTL2 ο λόγος είναι >1. Για τις περιπτώσεις των BEN, TOL και PNA η αυξημένη πτητικότητα που παρουσιάζουν σε συνδυασμό με τις υψηλές θερμοκρασίες της θερμής περιόδου δικαιολογούν την ύπαρξή τους σε μεγαλύτερου μεγέθους ΑΣ καθώς και στην αέρια φάση [260-262]. Σχετικά με τις MTL1 και MTL2 έρευνα έχει δείξει ότι σε υψηλές ατμοσφαιρικές θερμοκρασίες, αυτές λογίζονται ως ημιπτητικές με αποτέλεσμα να κατανέμονται και στην αέρια φάση ή σε μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια [263].

### 6.3.2.1 Δικαρβοξυλικά Οξέα (DCAs)

Τα δικαρβοξυλικά οξέα παρουσίασαν γενικά υψηλότερες ( $p < 0,05$ ) συγκεντρώσεις στην αστική περιοχή από την περιοχή υποβάθρου, όπως φάνηκε από τους παραπάνω Πίνακες και Σχήματα, υποδηλώνοντας την ανθρώπινη δραστηριότητα ως σημαντικά συνεισφέρονσα στα συνολικά τους επίπεδα. Σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις το ΣDCAs παρουσίασε σημαντικά ( $p < 0,05$ ) υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά τη θερμή περίοδο, υποδεικνύοντας τον δευτερογενή τους σχηματισμό, εκτός από αυτά στα ΑΣ<sub>2,5</sub> που αφορούν την αστική περιοχή όπου οι συγκεντρώσεις ήταν μεν υψηλότερες τη θερμή περίοδο, όμως η διαφορά δεν ήταν στατιστικώς σημαντική ( $p = 0,077$ ). Λαμβάνοντας υπόψη ότι τα δικαρβοξυλικά οξέα σχηματίζονται από την οξείδωση διάφορων υποκινητών [173], είναι πιθανό σε αστικές περιοχές όπου οι συγκεκριμένοι υποκινητές βρίσκονται σε μεγαλύτερη αφθονία, οι συγκεντρώσεις των δικαρβοξυλικών οξέων να είναι αυξημένες. Παρόμοιες διακυμάνσεις μεταξύ αστικών και αγροτικών περιοχών/περιοχών υποβάθρου έχουν επίσης παρατηρηθεί και σε περιοχές της Κίνας [170,264] ενώ

μεικτή τάση έχει αναφερθεί για περιοχές της Ιταλίας κατά τη διάρκεια του χειμώνα [265]. Χαμηλότερα, γενικά, επίπεδα έχουν βρεθεί σε ΑΣ<sub>10</sub> σε περιοχή υποβάθρου της Σουηδίας [266]. Οι μέσες σχετικές αφθονίες των δικαρβοξυλικών οξέων για όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις παρουσιάζονται στο Σχήμα 10. Σημαντικές διαφορές παρατηρούνται μεταξύ των δύο περιοχών ειδικότερα για τη χειμερινή περίοδο κατά την οποία στην περιοχή υποβάθρου και στα δύο κλάσματα το πιο άφθονο δικαρβοξυλικό οξύ είναι το diC4 ακολουθούμενο από το diC7. Αντίθετα, στην αστική περιοχή, την ψυχρή περίοδο, μεγαλύτερη αφθονία παρουσιάζει το diC7 ακολουθούμενο από το diC4. Τη θερμή περίοδο και στις δύο περιοχές μεγαλύτερη αφθονία παρουσιάζει το diC4 ακολουθούμενο από το diC7 και το diC6 στην περιοχή υποβάθρου και την αστική περιοχή αντίστοιχα. Η αυξημένη σχετική αφθονία των μεγαλύτερου μοριακού βάρους δικαρβοξυλικών οξέων που παρατηρείται στην περιοχή υποβάθρου υποδηλώνει τη σημαντικότερη συνεισφορά βιογενών παραγόντων δεδομένου ότι οι υποκινητές των diC8-diC10 αποτελούν τα ακόρεστα λιπαρά οξέα που εκπέμπονται από τη βλάστηση [261] και τη δραστηριότητα του φυτοπλαγκτού [257] οι οποίες ενισχύονται κατά τη θερμή περίοδο. Όπως ήδη έχει αναφερθεί, άλλη πιθανή πηγή σχηματισμού μικρών δικαρβοξυλικών οξέων είναι και η φωτοξείδωση των μεγαλύτερου μοριακού βάρους ομολόγων τους [177,178]. Τέτοιου είδους σχέση μπορεί να υποδειχθεί από τη συσχέτιση του λόγου diC4/diC6 ως προς τη σχετική αφθονία του diC4 (R<sub>diC4</sub>%) [268]. Η υπόθεση αυτή μπορεί να υποστηριχθεί για την αστική περιοχή, με βάση το Σχήμα 53 του Παραρτήματος, όπου φαίνεται η ισχυρή συσχέτιση των προαναφερθέντων παραμέτρων (R<sup>2</sup>=0,602), που πιθανώς να εξηγεί την αυξημένη σχετική αφθονία του diC4 την θερμή περίοδο στην αστική περιοχή, ενώ η αντίστοιχη σχέση στην περιοχή υποβάθρου είναι αρκετά ασθενέστερη (R<sup>2</sup>=0,284). Συγκριτικά με άλλες μελέτες υπάρχουν περιπτώσεις όπου το diC4 είναι το πιο άφθονο ακολουθούμενο από το diC9 σε περιοχές της Κίνας [264] και της Πορτογαλίας [269], και από το diC5 σε περιοχές της Δανίας [269], ενώ σε περιοχές της Σουηδίας και της Κίνας, μελέτες έχουν παρουσιάσει το diC9 ως το πιο άφθονο δικαρβοξυλικό οξύ [266,270].





Σχήμα 10: Μέσες σχετικές αφθονίες (%) των δικαρβοξυλικών οξέων για όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις.

### 6.3.2.2 Υδροξυ/Πολυ-οξέα (HAs)

Ενώσεις που ανήκουν σε αυτήν την κατηγορία όπως τα: MAL, TAR, CIT και 2HGA έχουν θεωρηθεί ως δευτερογενώς παραγόμενες ενώσεις από ποικιλία υποκινητών. Βασιζόμενοι σε μελέτες πεδίου, ενώσεις όπως το MAL, TAR και 2HGA έχουν συσχετισθεί με την οξειδωση του ισοπρενίου σε αερολύματα του Αμαζονίου [235]. Στην Αλάσκα, τα TAR και CIT έχουν επίσης συνδεθεί με την οξειδωση του ισοπρενίου [271]. Εκτός από προϊόν οξειδωσης του ισοπρενίου το MAL έχει προταθεί ως προϊόν μετασχηματισμού διαφόρων VOCs όπως μονοτερπενίων, β-καρνοφυλλενίου, τολουολίου κλπ. [156]. Πρόσφατα, υδροξυ/πολυ-οξέα, όπως μεταξύ άλλων τα MAL, TAR και 2HGA έχουν συνδεθεί με φωτοχημικές οξειδωτικές αλυσιδωτές αντιδράσεις, ως ενδιάμεσα σχηματισμού του οξαλικού οξέος από μεγαλύτερου μοριακού βάρους ομόλογά του [272]. Στην παρούσα μελέτη σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις το ΣHAs παρουσίασε σημαντικά ( $p < 0,05$ ) υψηλότερες συγκεντρώσεις τη θερμή από ότι την ψυχρή περίοδο, προτείνοντας τον δευτερογενή τους σχηματισμό. Το πιο άφθονο HA και στις δύο περιοχές ήταν το MAL με τα επίπεδά του όμως στην αστική περιοχή να είναι σημαντικά υψηλότερα από ότι στην περιοχή υποβάθρου, πιθανώς από την ύπαρξη αυξημένων επιπέδων των υποκινητών του στην αστική περιοχή. Αντίθετα το TAR, προσδιορίστηκε σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στην περιοχή υποβάθρου, οι οποίες ήταν σημαντικές τη θερμή περίοδο, υποδεικνύοντας τη συνεισφορά βιογενών παραγόντων στον σχηματισμό του. Παρόμοιες εποχιακές διακυμάνσεις για τα MAL, TAR και CIT έχουν αναφερθεί στο Τσεννάι της Ινδίας [262], Υψηλότερες τιμές MAL προσδιορίστηκαν στη Θεσσαλονίκη τόσο για  $A\Sigma_{10}$  και  $A\Sigma_{2,5}$  με διαφορετική ωστόσο εποχιακή διακύμανση για τα  $A\Sigma_{10}$  όπου βρέθηκε σε υψηλότερες συγκεντρώσεις τη χειμερινή περίοδο, ενώ αυτό στα  $A\Sigma_{2,5}$  ακολούθησε εποχιακή διακύμανση παρόμοια με αυτής της μελέτης [273].

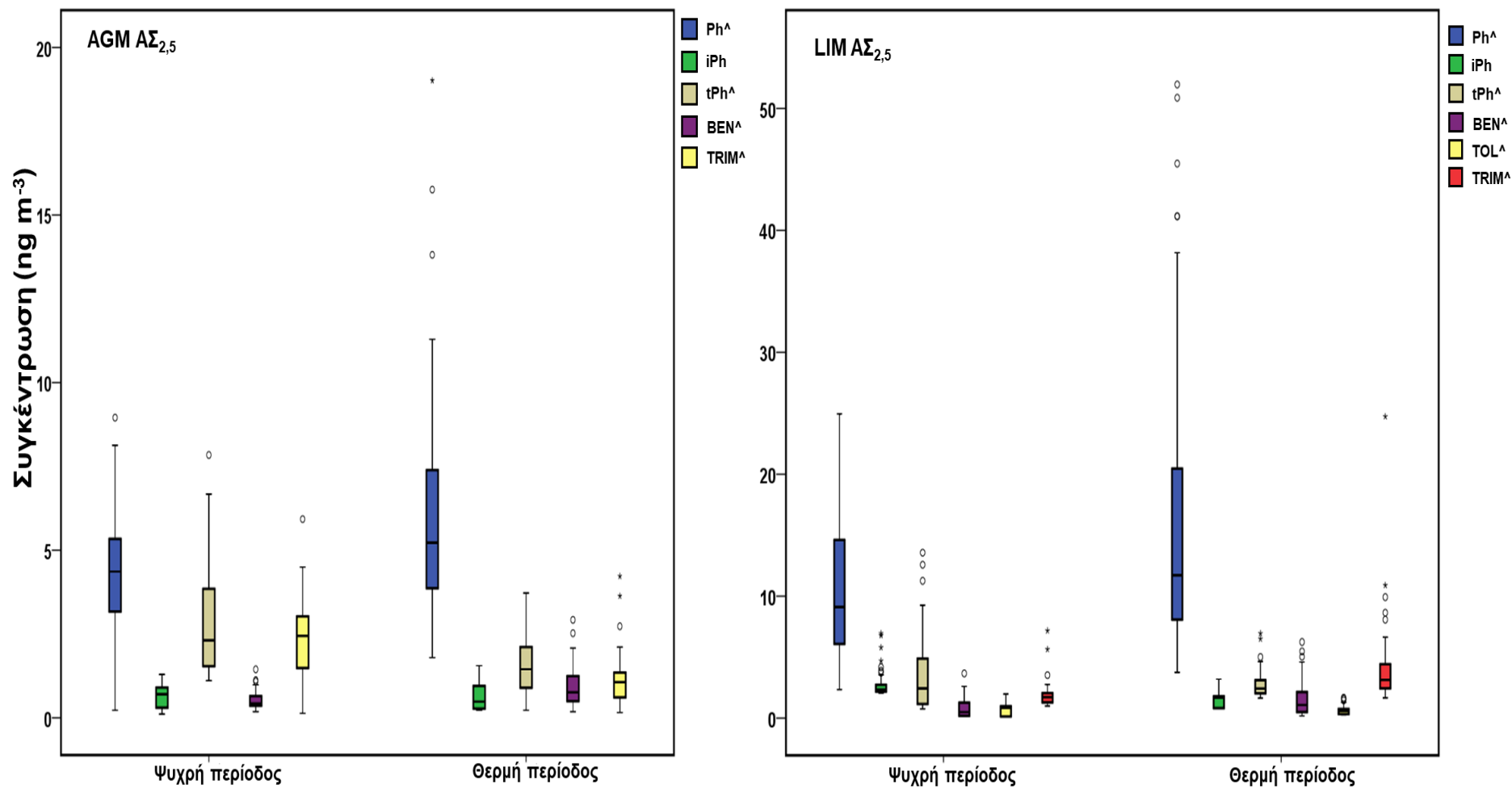
### 6.3.2.3 Αρωματικά Οξέα (AAs)

Τα αρωματικά οξέα είναι ενώσεις που εμφανίζουν ποικιλία τόσο σε πρωτογενείς όσο και σε δευτερογενείς ανθρωπογενείς πηγές [146,262,264,274]. Σε αυτή τη μελέτη, πέρα από το ΣAA στα  $A\Sigma_{10}$  στην αστική περιοχή, δεν παρατηρήθηκε σε άλλη περίπτωση σημαντική ( $p < 0.05$ ) εποχιακή διακύμανση. Όμως εξετάζοντας

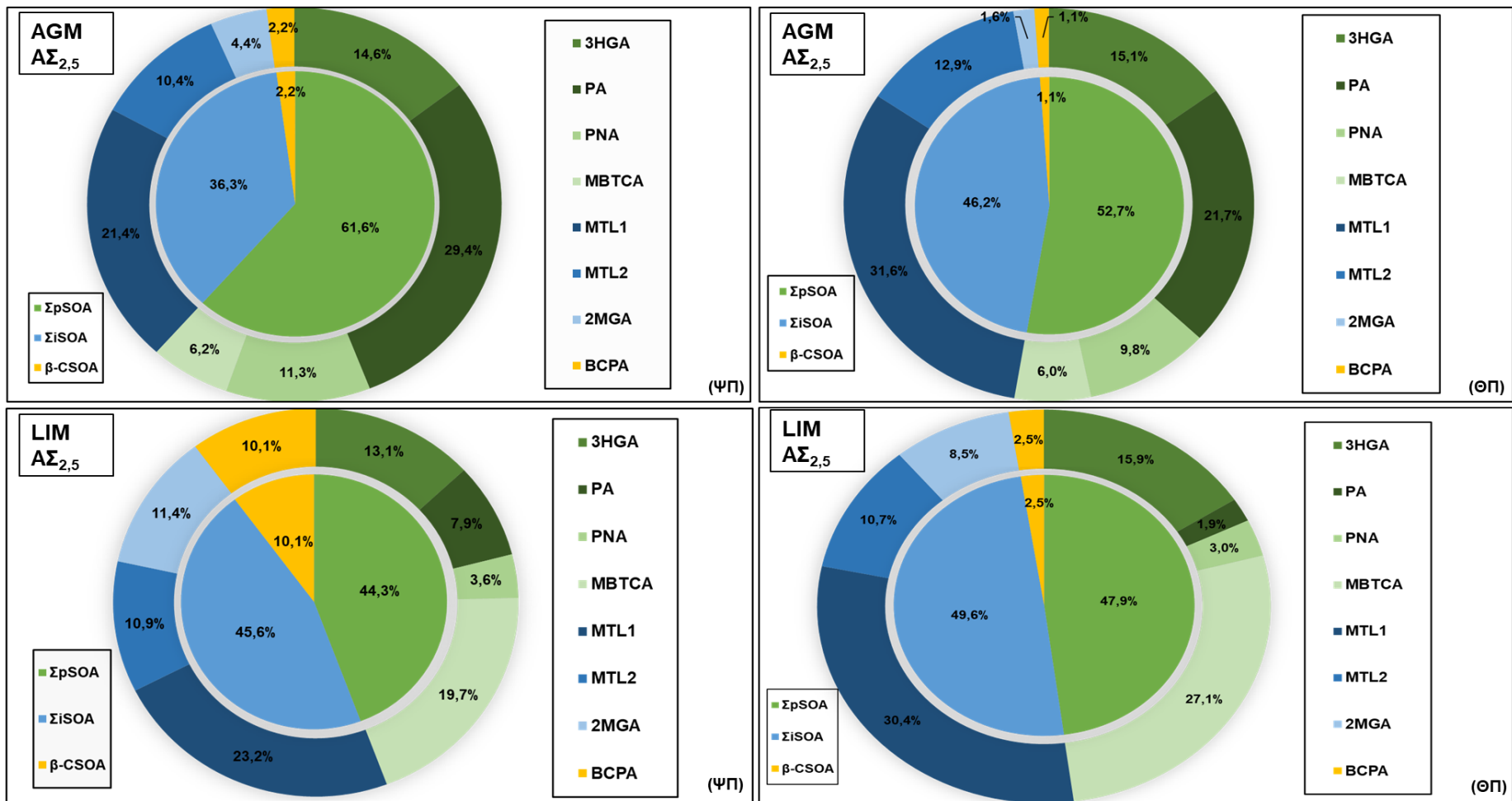
κάθε AA ξεχωριστά (Σχήμα 11) παρατηρούμε ενδιαφέρουσες τάσεις και διακυμάνσεις. Συγκεκριμένα και στις δύο περιοχές τα Ph και BEN παρουσίασαν σημαντική αύξηση κατά τη θερμή περίοδο, υποδηλώνοντας δευτερογενείς πηγές. Το TRIM στην αστική περιοχή επίσης παρουσίασε σημαντική αύξηση, ενώ στην περιοχή υποβάθρου μειώθηκε σημαντικά κατά τη θερμή περίοδο. Οι υπόλοιπες ενώσεις εμφάνισαν υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά την ψυχρή περίοδο, δείχνοντας επίδραση από πρωτογενείς πηγές οι οποίες γενικά είναι αυξημένες την ψυχρή περίοδο. Όπως ήταν αναμενόμενο, ελλείψει ανθρώπινων δραστηριοτήτων στην περιοχή υποβάθρου, τα επίπεδα των AA ήταν αισθητά μεγαλύτερα στην αστική περιοχή, ειδικά τη θερμή περίοδο το Ph και το TRIM ήταν σχεδόν 3 και 4 φορές σε υψηλότερα επίπεδα. Παρόμοια τάση παρατηρήθηκε και για τα AA στα ΑΣ<sub>10</sub>. Σε άλλες μελέτες σε αστικές και αγροτικές περιοχές της Κίνας, παρόμοια εποχιακή διακύμανση με αυτή τη μελέτη παρουσίασαν τα BEN, Ph (αύξηση τη θερμή περίοδο), tPH και iPh (μείωση τη θερμή περίοδο), αν και τα επίπεδα που παρατηρήθηκαν για τα BEN και Ph ήταν σημαντικά υψηλότερα από αυτής της μελέτης [275]. Αντίθετη εποχιακή διακύμανση για τα BEN, TOL και τα τρία Ph ισομερή έχει αναφερθεί στην Ινδία [262]. Ο δευτερογενής σχηματισμός που υποδηλώνεται για το Ph έρχεται σε συμφωνία με τα ευρήματα των Al-Naiema και Stone 2017 [147], οι οποίοι χαρακτηρίζουν το Ph ως ικανό δείκτη SOA από την οξειδωση του ναφθαλινίου. Αντίθετα, μεικτές πηγές φαίνεται να έχει το iPh, το οποίο σε αυτή τη μελέτη δεν ακολουθεί την τάση του Ph, επομένως δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως χρήσιμος δείκτης SOA.

#### **6.3.2.4 Δείκτες BSOA**

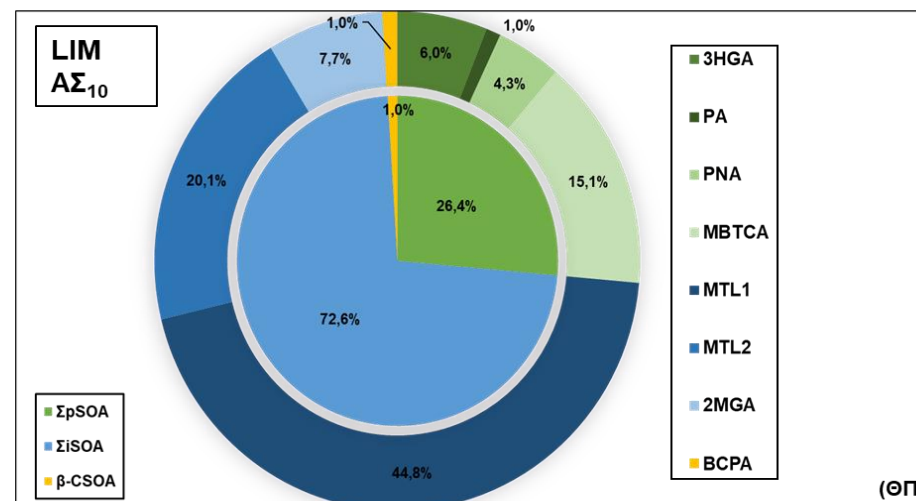
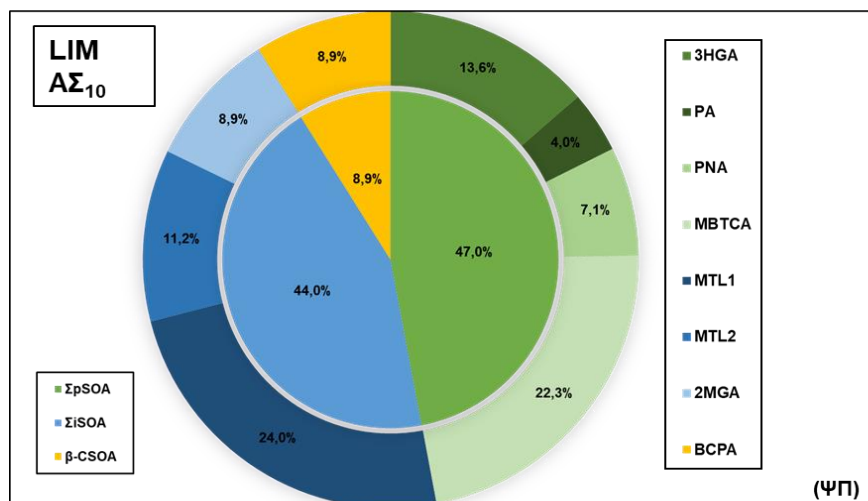
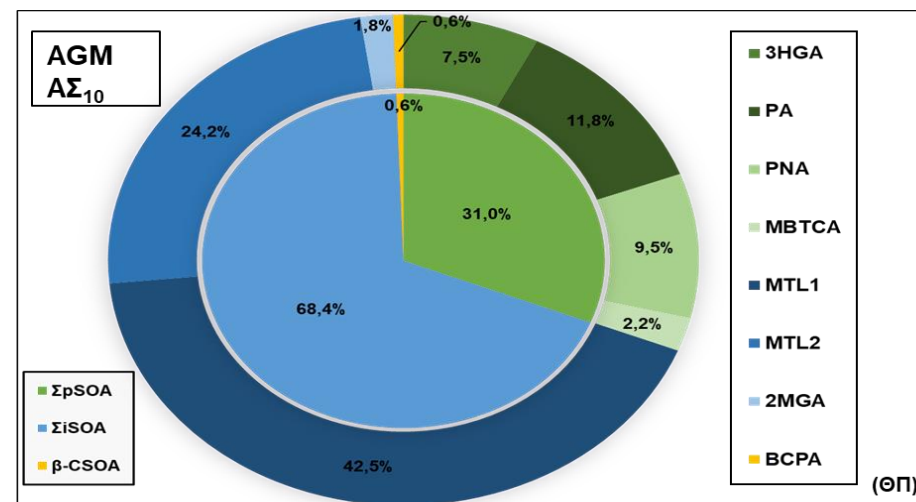
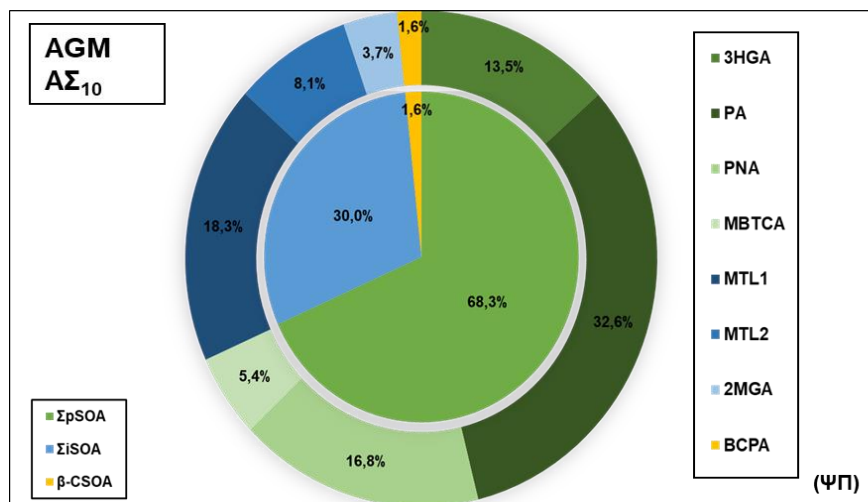
Στη μελέτη αυτή μελετήθηκαν δείκτες μετασχηματισμού BVOCs όπως ισοπρένιο, α/β πινένιο, β-καρνοφυλλένιο. Τα προϊόντα οξειδωσης του ισοπρενίου και των πινενίων παρουσίασαν σημαντική αύξηση κατά τη θερμή περίοδο και στις δύο περιοχές, το BCPA παρουσίασε αύξηση μόνο στην περιοχή υποβάθρου, ενώ μειώθηκε σημαντικά στην αστική περιοχή τη θερμή περίοδο. Οι σχετικές αφθονίες των δεικτών BSOA για όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις παρουσιάζονται στα Σχήματα 12 και 13.



Σχήμα 11: Εποχιακή διακύμανση των αρωματικών οξέων στα AΣ<sub>2,5</sub> στις δύο περιοχές (^=p<0,05).



Σχήμα 12: Μέση σχετική αφθονία των δεικτών BSOA στα AΣ<sub>2,5</sub> κατά την ψυχρή και θερμή περίοδο (ΨΠ-ΘΠ) στις εξεταζόμενες περιοχές.



Σχήμα 13: Μέση σχετική αφθονία των δεικτών BSOA στα ΑΣ<sub>10</sub> κατά την ψυχρή και θερμή περίοδο (ΨΠ-ΘΠ) στις εξεταζόμενες περιοχές.

Στην περιοχή υποβάθρου κατά την ψυχρή περίοδο παρατηρείται πως τα pSOA καλύπτουν πάνω από το 60% των συνολικών BSOA τόσο στα ΑΣ<sub>10</sub> και στα ΑΣ<sub>2,5</sub>. Το εύρημα αυτό συμφωνεί με πρόσφατη μελέτη που έδειξε στην ίδια περιοχή, τις συγκεντρώσεις των πινενίων σχεδόν 5 φορές υψηλότερες από αυτές του ισοπρενίου κατά τους χειμερινούς μήνες [248,249]. Το PA και η MTL1 ήταν οι πιο άφθονοι σε συγκεντρώσεις δείκτες pSOA και iSOA αντίστοιχα. Κατά τη θερμή περίοδο στα ΑΣ<sub>2,5</sub> τα pSOA εμφανίζουν μεγαλύτερη σχετική αφθονία όμως τα iSOA αυξήθηκαν σε μεγαλύτερο ποσοστό. Στα ΑΣ<sub>10</sub> παρατηρήθηκε ακόμα μεγαλύτερη αύξηση καλύπτοντας πάνω από το 68% των συνολικών BSOA. Η ραγδαία αύξηση των BSOA τους θερινούς μήνες και ειδικότερα των MTL1 και MTL2 έχει παρατηρηθεί σε πολλές περιοχές του κόσμου [276-278]. Τα επίπεδα των ΣBSOA ήταν μειωμένα όπως ήταν αναμενόμενο στην αστική περιοχή, ενώ παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφορές. Για παράδειγμα, ειδικά την ψυχρή περίοδο το BCPA κάλυπτε μεγαλύτερο ποσοστό των BSOA από ότι αυτό στην περιοχή υποβάθρου, εμφανίζοντας επίσης μειωμένες συγκεντρώσεις τη θερμή περίοδο, υποδεικνύοντας πιθανές επιρροές από ανθρώπινη δραστηριότητα. Αντίθετα στην περιοχή υποβάθρου παρατηρήθηκε αύξηση κατά τη θερμή περίοδο. Επιπρόσθετη σημαντική διαφορά που παρατηρήθηκε αφορά το προφίλ των ενώσεων pSOA. Συγκεκριμένα στην αστική περιοχή η ένωση που εμφάνισε τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ήταν το MBTCA ακολουθούμενο από το 3HGA, ενώ τα προϊόντα οξείδωσης πρώτης γενιάς (PA και PNA) εμφάνισαν αισθητά μειωμένες συγκεντρώσεις σε σχέση με την περιοχή υποβάθρου. Διαφαίνεται πως τα αυξημένα επίπεδα των NO<sub>x</sub> στην αστική περιοχή έχουν σημαντική επιρροή στον σχηματισμό των pSOA, καθώς όπως έχει δειχθεί υψηλότερες αναλογίες ανάμειξης NO<sub>2</sub> οδηγούν σε αξιοσημείωτη μείωση στα επίπεδα των PA και σε μέτρια μείωση των PNA [279]. Επομένως, κάτω από αυτές τις συνθήκες ο σχηματισμός pSOA δεύτερης γενιάς είναι πιθανό να ευνοείται [212]. Το φαινόμενο αυτό εντείνεται κατά τη θερμή περίοδο. Σχετικά με τα iSOA το 2MGA εμφάνισε υψηλότερες συγκεντρώσεις στην αστική περιοχή από την περιοχή υποβάθρου ειδικά τη θερμή περίοδο καλύπτοντας μεγαλύτερο ποσοστό του ΣBSOA. Δεδομένου ότι ο σχηματισμός του 2MGA ευνοείται υπό υψηλά επίπεδα NO<sub>x</sub>, μπορούν να εξηγηθούν τα αυξημένα επίπεδα στην αστική περιοχή [280-281]. Στον Πίνακα 42

του Παραρτήματος παρουσιάζεται σύγκριση των επιπέδων BSOA με επίπεδα που έχουν αναφερθεί στη διεθνή βιβλιογραφία.

### 6.3.3 Μοριακοί διαγνωστικοί λόγοι

Στο υποκεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται και συζητούνται συγκεκριμένοι διαγνωστικοί λόγοι επιλεγμένων ενώσεων, που χρησιμοποιούνται εκτενώς στη διεθνή βιβλιογραφία. Οι λόγοι που υπολογίσθηκαν σε αυτή τη μελέτη παρουσιάζονται στους Πίνακες 43 και 44 του Παραρτήματος. Συγκεκριμένα η συνεισφορά των βιογενών έναντι των ανθρωπογενών πηγών μπορεί να εκτιμηθεί με τους λόγους diC6/diC9 και Ph/diC9 [288]. Γενικά, όσο πιο χαμηλές οι τιμές των παραπάνω λόγων τόσο υποδεικνύεται η συνεισφορά βιογενών παραγόντων στα αερολύματα. Στην περιοχή υποβάθρου ο λόγος diC6/diC9 υπολογίσθηκε σε όλες τις περιπτώσεις με μέση τιμή <0,750 χωρίς να παρουσιάζει αξιοσημείωτη εποχιακή διακύμανση. Στην αστική περιοχή, οι τιμές κατά την ψυχρή περίοδο ήταν αρκετά χαμηλότερες, όμως παρατηρήθηκε σημαντική ( $p<0,05$ ) αύξηση τη θερμή περίοδο, με τις μέσες τιμές 1,16 και 1,22 σε AΣ<sub>10</sub> και AΣ<sub>2,5</sub> αντίστοιχα, υποδηλώντας ισχυρότερη επιρροή ανθρωπογενών παραγόντων τη θερμή περίοδο. Παρόμοια σημαντική αύξηση παρουσίασε και ο λόγος Ph/diC9 στην αστική περιοχή, αντίθετα στην περιοχή υποβάθρου στα AΣ<sub>2,5</sub> παρατηρήθηκε στατιστικώς σημαντική μείωση τη θερμή περίοδο, δείχνοντας ισχυρή συνεισφορά από βιογενείς παράγοντες. Μεγαλύτερες τιμές του λόγου Ph/diC9 έχουν αναφερθεί σε αστικές περιοχές της Κίνας (6,50) [288] και σε αστική/αγροτική περιοχή της Γερμανίας (3,13) [289], ενώ σε αγροτική περιοχή της Ιταλίας ο λόγος βρέθηκε ίσος με 0,93 [265]. Πέρα από εκτίμηση της συνεισφοράς των πηγών, μπορεί να εκτιμηθεί και η «γήρανση» των σωματιδίων μέσα του λόγου C18:1/C18. Το C18:1 εξαιτίας του διπλού δεσμού που υπάρχει στο μόριό του, θεωρείται ασταθές και αντιδρά αποτελεσματικά με τους οξειδωτικούς παράγοντες της ατμόσφαιρας. Συνεπώς, υψηλότερες τιμές του λόγου υποδεικνύουν πιο «φρέσκα» αερολύματα [290]. Οι υψηλότερες τιμές του λόγου παρατηρήθηκαν στην περιοχή υποβάθρου κατά την ψυχρή περίοδο, που όπως θα ζητηθεί και στη συνέχεια, φαίνεται η επιρροή των επεισοδίων μεταφοράς σκόνης. Κατά τη θερμή περίοδο σημαντικά μεγαλύτερος λόγος βρέθηκε για τα AΣ<sub>2,5</sub> στην αστική περιοχή σε σχέση

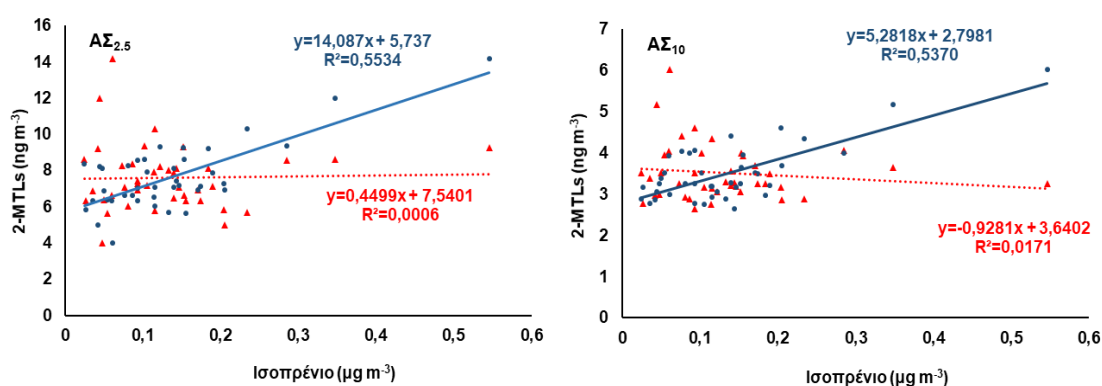


με αυτόν της περιοχής υποβάθρου, που πιθανώς να εξηγείται είτε από τις αυξημένες ανθρωπογενείς εκπομπές κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, είτε από την άμεση φωτοξείδωση του C18:1 εξαιτίας των διπλάσιων συγκεντρώσεων O<sub>3</sub> που επικρατούν στην περιοχή υποβάθρου. Σε προηγούμενη μελέτη έχει παρατηρηθεί ότι οι ανθρωπογενείς εκπομπές είναι αυξημένες την καλοκαιρινή περίοδο, εξαιτίας της σημαντικής αύξησης του πληθυσμού [247]. Σε άλλες μελέτες, σε περιόδους εκτενούς καύσης βιομάζας ο προαναφερθής λόγος έχει υπολογισθεί ίσος με 5,2 [291]. Επιπλέον, ο βαθμός γήρανσης του ρSOA μπορεί να εκτιμηθεί μέσω του λόγου (PA+PNA)/3MBTCA [278]. Σημαντικές διαφορές του λόγου παρατηρήθηκαν μεταξύ των δύο περιοχών, όπου είναι εμφανής η γήρανση του ρSOA στην αστική περιοχή και τις δύο εποχές, με τα προϊόντα PSOA δεύτερης γενιάς να επικρατούν, επηρεασμένα πιθανώς από τα οξειδωτικά της ατμόσφαιρας. Αντίστοιχα στην περιοχή υποβάθρου υποδεικνύεται ο «φρέσκος» σχηματισμός των PSOA. Η μείωση του λόγου στα AΣ<sub>2,5</sub> και στις δύο περιοχές τη θερμή περίοδο, ίσως οφείλεται στις εντονότερες ατμοσφαιρικές συνθήκες που ευνοούν τις περαιτέρω αντιδράσεις των ρSOA πρώτης γενιάς. Η συνεισφορά των μεμονωμένων μονοτερπενίων στον σχηματισμό των PSOA μπορεί να εκτιμηθεί μέσω του λόγου 3HGA/3MBTCA, δεδομένου ότι SOA προερχόμενα το α-πινένιο, όπως έχει αναφερθεί, είναι πιο πλούσια σε 3MBTCA από ότι σε 3HGA, συγκριτικά με τα ρSOA προερχόμενο από το β-πινένιο ή το δ-λεμονένιο [278,286,292]. Από τα αποτελέσματα μας φαίνεται το ότι το α-πινένιο είναι σημαντικότερος συνεισφέρων παράγοντας στην αστική περιοχή, ενώ το β-πινένιο στην περιοχή υποβάθρου, εύρημα που συμβαδίζει με πρόσφατη μελέτη στην οποία προσδιορίστηκαν υψηλότερα επίπεδα β-πινενίου από α-πινενίου στην περιοχή υποβάθρου [249]. Σχετικά με τα iSOA, ο λόγος ΣMTL/2MGA θα μπορούσε να αξιολογήσει την επίδραση του NO<sub>x</sub> στο σχηματισμό iSOA, αν και παράγοντες όπως η οξύτητα του αερολύματος, το SO<sub>2</sub>, η RH και ο λόγος NO<sub>x</sub>/ισοπρένιο μπορούν επίσης να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο [281]. Σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις ο λόγος ΣMTL/2MGA παρουσίασε σημαντικά αυξημένες τη θερμή περίοδο, πιθανώς εξαιτίας των χαμηλότερων επιπέδων NO<sub>x</sub> της θερμής περιόδου. Αξιοσημείωτη είναι η διαφορά των τιμών του λόγου ανάμεσα στις δύο περιοχές με τις τιμές για την περιοχή υποβάθρου να είναι

σημαντικά υψηλότερες από αυτές της αστικής περιοχής, δείχνοντας με αυτόν τον τρόπο τη συνεισφορά των αυξημένων επιπέδων NO<sub>x</sub> της αστικής περιοχής στον σχηματισμό iSOA.

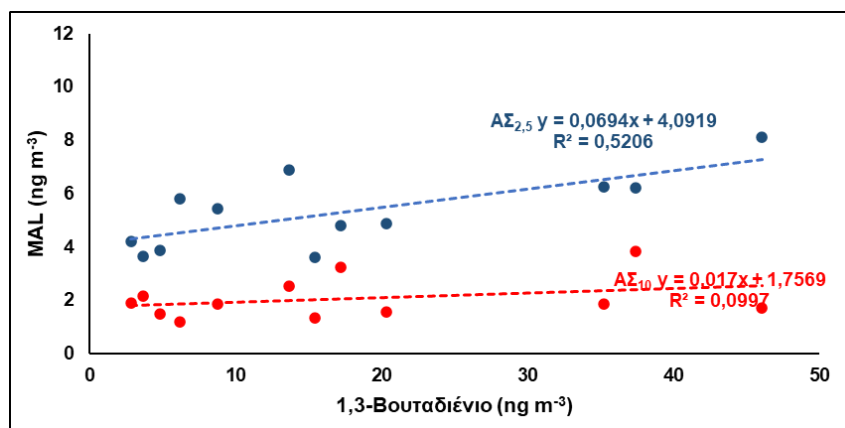
### 6.3.4 Συσχετίσεις με οργανικές ενώσεις της αέριας φάσης

Κατά την ψυχρή περίοδο, οργανικές ενώσεις της αέριας φάσης προσδιορίστηκαν για την περιοχή υποβάθρου με τις συγκεντρώσεις τους να παρουσιάζονται στον Πίνακα 45 του Παραρτήματος. Ισχυρές συσχετίσεις παρατηρήθηκαν μεταξύ των συγκεντρώσεων του ισοπρενίου (Σχήμα 14) και των συγκεντρώσεων των ΣMTLs της επόμενης ημέρας, ενώ οι αντίστοιχες συσχετίσεις με το ΣMTLs της ίδιας ημέρας ήταν ασθενείς, υποδεικνύοντας τον χρόνο αντίδρασης μεταξύ O<sub>3</sub> και ισοπρενίου ο οποίος έχει βρεθεί να είναι 1,3 ημέρες [113]. Αν και ο μηχανισμός οξείδωσης του ισοπρενίου που επικρατεί είναι μέσω των ριζών OH, η οζονόλυση του ισοπρενίου έχει προταθεί ως σημαντικός συνεισφέρων σε αστικές και αγροτικές περιοχές [293,294]



Σχήμα 14: Διάγραμμα διασποράς των συγκεντρώσεων του ισοπρενίου με τις συγκεντρώσεις του ΣMTLs (MTL1+MTL2) της ίδιας ημέρας (κόκκινο) και της επόμενης ημέρας (μπλε).

Άλλη αξιοσημείωτη συσχέτιση που παρατηρήθηκε αφορά το 1,3-βουταδιένιο και το MAL. Αν και οι τιμές του πρώτου ήταν κάτω από τα όρια ανίχνευσης τις περισσότερες ημέρες δειγματοληψίας, τις ημέρες που ανιχνεύθηκε παρατηρήθηκε σημαντική συσχέτιση με το MAL στα AΣ<sub>2,5</sub> (Σχήμα 15). Πρόσφατα, το 1,3-βουταδιένιο προτάθηκε ως πιθανώς υποκινητής του MAL ακολουθώντας παρόμοιους μηχανισμούς με το ισοπρένιο [295].

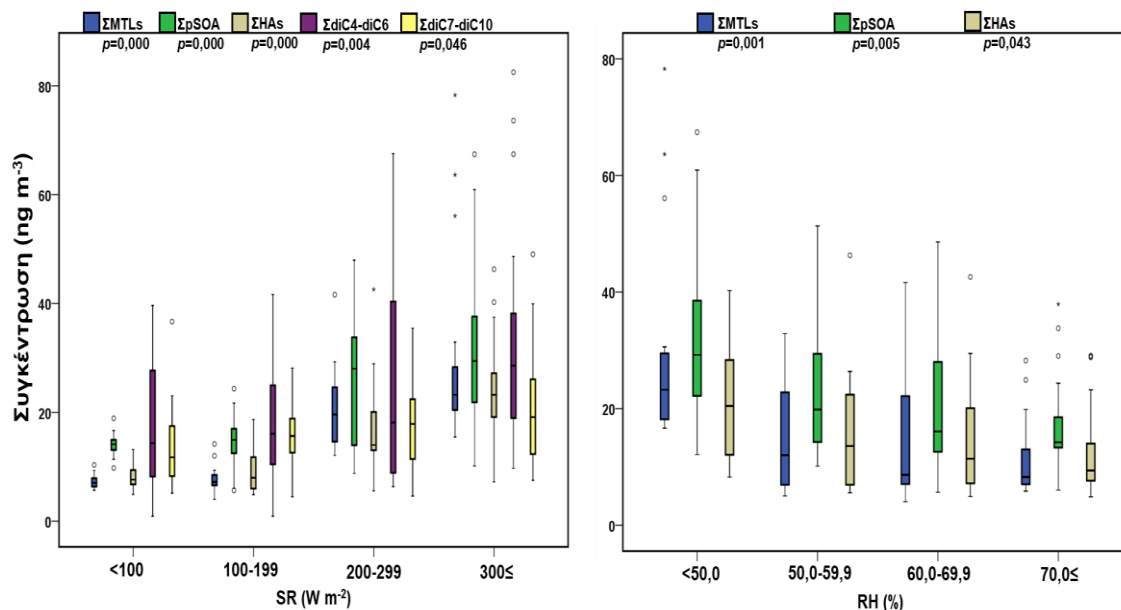


Σχήμα 15: Διάγραμμα διασποράς των συγκεντρώσεων του MAL στα AΣ<sub>2,5</sub> (μπλε) και AΣ<sub>10</sub> (κόκκινο) με τις συγκεντρώσεις του 1,3-βουταδιενίου της αέριας φάσης.

### 6.3.5 Επίδραση μετεωρολογικών παραμέτρων στον σχηματισμό SOA

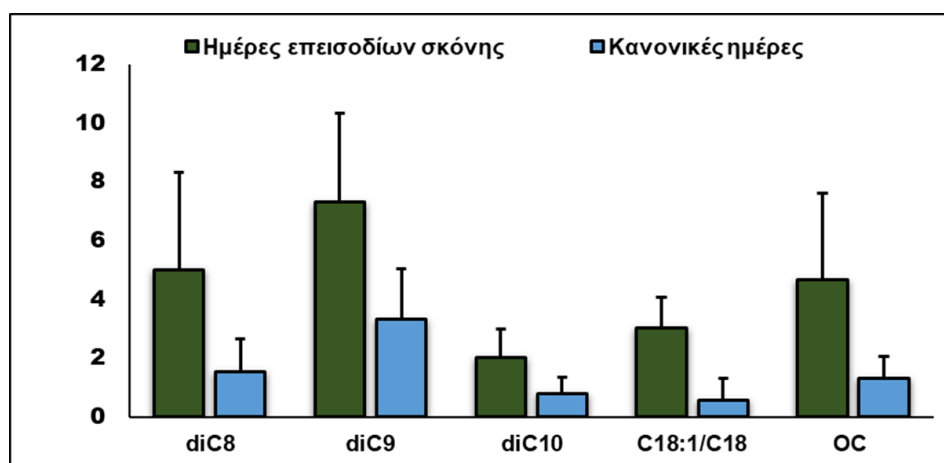
Μετεωρολογικές παράμετροι όπως θερμοκρασία και υγρασία τις ατμόσφαιρας φαίνεται να επηρεάζουν σημαντικά τον σχηματισμό των ενώσεων SOA [112,296]. Στο Σχήμα 16 παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των ομάδων ενώσεων SOA οι οποίες εμφάνισαν σημαντική ( $p < 0,05$ ) μεταβολή ανάλογα με την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας (SR) και τη σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας (RH) για τα AΣ<sub>2,5</sub> που αφορούν την περιοχή υποβάθρου. Σημαντική αύξηση ανάλογη με την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας παρατηρήθηκε για τα αθροίσματα των MTLs, pSOA, HAs, diC4-diC6 και diC7-diC10 φανερώνοντας τόσο τον σημαντικό ρόλο τόσο στον σχηματισμό SOA όσο και στην ενίσχυση των βιογενών εκπομπών, όπως έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες [281,289,296]. Παρόμοια τάση παρατηρήθηκε για τις ίδιες ενώσεις των AΣ<sub>10</sub> με επιπλέον σημαντική διακύμανση να παρατηρείται και για το ΣBEN+Ph (Σχήμα 53 του Παραρτήματος). Αντίθετα η αύξηση της σχετικής υγρασίας φαίνεται να επηρεάζει αρνητικά τον ΣMTLs, ΣpSOA και ΣHAs και στα δύο κλάσματα στην περιοχή υποβάθρου (Σχήματα 16 και 54 του Παραρτήματος), τάση που παρατηρήθηκε και στα δύο κλάσματα στην αστική περιοχή και για τις προαναφερθείσες ομάδες αλλά και για το ΣdiC4-diC6 και για τα αρωματικά οξέα που σχηματίζονται δευτερογενώς (Ph, BEN και TRIM). Τα επίπεδα της σχετικής υγρασίας έχουν συσχετισθεί αρνητικά με πολλούς δείκτες BSOA [260,296] με τον κατασταλτικό ρόλο της σχετικής υγρασίας στον σχηματισμό SOA να σχετίζεται με τη μείωση της οξύτητας του αερολύματος [260,297], ενώ δεν μπορεί να αγνοηθεί ότι οι διακυμάνσεις της

σχετικής υγρασίας μπορεί να οδηγήσουν σε αλλαγές των εκπομπών BVOC και, επομένως, τον σχηματισμό του BSOA [296].



Σχήμα 16: Διακυμάνσεις συγκεκριμένων ομάδων ενώσεων των  $A\Sigma_{2,5}$  της περιοχής υποβάθρου ανάλογα με την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας (SR) και τη σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας (RH).

Η πιθανή συνεισφορά των επεισοδίων μεταφοράς σκόνης ως προς τον σχηματισμό SOA στα  $A\Sigma_{10}$  στην περιοχή υποβάθρου μπορεί να υποδειχθεί σύμφωνα με το Σχήμα 17.



Σχήμα 17: Σύγκριση των μέσων τιμών των συγκεντρώσεων του OC ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) και των diC8, diC9 και diC10 ( $\text{ng m}^{-3}$ ) καθώς και της μέσης τιμής του λόγου C18:1/C18 για τις ημέρες επεισοδίων μεταφοράς σκόνης και για τις κανονικές μέρες.

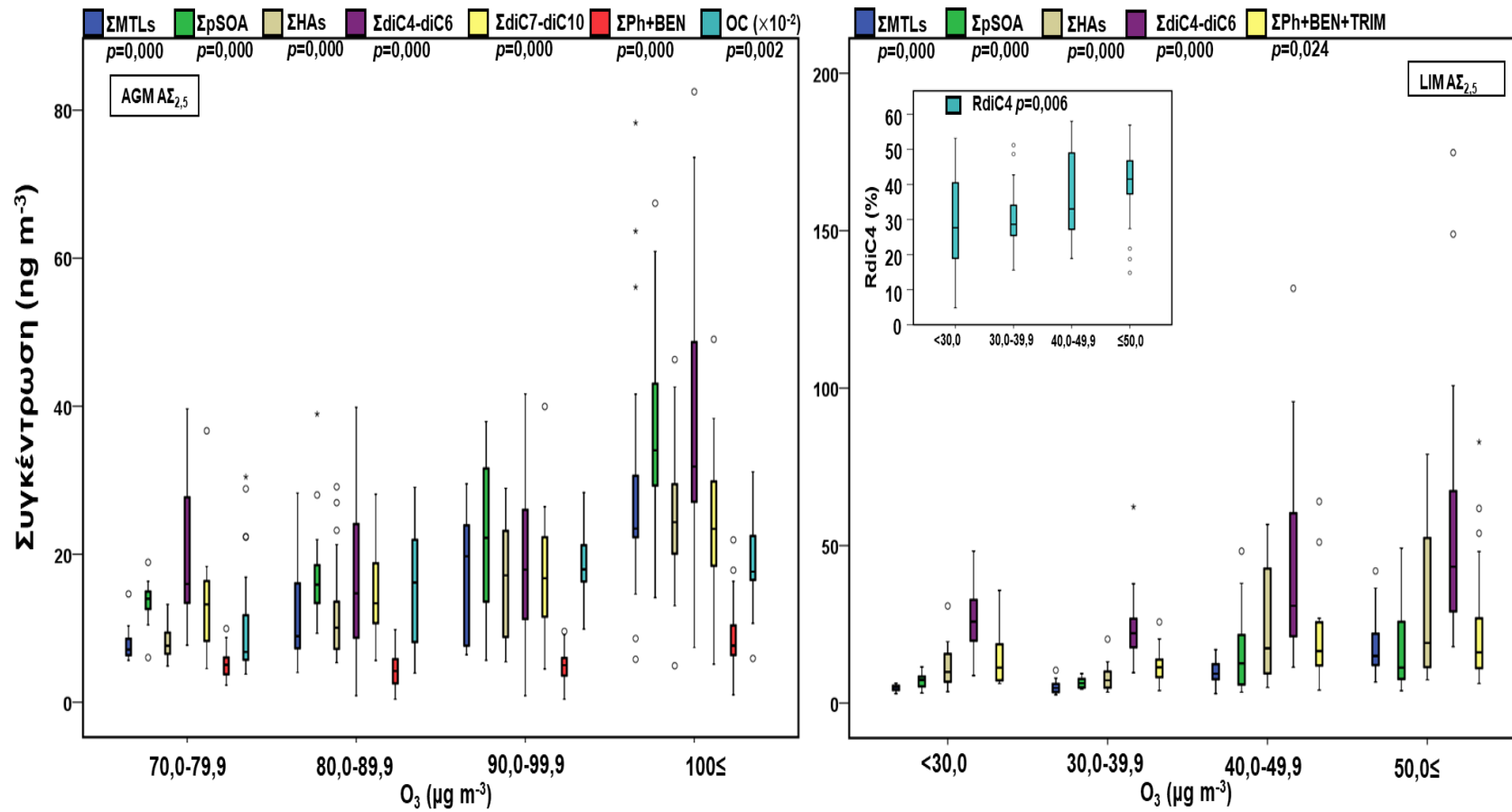
Κατά τις ημέρες των επεισοδίων, πέρα από την προφανή αύξηση των συγκεντρώσεων των  $AS_{10}$  παρατηρήθηκε αύξηση κατά περίπου 5,4 του λόγου C18:1/C:18 σε σχέση με τις κανονικές ημέρες ( $3,01 \pm 1,07$  και  $0,561 \pm 0,736$ , αντίστοιχα). Παρατηρήθηκαν επίσης ιδιαίτερα αυξημένα επίπεδα των συγκεντρώσεων των προϊόντων οξειδωσης των ακόρεστων λιπαρών οξέων (diC8-diC10) τις μέρες των επεισοδίων καθώς και του OC, υποδεικνύοντας ότι τα επεισόδια σκόνης ενισχύουν την ατμόσφαιρα της περιοχής υποβάθρου με «φρέσκα» σωματίδια και πιθανώς συνεισφέρει στον σχηματισμό SOA. Υψηλότεροι λόγοι C18:1/C:18 και συνεπώς πιο φρέσκα σωματίδια κατά τη διάρκεια επεισοδίων σκόνης έχουν επίσης παρατηρηθεί [298].

### **6.3.6 Επίδραση των οξειδωτικών παραγόντων της ατμόσφαιρας στον σχηματισμό SOA**

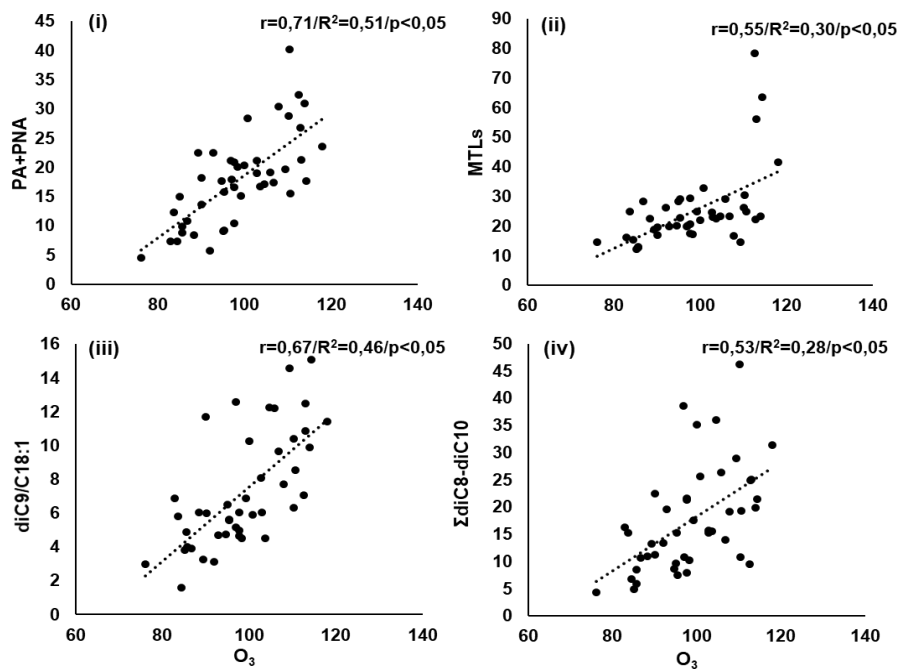
#### **6.3.6.1 Επίδραση του $O_3$**

Οι οξειδωτικοί παράγοντες της ατμόσφαιρας όπως οι ρίζες OH και το  $O_3$ , έχει δειχθεί, τόσο σε μελέτες πεδίου όσο και σε μελέτες σε ελεγχόμενο περιβάλλον, ότι διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στον σχηματισμό SOA [281,299,300]. Το  $O_3$  επίσης επηρεάζει έμμεσα τον σχηματισμό SOA [102] με την παραγωγή, μέσω φωτοδιάσπασης, των ριζών OH [113]. Αύξηση των επιπέδων του  $O_3$  έχει οδηγήσει σε σημαντική αύξηση του SOC σε αστικές και αγροτικές περιοχές της Κίνας [289]. Σε αυτή τη μελέτη παρατηρήθηκαν ιδιαίτερα αυξημένα επίπεδα  $O_3$  στην περιοχή υποβάθρου συγκριτικά με την αστική περιοχή (Πίνακας 41 του Παραρτήματος), για αυτό κρίθηκε σκόπιμο να διερευνηθούν πιθανές συσχετίσεις των επιπέδων  $O_3$  με τις υπό μελέτη ενώσεις. Στα Σχήματα 18 και 55 (του Παραρτήματος) παρουσιάζεται η διακύμανση συγκεκριμένων ομάδων ενώσεων που παρουσίασαν σημαντικές ( $p < 0,05$ ) διαφορές ανάλογα με τα επίπεδα  $O_3$ . Στην περιοχή υποβάθρου παρατηρήθηκε αύξηση των επιπέδων του OC με την αύξηση του  $O_3$  δείχνοντας με αυτόν τον τρόπο τη σημαντική συνεισφορά των δευτερογενών σχηματισμών στα συνολικά του επίπεδα. Οι δείκτες BSOA, τόσο του ισοπρενίου όσο και των πινενίων αυξήθηκαν επίσης σημαντικά αυξανόμενων των επιπέδων του  $O_3$  με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις να παρατηρούνται για συγκεντρώσεις  $O_3 \geq 100 \mu\text{g m}^{-3}$  υποδεικνύοντας την σημαντική σχέση του  $O_3$  με

τους δείκτες BSOA. Επιπλέον, το ΣHAs αλλά και τα ΣdiC4-diC6 και ΣdiC7-diC10 εμφάνισαν αισθητά αυξημένες συγκεντρώσεις για επίπεδα  $O_3 \geq 90 \mu\text{g m}^{-3}$ , δείχνοντας την άμεση σχέση του  $O_3$  με τον δευτερογενή σχηματισμό των παραπάνω ομάδων. Ισχυρή συσχέτιση των επιπέδων των  $O_3$  με το ΣDCAs έχει επίσης παρατηρηθεί σε σταθμό υποβάθρου αστικής περιοχής της Γαλλίας [301]. Αντίστοιχα, η πρόδηλη αύξηση των συγκεντρώσεων των ΣBEN+Ph που παρατηρήθηκε με την αύξηση του  $O_3$  υποδηλώνει τον δευτερογενή σχηματισμό αυτών των ενώσεων. Παρόμοια τάση φαίνεται να ακολουθείται για τις ίδιες ομάδες και στα ΑΣ<sub>10</sub>. Για την αστική περιοχή, αν και τα επίπεδα  $O_3$  ήταν σαφώς χαμηλότερα, παρατηρήθηκαν αντίστοιχα σημαντικές διακυμάνσεις για τους δείκτες BSOA, το ΣHAs και το ΣdiC4-diC6, ειδικότερα για συγκεντρώσεις  $O_3 \leq 40,0 \mu\text{g m}^{-3}$ . Επιπλέον, ενώσεις όπως τα BEN, Ph και το TRIM που εμφάνισαν σημαντικά μεγαλύτερες συσχετίσεις, παρουσιάζουν σημαντικά μεγαλύτερες ενώσεις για επίπεδα  $O_3 \leq 40,0 \mu\text{g m}^{-3}$ , ενισχύοντας την υπόθεση του δευτερογενούς τους σχηματισμού. Σημαντική αύξηση της σχετικής αφθονίας του diC4 σε σχέση με τα υπόλοιπα DCAs παρατηρήθηκε αυξανόμενων των επιπέδων  $O_3$  δηλώνοντας πιθανό σχηματισμό του από αντιδράσεις οξειδωσης μεγαλύτερων ομολόγων του [268]. Στο Σχήμα 19 παρουσιάζονται ορισμένες σημαντικές συσχετίσεις συγκεκριμένων ενώσεων που παρατηρήθηκαν στα ΑΣ<sub>2,5</sub> της περιοχής υποβάθρου. Συγκεκριμένα, ισχυρή συσχέτιση παρατηρήθηκε μεταξύ των δεικτών pSOA πρώτης γενιάς (PA+PNA) δείχνοντας τη σημαντική συνεισφορά της οζονόλυσης των πινενίων στο σχηματισμό SOA [302,303]. Σημαντική συσχέτιση παρατηρήθηκε επίσης και μεταξύ του  $O_3$  και του ΣMTLs υποδεικνύοντας τη συμβολή της οζονόλυσης στις αντιδράσεις του ισοπρενίου. Αν και η οξειδωση του ισοπρενίου επάγεται κυρίως από τις ρίζες OH, η οζονόλυση αρχικά θεωρήθηκε ως υποδεέστερης συνεισφοράς μηχανισμός οξειδωσης [304]. Πρόσφατα, οι Riva et al, τονίζουν τη σημαντικότητα της οζονόλυσης στον μετασχηματισμό του ισοπρενίου, έχοντας ανιχνεύσει σημαντικές ποσότητες των MTLs αλλά και σχετικών οργανοθειικών ενώσεων, σε πειράματα οζονόλυσης του ισοπρενίου παρουσία θειικών αερολυμάτων [305].



Σχήμα 18: Διακυμάνσεις των επιπέδων συγκεντρώσεων συγκεκριμένων ομάδων ενώσεων και του OC καθώς και της σχετικής αφθονίας του diC4 στα  $\text{A}\Sigma_{2,5}$  ανάλογα με τα επίπεδα του  $\text{O}_3$  στην περιοχή υποβάθρου και στην αστική περιοχή.



**Σχήμα 19: Διάγραμμα διασποράς των συγκεντρώσεων του  $O_3$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) με: (i) PA+PNA ( $\text{ng m}^{-3}$ ), (ii) MTLs ( $\text{ng m}^{-3}$ ), (iii) diC9/C18:1 και (iv) ΣdiC8-diC10 ( $\text{ng m}^{-3}$ ).**

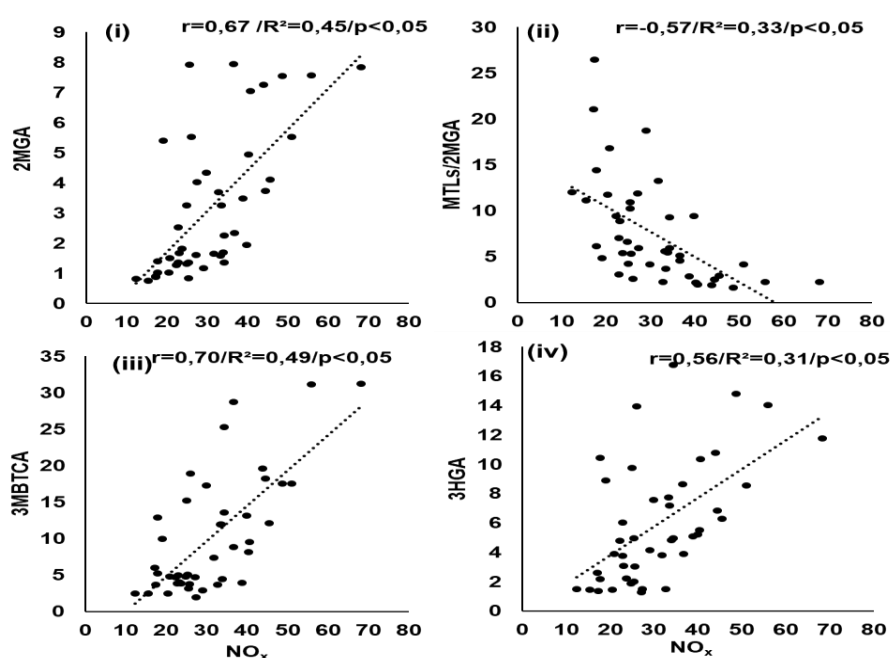
Επιπρόσθετα, μελέτες στο πεδίο, υπέδειξαν τη σημασία της οζονόλυσης του ισοπρενίου μέσω των σημαντικών ( $p < 0,05$ ) συσχετίσεων των συγκεντρώσεων των MTLs με αυτές του  $O_3$  [293,294]. Σημαντική συσχέτιση επίσης, παρατηρήθηκε μεταξύ των επιπέδων του όζοντος με τα diC8-diC10, υποδηλώνοντας ότι τα μεγάλα μοριακού βάρους DCA σχηματίζονται μέσω οξειδωτικών αντιδράσεων από ακόρεστα λιπαρά οξέα, που εκπέμπονται από το τοπικό οικοσύστημα. Η υπόθεση αυτή ενισχύεται επίσης από τη σημαντική συσχέτιση μεταξύ των τιμών λόγου diC9/C18:1, με παρόμοιες συσχετίσεις να έχουν παρατηρηθεί σε δασικά αερολύματα της Ιαπωνίας [306].

### 6.3.6.2 Επίδραση των $NO_x$

Λαμβάνοντας υπόψη ότι ενώσεις της αέριας φάσης, όπως  $NO_x$  και  $SO_2$ , είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων, αρκετές μελέτες στις ΗΠΑ έχουν υποδείξει την επιρροή τους στην αύξηση των επιπέδων των δεικτών BSOA [307,308]. Όπως αναφέρθηκε στο 6.3.2.3 και στο 6.3.3, η μελέτη της σχετικής αφθονίας συγκεκριμένων δεικτών BSOA σε συνδυασμό με τους διαγνωστικούς λόγους υπέδειξε τη συνεισφορά των  $NO_x$  στον σχηματισμό των δεικτών BSOA. Η υπόθεση αυτή μπορεί να υποστηριχθεί περαιτέρω



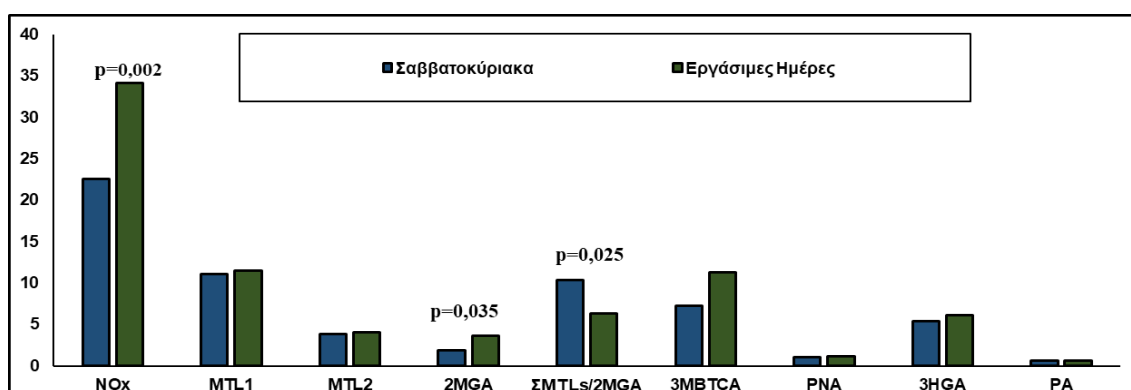
μέσω των συσχετίσεων που φαίνονται στο Σχήμα 20. Οι σημαντικές συσχετίσεις που παρατηρήθηκαν, κατά τη θερμή περίοδο, μεταξύ των συγκεντρώσεων των  $\text{NO}_x$  και τόσο του 2MGA ( $r=0,67$ ) όσο και του λόγου  $\text{MTLs}/2\text{MGA}$  ( $r=-0,57$ ) αναδεικνύει την επίδραση των υψηλών τιμών  $\text{NO}_x$  στον μετασχηματισμό του ισοπρενίου. Παρ' όλα αυτά, παρόμοιες συσχετίσεις αλλά λιγότερο ισχυρές παρατηρήθηκαν και στην περιοχή υποβάθρου κατά την ψυχρή περίοδο (Σχήμα 56 του Παραρτήματος) όπου αν και οι συγκεντρώσεις  $\text{NO}_x$  ήταν εμφανώς χαμηλότερες φαίνεται η επίδρασή τους στον σχηματισμό SOA. Παρόμοια επίδραση των επιπέδων  $\text{NO}_x$  έχει παρατηρηθεί σε άλλη αστική περιοχή της Δυτικής Μεσογείου με τον παραπάνω λόγο να μειώνεται αυξανόμενων των συγκεντρώσεων των  $\text{NO}_x$  [283], όντας σε συμφωνία με τους προτεινόμενους μηχανισμούς οξείδωσης του ισοπρενίου υπό υψηλά επίπεδα  $\text{NO}_x$  [133,309].



**Σχήμα 20:** Διάγραμμα διασποράς των συγκεντρώσεων των  $\text{NO}_x$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) με: (i) 2MGA ( $\text{ng m}^{-3}$ ), (ii)  $\text{MTLs}/2\text{MGA}$ , (iii) MBCTA ( $\text{ng m}^{-3}$ ) και (iv) 3HGA ( $\text{ng m}^{-3}$ ).

Αντίστοιχα σημαντική επίδραση των υψηλών επιπέδων  $\text{NO}_x$  παρατηρήθηκε και ως προς τον μετασχηματισμό των πινενίων, με τα προϊόντα της δεύτερης γενιάς (MBTCA και 3HGA) να συσχετίζονται σημαντικά με τις συγκεντρώσεις των  $\text{NO}_x$ . Το MBTCA έχει εκτενώς ανιχνευθεί σε εργαστηριακά πειράματα οζονόλυσης και φωτοοξείδωσης του  $\alpha$ -πινενίου υπό υψηλά επίπεδα  $\text{NO}_x$  [310]. Επιπλέον,

αυξημένες συγκεντρώσεις 3HGA παρατηρήθηκαν με την αύξηση ατμοσφαιρικών οξειδωτικών παραγόντων όπως  $O_3$  και  $NO_2$  [281]. Περαιτέρω αξιολόγηση της επιρροής των  $NO_x$  στον σχηματισμό BSOA μπορεί να εξαχθεί μέσω της διακύμανσης των συγκεντρώσεων των δεικτών BSOA ανάμεσα στις εργάσιμες ημέρες και τα Σαββατοκύριακα, για τον λόγο ότι τα  $NO_x$  εκπέμπονται κυρίως ανθρωπογενώς [311]. Οι μελέτες της διακύμανσης της σύστασης των οργανικών αερολυμάτων και των επιπέδων των δεικτών SOA μεταξύ εργάσιμων ημερών και των Σαββατοκύριακων σε αστικές περιοχές είναι αρκετά περιορισμένες [312].



**Σχήμα 21:** Διακυμάνσεις μεταξύ εργάσιμων ημερών (n=32) και Σαββατοκύριακων (n=12) για τις συγκεντρώσεις των  $NO_x$  ( $\mu g m^{-3}$ ), των δεικτών BSOA ( $ng m^{-3}$ ) και των τιμών του λόγου MTLs/2MGA στα ΑΣ<sub>2,5</sub> της αστικής περιοχής κατά τη θερμή περίοδο.

Όπως είναι εμφανές από το Σχήμα 21, τα επίπεδα των  $NO_x$  είναι εμφανώς αυξημένα τις εργάσιμες ημέρες, πιθανώς λόγω της εντονότερης κυκλοφορίας των οχημάτων. Αξιοσημείωτες διαφορές παρατηρήθηκαν για το 2MGA, αφού παρουσίασε σχεδόν διπλάσιες συγκεντρώσεις τις εργάσιμες ημέρες ( $3,67 ng m^{-3}$ ) από τα Σαββατοκύριακα ( $1,92 ng m^{-3}$ ). Κατά την ίδια προσέγγιση, ο λόγος ΣMTLs/2MGA υπολογίσθηκε σημαντικά υψηλότερος για τα Σαββατοκύριακα. Τέλος, υψηλότερες, αλλά όχι στατιστικώς σημαντικά, συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν και για το 3MBTCA κατά τις εργάσιμες ημέρες.

### 6.3.7 Εκτίμηση του SOC μέσω της μεθόδου “SOA-tracer”

Η εκτίμηση του SOC μέσω της μεθόδου SOA-tracer βασίζεται στο άθροισμα των προσδιορισμένων στο πεδίο δεικτών SOA, από κάθε μεμονωμένο (ή ομάδα) υποκινητή  $SOA_k$  ( $\Sigma SOA tracers_k$ ) και τον λόγο ανάμεσα στο άθροισμα των

δεικτών SOA ως προς τον SOC, όπως έχει εξαχθεί από εργαστηριακά πειράματα για κάθε υποκινητή (ή ομάδα) [313]. Το SOC<sub>k</sub> υπολογίζεται με βάση την εξίσωση (13):

$$SOCK = \frac{\sum \text{δείκτες } SOAk}{f_{SOCK}} \quad (13)$$

Όπου SOCK είναι το SOC προκύπτει από κάθε μεμονωμένο (ή ομάδα) υποκινητή k. Σε αυτή τη μελέτη το k αντιστοιχεί στα: ισοπρένιο (f<sub>SOCi</sub>), πινένια (f<sub>SOCp</sub>) και σεσκιτερπένια (f<sub>SOCc</sub>). Οι τιμές των συντελεστών μετατροπής (f<sub>SOCK</sub>) που χρησιμοποιήθηκαν έχουν ως εξής: f<sub>SOCi</sub> = 0,155 ± 0,039, f<sub>SOCp</sub> = 0,231 ± 0,111 και f<sub>SOCc</sub> = 0,023 ± 0,005 [313]. Στον Πίνακα 13 παρουσιάζονται τα SOCK για κάθε εξεταζόμενη περίπτωση.

**Πίνακας 13: Μέση τιμή των συγκεντρώσεων του BSOC (μg C m<sup>-3</sup>), για κάθε υποκινητή (ή ομάδα) SOA, για όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις.**

	Περίοδος	SOCi	SOCp	SOCc	BSOC
AGM_ΑΣ <sub>10</sub>	Ψυχρή	0,025 ± 0,0055	0,039 ± 0,18	0,031 ± 0,020	0,096 ± 0,037
AGM_ΑΣ <sub>10</sub>	Θερμή	0,26 ± 0,18	0,079 ± 0,033	0,057 ± 0,039	0,39 ± 0,21
AGM_ΑΣ <sub>2,5</sub>	Ψυχρή	0,055 ± 0,013	0,063 ± 0,016	0,064 ± 0,026	0,18 ± 0,042
AGM_ΑΣ <sub>2,5</sub>	Θερμή	0,17 ± 0,087	0,13 ± 0,057	0,15 ± 0,090	0,45 ± 0,17
LIM_ΑΣ <sub>10</sub>	Ψυχρή	0,017 ± 0,0065	0,012 ± 0,0039	0,023 ± 0,010	0,053 ± 0,015
LIM_ΑΣ <sub>10</sub>	Θερμή	0,16 ± 0,14	0,039 ± 0,022	0,015 ± 0,0075	0,21 ± 0,14
LIM_ΑΣ <sub>2,5</sub>	Ψυχρή	0,043 ± 0,012	0,028 ± 0,0083	0,064 ± 0,026	0,13 ± 0,032
LIM_ΑΣ <sub>2,5</sub>	Θερμή	0,12 ± 0,056	0,078 ± 0,055	0,041 ± 0,017	0,22 ± 0,096

Όπως αναμενόταν μεγαλύτερες τιμές BSOC παρατηρήθηκαν για την περιοχή υποβάθρου κατά τη θερμή περίοδο με το SOCi να είναι το πιο άφθονο τη θερμή περίοδο ενώ την ψυχρή το SOCp και SOCc για τα ΑΣ<sub>10</sub> και τα ΑΣ<sub>2,5</sub>, αντίστοιχα. Στην αστική περιοχή τη θερμή περίοδο το SOCi εμφάνισε τις μεγαλύτερες τιμές ενώ την ψυχρή περίοδο μεγαλύτερη συνεισφορά ήταν αυτή του καρυοφυλλενίου. Σε άλλες μελέτες χαμηλότερες τιμές BSOC έχουν υπολογισθεί στην Σαγκάη της Κίνας [314] αλλά και σε δασική περιοχή στο Χονγκ Κονγκ τη θερμή περίοδο [282], ενώ σε άλλες περιοχές της Κίνας και των ΗΠΑ έχουν υπολογισθεί σημαντικά αυξημένες συγκεντρώσεις BSOC [262,315]. Στη συγκεκριμένη μελέτη, η συνεισφορά του BSOC στον συνολικό OC των ΑΣ<sub>2,5</sub> κυμάνθηκε από 3,41-70,6% και για τις δύο περιόδους με τις μέσες τιμές των συνεισφορών ήταν 21,2 ± 13,7% και 25,1 ± 13,0% για την ψυχρή και τη θερμή περίοδο, αντίστοιχα. Αντίστοιχα στα ΑΣ<sub>10</sub> η συνεισφορά στον OC κυμάνθηκε από 1,56-69,6% με τις μέσες τιμές των

συνεισφορών ήταν  $11,2 \pm 8,88\%$  και  $21,7 \pm 13,2\%$  για την ψυχρή και τη θερμή περίοδο, αντίστοιχα. Οι ημερήσιες διακυμάνσεις του BSOC σχετικά με το OC παρουσιάζονται στο Σχήμα 57 του Παραρτήματος.

### 6.3.8 Εκτίμηση πιθανών πηγών των αναλυτών

Στη συνέχεια, οι πιθανές πηγές των αναλυτών εκτιμήθηκαν χρησιμοποιώντας την PCA και το στατιστικό μοντέλο PMF (Positive Matrix Factorization).

#### 6.3.8.1 Εκτίμηση πιθανών πηγών μέσω της PCA

Για την αξιολόγηση πιθανών σχέσεων μεταξύ των αναλυτών και την εύρεση κοινών πηγών εκπομπής, εφαρμόστηκε στατιστική επεξεργασία των δεδομένων, όλων των εξεταζόμενων περιπτώσεων, με PCA (Πίνακες 14-15 και 46-47 του Παραρτήματος). Ως μεταβλητές χρησιμοποιήθηκαν οι ενώσεις που έχουν (ή πιθανώς να έχουν) δευτερογενείς πηγές και η LEV.

**Πίνακας 14: Τιμές από τις PCA που αφορούν τα  $AS_{2,5}$  της περιοχής υποβάθρου και για τις δύο περιόδους (επισημαίνονται οι τιμές  $> 0,500$ ).**

AGM	Ψυχρή Περίοδος				Θερμή Περίοδος				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
$AS_{2,5}$ (%)	<b>31,5</b>	<b>13,9</b>	<b>12,2</b>	<b>9,37</b>	<b>21,7</b>	<b>17,8</b>	<b>15,2</b>	<b>14,9</b>	<b>10,2</b>
diC4	,007	<b>,872</b>	,179	-,088	<b>,868</b>	,114	-,016	,276	-,078
diC5	-,042	<b>,909</b>	-,038	-,009	<b>,890</b>	,076	-,048	,292	,078
diC6	,325	<b>,835</b>	,075	-,104	<b>,883</b>	,156	,034	,063	,014
diC7	,496	,107	,004	-,101	<b>,677</b>	,050	,082	,165	,183
diC8	<b>,609</b>	,352	,113	,381	,075	,192	<b>,859</b>	,012	,245
diC9	<b>,632</b>	,052	,176	-,259	,147	,202	<b>,878</b>	,079	,261
diC10	<b>,701</b>	,159	-,064	,332	,265	,328	<b>,812</b>	,018	,076
MAL	,100	,284	<b>,706</b>	,136	,106	<b>,689</b>	,317	,173	,073
TAR	,076	,017	,369	<b>,811</b>	,237	,154	,257	<b>,826</b>	,001
CIT	<b>,650</b>	,106	,043	,375	,456	,109	,297	<b>,632</b>	,193
2HGA	<b>,531</b>	-,076	,143	,354	,112	,090	<b>,842</b>	,049	,168
Ph	,240	<b>,890</b>	,102	,015	<b>,873</b>	,064	,319	,099	,127
iPh	<b>,572</b>	,256	,303	-,036	,225	,149	,131	,064	<b>,843</b>
tPh	<b>,680</b>	,316	,276	-,224	,159	,211	,270	,042	<b>,876</b>
BEN	,215	<b>,698</b>	,268	,126	<b>,842</b>	,213	,186	,088	,028
TRIM	,415	<b>,547</b>	,174	,198	<b>,656</b>	,059	,209	-,044	,194
3HGA	,220	,006	<b>,796</b>	-,020	,172	<b>,760</b>	,350	,338	,060
PNA	-,019	,196	<b>,943</b>	,000	,195	<b>,866</b>	-,048	,223	,024
PA	,304	,091	<b>,895</b>	,028	,304	<b>,852</b>	,191	,068	,214
3MBTCA	,270	,081	<b>,830</b>	,014	,069	<b>,820</b>	,237	,336	,208
MLT1	-,075	,140	-,140	<b>,893</b>	,189	,206	,030	<b>,894</b>	,083
MLT2	-,027	,034	-,069	<b>,903</b>	,287	,217	,016	<b>,881</b>	,027
2MGA	-,019	-,150	,033	<b>,702</b>	-,090	,245	-,244	<b>,729</b>	-,082
BCPA	<b>,574</b>	-,014	,367	-,062	-,043	<b>,807</b>	,105	,062	,382
LEV	<b>,784</b>	,139	,276	-,143	,017	,251	,303	-,014	<b>,725</b>

Σχετικά με την περιοχή υποβάθρου, 4 και 5 παράγοντες εξηγούν το 67,0% και το 79,8% της διακύμανσης του αρχικού συνόλου για ψυχρή και θερμή περίοδο

αντίστοιχα. Κατά την ψυχρή περίοδο ο 1<sup>ος</sup> παράγοντας (31,5%) σχετίζεται με την καύση της βιομάζας εξαιτίας των υψηλών τιμών της LEV. Η καύση της βιομάζας φαίνεται να συσχετίζεται με τα υψηλού μοριακού βάρους DCAs (diC8-diC10), με AAs (iPh,tPh), με HAs (CIT,2HGA) και με το BCPA. Η καύση της βιομάζας ενισχύει έμμεσα αλλά σημαντικά τον σχηματισμό SOA μέσω των εκπομπών σημαντικών ποσοτήτων υποκινητών SOA. Για παράδειγμα, μέσω της καύσης βιομάζας είναι γνωστό ότι εκπέμπονται άφθονες ποσότητες ακόρεστων λιπαρών οξέων [316,317], υποκινητών δηλαδή πληθώρας ενώσεων SOA συμπεριλαμβανομένων των μεγάλου μοριακού βάρους DCAs. Πρόσφατη μελέτη υπέδειξε σημαντική ενίσχυση των ατμοσφαιρικών επιπέδων του diC9, μέσω της άμεσης οξειδωσης του προερχόμενου από εκπομπές καύσης βιομάζας, C18:1 [318], ενώ αρκετές μελέτες έχουν τονίσει τη συνεισφορά του στον σχηματισμό BSOA ιδιαίτερα από το β-καρβοφυλλένιο μέσω των ισχυρών συσχετίσεων με το BCPA [276,281,296,319]. Ο 2<sup>ος</sup> παράγοντας αποτελείται κυρίως από μικρού μεγέθους DCAs (diC4-diC6) και Ph ενώ φορτώσεις παρατηρήθηκαν για το BEN και το TRIM αντιστοιχώντας στον δευτερογενή μετασχηματισμό AVOCs [266]. Ο 3<sup>ος</sup> παράγοντας αντιστοιχεί στην οξειδωση των πινενίων εξαιτίας των ισχυρών συσχετίσεων των δεικτών pSOA, ενώ επίσης παρατηρούνται και υψηλές τιμές του MAL, υποδεικνύοντας τον σχηματισμό του από την οξειδωση των πινενίων όπως είχε επίσης προταθεί από τους [156]. Ο 4<sup>ος</sup> παράγοντας συνδέεται με την οξειδωση του ισοπρενίου χάρη στις ισχυρές φορτώσεις των iSOA δεικτών, ενώ φαίνεται και το TAR να συσχετίζεται ισχυρά, προερχόμενο και αυτό από την οξειδωση του ισοπρενίου όπως έχει δειχθεί και σε άλλες μελέτες [271]. Κατά τη θερμή περίοδο, δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές, ως προς τη σύσταση, για τους 2 πρώτους παράγοντες (21,7% και 17,8%) όντες όμοιοι με τον 2<sup>ο</sup> και 3<sup>ο</sup> της ψυχρής περιόδου. Αντίθετα ο 3<sup>ος</sup> παράγοντας σχετίζεται με την οξειδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων [266] που πιθανώς εκπέμπονται από το οικοσύστημα της περιοχής, όπως συζητήθηκε σε προηγούμενο υποκεφάλαιο. Με τον 4<sup>ο</sup> παράγοντα, αυτόν της οξειδωσης του ισοπρενίου, φαίνεται να συσχετίζεται και το CIT, οποίο όπως έχει δειχθεί και αλλού πιθανώς να προκύπτει από τον σχηματισμό του ισοπρενίου [271]. Η καύση της βιομάζας (5<sup>ος</sup> παράγοντας 10,2%), όπως αναμενόταν συνεισφέρει εμφανώς λιγότερο από ότι την ψυχρή περίοδο,

ενώ συσχετίζεται επίσης και με τα iPh, tPh υποδηλώνοντας τον πρωτογενή τους σχηματισμό [147]. Στα ΑΣ<sub>10</sub> η καύση της βιομάζας φαίνεται να έχει λιγότερη συνεισφορά την ψυχρή περίοδο, ενώ και το MAL την ίδια περίοδο κατανέμεται σε αρκετούς παράγοντες δείχνοντας την ύπαρξη διαφορετικών πηγών του.

**Πίνακας 15: Τιμές από τις PCA που αφορούν τα ΑΣ<sub>2,5</sub> της αστικής περιοχής και για τις δύο περιόδους (επισημαίνονται οι τιμές > 0,500).**

LIM	Ψυχρή Περίοδος					Θερμή Περίοδος				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
<b>ΑΣ<sub>2,5</sub></b> (%)	<b>26,1</b>	<b>14,1</b>	<b>12,0</b>	<b>9,81</b>	<b>8,58</b>	<b>27,7</b>	<b>19,2</b>	<b>12,8</b>	<b>9,47</b>	<b>9,36</b>
diC4	-,045	<b>,551</b>	,009	,074	,013	<b>,719</b>	,375	,177	,191	,103
diC5	,037	<b>,736</b>	-,024	,176	,178	<b>,841</b>	,155	,152	,166	,105
diC6	,161	<b>,839</b>	-,063	,233	-,070	<b>,719</b>	,336	,250	,144	,087
diC7	,347	,303	-,015	,309	,193	<b>,914</b>	-,133	-,025	-,017	,133
diC8	<b>,915</b>	,129	,128	,129	,111	<b>,885</b>	,154	,250	-,002	,153
diC9	<b>,921</b>	,103	,157	,129	-,044	<b>,905</b>	-,201	,065	-,024	,092
diC10	<b>,801</b>	,128	,147	,378	,016	<b>,934</b>	-,071	,111	,077	,054
MAL	<b>,717</b>	,046	,374	,128	-,194	<b>,653</b>	,325	,281	-,148	,113
TAR	,297	,078	,345	,132	,203	<b>,715</b>	,462	,262	,206	,068
CIT	,034	,376	,067	-,060	,139	<b>,893</b>	,236	-,076	-,047	,020
2HGA	,273	-,059	<b>,556</b>	,293	-,066	<b>,719</b>	,499	,112	,057	,020
Ph	,135	<b>,847</b>	,110	,230	-,186	,207	,164	<b>,922</b>	-,050	,145
iPh	,052	,078	,024	<b>,886</b>	,114	,126	,005	<b>,794</b>	-,033	-,209
tPh	,066	,183	,140	<b>,918</b>	,003	,197	,233	-,050	,183	<b>,826</b>
BEN	,162	<b>,679</b>	,291	-,078	-,078	,176	,299	<b>,891</b>	-,045	,140
TOL	,074	,165	,076	<b>,793</b>	-,333	,159	,464	,056	-,017	<b>,743</b>
TRIM	,052	<b>,752</b>	,167	,018	-,087	,094	,155	<b>,742</b>	,241	,240
3HGA	,170	,227	<b>,864</b>	,067	-,164	,189	<b>,908</b>	,110	,046	,090
PNA	-,016	,300	,012	-,138	<b>,761</b>	,152	<b>,821</b>	,217	-,196	,180
PA	-,008	,138	-,017	-,298	<b>,770</b>	,092	<b>,707</b>	,103	,032	,173
3MBTCA	,032	,244	<b>,831</b>	-,180	,009	,147	<b>,838</b>	,122	,178	,200
MLT1	-,011	-,180	,022	,102	<b>,847</b>	,064	,012	,005	<b>,961</b>	,101
MLT2	,053	-,195	,201	,197	<b>,788</b>	,114	-,037	,058	<b>,943</b>	,077
2MGA	,027	-,024	<b>,789</b>	,086	,330	-,064	<b>,606</b>	-,027	<b>,559</b>	-,083
BCPA	<b>,730</b>	,131	,076	-,220	-,090	-,007	<b>,648</b>	,058	-,067	,002
LEV	<b>,919</b>	-,059	,012	-,101	,108	,148	,029	,225	,011	<b>,907</b>

Οι 2 πρώτοι παράγοντες της PCA, της ψυχρής περιόδου, για την αστική περιοχή μοιάζουν με τους αντίστοιχους της περιοχής υποβάθρου. Συγκεκριμένα, στον 1<sup>ο</sup> παράγοντα (26,1%) παρατηρούνται ισχυρότερες συσχετίσεις μεταξύ της LEV και των diC8-diC10 υποδεικνύοντας την ενίσχυση των επιπέδων τους εξαιτίας της καύσης βιομάζας. Η LEV όπως παρουσιάστηκε στον Πίνακα 11 εμφάνισε ιδιαίτερα αυξημένες συγκεντρώσεις την ψυχρή περίοδο. Οι ισχυρές προαναφερθείσες συσχετίσεις με τα diC8-diC10 καθώς και με το BCPA, πιθανώς να εξηγούν τις υψηλότερες συγκεντρώσεις και σχετικές αφθονίες που παρατηρήθηκαν την ψυχρή περίοδο. Επιπλέον, και το MAL φαίνεται να επηρεάζεται από την καύση της βιομάζας όπως έχει δειχθεί και σε άλλη μελέτη [273]. Ο 3<sup>ος</sup> και 5<sup>ος</sup> παράγοντας (12,0% και 8,58%, αντίστοιχα) περιέχει δείκτες BSOA και σχετίζονται με την

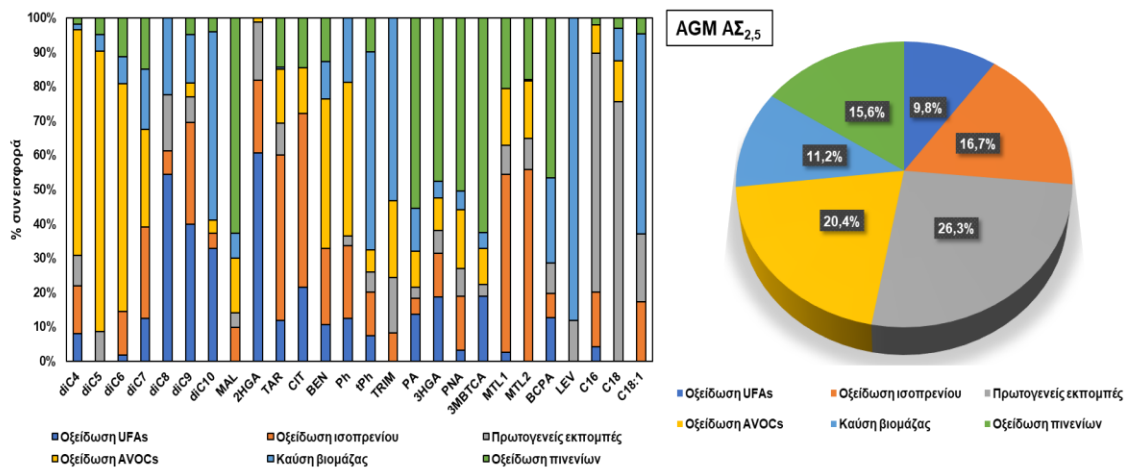
οξειδωση βιογενών ενώσεων, όμως ο 3<sup>ος</sup> παράγοντας περιέχοντας pSOA δεύτερης γενιάς και το 2MGA, καθώς και το 2HGA, σχετίζεται, όπως φάνηκε και από το 6.3.3 με BSOA επηρεασμένα από τα υψηλά επίπεδα NO<sub>x</sub>. Ο 4<sup>ος</sup> παράγοντας σχετίζεται με πρωτογενή πηγή καύσης (ορυκτών καυσίμων, πλαστικών ή αστικών απορριμμάτων) [319]. Η PCA της θερμής περιόδου είναι σημαντικά διαφορετική. Ο 1<sup>ος</sup> παράγοντας (27,7%) περιέχει το σύνολο των DCAs και των HAs και αποδίδεται στην οξειδωση ακόρεστων λιπαρών οξέων ή υψηλότερου μοριακού βάρους DCAs, με τα HAs ως ενδιάμεσα αυτών των αλυσιδωτών αντιδράσεων οξειδωσης που οδηγούν σε DCA χαμηλότερου μοριακού βάρους [173,272]. Ο 2<sup>ος</sup> (19,2%) και 4<sup>ος</sup> (9,47%) παράγοντας σχετίζονται με την οξειδωση πινενίων και ισοπρενίου αντίστοιχα. Αν και το 2MGA αποτελεί προϊόν οξειδωσης του ισοπρενίου, παρουσιάζει υψηλές φορτώσεις στον παράγοντα που αντιστοιχεί στην οξειδωση των πινενίων, πιθανώς εξαιτίας της επιρροής των υψηλών επιπέδων NO<sub>x</sub> στον σχηματισμό BSOA, από το γεγονός ότι οι άλλες ενώσεις που παρουσιάζουν υψηλές τιμές (3MBTCA και 3HGA) σε αυτόν τον παράγοντα συσχετίζονται σημαντικά με τα επίπεδα NO<sub>x</sub> (6.3.6.2). Ο 3<sup>ος</sup> παράγοντας (12,8%), αποδίδεται στην οξειδωση ανθρωπογενών VOCs ενώ αντίθετα με τις PCA της περιοχής υποβάθρου, το iPh ενδεχομένως να έχει δευτερογενείς πηγές, όπως έχει δειχθεί και σε άλλες μελέτες [264]. Ο 5<sup>ος</sup> παράγοντας αντιστοιχεί στην καύση βιομάζας όπου φαίνεται να επηρεάζει τα επίπεδα TOL και tPh. Η PCA που αφορά τα AΣ<sub>10</sub> (Π15) δείχνει και τις δύο περιόδους τη σημαντική συνεισφορά του παράγοντα της οξειδωσης των ανθρωπογενών VOCs στον οποίο συγκαταλέγονται μικρού μεγέθους DCAs (diC4-diC6), αρωματικών οξέων (Ph, BEN, TRIM) αλλά και HAs (MAL και 2HGA) υποδεικνύοντας επιπλέον πηγές κυρίως για τα HAs, ενώ η καύση της βιομάζας φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά τα επίπεδα των δευτερογενώς παραγόμενων diC8-diC10 και BCPA αλλά και των iPh και tPh. Όπως και σε όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις η συνεισφορά μειώθηκε σημαντικά τη θερμή περίοδο. Ο παράγοντας της οξειδωσης των ακόρεστων λιπαρών οξέων περιλαμβάνει λιγότερες ενώσεις από ότι στα AΣ<sub>2,5</sub> ενώ οι παράγοντες που αφορούν τον σχηματισμό BSOA είναι παρόμοιοι και στα δύο κλάσματα.

### 6.3.8.2 Εκτίμηση πιθανών πηγών μέσω του μοντέλου PMF

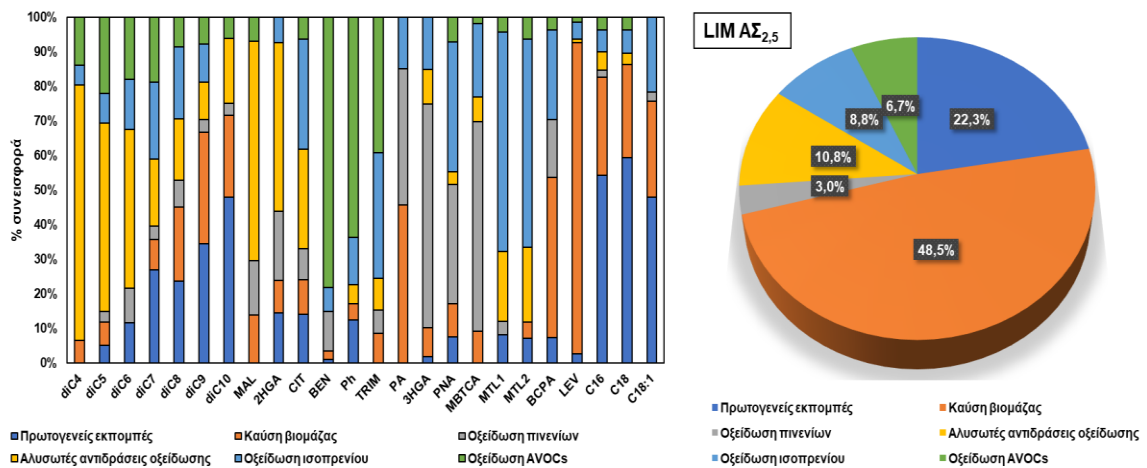
Το μοντέλο PMF χρησιμοποιείται ευρέως για τη διερεύνηση των πηγών των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων [212] με το λογισμικό του να διατίθεται δωρεάν από την US EPA. Στα Σχήματα 22 και 23 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης μέσω PMF. Σε κάθε ανάλυση χρησιμοποιήθηκε το σύνολο των δειγμάτων και από τις δύο περιόδους δειγματοληψίας, ενώ σε κάθε ανάλυση χρησιμοποιούνται οι ενώσεις οι οποίες καλύπτουν τις προϋποθέσεις απόδοσης του μοντέλου PMF ως προς τον συντελεστή γραμμικότητας, κλίσης και απόκλισης [170]. Η ανάλυση με το μοντέλο PMF για την περιοχή υποβάθρου έδειξε 6 παράγοντες οι οποίοι αντιστοιχούν σε, κατά αυξανόμενη σειρά συνεισφοράς: οξείδωση ακόρεστων λιπαρών οξέων (9,8%), καύση βιομάζας (11,2%), οξείδωση πινενίων (15,6%), οξείδωση ισοπρενίου (16,7%), οξείδωση ανθρωπογενών VOCs (20,4%) και πρωτογενείς εκπομπές (26,3%). Γίνεται επίσης εμφανής η επίδραση της καύσης βιομάζας σε συγκεκριμένες ενώσεις όπως diC7-diC10, tPh, TRIM και BCPA όπως φάνηκε και με την ανάλυση PCA. Αξίζει να αναφερθεί και η συνεισφορά της καύσης βιομάζας στο C18:1 (54,9% της συνολικής ποσότητας), εξηγώντας τις συσχετίσεις που παρατηρήθηκαν μεταξύ LEV και μεγάλου μεγέθους DCAs κατά την ψυχρή περίοδο. Το MAL, φαίνεται ότι σε ποσοστό 62,9% προέρχεται από την οξείδωση των πινενίων, ενώ χαμηλότερη συνεισφορά φαίνεται να έχουν και άλλες πηγές όπως η οξείδωση του ισοπρενίου και των AVOCs. Για την αστική περιοχή, το αποτύπωμα των παραγόντων που προέκυψε από την ανάλυση PMF είναι πιο περίπλοκο από της περιοχής υποβάθρου και υποδεικνύει την ύπαρξη αρκετών διαφορετικών πηγών για τις υπό μελέτη ενώσεις. Συγκεκριμένα, η καύση της βιομάζας είναι ο σημαντικότερος παράγοντας (48,5%) ο οποίος φαίνεται να συνεισφέρει στην πλειοψηφία των DCAs, HAs, MCAs και σε συγκεκριμένους δείκτες BSOA (BCPA και PA). Σημαντικός παράγοντας άξιος αναφοράς είναι αυτός που ορίστηκε ως «αλυσωτές αντιδράσεις οξείδωσης» και αναφέρεται πρακτικά στις αλυσιδωτές αντιδράσεις οξείδωσης ακόρεστων λιπαρών οξέων ή υψηλού μοριακού βάρους DCAs σε μικρότερα ομόλογά τους. Όπως φαίνεται από το παραπάνω σχήμα, ο περί λόγου παράγοντας περιέχει σημαντικές ποσότητες DCAs και



ΗAs με συνεισφορές αντιστρόφως ανάλογες του μεγέθους τους, δηλαδή με τη μέγιστη συνεισφορά ενώσεων με 4 και 5 άνθρακες στο μόριό τους. Δεν πρέπει όμως να παραληφθεί και η συνεισφορά της οξειδωσίας των AVOCs στα μικρού μεγέθους DCAs, η οποία φάνηκε έντονα στην PCA της ψυχρής περιόδου, καθώς και η συνεισφορά της οξειδωσίας βιογενών ενώσεων στα ΗAs. Μέσω της ανάλυσης PMF, δύναται να υποδειχθούν και κοινοί μηχανισμοί αντίδρασης [212], που μπορεί να εξηγήει την ύπαρξη ρSOA στον παράγοντα των iSOA και αντίστροφα.



**Σχήμα 22:** Ποσοστιαία (%) συνεισφορά των αναλυτών στους παράγοντες (αριστερά) και ποσοστιαία συνεισφορά των εξαχθέντων παραγόντων (δεξιά) εξαγόμενα από το μοντέλο PMF, για τα AΣ<sub>2,5</sub> της περιοχής υποβάθρου.



**Σχήμα 23:** Ποσοστιαία (%) συνεισφορά των αναλυτών στους παράγοντες (αριστερά) και ποσοστιαία συνεισφορά των εξαχθέντων παραγόντων (δεξιά) εξαγόμενα από το μοντέλο PMF, για τα AΣ<sub>2,5</sub> της αστικής περιοχής.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

### **Δείκτες SOA και σχετικές πολιτικές οργανικές ενώσεις σε ατμοσφαιρικά αερολύματα κατά την περίοδο του καλοκαιριού από ημιαστική περιοχή της Αθήνας: Κατανομές με βάση το μέγεθος, διακύμανση μεταξύ ημέρας και νύχτας και διερεύνηση πιθανών πηγών**

#### **7.1 Γενικά**

Η ευρύτερη περιοχή της Αθήνας, αποτελεί μια αστική περιοχή-πρόκληση ως προς τη μελέτη της δυναμικής των αερολυμάτων καθώς συνδυάζει μεγάλο πληθυσμό, έντονες πρωτογενείς εκπομπές, περίπλοκη τοπογραφία και μετεωρολογία που οδηγούν σε υψηλά επίπεδα ατμοσφαιρικών ρύπων υποβαθμίζοντας σημαντικά την ποιότητα του αέρα [242,320]. Αν και η έρευνα πάνω στα SOA είναι αρκετά περιορισμένη, μελέτη του 2019 κατέδειξε πως οι δευτερογενείς πηγές συνεισφέρουν σε ποσοστό πάνω από 80% στο οργανικό υλικό των λεπτόκοκκων σωματιδίων κατά τη διάρκεια του καλοκαιρινής περιόδου στην περιοχή της Αθήνας [320]. Ωστόσο, υπάρχει ακόμη ανάγκη για έρευνα σχετικά με τα επίπεδα SOA και την κατανομή ως προς το μέγεθός τους [273]. Οι μελέτες σχετικά με την κατανομή μεγέθους του SOA δύναται να παρέχουν πληροφορίες για τις πηγές και την πορεία τους στην ατμόσφαιρα, τα οποία είναι πολύ χρήσιμα για τον χαρακτηρισμό των διαφόρων τύπων αερολύματος που μπορεί να βρεθούν σε διαφορετικά περιβάλλοντα. Στην παρούσα μελέτη δείγματα αιωρούμενων σωματιδίων διαχωρισμένων με βάση το μέγεθος σε έξι κλάσματα συλλέχθηκαν τόσο κατά τη διάρκεια της μέρας όσο και κατά τη διάρκεια της νύχτας, σε μία ημιαστική περιοχή της Αθήνας κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού ώστε να μελετηθεί η κατανομή των δεικτών SOA και των σχετικών πολικών οργανικών ενώσεων με βάση το μέγεθος, οι διακυμάνσεις των επιπέδων τους μεταξύ ημέρας και νύχτας καθώς και οι πιθανές πηγές τους. Οι ενώσεις που μελετήθηκαν είναι αυτές που έχουν παρουσιαστεί στα κεφάλαια 5 και 6. Η παρούσα μελέτη είναι η πρώτη στο

είδος της για την περιοχή της Ανατολικής Μεσογείου όπου ερευνά δείκτες SOA σε σωματίδια διαχωρισμένα με βάση το μέγεθος.

## 7.2 Περιγραφή σημείου και διαδικασίας δειγματοληψίας

Αιωρούμενα σωματίδια έξι διαφορετικών μεγεθών, διαμέτρων  $>7,2/ 7,2-3/ 3-1,5/ 1,5-0,9/ 0,9-0,49$  και  $<0,49$   $\mu\text{m}$ , συλλέχθηκαν χρησιμοποιώντας κρουστικό διαχωριστή έξι σταδίων σε δειγματολήπτη μεγάλου όγκου (Thermo Andersen) με ροή  $0,80 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ . Τα σωματίδια συλλέχθηκαν σε φίλτρα υαλονημάτων, τα οποία είχαν καλυφθεί με λάδι σιλικόνης, κατά τη διάρκεια της μέρας (9:00-19:00, τοπική ώρα) και κατά τη διάρκεια της νύχτας (20:00-6:00, τοπική ώρα). Συνολικά συλλέχθηκαν 84 δείγματα. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε εργάσιμες ημέρες του Ιουνίου και του Ιουλίου ήπιων μετεωρολογικών συνθηκών, απουσία βροχής. Το σημείο δειγματοληψίας (περίπου 20 m από το έδαφος) ήταν στο Τμήμα Χημείας του ΕΚΠΑ, στην Πανεπιστημιούπολη Ζωγράφου. Η Πανεπιστημιούπολη βρίσκεται στους πρόποδες (130 m a.s.l) του Υμηττού, περίπου 7 km από το κέντρο της Αθήνας, ενώ βρίσκεται κοντά στον Αυτοκινητόδρομο 64-Περιφερειακή Λεωφόρος Υμηττού (Α64), με σημαντική κίνηση αυτοκινήτων τις πρωινές και απογευματινές ώρες (Εικόνα 58). Ο Υμηττός εντάσσεται στο Δίκτυο Natura 2000 (κωδικός GR 3000006 Υμηττός – Αισθητικό Δάσος Καισαριανής – Λίμνη Βουλιαγμένης) και περιέχει εκτεταμένη βλάστηση, όπως αειθαλή πλατύφυλλα δάση, κωνοφόρα, θάμνους, ρείκια, κ.λπ. [321]. Δεδομένα σχετικά με τη θερμοκρασία και την υγρασία της ατμοσφαιράς ελήφθησαν από το Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών [322] και φαίνονται στον Πίνακα 16. Για κάθε ημέρα δειγματοληψίας αντιστοιχεί και ένα λευκό δείγμα.

**Πίνακας 16: Μετεωρολογικά δεδομένα κατά τις μέρες δειγματοληψίας.**

	Ημέρα (9:00-19:00)		Νύχτα (20:00-6:00)	
	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή
Θερμοκρασία, °C	24,3-30,8	27,6	20,0-24,9	22,0
Σχετική Υγρασία, %	31,2-65,6	43,5	44,8-78,6	60,6



Εικόνα 58: Σημείο δειγματοληψίας.

### 7.3 Αποτελέσματα/Συζήτηση

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των αναλυτών σε κάθε κλάσμα κατά τη διάρκεια της μέρας και της νύχτας παρουσιάζονται στους Πίνακες 17 και 18. Στον Πίνακα 19 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των αναλυτών κατανεμημένες σε λεπτόκοκκα ( $D_p < 3 \mu\text{m}$ ) και χονδρόκοκκα ( $D_p > 3 \mu\text{m}$ ) σωματίδια καθώς και οι διακυμάνσεις των ολικών συγκεντρώσεων μεταξύ μέρας και νύχτας. Στη συνέχεια κάθε ομάδα των εξεταζόμενων ενώσεων θα συζητηθεί ξεχωριστά στα επόμενα υποκεφάλαια.

Πίνακας 17: Μέση τιμή ( $\pm$  τυπική απόκλιση) των συγκεντρώσεων των αναλυτών κατά τη διάρκεια της μέρας. Για κάθε κλάσμα αντιστοιχούν 7 δείγματα.

Ενώσεις $\text{ng m}^{-3}$	Κατά τη διάρκεια της μέρας					
	<0,49	0,49-0,9	0,9-1,5	1,5-3,0	3,0-7,2	>7,2
diC4	1,83 $\pm$ 0,81	2,00 $\pm$ 0,884	3,95 $\pm$ 1,61	1,96 $\pm$ 0,947	9,76 $\pm$ 3,83	21,4 $\pm$ 6,75
diC5	0,638 $\pm$ 0,227	0,910 $\pm$ 0,516	0,912 $\pm$ 0,276	0,800 $\pm$ 0,406	2,19 $\pm$ 1,08	5,96 $\pm$ 3,63
diC6	0,238 $\pm$ 8,21 $10^{-2}$	0,377 $\pm$ 0,139	0,431 $\pm$ 0,253	0,469 $\pm$ 0,292	1,36 $\pm$ 0,657	3,31 $\pm$ 1,87
diC7	2,91 $10^{-2}$ $\pm$ 7,10 $10^{-3}$	0,299 $\pm$ 0,117	0,182 $\pm$ 0,0841	0,173 $\pm$ 7,36 $10^{-2}$	0,551 $\pm$ 0,231	1,36 $\pm$ 0,659
diC8	0,327 $\pm$ 0,183	1,40 $\pm$ 0,427	0,328 $\pm$ 0,107	0,312 $\pm$ 0,151	1,25 $\pm$ 0,523	2,30 $\pm$ 0,590
diC9	0,650 $\pm$ 0,186	3,56 $\pm$ 1,10	1,14 $\pm$ 0,440	0,685 $\pm$ 0,219	3,83 $\pm$ 1,31	16,0 $\pm$ 4,19
diC10	ND	7,23 $10^{-2}$ $\pm$ 4,03 $10^{-2}$	4,70 $10^{-2}$ $\pm$ 2,41 $10^{-2}$	5,32 $10^{-2}$ $\pm$ 3,11 $10^{-2}$	0,723 $\pm$ 0,511	2,08 $\pm$ 1,01
BEN	2,55 $\pm$ 1,67	6,70 $\pm$ 3,84	2,00 $\pm$ 1,70	1,31 $\pm$ 0,97	4,16 $\pm$ 1,28	7,34 $\pm$ 1,61
Ph	0,895 $\pm$ 0,662	1,73 $\pm$ 1,01	1,78 $\pm$ 0,681	2,22 $\pm$ 1,13	3,47 $\pm$ 1,21	5,22 $\pm$ 1,67
tPH	5,47 $10^{-2}$ $\pm$ 3,98 $10^{-2}$	8,47 $10^{-2}$ $\pm$ 5,16 $10^{-2}$	0,225 $\pm$ 0,177	0,238 $\pm$ 0,245	0,407 $\pm$ 0,270	0,563 $\pm$ 0,563
iPH	3,83 $\pm$ 2,27 $10^{-2}$	5,36 $10^{-2}$ $\pm$ 4,25 $10^{-2}$	0,320 $\pm$ 0,381	0,426 $\pm$ 0,356	0,722 $\pm$ 0,344	0,730 $\pm$ 0,474
TRIM	0,226 $\pm$ 0,144	0,994 $\pm$ 0,344	0,243 $\pm$ 0,128	0,188 $\pm$ 0,127	1,39 $\pm$ 0,573	0,987 $\pm$ 0,473
MAL	5,58 $\pm$ 8,02 $10^{-2}$	0,164 $\pm$ 0,139	0,532 $\pm$ 0,498	1,61 $\pm$ 0,824	0,944 $\pm$ 0,401	14,5 $\pm$ 5,58
TAR	ND	ND	4,12 $10^{-2}$ $\pm$ 1,89 $10^{-2}$	0,219 $\pm$ 0,149	0,539 $\pm$ 0,312	4,50 $\pm$ 2,52
CIT	ND	ND	ND	0,121 $\pm$ 0,0754	0,233 $\pm$ 8,10 $10^{-2}$	1,71 $\pm$ 0,970
2HGA	ND	ND	1,70 $10^{-2}$ $\pm$ 1,03 $10^{-2}$	0,158 $\pm$ 0,157	0,477 $\pm$ 0,297	2,59 $\pm$ 1,22
3HGA	8,69 $\pm$ 5,39 $10^{-2}$	0,123 $\pm$ 0,0925	0,122 $\pm$ 6,53 $10^{-2}$	0,649 $\pm$ 0,136	1,21 $\pm$ 0,559	13,7 $\pm$ 6,43
PA	0,589 $\pm$ 0,240	0,843 $\pm$ 0,286	1,17 $\pm$ 0,699	2,08 $\pm$ 0,967	2,18 $\pm$ 0,962	24,0 $\pm$ 5,81
PNA	5,70 $\pm$ 1,47	7,96 $\pm$ 3,07	5,06 $\pm$ 2,15	4,28 $\pm$ 1,86	2,60 $\pm$ 1,07	2,37 $\pm$ 1,21
3MBTCA	ND	ND	4,36 $10^{-2}$ $\pm$ 3,61 $10^{-2}$	0,281 $\pm$ 0,195	0,685 $\pm$ 0,343	5,96 $\pm$ 3,08
MTL2	1,32 $\pm$ 0,687	3,94 $\pm$ 1,51	3,41 $\pm$ 1,66	2,54 $\pm$ 1,39	21,7 $\pm$ 1,39	75,6 $\pm$ 21,0
MTL1	2,92 $\pm$ 1,57	10,6 $\pm$ 4,70	8,16 $\pm$ 4,71	4,93 $\pm$ 2,39	51,8 $\pm$ 20,1	186 $\pm$ 63,3
2MGA	0,676 $\pm$ 0,359	2,33 $\pm$ 0,905	2,19 $\pm$ 0,622	1,56 $\pm$ 0,590	4,49 $\pm$ 2,35	13,7 $\pm$ 5,41
$\beta$ -CPA	0,399 $\pm$ 0,229	0,618 $\pm$ 0,255	0,795 $\pm$ 0,417	0,949 $\pm$ 0,521	2,10 $\pm$ 0,792	5,57 $\pm$ 2,02
LEV	0,467 $\pm$ 0,349	0,805 $\pm$ 0,550	1,14 $\pm$ 0,958	0,740 $\pm$ 0,371	2,53 $\pm$ 1,36	6,21 $\pm$ 1,48
C16	14,0 $\pm$ 5,81	11,7 $\pm$ 8,2	12,9 $\pm$ 12,9	4,47 $\pm$ 2,33	13,1 $\pm$ 8,52	26,1 $\pm$ 11,4
C17	0,621 $\pm$ 0,523	1,01 $\pm$ 0,303	0,472 $\pm$ 0,120	0,609 $\pm$ 0,472	1,53 $\pm$ 0,614	4,64 $\pm$ 4,84
C18:1	3,83 $\pm$ 1,47	2,75 $\pm$ 1,47	2,71 $\pm$ 2,42	0,716 $\pm$ 0,853	1,91 $\pm$ 0,856	2,49 $\pm$ 1,82
C18	10,0 $\pm$ 4,56	7,46 $\pm$ 5,70	5,35 $\pm$ 4,28	1,69 $\pm$ 1,83	7,17 $\pm$ 6,37	17,6 $\pm$ 10,3

ND = Δεν ανιχνεύθηκε

**Πίνακας 18: Μέση τιμή ( $\pm$  τυπική απόκλιση) των συγκεντρώσεων των αναλυτών κατά τη διάρκεια της μέρας. Για κάθε κλάσμα αντιστοιχούν 7 δείγματα.**

Ενώσεις ng m <sup>-3</sup>	Κατά τη διάρκεια της νύχτας					
	<0,49	0,49-0,9	0,9-1,5	1,5-3,0	3,0-7,2	>7,2
diC4	1,33 ± 0,626	2,05 ± 0,80	4,65 ± 1,77	1,86 ± 0,976	7,00 ± 3,06	12,0 ± 5,45
diC5	0,582 ± 0,702	0,454 ± 0,345	0,331 ± 0,137	0,441 ± 0,234	0,961 ± 0,448	2,37 ± 1,47
diC6	0,146 ± 6,55 10 <sup>-2</sup>	0,254 ± 0,251	0,365 ± 0,183	0,371 ± 0,188	0,755 ± 0,479	2,00 ± 1,29
diC7	4,73 10 <sup>-2</sup> ± 1,57 10 <sup>-2</sup>	0,319 ± 0,157	0,135 ± 5,51 10 <sup>-2</sup>	0,122 ± 6,63 10 <sup>-2</sup>	0,344 ± 0,137	1,07 ± 0,513
diC8	0,248 ± 6,20 10 <sup>-2</sup>	1,06 ± 0,366	0,316 ± 0,163	0,280 ± 0,134	0,781 ± 0,176	1,41 ± 0,404
diC9	0,539 ± 0,128	2,29 ± 0,904	0,738 ± 0,215	0,566 ± 0,126	2,58 ± 0,968	9,16 ± 2,12
diC10	ND	0,154 ± 0,130	0,0922 ± 0,111	7,40 10 <sup>-2</sup> ± 7,15 10 <sup>-2</sup>	0,644 ± 0,337	1,16 ± 0,626
BEN	3,41 ± 1,36	6,92 ± 2,20	2,77 ± 1,41	0,984 ± 0,516	1,27 ± 0,942	2,61 ± 1,37
Ph	1,31 ± 1,10	1,88 ± 1,85	1,45 ± 1,22	1,33 ± 1,18	1,83 ± 1,34	2,29 ± 0,874
iPH	9,35 10 <sup>-2</sup> ± 5,84 10 <sup>-2</sup>	0,112 ± 2,86 10 <sup>-2</sup>	0,191 ± 0,192	0,461 ± 0,616	0,265 ± 0,132	0,445 ± 0,201
iPH	3,34 10 <sup>-2</sup> ± 1,45 10 <sup>-2</sup>	0,100 ± 8,67 10 <sup>-2</sup>	0,226 ± 0,125	0,352 ± 0,148	0,416 ± 0,212	0,421 ± 0,206
TRIM	0,401 ± 0,244	0,924 ± 0,445	0,313 ± 0,159	0,286 ± 0,168	0,834 ± 0,520	0,409 ± 0,230
MAL	3,23 10 <sup>-2</sup> ± 3,20 10 <sup>-2</sup>	0,110 ± 0,171	0,476 ± 0,316	1,23 ± 0,628	0,969 ± 0,663	7,62 ± 2,91
TAR	ND	ND	2,76 10 <sup>-2</sup> ± 2,92 10 <sup>-2</sup>	0,305 ± 0,146	0,533 ± 0,284	2,49 ± 1,80
CIT	ND	ND	ND	0,156 ± 6,67 10 <sup>-2</sup>	0,203 ± 0,0887	1,10 ± 0,662
2HGA	ND	ND	ND	0,143 ± 0,141	0,398 ± 0,203	1,59 ± 0,792
3HGA	6,33 10 <sup>-2</sup> ± 3,35 10 <sup>-2</sup>	8,59 10 <sup>-2</sup> ± 4,24 10 <sup>-2</sup>	8,67 10 <sup>-2</sup> ± 4,85 10 <sup>-2</sup>	0,485 ± 0,348	1,02 ± 0,348	9,98 ± 4,70
PA	0,626 ± 0,207	0,967 ± 0,366	1,57 ± 0,859	1,84 ± 1,17	1,46 ± 0,689	13,9 ± 4,61
PNA	5,42 ± 1,56	6,28 ± 2,01	2,57 ± 1,34	2,62 ± 1,53	2,01 ± 0,904	1,46 ± 0,794
3MBTCA	ND	ND	8,89 10 <sup>-2</sup> ± 8,05 10 <sup>-2</sup>	0,188 ± 8,71 10 <sup>-2</sup>	0,447 ± 0,184	4,07 ± 1,61
MTL2	1,73 ± 1,06	8,01 ± 6,68	5,25 ± 5,46	3,16 ± 2,25	18,9 ± 12,2	52,2 ± 17,1
MTL1	3,91 ± 2,30	18,5 ± 13,5	11,8 ± 12,3	7,42 ± 4,98	41,3 ± 24,3	114 ± 33,5
2MGA	0,809 ± 0,634	1,82 ± 1,04	1,59 ± 1,12	1,34 ± 0,729	2,76 ± 1,44	8,77 ± 3,56
β-CPA	0,521 ± 0,335	0,934 ± 0,495	0,854 ± 0,348	0,531 ± 0,214	1,43 ± 0,309	4,08 ± 1,82
LEV	0,491 ± 0,367	0,853 ± 0,990	1,08 ± 0,715	0,636 ± 0,549	2,47 ± 1,11	5,36 ± 1,89
C16	11,8 ± 4,38	8,06 ± 4,89	7,98 ± 6,00	4,54 ± 4,06	10,0 ± 3,72	20,5 ± 11,3
C17	0,809 ± 0,489	0,971 ± 0,291	0,483 ± 0,301	0,310 ± 0,256	1,18 ± 0,713	2,79 ± 2,98
C18:1	3,49 ± 1,85	2,73 ± 1,72	1,54 ± 0,740	0,891 ± 0,745	1,93 ± 0,815	2,40 ± 1,60
C18	6,02 ± 3,50	5,85 ± 5,82	3,41 ± 3,15	1,96 ± 2,41	5,25 ± 3,26	13,0 ± 8,52

ND = Δεν ανιχνεύθηκε

### 7.3.1 Δικαρβοξυλικά οξέα (DCAs)

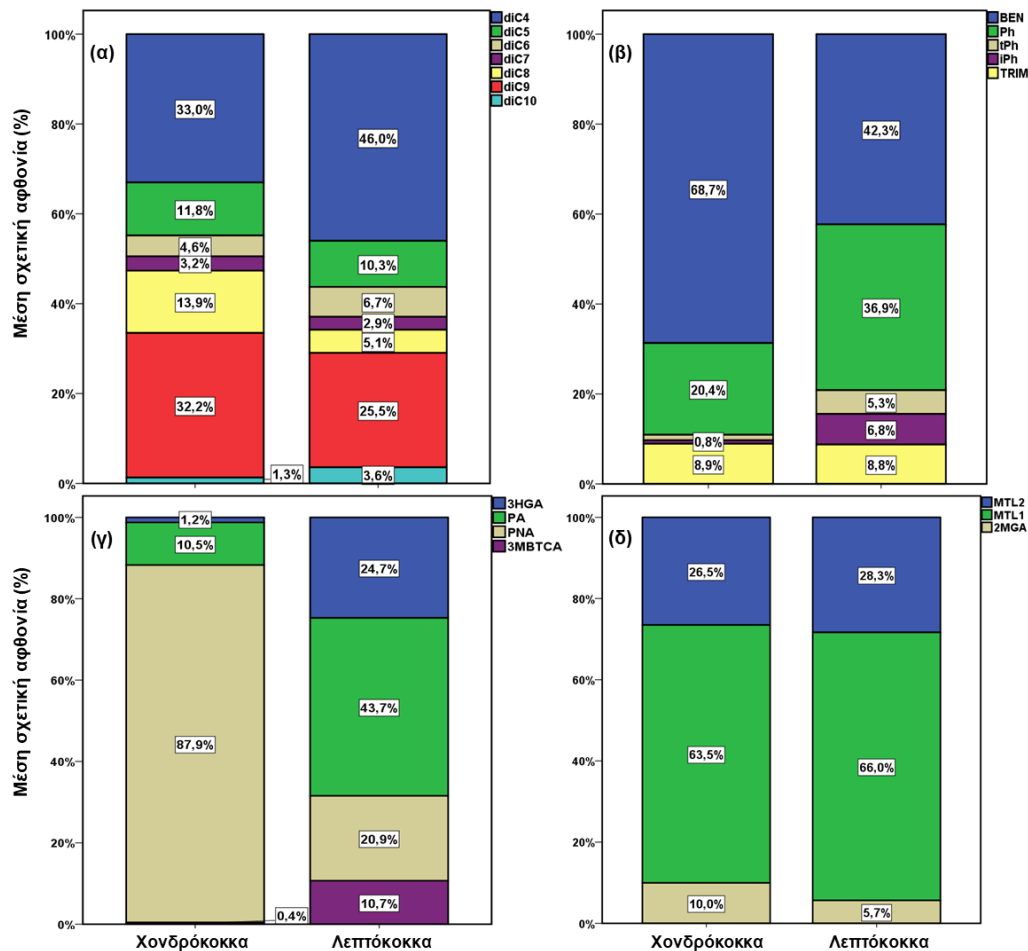
Κάθε μεμονωμένο δικαρβοξυλικό οξύ παρουσίασε σημαντικά ( $p < 0,05$ ) υψηλότερες στα λεπτόκοκκα από τα χονδρόκοκκα σωματίδια, με το diC4 να είναι το πιο άφθονο ακολουθούμενο από το diC9 και στα δύο κλάσματα. Παρόμοια τάση σχετικά με την κατανομή και το μέγεθος των DCA έχει αναφερθεί και για αγροτική περιοχή της Ισπανίας κατά τη θερμή περίοδο, όπου τα DCA κυριαρχούσαν στο λεπτότερο μέγεθος των σωματιδίων (<0,50 μm) [323]. Υψηλότερες συγκεντρώσεις DCAs και στα δύο κλάσματα έχουν αναφερθεί στην Ινδία κατά την ψυχρή περίοδο, με κάθε μεμονωμένο DCA στα χονδρόκοκκα σωματίδια, εκτός από το diC8, να βρίσκεται σε πάνω από 10 φορές υψηλότερες συγκεντρώσεις από ότι σε αυτή τη μελέτη [324]. Στο Σχήμα 24(α) παρουσιάζεται η μέση σχετική αφθονία του κάθε DCA και στα δύο κλάσματα.

**Πίνακας 19: Μέση τιμή ( $\pm$  τυπική απόκλιση) των συγκεντρώσεων των αναλυτών: (α) μεταξύ ημέρας και νύχτας και (β) μεταξύ λεπτόκοκκων ( $D_p < 3 \mu\text{m}$ ) και χονδρόκοκκων ( $D_p > 3 \mu\text{m}$ ) σωματιδίων.**

Ενώσεις ( $\text{ng m}^{-3}$ )	Συνολικά δείγματα ημέρας (n=7)	Συνολικά δείγματα νύχτας (n=7)	<i>p</i> value	Ολόκληρης μέρας λεπτόκοκκα (n=14)	Ολόκληρης μέρας χονδρόκοκκα (n=14)	<i>p</i> value
<b>Δικαρβοξυλικά οξέα (DCAs)</b>						
diC4	40,9 $\pm$ 13,8	28,9 $\pm$ 11,2	0,142	31,3 $\pm$ 12,3	3,61 $\pm$ 1,49	0,000
diC5	11,4 $\pm$ 4,81	5,14 $\pm$ 2,82	0,017	6,98 $\pm$ 4,67	1,29 $\pm$ 0,889	0,000
diC6	6,19 $\pm$ 2,41	3,89 $\pm$ 1,79	0,073	4,53 $\pm$ 2,21	0,508 $\pm$ 0,275	0,000
diC7	2,59 $\pm$ 1,02	2,04 $\pm$ 0,832	0,383	1,97 $\pm$ 0,847	0,347 $\pm$ 0,135	0,000
diC8	5,92 $\pm$ 1,36	4,10 $\pm$ 0,584	0,026	3,50 $\pm$ 1,02	1,52 $\pm$ 0,469	0,000
diC9	25,9 $\pm$ 6,31	15,9 $\pm$ 3,82	0,002	17,4 $\pm$ 6,11	3,52 $\pm$ 1,25	0,000
diC10	3,01 $\pm$ 1,49	2,15 $\pm$ 0,953	0,259	2,44 $\pm$ 1,28	0,143 $\pm$ 0,102	0,000
$\Sigma$ DCAs	95,9 $\pm$ 21,7	62,1 $\pm$ 17,3	0,007	68,1 $\pm$ 23,5	10,9 $\pm$ 2,55	0,000
<b>Αρωματικά Οξέα (AAs)</b>						
BEN	24,1 $\pm$ 6,30	18,0 $\pm$ 4,99	0,097	11,2 $\pm$ 4,71	9,79 $\pm$ 4,22	0,511
Ph	15,3 $\pm$ 4,60	10,1 $\pm$ 4,10	0,053	9,79 $\pm$ 4,68	2,91 $\pm$ 2,26	0,000
tPh	1,57 $\pm$ 1,01	1,59 $\pm$ 1,03	0,805	1,40 $\pm$ 1,00	0,173 $\pm$ 8,37 $10^{-2}$	0,000
iPh	2,30 $\pm$ 1,44	1,55 $\pm$ 0,541	0,209	1,81 $\pm$ 1,12	0,112 $\pm$ 8,01 $10^{-2}$	0,000
TRIM	4,02 $\pm$ 1,20	3,17 $\pm$ 1,00	0,209	2,32 $\pm$ 1,01	1,27 $\pm$ 0,503	0,001
$\Sigma$ AAs	47,3 $\pm$ 10,7	34,3 $\pm$ 8,98	0,053	26,6 $\pm$ 10,3	14,3 $\pm$ 4,11	0,001
<b>Υδροξυ/Πολυ-οξέα (HAs)</b>						
MAL	17,8 $\pm$ 7,12	10,4 $\pm$ 4,16	0,097	14,0 $\pm$ 6,68	0,181 $\pm$ 0,195	0,000
TAR	5,33 $\pm$ 2,79	3,37 $\pm$ 1,82	0,165	4,33 $\pm$ 2,48	ND	0,000
CIT	2,10 $\pm$ 1,10	1,50 $\pm$ 0,760	0,318	1,78 $\pm$ 0,958	ND	0,000
2HGA	3,27 $\pm$ 1,18	2,17 $\pm$ 0,704	0,128	2,69 $\pm$ 1,09	ND	0,000
$\Sigma$ HAs	28,5 $\pm$ 7,27	17,5 $\pm$ 4,69	0,070	22,8 $\pm$ 8,13	0,255 $\pm$ 0,195	0,000
<b>Δείκτες οξειδωσης Πινενίων (pSOA)</b>						
3HGA	15,9 $\pm$ 6,80	11,7 $\pm$ 4,93	0,259	13,6 $\pm$ 6,19	0,180 $\pm$ 0,113	0,000
PA	30,8 $\pm$ 7,88	20,3 $\pm$ 6,53	0,017	24,1 $\pm$ 8,55	1,51 $\pm$ 0,502	0,000
PNA	28,0 $\pm$ 7,25	20,4 $\pm$ 6,16	0,073	11,5 $\pm$ 5,42	12,9 $\pm$ 3,31	0,482
3MBTCA	7,03 $\pm$ 3,24	4,86 $\pm$ 1,64	0,209	5,88 $\pm$ 2,71	ND	0,000
$\Sigma$ pSOA	81,7 $\pm$ 24,3	57,3 $\pm$ 18,2	0,097	55,1 $\pm$ 22,1	14,4 $\pm$ 3,48	0,000
<b>Δείκτες οξειδωσης ισοπρενίου (iSOA)</b>						
MTL2	109 $\pm$ 32,0	89,3 $\pm$ 26,2	0,406	91,4 $\pm$ 29,6	7,50 $\pm$ 5,56	0,000
MTL1	264 $\pm$ 85,6	197 $\pm$ 56,4	0,142	213 $\pm$ 79,4	18,0 $\pm$ 11,4	0,000
2MGA	25,0 $\pm$ 5,41	17,1 $\pm$ 6,96	0,142	18,2 $\pm$ 7,73	2,82 $\pm$ 1,23	0,000
$\Sigma$ iSOA	398 $\pm$ 123	304 $\pm$ 80,5	0,225	322 $\pm$ 113	28,3 $\pm$ 17,4	0,000
<b>Δείκτης οξειδωσης <math>\beta</math>-καρσοφυλλενίου</b>						
BCPA	10,4 $\pm$ 2,94	8,36 $\pm$ 2,13	0,142	8,16 $\pm$ 2,83	1,24 $\pm$ 0,584	0,000
<b>Δείκτης καύσεων</b>						
LEV	11,9 $\pm$ 3,45	10,9 $\pm$ 3,91	0,655	10,1 $\pm$ 2,81	1,31 $\pm$ 1,07	0,000
<b>Μονοκαρβοξυλικά οξέα</b>						
C16	82,3 $\pm$ 26,0	62,9 $\pm$ 26,9	0,180	49,8 $\pm$ 18,6	22,8 $\pm$ 9,7	0,000
C17	8,88 $\pm$ 5,22	6,54 $\pm$ 4,29	0,224	6,01 $\pm$ 4,45	1,71 $\pm$ 0,455	0,000
C18:1	14,4 $\pm$ 4,63	13,0 $\pm$ 5,04	0,655	7,30 $\pm$ 2,74	6,40 $\pm$ 2,80	0,541
C18	49,3 $\pm$ 16,2	35,5 $\pm$ 19,8	0,110	27,7 $\pm$ 10,9	14,7 $\pm$ 8,73	0,000
$\Sigma$ MCA	155 $\pm$ 52,0	118 $\pm$ 52,2	0,142	90,8 $\pm$ 31,6	45,6 $\pm$ 20,4	0,000

ND = Δεν ανιχνεύθηκε

Από το Σχήμα 24(α) φαίνεται πως τα μικρού μοριακού βάρους DCAs (diC4-diC6) συνεισφέρουν κατά 63,0% ως προς τα συνολικά επίπεδα DCA των λεπτόκοκκων σωματιδίων, ενώ στα χονδρόκοκκα σωματίδια το ποσοστό μειώνεται στο 49,4%. Η αυξημένη σχετική αφθονία των diC8 και diC9 στα χονδρόκοκκα σωματίδια υποδεικνύει τον σχηματισμό τους μέσω ετερογενούς οξειδωσης των ακόρεστων λιπαρών οξέων στην επιφάνεια σωματιδίων μεγαλύτερης διαμέτρου [324] ή από την προσρόφηση των DCAs της αέριας φάσης σε εδαφικά σωματίδια [325].



Σχήμα 24: Μέση σχετική αφθονία των ενώσεων των: (α) DCAs, (β) AAs, (γ) pSOA και (δ) iSOA για χονδρόκοκκα και λεπτόκοκκα σωματίδια.

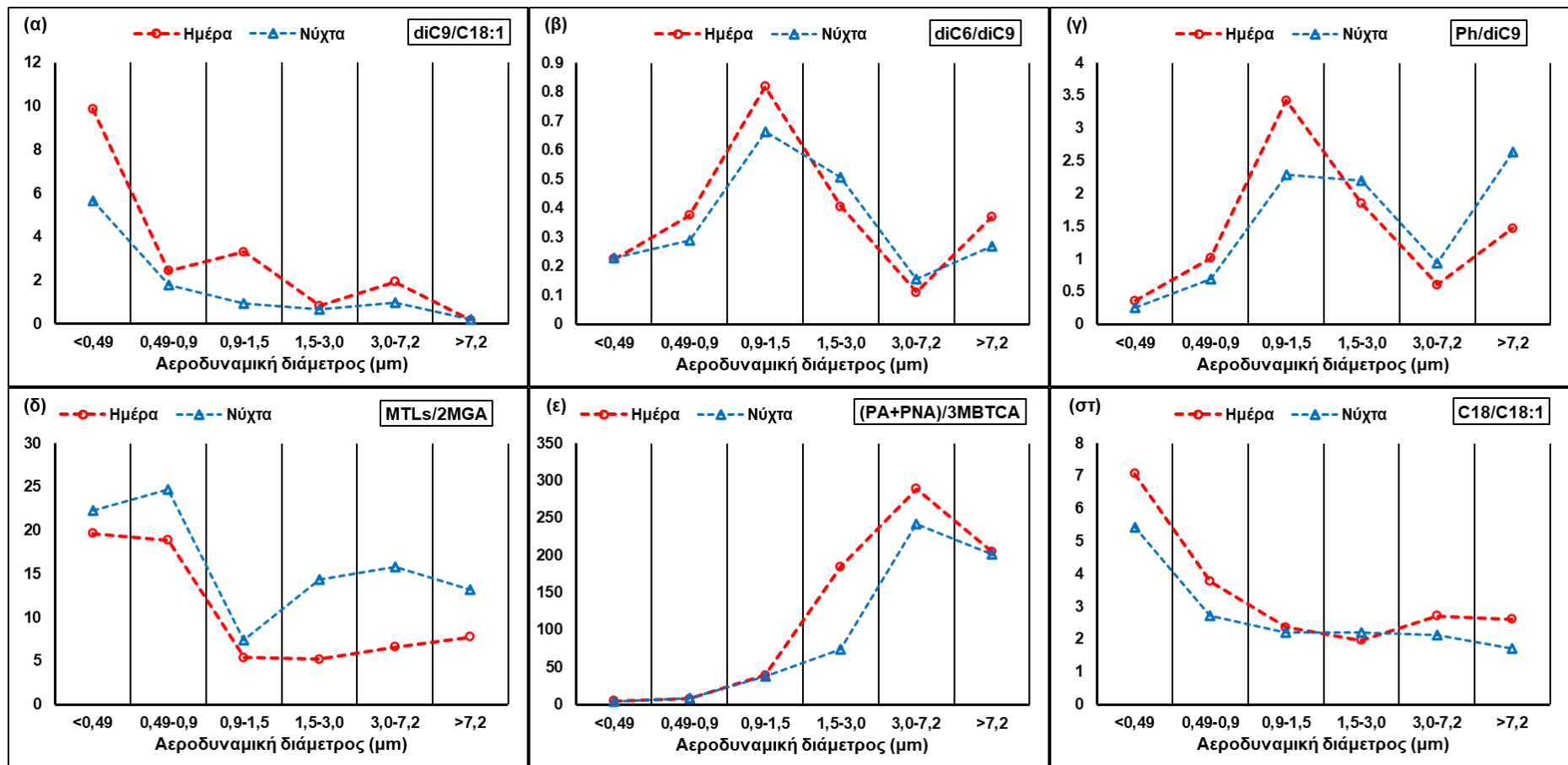
Το ΣDCA παρουσίασε σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της ημέρας, από αυτές κατά τη διάρκεια της νύχτας, με τα diC5, diC8 και diC9 να δείχνουν σημαντικές ( $p < 0,05$ ) διακυμάνσεις, υποδηλώνοντας ότι οι ενισχυμένες κατά τη διάρκεια της ημέρας φωτοχημικές διεργασίες, όπως η οξείδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων, είναι υπεύθυνες για τις αυξημένες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της ημέρας [235]. Σε άλλη μελέτη τόσο η συγκέντρωση του diC9 όσο και ο λόγος του diC9 ως προς τα ακόρεστα λιπαρά οξέα εμφανίζουν τις υψηλότερες τιμές τους κατά τη διάρκεια της ημέρας ενισχύοντας αυτή την υπόθεση και προτείνοντας ότι το diC9 παράγεται από τις εκπομπές του τοπικού οικοσυστήματος [306]. Σε αυτή τη μελέτη, ο λόγος diC9/C18:1 παρουσίασε υψηλότερες τιμές κατά τη διάρκεια της ημέρας για σωματίδια με διάμετρο  $< 7,2 \mu\text{m}$  (Σχήμα 25α) με τη μεγαλύτερη διαφορά να παρουσιάζεται για τα σωματίδια με διάμετρο 0,9-1,5  $\mu\text{m}$  (σχεδόν

3,5 φορές υψηλότερος), ακολουθούμενος από τα σωματίδια με διάμετρο 3,0-7,2 μm (σχεδόν 2 φορές υψηλότερος) και από τα σωματίδια με διάμετρο <0,49 μm (σχεδόν 1,7 φορές υψηλότερος), υποδεικνύοντας ότι η οξειδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων είναι σημαντική τόσο στα χονδρόκοκκα όσο και στα λεπτόκοκκα σωματίδια κυρίως κατά τη διάρκεια της ημέρας. Επιπλέον, όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 6 οι τιμές των λόγων diC6/diC9 και Ph/diC9 χρησιμοποιούνται ώστε να εκτιμηθεί η συνεισφορά των ανθρωπογενών έναντι των βιογενών πηγών. Σε ολόκληρο το σύνολο των δεδομένων μας, η μέση τιμή των παραπάνω λόγων ήταν ίση με  $0,25 \pm 0,14$  και  $0,67 \pm 0,33$  για τον λόγο diC6/diC9 και Ph/diC9, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 24 (β και γ), οι προαναφερθέντες λόγοι παρουσιάζουν παρόμοια αυξητική τάση σε σωματίδια με διάμετρο 0,9–1,5 μm προτείνοντας ότι η επιρροή των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων είναι πιο έντονη κατά τη διάρκεια της ημέρας. Παρόμοια, αυξητική τάση για τον λόγο diC6/diC9, στα σωματίδια με διάμετρο 0,7-1,1 μm έχουν επίσης αναφερθεί στη βόρεια πεδιάδα της Κίνας, κατά τη θερμή περίοδο [325]

### 7.3.2 Αρωματικά Οξέα (AAs)

Κάθε ένωση από τα AA, εκτός από το BEN παρουσίασε σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις ( $p < 0,05$ ) στα λεπτόκοκκα σωματίδια με το ΣAAs να είναι σχεδόν δύο φορές υψηλότερο από ότι στα χονδρόκοκκα σωματίδια ( $26,6 \pm 10,3$  στα λεπτόκοκκα ενάντια των  $14,3 \pm 4,11$  ng m<sup>-3</sup> στα χονδρόκοκκα σωματίδια). Το BEN ήταν το πιο άφθονο AA και στα δύο κλάσματα ακολουθούμενο από το Ph. Οι τιμές που παρουσιάζονται σε αυτή τη μελέτη είναι σημαντικά μικρότερες από αυτές που έχουν αναφερθεί σε ημιαστική περιοχή της Κίνας κατά την καλοκαιρινή περίοδο, όπου οι μέσες συγκεντρώσεις για το BEN και το Ph σε λεπτόκοκκα σωματίδια ήταν 100 και 10 φορές, αντίστοιχα, υψηλότερες από αυτής της μελέτης [326]. Το BEN συνεισφέρει κατά 68,7% στα ολικά AA των χονδρόκοκκων σωματιδίων, ποσοστό το οποίο μειώνεται σε 42,3% αναφορικά με τα χονδρόκοκκα σωματίδια, υποδεικνύοντας ότι AA με δύο ή και περισσότερες ομάδες -COOH συσσωρεύονται σε σωματίδια μικρότερου μεγέθους.





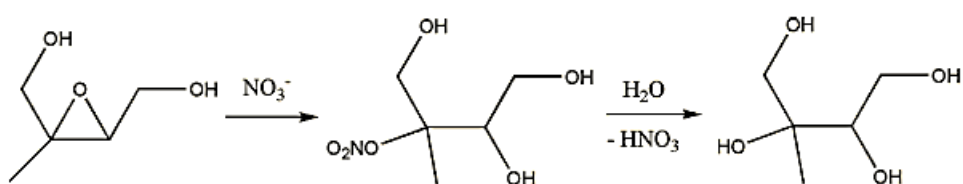
Σχήμα 25: Κατανομή με βάση το μέγεθος για τους λόγους: (α) diC9/C18:1, (β) diC6/diC9, (γ) Ph/diC9, (δ) MTLs/2MGA, (ε) (PA+PNA)/3MBTCA και (στ) C18/C18:1.

Σε άλλες μελέτες, το Ph ανιχνεύθηκε κυρίως σε σωματίδια με διάμετρο <0,50 μm ενώ το tPh κατανεμήθηκε εξίσου μεταξύ των διαφόρων σωματιδιακών μεγεθών [323]. Η μεγαλύτερη σχετική αφθονία του BEN στα χονδρόκοκκα σωματίδια μπορεί να εξηγηθεί από την υψηλή πτητικότητα του ή από την προσρόφηση του BEN της αέριας φάσης σε μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια, μιας και το BEN συχνά ανιχνεύεται σε υψηλές συγκεντρώσεις και στην αέρια φάση [261,262]. Κατά τη διάρκεια της ημέρας οι συγκεντρώσεις κάθε μεμονωμένου AA, εκτός από tPh, ήταν μεγαλύτερες από ότι αυτές κατά τη διάρκεια της νύχτας, τάση η οποία έχει επίσης αναφερθεί και σε περιοχή της Κίνας, υποδεικνύοντας πιθανές δευτερογενείς πηγές μέσω φωτοξείδωσης [262]. Παρ' όλα αυτά, διαφορετικές τάσεις παρατηρήθηκαν σε άλλη περιοχή της Κίνας κατά τη διάρκεια του χειμώνα, όπου τα BEN και tPh παρουσίασαν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της νύχτας, με το tPh να συνεισφέρει στο 82% των συνολικών μετρούμενων AA [327].

### 7.3.3 Δείκτες BSOA

Οι συγκεντρώσεις του ΣBSOA ήταν σημαντικά υψηλότερες στα λεπτόκοκκα σωματίδια, με μέση τιμή  $386 \pm 119 \text{ ng m}^{-3}$ , από ότι στα χονδρόκοκκα (μέση τιμή  $44,0 \pm 18,1 \text{ ng m}^{-3}$ ). Οι δείκτες iSOA ήταν οι πιο άφθονοι από τους δείκτες BSOA με τις συγκεντρώσεις να βρίσκονται στα ίδια επίπεδα με αυτούς που έχουν ανιχνευθεί σε αγροτική περιοχή της Ισπανίας [323], αλλά σημαντικά υψηλότεροι από αυτούς που έχουν βρεθεί σε ΑΣ<sub>2,5</sub> στη Μασσαλία κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού ( $3,7 \text{ ng m}^{-3}$ ) [283], αλλά και σε αστική ( $59 \pm 32 \text{ ng m}^{-3}$ ) και ημι-αστική ( $75 \pm 43 \text{ ng m}^{-3}$ ) περιοχή του Πεκίνου [328]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 24(δ), οι μέσες σχετικές αφθονίες των ενώσεων-δεικτών iSOA δεν παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα λεπτόκοκκα και χονδρόκοκκα σωματίδια εκτός από μια αύξηση της μέσης σχετικής αφθονίας του 2MGA από 5,7% σε 10,0% στα λεπτόκοκκα και χονδρόκοκκα σωματίδια αντίστοιχα. Οι δείκτες iSOA δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές μεταξύ των συγκεντρώσεων κατά τη διάρκεια της ημέρας με αυτές κατά τη διάρκεια της νύχτας, αν και για κάθε δείκτη iSOA οι συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της μέρας ήταν υψηλότερες. Παρόμοια τάση έχει παρατηρηθεί και στην Κίνα σε αερολύματα ορεινής περιοχής της Κίνας [212], ενώ ελαφρώς υψηλότερα

επίπεδα κατά τη διάρκεια της νύχτας έχουν επίσης αναφερθεί [293]. Όπως έχει ήδη αναφερθεί στο Κεφάλαιο 6 η επίδραση των επιπέδων των  $\text{NO}_x$  στον σχηματισμό των iSOA μπορεί να εκτιμηθεί από τον λόγο  $\text{MTLs}/2\text{MGA}$ . Όπως φαίνεται από το Σχήμα 25(δ), ο προαναφερθείς λόγος αυξάνεται για σωματίδια με διάμετρο  $<0,9 \mu\text{m}$ , φθάνοντας στη μέγιστη τιμή του κατά τη διάρκεια της νύχτας. Επί πλέον, σε κάθε κλάσμα ο λόγος ήταν μεγαλύτερος κατά τη διάρκεια της νύχτας. Δεδομένου ότι τα  $\text{NO}_x$  προέρχονται από ανθρωπογενείς εκπομπές κυρίως οχημάτων και σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας [311] αλλά και ότι το σημείο δειγματοληψίας είναι κοντά τόσο σε αυτοκινητόδρομο αλλά και σε δασικές εκτάσεις, οι μειωμένες εκπομπές  $\text{NO}_x$  κατά τη διάρκεια της νύχτας δύναται να οδηγήσουν με μειωμένα επίπεδα  $2\text{MGA}$ , επομένως στην αύξηση του λόγου. Επί πρόσθετα, όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 3, για τον σχηματισμό των  $\text{MTLs}$ , σημαντικό ρόλο ως ενδιάμεσο διαδραματίζουν οι  $\text{IEPOX}$  της αέριας φάσης [133]. Όμως εκτός από τον σχηματισμό των  $\text{MTLs}$ , οι  $\text{IEPOX}$  αντιδρούν κατά τη διάρκεια της νύχτας με τις ρίζες  $\text{NO}_3$  σχηματίζοντας  $\text{RONO}_2$  τα οποία με ενυδάτωση σχηματίζουν τις  $\text{MTLs}$  [329], όπως φαίνεται στην παρακάτω Εικόνα και όπως επίσης έχει προταθεί και σε άλλη μελέτη [212]. Επομένως οι συγκεντρώσεις των  $\text{MTL}$  μπορεί να οδηγούνται σε αύξηση κατά τη διάρκεια της νύχτας και μέσω αυτού του τρόπου εξηγώντας την αντίστοιχη σημαντική αύξηση του λόγου  $\text{MTLs}/2\text{MGA}$ .



**Εικόνα 59:** Σχηματισμός  $\text{MTL}$  μέσω της αντίδρασης των  $\text{IEPOX}$  με τις ρίζες  $\text{NO}_3$  κατά τη διάρκεια της νύχτας [329].

Σχετικά με τους δείκτες  $\text{PSOA}$ , οι συγκεντρώσεις τους στα λεπτόκοκκα σωματίδια ήταν σημαντικά ( $p < 0,05$ ) υψηλότερες από αυτές στα χονδρόκοκκα. Ειδικότερα, από τα  $\text{pSOA}$ , τα προϊόντα οξειδωσης πρώτης γενιάς ήταν οι κυρίαρχες ενώσεις στα χονδρόκοκκα σωματίδια συνεισφέροντας στο 98,4%

των συνολικών pSOA (Εικόνα 24(γ)), με την πιο άφθονη ένωση να είναι το PNA (87,9% των συνολικών pSOA). Αντίθετα, τελείως διαφορετική τάση παρατηρήθηκε στα λεπτόκοκκα σωματίδια. Συγκεκριμένα, ο πιο άφθονος pSOA δείκτης ήταν το PA (43,7%) ακολουθούμενο από το 3HGA με σχετική αφθονία 20,9% των συνολικών δεικτών pSOA. Η αφθονία του PNA σε μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια, όπως είχε ήδη υποδειχθεί από το Κεφάλαιο 6, πιθανώς οφείλεται στην υψηλή πτητικότητα του PNA, ενώ παρόμοια τάση σε συνδυασμό και με την απουσία των 3HGA και 3MBTCA από τα χονδρόκοκκα σωματίδια έχει αναφερθεί και σε άλλη περιοχή [260]. Παρόμοια τάση με όμως πολύ μεγαλύτερα επίπεδα συγκεντρώσεων έχουν αναφερθεί και σε περιοχή της Ισπανίας [323]. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 25(ε), ο λόγος (PA+PNA)/3MBTCA, ενδεικτικός της «γήρανσης» των δεικτών pSOA, αυξάνεται σημαντικά στα χονδρόκοκκα σωματίδια κυρίως κατά τη διάρκεια της ημέρας, υποδεικνύοντας ότι τα pSOA είναι περισσότερο «φρέσκα», ενώ στα λεπτόκοκκα σωματίδια περισσότερο «γηρασμένα». Αν και όλοι οι δείκτες pSOA είχαν υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της ημέρας, μόνο αυτές του PA ήταν στατιστικώς σημαντικά μεγαλύτερες υποδηλώνοντας ότι σε συνδυασμό με την υψηλότερη θερμοκρασία και την εντονότερη ηλιακή ακτινοβολία κατά τη διάρκεια της ημέρας, η διαδικασία φωτοξειδωσης είναι σημαντικός παράγοντας στον σχηματισμό των δεικτών pSOA. Παρόμοιες διακυμάνσεις μεταξύ ημέρας και νύχτας έχουν παρατηρηθεί σε AΣ<sub>2,5</sub> ορεινής περιοχής της Κίνας [330], ενώ και αντίθετες τάσεις έχουν επίσης αναφερθεί [212]. Η BCPA παρουσίασε σημαντικά ( $p < 0,05$ ) υψηλότερες συγκεντρώσεις στα λεπτόκοκκα σωματίδια από ότι στα χονδρόκοκκα. Οι τιμές που ανιχνεύθηκαν είναι υψηλότερες τόσο στα λεπτόκοκκα όσο και στα χονδρόκοκκα σωματίδια από αυτές που προσδιορίστηκαν στο όρος Χούα της Κίνας [260] αλλά χαμηλότερες από αυτές που ανιχνεύθηκαν σε AΣ<sub>2,5</sub> ( $16,3 \pm 8,6 \text{ ng m}^{-3}$ ) στο όρος Τάι της Κίνας [330]. Υψηλότερες, αλλά όχι στατιστικώς σημαντικά, ήταν οι συγκεντρώσεις του BCPA κατά τη διάρκεια της ημέρας από ότι της νύχτας, με παρόμοια τάση να έχει επίσης αναφερθεί [330].

### 7.3.4 Υδροξυ/Πολυ-οξέα (HAs)

Το ΣHAs σε αυτή τη μελέτη ήταν σημαντικά υψηλότερο ( $p < 0,05$ ) στα λεπτόκοκκα σωματίδια από ότι στα χονδροκόκκα. Συγκεκριμένα τα CIT, TAR και 2HGA δεν ανιχνεύθηκαν σε κάποιο από τα δείγματα των χονδροκόκκων σωματιδίων, ενώ το MAL ανιχνεύθηκε σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις, που έρχεται σε συμφωνία με τα ευρήματα των Van Drooge και Grimalt, σύμφωνα με τα οποία το MAL συσσωρεύθηκε σε σωματίδια με διάμετρο  $< 0,50 \mu\text{m}$  για κάθε εξεταζόμενη περιοχή και περίοδο [323], αλλά και με άλλη μελέτη στην οποία το MAL και το TAR βρέθηκαν κυρίως σε λεπτόκοκκα σωματίδια [331]. Το MAL ήταν το πιο άφθονο από τα προσδιοριζόμενα HA, με κάθε μεμονωμένο HA να παρουσιάζει υψηλότερες, αλλά όχι στατιστικώς σημαντικά, συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της ημέρας, όπως επίσης έχει δειχθεί για το MAL [332], το MAL και το TAR [325], αν και σε άλλη μελέτη το MAL αλλά και το 2HGA παρουσίασαν υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της νύχτας [212].

### 7.3.5 Μονοκαρβοξυλικά οξέα (MCAs) και LEV

Τα MCA αποτελούν σημαντικό συστατικό των αιωρούμενων σωματιδίων, με ποικιλία πηγών όπως διεργασίες καύσεων, βιογενείς πηγές, μαγείρεμα κ.λπ. [333,334]. Από τα προσδιοριζόμενα MCA, τα τρία κορεσμένα (C16, C17 και C18), παρουσίασαν σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις σε λεπτόκοκκα σωματίδια, με το C16 να είναι το πιο άφθονο και στα δύο κλάσματα. Παρόμοια κατανομή με βάση το μέγεθος έχει αναφερθεί για τα αλκανοϊκά οξέα και στο Ηράκλειο Κρήτης, όπου παρουσίασαν μεγαλύτερη αφθονία σε σωματίδια με διάμετρο  $< 1,5 \mu\text{m}$  [335]. Σε άλλη μελέτη τα MCA παρουσίασαν μικτή κατανομή [323] στα διάφορα μεγέθη των σωματιδίων, με τέτοια κατανομή να παρατηρείται μόνο για το C18:1 σε αυτή τη μελέτη. Σε ημιαστική περιοχή της Κίνας, τα C16 και C18 βρέθηκαν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις σε δείγματα  $\text{A}\Sigma_{2,5}$  ( $141$  και  $52 \text{ ng m}^{-3}$ , αντίστοιχα) ενώ τα C17 και C18:1 παρουσίασαν χαμηλότερες συγκεντρώσεις ( $2,4 \pm 0,92$  και  $1,9 \pm 0,38$ , αντίστοιχα) από αυτής της μελέτης [328], ενώ στη Βηρυτό τα C16, C18 και C18:1 ανιχνεύθηκαν σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, ίσες με  $115$ ,  $77,4$  και  $10,1 \text{ ng m}^{-3}$  αντίστοιχα [284]. Όπως έχει αναφερθεί και στο Κεφάλαιο 6, ο λόγος C18/C18:1 είναι ενδεικτικός της γήρανσης των σωματιδίων. Από το Σχήμα 25(στ)

φαίνεται πως ο λόγος εμφάνισε τις μεγαλύτερες τιμές σε σωματίδια με διάμετρο <0,49 μm, ακολουθούμενα από αυτά με διάμετρο 0,49–0,90 μm, ενώ οι χαμηλότερες τιμές παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια της νύχτας σε σωματίδια με διάμετρο >7,2 μm, υποδεικνύοντας ότι τα λεπτόκοκκα σωματίδια είναι περισσότερο γηρασμένα. Επίσης τα MCA παρουσίασαν υψηλότερες, αλλά όχι στατιστικώς σημαντικά, συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της μέρας προτείνοντας πιθανώς ότι οι πηγές τους, είτε βιογενείς ή ανθρωπογενείς, είναι εντονότερες. Η LEV ανιχνεύθηκε σε όλα τα δείγματα, αν και τα επίπεδα της ήταν χαμηλά σε σχέση με αυτά που ανιχνεύονται κατά την ψυχρή περίοδο [273]. Οι συγκεντρώσεις που ανιχνεύθηκαν ήταν στατιστικώς σημαντικά υψηλότερες στα λεπτόκοκκα από τα χονδροκόκκα σωματίδια, όπως έχει παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες [336]. Έχει αναφερθεί πως περίπου το 90% της LEV βρίσκεται σε σωματίδια με διάμετρο <2 μm [337], το οποίο έρχεται σε συμφωνία με τα ευρήματα αυτής της μελέτης όπου το ποσοστό κατά μέσο όρο ήταν 88,5%. Σχετικά με τις διακυμάνσεις μεταξύ ημέρας και νύχτας, δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές διαφοροποιήσεις.

### **7.3.6 Κατανομή με βάση το μέγεθος των σωματιδίων**

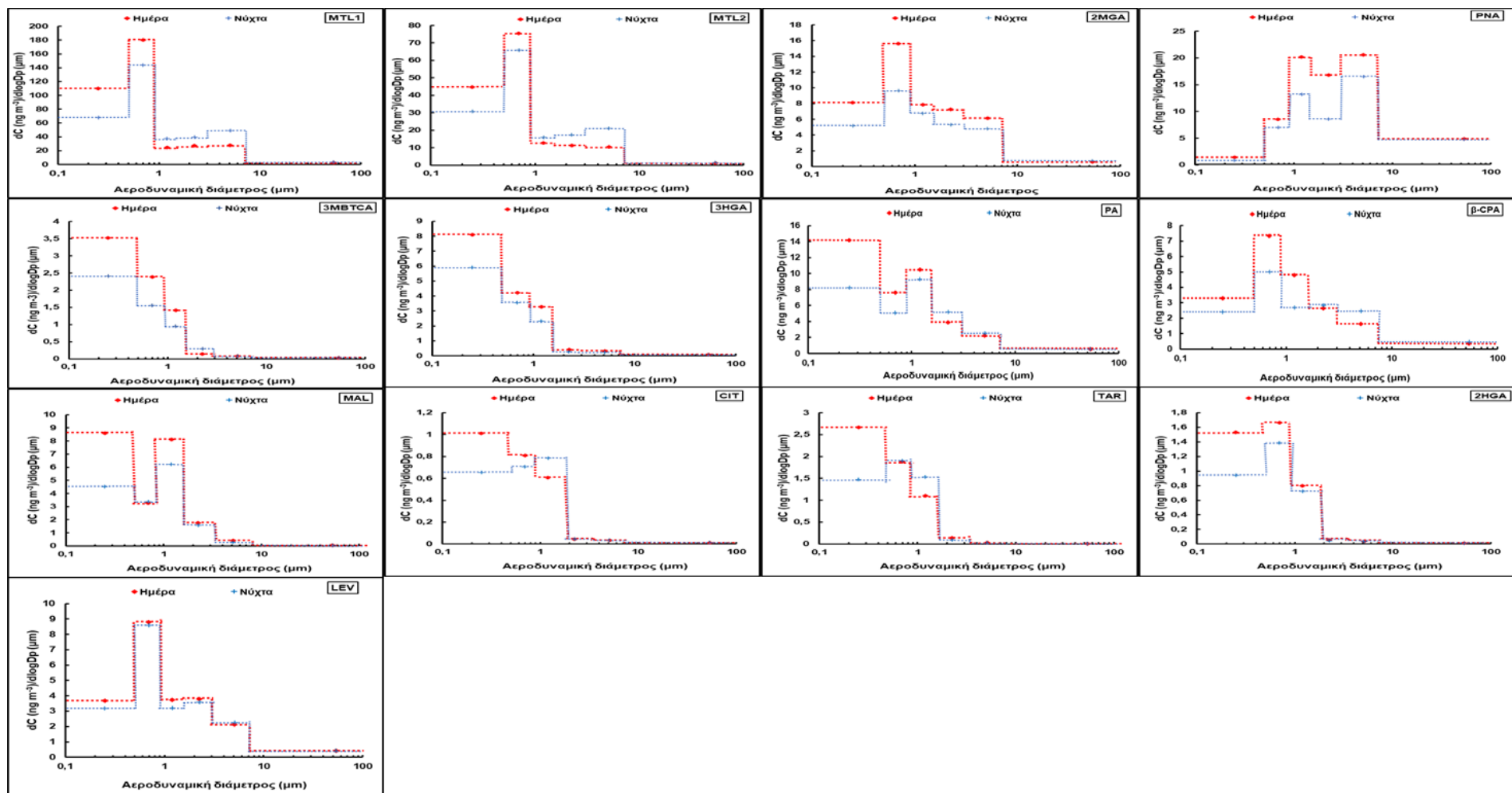
Στον Πίνακα 20 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των αναλυτών σε λεπτόκοκκα και χονδροκόκκα σωματίδια τόσο κατά τη διάρκεια της ημέρας όσο και της νύχτας. Πιο λεπτομερής παρουσίαση παρουσιάζεται στα Σχήματα 26 και 27. Σχετικά με τους δείκτες iSOA, η MTL1 και MTL2 παρουσίασαν σχεδόν πανομοιότυπη κατανομή, με την κύρια κορυφή να παρουσιάζεται στο σωματιδιακό μέγεθος διαμέτρου 0,49-0,9 μm, υποδεικνύοντας παρόμοιες πορείες σχηματισμού. Οι δύο αυτές ενώσεις έχουν επίσης χαρακτηριστεί από παρόμοια κατανομή, με τη μεγαλύτερη κορυφή τους να παρουσιάζεται σε σωματίδια με διάμετρο 0,7-1,1 μm [260]. Οι συγκεντρώσεις των MLTs αυξάνεται σε μεγαλύτερα σωματιδιακά μεγέθη κατά τη διάρκεια της νύχτας, πιθανώς είτε εξαιτίας της χημείας των οργανονιτρικών ενώσεων του ισοπρενίου που συζητήθηκε στο 7.3.3 ή εξαιτίας της αύξησης της υγρασίας των σωματιδίων κατά τη διάρκεια της νύχτας υπό αυξημένα επίπεδα σχετικής υγρασίας (Πίνακας 15) και χαμηλότερης θερμοκρασίας [325]. Παρόμοια τάση παρατηρήθηκε και για το 2MGA, αν και η μείωση της συγκέντρωσης σε σωματίδια με διάμετρο 0,49-0,90 μm ήταν πιο έντονη κατά τη διάρκεια της νύχτας.

Μικρή, επίσης, κορυφή του 2MGA έχει παρατηρηθεί και σε αερολύματα ορεινής περιοχής [260].

Πίνακας 20: Μέση τιμή συγκέντρωσης ( $\pm$  τυπική απόκλιση, SD) των προσδιοριζόμενων ενώσεων στα λεπτόκοκκα και χονδρόκοκκα σωματίδια κατά τη διάρκεια της ημέρας (ΛΕΠΤ\_H και ΧΟΝΔ\_H) και στα λεπτόκοκκα και χονδρόκοκκα σωματίδια κατά τη διάρκεια της νύχτας (ΛΕΠΤ\_N και ΧΟΝΔ\_N).

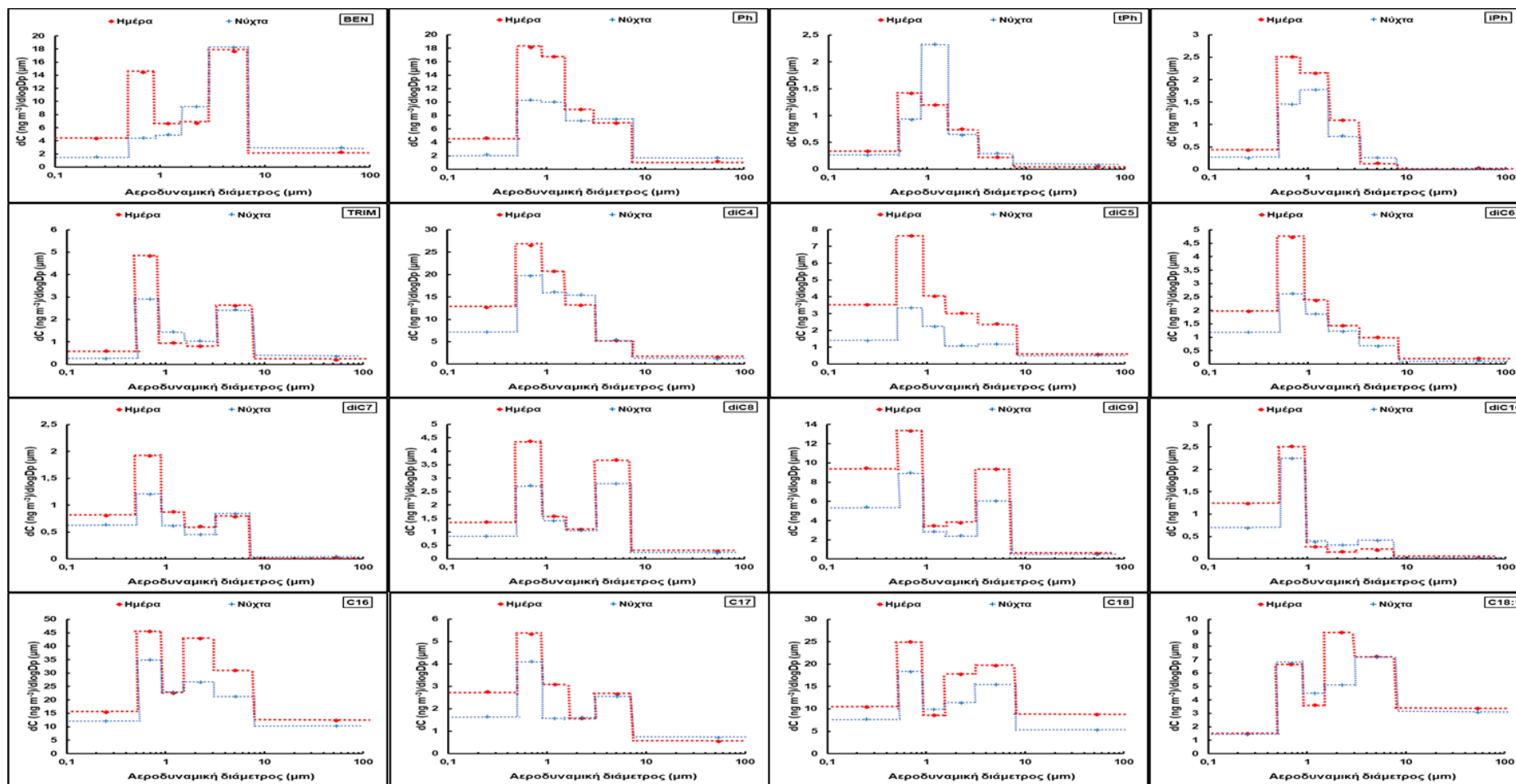
Ενώσεις ng m <sup>-3</sup>	ΛΕΠΤ_H (n=7)	ΧΟΝΔ_H (n=7)	ΛΕΠΤ_N (n=7)	ΧΟΝΔ_N (n=7)
<b>Δικαρβοξυλικά Οξέα (DCAs)</b>				
diC4	38,7 $\pm$ 12,2	3,83 $\pm$ 1,81	25,6 $\pm$ 10,1	3,38 $\pm$ 1,37
diC5	10,5 $\pm$ 4,81	1,55 $\pm$ 0,662	4,10 $\pm$ 2,18	1,04 $\pm$ 1,03
diC6	5,98 $\pm$ 2,30	0,62 $\pm$ 0,15	3,49 $\pm$ 1,68	0,400 $\pm$ 0,309
diC7	2,29 $\pm$ 0,923	0,329 $\pm$ 0,131	1,67 $\pm$ 0,707	0,366 $\pm$ 0,156
diC8	4,14 $\pm$ 0,949	1,73 $\pm$ 0,525	2,79 $\pm$ 0,449	1,31 $\pm$ 0,379
diC9	21,6 $\pm$ 5,25	4,21 $\pm$ 1,26	13,1 $\pm$ 3,20	2,83 $\pm$ 0,909
diC10	3,07 $\pm$ 1,49	0,102 $\pm$ 4,30 10 <sup>-2</sup>	1,97 $\pm$ 0,881	0,183 $\pm$ 0,131
ΣDCAs	86,3 $\pm$ 20,0	12,4 $\pm$ 2,11	52,6 $\pm$ 15,5	9,51 $\pm$ 2,12
<b>Αρωματικά Οξέα (AAs)</b>				
BEN	14,7 $\pm$ 3,34	9,25 $\pm$ 5,63	7,64 $\pm$ 2,61	10,3 $\pm$ 3,23
Ph	12,5 $\pm$ 3,98	2,63 $\pm$ 1,58	6,90 $\pm$ 3,48	3,19 $\pm$ 2,91
tPH	1,46 $\pm$ 1,04	0,139 $\pm$ 9,36 10 <sup>-2</sup>	1,36 $\pm$ 1,03	0,206 $\pm$ 7,21 10 <sup>-2</sup>
iPH	2,39 $\pm$ 1,44	0,0919 $\pm$ 6,84 10 <sup>-2</sup>	1,41 $\pm$ 0,530	0,133 $\pm$ 9,34 10 <sup>-2</sup>
TRIM	2,97 $\pm$ 1,09	1,22 $\pm$ 0,491	1,84 $\pm$ 0,674	1,33 $\pm$ 0,558
ΣAAs	34,1 $\pm$ 7,70	13,3 $\pm$ 5,52	19,6 $\pm$ 6,45	15,2 $\pm$ 3,01
<b>Υδροξυ/Πολυ-οξέα (HAs)</b>				
MAL	16,1 $\pm$ 6,98	0,220 $\pm$ 0,119	10,3 $\pm$ 4,09	0,142 $\pm$ 0,200
TAR	5,67 $\pm$ 2,79	ND	3,35 $\pm$ 1,82	ND
CIT	1,78 $\pm$ 1,10	ND	1,48 $\pm$ 0,760	ND
2HGA	3,44 $\pm$ 1,18	ND	2,14 $\pm$ 0,704	ND
ΣHAs	26,9 $\pm$ 7,16	0,293 $\pm$ 0,119	17,3 $\pm$ 4,64	0,215 $\pm$ 0,200
<b>Δείκτες pSOA</b>				
3HGA	13,8 $\pm$ 6,93	0,210 $\pm$ 0,128	11,5 $\pm$ 5,00	0,149 $\pm$ 7,28 10 <sup>-2</sup>
PA	27,5 $\pm$ 7,39	1,43 $\pm$ 0,339	18,7 $\pm$ 6,13	1,59 $\pm$ 0,521
PNA	13,3 $\pm$ 5,22	13,7 $\pm$ 3,29	8,66 $\pm$ 4,20	11,7 $\pm$ 3,19
3MBTCA	5,96 $\pm$ 3,24	ND	4,80 $\pm$ 1,63	ND
ΣPSOA	60,6 $\pm$ 22,2	15,4 $\pm$ 3,36	43,7 $\pm$ 16,2	13,5 $\pm$ 3,37
<b>Δείκτες iSOA</b>				
MTL2	102 $\pm$ 30,8	5,27 $\pm$ 2,08	79,5 $\pm$ 24,9	9,74 $\pm$ 7,15
MTL1	247 $\pm$ 82,9	13,5 $\pm$ 5,97	175 $\pm$ 58,3	22,5 $\pm$ 14,1
2MGA	21,1 $\pm$ 7,57	3,01 $\pm$ 1,13	14,5 $\pm$ 6,28	2,63 $\pm$ 1,52
ΣISOA	370 $\pm$ 119	21,8 $\pm$ 8,55	269 $\pm$ 82,5	34,8 $\pm$ 22,0
<b>Δείκτης cSOA</b>				
B-CPA	9,76 $\pm$ 2,99	1,02 $\pm$ 0,423	6,90 $\pm$ 2,16	1,46 $\pm$ 0,66
<b>Δείκτης καύσης βιομάζας</b>				
LEV	11,0 $\pm$ 2,78	1,27 $\pm$ 0,944	9,55 $\pm$ 2,95	1,34 $\pm$ 1,31
<b>Μονοκαρβοξυλικά οξέα (MCAs)</b>				
C16	56,6 $\pm$ 16,5	25,8 $\pm$ 11,3	43,0 $\pm$ 19,3	19,9 $\pm$ 8,59
C17	5,61 $\pm$ 4,98	1,63 $\pm$ 0,347	4,76 $\pm$ 3,82	1,78 $\pm$ 0,564
C18:1	8,34 $\pm$ 2,78	6,58 $\pm$ 2,79	6,76 $\pm$ 2,81	6,23 $\pm$ 3,16
C18	31,5 $\pm$ 8,93	17,5 $\pm$ 9,13	23,6 $\pm$ 11,7	11,9 $\pm$ 8,51
ΣMCA	102 $\pm$ 33,2	51,5 $\pm$ 23,5	78,2 $\pm$ 33,8	39,7 $\pm$ 19,8

Σχετικά με τους δείκτες pSOA διαφορετικές τάσεις κατανομής παρατηρήθηκαν για τις μεμονωμένες ενώσεις. Συγκεκριμένα, το PNA παρουσίασε διτροπικό μοτίβο με δύο κύριες κορυφές σε σωματίδια μεγέθους 3,2-7,0  $\mu$ m και 0,9-1,5  $\mu$ m, με την πρώτη να είναι πιο έντονη κατά τη διάρκεια της νύχτας σε σχέση με τη δεύτερη.



Σχήμα 26: Κατανομή με βάση το μέγεθος των υπό μελέτη ενώσεων.





Σχήμα 27: Κατανομή με βάση το μέγεθος των υπό μελέτη ενώσεων (συνέχεια Σχήματος 26).

Η πηχτικότητα του PNA φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την κατανομή του σε μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια. Επιπλέον, το PNA της αέριας φάσης, το οποίο είναι άφθονο, θα μπορούσε να προσληφθεί σε χονδρόκοκκα σωματίδια [260,289]. Το PA επίσης παρουσίασε διτροπική τάση με κορυφές σε σωματίδια μεγέθους <0,49 και 0,9–1,5 μm, με την κορυφή στα σωματίδια διαμέτρου <0,49 μm να είναι η πιο σημαντική κατά τη διάρκεια της ημέρας ενώ αυτή των σωματιδίων 0,9-1,5 μm να είναι σημαντικότερη κατά τη διάρκεια της νύχτας. Όπως και την περίπτωση του PNA έτσι και στο PA, τόσο η αύξηση της υγρασίας των σωματιδίων κατά τη διάρκεια της νύχτας όσο και η πιθανή πρόσληψη του PA της αέριας φάσης από χονδρόκοκκα σωματίδια μπορούν να εξηγήσουν την παρατηρηθείσα τάση. Αντιθέτως, τα pSOA δεύτερης γενιάς (3HGA και 3MBTCA) παρουσίασαν την κύρια κορυφή σε σωματίδια διαμέτρου <0,49 μm, η οποία μειώνεται όσο αυξάνεται το μέγεθος των σωματιδίων, ερχόμενο σε συμφωνία με τους Van Drooge και Grimalt οι οποίοι ανίχνευσαν και τις δύο ενώσεις κυρίως στο σωματιδιακό κλάσμα διαμέτρου <0,50 μm [323] αν και σε άλλη μελέτη φαίνεται οι ενώσεις αυτές να συσσωρεύονται στο σωματιδιακό κλάσμα διαμέτρου 0,7-1,1 μm [260].

Το BCPA παρουσίασε την κύρια κορυφή του σε σωματίδια διαμέτρου 0,45-0,9 μm αλλά και μια μικρότερη κορυφή σε σωματίδια διαμέτρου 0,9-1,5 μm δείχνοντας τη συσσώρευσή τους σε σωματίδια μικρότερου μεγέθους. Η τάση αυτή προσομοιάζει με αυτή που παρατηρήθηκε σε άλλη μελέτη στην οποία το BCPA ανιχνεύθηκε κυρίως σε σωματίδια διαμέτρου 0,7-1,1 μm, ενώ παρατηρήθηκε επιπλέον κορυφή σε σωματίδια μεγέθους 0,4-0,7 μm [260].

Σχετικά με τα HAs, το MAL παρουσίασε μοτίβο παρόμοιο με του PA. Συγκεκριμένα, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της ημέρας βρέθηκαν σε σωματίδια διαμέτρου <0,49 μm, ενώ κατά τη διάρκεια της νύχτας η κύρια κορυφή εντοπίστηκε σε σωματίδια με διάμετρο 0,9-1,5 μm. Σε άλλη μελέτη, το MAL βρέθηκε κυρίως σε σωματίδια διαμέτρου 0,42-1,2 μm ακολουθούμενο από αυτά με διάμετρο 0,14-0,42 μm [331], αν και σε άλλες μελέτες κορυφές έχουν βρεθεί και σε χονδρόκοκκα σωματίδια [325], ενώ σε περιοχές της Ισπανίας βρέθηκε κυρίως σε σωματίδια με διάμετρο <0,5 μm [323]. Η κορυφή στα λεπτόκοκκα σωματίδια υποδεικνύει σχηματισμό μέσω φωτοξείδωσης υποκινητών της αέριας φάσης [325]. Το TAR και το CIT παρουσίασαν σχεδόν παρόμοια

κατανομή, με την κύρια κορυφή κατά τη διάρκεια της ημέρας να παρατηρείται στο λεπτότερο κλάσμα (0,49  $\mu\text{m}$ ) ενώ κατά τη διάρκεια της νύχτας οι κύριες κορυφές ήταν στα σωματίδια διαμέτρου 0,49-0,9  $\mu\text{m}$  και 0,9-1,5  $\mu\text{m}$ , αντίστοιχα. Το 2HGA παρουσίασε την ίδια κορυφή τόσο κατά τη διάρκεια της ημέρας όσο και της νύχτας (0,49-0,9  $\mu\text{m}$ ). Σε άλλη μελέτη το TAR, παρατηρήθηκε κυρίως σε σωματίδια διαμέτρου 0,42-1,2  $\mu\text{m}$  ακολουθούμενο από αυτά διαμέτρου 0,14-0,42  $\mu\text{m}$  [331].

Σχετικά με τα DCAs, κάθε μεμονωμένη ένωση εμφάνισε κορυφή στα σωματίδια με διάμετρο 0,7-1,1  $\mu\text{m}$ . Παρ' όλα αυτά, το diC8 και diC9 παρουσίασαν ακόμα μια σημαντική κορυφή στα χονδρόκοκκα σωματίδια (3-7,2  $\mu\text{m}$ ). Σε άλλες μελέτες, τα DCA ανιχνεύθηκαν κυρίως στο σωματιδιακό μέγεθος 0,7-1,1  $\mu\text{m}$ , όπως και σε αυτή τη μελέτη αλλά με μια επίσης σημαντική κορυφή να εμφανίζεται και σε σωματίδια με διάμετρο 5,8-9,0  $\mu\text{m}$  [325]. Διτροπικό μοτίβο σωματιδιακής κατανομής των DCA, με κορυφές τόσο στα λεπτόκοκκα όσο και στα χονδρόκοκκα, έχει παρατηρηθεί στην Ινδία [324], ενώ άλλοι ανίχνευσαν όλα τα DCA σε σωματίδια με διάμετρο  $<0,5$   $\mu\text{m}$  [323]. Στην Οκινάβα, οι κύριες κορυφές του diC9 που παρατηρήθηκαν στα χονδρόκοκκα σωματίδια συνδέθηκαν με την οξειδωση ακόρεστων λιπαρών οξέων σε σωματίδια θαλάσσιων αλάτων [267].

Τα AAs παρουσίασαν μεγάλη ποικιλία ως προς τις κατανομές των μεμονωμένων ενώσεών τους. Συγκεκριμένα, το BEN παρουσίασε διτροπικό μοτίβο κατανομής, με μια μεγάλη κορυφή σε σωματίδια με διάμετρο 0,45-0,9  $\mu\text{m}$  κατά τη διάρκεια της ημέρας και μια σημαντική κορυφή στα χονδρόκοκκα σωματίδια καθ' όλη τη διάρκεια της ημέρας (3-7,2  $\mu\text{m}$ ). Η κορυφή που παρατηρείται στα λεπτόκοκκα σωματίδια κατά τη διάρκεια της ημέρας (0,45-0,9  $\mu\text{m}$ ) μειώνεται σημαντικά κατά τη διάρκεια της νύχτας, ενώ εμφανίζεται κορυφή στο μέγεθος των σωματιδίων διαμέτρου 1,5-3  $\mu\text{m}$ . Η κορυφή στα λεπτόκοκκα σωματίδια συνδέεται με τη φωτοξείδωση υποκινητών της αέριας φάσης, όπως το τολουόλιο [326], η οποία ενισχύεται κατά τη διάρκεια της ημέρας εξαιτίας των αυξημένων ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Η κορυφή στα χονδρόκοκκα σωματίδια, μπορεί να εξηγηθεί όπως και στην περίπτωση του PNA, είτε μέσω της συμπύκνωσης του BEN της αέριας φάσης, η οποία ενισχύεται από τις υψηλότερες συνθήκες υγρασίας ή από την αύξηση της υγρασίας των σωματιδίων. Επίσης διτροπικό μοτίβο έχει παρατηρηθεί για το BEN με σημαντικές κορυφές σε σωματίδια διαμέτρων 0,65-1,1

και 4,7-7,0 [267]. Το Ph σε σωματίδια διαμέτρου 0,49-7,2 μm με τις μεγαλύτερες κορυφές να βρίσκονται σε αυτά με διάμετρο 0,49-0,9 και 0,9-1,5 μm τόσο κατά τη διάρκεια της ημέρας όσο και της νύχτας, αν και ο λόγος των λεπτόκοκκων προς τα χονδρόκοκκα μειώνεται κατά τη διάρκεια της νύχτας. Η κορυφή στα λεπτόκοκκα σωματίδια πιθανώς να οφείλεται στην οξειδωση των υποκινητών του Ph, όπως το ναφθαλίνιο και το ακεναφθένιο (όπως περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 3). Αντίστοιχα, η κορυφή στα χονδρόκοκκα σωματίδια πιθανώς οφείλεται στην προσρόφηση του Ph της αέριας φάσης [324]. Διτροπικό μοτίβο κατανομής έχει επίσης παρατηρηθεί σε περιοχή της Κίνας με τις δύο κύριες κορυφές να παρατηρούνται σε σωματίδια διαμέτρου 0,7-1,1 και 5,8-9 μm [260]. Τα iPh και tPh βρέθηκαν κυρίως σε σωματίδια από 0,49-3 μm, με τις μεγαλύτερες κορυφές να παρατηρούνται σε αυτά με διάμετρο 0,49-0,9 μm κατά τη διάρκεια της ημέρας και σε αυτά με διάμετρο 0,9-1,5 μm κατά τη διάρκεια της νύχτας. Σε άλλη μελέτη και για τις δύο ενώσεις οι μέγιστες κορυφές παρατηρήθηκαν σε σωματίδια διαμέτρου 0,7-1,1 μm ακολουθούμενα από αυτά με διάμετρο 0,4-0,7 μm [260], ενώ άλλοι έχουν περιγράψει ίση κατανομή του tPh ανάμεσα στα σωματιδιακά μεγέθη [324]. Το TRIM παρουσίασε μια σημαντική κορυφή σε σωματίδια διαμέτρου 0,49-0,7 και μια μικρότερη κορυφή σε αυτά με διάμετρο 3-7,2 μm με τον λόγο λεπτόκοκκα προς χονδρόκοκκα να μειώνεται κατά τη διάρκεια της νύχτας. Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις η κορυφή στα λεπτόκοκκα σωματίδια συνδέεται με την οξειδωση των υποκινητών ενώ η υγροσκοπική ανάπτυξη των σωματιδίων πιθανώς να προκαλεί τη μείωση του λόγου της συγκέντρωσης στα λεπτόκοκκα ως προς την αντίστοιχη στα χονδρόκοκκα κατά τη διάρκεια της νύχτας [325].

Η μονοτροπική κατανομή που παρατηρήθηκε για τη LEV, με μία κύρια κορυφή στα σωματίδια διαμέτρου 0,49-0,9 μm, προσομοιάζει με αυτές που έχουν παρατηρηθεί σε άλλες μελέτες όπου οι κύριες κορυφές αντιστοιχούσαν σε σωματίδια διαμέτρου 0,4-1,1 μm [260] και 0,7-1,1 μm [325].

Όσον αφορά τα MCAs, οι τρεις κορεσμένες ενώσεις (C16, C17 και C18) παρουσίασαν την κύρια κορυφή τους τόσο κατά τη διάρκεια της ημέρας όσο και της νύχτας σε σωματίδια διαμέτρου 0,49-0,9 μm. Επιπλέον μικρότερες κορυφές μπορούν να παρατηρηθούν στο λεπτόκοκκο αλλά και το χονδρόκοκκο κλάσμα, ενώ για το C18:1 η κύρια κορυφή παρατηρήθηκε σε σωματίδια διαμέτρου 1,5-3

μm κατά τη διάρκεια της ημέρας ενώ κατά τη διάρκεια της νύχτας στο κλάσμα σωματιδίων με διάμετρο 3-7,2 μm. Σε περιοχή της Ινδίας, τα MCAs έδειξαν διτροπική κατανομή, με χαρακτηριστικές κορυφές στον σωματιδιακό κλάσμα διαμέτρου 0,7-1,1 και 4,7-5,8 μm [334]. Στην Ισπανία, στις περισσότερες εξεταζόμενες περιοχές και εποχές, πάνω από το 50% των μετρούμενων MCA ανιχνεύθηκε σε σωματίδια με διάμετρο από 1,5 έως 7,2 μm. Η τάση αυτή, όμως, ήταν διαφορετική στην αγροτική περιοχή κατά την ψυχρή περίοδο όπου πάνω από το 70% των MCA ανιχνεύθηκαν σε σωματίδια με διάμετρο <0,49 μm [323].

### 7.3.7 Απόδοση πιθανών πηγών μέσω PCA

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 6, η εφαρμογή του μοντέλου της PCA μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση πιθανών κοινών πηγών ή μηχανισμών σχηματισμού μεταξύ των αναλυτών. Για αυτόν τον σκοπό, συμπεριλήφθηκαν στην ανάλυση ενώσεις που είναι ή πιθανώς να είναι προϊόντα διαδικασιών ατμοσφαιρικού σχηματισμού καθώς και τη LEV μιας και, όπως έχει συζητηθεί, η καύση της βιομάζας μπορεί να συνεισφέρει στην εκπομπή υποκινητών των SOA και επομένως στον σχηματισμό των αντίστοιχων δεικτών SOA. Στη μελέτη αυτή, η PCA εφαρμόστηκε στα δεδομένα που αφορούν στα λεπτόκοκκα σωματίδια. Τέσσερις παράγοντες εξήγησαν το 83,0% της διακύμανσης του συνόλου (Πίνακας 21). Ο 1<sup>ος</sup> Παράγοντας περιέχει DCA (diC4-diC7) και τρία AAs (BEN, Ph και TRIM), επομένως συνδέεται με την οξείδωση ανθρωπογενών υποκινητών της αέριας φάσης. Παρόμοιος παράγοντας έχει αναφερθεί και σε περιοχή υποβάθρου της Σουηδίας [266]. Στον 2<sup>ο</sup> Παράγοντα συσχετίζονται ισχυρά όλοι οι δείκτες pSOA καθώς και τα MAL και CIT, υποδηλώνοντας ότι προέρχονται από κοινό υποκινητή. Το BCPA, επίσης συσχετίζεται σε αυτόν τον παράγοντα (0,681) υποδεικνύοντας ότι η οξείδωση του β-καρβοφυλλενίου μπορεί να ευθύνεται για τον σχηματισμό μερικών ενώσεων, όπως το MAL, ή μπορεί να έχει κοινούς μηχανισμούς με τους της οξείδωσης των πινενίων, όπως είναι αυτός της οζονόλυσης. Το MAL έχει συνδεθεί με την οξείδωση διάφορων BVOCs συμπεριλαμβανομένων των μονοτερπενίων και των σεσκιτερπενίων με το 3HGA και/ή το BCPA αντίστοιχα, να είναι οι πιθανοί υποκινητές του MAL [156]. Με τον ίδιο τρόπο, ο 3<sup>ος</sup> παράγοντας αποδίδεται στην οξείδωση του ισοπρενίου, μιας που σε αυτόν τον παράγοντα συσχετίζονται ισχυρά με όλους τους δείκτες iSOA, το TAR και το 2HGA. Τόσο το

TAR όσο και το 2HGA έχουν συσχετισθεί με την οξειδωση του ισοπρενίου [235,271]. Επομένως, είναι πιθανό ότι ο μετασχηματισμός του ισοπρενίου να είναι σημαντικός συνεισφέρων σε αυτές τις δύο ενώσεις. Ο 4<sup>ος</sup> Παράγοντας αποτελείται κυρίως από DCA μεγάλου μοριακού βάρους (diC8-diC10), υποδηλώνοντας ότι ο παράγοντας σχετίζεται με την οξειδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων που εκπέμπονται από το τοπικό οικοσύστημα [266,306]. Αντίθετα, η LEV δεν παρουσίασε σημαντική συσχέτιση σε κάποιον παράγοντα υποδεικνύοντας ότι η καύση της βιομάζας δε συνεισφέρει σημαντικά στο σχηματισμό SOA. Παρόμοια τάση παρατηρείται και για τα iPh και tPh, τα οποία φαίνεται να έχουν διαφορετικές πηγές από τις αναφερθείσες δευτερογενείς.

**Πίνακας 21: Τιμές από την PCA που αφορούν τα λεπτόκοκκα σωματίδια (επισημαίνονται οι τιμές > 0,500).**

(%) Ένωση	Παράγοντας			
	35,6 1	21,5 2	14,1 3	11,8 4
diC4	<b>,906</b>	,306	-,010	-,118
diC5	<b>,904</b>	,206	,113	,220
diC6	<b>,932</b>	-,017	,121	,092
diC7	<b>,727</b>	,371	-,337	,324
diC8	,030	,232	,565	,737
diC9	,349	,263	,307	<b>,823</b>
diC10	,396	-,104	-,137	<b>,871</b>
BEN	<b>,793</b>	,384	,142	-,060
Ph	<b>,611</b>	,500	,344	-,241
tPh	,417	,082	,450	-,582
iPh	-,026	,051	,429	-,389
TRIM	<b>,970</b>	,160	-,011	,111
MAL	,004	<b>,755</b>	,152	-,277
TAR	,504	,076	<b>,639</b>	-,018
CIT	-,345	<b>,798</b>	,227	-,301
2HGA	,018	-,189	<b>,890</b>	-,147
3HGA	,205	<b>,881</b>	-,014	,219
PA	,403	<b>,841</b>	,072	,304
PNA	,451	<b>,859</b>	,038	,115
3MBTCA	,179	<b>,892</b>	-,014	,234
MTL2	-,167	-,047	<b>,804</b>	,110
MTL1	-,226	,099	<b>,879</b>	,132
2MGA	,189	,399	<b>,726</b>	,121
LEV	,394	-,165	,533	-,469
BCPA	,288	<b>,681</b>	,544	-,167

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

### Πρωτογενή και δευτερογενή οργανικά αερολύματα σε αστική/βιομηχανική περιοχή: Εποχιακή διακύμανση και διερεύνηση των πιθανών πηγών

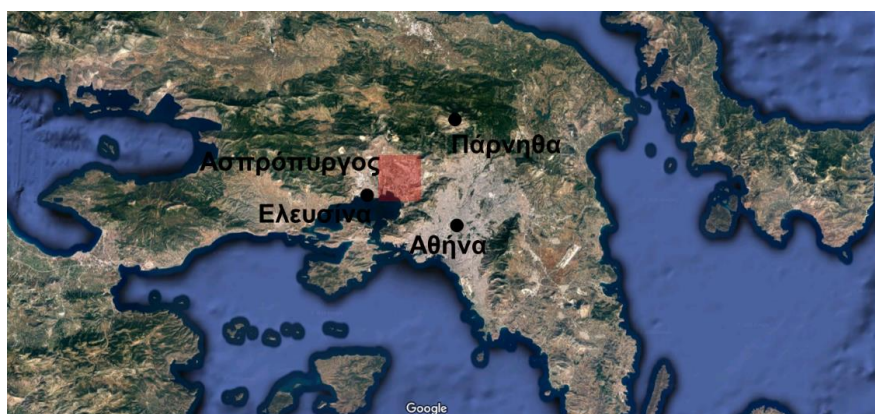
#### 8.1 Γενικά

Ο προσδιορισμός του περιεχομένου των οργανικών αερολυμάτων και των πηγών εκπομπής τους είναι ύψιστης σημασίας κυρίως σε αστικές/βιομηχανικές περιοχές προκειμένου να εκτιμηθεί η ποιότητα του αέρα και ο πιθανός αντίκτυπος της έκθεσης σε ΑΣ στην υγεία. Όσον αφορά την ποιότητα του αέρα στον ελλαδικό χώρο, έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές μελέτες σε διάφορες τοποθεσίες, μεταξύ άλλων, σχετικά με τη χωρική και χρονική κατανομή της ρύπανσης των σωματιδίων στην ευρύτερη περιοχή της Αθήνας [338], PAHs και μέταλλα σε ΑΣ<sub>10</sub> στην ατμόσφαιρα της Αθήνας και του Βόλου [339-341], διετή μελέτη μετάλλων και μεταλλοειδών σε ΑΣ<sub>10</sub> στην Ελευσίνα [342] και ποικίλους POPs στην ατμόσφαιρα της Αθήνας [343]. Η επίδραση της οικονομικής κρίσης στην ποιότητα του αέρα έχει αναδειχθεί τόσο για την περιοχή της Αθήνας όσο και της Θεσσαλονίκης μέσω των εντονότερων εκπομπών από καύσεις βιομάζας [343-346]. Στην πόλη της Θεσσαλονίκης έχουν μελετηθεί διάφορες ομάδες ενώσεων της σωματιδιακής φάσης όπως PAHs, DCAs, σάκχαρα/ανυδρίτες σακχάρων, αλκυλοφαινόλες, φθαλικούς εστέρες κ.λπ. [273,347,348].

Η μελέτη αυτή ερευνά τα πρωτογενή και δευτερογενή αερολύματα μιας αστικής/βιομηχανικής περιοχής επιβαρυσμένης από διάφορες πηγές, κατά τη διάρκεια ενός έτους. Στόχος είναι να μελετηθούν οι δείκτες SOA σε μια ιδιαίτερα επιβαρυσμένη περιοχή καθώς και οι πιθανές επιρροές των ανθρωπίνων δραστηριοτήτων στον σχηματισμό SOA. Η παρούσα έρευνα είναι η πρώτη στο είδος της για τον εκτενή χαρακτηρισμό πρωτογενών και δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων σε αστική/βιομηχανική περιοχή στην Ελλάδα.

## 8.2 Περιγραφή σημείου και διαδικασίας δειγματοληψίας

Ο Δήμος Ασπροπύργου, με 30.251 κατοίκους σύμφωνα με την απογραφή του 2011, βρίσκεται στο Θριάσιο Πεδίο περίπου 20 χλμ. δυτικά της Αθήνας και 3 χλμ. Ανατολικά της Ελευσίνας, της μεγαλύτερης βιομηχανικής περιοχής της Ελλάδας. Το βορειοανατολικό τμήμα του δήμου καλύπτεται από τον ορεινό όγκο της Πάρνηθας, ενώ το νοτιοανατολικό από το βραχώδες όρος Ποικίλο (Εικόνα 60). Ο ορεινός όγκος της Πάρνηθας χαρακτηρίζεται από δάση του ελληνικού ελάτου, *Abies cephalonica*, κωνοφόρα δάση, θαμνώδη βλάστηση μακκίας. Στην περιοχή του Ασπροπύργου δραστηριοποιούνται πάνω από 300 βιομηχανίες συμπεριλαμβανομένων ξύλου, καουτσούκ, βιομηχανίες πλαστικών και χημικών, διυλιστηρίων και μεταλλουργικών διεργασιών. Μια άλλη σοβαρή πίεση στην ποιότητα του αέρα της περιοχής σχετίζεται με τη λειτουργία πολλών χώρων υγειονομικής ταφής και ιδιαίτερα με τις συνεχείς και ανεξέλεγκτες δραστηριότητες καύσης στις οποίες το καύσιμο υλικό περιλαμβάνει οικιακά απορρίμματα, πλαστικά, ελαστικά, ηλεκτρονικά κ.λπ. [342].



Εικόνα 60: Σημείο δειγματοληψίας.

Το σημείο δειγματοληψίας βρίσκεται στην περιοχή του Ασπροπύργου ενδιάμεσα από το κέντρο της πόλης και τη βιομηχανική ζώνη, περίπου 2 km μακριά από τα διυλιστήρια πετρελαίου. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε σε ύψος περίπου 4 m από το έδαφος. Συνολικά συλλέχθηκαν 60 δείγματα κατά τη διάρκεια τεσσάρων εποχιακών περιόδων. Κάθε περίοδος περιλαμβάνει 14 δείγματα και 1 λευκό δείγμα με τις εποχές να έχουν ως εξής: 6/6/18-19/6/18 (καλοκαίρι), 29/10/18-11/11/18 (φθινόπωρο), 21/12/18-3/1/19 (χειμώνας) και 19/4/19-2/5/19 (άνοιξη). Τα



ΑΣ<sub>10</sub> συλλέχθηκαν σε φίλτρα ινών χαλαζία (47 mm) χρησιμοποιώντας δειγματολήπτες μεσαίου όγκου (LVS16, Umwelttechnik MCZ GmbH, Germany) με ροή 38,3 L min<sup>-1</sup> για 24 ώρες σύμφωνα με το πρότυπο EN12341 [251]. Για τις ανάγκες της μελέτης αυτής, πραγματοποιήθηκε προσδιορισμός τόσο των ενώσεων που περιεγράφηκαν στα προηγούμενα Κεφάλαια αλλά και 16 PAHs σύμφωνα με τη διαπιστευμένη μέθοδο του Εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας του ΕΚΠΑ που ακολουθεί τις απαιτήσεις του προτύπου, EN 15549:2008, και είναι πλήρως επικυρωμένη όπως περιγράφεται λεπτομερώς στο [349]. Επιπλέον σύμφωνα με τη μέθοδο που περιγράφεται στο Κεφάλαιο 5 προσδιορίστηκαν, η Δισφαινόλη Α (BPA) με τα στοιχεία επικύρωσής της να παρουσιάζονται στον Πίνακα 48 του Παρατήματος και η 1,6-Ανυδρο-β-μανοπυρανόζη (MAN) η οποία ποσοτικοποιήθηκε με τους παράγοντες απόκρισης της LEV (Πίνακας 49 του Παρατηρήματος), όπως συχνά πραγματοποιείται και σε άλλες μελέτες [212,350]. Οι μετεωρολογικές παράμετροι (T, RH) καθώς και τα επίπεδα των ανόργανων ενώσεων της αέριας φάσης (O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> και SO<sub>2</sub>) προσδιορίστηκαν από το Τμήμα Περιβάλλοντος και Περιβαλλοντικής Εκπαίδευσης της Διεύθυνσης Περιβάλλοντος και Πολιτικής Προστασίας του Δήμου Ασπροπύργου όπως περιγράφεται από τον Mavrakis et al. [351].

### 8.3 Αποτελέσματα/Συζήτηση

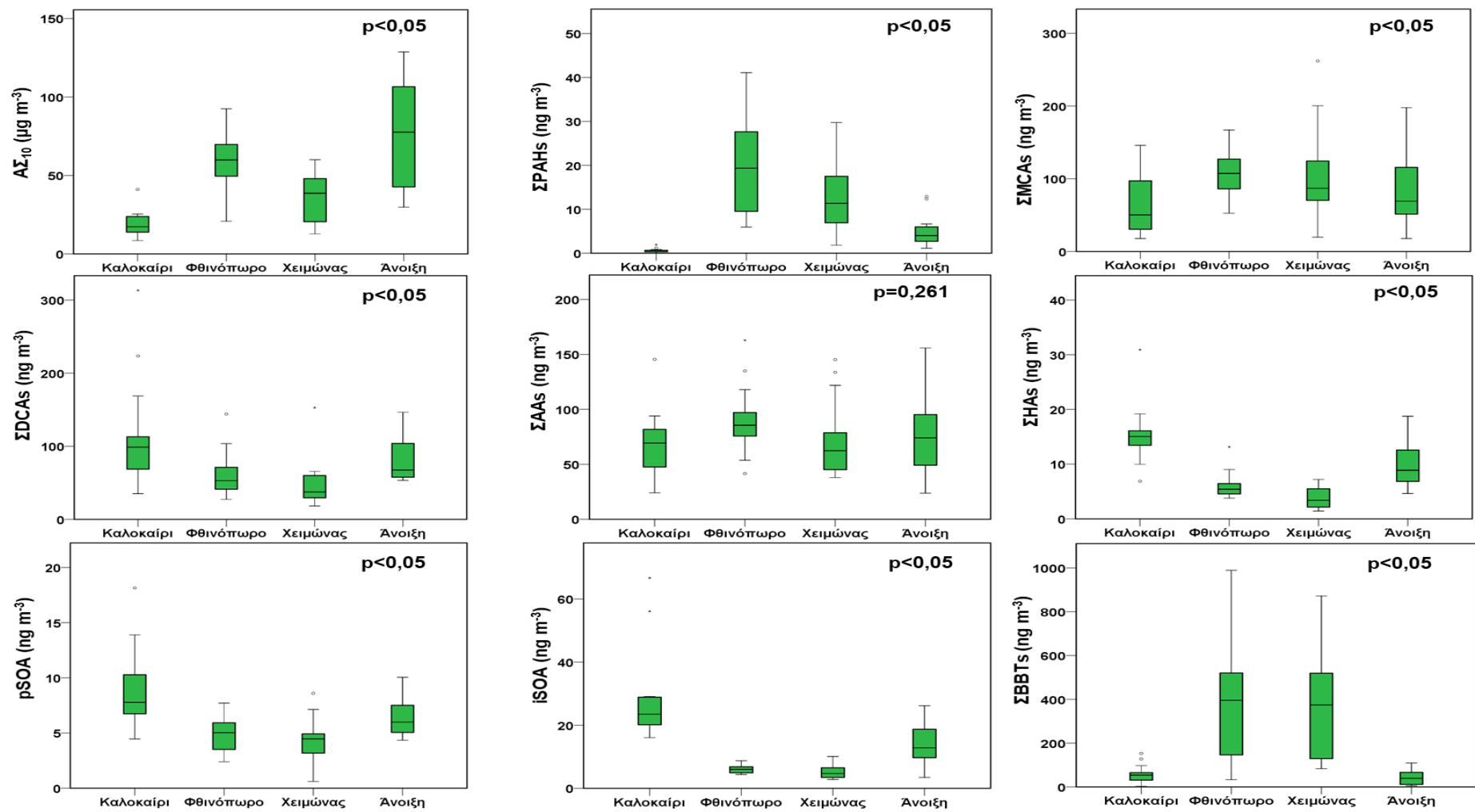
Στον Πίνακα 22 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των ΑΣ<sub>10</sub>, των υπό μελέτη οργανικών ενώσεων, των ανόργανων ενώσεων της αέριας φάσης καθώς και των μετεωρολογικών παραμέτρων. Στο Σχήμα 28 παρουσιάζονται οι εποχιακές τάσεις για τα ΑΣ<sub>10</sub> και τις προσδιοριζόμενες ενώσεις. Πρέπει να σημειωθεί ότι οι ενώσεις NAP, ACY και ACE δεν περιλαμβάνονται στα αποτελέσματα και τη συζήτηση επειδή ανιχνεύθηκαν σε <10% των συνολικών δειγμάτων.

#### 8.3.1 ΑΣ<sub>10</sub>

Όπως είναι εμφανές από τον παρακάτω πίνακα και σχήμα οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις των ΑΣ<sub>10</sub> παρατηρήθηκαν κατά τη διάρκεια της καλοκαιρινής περιόδου, οι οποίες αυξήθηκαν σημαντικά κατά τις περιόδους του φθινοπώρου και του χειμώνα με τη μέγιστη μέση συγκέντρωση να παρουσιάζεται την άνοιξη.

**Πίνακας 22: Συγκεντρώσεις των ΑΣ<sub>10</sub> (μg m<sup>-3</sup>), οργανικών ενώσεων (ng m<sup>-3</sup>) και των ανόργανων αερίων (μg m<sup>-3</sup>) καθώς και μετεωρολογικές παράμετροι (T, RH) κατά τη διάρκεια κάθε εποχιακής περιόδου**

	Καλοκαίρι	Φθινόπωρο	Χειμώνας	Άνοιξη	Όλα τα δείγματα
ΑΣ <sub>10</sub> (μg m <sup>-3</sup> )	19,1 ± 8,2	58,6 ± 18,9	35,6 ± 16,1	76,3 ± 35,0	47,4 (8,47-129)
Μέση τιμή ± SD					
Πολυκυκλικόι Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs) (ng m <sup>-3</sup> )					
FLU	4,32 10 <sup>-3</sup> ± 1,05 10 <sup>-2</sup>	6,77 10 <sup>-3</sup> ± 5,29 10 <sup>-3</sup>	2,03 10 <sup>-2</sup> ± 1,58 10 <sup>-2</sup>	2,01 10 <sup>-2</sup> ± 1,81 10 <sup>-2</sup>	1,27 10 <sup>-2</sup> (6,84 10 <sup>-4</sup> -4,87 10 <sup>-2</sup> )
PHE	2,13 10 <sup>-2</sup> ± 2,71 10 <sup>-2</sup>	6,77 10 <sup>-2</sup> ± 2,94 10 <sup>-2</sup>	0,143 ± 7,98 10 <sup>-2</sup>	4,08 10 <sup>-2</sup> ± 1,97 10 <sup>-2</sup>	6,82 10 <sup>-2</sup> (5,00 10 <sup>-4</sup> -0,251)
ANT	ND	6,62 10 <sup>-2</sup> ± 6,65 10 <sup>-3</sup>	3,64 10 <sup>-2</sup> ± 3,31 10 <sup>-2</sup>	ND	2,57 10 <sup>-2</sup> (1,00 10 <sup>-4</sup> -7,92 10 <sup>-2</sup> )
FLT	1,44 10 <sup>-2</sup> ± 1,26 10 <sup>-2</sup>	0,491 ± 0,279	0,340 ± 0,171	0,147 ± 8,92 10 <sup>-2</sup>	0,248 (1,00 10 <sup>-4</sup> -1,09)
PYR	5,53 10 <sup>-3</sup> ± 6,38 10 <sup>-3</sup>	0,529 ± 0,326	0,376 ± 0,222	0,137 ± 9,05 10 <sup>-2</sup>	0,262 (1,00 10 <sup>-3</sup> -1,24)
CHR	9,71 10 <sup>-3</sup> ± 1,95 10 <sup>-2</sup>	2,63 ± 1,88	1,30 ± 1,23	0,366 ± 0,254	1,17 (1,00 10 <sup>-3</sup> -6,43)
BaA	0,121 ± 0,137	2,25 ± 1,28	1,69 ± 1,30	0,614 ± 0,399	1,17 (5,00 10 <sup>-4</sup> -4,44)
BbkF	0,151 ± 0,132	6,08 ± 3,20	4,76 ± 2,92	1,92 ± 1,41	3,23 (1,00 10 <sup>-4</sup> -11,0)
BaP	9,20 10 <sup>-2</sup> ± 0,121	3,60 ± 2,57	1,65 ± 1,49	0,433 ± 0,366	1,44 (5,00 10 <sup>-4</sup> -8,44)
IPY	5,59 10 <sup>-2</sup> ± 5,26 10 <sup>-2</sup>	2,06 ± 1,21	0,603 ± 0,333	0,447 ± 0,423	0,792 (2,00 10 <sup>-4</sup> -3,95)
DBA	4,62 10 <sup>-2</sup> ± 5,66 10 <sup>-2</sup>	0,466 ± 0,205	0,289 ± 0,169	0,118 ± 9,51 10 <sup>-2</sup>	0,230 (1,00 10 <sup>-4</sup> -0,882)
BPE	8,37 10 <sup>-2</sup> ± 7,54 10 <sup>-2</sup>	2,37 ± 1,21	1,76 ± 0,951	0,748 ± 0,697	1,24 (2,00 10 <sup>-4</sup> -4,26)
Σ13PAH	0,604 ± 0,483	20,6 ± 11,8	13,0 ± 8,37	4,99 ± 3,64	9,80 (0,0131-41,1)
Μονοκαρβοξυλικά Οξέα (MCAs) (ng m <sup>-3</sup> )					
C16	43,0 ± 26,2	67,1 ± 23,8	62,4 ± 40,5	51,7 ± 33,8	56,0 (8,46-166)
C17	2,82 ± 1,23	6,72 ± 4,92	4,30 ± 2,14	3,15 ± 2,77	4,25 (0,650-19,6)
C18	20,7 ± 14,8	26,8 ± 7,58	36,3 ± 22,2	20,3 ± 11,4	26,0 (2,96-89,5)
C18:1	1,06 ± 0,746	5,55 ± 4,77	2,34 ± 1,27	5,24 ± 3,16	3,55 (0,160-16,7)
ΣMCAs	67,5 ± 41,6	106 ± 31,7	105 ± 62,5	80,4 ± 48,3	89,9 (17,8-262)
Δικαρβοξυλικά Οξέα (DCAs) (ng m <sup>-3</sup> )					
diC4	37,0 ± 20,8	22,7 ± 13,3	15,4 ± 12,1	27,0 ± 12,0	25,5 (4,73-85,4)
diC5	12,0 ± 10,7	8,07 ± 3,36	7,11 ± 5,94	8,53 ± 3,55	8,94 (2,17-43,4)
diC6	24,1 ± 21,3	10,0 ± 4,82	10,2 ± 7,15	15,2 ± 7,85	14,9 (3,15-83,0)
diC7	5,81 ± 4,74	3,51 ± 3,43	2,89 ± 1,77	4,20 ± 3,54	4,10 (0,693-16,5)
diC8	6,17 ± 5,01	2,62 ± 1,89	2,11 ± 1,95	4,68 ± 2,64	3,89 (8,13 10 <sup>-2</sup> -19,1)
diC9	25,9 ± 14,6	13,5 ± 7,74	9,71 ± 7,36	20,0 ± 13,0	17,2 (0,985-55,1)
diC10	3,71 ± 2,92	1,04 ± 1,02	0,969 ± 0,654	2,23 ± 0,819	1,99 (0,127-10,7)
ΣDCAs	115 ± 75,1	61,5 ± 31,4	48,4 ± 34,0	81,9 ± 33,7	76,7 (18,4-313)
Αρωματικά Οξέα (AAs) (ng m <sup>-3</sup> )					
BEN	10,2 ± 6,27	4,63 ± 4,23	2,66 ± 2,17	7,17 ± 5,34	6,17 (0,184-21,9)
TOL	0,933 ± 0,619	1,97 ± 0,652	2,26 ± 1,66	1,38 ± 0,856	1,64 (0,136-7,92)
Ph	32,7 ± 22,2	23,1 ± 15,8	20,1 ± 15,8	29,3 ± 11,3	26,3 (7,73-90,5)
tPh	19,9 ± 12,4	54,9 ± 27,7	42,2 ± 21,3	34,1 ± 32,5	37,7 (1,91-118)
iPh	1,30 ± 0,931	4,58 ± 2,20	4,17 ± 1,93	2,58 ± 1,64	3,16 (0,193-10,0)
TRIM	5,11 ± 4,01	1,87 ± 1,07	1,43 ± 0,848	2,70 ± 0,977	2,78 (0,520-14,4)
ΣAAs	70,1 ± 29,9	91,1 ± 31,1	73,1 ± 35,5	77,2 ± 33,6	77,8 (23,7-163)
Υδροξυ/Πολυ-Οξέα (HAS) (ng m <sup>-3</sup> )					
MAL	8,26 ± 3,13	2,08 ± 0,544	1,03 ± 1,05	2,49 ± 2,23	3,78 (0,125-17,4)
2HGA	2,88 ± 0,958	1,87 ± 0,888	1,08 ± 0,503	2,32 ± 0,709	2,03 (0,307-4,62)
TAR	1,68 ± 1,52	0,745 ± 1,22	0,774 ± 0,845	1,33 ± 1,34	1,04 (9,24 10 <sup>-2</sup> -5,79)
CIT	3,05 ± 1,28	1,50 ± 0,783	0,848 ± 0,396	2,66 ± 0,344	2,02 (0,114-5,85)
ΣHCAs	15,9 ± 5,41	6,21 ± 2,49	3,74 ± 1,84	8,79 ± 3,24	8,87 (1,43-31,9)
Δείκτες pSOA (ng m <sup>-3</sup> )					
PA	1,17 ± 0,621	0,473 ± 0,443	0,360 ± 0,312	0,886 ± 0,266	0,723 (0,121-2,60)
PNA	1,37 ± 0,965	0,667 ± 0,262	0,616 ± 0,378	1,05 ± 0,648	0,927 (0,192-3,43)
3HGA	3,41 ± 1,33	2,09 ± 0,844	1,84 ± 1,08	2,09 ± 0,531	2,36 (0,125-7,17)
3MBTCA	2,85 ± 0,867	1,85 ± 0,528	1,68 ± 0,481	2,36 ± 0,575	2,12 (0,171-4,95)
ΣpSOA	8,80 ± 3,59	5,02 ± 1,77	4,40 ± 1,93	6,39 ± 1,89	6,13 (0,609-18,1)
Δείκτες iSOA (ng m <sup>-3</sup> )					
MTL1	17,4 ± 10,2	3,14 ± 0,620	2,37 ± 0,913	8,10 ± 4,15	7,75 (1,28-44,1)
MTL2	8,11 ± 3,72	1,25 ± 0,237	1,05 ± 0,350	3,39 ± 2,14	3,44 (0,678-17,3)
2MGA	3,05 ± 0,879	1,68 ± 0,598	1,81 ± 1,27	2,26 ± 0,731	2,20 (0,425-5,3)
ΣiSOA	28,5 ± 14,7	6,07 ± 1,28	5,23 ± 2,15	13,7 ± 6,87	13,4 (2,77-66,7)
Δείκτες καύσης βιομάζας (BBTs) (ng m <sup>-3</sup> )					
LEV	50,9 ± 40,2	363 ± 237	330 ± 193	39,2 ± 28,9	196 (2,8-861)
MAN	5,60 ± 4,75	38,2 ± 37,1	31,6 ± 28,6	4,00 ± 2,89	20,0 (0,232-128)
ΣBBTs	56,5 ± 44,3	401 ± 272	362 ± 219	43,2 ± 31,5	216 (3,01-989)
Άλλες ενώσεις (ng m <sup>-3</sup> )					
BPA	0,366 ± 0,292	3,13 ± 2,53	2,34 ± 1,74	0,966 ± 0,964	1,70 (0,113-9,50)
Μετεωρολογικές Παράμετροι και Ανόργανες Ενώσεις της αέριας φάσης					
T (°C)	26,6 ± 2,04	12,5 ± 2,21	9,85 ± 2,27	17,2 ± 2,37	16,5 (6,23-29,1)
RH (%)	51,7 ± 14,1	68,1 ± 3,49	66,9 ± 9,04	57,0 ± 8,02	60,8 (31,3-79,8)
O <sub>3</sub> (μg m <sup>-3</sup> )	53,7 ± 15,1	18,7 ± 7,57	21,2 ± 12,9	27,7 ± 9,88	30,3 (6,42-76,9)
NO <sub>x</sub> (μg m <sup>-3</sup> )	60,0 ± 23,3	107 ± 59,7	97,7 ± 47,6	66,4 ± 22,6	83,0 (22,8-235)
SO <sub>2</sub> (μg m <sup>-3</sup> )	5,99 ± 3,45	3,84 ± 2,45	7,32 ± 4,88	5,85 ± 1,79	5,75 (0,710-14,5)



Σχήμα 28: Εποχιακές τάσεις των  $\text{A}\Sigma_{10}$  ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) και των ομάδων των οργανικών ενώσεων ( $\text{ng m}^{-3}$ ).

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της άνοιξης μπορούν να εξηγηθούν και από τα επεισόδια μεταφοράς σκόνης τα οποία διήρκησαν περίπου τις μισές ημέρες δειγματοληψίας. Τέτοιου είδους επεισόδια είναι συχνά σε περιοχές της Ανατολικής Μεσογείου, επηρεάζοντας σημαντικά τα επίπεδα των ΑΣ<sub>10</sub> στις αστικές περιοχές, ανεξαρτήτως εποχής [247]. Σχετικά με το ημερήσιο νομοθετικό όριο των 50 μg m<sup>-3</sup>, όπως περιεγράφηκε στο Κεφάλαιο 1, παρατηρήθηκαν 23 υπερβάσεις (41% των συνολικών δειγμάτων) από το φθινόπωρο έως την άνοιξη, ενώ δεν παρατηρήθηκαν υπερβάσεις κατά την περίοδο του καλοκαιριού. Συγκριτικά με άλλες μελέτες, τα επίπεδα των ΑΣ<sub>10</sub> σε μεγάλες αστικές περιοχές της Κίνας, έχουν ιδιαίτερα αυξημένες συγκεντρώσεις όπως στην Ουχάν (122 ± 75 μg m<sup>-3</sup>) και στην Τσενγκντού (85-166 μg m<sup>-3</sup>) [352,353], ενώ σε περιοχές της Ευρώπης έχουν παρατηρηθεί χαμηλότερες συγκεντρώσεις, όπως στο Έλτσε (27,0 μg m<sup>-3</sup>) και στο Ρότερνταμ (25,7 μg m<sup>-3</sup>). Για την περιοχή της Ελευσίνας η οποία βρίσκεται κοντά στο σημείο δειγματοληψίας αυτής της μελέτης η μέση συγκέντρωση των ΑΣ<sub>10</sub> για την περίοδο Ιανουάριος 2005-Μάρτιος 2006 ήταν 67,7 μg m<sup>-3</sup> [356], ενώ σε προηγούμενη μελέτη του εργαστηρίου μας στην ίδια περιοχή οι μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις ήταν 39 και 40 μg m<sup>-3</sup> για τα έτη 2016 και 2017, αντίστοιχα [349].

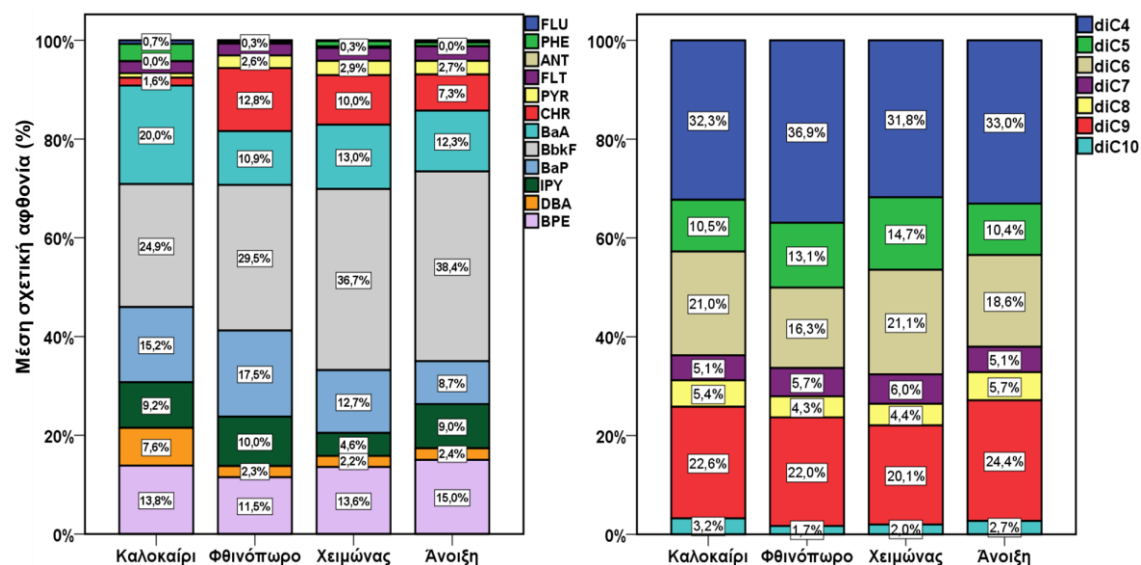
### 8.3.2 Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες (PAHs)

Οι PAHs αποτελούν μια μεγάλη ομάδα οργανικών ενώσεων που παράγονται από την ατελή καύση ανθρακούχων ουσιών. Αν και οι PAHs εκπέμπονται φυσικά στην ατμόσφαιρα, η κυρίαρχη πηγή είναι οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες, με πολλές ξεχωριστές πηγές να συμβάλλουν στις συνολικές συγκεντρώσεις των PAHs, όπως μέσω της οικιακής θέρμανσης, των εκπομπών των οχημάτων, των διυλιστηρίων, των σταθμών παραγωγής ενέργειας, της ανεξέλεγκτης καύσης αποβλήτων, των πυρκαγιών κ.λπ. [339,357,358]. Οι PAHs, λόγω της περιβαλλοντικής τους παρουσίας και των δυσμενών επιπτώσεών τους στην ανθρώπινη υγεία, αποτελούν αντικείμενο μελέτης για αρκετά χρόνια [359]. Πρόσφατα, ο IARC κατηγοριοποίησε το BaP ως καρκινογόνο για τον άνθρωπο [360]. Η ετήσια μέση τιμή του Σ13PAHs που προσδιορίστηκε σε αυτή τη μελέτη είναι υψηλότερη από αυτές που έχουν υπολογισθεί για άλλες περιοχές της Ελλάδας, όπως στην Ελευσίνα (Σ13PAHs = 7,9 ng m<sup>-3</sup>), στον Βόλο (Σ12PAHs = 3,34 και 6,46 ng m<sup>-3</sup>), στα Σπάτα (Σ14PAHs = 3,08 ng m<sup>-3</sup>) και στο Κορωπί (Σ14PAHs = 3,21 ng m<sup>-3</sup>)

[339,341,361]. Σημαντική εποχιακή διακύμανση παρατηρήθηκε ( $p < 0,05$ ), με τους PAHs να εμφανίζουν την υψηλότερη μέση συγκέντρωση κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου και τη χαμηλότερη κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Κάθε PAH παρουσίασε σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά την ψυχρή περίοδο (χειμώνας-φθινόπωρο) από τη θερμή περίοδο (άνοιξη-καλοκαίρι) με το ΣΡΑΗs να είναι έξι φορές υψηλότερο την ψυχρή περίοδο με μέσες συγκεντρώσεις  $16,8 \pm 10,8$  έναντι των  $2,8 \pm 3,4$   $\text{ng m}^{-3}$  της θερμής περιόδου. Αυτή η διαφορά μπορεί να εξηγηθεί από τις εκτεταμένες εκπομπές από τις πηγές των PAHs και από την ενισχυμένη συμπίκνωση των PAHs στα σωματίδια εξαιτίας των χαμηλότερων θερμοκρασιών [362]. Επιπλέον, η αυξημένη ηλιακή ακτινοβολία καθώς και των οξειδωτικών παραγόντων της ατμόσφαιρας ευνοούν την αποικοδόμηση των PAHs [363], με μελέτες, παγκοσμίως, να παρουσιάζουν παρόμοιες εποχιακές τάσεις [341,362,363]. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 29, PAHs με 5-6 δακτυλίους στο μόριό τους ήταν οι πιο άφθονες ενώσεις αντιπροσωπεύοντας το 69,8%-73,5% του συνόλου των PAHs. Η μεγάλη αφθονία των υψηλού μοριακού βάρους PAHs μπορούν να εξηγηθούν από την αυξημένη πτητικότητα των μικρού και μέσου μοριακού βάρους PAHs εξαιτίας της οποίας κατανέμονται μεταξύ αέριας και σωματιδιακής φάσης [364], με τα παρατηρούμενα ποσοστά να είναι ενδεικτικά πηγών, διαδικασιών υψηλής θερμοκρασίας [365]. Τα BbKf ήταν το πιο άφθονο συστατικό των PAHs καλύπτοντας το 24,9%-38,4% των ΣΡΑΗs κατά μέσο όρο, με το δεύτερο σε αφθονία BaP να συνεισφέρει κατά μέσο όρο από 8,7%-17,5% στις συγκεντρώσεις των ΣΡΑΗs, με τη μεγαλύτερη μέση συνεισφορά να παρουσιάζεται κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου.

Η μελέτη των μοριακών διαγνωστικών λόγων αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την εκτίμηση των πιθανών πηγών των PAHs. Παρ' όλα αυτά, θα πρέπει να χρησιμοποιούνται με προσοχή από τη στιγμή που οι διαφορετικές ενώσεις των PAHs διαφέρουν στη δραστηριότητα αλλά και στους χρόνους παραμονής στην ατμόσφαιρα [358]. Στον Πίνακα 23 παρουσιάζονται οι διαγνωστικοί λόγοι για τους PAHs και για επιλεγμένες πολικές οργανικές ενώσεις, για κάθε εποχιακή περίοδο. Συγκεκριμένα, ο λόγος ΣCOMBPAHs/ΣΡΑΗs όταν είναι κοντά στο 1 δηλώνει κυρίως πηγές καύσης [239]. Σε αυτή τη μελέτη, η μέση τιμή του λόγου για όλες τις

περιόδους ήταν  $0,91 \pm 0,07$  με πτωτική τάση κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, υποδηλώνοντας συνεισφορά κυρίως από πηγές καύσης.



Σχήμα 29: Μέση σχετική αφθονία των ενώσεων των PAHs (αριστερά) και των DCAs (δεξιά).

Πίνακας 23: Διαγνωστικοί λόγοι των PAHs και επιλεγμένων πολικών οργανικών ενώσεων για κάθε εποχιακή περίοδο.

Λόγος	Καλοκαίρι	Φθινόπωρο	Χειμώνας	Άνοιξη
<b>PAHs</b>				
ΣCOMBPAHs*/ΣPAHs	0,81 ± 0,18	0,93 ± 0,01	0,92 ± 0,03	0,94 ± 0,02
FLT/(FLT+PYR)	0,70 ± 0,23	0,49 ± 0,03	0,48 ± 0,03	0,52 ± 0,03
BaA/(BaA+CHR)	0,90 ± 0,19	0,49 ± 0,06	0,58 ± 0,05	0,62 ± 0,11
IPY/(IPY+BPE)	0,39 ± 0,21	0,45 ± 0,07	0,26 ± 0,04	0,38 ± 0,05
ANT/(ANT+PHE)	-	0,51 ± 0,09	0,23 ± 0,23	-
<b>Επιλεγμένων πολικών οργανικών ενώσεων</b>				
C18/C16	0,45 ± 0,10	0,41 ± 0,05	0,57 ± 0,09	0,41 ± 0,08
C18/C18:1	25,9 ± 20,9	9,19 ± 6,99	18,6 ± 15,2	4,55 ± 2,79
diC6/diC9	0,85 ± 0,27	0,89 ± 0,42	1,8 ± 1,9	0,94 ± 0,47
PHTHA/diC9	1,5 ± 1,3	1,9 ± 0,88	3,2 ± 2,7	2,0 ± 1,3
MAL/diC4	0,25 ± 0,09	0,11 ± 0,06	0,06 ± 0,03	0,08 ± 0,05
(PA+PNA)/3MBTCA	0,84 ± 0,28	0,63 ± 0,28	0,77 ± 0,55	0,79 ± 0,20
MLT1/MLT2	2,1 ± 0,28	2,5 ± 0,27	2,2 ± 0,37	2,5 ± 0,57
(MTLs)/2MGA	8,1 ± 2,5	2,8 ± 0,72	2,7 ± 1,9	4,8 ± 1,6
LEV/MAN	10,1 ± 3,4	12,1 ± 8,3	15,1 ± 11,1	10,0 ± 1,6

\*ΣCOMBPAHs= FLT + PYR + BaA + CHR + BbkF + BaP + IPY + BPE

Ο λόγος FLT/(FLT+PYR) είναι ενδεικτικός πετρογενών πηγών όταν είναι <0,4 και πυρογενών όταν >0,4. Πιο συγκεκριμένα, από 0,4-0,5 υποδηλώνει καύση ορυκτών καυσίμων, ενώ >0,5 καύση ξύλου, γρασιδιού ή γαιάνθρακα [358]. Σε αυτή τη μελέτη ο μέσος λόγος υπολογίσθηκε ίσος με 0,55 για όλη τη διάρκεια

δειγματοληψίας, υποδηλώνοντας πυρογενή προέλευση. Συγκεκριμένα, τη θερμή περίοδο ο λόγος ήταν  $>0,50$ , ενώ ίσος με  $0,49 \pm 0,03$  και  $0,48 \pm 0,03$  για φθινόπωρο και χειμώνα αντίστοιχα δείχνοντας επιδράσεις από διαφορετικές πηγές καύσης. Αντίστοιχα, ο λόγος  $BaA/(BaA+CHR)$  υπολογίσθηκε  $>0,35$  για κάθε εποχή δείχνοντας την κυριαρχία των πυρογενών έναντι των πετρογενών πηγών (τιμές  $<0,20$  θεωρούνται αντιπροσωπευτικές πετρογενών πηγών) [358]. Επιπλέον πυρογενείς πηγές υποδείχθηκαν και από τον λόγο  $IPY/(IPY+BPE)$ , σύμφωνα με τον οποίο τιμές  $>0,2$  υποδηλώνουν πυρογενή προέλευση ενώ  $<0,2$  πετρογενή. Πιο συγκεκριμένα, τιμές από  $0,2-0,5$  δηλώνουν καύση ορυκτών καυσίμων, ενώ  $>0,5$  καύση ξύλου, γαιάνθρακα και γρασιδιού [358,366]. Τέλος, ο λόγος  $ANT/(ANT+PHE)$ , ο οποίος υπολογίσθηκε για την ψυχρή περίοδο μιας και το ANT δεν ανιχνεύθηκε κατά τη θερμή περίοδο, υποδηλώνει και αυτός πυρογενείς πηγές αφού οι τιμές του λόγου ήταν πάνω από  $0,1$ , τιμή ενδεικτική πυρογενούς προέλευσης [358]. Οι παραπάνω λόγοι συμφωνούν σε πυρογενείς πηγές ποικίλων καυσίμων υλικών για όλες τις εξεταζόμενες εποχές, αν και στη μελετούμενη περιοχή υφίστανται πετροχημικές δραστηριότητες.

### 8.3.3 Μονοκαρβοξυλικά οξέα (MCAs)

Η συγκέντρωση του ΣMCAs παρουσίασε τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις κατά την ψυχρή περίοδο και ιδιαίτερα την περίοδο του φθινοπώρου, με σημαντική μείωση ( $p<0,05$ ) να παρατηρείται την άνοιξη και κυρίως το καλοκαίρι, υποδηλώνοντας ότι οι ανθρωπογενείς πηγές συνεισφέρουν σημαντικότερα από τις βιογενείς. Παρόμοια τάση έχει παρατηρηθεί και σε αστική περιοχή της Κίνας [367], ενώ αντίθετη τάση παρατηρήθηκε για την αστική περιοχή της Λεμεσού (Κεφάλαιο 6) που όμως λόγω της ιδιαιτερότητας της περιοχής οι ανθρωπογενείς πηγές είναι έντονες τους θερινούς μήνες [247]. Αυξημένες συγκεντρώσεις κατά τη θερμή περίοδο παρατηρήθηκαν τόσο για την περιοχή υποβάθρου της Κύπρου (Κεφάλαιο 6) όσο και για αστική περιοχή της Ινδίας ως αποτέλεσμα της αυξημένης βιογενούς δραστηριότητας [262]. Το πιο άφθονο MCA σε όλες τις περιόδους ήταν το C16, γεγονός που συμφωνεί με τις περισσότερες μελέτες [262,269,368,369] αλλά και με τα ευρήματα των κεφαλαίων 6 και 7. Όπως στην περίπτωση των PAHs έτσι και στα MCAs μπορεί να εκτιμηθούν οι πιθανές πηγές μέσω της μελέτης συγκεκριμένων λόγων. Για παράδειγμα, ο λόγος C18/C16 για τιμές  $<0,25$

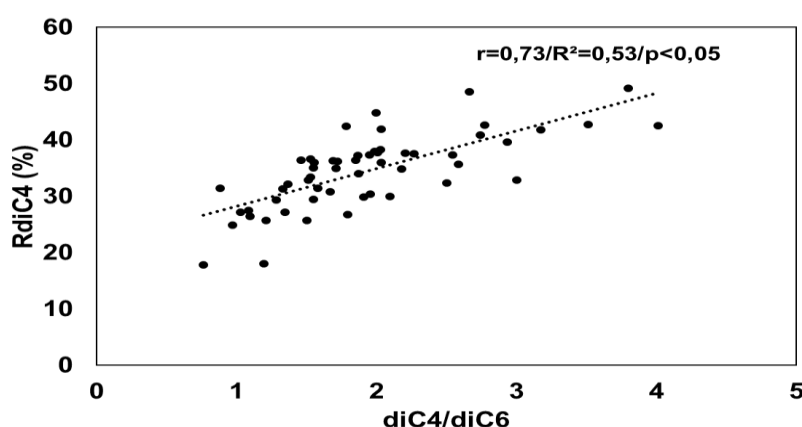
αποδίδεται στον καπνό του ξύλου, στην καύση φυλλώματος ή στις εκπομπές από τις επιφάνειες των φύλλων. Οι λόγοι μεταξύ 0,25-0,5 επιτυγχάνονται για εκπομπές από την κυκλοφορία ενώ τιμές 0,5-1 αναφέρονται σε εκπομπές από μαγείρεμα ή από επαναιώρηση σκόνης από ασφαλτοστρωμένο ή μη δρόμο [370,371]. Στη μελέτη αυτή η μέση τιμή του λόγου για όλη την περίοδο δειγματοληψίας ήταν  $0,46 \pm 0,11$  υποδεικνύοντας πηγές από εκπομπές από την κυκλοφορία οχημάτων, αν και κατά την περίοδο του χειμώνα η συνεισφορά από το μαγείρεμα ή από τη σκόνη από ασφαλτοστρωμένο ή μη δρόμο να είναι σημαντική. Επιπλέον, όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια, ο λόγος C18/C18:1 είναι ενδεικτικός των επιπέδων «γήρανσης» των αερολυμάτων. Σε σχέση με τη θερινή περίοδο, όπου ο λόγος υπολογίσθηκε στην υψηλότερη του μέση τιμή, παρατηρήθηκε μείωση για τις εποχές στις οποίες οι εκπομπές είναι πιο έντονες. Ωστόσο, η ελάχιστη μέση τιμή του λόγου παρατηρήθηκε κατά την άνοιξη πιθανώς λόγω των επεισοδίων μεταφοράς σκόνης, με παρόμοιο εύρημα να έχει αναφερθεί και σε άλλες περιοχές όπου ο προαναφερθείς λόγος φτάνει τη μικρότερη τιμή του κατά τη διάρκεια επεισοδίων μεταφοράς σκόνης [298].

#### **8.3.4 Δικαρβοξυλικά Οξέα (DCAs)**

Το ΣDCA παρουσίασε σημαντική ( $p < 0,05$ ) αύξηση από την ψυχρή προς τη θερμή περίοδο, όπως ομοίως παρατηρήθηκε και στις δύο εξεταζόμενες περιοχές του Κεφαλαίου 6, υποδηλώνοντας ότι η αύξηση της θερμοκρασίας και της έντασης της ηλιακής ακτινοβολίας, η οποία ενισχύει τις φωτοχημικές αντιδράσεις, πιθανώς να έχουν σημαντική επίδραση στον σχηματισμό τους. Παρόμοιες τάσεις έχουν παρατηρηθεί σε τρεις βιομηχανικές περιοχές στην Ουχάν [369], αν και σε άλλες περιοχές υψηλότερα επίπεδα έχουν παρατηρηθεί κατά την ψυχρή περίοδο [275]. Από το Σχήμα 29 είναι εμφανές ότι για όλες τις περιόδους το diC4 ήταν το πιο άφθονο DCA, ακολουθούμενο από το diC6 κατά τη διάρκεια του χειμώνα και από το diC9 της υπόλοιπες περιόδους, όπως παρατηρήθηκε και για την περιοχή υποβάθρου της Κύπρου για όλη την περίοδο δειγματοληψίας και για τη Λεμεσό κατά τη θερμή περίοδο (Κεφάλαιο 6), αλλά και σε άλλες αστικές, βιομηχανικές και αγροτικές περιοχές [264,269]. Γενικά σε αυτή τη μελέτη, τα μικρού μεγέθους DCAs (diC4-diC6) συνεισέφεραν πάνω από το 60% των συνολικών DCAs για όλες τις περιόδους, με την παρατηρούμενη αύξηση των DCA υψηλού μοριακού βάρους



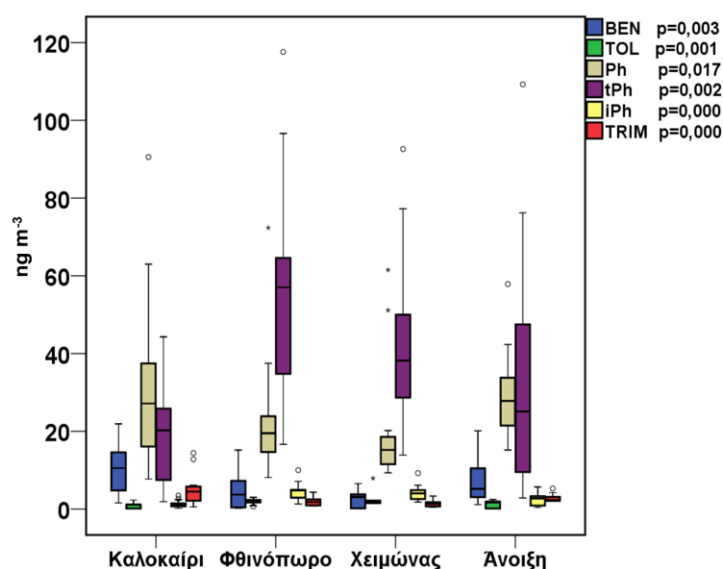
(diC8-diC10) κατά την περίοδο της άνοιξης να σχετίζεται με την παρατηρούμενη αύξηση ενός εκ των υποκινητών τους (C18:1). Οι προσδιοριζόμενοι λόγοι των diC6/diC9 και Ph/diC9 ενδεικτικοί της συνεισφοράς των ανθρωπογενών έναντι των βιογενών πηγών, υπολογίσθηκαν ίσοι με  $1,1 \pm 1,1$  και  $2,2 \pm 1,8$ , αντίστοιχα, για όλη την περίοδο τιμές υψηλότερες σημαντικά από αυτές που προσδιορίστηκαν για τις περιοχές της Κύπρου (Κεφάλαιο 6) αλλά και για την ημιαστική περιοχή της Αθήνας (Κεφάλαιο 7). Σε άλλες μελέτες, οι υπολογισμένες τιμές των λόγων, που αναφέρονται σε σταθμό υποβάθρου αστικής περιοχής στην Μπολόνια, ήταν περίπου δύο φορές μικρότερες από αυτής της μελέτης ( $0,29 \pm 0,09$  και  $0,87 \pm 0,50$ , αντίστοιχα) [265], μικρότερες όμως από αυτές που υπολογίσθηκαν για τη Φιλαδέλφεια των ΗΠΑ ( $1,8$  και  $3,2$  αντίστοιχα) [372]. Στη μελέτη αυτή, και οι δύο λόγοι παρουσίασαν τις μέγιστες μέσες τιμές τους κατά τη διάρκεια του χειμώνα ( $1,8$  και  $3,2$  αντίστοιχα) ενώ τις ελάχιστες κατά τη θερινή περίοδο ( $0,85$  και  $1,5$  αντίστοιχα) υποδεικνύοντας ότι τα αερολύματα επηρεάζονται από ανθρωπογενείς πηγές κυρίως κατά τον χειμώνα ενώ παρατηρείται κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού αύξηση της επιρροής από βιογενείς πηγές, με παρόμοιες τάσεις να παρατηρούνται και σε άλλες περιοχές [369]. Επιπρόσθετα, όπως και για την περιοχή της Λεμεσού, σημαντική ( $p < 0,05$ ) ισχυρή συσχέτιση ( $r = 0,73$ ) του λόγου diC4/diC6 με την σχετική αφθονία του diC4 (RdiC4) (Σχήμα 30), υποδεικνύοντας πιθανή πηγή των μικρότερου μεγέθους DCAs μέσω οξείδωσης από υψηλότερα ομόλογά τους.



Σχήμα 30: Διάγραμμα διασποράς του λόγου diC4/diC6 με τη σχετική αφθονία του diC4 (RdiC4 %).

### 8.3.5 Αρωματικά Οξέα (AAs)

Το ΣAAs κυμάνθηκε από 23,7-163 ng m<sup>-3</sup> καθ' όλη τη διάρκεια των δειγματοληψιών, με το tPh να είναι το πιο άφθονο για όλες τις περιόδους εκτός από τη θερινή περίοδο όπου πιο άφθονο ήταν το Ph. Η μεγάλη αφθονία του tPh, η οποία δεν παρατηρήθηκε στις προηγούμενες μελέτες αυτής της διατριβής, εξηγείται από τα έντονα φαινόμενα καύσης πλαστικών που επικρατούν στην υπό μελέτη περιοχή, μιας και το tPh θεωρείται δείκτης καύσης πλαστικών [373]. Αυτό το Σχήμα 28 φαίνεται πως το ΣAAs δεν παρουσιάζει σημαντική εποχιακή διακύμανση, όμως από το Σχήμα 31 παρατηρούνται σημαντικές εποχιακές μεταβολές για τα μεμονωμένα AAs.



Σχήμα 31: Εποχιακές διακυμάνσεις για τις ενώσεις των AAs

Συγκεκριμένα, τα BEN, Ph και TRIM παρουσίασαν σημαντική μείωση από το καλοκαίρι προς τον χειμώνα ενώ αυξάνονται πάλι την άνοιξη, γεγονός που υποδηλώνει δευτερογενή σχηματισμό με την παρατηρούμενη αύξηση να λαμβάνει χώρα εποχές με υψηλότερη θερμοκρασία και ένταση ηλιακής ακτινοβολίας. Αντίθετα, τα TOL, tPh και iPh παρουσίασαν αντίστροφες διακυμάνσεις με σημαντικές αυξήσεις το φθινόπωρο και το χειμώνα ενώ μειώσεις τη διάρκεια του καλοκαιριού. Σε άλλες μελέτες τα AA έχουν παρουσιάσει ποικιλία εποχιακών διακυμάνσεων. Στο Χουανγκσί της Κίνας τα Ph και tPh εμφάνισαν υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού και τις χαμηλότερες κατά τη διάρκεια του χειμώνα, ενώ το iPh ήταν πιο άφθονο το φθινόπωρο αλλά μειώθηκε

δραστικά το χειμώνα [374]. Επιπλέον, τόσο στην Γκουάντζου (αστική περιοχή) αλλά και στο Hok Tsui (αγροτική περιοχή) τα BEN και Ph ήταν σημαντικά αυξημένα τη θερμή περίοδο ενώ οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις τους προσδιορίστηκαν κατά τη διάρκεια του χειμώνα, ενώ τα tPh και iPh παρουσίασαν αντίστροφη διακύμανση [275], όπως επισημάνθηκε και σε αυτή τη μελέτη. Σε άλλη μελέτη στην Ινδία, τα Ph και iPh παρουσίασαν πέντε και δύο φορές, αντίστοιχα, αύξηση κατά τη θερμή περίοδο ενώ την ίδια περίοδο το tPh παρουσίασε σημαντική μείωση [375]. Αντίθετα, σε άλλες μελέτες, τα BEN, TOL και τα τρία ισομερή Ph παρουσίασαν σημαντική αύξηση την ψυχρή περίοδο [262].

### 8.3.6 Δείκτες BSOA

Σχετικά με τους δείκτες BSOA, το ισοπρένιο φάνηκε να είναι πιο σημαντικός συνεισφέρων στον σχηματισμό SOA αφού η μέση συγκέντρωση των iSOA δεικτών ήταν πάνω από δύο φορές υψηλότερη από αυτή των δεικτών pSOA. Και οι δύο ομάδες δεικτών BSOA παρουσίασαν σημαντικές ( $p < 0,05$ ) εποχιακές διακυμάνσεις, με τις συγκεντρώσεις να είναι 5,5 και 2 φορές μεγαλύτερες το καλοκαίρι από τον χειμώνα για τους δείκτες iSOA και pSOA, αντίστοιχα. Οι αυξήσεις αυτές δικαιολογούνται και από τις συνθήκες θερμοκρασίας και ακτινοβολίας των θερμότερων εποχών, που ενισχύουν τόσο τις εκπομπές BVOCs αλλά και τις αντιδράσεις σχηματισμού των δεικτών BSOA [156]. Από τους δείκτες iSOA η MTL1 ήταν η πιο άφθονη ένωση, όπως βρέθηκε για τις περιοχές της Κύπρου (Κεφάλαιο 6), την ημιαστική περιοχή της Αθήνας (Κεφάλαιο 7), αλλά και στην πλειοψηφία των μελετών [271,278,282,293], ενώ ο αμέσως επόμενος πιο άφθονος iSOA δείκτης κατά το καλοκαίρι και την άνοιξη ήταν η MTL2, ενώ τον χειμώνα και το φθινόπωρο η 2MGA. Η μέση τιμή του λόγου MTL1/MTL2 υπολογίστηκε ίση με  $2,3 \pm 0,42$ , η οποία έρχεται σε συμφωνία με τις άλλες μελέτες, όπου ο λόγος κυμαίνεται από 1,5 έως 2,5, σε διάφορες περιοχές [212,279,293,318]. Παρ' όλα αυτά, σε θαλάσσια αερολύματα στην περιοχή του Αρκτικού Ωκεανού ο λόγος υπολογίστηκε από 0,76-2,1 υποδηλώνοντας πιθανούς διαφορετικούς μηχανισμούς ή προτίμηση του ενός εκ των δύο ισομερών σε οξειδωτικούς μηχανισμούς «γήρανσης» [287]. Επιπλέον, ο λόγος MTLs/2MGA, ενδεικτικός της συνεισφοράς των επιπέδων NO<sub>x</sub> στον σχηματισμό iSOA, παρουσίασε αισθητή μείωση τις περιόδους του χειμώνα και του φθινοπώρου

επιβεβαιώνοντας τον ευνοούμενο σχηματισμό της 2MGA υπό υψηλές συνθήκες NO<sub>x</sub>, αν και άλλοι παράγοντες όπως η οξύτητα των αερολυμάτων φαίνεται επίσης να συνεισφέρουν [376]. Αντίστοιχη τάση αν και υπό πολύ χαμηλότερα επίπεδα NO<sub>x</sub> έχει παρατηρηθεί και σε αερολύματα ορεινής περιοχής της Κίνας [278].

Σχετικά με τα PSOA, τα προϊόντα δεύτερης γενιάς (3HGA και 3MBTCA) ήταν αισθητά πιο άφθονα συγκριτικά με αυτά της πρώτης γενιάς (PA+PNA), με την κυριαρχία των πρώτων να παρατηρείται σε διάφορες περιοχές [156,278,281], χωρίς να αποκλείονται και περιπτώσεις, όπως και στην περιοχή υποβάθρου της Κύπρου, όπου προϊόν πρώτης γενιάς ήταν το πιο άφθονο [212,260]. Όπως έχει προαναφερθεί και στα προηγούμενα κεφάλαια, ο λόγος (PA+PNA)/3MBTCA είναι ενδεικτικός των γηρασμένων δεικτών pSOA. Οι τιμές των λόγων είναι στα ίδια επίπεδα καθ' όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, με μέση τιμή για όλες τις περιόδους <1,51 [281] υποδεικνύοντας γηρασμένα αερολύματα από τις αντιδράσεις των πινενίων. Η μικρή αύξηση του λόγου κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού πιθανώς να οφείλεται στις αυξημένες εκπομπές πινενίων και στα χαμηλότερα επίπεδα NO<sub>x</sub>, επομένως σε πιο «φρέσκα» αερολύματα [233].

### 8.3.7 Υδροξυ/Πολυ-Οξέα (HAs)

Οι συγκεντρώσεις των ΣHAs σε αυτή τη μελέτη έδειξαν σημαντική αύξηση ( $p < 0,05$ ) σύμφωνα με την παρακάτω σειρά: Χειμώνα < Cφθινοπώρου < Cάνοιξης < Cκαλοκαιριού, υποδηλώνοντας εξάρτηση από μετεωρολογικές παραμέτρους όπως θερμοκρασία και ηλιακή ακτινοβολία. Το MAL, όπως και στις μελέτες που παρουσιάστηκαν στα Κεφάλαια 6 και 7 ήταν το πιο άφθονο HA, με τη μέση συγκέντρωσή του κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού να παρουσιάζει οκτώ φορές αύξηση από αυτή κατά τη διάρκεια του χειμώνα. Σημαντική αύξηση των MAL, TAR και CIT από την ψυχρή στη θερμή περίοδο έχει επίσης παρατηρηθεί και σε άλλες μελέτες [262], ενώ σε άλλες περιπτώσεις το MAL παρουσιάζει αντίθετη τάση [275]. Στη Θεσσαλονίκη έχει παρατηρηθεί μεικτή εποχιακή διακύμανση, με το MAL των AΣ<sub>10</sub> να αυξάνεται κατά τη θερμή περίοδο ενώ αυτό των AΣ<sub>2,5</sub> να μειώνεται [273]. Σε ατμόσφαιρα αστικών περιοχών αναφέρεται ότι το MAL μπορεί να παραχθεί φωτοχημικά μέσω της υδροξυλίωσης του diC4 [375]. Ο λόγος MAL/diC4 παρουσίασε τη μέγιστη μέση τιμή κατά τη διάρκεια του

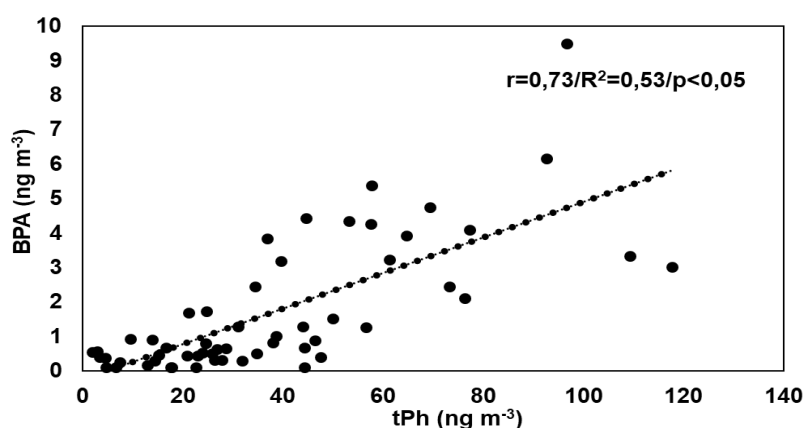
καλοκαιρού όντας 2,3, 4,2 και 3.1 φορές υψηλότερος από αυτόν που υπολογίσθηκε για φθινόπωρο, χειμώνα και άνοιξη, αντίστοιχα, ενισχύοντας αυτήν την υπόθεση η οποία συμφωνεί με τα ευρήματα από άλλες μελέτες [375,377].

### 8.3.8 Δείκτες καύσης βιομάζας και BPA

Η LEV καθώς και η ισομερής της ένωση MAN γενικά συσχετίζονται με εκπομπές από ανοικτές πυρκαγιές αλλά και με εκπομπές για την κάλυψη οικιακών αναγκών θέρμανσης αλλά ειδικά με τη θερμική πυρόλυση της κυτταρίνης και της ημικυτταρίνης όταν η θερμοκρασία καύσης ξεπερνά τους 300°C αν και άλλες μελέτες έχουν συνδυάσει αυτές τις ενώσεις με εκπομπές από την καύση γαιανθράκων [378]. Το ΣBBTs κυμάνθηκε από 3,01-989 ng m<sup>-3</sup> για όλη την περίοδο δειγματοληψίας, με σημαντικά ( $p < 0,05$ ) υψηλότερες συγκεντρώσεις να παρουσιάζονται κατά τον χειμώνα και το φθινόπωρο. Οι υψηλές συγκεντρώσεις των BBTs κατά τους ψυχρούς μήνες συνδέονται κυρίως με τις εκπομπές από την καύση βιομάζας για την κάλυψη των οικιακών αναγκών θέρμανσης. Κατά τους θερμούς μήνες όπου οι ανάγκες οικιακής θέρμανσης μειώνονται σημαντικά παρατηρούνται αρκετά μειωμένες συγκεντρώσεις, οι οποίες οφείλονται είτε στις πυρκαγιές ή στις ανεξέλεγκτες πρακτικές καύσεις που είναι συχνές στην περιοχή. Επιπλέον, τους θερμούς μήνες, ευνοείται η αποικοδόμηση της LEV από τις ρίζες OH [273,378]. Σε άλλες ευρωπαϊκές πόλεις οι BBTs κατά την ψυχρή περίοδο έχουν ανιχνευθεί σε αρκετά χαμηλότερες συγκεντρώσεις όπως στο Πόρτο (<150 ng m<sup>-3</sup>) και στην Κοπεγχάγη (<50 ng m<sup>-3</sup>) [269], σε παραπλήσιες συγκεντρώσεις όπως στη Φλωρεντία [337] και στο Μπρνο [379] αλλά και σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στο Τορίνο (680 ± 290 ng m<sup>-3</sup>) και τη Σούζα (750 ± 680 ng m<sup>-3</sup>) [380]. Ο λόγος LEV/MAN συχνά χρησιμοποιείται για την εκτίμηση διαφορετικών καύσιμων υλικών. Συγκεκριμένα, τιμές του λόγου 3-10 αποδίδονται στο μαλακό ξύλο, 15-25 στο σκληρό ξύλο και >40 στα υπολείμματα καλλιεργειών [100,350]. Η μέση τιμή του λόγου για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας ήταν 11,8 ± 7,3 δείχνοντας μίξη μαλακού και στερεού ξύλου κυρίως την ψυχρή περίοδο, ενώ τη θερμή περίοδο επικρατούν λόγοι που παραπέμπουν κυρίως στο μαλακό ξύλο.

Η BPA έχει ευρεία χρήση στην παραγωγή πλαστικών και ρητινών με ποικιλία αρνητικών επιπτώσεων στους ζωντανούς οργανισμούς [381]. Πολλές μελέτες

έχουν διεξαχθεί και ασχολούνται με τα επίπεδα της BPA σε εδάφη και υδατικά περιβάλλοντα, όμως τα δεδομένα για τα ατμοσφαιρικά της επίπεδα είναι περιορισμένα [382]. Στην ατμόσφαιρα αστικών περιοχών, η BPA συνδέεται με την ανοικτή καύση πλαστικών σε οικιακά απορρίμματα, μέσω της ισχυρής συσχέτισης της BPA με το 1,3,5-τριφαινυλοβενζόλιο το οποίο αποτελεί σημαντικό δείκτη καύσης πλαστικών [382]. Σε αυτή τη μελέτη, σημαντικά ( $p < 0,05$ ) υψηλότερες συγκεντρώσεις ανιχνεύθηκαν για την ψυχρή έναντι της θερμής περιόδου επισημαίνοντας την εντονότητα της καύσης πλαστικών την ψυχρή περίοδο, αν και τη θερμή περίοδο είναι μειωμένη αλλά όχι αμελητέα. Αισθητά υψηλότερες συγκεντρώσεις BPA έχουν προσδιορισθεί σε δύο περιοχές της Θεσσαλονίκης, αστικής κυκλοφορίας ( $6,78 \pm 6,45$ ) και βιομηχανικής ( $13,2 \pm 18,0$ ), κατά τη διάρκεια του χειμώνα [383], αλλά και σε περιοχές της Ινδίας τόσο στην ψυχρή όσο και τη θερμή περίοδο [382]. Η BPA παρουσίασε σημαντικά ( $p < 0,05$ ) ισχυρή ( $r=0,73$ ) συσχέτιση με το tPh (Σχήμα 32), επιβεβαιώνοντας την κοινή πηγή τους, αυτή της καύσης των πλαστικών.

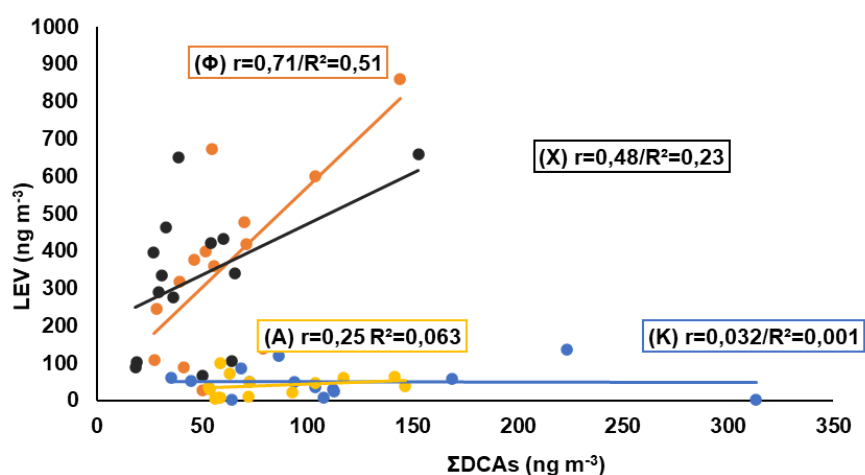


Σχήμα 32: Διάγραμμα διασποράς της BPA με το tPh.

### 8.3.9 Επίδραση ανθρώπινων δραστηριοτήτων και ατμοσφαιρικών οξειδωτικών παραγόντων στον σχηματισμό SOA

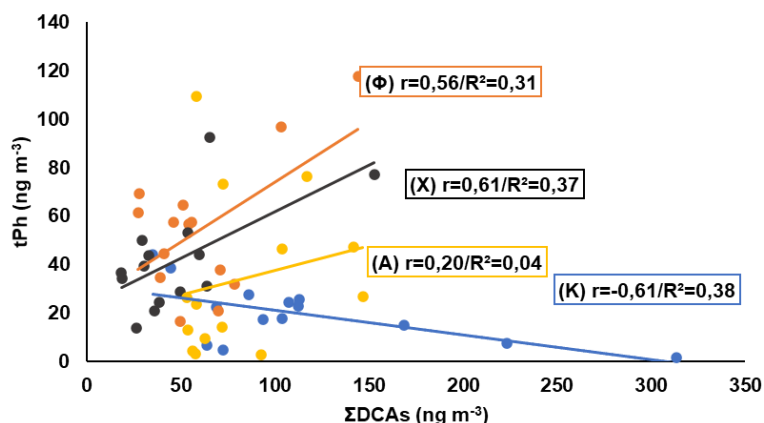
Ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως η καύση της βιομάζας, συνεισφέρουν σημαντικά τόσο μέσω των πρωτογενών εκπομπών τους όπως και μέσω του σχηματισμού SOA [384]. Τα DCA συσχετίζονται συχνά με την καύση της βιομάζας, με αυξημένα επίπεδα να εντοπίζονται κατά τις περιόδους καύσης βιομάζας, όπως υπολειμμάτων καλλιέργειών [291] και μπορούν να παραχθούν με

τους εξής τρόπους: i) μέσω θερμικής οξείδωσης ενώσεων της βιομάζας και συμπύκνωσή τους σε προϋπάρχοντα σωματίδια, ii) μέσω φωτοχημικών αντιδράσεων ενώσεων που προέρχονται από την καύση της βιομάζας και iii) μέσω αντιδράσεων στην υγρή φάση [318,336]. Στη μελέτη αυτή, η καύση της βιομάζας κατά τη διάρκεια της ψυχρής περιόδου φάνηκε να επηρεάζει τον σχηματισμό των DCAs μέσω των σημαντικών συσχετίσεων που παρατηρήθηκαν (Σχήμα 33) κυρίως το φθινόπωρο ( $r=0,71$ ) και τον χειμώνα ( $r=0,48$ ) ενώ κατά τη διάρκεια της άνοιξης και του καλοκαιριού δε φαίνεται να συσχετίζονται ισχυρά.



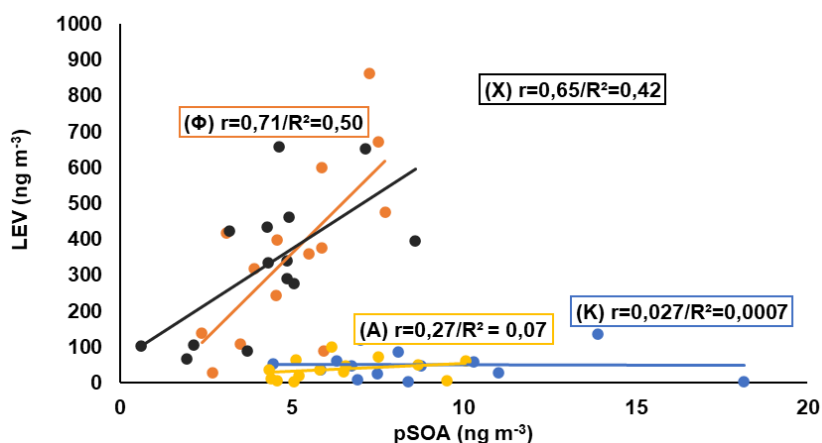
Σχήμα 33: Διάγραμμα διασποράς της LEV με το ΣDCAs κατά την περίοδο του καλοκαιριού (Κ), του φθινοπώρου (Φ), του χειμώνα (Χ) και της άνοιξης (Α).

Η ανοικτή καύση οικιακών απορριμμάτων πλαστικού περιεχομένου, εκτός από το tPh και την BPA, αναφέρεται να ενισχύει και την παραγωγή των σωματιδιακών DCAs [373]. Στην παρούσα μελέτη, η συνεισφορά της καύσης των πλαστικών στις συγκεντρώσεις των ΣDCAs μπορεί να εννοηθεί από τις ισχυρές συσχετίσεις που παρατηρήθηκαν ανάμεσα στο ΣDCAs και το tPh (Σχήμα 34) κατά τη διάρκεια του χειμώνα και του φθινοπώρου ενώ κατά τη θερμή περίοδο οι αντίστοιχες συσχετίσεις είναι λιγότερο ισχυρές.



Σχήμα 34: Διάγραμμα διασποράς του tPh με το ΣDCAs κατά την περίοδο του καλοκαιριού (K), του φθινοπώρου (Φ), του χειμώνα (X) και της άνοιξης (A).

Εκτός από τα DCAs, η καύση της βιομάζας όπως ήδη έχει αναφερθεί και στο Κεφάλαιο 6, φαίνεται να επηρεάζει και τον σχηματισμό διάφορων δεικτών BSOA [293,296]. Στην υπό μελέτη περιοχή, η καύση της βιομάζας τους ψυχρούς κατά την ψυχρή μόνο περίοδο πιθανώς επηρεάζει τον σχηματισμό των δεικτών pSOA εξαιτίας των ισχυρών συσχετίσεων που παρατηρήθηκαν μεταξύ της LEV και του ΣpSOA κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου ( $r=0,71$ ) και του χειμώνα ( $r=0,65$ ) (Σχήμα 35), με παρόμοια τάση να εντοπίζεται και σε άλλες περιοχές [385].

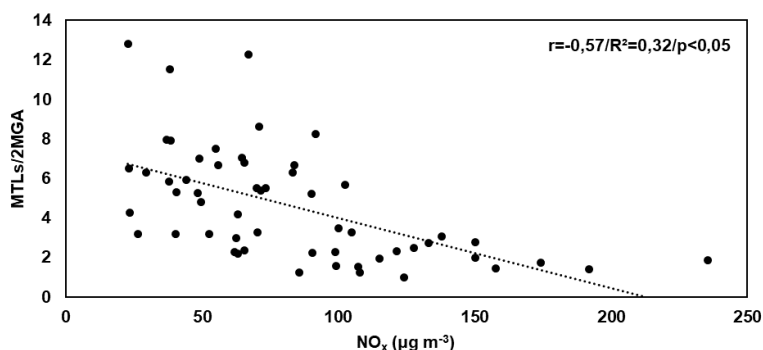


Σχήμα 35: Διάγραμμα διασποράς της LEV με το ΣpSOA κατά την περίοδο του καλοκαιριού (K), του φθινοπώρου (Φ), του χειμώνα (X) και της άνοιξης (A).

Όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 6, οι οξειδωτικοί παράγοντες της ατμόσφαιρας επηρεάζουν σημαντικά τον σχηματισμό SOA. Για παράδειγμα, ο λόγος MTLs/2MGA συσχετίζεται σημαντικά και αρνητικά με τις συγκεντρώσεις των

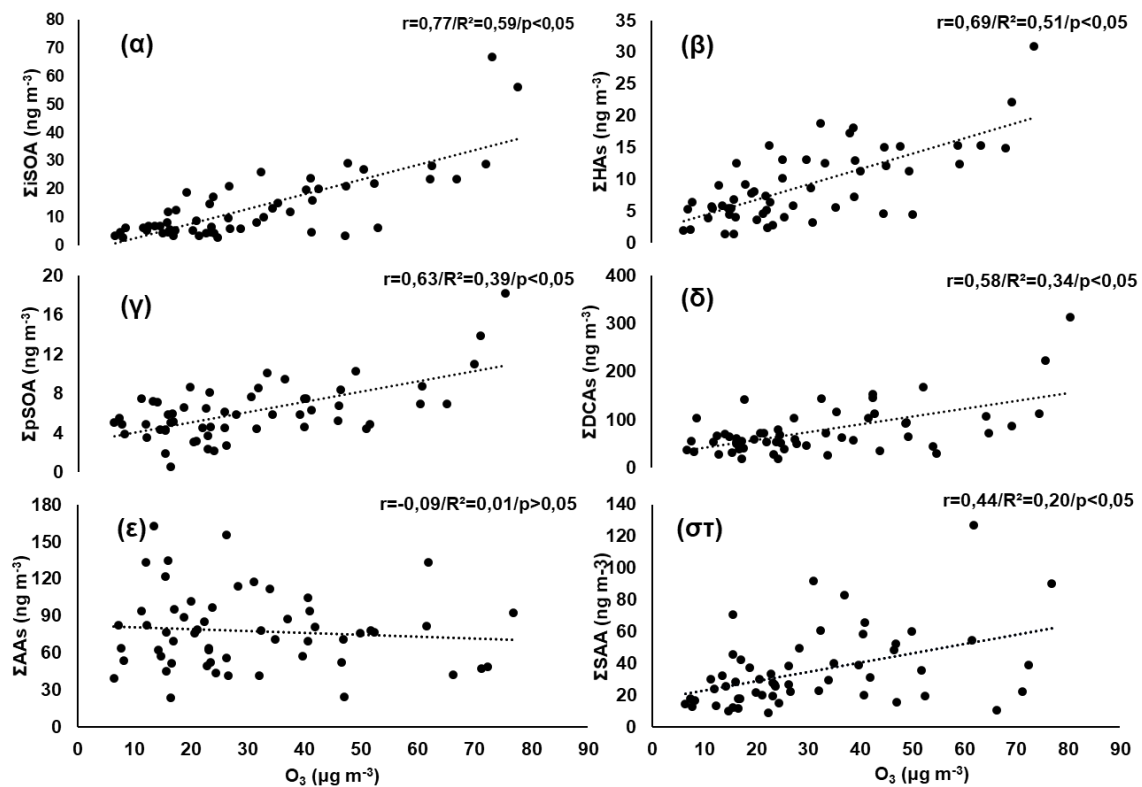


NO<sub>x</sub> της αέριας φάσης, δείχνοντας για μία ακόμη φορά της επιρροή των NO<sub>x</sub> στον μετασχηματισμό του ισοπρενίου (Σχήμα 36). Μάλιστα, παρατηρήθηκε ότι οι τιμές του λόγου μειώθηκαν κατά 4 φορές για επίπεδα NO<sub>x</sub> > 50 μg m<sup>-3</sup>.



**Σχήμα 36: Διάγραμμα διασποράς του λόγου MTLs/2MGA με τα NO<sub>x</sub>.**

Επίσης, στη μελέτη αυτή παρουσιάστηκαν σημαντικά αυξημένες συγκεντρώσεις των επιπέδων του O<sub>3</sub> κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού. Για αυτό κρίθηκε σκόπιμο να διερευνηθεί η πιθανή επίδραση του O<sub>3</sub> στον σχηματισμό των BSOA αλλά και των σχετικών πολικών οργανικών ενώσεων. Στο Σχήμα 37 παρουσιάζονται τα διαγράμματα διασποράς των συγκεντρώσεων των διάφορων ομάδων, με αυτές του O<sub>3</sub>. Οι πιο ισχυρές συσχετίσεις του O<sub>3</sub> παρατηρήθηκαν με τους δείκτες iSOA ( $r=0,77$ ) υποδεικνύοντας ότι το O<sub>3</sub> παίζει σημαντικό ρόλο στην οξειδωση του ισοπρενίου. Παρόμοιες ισχυρές συσχετίσεις έχουν παρατηρηθεί σε ορεινές [386] αλλά και αγροτικές περιοχές [293]. Σημαντικές συσχετίσεις παρατηρήθηκαν επίσης μεταξύ του O<sub>3</sub> και των δεικτών pSOA, σε συνδυασμό και με τη μεγαλύτερη αφθονία των pSOA δεύτερης γενιάς, δείχνοντας την εξάρτηση του μετασχηματισμού των πινενίων και των προϊόντων πρώτης γενιάς του από το O<sub>3</sub>. Πρόσφατη μελέτη, ανέδειξε την ισχυρή συσχέτιση του O<sub>3</sub> κυρίως με τα pSOA δεύτερης γενιάς και λιγότερο με της πρώτης γενιάς σε 7 διαφορετικές περιοχές της Κίνας [387], ενώ αλλού έχει αναφερθεί ότι σε υψηλές συνθήκες O<sub>3</sub> ευνοείται η φωτοοξείδωση των pSOA πρώτης γενιάς προς αυτά της δεύτερης γενιάς [388].



**Σχήμα 37: Διάγραμμα διασποράς του O<sub>3</sub> με τα: (α) ΣiSOA, (β) ΣHAs, (γ) ΣpSOA, (δ) ΣDCAs, (ε) ΣAAs και (στ) ΣSAA.**

Επιπλέον, τόσο τα HAs όσο και τα DCAs έδειξαν σημαντική αύξηση, αυξανόμενων των επιπέδων του O<sub>3</sub> ( $r=0,69$  και  $0,58$ , αντίστοιχα). Τα DCA και τα HA παράγονται από την οζονόλυση ή τη φωτοχημική οξείδωση των αντίστοιχων ολεφινών-υποκινητών τους [126,268,272], επομένως οι υψηλότερες συγκεντρώσεις O<sub>3</sub> πιθανώς να οδηγούν και σε εντονότερο σχηματισμό DCAs και HAs, ιδιαίτερα την περίοδο του καλοκαιριού που και η ηλιακή ακτινοβολία είναι εντονότερη, με παρόμοιες συσχετίσεις να έχουν αναφερθεί και σε περιοχή της Γαλλίας [301]. Αντίθετα, το ΣAA δεν παρουσίασε σημαντική συσχέτιση με τα επίπεδα O<sub>3</sub>. Παρ' όλα αυτά, τα τρία AA που παρουσίασαν σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις τους θερμότερους μήνες, εμφάνισαν επίσης σημαντικές αλλά μέτριες συσχετίσεις με το O<sub>3</sub> ( $r=0,44$ ) (στο Σχήμα 37 αναφέρονται ως ΣSAA), ενισχύοντας την υπόθεση του δευτερογενούς τους σχηματισμού.

### 8.3.10 Απόδοση πιθανών πηγών μέσω PCA

Όπως αναφέρθηκε και στα προηγούμενα κεφάλαια, η εφαρμογή του μοντέλου της PCA μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση πιθανών κοινών πηγών ή

μηχανισμών σχηματισμού μεταξύ των αναλυτών. Για αυτόν τον σκοπό συμπεριλήφθηκαν στην ανάλυση όλες οι ενώσεις και τα δείγματα της συνολικής περιόδου δειγματοληψίας. Συνολικά, έξι παράγοντες εξήγησαν το 77,9% της διακύμανσης του συνόλου (Πίνακας 24).

**Πίνακας 24: Τιμές από την PCA που αφορούν τη συνολική περίοδο δειγματοληψίας (επισημαίνονται οι τιμές > 0,500).**

(%) Ένωση	Παράγοντας					
	28,8 1	23,1 2	8,99 3	6,21 4	5,54 5	5,28 6
diC4	-,169	<b>,861</b>	,174	,188	,007	,030
diC5	,027	<b>,841</b>	,096	,188	,085	-,012
diC6	-,111	<b>,878</b>	,296	,150	,032	,006
diC7	-,187	<b>,702</b>	,044	,294	,014	,192
diC8	-,152	<b>,861</b>	,223	,136	,082	,095
diC9	-,217	<b>,832</b>	,049	,165	-,019	,160
diC10	-,219	<b>,778</b>	,158	-,020	-,002	,159
3HGA	-,032	,579	<b>,620</b>	-,030	-,004	,213
PA	-,226	,431	<b>,615</b>	-,101	,023	,152
PNA	-,129	,470	<b>,590</b>	-,039	,077	,178
3MBTCA	-,137	,434	<b>,612</b>	-,141	-,100	,228
MTL2	-,345	,493	<b>,608</b>	-,113	-,177	-,019
MTL1	-,307	,493	<b>,649</b>	-,068	-,141	-,033
2MGA	-,462	,197	<b>,659</b>	,134	-,170	,163
BEN	-,285	,476	,018	-,078	-,179	<b>,688</b>
TOL	,528	-,240	,056	,059	,347	-,061
Ph	-,228	,300	,101	,028	-,090	<b>,836</b>
tPh	<b>,799</b>	-,032	-,148	-,059	,281	-,108
iPh	<b>,786</b>	-,227	-,062	,069	,328	-,061
TRIM	-,227	,477	,253	-,182	-,209	<b>,591</b>
MAL	-,223	<b>,782</b>	,203	-,212	-,155	-,035
2HGA	-,244	<b>,751</b>	-,028	-,044	-,275	,248
TAR	-,224	,348	<b>,728</b>	,222	-,029	-,027
CIT	-,316	<b>,706</b>	,077	-,272	-,179	,169
MAN	<b>,671</b>	-,095	-,004	,373	<b>,549</b>	,312
LEV	<b>,699</b>	-,185	-,077	,374	<b>,584</b>	,292
BPA	<b>,840</b>	-,098	-,091	,055	,062	-,086
C16	,203	,272	-,007	<b>,838</b>	,018	,010
C17	,394	-,047	-,158	<b>,679</b>	-,348	-,123
C18	,161	,184	,032	<b>,840</b>	,148	-,092
C18:1	,087	,005	-,418	<b>,549</b>	-,271	,062
FLU	,086	,090	-,020	-,024	<b>,801</b>	-,191
PHE	,339	-,197	-,105	,296	<b>,722</b>	-,067
ANT	<b>,648</b>	-,252	-,273	,327	-,145	-,070
FLT	<b>,918</b>	-,202	-,143	,102	,107	-,038
PYR	<b>,912</b>	-,203	-,131	,092	,090	-,047
CHR	<b>,951</b>	-,132	-,070	,075	-,042	-,026
BaA	<b>,919</b>	-,175	-,154	,085	,056	-,131
BbkF	<b>,917</b>	-,190	-,199	,093	,105	-,132
BaP	<b>,925</b>	-,110	-,076	,115	-,052	-,041
IPY	<b>,915</b>	-,117	-,094	-,014	-,135	-,075
DBA	<b>,849</b>	-,251	-,130	,059	-,075	-,180
BPE	<b>,915</b>	-,195	-,199	,065	,104	-,145

Ο 1<sup>ος</sup> Παράγοντας (28,8%) είναι ισχυρά φορτωμένος με την πλειοψηφία των PAHs, το tPh, το iPh, τη BPA καθώς και με τους BBTs. Επομένως, ο παράγοντας αυτός αποδίδεται σε μεικτές πηγές καύσης (βιομάζας-πλαστικών)

αποκαλύπτοντας τον αντίκτυπο των δραστηριοτήτων καύσης πλαστικών απορριμμάτων και των πρακτικών ανοιχτής καύσης που είναι πολύ συχνές στην υπό μελέτη περιοχή. Πρόσφατα, οι εκπομπές PAHs από την ανοικτή καύση αποβλήτων εκτιμήθηκαν, παγκοσμίως, στα  $334 \text{ Gg y}^{-1}$ , όμως η συνεισφορά αυτών των καύσεων στους συνολικά εκπεμπόμενους PAHs υποτιμάται σε μεγάλο βαθμό κατά την εκτίμηση των παγκόσμιων επιπέδων των PAHs [389]. Επιπλέον, αερολύματα τις καύσεις αποβλήτων συχνά αναμιγνύονται με αυτά της καύσης βιομάζας μιας και δείκτες καύσης βιομάζας μπορούν επίσης να εκπεμφθούν από την καύση απορριμμάτων [390,391]. Στον 2<sup>ο</sup> παράγοντα (23,1%) συσχετίζονται ισχυρά όλα τα DCA καθώς και τα MAL, CIT και 2HGA και αποδίδεται σε πηγή δευτερογενούς σχηματισμού μέσω της φωτοχημικής οξειδωσης ακόρεστων λιπαρών οξέων ή/και υψηλού μοριακού βάρους DCA. Αυτό έρχεται σε συμφωνία με άλλη μελέτη, σύμφωνα με την οποία η οξειδωση των ακόρεστων λιπαρών οξέων αποτέλεσε σημαντικό συνεισφέροντα στα DCAs (diC4-diC10) [377]. Ο 3<sup>ος</sup> (8,99%) Παράγοντας συνδέεται με την οξειδωση BVOCs αφού σε αυτόν συσχετίζονται ισχυρά δείκτες iSOA και pSOA. Παρατηρήθηκε, επίσης, συσχέτιση και του TAR σε αυτόν τον παράγοντα ενισχύοντας την υπόθεση παραγωγής του επίσης από την οξειδωση BVOCs, όπως το ισοπρένιο, όπως υποδείχθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια. Ο 4<sup>ος</sup> παράγοντας (6,21%) συνδέεται με πρωτογενείς εκπομπές, όπως εκπομπές από οχήματα ή από το μαγείρεμα, για τον λόγο ότι είναι ισχυρά φορτωμένος με μονοκαρβοξυλικά οξέα, με παρόμοιο παράγοντα να αναφέρεται και σε άλλες περιοχές της Κίνας [264]. Στον 5<sup>ο</sup> Παράγοντα (5,54%) παρατηρούνται ισχυρές συσχετίσεις δύο εκ των PAHs (PHE και FLU) μαζί με τους BBTs, υποδεικνύοντας την καύση βιομάζας ως κύρια πηγή. Σε άλλες μελέτες, το PHE επίσης έχει συσχετισθεί με την καύση της βιομάζας [392]. Ο 6<sup>ος</sup> Παράγοντας (5,28%) αποδίδεται σε δευτερογενή πηγή δηλαδή στην οξειδωση των αρωματικών VOCs, όπως το ναφθαλίνιο και το τολουόλιο, αφού σε αυτόν συσχετίζονται ισχυρά τα BEN, Ph και TRIM [146,326], τα οποία σε συνδυασμό και την αύξησή τους κατά τη θερμή περίοδο αλλά και της συσχέτισής τους με το  $\text{O}_3$  θεωρούνται ως δευτερογενείς ρύποι.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

### Προσδιορισμός οργανοθειικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα αστικών περιοχών: εποχιακή διακύμανση και διερεύνηση πηγών

#### 9.1 Γενικά

Οι οργανοθειικές ενώσεις όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 3, αποτελούν πολύ σημαντικούς δείκτες SOA, ενώ θεωρούνται ότι αποτελούν την πιο άφθονη ομάδα από τις θειοργανικές ενώσεις των ΑΣ, καλύπτοντας μέχρι το 30% της οργανικής μάζας των ΑΣ<sub>10</sub> [183]. Αρχικά, είχε θεωρηθεί ότι τα OS προέρχονται μέσω πολυφασικών αντιδράσεων ανάμεσα σε θειικά σωματίδια ανθρωπογενούς προέλευσης και βιογενών οργανικών ενώσεων [184,185,394]. Παρ' όλα αυτά, πρόσφατες μελέτες υπέδειξαν μεγάλη ποικιλία ως προς τις πηγές των σωματιδιακών OS, όπως οι εκπομπές οχημάτων που χρησιμοποιούν ντίζελ και βιοντίζελ [186,187,395], ενώ έχει προταθεί ότι και το SO<sub>2</sub> της αέριας φάσης συμμετέχει ως άμεση πηγή στον σχηματισμό OS [190,191,396]. Αν και η αφθονία τους στα ΑΣ είναι αποδεδειγμένη, η σύνθεση, ο σχηματισμός και ο μετασχηματισμός τους παραμένει ακόμα υπό διερεύνηση [183]. Σε αυτό παίζει πολύ σημαντικό ρόλο η έλλειψη εμπορικά διαθέσιμων προτύπων δυσχεραίνοντας τον ποσοτικό προσδιορισμό των μεμονωμένων OS [397]. Σκοπός αυτής της μελέτης είναι ο προσδιορισμός OS ενώσεων στην ατμόσφαιρα αστικών περιοχών καθώς και η διερεύνηση των εποχιακών τους τάσεων και η εκτίμηση των πιθανών πηγών τους. Η προσέγγιση της μελέτης περιλαμβάνει αρχικά τη σύνθεση OS ενώσεων, ανάπτυξη και επικύρωση μεθόδου, ανάλυση δειγμάτων ΑΣ<sub>2,5</sub>, στατιστική επεξεργασία και εκτίμηση των πιθανών πηγών. Οι περισσότερες μελέτες πεδίου έχουν διεξαχθεί σε περιοχές των ΗΠΑ, της Βόρειας Ευρώπης και της Κίνας [183], με τα δεδομένα που αφορούν στις ενώσεις OS για την περιοχή της Μεσογείου και της Νότιας Ευρώπης να είναι αρκετά περιορισμένα.

## 9.2 Αντιδραστήρια και εξοπλισμός

Κατά την εκτέλεση του πειραματικού μέρους, εκτός από τα αναφερόμενα στο Κεφάλαιο 5, χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα:

Για τη σύνθεση:

- Βενζυλική αλκοόλη (Sigma Aldrich)
- Φαινόλη (Sigma Aldrich)
- 3-Μεθυλοβενζυλική αλκοόλη (Sigma Aldrich)
- 4-Μεθυλοβενζυλική αλκοόλη (Sigma Aldrich)
- 4-Μεθυλοφαινόλη (Supelco)
- Υδροξυακετόνη (Sigma Aldrich)
- 1-Προπανόλη (Supelco)
- 1-Οκτανόλη (Supelco)
- Γλυκολικό οξύ (Sigma Aldrich)
- Γαλακτικό οξύ (TCI Chemicals)
- Χλωροσουλφονικό οξύ (Sigma Aldrich)
- Δισοπροπυλαιθυλαμίνη (Sigma Aldrich)
- Ακετονιτρίλιο (LC-MS grade, J.T. Baker)
- Πυριδίνη (99,8%) (Sigma Aldrich)
- Sulfur trioxide pyridine complex (Sigma Aldrich)
- Υδροξείδιο του καλίου (Sigma Aldrich)
- Αιθανόλη (Supelco)
- Κατιονανταλλακτική ρυτίνη Dowex 50WX8-200 (Supelco)
- Σύστημα υπερκάθαρου ύδατος (Rephile)

Για την κατεργασία και ανάλυση:

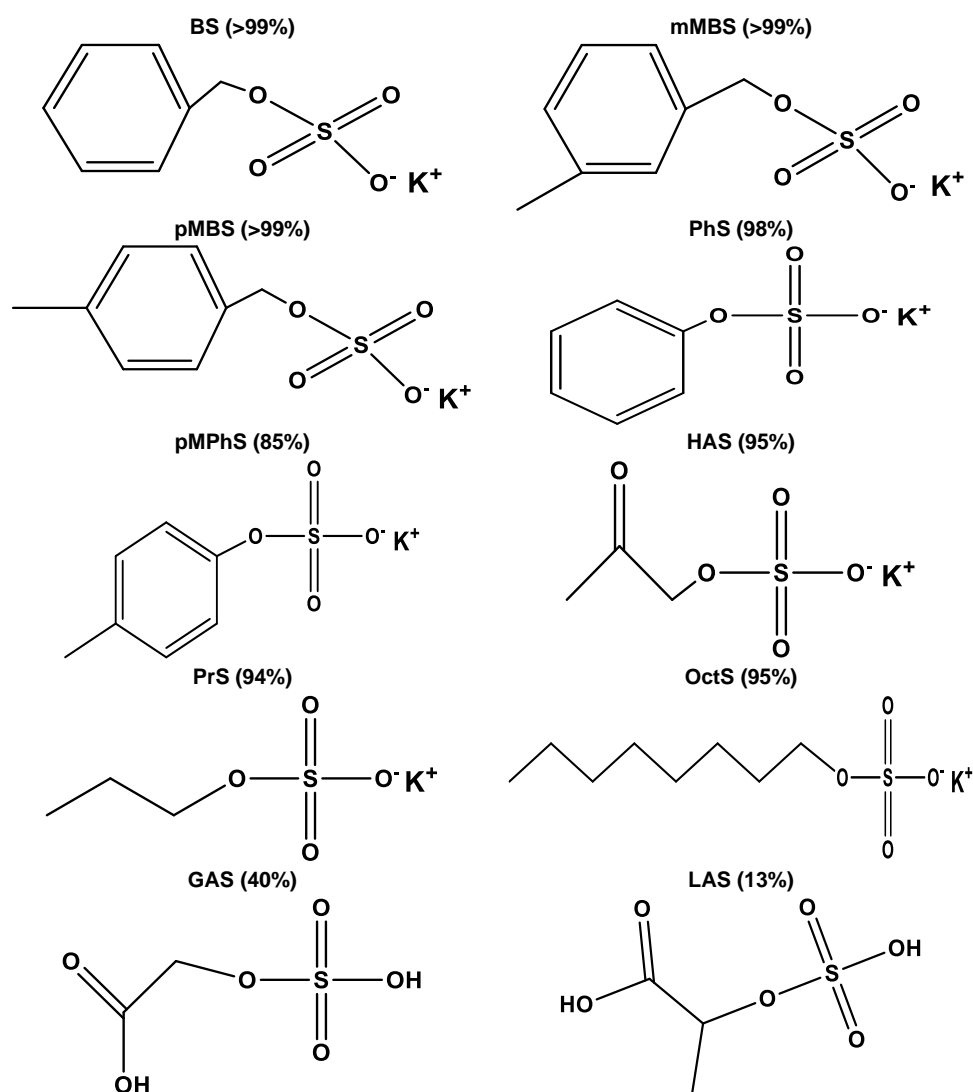
- Μεθυλοθειικό νάτριο (Sigma Aldrich)
- Αιθυλοθειικό νάτριο (Sigma Aldrich)
- 10-Καμφοροσουλφονικό οξύ (ACROS Organics)
- Αιθυλο-d5 θειικό νάτριο (1,0 mg mL<sup>-1</sup> σε μεθανόλη)
- PFTE φίλτρα σύριγγας 0,2 μm (Agilent Captiva Premium)
- Σύστημα υπερκάθαρου ύδατος (Rephile)
- Οξικό Οξύ (LC MS grade, J.T. Baker)
- Σύστημα υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής απόδοσης (1290 Infinity II, Agilent Technologies), συζευγμένο με τετραπολικό φασματοόμετρο μαζών με αναλυτή χρόνου πτήσης (6550 iFunnel Q-TOF MS, Agilent Technologies). Διαθέτει αυτόματο δειγματολήπτη 200 θέσεων.
- Χρωματογραφική στήλη InfinityLab Poroshell 120 SB-C18, 2,1 × 100 mm, 1,9 μm, (Agilent Technologies)
- ESI-L Low Concentration Tuning Mix (Agilent Technologies)

- Biopolymer Reference Mass Kit (Agilent Technologies)
- Mass Hunter Workstation Software (Agilent Technologies)
  - Mass Hunter Data Acquisition
  - Mass Hunter Qualitative Analysis
  - Mass Hunter Quantitative Analysis

### 9.3 Σύνθεση

Η σύνθεση των ενώσεων πραγματοποιήθηκε σε συνεργασία με το Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας του τμήματος Χημείας του ΕΚΠΑ. Συνολικά, συντέθηκαν δέκα OS ενώσεις είτε ως θειικά άλατα καλίου σύμφωνα με τις μεθόδους [397,398] είτε ως θειικοί εστέρες [399] οι οποίες παρουσιάζονται στον επόμενο πίνακα (25) μαζί με τις καθαρότητές τους.

Πίνακας 25: Συντεθειμένες OS ενώσεις και η καθαρότητα αυτών.



Η ταυτοποίηση των συντεθειμένων ενώσεων πραγματοποιήθηκε μέσω της φασματοσκοπίας  $^1\text{H}$  και  $^{13}\text{C}$  NMR (Bruker Avance neo-400 MHz και 100 MHz, αντίστοιχα) χρησιμοποιώντας  $\text{D}_2\text{O}$  ως διαλύτη, σε θερμοκρασία 298 K. Ενδεικτικά φάσματα  $^1\text{H}$ -NMR παρουσιάζονται στις Εικόνες 63 και 64 του Παραρτήματος.

#### 9.4 Οργανολογία

Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε το σύστημα 6550 iFunnel Q-TOF LC/MS (Agilent Technologies) που περιλαμβάνει σύστημα υγρής χρωματογραφίας υπερυψηλής απόδοσης (UHPLC) συζευγμένο με τετραπολικό φασματόμετρο μαζών με αναλυτή χρόνου πτήσης (Q-TOF MS).

##### 9.4.1 Συνθήκες λειτουργίας του συστήματος υγρής χρωματογραφίας

Η χρωματογραφική στήλη που χρησιμοποιήθηκε για τον διαχωρισμό των OS ήταν αντίστροφης φάσης και συγκεκριμένα η InfinityLab Poroshell 120 SB-C18,  $2,1 \times 100$  mm,  $1,9 \mu\text{m}$ , (Agilent Technologies), με τη θερμοκρασία της να διατηρείται στους  $35,0^\circ\text{C}$ . Ως κινητή φάση χρησιμοποιήθηκε  $\text{H}_2\text{O}$  με  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (pH 5) (Διαλύτης A) και ακετονιτρίλιο (ACN) (Διαλύτης B), ενώ χρησιμοποιήθηκε βαθμιδωτή έκλυση με σταθερή ταχύτητα ροής της κινητής φάσης ( $0,3 \text{ mL min}^{-1}$ ), σύμφωνα με το παρακάτω πρόγραμμα (Πίνακας 26), ενώ ο όγκος του ενέσιμου δείγματος ήταν  $1 \mu\text{L}$ .

Πίνακας 26: Πρόγραμμα βαθμιδωτής έκλυσης της κινητής φάσης.

Χρόνος (min)	Διαλύτης (A) (%)	Διαλύτης (B) (%)
0,00	100,00	0,00
2,00	100,00	0,00
3,00	70,00	30,00
11,00	10,00	90,00
12,00	10,00	90,00
12,50	5,00	95,00
16,00	5,00	95,00
16,50	100,00	0,00

##### 9.4.2 Συνθήκες λειτουργίας του συστήματος φασματομετρίας μαζών

Το παραπάνω σύστημα εμπεριέχει πηγή ιοντισμού με διπλό ηλεκτροψεκασμό (Dual AJS ESI), ενώ η λειτουργία ρυθμίστηκε σε αυτήν του αρνητικού ιοντισμού, με τις συνθήκες λειτουργίας να δίνονται στον παρακάτω πίνακα (27).



**Πίνακας 27: Συνθήκες λειτουργίας του συστήματος φασματομετρίας μαζών.**

Παράμετρος (μονάδα)	Τιμή
Gas temperature (°C)	290
Drying Gas flow (L min <sup>-1</sup> )	11
Nebulizer (psi)	40
Sheath gas temperature (°C)	350
Sheath gas flow (L min <sup>-1</sup> )	11
Capillary Voltage (V)	3500
Mass range (m/z)	100-400
Acquisition Rate (spectra/s)	2
Acquisition Time (ms/spectrum)	500

Για τη λήψη φασμάτων με το παραπάνω σύστημα χρησιμοποιήθηκαν δύο τεχνικές: i) MS mode και ii) Targeted MS/MS mode. Η λειτουργία MS mode αφορά την τεχνική πλήρους σάρωσης η οποία αποδίδει ακρίβεια στο τέταρτο δεκαδικό ψηφίο. Στην τεχνική αυτή, από το τετράπολο και τον θάλαμο θραυσματοποίησης περνούν όλα τα ιόντα ώστε να φτάσουν στον αναλυτή TOF έτσι όπως σχηματίζονται στην πηγή ιοντισμού. Αντίθετα, με τη λειτουργία Targeted MS/MS mode, πραγματοποιείται στοχευμένη ανάλυση μέσω της τεχνικής σάρωσης θυγατρικών ιόντων από προεπιλεγμένα μητρικά ιόντα. Η επίτευξη υψηλής ακρίβειας μάζας των μετρήσεων πραγματοποιείται με τη συνεχή εισαγωγή στο φασματομέτρο μαζών διαλύματος αναφοράς (πουρίνη, τριφθοροξικό αμμώνιο και εξάκις-(1H,1H,3H-τετραφθοροπροποξυ)-φωσφαζίνη) ώστε να επιτυγχάνεται συνεχής διόρθωση των μαζών αναφοράς (reference mass correction).

### **9.5 Παράμετροι φασματομέτρου μαζών και επικύρωση μεθόδου**

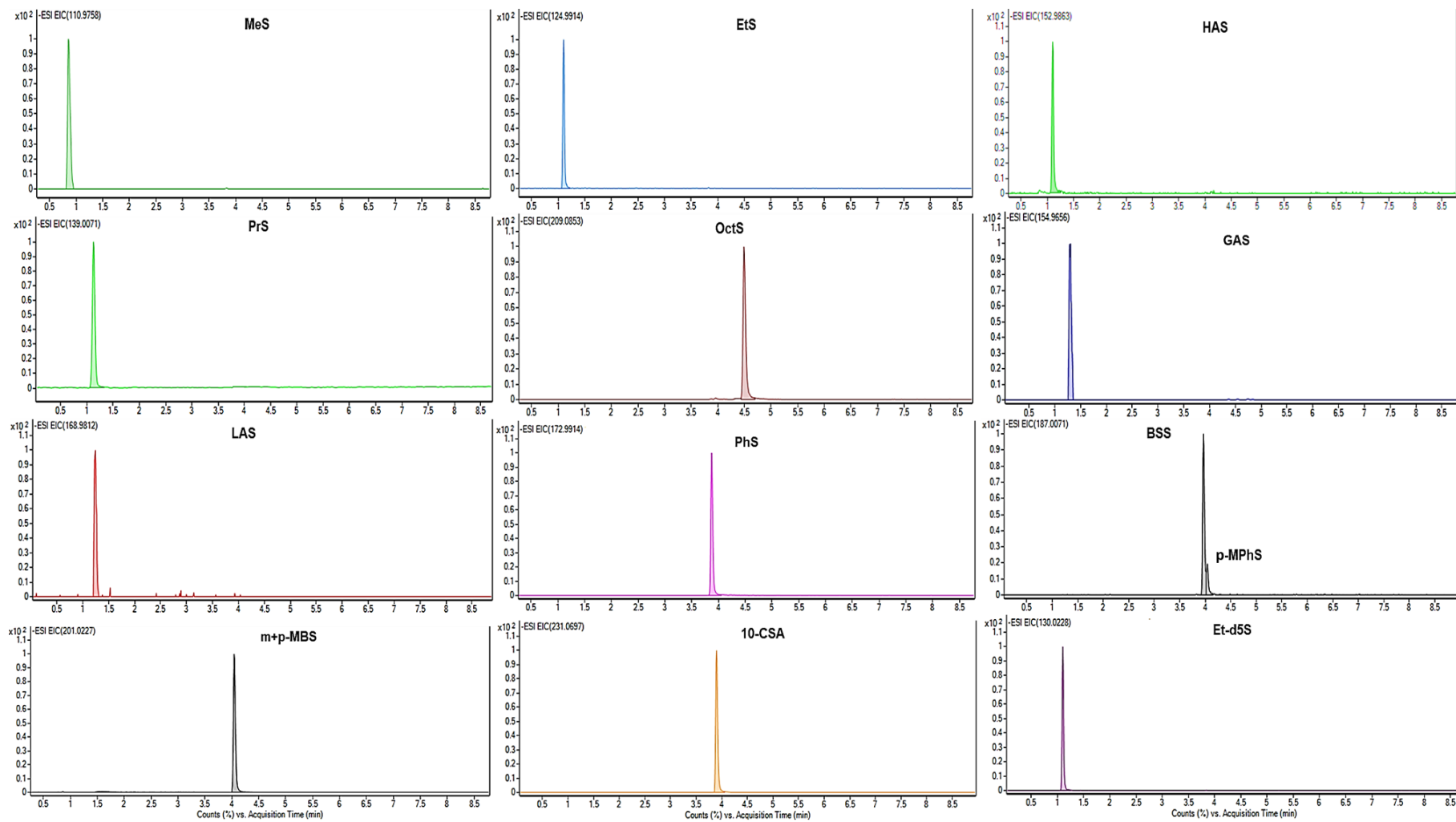
Σε αυτό το υποκεφάλαιο παρουσιάζονται οι βελτιστοποιημένες φασματομετρικές συνθήκες ανάλυσης καθώς και τα στάδια επικύρωσης της μεθόδου για τον προσδιορισμό των συντεθειμένων ενώσεων. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί πως εκτός από τις συντεθειμένες ενώσεις, συμπεριλήφθηκαν και οι εμπορικά διαθέσιμες ενώσεις MeS, EtS και Et-d5S, ως εσωτερικό πρότυπο, αλλά και το 10-CSA που αν και σουλφονικό οξύ χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση των OS που προέρχονται από τα μονοτερπένια [400,401]. Στον Πίνακα 28 παρουσιάζονται οι βελτιστοποιημένες παράμετροι καθώς και οι ακριβείς μάζες μητρικών και θυγατρικών ιόντων των αναλυτών. Το σφάλμα μάζας αντιστοιχεί στη διαφορά μεταξύ της θεωρητικής και της πειραματικής τιμής της μάζας των μητρικών ιόντων. Ως αποδεκτό όριο σφάλματος θεωρούνται τα  $\pm 5$

ppm. Η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών ανάλυσης πραγματοποιήθηκε με πειράματα ανάλυσης με έγχυση σε ροή (Flow Injection Analysis, FIA), δηλαδή με άμεση εισαγωγή πρότυπου διαλύματος, σε μίγμα διαλυτών A/B, 50:50 (v/v) από τον κάθε αναλύτη στο σύστημα απουσία της χρωματογραφικής στήλης. Λήφθηκαν φάσματα τόσο στη λειτουργία MS mode όσο και στην Targeted MS/MS ώστε να προσδιοριστεί η μέγιστη απόκριση του μητρικού ιόντος αλλά και η μεγαλύτερη αφθονία των αντίστοιχων θυγατρικών ιόντων.

**Πίνακας 28: Ακριβείς μάζες των μητρικών και θυγατρικών ιόντων των αναλυτών και βελτιστοποιημένες φασματομετρικές συνθήκες ανάλυσης.**

Ενώσεις	Μητρικό ión [M-H] <sup>-</sup>	Σφάλμα μάζας (ppm)	Δυναμικό Θραυσματοποίησης (V)	Θυγατρικά ιόντα	Ενέργεια Σύγκρουσης (eV)
MeS	110,9758	-2,70	380	·SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (79,9572)	27
				·SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (95,9523)	
EtS	124,9914	+0,80	400	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (96,9601)	16
				·SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (79,9572)	
PrS	139,0071	-2,88	350	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (96,9601)	17
				·SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (79,9572)	
OctS	209,0853	-0,48	360	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (96,9601)	23
				·SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (79,9572)	
BS	187,0071	+1,07	360	·SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (95,9523)	25
				·SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (79,9572)	
PhS	172,9914	+2,89	360	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O· (93,0340)	17
				·SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (79,9572)	
m-MBS	201,0227	-1,60	400	·SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (95,9523)	27
				·SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (79,9572)	
p-MBS	201,0227	+4,48	400	·SO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (95,9523)	27
				·SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (79,9572)	
p-MPhS	187,0071	+3,48	400	C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> O· (107,0497)	17
				·SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (79,9572)	
HAS	152,9863	-1,56	400	·SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (79,9572)	21
				HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (96,9601)	
GAS	154,9656	+2,58	390	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (96,9601)	19
				C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> (75,0082)	
LAS	168,9812	+0,59	400	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (96,9601)	14
				C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup> (75,0082)	
Et-d5S	130,0228	+3,87	390	DSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (97,9658)	22
				·SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (79,9572)	
10-CSA	231,0697	+1,30	400	-	-

Στην Εικόνα 61 παρουσιάζονται τα χρωματογραφήματα των αναλυτών.



Εικόνα 61: Χρωματογράφημα των αναλυτών.

Για τη διασφάλιση της ποιότητας και την αξιολόγηση της ακολουθούμενης μεθόδου πραγματοποιήθηκαν πειράματα για την ειδικότητα, τη γραμμικότητα, την πιστότητα (επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα), την ορθότητα και τα όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης. Αναλυτικοί πίνακες παρατίθενται στο Παράρτημα (50-53). Από τα πειράματα επικύρωσης η μέθοδος κρίθηκε κατάλληλη για τον προσδιορισμό των OS. Επιπλέον με τη μέθοδο αυτή είναι δυνατός ο προσδιορισμός OS των οποίων οι πρότυπες ουσίες δεν ήταν διαθέσιμες. Η ταυτοποίηση αυτών των ενώσεων βασίστηκε τόσο σε δεδομένα για τις ακριβείς μάζες των μητρικών ιόντων από τη διεθνή βιβλιογραφία, των οποίων τα δευτερεύοντα ιόντα αντιστοιχούν σε  $\cdot\text{SO}_3^-$ ,  $\cdot\text{SO}_4^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  και για την περίπτωση των NOS σε επιπλέον απώλεια του  $\text{HNO}_3$ , όπως συνηθίζεται σε παρόμοιες μελέτες. Για την ποσοτικοποίηση αυτών των ενώσεων χρησιμοποιήθηκαν οι παράγοντες απόκρισης ενώσεων με παραπλήσιες δομές [186,192,400-408]. Στον Πίνακα 54 του Παραρτήματος δίνονται στοιχεία για την ανίχνευση και την ποσοτικοποίηση των ενώσεων.

## 9.6 Προκατεργασία δειγμάτων

Μετά την παραλαβή των δειγμάτων αιωρούμενων σωματιδίων (φίλτρα) πραγματοποιείται η εκχύλιση των OS με 10 mL μείγματος διαλυτών ακετονιτριλίου/νερού (9:1) σε λουτρό υπερήχων για 30 min. Το στάδιο επαναλαμβάνεται συνολικά τρεις φορές, με τη διαφορά ότι στην τρίτη εκχύλιση ο όγκος εκχύλισης είναι 5 mL. Στη συνέχεια ακολουθεί το στάδιο της προσυγκέντρωσης με εξάτμιση της μεγαλύτερης ποσότητας διαλύτη σε περιστροφικό εξατμιστήρα στους 35°C μέχρι περίπου τα 2-3 mL. Ο όγκος αυτός καθαρίζεται με φίλτρο σύριγγας, PTFE 0,2 μm (Agilent Captiva Premium). Στη συνέχεια πραγματοποιείται ήπια εξάτμιση μέχρι ξηρού στους 40°C και στο δείγμα προστίθεται 0,5 mL εσωτερικού προτύπου (Et-d5S, 100 ppb ACN/H<sub>2</sub>O 9:1), όπου και είναι έτοιμο για ανάλυση.

## 9.7 Δειγματοληψία

Δείγματα ΑΣ<sub>2,5</sub> συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια ενός έτους στον σταθμό της οδού Αριστοτέλους (κέντρο Αθήνας). Οι δειγματοληψίες έγιναν επί 24ώρου

βάσεως με τη βοήθεια δειγματολήπτη μεσαίου όγκου (Zambelli Explorer Plus) σε τέσσερις εποχιακές περιόδους. Κάθε περίοδος περιλαμβάνει 14 δείγματα και 1 λευκό δείγμα οι οποίες διήρκησαν από: 29/1/2015-11/2/2015 (χειμώνας), 31/3/2015-13/4/2015 (άνοιξη), 11/6/2015-28/6/2015 (καλοκαίρι) και 26/10/2015-8/11/2015 (φθινόπωρο). Τα δείγματα συλλέχθηκαν σε φίλτρα ινών χαλαζία (47 mm) με τη ροή του δειγματολήπτη να είναι 38,3 L min<sup>-1</sup>. Τα δεδομένα για μετεωρολογικές παραμέτρους (T) καθώς και για τα επίπεδα των ανόργανων ενώσεων της αέριας φάσης (O<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub> και SO<sub>2</sub>) παρασχέθηκαν από το Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών, τα δεδομένα των οποίων φαίνονται στον Πίνακα 29.

**Πίνακας 29: Συγκεντρώσεις των ΑΣ<sub>2,5</sub> και των ανόργανων ενώσεων (μg m<sup>-3</sup>) της αέριας φάσης για όλες τις εποχιακές περιόδους.**

Παράμετρος	Χειμώνας	Άνοιξη	Καλοκαίρι	Φθινόπωρο	Όλα τα δείγματα
					Μέση τιμή (εύρος)
		Μέση τιμή ± SD			
AΣ <sub>2,5</sub> (μg m <sup>-3</sup> )	30,8 ± 49,3	16,6 ± 14,4	13,8 ± 4,59	31,6 ± 17,1	23,2 (3,01-200)
O <sub>3</sub> (μg m <sup>-3</sup> )	20,8 ± 9,49	34,2 ± 10,6	29,9 ± 13,1	23,2 ± 14,0	27,0 (5,58-52,9)
NO <sub>x</sub> (μg m <sup>-3</sup> )	77,7 ± 33,3	71,2 ± 27,5	72,6 ± 20,8	130 ± 80,6	87,8 (24,8-253)
SO <sub>2</sub> (μg m <sup>-3</sup> )	14,0 ± 2,61	3,34 ± 2,44	2,92 ± 1,71	3,02 ± 1,37	6,13 (2,00-19,9)
T (°C)	11,5 ± 4,2	14,4 ± 2,48	24,8 ± 2,33	15,6 ± 0,64	16,6 (3,40-29,8)

## 9.8 Αποτελέσματα/Συζήτηση

Οι συγκεντρώσεις των OS παρουσιάζονται στον Πίνακα 30, ενώ οι εποχιακές διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των διαφόρων OS ομάδων παρουσιάζονται στο Σχήμα 38. Αξίζει να σημειωθεί ότι εξαιτίας της έλλειψης προτύπων πιθανά ισομερή των υπό μελέτη ενώσεων θεωρούνται ως μία ένωση, έτσι παρουσιάζεται το άθροισμα των ισομερών [401,404]. Η κατηγοριοποίηση των OS έγινε είτε βάσει κοινού υποκινητή όπως: ισοπρένιο (iOS), μονοτερπένια (mtOS), αλκάνια (alkOS) και ναφθαλίνια (narOS), είτε βάσει παρόμοιας δομής της ένωσης όπως αλκυλο-OS (alkylOS), αρωματικά OS (aromOS) και νιτροοξυ-OS (NOS) ενώ η ομάδα msOS σχετίζεται με OS με μεικτές πηγές και συζητείται ξεχωριστά.

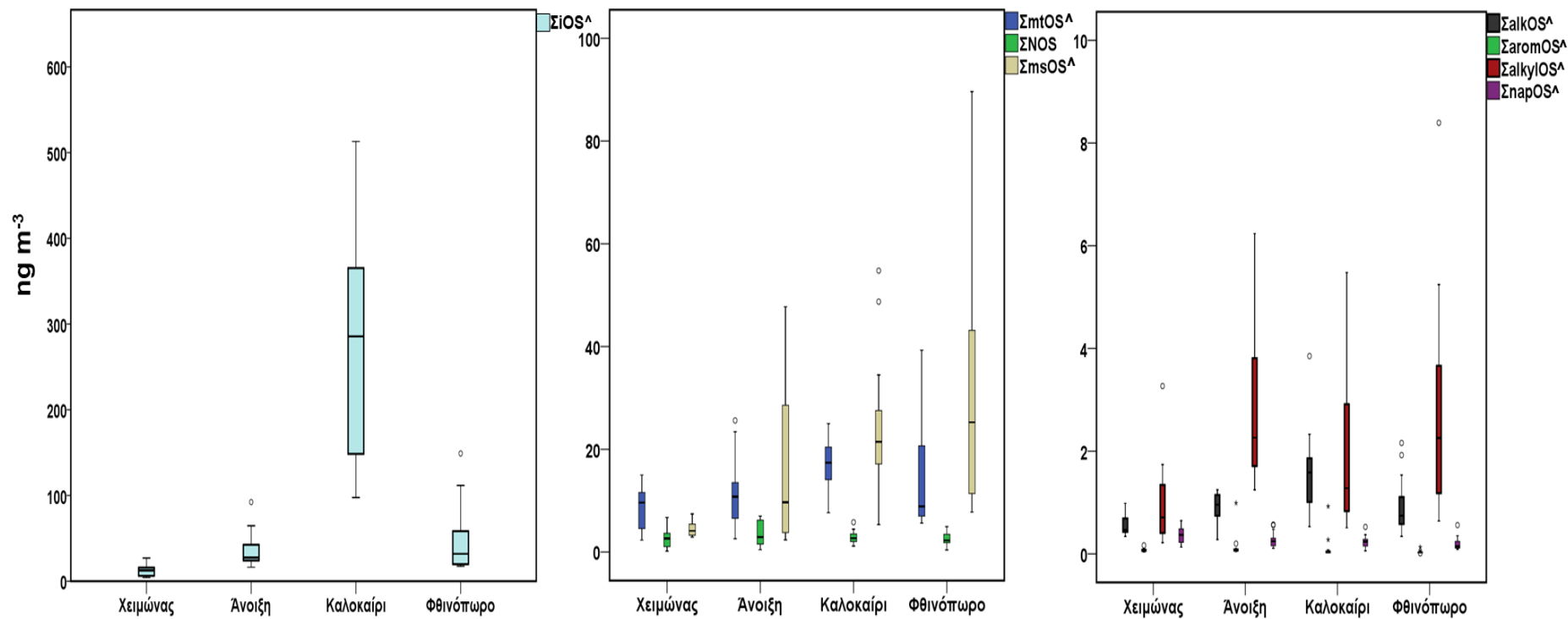
### 9.8.1 OS ισοπρενίου (iOS)

Η iOS ομάδα αποτέλεσε την πιο άφθονη ομάδα OS ενώσεων, με τις συγκεντρώσεις των ενώσεων που την απαρτίζουν να παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, με το ΣiOS να αυξάνεται κατά 21 φορές από τον χειμώνα στο καλοκαίρι με τις πιο

χαρακτηριστικές αυξήσεις να σημειώνονται για τις ενώσεις iOS215 και iOS211, των οποίων οι συγκεντρώσεις την περίοδο του καλοκαιριού ήταν σχεδόν 54 και 22 φορές, αντίστοιχα, υψηλότερες από του χειμώνα. Παρόμοιου επιπέδου αυξήσεις έχουν παρατηρηθεί και σε άλλες αστικές περιοχές της Κίνας, που μπορούν να εξηγηθούν τόσο από τη μεγάλη αφθονία του ισοπρενίου αλλά και τις εντονότερες επικρατούσες φωτοχημικές διεργασίες [404,410].

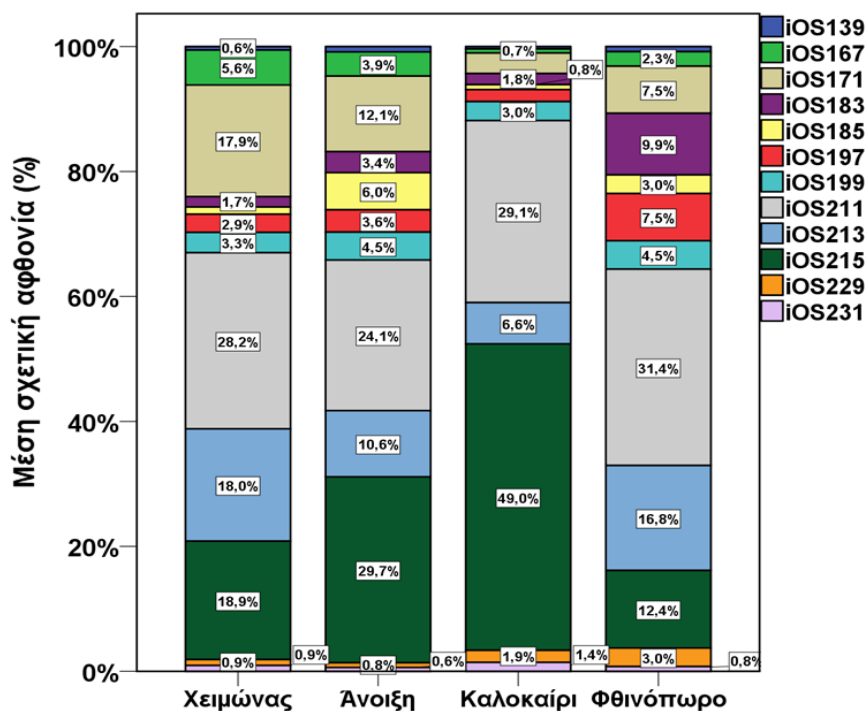
**Πίνακας 30: Συγκεντρώσεις των OS (ng m<sup>-3</sup>) κατά τη διάρκεια κάθε εποχής.**

Ενώσεις (ng m <sup>-3</sup> )	Χειμώνας	Άνοιξη	Καλοκαίρι	Φθινόπωρο	Όλα τα δείγματα
	Μέση τιμή ± SD				
MeS	0,493 ± 0,384	2,05 ± 1,37	1,35 ± 0,996	1,96 ± 1,82	1,46 (5,11 10 <sup>-2</sup> -6,84)
EtS	9,41 10 <sup>-2</sup> ± 0,134	0,189 ± 0,125	0,135 ± 0,375	0,184 ± 0,159	0,151 (2,56 10 <sup>-3</sup> -1,43)
PrS	0,167 ± 0,246	0,243 ± 0,163	0,101 ± 0,153	0,174 ± 0,239	0,171 (8,07 10 <sup>-3</sup> -0,888)
OctS	0,250 ± 0,224	0,372 ± 0,140	0,259 ± 0,255	0,452 ± 0,179	0,333 (2,33 10 <sup>-3</sup> -0,108)
BS	1,65 10 <sup>-2</sup> ± 1,12 10 <sup>-2</sup>	7,27 10 <sup>-2</sup> ± 0,145	5,94 10 <sup>-2</sup> ± 0,127	5,97 10 <sup>-3</sup> ± 3,24 10 <sup>-3</sup>	3,87 10 <sup>-2</sup> (2,67 10 <sup>-2</sup> -0,576)
PhS	1,65 10 <sup>-2</sup> ± 1,31 10 <sup>-2</sup>	ND	ND	1,35 10 <sup>-2</sup> ± 3,24 10 <sup>-3</sup>	9,18 10 <sup>-3</sup> (3,52 10 <sup>-3</sup> -0,102)
m+p-MBS	2,58 10 <sup>-2</sup> ± 2,73 10 <sup>-2</sup>	3,62 10 <sup>-2</sup> ± 4,07 10 <sup>-2</sup>	9,61 10 <sup>-3</sup> ± 2,23 10 <sup>-2</sup>	7,01 10 <sup>-3</sup> ± 5,48 10 <sup>-3</sup>	1,96 10 <sup>-2</sup> (2,33 10 <sup>-3</sup> -1,08)
p-MPhS	1,39 10 <sup>-2</sup> ± 4,04 10 <sup>-3</sup>	3,49 10 <sup>-2</sup> ± 8,60 10 <sup>-2</sup>	4,55 10 <sup>-2</sup> ± 9,27 10 <sup>-2</sup>	1,09 10 <sup>-2</sup> ± 1,15 10 <sup>-2</sup>	2,63 10 <sup>-2</sup> (1,76 10 <sup>-3</sup> -0,358)
HAS	1,35 ± 0,595	2,91 ± 1,81	10,5 ± 3,07	4,88 ± 3,81	4,91 (0,530-15,8)
GAS	2,95 ± 0,853	8,71 ± 8,39	11,5 ± 10,3	21,6 ± 15,2	11,2 (0,626-59,0)
LAS	0,232 ± 0,280	3,96 ± 4,66	2,51 ± 3,21	5,25 ± 5,44	2,99 (0,123-16,9)
OS ισοπρενίου (iOS)					
iOS139	7,29 10 <sup>-2</sup> ± 0,133	0,313 ± 0,204	1,03 ± 0,568	0,407 ± 0,426	0,456 (5,47 10 <sup>-4</sup> -1,85)
iOS167	0,725 ± 0,502	1,41 ± 0,793	1,78 ± 0,519	1,14 ± 1,09	1,26 (0,164-4,11)
iOS171	2,32 ± 1,84	4,41 ± 4,13	8,91 ± 8,03	3,73 ± 3,30	4,84 (0,242-31,7)
iOS183	0,233 ± 0,198	1,23 ± 1,19	4,80 ± 3,06	4,87 ± 4,10	2,78 (0,123-15,1)
iOS185	0,149 ± 0,100	2,18 ± 2,14	2,15 ± 1,09	1,47 ± 1,36	1,49 (0,123-7,43)
iOS197	0,373 ± 0,279	1,30 ± 0,932	5,20 ± 2,19	3,73 ± 3,30	2,65 (0,123-12,9)
iOS199	0,423 ± 0,439	1,63 ± 1,95	8,23 ± 9,61	2,24 ± 2,10	3,13 (0,123-18,2)
iOS211	3,65 ± 2,49	8,78 ± 7,21	78,9 ± 38,2	15,5 ± 10,1	26,7 (0,510-134)
iOS213	2,33 ± 1,07	3,87 ± 3,42	17,9 ± 10,6	8,30 ± 7,41	8,10 (0,775-43,1)
iOS215	2,46 ± 0,949	10,8 ± 5,53	133 ± 89,8	6,13 ± 7,34	38,1 (0,976-313)
iOS229	ND	0,276 ± 0,259	5,19 ± 3,15	1,46 ± 1,81	1,76 (0,123-12,7)
iOS231	ND	0,224 ± 0,229	3,91 ± 2,05	0,378 ± 0,387	1,16 (0,123-8,30)
ΣiOS	12,9 ± 7,07	36,5 ± 21,7	271 ± 126	49,4 ± 40,2	92,4 (4,32-513)
OS μονοτερπενίων (mtOS)					
mtOS249	2,34 ± 1,08	2,25 ± 1,51	2,95 ± 1,47	2,26 ± 1,24	2,45 (0,365-6,39)
mtOS251	1,61 ± 0,537	2,71 ± 0,857	3,25 ± 0,963	2,82 ± 2,04	2,60 (0,685-7,16)
mtOS267	0,928 ± 0,597	2,33 ± 1,67	4,25 ± 2,13	3,56 ± 2,98	2,77 (0,324-9,90)
mtOS279	2,59 ± 2,07	4,17 ± 2,73	5,67 ± 2,35	5,54 ± 4,43	4,49 (3,01 10 <sup>-2</sup> -14,8)
mtOS281	0,989 ± 0,814	0,189 ± 0,135	1,05 ± 0,294	0,421 ± 0,689	0,663 (4,61 10 <sup>-3</sup> -2,41)
ΣmtOS	8,47 ± 4,02	11,7 ± 6,39	17,2 ± 5,09	14,6 ± 10,9	13,0 (2,32-39,3)
Νιτροξυ-OS (NOS)					
iNOS260	0,0275 ± 0,00374	0,0314 ± 0,00455	0,319 ± 0,188	0,0415 ± 0,0304	0,105 (0,0225-0,676)
mtNOS294	1,71 ± 1,21	2,39 ± 1,76	1,83 ± 1,12	1,06 ± 0,577	1,75 (0,0545-5,36)
iNOS296	0,662 ± 0,477	0,807 ± 0,509	0,418 ± 0,175	1,10 ± 0,595	0,748 (0,0676-2,34)
mtNOS310	0,144 ± 0,105	0,168 ± 0,0974	0,139 ± 0,0491	0,147 ± 0,0716	0,150 (0,00233-0,339)
dNOS326	0,117 ± 0,0787	0,165 ± 0,106	0,209 ± 0,0734	0,137 ± 0,0896	0,157(0,0148-0,395)
ΣNOS	2,66 ± 1,81	3,56 ± 2,34	2,91 ± 1,29	2,49 ± 1,23	2,91 (0,166-7,01)
OS ναφθαλινίων (napOS)					
napOS257	8,05 10 <sup>-2</sup> ± 3,69 10 <sup>-2</sup>	4,05 10 <sup>-2</sup> ± 2,62 10 <sup>-2</sup>	2,90 10 <sup>-2</sup> ± 1,97 10 <sup>-2</sup>	5,01 10 <sup>-2</sup> ± 3,56 10 <sup>-2</sup>	5,00 10 <sup>-2</sup> (3,52 10 <sup>-3</sup> -0,153)
napOS273	3,90 10 <sup>-2</sup> ± 2,33 10 <sup>-2</sup>	2,88 10 <sup>-2</sup> ± 2,04 10 <sup>-2</sup>	2,15 10 <sup>-2</sup> ± 1,62 10 <sup>-2</sup>	3,59 10 <sup>-2</sup> ± 2,65 10 <sup>-2</sup>	3,13 10 <sup>-2</sup> (3,52 10 <sup>-3</sup> -0,106)
napOS275	7,03 10 <sup>-2</sup> ± 3,47 10 <sup>-2</sup>	4,60 10 <sup>-2</sup> ± 2,52 10 <sup>-2</sup>	2,73 10 <sup>-2</sup> ± 1,44 10 <sup>-2</sup>	1,97 10 <sup>-2</sup> ± 1,65 10 <sup>-2</sup>	4,08 10 <sup>-2</sup> (3,52 10 <sup>-3</sup> -0,138)
napOS320	5,80 10 <sup>-3</sup> ± 5,97 10 <sup>-3</sup>	1,15 10 <sup>-2</sup> ± 5,95 10 <sup>-3</sup>	8,31 10 <sup>-3</sup> ± 9,62 10 <sup>-3</sup>	1,17 10 <sup>-2</sup> ± 4,63 10 <sup>-3</sup>	9,34 10 <sup>-3</sup> (3,52 10 <sup>-3</sup> -0,0291)
mnapOS217	1,71 10 <sup>-2</sup> ± 4,87 10 <sup>-3</sup>	2,20 10 <sup>-2</sup> ± 8,09 10 <sup>-3</sup>	1,90 10 <sup>-2</sup> ± 1,58 10 <sup>-2</sup>	ND	1,54 10 <sup>-2</sup> (3,52 10 <sup>-3</sup> -0,0545)
mnapOS231	9,08 10 <sup>-2</sup> ± 6,02 10 <sup>-2</sup>	6,05 10 <sup>-2</sup> ± 4,25 10 <sup>-2</sup>	1,37 10 <sup>-2</sup> ± 1,16 10 <sup>-2</sup>	4,75 10 <sup>-2</sup> ± 2,73 10 <sup>-2</sup>	5,31 10 <sup>-2</sup> (3,52 10 <sup>-3</sup> -0,204)
mnapOS287	6,55 10 <sup>-2</sup> ± 3,41 10 <sup>-2</sup>	3,64 10 <sup>-2</sup> ± 2,37 10 <sup>-2</sup>	3,71 10 <sup>-2</sup> ± 1,96 10 <sup>-2</sup>	3,05 10 <sup>-2</sup> ± 3,15 10 <sup>-2</sup>	4,24 10 <sup>-2</sup> (3,52 10 <sup>-3</sup> -0,125)
mnapOS289	1,32 10 <sup>-2</sup> ± 3,85 10 <sup>-3</sup>	3,10 10 <sup>-2</sup> ± 8,42 10 <sup>-2</sup>	8,36 10 <sup>-2</sup> ± 9,72 10 <sup>-2</sup>	ND	3,28 10 <sup>-2</sup> (3,52 10 <sup>-3</sup> -0,362)
ΣnapOS	0,382 ± 0,165	0,277 ± 0,154	0,239 ± 0,118	0,202 ± 0,131	0,275 (5,91 10 <sup>-2</sup> -0,649)
OS αλκανίων (alkOS)					
cdOS251	8,55 10 <sup>-2</sup> ± 7,67 10 <sup>-2</sup>	0,387 ± 0,173	0,744 ± 0,634	0,373 ± 0,329	0,397 (2,33 10 <sup>-3</sup> -2,42)
cdOS265	0,197 ± 0,126	0,227 ± 0,104	0,291 ± 0,113	0,230 ± 0,152	0,236 (2,33 10 <sup>-3</sup> -0,548)
dOS269	5,75 10 <sup>-2</sup> ± 5,88 10 <sup>-3</sup>	7,05 10 <sup>-2</sup> ± 4,18 10 <sup>-2</sup>	0,139 ± 6,24 10 <sup>-2</sup>	0,125 ± 0,102	9,79 10 <sup>-2</sup> (2,33 10 <sup>-3</sup> -0,346)
dOS295	6,34 10 <sup>-2</sup> ± 3,21 10 <sup>-2</sup>	0,109 ± 6,64 10 <sup>-2</sup>	0,244 ± 8,34 10 <sup>-2</sup>	0,127 ± 0,104	0,136 (1,63 10 <sup>-2</sup> -0,375)
doOS279	0,145 ± 9,02 10 <sup>-2</sup>	0,118 ± 6,12 10 <sup>-2</sup>	0,175 ± 0,162	9,38 10 <sup>-2</sup> ± 7,20 10 <sup>-2</sup>	0,133 (2,33 10 <sup>-3</sup> -0,679)
ΣalkOS	0,548 ± 0,191	0,912 ± 0,287	1,59 ± 0,811	0,949 ± 0,559	1,00 (0,279-3,85)



Σχήμα 38: Εποχιακές διακυμάνσεις των διαφόρων OS ομάδων. Η επισήμανση « $\wedge$ » υποδηλώνει στατιστικώς σημαντική διαφορά ( $p < 0,05$ ).

Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι η ένωση iOS211 ήταν η πιο άφθονη κατά την ψυχρή περίοδο, αντίθετα τη θερμή περίοδο η πιο άφθονη ένωση ήταν η iOS215 (Σχήμα 39), η οποία την περίοδο του καλοκαιριού συνεισέφερε σχεδόν στο 50% της συνολικής συγκέντρωσης των iOS. Το iOS215 αποδίδεται στον θειικό εστέρα της 2-μεθυλοτετρόλης, η οποία ακολουθεί σχηματισμό παρόμοιο με τις 2-μεθυλοτετρόλες και εξαρτάται από την αφθονία των θειικών σωματιδίων [133]. Σε άλλα μέρη τα iOS έχουν βρεθεί σε μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Για παράδειγμα, την περίοδο του καλοκαιριού σε αστική περιοχή αλλά και σε ορεινή περιοχή των ΗΠΑ, το ΣiOS ήταν πάνω από 2000 και 1000 ng m<sup>-3</sup> αντίστοιχα [410,417], ενώ σε βορειότερες περιοχές της Ευρώπης, όπως στο Βέλγιο και στις Σκανδιναβικές χώρες, βρέθηκαν πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις (<15,0 ng m<sup>-3</sup>) [412,413]. Σημαντική επίσης εποχιακή διακύμανση παρατηρήθηκε και σε περιοχή της Κίνας, με τις συγκεντρώσεις τους, ωστόσο, χαμηλότερες από αυτής της μελέτης (76,5 ± 93,4 ng m<sup>-3</sup>) [402], με τις συγκεντρώσεις να είναι στα ίδια επίπεδα με αυτές που προσδιορίστηκαν στην πόλη της Αϊόβα [415].



Σχήμα 39: Μέση σχετική αφθονία (%) των iOS ενώσεων.



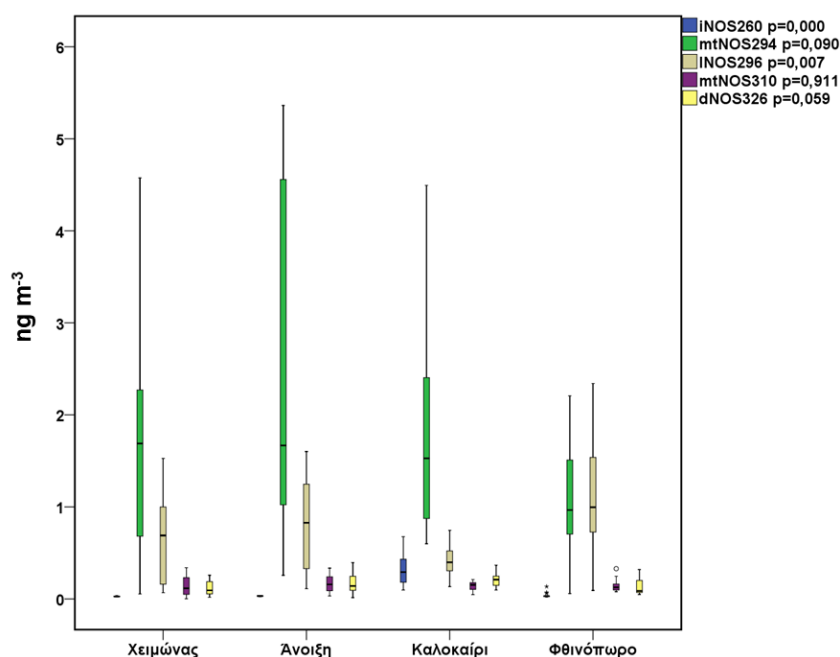
### 9.8.2 OS μονοτερπενίων (mtOS)

Όλες οι ενώσεις των mtOS παρουσίασαν αυξημένες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, αν και όχι σε παρόμοια επίπεδα με αυτά που παρατηρήθηκαν για τα iOS. Για παράδειγμα το ΣmtOS κατά την περίοδο του καλοκαιριού ήταν 2 φορές μεγαλύτερο από αυτό του χειμώνα, με παρόμοιες διακυμάνσεις να έχουν παρατηρηθεί και σε περιοχές της Κίνας [404] ενώ σε άλλες η μέγιστη μέση συγκέντρωση βρέθηκε για την περίοδο της άνοιξης [402]. Οι αυξήσεις των συγκεντρώσεων την περίοδο του καλοκαιριού μπορούν να εξηγηθούν, όπως και στην περίπτωση του ισοπρενίου, με τις αυξημένες εκπομπές των μονοτερπενίων αλλά και της ενίσχυσης των φωτοχημικών αντιδράσεων. Ιδιαίτερα αυξημένες συγκεντρώσεις έχουν παρατηρηθεί στην Ατλάντα των ΗΠΑ ( $>60 \text{ ng m}^{-3}$ ) [405], ενώ ήταν στα ίδια επίπεδα με αυτά που βρέθηκαν σε περιοχές της Ανατολικής Γερμανίας και της Κίνας [401]. Από τα mtOS η πιο άφθονη σε όλες τις εποχιακές περιόδους ήταν η mtOS279, το οποίο αποδίδεται στον θειικό εστέρα του 10-υδρόξυπινονικού οξέος το οποίο παράγεται κυρίως από το  $\alpha$ -πινένιο αλλά και από άλλα μονοτερπένια, παρουσία  $\text{NO}_x$  και υψηλής οξύτητας θειικών αερολυμάτων [185]. Σχετικά με την πιο άφθονη ένωση των mtOS σε άλλες μελέτες έχει παρατηρηθεί η mtOS281, η οποία σχηματίζεται από διάφορα μονοτερπένια, για αστική περιοχή της Ατλάντα [405], ενώ τόσο για αγροτική περιοχή της ανατολικής Γερμανίας αλλά και περιοχή υποβάθρου της Κίνας η mtOS267 ήταν η πιο άφθονη [401]. Αντίθετα, σε αστική περιοχή στη Σανγκάη η πιο άφθονη ένωση ήταν η mt249 [404] η οποία έχει σημαντικό αριθμό πιθανών υποκινητών [400].

### 9.8.3 Νιτροοξυ-OS (NOS)

Στην ομάδα αυτή συμπεριλαμβάνονται ενώσεις που εκτός από την θειική χαρακτηριστική ομάδα, περιέχουν και νιτρική χαρακτηριστική ομάδα. Το ΣNOS δεν παρουσίασε σημαντική διακύμανση, όμως παρατηρώντας τις μεμονωμένες NOS ενώσεις διαπιστώνονται διαφορετικές διακυμάνσεις για κάποιες από αυτές (Σχήμα 40). Για παράδειγμα, η iNOS260, η οποία αποδίδεται στον νιτροοξυ-θειικό εστέρα της 2-μεθυλοτετρόλης παρουσίασε σημαντική αύξηση κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, με περίπου 10 φορές υψηλότερες συγκεντρώσεις από αυτές που εντοπίστηκαν τις άλλες εποχές, δείχνοντας, όπως και στην περίπτωση των iOS,

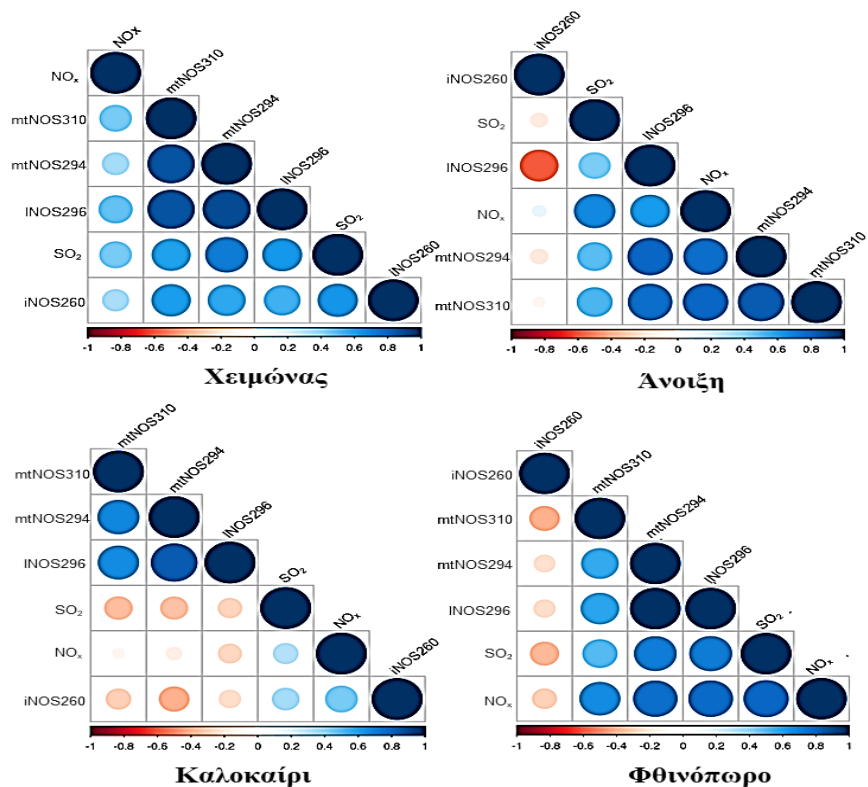
σημαντική εξάρτηση από τις εκπομπές του ισοπρενίου αλλά και από τις ενισχυμένες αντιδράσεις κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, με παρόμοιες διακυμάνσεις να παρατηρούνται και σε άλλη αστική περιοχή [402]. Αντίθετα, η ένωση INOS296 που αποδίδεται σε προϊόν αντίδρασης του λεμονενίου παρουσίασε σημαντικά αυξημένες συγκεντρώσεις κατά τη φθινοπωρινή περίοδο ενώ μειώθηκε κατά την περίοδο του καλοκαιριού, ακολουθώντας παρόμοια τάση με τα NO<sub>x</sub>, όπως έχει αναφερθεί και αλλού για διάφορα mtNOS, συμπεριλαμβανομένου και του INOS296 [402].



**Σχήμα 40: Εποχιακές διακυμάνσεις των μεμονωμένων NOS ενώσεων.**

Οι ενώσεις mtNOS294, mtNOS310 και dNOS326 δεν παρουσίασαν σημαντικές διακυμάνσεις με το πρώτο να παρουσιάζει τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις την άνοιξη και τα δύο τελευταία την καλοκαιρινή περίοδο. Αξίζει να σημειωθεί ότι τα mtNOS294 και mtNOS310 είναι προϊόντα αντίδρασης ποικίλων μονοτερπενίων εξαρτώμενων από διαφορετικούς παράγοντες όπως SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> αλλά και τις ρίζες NO<sub>3</sub> κατά τη διάρκεια της νύχτας [185], με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται σημαντική εποχιακή τάση. Από το Σχήμα 41, στο οποίο παρουσιάζονται οι συσχετίσεις μεταξύ των μεμονωμένων βιογενών ενώσεων NOS, των NO<sub>x</sub> αλλά και του SO<sub>2</sub>, παρατηρούνται τα εξής: σημαντικά ( $p < 0,05$ ) ισχυρές συσχετίσεις παρατηρήθηκαν μεταξύ των μεμονωμένων NOS των μονοτερπενίων καθ' όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας, γεγονός που υποδεικνύει όχι μόνο την πιθανή κοινή

τους αυτή των μονοτερπενίων, αλλά και πιθανούς κοινούς τρόπους σχηματισμού είτε μέσω φωτοξειδωσης παρουσία  $\text{NO}_x$  ή μέσω επαγόμενης από ρίζες  $\text{NO}_3$ , οξειδωση κατά τη διάρκεια της νύχτας [185,416]. Καθ' όλες τις περιόδους, εκτός του καλοκαιριού, τα επίπεδα  $\text{SO}_2$  και  $\text{NO}_x$  φαίνεται να επηρεάζουν τον σχηματισμό των mtNOS, με ισχυρότερες συσχετίσεις των τελευταίων με το  $\text{SO}_2$  να παρατηρούνται τον χειμώνα, ενώ με τα  $\text{NO}_x$  το φθινόπωρο, εποχές που και το  $\text{SO}_2$  και τα  $\text{NO}_x$  παρουσίασαν τη μέγιστη μέση συγκέντρωσή τους. Αντίθετα, το iNOS260, συσχετίστηκε ισχυρότερα με τα  $\text{NO}_x$  κυρίως κατά τη θερινή περίοδο, δείχνοντας τη συνεισφορά τους στον μετασχηματισμό του ισοπρενίου, ενώ η ισχυρότερη συσχέτιση του iNOS260 με το  $\text{SO}_2$  παρατηρήθηκε όπως και για όλα τα mtNOS κατά τη διάρκεια του χειμώνα.

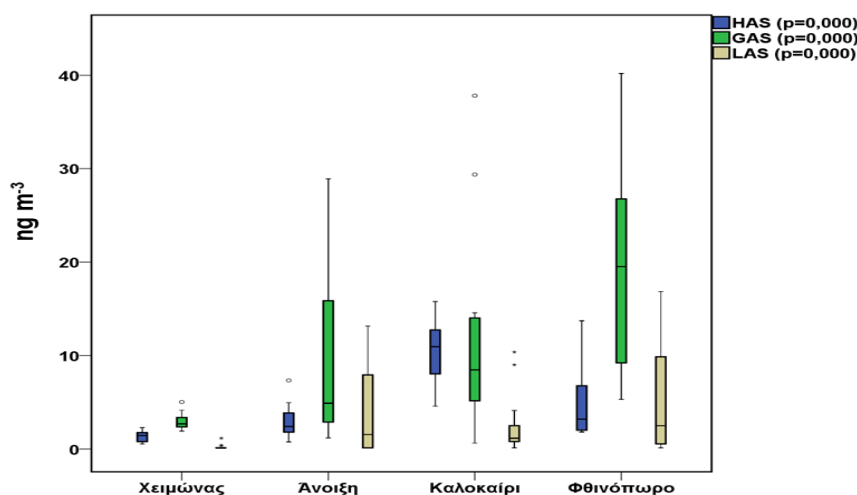


Σχήμα 41: Συσχετίσεις μεταξύ των μεμονωμένων βιογενών NOS, των  $\text{NO}_x$ , του  $\text{SO}_2$  για κάθε εποχιακή περίοδο.

#### 9.8.4 OS με ποικιλία πηγών (msOS)

Στην ομάδα αυτή συγκαταλέγονται ενώσεις με ποικιλία υποκινητών όπως τα GAS, LAS και HAS. Για παράδειγμα, το GAS, μπορεί να σχηματισθεί από τη γλυοξάλη

[399] ή από τη MVK [407]. Η γλυοξάλη με τη σειρά της έχει τόσο βιογενείς όσο και ανθρωπογενείς πηγές [397]. Μπορεί να εκπεμφθεί από την καύση βιομάζας [417] ή να σχηματισθεί από τις αντιδράσεις διαφόρων ενώσεων όπως του ακετυλενίου, του ισοπρενίου και της γλυκολαλδεΐδης, η οποία δύναται να σχηματισθεί από αντιδράσεις του αιθυλενίου, του ισοπρενίου και του βενζολίου [418]. Αντίστοιχα, το HAS σχηματίζεται από τις αντιδράσεις της υδροξυακετόνης η οποία μπορεί να σχηματιστεί από τις αντιδράσεις της ακετόνης και του ισοπρενίου [418], ενώ έχουν προταθεί επίσης ως πιθανές πηγές της τόσο η καύση της βιομάζας όσο και η καύση ορυκτών καυσίμων [419]. Από τις εποχιακές διακυμάνσεις των ενώσεων (Σχήμα 42) παρατηρείται σημαντική αύξηση των επιπέδων του HAS κατά τη διάρκεια της θερινής περιόδου, έχοντας παρόμοια εποχιακή τάση με τις σημαντικότερες ενώσεις iOS, υποδηλώνοντας ως πιθανή πηγή τις αντιδράσεις μετασχηματισμού του ισοπρενίου, όπως υποδηλώνεται και σε άλλη μελέτη [414]. Αντίθετη διακύμανση από το HAS παρουσίασαν το GAS και το LAS, όπου αμφότερες οι ενώσεις αυξήθηκαν σημαντικά την περίοδο του φθινοπώρου, με τη χαμηλότερη μέση συγκέντρωση να εμφανίζεται κατά τη διάρκεια του χειμώνα, υποδηλώνοντας υποκινητή ανθρωπογενούς προέλευσης, όπως και σε άλλες περιοχές όπου παρουσίασαν αντίστοιχη εποχιακή διακύμανση και συνδέθηκαν με τις εκπομπές καύσεων διαφόρων υλικών (βιομάζα, ορυκτά καύσιμα κ.ά.) [419]. Όμως σε άλλες μελέτες, και οι δύο ενώσεις έχουν συνδεθεί με την οξείδωση του ισοπρενίου [402] παρουσιάζοντας αντίθετη εποχιακή τάση.



Σχήμα 42: Εποχιακές διακυμάνσεις των HAS, GAS και LAS.

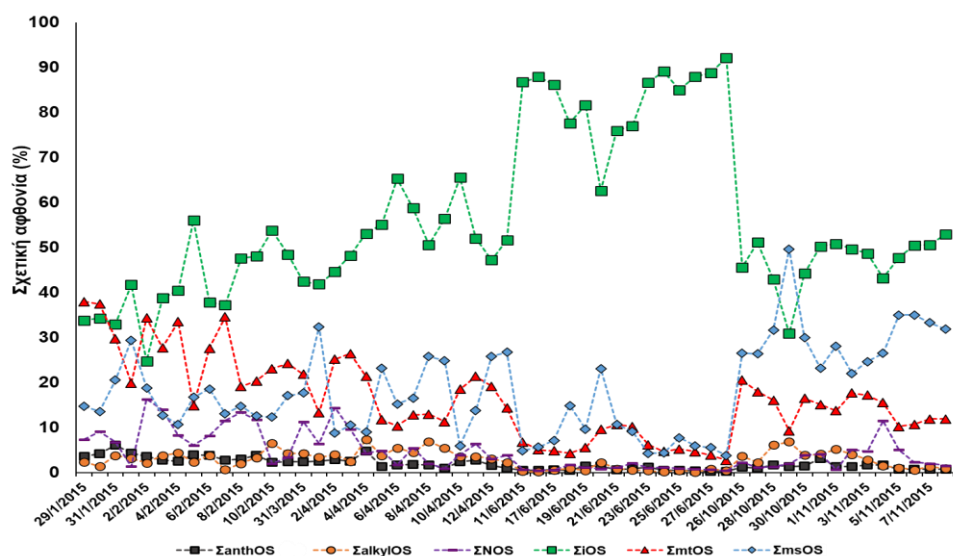
### 9.8.5 Ανθρωπογενή OS και αλκυλο-OS (anthOS και alkylOS)

Στην υποενότητα αυτή θα συζητηθούν οι OS ενώσεις οι οποίες έχουν ανθρωπογενή προέλευση. Όπως παρουσιάστηκε στον Πίνακα Π22 μελετήθηκαν OS ανθρωπογενούς προέλευσης υποκινητών όπως του ναφθαλινίου, του 2-μεθυλοναφθαλινίου, της δεκαλίνης και του κυκλοδεκανίου, τα οποία έχουν προκύψει από μελέτες εργαστηριακών πειραμάτων ελεγχόμενης ατμόσφαιρας [186,187]. Στην κατηγορία των atomOS συμπεριλαμβάνονται OS με αρωματικό δακτύλιο στο μόριό τους όπως τα BS, PhS, m+p-MBS και p-MPhS. Αν και δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως ο σχηματισμός αυτών των ενώσεων, η ύπαρξή τους στα ΑΣ είναι δεδομένη ενώ υπάρχουν ενδείξεις σχηματισμού του PhS από τη φωτοξείδωση του ναφθαλινίου [186] και του BS από την αντίδραση  $SO_4^{\cdot-}$  ριζών με το βενζοϊκό οξύ της υγρής φάσης [420]. Από το Σχήμα 37, όπου παρουσιάστηκαν οι εποχιακές διακυμάνσεις των OS ομάδων, παρατηρήθηκαν διαφορετικές τάσεις πιθανώς εξαρτώμενες τόσο από την αφθονία των υποκινητών όσο και από τις διαφορετικές συνθήκες της εκάστοτε εποχής. Για παράδειγμα, το S<sub>nar</sub>OS, όπως και το PhS παρουσίασαν σημαντική αύξηση κατά την περίοδο του χειμώνα, πιθανώς λόγω και των αυξημένων συγκεντρώσεων των πιθανών υποκινητών τους την ψυχρή περίοδο [349]. Άλλες ενώσεις ανθρωπογενών OS όπως το ΣcdOS, ΣdOS και το BS εμφάνισαν υψηλότερες συγκεντρώσεις την περίοδο του καλοκαιριού υποδηλώνοντας ότι οι συγκεκριμένες συνθήκες της περιόδου ευνοούν τον σχηματισμό αυτών των ενώσεων. Για παράδειγμα, στα προηγούμενα Κεφάλαια συζητήθηκε η αυξημένη αφθονία του BEN τη θερμή περίοδο ως αποτέλεσμα ενισχυμένων δευτερογενών αντιδράσεων, το οποίο αποτελεί πιθανό υποκινητή του BS [420] και επομένως μπορεί να εξηγεί την αύξηση των συγκεντρώσεών του τη θερμή περίοδο. Συγκριτικά με άλλες μελέτες, οι ενώσεις της ομάδας alkOS ήταν στα ίδια επίπεδα με αυτές που βρέθηκαν σε αστική περιοχή στην Πασαντίνα των ΗΠΑ αλλά σημαντικά μειωμένα από αυτά που προσδιορίστηκαν στη Λαχόρη του Πακιστάν [187]. Από τις ενώσεις της ομάδας των atomOS, μόνο το PhS ήταν ελαφρώς αυξημένο σε σχέση με αυτά που ανιχνεύθηκαν στη Λαχόρη, ενώ όλες οι υπόλοιπες ενώσεις ήταν σε χαμηλότερα επίπεδα [421], ενώ στη Σανγκάη σχεδόν δεκαπλάσιες συγκεντρώσεις αναφέρθηκαν για το BS και PhS σε δύο μελέτες [402,404]. Τα alkylOS αποτελούν

σημαντική ομάδα OS ενώσεων με αλυσίδα από 1-έως 24 ατόμων C. Τα alkylOS μεγάλης ανθρακικής αλυσίδας συνδέονται με τις αντιδράσεις ανθρωπογενούς προέλευσης αλκανίων από τις εκπομπές των οχημάτων [422]. Για τα μικρότερου μεγέθους OS, αν και έχουν (C1-C2) έχουν προσδιοριστεί σε διάφορες περιοχές, ακόμα δεν έχουν αποσαφηνιστεί πλήρως οι πιθανές πηγές ή ο σχηματισμός τους [194], ενώ το OctS έχει συνδεθεί και αυτό με σχηματισμό ανθρωπογενών υποκινητών [402]. Σε αυτή τη μελέτη, τα MeS, EtS και PrS παρουσίασαν ίδια εποχιακή διακύμανση με τις μέγιστες μέσες συγκεντρώσεις να παρατηρούνται κατά τη διάρκεια της άνοιξης ενώ το OctS κατά τη διάρκεια του φθινοπώρου. Παραπλήσιες συγκεντρώσεις έχουν αναφερθεί για το MeS σε αγροτική περιοχή στην Αλαμπάμα [423], ενώ στη Σανγκάη οι συγκεντρώσεις του OctS ήταν υπερδιπλάσιες από αυτής της μελέτης [402].

### 9.8.6 Συνεισφορά των OS ομάδων στο ΣΟΣ και στη CAΣ<sub>2,5</sub>

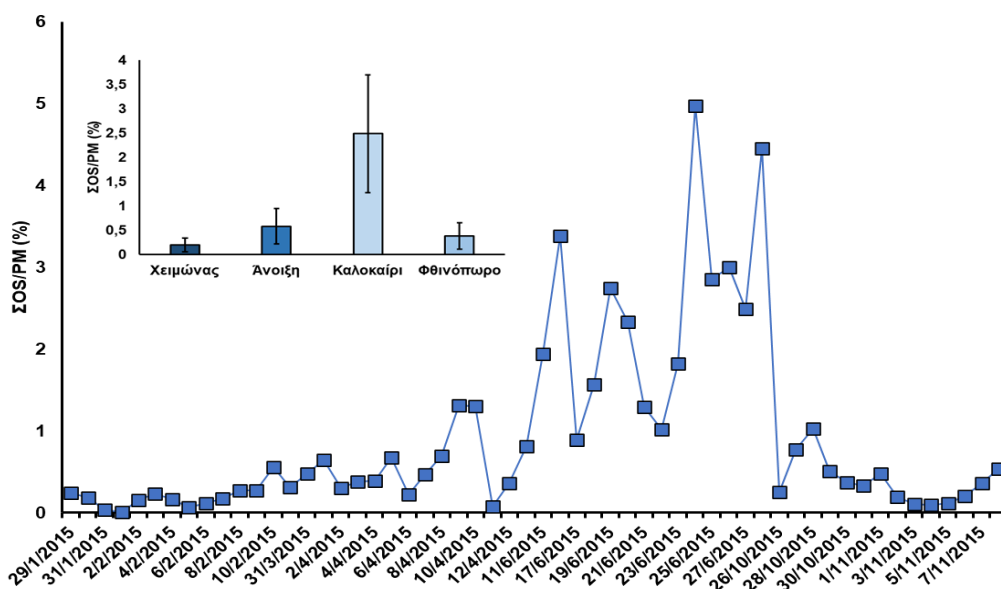
Στο Σχήμα 43 παρουσιάζονται οι σχετικές αφθονίες των διαφορετικών OS ομάδων στο ΣΟΣ. Να σημειωθεί ότι το ΣanthOS περιλαμβάνει το ΣaromOS, το ΣnarOS και το ΣalkOS. Το ΣmsOS αντιστοιχεί στο άθροισμα των OS με πολλαπλές πιθανές πηγές (HAS, GAS και LAS).



Σχήμα 43: Ημερήσια σχετική αφθονία των διαφόρων OS ομάδων.

Όπως είναι εμφανές από το παραπάνω σχήμα, το ισοπρένιο ήταν ο κυρίαρχος συνεισφέρων στον σχηματισμό των OS ενώσεων, με τη μέση συνεισφορά των

iOS καθ' όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας να είναι  $55,9 \pm 17,9\%$ . Η συνεισφορά αυξάνεται σημαντικά κατά τη θερινή περίοδο με την αντίστοιχη μέση τιμή να είναι  $83,2 \pm 7,72\%$ . Η ομάδα των OS με πολλαπλούς υποκινητές ήταν ο δεύτερος πιο σημαντικός συνεισφέρων ( $18,3 \pm 10,1\%$ ), με το αντίστοιχο ποσοστό να αυξάνεται κατά την περίοδο του φθινοπώρου ( $30,3 \pm 6,96\%$ ). Ο λιγότερο σημαντικός συνεισφέρων στα OS ήταν η ομάδα των anthOS με τη μέγιστη συνεισφορά τη χειμερινή περίοδο ( $3,54 \pm 1,00\%$ ) και την ελάχιστη κατά τη θερινή περίοδο ( $0,71 \pm 0,41\%$ ). Ομοίως με τα anthOS, τόσο η mtOS και η NOS ομάδα παρουσίασε τη μέγιστη συνεισφορά τους κατά τον χειμώνα ( $27,5 \pm 7,53$  και  $8,56 \pm 4,50\%$ , αντίστοιχα) και την ελάχιστη το καλοκαίρι ( $6,05 \pm 2,44\%$  και  $1,01 \pm 0,47\%$ , αντίστοιχα). Στο Σχήμα 44 παρουσιάζεται η ημερήσια συνεισφορά των OS στη συγκέντρωση των ΑΣ<sub>2,5</sub> καθώς και η μέση συνεισφορά για κάθε περίοδο. Η μέση συνεισφορά για όλη τη διάρκεια τις δειγματοληψίας ήταν  $0,91\%$  με την τιμή αυτή σχεδόν να τριπλασιάζεται κατά τη διάρκεια της θερινής περιόδου ( $2,49 \pm 1,21\%$ ), ενώ η ελάχιστη συνεισφορά παρουσιάστηκε κατά την περίοδο του χειμώνα ( $0,20 \pm 0,14\%$ ). Η υπερδεκαπλάσια συνεισφορά κατά τη θερινή σε σχέση με τη χειμερινή περίοδο οφείλεται τόσο και στις μειωμένες εκπομπές ανθρωπογενών ρύπων αλλά και στις αυξημένες εκπομπές του ισοπρενίου.



Σχήμα 44: Ημερήσια και μέση εποχιακή συνεισφορά των OS στη συγκέντρωση των ΑΣ<sub>2,5</sub>.

Σε άλλες μελέτες, αντίστοιχη αύξηση παρατηρήθηκε στον λόγο ΣΟ<sub>3</sub>/ΡΜ κατά τη θερμή περίοδο στη Σανγκάη [404], ενώ και σε άλλες μελέτες οι ενώσεις Ο<sub>3</sub> κάλυψαν το μεγαλύτερο ποσοστό της οργανικής μάζας των ΑΣ κατά την περίοδο του καλοκαιριού ενώ το μικρότερο τον χειμώνα [402].

### 9.8.7 Απόδοση πιθανών πηγών μέσω PCA

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η εφαρμογή του μοντέλου της PCA μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αξιολόγηση πιθανών κοινών πηγών ή μηχανισμών σχηματισμού μεταξύ των αναλυτών. Για αυτόν τον σκοπό συμπεριλήφθηκαν στην ανάλυση όλες οι ενώσεις και τα δείγματα της συνολικής περιόδου δειγματοληψίας. Συνολικά, έξι παράγοντες εξήγησαν το 68,1% της διακύμανσης του συνόλου (Πίνακας 31). Ο 1<sup>ος</sup> Παράγοντας (29,4%) αποδίδεται στον μετασχηματισμό του ισοπρενίου, μιας και είναι ισχυρά φορτωμένος με όλες τις ενώσεις iSOA. Σε αυτόν τον παράγοντα συσχετίζεται ιδιαίτερα ισχυρά (0,954) και το HAS, υποδεικνύοντας τον μετασχηματισμό του ισοπρενίου ως πιθανή πηγή του. Ο 2<sup>ος</sup> Παράγοντας (15,0%) είναι κυρίως φορτωμένος με το GAS και το LAS, ενώ συσχετίζονται και όλα τα alkylOS. (>0,600), με αποτέλεσμα ο παράγοντας να συσχετίζεται με τις αντιδράσεις καρβονυλικών ενώσεων της αέριας φάσης, όπως MVK, γλυοξάλη, μεθυλογλυοξάλη, φορμαλδεΐδη, 3-εξενάλη κ.ά. [410,428,429]. Στον 3<sup>ο</sup> Παράγοντα (14,5%) παρατηρούμε ότι συσχετίζονται η πλειοψηφία των narOS, mnarOS καθώς και με mtNOS. Στον παράγοντα αυτόν είναι εμφανής η επίδραση των NO<sub>x</sub>. Λαμβάνοντας υπόψη ότι σε μια αστική περιοχή, όπως είναι η Αθήνα, οι εκπομπές των NO<sub>x</sub> όπως και του ναφθαλινίου και των μεθιλοναφθαλινίων [311,425], πιθανώς ο παράγοντας να σχετίζεται με εκπομπές των μέσων μεταφοράς, οι οποίες επιδρούν στον σχηματισμό των βιογενών NOS ενώσεων. Ο 4<sup>ος</sup> Παράγοντας (9,23%) σχετίζεται με αντιδράσεις αρωματικών ενώσεων, αφού περιέχει ενώσεις όπως BS, p-MPhS και το mnarOS289.



Πίνακας 31: Τιμές από την PCA που αφορούν τη συνολική περίοδο δειγματοληψίας (επισημαίνονται οι τιμές > 0,600).

(%) Ένωση	Παράγοντας			
	29,4 1	15,0 2	14,5 3	9,23 4
MeS	,154	<b>,689</b>	-,030	,083
EtS	-,144	<b>,676</b>	-,057	,380
HAS	<b>,954</b>	,211	,091	,078
PrS	-,274	<b>,629</b>	,067	,233
GAS	,272	<b>,854</b>	,087	,004
LAS	,165	<b>,861</b>	,168	,159
PhS	-,354	,096	,275	-,378
BS	-,112	,312	,037	<b>,864</b>
p-MPhS	-,070	,353	-,019	<b>,837</b>
m+p-MBS	-,335	,058	,117	,491
OctS	-,180	<b>,637</b>	,128	,222
iOS139	<b>,892</b>	,056	-,008	-,124
iOS167	<b>,645</b>	,376	,351	-,001
iOS197	<b>,862</b>	,415	,007	-,134
iOS183	<b>,671</b>	<b>,622</b>	,014	-,012
iOS171	,351	,376	,096	,563
iOS185	<b>,614</b>	,346	,167	-,156
iOS199	<b>,931</b>	-,053	,038	-,073
iOS211	<b>,832</b>	-,061	-,053	,207
iOS213	<b>,938</b>	,072	,080	-,106
iOS215	<b>,871</b>	-,246	-,063	,172
iOS229	<b>,859</b>	,057	-,033	,191
iOS231	<b>,895</b>	-,243	-,009	,192
mnapOS217	,146	-,368	,486	,378
mnapOS231	-,350	,070	<b>,751</b>	-,262
mnapOS287	,079	,082	<b>,873</b>	-,156
mnapOS289	,159	,025	,000	<b>,641</b>
napOS257	-,199	,284	<b>,624</b>	-,307
napOS273	,093	,372	<b>,699</b>	-,406
napOS275	-,199	-,072	<b>,881</b>	-,008
napOS320	,097	,199	,101	,075
iNOS260	<b>,824</b>	-,148	-,129	,195
mtNOS294	,095	-,005	<b>,679</b>	,366
INOS296	-,083	,489	,558	-,095
mtNOS310	,040	,234	<b>,768</b>	,181
mtOS249	,355	,257	,501	,234
mtOS267	,485	,574	,216	-,071
mtOS279	,568	,588	,398	-,064
mtOS281	,335	-,111	,478	,039
mtOS251	,577	,593	,368	,137
cdOS251	,400	,147	-,166	,452
cdOS265	,470	,416	,503	,070
dOS269	,100	,403	<b>,697</b>	-,177
dOS295	,276	,310	,547	,127
dNOS326	,498	,278	,530	,177

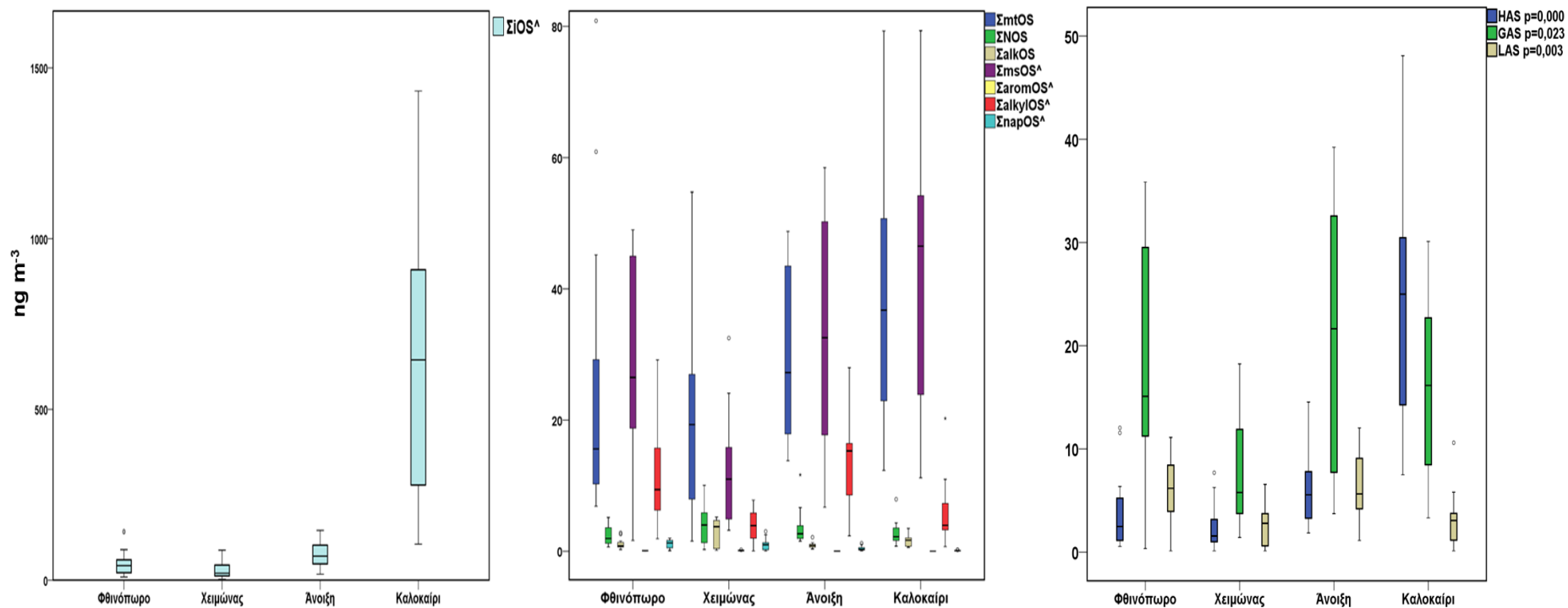
### 9.8.8 Σύγκριση με άλλη μεγάλη αστική περιοχή

Στην υποενότητα αυτή παρουσιάζονται αντίστοιχα οι συγκεντρώσεις των OS για αστική περιοχή της Πάτρας. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στον Σταθμό Εθνικού Δικτύου Παρακολούθησης Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης με τη διαδικασία που παρουσιάστηκε στο 9.7. Οι εποχιακές περίοδοι δειγματοληψίας έχουν ως εξής: 25/10/2014-7/11/2014 (φθινόπωρο), 13/1/2015-26/1/2015 (χειμώνας), 11/3/2015-24/3/2015 (άνοιξη) και 21/8/2015-31/8/2015 καθώς και 5-7/9/2015 (καλοκαίρι). Στον Πίνακα 32 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις των OS ενώσεων,

ενώ στο Σχήμα 45 φαίνονται οι εποχιακές διακυμάνσεις των διαφορετικών ομάδων των OS. Όπως παρατηρείται και για την περιοχή της Πάτρας, η ομάδα των iOS ήταν η πιο άφθονη καθ' όλη τη διάρκεια των δειγματοληψιών, η οποία μάλιστα παρουσίασε ακόμα πιο υψηλές συγκεντρώσεις από αυτές που παρατηρήθηκαν για την περιοχή της Αθήνας για όλες τις εποχιακές περιόδους.

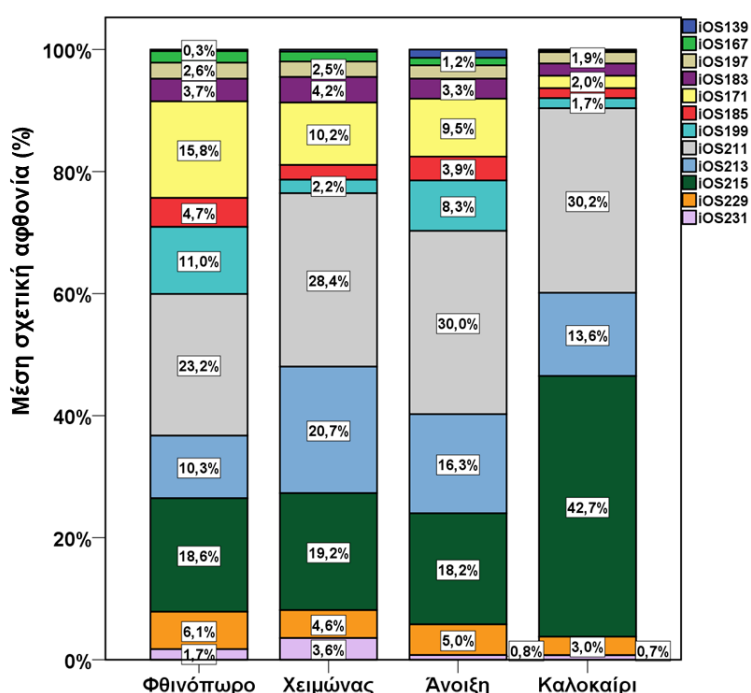
**Πίνακας 32: Συγκεντρώσεις των OS (ng m<sup>-3</sup>) κατά τη διάρκεια κάθε εποχιακής περιόδου.**

Ενώσεις (ng m <sup>-3</sup> )	Φθινόπωρο	Χειμώνας	Άνοιξη	Καλοκαίρι	Όλα τα δείγματα
	Μέση τιμή ± SD				
MeS	10,2 ± 6,91	2,19 ± 2,04	11,5 ± 6,89	5,86 ± 5,40	7,56 (5,11 10 <sup>-2</sup> -24,8)
EtS	0,519 ± 0,726	0,175 ± 0,128	0,513 ± 0,271	7,48 10 <sup>-2</sup> ± 4,34 10 <sup>-2</sup>	0,328 (1,44 10 <sup>-3</sup> -2,09)
PrS	0,418 ± 0,593	0,186 ± 0,142	0,420 ± 0,247	4,50 10 <sup>-2</sup> ± 2,32 10 <sup>-2</sup>	0,273 (1,28 10 <sup>-2</sup> -1,78)
OctS	0,467 ± 0,315	1,25 ± 0,985	1,50 ± 0,640	6,84 10 <sup>-2</sup> ± 6,89 10 <sup>-2</sup>	0,828 (5,72 10 <sup>-2</sup> -29,2)
BS	1,16 10 <sup>-2</sup> ± 5,47 10 <sup>-3</sup>	4,20 10 <sup>-2</sup> ± 2,99 10 <sup>-2</sup>	3,15 10 <sup>-3</sup> ± 1,81 10 <sup>-3</sup>	ND	1,46 10 <sup>-2</sup> (2,67 10 <sup>-3</sup> -9,13 10 <sup>-2</sup> )
PhS	3,05 10 <sup>-2</sup> ± 1,97 10 <sup>-2</sup>	3,46 10 <sup>-2</sup> ± 2,40 10 <sup>-2</sup>	7,16 10 <sup>-3</sup> ± 5,41 10 <sup>-3</sup>	ND	1,89 10 <sup>-2</sup> (2,36 10 <sup>-3</sup> -6,93 10 <sup>-2</sup> )
m+p-MBS	2,11 10 <sup>-2</sup> ± 7,04 10 <sup>-3</sup>	1,63 10 <sup>-2</sup> ± 1,32 10 <sup>-2</sup>	8,62 10 <sup>-3</sup> ± 6,16 10 <sup>-3</sup>	ND	1,25 10 <sup>-2</sup> (3,54 10 <sup>-3</sup> -4,40 10 <sup>-2</sup> )
p-MPhS	2,99 10 <sup>-2</sup> ± 2,30 10 <sup>-2</sup>	2,89 10 <sup>-2</sup> ± 2,06 10 <sup>-2</sup>	1,28 10 <sup>-2</sup> ± 3,25 10 <sup>-3</sup>	ND	2,09 10 <sup>-2</sup> (1,19 10 <sup>-2</sup> -7,72 10 <sup>-2</sup> )
HAS	3,77 ± 3,77	2,49 ± 2,35	5,91 ± 3,31	24,2 ± 12,5	8,94 (0,117-48,1)
GAS	18,4 ± 12,9	7,23 ± 5,18	20,5 ± 12,6	16,5 ± 9,06	15,8 (0,345-39,2)
LAS	5,91 ± 3,27	2,64 ± 2,02	6,52 ± 3,47	3,10 ± 2,83	4,61 (0,123-12,0)
OS ισοπρενίου (iOS)					
iOS139	0,140 ± 0,231	0,114 ± 0,123	1,03 ± 1,15	1,59 ± 1,01	0,715 (5,47 10 <sup>-4</sup> -3,06)
iOS167	1,01 ± 0,796	0,506 ± 0,508	0,927 ± 0,471	1,27 ± 0,703	0,930 (5,47 10 <sup>-4</sup> -2,77)
iOS171	8,43 ± 6,40	3,23 ± 3,22	7,17 ± 4,62	13,4 ± 8,48	8,04 (0,123-28,0)
iOS183	1,97 ± 1,168	1,32 ± 1,44	2,48 ± 1,53	13,3 ± 8,03	4,67 (0,123-30,7)
iOS185	2,53 ± 2,74	0,762 ± 0,824	2,96 ± 2,54	10,7 ± 6,39	4,17 (0,123-22,3)
iOS197	1,40 ± 1,53	0,804 ± 0,720	1,66 ± 1,38	12,3 ± 8,15	3,94 (9,63 10 <sup>-3</sup> -30,1)
iOS199	5,85 ± 5,30	0,696 ± 0,642	6,25 ± 6,01	10,9 ± 10,4	5,94 (0,123-38,6)
iOS211	12,3 ± 11,2	8,97 ± 7,56	22,7 ± 11,8	199 ± 103	59,2 (1,00-387)
iOS213	5,47 ± 4,21	6,54 ± 5,61	12,3 ± 7,17	89,8 ± 63,2	27,8 (0,381-190)
iOS215	9,90 ± 7,64	6,05 ± 4,71	13,7 ± 6,56	281 ± 197	75,3 (0,437-683)
iOS229	3,26 ± 3,24	1,45 ± 1,30	3,81 ± 2,52	20,0 ± 12,5	6,70 (0,123-38,5)
iOS231	0,924 ± 0,555	1,12 ± 0,820	0,579 ± 0,422	4,88 ± 2,84	1,83 (0,123-9,03)
ΣiOS	53,2 ± 43,2	31,5 ± 26,2	75,7 ± 38,3	658 ± 399	199 (3,42-1432)
OS μονοτερπενίων (mtOS)					
mtOS249	4,57 ± 3,34	3,66 ± 2,47	5,79 ± 2,78	4,39 ± 2,55	4,62 (0,236-13,1)
mtOS251	5,20 ± 4,86	4,26 ± 4,18	5,50 ± 3,65	6,19 ± 3,31	5,29 (9,85 10 <sup>-2</sup> -16,9)
mtOS267	5,50 ± 5,31	3,37 ± 2,59	8,01 ± 6,05	8,32 ± 4,92	6,31 (0,236-22,2)
mtOS279	7,12 ± 6,62	6,54 ± 4,80	9,73 ± 7,48	13,5 ± 9,18	9,21 (0,439-32,9)
mtOS281	3,06 ± 2,43	2,84 ± 2,10	3,37 ± 1,83	5,22 ± 2,69	3,61 (0,115-9,57)
ΣmtOS	25,4 ± 22,1	20,7 ± 15,1	32,4 ± 20,2	37,7 ± 20,2	29,0 (1,56-90,5)
Νιτροξυ-OS (NOS)					
iNOS260	4,03 10 <sup>-2</sup> ± 3,34 10 <sup>-2</sup>	1,45 10 <sup>-2</sup> ± 1,61 10 <sup>-2</sup>	1,52 10 <sup>-2</sup> ± 1,21 10 <sup>-2</sup>	0,345 ± 0,277	0,101 (2,33 10 <sup>-3</sup> -1,01)
mtNOS294	1,36 ± 0,855	2,49 ± 1,99	1,88 ± 1,65	1,44 ± 1,30	1,79 (5,39 10 <sup>-2</sup> -6,88)
iNOS296	0,387 ± 0,193	0,920 ± 0,759	1,20 ± 0,673	0,654 ± 0,364	0,791 (6,70 10 <sup>-2</sup> -2,87)
mtNOS310	0,243 ± 0,196	0,341 ± 0,322	0,304 ± 0,268	0,148 ± 0,101	0,259 (2,33 10 <sup>-3</sup> -1,08)
dNOS326	0,216 ± 0,152	0,281 ± 0,289	0,230 ± 0,222	0,195 ± 0,107	0,230 (2,33 10 <sup>-3</sup> -0,983)
ΣNOS	2,25 ± 1,36	4,05 ± 3,20	3,64 ± 2,73	2,78 ± 1,89	3,17 (0,285-11,7)
OS ναφθαλινίων (napOS)					
napOS257	0,465 ± 0,345	0,239 ± 0,237	9,60 10 <sup>-2</sup> ± 9,34 10 <sup>-2</sup>	1,38 10 <sup>-2</sup> ± 1,15 10 <sup>-2</sup>	0,206 (3,52 10 <sup>-3</sup> -1,07)
napOS273	0,113 ± 0,119	ND	6,51 10 <sup>-2</sup> ± 9,27 10 <sup>-2</sup>	2,04 10 <sup>-2</sup> ± 1,14 10 <sup>-2</sup>	5,11 10 <sup>-2</sup> (3,52 10 <sup>-3</sup> -0,375)
napOS275	0,334 ± 0,170	0,251 ± 0,274	0,122 ± 8,68 10 <sup>-2</sup>	5,55 10 <sup>-2</sup> ± 3,21 10 <sup>-2</sup>	0,192 (3,52 10 <sup>-3</sup> -0,840)
napOS320	ND	ND	ND	ND	ND
mnapOS217	1,37 10 <sup>-2</sup> ± 1,22 10 <sup>-2</sup>	ND	6,19 10 <sup>-3</sup> ± 4,40 10 <sup>-3</sup>	9,10 10 <sup>-3</sup> ± 5,59 10 <sup>-3</sup>	8,19 10 <sup>-3</sup> (3,52 10 <sup>-3</sup> -4,31 10 <sup>-2</sup> )
mnapOS231	8,49 10 <sup>-2</sup> ± 5,35 10 <sup>-2</sup>	0,494 ± 0,364	0,101 ± 0,103	1,05 10 <sup>-2</sup> ± 1,43 10 <sup>-2</sup>	0,170 (3,52 10 <sup>-3</sup> -0,995)
mnapOS287	0,128 ± 8,21 10 <sup>-2</sup>	0,119 ± 0,112	9,85 10 <sup>-3</sup> ± 9,12 10 <sup>-3</sup>	ND	6,46 10 <sup>-2</sup> (3,52 10 <sup>-3</sup> -0,374)
mnapOS289	1,59 10 <sup>-2</sup> ± 1,25 10 <sup>-2</sup>	ND	ND	ND	6,73 10 <sup>-3</sup> (3,52 10 <sup>-3</sup> -4,36 10 <sup>-2</sup> )
ΣnapOS	1,15 ± 0,668	1,17 ± 0,970	0,407 ± 0,352	0,120 ± 6,07 10 <sup>-2</sup>	0,704 (4,78 10 <sup>-2</sup> -3,04)
OS αλκανίων (alkOS)					
cdOS251	0,134 ± 0,121	0,783 ± 0,552	4,65 10 <sup>-2</sup> ± 4,85 10 <sup>-2</sup>	0,115 ± 0,103	0,263 (2,33 10 <sup>-3</sup> -1,47)
cdOS265	0,438 ± 0,347	0,650 ± 0,474	0,315 ± 0,209	0,417 ± 0,222	0,452 (5,22 10 <sup>-2</sup> -1,65)
dOS269	0,121 ± 0,0911	0,431 ± 0,299	0,102 ± 0,0620	0,364 ± 0,243	0,249 (5,14 10 <sup>-3</sup> -0,955)
dOS295	0,231 ± 0,231	0,707 ± 0,563	0,447 ± 0,309	0,703 ± 0,417	0,515 (2,59 10 <sup>-2</sup> -1,57)
doOS279	0,205 ± 0,130	0,416 ± 0,359	1,53 10 <sup>-2</sup> ± 3,25 10 <sup>-2</sup>	ND	0,158 (2,33 10 <sup>-2</sup> -0,926)
ΣalkOS	1,13 ± 0,763	2,97 ± 1,99	0,925 ± 0,441	1,60 ± 0,918	1,64 (0,148-5,23)
CAΣ <sub>2,5</sub> (μg m <sup>-3</sup> )	20,5 ± 9,62	34,3 ± 32,1	29,4 ± 5,51	14,4 ± 4,68	26,1 (7,57-59,4)
NO <sub>x</sub> (μg m <sup>-3</sup> )	86,9 ± 27,9	98,1 ± 29,2	53,9 ± 11,5	31,6 ± 5,81	79,6 (22,7-152)
O <sub>3</sub> (μg m <sup>-3</sup> )	34,2 ± 8,33	32,4 ± 7,57	54,7 ± 6,57	80,8 ± 15,5	43,6 (19,7-110)



Σχήμα 45: Εποχιακές διακυμάνσεις των διαφορετικών OS ομάδων καθώς και των HAS, GAS και LAS.

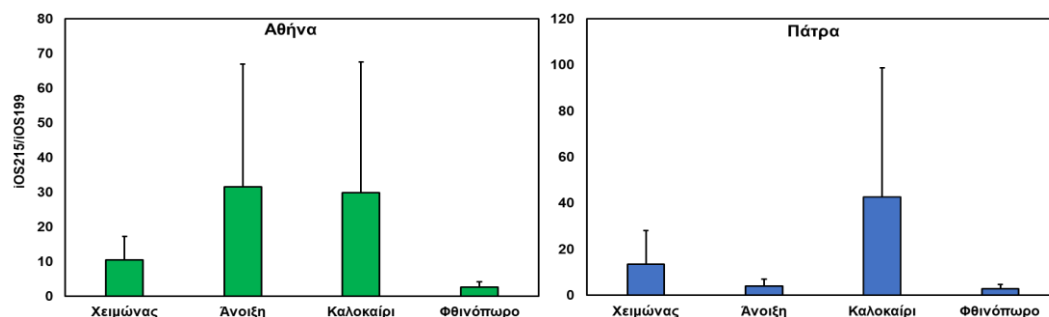
Παρόμοια, με την περίπτωση της Αθήνας, τάση ως προς τη σχετική αφθονία των ενώσεων iSOA, με το iOS211 να είναι το πιο άφθονο για όλες τις εποχιακές περιόδους (Σχήμα 46) εκτός από αυτήν του καλοκαιριού όπου το iOS215 ήταν η πιο άφθονη ένωση συνεισφέροντας στο 42,7% του ΣiOS, με τη συγκέντρωσή του να είναι σχεδόν 46 φορές μεγαλύτερη την περίοδο του καλοκαιριού από ότι του χειμώνα. Πρόσφατη έρευνα, υπέδειξε την ένωση iOS211 ως προϊόν περαιτέρω αντιδράσεων της iOS215 [426], που εξηγεί την αυξημένη αφθονία και των δύο κατά τη θερμή περίοδο αφού η πορεία σχηματισμού των IEPOX ευνοείται εκείνη την περίοδο [427].



**Σχήμα 46: Μέση σχετική αφθονία των iOS ενώσεων.**

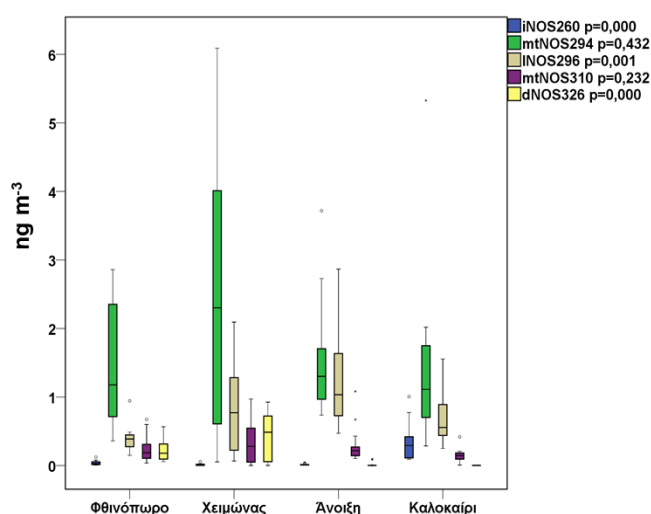
Επιπλέον, ο λόγος iOS215/iOS199 είναι ενδεικτικός της συνεισφοράς των επιπέδων NO<sub>x</sub> στον σχηματισμό των iOS, μιας και το iOS199 σχηματίζεται κυρίως υπό υψηλά επίπεδα NO<sub>x</sub> [427], προσομοιάζοντας στον λόγο MTLs/2MGA όπως συζητήθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια. Στις δύο περιοχές παρατηρήθηκαν διαφορετικές τάσεις (Σχήμα 47). Σαφής διακύμανση του λόγου παρατηρήθηκε για την περιοχή της Πάτρας, με τις υψηλότερες τιμές να υπολογίζονται για την περίοδο του καλοκαιριού, οι οποίες μπορούν να εξηγηθούν από τα σημαντικά χαμηλότερα επίπεδα NO<sub>x</sub> (31,6 μg m<sup>-3</sup>). Αντίθετα, στην περιοχή της Αθήνας, δεν παρουσιάστηκε σημαντική μεταβολή

στα επίπεδα NO<sub>x</sub> για τις περιόδους του χειμώνα, της άνοιξης και του καλοκαιριού (μέση συγκέντρωση 71,2-77,7 μg m<sup>-3</sup>) ενώ το φθινόπωρο ήταν αρκετά αυξημένα (130 μg m<sup>-3</sup>) που πιθανώς εξηγεί τις μειωμένες τιμές του λόγου.



**Σχήμα 47: Μέση τιμή του λόγου iOS215/iOS199 για κάθε εποχιακή περίοδο και περιοχή.**

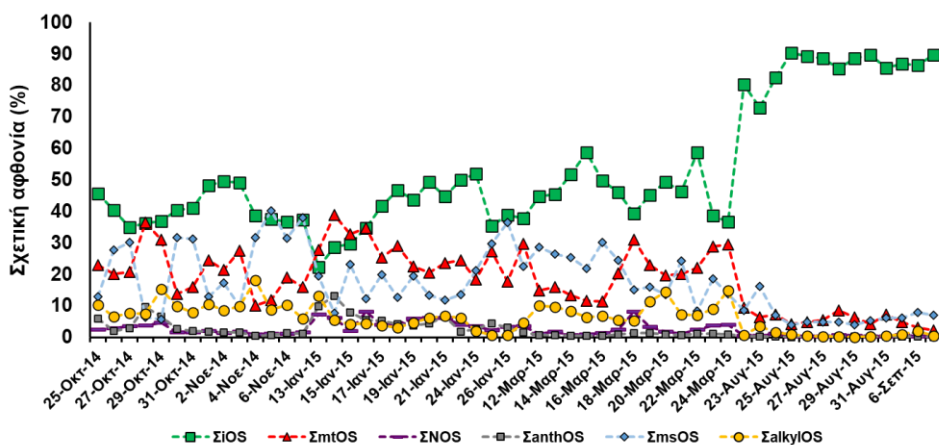
Σχετικά με τα mtOS παρατηρήθηκαν αυξημένες συγκεντρώσεις κατά την περίοδο του καλοκαιριού, όπως και στην Αθήνα, αν και η διαφορά δεν ήταν σημαντική ( $p=0,070$ ). Η ομάδα των OS με ποικιλία πηγών μπορεί να παρουσίασε σημαντικά αυξημένες συγκεντρώσεις την περίοδο του καλοκαιριού, όμως μόνο το HAS (Σχήμα 44) παρουσίασε σημαντική αύξηση την περίοδο του καλοκαιριού, υποδηλώνοντας ως πιθανή πηγή του οξειδωση βιογενών ενώσεων. Τα GAS και LAS παρουσίασαν αυξημένες συγκεντρώσεις κυρίως την περίοδο της άνοιξης. Το ΣΝΟΣ δεν παρουσίασε σημαντική διακύμανση όμως κάποιες μεμονωμένες ενώσεις παρουσίασαν, όπως και στην περίπτωση της Αθήνας, σημαντικές διαφοροποιήσεις (Σχήμα 48).



**Σχήμα 48: Εποχιακές διακυμάνσεις των μεμονωμένων ενώσεων NOS.**

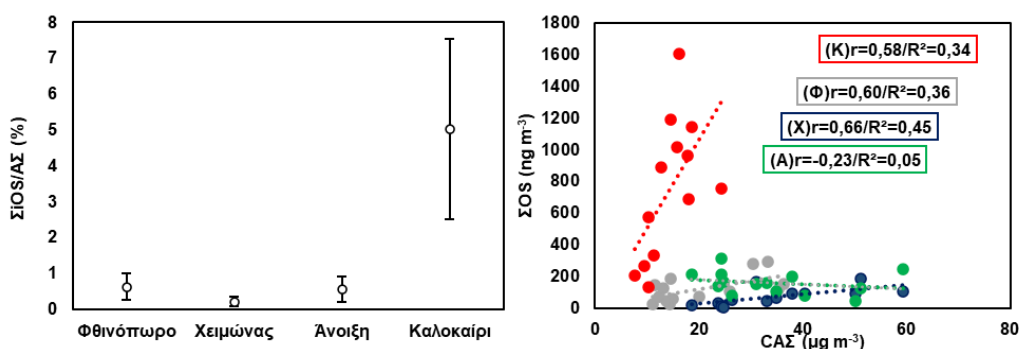
Για παράδειγμα, το iNOS260 παρουσίασε σημαντικά ( $p < 0,05$ ) αυξημένες συγκεντρώσεις κατά την περίοδο του καλοκαιριού, ενώ το dNOS326 και iNOS296 ήταν σημαντικά αυξημένα κατά την περίοδο του χειμώνα και της άνοιξης, αντίστοιχα. Τα mtNOS294 και mtNOS310 παρουσίασαν τις μεγαλύτερες, αλλά όχι στατιστικώς σημαντικά, συγκεντρώσεις τους κατά τη χειμερινή περίοδο. Επιπλέον, τόσο το SaromOS και το SnarOS παρουσίασαν σημαντικά αυξημένες συγκεντρώσεις τη χειμερινή περίοδο με τις συγκεντρώσεις κυρίως των narOS να είναι αισθητά μεγαλύτερες στην περιοχή της Πάτρας, γεγονός σε συμφωνία με μελέτη του εργαστηρίου μας κατά την οποία παρατηρήθηκαν σχεδόν τρεις φορές υψηλότερες συγκεντρώσεις των μικρού μοριακού βάρους PAHs, συμπεριλαμβανομένου και του NAP, για την περιοχή της Πάτρας σε σχέση με αυτήν της Αθήνας [349]. Υψηλότερες, αλλά όχι σημαντικά, συγκεντρώσεις παρατηρήθηκαν για τα alkOS κατά τη χειμερινή περίοδο, ενώ τα alkylOS παρουσίασαν σημαντική διακύμανση παρόμοια με αυτήν της Αθήνας, με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να παρατηρούνται κατά τη διάρκεια της άνοιξης, ενώ το MeS ήταν η πιο άφθονη ένωση αν και οι συγκεντρώσεις της Αθήνας ήταν σημαντικά μειωμένες. Πιθανή εξήγηση των αυξημένων συγκεντρώσεων του MeS στην περιοχή της Πάτρας αυτό μπορεί να είναι η συνεισφορά του θαλάσσιου αερολύματος, αφού έχουν παρατηρηθεί ισχυρές συσχετίσεις μεταξύ του  $\text{Na}^+$  και OS ενώσεων [194].

Σχετικά με τις σχετικές αφθονίες των OS ομάδων (Σχήμα 49) παρατηρήθηκαν τα εξής: ομοίως με την περιοχή της Αθήνας, η iOS ομάδα ήταν η πιο άφθονη με μέση συνεισφορά για όλη τη διάρκεια της δειγματοληψίας  $52,8 \pm 20,0\%$ , η οποία επίσης αυξάνεται σημαντικά τη θερινή περίοδο ( $85,9 \pm 4,89\%$ ). Η δεύτερη πιο άφθονη ομάδα ήταν αυτή των mtOS ( $18,5 \pm 9,65\%$ ) ακολουθούμενη από την ομάδα OS πολλαπλών πηγών ( $17,5 \pm 10,1\%$ ). Συγκριτικά με την Αθήνα, τα anthOS παρουσίασαν μεγαλύτερη συνεισφορά ( $2,40 \pm 2,87\%$ ) με τη μέγιστη μέση συνεισφορά να παρατηρείται κατά τη χειμερινή περίοδο ( $4,23 \pm 2,67\%$ ), ενώ αντίθετα με την Αθήνα η ομάδα NOS παρουσίασε μικρότερη συνεισφορά ( $2,52 \pm 2,11\%$ ) πιθανώς εξαιτίας των χαμηλότερων επιπέδων  $\text{NO}_x$ .



Σχήμα 49: Ημερήσια σχετική αφθονία των διαφόρων OS ομάδων.

Η μέση συνεισφορά του ΣΟΣ στη συγκέντρωση των ΑΣ ήταν 1,56% για όλη την περίοδο. Όπως και στην περίπτωση της Αθήνας το ποσοστό αυξάνεται σημαντικά κατά τη θερινή περίοδο ( $5,03 \pm 2,5\%$ ) (Σχήμα 50), δείχνοντας τη σημαντική συνεισφορά των OS ενώσεων στα ΑΣ<sub>2,5</sub>. Το ΣΟΣ συσχετίστηκε θετικά με τη CAΣ<sub>2,5</sub> για όλες τις περιόδους εκτός από την άνοιξη δείχνοντας τη σημαντική συνεισφορά των SOA και ιδιαίτερα των OS στα ΑΣ των αστικών περιοχών.



Σχήμα 50: Μέση εποχιακή συνεισφορά των OS στη συγκέντρωση των ΑΣ<sub>2,5</sub> (αριστερά) και διάγραμμα διασποράς του ΣΟΣ με τη CAΣ για κάθε εποχιακή περίοδο (δεξιά).

Τέλος, η PCA που εφαρμόστηκε, κατέληξε σε 5 παράγοντες εξηγώντας το 79,2% της διακύμανσης του συνόλου (Πίνακας 33). Ο 1<sup>ος</sup> Παράγοντας (28,8%), ήταν όμοιος με τον αντίστοιχο παράγοντα που παρατηρήθηκε στην ανάλυση των δεδομένων της Αθήνας, και αποδίδεται κατά κύριο λόγο στις αντιδράσεις του ισοπρενίου αφού συσχετίζονται ιδιαίτερα ισχυρά ( $>0,900$ ) η πλειοψηφία των ενώσεων iOS. Οι ισχυρές συσχετίσεις που παρατηρήθηκαν για το HAS, υποδεικνύουν ότι και σε αυτήν την περιοχή πιθανή πηγή του είναι

οι αντιδράσεις του ισοπρενίου. Ο 2<sup>ος</sup> Παράγοντας (20,3%) αποδίδεται στις αντιδράσεις των μονοτερπενίων για το λόγο ότι συσχετίζονται ισχυρά ενώσεις mtOS και mtNOS. Ο 3<sup>ος</sup> και 4<sup>ος</sup> Παράγοντας (13,3% και 9,36%, αντίστοιχα) σχετίζονται με τις αντιδράσεις ανθρωπογενών υποκινητών, όπως αλκανίων (3<sup>ος</sup>) ή/και αρωματικών ενώσεων (3<sup>ος</sup> και 4<sup>ος</sup>). Ο 5<sup>ος</sup> Παράγοντας (7,49%) περιλαμβάνει ισχυρές συσχετίσεις μόνο από τα GAS και LAS και αποδίδεται στις αντιδράσεις ενώσεων όπως (γλυοξάλη και μεθυλογλυοξάλη), ενώ δεν υποδεικνύεται βιογενής προέλευση αυτών των ενώσεων.

**Πίνακας 33: Τιμές από την PCA που αφορούν τη συνολική περίοδο δειγματοληψίας.**

(%) Ένωση	Παράγοντας				
	28,8 1	20,3 2	13,3 3	9,36 4	7,49 5
MeS	,047	,591	-,276	,196	,574
EtS	-,145	<b>,643</b>	-,109	,386	,405
HAS	<b>,951</b>	,183	-,073	-,165	,054
PrS	-,162	<b>,657</b>	-,035	,390	,427
GAS	,228	,115	-,095	-,045	<b>,853</b>
LAS	-,019	,226	-,025	-,028	<b>,873</b>
PhS	-,325	-,497	,358	,394	-,022
BS	-,214	-,068	<b>,680</b>	,193	-,112
p-MPhS	-,146	,155	,239	,513	,117
m+p-MBS	-,324	-,161	,218	<b>,611</b>	,103
OctS	-,416	,397	,498	-,242	,276
iOS139	,577	-,070	-,113	-,339	,519
iOS167	<b>,617</b>	,585	-,003	,127	,396
iOS197	<b>,966</b>	,109	-,065	-,110	-,025
iOS183	<b>,965</b>	,145	-,055	-,126	,000
iOS171	<b>,750</b>	,511	-,099	,182	,197
iOS185	<b>,872</b>	,032	-,121	-,096	,306
iOS199	<b>,626</b>	,180	-,183	,024	,441
iOS211	<b>,966</b>	,023	-,079	-,180	-,016
iOS213	<b>,934</b>	,017	-,017	-,179	,043
iOS215	<b>,963</b>	,000	-,063	-,141	-,087
iOS229	<b>,946</b>	,049	-,062	-,114	,191
iOS231	<b>,956</b>	,026	,075	-,101	,023
mnapOS217	,182	,360	-,246	,577	-,024
mnapOS231	-,229	,132	<b>,846</b>	,081	-,121
mnapOS287	-,167	,282	,489	<b>,600</b>	-,130
mnapOS289	-,115	-,204	-,121	,573	-,005
napOS257	-,215	,211	,218	<b>,697</b>	-,181
napOS273	-,037	,536	-,257	<b>,710</b>	,182
napOS275	-,173	,395	,358	<b>,613</b>	-,092
iNOS260	<b>,875</b>	,076	-,097	-,069	-,192
mtNOS294	,035	<b>,688</b>	,535	-,055	-,018
lNOS296	-,081	<b>,756</b>	,290	-,411	-,109
mtNOS310	-,085	<b>,826</b>	,412	,038	,118
mtOS249	,141	<b>,833</b>	,060	,149	,040
mtOS267	,415	<b>,750</b>	-,129	,051	,172
mtOS279	<b>,610</b>	<b>,714</b>	,073	-,026	,077
mtOS281	,567	<b>,636</b>	,182	,026	,185
mtOS251	,386	<b>,795</b>	,194	,132	,189
cdOS251	-,081	,046	<b>,932</b>	,023	-,089
cdOS265	,217	,561	<b>,602</b>	,267	-,040
dOS269	,465	,053	<b>,796</b>	-,118	-,048
dOS295	,487	,502	,586	-,212	,002
dNOS326	-,205	,143	<b>,750</b>	,340	,002



## Συμπεράσματα - Επίλογος

Η παρούσα διδακτορική διατριβή αποτέλεσε μέρος μίας μεγάλης έρευνας γύρω από το αντικείμενο των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων. Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής, καταλήγουμε στα παρακάτω συμπεράσματα.

Η χρήση της τεχνικής παραγωγοποίησης τριών σταδίων είναι κατάλληλη για τον προσδιορισμό ενώσεων SOA με διαφορετικές χαρακτηριστικές ομάδες και εφαρμόστηκε σε πληθώρα δειγμάτων. Η χρήση της τεχνικής της τριπλής παραγωγοποίησης σε συνδυασμό με πιο σύγχρονες τεχνικές φασματομετρίας μαζών μπορεί να οδηγήσει στην ταυτοποίηση ακόμα περισσότερων ενώσεων SOA των οποίων οι πρότυπες ενώσεις δεν είναι διαθέσιμες.

Από τη μελέτη σχηματισμού SOA σε δύο περιοχές της Κύπρου φάνηκε η συσσώρευση των ενώσεων στα  $A\Sigma_{2,5}$ , όμως η πτητικότητα συγκεκριμένων ενώσεων, ιδιαίτερα την περίοδο του καλοκαιριού όπως οι 2-μεθυλοτετρόλες, το πινονικό οξύ και το βενζοϊκό οξύ φαίνεται να ευθύνεται για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις τους στα  $A\Sigma_{10}$ . Ανάμεσα στις δύο περιοχές παρατηρήθηκαν διαφορετικές σχετικές αφθονίες μεταξύ των ενώσεων, ιδιαίτερα για τα SOA προερχόμενα από τις αντιδράσεις των  $\alpha+\beta$ -πινενίων όπου στην αστική περιοχή κυριάρχησαν τα προϊόντα «δεύτερης γενιάς». Μετεωρολογικές παράμετροι, όπως η ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας και η σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας φάνηκε να επηρεάζουν σημαντικά τον σχηματισμό των SOA. Το  $O_3$ , ιδιαίτερα στην περιοχή υποβάθρου όπου οι συγκεντρώσεις του ήταν σημαντικά υψηλότερες, έδειξε να επηρεάζει σημαντικά τον σχηματισμό των βιογενών SOA αλλά και άλλες ομάδες ενώσεων, ενώ και στις δύο περιοχές, αν και στην αστική έδειξε πολύ πιο έντονα, η συνεισφορά των επιπέδων  $NO_x$  στον σχηματισμό των BSOA. Στην αστική περιοχή, όπου η καύση της βιομάζας ήταν ιδιαίτερα έντονη την ψυχρή περίοδο, έδειξε να ενισχύει τον σχηματισμό BSOA, όπως του  $\beta$ -καρυοφυλλενίου, δικαρβοξυλικών οξέων όπως diC8-diC10 αλλά και το μηλικό οξύ. Ιδιαίτερα το τελευταίο αλλά και όλες οι ενώσεις των υδροξυ/πολυ-οξέων εμφάνισαν διαφορετικές πηγές ανάμεσα στις δύο περιοχές, όπου στην περιοχή υποβάθρου το μηλικό οξύ συνδέθηκε με τις αντιδράσεις των πινενίων ενώ το μηλικό και το κιτρικό με τις αντιδράσεις του ισοπρενίου. Αντίθετα, η οξειδωση των ακόρεστων

λιπαρών οξέων στην αστική περιοχή έδειξε να είναι πολύ σημαντικός συνεισφέρων παράγοντας στο σχηματισμό SOA. Τέλος, αρωματικές ενώσεις όπως το φθαλικό, το τριμελλικό καθώς και το βενζοϊκό οξύ φάνηκε να σχηματίζονται δευτερογενώς, γεγονός που συμφωνεί με πρόσφατες μελέτες της διεθνούς βιβλιογραφίας. Η χρήση της μεθόδου «SOA tracer» έδειξε ότι το ισοπρένιο και στις δύο περιοχές έχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά στον SOC, ιδιαίτερα τη θερμή περίοδο, ενώ η χρήση του μοντέλου PMF κατέδειξε και για τις δύο περιοχές τη συνεισφορά των ανθρώπινων δραστηριοτήτων.

Η μελέτη των ενώσεων SOA με σωματίδια διαφορετικού μεγέθους τόσο κατά τη διάρκεια της ημέρας όσο και της νύχτας, σε ημιαστική περιοχή της Αθήνας, έδειξε τη συσσώρευση της πλειοψηφίας των ενώσεων στα λεπτόκοκκα σωματίδια και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της μέρας, με το προφίλ των δεικτών pSOA να εμφανίζει σημαντικές διαφορές ανάμεσα στα λεπτόκοκκα και τα χονδροκόκκα σωματίδια. Οι διαγνωστικοί λόγοι συγκεκριμένων ενώσεων έδειξαν την ανθρωπογενή επίδραση κυρίως στο σωματιδιακό μέγεθος διαμέτρου 0,9-1,5 μm. Η πιο λεπτομερής κατανομή με βάση το μέγεθος κατά τη διάρκεια της ημέρας και της νύχτας αποκάλυψε διαφορετικές τάσεις για τις ενώσεις, με την αύξηση της υγρασίας των σωματιδίων κατά τη διάρκεια της νύχτας καθώς και με την συμπύκνωση ενώσεων της αέριας φάσης εξαιτίας των υψηλών τιμών σχετικής υγρασίας να έχουν κομβικό ρόλο στην κατανομή των ενώσεων στα σωματιδιακά μεγέθη. Χαρακτηριστική είναι η αύξηση των τιμών του λόγου MTLs/2MGA κατά τη διάρκεια της νύχτας που αποδίδεται τόσο στα μειωμένα επίπεδα NO<sub>x</sub> αλλά και στην υδρόλυση των νιτρικών εστέρων των 2-μεθυλοτετρολών.

Η μελέτη των ενώσεων SOA σε αστική/βιομηχανική περιοχή της ευρύτερης περιοχής της Αθήνας, έδειξε την επίδραση διάφορων δραστηριοτήτων όπως η καύση βιομάζας αλλά και η καύση πλαστικών στον σχηματισμό SOA, ενώ ήταν εμφανής η επίδραση του O<sub>3</sub> αλλά και των NO<sub>x</sub> στον σχηματισμό των ενώσεων SOA. Ομοίως με τις υπόλοιπες εξεταζόμενες περιοχές το φθαλικό, τριμελλικό και βενζοϊκό οξύ φαίνεται να έχουν δευτερογενείς πηγές. Ομοίως με την περιοχή της Λεμεσού, οι αντιδράσεις των ακόρεστων λιπαρών οξέων φαίνεται να είναι σημαντικός συνεισφέρων σε δευτερογενείς ενώσεις.

Τέλος ακολούθησε η σύνθεση οργανοθειικών ενώσεων και η ανάπτυξη μεθόδου για τον προσδιορισμό τους σε δείγματα αιωρούμενων σωματιδίων. Μελετήθηκε για τις περιοχές της Αθήνας και της Πάτρας η εποχιακή κατανομή οργανοθειικών ενώσεων σε δείγματα  $AS_{2,5}$  από την οποία φάνηκε η κυριαρχία των  $iOS$  και στις δύο περιοχές για κάθε εποχιακή περίοδο, η οποία γίνεται ακόμα εντονότερη κατά την περίοδο του καλοκαιριού. Επίσης, τα  $mtOS$ ,  $narOS$  παρουσίασαν παρόμοια εποχιακή κατανομή στις δύο περιοχές, ενώ η μέση συνεισφορά του  $\Sigma OS$  στη συγκέντρωση των  $AS_{2,5}$  ήταν  $0,91 \pm 1,1\%$  και  $1,6 \pm 2,3\%$  για Αθήνα και Πάτρα, αντίστοιχα, με το ποσοστό και στις δύο περιοχές να αυξάνεται σημαντικά την περίοδο του καλοκαιριού. Τα  $NO_x$  αλλά και το  $SO_2$  φαίνεται να επηρεάζει τον σχηματισμό των  $NOS$  για την περιοχή της Αθήνας, ενώ αντίστοιχα η σημαντική εποχιακή διακύμανση των επιπέδων των  $NO_x$  στην ατμόσφαιρα της Πάτρας φαίνεται να επηρεάζει το σχηματισμό των συγκεκριμένων ενώσεων του ισοπρενίου όπως το  $iOS_{215}$  και  $iOS_{199}$ .

Συμπερασματικά, οι ενώσεις  $SOA$  αποτελούν αναπόσπαστο και σημαντικό μέρος των  $AS$ , ενώ η εξάρτησή τους από μετεωρολογικούς, χωρικούς και χρονικούς παράγοντες καθώς και από την άμεση και έμμεση ανθρώπινη δραστηριότητα καθιστά τη μελέτη αυτών των ενώσεων απαραίτητη για την κατανόηση των μηχανισμών σχηματισμού τους και των επιπτώσεών τους στο κλίμα και την υγεία. Ειδικά για τις  $OS$  ενώσεις για τις οποίες η έρευνα είναι αρκετά περιορισμένη, είναι επιβεβλημένη ανάγκη η σύνθεση προτύπων για τον ορθότερο ποσοτικό προσδιορισμό των επιπέδων τους καθώς και οι πιθανές επιπτώσεις αυτών στην ανθρώπινη υγεία.



## ΠΙΝΑΚΑΣ ΟΡΟΛΟΓΙΑΣ

Πίνακας 34: Πίνακας ορολογίας με τις αντιστοιχίσεις των ελληνικών και ξενόγλωσσων όρων

Ξενόγλωσσος όρος	Ελληνικός Όρος
Accumulation range	Περιοχή συσσώρευσης
Aerosol Mass Spectrometry (AMS)	Φασματομετρία Μαζών Αεροζόλ
Albedo effect	Φαινόμενο ανακλαστικότητας
Aitken nuclei	Πυρήνες Aitken
Black carbon	Μαύρος άνθρακας
Capillary electrophoresis (CE)	Τριχοειδής ηλεκτροφόρηση
Citizens Science	Επιστήμη Πολιτών
Cloud condensation nuclei	Πυρήνες συμπύκνωσης νεφών
Coagulation	Συσσωμάτωση
Coarse particles	Χονδρόκοκκα σωματίδια
Condensation	Συμπύκνωση
Dry deposition	Ξηρή εναπόθεση
Elemental carbon	Στοιχειακός άνθρακας
Evaporation	Εξάτμιση
Fine particles	Λεπτόκοκκα σωματίδια
Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)	Φασματοσκοπία Υπερύθρου Μετασχηματισμού Fourier
Gas-to-particle conversion	Μετατροπή αερίου σε σωματίδιο
Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC/MS)	Αεριοχρωματογραφία συζευγμένη με φασματομετρία μαζών
Heavy metals (HMs)	Βαρέα μέταλλα
Heterogenous nucleation	Ετερογενής πυρηνοποίηση
Heteromolecular nucleation	Ετερομοριακή πυρηνοποίηση
Hydrophilic interaction chromatography (HILIC)	Χρωματογραφία υδρόφιλης αλληλεπίδρασης
Homogenous nucleation	Ομογενής πυρηνοποίηση
Homomolecular nucleation	Ομομοριακή πυρηνοποίηση
Ice nuclei	Πυρήνες για τον σχηματισμό πάγου
Ion Chromatography (IC)	Ιοντική Χρωματογραφία
Kinematic coagulation	Κινηματική συσσωμάτωση
Nuclear Magnetic Resonance (NMR)	Φασματοσκοπία Πυρηνικού Μαγνητικού Συντονισμού
Nucleation	Πυρηνοποίηση
Nucleation range	Περιοχή πυρηνοποίησης
O <sub>3</sub> forming potential	Δυναμικό σχηματισμού O <sub>3</sub>
Organic carbon	Οργανικός άνθρακας
Persistent organic pollutants	Παραμένοντες οργανικοί ρύποι
Primary organic aerosol	Πρωτογενές οργανικό αερόλυμα
Principal component analysis	Ανάλυση κυρίων συνιστωσών
Pulsed splitless mode	Τεχνική μη διαμοιρασμού με παλμό

Reactive uptake coefficient ( $\gamma_r$ )	Δραστικός συντελεστής προσρόφησης ( $\gamma_r$ )
Secondary organic aerosol	Δευτερογενές οργανικό αερόλυμα
Secondary organic carbon	Δευτερογενής οργανικός άνθρακας
Thermal coagulation	Θερμική συσσωμάτωση
US EPA	Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος (ΗΠΑ)
Volatile organic compounds (VOCs)	Πτητικές οργανικές ενώσεις
Wet deposition	Υγρή εναπόθεση

## ΣΥΝΤΜΗΣΕΙΣ – ΑΡΚΤΙΚΟΛΕΞΑ – ΑΚΡΩΝΥΜΙΑ

### Ακρωνύμια και ανάπτυξή τους

2MGA	2-Μεθυλογλυκερικό οξύ
2HGA	2-Υδροξυγλουταρικό οξύ
3HGA	3-Υδροξυγλουταρικό οξύ
3MBTCA	3-Μεθυλο-1,2,3-βουτανοτρικαρβοξυλικό οξύ
ACE	Acenaphthene
ACY	Acenaphthylene
AGM	Αγία Μαρίνα Ξυλιάτου
alkOS	Οργανοθειικές ενώσεις αλκανίων
ANT	Anthracene
ASL	Above Sea Level
AT	Atmospheric Temperature
BaA	Benzo[a]anthracene
BaP	Benzo[a]pyrene
BbFA	Benzo[b]fluoranthene
BBTs	Δείκτες καύσης βιομάζας
BCPA	β-Καρυφυλλινικό οξύ
BEN	Βενζοϊκό οξύ
BkFA	Benzo[k]fluoranthene
BPA	Δισφαινόλη Α
BPE	Benzo[g,h,i]perylene
BSOA	Biogenic Secondary Organic Aerosol
BS	Benzyl sulfate
BSTFA	N,O-Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide
10-CSA	10-Camphorsulfonic acid
C16	Παλμιτικό οξύ
C17	Μαργαρικό οξύ
C18	Στεατικό οξύ
C18:1	Ελαϊκό οξύ
CAO	Cyprus Atmospheric Observatory
CCN	Cloud Condensation Nuclei
CHR	Chrysene
CIT	Κιτρικό οξύ
DBA	Dibenzo[a,h]anthracene
diC4	Ηλεκτρικό οξύ
diC5	Γλουταρικό οξύ
diC6	Αδιπτικό οξύ
diC7	Πιμελικό οξύ
diC8	Σουβερικό οξύ
diC9	Αζελαϊκό οξύ
diC10	Σεβακικό οξύ
DMS	Διμεθυλοσουλφίδιο

EC	Elemental Carbon
EMEP	European Monitoring and Evaluation Programme
ERY	meso-Ερυθριτόλη
Et-d5S	Ethyl-d5 sulfate
EtS	Ethyl sulfate
FL	Fluorene
FLT	Fluoranthene
GAS	Glycolic acid sulfate
HAS	Hydroxyacetone sulfate
HMs	Heavy Metals
IARC	International Agency for Research on Cancer
IEPOX	Isoprene epoxydiols
IN	Ice Nuceli
iOS	Οργανοθειικές ενώσεις ισοπρενίου
iPh	Ισοφθαλικό οξύ
IPY	Indeno[1,2,3-cd]pyrene
ISOPOOH	Isoprene hydroxyhydroperoxides
KPA	Κετοπινικό οξύ
LAS	Lactic acid sulfate
LEV	Λεβογλουκοζάνη
LIM	Λεμεσός
m-MBS	m-Methylbenzyl sulfate
MACR	Μεθακρολεΐνη
MAL	Μηλικό οξύ
MAN	1,6-Ανυδρο-β-μανοπυρανόζη
MeS	Methyl sulfate
MHA	O-Methylhydroxylamine Hydrochloride
MPAN	Νιτρικός εστέρας του μεθακρυλικού οξέος
MTL1	2-Μεθυλοερυθριτόλη
MTL2	2-Μεθυλοθρεϊτόλη
mtOS	Οργανοθειικές ενώσεις μονοτερπενίων
MVN	Μεθυλοβινυλοκετόνη
NAP	Naphthalene
napOS	Οργανοθειικές ενώσεις ναφθαλινίων
NOS	Νιτροοξυ-οργανοθειικές ενώσεις
OC	Organic Carbon
OctS	Octyl sulfate
p-MBS	p-Methylbenzyl sulfate
p-MPhS	p-Methylphenyl sulfate
PA	Πινικό οξύ
PCA	Principal Component Analysis
PCBs	Polychlorinated biphenyls
Ph	Φθαλικό οξύ
PHE	Phenanthrene
PhS	Phenyl sulfate
PMF	Positive Matrix Factorization
PNA	Πινονικό οξύ



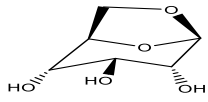
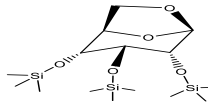


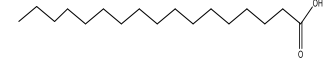
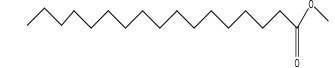


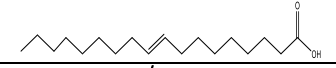
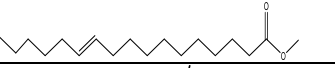
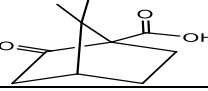

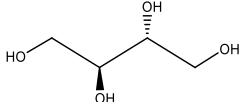
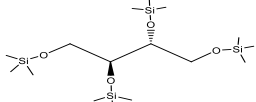
POA	Primary Organic Aerosol
POPs	Persistent Organic Pollutants
PrS	Propyl sulfate
PYR	Pyrene
RH	Relative Humidity
SIM	Single Ion Monitoring
SOA	Secondary Organic Aerosol
SOC	Secondary Organic Carbon
SR	Solar Radiation
T-d50	Τετρακοσάνιο d50
TAR	Τρυγικό οξύ
TMCS	Trimethylchlorosilane
TMSD	Trimethylsilyl diazomethane
TOL	p-Τολουϊκό οξύ
tPh	Τερεφθαλικό οξύ
TRIM	Τριμελλιτικό οξύ
UFAs	Ακόρεστα λιπαρά οξέα
US EPA	United States Environmental Protection Agency
VOCs	Volatile Organic Compounds
WHO	World Health Organization
ΑΣ	Αιωρούμενα σωματίδια
ΕΕ	Ευρωπαϊκή Επιτροπή
ΕΚΠΑ	Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών
ΚΕΠ	Κυκλοπεντένιο
ΚΕΞ	Κυκλοεξένιο
ΚΕΠΤ	Κυκλοεπτένιο
ΠΑΥς	Πολυκυκλικοί Αρωματικοί Υδρογονάνθρακες
ΧΑΠ	Χρόνια Αποφρακτική Πνευμονοπάθεια



## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Ι

**Πίνακας 35: Δομές των μελετούμενων ενώσεων πριν και μετά την παραγωγοποίηση.**

Ένωση	Δομή	Δομή <sub>ΠΑΡ</sub>
diC4		
diC5		
diC6		
diC7		
diC8		
diC9		
diC10		
MAL		
TAR		
CIT		
Ph		
iPh		
tPh		
BEN		
TOL		
TRIM		
3HGA		
PNA		
PA		
MTL1		
BCPA		

LEV		
C16		
C17		
C18		
C18:1		
KPA		
ERY		

**Πίνακας 36: Χρόνοι ανάλυσης των αναλυτών σε συνθήκες επαναληψιμότητας (n=10) και αναπαραγωγιμότητας (n=10).**

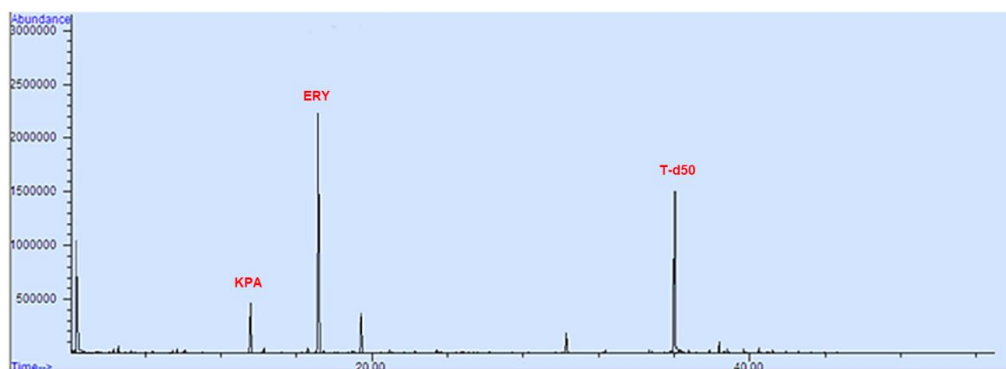
Ένωση	Επαναληψιμότητα		Αναπαραγωγιμότητα	
	$t_R$ (min) $\pm$ SD	RSD (%)	$t_R$ (min) $\pm$ SD	RSD (%)
diC4	4,40 $\pm$ 3,5 $10^{-3}$	7,9 $10^{-2}$	4,40 $\pm$ 3,3 $10^{-3}$	7,6 $10^{-2}$
diC5	6,12 $\pm$ 3,3 $10^{-3}$	5,4 $10^{-2}$	6,12 $\pm$ 4,2 $10^{-3}$	6,9 $10^{-2}$
diC6	8,52 $\pm$ 3,0 $10^{-3}$	3,5 $10^{-2}$	8,52 $\pm$ 3,4 $10^{-3}$	4,0 $10^{-2}$
diC7	11,20 $\pm$ 1,2 $10^{-3}$	1,1 $10^{-2}$	11,20 $\pm$ 2,3 $10^{-3}$	2,0 $10^{-2}$
diC8	14,06 $\pm$ 4,2 $10^{-3}$	3,0 $10^{-2}$	14,06 $\pm$ 2,7 $10^{-3}$	1,9 $10^{-2}$
diC9	16,92 $\pm$ 4,5 $10^{-3}$	2,7 $10^{-2}$	16,92 $\pm$ 4,5 $10^{-3}$	2,7 $10^{-2}$
diC10	19,72 $\pm$ 4,2 $10^{-3}$	2,1 $10^{-2}$	19,72 $\pm$ 4,2 $10^{-3}$	2,1 $10^{-2}$
MAL	9,06 $\pm$ 2,8 $10^{-3}$	3,1 $10^{-2}$	9,06 $\pm$ 1,9 $10^{-3}$	2,1 $10^{-2}$
TAR	14,74 $\pm$ 2,8 $10^{-3}$	1,9 $10^{-2}$	14,74 $\pm$ 3,5 $10^{-3}$	2,4 $10^{-2}$
CIT	17,48 $\pm$ 3,9 $10^{-3}$	2,2 $10^{-2}$	17,48 $\pm$ 3,9 $10^{-3}$	2,2 $10^{-2}$
Ph	14,28 $\pm$ 4,6 $10^{-3}$	3,2 $10^{-2}$	14,28 $\pm$ 3,3 $10^{-3}$	2,3 $10^{-2}$
iPh	15,88 $\pm$ 3,8 $10^{-3}$	2,4 $10^{-2}$	15,88 $\pm$ 2,8 $10^{-3}$	1,8 $10^{-2}$
tPh	15,66 $\pm$ 3,1 $10^{-3}$	2,0 $10^{-2}$	15,65 $\pm$ 2,9 $10^{-3}$	1,9 $10^{-2}$
BEN	5,38 $\pm$ 3,8 $10^{-3}$	7,0 $10^{-2}$	5,38 $\pm$ 4,1 $10^{-3}$	7,7 $10^{-2}$
TOL	7,73 $\pm$ 2,4 $10^{-3}$	3,1 $10^{-2}$	7,73 $\pm$ 2,8 $10^{-3}$	3,6 $10^{-2}$
TRIM	24,71 $\pm$ 5,8 $10^{-3}$	2,4 $10^{-2}$	24,71 $\pm$ 4,9 $10^{-3}$	2,0 $10^{-2}$
3HGA	11,89 $\pm$ 5,1 $10^{-3}$	4,2 $10^{-2}$	11,89 $\pm$ 4,0 $10^{-3}$	3,3 $10^{-2}$
PNA	14,97 $\pm$ 4,9 $10^{-3}$	3,3 $10^{-2}$	14,97 $\pm$ 3,8 $10^{-3}$	2,6 $10^{-2}$
PA	12,89 $\pm$ 2,4 $10^{-3}$	1,8 $10^{-2}$	12,89 $\pm$ 2,4 $10^{-3}$	1,8 $10^{-2}$
MTL1	17,79 $\pm$ 5,0 $10^{-3}$	2,8 $10^{-2}$	17,79 $\pm$ 5,0 $10^{-3}$	2,8 $10^{-2}$
BCPA	24,45 $\pm$ 3,0 $10^{-3}$	1,2 $10^{-2}$	24,45 $\pm$ 2,1 $10^{-3}$	8,7 $10^{-3}$
LEV	21,91 $\pm$ 1,6 $10^{-3}$	7,4 $10^{-3}$	21,91 $\pm$ 3,1 $10^{-3}$	1,4 $10^{-2}$
C16	26,80 $\pm$ 6,2 $10^{-3}$	2,3 $10^{-2}$	26,80 $\pm$ 5,7 $10^{-3}$	2,1 $10^{-2}$
C17	29,18 $\pm$ 4,9 $10^{-3}$	1,7 $10^{-2}$	29,18 $\pm$ 5,8 $10^{-3}$	2,0 $10^{-2}$
C18	31,62 $\pm$ 5,3 $10^{-3}$	1,7 $10^{-2}$	31,62 $\pm$ 5,5 $10^{-3}$	1,7 $10^{-2}$
C18:1	31,15 $\pm$ 3,3 $10^{-3}$	1,1 $10^{-2}$	31,15 $\pm$ 2,3 $10^{-3}$	7,5 $10^{-3}$
KPA	13,01 $\pm$ 1,6 $10^{-3}$	1,2 $10^{-2}$	13,01 $\pm$ 1,9 $10^{-3}$	1,5 $10^{-2}$
ERY	16,65 $\pm$ 2,5 $10^{-3}$	1,5 $10^{-2}$	16,65 $\pm$ 2,5 $10^{-3}$	1,5 $10^{-2}$
T-d50	36,23 $\pm$ 2,4 $10^{-3}$	6,7 $10^{-3}$	36,23 $\pm$ 2,7 $10^{-3}$	7,5 $10^{-3}$

**Πίνακας 37: Ακρίβεια παραγωγοποίησης σε συνθήκες επαναληψιμότητας (n=6) και αναπαραγωγιμότητας (n=6) αρχικών συγκεντρώσεων 0,50 και 5,0 µg mL<sup>-1</sup>.**

Ένωση	Επαναληψιμότητα		Αναπαραγωγιμότητα	
	RSD %	RSD %	RSD %	RSD %
	(C=0,50 µg mL <sup>-1</sup> )	(C=5,0 µg mL <sup>-1</sup> )	(C=0,50 µg mL <sup>-1</sup> )	(C=5,0 µg mL <sup>-1</sup> )
diC4	6,3	4,6	6,8	5,3
diC5	5,2	4,0	6,2	3,8
diC6	2,8	4,0	4,5	3,5
diC7	6,6	5,4	7,1	4,6
diC8	8,6	3,6	7,3	3,9
diC9	6,0	2,6	4,9	3,0
diC10	6,8	3,9	8,3	3,1
MAL	3,5	2,8	3,7	3,1
TAR	5,6	2,8	4,9	2,7
CIT	6,1	4,0	4,6	2,2
Ph	6,5	5,5	7,8	6,3
iPh	8,9	3,6	6,7	4,2
tPh	6,5	4,6	7,0	5,5
BEN	5,4	4,3	4,7	3,0
TOL	5,3	3,7	4,0	2,7
TRIM	6,6	5,6	6,2	5,1
3HGA	4,7	3,3	4,5	4,2
PNA	5,1	7,2	7,8	5,6
PA	4,7	6,7	5,2	5,9
MTL1	6,3	6,1	8,7	5,8
BCPA	5,5	4,8	6,4	5,2
LEV	4,2	3,6	5,2	4,5
C16	3,9	3,2	4,4	4,3
C17	3,8	2,1	6,0	2,0
C18	4,4	3,5	6,3	3,3
C18:1	4,9	4,0	5,5	5,2
KPA	3,3	2,7	4,8	3,1
ERY	3,5	2,5	4,6	2,2
T-d50	2,4	1,9	2,8	1,7

**Πίνακας 38: Εξισώσεις καμπύλων βαθμονόμησης των αναλυτών για αρχικές συγκεντρώσεις 0,10-10 µg mL<sup>-1</sup>.**

Ένωση	Εξίσωση καμπύλης βαθμονόμησης	Συντελεστής γραμμικότητας (R <sup>2</sup> )
diC4	y=0,0686(±0,0011) x +0,0120(±0,0136)	0,9991
diC5	y=0,0655(±0,0013) x +0,0131(±0,0157)	0,9988
diC6	y=0,0677(±0,0010) x -0,0086(±0,0123)	0,9993
diC7	y=0,0435(±0,0018) x +0,0067(±0,0216)	0,9948
diC8	y=0,0450(±0,0012) x +0,0063(±0,0147)	0,9977
diC9	y=0,0412(±0,0009) x -0,0088(±0,0111)	0,9984
diC10	y=0,0363(±0,0014) x -0,0307(±0,0165)	0,9956
MAL	y=0,1551(±0,0045) x +0,0190(±0,0534)	0,9975
TAR	y=0,0861(±0,0026) x +0,0168(±0,0307)	0,9973
CIT	y=0,0941(±0,0032) x +0,0277(±0,0379)	0,9965
Ph	y=0,1248(±0,0049) x +0,0045(±0,0579)	0,9954
iPh	y=0,1029(±0,0034) x -0,0115(±0,0401)	0,9967
tPh	y=0,1099(±0,0036) x -0,0080(±0,0420)	0,9969
BEN	y=0,0631(±0,0036) x +0,0207(±0,0428)	0,9902
TOL	y=0,1357(±0,0025) x +0,0098(±0,0299)	0,9990
TRIM	y=0,1494(±0,0032) x -0,0162(±0,0383)	0,9986
3HGA	y=0,1036(±0,0025) x -0,0115(±0,0290)	0,9983
PNA	y=0,0088(±0,0003) x +0,0021(±0,0036)	0,9963
PA	y=0,0316(±0,0014) x +0,0121(±0,0168)	0,9940
MTL1	y=0,1310(±0,0013) x -0,0275(±0,0148)	0,9997
BCPA	y=0,0521(±0,0012) x -0,0091(±0,0139)	0,9984
LEV	y=0,2022(±0,0088) x +0,0295(±0,1041)	0,9943
C16	y=0,1196(±0,0026) x -0,0226(±0,0307)	0,9986
C17	y=0,1119(±0,0029) x -0,0218(±0,0347)	0,9979
C18	y=0,1069(±0,0048) x -0,0154(±0,0572)	0,9939
C18:1	y=0,0490(±0,0012) x -0,0091(±0,0141)	0,9982



Εικόνα 62: Χρωματογράφημα λευκού δείγματος εμβολιασμένο με τα πρότυπα αναπλήρωσης και το εσωτερικό πρότυπο.

Πίνακας 39: Ανακτήσεις σε δύο επίπεδα συγκέντρωσης και όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης.

Ένωση	Ανακτήσεις				LOD*	LOQ
	0,50 $\mu\text{g mL}^{-1}$	SD	5,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$	SD		
diC4	87,0	5,4	82,4	4,7	28	86
diC5	81,3	6,0	76,7	5,3	19	57
diC6	88,3	6,9	85,6	4,8	21	63
diC7	84,5	3,9	82,2	3,5	16	49
diC8	80,4	3,2	79,1	5,1	15	47
diC9	84,6	5,4	80,3	5,8	24	73
diC10	86,4	5,2	82,1	6,4	23	70
MAL	86,8	3,1	82,7	5,5	14	42
TAR	84,2	4,7	78,3	3,4	10	31
CIT	81,0	4,3	79,5	3,6	13	38
Ph	81,2	2,3	85,0	5,5	12	35
iPh	79,5	6,8	74,7	6,3	25	75
tPh	80,7	3,9	77,2	3,5	26	77
BEN	76,6	4,6	82,1	4,1	20	62
TOL	78,7	5,3	79,4	3,8	15	46
TRIM	76,4	4,1	78,9	6,4	17	53
3HGA	85,1	3,7	83,9	3,3	14	42
PNA	75,3	5,8	72,2	4,1	8,7	27
PA	86,4	6,0	83,5	4,4	12	36
MTL1	87,5	3,5	81,8	4,3	14	43
BCPA	79,9	4,2	82,5	3,8	10	30
LEV	79,3	3,8	83,5	4,1	21	64
C16	118	6,1	109	9,6	34	102
C17	86,5	7,9	94,8	7,6	12	37
C18	115	7,5	103	7,3	17	53
C18:1	80,2	4,6	82,7	3,1	21	65

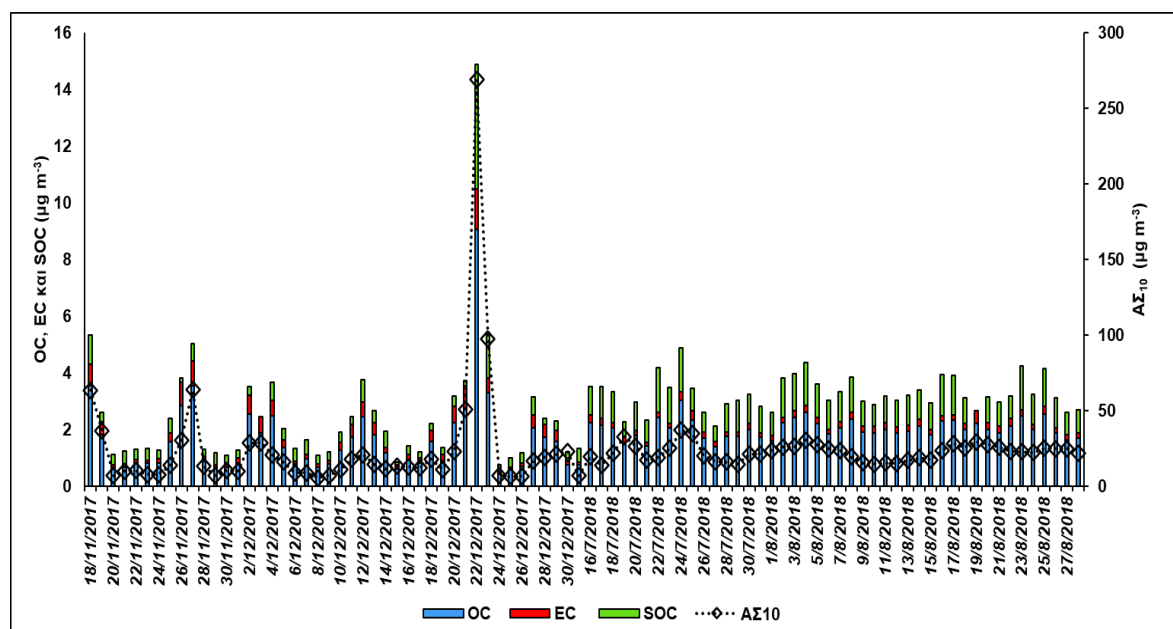
\*Το LOD υπολογίσθηκε από τον τύπο  $\text{LOD} = 3,3 \times \text{SD}$ , όπου SD, η τυπική απόκλιση της ανάλυσης του χαμηλότερου σημείου της καμπύλης βαθμονόμησης σε συνθήκες επαναληψιμότητας (N=6)

Πίνακας 40: Στοιχεία για την ανίχνευση και ποσοτικοποίηση των 2MGA, 2HGA, 3MBTCA και MTL2.

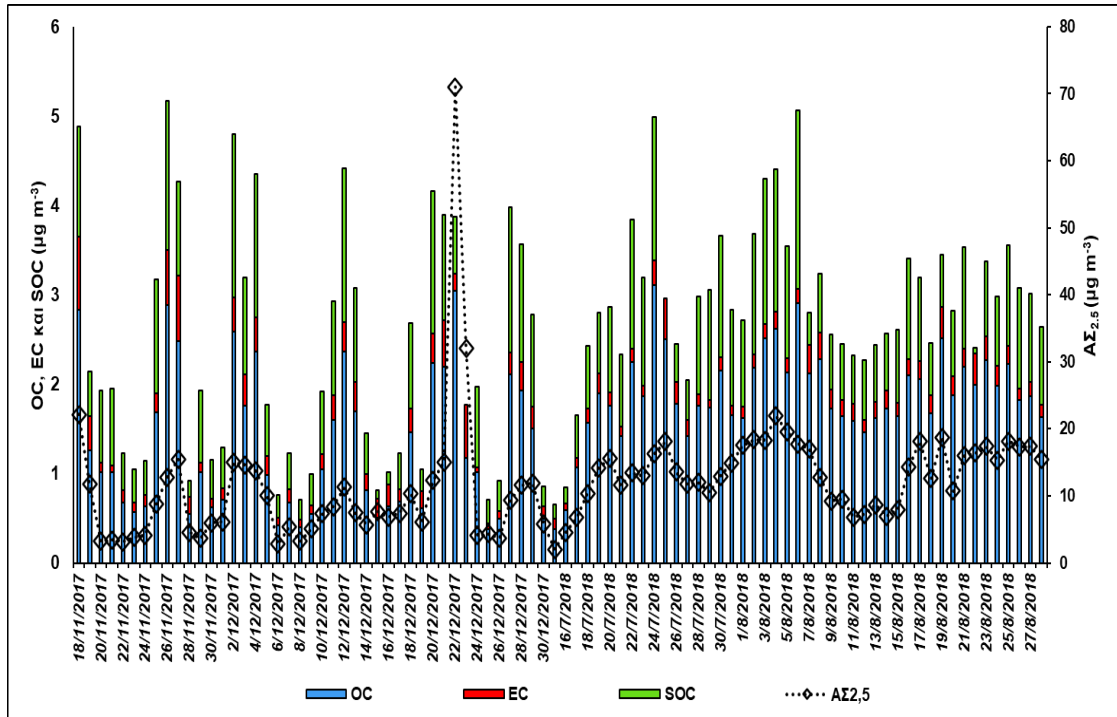
Ένωση	tR (min)	Κύρια Ιόντα <sub>ΠΑΡ</sub>	Ποσοτικοποίηση	Πηγή
2MGA	10,95	73,1/219,1/147,1	MAL	[232], NIST
2HGA	12,01	127,0/89,1/73,1	3HGA	[230], NIST
3MBTCA	15,36	85,0/155,1/114,0	diC8	[233][234]
MLT2	17,32	219,1/73,1/147,1	MTL1	[235]

**Πίνακας 41: Μετεωρολογικά δεδομένα, μέση τιμή και εύρος συγκέντρωσης των NO<sub>x</sub>, SO<sub>2</sub> και O<sub>3</sub> στις περιοχές AGM και LIM για τις δύο περιόδους δειγματοληψίας.**

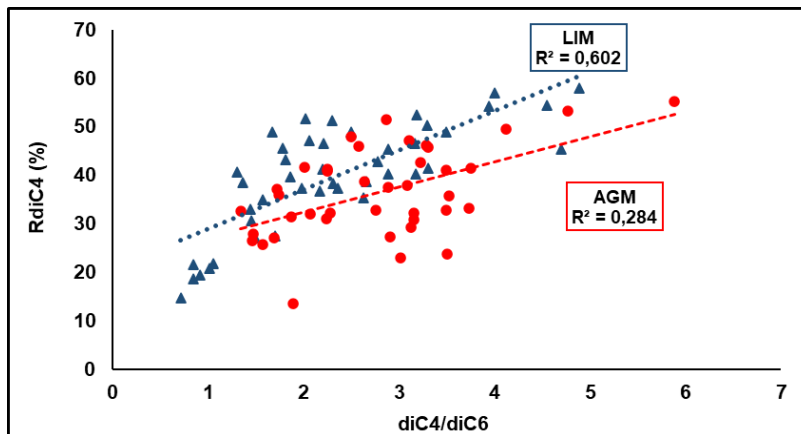
	Ψυχρή περίοδος (n=44)		Θερμή περίοδος (n=44)	
	Μέση τιμή	Εύρος	Μέση τιμή	Εύρος
<b>AGM</b>				
AT (°C)	12,7	7,3-18,0	26,3	23,3-30,5
RH (%)	65,4	52,3-81,2	55,3	29,8-76,0
SR (W m <sup>-2</sup> )	108	22,3-153	309	227-315
WD	S/SW		SW	
NO <sub>x</sub> (μg m <sup>-3</sup> )	3,58	1,90-6,90	1,16	0,633-1,93
SO <sub>2</sub> (μg m <sup>-3</sup> )	1,16	0,200-3,20	0,905	0,350-2,21
O <sub>3</sub> (μg m <sup>-3</sup> )	83,7	71,8-103	98,6	76,0-118
<b>LIM</b>				
AT (°C)	14,4	10,2-18,2	27,9	26,7-30,6
RH (%)	61,3	42,4-75,8	53,1	39,5-64,5
SR (W m <sup>-2</sup> )	-	-	-	-
WD	W/WSW		SW	
NO <sub>x</sub> (μg m <sup>-3</sup> )	83,4	27,1-154	31,0	12,3-68,3
SO <sub>2</sub> (μg m <sup>-3</sup> )	3,91	1,43-8,32	1,47	0,426-2,66
O <sub>3</sub> (μg m <sup>-3</sup> )	31,9	16,8-61,9	53,8	40,9-70,6



**Σχήμα 51: Ημερήσιες διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των ΑΣ, OC, EC, SOC για τα ΑΣ<sub>10</sub>.**



Σχήμα 52: Ημερήσιες διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων των ΑΣ, OC, EC, SOC για τα ΑΣ<sub>10</sub>.



Σχήμα 53: Λόγος diC4/diC6 ως προς τη σχετική αφθονία του diC4 στα ΑΣ<sub>2,5</sub> για τις δύο περιοχές κατά τη θερμή περίοδο.



**Πίνακας 42: Συγκεντρώσεις (ng m<sup>-3</sup>) δεικτών BSOA σε διάφορες περιοχές του κόσμου.**

Ενώσεις	Περιοχή, Χρόνος	Συγκέντρωση ng m <sup>-3</sup> Μέση τιμή ± SD	Αναφορά	
ΣρSOA	AGM/LIM Κύπρος, Ιούλιος-Αύγουστος 2018	29,9 ± 13,3/18,0 ± 12,7		
	AGM/LIM Κύπρος, χειμώνας 2017-2018	14,6 ± 3,7/6,45 ± 1,93		
	Όρος Tai Mo Shan, Χονγκ Κόνγκ, Σεπτέμβριος-Νοέμβριος 2010	26,3 ± 4,5	282	
	Όρος Gongga Κίνα, Αύγουστος 2011	3,6 ± 5,7	212	
	Όρος Wuyi, Κίνα, Νοέμβριος 2015-Ιούλιος 2016	30,66 ± 24,44	278	
	Μασσαλία, Γαλλία, Ιούλιος 2008	28,1	283	
	Φέρμπανκς, Αλάσκα, Ιούνιος-Σεπτέμβριος 2009	9,2 ± 8,7	271	
	Βηρυτός, Λίβανος, χειμώνας 2012	19,3	284	
	Γουέν Λονγκ, Χονγκ Κονγκ, καλοκαίρι 2006	199 ± 291	285	
	14 σημεία, Κίνα, καλοκαίρι 2012	10,5	286	
	Αρκτικός Ωκεανός, καλοκαίρι 2009	4,8	287	
	ΣiSOA	AGM/LIM Κύπρος, Ιούλιος-Αύγουστος 2018	26,2 ± 13,2/18,6 ± 8,6	
		AGM/LIM Κύπρος, χειμώνας 2017-2018	8,59 ± 2,00/6,64 ± 1,93	
		Όρος Tai Mo Shan, Χονγκ Κόνγκ, Σεπτέμβριος-Νοέμβριος 2010	54,7 ± 22,7	282
Όρος Gongga, Κίνα, Αύγουστος 2011		88,6 ± 106,1	212	
Όρος Wuyi, Κίνα, Νοέμβριος 2015-Ιούλιος 2016		45,28 ± 65,52	278	
Μασσαλία, Γαλλία, Ιούλιος 2008		3,7	283	
Φέρμπανκς, Αλάσκα, Ιούνιος-Σεπτέμβριος 2009		41 ± 43	271	
Βηρυτός, Λίβανος, χειμώνας 2012		0,79	284	
Γουέν Λονγκ, Χονγκ Κονγκ, καλοκαίρι 2006		29,5 ± 33,0	285	
14 σημεία, Κίνα, καλοκαίρι 2012		123	286	
Αρκτικός Ωκεανός, καλοκαίρι 2009		4,0	287	
BCPA		AGM/LIM Κύπρος, Ιούλιος-Αύγουστος 2017	0,645 ± 0,439/0,37 ± 0,404	
		AGM/LIM Κύπρος, χειμώνας 2017-2018	0,510 ± 0,582/1,47 ± 0,607	
		Όρος Tai Mo Shan, Χονγκ Κόνγκ, Σεπτέμβριος-Νοέμβριος 2010	1,1 ± 0,4	282
	Όρος Gongga, Κίνα, Αύγουστος 2011	0,13 ± 0,30	212	
	Όρος Wuyi, Κίνα, Νοέμβριος 2015-Ιούλιος 2016	5,99	278	
	Μασσαλία, Γαλλία, Ιούλιος 2008	0,27	283	
	Φέρμπανκς, Αλάσκα, Ιούνιος-Σεπτέμβριος 2009	0,90 ± 1,00	271	
	Βηρυτός, Λίβανος, χειμώνας 2012	1,21	284	
	Γουέν Λονγκ, Χονγκ Κονγκ, καλοκαίρι 2006	12,5 ± 16,9	285	
	14 σημεία, Κίνα, καλοκαίρι 2012	5,07	286	

Σε όλες τις μελέτες συλλέχθηκαν δείγματα ΑΣ<sub>2,5</sub>, εκτός από την [287] που συλλέχθηκαν δείγματα TSP. Τα συστατικά των ρSOA και iSOA ποικίλουν ανάλογα με τη μελέτη.

**Πίνακας 43: Διαγνωστικοί λόγοι επιλεγμένων μονοκαρβοξυλικών, δικαρβοξυλικών οξέων και δεικτών SOA για τα ΑΣ<sub>2,5</sub>.**

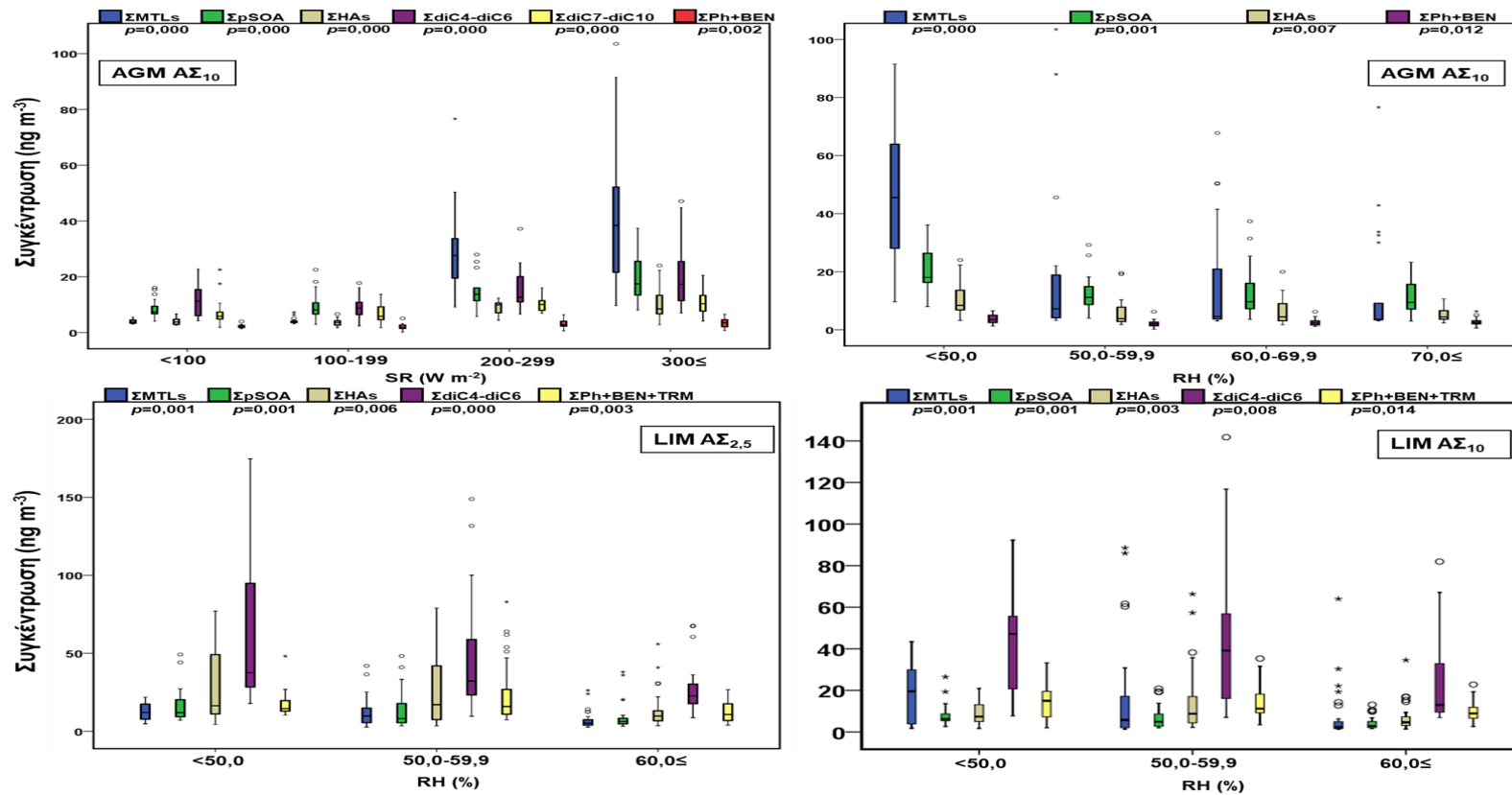
Λόγος	AGM			LIM		
	Ψυχρή περίοδος	Θερμή περίοδος	<i>p value</i>	Ψυχρή περίοδος	Θερμή περίοδος	<i>p value</i>
diC6/diC9	0,632 ± 0,641	0,671 ± 0,425	0,770	0,289 ± 0,158	1,22 ± 0,787	0,000
Ph/diC9	0,714 ± 0,814	0,568 ± 0,279	0,026	0,560 ± 0,360	1,39 ± 0,940	0,000
C18:1/C18	0,266 ± 0,460	0,112 ± 0,0550	0,000	0,134 ± 0,0404	0,186 ± 0,147	0,293
(PA+PNA)/3MBTCA	6,99 ± 1,77	6,76 ± 4,12	0,005	0,627 ± 0,401	0,230 ± 0,126	0,000
3HG/3MBTCA	2,58 ± 0,857	3,19 ± 1,93	0,433	0,654 ± 0,171	0,665 ± 0,278	0,570
(MTL1+MTL2)/2MGA	8,24 ± 3,90	29,0 ± 11,5	0,000	3,34 ± 2,89	7,46 ± 5,61	0,000

**Πίνακας 44: Διαγνωστικοί λόγοι επιλεγμένων μονοκαρβοξυλικών, δικαρβοξυλικών οξέων και δεικτών SOA για τα ΑΣ<sub>10</sub>.**

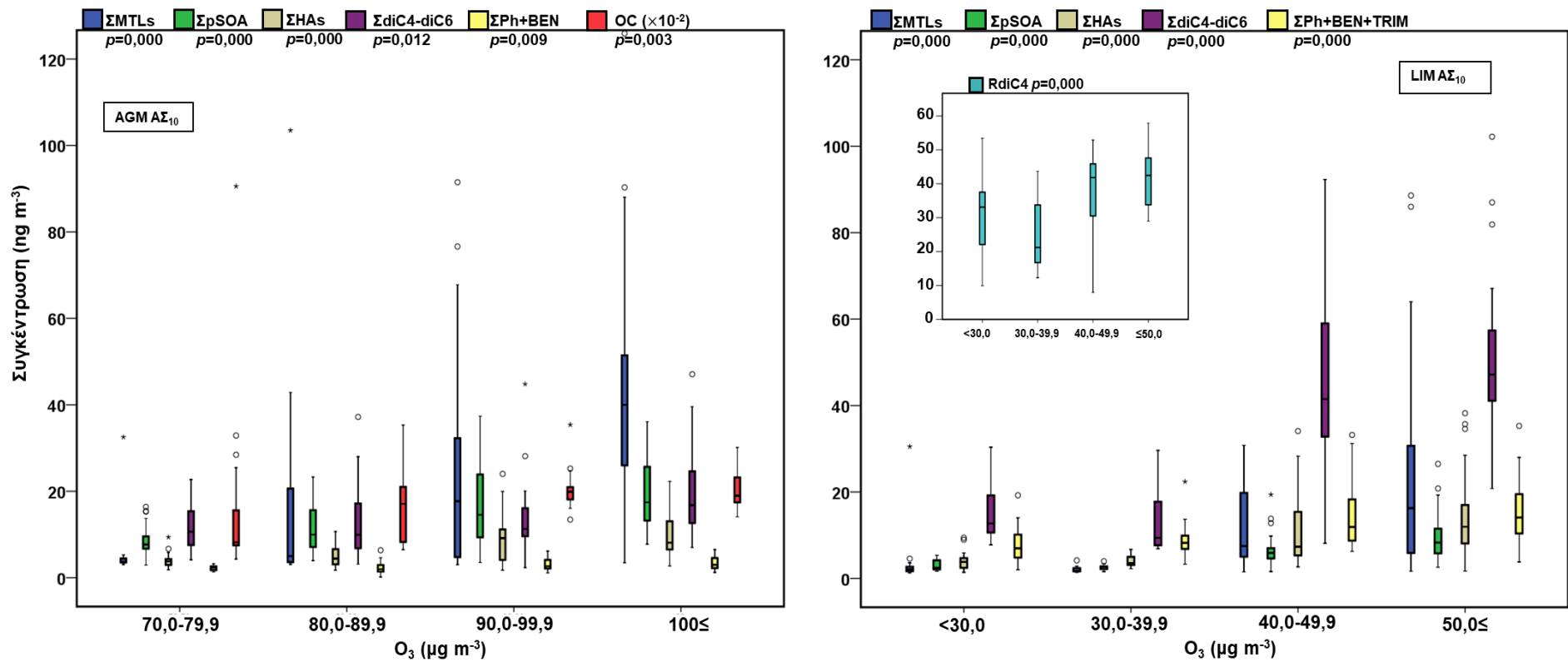
Λόγος	AGM			LIM		
	Ψυχρή περίοδος	Θερμή περίοδος	<i>p value</i>	Ψυχρή περίοδος	Θερμή περίοδος	<i>p value</i>
diC6/diC9	0,698 ± 0,904	0,746 ± 0,556	0,565	0,417 ± 0,194	1,16 ± 0,578	0,000
Ph/diC9	0,523 ± 0,752	0,567 ± 0,416	0,140	0,210 ± 0,131	1,14 ± 0,863	0,000
C18:1/C18	0,376 ± 1,04	0,264 ± 0,248	0,372	0,153 ± 0,0528	0,144 ± 0,0829	0,072
(PA+PNA)/3MBTCA	13,0 ± 9,50	11,8 ± 4,75	0,559	0,521 ± 0,372	0,427 ± 0,213	0,203
3HGA/3MBTCA	4,17 ± 4,44	3,54 ± 1,75	0,123	0,639 ± 0,207	0,403 ± 0,181	0,000
(MTL1+MTL2)/2MGA	7,52 ± 1,25	60,9 ± 66,6	0,000	4,47 ± 2,05	10,3 ± 5,98	0,014

**Πίνακας 45: Συγκεντρώσεις των οργανικών ενώσεων της αέριας φάσης της περιοχής υποβάθρου κατά την ψυχρή περίοδο.**

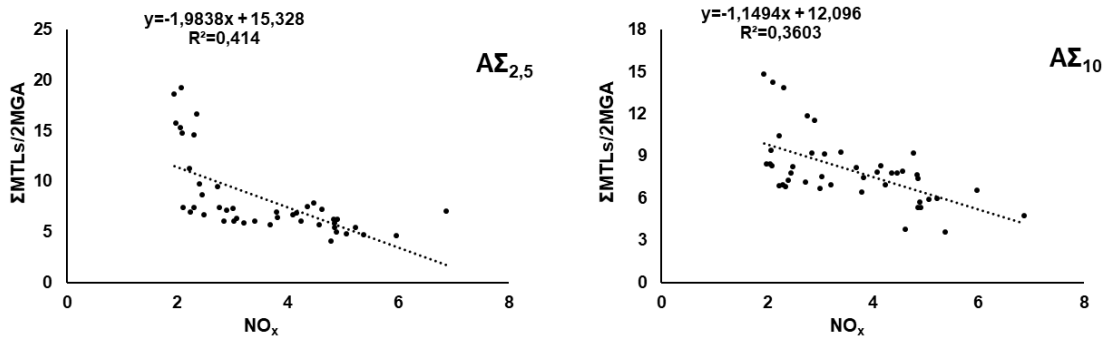
Ένωση	Μέση τιμή	Εύρος
Βενζόλιο (ng m <sup>-3</sup> )	187	84,6-324
Τολουόλιο (ng m <sup>-3</sup> )	79,2	2,00-202
m+p Ξυλόλιο (ng m <sup>-3</sup> )	10,1	1,25-38,8
ο-Ξυλόλιο (ng m <sup>-3</sup> )	9,12	1,11-20,0
Αιθάνιο (μg m <sup>-3</sup> )	1,85	1,17-3,99
Αιθένιο (μg m <sup>-3</sup> )	1,72	0,694-4,73
Προπάνιο (μg m <sup>-3</sup> )	1,04	0,518-2,61
i-Βουτάνιο (μg m <sup>-3</sup> )	0,965	0,447-2,84
n-Βουτάνιο (μg m <sup>-3</sup> )	1,20	0,773-2,14
1-Βουτένιο (μg m <sup>-3</sup> )	0,213	1,69 10 <sup>-2</sup> -0,448
i-Πεντάνιο (μg m <sup>-3</sup> )	0,176	8,37 10 <sup>-2</sup> -0,268
n-Πεντάνιο (μg m <sup>-3</sup> )	0,398	1,86 10 <sup>-2</sup> -1,27
1-Πεντένιο (μg m <sup>-3</sup> )	0,387	1,81 10 <sup>-2</sup> -1,23
n-Εξάνιο (μg m <sup>-3</sup> )	0,689	0,161-4,05
Ισοπρένιο (ng m <sup>-3</sup> )	132	24,6-546
1,3-Βουταδιένιο (ng m <sup>-3</sup> )	6,79	2,20-46,1



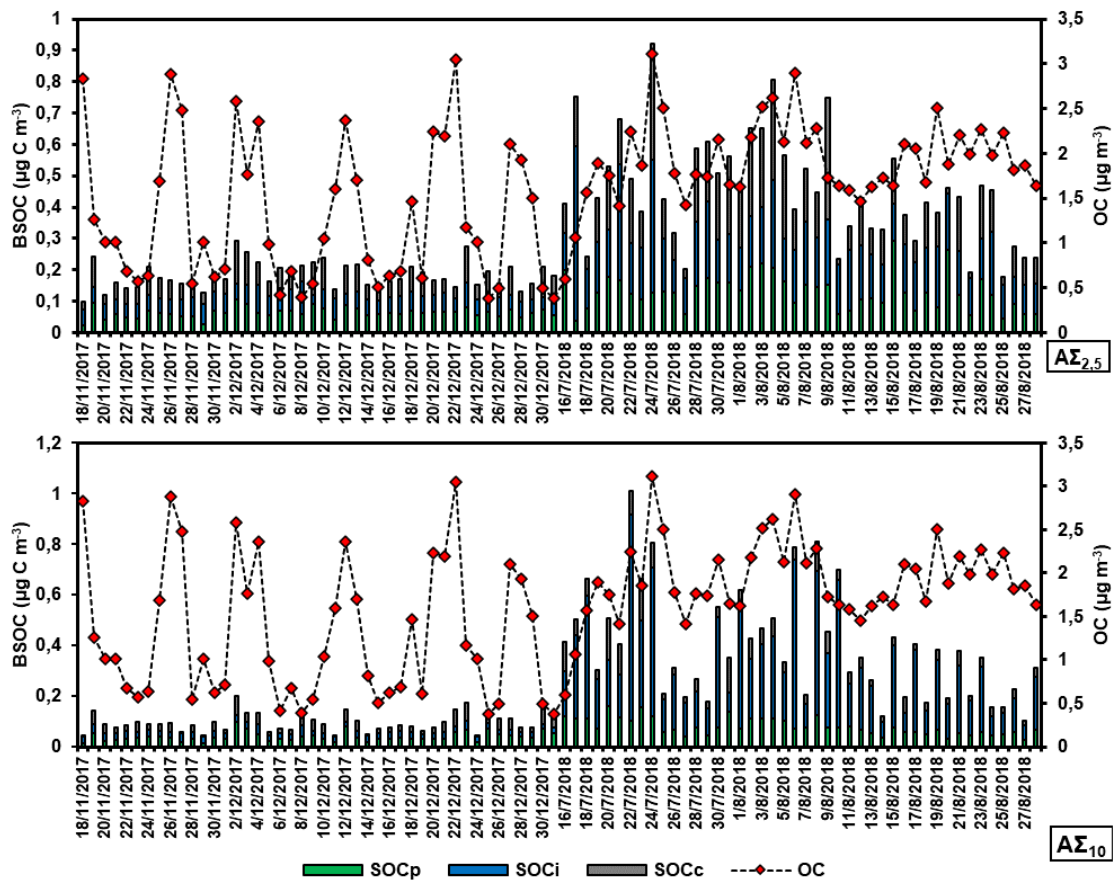
Σχήμα 54: Διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων επιλεγμένων ομάδων ενώσεων: στα AΣ<sub>10</sub> της περιοχής υποβάθρου ανάλογα με την ένταση της ηλιακής ακτινοβολίας (SR) και τη σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας (RH) και στα AΣ<sub>10</sub> και AΣ<sub>2,5</sub> της αστικής περιοχής ανάλογα με τη σχετική υγρασία της ατμόσφαιρας.



Σχήμα 55: Διακυμάνσεις των επιπέδων συγκεντρώσεων συγκεκριμένων ομάδων ενώσεων και του OC καθώς και της σχετικής αφθονίας του diC4 στα AΣ<sub>2,5</sub> ανάλογα με τα επίπεδα του O<sub>3</sub> στην περιοχή υποβάθρου και στην αστική περιοχή.



Σχήμα 56: Διαγράμματα διασποράς των συγκεντρώσεων των NO<sub>x</sub> (ppb) με τις τιμές του λόγου ΣMTLs/2MGA στα AΣ<sub>2,5</sub> (αριστερά) και στα AΣ<sub>10</sub> (δεξιά).



Σχήμα 57: Ημερήσιες διακυμάνσεις των συγκεντρώσεων BSOC ( $\mu\text{g C m}^{-3}$ ) και του OC ( $\mu\text{g C m}^{-3}$ ).

Πίνακας 46: Τιμές από τις PCA που αφορούν τα ΑΣ<sub>10</sub> της περιοχής υποβάθρου και για τις δύο περιόδους (επισημαίνονται οι τιμές > 0,500).

AGM ΑΣ <sub>10</sub> (%)	Ψυχρή Περίοδος					Θερμή Περίοδος				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
	<b>22,1</b>	<b>16,1</b>	<b>10,9</b>	<b>10,0</b>	<b>8,74</b>	<b>31,5</b>	<b>17,5</b>	<b>10,7</b>	<b>8,81</b>	<b>7,02</b>
diC4	,308	,075	<b>,714</b>	-,531	,298	,048	,210	<b>,797</b>	,080	,242
diC5	-,038	-,009	<b>,796</b>	-,019	,313	,073	,238	<b>,839</b>	,070	,269
diC6	,064	,207	<b>,810</b>	-,069	,168	,054	,298	<b>,903</b>	,082	,036
diC7	-,176	,085	-,042	,421	-,111	<b>,798</b>	,035	,164	-,056	,210
diC8	<b>,891</b>	-,031	-,009	,159	,036	<b>,831</b>	,038	-,180	,059	-,059
diC9	<b>,897</b>	,096	-,116	,003	,006	<b>,878</b>	,058	,007	,011	-,198
diC10	<b>,787</b>	,076	-,030	,173	,158	<b>,848</b>	,152	-,107	,105	,087
MAL	,380	,270	,062	-,218	,421	,083	<b>,807</b>	,106	,217	-,029
TAR	,007	<b>,710</b>	,120	,084	,203	,098	,016	,365	<b>,782</b>	-,027
CIT	<b>,663</b>	-,101	,258	,087	,057	-,059	,344	,260	<b>,628</b>	,054
2HGA	<b>,745</b>	,015	,215	-,014	-,169	<b>,712</b>	-,056	,090	,171	-,378
Ph	,131	-,205	<b>,873</b>	,191	-,075	,057	,191	<b>,810</b>	,259	-,138
iPh	,016	-,541	,086	,169	,484	<b>,731</b>	,192	,097	,001	,026
tPh	-,048	-,448	-,015	,193	<b>,602</b>	,351	,259	,029	,111	<b>,552</b>
BEN	,081	-,040	<b>,811</b>	,215	-,040	-,157	,146	<b>,686</b>	,298	-,266
TRIM	,144	,033	,189	-,093	,467	,191	,208	-,299	,380	,037
3HGA	,150	-,087	,284	<b>,794</b>	,065	,320	<b>,831</b>	,197	,108	-,121
PNA	,331	,163	,062	<b>,742</b>	,396	-,075	<b>,864</b>	,271	,033	-,024
PA	,311	,015	,241	<b>,801</b>	,154	,172	<b>,836</b>	,275	,178	,192
3MBTCA	,426	,133	,040	<b>,691</b>	,296	,169	<b>,886</b>	,074	,097	-,071
MTL1	-,011	<b>,915</b>	-,060	,075	-,133	,087	,202	,118	<b>,916</b>	-,010
MTL2	-,031	<b>,910</b>	,071	,051	-,040	,032	,185	,214	<b>,890</b>	,056
2MGA	,144	<b>,878</b>	-,153	,079	-,102	,066	,000	-,038	<b>,792</b>	,069
BCPA	-,114	,040	,089	,091	<b>,809</b>	,122	<b>,681</b>	,146	,136	,163
LEV	,039	-,162	-,013	,149	<b>,849</b>	-,063	,029	,108	,135	<b>,861</b>

Πίνακας 47: Τιμές από τις PCA που αφορούν τα ΑΣ<sub>10</sub> της αστικής περιοχής και για τις δύο περιόδους (επισημαίνονται οι τιμές > 0,500).

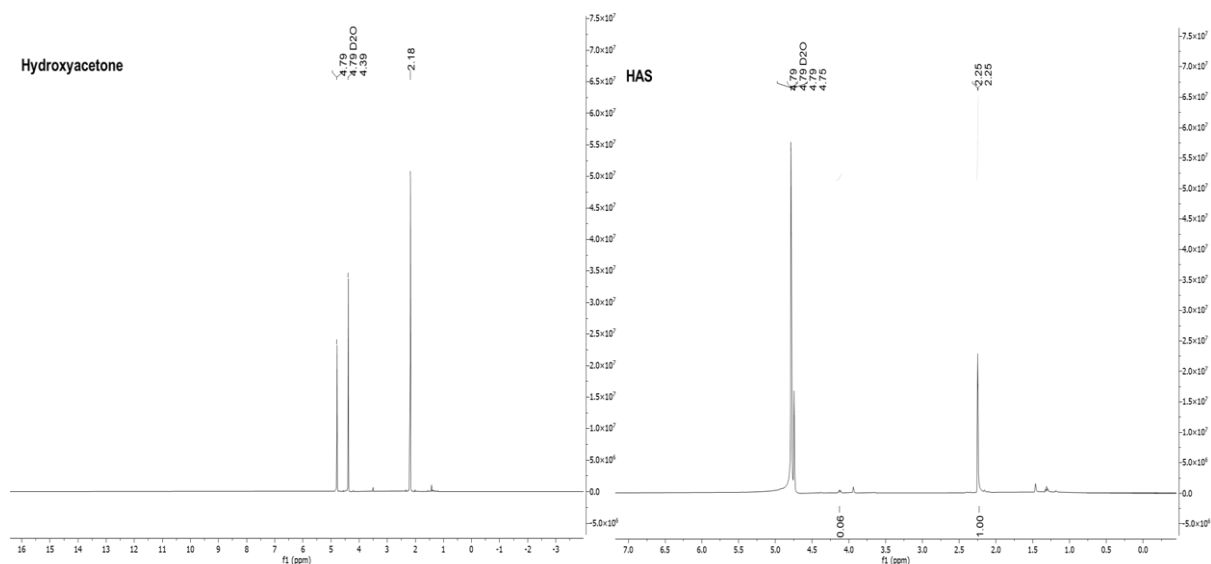
LIM ΑΣ <sub>10</sub> (%)	Ψυχρή Περίοδος				Θερμή Περίοδος				
	1	2	3	4	1	2	3	4	5
	<b>31,6</b>	<b>16,7</b>	<b>10,5</b>	<b>7,51</b>	<b>24,3</b>	<b>17,2</b>	<b>14,5</b>	<b>9,93</b>	<b>8,33</b>
diC4	<b>,918</b>	-,062	,109	,006	<b>,925</b>	,166	-,070	,016	-,004
diC5	<b>,884</b>	-,037	,011	,244	<b>,861</b>	,107	-,114	-,060	,000
diC6	<b>,882</b>	,193	,188	,215	<b>,782</b>	,494	-,006	,024	,008
diC7	-,047	,204	,463	-,133	,318	,494	-,267	,004	,235
diC8	,184	<b>,618</b>	,411	,125	,212	<b>,827</b>	,299	,220	,051
diC9	,108	<b>,727</b>	,461	,177	,309	<b>,843</b>	,281	,166	-,024
diC10	,124	<b>,711</b>	,339	,041	,218	<b>,802</b>	,354	,020	-,001
MAL	<b>,729</b>	,172	,084	,260	<b>,717</b>	,391	-,112	,112	,025
TAR	,198	,427	<b>,524</b>	-,083	,259	<b>,715</b>	,396	,199	,157
CIT	,196	,443	,314	-,333	,409	<b>,740</b>	,138	,183	,042
2HGA	<b>,793</b>	,063	-,079	,208	<b>,637</b>	,343	,306	,110	-,075
Ph	<b>,777</b>	,319	,196	-,016	<b>,893</b>	,110	,199	,051	-,046
iPh	,035	<b>,818</b>	-,160	,031	<b>,714</b>	,264	,327	,157	,087
tPh	,052	<b>,827</b>	,061	-,016	,069	,262	,196	<b>,803</b>	-,001
BEN	<b>,827</b>	,171	,268	,062	<b>,796</b>	,163	,204	,250	-,001
TOL	,088	-,006	,070	-,076	,009	,120	,187	<b>,879</b>	-,122
TRIM	<b>,863</b>	,138	,071	,118	<b>,717</b>	,213	,302	,064	-,146
3HGA	,057	,095	,235	<b>,731</b>	,013	,145	<b>,910</b>	,225	,104
PNA	,299	,133	<b>,605</b>	-,059	,267	,328	<b>,650</b>	,263	,268
PA	,263	,116	<b>,714</b>	-,081	,164	,323	<b>,773</b>	,129	,060
3MBTCA	,027	,072	,322	<b>,781</b>	-,114	,131	<b>,840</b>	,062	,149
MTL1	,427	,299	<b>,595</b>	-,242	-,040	,048	,128	-,035	<b>,966</b>
MTL2	,377	,258	<b>,652</b>	-,369	-,034	,089	,063	-,010	<b>,971</b>
2MGA	,342	,030	-,202	<b>,798</b>	-,167	-,059	<b>,527</b>	,044	,170
BCPA	,077	<b>,841</b>	,110	,128	,160	,288	,293	,140	-,103
LEV	,051	<b>,708</b>	,237	,182	,182	,078	,021	<b>,853</b>	,080

**Πίνακας 48: Στοιχεία επικύρωσης της ΒΡΑ.**

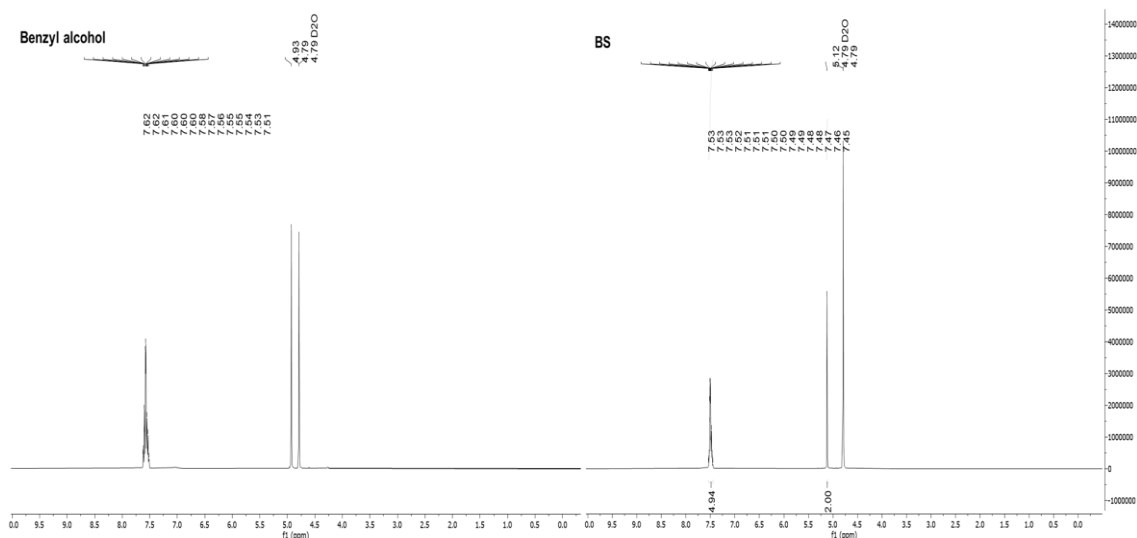
Μοριακό Βάρος (g mol <sup>-1</sup> )	228,29
Μοριακό Βάρος ΠΑΡ (g mol <sup>-1</sup> )	372,65
Κύρια Ιόντα (Σχετική αφθονία)	357,2/358,2 (38,5%)/73,1(17,2%)
Χρόνος ανάσχεσης (min)/ RSD(%)	34,11 ± 3,8 10 <sup>-3</sup> / 1,1 10 <sup>-2</sup>
Ακρίβεια (C=0,5 µg mL <sup>-1</sup> ) (%)	6,5
Ακρίβεια (C=5,0 µg mL <sup>-1</sup> ) (%)	7,8
Εξίσωση καμπύλης βαθμονόμησης	y=0,0079(±0,0001) x +0,0002(±0,0010)
Συντελεστής γραμμικότητας (R <sup>2</sup> )	0,9998
Ανάκτηση (C=0,5 µg mL <sup>-1</sup> ) (%)	79,6 ± 5,2
Ανάκτηση (C=5,0 µg mL <sup>-1</sup> ) (%)	77,1 ± 6,5
LOD (ng/δείγμα)	13
LOQ (ng/δείγμα)	38

**Πίνακας 49: Στοιχεία ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης της ΜΑΝ.**

Ένωση	tR (min)	Κύρια Ιόντα <sub>ΠΑΡ</sub>	Ποσοτικοποίηση	Πηγή
ΜΑΝ	21,23	204,1/217,1/73,1	LEV	[212,350]



**Εικόνα 63: Φάσμα <sup>1</sup>H NMR αντιδρώντος και προϊόντος για τη σύνθεση του HAS.**



Εικόνα 64: Φάσμα  $^1\text{H}$  NMR αντιδρώντος και προϊόντος για τη σύνθεση του BS.

Πίνακας 50: Επαναληψιμότητα και αναπαραγωγιμότητα χρόνων ανάλυσης των αναλυτών (n=10).

Ένωση	Επαναληψιμότητα		Αναπαραγωγιμότητα	
	$t_R$ (min) $\pm$ SD	RSD (%)	$t_R$ (min) $\pm$ SD	RSD (%)
MeS	$0,85 \pm 5,0 \cdot 10^{-3}$	0,59	$0,85 \pm 5,8 \cdot 10^{-3}$	0,68
EtS	$1,11 \pm 3,2 \cdot 10^{-3}$	0,29	$1,12 \pm 3,8 \cdot 10^{-3}$	0,34
PrS	$1,20 \pm 6,3 \cdot 10^{-3}$	0,53	$1,20 \pm 5,8 \cdot 10^{-3}$	0,48
OctS	$4,56 \pm 6,0 \cdot 10^{-3}$	0,13	$4,57 \pm 8,0 \cdot 10^{-3}$	0,17
BS	$3,95 \pm 3,1 \cdot 10^{-3}$	0,079	$3,96 \pm 3,8 \cdot 10^{-3}$	0,097
PhS	$3,90 \pm 3,3 \cdot 10^{-3}$	0,083	$3,89 \pm 7,3 \cdot 10^{-3}$	0,19
m+p-MBS	$4,08 \pm 2,7 \cdot 10^{-3}$	0,065	$4,09 \pm 6,3 \cdot 10^{-3}$	0,15
p-MPhS	$4,02 \pm 3,7 \cdot 10^{-3}$	0,092	$4,03 \pm 7,9 \cdot 10^{-3}$	0,19
HAS	$1,12 \pm 4,3 \cdot 10^{-3}$	0,39	$1,12 \pm 4,0 \cdot 10^{-3}$	0,35
GAS	$1,30 \pm 9,2 \cdot 10^{-3}$	0,71	$1,31 \pm 7,0 \cdot 10^{-3}$	0,53
LAS	$1,25 \pm 5,4 \cdot 10^{-3}$	0,43	$1,26 \pm 7,5 \cdot 10^{-3}$	0,60
10-CSA	$3,90 \pm 3,8 \cdot 10^{-3}$	0,099	$3,90 \pm 2,2 \cdot 10^{-3}$	0,056
Et-d5S	$1,12 \pm 3,3 \cdot 10^{-3}$	0,29	$1,12 \pm 3,6 \cdot 10^{-3}$	0,32

Πίνακας 51: Ακρίβεια σε συνθήκες επαναληψιμότητας και αναπαραγωγιμότητας (n=6).

Ένωση	Επαναληψιμότητα		Αναπαραγωγιμότητα	
	RSD (%) C= 25,0 ppb	RSD (%) C=100 ppb	RSD (%) C= 25,0 ppb	RSD (%) C=100 ppb
MeS	7,83	2,61	3,01	3,04
EtS	1,20	2,00	0,28	2,85
PrS	2,76	2,27	1,15	1,19
OctS	1,60	0,44	1,71	1,38
BS	1,83	1,09	1,34	1,96
PhS	1,42	0,76	2,63	1,34
m+p-MBS	1,39	0,37	0,42	0,79
p-MPhS	4,06	2,04	2,96	3,76
HAS	8,81	1,79	7,43	3,09
GAS*	6,42	4,87	1,76	0,97
LAS*	9,30	8,98	1,65	1,63
10-CSA	3,72	0,39	3,61	4,33
Et-d5S	-	4,18	-	1,74

\* Οι αντίστοιχες C ήταν 250 και 1000 ppb



**Πίνακας 52: Εξισώσεις καμπύλων βαθμονόμησης των αναλυτών.**

Ένωση	Εύρος γραμμικής περιοχής (ppb)	Εξίσωση καμπύλης βαθμονόμησης	Συντελεστής γραμμικότητας (R <sup>2</sup> )
MeS	25,0-500	$y=0,0052(\pm 0,00023) x - 0,0117(\pm 0,0589)$	0,9961
EtS	1,00-500	$y=0,0081(\pm 0,00012) x - 0,0242(\pm 0,0234)$	0,9988
PrS	1,00-500	$y=0,0174(\pm 0,00027) x - 0,0569(\pm 0,0536)$	0,9986
OctS	1,00-250	$y=0,0394(\pm 0,00035) x - 0,0484(\pm 0,0037)$	0,9996
BS	1,00-250	$y=0,0346(\pm 0,00032) x - 0,0386(\pm 0,0332)$	0,9996
PhS	1,00-250	$y=0,0215(\pm 0,00018) x - 0,0132(\pm 0,0191)$	0,9997
m+p-MBS	1,00-250	$y=0,0695(\pm 0,00064) x - 0,0090(\pm 0,0067)$	0,9995
p-MPhS	1,00-250	$y=0,0068(\pm 0,00005) x + 0,0221(\pm 0,0048)$	0,9998
HAS	1,00-500	$y=0,0029(\pm 0,00002) x - 0,0087(\pm 0,0048)$	0,9996
GAS	10,0-5000	$y=0,0003(\pm 0,000006) x - 0,0240(\pm 0,0125)$	0,9969
LAS	100-5000	$y=0,0004(\pm 0,000007) x - 0,0409(\pm 0,0158)$	0,9988
10-CSA	1,00-250	$y=0,0040(\pm 0,00004) x + 0,0104(\pm 0,0042)$	0,9995

**Πίνακας 53: Ανακτήσεις σε δύο επίπεδα συγκέντρωσης και όρια ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης.**

Ένωση	Ανακτήσεις				LOD**	LOQ ng/δείγμα
	25 ppb	SD	100 ppb	SD		
MeS	86,1	5,67	81,1	3,98	11	34
EtS	98,1	5,02	85,8	4,40	0,57	1,7
PrS	82,0	4,26	78,5	3,52	0,80	2,4
OctS	89,2	4,32	83,2	4,14	0,51	1,5
BS	91,9	3,92	104	5,09	0,59	1,8
PhS	83,4	4,72	77,5	3,41	0,77	2,3
m+p-MBS	85,0	3,24	94,5	4,43	0,78	2,4
p-MPhS	82,1	5,03	90,6	1,22	2,6	8,0
HAS	92,3	5,45	85,8	1,63	0,12	0,37
GAS*	91,3	2,14	83,2	2,75	3,5	11
LAS*	108	3,77	103	6,36	27	81
10-CSA	86,7	5,46	89,4	3,52	0,72	2,2

\* Οι αντίστοιχες C ήταν 250 και 1000 ppb

\*\*Το LOD υπολογίσθηκε από τον τύπο  $LOD = 3,3 \times SD$ , όπου SD, η τυπική απόκλιση της ανάλυσης του χαμηλότερου σημείου της καμπύλης βαθμονόμησης σε συνθήκες επαναληψιμότητας (N=6)

**Πίνακας 54: Στοιχεία ταυτοποίησης και ποσοτικοποίησης των OS ενώσεων.**

Ένωση	Μοριακός τύπος [M-H] <sup>-</sup>	Ακριβής μάζα [M-H] <sup>-</sup>	Υποκινητής	Ποσοτικοποίηση
iOS139	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> SO <sub>5</sub> <sup>-</sup>	138,9707	Ισοπρένιο [185]	HAS
iOS167	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>5</sub> <sup>-</sup>	167,0014	MACR, MVK [406]	HAS
iOS171	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>6</sub> <sup>-</sup>	170,9969	Ισοπρένιο [192]	HAS
iOS183	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>6</sub> <sup>-</sup>	182,9963	Ισοπρένιο, MACR, MVK [404, 406]	LAS
iOS185	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>7</sub> <sup>-</sup>	184,9761	Ισοπρένιο [192]	LAS
iOS197	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>6</sub> <sup>-</sup>	197,0112	Ισοπρένιο, MACR, MVK [185]	LAS
iOS199	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>7</sub> <sup>-</sup>	198,9918	Ισοπρένιο [185,404,405]	LAS
iOS211	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> SO <sub>7</sub> <sup>-</sup>	210,9918	Ισοπρένιο [185,404]	LAS
iOS213	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>7</sub> <sup>-</sup>	213,0074	Ισοπρένιο [185,404]	LAS
iOS215	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> SO <sub>7</sub> <sup>-</sup>	215,0231	Ισοπρένιο [185,404]	LAS
iOS229	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> SO <sub>8</sub> <sup>-</sup>	229,0024	Ισοπρένιο [192]	LAS
iOS231	C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> SO <sub>8</sub> <sup>-</sup>	231,0180	Ισοπρένιο [192]	LAS
mtOS249	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> SO <sub>5</sub> <sup>-</sup>	249,0802	Μονοτερπένια [399]	10-CSA
mtOS251	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> SO <sub>6</sub> <sup>-</sup>	251,0589	Λεμονένιο, β-καρνοφυλλένιο [185,407]	10-CSA
mtOS267	C <sub>9</sub> H <sub>15</sub> SO <sub>7</sub> <sup>-</sup>	267,0544	Λεμονένιο, α-πινένιο [185,399]	10-CSA
mtOS279	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> SO <sub>7</sub> <sup>-</sup>	279,0544	Μονοτερπένια [394,405]	10-CSA
mtOS281	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub> S <sup>-</sup>	281,0338	α-Πινένιο [408]	10-CSA
iNOS260	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> NSO <sub>9</sub> <sup>-</sup>	260,0082	Ισοπρένιο [185,404]	OctS
mtNOS294	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> NSO <sub>7</sub> <sup>-</sup>	294,0653	Μονοτερπένια [185,404]	OctS
INOS296	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> NSO <sub>8</sub> <sup>-</sup>	296,0446	Λεμονένιο [185,404]	OctS
mtNOS310	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> NSO <sub>8</sub> <sup>-</sup>	310,0602	α+β-Πινένιο [185]	OctS
dNOS326	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> NSO <sub>9</sub> <sup>-</sup>	326,0551	Δεκαλίνη [187]	OctS
napOS257	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>6</sub> <sup>-</sup>	257,0139	Ναφθαλίνιο [186]	PhS
napOS273	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> SO <sub>8</sub> <sup>-</sup>	273,0063	Ναφθαλίνιο [186]	PhS
napOS275	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> SO <sub>8</sub> <sup>-</sup>	275,0228	Ναφθαλίνιο [186]	PhS
napOS320	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> NSO <sub>9</sub> <sup>-</sup>	320,0021	Ναφθαλίνιο [186]	PhS
mnapOS217	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NSO <sub>6</sub> <sup>-</sup>	217,9751	2-Μεθυλοναφθαλίνιο [186]	PhS
mnapOS231	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> SO <sub>5</sub> <sup>-</sup>	231,0333	2-Μεθυλοναφθαλίνιο [186]	PhS
mnapOS287	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> SO <sub>7</sub> <sup>-</sup>	287,0243	2-Μεθυλοναφθαλίνιο [186]	PhS
mnapOS289	C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> SO <sub>7</sub> <sup>-</sup>	289,0387	2-Μεθυλοναφθαλίνιο [186]	PhS
cdOS251	C <sub>10</sub> H <sub>19</sub> SO <sub>5</sub> <sup>-</sup>	251,0950	Κυκλοδεκάνιο [187]	OctS
cdOS265	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub> SO <sub>6</sub> <sup>-</sup>	265,0751	Κυκλοδεκάνιο [187]	OctS
dOS269	C <sub>9</sub> H <sub>17</sub> SO <sub>7</sub> <sup>-</sup>	269,0700	Δεκαλίνη [187]	OctS
dOS295	C <sub>10</sub> H <sub>15</sub> SO <sub>8</sub> <sup>-</sup>	295,0493	Δεκαλίνη [187]	OctS
doOS279	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> SO <sub>5</sub> <sup>-</sup>	279,1272	Δωδεκάνιο [187]	OctS

## ΑΝΑΦΟΡΕΣ

1. EEA Report No 11/2020, Air quality in Europe — 2020 report, Publications Office of the European Union, European Environment Agency, 2020
2. Β.Ι. Γεντεκάκης, Ατμοσφαιρική Ρύπανση, Επιπτώσεις, Έλεγχος και Εναλλακτικές τεχνολογίες, 1η ΕΚΔΟΣΗ Εκδόσεις Κλειδάριθμος, 2010.
3. World Health Organization, Ambient (outdoor) air pollution, 2018. [https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/en/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health). [Τελευταία επίσκεψη, Δεκέμβριος 2020]
4. A.J. Cohen, M. Brauer, R. Burnett, H.R. Anderson, J. Frostad, K.Estep, K. Balakrishnan, B. Brunekreef, L. Dandona, R. Dandona, V. Feigin, G. Freedman, B. Hubbell, A. Jobling, H. Kan, L. Knibbs, Y. Liu, R. Martin, L. Morawska, C.A. Pope III, H. Shin, K. Straif, G. Shaddick, M. Thomas, R. van Dingenen, A. van Donkelaar, T. Vos, C.J.L. Murray, and M.H. Forouzanfar, Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient air pollution: an analysis of data from the Global Burden of Diseases Study 2015, *The Lancet*, vol. 389, no. 10082, 2017, pp. 1907–1918.
5. J.S. Apte, M. Brauer, A.J. Cohen, M. Ezzatiand, C.A. Pope III, *Ambient PM2.5 Reduces Global and Regional Life Expectancy*, *Environmental Science and Technology Letters*, vol. 5, no. 9, 2018, pp. 546–551.
6. M.R. Miller and D. E. Newby, *Air pollution and cardiovascular disease: Car sick*, *Cardiovascular Research*, vol. 116, no. 2, 2020, pp. 279–294.
7. European Commission, *Special Eurobarometer 468: Attitudes of European citizens towards the environment*, Directorate-General for Communication, 2017. [https://data.europa.eu/euodp/en/data/dataset/S2156\\_88\\_1\\_468\\_ENG](https://data.europa.eu/euodp/en/data/dataset/S2156_88_1_468_ENG) [Τελευταία επίσκεψη, Δεκέμβριος 2020]
8. European Commission, *Special Eurobarometer 497: Attitudes of Europeans towards air quality*, Directorate-General for Communication, 2019. [https://data.europa.eu/euodp/en/data/dataset/S2239\\_92\\_1\\_497\\_ENG](https://data.europa.eu/euodp/en/data/dataset/S2239_92_1_497_ENG) [Τελευταία επίσκεψη, Δεκέμβριος 2020]
9. EEA Report No 19/2019, *Assessing air quality through citizen science*, Publications Office of the European Union, European Environment Agency, 2020
10. Ευρωπαϊκή Επιτροπή, *Ανακοίνωση της Επιτροπής προς το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, το Συμβούλιο, την Ευρωπαϊκή Οικονομική και Κοινωνική Επιτροπή και την Επιτροπή των Περιφερειών — Μια Ευρώπη που προστατεύει: Καθαρός αέρας για όλους*. (COM(2018) 330 final Βρυξέλλες, 17.5.2018.
11. C. Penard-Morand and I. Annesi-Maesano, *Air pollution: from sources of emissions to health effects*, *Breathe*, vol. 1, no. 2, 2004, pp. 108–119.
12. Z. Zuo, *Why Algae Release Volatile Organic Compounds — The Emission and Roles*, *Frontiers in Microbiology*, vol. 10, no. 491, 2019, pp. 1–7.
13. International Energy Agency, World Energy Outlook, Special Report, *Energy and Air Pollution*, IEA Publications, 2016
14. Λαζαρίδης Μ., *Ατμοσφαιρική Ρύπανση με στοιχεία Μετεωρολογίας*, 2η ΕΚΔΟΣΗ Εκδόσεις Τζιόλα, 2010
15. I. Manisalidis, E. Stavropoulou, A. Stavropoulos and E. Bezirtzoglou, *Environmental and Health Impacts of Air Pollution: A Review*, *Frontiers in Public Health*, vol. 8, no. 14, 2020, pp. 1–13.
16. WHO, Air quality guidelines: global update 2005 — particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen, 2006.
17. Kunzli, N., Tager, I.B., *Air pollution: from lung to heart*, *Swiss Medical Weekly*, vol. 135, no. 47-48, 2005, pp. 697-702.
18. IARC, *Outdoor air pollution a leading environmental cause of cancer deaths*, Press release No 221, International Agency for Research on Cancer, 2013.
19. EPA, *Benefits Mapping and Analysis Program (BENMAP)*, Environmental Protection Agency, 2020. <https://www.epa.gov/benmap/how-benmap-ce-estimates-health-and-economic-effects-air-pollution>. [Τελευταία επίσκεψη, Δεκέμβριος 2020]
20. A. Faustini, M. Stafoggia, P. Colais, G. Berti, L. Bisanti, E. Cadum, A. Cernigliaro and S. Mallone, *Air pollution and multiple acute respiratory outcomes*, *European Respiratory Journal*, vol. 42, no. 2, 2013, pp. 304–313.
21. F.J. Kelly and J.C. Fussell, *Air pollution and airway disease*, *Clinical & Experimental Allergy*, vol. 41, no. 8, 2011, pp. 1059–1071.
22. A. Karakatsani, A. Analitis, D. Perifanou, J.G. Ayres, R.M. Harrison, A. Kotronarou, I.G. Kavouras, J. Pekkanen, K. Hämeri, G.P.A. Kos, J.J. De Hartog and G. Hoek, *Particulate matter air pollution and respiratory symptoms in individuals having either asthma or chronic obstructive pulmonary disease: a European multicentre panel study*, *Environmental Health*, vol. 11, no. 75, 2012, pp. 1–16.

23. P. Vineis, G. Hoek, M. Krzyzanowski, F. Vigna-taglianti, F. Veglia, L. Airoidi, H. Autrup, A. Dunning, S. Garte, P. Hainaut, C. Malaveille, G. Matullo, K. Overvad, O. Raaschou-Nielsen, F. Clavel-Chapelon, J. Linseisen, H. Boeing, A. Trichopoulou, D. Palli, M. Peluso, V. Krogh, R. Tumino, S. Panico, H.B. Bueno-De-Mesquita, P.H. Peeters, E.E. Lund, C.A. Gonzalez, C. Martinez, M. Dorronsoro, A. Barricarte, L. Cirera, J.R. Quiros, G. Berglund, B. Forsberg, N.E. Day, T.J. Key, R. Saracci, R. Kaaks and E. Riboli, *Air pollution and risk of lung cancer in a prospective study in Europe*, International Journal of Cancer, vol. 119, no. 1, 2006, pp. 169–174
24. O. Raaschou-Nielsen, Z.J. Andersen, R. Beelen, E. Samoli, M. Stafoggia, G. Weinmayr, B. Hoffmann, P. Fischer, M.J. Nieuwenhuijsen, B. Brunekreef, W.W. Xun, K. Katsouyanni, K. Dimakopoulou, J. Sommar, B. Forsberg, L. Modig, A. Oudin, B. Oftedal, P.E. Schwarze, P. Nafstad, U. De Faire, N.L. Pedersen, C.G. Östenson, L. Fratiglioni, J. Penell, M. Korek, G. Pershagen, K.T. Eriksen, M. Sørensen, A. Tjønneland, T. Ellermann, M. Eeftens, P.H. Peeters, K. Meliefste, M. Wang, B. Bueno-de-Mesquita, T.J. Key, K. de Hoogh, H. Concin, G. Nagel, A. Vilier, S. Grioni, V. Krogh, M.Y. Tsai, F. Ricceri, C. Sacerdote, C. Galassi, E. Migliore, A. Ranzi, G. Cesaroni, C. Badaloni, F. Forastiere, I. Tamayo, P. Amiano, M. Dorronsoro, A. Trichopoulou, C. Bamia, P. Vineis and G. Hoek, *Air pollution and lung cancer incidence in 17 European cohorts: prospective analyses from the European Study of Cohorts for Air Pollution Effects (ESCAPE)*, The Lancet Oncology, vol. 14, no. 9, 2013, pp. 813–822.
25. D.F. Xing, C.D. Xu, X.Y. Liao, T.Y. Xing, S.P. Cheng, M.G. Hu and J.X. Wang, *Spatial association between outdoor air pollution and lung cancer incidence in China*, BMC Public Health, vol. 19, no. 1377, 2019, pp. 1–11.
26. D.R. Gold and J.M. Samet, *Air Pollution, Climate, and Heart Disease*, Circulation, vol. 128, no. 21, 2013, pp. 411–414.
27. C.R. Marris, S.N. Kompella, M.R. Miller, J.P. Incardona, F. Brette, J.C. Hancox, E. Sørhus and H.A. Shiels, *Polyaromatic hydrocarbons in pollution: a heart-breaking matter*, Journal of Physiology, vol. 598, no. 2, 2020, 227-247.
28. C. Xu, J. Liang, S. Xu, Q. Liu, J. Xu and A. Gu, *Increased serum levels of aldehydes are associated with cardiovascular disease and cardiovascular risk factors in adults*, Journal of Hazardous Materials, vol. 400, 2020, p. 123134.
29. S. Genc, Z. Zadeoglulari, S.H. Fuss and K. Genc, *The Adverse Effects of Air Pollution on the Nervous System*, Journal of Toxicology, vol. 2012, no. 782462, 2012, pp. 1–23.
30. G.G. Kaplan, D. Tanyingoh, E. Dixon, M. Johnson, A.J. Wheeler, R.P. Myers, S. Bertazzon, V. Saini, K. Madsen, S. Ghosh and P.J. Villeneyve, *Ambient Ozone Concentrations and the Risk of Perforated and Nonperforated Appendicitis: A Multicity Case-Crossover Study*, Environmental Health Perspectives, vol. 121, no. 8, 2013, pp. 939–943.
31. G. Castano-Vinyals, K.P. Cantor, A. Tardon, R. Garcia-Closas, C. Serra, A. Carrato, N. Rothman, R. Vermeulen, D. Silverman, M. Dosemeci and M. Kogevinas, *Air pollution and risk of urinary bladder cancer in a case-control study in Spain*, Occupational and Environmental Medicine, vol. 65, no. 1, 2008, pp. 56–60.
32. K.E. Kim, D. Cho and H.J. Park, *Air pollution and skin diseases: Adverse effects of airborne particulate matter on various skin diseases*, Life Sciences, vol. 152, 2016, pp. 126–134.
33. C.N. Zhao, Z. Xu, G.C. Wu, Y.M. Mao, L.N. Liu, Qian-Wu, Y.L. Dan, S.S. Tao, Q. Zhang, N.B. Sam, Y.G. Fan, Y.F. Zou, D.Q. Ye and H.F. Pan, *Emerging role of air pollution in autoimmune diseases*, Autoimmunity Reviews, vol. 18, no. 6, 2019, pp. 607–614.
34. J. Carré, N. Gatimel, J. Moreau, J. Parinaud and R. Léandri, *Does air pollution play a role in infertility?: A systematic review*, Environmental Health, vol. 16, no. 82, 2017, pp. 1–16.
35. EU, *Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of 15 December 2004 relating to arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air* (OJ L 23,26.1.2005, pp. 3-16), 2004.
36. EU, *Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe* (OJ L 152,11.6.2008, p. 1-44), 2008.
37. WHO, *Air quality guidelines for Europe*, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen, 2000.
38. U. Pöschl, *Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects*, Angewandte Chemie - International Edition, vol. 44, no. 46, 2005, pp. 7520–7540.
39. J.H. Seinfeld and S.N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, 1st edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2006.
40. L. Jin, X. Luo, P. Fu and X. Li, *Airborne particulate matter pollution in urban China: A chemical mixture perspective from sources to impacts*, National Science Review, vol. 4, no. 4, 2017, pp. 593–610.
41. J.C. Pitts, B.J. Finlayson-Pitts, *Chemistry of the Upper and the lower atmosphere*, Academic Press, USA, 2000.
42. C. Misra, M.D. Geller, P. Shah, C. Sioutas and P.A. Solomon, *Development and evaluation of a continuous coarse (PM10-PM2.5) particle monitor*, Journal of the Air and Waste Management Association, vol. 51, no. 9, 2001, pp. 1309–1317.

43. B. Srimuruganandam and S.M.S. Nagendra, *Science of the Total Environment Source characterization of PM<sub>10</sub> and PM 2.5 mass using a chemical mass balance model at urban roadside*, *Science of the Total Environment*, vol. 433, 2012, pp. 8–19.
44. S. Ghosh, R. Rabha, M. Chowdhury and P.K. Padhy, *Source and chemical species characterization of PM<sub>10</sub> and human health risk assessment of semi-urban, urban and industrial areas of West Bengal, India*, *Chemosphere*, vol. 207, 2018, pp. 626–636.
45. J. Chen, Q. Ying and M.J. Kleeman, *Source apportionment of wintertime secondary organic aerosol during the California regional PM<sub>10</sub>/PM<sub>2.5</sub> air quality study*, *Atmospheric Environment*, vol. 44, no. 10, 2010, pp. 1331–1340.
46. W.C. Hinds, *Aerosol technology: Properties, behavior and measurement of airborne particles* (2nd Edition). John Wiley & Sons, Inc., New York, 1999.
47. Nasa earth observatory, *Aerosols: Tiny Particles, Big Impact*, 2010. <https://earthobservatory.nasa.gov/features/Aerosols> [Τελευταία επίσκεψη, Δεκέμβριος 2020]
48. A.I. Calvo, C. Alves, A. Castro, V. Pont, A.M. Vicente and R. Fraile, *Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues*, *Atmospheric Research*, vol. 120–121, 2013, pp. 1–28.
49. L. Tositti, *Physical and Chemical Properties of Airborne Particulate Matter*, *Clinical Handbook of Air Pollution-Related Diseases*, F. Capello, A.V. Gaddi, eds., Springer International Publishing, chapter 2, 2018, pp. 7-32.
50. EPA, *Air Quality Criteria for Particulate Matter, Volume I of III*, United States Environmental Protection Agency, National Center for Environmental Assessment Office of Research and Development, 1996.
51. J.O. Anderson, J.G. Thundiyil and A. Stolbach, *Clearing the Air: A Review of the Effects of Particulate Matter Air Pollution on Human Health*, *Journal of Medical Toxicology*, vol. 8, no. 2, 2012, pp. 166–175.
52. X. Li, X. Chen, X. Yuan, G. Zeng, T. León, J. Liang, G. Chen and X. Yuan, *Characteristics of particulate pollution (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>) and their spacescale-dependent relationships with meteorological elements in China*, *Sustainability*, vol. 9, no. 12, 2017, pp. 1–14.
53. EPA, *Particulate Matter (PM) Pollution, Particulate Matter (PM) Basics*, Last updated on October 1, 2020. <https://www.epa.gov/pm-pollution/particulate-matter-pm-basics> [Τελευταία επίσκεψη, Δεκέμβριος 2020].
54. R. Zhang, A. Khalizov, L. Wang, M. Hu and W. Xu, *Nucleation and growth of nanoparticles in the atmosphere*, *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 3, 2012, pp. 1957–2011.
55. R. Zhang, *Getting to the critical nucleus of aerosol formation*, *Science*, vol. 328, no. 5984, 2010, pp. 1366–1367.
56. J. Feichter and T. Leisner, *Climate engineering: A critical review of approaches to modify the global energy balance*, *European Physical Journal: Special Topics*, vol. 176, no. 1, 2009, pp. 81–92.
57. J.E.E.A. Penner. *Aerosols, their direct and indirect effects*. In: Houghton, J.T., et al. (Ed.), *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2001, pp. 289–348.
58. H. Zhuang, C.K. Chan, M. Fan and A.S. Wexler, *Formation of nitrate and non-sea- salt sulfate on coarse particles*, *Atmospheric Environment*, vol. 33, no. 26, 1999, pp. 4223–4233.
59. Z. Klimont, S.J. Smith and J. Cofala, *The last decade of global anthropogenic sulphur dioxide: 2000–2011 emissions*, *Environmental Research Letters*, vol. 8, no. 1, 2013, 014003.
60. M.O. Andreae and D. Rosenfeld, *Aerosol–cloud–precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols*. *Earth-Science Reviews*, vol. 89, no. 1-2, 2008, pp.13–41.
61. S.J. Smith, J. Van Aardenne, Z. Klimont, R.J. Andres, A. Volke and S. Delgado Arias, *Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850–2005*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 11, 2013, pp. 1101–1116.
62. J. Wang, A.A. Hoffmann, R.J. Park, D.J. Jacob and S.T. Martin, *Global distribution of solid and aqueous sulfate aerosols: effect of the hysteresis of particle phase transitions*. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, vol. 113, no. D11206, 2008, pp. 1-11.
63. X. Querol, A.S. Alastuey, J.A. Puigercus, E. Mantilla, C.R. Ruiz, A. Lopez-Soler, F. Plana and R. Juan, *Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: chemical characterization*, *Atmospheric Environment*, vol. 32, no. 4, 1998, pp. 719–731.
64. J.P. Putaud, R. Van Dingenen, A. Alastuey, H. Bauer, W. Birmili, J. Cyrys, H. Flentje, S. Fuzzi, R. Gehrig, H.C. Hansson, R.M. Harrison, H. Herrmann, R. Hitzenberger, C. Hüglin, A.M. Jones, A. Kasper-Giebl, G. Kiss, A. Koussa, T.A.J. Kuhlbusch, G. LÖschau, W. Maenhaut, A. Molnar, T. Moreno, J. Pekkanen, C. Perrino, M. Pitz, H. Puxbaum, X. Querol, S. Rodriguez, I. Salma, J. Schwarz, J. Smolik, J. Schneider, G. Spindler, H. ten Brink, J. Tursic, M. Viana, A. Wiedensohler and F. Raes, *A European aerosol phenomenology - 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe*, *Atmospheric Environment*, vol. 44, no. 10, 2010, pp. 1308–1320.

65. S. Squizzato, M. Masiol, A. Brunelli, S. Pistollato, E. Tarabotti, G. Rampazzo and B. Pavoni, *Factors determining the formation of secondary inorganic aerosol: a case study in the Po Valley (Italy)*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 13, no. 4, 2013, pp. 1927-1939.
66. E. Mészáros, *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Akadémiai Kiado, Budapest, 1999.
67. R.W. Pinder, E.A. Davidson, C.L. Goodale, T.L. Greaver, J.D. Herrick and L. Liu, *Climate change impacts of US reactive nitrogen*, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 109, no. 20, 2012, pp. 7671-7675.
68. D.R. McCubbin, B.J. Apelberg, S. Roe and F. Divita, *Livestock ammonia management and particulate — related health benefits*, *Environmental Science and Technology*, vol. 36, no. 6, 2002, pp. 1141-1146.
69. S.E. Bauer, D. Koch, N. Unger, S.M. Metzger, D.T. Shindell and D.G. Streets, *Nitrate aerosols today and in 2030: a global simulation including aerosols and tropospheric ozone*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 7, no. 19, 2007, pp. 5043-5059
70. R.K. Pathak, W.S. Wu and T. Wang, *Summertime PM<sub>2.5</sub> ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere*. *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 9, no. 5, 2009, pp. 1711-1722
71. H. Bardouki, H. Liakakou, C. Economou, J. Sciare, J. Smolik, V. Zdimas, K. Eleftheriadis, M. Lazaridis, C. Dye and N. Mihalopoulos, *Chemical composition of size-resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter*, *Atmospheric Environment*, vol. 37, no. 2, 2003, pp.195-208.
72. N. Jankowski, C. Schmidl, I.L. Marr, H. Bauer and H. Puxbaum, *Comparison of methods for the quantification of carbonate carbon in atmospheric PM<sub>10</sub> aerosol samples*. *Atmospheric Environment*, vol. 42, no. 34, 2008, pp. 8055-8064
73. S. Fuzzi, M.O. Andreae, B.J. Huebert, M. Kulmala, T.C. Bond, M. Boy, S.J. Doherty, A. Guenther, M. Kanakidou, K. Kawamura, V.M. Kerminen, U. Lohmann, L.M. Russell and U. Poschl, *Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 6, no. 7, 2006, pp. 2017-2038.
74. T. Siciliano, M. Siciliano, C. Malitesta, A. Proto, R. Cucciniello, A. Giove, S. Iacobellis and A. Genga, *Carbonaceous PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> and secondary organic aerosol in a coastal rural site near Brindisi (Southern Italy)*, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, no. 24, 2018, pp. 23929-23945.
75. A. Al Mamun, I. Cheng, L. Zhang, E. Dabek-Zlotorzynska and J.P. Charland, *Overview of size distribution, concentration, and dry deposition of airborne particulate elements measured worldwide*, *Environmental Reviews*, vol. 25, no. 1, 2020, pp. 1-28.
76. W.S. Won, R. Oh, W. Lee, K.Y. Kim, S. Ku, P.C. Su and Y.J. Yoon, *Impact of fine particulate matter on visibility at Incheon international airport, South Korea*, *Aerosol and Air Quality Research*, vol. 20, no. 5, 2020, pp. 1048-1061.
77. X. Yu, J. Ma, J. An, L. Yuan, B. Zhu, D. Liu, J. Wang, Y. Yang and H. Cui, *Impacts of meteorological condition and aerosol chemical compositions on visibility impairment in Nanjing, China*, *Journal of Cleaner Production*, vol. 131, 2016, pp. 112-120.
78. A. Mukherjee and D.W. Toohey, *A study of aerosol properties based on observations of particulate matter from the U.S. embassy in Beijing, China*. *Earth's Future* vol. 4, no. 8, 2016, pp. 381-395.
79. N. Vajanapoom, C.M. Shy, L.M. Neas and D. Loomis, *Estimation of particulate matter from visibility in Bangkok, Thailand*, *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, vol. 11, no. 2, 2001, pp. 97-102.
80. P. Saxena and S. Sonwani, *Criteria Air Pollutants and their Impact on Environmental Health*, Springer Nature Singapore Pte Ltd, Singaporem 2019.
81. S. Fuzzi, U. Baltensperger, K. Carslaw, S. Decesari, H. Denier Van Der Gon, M. C. Facchini, D. Fowler, I. Koren, B. Langford, U. Lohmann, E. Nemitz, S. Pandis, I. Riipinen, Y. Rudich, M. Schaap, J.G. Slowik, D.V. Spracklen, E. Vignati, M. Wild, M. Williams and S. Gilardoni, *Particulate matter, air quality and climate: Lessons learned and future needs*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 15, no. 14, 2015, pp. 8217-8299.
82. IPCC: Fifth Assessment Report: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*, Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, edited by: T.F. Stocker, D. Qin, G.K. Plattner, M. Tignor, S.K. Allen, J. Doschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P.M. Midgley, Cambridge University Press, 2013.
83. Nasa earth observatory, *Aerosols and Clouds (Indirect Effects)*, 2010. <https://earthobservatory.nasa.gov/features/Aerosols/page4.php> [Τελευταία επίσκεψη, Δεκέμβριος 2020]
84. WHO, *Health effects of particulate matter. Policy implications for countries in eastern Europe, Caucasus and central Asia*, World Health Organization, Copenhagen: WHO Regional Office for Europe; 2013.



85. K.H. Kim, E. Kabir and S. Kabir, *A review on the human health impact of airborne particulate matter*, *Environment International*, vol. 74, 2015, pp. 136–143.
86. S. Sharma, M. Chandra and S.H. Kota, *Health Effects Associated with PM<sub>2.5</sub>: a Systematic Review*, *Current Pollution Reports*, vol. 6, no. 9, 2020, pp. 345–367.
87. L. Espitia-Pérez, L. Jiménez-Vidal and P. Espitia-Pérez, *Particulate Matter Exposure: Genomic Instability, Disease, and Cancer Risk*, *Environmental Health Management and Prevention Practices*, Abdelhadi Makan, ed, IntechOpen, 2020, pp. 1-14.
88. J.S. Brown, T. Gordon, O. Price and B. Asgharian, *Thoracic and respirable particle definitions for human health risk assessment*, *Particle and Fibre Toxicology*, vol. 10, no. 12, 2013, pp. 1–12.
89. R.W. Atkinson, G.W. Fuller, H.R. Anderson, R.M. Harrison and B. Armstrong, *Urban ambient particle metrics and health. A time series analysis*, *Epidemiology*, vol. 21, no. 4, 2010 pp. 501–11
90. J. Löndahl, J. Pagels, E. Swietlicki, J. Zhou, M. Ketzler, A. Massling and M. Bohgard, *A set-up for field studies of respiratory tract deposition of fine and ultrafine particles in humans*, *Journal of Aerosol Science*, vol. 37, no. 9, 2006, pp. 1152–1163.
91. D.Vincent, *Airborne particulate matter and their health effects*, *Encyclopedia of the Environment*. <https://www.encyclopedie-environnement.org/en/health/airborne-particulate-health-effects/> [Τελευταία επίσκεψη, Δεκέμβριος 2020]
92. D.E. Schraufnagel, *The health effects of ultrafine particles*, *Experimental and Molecular Medicine*, vol. 52, no. 3, 2020, pp. 311–317.
93. A. Guenther, C.N. Hewitt, D. Erickson, R. Fall, C. Geron, T. Graedel, P. Harley, L. Klinger, M. Lerdau, W.A. McKay, T. Pierce, B. Scholes, R. Steinbrecher, R. Tallamraju, J. Taylor and P. Zimmerman, *A global model of natural volatile organic compound emissions*, *Journal of Geophysical Research*, vol. 100, no. D5, 1995, pp. 8873–8892.
94. A.B. Guenther, X. Jiang, C.L. Heald, T. Sakulyanontvittaya, T. Duhl, L.K. Emmons and X. Wang, *The model of emissions of gases and aerosols from nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions*, *Geoscientific Model Development*, vol. 5, no. 6, 2012, pp. 1471–1492.
95. T.G. Malik, T. Gajbhiye, and S.K. Pandey, *Some insights into composition and monoterpene emission rates from selected dominant tropical tree species of Central India: Plant-specific seasonal variations*, *Ecological Research*, vol. 34, no. 6, 2019, pp. 821–834.
96. F. Loreto, M. Dicke, J.P. Schnitzler, T.C.J. Turlings, *Plant volatiles and the environment*, *Plant Cell and Environment*, vol. 37, no. 8, 2014, pp. 1905-1908.
97. M. Glasius and A.H. Goldstein, *Recent Discoveries and Future Challenges in Atmospheric Organic Chemistry*, *Environmental Science and Technology*, vol. 50, no. 6, 2016, pp. 2754–2764.
98. B.R.T. Simoneit, *Biomass burning - A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion*, vol. 17, no. 3. 2002, 129-162.
99. J. De Gouw and J.L. Jimenez, *Organic aerosols in the earth's atmosphere*, *Environmental Science and Technology*, vol. 43, no. 20, 2009, pp. 7614–7618.
100. M. Kang, L. Ren, H. Ren, Y. Zhao, K. Kawamura, H. Zhang, L. Wei, Y. Sun, Z. Wang and P. Fu, *Primary biogenic and anthropogenic sources of organic aerosols in Beijing, China: Insights from saccharides and n-alkanes*, *Environmental Pollution*, vol. 243, 2018, pp. 1579–1587.
101. J.H. Kroll and J.H. Seinfeld, *Chemistry of secondary organic aerosol: Formation and evolution of low-volatility organics in the atmosphere*, *Atmospheric Environment*, vol. 42, no. 16, 2008, pp. 3593–3624.
102. M. Hallquist, J.C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, N.M. Donahue, C. George, A.H. Goldstein, J.F. Hamilton, H. Herrmann, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jang, M.E. Jenkin, J. L. Jimenez, A. Kiendler-Scharr, W. Maenhaut, G. McFiggans, Th.F. Mentel, A. Monod, A.S.H. Prevot, J.H. Seinfeld, J.D. Surratt, R. Szmigielski and J. Wildt, *The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: Current and emerging issues*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 9, no. 14, 2009, pp. 5155–5236.
103. M. Huang, W. Zhang, X. Gu, C. Hu, W. Zhao, Z. Wang and L. Fang, *Size distribution and chemical composition of secondary organic aerosol formed from Cl-initiated oxidation of toluene*, *Journal of Environmental Sciences*, vol. 24, no. 5, 2012, pp. 860–864.
104. A. Hodzic, S. Madronich, P. S. Kasibhatla, G. Tyndall, B. Aumont, J. L. Jimenez, and J. Orlando, *Organic photolysis reactions in tropospheric aerosols: effect on secondary organic aerosol formation and lifetime*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 15, no. 16, 2015, pp. 9253–9269.
105. M. Kanakidou, J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, I. Barnes, F.J. Dentener, M.C. Facchini, R. Van Dingenen, B. Ervens, A. Nenes, C.J. Nielsen, E. Swietlicki, J.P. Putaud, Y. Balkanski, S. Fuzzi, J. Horth, G.K. Moortgat, R. Winterhalter, C.E.L. Myhre, K. Tsigaridis, E. Vignati, E.G. Stephanou and J. Wilson, *Organic aerosol and global climate modelling: a review*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 5, no. 4, 2005, pp. 1053–1123.
106. D.V. Spracklen, J.L. Jimenez, K.S. Carslaw, D.R. Worsnop, M.J. Evans, G.W. Mann, Q. Zhang, M.R. Canagaratna, J. Allan, H. Coe, G. McFiggans, A. Rap and P. Forster, *Aerosol mass*

- spectrometer constraint on the global secondary organic aerosol budget*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 11, no. 23, 2011, pp. 12109–12136.
107. K. Tsigaridis, N. Daskalakis, M. Kanakidou, P. Adams, P. Artaxo, R. Bahadur, Y. Balkanski, S.E. Bauer, N. Bellouin, A. Benedetti, T. Bergman, T.K. Berntsen, J.P. Beukes, H. Bian, K.S. Carslaw, M. Chin, G. Curci, T. Diehl, R.C. Easter, S.J. Ghan, S.L. Gong, A. Hodzic, C.R. Hoyle, T. Iversen, S. Jathar, J.L. Jimenez, J.W. Kaiser, A. Kirkevåg, D. Koch, H. Kokkola, Y.H. Lee, G. Lin, X. Liu, G. Luo, X. Ma, G.W. Mann, N. Mihalopoulos, J.J. Morcrette, J.F. Müller, G. Myhre, S. Myriokefalitakis, N.L. Ng, D. O'Donnell, J.E. Penner, L. Pozzoli, K.J. Pringle, L.M. Russell, M. Schulz, J. Sciare, Ø. Seland, D.T. Shindell, S. Sillman, R.B. Skeie, D. Spracklen, T. Stavrou, S.D. Steenrod, T. Takemura, P. Tiita, S. Tilmes, H. Tost, T. van Noije, P.G. van Zyl, K. von Salzen, F. Yu, Z. Wang, Z. Wang, R.A. Zaveri, H. Zhang, K. Zhang, Q. Zhang and X. Zhang, *The AeroCom evaluation and intercomparison of organic aerosol in global models*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 14, no. 5, 2014, pp. 10845–10895.
  108. M. Shrivastava, R.C. Easter, X. Lju, A. Zelenyuk, B. Singh, K. Zhang, P.L. Ma, D. Chand, S. Ghan, J.L. Jimenez, Q. Zhang, J. Fast, P.J. Rasch and P. Tiita, *Global transformation and fate of SOA: Implications of low-volatility SOA and gas-phase fragmentation reactions*, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, vol. 120, no. 9, 2015, pp. 4169–4195.
  109. A.H. Goldstein and I.E. Galbally, *Known and unexplored organic constituents in the earth's atmosphere*, Environmental Science and Technology, vol. 41, no. 5, 2007, 1514-1521.
  110. M. Keywood, H. Guyes, P. Selleck and R. Gillett, *Quantification of secondary organic aerosol in an Australian urban location*, Environmental Chemistry, vol. 8, no. 2, 2011, pp. 115–126.
  111. X. Guo, F. Ma, C. Liu, J. Niu, N. He, J. Chen and H. Bin Xie, *Atmospheric oxidation mechanism and kinetics of isoprene initiated by chlorine radicals: A computational study*, Science of the Total Environment, vol. 712, 2020, p. 136330.
  112. M. Mahilang, M.K. Deb and S. Pervez, *Biogenic secondary organic aerosols: A review on formation mechanism, analytical challenges and environmental impacts*, Chemosphere, vol. 262, 2021, p. 127771.
  113. R. Atkinson and J. Arey, *Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds*, Chemical Reviews, vol. 103, no. 12, 2003, pp. 4605–4638.
  114. R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, J.N. Crowley, R.F. Hampson, R.G. Hynes, M.E. Jenkin, M.J. Rossi and J. Troe, *Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II – gas phase reactions of organic species*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 6, no. 11, 2006, pp. 3625–4055.
  115. C. Calfapietra, S. Fares, F. Manes, A. Morani, G. Sgrigna and F. Loreto, *Role of Biogenic Volatile Organic Compounds (BVOC) emitted by urban trees on ozone concentration in cities: A review*, Environmental Pollution, vol. 183, 2013, pp. 71–80.
  116. H. Akimoto and J. Hirokawa, *Atmospheric Multiphase chemistry fundamentals of Secondary Aerosol Formation*, 1st edition, John Wiley & Sons, Inc., New York, 2020.
  117. M.J. Newland, A.R. Rickard, L. Vereecken, A. Muñoz, M. Ródenas and W. J. Bloss, *Atmospheric isoprene ozonolysis: Impacts of stabilised Criegee intermediate reactions with SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and dimethyl sulfide*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 15, no. 16, 2015, pp. 9521–9536.
  118. B. Nozière, M. Kalberer, M. Claeys, J. Allan, B.D. Anna, S. Decesari, E. Finessi, M. Glasius, I. Grgic, J.F. Hamilton, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jaoui, A. Kahnt, C.J. Kampf, I. Kourtchev, W. Maenhaut, N. Marsden, S. Saarikoski, J. Schnelle-Kreis, J.D. Surratt, S. Szidat, R. Szmigielski and A. Wisthaler, *The Molecular Identification of Organic Compounds in the Atmosphere: State of the Art and Challenges*, Chemical Reviews, vol. 115, no. 10, 2015, pp. 3919–3983.
  119. T.B. Nguyen, G.S. Tyndall, J.D. Crouse, A.P. Teng, K.H. Bates, R.H. Schwantes, M.M. Coggon, L. Zhang, P. Feiner, D.O. Miller, K.M. Skog, J.C. Rivera-Rios, M. Dorris, K.F. Olson, A. Koss, R.J. Wild, S.S. Brown, A.H. Goldstein, J.A. De Gouw, W.H. Brune, F.N. Keutsch, J.H. Seinfeld and P.O. Wennberg, *Atmospheric fates of Criegee intermediates in the ozonolysis of isoprene*, Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 18, no. 15, 2016, pp. 10241–10254.
  120. J. Yu, D.R. Cocker III, R.J. Griffin, R.C. Flagan and J.H. Seinfeld, *Gas-Phase Ozone Oxidation of Monoterpenes: Gaseous and Particulate Products*, Journal of Atmospheric Chemistry, vol. 34, no. 3, 1999, pp. 207–258.
  121. R.J. Griffin, D.R. Cocker III, J.H. Seinfeld and D. Dabdub, *Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons*, Geophysical Research Letters, vol. 26, no. 17, pp. 2721–2724.
  122. S. Rossignol, L. Chiappini, E. Perraudin, C. Rio, S. Fable, R. Valorso and J.F. Doussin, *Development of a parallel sampling and analysis method for the elucidation of gas/particle partitioning of oxygenated semi-volatile organics: A limonene ozonolysis study*, Atmospheric Measurement Techniques, vol. 5, no. 6, 2012, pp. 1459–1489.
  123. M. Jaoui, M. Lewandowski, J.H. Offenberg, K.S. Docherty and T.E. Kleindienst, *Ozonolysis of A/B-farnesene mixture: Analysis of gas-phase and particulate reaction products*, Atmospheric Environment, vol. 169, 2017, pp. 175–192.



124. N.L. Ng, J.H. Kroll, M.D. Keywood, R. Bahreini, V. Varutbangkul, R.C. Flagan and J.H. Seinfeld, *Contribution of First- versus Second-Generation Products to Secondary Organic Aerosols Formed in the Oxidation of Biogenic Hydrocarbons*, *Environmental Science and Technology*, vol. 40, no. 7, 2006, pp. 2283–2297.
125. M. Jaoui, M. Lewandowski, T.E. Kleindienst, J.H. Offenberg and E. O. Edney,  *$\beta$ -caryophyllinic acid: An atmospheric tracer for  $\beta$ -caryophyllene secondary organic aerosol*, *Geophysical Research Letters*, vol. 34, no. L05816, 2007, pp. 1–4.
126. S. Gao, M.D. Keywood, N.L. Ng, J. Surratt, V. Varutbangkul, R. Bahreini, R.C. Flagan and J.H. Seinfeld, *Low-Molecular-Weight and Oligomeric Components in Secondary Organic Aerosol from the Ozonolysis of Cycloalkenes and  $\alpha$ -Pinene*, *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, no. 46, 2004, pp. 10147–10164.
127. J. Lelieveld, S. Gromov, A. Pozzer and D. Taraborrelli, *Global tropospheric hydroxyl distribution, budget and reactivity*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 16, no. 19, 2016, pp. 12477–12493.
128. J.H. Kroll, N.M. Donahue, V.J. Cee, K.L. Demerjian and J.G. Anderson, *Gas-phase ozonolysis of alkenes: Formation of OH from anti carbonyl oxides*, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, no. 29, 2002, pp. 8518–8519.
129. P.S. Monks, *Gas-phase radical chemistry in the troposphere*, *Chemical Society Reviews*, vol. 34, no. 5, 2005, pp. 376–395.
130. A.G. Carlton, C. Wiedinmyer and J.H. Kroll, *A review of Secondary Organic Aerosol (SOA) formation from isoprene*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 9, no. 14, 2009, pp. 4987–5005.
131. J.H. Kroll, N.L. Ng, S.M. Murphy, R.C. Flagan and J.H. Seinfeld, *Secondary organic aerosol formation from isoprene photooxidation*, *Environmental Science and Technology*, vol. 40, no. 6, 2006, pp. 1869–1877.
132. K.H. Bates and D.J. Jacob, *A new model mechanism for atmospheric oxidation of isoprene: Global effects on oxidants, nitrogen oxides, organic products, and secondary organic aerosol*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 19, no. 14, 2019, pp. 9613–9640.
133. J.D. Surratt, A.W.H. Chan, N.C. Eddingsaas, M.N. Chan, C.L. Loza, A.J. Kwan, S.P. Hersey, R.C. Flagan, P.O. Wennberg and J.H. Seinfeld, *Reactive intermediates revealed in secondary organic aerosol formation from isoprene*, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 107, no. 15, 2010, pp. 6640–6645.
134. H.G. Kjaergaard, H.C. Knap, K.B. Ørnsø, S. Jørgensen, J.D. Crouse, F. Paulot and P.O. Wennberg, *Atmospheric Fate of Methacrolein. 2. Formation of Lactone and Implications for Organic Aerosol Production*, *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 116, no. 24, 2012, pp. 5763–5768.
135. J. Peeters, L. Vereecken and G. Fantechi, *The detailed mechanism of the OH-initiated atmospheric oxidation of  $\alpha$ -pinene: a theoretical study*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, no. 24, 2001, pp. 5489–5504.
136. M.E. Davis, R.K. Talukdar, G. Notte, B.G. Ellison and J.B. Burkholder, *Rate Coefficients for the OH + Pinonaldehyde (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>) Reaction between 297 and 374 K*, *Environmental Science and Technology*, vol. 41, no. 11, 2007, pp. 3959–3965.
137. N.C. Eddingsaas, C.L. Loza, L.D. Yee, J.H. Seinfeld and P.O. Wennberg,  *$\alpha$ -pinene photooxidation under controlled chemical conditions – Part 1: Gas-phase composition in low- and high-NO<sub>x</sub> environments*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 12, no. 14, 2012, pp. 6489–6504.
138. H.J. Chacon-Madrid, K.M. Henry and N.M. Donahue, *Photo-oxidation of pinonaldehyde at low NO<sub>x</sub>: From chemistry to organic aerosol formation*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 13, no. 6, 2013, pp. 3227–3236.
139. B.R. Larsen, D. Di Bella, M. Glasius, R. Winterhalter, N.R. Jensen and J. Hjorth, *Gas-phase OH oxidation of monoterpenes: Gaseous and particulate products*, *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 38, no. 3, 2001, pp. 231–276.
140. P.J. Lewis, K.A. Bennett and J.N. Harvey, *A computational study of the atmospheric oxidation of nopinone*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 7, no. 8, 2005, pp. 1643–1649.
141. K. Sato, A. Takami, T. Isozaki, T. Hikida, A. Shimono and T. Imamura, *Mass spectrometric study of secondary organic aerosol formed from the photo-oxidation of aromatic hydrocarbons*, *Atmospheric Environment*, vol. 44, no. 8, 2010, pp. 1080–1087.
142. K. Sato, A. Takami, Y. Kato, T. Seta, Y. Fujitani, T. Hikida, A. Shimono and T. Imamura, *AMS and LC / MS analyses of SOA from the photooxidation of benzene and 1,3,5-trimethylbenzene in the presence of NO<sub>x</sub>: effects of chemical structure on SOA aging*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 12, no. 10, 2012, pp. 4667–4682.
143. K. Sato, S. Hatakeyama and T. Imamura, *Secondary Organic Aerosol Formation during the Photooxidation of Toluene: NO<sub>x</sub> Dependence of Chemical Composition*, *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 111, no. 39, 2007, pp. 9796–9808.

144. C.M. Strollo and P.J. Ziemann, *Investigation of the formation of benzoyl peroxide, benzoic anhydride, and other potential aerosol products from gas e phase reactions of benzoylperoxy radicals*, *Atmospheric Environment*, vol. 130, 2016, pp. 202–210.
145. I.J. Keyte, R.M. Harrison and G. Lammel, *Chemical reactivity and long-range transport potential of polycyclic aromatic hydrocarbons-a review*, *Chemical Society Reviews*, vol. 42, no. 24, 2013, pp. 9333–9391.
146. X. He, X.H.H. Huang, K.S. Chow, Q. Wang, T. Zhang, D. Wu and J.Z. Yu, *Abundance and Sources of Phthalic Acids, Benzene-Tricarboxylic Acids, and Phenolic Acids in PM<sub>2.5</sub> at Urban and Suburban Sites in Southern China*, *ACS Earth and Space Chemistry*, vol. 2, no. 2, 2018, pp. 147–158.
147. I.M. Al-Naiema and E.A. Stone, *Evaluation of anthropogenic secondary organic aerosol tracers from aromatic hydrocarbons*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 17, no. 3, 2017, pp. 2053–2065.
148. R.P. Wayne, I. Barnes, P. Biggs, J.P. Burrows, C.E. Canosa-Mas, J. Hjorth, G. Le Bras, G.K. Moortgat, D. Perner, G. Poulet, G. Restelli and H. Sidebottom, *The nitrate radical: Physics, chemistry, and the atmosphere*, *Atmospheric Environment*, vol. 25, no. 1, 1991, pp. 1–203.
149. N.L. Ng, A.J. Kwan, J.D. Surratt, A.W.H. Chan, P.S. Chhabra, A. Sorooshian, H.O.T. Pye, J.D. Crouse, P.O. Wennberg, R.C. Flagan and J.H. Seinfeld, *Secondary organic aerosol (SOA) formation from reaction of isoprene with nitrate radicals (NO<sub>3</sub>)*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 8, no. 3, 2008, pp. 4117–4140.
150. M. Spittler, I. Barnes, I. Bejan, K.J. Brockmann, T. Benter and K. Wirtz, *Reactions of NO<sub>3</sub> radicals with limonene and  $\alpha$ -pinene: Product and SOA formation*, *Atmospheric Environment*, vol. 40, no. 3, 2006, pp. 116–127.
151. A. Bianco, M. Passananti, M. Brigante and G. Mailhot, *Photochemistry of the Cloud Aqueous Phase: A Review*, *Molecules*, vol. 25, no. 2, 2020, p. 423.
152. H. Herrmann, T. Schaefer, A. Tilgner, S.A. Styler, C. Weller, M. Teich and T. Otto, *Tropospheric Aqueous-Phase Chemistry: Kinetics, Mechanisms, and Its Coupling to a Changing Gas Phase*, *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 10, 2015, pp. 4259–4334.
153. H. Herrmann, D. Hoffmann, T. Schaefer, P. Bräuer and A. Tilgner, *Tropospheric Aqueous-Phase Free-Radical Chemistry: Radical Sources, Spectra, Reaction Kinetics and Prediction Tools*, *ChemPhysChem*, vol. 11, no. 18, 2010, pp. 3796–3822.
154. T. Charbouillot, S. Gorini, G. Voyard, M. Parazols, M. Brigante, L. Deguillaume, A. Delort and G. Mailhot, *Mechanism of carboxylic acid photooxidation in atmospheric aqueous phase: Formation, fate and reactivity*, *Atmospheric Environment*, vol. 56, 2012, pp. 1–8.
155. T. Schaefer, D. Van Pinxteren and H. Herrmann, *Multiphase Chemistry of Glyoxal: Revised Kinetics of the Alkyl Radical Reaction with Molecular Oxygen and the Reaction of Glyoxal with OH, NO<sub>3</sub>, and SO<sub>4</sub><sup>-</sup> in Aqueous Solution*, *Environmental Science and Technology*, vol. 49, no. 1, 2015, pp. 343–350.
156. D. Hu and J.Z. Yu, *Secondary organic aerosol tracers and malic acid in Hong Kong: Seasonal trends and origins*, *Environmental Chemistry*, vol. 10, no. 5, 2013, pp. 381–394.
157. A. Tilgner, P. Bräuer, R. Wolke and H. Herrmann, *Modelling multiphase chemistry in deliquescent aerosols and clouds using CAPRAM3.0i*, *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 70, no. 3, 2013, pp. 221–256.
158. L. Schöne and H. Herrmann, *Kinetic measurements of the reactivity of hydrogen peroxide and ozone towards small atmospherically relevant aldehydes, ketones and organic acids in aqueous solutions*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, no. 9, 2014, pp. 4503–4514.
159. Y.S. Zimin, N.V. Trukhanova, A.Y. Gerchikov, E.M. Butasova and E.A. Zubairova, *Kinetics of ketone oxidation by ozone in water solutions*, *Kinetics and Catalysis*, vol. 41, no. 6, 2000, pp. 745–748.
160. C. Weller and H. Herrmann, *Kinetics of nitrosamine and amine reactions with NO<sub>3</sub> radical and ozone related to aqueous particle and cloud droplet chemistry*, *Atmospheric Research*, vol. 151, no. 3, 2015, pp. 64–71.
161. M.D. King, K.C. Thompson, A.D. Ward, C. Pfrang and B.R. Hughes, *Oxidation of biogenic and water-soluble compounds in aqueous and organic aerosol droplets by ozone: A kinetic and product analysis approach using laser Raman tweezers*, *Faraday Discussions*, vol. 137, 2008, pp. 173–192.
162. Z.M. Chen, H.L. Wang, L.H. Zhu, C.X. Wang, C.Y. Jie and W. Hua, *Aqueous-phase ozonolysis of methacrolein and methyl vinyl ketone: A potentially important source of atmospheric aqueous oxidants*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 8, no. 8, 2008, pp. 2255–2265.
163. K.M. Chan, D.D. Huang, Y.J. Li, M.N. Chan, J.H. Seinfeld and C.K. Chan, *Oligomeric products and formation mechanisms from acid-catalyzed reactions of methyl vinyl ketone on acidic sulfate particles*, *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 70, no. 1, 2013, pp. 1–18.
164. X. Shen, Y. Zhao, Z. Chen and D. Huang, *Heterogeneous reactions of volatile organic compounds in the atmosphere*, *Atmospheric Environment*, vol. 68, 2013, pp. 297–314.

165. R. Volkamer, F.S. Martini, L.T. Molina, D. Salcedo, J.L. Jimenez and M.J. Molina, *A missing sink for gas-phase glyoxal in Mexico City: Formation of secondary organic aerosol*, *Geophysical Research Letters*, vol. 34, no. 19, 2007, p. L19807.
166. Y. Zhao, Z. Chen and J. Zhao, *Heterogeneous Reactions of Methacrolein and Methyl Vinyl Ketone on  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles*, *Environmental Science and Technology*, vol. 44, no. 6, 2010, pp. 2035–2041.
167. M. Jang, N.M. Czoschke, S. Lee and R.M. Kamens, *Heterogeneous Atmospheric Aerosol Production by Acid-Catalyzed Particle-Phase Reactions*, *Science*, vol. 298, no. 5594, 2002, pp. 814–817.
168. J. Zahardis and G.A. Petrucci, *The oleic acid-ozone heterogeneous reaction system: Products, kinetics, secondary chemistry, and atmospheric implications of a model system - A review*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 7, no. 5, 2007, pp. 1237–1274.
169. J.L. Woo, D.D. Kim, A.N. Schwier, R.Li and V.F. McNeill, *Aqueous aerosol SOA formation: impact on aerosol physical properties*, *Faraday Discussions*, vol. 165, 2013, pp. 357–367.
170. H. Guo, J. Zhou, L. Wang, Y. Zhou, J. Yuan and R. Zhao, *Seasonal Variations and Sources of Carboxylic Acids in PM<sub>2.5</sub> in Wuhan, China*, *Aerosol and Air Quality Research*, vol. 15, no. 2, 2015, pp. 517–528.
171. K.F. Ho, R.J. Huang, K. Kawamura, E. Tachibana, S.C. Lee, S.S.H. Ho, T. Zhu and L. Tian, *Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids,  $\alpha$ -dicarbonyls, fatty acids and benzoic acid in PM<sub>2.5</sub> aerosol collected during CAREBeijing-2007: An effect of traffic restriction on air quality*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 15, no. 6, 2015, pp. 3111–3123.
172. S.S. Al-Kindi, F.D. Pope, D.C. Beddows, W.J. Bloss and R.M. Harrison, *Size-dependent chemical ageing of oleic acid aerosol under dry and humidified conditions*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 16, no. 24, 2016, pp. 15561–15579.
173. K. Kawamura and S. Bikkina, *A review of dicarboxylic acids and related compounds in atmospheric aerosols: Molecular distributions, sources and transformation*, *Atmospheric Research*, vol. 170, 2016, pp. 140–160.
174. R.E. Cochran, H. Jeong, S. Haddadi, R.F. Derseh, A. Gowan, J. Beranek and A. Kubatova, *Identification of products formed during the heterogeneous nitration and ozonation of polycyclic aromatic hydrocarbons*, *Atmospheric Environment*, vol. 128, 2016, pp. 92–103.
175. E. Perraudin, H. Budzinski and E. Villenave, *Identification and quantification of ozonation products of anthracene and phenanthrene adsorbed on silica particles*, *Atmospheric Environment*, vol. 41, no. 28, 2007, pp. 6005–6017.
176. I.J. George and J.P.D. Abbatt, *Heterogeneous oxidation of atmospheric aerosol particles by gas-phase radicals*, *Nature Chemistry*, vol. 2, 2010, pp. 713–722.
177. L.M. Yang, L.E. Yu and M.B. Ray, *Potential photooxidation pathways of dicarboxylic acids in atmospheric droplets*, *American Journal of Environmental Sciences*, vol. 4, no. 5, 2008, pp. 462–466.
178. L. Yang, M.B. Ray and L.E. Yu, *Photooxidation of dicarboxylic acids-Part II: Kinetics, intermediates and field observations*, *Atmospheric Environment*, vol. 42, no. 5, 2008, pp. 868–880.
179. Z. Zhao, R. Mayorga, J. Lee, X. Yang, R. Tolentino, W. Zhang, A. Vuong and H. Zhang, *Site-Specific Mechanisms in OH-Initiated Organic Aerosol Heterogeneous Oxidation Revealed by Isomer-Resolved Molecular Characterization*, *ACS Earth and Space Chemistry*, vol. 4, no. 5, 2020, pp. 783–794.
180. S.H. Kessler, J.D. Smith, D.L. Che, D.R. Worsnop, K.R. Wilson and J.H. Kroll, *Chemical Sinks of Organic Aerosol: Kinetics and Products of the Heterogeneous Oxidation of Erythritol and Levoglucosan*, *Environmental Science and Technology*, vol. 44, no. 18, 2010, pp. 7005–7010.
181. S. Gross and A.K. Bertram, *Products and kinetics of the reactions of an alkane monolayer and a terminal alkene monolayer with NO<sub>3</sub> radicals*, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, vol. 114, no. D2, 2009, p. D02307.
182. S. Gross and A.K. Bertram, *Reactive Uptake of NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO<sub>2</sub>, HNO<sub>3</sub>, and O<sub>3</sub> on Three Types of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Surfaces*, *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, no. 14, 2008, pp. 3104–3113.
183. M. Brüggemann, R. Xu, A. Tilgner, K.C. Kwong, A. Mutzel, H.Y. Poon, T. Otto, T. Schaefer, L. Poulain, M.N. Chan and H. Herrmann, *Organosulfates in Ambient Aerosol: State of Knowledge and Future Research Directions on Formation, Abundance, Fate, and Importance*, *Environmental Science and Technology*, vol. 54, no. 7, 2020, pp. 3767–3782.
184. J.D. Surratt, J.H. Kroll, T.E. Kleindienst, M. Claeys, A. Sorooshian, N.L. Ng, J.H. Offenberg, M. Lewandowski, M. Jaoui, R.C. Flagan and J.H. Seinfeld, *Evidence for Organosulfates in Secondary Organic Aerosol*, *Environmental Science and Technology*, vol. 41, no. 2, 2007, pp. 517–527.
185. J.D. Surratt, Y. Gomez-Gonzalez, A.W.H. Chan, R. Vermeylen, M. Shahgholi, T.E. Kleindienst, E.O. Edney, J.H. Offenberg, M. Lewandowski, M. Jaoui, W. Maenhaut, M. Claeys, R.C. Flagan

- and J.H. Seinfeld, *Organosulfate Formation in Biogenic Secondary Organic Aerosol*, *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 112, no. 36, 2008, pp. 8345–8378.
186. M. Riva, S. Tomaz, T. Cui, Y. Lin, E. Perraudin, A. Gold, E.A. Stone, E. Villenave and J.D. Surratt, *Evidence for an Unrecognized Secondary Anthropogenic Source of Organosulfates and Sulfonates: Gas-Phase Oxidation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Presence of Sulfate Aerosol*, *Environmental Science and Technology*, vol. 49, no. 11, 2015, pp. 6654–6664.
  187. M. Riva, T. Da Silva Barbosa, Y.H. Lin, A.E. Stone, A. Gold and J.D. Surratt, *Chemical characterization of organosulfates in secondary organic aerosol derived from the photooxidation of alkanes*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 16, no. 17, 2016, pp. 11001–11018.
  188. S. Liu, L. Jia, Y. Xu, N.T. Tsona, S. Ge and L. Du, *Photooxidation of cyclohexene in the presence of SO<sub>2</sub>: SOA yield and chemical composition*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 17, no. 21, 2017, pp. 13329–13343.
  189. Z. Yang, N.T. Tsona, J. Li, S. Wang, L. Xu, B. You and L. Du, *Effects of NO<sub>x</sub> and SO<sub>2</sub> on the secondary organic aerosol formation from the photooxidation of 1,3,5-trimethylbenzene: A new source of organosulfates*, *Environmental Pollution*, vol. 264, 2020, p. 114742.
  190. J. Ye, J.P.D. Abbatt and A.W.H. Chan, *Novel pathway of SO<sub>2</sub> oxidation in the atmosphere: Reactions with monoterpene ozonolysis intermediates and secondary organic aerosol*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 18, no. 8, 2018, pp. 5549–5565.
  191. M. Zhu, B. Jiang, S. Li, Q. Yu, X. Yu, Y. Zhang, X. Bi, J. Yu, C. George, Z. Yu and X. Wang, *Organosulfur Compounds Formed from Heterogeneous Reaction between SO<sub>2</sub> and Particulate-Bound Unsaturated Fatty Acids in Ambient Air*, *Environmental Science and Technology Letters*, vol. 6, no. 6, 2019, pp. 318–322.
  192. Y. Chen, Y. Zhang, A.T. Lambe, R. Xu, Z. Lei, E.N. Olson, Z. Zhang, T. Szalkowski, T. Cui, W. Vizuete, A. Gold, B.J. Turpin, A.P. Ault, M.N. Chan and J.D. Surratt, *Heterogeneous Hydroxyl Radical Oxidation of Isoprene Epoxydiol-Derived Methyltetrol Sulfates: Plausible Formation Mechanisms of Previously Unexplained Organosulfates in Ambient Fine Aerosols*, *Environmental Science and Technology Letters*, vol. 7, no. 7, 2020, pp. 460–468.
  193. K.S. Hu, A.I. Darer and M.J. Elrod, *Thermodynamics and kinetics of the hydrolysis of atmospherically relevant organonitrates and organosulfates*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 11, no. 16, 2011, pp. 8307–8320.
  194. K.C. Kwong, M.M. Chim, J.F. Davies, K.R. Wilson and M.N. Chan, *Importance of sulfate radical anion formation and chemistry in heterogeneous OH oxidation of sodium methyl sulfate, the smallest organosulfate*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 18, no. 4, 2018, pp. 2809–2820.
  195. M. Shrivastava, C.D. Cappa, J. Fan, A.H. Goldstein, A.B. Guenther, J.L. Jimenez, C. Kuang, A. Laskin, S.T. Martin, N.L. Ng, T. Petaja, J.R. Pierce, P.J. Rasch, P. Roldin, J.H. Seinfeld, J. Shilling, J.N. Smith, J.A. Thornton, R. Volkamer, J. Wang, D.R. Worsnop, R.A. Zaveri, A. Zelenyuk and Q. Zhang, *Recent advances in understanding secondary organic aerosol: Implications for global climate forcing*, *Reviews of Geophysics*, vol. 55, no. 2, 2017, pp. 509–559.
  196. S.D. D'Andrea, S.A.K. Häkkinen, D.M. Westervelt, C. Kuang, E.J.T. Levin, V.P. Kanawade, R. Leaitch, D.V. Spracklen, I. Riipinen and J.R. Pierce, *Understanding global secondary organic aerosol amount and size-resolved condensational behavior*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 13, no. 22, 2013, pp. 11519–11534.
  197. A.M.K. Hansen, J. Hong, T. Raatikainen, K. Kristensen, A. Ylisirniö, A. Virtanen, T. Petäjä, M. Glasius and N.L. Prisle, *Hygroscopic properties and cloud condensation nuclei activation of limonene-derived organosulfates and their mixtures with ammonium sulfate*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 15, no. 24, 2015, pp. 14071–14089.
  198. J.L. Mauderly and J.C. Chow, *Health Effects of Organic Aerosols*, *Inhalation Toxicology*, vol. 20, no. 3, 2008, pp. 257–288.
  199. M. Park, H.S. Joo, K. Lee, M. Jang, S.D. Kim, I. Kim, L.J.S. Borlaza, H. Lim, H. Shin, K.H. Chung, Y. Choi, S.G. Park, M. Bae, J. Lee, H. Song and K. Park, *Differential toxicities of fine particulate matters from various sources*, *Scientific Reports*, vol. 8, 2018, p. 17007.
  200. P.H. Chowdhury, Q. He, T.L. Male, W.H. Brune, Y. Rudich and M. Pardo, *Exposure of Lung Epithelial Cells to Photochemically Aged Secondary Organic Aerosol Shows Increased Toxic Effects*, *Environmental Science and Technology Letters*, vol. 5, no. 7, 2018, pp. 424–430.
  201. M. Lodovici and E. Bigagli, *Oxidative Stress and Air Pollution Exposure*, *Journal of Toxicology*, vol. 2011, 2011, p. 487074.
  202. J. Øvrevik, M. Refsnes, M. Låg, J.A. Holme and P.E. Schwarze, *Activation of Proinflammatory Responses in Cells of the Airway Mucosa by Particulate Matter: Oxidant- and Non-Oxidant-Mediated Triggering Mechanisms*, *Biomolecules*, vol. 5, no. 3, 2015, pp. 1399–1440.
  203. M. Arashiro, Y.H. Lin, Z. Zhang, K.G. Sexton, A. Gold, I. Jaspers, R.C. Fry and J.D. Surratt, *Effect of secondary organic aerosol from isoprene-derived hydroxyhydroperoxides on the expression of oxidative stress response genes in human bronchial epithelial cells*, *Environmental Science: Processes and Impacts*, vol. 20, no. 2, 2018, pp. 332–339.

204. Y.H. Lin, M. Arashiro, E. Martin, Y. Chen, Z. Zhang, K.G. Sexton, A. Gold, I. Jaspers, R.C. Fry and J.D. Surratt, *Isoprene-derived secondary organic aerosol induces the expression of oxidative stress response genes in human lung cells*, *Environmental Science and Technology Letters*, vol. 3, no. 6, 2016, pp. 250–254.
205. T. Ito, K. Bekki, Y. Fujitani and S. Hirano, *The toxicological analysis of secondary organic aerosol in human lung epithelial cells and macrophages*, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, no. 22, 2019, pp. 22747–22755.
206. M.S. Parmar, Dicarboxylic Acid, *Encyclopedia of toxicology, Third Edition*, P. Wexler, ed., Elsevier Inc., Academic Press, Amsterdam, 2014, pp. 76–79.
207. J. Klyta and M. Czaplicka, *Determination of secondary organic aerosol in particulate matter – Short review*, *Microchemical Journal*, vol. 157, 2020, p. 104997.
208. L.M. Castro, C.A. Pio, R.M. Harrison and D.J.T. Smith, *Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: estimation of secondary organic carbon concentrations*, *Atmospheric Environment*, vol. 33, no. 17, 1999, pp. 2771–2781.
209. Γ. Γρίβας, Συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα της Αθήνας. Χωρική και χρονική διακύμανση – Μοντέλα πρόβλεψης συγκεντρώσεων, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2013.
210. K. Na, A.A. Sawant, C. Song and D.R. Cocker, *Primary and secondary carbonaceous species in the atmosphere of Western Riverside County, California*, *Atmospheric Environment*, vol. 38, no. 9, 2004, pp. 1345–1355.
211. B. Hou, G. Zhuang, R. Zhang, T. Liu, Z. Guo and Y. Chen, *The implication of carbonaceous aerosol to the formation of haze: Revealed from the characteristics and sources of OC/EC over a mega-city in China*, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 190, no. 1–3, 2011, pp. 529–536.
212. L. Li, W. Lai, J. Pu, H. Mo, D. Dai, G. Wu and S. Deng, *Polar organic tracers in PM<sub>2.5</sub> aerosols from an inland background area in Southwest China: Correlations between secondary organic aerosol tracers and source apportionment*, *Journal of Environmental Sciences*, vol. 69, 2018, pp. 281–293.
213. G. Wang, M. Xie, S. Hu, S. Gao, E. Tachibana and K. Kawamura, *Dicarboxylic acids, metals and isotopic compositions of C and N in atmospheric aerosols from inland China: Implications for dust and coal burning emission and secondary aerosol formation*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 10, no. 13, 2010, pp. 6087–6096.
214. T. Siciliano, M. Siciliano, C. Malitesta, A. Proto, R. Cucciniello, A. Giove, S. Iacobellis and A. Genga, *Carbonaceous PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> and secondary organic aerosol in a coastal rural site near Brindisi (Southern Italy)*, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, no. 24, 2018, pp. 23929–23945.
215. L.M. Russell, S. Takahama, S. Liu, L.N. Hawkins, D.S. Covert, P.K. Quinn and T.S. Bates, *Oxygenated fraction and mass of organic aerosol from direct emission and atmospheric processing measured on the R/V Ronald Brown during TEXAQS/GoMACCS 2006*, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, vol. 114, no. 7, 2009, pp. 1–15.
216. S. Takahama, A.M. Dillner, A.T. Weakley, M. Reggente, C. Bürki, M. Lbadaoui-Darvas, B. Debus, A. Kuzmiakova and A.S. Wexler, *Atmospheric particulate matter characterization by Fourier transform infrared spectroscopy: A review of statistical calibration strategies for carbonaceous aerosol quantification in US measurement networks*, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 12, no. 1, 2019, pp. 525–567.
217. S. Decesari, M. Mircea, F. Cavalli, S. Fuzzi, F. Moretti, E. Tagliavini and M.C. Facchini, *Source Attribution of Water-Soluble Organic Aerosol by Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, *Environmental Science and Technology*, vol. 41, no. 7, 2007, pp. 2479–2484.
218. M. Legrand, S. Preunkert, T. Oliveira, C.A. Pio, S. Hammer, A. Gelencsér, A. Kasper-Giebl and P. Laj, *Origin of C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> dicarboxylic acids in the European atmosphere inferred from year-round aerosol study conducted at a west-east transect*, *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, vol. 112, no. D23, 2007, p. D23S07.
219. H. Adler, H. Sirén, M. Kulmala and M.L. Riekkola, *Capillary electrophoretic separation of dicarboxylic acids in atmospheric aerosol particles*, *Journal of Chromatography A*, vol. 990, no. 1–2, 2003, pp. 133–141.
220. Q. Zhang, J.L. Jimenez, M.R. Canagaratna, I.M. Ulbrich, N.L. Ng, D.R. Worsnop and Y. Sun, *Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 401, 2011, pp. 3045–3067.
221. F. Orata, *Derivatization Reactions and Reagents for Gas Chromatography Analysis, Advanced Gas Chromatography - Progress in Agricultural, Biomedical and Industrial Applications*, M.A. Mohd, ed., InTech, Rijeka, 2012, pp. 83–108.
222. M.C. Pietrogrande and D. Bacco, *GC-MS analysis of low-molecular-weight dicarboxylic acids in atmospheric aerosol: comparison between silylation and esterification derivatization procedures*, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 396, no. 2, 2010, pp. 877–885.

223. R.M. Healy, J.C. Wenger, A. Metzger, J. Duplissy, M. Kalberer and J. Dommen, *Gas/particle partitioning of carbonyls in the photooxidation of isoprene and 1,3,5-trimethylbenzene*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 8, no. 12, 2008, pp. 3215–3230.
224. M.N. Chan, J.D. Surratt, M. Claeys, E.S. Edgerton, R.L. Tanner, S.L. Shaw, M. Zheng, E.M. Knipping, N.C. Eddingsaas, P.O. Wennberg and J.H. Seinfeld, *Characterization and Quantification of Isoprene-Derived Epoxydiols in Ambient Aerosol in the Southeastern United States*, *Environmental Science and Technology*, vol. 44, no. 12, 2010, pp. 4590–4596.
225. A.I. Mologousi and E.B. Bakeas, *Multivariate optimization of a simple and sensitive method for the determination of secondary biogenic organic compounds in airborne particles*, *Analytical Methods*, vol. 8, no. 20, 2016, pp. 4047–4055.
226. M. Jaoui, T.E. Kleindienst, J.H. Offenberg, M. Lewandowski and W.A. Lonneman, *SOA formation from the atmospheric oxidation of 2-methyl-3-buten-2-ol and its implications for PM<sub>2.5</sub>*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 12, no. 4, 2012, pp. 2173–2188.
227. M. Lewandowski, M. Jaoui, T.E. Kleindienst, J.H. Offenberg and E.O. Edney, *Composition of PM<sub>2.5</sub> during the summer of 2003 in Research Triangle Park, North Carolina*, *Atmospheric Environment*, vol. 41, no. 19, 2007, pp. 4073–4083.
228. E. Borrás and L.A. Tortajada-Genaro, *Determination of oxygenated compounds in secondary organic aerosol from isoprene and toluene smog chamber experiments*, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 92, no. 1, 2012, pp. 110–124.
229. K. Kowalewski and T. Gierczak, *Multistep derivatization method for the determination of multifunctional oxidation products from the reaction of  $\alpha$ -pinene with ozone*, *Journal of Chromatography A*, vol. 1218, no. 41, 2011, pp. 7264–7274.
230. R.M. Flores and P.V. Doskey, *Evaluation of multistep derivatization methods for identification and quantification of oxygenated species in organic aerosol*, *Journal of Chromatography A*, vol. 1418, 2015, pp. 1–11.
231. M. Jaoui, T.E. Kleindienst, M. Lewandowski and E.O. Edney, *Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 1. Method development*, *Analytical Chemistry*, vol. 76, no. 16, 2004, pp. 4765–4778.
232. R. Szmigielski, J.D. Surratt, R. Vermeylen, K. Szmigielska, J.H. Kroll, N.L. Ng, S.M. Murphy, A. Sorooshian, J.H. Seinfeld and M. Claeys, *Characterization of 2-methylglyceric acid oligomers in secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene using trimethylsilylation and gas chromatography/ion trap mass spectrometry*, *Journal of Mass Spectrometry*, vol. 42, no. 1, 2007, pp. 101–116.
233. R.Q. Shen, X. Ding, Q.F. He, Z.Y. Cong, Q.Q. Yu and X.M. Wang, *Seasonal variation of secondary organic aerosol tracers in Central Tibetan Plateau*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 15, no. 15, 2015, pp. 8781–8793.
234. R. Szmigielski, J.D. Surratt, Y. Gómez-González, P. van der Veken, I. Kourtchev, R. Vermeylen, F. Blockhuys, M. Jaoui, T.E. Kleindienst, M. Lewandowski, J.H. Offenberg, E.O. Edney, J.H. Seinfeld, W. Maenhaut and M. Claeys, *3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid: An atmospheric tracer for terpene secondary organic aerosol*, *Geophysical Research Letters*, vol. 34, no. 24, 2007, p. L24811.
235. M. Claeys, B. Graham, G. Vas, W. Wang, R. Vermeylen, V. Pashynska, J. Cafmeyer, P. Guyon, M.O. Andreae, P. Artaxo and W. Maenhaut, *Formation of Secondary Organic Aerosols through Photooxidation of Isoprene*, *Science*, vol. 303, no. 5661, 2004, pp. 1173–1176.
236. E. Manoli, A. Kouras, O. Karagkiozidou, G. Argyropoulos, D. Voutsas and C. Samara, *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at traffic and urban background sites of northern Greece: source apportionment of ambient PAH levels and PAH-induced lung cancer risk*, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 23, no. 4, 2016, pp. 3556–3568.
237. T. Agarwal, P.S. Khillare, V. Shridhar and S. Ray, *Pattern, sources and toxic potential of PAHs in the agricultural soils of Delhi, India*, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 163, no. 2–3, 2009, pp. 1033–1039.
238. L.D. Boada, L.A. Henríquez-Hernández, P. Navarro, M. Zumbado, M. Almeida-González, M. Camacho, E.E. Álvarez-León, J.A. Valencia-Santana and O.P. Luzardo, *Exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and bladder cancer: Evaluation from a gene-environment perspective in a hospital-based case-control study in the Canary Islands (Spain)*, *International Journal of Occupational and Environmental Health*, vol. 21, no. 1, 2015, pp. 23–30.
239. K. Ravindra, R. Sokhi and R. Van Grieken, *Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation*, *Atmospheric Environment*, vol. 42, no. 13, 2008, pp. 2895–2921.
240. IPCC, *Climate change 2007: Synthesis report*, Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007.
241. U. Im, K. Markakis, A. Poupkou, D. Melas, A. Unal, E. Gerasopoulos, N. Daskalakis, T. Kindap and M. Kanakidou, *The impact of temperature changes on summer time ozone and its precursors in the Eastern Mediterranean*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 11, no. 8, 2011, pp. 3847–3864.

242. M. Kanakidou, N. Mihalopoulos, T. Kindap, U. Im, M. Vrekoussis, E. Gerasopoulos, E. Dermitzaki, A. Unal, M. Koçak, K. Markakis, D. Melas, G. Kouvarakis, A.F. Youssef, A. Richter, N. Hatzianastassiou, A. Hilboll, F. Ebojje, F. Wittrock, C. von Savigny, J.P. Burrows, A. Ladstaetter-Weissenmayer and H. Moubasher, Megacities as hot spots of air pollution in the East Mediterranean, *Atmospheric Environment*, vol. 45, no. 6, 2011, pp. 1223–1235.
243. S. Achilleos, J.M. Wolfson, S.T. Ferguson, C.M. Kang, D.G. Hadjimitsis, M. Hadjicharalambous, C. Achilleos, A. Christodoulou, A. Nisanzi, C. Papoutsas, K. Themistocleous, S. Athanasatos, S. Perdikou and P. Koutrakis, Spatial variability of fine and coarse particle composition and sources in Cyprus, *Atmospheric Research*, vol. 169, 2016, pp. 255–270.
244. M. Iakovides, E.G. Stephanou, M. Apostolaki and M. Hadjicharalambous, *Study of the occurrence of airborne Polycyclic Aromatic Hydrocarbons associated with respirable particles in two coastal cities at Eastern Mediterranean: Levels, source apportionment, and potential risk for human health*, *Atmospheric Environment*, vol. 213, 2019, pp. 170–184.
245. U. Dayan, P. Ricaud, R. Zbinden and F. Dulac, *Atmospheric pollution over the eastern Mediterranean during summer - A review*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 17, no. 21, 2017, pp. 13233–13263.
246. S. Kleanthous, M. Vrekoussis, N. Mihalopoulos, P. Kalabokas and J. Lelieveld, *On the temporal and spatial variation of ozone in Cyprus*, *Science of the Total Environment*, vol. 476–477, 2014, pp. 677–687.
247. M. Pikridas, M. Vrekoussis, J. Sciare, S. Kleanthous, E. Vasiliadou, C. Kizas, C. Savvides and N. Mihalopoulos, *Spatial and temporal (short and long-term) variability of submicron, fine and sub-10  $\mu\text{m}$  particulate matter (PM<sub>1</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>10</sub>) in Cyprus*, *Atmospheric Environment*, vol. 191, 2018, pp. 79–93.
248. C. Debevec, S. Sauvage, V. Gros, J. Sciare, M. Pikridas, I. Stavroulas, T. Salameh, T. Leonardis, V. Gaudion, L. Depelchin, I. Fronval, R. Sarda-Estève, D. Baisnée, B. Bonsang, C. Savvides, M. Vrekoussis and N. Locoge, *Origin and variability in volatile organic compounds observed at an Eastern Mediterranean background site (Cyprus)*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 17, no. 18, 2017, pp. 11355–11388.
249. C. Debevec, S. Sauvage, V. Gros, K. Sellegri, J. Sciare, M. Pikridas, I. Stavroulas, T. Leonardis, V. Gaudion, L. Depelchin, I. Fronval, R. Sarda-Estève, D. Baisnée, B. Bonsang, C. Savvides, M. Vrekoussis and N. Locoge, *Driving parameters of biogenic volatile organic compounds and consequences on new particle formation observed at an eastern Mediterranean background site*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 18, no. 19, 2018, pp. 14297–14325.
250. P.L. Fall, *Modern vegetation, pollen and climate relationships on the Mediterranean island of Cyprus*, *Review of Palaeobotany and Palynology*, vol. 185, 2012, pp. 79–92.
251. EN 12341, 2014. Ambient Air - Standard Gravimetric Measurement Method for the Determination of the PM<sub>10</sub> or PM<sub>2.5</sub> Mass Concentration of Suspended Particulate Matter.
252. EN 14662-3, 2015. Ambient Air – Standard Method for the Measurement of Benzene Concentrations – Part 3: Automated Pumped Sampling with in Situ Gas Chromatography.
253. F. Cavalli, M. Viana, K.E. Yttri, J. Genberg and J.P. Putaud, *Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol*, *Atmospheric Measurement Techniques*, vol. 3, no. 1, 2010, pp. 79–89.
254. E. Gerasopoulos, E. Koulouri, N. Kalivitis, G. Kouvarakis, S. Saarikoski, T. Makela, R. Hillamo and N. Mihalopoulos, *Size-segregated mass distributions of aerosols over Eastern Mediterranean: seasonal variability and comparison with AERONET columnar size-distributions*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 7, no. 10, 2007, pp. 2551–2561.
255. M. Lazaridis, L. Dzumbova, I. Kopanakis, J. Ondracek, T. Glytsos, V. Aleksandropoulou, A. Voulgarakis, E. Katsivela, N. Mihalopoulos and K. Eleftheriadis, *PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> Levels in the Eastern Mediterranean (Akrotiri Research Station, Crete, Greece)*, *Water, Air, and Soil Pollution*, vol. 189, 2008, pp. 85–101.
256. G. Xu, L. Jiao, B. Zhang, S. Zhao, M. Yuan, Y. Gu, J. Liu and X. Tang, *Spatial and temporal variability of the PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> ratio in Wuhan, Central China*, *Aerosol and Air Quality Research*, vol. 17, no. 3, 2017, pp. 741–751.
257. B. Kunwar and K. Kawamura, *One-year observations of carbonaceous and nitrogenous components and major ions in the aerosols from subtropical Okinawa Island, an outflow region of Asian dusts*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, no. 4, 2014, pp. 1819–1836.
258. K. Klejnowski, K. Janoszka and M. Czaplicka, *Characterization and seasonal variations of organic and elemental carbon and levoglucosan in PM<sub>10</sub> in Krynica Zdroj, Poland*, *Atmosphere*, vol. 8, no. 10, 2017, p. 190.
259. G. Wang, S. Niu, C. Liu and L. Wang, *Identification of dicarboxylic acids and aldehydes of PM<sub>10</sub> and PM<sub>2.5</sub> aerosols in Nanjing, China*, *Atmospheric Environment*, vol. 36, no. 12, 2002, pp. 1941–1950.
260. J.J. Li, G.H. Wang, J.J. Cao, X.M. Wang and R.J. Zhang, *Observation of biogenic secondary organic aerosols in the atmosphere of a mountain site in central China: Temperature and relative humidity effects*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 13, no. 22, 2013, pp. 11535–11549.

261. M.P. Fraser, G.R. Cass and B.R.T. Simoneit, *Air quality model evaluation data for organics. 6. C3 - C24 organic acids*, Environmental Science and Technology, vol. 37, no. 3, 2003, pp. 446–453.
262. P.Q. Fu, K. Kawamura, C.M. Pavuluri, T. Swaminathan and J. Chen, *Molecular characterization of urban organic aerosol in tropical India: Contributions of primary emissions and secondary photooxidation*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 10, no. 6, 2010, pp. 2663–2689.
263. M. Xie, M.P. Hannigan and K.C. Barsanti, *Gas/particle partitioning of 2-methyltetrols and levoglucosan at an urban site in Denver*, Environmental Science and Technology, vol. 48, no. 5, 2014, pp. 2835–2842.
264. X. Zhao, X. Wang, X. Ding, Q. He, Z. Zhang, T. Liu, X. Fu, B. Gao, Y. Wang, Y. Zhang, X. Deng and D. Wu, *Compositions and sources of organic acids in fine particles (PM<sub>2.5</sub>) over the Pearl River Delta region, south China*, Journal of Environmental Sciences, vol. 26, no. 1, 2014, pp. 110–121.
265. M.C. Pietrogrande, D. Bacco, M. Visentin, S. Ferrari and V. Poluzzi, *Polar organic marker compounds in atmospheric aerosol in the Po Valley during the Supersito campaigns - Part 1: Low molecular weight carboxylic acids in cold seasons*, Atmospheric Environment, vol. 86, 2014, pp. 164–175.
266. M. Hyder, J. Genberg, M. Sandahl, E. Swietlicki and J. Åke Jönsson, *Yearly trend of dicarboxylic acids in organic aerosols from south of Sweden and source attribution*, Atmospheric Environment, vol. 57, 2012, pp. 197–204.
267. D.K. Deshmukh, K. Kawamura, M. Lazaar, B. Kunwar and S.K.R. Boreddy, *Dicarboxylic acids, oxoacids, benzoic acid,  $\alpha$ -dicarbonyls, WSOC, OC, and ions in spring aerosols from Okinawa Island in the western North Pacific Rim: Size distributions and formation processes*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 16, no. 8, 2016, pp. 5263–5282.
268. S. Bikkina, K. Kawamura and Y. Miyazaki, *Latitudinal distributions of atmospheric dicarboxylic acids, oxocarboxylic acids, and  $\alpha$ -dicarbonyls over the western north pacific: Sources and formation pathways*, Journal of Geophysical Research, vol. 120, no. 10, 2015, pp. 5010–5035.
269. C. Oliveira, C. Pio, C. Alves, M. Evtugina, P. Santos, V. Gonçalves, T. Nunes, A.J.D. Silvestre, F. Palmgren, P. Wählin and S. Harrad, *Seasonal distribution of polar organic compounds in the urban atmosphere of two large cities from the North and South of Europe*, Atmospheric Environment, vol. 41, no. 27, 2007, pp. 5555–5570.
270. H.L. Yin, C.Y. Qiu, Z.X. Ye, S.P. Li and J.F. Liang, *Seasonal variation and source apportionment of organic tracers in PM<sub>10</sub> in Chengdu, China*, Environmental Geochemistry and Health, vol. 37, no. 1, 2015, pp. 195–205.
271. D.K. Deshmukh, M.M. Haque, Y. Kim and K. Kawamura, *Organic tracers of fine aerosol particles in central Alaska: summertime composition and sources*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 19, no. 22, 2019, pp. 14009–14029.
272. D. Gowda and K. Kawamura, *Seasonal variations of low molecular weight hydroxy-dicarboxylic acids and oxaloacetic acid in remote marine aerosols from Chichijima Island in the western North Pacific (December 2010–November 2011)*, Atmospheric Research, vol. 204, 2018, pp. 128–135.
273. D. Balla, D. Voutsas and C. Samara, *Study of polar organic compounds in airborne particulate matter of a coastal urban city*, Environmental Science and Pollution Research, vol. 25, no. 13, 2018, pp. 12191–12205.
274. P.Q. Fu, K. Kawamura, J. Chen, J. Li, Y.L. Sun, Y. Liu, E. Tachibana, S.G. Aggarwal, K. Okuzawa, H. Tanimoto, Y. Kanaya and Z.F. Wang, *Diurnal variations of organic molecular tracers and stable carbon isotopic composition in atmospheric aerosols over Mt. Tai in the North China Plain: An influence of biomass burning*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 12, no. 18, 2012, pp. 8359–8375.
275. K.F. Ho, S.S.H. Ho, S.C. Lee, K. Kawamura, S.C. Zou, J.J. Cao and H.M. Xu, *Summer and winter variations of dicarboxylic acids, fatty acids and benzoic acid in PM<sub>2.5</sub> in Pearl Delta River Region, China*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 11, no. 5, 2011, pp. 2197–2208.
276. X. Ding, Q.F. He, R.Q. Shen, Q.Q. Yu, Y.Q. Zhang, J.Y. Xin, T.X. Wen and X.M. Wang, *Spatial and seasonal variations of isoprene secondary organic aerosol in China: Significant impact of biomass burning during winter*, Scientific Reports, vol. 6, 2016, p 20411.
277. M.M. Haque, K. Kawamura and Y. Kim, *Seasonal variations of biogenic secondary organic aerosol tracers in ambient aerosols from Alaska*, Atmospheric Environment, vol. 130, 2016, pp. 95–104.
278. Z. Hong, H. Zhang, Y. Zhang, L. Xu, T. Liu, H. Xiao, Y. Hong, J. Chen, M. Li, J. Deng, X. Wu, B. Hu and X. Chen, *Secondary organic aerosol of PM<sub>2.5</sub> in a mountainous forest area in southeastern China: Molecular compositions and tracers implication*, Science of the Total Environment, vol. 653, 2019, pp. 496–503.
279. P. Fu, S.G. Aggarwal, J. Chen, J. Li, Y. Sun, Z. Wang, H. Chen, H. Liao, A. Ding, G.S. Umarji, R.S. Patil, Q. Chen and K. Kawamura, *Molecular Markers of Secondary Organic Aerosol in Mumbai, India*, Environmental Science and Technology, vol. 50, no. 9, 2016, pp. 4659–4667.



280. E.O. Edney, T.E. Kleindienst, M. Jaoui, M. Lewandowski, J.H. Offenberg, W. Wang and M. Claeys, *Formation of 2-methyltetrols and 2-methylglyceric acid in secondary organic aerosol from laboratory irradiated isoprene/NOX/SO2/air mixtures and their detection in ambient PM2.5 samples collected in the eastern United States*, *Atmospheric Environment*, vol. 39, no. 29, 2005, pp. 5281–5289.
281. Q. Yuan, S. Lai, J. Song, X. Ding, L. Zheng, X. Wang, Y. Zhao, J. Zheng, D. Yue, L. Zhong, X. Niu and Y. Zhang, *Seasonal cycles of secondary organic aerosol tracers in rural Guangzhou, Southern China: The importance of atmospheric oxidants*, *Environmental Pollution*, vol. 240, no. 2, 2018, pp. 884–893.
282. X.P. Lyu, H. Guo, H.R. Cheng, X.M. Wang, X. Ding, H.X. Lu, D.W. Yao and C. Xu, *Observation of SOA tracers at a mountainous site in Hong Kong: Chemical characteristics, origins and implication on particle growth*, *Science of The Total Environment*, vol. 605–606, 2017, pp. 180–189.
283. I. El Haddad, N. Marchand, B. Temime-Roussel, H. Wortham, C. Piot, J.L. Besombes, C. Baduel, D. Voisin, A. Armengaud and J.L. Jaffrezo, *Insights into the secondary fraction of the organic aerosol in a Mediterranean urban area: Marseille*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 11, no. 5, 2011, pp. 2059–2079.
284. A. Waked, C. Afif, J. Brioude, P. Formenti, S. Chevaillier, I. El Haddad, J.F. Doussin, A. Borbon and C. Seigneur, *Composition and source apportionment of organic aerosol in Beirut, Lebanon, during winter 2012*, *Aerosol Science and Technology*, vol. 47, no. 11, 2013, pp. 1258–1266.
285. D. Hu, Q. Bian, T.W.Y. Li, A.K.H. Lau and J.Z. Yu, *Contributions of isoprene, monoterpenes,  $\beta$ -caryophyllene, and toluene to secondary organic aerosols in Hong Kong during the summer of 2006*, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 113, 2006, p. D22206.
286. X. Ding, Q.F. He, R.Q. Shen, Q.Q. Yu and X. M. Wang, *Spatial distributions of secondary organic aerosols from isoprene, monoterpenes,  $\beta$ -caryophyllene, and aromatics over China during summer*, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 119, 2014, pp. 11,877–11,891.
287. P.Q. Fu, K. Kawamura, J. Chen, B. Charrière and R. Sempéré, *Organic molecular composition of marine aerosols over the Arctic Ocean in summer: Contributions of primary emission and secondary aerosol formation*, *Biogeosciences*, vol. 10, no. 2, 2013, pp. 653–667.
288. K.F. Ho, S.C. Lee, J.J. Cao, K. Kawamura, T. Watanabe, Y. Cheng and J.C. Chow, *Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids and dicarbonyls in the urban roadside area of Hong Kong*, *Atmospheric Environment*, vol. 40, no. 17, 2006, pp. 3030–3040.
289. Y.Y. Zhang, L. Müller, R. Winterhalter, G.K. Moortgat, T. Hoffmann and U. Pöschl, *Seasonal cycle and temperature dependence of pinene oxidation products, dicarboxylic acids and nitrophenols in fine and coarse air particulate matter*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 10, no. 16, 2010, pp. 7859–7873.
290. J. Bendle, K. Kawamura, K. Yamazaki and T. Niwai, *Latitudinal distribution of terrestrial lipid biomarkers and *n*-alkane compound-specific stable carbon isotope ratios in the atmosphere over the western Pacific and Southern Ocean*, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, vol. 71, no. 24, 2007, pp. 5934–5955.
291. F. Cao, S.C. Zhang, K. Kawamura, X. Liu, C. Yang, Z. Xu, M. Fan, W. Zhang, M. Bao, Y. Chang, W. Song, S. Liu, X. Lee, J. Li, G. Zhang and Y.L. Zhang, *Chemical characteristics of dicarboxylic acids and related organic compounds in PM2.5 during biomass-burning and non-biomass-burning seasons at a rural site of Northeast China*, *Environmental Pollution*, vol. 231, 2017, pp. 654–662.
292. M. Jaoui, T.E. Kleindienst, M. Lewandowski, J.H. Offenberg and E.O. Edney, *Identification and quantification of aerosol polar oxygenated compounds bearing carboxylic or hydroxyl groups. 2. Organic tracer compounds from monoterpenes*, *Environmental Science and Technology*, vol. 39, no. 15, 2005, pp. 5661–5673.
293. J. Li, G. Wang, C. Wu, C. Cao, Y. Ren, J. Wang, J. Li, J. Cao, L. Zeng and T. Zhu, *Characterization of isoprene-derived secondary organic aerosols at a rural site in North China Plain with implications for anthropogenic pollution effects*, *Scientific Reports*, vol. 8, no. 1, 2018, pp. 1–10.
294. W. Rattanavaraha, K. Chu, S.H. Budisulistiorini, M. Riva, Y.H. Lin, E.S. Edgerton, K. Baumann, S.L. Shaw, H. Guo, L. King, R.J. Weber, M.E. Neff, E.A. Stone, J.H. Offenberg, Z. Zhang, A. Gold and J.D. Surratt, *Assessing the impact of anthropogenic pollution on isoprene-derived secondary organic aerosol formation in PM2.5 collected from the Birmingham, Alabama, ground site during the 2013 Southern Oxidant and Aerosol Study*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 16, no. 8, 2016, pp. 4897–4914.
295. M. Jaoui, M. Lewandowski, K. Docherty, J.H. Offenberg and T.E. Kleindienst, *Atmospheric oxidation of 1,3-butadiene: Characterization of gas and aerosol reaction products and implications for PM2.5*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, no. 24, 2014, pp. 13681–13704.

296. Y. Ren, G. Wang, J. Tao, Z. Zhang, C. Wu, J. Wang, J. Li, J. Wei, H. Li and F. Meng, *Seasonal characteristics of biogenic secondary organic aerosols at Mt. Wuyi in Southeastern China: Influence of anthropogenic pollutants*, *Environmental Pollution*, vol. 252, 2019, pp. 493–500.
297. M. Riva, D.M. Bell, A.M.K. Hansen, G.T. Drozd, Z. Zhang, A. Gold, D. Imre, J.D. Surratt, M. Glasius and A. Zelenyuk, *Effect of Organic Coatings, Humidity and Aerosol Acidity on Multiphase Chemistry of Isoprene Epoxidiols*, *Environmental Science and Technology*, vol. 50, no. 11, 2016, pp. 5580–5588.
298. M. Kang, P. Fu, S.G. Aggarwal, S. Kumar, Y. Zhao, Y. Sun and Z. Wang, *Size distributions of n-alkanes, fatty acids and fatty alcohols in springtime aerosols from New Delhi, India*, *Environmental Pollution*, vol. 219, 2016, pp. 957–966.
299. S. Guo, M. Hu, Q. Guo, X. Zhang, M. Zheng, J. Zheng, C.C. Chang, J.J. Schauer and R. Zhang, *Primary Sources and Secondary Formation of Organic Aerosols in Beijing, China*, *Environmental Science and Technology*, vol. 46, no. 18, 2012, pp. 9846–9853.
300. Y. Iinuma, A. Kahnt, A. Mutzel, O. Böge and H. Herrmann, *Ozone-driven secondary organic aerosol production Chain*, *Environmental Science and Technology*, vol. 47, no. 8, 2013, pp. 3639–3647.
301. G. Mirivel, V. Riffault, and J. Galloo, *Analysis of phthalic, isophthalic and long-chain (C4–C12) dicarboxylic acids in atmospheric aerosols by UPLC/ESI/ToF-MS*, *Analytical Methods*, vol. 3, no. 5, 2011, pp. 1172–1179.
302. Y. Ma, T.R. Willcox, A.T. Russell and G. Marston, *Pinic and pinonic acid formation in the reaction of ozone with  $\alpha$ -pinene*, *Chemical Communications*, no. 13, 2007, pp. 1328–1330.
303. Y. Ma and G. Marston, *Multifunctional acid formation from the gas-phase ozonolysis of  $\beta$ -pinene*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, no. 40, 2008, pp. 6115–6126.
304. T.E. Kleindienst, M. Lewandowski, J.H. Offenberg, M. Jaoui and E.O. Edney, *Ozone-isoprene reaction: Re-examination of the formation of secondary organic aerosol*, *Geophysical Research Letters*, vol. 34, no. 1, 2007, pp. 1–6.
305. M. Riva, S.H. Budisulistiorini, Z. Zhang, A. Gold and J.D. Surratt, *Chemical characterization of secondary organic aerosol constituents from isoprene ozonolysis in the presence of acidic aerosol*, *Atmospheric Environment*, vol. 130, 2016, pp. 5–13.
306. T. Mochizuki, K. Kawamura, Y. Miyazaki, R. Wada, Y. Takahashi, N. Saigusa and A. Tani, *Secondary formation of oxalic acid and related organic species from biogenic sources in a larch forest at the northern slope of Mt. Fuji*, *Atmospheric Environment*, vol. 166, 2017, pp. 255–262.
307. L. Xu, H. Guo, C.M. Boyd, M. Klein, A. Bougiatioti, K.M. Cerully, J.R. Hite, G. Isaacman-VanWertz, N.M. Kreisberg, C. Knote, K. Olson, A. Koss, A.H. Goldstein, S.V. Hering, J. De Gouw, K. Baumann, S.H. Lee, A. Nenes, R.J. Weber and N.L. Ng, *Effects of anthropogenic emissions on aerosol formation from isoprene and monoterpenes in the southeastern United States*, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 112, no. 1, 2015, pp. 37–42.
308. J. Liu, L.M. Russell, G. Ruggeri, S. Takahama, M.S. Clafin, P.J. Ziemann, H.O.T. Pye, B.N. Murphy, L. Xu, N.L. Ng, K.A. McKinney, S.H. Budisulistiorini, T.H. Bertram, A. Nenes and J.D. Surratt, *Regional Similarities and NO<sub>x</sub>-related Increases in Biogenic Secondary Organic Aerosol in Summertime Southeastern U.S.*, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 123, no. 18, 2018, pp. 10620–10636.
309. J.D. Surratt, S.M. Murphy, J.H. Kroll, N.L. Ng, L. Hildebrandt, A. Sorooshian, R. Szmigielski, R. Vermeylen, W. Maenhaut, M. Claeys, R.C. Flagan and J.H. Seinfeld, *Chemical composition of secondary organic aerosol formed from the photooxidation of isoprene*, *Journal of Physical Chemistry A*, vol. 110, no. 31, 2006, pp. 9665–9690.
310. J.H. Park, Z. Bin Babar, S.J. Baek, H.S. Kim and H.J. Lim, *Effects of NO<sub>x</sub> on the molecular composition of secondary organic aerosol formed by the ozonolysis and photooxidation of  $\alpha$ -pinene*, *Atmospheric Environment*, vol. 166, 2017, pp. 263–275.
311. B.C. McDonald, T.R. Dallmann, E.W. Martin and R.A. Harley, *Long-term trends in nitrogen oxide emissions from motor vehicles at national, state, and air basin scales*, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 117, no. D21, 2012, p. D00V18.
312. D.R. Gentner, S.H. Jathar, T.D. Gordon, R. Bahreini, D.A. Day, I. El Haddad, P.L. Hayes, S.M. Pieber, S.M. Platt, J.A. de Gouw, A.H. Goldstein, R.A. Harley, J.L. Jimenez, A.S.H. Prevot and A.L. Robinson, *A review of urban secondary organic aerosol formation from gasoline and diesel motor vehicle emissions*, *Environmental Science and Technology*, vol. 51, no. 3, 2017, pp. 1074–1093.
313. T.E. Kleindienst, M. Jaoui, M. Lewandowski, J.H. Offenberg, C.W. Lewis, P.V. Bhave and E.O. Edney, *Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location*, *Atmospheric Environment*, vol. 41, no. 37, 2007, pp. 8288–8300.
314. W. Zhu, L. Luo, Z. Cheng, N. Yan, S. Lou and Y. Ma, *Characteristics and contributions of biogenic secondary organic aerosol tracers to PM<sub>2.5</sub> in Shanghai, China*, *Atmospheric Pollution Research*, vol. 9, no. 2, 2018, pp. 179–188.

315. M. Lewandowski, M. Jaoui, J.H. Offenberg, T.E. Kleindienst, E.O. Edney, R.J. Sheesley, and J.J. Schauer, *Primary and secondary contributions to ambient PM in the midwestern united states*, Environmental Science and Technology, vol. 42, no. 9, 2008, pp. 3303–3309.
316. F. Cao, S.C. Zhang, K. Kawamura, X. Liu, C. Yang, Z. Xu, M. Fan, W. Zhang, M. Bao, Y. Chang, W. Song, S. Liu, X. Lee, J. Li, G. Zhang and Y.L. Zhang, *Chemical characteristics of dicarboxylic acids and related organic compounds in PM<sub>2.5</sub> during biomass-burning and non-biomass-burning seasons at a rural site of Northeast China*, Environmental Pollution, vol. 231, 2017, pp. 654–662.
317. M.D. Hays, P.M. Fine, C.D. Geron, M.J. Kleeman and B.K. Gullett, *Open burning of agricultural biomass: Physical and chemical properties of particle-phase emissions*, Atmospheric Environment, vol. 39, no. 36, 2005, pp. 6747–6764.
318. D.K. Deshmukh, K. Kawamura, T. Gupta, M.M. Haque, Y. Zhang, D.K. Singh and Y.I. Tsai, *High loadings of water-soluble oxalic acid and related compounds in PM<sub>2.5</sub> aerosols in eastern central India: Influence of biomass burning and photochemical processing*, Aerosol and Air Quality Research, vol. 19, no. 12, 2019, pp. 2625–2644.
319. L. Zheng, X. Yang, S. Lai, H. Ren, S. Yue, Y. Zhang, X. Huang, Y. Gao, Y. Sun, Z. Wang and P. Fu, *Impacts of springtime biomass burning in the northern Southeast Asia on marine organic aerosols over the Gulf of Tonkin, China*, Environmental Pollution, vol. 237, 2018, pp. 285–297.
320. I. Stavroulas, A. Bougiatioti, G. Grivas, D. Paraskevopoulou and M. Tsagkaraki, *Sources and processes that control the submicron organic aerosol composition in an urban Mediterranean environment (Athens): a high temporal-resolution chemical composition measurement study*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 19, no. 2, 2019, pp. 901–919.
321. D. Gounaridis, G.N. Zaimes and S. Koukoulas, *Quantifying spatio-temporal patterns of forest fragmentation in Hymettus Mountain, Greece*, Computers, Environment and Urban Systems, vol. 46, 2014, pp. 35–44.
322. K. Lagouvardos, V. Kotroni, A. Bezes, I. Koletsis, T. Kopania, S. Lykoudis, N. Mazarakis, K. Papagiannaki and S. Vougioukas, *The automatic weather stations NOANN network of the National Observatory of Athens: operation and database*, Geoscience Data Journal, vol. 4, no. 1, 2017, pp. 4–16.
323. B.L. Van Drooge and J.O. Grimalt, *Particle size-resolved source apportionment of primary and secondary organic tracer compounds at urban and rural locations in Spain*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 15, no. 13, 2015, pp. 7735–7752.
324. D.K. Deshmukh, K. Kawamura and M.K. Deb, *Dicarboxylic acids, ω-oxocarboxylic acids, α-dicarbonyls, WSOC, OC, EC, and inorganic ions in wintertime size-segregated aerosols from central India: Sources and formation processes*, Chemosphere, vol. 161, 2016, pp. 27–42.
325. G. Wang, K. Kawamura, N. Umemoto, M. Xie, S. Hu and Z. Wang, *Water-soluble organic compounds in PM<sub>2.5</sub> and size-segregated aerosols over Mount Tai in North China Plain*, Journal of Geophysical Research, vol. 114, no. D19, 2009, p D19208.
326. K.F. Ho, R.J. Huang, K. Kawamura, E. Tachibana, S.C. Lee, S.S.H. Ho, T. Zhu and L. Tian, *Dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, α-dicarbonyls, fatty acids and benzoic acid in PM<sub>2.5</sub> aerosol collected during CAREBeijing-2007: An effect of traffic restriction on air quality*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 15, no. 6, 2015, pp. 3111–3123.
327. M.M. Haque, K. Kawamura, D.K. Deshmukh, C. Fang, W. Song, B. Mengying, and Y.L. Zhang, *Characterization of organic aerosols from a Chinese megacity during winter: Predominance of fossil fuel combustion*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 19, no. 7, 2019, pp. 5147–5164.
328. F. Yang, K. Kawamura, J. Chen, K. Ho, S. Lee, Y. Gao, L. Cui, T. Wang and P. Fu, *Anthropogenic and biogenic organic compounds in summertime fine aerosols (PM<sub>2.5</sub>) in Beijing, China*, Atmospheric Environment, vol. 124, 2016, pp. 166–175.
329. A.I. Darer, N.C. Cole-Filipiak, A.E. O'Connor and M.J. Elrod, *Formation and Stability of Atmospherically Relevant Isoprene-Derived Organosulfates and Organonitrates*, Environmental Science and Technology, vol. 45, no. 5, 2011, pp. 1895–1902.
330. Y. Yi, J. Meng, Z. Hou, L. Yan, X. Liu, M. Fu, Z. Li, R. Zhou, Y. Wang and B. Wei, *Molecular characteristics and formation mechanisms of biogenic secondary organic aerosols in the summer atmosphere at Mt. Tai on the North China plain*, Aerosol and Air Quality Research, vol. 19, no. 12, 2019, pp. 2671–2682.
331. D. Van Pinxteren, C. Neusüß and H. Herrmann, *On the abundance and source contributions of dicarboxylic acids in size-resolved aerosol particles at continental sites in central Europe*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 14, no. 8, 2014, pp. 3913–3928.
332. N. He, K. Kawamura, K. Okuzawa, P. Pochanart, Y. Liu, Y. Kanaya and Z.F. Wang, *Diurnal and temporal variations of water-soluble dicarboxylic acids and related compounds in aerosols from the northern vicinity of Beijing: Implication for photochemical aging during atmospheric transport*, Science of the Total Environment, The, vol. 499, 2014, pp. 154–165.
333. A.S. Shannigrahi, J.B.C. Pettersson, S. Langer, K. Arrhenius, M. Hagström, S. Janhäll, M. Hallquist and R.K. Pathak, *N-Alkanoic monocarboxylic acid concentrations in urban and rural*

- aerosols: Seasonal dependence and major sources, *Atmospheric Research*, vol. 143, 2014, pp. 228–237.
334. M. Kang, P. Fu, S.G. Aggarwal, S. Kumar, Y. Zhao, Y. Sun and Z. Wang, *Size distributions of n-alkanes, fatty acids and fatty alcohols in springtime aerosols from New Delhi, India*, *Environmental Pollution*, vol. 219, 2016, pp. 957–966.
  335. I.G. Kavouras and E.G. Stephanou, *Particle size distribution of organic primary and secondary aerosol constituents in urban, background marine, and forest atmosphere*, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, vol. 107, no. D8 2002, pp. AAC 7-1-AAC 7-12.
  336. S. Agarwal, S.G. Aggarwal, K. Okuzawa and K. Kawamura, *Size distributions of dicarboxylic acids, ketoacids,  $\alpha$ -dicarbonyls, sugars, WSOC, OC, EC and inorganic ions in atmospheric particles over Northern Japan: Implication for long-range transport of Siberian biomass burning and East Asian polluted aerosols*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 10, no. 13, 2010, pp. 5839–5858.
  337. M. Giannoni, T. Martellini, M. Del Bubba, A. Gambaro, R. Zangrando, M. Chiari, L. Lepri and A. Cincinelli, *The use of levoglucosan for tracing biomass burning in PM<sub>2.5</sub> samples in Tuscany (Italy)*, *Environmental Pollution*, vol. 167, 2012, pp. 7–15.
  338. S. Pateraki, V.D. Assimakopoulos, T. Maggos, K.M. Fameli, V. Kotroni and C. Vasilakos, *Particulate matter pollution over a Mediterranean urban area*, *Science of the Total Environment*, vol. 463–464, 2013, pp. 508–524.
  339. J. Mantis, A. Chaloulakou and C. Samara, *PM<sub>10</sub>-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the Greater Area of Athens, Greece*, *Chemosphere*, vol. 59, no. 5, 2005, pp. 593–604.
  340. A. Valavanidis, K. Fiotakis, T. Vlahogianni, E.B. Bakeas, S. Triantafyllaki, V. Paraskevopoulou and M. Dassenakis, *Characterization of atmospheric particulates, particle-bound transition metals and polycyclic aromatic hydrocarbons of urban air in the centre of Athens (Greece)*, *Chemosphere*, vol. 65, no. 5, 2006, pp. 760–768.
  341. E. Manoli, A. Chelioti-Chatzidimitriou, K. Karageorgou, A. Kouras, D. Voutsas, C. Samara and I. Kampanos, *Polycyclic aromatic hydrocarbons and trace elements bounded to airborne PM<sub>10</sub> in the harbor of Volos, Greece: Implications for the impact of harbor activities*, *Atmospheric Environment*, vol. 167, 2017, pp. 61–72.
  342. K.G. Koukoulakis, E. Chrysohou, P.G. Kanellopoulos, S. Karavoltsos, G. Katsouras, M. Dassenakis, D. Nikolelis and E. Bakeas, *Trace elements bound to airborne PM<sub>10</sub> in a heavily industrialized site nearby Athens: Seasonal patterns, emission sources, health implications*, *Atmospheric Pollution Research*, vol. 10, no. 4, 2019, pp. 1347-1356.
  343. M. Mandalakis, M. Tsapakis, A. Tsoga and E.G. Stephanou, *Gas-particle concentrations and distribution of aliphatic hydrocarbons, PAHs, PCBs and PCDD/Fs in the atmosphere of Athens (Greece)*, *Atmospheric Environment*, vol. 36, 2002, pp. 4023–4035.
  344. M. Gratsea, E. Liakakou, N. Mihalopoulos, A. Adamopoulos, E. Tsilibari and E. Gerasopoulos, *The combined effect of reduced fossil fuel consumption and increasing biomass combustion on Athens' air quality, as inferred from long term CO measurements*, *Science of the Total Environment*, vol. 592, 2017, pp. 115–123.
  345. L. Fourtziou, E. Liakakou, I. Stavroulas, C. Theodosi, P. Zarmpas, B. Psiloglou, J. Sciare, T. Maggos, K. Bairachtari, A. Bougiatioti, E. Gerasopoulos, R. Sarda-Estève, N. Bonnaire and N. Mihalopoulos, *Multi-tracer approach to characterize domestic wood burning in Athens (Greece) during wintertime*, *Atmospheric Environment*, vol. 148, 2017, pp. 89–101.
  346. A. Saffari, N. Daher, C. Samara, D. Voutsas, A. Kouras, E. Manoli, O. Karagkiozidou, C. Vlachokostas, N. Moussiopoulos, M.M. Shafer, J.J. Schauer and C. Sioutas, *Increased biomass burning due to the economic crisis in Greece and its adverse impact on wintertime air quality in Thessaloniki*, *Environmental Science and Technology*, vol. 47, no. 23, 2013, pp. 13313–13320.
  347. E. Manoli, A. Kouras, O. Karagkiozidou, G. Argyropoulos, D. Voutsas and C. Samara, *Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) at traffic and urban background sites of northern Greece: source apportionment of ambient PAH levels and PAH-induced lung cancer risk*, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 23, no. 4, 2016, pp. 3556–3568.
  348. M. Salapasidou, C. Samara and D. Voutsas, *Endocrine disrupting compounds in the atmosphere of the urban area of Thessaloniki, Greece*, *Atmospheric Environment*, vol. 45, no. 22, 2011, pp. 3720–3729.
  349. K. Κουκουλάκης, *Μελέτη μετασχηματισμού ανθρωπογενών ατμοσφαιρικών ρύπων στην ατμόσφαιρα και σε βιολογικά υγρά*, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημείας, Εθνικό και Καποδιστριακό Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2020.
  350. C. Zhu, K. Kawamura and B. Kunwar, *Effect of biomass burning over the western North Pacific Rim: Wintertime maxima of anhydrosugars in ambient aerosols from Okinawa*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 15, no. 4, 2015, pp. 1959-1973.
  351. A. Mavrakis, S. Lykoudis, A. Christides, S. Daskalakis, A. Tasopoulos, G. Theoharatos, S. Kyvelou and E. Verouti, *AIR QUALITY LEVELS IN A CLOSED INDUSTRIAL BASIN (THRIASSION PLAIN)*, *Fresenius Environmental Bulletin*, vol. 17, no. 4, 2008, pp. 443-454.

352. G. Xu, L. Jiao, B. Zhang, S. Zhao, M. Yuan, Y. Gu, J. Liu and X. Tang, *Spatial and temporal variability of the PM<sub>2.5</sub>/PM<sub>10</sub> ratio in Wuhan, Central China*, *Aerosol and Air Quality Research*, vol. 17, no. 3, 2017, pp. 741–751.
353. H.L. Yin, C.Y. Qiu, Z.X. Ye, S.P. Li and J.F. Liang, *Seasonal variation and source apportionment of organic tracers in PM<sub>10</sub> in Chengdu, China*, *Environmental Geochemistry and Health*, vol. 37, no. 1, 2014, pp. 195–205.
354. N. Galindo, E. Yubero, A. Clemente, J.F. Nicolás, B. Navarro-Selma and J. Crespo, *Insights into the origin and evolution of carbonaceous aerosols in a mediterranean urban environment*, *Chemosphere*, vol. 235, 2019, pp. 636–642.
355. M. Keuken, P. Zandveld, S. van den Elshout, N.A.H. Janssen and G. Hoek, *Air quality and health impact of PM<sub>10</sub> and EC in the city of Rotterdam, the Netherlands in 1985-2008*, *Atmospheric Environment*, vol. 45, no. 30, 2011, pp. 5294–5301.
356. P. Razos and A. Christides, *An Investigation on Heavy Metals in an Industrial Area in Greece*, *International Journal of Environmental Research*, vol. 4, no. 4, 2010, pp. 785–794.
357. K. Srogi, *Monitoring of environmental exposure to polycyclic aromatic hydrocarbons: A review*, *Environmental Chemistry Letters*, vol. 5, no. 4, 2007, pp. 169–195.
358. A. Katsoyiannis, A.J. Sweetman and K.C. Jones, *PAH molecular diagnostic ratios applied to atmospheric sources: A critical evaluation using two decades of source inventory and air concentration data from the UK*, *Environmental Science and Technology*, vol. 45, no. 20, 2011, pp. 8897–8906.
359. K. Kim, S.A. Jahan, E. Kabir and R.J.C. Brown, *A review of airborne polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their human health effects*, *Environment International*, vol. 60, 2013, pp. 71–80.
360. IARC, *Benzo[a]pyrene. IARC Monogr Eval Carcinog Risks Hum. 100F. A review of human carcinogens*, International Agency for Research on Cancer, 2012, pp. 111–144. ISBN 978 92 832 1323 9, ISSN 1017-1606.
361. C. Vasilakos, N. Levi, T. Maggos, J. Hatzianestis, J. Michopoulos and C. Helmis, *Gas-particle concentration and characterization of sources of PAHs in the atmosphere of a suburban area in Athens, Greece*, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 140, no. 1–2, 2007, pp. 45–51.
362. G.M. Pereira, K. Teinilä, D. Custódio, A. Gomes Santos, H. Xian, R. Hillamo, C.A. Alves, J. Bittencourt De Andrade, G. Olimpio Da Rocha, P. Kumar, R. Balasubramanian, M. De Fátima Andrade and P.D.C. Vasconcellos, *Particulate pollutants in the Brazilian city of São Paulo: 1-year investigation for the chemical composition and source apportionment*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 17, no. 19, 2017, pp. 11943–11969.
363. S. Finardi, P. Radice, A. Cecinato, C. Gariazzo, M. Gherardi and P. Romagnoli, *Seasonal variation of PAHs concentration and source attribution through diagnostic ratios analysis*, *Urban Climate*, vol. 22, 2017, pp. 19–34.
364. A.A. Jamhari, M. Sahani, M.T. Latif, K.M. Chan, H.S. Tan, M.F. Khan and N. Mohd Tahir, *Concentration and source identification of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in PM<sub>10</sub> of urban, industrial and semi-urban areas in Malaysia*, *Atmospheric Environment*, vol. 86, 2014, pp. 16–27.
365. M. Tobiszewski and J. Namieśnik, *PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources*, *Environmental Pollution*, vol. 162, 2012, pp. 110–119.
366. M.B. Yunker, R.W. Macdonald, R. Vingarzan, R.H. Mitchell, D. Goyette and S. Sylvestre, *PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition*, *Organic Geochemistry*, vol. 33, no. 4, 2002, pp. 489–515.
367. X. Huang, L. He, M. Hu and Y. Zhang, *Annual variation of particulate organic compounds in PM<sub>2.5</sub> in the urban atmosphere of Beijing*, *Atmospheric Environment*, vol. 40, no. 14, 2006, pp. 2449–2458.
368. S.L. Mkoma and K. Kawamura, *Molecular composition of dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids,  $\alpha$ -dicarbonyls and fatty acids in atmospheric aerosols from Tanzania, East Africa during wet and dry seasons*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 13, no. 4, 2013, pp. 2235–2251.
369. H. Guo, J. Zhou, L. Wang, Y. Zhou, J. Yuan and R. Zhao, *Seasonal Variations and Sources of Carboxylic Acids in PM<sub>2.5</sub> in Wuhan, China*, *Aerosol and Air Quality Research*, vol. 15, no. 2, 2015, pp. 517–528.
370. W.F. Rogge, P.M. Medeiros and B.R.T. Simoneit, *Organic marker compounds for surface soil and fugitive dust from open lot dairies and cattle feedlots*, *Atmospheric Environment*, vol. 40, no. 1, 2006, pp. 27–49.
371. L. Ren, P. Fu, Y. He, J. Hou, J. Chen, C.M. Pavuluri, Y. Sun and Z. Wang, *Molecular distributions and compound-specific stable carbon isotopic compositions of lipids in wintertime aerosols from Beijing*, *Scientific Reports*, vol. 6, 2016, p. 27481.
372. J. Ray and S.R. McDow, *Dicarboxylic acid concentration trends and sampling artifacts*, *Atmospheric Environment*, vol. 39, no. 40, 2005, pp. 7906–7919.
373. S. Kumar, S.G. Aggarwal, P.K. Gupta and K. Kawamura, *Investigation of the tracers for plastic-enriched waste burning aerosols*, *Atmospheric Environment*, vol. 108, 2015, pp. 49–58.

374. H. Liu, K. Kawamura, B. Kunwar, J. Cao, J. Zhang, C. Zhan, J. Zheng, R. Yao, T. Liu and W. Xiao, *Dicarboxylic acids and related compounds in fine particulate matter aerosols in Huangshi, central China*, Journal of the Air and Waste Management Association, vol. 69, no. 4, 2019, pp. 513–526.
375. P. Hegde and K. Kawamura, *Seasonal variations of water-soluble organic carbon, dicarboxylic acids, ketocarboxylic acids, and  $\alpha$ -dicarbonyls in Central Himalayan aerosols*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 12, no. 14, 2012, pp. 6645–6665.
376. M. Jaoui, E.W. Corse, M. Lewandowski, J.H. Offenberg, T.E. Kleindienst and E.O. Edney, *Formation of organic tracers for isoprene SOA under acidic conditions*, Atmospheric Environment, vol. 44, no. 14, 2010, pp. 1798–1805.
377. C.M. Pavuluri, K. Kawamura and T. Swaminathan, *Water-soluble organic carbon, dicarboxylic acids, ketoacids, and  $\alpha$ -dicarbonyls in the tropical Indian aerosols*, Journal of Geophysical Research Atmospheres, vol. 115, no. 11, 2010, p. D11302.
378. H. Bhattarai, E. Saikawa, X. Wan, H. Zhu, K. Ram, S. Gao, S. Kang, Q. Zhang, Y. Zhang, G. Wu, X. Wang, K. Kawamura, P. Fu and Z. Cong, *Levoglucosan as a tracer of biomass burning: Recent progress and perspectives*, Atmospheric Research, vol. 220, 2019, pp. 20–33.
379. D. Hoffmann, A. Tilgner, Y. Iinuma and H. Herrmann, *Atmospheric stability of levoglucosan: A detailed laboratory and modeling study*, Environmental Science and Technology, vol. 44, no. 2, 2010, pp. 694–699.
380. K. Krumal, P. Mikuška, M. Vojtěšek and Z. Večeřa, *Seasonal variations of monosaccharide anhydrides in PM1 and PM2.5 aerosol in urban areas*, Atmospheric Environment, vol. 44, no. 39, 2010, pp. 5148–5155.
381. A. Piazzalunga, M. Anzano, E. Collina, M. Lasagni, F. Lollobrigida, A. Pannocchia, P. Fermo and D. Pitea, *Contribution of wood combustion to PAH and PCDD/F concentrations in two urban sites in Northern Italy*, Journal of Aerosol Science, vol. 56, 2013, pp. 30–40.
382. J. Michałowicz, *Bisphenol A - Sources, toxicity and biotransformation*, Environmental Toxicology and Pharmacology, vol. 37, no. 2, 2014, pp. 738–758.
383. P. Fu and K. Kawamura, *Ubiquity of bisphenol A in the atmosphere*, Environmental Pollution, vol. 158, no. 10, 2010, pp. 3138–3143.
384. M. Salapasidou, C. Samara and D. Voutsas, *Endocrine disrupting compounds in the atmosphere of the urban area of Thessaloniki, Greece*, Atmospheric Environment, vol. 45, no. 22, 2011, pp. 3720–3729.
385. E.A. Bruns, I. El Haddad, J.G. Slowik, D. Kilic, F. Klein, U. Baltensperger and A.S.H. Prévôt, *Identification of significant precursor gases of secondary organic aerosols from residential wood combustion*, Scientific Reports, vol. 6, 2016, p. 27881.
386. X. Ding, Y.Q. Zhang, Q.F. He, Q.Q. Yu, R.Q. Shen, Y. Zhang, Z. Zhang, S.J. Lyu, Q.H. Hu, Y.S. Wang, L.F. Li, W. Song and X.M. Wang, *Spatial and seasonal variations of secondary organic aerosol from terpenoids over China*, Journal of Geophysical Research: Atmospheres, vol. 121, no. 24, 2016, pp. 14661–14678.
387. W. Wang, M.H. Wu, L. Li, T. Zhang, X.D. Liu, J.L. Feng, H.J. Li, Y.J. Wang, G.Y. Sheng, M. Claeys and J.M. Fu, *Polar organic tracers in PM2.5 aerosols from forests in eastern China*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 8, no. 24, 2008, pp. 7507–7518.
388. Y.Q. Zhang, D.H. Chen, X. Ding, J. Li, T. Zhang, J.Q. Wang, Q. Cheng, H. Jiang, W. Song, Y.B. Ou, P.L. Ye, G. Zhang and X.M. Wang, *Impact of anthropogenic emissions on biogenic secondary organic aerosol: Observation in the Pearl River Delta, southern China*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 19, no. 22, 2019, pp. 14403–14415.
389. L. Müller, M.C. Reinnig, K.H. Naumann, H. Saathoff, T.F. Mentel, N.M. Donahue and T. Hoffmann, *Formation of 3-methyl-1,2,3-butanetricarboxylic acid via gas phase oxidation of pinonic acid - A mass spectrometric study of SOA aging*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 12, no. 3, 2012, pp. 1483–1496.
390. C. Wiedinmyer, R.J. Yokelson and B.K. Gullett, *Global emissions of trace gases, particulate matter, and hazardous air pollutants from open burning of domestic waste*, Environmental Science and Technology, vol. 48, no. 16, 2014, pp. 9523–9530.
391. T.J. Christian, R.J. Yokelson, B. Cardenas, L.T. Molina, G. Engling and S.C. Hsu, *Trace gas and particle emissions from domestic and industrial biofuel use and garbage burning in central Mexico*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 10, no. 2, 2010, pp. 565–584.
392. S.K. Akagi, R.J. Yokelson, C. Wiedinmyer, M.J. Alvarado, J.S. Reid, T. Karl, J.D. Crouse and P.O. Wennberg, *Emission factors for open and domestic biomass burning for use in atmospheric models*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 11, no. 9, 2011, pp. 4039–4072.
393. R. Mohanraj, S. Dhanakumar and G. Solaraj, *Polycyclic aromatic hydrocarbons bound to PM2.5 in urban Coimbatore, India with emphasis on source apportionment*, The Scientific World Journal, vol. 2012, 2012, p. 980843.
394. K. Kristensen and M. Glasius, *Organosulfates and oxidation products from biogenic hydrocarbons in fine aerosols from a forest in North West Europe during spring*, Atmospheric Environment, vol. 45, no. 27, 2011, pp. 4546–4556.

395. S.L. Blair, A.C. Macmillan, G.T. Drozd, A.H. Goldstein, R.K. Chu, L. Paša-Tolic, J.B. Shaw, N. Tolic, P. Lin, J. Laskin, A. Laskin and S.A. Nizkorodov, *Molecular Characterization of Organosulfur Compounds in Biodiesel and Diesel Fuel Secondary Organic Aerosol Molecular Characterization of Organosulfur Compounds in Biodiesel and Diesel Fuel Secondary Organic Aerosol*, Environmental Science and Technology, vol. 51, no. 1, 2017, pp. 119–127.
396. M. Passananti, L. Kong, J. Shang, Y. Dupart, S. Perrier, J. Chen, D.J. Donaldson and C. George, Organosulfate Formation through the Heterogeneous Reaction of Sulfur Dioxide with Unsaturated Fatty Acids and Long-Chain Alkenes, *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 55, no. 35, 2016, pp. 10336–10339.
397. R.J. Huang, J. Cao, Y. Chen, L. Yang, J. Shen, Q. You, K. Wang, C. Lin, W. Xu, B. Gao, Y. Li, Q. Chen, T. Hoffmann, C.D. O'Dowd, M. Bilde and M. Glasius, *Organosulfates in atmospheric aerosol: Synthesis and quantitative analysis of PM<sub>2.5</sub> from Xi'an, northwestern China*, Atmospheric Measurement Techniques, vol. 11, no. 6, 2018, pp. 3447–3456.
398. A.P.S. Hettiyadura, E.A. Stone, S. Kundu, Z. Baker, E. Geddes, K. Richards and T. Humphry, *Determination of atmospheric organosulfates using HILIC chromatography with MS detection*, Atmospheric Measurement Techniques, vol. 8, no. 6, 2015, pp. 2347–2358.
399. C.N. Olson, M.M. Galloway, G. Yu, C.J. Hedman, M.R. Lockett, T. Yoon, E.A. Stone, L.M. Smith and F.N. Keutsch, Hydroxycarboxylic Acid-Derived Organosulfates: Synthesis, Stability, and Quantification in Ambient Aerosol, *Environmental Science and Technology*, vol. 45, no. 15, 2011, pp. 6468–6474.
400. Y. Wang, J. Ren, X.H.H. Huang, R. Tong and J.Z. Yu, *Synthesis of Four Monoterpene-derived Organosulfates and their Quantification in Atmospheric Aerosol Samples*, Environmental Science and Technology, vol. 51, no. 12, 2017, pp. 6791–6801.
401. M. Brüggemann, D. Van Pinxteren, Y. Wang, J.Z. Yu and H. Herrmann, *Quantification of known and unknown terpenoid organosulfates in PM<sub>10</sub> using untargeted LC-HRMS/MS: contrasting summertime rural Germany and the North China Plain*, Environmental Chemistry, vol. 16, no. 5, 2019, pp. 333–346.
402. Y. Wang, Y. Zhao, Y. Wang, J-Z. Yu, J. Shao, P. Liu, W. Zhu, Z. Cheng, Z. Li, N. Yan and H. Xiao, *Organosulfates in atmospheric aerosols in Shanghai, China: seasonal and interannual variability, origin, and formation mechanisms*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 21, no. 4, 2021, pp. 2959–2980.
403. J. Martinsson, G. Monteil, M.K. Sporre, A. Maria, K. Hansen, A. Kristensson, K.E. Stenström, E. Swietlicki and M. Glasius, Exploring sources of biogenic secondary organic aerosol compounds using chemical analysis and the FLEXPART model, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 17, no. 18, 2017, pp. 11025–11040.
404. Y. Ma, X. Xu, W. Song, F. Geng and L. Wang, *Seasonal and diurnal variations of particulate organosulfates in urban Shanghai, China*, Atmospheric Environment, vol. 85, 2014, pp. 152–160.
405. A.P.S. Hettiyadura, I.M. Al-Naiema, D.D. Hughes, T. Fang and E. A. Stone, *Organosulfates in Atlanta, Georgia: Anthropogenic influences on biogenic secondary organic aerosol formation*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 19, no. 5, 2019, pp. 3191–3206.
406. B. Nozière, S. Ekström, T. Alsberg and S. Holmström, *Radical-initiated formation of organosulfates and surfactants in atmospheric aerosols*, Geophysical Research Letters, vol. 37, no. 5, 2010, p. L05806.
407. J. Schindelka, Y. Iinuma, D. Hoffmann and H. Herrmann, *Sulfate radical-initiated formation of isoprene-derived organosulfates in atmospheric aerosols*, Faraday Discussions, vol. 165, 2013, pp. 237–259.
408. M.N. Chan, J.D. Surratt, A.W.H. Chan, K. Schilling, J.H. Offenberg, M. Lewandowski, E.O. Edney, T.E. Kleindienst, M. Jaoui, E.S. Edgerton, R.L. Tanner, S.L. Shaw, M. Zheng, E.M. Knipping and J.H. Seinfeld, *Influence of aerosol acidity on the chemical composition of secondary organic aerosol from  $\beta$ -caryophyllene*, Atmospheric Chemistry and Physics, vol. 11, no. 4, 2011, pp. 1735–1751.
409. A. Mutzel, L. Poulain, T. Berndt, Y. Iinuma, M. Rodigast, O. Bo, S. Richters, G. Spindler, M. Sipila, T. Jokinen, M. Kulmala and H. Herrmann, Highly Oxidized Multifunctional Organic Compounds Observed in Tropospheric Particles: A Field and Laboratory Study, *Environmental Science and Technology*, vol. 49, no. 13, 2015, pp. 7754–7761.
410. D. Cai, X. Wang, J. Chen and X. Li, *Molecular Characterization of Organosulfates in Highly Polluted Atmosphere Using Ultra-High-Resolution Mass Spectrometry*, Journal of Geophysical Research Atmospheres, vol. 125, no. 8, 2020, p. 2019JD032253.
411. T. Cui, Z. Zeng, E.O. dos Santos, Z. Zhang, Y. Chen, Y. Zhang, C.A. Rose, S.H. Budisulistiorini, L.B. Collins, W.M. Bodnar, R.A.F. de Souza, S.T. Martin, C.M. Machado, B.J. Turpin, A. Gold, A.P. Ault and J.D. Surratt, *Development of a Hydrophilic Interaction Liquid Chromatography (HILIC) Method for the Chemical Characterization of Water-Soluble Isoprene Epoxydiol (IEPOX)-Derived Secondary Organic Aerosol*, Environmental Science: Processes and Impacts, vol. 20, no. 11, 2018, pp. 1524–1536.

412. Y. Gómez-González, W. Wang, R. Vermeylen, X. Chi, J. Neiryneck, I.A. Janssens, W. Maenhaut and M. Claeys, *Chemical characterisation of atmospheric aerosols during a 2007 summer field campaign at Brasschaat, Belgium: Sources and source processes of biogenic secondary organic aerosol*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 12, no. 1, 2012, pp. 125–138.
413. K.E. Yttri, D. Simpson, J.K. Nojgaard, K. Kristensen, J. Genberg, K. Stenström, E. Swietlicki, R. Hillamo, M. Aurela, H. Bauer, J.H. Offenberg M. Jaoui, C. Dye, S. Eckhardt, J.F. Burkhardt, A. Stohl and M. Glasius, *Source apportionment of the summer time carbonaceous aerosol at Nordic rural background sites*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 11, no. 24, 2011, pp. 13339–13357.
414. D.D. Hughes and E.A. Stone, *Organosulfates in the Midwestern United States: abundance, composition and stability*, *Environmental Chemistry*, vol. 16, no. 5, 2019, pp. 312–322.
415. Y. Iinuma, C. Müller, T. Berndt, O. Böge, M. Claeys and H. Herrmann, *Evidence for the existence of organosulfates from  $\beta$ -pinene ozonolysis in ambient secondary organic aerosol*, *Environmental Science and Technology*, vol. 41, no. 19, 2007, pp. 6678–6683.
416. K.J. Zarzana, V. Selimovic, A.R. Koss, K. Sekimoto, M.M. Coggon, B. Yuan, W.P. Dubé, R.J. Yokelson, C. Warneke, J.A. De Gouw, J.M. Roberts and S.S. Brown, *Primary emissions of glyoxal and methylglyoxal from laboratory measurements of open biomass burning*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 18, no. 20, 2018, pp. 15451–15470.
417. H. Akimoto, *Fundamental Heterogeneous Reaction Chemistry Related to Secondary Organic Aerosols (SOA) in the Atmosphere*, *Monographs on Environment, Earth and Planets*, vol. 4, no. 1, 2016, pp. 1–45.
418. A.M.K. Hansen, K. Kristensen, Q.T. Nguyen, A. Zare, F. Cozzi, J.K. Nøjgaard, H. Skov, J. Brandt, J.H. Christensen, J. Ström, P. Tunved, R. Krejci and M. Glasius, *Organosulfates and organic acids in Arctic aerosols: Speciation, annual variation and concentration levels*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 14, no. 15, 2014, pp. 7807–7823.
419. L. Huang, T. Liu and V.H. Grassian, *Radical-Initiated Formation of Aromatic Organosulfates and Sulfonates in the Aqueous Phase*, *Environmental Science and Technology*, vol. 54, no. 19, 2020, pp. 11857–11864.
420. S. Staudt, S. Kundu, H. Lehmler, X. He, T. Cui, Y. Lin, K. Kristensen, M. Glasius, X. Zhang, R.J. Weber, J.D. Surratt and E.A. Stone, *Aromatic organosulfates in atmospheric aerosols: Synthesis, characterization, and abundance*, *Atmospheric Environment*, vol. 94, 2014, pp. 366–373.
421. S. Tao, X. Lu, N. Levac, A.P. Bateman, T.B. Nguyen, D.L. Bones, S.A. Nizkorodov, J. Laskin, A. Laskin and X. Yang, *Molecular characterization of organosulfates in organic aerosols from Shanghai and Los Angeles urban areas by nanospray-desorption electrospray ionization high-resolution mass spectrometry*, *Environmental Science and Technology*, vol. 48, no. 18, 2014, pp. 10993–11001.
422. A.P.S. Hettiyadura, T. Jayarathne, K. Baumann, A.H. Goldstein, J.A. De Gouw, A. Koss, F.N. Keutsch, K. Skog and E.A. Stone, *Qualitative and quantitative analysis of atmospheric organosulfates in Centreville, Alabama*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 17, no. 2, 2017, pp. 1343–1359.
423. M.S. Shalamzari, R. Vermeylen, F. Blockhuys, T.E. Kleindienst, M. Lewandowski, R. Szmigielski, K.J. Rudzinski, G. Spólnik, W. Danikiewicz, W. Maenhaut and M. Claeys, *Characterization of polar organosulfates in secondary organic aerosol from the unsaturated aldehydes 2-E-pentenal, 2-E-hexenal, and 3-Z-hexenal*, *Atmospheric Chemistry and Physics*, vol. 16, no. 11, 2016, pp. 7135–7148.
424. H. Fang, S. Luo, X. Huang, X. Fu, S. Xiao, J. Zeng, J. Wang, Y. Zhang and X. Wang, *Ambient naphthalene and methyl-naphthalenes observed at an urban site in the Pearl River Delta region: Sources and contributions to secondary organic aerosol*, *Atmospheric Environment*, vol. 252, no. October 2020, 2021, p. 118295.
425. P. Wach, G. Spólnik, J.D. Surratt, K. Blaziak, K.J. Rudzinski, Y.H. Lin, W. Maenhaut, W. Danikiewicz, M. Claeys and R. Szmigielski, *Structural characterization of lactone-containing MW 212 organosulfates originating from isoprene oxidation in ambient fine aerosol*, *Environmental Science and Technology*, vol. 54, no. 3, 2020, pp. 1415–1424.
426. Y. Wang, M. Hu, Y.C. Wang, X. Li, X. Fang, R. Tang, S. Lu, Y. Wu, S. Guo, Z. Wu, M. Hallquist and J.Z. Yu, *Comparative Study of Particulate Organosulfates in Contrasting Atmospheric Environments: Field Evidence for the Significant Influence of Anthropogenic Sulfate and NO<sub>x</sub>*, *Environmental Science and Technology Letters*, vol. 7, no. 11, 2020, pp. 787–794.