



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΜΑΚΕΔΟΝΙΑΣ

Τμήμα Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων

Διπλωματική Εργασία

« Προσδιορισμός πτητικών οργανικών ενώσεων (Volatile Organic Compounds, VOCs) στο αστικό κέντρο της Κοζάνης »

Του Φοιτητή

Λιμπιτάκη Αντωνίου Α.Ε.Μ.: 55

Επιτροπή

Ι. Μπάρτζης

Ε. Κικκινίδης

Γ. Μαρνέλος

Α.Π.Θ. - ΤΜΗΜΑ
ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ
ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΩΝ ΠΟΡΩΝ
Αριθμ. Εισαγ.: 1365
Ημερομηνία: 10/11/04

Κοζάνη, Νοέμβρης 2004

1. ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	- 1 -
2. ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	- 3 -
3. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	- 4 -
4. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ.....	- 6 -
5. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ.....	- 7 -
6. ΠΗΓΕΣ.....	- 13 -
7. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ.....	- 15 -
8. Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΝΜΗCs ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΑ.....	- 16 -
8.1. Αλκάνια.....	- 16 -
8.2. Αλκένια (ή ολεφίνες).....	- 22 -
α. Αντίδραση με OH.....	- 22 -
β. Αντίδραση με NO ₃	- 27 -
γ. Αντίδραση με το όζον.....	- 29 -
8.3. Αρωματικές ενώσεις.....	- 33 -
9. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΒΙΟΓΕΝΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ.....	- 39 -
9.1. Ισοπρένιο (ή 2-μέθυλο-βουταδιένιο 1,3).....	- 41 -
9.2. Άλλοι υδρογονάνθρακες βιογενούς προέλευσης.....	- 46 -
10. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΟΖΟΛ (SOA).....	- 46 -
11. Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΛΟΓΟΥ VOC / NO _x ΣΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΟΖΟΝΤΟΣ.....	- 49 -
12. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ (VOCs).....	- 51 -
12.1. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ (Gas Chromatography, GC).....	- 51 -
12.1.1. Γενικά.....	- 51 -
12.1.2. Φέρον αέριο (Carrier gas).....	- 53 -
12.1.3. Θάλαμος εισαγωγής δείγματος (Sample injection).....	- 54 -
12.1.4. Στήλη αεριο- χρωματογραφίας (Column).....	- 55 -
12.1.5.Θάλαμος θερμάνσεως της στήλης (Oven).....	- 57 -
12.1.6. Σύστημα ανίχνευσης (Detector) των ουσιών που βγαίνουν από τη στήλη, το οποίο δια μέσου ηλεκτρονικού ενισχυτή συνδέεται με καταγραφέα (Recorder).....	- 58 -
12.1.7. Ρυθμιστής πίεσης (pressure regulator).....	- 59 -
12.1.8. Εφαρμογές της αέριας χρωματογραφίας.....	- 60 -
12.1.8.1. Ποιοτική ανάλυση.....	- 60 -
12.1.8.2. Ποσοτική ανάλυση.....	- 63 -
12.2. ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ (Mass spectrometry).....	- 64 -
12.2.1. Γενικά.....	- 64 -
12.2.2. Σύστημα εισαγωγής δείγματος και θάλαμος ιονισμού- επιταχυντής.....	- 66 -
12.2.3. Αναλυτής μαζών- μαγνήτης (analyzer tube- magnet).....	- 66 -
12.2.4. Συλλέκτης ιόντων (ion collector).....	- 67 -
12.2.5. Καταγραφέας.....	- 67 -
12.2.6. Φάσμα μαζών – ερμηνεία- ποιοτική ανάλυση.....	- 67 -

12.3. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ – ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ (GC-MS).....	- 68 -
12.3.1. Γενικά.....	- 68 -
13. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	- 71 -
13.1. Γενικά.....	- 72 -
13.2. Δειγματοληψία	- 73 -
13.3. Ανάλυση δειγμάτων	- 75 -
13.4. Αποτελέσματα - Επεξεργασία αποτελεσμάτων	- 77 -
13.5. Μετεωρολογικά Δεδομένα	- 87 -
13.6. Συσχετίσεις και λόγοι συγκεντρώσεων.....	- 95 -
13.7. Γενικά συμπεράσματα.....	- 100 -
14. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	- 101 -

2. ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία διαπραγματεύεται μια μεγάλη κατηγορία ενώσεων, τις πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compound, VOC). Η σχετικά υψηλές τιμές τάσης ατμών (μεγάλη πτητικότητα) που παρουσιάζουν αυτές οι ενώσεις σε συνήθεις θερμοκρασίες περιβάλλοντος, έχουν ως αποτέλεσμα την έντονη παρουσία τους στη γενικότερη σύσταση της ατμόσφαιρας. Δεδομένης της προέλευσης των ενώσεων αυτών, που λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια του εδάφους από βιογενείς και ανθρωπογενείς πηγές, επηρεάζεται κυρίως η σύσταση του κατώτερου στρώματος της ατμόσφαιρας, η τροπόσφαιρα.

Η παρουσία των VOC στην τροπόσφαιρα έχει σαν αποτέλεσμα την έναρξη μιας ακολουθίας αντιδράσεων οξειδωσης και υποβιβασμού τους σε δευτερογενείς οργανικές ενώσεις. Οι ενώσεις που προκύπτουν λόγω της οξειδωσης, κάτω από συγκεκριμένες ατμοσφαιρικές συνθήκες, οδηγούνται προς τον σχηματισμό των δευτερογενών οργανικών αερολυμάτων (Secondary Organic Aerosols, SOA). Οι ενώσεις SOA έχουν μορφή αερολύματος και συμβάλλουν στη σωματιδιακή επιβάρυνση της ατμόσφαιρας, καθώς και στον κλονισμό της ανθρώπινης υγείας. Ωστόσο, η χημεία τους και ο ακριβής καθορισμός της προέλευσης των ενώσεων SOA βρίσκεται ακόμα σε πρώιμα στάδια έρευνας.

Η εργασία χωρίζεται σε δύο βασικά σκέλη. Στο πρώτο σκέλος γίνεται αναφορά στην τροποσφαιρική χημεία των VOCs και την δημιουργία δευτερογενών ενώσεων οξειδωσης και το δεύτερο μέρος αφορά πειραματικές μετρήσεις ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων που έλαβαν χώρα στο αστικό κέντρο της Κοζάνης.

Οι μετρούμενες συγκεντρώσεις των VOCs κυμαίνονται από μη-προσδιορίσιμη συγκέντρωση (Non Defined, N.D.) έως $33,62 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Από όλες τις ενώσεις που μετρήθηκαν, το τολουόλιο είχε την υψηλότερη συγκέντρωση. Οι ενώσεις τολουόλιο, μ-ξυλόλιο, βενζόλιο και ο-ξυλόλιο (αποκαλούμενα ως BTX) είναι τα κύρια συστατικά του συνόλου των δειγμάτων, αποτελώντας πάνω από το 89% των συνολικών VOCs που ανιχνεύτηκαν.

Συγκριτικά με άλλες παρόμοιες μετρήσεις [E. Bakeas and P.A. Siskos, 1996; S.C. Lee et al., 2002; B.Rappengluck et al., 1998; G. Fernandez-Martinez et al.,

Kwangsam Na et al., 2000;] που έχουν γίνει σε αστικά κέντρα άλλων πόλεων, τα επίπεδα των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων VOCs που μετρήθηκαν στο αστικό κέντρο της Κοζάνης εμφανίζουν σχετικά μειωμένες τιμές, χαρακτηρίζοντας την από μια **μέση ατμοσφαιρική επιβάρυνση**, η οποία φαίνεται να προέρχεται από τις εκλύσεις των αυτοκινήτων, βάσει των συσχετίσεων (συσχετίσεις μεταξύ των ενώσεων BTX κοντά στην μονάδα) και των λόγων που εξάγονται (λόγος B/T=1/3).

3. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το λεγόμενο **σύστημα της αέριας ρύπανσης** είναι σχετικά απλό: Οι διάφορες ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν ως επακόλουθο την εκπομπή αέριων ρύπων. Στην ατμόσφαιρα, οι ρύποι αυτοί μεταφέρονται λόγω της κίνησης των αέριων μαζών, ενώ παράλληλα είναι δυνατόν να υποστούν ποικίλους φυσικούς ή χημικούς μετασχηματισμούς. Το είδος και η ποσότητα των ρύπων που προσεγγίζουν τους διάφορους «αποδέκτες» (που μπορεί να είναι άνθρωποι, άλλοι ζώντες οργανισμοί ή υλικά) προσδιορίζουν τα επίπεδα ρύπανσης, και είναι καθοριστικά για την ποιότητα του αέρα, την κατάσταση των οικοσυστημάτων και την υγεία των ανθρώπων.

Εξ ορισμού, **ρύποι** είναι οι ουσίες που μπορούν να προξενήσουν αρνητικές συνέπειες στον άνθρωπο και το περιβάλλον του. Προφανώς, ο χαρακτηρισμός μιας ουσίας ως ρύπου δεν μπορεί παρά να στηριχθεί στις, συχνά περιορισμένες, γνώσεις μας σχετικά με τις βραχυχρόνιες και μακροχρόνιες επιδράσεις που οι διάφορες χημικές ενώσεις μπορούν να έχουν στα διάφορα οικοσυστήματα. Η διάκριση ανάμεσα σε ρύπους και ακίνδυνες ουσίες συχνά δυσχεραίνεται από χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην ατμόσφαιρα και είναι δυνατόν να μετατρέψουν μια χημική ένωση σε έναν επικίνδυνο ρύπο.

Όταν οι ανθρωπογενείς εκπομπές ρύπων παύουν να είναι αμελητέες σε σύγκριση με τις εκπομπές στην φύση, πληρούται η αναγκαία συνθήκη για την διατάραξη των υφιστάμενων ισορροπιών στο ατμοσφαιρικό περιβάλλον από ανθρώπινες δραστηριότητες. Αν εξαιρεθούν εκπομπές κατά τις εκρήξεις ηφαιστειών, οι εκπομπές στην φύση δεν μεταβάλλονται σημαντικά με το χρόνο. Αντίθετα, οι

ανθρωπογενείς εκπομπές αυξάνονται διαρκώς λόγω της συνεχούς αύξησης του πληθυσμού της γης και των βιομηχανικών δραστηριοτήτων.

Στη περίπτωση χημικά δραστικών ρύπων είναι δυνατόν να μην έχουμε διαταραχή ισορροπιών, ακόμα και αν οι ανθρωπογενείς εκπομπές υπερβαίνουν τις φυσικές εκπομπές. Προϋπόθεση για αυτό είναι προφανώς οι χημικές αντιδράσεις να μην οδηγούν σε αυξημένες συγκεντρώσεις άλλων επιβλαβών ουσιών (των λεγόμενων **δευτερογενών ρύπων**)

Καθώς η ποιότητα της ατμόσφαιρας στις πόλεις παγκοσμίως υποβαθμίζεται διαρκώς και ο άνθρωπος ανησυχεί για την υγεία του, ο έλεγχος της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα επεκτάθηκε από τους κλασικούς αέριους ρυπαντές (CO, SO₂, NO, O₃, PM) σε μετρήσεις μερικών τοξικών αέριων ρυπαντών (Toxic Air Pollutants, TAPs) όπως είναι οι πτητικές οργανικές ενώσεις. Η εκτίμηση των πτητικών οργανικών ενώσεων (Volatile Organic Compounds) έχει γίνει ένα σημαντικό κομμάτι των μετρήσεων της ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα. Οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) αποτελούν μια μεγάλη ομάδα ενώσεων οι οποίες συναντώνται σε αέρια μορφή, για τυπικές ατμοσφαιρικές συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Οι ενώσεις αυτές θεωρούνται σημαντικοί αέριοι ρύποι, οι οποίοι παίζουν βασικό ρόλο στο σχηματισμό του φωτοχημικού νέφους, ευνοώντας τον σχηματισμό τροποσφαιρικού όζοντος και άλλων φωτοχημικών οξειδωτικών. Τις τελευταίες δεκαετίες έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για τον προσδιορισμό των ενώσεων αυτών. Η European Environmental Agency [De Leeuw F. and Bogman, 2001] δημοσίευσε μια μειωτική τάση στις ακραίες μέγιστες τιμές και μια αυξητική τάση στις μέσες τιμές συγκεντρώσεων του όζοντος την περίοδο 1994-1999, δείχνοντας ότι, μακροπρόθεσμα, η έκθεση του πληθυσμού στο όζον έχει αυξηθεί. Έρευνες έχουν επικεντρωθεί στον προσδιορισμό των επιπέδων VOCs στις πόλεις, αλλά και σε προαστιακές περιοχές, και ιδιαίτερα στις μετρήσεις αρωματικών οργανικών ενώσεων εξαιτίας της καρκινογενούς φύσης τους.

Η παρουσία των VOC στην ατμόσφαιρα έχει σαν αποτέλεσμα την έναρξη μιας ακολουθίας αντιδράσεων οξείδωσης και υποβιβασμού τους σε δευτερογενείς οργανικές ενώσεις. Οι ενώσεις οξείδωσης, κάτω από συγκεκριμένες ατμοσφαιρικές συνθήκες, οδηγούνται προς τον σχηματισμό των δευτερογενών οργανικών αεροζόλ (Secondary Organic Aerosols, SOA). Οι ενώσεις SOA έχουν μορφή αερολύματος και συμβάλλουν στη σωματιδιακή επιβάρυνση της ατμόσφαιρας, καθώς και στον

κλωνισμό της ανθρώπινης υγείας. Ωστόσο, η χημεία τους και ο ακριβής καθορισμός της προέλευσης των ενώσεων SOA βρίσκεται ακόμα σε πρώιμα στάδια έρευνας.

Ο σκοπός της εργασίας είναι ο προσδιορισμός των επιπέδων των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) στην πόλη της Κοζάνης και πώς μεταβάλλονται αυτά τα επίπεδα στη διάρκεια της ημέρας, έτσι ώστε να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για την ποιότητα του αέρα της πόλης και για την προέλευση των μετρούμενων ρύπων. Για τις μετρήσεις έχουν επιλεγεί έντεκα ενώσεις από την ειδικότερη κατηγορία των VOCs, των πτητικών οργανικών υδρογονανθράκων:

-Αλειφατικοί υδρογονάνθρακες: οκτάνιο

-Αρωματικοί: βενζόλιο, τολουόλιο, μ-ξυλόλιο, ο-ξυλόλιο, 1,3,5-τριμεθυλοβενζόλιο

-Βιογενείς: α- και β-πινένιο, δ-λιμονένιο, β-μυρκένιο, 3-καρένιο.

4. ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ

Ο όρος πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds, VOCs) χρησιμοποιείται για το σύνολο των οργανικών ενώσεων που βρίσκονται υπό την αέρια φάση στην ατμόσφαιρα, εξαιρώντας το CO και το CO₂ [Atmospheric Chemistry and Physics, John H. Seinfeld]. Ο κατάλογος NAPAP (National Acid Assessment Program) των Η.Π.Α. για τις ανθρωπογενείς εκλύσεις VOCs αναφέρει πάνω από 600 διαφορετικές ενώσεις [Placet et al., 1990].

Μια πρώτη, γενική, κατάταξη των VOCs σε κατηγορίες μπορεί να γίνει βάσει της χημικής τους δομής. Έτσι, οι πτητικές οργανικές ενώσεις μπορούν να χωριστούν στους

-αλειφατικούς υδρογονάνθρακες.

-αρωματικούς υδρογονάνθρακες:

βενζόλιο, τολουόλιο, εθυλοβενζόλιο, ξυλόλιο, στυρένιο, ισοπροπυλοβενζόλιο, n-προπυλοβενζόλιο, 1,3,5-τριμεθυλο-βενζόλιο, 1,2,4-τριμεθυλοβενζόλιο.

-χλωριωμένους υδρογονάνθρακες:

1,2-διχλωρομεθάνιο, 1,2-διχλωροπροπάνιο, βρωμοδιχλωρομεθάνιο,
τετραχλωρομεθάνιο, 1,1,2,2-τετραχλωρομεθάνιο, 1,4-διχλωροβενζόλιο, 1,3-
διχλωροβενζόλιο, 1,2-διχλωροβενζόλιο.

-πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH):

ναφθαλένιο, 2-μέθυλο-ναφθαλένιο, ακεναφθένιο.

-Αλδεΐδες.

-Κετόνες

-Αιθέρες.

-Αλκοόλες

-Οξέα

Επικεντρώνοντας στους υδρογονάνθρακες εκτός του μεθανίου, χρησιμοποιείται ο όρος NMHCs (Nonmethane HydroCarbons).

Ο όρος βιογενείς πτητικές οργανικές ενώσεις (βιογενή VOCs) εμπεριέχει οργανικές αέριες ενώσεις πλην των CO₂ και CO.

Ο όρος βιογενή VOC περιλαμβάνει τα [Atkinson, 2000; Dodge, 2000]:

-ισοπρένιο

-μια σειρά από μονοτερπένια και sesquiterpenes

-οξυγονωμένα VOCs (BOVOC), τα οποία εκλύονται από την βλάστηση (π.χ. μεθανόλη)

-ένας αριθμός αλκανίων (C₄-C₉ n-αλκάνια, καθώς και αρκετές διακλαδώσεις και κυκλό-αλκάνια)

-αλκένια (C₂-C₄ 1-αλκένια, καθώς και 1-εξένιο, ισοβουτένιο και trans-2-βουτένιο)

Ο κατάλογος των εκπομπών έχει δείξει ότι το ισοπρένιο και τα μονοτερπένια τις συχνότερα εμφανιζόμενες ενώσεις.

5. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ

Για να σχηματίσει κάποιος μια ολοκληρωμένη άποψη για τα επίπεδα των εκλύσεων VOCs, χρειάζεται να αποσαφηνίσει όχι μόνο το σύνολό τους (total VOC), αλλά και τις επιμέρους συγκεκριμένες ενώσεις που συνιστούν το σύνολο των VOC, καθώς η χημική συμπεριφορά των επιμέρους ενώσεων ποικίλει. Παρακάτω δίνονται οι φυσικές και

χημικές ιδιότητες μιας μεγάλης κατηγορίας των VOCs, των αλειφατικών υδρογονανθράκων.

ΚΟΡΕΣΜΕΝΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ Η' ΑΛΚΑΝΙΑ

Τύπος C_nH_{2n+2} $n=1,2,\dots$

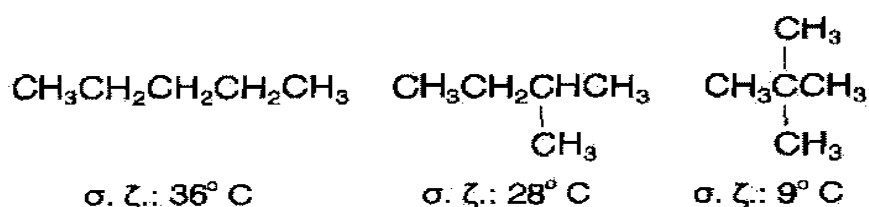
Ρίζες (αλκύλια): C_nH_{2n+1} ή R

Φυσικές ιδιότητες

Τα 4 πρώτα μέλη είναι αέρια. Τα αλκάνια με 5 - 7 άτομα C είναι υγρά (εκτός από το νεοπεντάνιο) και τα ανώτερα μέλη στερεά.

Είναι αδιάλυτα σε πολικούς διαλύτες (H_2O, ROH) και διαλυτά σε μη πολικούς διαλύτες (άλλους υδρογονάνθρακες, CCl_4 κ.λπ.).

Τα σημεία ζέσεως των μη διακλαδισμένων αλκανίων αυξάνουν με την αύξηση του αριθμού ατόμων της ανθρακικής αλυσίδας. Ενώ με την προσθήκη διακλαδώσεων ($-CH_3$) στην ανθρακική αλυσίδα, τα σημεία ζέσεως ελαττώνονται:



Οι δυνάμεις έλξης μεταξύ των μορίων των αλκανίων είναι δυνάμεις Van der Waals και η ισχύς τους είναι ανάλογη ως προς την επιφάνεια επαφής των μορίων.

Χημικές ιδιότητες

1) Πυρόλυση

Τα αλκάνια με ισχυρή θέρμανση ($500^\circ C$ περίπου) σε κλειστά δοχεία χωρίς αέρα δίνουν ένα σύνολο από αντιδράσεις όπως: διασπάσεις, αφυδρογονώσεις, ισομεριώσεις, κυκλο-ποιήσεις. Όλο αυτό το φαινόμενο ονομάζεται πυρόλυση.

Το είδος των προϊόντων εξαρτάται από το αλκάνιο, τη θερμοκρασία, την πίεση και τους καταλύτες.

2) Αντικατάσταση

Τα υδρογόνα των αλκανίων (ένα ή περισσότερα) μπορούν να αντικατασταθούν από άτομα στοιχείων ή συγκροτήματα ατόμων. Έτσι έχουμε τις αντιδράσεις:

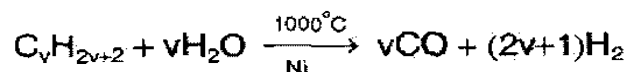
2α) Αλογόνωση (Αντικατάσταση H από αλογόνο - X)

2β) Σουλφούρωση (Αντικατάσταση H από σουλφομάδα -SO₃H)

3) Οξείδωση

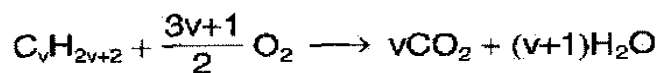
3α) Τα ανώτερα μέλη οξειδώνονται από το O₃ του αέρα και δίνουν μίγμα ανώτερων λιπαρών οξέων.

3β) Τα αλκάνια οξειδώνονται από υδρατμούς σύμφωνα με την



4) Καύση

Τέλεια καύση



Η καύση των αλκανίων γίνεται εύκολα και το ποσό της θερμότητας που ελευθερώνεται δίνεται εμπειρικά από τη σχέση $Q = (157n+55)$ kcal / mol.

ΑΚΟΡΕΣΤΟΙ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΜΕ 1 ΔΙΠΛΟ ΔΕΣΜΟ Η' ΑΛΚΕΝΙΑ Η' ΟΛΕΦΙΝΕΣ

Τύπος C_nH_{2n} n=2,3,4,...

Φυσικές Ιδιότητες

Τα αλκένια έχουν μεγαλύτερη πολικότητα γι' αυτό το σημείο ζέσεως τους είναι μεγαλύτερο από το σημείο ζέσεως των αντίστοιχων αλκανίων. Γενικά τα αλκένια έχουν παρόμοιες φυσικές ιδιότητες με τα αλκάνια και αέρια είναι μόνο τα τρία πρώτα μέλη της σειράς. Όλα τα αλκένια έχουν την ίδια εκατοστιαία σύσταση $(\text{CH}_2)_n \rightarrow 85,7\% \text{ C}, 14,3\% \text{ H}$.

Χημικές Ιδιότητες

1) Προσθήκη

Στις αντιδράσεις προσθήκης συμβαίνει ανόρθωση του διπλού δεσμού, με αποτέλεσμα το σχηματισμό κορεσμένων παραγώγων. Κατά τις αντιδράσεις αυτές γίνεται διάσπαση του διπλού δεσμού προς απλό δεσμό και στους δύο άνθρακες προστίθενται διάφορα στοιχεία ή ενώσεις που λέγονται προσθήματα. Αυτό συμβαίνει γιατί οι δύο δεσμοί διαφέρουν ως προς την σταθερότητα τους. Γενικά οι αντιδράσεις προσθήκης είναι **εξώθερμες αντιδράσεις**.

2) Αντικατάσταση

Τα αλκένια στην δίνουν συνήθως λίγες αντιδράσεις αντικατάστασης με αλογόνα, αφού η παρουσία του διπλού δεσμού ευνοεί περισσότερο τις αντιδράσεις ανόρθωσης του διπλού δεσμού (αντιδράσεις προσθήκης)

3) Πολυμερισμός

Οι ακόρεστες ενώσεις με την επίδραση διαφόρων καταλυτών πολυμερίζονται, δηλαδή σχηματίζονται μεγαλομοριακές ενώσεις με τη συνένωση πολλών μορίων. Οι πολυμερείς ενώσεις έχουν την ίδια εκατοστιαία σύσταση αλλά πολλαπλάσιο μοριακό βάρος.

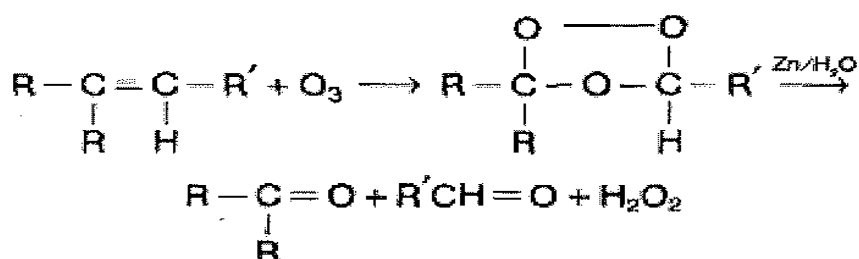
4) Οξείδωση

Τα αλκένια οξειδώνονται από διάφορα οξειδωτικά

4α) Με KMnO_4 ή $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ σχηματίζονται αρχικά διόλες που στη συνέχεια οξειδώνονται σε οξέα ή κετόνες.

4β) Με όζον (O₃) οζονόλυση

Επίδραση του όζοντος σε αλκένια οδηγεί στο σχηματισμό οζονιδίων που τελικά μετατρέπονται σε καρβονυλικές ενώσεις. Π.χ.



ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΕΣ ΜΕ ΔΥΟ ΔΙΠΛΟΥΣ ΔΕΣΜΟΥΣ Ή ΑΛΚΑΔΙΕΝΙΑ

Τύπος C_vH_{2v-2} v = 3, 4...

Διάκριση

1) Αλκαδιένια με απομακρυσμένους τους δύο διπλούς δεσμούς.

2) Τα αλλένια με γειτονικούς τους δύο διπλούς δεσμούς.

Π.χ. R-CH = C = CH₂

3) Τα **συζυγιακά** διένια όπου ανάμεσα στους δύο διπλούς δεσμούς παρεμβάλλεται ένας απλός δεσμός.

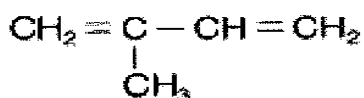
Π.χ. RCH=CH-CH=CHR'

Τύπος C_vH₂₋₂ v ≥ 4

Κυριότερα συζυγιακά διένια είναι:



βουταδιένιο 1, 3



μεθυλο - βουταδιένιο 1,3 ή ισοπρένια

Χημικές ιδιότητες συζυγιακών διενίων

Προσθήκη

6. ΠΗΓΕΣ

Οι VOCs εκλύονται από ανθρωπογενείς και βιογενείς πηγές. Ανθρωπογενείς εκλύσεις συμβαίνουν σε κατοικήσιμες και βιομηχανικές περιοχές, όπου οι φυσικές εκπομπές είναι σχετικά μικρές. Οι σπουδαιότερες πηγές ανθρωπογενών εκπομπών είναι:

- καύσεις σε σταθερά σημεία (π.χ. καύσεις ξύλων στα σπίτια)
- κινητές πηγές (καύσεις ΜΕΚ, αναθυμιάσεις)
- χρήση διαλυτών
- εφαρμογές παρασιτοκτόνων / λιπασμάτων
- η εμπορία καυσίμων (αποθήκευση, μεταφορά καυσίμων)
- σταθμοί παραγωγής ενέργειας που καίνε ορυκτά καύσιμα
- ένα πλήθος βιομηχανικών διαδικασιών

Η ΕΡΑ υπολογίζει ότι η χρήση διαλυτών για διάφορους σκοπούς (στις γραφικές τέχνες, εφαρμογές βαψίματος, επεξεργασία επιφανειών, στεγνό καθάρισμα των ρούχων, χρήση απορρυπαντικών στο σπίτι) έχει ως αποτέλεσμα την εκπομπή περίπου 6,4 εκατομμυρίων τόνων VOCs το 1995 (28% των συνολικών ανθρωπογενών εκλύσεων).

Οι σπουδαιότερες πηγές βιογενών εκλύσεων είναι:

- τα δάση
- γρασιδότοποι / λιβάδια
- υδροβιότοποι
- πυρκαγιές στα δάση και στους γρασιδότοπους

Τα δάση ανταλλάσσουν αέριες ενώσεις με την ατμόσφαιρα. Με τη διαπνοή των φύλλων και τη φωτοσύνθεση σχηματίζεται CO₂ και εκλύονται VOCs, λειτουργώντας ως καταβόθρα / πηγή των NO_x και O₃. Όλες αυτές οι συνεχείς αλλαγές είναι μέρος ενός κύκλου διεργασιών της φύσης στην περίοδο του έτους που επιδρούν στην δραστηριότητα των δασών και του περιβάλλοντος.

Επικρατεί μεγάλη αβεβαιότητα όσον αφορά στη σχετική συνεισφορά των ανθρωπογενών και βιογενών VOCs. Ο περιορισμός του προβλήματος του τροποσφαιρικού όζοντος εξαρτάται άμεσα από τον ακριβή καθορισμό του λόγου της ανθρωπογενούς / βιογενούς συνεισφοράς, καθώς επίσης και ο σχηματισμός των

δευτερογενών ενώσεων εξαρτάται από τον λόγο αυτό. Πιστεύεται ότι μερικές φορές η μείωση των ανθρωπογενών εκλύσεων δεν θα οδηγήσει σε σημαντική μείωση στο τροποσφαιρικό όζον στην Ευρώπη, εξαιτίας των μεγάλων ποσοτήτων δραστικών ενώσεων που εκλύονται από φυσικές πηγές. Η φωτοσύνθεση παίζει σημαντικό ρόλο στην ανταλλαγή των αέριων ενώσεων μεταξύ δέντρων και ατμόσφαιρας, και λόγω της διαπνοής των φύλλων, προμηθεύει την ατμόσφαιρα με VOCs. Οι βιογενείς πηγές επηρεάζονται από τον άνθρωπο, κυρίως από την γεωργία (καλλιέργεια και ζώα) και τις πυρκαγιές στις δασικές εκτάσεις.

Τα επίπεδα συγκεντρώσεων στην ατμόσφαιρα των βιογενών NMVOCs (Non-Methane VOCs) κυμαίνονται από μερικά ppb έως αρκετά ppb. Μετρημένες συγκεντρώσεις δείχνουν την ποικιλία των παραγόντων που επιδρούν στα NMVOCs, όπως πηγές ανθρωπογενούς και βιολογικής φύσης, η μετεωρολογία και οι χημικές αντιδράσεις.

Πηγές του βενζολίου και τολουολίου στον ατμοσφαιρικό αέρα περιλαμβάνει:

- Το κάπνισμα τσιγάρων
- Η καύση και η εξάτμιση(αναθυμιάσεις) πετρελαίου
- Πετροχημική βιομηχανία
- Διεργασίες καύσης

Η βιβλιογραφία εκτιμά τις εκλύσεις NMOCs (Non Methane Organic Compounds) για τις Η.Π.Α. περίπου 20 εκατομμύρια τόνους το χρόνο και σε παγκόσμιο επίπεδο περίπου 60-140 εκατομμύρια τόνους το χρόνο, από ανθρωπογενείς πηγές. Οι εκλύσεις από βιογενείς πηγές είναι περίπου 29 και 1150 εκατομμύρια τόνους το χρόνο αντίστοιχα, με τις εκλύσεις του ισοπρενίου να ανέρχονται σε 500 τόνους το χρόνο [National Research Council, 1991; Lamp et al., 1993; World Meteorological Organization, 1995; Guenther et al.; 1995].

Μέσες τιμές ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων σε βενζόλιο σε αγροτικές και αστικές περιοχές κυμαίνονται σε $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ και $5\text{-}20\mu\text{g}/\text{m}^3$ αντίστοιχα.

Μέσες τιμές ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων σε τολουόλιο σε αγροτικές περιοχές είναι γενικά μικρότερες από $5\mu\text{g}/\text{m}^3$, ενώ σε αστικές περιοχές κυμαίνονται σε $5\text{-}150\mu\text{g}/\text{m}^3$. Οι συγκεντρώσεις μπορεί να είναι μεγαλύτερες σε βιομηχανικές περιοχές.

7. ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΣΤΗΝ ΥΓΕΙΑ

Οι πτητικές οργανικές ενώσεις έχουν ενταχθεί στο γενικότερο σύνολο των αέριων ρύπων. Έτσι, εκτός από τους κλασικούς ρύπους, CO, SO₂, NO, O₃, PM, ο άνθρωπος ενδιαφέρεται και για τα επίπεδα συγκεντρώσεων των VOCs στην ατμόσφαιρα. Οι ενώσεις αυτές θεωρούνται σημαντικοί αέριοι ρύποι, οι οποίοι παίζουν βασικό ρόλο στο σχηματισμό του φωτοχημικού νέφους, ευνοώντας τον σχηματισμό τροποσφαιρικού όζοντος και άλλων φωτοχημικών οξειδωτικών. Υψηλές τιμές όζοντος έχουν μετρηθεί σε πολλές πόλεις στον κόσμο, προκαλώντας την ανησυχία για τις επιπτώσεις στον ανθρώπινο πληθυσμό [Guicherit P., 1997]. Παράλληλα, μεγάλο ενδιαφέρον, από πλευράς των επιπτώσεων που προκαλούνται στη ποιότητα της ατμόσφαιρας και στην ανθρώπινη υγεία, προκαλούν τα δευτερογενή οργανικά αεροζόλ (SOA) που σχηματίζονται από τα VOCs. Τα SOA επιβαρύνουν σημαντικά την ατμόσφαιρα με σωματίδια (υπό μορφή αερολύματος), με αποτέλεσμα τις αρνητικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.

Όσον αφορά τα VOCs, οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, αποτελούν, πρωτογενώς, απειλή για την ανθρώπινη υγεία καθώς είναι τοξικοί και ορισμένοι καρκινογόνοι. Μεγάλο ενδιαφέρον προκαλούν δύο εκπρόσωποι από την κατηγορία των αρωματικών υδρογονανθράκων, το βενζόλιο και το τολουόλιο.

Βενζόλιο

Οι πιο δυσμενείς επιπτώσεις από την παρατεταμένη έκθεση στο βενζόλιο είναι η αιματοτοξικότητα, η γενετοξικότητα και η καρκινογένεση.

Χρόνια έκθεση σε βενζόλιο μπορεί να προκαλέσει μια πάθηση του μυελού των οστών (λευκοπενία), αναιμία, και απλαστική αναιμία.

Τολουόλιο

Οι οξείες και χρόνιες παθήσεις στο κεντρικό νευρικό σύστημα είναι οι πιο ανησυχητικές επιπτώσεις. Επίσης το τολουόλιο ίσως προκαλεί παρεμπόδιση της ανάπτυξης του ανθρώπινου σώματος και εκ γενετής ανωμαλίες, επιπτώσεις που αποδεικνύονται από διάφορα πειράματα που έχουν γίνει. Τέτοιες ανωμαλίες είναι για παράδειγμα παρεμπόδιση της εμβρυακής ανάπτυξης, ανωμαλίες του σκελετού, χαμηλό βάρος νεογέννητου και αναπτυσσόμενη νευροτοξικότητα. Οι πιθανές

επιπτώσεις του τολουολίου στην αναπαραγωγή και στην ορμονική ισορροπία των γυναικών, καθώς και οι ορμονικές διαταραχές σε άντρες που είχαν εκτεθεί στο τολουόλιο, είναι επίσης ανησυχητικές. Το τολουόλιο έχει μικρές επιδράσεις και στο συκώτι και τα νεφρά. Τέλος, από πειραματική χορήγηση φαρμάκων σε ζώα, δεν έχει αποδειχθεί αν το τολουόλιο είναι καρκινογενές και τα μέχρι τώρα δεδομένα δείχνουν ότι δεν είναι ούτε γενοτοξικό.

8. Η ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ NMHCs ΣΤΗΝ ΤΡΟΠΟΣΦΑΙΡΑ

Μεγάλες ποσότητες VOCs εκλύονται στην τροπόσφαιρα από ανθρωπογενείς και βιογενείς πηγές. Στην τροπόσφαιρα, οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) μεταφέρονται μέσω των φυσικών διαδικασιών της υγρής και ξηρής εναπόθεσης και μετασχηματίζονται με την χημική διαδικασία της φωτόλυσης, αντιδρώντας με ρίζες υδροξυλίου (OH), νιτρικές ρίζες (NO₃) και όζον (O₃) [Atkinson R., 2000]. Η χημεία τους στην ύπαιθρο και τις αστικές περιοχές είναι σημαντικά περίπλοκη λόγω της παρουσίας πολλών VOCs διάφορων κατηγοριών (αλκάνια, αλκένια και αρωματικοί υδρογονάνθρακες) και των πολύπλοκων χημικών αντιδράσεων που μετέχουν.

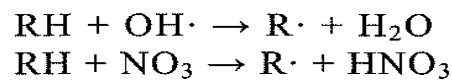
Οι αντιδράσεις αυτές οδηγούν στο σχηματισμό νέων ενώσεων, από τις οποίες, ανάλογα με την πτητικότητα τους, οδηγούνται στην στερεά φάση σχηματίζοντας τα δευτερογενή οργανικά αερολύματα (Secondary Organic Aerosol, SOA).

Στη παρούσα εργασία θα εξεταστούν η χημική συμπεριφορά των αλκανίων, αλκενίων και των αρωματικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα (ανήκουν στην ειδικότερη κατηγορία των πτητικών οργανικών υδρογονανθράκων εκτός μεθανίου, Nonmethane HydroCarbons, NMHCs), καθώς και των βιογενών ενώσεων, καταλήγοντας στις ενώσεις υποβιβασμού-οξειδωσης που σχηματίζονται. Οι ενώσεις υποβιβασμού σχηματίζουν τα δευτερογενή οργανικά αεροζόλ (SOA).

8.1. Αλκάνια

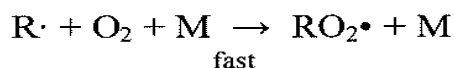
Στις συνθήκες της τροπόσφαιρας, τα αλκάνια αντιδρούν με ρίζες OH και NO₃. Η αντίδραση με το NO₃ είναι γενικά δευτερεύουσας σπουδαιότητας (< 10%) και

αποτελεί μια ατμοσφαιρική διαδικασία απομάκρυνσης που λαμβάνει χώρα στη διάρκεια της ημέρας. Και οι δύο αντιδράσεις προχωρούν μέσω της απόσπασης ατόμων H από τους δεσμούς C-H



για να παράγουν την αλκυλική ρίζα, R. Οποιοδήποτε άτομο H που περιέχεται στα αλκάνια είναι ευαίσθητο στην επίθεση του υδροξυλίου OH. Γενικά, η υδροξυλική ρίζα OH τείνει να αποσπάσει το πιο αδύναμο συνδεδεμένο άτομο υδρογόνου στο μόριο. Η σταθερά της ταχύτητας για κάθε μία από τις παραπάνω αντιδράσεις απεικονίζει τον αριθμό των διαθέσιμων ατόμων υδρογόνου και τις δυνάμεις των δεσμών C-H. Έχουν αναπτυχθεί συσχετισμοί για τον υπολογισμό της σταθεράς της αντίδρασης του OH με τα αλκάνια βάσει τον αριθμό των **πρωτοταγών** ($-\text{CH}_3$), **δευτεροταγών** ($-\text{CH}_2-$) και **τριτοταγών** ($>\text{CH}$) ατόμων υδρογόνου στο μόριο [Atkinson, 1987, 1994]. Η επίθεση υδροξυλίου σε ένα τριτοταγές άτομο υδρογόνου είναι γενικά γρηγορότερη από αυτή σε ένα δευτεροταγές άτομο H, ενώ είναι πολύ αργή για τα πρωτοταγή άτομα H. Για το προπάνιο, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, παραδείγματος χάριν, το 70% της αντίδρασης OH πραγματοποιείται με την αφαίρεση ατόμων H από το δευτεροταγές άτομο άνθρακα ($-\text{CH}_2-$) και 30% από τις ομάδες $-\text{CH}_3$.

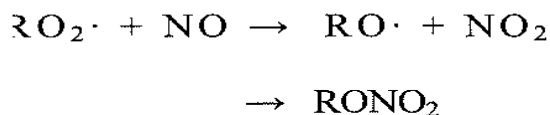
Όπως με τη μεθυλική ρίζα, η προκύπτουσα αλκυλική ρίζα (R) αντιδρά γρήγορα, και αποκλειστικά, με το O_2 , σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, και παραγάγει άλκυλο-υπεροξύ ρίζες (RO_2) [Lightfoot et al., 1992, και Wallington et al., 1992]:



Αυτές οι ρίζες (RO_2) μπορούν να ταξινομηθούν ως πρωτοταγείς, δευτεροταγείς, ή τριτοταγείς ανάλογα με την διαθεσιμότητα των ατόμων υδρογόνου: $\text{RCH}_2\text{OO}\cdot$ (πρωτοταγής), $\text{RR}'\text{CHOO}\cdot$ (δευτεροταγής), $\text{RR}'\text{R}''\text{COO}\cdot$ (τριτοταγής). Λαμβάνοντας υπόψη την υψηλή συγκέντρωση του O_2 , ο σχηματισμός μιας αλκυλικής ρίζας (R) θα θεωρηθεί, εφεξής, ισοδύναμος με το σχηματισμό μιας ρίζας

RO₂. Η σταθερά αντίδρασης της αλκυλικής ρίζας με το οξυγόνο είναι $k \geq 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ για τυπικές ατμοσφαιρικές συνθήκες.

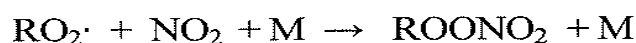
Σε τροποσφαιρικές συνθήκες, οι άλκυλο-υπεροξύ ρίζες (RO₂) αντιδρούν με NO με δύο τρόπους:



Η πρώτη αντίδραση οδηγεί στο σχηματισμό άλκοξυ ριζών (RO·) και NO₂, και η δεύτερη στον αντίστοιχο νιτρικό εστέρα. Η παραγωγή του νιτρικού εστέρα αυξάνεται με την αύξηση της πίεσης και με τη μείωση της θερμοκρασίας.

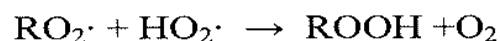
Για τις δευτεροταγείς άλκυλο-υπεροξύ ρίζες σε 298 K και 760 torr απόλυτης πίεσης, η παραγωγή νιτρικών εστέρων αυξάνεται από <0,014 (1,4%) για τα C₂ αλκάνια μέχρι ~0,33 (33%) για τα C₈ αλκάνια [Atkinson, 1990]. Η σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης των άλκυλο-υπεροξύ ριζών ($\geq \text{C}_2$) με NO λαμβάνεται ίση με [Atkinson, 1994]: $k = 4,9 * 10^{-12} \exp(180/T) = 8,9 * 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ στους 298K

Οι άλκυλο-υπεροξύ ρίζες αντιδρούν με NO₂ και παράγονται τα αλκυλο-υπεροξύ νιτρικά :

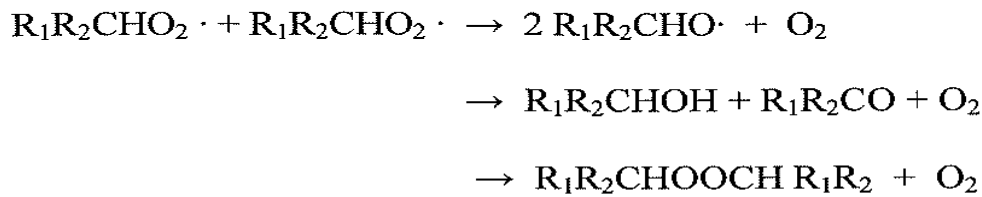


Η σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης για τις ρίζες RO₂ ($\geq \text{C}_2$) είναι ίδια με αυτήν για τη ρίζα C₂H₅O₂· : $k = 9 * 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, και ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία πέρα από το εύρος 250 έως 350K.

Οι ρίζες RO₂ αντιδρούν επίσης με ρίζες HO₂,



καθώς και με άλλες ρίζες RO₂. Η αυτό-αντίδραση RO₂· και RO₂· επιτυγχάνεται με τρεις τρόπους:



Η δεύτερη περίπτωση δεν είναι εφικτή για τριτοταγείς ρίζες RO₂, και η τρίτη περίπτωση είναι αμελητέας σπουδαιότητας. Σε αστικές συνθήκες, και ενδεχομένως για ένα μεγάλο μέρος της τροπόσφαιρας πάνω από ηπειρωτικές περιοχές με έντονες ανθρώπινες δραστηριότητες, η αντίδραση με το NO είναι η κυρίαρχη αντίδραση της ρίζας RO₂.

Οι άλκοξυ ρίζες (RO·) σχηματίζονται από την αντίδραση των ριζών RO₂ με το NO. Οι επόμενες αντιδράσεις αυτών των ριζών (RO·) καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τα τελικά προϊόντα ως αποτέλεσμα της ατμοσφαιρικής οξειδωσης των VOCs. Οι ρίζες RO αντιδρούν στις συνθήκες της τροπόσφαιρας μέσω ποικίλων διαδικασιών: μονομοριακή διάσπαση, μονομοριακός ισομερισμός, ή αντίδραση με το O₂. Οι ρίζες με λιγότερα από πέντε άτομα άνθρακα έχουν πολύ μικρή δομή για να υποβληθούν στον ισομερισμό. Για αυτές, οι κύριες ανταγωνιστικές διαδικασίες είναι η μονομοριακή διάσπαση και η αντίδραση με το O₂.

Η γενική αντίδραση της ρίζας RO με το O₂ περιλαμβάνει αφαίρεση ενός ατόμου υδρογόνου από το O₂ για να παραγάγει μια ρίζα HO₂ και μια καρβονυλική ένωση,



Για πρωτοταγείς (RCH₂O) και δευτεροταγείς (R₁R₂CHO) ρίζες που σχηματίζονται από αλκάνια, η σταθερά της ταχύτητας αντίδρασης παίρνει τις τιμές [Atkinson, 1994]:

$$k_{(RCH_2O\cdot + O_2)} = 6,0 \times 10^{-14} \exp(-550/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

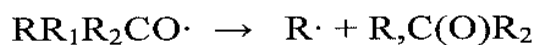
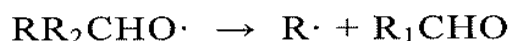
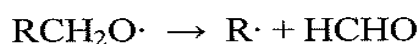
$$= 9,5 \times 10^{-15} \text{ στους } 298\text{K}$$

$$k_{(R_1R_2CHO\cdot + O_2)} = 1.5 \times 10^{-14} \exp(-200/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$= 8 \times 10^{-15} \text{ στους } 298\text{K}$$

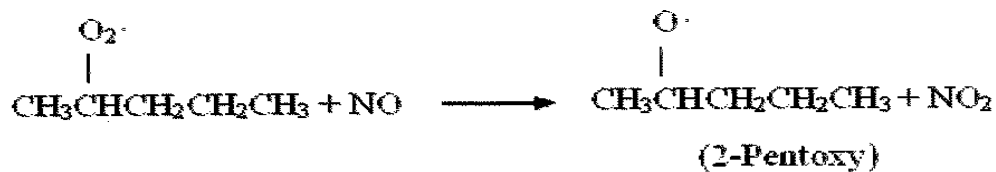
Οι τριτοταγείς ρίζες (RR_1R_2CO) δεν αναμένονται να αντιδράσουν με το O_2 , λόγω της απουσίας ενός διαθέσιμου ατόμου υδρογόνου.

Από την άλλη μεριά, η μονομοριακή διάσπαση (αποσύνθεση) παράγει μια αλκυλική ρίζα και μια καρβονυλική ένωση,

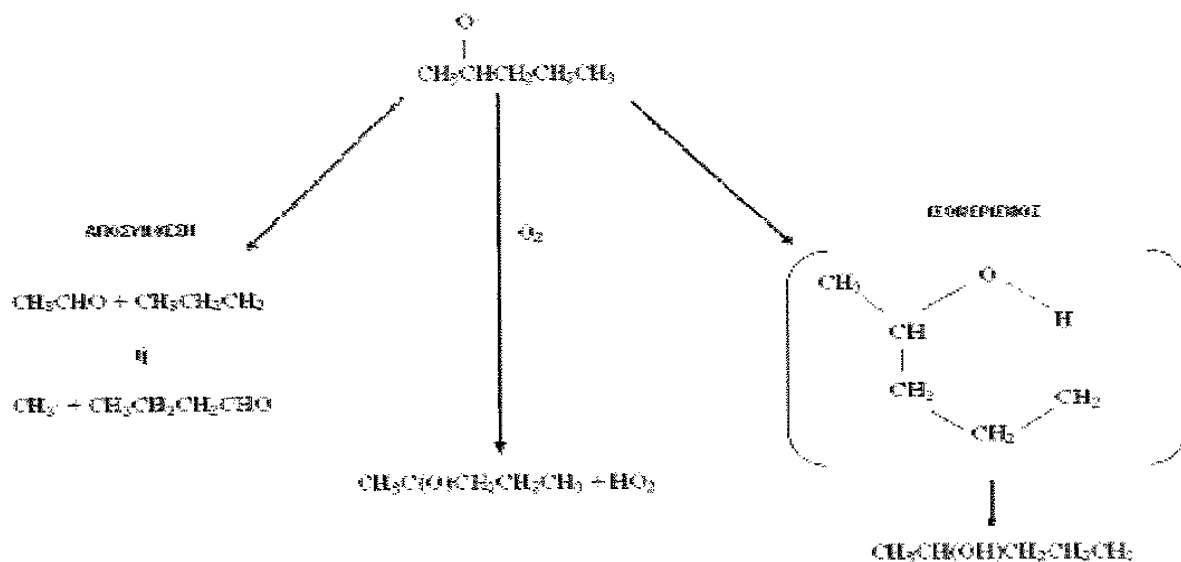


Για τις δύο παραπάνω διαδικασίες, της μονομοριακής διάσπασης αποσύνθεσης και της αντίδρασης με το O_2 , έχει εξαχθεί ένας συσχετισμός [Atkinson, 1994] που επιτρέπει σε κάποιον να καθορίσει την σχετική σημασία της καθεμίας για μια συγκεκριμένη ρίζα RO . Γενικά, αντίδραση με το O_2 ευνοείται για τις πρωτοταγείς ρίζες που έχουν αλυσίδες C-ατόμων δύο ή λιγότερων ατόμων C στο μήκος που συνδέονται με την καρβονυλική ομάδα.

Όσο αφορά την διαδικασία ισομερισμού, θα εξεταστεί η πορεία που αναμένεται να ακολουθηθεί από το κ-πεντάνιο (τροποσφαιρικές συνθήκες):



Η ρίζα 2-πεντοξύ που προκύπτει θα αντιδράσει με το O₂, θα διασπαστεί και θα ισομεριστεί:



Οι σταθερές των αντιδράσεων ισομερισμού για την άλκοξυ ρίζα μπορούν να συνδυαστούν με τις σταθερές για τις αντιδράσεις αποσύνθεσης και αντίδρασης με O₂ για να προβλέψουν την σχετική σπουδαιότητα της καθεμίας [Atkinson, 1994]. Οι ρίζες RO μπορούν επίσης να αντιδράσουν με NO και NO₂, ωστόσο οι αντιδράσεις αυτές κάτω από τροποσφαιρικές συνθήκες περιβάλλοντος είναι γενικώς μικρής σημασίας.

8.2. Αλκένια (ή ολεφίνες)

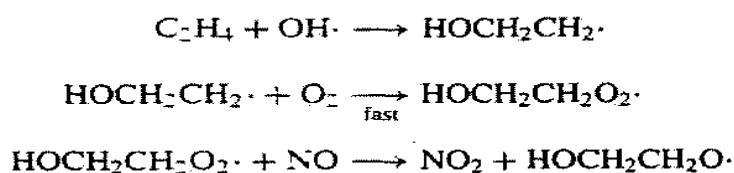
Τα αλκένια είναι συστατικά των υγρών καυσίμων και βρίσκονται στις εκπομπές των εξατμίσεων των αυτοκινήτων. Αυτό το είδος των οργανικών ενώσεων είναι υπεύθυνο για το 10%, περίπου, της συγκέντρωσης των οργανικών ενώσεων εκτός μεθανίου (nonmethane organic compounds) στην ατμόσφαιρα του Λος Άντζελες [Lurmann και Main, 1992]. Εξαιτίας της μεγάλης τους δραστηριότητάς τους όσον αφορά το σχηματισμό του όζοντος, τα αλκένια είναι σημαντικοί συμμετέχοντες στο συνολικό σχηματισμό όζοντος στις αστικές περιοχές. Κάποιος θα πίστευε ότι τα αλκένια στην ατμόσφαιρα θα αντιδράσουν με την υδροξυλική ρίζα OH, και αυτό είναι όλο. Ωστόσο, λόγω του διπλού δεσμού των ατόμων C στο μόριο των αλκενίων, οι ενώσεις αυτές θα αντιδράσουν επίσης και με το όζον, με τη ρίζα NO₃, και με ατομικό οξυγόνο. Η αντίδραση με το όζον μπορεί να είναι μια σημαντική οδός οξείδωσης των αλκενίων. Αντίθετα η αντίδραση οξείδωσης με τα άτομα του οξυγόνου δεν είναι το ίδιο σημαντική όσο οι άλλες οξειδωτικές αντιδράσεις, εξαιτίας της εξαιρετικά μικρής συγκέντρωσης των ατόμων οξυγόνου. Παρακάτω, θα αναλυθούν οι μηχανισμοί αντίδρασης με το υδροξύλιο, τη ρίζα NO₃ και το όζον, ξεκινώντας από το υδροξύλιο και την πιο απλή ένωση της σειράς των αλκενίων, το αιθένιο (ή αιθυλένιο) C₂H₄.

α. Αντίδραση με OH

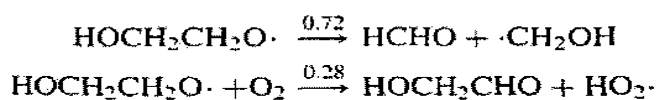
Στα προηγούμενα είδαμε ότι το αρχικό βήμα της επίθεσης της υδροξυλικής ρίζας OH σε ένα μόριο αλκανίου είναι η αφαίρεση ενός ατόμου υδρογόνου για να σχηματιστεί ένα μόριο νερού και μια αλκυλική ρίζα. Στη περίπτωση των αλκενίων, το OH προστίθεται στο μόριο, σπάζοντας το διπλό δεσμό.

Η απόσπαση ατόμου υδρογόνου από ενώσεις με μεθυλική ρίζα -CH₃ αντιστοιχεί στο <5% της συνολικής αντίδρασης του OH με το αιθένιο και τα μέθυλο-αιθένια [προπένιο, 2-μέθυλο-προπένιο, τα 2-βουτένια, 2-μέθυλο-2-βουτένιο και 2,3-διμέθυλο-2-βουτένιο]. Για αλκένια με αλυσίδες με αλκυλική άκρη, ίσως και πάνω από το 10% της αντίδρασης με OH προχωρά μέσω της απόσπασης ατόμου υδρογόνου, ωστόσο αυτή η περίπτωση θα αγνοηθεί.

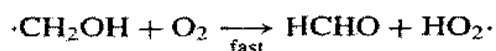
Ο μηχανισμός αντίδρασης αιθενίου-OH περιγράφεται παρακάτω:



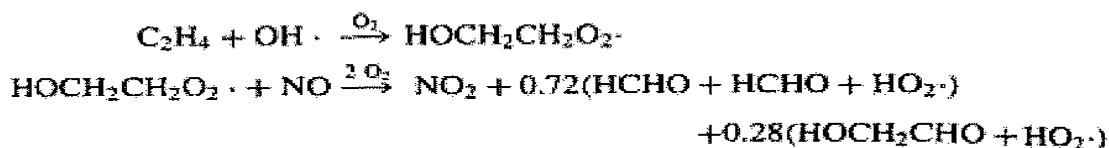
Η ρίζα $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}\cdot$ στη συνέχεια διασπάται και αντιδρά με O_2 :



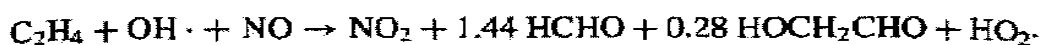
Οι αριθμοί πάνω από τα βέλη υποδεικνύουν το κλάσμα των αντιδράσεων που οδηγούν στα συγκεκριμένα προϊόντα στους 298K. Τελικά, η ρίζα $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ αντιδρά με O_2 και δίνει φορμαλδεύδη και μια υδρο-υπερόξυ ρίζα:



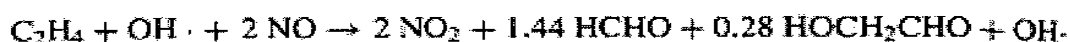
Συνεχίζοντας, μπορούμε να συμπτύξουμε τον παραπάνω μηχανισμό αντιδράσεων απαλείφοντας τις γρήγορες αντιδράσεις. Έτσι καταλήγουμε:



Τελικώς, θεωρώντας ότι το HOCH₂CH₂O₂ παράγεται και καταναλώνεται πλήρως μόνο στις δύο παραπάνω αντιδράσεις, μπορούμε να γράψουμε μια γενική αντίδραση:

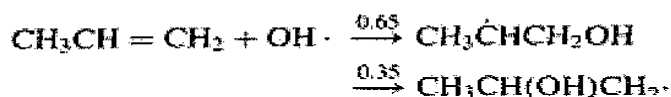


Μπορούμε να υποθέσουμε ότι το HO₂ αντιδρά απλώς με NO, για να δώσει:

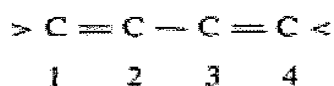


Βλέπουμε ότι το γενικό αποτέλεσμα της επίθεσης ρίζας υδροξυλίου στο αιθένιο είναι η μετατροπή δύο μορίων του NO σε NO₂, ο σχηματισμός 1,44 μορίων φορμαλδεΐδης και 0,28 μορίων γλυκολικής αλδεΐδης (HOCH₂CHO), και η αναγέννηση μιας ρίζας υδροξυλίου. Με τη σύγκριση αυτού του μηχανισμού με εκείνου του προπανίου, βλέπουμε τις ομοιότητες στη μετατροπή του NO σε NO₂ και στο σχηματισμό των οξυγονωμένων προϊόντων.

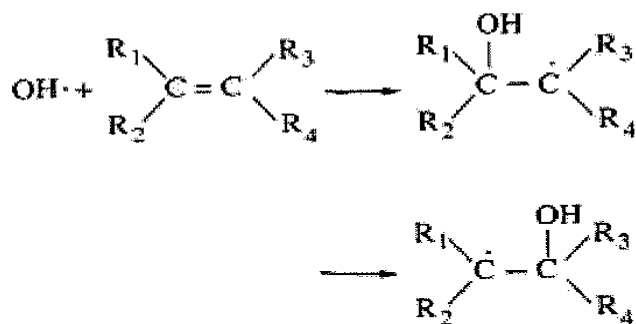
Για τα μονοαλκένια, τα διένια, ή τριένια, η ρίζα OH μπορεί να προστεθεί σε κάθε τέλος του δεσμού C=C. Για το προπένιο, παραδείγματος χάριν,



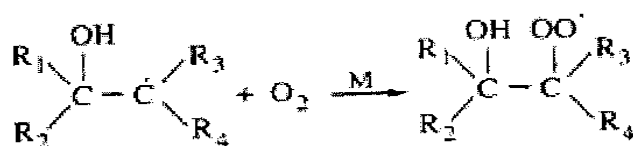
Για τα διένια με συζυγείς διπλούς δεσμούς, όπως το 1,3-βουταδιένιο και ισοπρένιο (2-μέθυλο-1,3-βουταδιένιο), η προσθήκη OH στην ομάδα C=C-C=C αναμένεται να εμφανιστεί στην 1- και/ ή 4-θέση:



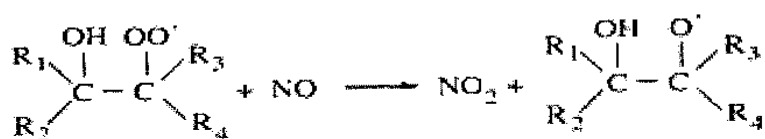
Οι αντιδράσεις αλκένιο-OH προχωρούν μέσω της προσθήκης OH στο διπλό δεσμό για να διαμορφώσουν μια υδροξυαλκυλική ρίζα [Atkinson, 1989, 1994]:



ακολουθούμενη από τη γρήγορη προσθήκη του O₂ για να παραχθεί η αντίστοιχη β-υδροξυαλκυλο-υπεροξύ ρίζα:



Παρουσία NO, η β-υδροξυαλκυλο-υπεροξύ ρίζα αντιδρά με NO για να διαμορφώσει είτε τη β-υδροξυλική αλκυλοξική ρίζα και NO₂ ή την β-υδροξυνιτρική:

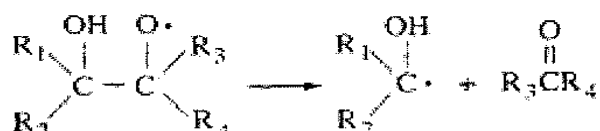


Ο σχηματισμός της β-υδροξυνιτρικής ρίζας αποτελεί μόνο το 1 με 1,5% της συνολικής αντίδρασης με NO στους 298K για το προπένιο [Shepson et al., 1985]. Η παραγωγή β-υδροξυνιτρικής ρίζας από την αντίδραση προπένιο-OH και την αντίδραση 1-βουτένιο-OH είναι περίπου δύο φορές μικρότερη από την παραγωγή των αλκυλικών νιτρικών ριζών από τις αντιδράσεις προπάνιο-OH και n-βουτάνιο-OH. Αυτές οι παρατηρήσεις δείχνουν ότι ο σχηματισμός β-υδροξυνιτρικής ρίζας από την αντίδραση OH με υψηλότερα 1-αλκένια θα μπορούσε επίσης να είναι 2 φορές μικρότερος από εκείνον με τα αντίστοιχα n-αλκάνια.

Οι σταθερές ταχύτητας για τις αντιδράσεις β-υδροξυαλκυλο-υπεροξυ ρίζας με NO είναι ουσιαστικά ίδιες με εκείνες για την αντίδραση του NO με, παραπάνω από C₂, αλκυλικές υπεροξύ ρίζες που διαμορφώνονται από αλκάνια [Atkinson, 1994].

Η β-υδροξυλική αλκοξύ-ρίζα μπορεί έπειτα να διασπαστεί, να αντιδράσει με το O₂, ή να ισομεριστεί. Τα διαθέσιμα στοιχεία δείχνουν ότι, εκτός από το αιθένιο, για το οποίο η αντίδραση της ρίζας HOCH₂CH₂O· με το O₂ και η αποσύνθεση είναι ανταγωνιστικές, οι β-υδροξυλική αλκοξύ-ρίζες που διαμορφώνονται λόγω της προσθήκης OH σε >C₃ αλκένια υποβάλλονται στην αποσύνθεση και αντιδρούν με το O₂ αμελητέα σημαντικότητα.

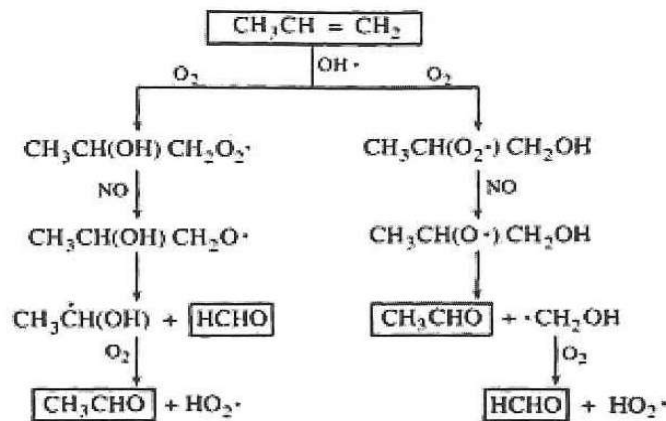
Η αντίδραση αποσύνθεσης είναι:



Οι παραγωγές καρβονυλίων από τις αντιδράσεις αλκένιο-OH συνοψίζονται στον πίνακα 1. Οι παραγωγές HCHO και RCHO που προκύπτουν από το σπάσιμο του δεσμού —C=C— των 1-αλκενίων μειώνονται σταθερά από ≥0,90 για το προπένιο και το 1-βουτένιο σε 0,21 έως 0,39 για το 1-οκτένιο. Η αφαίρεση ατόμων H από τις ομάδες CH₂ στα 1-αλκένια αναμένεται να αποτελέσει ένα αυξανόμενο μέρος της γενικής αντίδρασης με OH καθώς ο αριθμός ατόμων άνθρακα των 1-αλκενίων αυξάνεται, με περίπου 15% της αντίδρασης του 1-επτενίου υπολογίζεται να προχωρεί με αφαίρεση H-atom από τις δευτεροβάθμιες ομάδες CH₂. Ο μηχανισμός αντίδρασης προπένιο-OH παρουσιάζεται στο σχήμα 1.

Πίνακας 1 Παραγωγές καρβονυλίων από τις αντιδράσεις αλκένιο με OH		
1-Alkene	HCHO	RCHO
Propene	0.86	0.98 (acetaldehyde)
1-Butene		0.94 (propanal)
1-Pentene	0.88	0.73 (butanal)
1-Hexene	0.57	0.46 (pentanal)
1-Heptene	0.49	0.30 (hexanal)
1-Octene	0.39	0.21 (heptanal)

Source: Atkinson et al. (1995b).

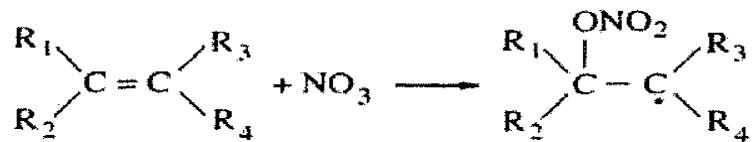


Σχήμα 1 Μηχανισμός αντίδρασης προπενίου με την υδροξυλική ρίζα

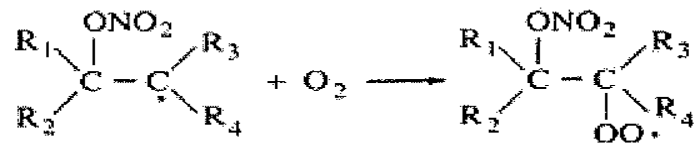
β. Αντίδραση με NO_3

Λόγω της ισχυρής οξειδωτικής ικανότητάς της και των σχετικά υψηλών νυκτερινών συγκεντρώσεών της, η ρίζα NO_3 μπορεί να διαδραματίσει έναν σημαντικό ρόλο στις αντιδράσεις απομάκρυνσης των ατμοσφαιρικών οργανικών ενώσεων κατά τη διάρκεια της νύχτας. Αν και η αντίδραση του NO_3 με ίχνη αερίων είναι σημαντικά πιο αργή από αυτή του OH , το NO_3 μπορεί να είναι παρόν σε πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις από το OH , έτσι ώστε η γενική αντίδραση με πολλές ενώσεις να είναι συγκρίσιμη για τις ρίζες OH και NO_3 . Παραδείγματος χάριν, από τις μακροπρόθεσμες παρατηρήσεις επί του παράκτιου τόπου Kap Arkona, στη Γερμανία, ο μέσος όρος συγκέντρωσης NO_3 βρέθηκε να είναι περίπου 3 ppt, που αντιστοιχεί σε περίπου 8×10^7 molecules cm^{-3} (μέσος όρος για 24 ώρες). Σε σύγκριση, η μέση συγκέντρωση OH για 24 ώρες είναι περίπου 10^6 molecules cm^{-3} [Platt και Heintz, 1994]. Δεδομένου ότι η αντίδραση του OH με τα οργανικά είδη είναι 10 έως 1000 φορές γρηγορότερη από αυτή του NO_3 , η οξειδωτική δυνατότητα των δύο ριζών βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο.

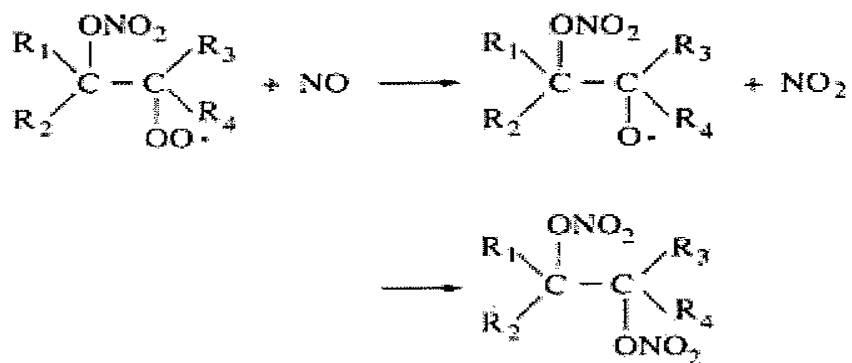
Τα αλκένια αντιδρούν με τη νιτρική ρίζα [Barnes et al., 1990; Hjorth et al., 1990; Atkinson, 1991]. Όπως στις αντιδράσεις OH -αλκένια, το NO_3 προστίθεται στο διπλό δεσμό και η αφαίρεση H -ατόμων είναι σχετικά ασήμαντη,



Αυτή ακολουθείται από τη γρήγορη προσθήκη O₂

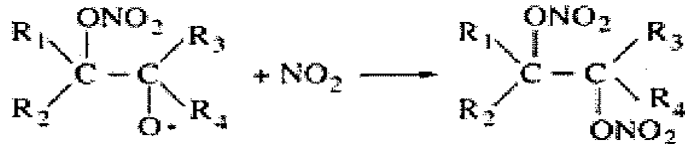
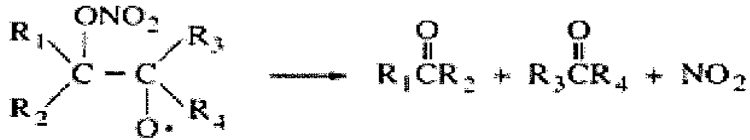
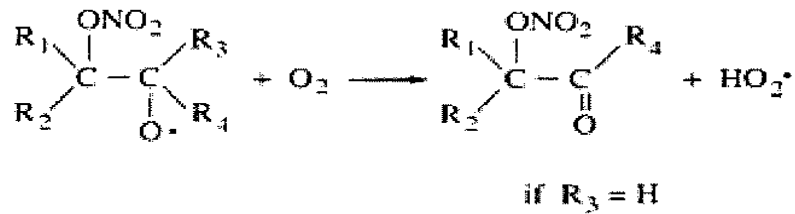


για να παραχθεί το β-νιτρική αλκυλοπεροξύ ρίζα, οι επόμενες αντιδράσεις του οποίου είναι

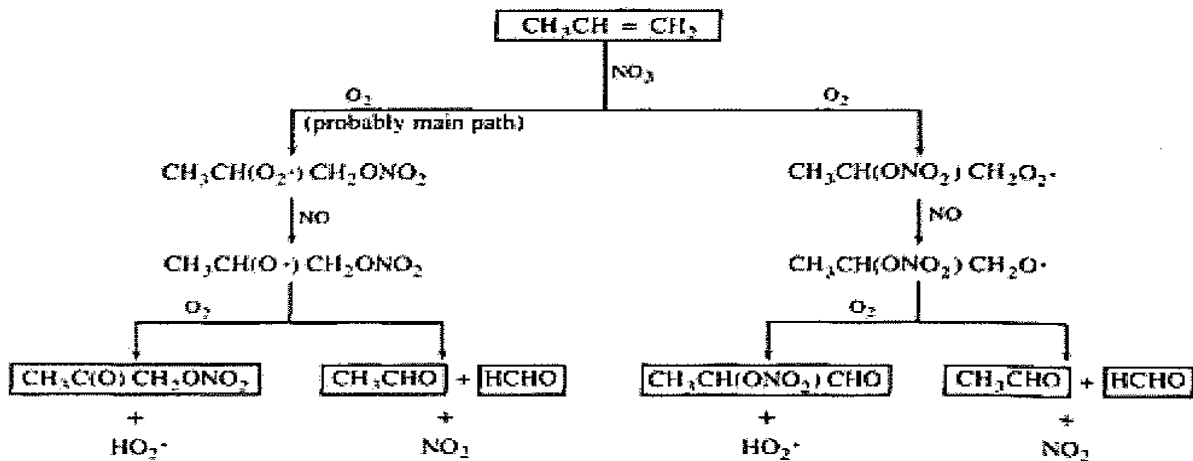


Η τελευταία αντίδραση αναμένεται να είναι δευτερεύουσα.

Περαιτέρω αντιδράσεις της β-νιτρική αλκοξύ ρίζας περιλαμβάνουν:



από τις οποίες η τελευταία αντίδραση είναι δευτερεύουσα. Το σχήμα 2 παρουσιάζει το μηχανισμό της αντίδρασης προπάνιο-NO₃:

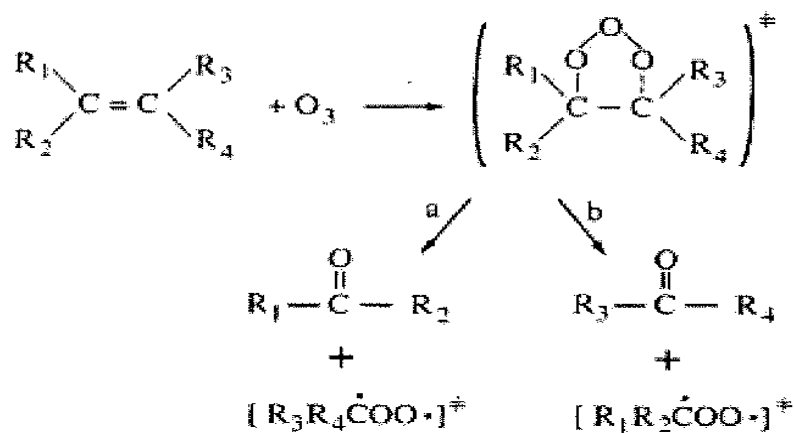


Σχήμα 2 Μηχανισμός αντίδρασης προπένιου με τη νιτρική ρίζα

γ. Αντίδραση με το όζον

Η παρουσία του διπλού δεσμού καθιστά τα αλκένια ευαίσθητα στην αντίδραση με το όζον. Οι αντιδράσεις με το όζον ως διαδικασία απώλειας αλκενίων στην

τροπόσφαιρα είναι, στην πραγματικότητα, ανταγωνιστικές με τις αντιδράσεις με τη ρίζα OH, που γίνονται κατά τη διάρκεια της ημέρας, και με τη ρίζα NO₃, που γίνεται κατά τη διάρκεια της νύχτας. Η αντίδραση όζοντος-αλκενίου (οζονόλυση) προχωρά μέσω της αρχικής προσθήκης O₃ στον ολεφινικό διπλό δεσμό, που ακολουθείται από τη γρήγορη αποσύνθεση του σχηματιζόμενου οζονιδίου (molozonide):

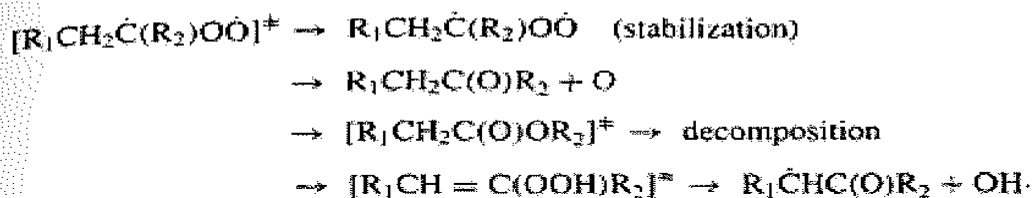


με τη σχετική σημασία των επιμέρους αντιδράσεων (α) και (β), γενικά, να υποτίθεται ότι είναι περίπου ίση [Atkinson και Carter, 1984].

Οι Atkinson et al (1995a) και Grosjean et al (1996) έχουν μετρήσει την παραγωγή καρβονυλικών προϊόντων για την αντίδραση μιας σειράς αλκενίων με το O₃. Οι παραγωγές των αρχικών (από την αρχική επίθεση O₂) καρβονυλίων υπολογίστηκαν από Grosjean et al (1996) κατά μέσο όρο σε ποσοστό 0,993 ± 0,141 (μια σταθερή απόκλιση) για 22 αλκένια και 0,980 ± 0,086 για το στυρόλιο (ή στυρένιο). Αυτά τα αποτελέσματα είναι σύμφωνα με την αρχική αντίδραση αλκένιο-O₃ που δόθηκε ανωτέρω:



Οι κινητικές και τα προϊόντα της αντίδρασης αλκένιο-O₃ έχουν μελετηθεί εκτεταμένα [Atkinson και Carter; 1984, Horie και Moortgat; 1991, Grosjean et al, 1994, Atkinson, 1994; Horie et al., 1994 a, b; Neeb et al., 1995; Thomas et al., 1995; Neeb et al., 1996] και εύλογα έχουν γίνει κατανοητά για ένα μεγάλο αριθμό των μικρότερων αλκενίων. Το σημαντικότερο ζήτημα του μηχανισμού αφορά την τύχη, υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες, της, αρχικά, υψηλής-ενέργειας ρίζας (**Criegee διρρίζας**), που μπορεί να σταθεροποιηθεί ή μπορεί να υποβληθεί στην μονομοριακή αποσύνθεση,



Σε ατμοσφαιρική πίεση, τα άτομα οξυγόνου δεν σχηματίζονται σε κάποια αξιόλογη ποσότητα, έτσι η δεύτερη πορεία μπορεί γενικά να παραμεληθεί.

Οι ρίζες υδροξυλίου έχουν παρατηρηθεί να σχηματίζονται από τις αντιδράσεις αλκένιο- O_3 , μερικές φορές με παραγωγή κοντά στη μονάδα (100%) (δηλαδή, 1 μόριο του OH ανά 1 μόριο αλκενίου που αντέδρασε) [Atkinson και Aschmann, 1993]. Ο Atkinson et al (1995a) εξέθεσαν τις παραγωγές ρίζας OH από μια σειρά αντιδράσεων αλκενίου με O_3 :

Αλκένιο	παραγωγή OH
1-Pentene	0.37
1-Hexene	0.32
1-Heptene	0.27
1-Octene	0.18
2,3-Dimethyl-1-butene	0.50
Cyclopentene	0.61
1-Methylcyclohexene	0.90

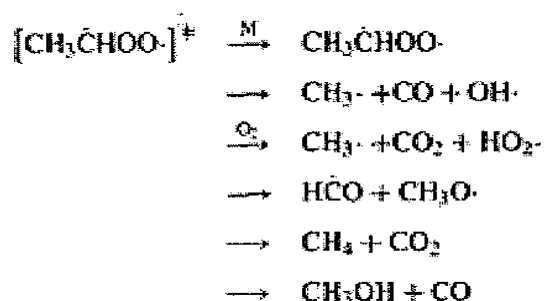
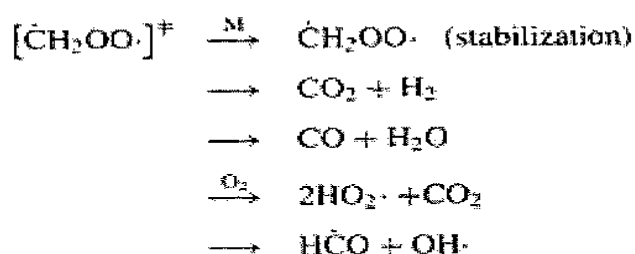
source: Atkinson et al (1995a)

(Οι κατ' εκτίμηση αβεβαιότητες σε αυτές τις παραγωγές είναι ένας παράγοντας ~ 1.5.)

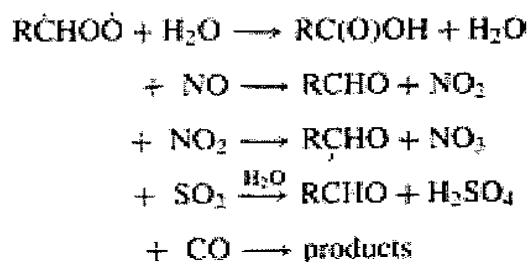
Σε 1 atm, οι κλασματικές παραγωγές των σταθεροποιημένων διρριζών υπολογίζονται ως [Atkinson, 1994]:

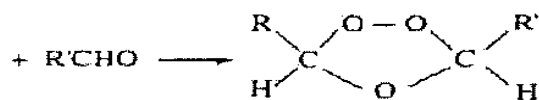
Ethene	0.37
Propene	0.275
<i>Trans</i> -2-Butene	0.18
2-Methylpropene	0.174
2,3-Dimethyl-2-butene	0.30
<i>source: Atkinson et al (1995a)</i>	

Οι διάφορες διαβάσεις αντίδρασης των Criegee διρριζών γενικά είναι καλά εξακριβωμένες για τις πρώτες δύο ενώσεις στη σειρά, αν και τα ακριβή μέρη που προχωρούν μέσω κάθε μεμονωμένης πορείας είναι ακόμα συζητήσιμα [Horie και Moortgat, 1991]:



Οι σταθεροποιημένες διρριζες μπορούν να αντιδράσουν με διάφορα είδη:





Επιπλέον, διρριζες όπως η $(CH_3)_2 \dot{C}OO\cdot$ μπορεί να υποβληθούν σε μονό-μοριακό ισομερισμό



Σταθερές ταχύτητας για τις αντιδράσεις της ρίζας $CH_2 \dot{C}OO\cdot$ με τα ακόλουθα είδη, σχετικά με την αντίδραση με SO_2 , είναι:

HCHO	0.25
CO	0.0175
H ₂ O	0.00023
NO ₂	0.014

Φαίνεται ότι η αντίδραση των σταθεροποιημένων διρριζών με το H₂O θα υπερισχύσει υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες [Atkinson, 1994].

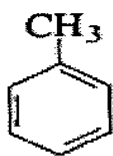
8.3. Αρωματικές ενώσεις

Οι αρωματικές ενώσεις είναι μεγάλου ενδιαφέροντος για τη χημεία της αστικής ατμόσφαιρας εξαιτίας της αφθονίας τους στις εκπομπές μηχανοκίνητων οχημάτων και λόγω της ικανότητας αμέσου αντιδράσεως τους όσον αφορά το όζον και τον σχηματισμό οργανικού αερολύματος. Η κατανόηση του μηχανισμού της ατμοσφαιρικής οξειδωσης των αρωματικών ουσιών έχει αναφερθεί ως η κρισιμότερη προϋπόθεση στην περαιτέρω ανάπτυξη των μηχανισμών αντίδρασης για την αστική και περιφερειακή ατμόσφαιρα (National Research Council, 1991). Η σημαντικότερη καταβόθρα στην ατμόσφαιρα για τις αρωματικές ουσίες είναι

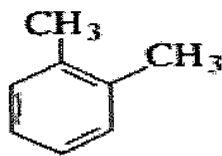
αντίδραση με την υδροξυλική ρίζα OH. Ωστόσο, ενώ οι σταθερές ταχύτητας για την αντίδραση της ρίζα OH με αρωματικές ενώσεις έχουν προσδιοριστεί σε ικανοποιητικό βαθμό [Atkinson, 1994], οι μηχανισμοί της αρωματικής οξείδωσης μετά από την αρχική επίθεση OH είναι ιδιαίτερα αβέβαιοι. Οι αρωματικές ενώσεις που έχουν ενδιαφέρον στην αστική ατμοσφαιρική χημεία δίνονται παρακάτω



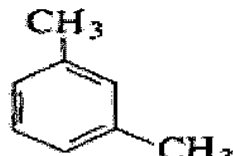
Benzene
Βενζόλιο



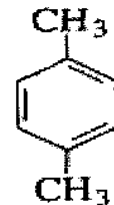
Toluene
Τολουόλιο



o-Xylene
ο-Ξυλόλιο



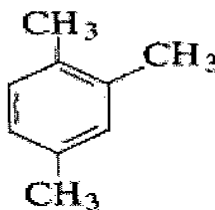
m-Xylene
μ-Ξυλόλιο



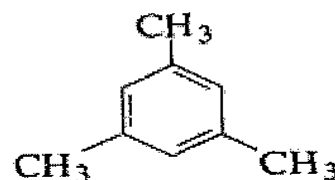
p-Xylene
π-Ξυλόλιο



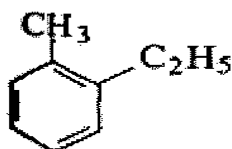
Ethyl benzene
Εθύλοβενζόλιο



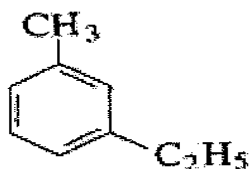
1,2,4 Trimethyl benzene
1,2,4 τριμεθυλοβενζόλιο



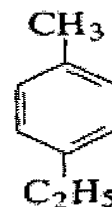
1,3,5 Trimethyl benzene
1,3,5 τριμεθυλοβενζόλιο



o-Ethyl toluene
ο-εθύλ-τολουόλιο



m-Ethyl toluene
μ-εθύλ-τολουόλιο



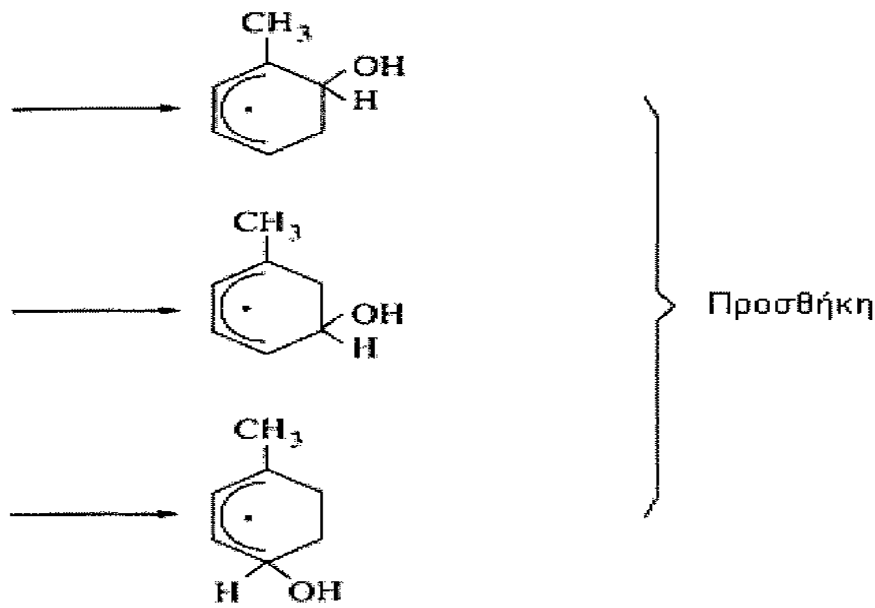
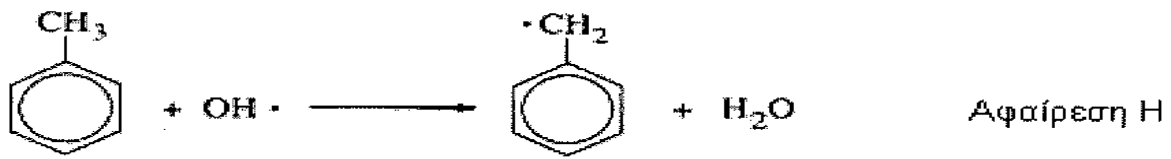
p-Ethyl toluene
π-εθύλ-τολουόλιο

Η αντίδραση μιας αρωματικής ένωσης με OH προχωρά μέσω δύο περιπτώσεων:

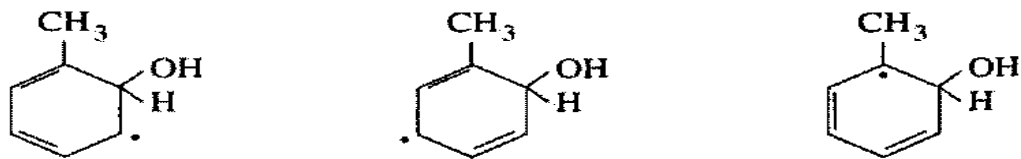
(α) μια μικρής σημασίας αντίδραση (της τάξης του 10%) που περιλαμβάνει την αφαίρεση H-ατόμων από τους δεσμούς C-H του αρωματικού δακτυλίου (στην περίπτωση του βενζολίου) ή από τα αλκύλια (στην περίπτωση των αρωματικών υδρογονανθράκων με αλκύλια αντικατάστασης)

(β) μια σημαντικότερη αντίδραση (της τάξης του 90%) που περιλαμβάνει την προσθήκη της ρίζας OH στο αρωματικό δακτύλιο.

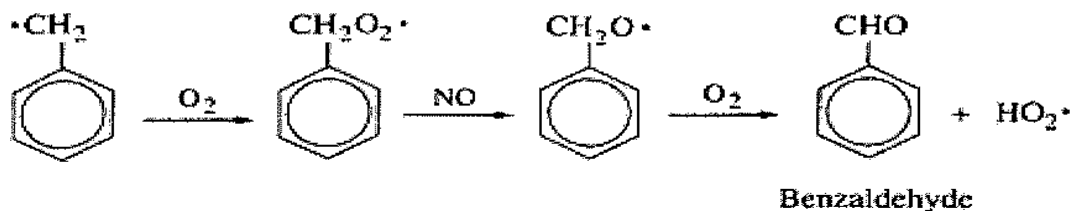
Παραδείγματος χάριν, για το τολουόλιο αυτές οι αντιδράσεις είναι:



Στην πρώτη αντίδραση προσθήκης η παραπάνω δομή υποδηλώνει τις εξής ρίζες:

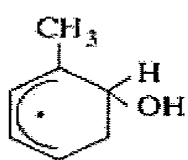


Η αντίδραση αφαίρεσης ατόμου H οδηγεί κυρίως στο σχηματισμό αρωματικών αλδεύδων:

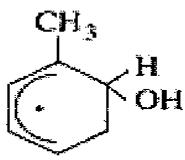


Όπως σημειώνεται ανωτέρω, αυτή η αντίδραση απόσπασης ατόμων H είναι δευτερεύουσας σημασίας, αποτελώντας < 10% της συνολικής αντίδρασης της υδροξυλικής ρίζας OH με το βενζόλιο και τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες υποκατεστημένους με αλκύλιο.

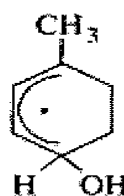
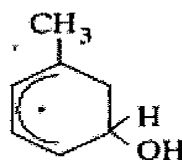
Οι ρίζες που σχηματίζονται ως αποτέλεσμα της προσθήκης OH στον αρωματικό δακτύλιο ονομάζονται ως εξής:



Hydroxycyclohexadienyl radicals
(from benzene)

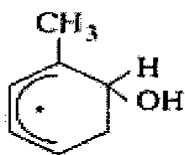


Methyl hydroxycyclohexadienyl radicals
(from toluene)



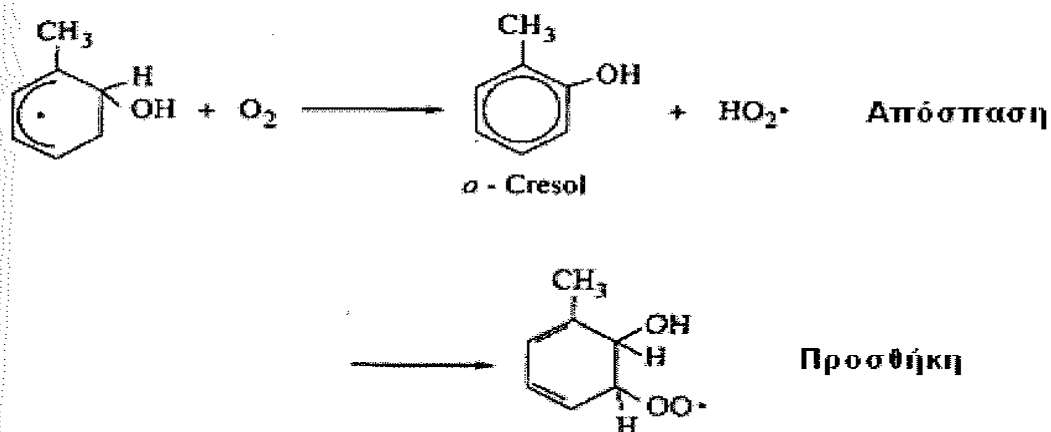
Για το τολουόλιο, και άλλες αρωματικές ενώσεις, υπάρχουν διάφορες πιθανές περιοχές για την προσθήκη της υδροξυλικής ρίζας. Μερικές περιοχές εμποδίζονται από άλλες ή ευνοούνται λόγω των σταθεροποιήσεων που επιτυγχάνονται μετά από τις αλληλεπιδράσεις των ατόμων. Έχουν αναπτυχθεί τρόποι υπολογισμού [Andino et al., 1996] οι οποίοι καθορίζουν, εκ των προτέρων, ποιες δομές είναι ευνοημένες ενεργειακά για την αντίδραση προσθήκης OH στις αρωματικές ενώσεις.

Για το τολουόλιο η ευνοημένη δομή που σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της προσθήκης OH είναι στην όρθο θέση:



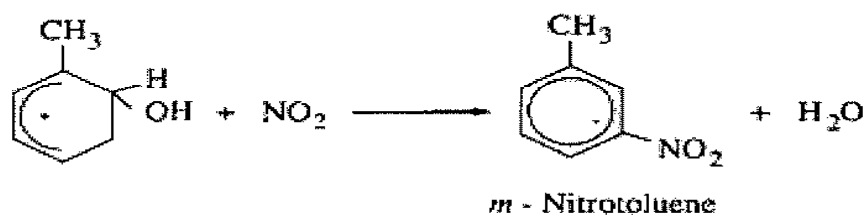
Γενικότερα, η προτιμημένη ενεργειακά θέση προσθήκης του OH σε μια αρωματική ένωση είναι η όρθο θέση ως προς μια μεθυλική ομάδα [Andino et al., 1996].

Μετά την προσθήκη OH, η νέα δομή μπορεί να αντιδράσει με το O₂ ή το NO₂. Η αντίδραση με το οξυγόνο είναι η παρακάτω:



Η θέση της προσθήκης O₂ στο προϊόν που παρουσιάζεται παραπάνω είναι η ενεργειακά σταθερότερη [Andino et al., 1996]. Η αντίδραση αφαίρεσης ατόμου H που παράγει τις φαινολικές ενώσεις, όπως η ο-κρεσόλη, έχει αποδειχθεί ότι είναι δευτερεύουσα, αποτελώντας το ~16% του γενικότερου μηχανισμού τολουολίου-OH [Atkinson, 1990].

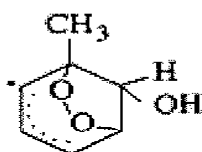
Η αντίδραση με το NO₂ δίνει νιτροαρωματικές ενώσεις:



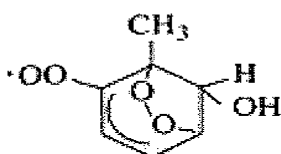
Οι σταθερές ταχύτητας για την αντίδραση της μεθυλό-υδροξυ-κυκλοεξαδιενυλικής ρίζας (hydroxycyclohexadienyl radical) με το O₂ και το NO₂ είναι ~5 X 10⁻¹⁶ cm³ mol⁻¹ s⁻¹ και ~3 X 10 cm³ mol⁻¹ s⁻¹ αντίστοιχα (Knispel et al., 1990; Zetzsch et al., 1990; Goumri et al., 1992; Atkinson, 1994). Με βάση αυτές τις σταθερές, η αντίδραση NO₂

με το σύμπλεγμα τολουόλιο-OH θα είναι σημαντική για συγκεντρώσεις NO₂ που υπερβαίνουν τα $9 \times 10^{12} \text{ mol cm}^{-3}$ (ppb 300).

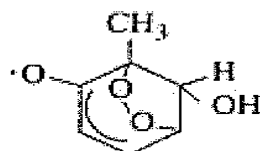
Οι άλκυλο-περοξυ ρίζες αντιδρούν γενικά με NO για να σχηματίσουν άλκοξυ ρίζες (υποθέτοντας την παρουσία επαρκούς NO). Οι αρωματικές υπεροξυ ρίζες, όπως το προϊόν της αντίδρασης προσθήκης O₂ που αναφέρθηκε παραπάνω, αντίθετα, θεωρούνται ότι διαμορφώνουν ρίζες με δύο συντετηγμένους δακτυλίους. Για το προϊόν της προσθήκης O₂ στο σύμπλεγμα τολουόλιο-OH, η ενεργειακά σταθερότερη δομή θα είναι .



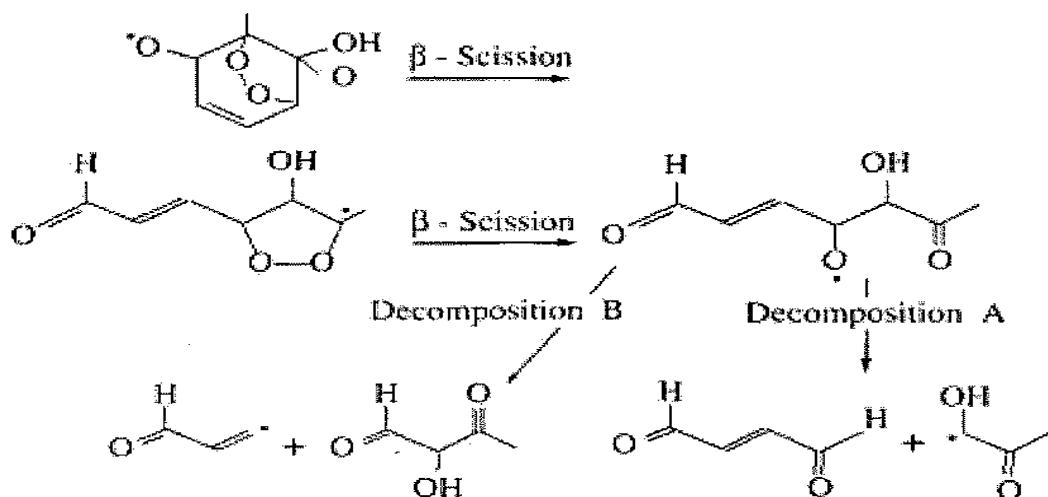
Μετά από τον σχηματισμό της ρίζας με τους δύο δακτυλίους, το O₂ γρήγορα προστίθεται στη ρίζα, διαμορφώνοντας μια υπεροξυ ρίζα με δύο δακτυλίους, παραδείγματος χάριν,



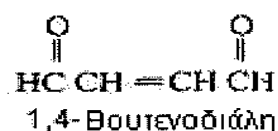
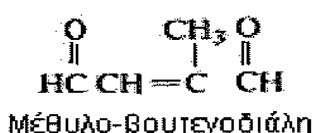
Αυτή η ρίζα αναμένεται έπειτα να αντιδράσει με NO για να διαμορφώσει την αντίστοιχη όξυ-δικυκλική ρίζα και NO₂, παραδείγματος χάριν,



Η μόνη πορεία για αυτήν την σχηματιζόμενη ρίζα είναι τεμαχισμός μέσω β-διάσπασης (β-scission) προς ενεργειακά προτιμητέες δομές. Η διάσπαση για την παραπάνω ρίζα θα παρήγε



Τα παρατηρηθέντα προϊόντα της διάσπασης των δακτυλίων του συμπλέγματος τολουόλιο-OH περιλαμβάνουν τις εξής ενώσεις



9. ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΤΩΝ ΒΙΟΓΕΝΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΑΝΘΡΑΚΩΝ

Μια μεγάλη ποικιλία οργανικών ενώσεων εκπέμπεται από τη βλάστηση. Πρόσφατες εκτιμήσεις των συνολικών ετήσιων εκπομπών βιογενών υδρογονανθράκων αναφέρονται σε περίπου 1150 Tg/έτος, συγκρινόμενο με μια εκτίμηση περίπου 140 Tg/έτος των ανθρωπογενών υδρογονανθράκων εκτός μεθανίου (NMHC). Το ισοπρένιο (isoprene) μόνο υπολογίζεται σε περίπου 500 Tg/έτος. Αυτές οι βιογενείς ενώσεις είναι ιδιαίτερα αντιδραστικές στην ατμόσφαιρα. Είναι κυρίως αλκένια ή κυκλοαλκένια, και η ατμοσφαιρική χημεία τους είναι γενικά ανάλογη με αυτήν των αλκενίων. Λόγω της παρουσίας διπλών δεσμών C=C, αυτά τα μόρια είναι ευαίσθητα στην επίθεση O₃ και NO₃, εκτός από τη συνήθη αντίδραση με την υδροξυλική ρίζα OH.

Η διάρκεια ζωής των οργανικών ενώσεων στην τροπόσφαιρα λόγω της αντίδρασης με το OH, το NO₃, και το O₃ μπορεί να υπολογιστεί από το συνδυασμό των σταθερών ταχύτητας αντίδρασης με τις κατ' εκτίμηση περιβαλλοντικές συγκεντρώσεις του OH, του NO₃, και του O₃ στην τροπόσφαιρα. Προκύπτουσες τιμές της διάρκειας ζωής ενός αριθμού οργανικών ενώσεων, συμπεριλαμβανομένων διάφορων βιογενών υδρογονανθράκων, σχετικά με τις αντιδράσεις των OH, NO₃, OH δίνονται στον πίνακα 2.

Πίνακας 2 Τιμές διάρκειας ζωής διάφορων οργανικών ενώσεων

Lifetime Due to Reaction with:				
	OH ^a	O ₃ ^b	NO ₃ ^c	<i>hν</i>
n-Butane	5.7 days	—	2.8 yr	
Propene	6.6 h	1.6 days	4.9 days	
Benzene	12 days	—	—	
Toluene	2.4 days	—	1.9 yr	
m-Xylene	7.4 h	—	200 days	
Formaldehyde	1.5 days	—	80 days	4 h
Acetaldehyde	11 h	—	17 days	5 days
Acetone	66 days	—	—	38 days
Isoprene	1.7 h	1.3 days	0.8 h	
α-Pinene	3.4 h	4.6 h	2.0 h	
β-Pinene	2.3 h	1.1 days	4.9 h	
Camphene	3.5 h	18 days	1.5 days	
2-Carene	2.3 h	1.7 h	36 min	
3-Carene	2.1 h	10 h	1.1 h	
d-Limonene	1.1 h	1.9 h	53 min	
Terpinolene	49 min	17 min	7 min	

^a 12 hour daytime OH concentration of 1.5×10^6 molecules cm^{-3} (0.06 ppt).

^b 24 hour average O₃ concentration of 7×10^{11} molecules cm^{-3} (30 ppb).

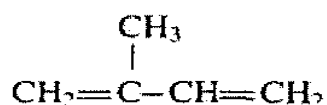
^c 12 hour average NO₃ concentration of 2.4×10^7 molecules cm^{-3} (1 ppt).

Ένα σημαντικό συμπέρασμα που εξάγεται από τον παραπάνω πίνακα είναι ότι διάρκεια ζωής των βιογενών υδρογονανθράκων είναι σχετικά μικρή συγκρινόμενη με αυτές των άλλων οργανικών ενώσεων. Επίσης, η αντίδραση με OH και O₃ υπολογίζεται ότι είναι σχετικά σημαντικότερες κατά την διάρκεια της μέρας, ενώ η αντίδραση με NO₃ είναι σημαντική τη νύχτα.

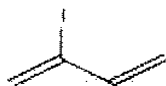
9.1. Ισοπρένιο (ή 2-μέθυλο-βουταδιένιο 1,3)

Εάν κάποιος έπρεπε να επιλέξει το σημαντικότερο βιογενή υδρογονάνθρακα στην ατμοσφαιρική χημεία θα ήταν το ισοπρένιο (isoprene). Το ισοπρένιο ανήκει στην κατηγορία των αλκαδιενίων όπου ανάμεσα στους διπλούς δεσμούς παρεμβάλλεται ένας απλός δεσμός.

Έχει το χημικό τύπο:



Ένα άλλο όνομα για ισοπρένιο είναι 2-μεθυλο-βουταδιένιο 1,3. Παρακάτω, κατά απεικόνιση των αντιδράσεων που σχετίζονται με το ισοπρένιο θα χρησιμοποιηθεί για περισσότερη ευκολία η εξής χημική δομή:



όπου οι διπλοί δεσμοί υποδεικνύονται από τις διπλές γραμμές, και κάθε κορυφή και τέλος δείχνουν ένα άτομο άνθρακα με τον απαραίτητο αριθμό ατόμων υδρογόνου. Το ισοπρένιο αντιδρά με ρίζες OH, ρίζες NO₃ και O₃ [Paulson et al, 1992ab; Paulson και Seinfeld, 1992; Atkinson, 1994; Jenkin και Hayman, 1995; Ruppert et al., 1995; Carter και Atkinson, 1996] και οι σταθερές ταχύτητας για αυτές τις αντιδράσεις είναι γνωστές (βλ. τους πίνακες 3 και 4).

Πίνακας 3 Σταθερές ταχύτητας για τις αντιδράσεις βιογενών υδρογονανθράκων με την υδροξυλική ρίζα

Rate Constants: $k(T) = A \exp(-E/RT)$

Biogenic	$k(298K) \times 10^{12}$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$A \times 10^{12}$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	E/R (K)
Isoprene(2-methyl-1,3-butadiene)	101	25.4	-410
α -Pinene	53.7	12.1	-444
β -Pinene	78.9	23.8	-357
Myrcene	215		
Ocimene (<i>cis</i> - and <i>trans</i> -)	252		
Camphene	53		
2-Carene	80		
3-Carene	88		
Limonene	171		
α -Phellandrene	313		
β -Phellandrene	168		
Sabinene	117		
α -Terpinene	363		
γ -Terpinene	177		
Terpinolene	225		

Source: Atkinson (1994).

Πίνακας 4 Σταθερές ταχύτητας για τις αντιδράσεις βιογενών υδρογονανθράκων με το όζον και τη νιτρική ρίζα

Rate Constants: $k(T) = A \exp(-E/RT)$

Biogenic	$k_{\text{O}_3}(298 \text{ K}) \times 10^{18}$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$k_{\text{NO}_3}(298\text{K})$ ($\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)
Isoprene(2-methyl-1,3-butadiene)	12.8 ^a	6.78 x10 ⁻¹³ c
α -Pinene	86.6 ^b	6.16 x10 ⁻¹² d
β -Pinene	15	2.51 x10 ⁻¹²
Myrcene	470	1.1 x10 ⁻¹¹
Ocimene (<i>cis</i> - and <i>trans</i> -)	540	2.2 x10 ⁻¹¹
Camphene	0.90	6.6 x10 ⁻¹³
2-Carene	230	1.9 x10 ⁻¹¹
3-Carene	37	9.1 x10 ⁻¹²
Limonene	200	1.22 x10 ⁻¹¹
α -Phellandrene	1850	8.5 x10 ⁻¹¹
β -Phellandrene	47	8.0 x10 ⁻¹²
Sabinene	86	1.0 x10 ⁻¹¹
α -Terpinene	8470	1.8 x10 ⁻¹⁰
β -Terpinene	140	2.9 x10 ⁻¹¹
Terpinolene	1380	9.7 x10 ⁻¹¹

^a $k(T) = 7.86 \times 10^{-15} \exp(-1913/T)$.

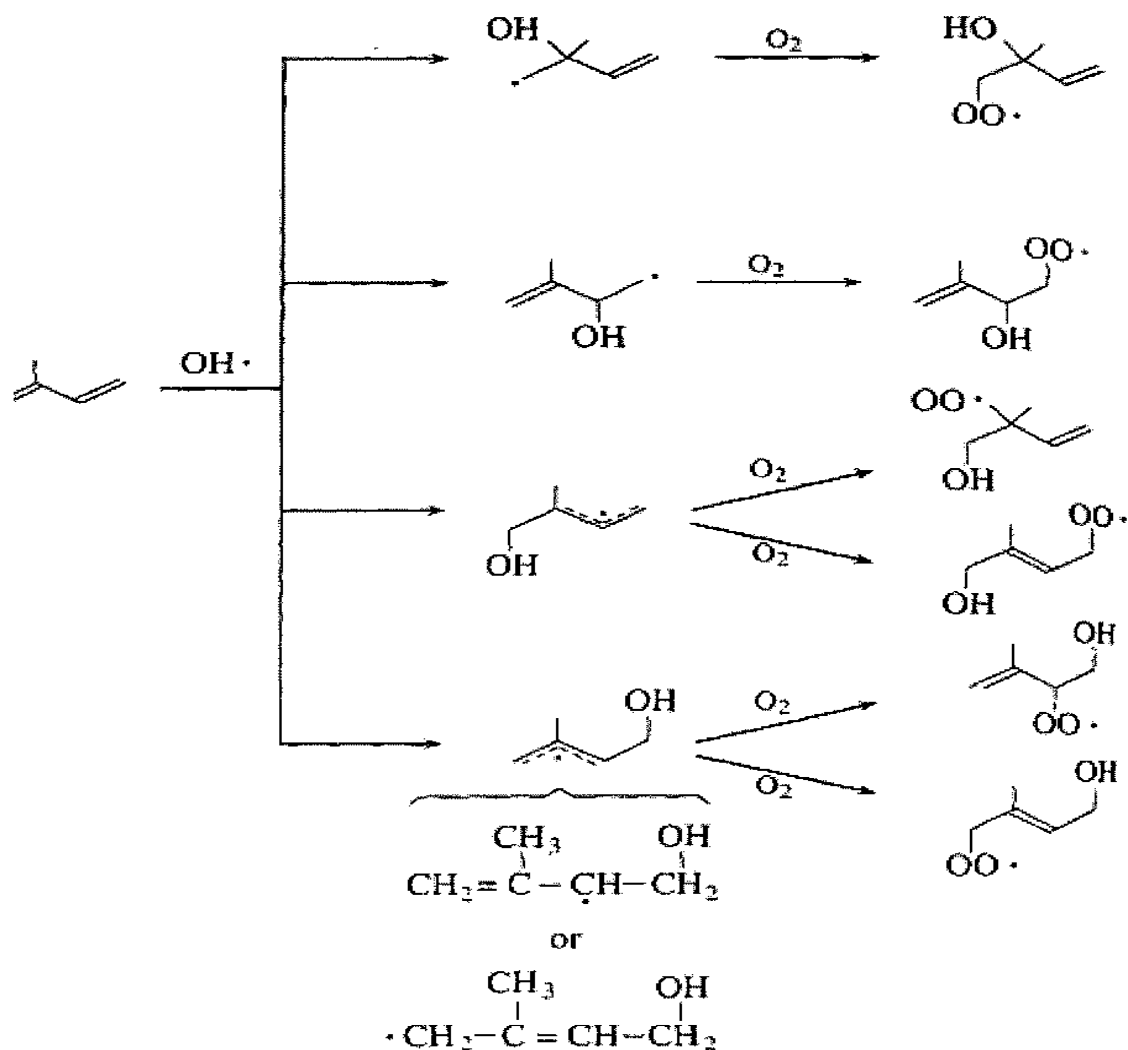
^b $k(T) = 1.01 \times 10^{-15} \exp(-732/T)$.

^c $k(T) = 3.03 \times 10^{-12} \exp(-446/T)$.

^d $k(T) = 1.19 \times 10^{12} \exp(490/T)$.

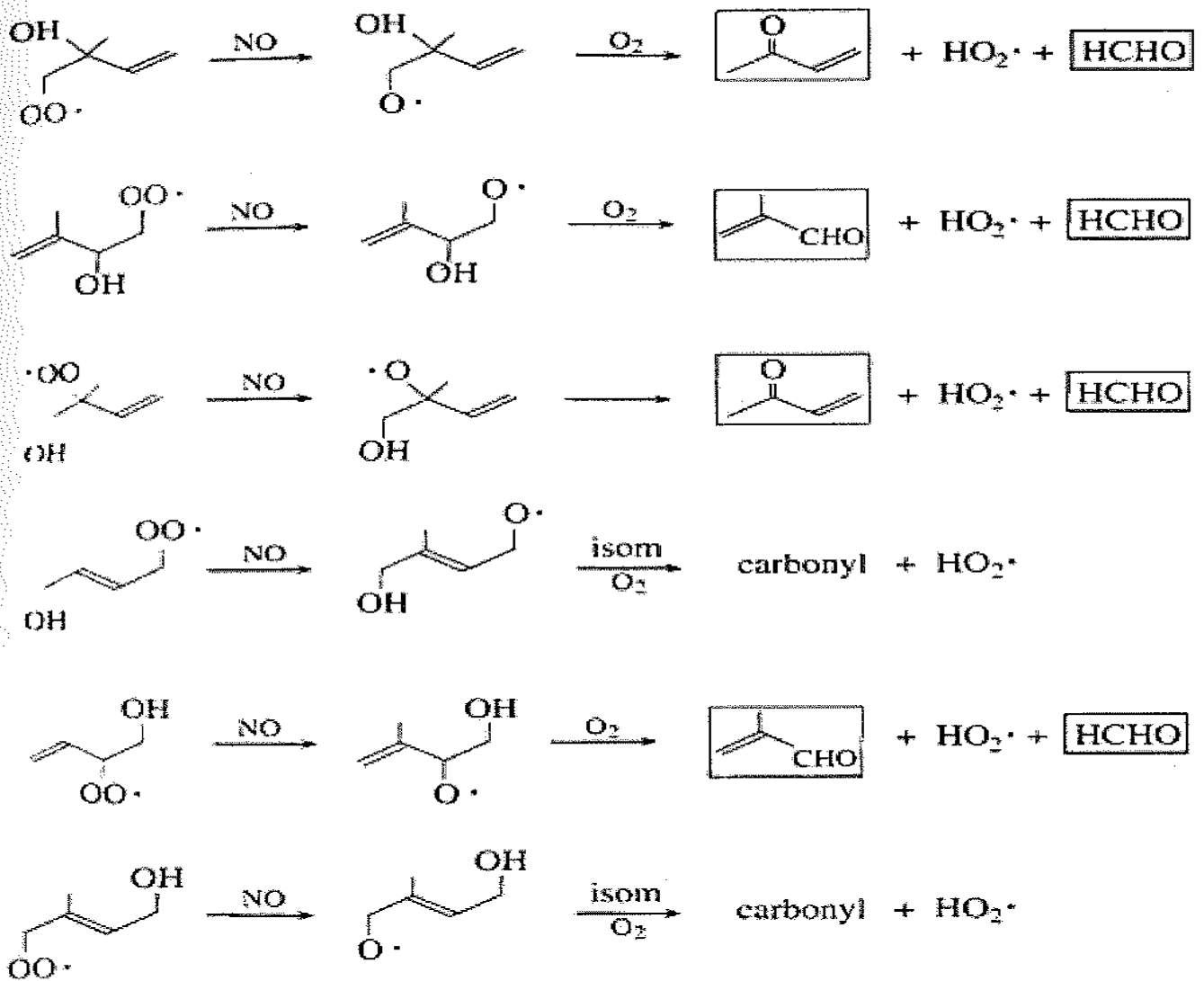
Source: Atkinson (1994).

Η αντίδραση OH-ισοπρένιο προχωρά σχεδόν εξ' ολοκλήρου με την προσθήκη της υδροξυλικής ρίζας OH στους διπλούς δεσμούς C=C. Η φορμαλδεΐδη, μεθακρολεΐνη ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$), και μέθυλο-βινυλο-κετόνη ($\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$) έχουν προσδιοριστεί ως τα σημαντικότερα προϊόντα αυτής της αντίδρασης. Το παρακάτω σχήμα παρουσιάζει τα αρχικά βήματα της επίθεσης OH στο ισοπρένιο.



Το OH μπορεί να προστεθεί σε τέσσερις διαφορετικές θέσεις στο μόριο του ισοπρενίου. Η τρίτη και τέταρτη κατά σειρά δομή που απεικονίζεται στο σχήμα είναι αλλυλικές ρίζες που έχουν δύο ριζικά κέντρα και κάθε μία από αυτές παράγει μια διαφορετική υπεροξύ ρίζα όταν αντιδρά με το O_2 . Το αποτέλεσμα είναι έξι διαφορετικές υπεροξύ ρίζες, που παρουσιάζονται στο σχήμα 3.

Κάθε μία από αυτές τις υπεροξύ ρίζες μπορεί να αντιδράσει με NO , HO_2 , και RO_2 . Στο σχήμα 3 παρουσιάζονται μόνο οι αντιδράσεις με NO .



Σχήμα 3 Αντίδραση των υπεροξείδ ριζών με το NO

Τα κύρια προϊόντα, μεθακρολεΐνη,



και μέθυλο-βίνυλο-κετόνη,



προσδιορίζονται.

Η αντίδραση O_3 -ισοπρένιο προχωρά με την αρχική προσθήκη του O_3 στους διπλούς δεσμούς $C=C$ για να διαμορφώσει δύο πρωτεύοντα οζονίδια, κάθε ένα από τα οποία αποσυντίθεται σε δύο είδη καρβονυλικής ένωσης και δι-ρίζες (μια δευτερεύουσα πορεία της αντίδρασης O_3 -ισοπρένιο είναι ο σχηματισμός ενός 1,2-έποξυ-μέθυλο-βουτάνιο που αυτός ο μηχανισμός είναι σύμφωνος με το σχηματισμό της φορμαλδεΐδης, μεθακρολεΐνης, και μέθυλο-βίνυλο-κετόνη (Aschmann και Atkinson, 1994). Όπως και σε άλλες O_3 -αλκενικές αντιδράσεις, οι υδροξυλικές ρίζες OH παρατηρούνται σε σημαντική παραγωγή, περίπου 0,27 μόρια OH ανά O_3 -ισοπρένιο (Atkinson και Aschmann, 1993; Paulson et al., 1992b).

Η αντίδραση NO_3 -ισοπρένιο προχωρά με την προσθήκη NO_3 στους διπλούς δεσμούς $C=C$, με την προσθήκη στη θέση 1 να υπερτερεί της προσθήκης στη θέση 4. Σύμφωνα με τα εργαστηριακά δεδομένα, η αντίδραση $NO_3 +$ ισοπρένιο περιλαμβάνει το σχηματισμό $\cdot OOCCH_2CH=C(CH_3)CH_2ONO_2$, που, παρουσία NO , σχηματίζει την αντίστοιχη άλκοξυ ρίζα. Αυτή η ρίζα μπορεί να αντιδράσει με O_2 σχηματίζοντας HO_2 και $CH_3C(CH_2ONO_2)=CHCHO$, και εν συνεχεία να γίνει ισομερισμός με αφαίρεση ατόμου H από την ομάδα $-CH_2ONO_2$, ή με αφαίρεση ατόμου H από την μεθυλική ομάδα CH_3 , δίνοντας τελικά C_5 -υδοξυ-νιτρικά καρβονύλια ή φορμαλδεΐδη και ένα C_5 -νιτρικό καρβονύλιο.

Τα κύρια προϊόντα των αντιδράσεων του ισοπρενίου με OH , NO_3 και O_3 , όπως είναι η μεθακρολεΐνη, η μέθυλο-βίνυλο-κετόνη και νιτρικά ακόρεστα C_5 -καρβονύλια είναι το ίδιο αντιδραστικά με OH και O_3 [Atkinson, 1994], και η μεθακρολεΐνη και η μέθυλο-βίνυλο-κετόνη μπορούν να φωτολύονται.

9.2. Άλλοι υδρογονάνθρακες βιογενούς προέλευσης

Από την χημεία της ατμόσφαιρας, ο πιο γνωστός βιογενής υδρογονάνθρακας θεωρείται το ισοπρένιο. Αν και έχουν μετρηθεί οι σταθερές ταχυτήτων αντίδρασης με OH, O₃, NO₃ πολλών άλλων υδρογονανθράκων βιογενούς προέλευσης, η συνεισφορά των προϊόντων τους στην χημεία της τροπόσφαιρας είναι σχετικά άγνωστη. Μερικά προϊόντα της αντίδρασης του α-πινένιου με το O₃, όπως το πινοαλδεΰδη, νορπινοαλδεΰδη, φορμαλδεΰδη, CO, και CO₂, έχουν μετρηθεί από τους Hatakeyama et al. (1989, 1991) και Arey et al. (1990). Για να αποσαφηνιστούν πλήρως οι μηχανισμοί ατμοσφαιρικής οξείδωσης των βιογενών υδρογονανθράκων απαιτείται ακόμα σημαντική δουλειά.

10. ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΟΖΟΛ (SOA)

Η ατμοσφαιρική χημεία των VOCs έχει μεγάλο ενδιαφέρον, όχι μόνο εξαιτίας των μεγάλων ποσοτήτων που εκλύονται παγκοσμίως, αλλά και για την ικανότητά τους να δημιουργούν δευτερογενή οργανικά αερολύματα (SOA). Αυτά τα αερολύματα σχηματίζονται στην ατμόσφαιρα από τις αντιδράσεις των πτητικών οργανικών αερίων (VOCs) με O₃, NO₃ και το OH.

Η πτητικότητα των προϊόντων οξείδωσης των VOCs είναι αυτή που θα καθορίσει τον σχηματισμό των αερολυμάτων SOA. Ορισμένα λιγότερο πτητικά προϊόντα οξείδωσης των VOCs στην ατμόσφαιρα περνούν στην σωματιδιακή φάση σχηματίζοντας αεροζόλ, επιβαρύνοντας με αυτόν τον τρόπο την ποιότητα της ατμόσφαιρας με νέα σωματίδια.

Πειράματα, σχετικά με την αιθαλομίχλη, που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των προηγούμενων δεκαετιών ανέδειξαν τα δευτερογενή οργανικά αερολύματα (SOA), τα οποία προέρχονται από τα προϊόντα οξείδωση της αέριας φάσης των VOCs, ως σημαντικούς παράγοντες σωματιδιακής επιβάρυνσης της ατμόσφαιρας [Pandis S. et al., 1991; Odum J. R. et al., 1996; Hoffman T. Et al., 1997]

Η έρευνα, αρχικά, όσον αφορά την ποιότητα του αστικού αέρα, είχε στραφεί μόνο στους ανθρωπογενείς VOCs και στη δυνατότητα σχηματισμού SOA. Η αυξανόμενη, όμως, ανησυχία για τις εκπομπές βιογενών ενώσεων (Biogenic Volatile Organic Compounds, BVOC), όπως τα τερπένια που υπολογίζονται σε 120 έως 480 tg/yr [Fehsenfeld et al., 1992; Guenther et al., 1995] σε παγκόσμια κλίμακα, έχουν προκαλέσει σχετικές έρευνες για τη δυνατότητα σχηματισμού SOA και από αυτές τις ενώσεις.

Η ατμοσφαιρική χημεία των υδρογονανθράκων, εκτός του μεθανίου, (NMHCs) έχει ερευνηθεί με ιδιαίτερη προσοχή, λόγω της υψηλής δραστηριότητας των περισσότερων ακόρεστων NMHCs. Επικρατεί η άποψη ότι οι βιογενείς υδρογονάνθρακες συμμετέχουν και αυτοί στη γενικότερη τροποσφαιρική χημεία και στο σχηματισμό τροποσφαιρικού όζοντος. Ωστόσο, δεν έχει κατανοηθεί πλήρως η ποσοτική κατανόηση της δυνατότητάς τους να σχηματίσουν τα δευτερογενή οργανικά αερολύματα [Hoffmann T., 1999]. Αν και ο σχηματισμός αερολύματος από βιογενή NMHCs σημειώθηκε από το 1960, το μέγεθος της φυσικής συμβολής των στη σωματιδιακή επιβάρυνση της ατμόσφαιρας ακόμα δεν έχει αποσαφηνιστεί πλήρως. Απαραίτητη είναι η ακριβής καταγραφή της χημικής δομής των προϊόντων που διαμορφώνονται [Hoffmann T., 1999].

Ένα μεγάλο μέρος των οργανικών αερολυμάτων που σχηματίζονται προέρχονται από την χημική μετατροπή της αέριας φάσης στη σωματιδιακή, και τα NMHCs που εκπέμπονται από τη βλάστηση έχουν ερευνηθεί ως πιθανές ισχυρές πρόδρομες ενώσεις [Fehsenfeld et al., 1992]. Ωστόσο, λείπει μια ποσοτική σύνδεση μεταξύ των εκπομπών βιογενών υδρογονανθράκων και σχηματισμού οργανικών αεροζόλ. Φαίνεται, ότι μερικοί υδρογονάνθρακες (παραδείγματος χάριν, τα τερπένια) που εκπέμπονται από τη βλάστηση, φωτο-οξειδώνονται σε οργανικά οξέα (παραδείγματος χάριν σε πινονικά οξέα) που τελικά σχηματίζουν τα δευτερογενή αεροζόλ [Kavouras I. et al., 1999].

Η κατανομή των προϊόντων οξείδωσης των VOCs στην αέρια και την σωματιδιακή φάση εξαρτάται από παράγοντες [Bowman et al., 1997], όπως:

-η θερμοκρασία

-η μάζα της οργανικής ύλης

-η τάση ατμών του προϊόντος οξείδωσης της οργανικής ένωσης, δηλαδή η πτητικότητα της.

(Μεγαλύτερες θερμοκρασίες περιβάλλοντος ευνοούν την αέρια φάση έναντι της σωματιδιακής).

Οι Kanouras et al., (1999) μελέτησαν σε δάσος με ευκαλύπτους στην Πορτογαλία:

(α) το σχηματισμό SOA που προκύπτουν από τη συμπύκνωση των προϊόντων, με χαμηλή τάση ατμών (μικρή πτητικότητα), της φωτο-οξείδωσης των μονοτερπένιων (α- και β-πινένιο) και

(β) τη χημική δομή αυτών των προϊόντων σχετικά με τη δυνατότητά τους να σχηματίσουν σωματίδια.

Τα κύρια προϊόντα φωτο-οξείδωσης του ισοπρενίου είναι η μεθακρολεΐνη, η μέθυλο-βινυλο-κετόνη και η φορμαλδεΰδη. Καθώς η τάση ατμών τους θα παραμένει αρκετά μεγάλη, η ικανότητά τους να σχηματίσουν σωματίδια είναι αμελητέα.

Δύο ισομερή του πινονικού και νορπινονικού οξέος, η πινσαλδεΰδη και η νοπινόνη ανιχνεύθηκαν σε όλα τα δείγματα αεροζόλ που πάρθηκαν. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το cis- και trans-πινονικό, cis- και trans-νορπινονικό και πινικό οξύ είναι προϊόντα τα οποία σχετίζονται χημικά με το σχηματισμό νέων σωματιδίων.

Επίσης, ο προσδιορισμός προϊόντων χαμηλής πτητικότητας, όπως τα κετοκαρβοξυλικά και δικαρβοξυλικά οξέα, που σχηματίζονται κατά την οζονόλυση του α- και β-πινένιου έχουν προσδιοριστεί σε δείγματα SOA [Christoffersen T.S. et al., 1998; Hoffman T. et al., 1997].

Από την φωτο-οξείδωση και οζονόλυση του ισοπρενίου, α-πινένιου, β-πινένιου κ.α. μπορούν να εξαχθούν οι εξής παρατηρήσεις:

i) η συμβολή του ισοπρενίου στο σχηματισμό αεροζόλ είναι αμελητέα [Pandis S. et al., 1991]

ii) το 10% με 40% του α-πινένιου που αντιδρά στην ατμόσφαιρα μετατρέπεται σε αεροζόλ [Odum J. R. et al., 1996; Lahaniati M. et al., 1997; Hoffman T. et al., 1997], και

iii) 5% με 20% του β-πινένιου που αντιδρά μετατρέπεται σε αερόλυμα [Hakateyama S. et al., 1989].

Για τη δυνατότητα σχηματισμού SOA άλλων βιογενών ενώσεων, όπως είναι το λιμονένιο και τα σεσκιτερπένια, οι σχετικές μελέτες είναι ακόμα σε πρώιμο στάδιο.

11. Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΟΥ ΛΟΓΟΥ VOC / NO_x ΣΤΟ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟ ΟΖΟΝΤΟΣ

Ένα από τα δραστικότερα συστατικά της ατμόσφαιρας, όσον αφορά στη χημεία σχηματισμού όζοντος, είναι η υδροξυλική ρίζα OH. Οι αλυσιδωτές αντιδράσεις οξείδωσης αρχίζουν με την αντίδραση του OH με τα VOCs. Υπάρχει ένας ανταγωνισμός μεταξύ VOCs και NO_x στην ατμόσφαιρα για την αντίδραση με τη ρίζα OH. Σε μεγάλους λόγους συγκέντρωσης VOC/NO_x, το OH θα αντιδράσει κυρίως με VOCs. Αντίθετα, σε έναν μικρό λόγο η αντίδραση των NO_x θα υπερισχύσει. Το υδροξύλιο αντιδρά με VOC και NO₂ σε ένα ίσο ποσοστό όταν ο λόγος συγκέντρωσης VOC/NO₂ παίρνει μια συγκεκριμένη τιμή. Η τιμή αυτή εξαρτάται από το συγκεκριμένο VOC ή το μίγμα των VOCs, καθώς οι σταθερές αντίδρασης με το OH διαφέρουν για κάθε είδος VOC.

Σε συνθήκες περιβάλλοντος, η σταθερά αντίδρασης του NO₂ με τη ρίζα OH είναι περίπου $1,7 \times 10^4 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Θεωρώντας ένα μέσο αστικό μίγμα από VOCs, μια μέση τιμή της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης VOC-OH, εκφραζόμενη ανά άτομο άνθρακα, είναι περίπου $3,1 \times 10^3 \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Χρησιμοποιώντας αυτήν την μέση τιμή σταθεράς για την αντίδραση VOC-OH, η αναλογία των σταθερών ταχύτητας των αντιδράσεων NO₂-OH προς VOC-OH προκύπτει περίπου 5,5. Κατά συνέπεια, όταν ο λόγος συγκέντρωσης VOC/NO₂ είναι περίπου 5.5:1, με τη συγκέντρωση VOC εκφρασμένη σε μία ανά άτομο άνθρακα βάση, οι σταθερές αντίδρασης του VOC και NO₂ με το OH είναι ίσες. Εάν ο λόγος VOC/NO₂ είναι μικρότερος από 5.5:1, η αντίδραση του OH με NO₂ υπερισχύει της αντίδρασης του OH με VOCs. Η αντίδραση NO₂-OH αφαιρεί τις ρίζες OH από τον ενεργό κύκλο οξείδωσης των VOCs, με αποτέλεσμα να καθυστερεί την περαιτέρω παραγωγή O₃. Από την άλλη μεριά, όταν ο λόγος υπερβαίνει την τιμή 5.5:1, το OH αντιδρά κατά

προτίμηση με VOCs. Γενικά, δεν παράγονται / καταστρέφονται νέες ρίζες. Ωστόσο, στην πραγματικότητα, η φωτόλυση των ενδιάμεσων προϊόντων που παράγονται από τις αντιδράσεις OH-VOC παράγει νέες ρίζες, που επιταχύνουν την παραγωγή O_3 .

Έστω ένα δεδομένο μίγμα VOCs και NO_x . Επειδή το OH αντιδρά περίπου 5,5 φορές γρηγορότερα με το NO_2 απ' ό,τι με τους VOCs, τα NO_x τείνουν να απομακρυνθούν από το σύστημα γρηγορότερα από τα VOCs. Ελλείψει νέων εκπομπών NO_x , καθώς το σύστημα αντιδρά, η στιγμιαία αναλογία VOC/ NO_2 θα αυξάνεται με το χρόνο. Τελικά η συγκέντρωση NO_x γίνεται αρκετά μικρή ως αποτέλεσμα της συνεχούς απομάκρυνσης NO_x μέσω της αντίδρασης με OH και το OH αντιδρά πλέον κατά προτίμηση με τους VOCs συνεχίζοντας τον σχηματισμό όζοντος. Σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις NO_x οι αντιδράσεις υπεροξυ ρίζας – υπεροξυ ρίζας αρχίζουν να γίνονται σημαντικές.

Εν ολίγοις, η σχετική συμπεριφορά των VOCs και NO_x στο σχηματισμό όζοντος μπορεί να γίνει κατανοητή σχετίζοντάς την με τον ανταγωνισμό για την ρίζα του υδροξυλίου. Όταν ο στιγμιαίος λόγος VOC/ NO_2 είναι μικρότερος από περίπου 5.5:1, το OH αντιδρά κυρίως με NO_2 , αφαιρώντας τις ρίζες από το σύστημα και επιβραδύνοντας το σχηματισμό O_3 . Υπό αυτούς τους όρους, μια μείωση στη συγκέντρωση NO_x ευνοεί το σχηματισμό O_3 . Σε μια αρκετά χαμηλή συγκέντρωση NO_x , ή μια αρκετά υψηλή αναλογία VOC/ NO_2 , μια περαιτέρω μείωση NO_x ευνοεί τις αντιδράσεις μεταξύ των υπεροξυ ριζών, οι οποίες καθυστερούν το σχηματισμό O_3 ως αποτέλεσμα της αφαίρεσης ελεύθερων ριζών από το σύστημα.

Ενώ, γενικά, αύξηση της συγκέντρωσης των VOC σημαίνει περισσότερο όζον, αύξηση της συγκέντρωσης των NO_x μπορεί να οδηγήσει σε περισσότερο ή σε λιγότερο όζον, ανάλογα την τιμή που παίρνει ο λόγος VOC/ NO_x . Κατά συνέπεια η ποσότητα του παραγόμενου όζοντος δεν είναι ευθέως ανάλογη με την ποσότητα NO_x . Για ένα δεδομένο επίπεδο VOC, υπάρχει μια συγκέντρωση NO_x κατά την οποία παράγεται μία μέγιστη ποσότητα όζοντος, δηλαδή ένας βέλτιστος λόγος VOC- NO_x . Για λόγους με τιμές μικρότερες του βέλτιστου λόγου, αυξήσεις στη συγκέντρωση NO_x οδηγούν σε μείωση του όζοντος. Λόγοι VOC- NO_x αρκετά μικροί για να εμποδίσουν το σχηματισμό όζοντος μπορούν να συμβούν στα κέντρα των πόλεων και σε περιοχές εκπομπών από καμινάδες κοντά σε πηγές NO. Αγροτικές περιοχές τείνουν να χαρακτηριστούν από υψηλούς λόγους VOC- NO_x εξαιτίας της σχετικά γρήγορης απομάκρυνσης των NO_x σε σχέση με αυτήν των VOCs, συνδυαζόμενη και με την συνήθη έλλειψη ισχυρών τοπικών πηγών NO_x σε

αυτές τις περιοχές. Γενικά, πάντως, στο μεγαλύτερο μέρος της τροπόσφαιρας, εκτός από περιοχές με ισχυρές πηγές NO_x, η παρουσία των NO_x κυριαρχεί στην παραγωγή όζοντος.

12. ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΝΑΛΥΣΗΣ ΠΤΗΤΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ (VOCs)

Οι διαδικασίες προσδιορισμού των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) είναι η αέρια χρωματογραφία και η φασματομετρία μαζών. Ωστόσο, η συνήθης αναλυτική διαδικασία που χρησιμοποιείται για την ανάλυση των VOCs είναι ο συνδυασμός τους, δηλαδή η χρήση αέριου χρωματογράφου μάζας σε συνδυασμό με φασματογράφο μάζας (**Gas Chromatographer – Mass Spectrometer, GC-MS**). Παρακάτω περιγράφονται οι αναλυτικές μέθοδοι της αέριας χρωματογραφίας, της φασματομετρίας μαζών, καθώς και ο συνδυασμός τους.

12.1. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ (Gas Chromatography, GC)

12.1.1. Γενικά

Οι Martin και Synge το 1941 παρατήρησαν ότι η χρήση της αέριας φάσης διευκολύνει κατά πολύ το χρωματογραφικό διαχωρισμό. Η αέρια χρωματογραφία περιλαμβάνει όλες τις χρωματογραφικές μεθόδους, στις οποίες η κινούμενη φάση είναι αέριο και ονομάζεται φέρον αέριο. Η χρωματογραφία χρησιμοποιεί την προσρόφηση και τη διαλυτότητα για να επιτύχει διαχωρισμό των συστατικών διάφορων δειγμάτων. Στην αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται και μια άλλη ιδιότητα: η πτητικότητα, δηλαδή η ευκολία με την οποία ένα μίγμα στερεών ή υγρών ουσιών μπορεί να μεταβεί στην αέρια κατάσταση.

Οι αεριο- χρωματογραφικές μέθοδοι εφαρμόζονται για το διαχωρισμό ουσιών, οι οποίες μπορούν να εξαερωθούν χωρίς να διασπαστούν. Επίσης εφαρμόζονται για το διαχωρισμό ουσιών, οι οποίες διασπώνται κατά την εξαερίωση τους αλλά αυτή η διάσπαση οδηγεί στο σχηματισμό σταθερών πτητικών προϊόντων. Τέλος οι μέθοδοι

αυτοί εφαρμόζονται και για το διαχωρισμό ουσιών που δεν εξαερώνονται ούτε και διασπώνται.

Με τις παρατηρήσεις αυτές άρχισε να διαμορφώνεται η αέρια χρωματογραφία, η μέθοδος δηλαδή διαχωρισμού μίγματος στα συστατικά του, που λαμβάνει χώρα μεταξύ μιας υγρής ή στερεάς στατικής φάσης και μιας αέριας κινούμενης φάσης μέσα σε στήλη.

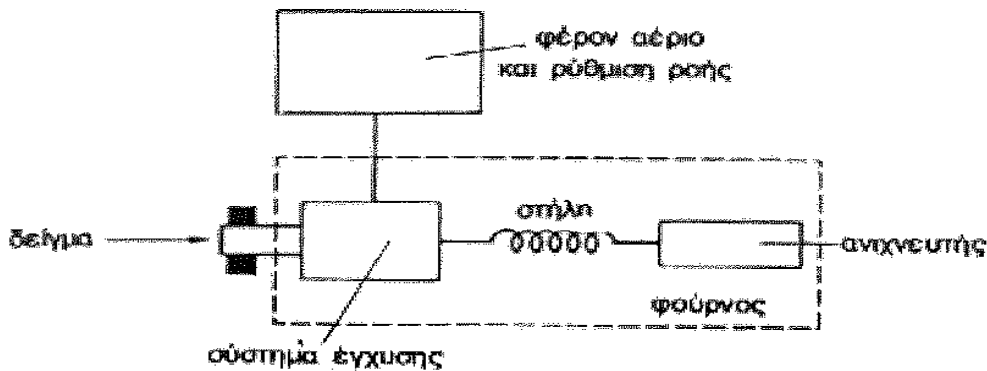
Για την επίτευξη πλήρους και γρήγορου διαχωρισμού το δείγμα πρέπει να διέλθει ταχέως μέσω της στατικής φάσης, ώστε να αποφευχθεί κατά το δυνατό η διάχυση. Η παρουσία του κάθε συστατικού στο εξερχόμενο από τη χρωματογραφική στήλη φέρον αέριο ανιχνεύεται με χημικά ή φυσικά μέσα και το σήμα του ανιχνευτή τροφοδοτείται σε καταγραφέα με χάρτινη ταινία. Γενικά χρησιμοποιούνται διάφοροι ανιχνευτές και τα δεδομένα παρουσιάζονται ως σειρές κορυφών (peaks) κατά μήκος του άξονα των χρόνων, οι οποίες αποτελούν το χρωματογράφημα. Κάθε peak παριστάνει μια ξεχωριστή ένωση ή ένα μίγμα ενώσεων με εντελώς ίδιους συντελεστές κατανομής. Ο χρόνος που απαιτείται για κάθε συστατικό να εξέλθει από τη στήλη είναι χαρακτηριστικός και είναι γνωστός ως χρόνος κατακρατήσεως του συστατικού. Η επιφάνεια κάτω από ένα peak είναι ανάλογη προς τη συγκέντρωση της ένωσης στο δείγμα.

Η αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιείται για να αποκαλύψει τη σύσταση ενός μείγματος ή την καθαρότητα μιας ένωσης (ποιοτική ανάλυση), για να επιβεβαιώσει την παρουσία ή την απουσία μιας ένωσης σε ένα δείγμα, με σύγκριση του δείγματος με καθαρή ένωση (ταυτοποίηση) και για να προσδιορίσει τις ποσότητες των συστατικών ενός μείγματος (ποσοτική ανάλυση). Η αέρια χρωματογραφία μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε παρασκευαστική εργασία. Για παράδειγμα, με στήλες διαμέτρου 1,2 ή 1,9 cm μπορούν να αποκτηθούν σε μια μέρα 10 gr καθαρού υλικού και με στήλη διαμέτρου 10cm μπορούν να αποκτηθούν σε μια μέρα ποσότητες της τάξης του 1 kg.

Σε αντίθεση με τις άλλες χρωματογραφικές μεθόδους, στην αέρια χρωματογραφία χρησιμοποιούνται σχετικά πολύπλοκες συσκευές, ο ι α ε ρ ι ο χ ρ ω μ α τ ο γ ρ ά φ ο ι. Ένας αεριοχρωματογράφος αποτελείται από τα ακόλουθα τμήματα ή συστήματα:

- Πηγή παροχής του φέροντος αερίου (Carrier gas)
- Θάλαμο εισαγωγής του δείγματος (Sample injector)
- Στήλη αεριο- χρωματογραφίας (Column)

- Θάλαμο θερμάνσεως της στήλης (Oven)
- Σύστημα ανίχνευσης (Detector) των ουσιών που βγαίνουν από τη στήλη, το οποίο δια μέσου ηλεκτρονικού ενισχυτή συνδέεται με καταγραφέα (Recorder).
- Όργανα ελέγχου της πίεσης και της ταχύτητας ροής του φέροντος αερίου, της θερμοκρασίας του συστήματος προθερμάνσεως του δείγματος, της θερμοκρασίας του θαλάμου θερμάνσεως της στήλης, της θερμοκρασίας του ανιχνευτή κ.α.



Βασική διάταξη του αέριου χρωματογράφου

12.1.2. Φέρον αέριο (Carrier gas)

Το αέριο που χρησιμοποιείται σαν κινούμενη φάση στην αέρια χρωματογραφία φέρεται σε οβίδες υψηλής πίεσης, από τις οποίες με τη βοήθεια κατάλληλων μανομέτρων και σωληνώσεων οδηγείται στον αεριο-χρωματογράφο. Το φέρον αέριο αποτελεί το μέσο το οποίο μεταφέρει τις προς διαχωρισμό ουσίες διαμέσου μιας στήλης. Το φέρον αέριο πρέπει να είναι αδρανές και να μην αντιδρά με τη στατική φάση ή τις προς ανάλυση ουσίες. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται το N_2 , He ή το Ar . Το άζωτο χρησιμοποιείται πιο συχνά γιατί είναι πιο προσιτό, φθινό και καθαρίζεται εύκολα. Παρουσιάζει όμως συντελεστή αγωγιμότητας της ίδιας τάξης μεγέθους με τις περισσότερες οργανικές ενώσεις, πράγμα που αποτελεί μειονέκτημα στις περιπτώσεις χρησιμοποίησης ανιχνευτών θερμικής αγωγιμότητας. Σε αυτές τις περιπτώσεις χρησιμοποιείται σαν κινούμενη φάση το ήλιο το οποίο όμως μειονεκτεί κατά τον υψηλό συντελεστή ιξώδους και κατά το κόστος του. Το αργό εξαιτίας της μεθόδου παρασκευής του δεν περιέχει οξυγόνο και αυτό το γεγονός σε συνδυασμό με

την πλήρη χημική του αδράνεια, καθιστά τη χρήση του αργού διαρκώς μεγαλύτερη. Η επιλογή γίνεται ανάλογα με τον τύπο του ανιχνευτή που χρησιμοποιεί το χρωματογραφικό σύστημα. Επίσης για να χρησιμοποιηθεί ένα αέριο ως κινούμενη φάση πρέπει να διέρχεται από τη στήλη και τον ανιχνευτή χωρίς καμιά φυσική ή χημική μεταβολή και να μην περιέχει προσμίξεις (κυρίως υγρασία και οξυγόνο).

12.1.3. Θάλαμος εισαγωγής δείγματος (Sample injection)

Το δείγμα σπάνια εισάγεται απευθείας στη στήλη. Συνήθως πριν από τη στήλη υπάρχει ο θάλαμος εισαγωγής που λειτουργεί και σαν σύστημα προθέρμανσης του δείγματος χωρίς να διακοπεί η ροή του φέροντος αερίου. Ο θάλαμος εισαγωγής φέρει μικρό άνοιγμα που κλείνεται με ελαστικό κάλυμμα (septum), κατασκευασμένο από συνθετικό ελαστικό σιλικόνης. Επειδή το septum καταστρέφεται από επανειλημμένες εγχύσεις δειγμάτων πρέπει να αντικαθίσταται τακτικά, διαφορετικά θα συμβαίνουν διαρροές που έχουν σαν αποτέλεσμα μια ασταθή βασική γραμμή στον αεριοχρωματογράφο. Η εισαγωγή του δείγματος γίνεται συνήθως με τη βοήθεια αεροστεγούς σύριγγας. Άλλος τρόπος εισαγωγής του δείγματος στη στήλη είναι: (1) ο αυτόματος δειγματολήπτης, (2) η βαλβίδα δειγματοληψίας, (3) το σύστημα απευθείας εισαγωγής κατόπιν πυρόλυσης κ.τ.λ.

Η θερμοκρασία του θαλάμου εισαγωγής δείγματος είναι συνήθως λίγο υψηλότερη από εκείνη της στήλης. Ωστόσο μερικές ενώσεις υφίστανται μετάθεση ακόμη και σε θερμοκρασίες στήλης. Αυτή η πιθανότητα πρέπει να ερευνάται σε όλες τις χρωματογραφικές μεθόδους στις οποίες το προσροφητικό υλικό μπορεί να καταλύσει διαδικασίες μεταθέσεως. Η εξέταση του αριθμού και των μορφών των peaks σε θερμοκρασίες θαλάμου εισαγωγής θα αποκαλύψει αν συμβαίνει αποσύνθεση ή μετάθεση.

Κατά την εισαγωγή του δείγματος η σύριγγα πρέπει να κρατείται και με τα δύο χέρια. Το ένα χέρι με τα τέσσερα δάκτυλα κρατά το στέλεχος της σύριγγας και ο δείκτης ακουμπά ελαφρά το έμβολο της σύριγγας έτσι ώστε να παραμείνει μέσα στο στέλεχος, διότι η πίεση του αερίου μέσα στο θάλαμο εξαερώσεως μπορεί να εκτινάξει το έμβολο και το δείγμα έξω από τη σύριγγα. Το άλλο χέρι χρησιμοποιείται για το τρύπημα του septum με τη βελόνα χωρίς να λυγίσει η βελόνα. Όλο το μήκος της

βελόνας πρέπει να εισχωρήσει δια μέσου του septum και η έγχυση του δείγματος θα πρέπει να είναι σύντομη αλλά όχι βίαιη για να αποφευχθεί κάμψη ή σπάσιμο του εμβόλου. Η έγχυση πρέπει να είναι σύντομη έτσι ώστε το δείγμα να φτάσει στη στήλη σαν μια μονάδα, διότι αν η έγχυση είναι αργή ο διαχωρισμός θα είναι ατελής.

Το μέγεθος του δείγματος εξαρτάται από το είδος της εργασίας και από τη φύση της στήλης και του ανιχνευτή. Για τη διάλυση των δειγμάτων χρησιμοποιείται εξάνιο, αιθέρας, ακετόνη ή διθειάνθρακας. Τέλος το σχήμα, η χωρητικότητα, το υλικό κατασκευής και οι συνθήκες λειτουργίας του θαλάμου επηρεάζουν σε υψηλό βαθμό την απόδοση της στήλης.

12.1.4. Στήλη αεριο- χρωματογραφίας (Column)

Η στήλη είναι το σημαντικότερο κομμάτι του αεριο- χρωματογράφου, γιατί σ' αυτήν γίνεται ο διαχωρισμός των συστατικών ενός μείγματος. Διακρίνονται δύο τύποι στηλών, οι γεμισμένες στήλες (packed columns) και οι τριχοειδείς στήλες (capillary columns).

Οι στήλες συνήθως κατασκευάζονται από ανοξείδωτο χάλυβα, αλουμίνιο ή και γυαλί με διάμετρο 0,64 ή 0,32 cm και μήκος από 1 έως 3 m. Για την εξοικονόμηση χώρου η στήλη τυλίγεται υπό μορφή πηνίου και συνδέεται στο άκρο της εισόδου της με το θάλαμο εξαερώσεως, στο δε άκρο της εξόδου της με τον ανιχνευτή.

Για την πλήρωση των γεμισμένων στηλών η στατική φάση διαλύεται στον κατάλληλο διαλύτη, αναμειγνύεται με το αδρανές υλικό, απομακρύνεται ο διαλύτης συνήθως σε εξάτμιση κενού και το υλικό προστίθεται στη στήλη. Για την πλήρωση των τριχοειδών στηλών προστίθεται διάλυμα 1- 15% της στατικής φάσης στην είσοδο της στήλης και προωθείται στο εσωτερικό αυτής κατόπιν σύνδεσης της εισόδου της στήλης με το φέρον αέριο παροχής 2- 5 ml/min. Αφού καλυφθούν τα τοιχώματα της στήλης με στρώμα πάχους 0,3 -2 μm του υλικού, συνεχίζεται η διαβίβαση του φέροντος αερίου με μεγαλύτερη ταχύτητα για να απομακρυνθεί ο διαλύτης.

Το αδρανές υλικό έχει σκοπό να συγκρατήσει τη στατική φάση μέσα στη στήλη. Τα πιο συνηθισμένα είναι τα: Chromosorb P, Chromosorb W, Chromosorb G,

σιλανοποιημένα υποστρώματα, γυάλινα σφαιρίδια Chromosorb T και Fluoropak 80. Για να χρησιμοποιηθεί ένα υλικό ως φορέας πρέπει να έχει τις παρακάτω ιδιότητες:

- Να είναι φυσικά και χημικά αδρανές
- Να μην εμφανίζει προσροφητικές ιδιότητες
- Να έχει μηχανική αντοχή και θερμική σταθερότητα
- Να έχει μεγάλη ειδική επιφάνεια
- Να έχει υψηλό πορώδες για να περιορίζεται στο ελάχιστο η πτώση πίεσης του φέροντος αερίου κατά μήκος της στήλης.

Οι στατικές φάσεις μπορούν να καταταγούν σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με την πολικότητά τους:

1. Μη πολικές. Είναι οι περισσότερες υγρές, αποτελούμενες από υδρογονάνθρακες και έχουν ως βάση τη σιλικόνη. Δεν περιέχουν αρωματικές ενώσεις και ενδείκνυνται για το διαχωρισμό μη πολικών ενώσεων.
2. Σχετικά πολικές. Αποτελούνται από μακρές αλυσίδες μη πολικών ενώσεων που φέρουν πλευρικές πολικές ομάδες ή ομάδες που μπορούν να καταστούν πολικές
3. Πολικές. Είναι συνήθως υγρές φάσεις με μεγάλο ποσοστό πολικών ομάδων και ενδείκνυνται για το διαχωρισμό πολικών ενώσεων.

Επίσης σαν στατικές φάσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν στερεοί προσροφητές, όπως αλουμίνα, silica για το διαχωρισμό κυρίως αέριων μειγμάτων και πολικών ενώσεων.

Οι στήλες πριν χρησιμοποιηθούν για ένα διαχωρισμό τίθενται σε λειτουργία κάτω από συνθήκες παραπλήσιες εκείνων της ανάλυσης. Ο χρόνος που διαρκεί αυτή η λειτουργία είναι 10- 20 ώρες σε θερμοκρασία 10- 20 °C πάνω από την αντίστοιχη θερμοκρασία ανάλυσης. Με αυτή τη διαδικασία απομακρύνονται από τη στήλη κατάλοιπα διαλυτών, πτητικά και λοιπά προϊόντα που πιθανόν να προκαλέσουν παρεμποδίσεις στο διαχωρισμό των συστατικών του δείγματος.

Μια γεμισμένη στήλη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για μεγάλο αριθμό αεριο-χρωματογραφικών διαχωρισμών. Η διάρκεια χρησιμοποίησής της εξαρτάται από τα ακόλουθα:

- τη φύση της υγρής στατικής φάσης
- τη φύση των δειγμάτων που υποβάλλονται σε διαχωρισμό
- τις συνθήκες λειτουργίας της στήλης και ιδιαίτερα από τη θερμοκρασία
- τις συνθήκες διατήρησης της στήλης κατά τη διάρκεια της μη χρησιμοποίησης της

12.1.5.Θάλαμος θερμάνσεως της στήλης (Oven)

Οι θάλαμοι θερμάνσεως της στήλης είναι δύο ειδών, με αέρα και με μέταλλο. Στους θαλάμους με αέρα, η στήλη διατηρείται σταθερά στην επιθυμητή θερμοκρασία με θερμαινόμενο αέρα. Οι θάλαμοι αυτού του είδους χαρακτηρίζονται από μεγάλη ταχύτητα αποκατάστασης ισορροπίας εξαιτίας της χαμηλής ειδικής θερμότητας του αέρα. Στους θαλάμους με μέταλλο, η στήλη περιβάλλεται από σχετικά μεγάλη μάζα μετάλλου που θερμαίνεται με ηλεκτρικές αντιστάσεις.

Ο θάλαμος θέρμανσης της στήλης είναι ένα σημαντικό μέρος του αεριο-χρωματογράφου γιατί από τη σωστή του λειτουργία εξαρτάται η ακριβής ρύθμιση της θερμοκρασίας της στήλης. Η θερμοκρασία επηρεάζει:

1. Την ταχύτητα διόδου των συστατικών ενός μείγματος από τη στήλη. Η αύξησή της προκαλεί ελάττωση του χρόνου παραμονής των συστατικών στη στήλη. Επίσης η αύξησή της αυξάνει και την πητικότητα της υγρής στατικής φάσης. Αν υπερβεί τη μέγιστη τιμή θα συμβεί "αιμορραγία" που θα προκαλέσει γόθα peaks και καταστροφή της στήλης και του ανιχνευτή
2. Την ικανότητα διαχωρισμού της στήλης
3. Την εκλεκτικότητα διαχωρισμού της στήλης.

Η ιδανική θερμοκρασία επιτυγχάνεται εμπειρικά με δοκιμή και απόρριψη.

12.1.6. Σύστημα ανίχνευσης (Detector) των ουσιών που βγαίνουν από τη στήλη, το οποίο δια μέσου ηλεκτρονικού ενισχυτή συνδέεται με καταγραφέα (Recorder)

Ο ανιχνευτής είναι το όργανο που μετράει διαφορές στη σύσταση του υλικού το οποίο εξέρχεται από τη στήλη. Το σύστημα ανίχνευσης είναι μια μονάδα συνδεδεμένη με την έξοδο της στήλης. Στην ουσία είναι ένας "μεταφραστής" ο οποίος μετατρέπει τις διαφοροποιήσεις της χημικής σύστασης του μείγματος σε μεταβολές ηλεκτρικού ρεύματος. Υπάρχουν αρκετοί τύποι ανιχνευτών, οι κυριότεροι από τους οποίους είναι: (1) ο ανιχνευτής θερμικής αγωγιμότητας, (2) ο ανιχνευτής ιονισμού φλόγας και (3) ο ανιχνευτής σύλληψης ηλεκτρονίων. Η επιλογή του κατάλληλου για κάθε διαχωρισμό ανιχνευτή γίνεται με βάση τη φύση του προς διαχωρισμό μείγματος και το επιθυμητό όριο ευαισθησίας.

Ένας καλός ανιχνευτής εμφανίζει τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

1. Παρουσιάζει σταθερότητα και επαναληψιμότητα, δηλαδή τα σήματα που παράγει είναι πάντοτε ανάλογα της % μάζας των συστατικών του μείγματος
2. Έχει υψηλή ευαισθησία για να ανιχνεύει τις μικρές ποσότητες των ουσιών που εισέρχονται στη στήλη
3. Αντιδρά χωρίς καθυστέρηση σε κάθε μεταβολή της χημικής συστάσεως του μείγματος φέροντος αερίου- συστατικών του δείγματος
4. Είναι "αναίσθητος" στις μεταβολές του φέροντος αερίου.

Ο καταγραφέας είναι ένα όργανο που μετατρέπει το ηλεκτρικό σήμα που φτάνει από τον ανιχνευτή, σε μηχανική κίνηση. Κατάλληλα προσαρμοσμένη γραφίδα καταγράφει τις κορυφές που αντιστοιχούν στα εκλυόμενα από τη στήλη συστατικά του προς διαχωρισμό μείγματος. Δηλαδή με τον καταγραφέα επιτυγχάνεται, πάνω σε χαρτί που κινείται ισοταχώς, η γραφική απεικόνιση της μεταβολής της έντασης του ηλεκτρικού σήματος σε συνάρτηση με το χρόνο. Αυτή η γραφική απεικόνιση ονομάζεται αεριο-χρωματογράφημα. Σε περίπτωση που χρησιμοποιείται διαφορικός ανιχνευτής το αεριο-χρωματογράφημα αποτελείται από ευθύγραμμα τμήματα και κωδωνοειδείς καμπύλες. Το ευθύγραμμο τμήμα ονομάζεται *βασική γραμμή* και η καμπύλη

ονομάζεται *κορυφή* ή *peak*. Η προέκταση της βασικής γραμμής που ενώνει τα άκρα του *peak* ονομάζεται *βάση του peak*. Το ευθύγραμμο τμήμα από τη βάση κάθετα στην κορυφή ονομάζεται *ύψος του peak*. Το τμήμα της βάσης του *peak* που ορίζεται από τα σημεία τομής της βάσης με τις εφαπτόμενες στις πλευρές του *peak*, ονομάζονται *έδρος του peak*.

Έστω ότι μια δεδομένη στιγμή (0) εισάγεται ένα μίγμα. Επειδή όλα τα μόρια του συστατικού δεν κινούνται με την ίδια ταχύτητα, η ένταση του ηλεκτρικού σήματος αυξάνεται συνεχώς μέχρι μιας μέγιστη τιμή και στη συνέχεια ελαττώνεται μέχρι την τιμή μηδέν. Ο χρόνος που χρειάζεται για τη διέλευση ενός συστατικού από το ένα άκρο του χρωματογραφικού συστήματος στο άλλο ονομάζεται χρόνος κατακρατήσεως του συστατικού.

12.1.7. Ρυθμιστής πίεσης (pressure regulator)

Ο ρυθμιστής πίεσης παίζει σημαντικό ρόλο στο αεριο- χρωματογραφικό σύστημα. Συνήθως η πίεση στην είσοδο της στήλης είναι 2-3 Atm, ενώ στην έξοδο ισούται προς την ατμοσφαιρική. Η τιμή της διαφοράς πίεσης εισόδου – εξόδου (ΔP) παίζει καθοριστικό ρόλο στο διαχωρισμό, γιατί αν μεν είναι πολύ χαμηλή, τα προς διαχωρισμό συστατικά λόγω διάχυσης θα συνενωθούν και η διαχωριστική ικανότητα της στήλης θα μειωθεί. Αν πάλι η ΔP είναι πολύ μεγάλη, η αντίσταση στη μεταφορά μάζας των προς διαχωρισμό ουσιών αυξάνεται υπερβολικά και πάλι η διαχωριστική ικανότητα της στήλης μειώνεται σύμφωνα με την εξίσωση Van Deemter:

$$HETP = 2\lambda dp + \frac{2\gamma D_g}{\bar{\mu}} + \frac{8}{\pi^2} \cdot \frac{\kappa \bar{\mu}}{(\kappa + 1)^2} \cdot \frac{df^2}{D_L}$$

όπου:

λ = σταθερά σχετιζόμενη με τη γεωμετρία των κόκκων του υλικού πλήρωσης της στήλης

d_p = μέση διάμετρος κόκκων του υλικού πλήρωσης

γ = παράγοντας αναφερόμενος στο είδος της διαδρομής των μορίων του αερίου διαμέσω της στήλης

D_g, D_L = συντελεστές διάχυσης του συστατικού x , στην κινούμενη και στατική φάση αντίστοιχα

k = συντελεστής χωρητικότητας ίσος προς V_L/V_g για δοσμένο τμήμα στήλης

$\bar{\mu}$ = μέση ταχύτητα αερίου στην έξοδο της στήλης

df = πάχος της υγρής φάσης στον κόκκο της στατικής φάσης

V_g, V_L = όγκος της αέριας και υγρής φάσης αντίστοιχα.

12.1.8. Εφαρμογές της αέριας χρωματογραφίας

Η αέρια χρωματογραφία βρίσκει σειρά εφαρμογών αφ' ενός μεν στην ποιοτική και ποσοτική ανάλυση αερίων, πτητικών υγρών ή στερεών που με διάφορες μεθόδους είναι δυνατόν να μετατραπούν σε πτητικά προϊόντα, αφ' ετέρου δε για παρασκευαστικούς σκοπούς (χρήση ειδικών στηλών μεγάλης διαμέτρου).

12.1.8.1. Ποιοτική ανάλυση

Όπως αναφέρεται παραπάνω κάτω από δοσμένες χρωματογραφικές συνθήκες, κάθε ουσία έχει χαρακτηριστικό χρόνο και όγκο κατακράτησης. Αν γίνει δηλαδή σύγκριση του χρόνου της γνωστής ουσίας με αυτόν της υπό εξέταση ουσίας κάτω από τις ίδιες πάντα συνθήκες χρωματογράφησης είναι δυνατό να γίνει ταυτοποίηση της τελευταίας. Η ποιοτική ανάλυση των συστατικών ενός μείγματος μπορεί να γίνει με τους ακόλουθους τρόπους:

1. Με παραλαβή κάθε συστατικού που εξέρχεται από τη στήλη και στη συνέχεια εφαρμογή των συνήθων αναλυτικών μεθόδων. Για τον ίδιο σκοπό χρησιμοποιούνται σχετικά πολύπλοκες συσκευές στις οποίες κάθε συστατικό που εξέρχεται από τη στήλη υποβάλλεται σε απευθείας ανάλυση με φασματοόμετρο μάζας και έτσι επιτυγχάνεται η σύγχρονη πιστοποίηση τόσο της ταυτότητας κάθε συστατικού όσο και της καθαρότητάς του.
2. Από το χρόνο κατακράτησης κάθε συστατικού. Οι χρόνοι κατακρατήσεως των συστατικών ενός μείγματος με άγνωστη σύσταση συγκρίνονται με εκείνους γνωστών ενώσεων. Αν ο χρόνος κατακράτησης ενός άγνωστου συστατικού ταυτίζεται με εκείνον της γνωστής ένωσης, τότε υπάρχει μεγάλη πιθανότητα το άγνωστο συστατικό να μην είναι τίποτα άλλο από αυτήν την ένωση. Μια τέτοια σύγκριση όμως προϋποθέτει απόλυτη ταυτότητα συνθηκών χρωματογράφησης γνωστών και άγνωστων ενώσεων, γιατί ο χρόνος κατακρατήσεως εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως: ταχύτητα ροής του φέροντος αερίου, θερμοκρασία προθερμάνσεως δείγματος και θερμοκρασία στήλης, είδος και διαστάσεις στήλης κ. τ. λ. Εξαιτίας αυτών των παραγόντων η έννοια του χρόνου κατακρατήσεως τείνει να αντικατασταθεί από άλλους όρους όπως: ο σχετικός χρόνος κατακρατήσεως, ο οποίος ορίζεται από το λόγο του χρόνου κατακρατήσεως ενός συστατικού προς το χρόνο κατακρατήσεως μιας πρότυπης (standard) ένωσης.
3. Μια γρήγορη μέθοδος ποσοτικής ανάλυσης είναι η μέτρηση του ύψους της κορυφής του συστατικού που επιζητείται ο ποσοτικός προσδιορισμός και η σύγκρισή του με τα ύψη των κορυφών που λαμβάνονται από τη χρωματογράφηση γνωστών ποσοτήτων (standards) αυτού του συστατικού. Επίσης μεγάλη ακρίβεια παρέχει και η μέθοδος υπολογισμού του εμβαδού της κορυφής του συστατικού που επιζητείται ο ποσοτικός προσδιορισμός και η σύγκρισή του με τα εμβαδά των κορυφών γνωστών ποσοτήτων (standards) του ίδιου συστατικού. Το πρόβλημα σε αυτή την περίπτωση είναι γεωμετρικό, δηλαδή αν το peak είναι κανονικό τότε, αφού θεωρηθεί ως τρίγωνο, υπολογίζεται εύκολα το εμβαδόν του. Αν όμως το peak είναι παραμορφωμένο τότε χρησιμοποιούνται άλλοι τρόποι υπολογισμού του εμβαδού.

Για τη βελτίωση της αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων χρησιμοποιείται:

- Σύστημα διαφορετικών στηλών: συνήθως χρησιμοποιούνται συστήματα α) μη πολικής, β) μετρίως και γ) πολικής στήλης που αυξάνει σημαντικά την πιθανότητα ταυτοποίησης μιας ουσίας μια και είναι κάπως απίθανο να συμπίπτουν οι χρόνοι κατακράτησης των δύο ουσιών (άγνωστης, πρότυπης) και στα τρία χρωματογραφικά συστήματα, χωρίς να ταυτίζονται οι δύο.
- **Δείκτης Kovats:** Η μέθοδο αντί σύγκρισης των t_r της άγνωστης και της πρότυπης ουσίας χρησιμοποιεί σύστημα δύο τουλάχιστον n- αλκανίων τα οποία συγχρωματογραφούνται με την άγνωστη ουσία και από τα οποία πρέπει το ένα τουλάχιστον να έχει $t_r < t_r$ άγνωστης και ένα δεύτερο να έχει $t_r > t_r$ άγνωστης. Ο δείκτης Kovats δίνεται από τον τύπο:

$$I = 100N + 100 \left[\frac{\log V'_{rX} - \log V'_{rA}}{\log V'_{rB} - \log V'_{rA}} \right]$$

όπου: X = η υπό ταυτοποίηση ουσία

A = αλκάνιο με $t_r < t_r X$

B = αλκάνιο με $t_r > t_r X$

V'_r = διορθωμένος όγκος κατακράτησης

N = αριθμός ατόμων άνθρακα του αλκανίου A

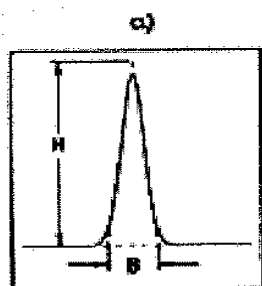
Κατόπιν εφαρμογής του τύπου υπολογίζεται ο δείκτης Kovats για την άγνωστη ουσία και συγκρίνεται με τους αντίστοιχους δείκτες που είναι καταχωρημένοι σε ειδικούς πίνακες στη βιβλιογραφία.

- Η άγνωστη ουσία συλλέγεται σε γυάλινη παγίδα τύπου U που τοποθετείται σε δευτερεύουσα έξοδο της στήλης. Οι παγίδες ψύχονται με υγρό άζωτο, μίγμα ξηρού πάγου/ ακετόνης ή μίγμα πάγου / NaCl 1:2. η ανάλυση στη συνέχεια γίνεται με κλασσικές χημικές μεθόδους.
- Η έξοδος του αερίου χρωματογράφου συνδέεται απ' ευθείας με την είσοδο φασματογράφου μαζών και η γνωστή ουσία ταυτοποιείται από τα μοριακά θραύσματα τα οποία είναι αποκλειστικά χαρακτηριστικά της συγκεκριμένης ουσίας (δακτυλικό αποτύπωμα της ουσίας).

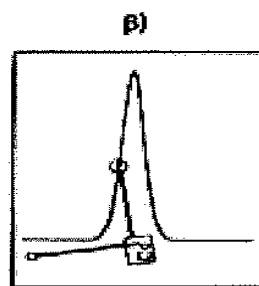
12.1.8.2. Ποσοτική ανάλυση

Η αέρια χρωματογραφία είναι μέτριο εργαλείο για την ποιοτική ανάλυση μίγματος ουσιών είναι όμως άριστο εργαλείο για την ποσοτική ανάλυση. Ο χρόνος κατακράτησης δίνει την ταυτότητα του κάθε συστατικού στο μίγμα ενώ το εμβαδόν κάτω από την αντίστοιχη κορυφή δίνει το ποσόν του κάθε συστατικού. Για την περίπτωση πολύ οξειών κορυφών, λαμβάνεται σαν μέτρο μόνο το ύψος της κορυφής και όχι ολόκληρο το εμβαδόν. Η μέτρηση του εμβαδού μπορεί να γίνει με έναν από τους παρακάτω τρόπους:

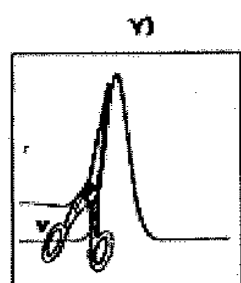
- Μέθοδος τριγώνου
- Πλανίμετρο
- Κόψιμο και ζύγισμα
- Ηλεκτρονικός ολοκληρωτής



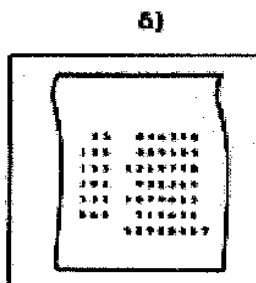
μέθοδος τριγώνου



πλανίμετρο



κόψιμο και ζύγισση



ηλεκτρονικός
ολοκληρωτής

Τρόποι μέτρησης εμβαδού κορυφών

Το εμβαδόν της συγκεκριμένης καμπύλης συγκρίνεται με το αντίστοιχο εμβαδόν πρότυπης ουσίας γνωστής συγκέντρωσης η οποία συγχρωματογραφείται με την άγνωστη. Ακόμη χρησιμοποιείται η μέθοδος του εσωτερικού προτύπου (internal standard method), στην οποία σε δείγματα περιέχοντα άγνωστη ποσότητα της προς ανάλυση ουσίας προστίθενται γνωστές ποσότητες της ίδιας αλλά πρότυπης ουσίας.

12.2. ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΩΝ (Mass spectrometry)

12.2.1. Γενικά

Η φασματοφωτομετρία μαζών είναι μια σύγχρονη τεχνική ανάλυσης ουσιών που στηρίζεται στην μετατροπή του δείγματος σε θετικά φορτισμένα ιόντα και στον εν συνεχεία διαχωρισμό αυτών ανάλογα με το πηλίκο m/e (μάζα/ φορτίο) τους.

Τα ιόντα σχηματίζονται από το βομβαρδισμό της ουσίας με δέσμη ηλεκτρονίων μεγάλης ενέργειας και αφού επιταχυνθούν πρώτα μέσα σε ηλεκτρικό πεδίο και στη συνέχεια αφού περάσουν από μαγνητικό πεδίο κάθετο προς το ηλεκτρικό, διαχωρίζονται και καταγράφονται με βάση το λόγο τους m/e .

Από την θεωρία της φασματοφωτομετρίας μαζών εξάγουμε την θεμελιώδη εξίσωση της φασματοφωτομετρίας μαζών:

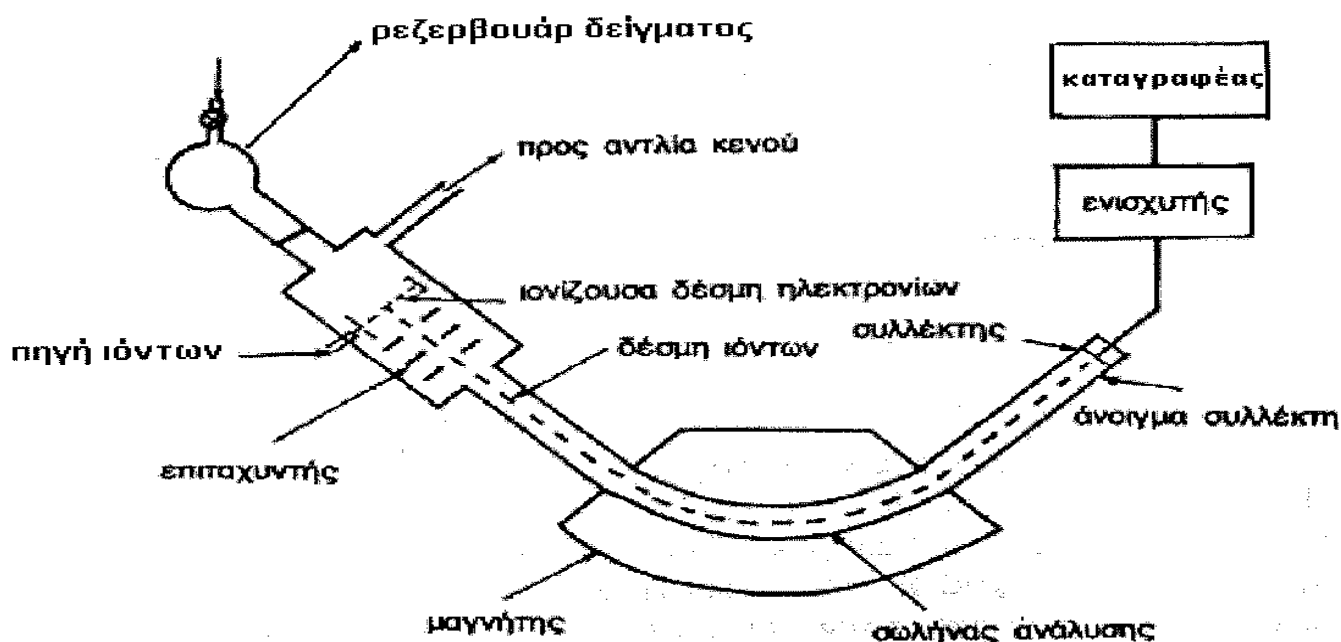
$$m/e = H^2 r^2 / 2V$$

Η εξίσωση δηλώνει ότι κάθε ιόν με το χαρακτηριστικό πηλίκο m/e , υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου σταθερής ισχύος και σταθερού ηλεκτρικού δυναμικού θα διαγράψει κυκλική πορεία ακτίνας r . Επειδή όμως το κάθε ιόν έχει διαφορετική μάζα (άρα και διαφορετικό λόγο m/e) θα διαγράψει και διαφορετική πορεία. Έτσι, με αυτόν τον τρόπο, επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των διαφόρων ιόντων-θραυσμάτων που φθάνουν χωριστά στον ανιχνευτή.

Μια και το προφίλ θραύσης είναι χαρακτηριστικό για κάθε μόριο, το λαμβανόμενο φάσμα μαζών αποτελεί «δακτυλικό αποτύπωμα» της κάθε ουσίας. Για το λόγο αυτό η φασματοφωτομετρία μάζας αποτελεί ανεκτίμητο εργαλείο στην ταυτοποίηση οργανικών ουσιών.

Όσο αφορά την οργανολογία της φασματομετρίας, τα τυπικά στοιχεία που αποτελούν ένα φασματογράφο μάζας είναι:

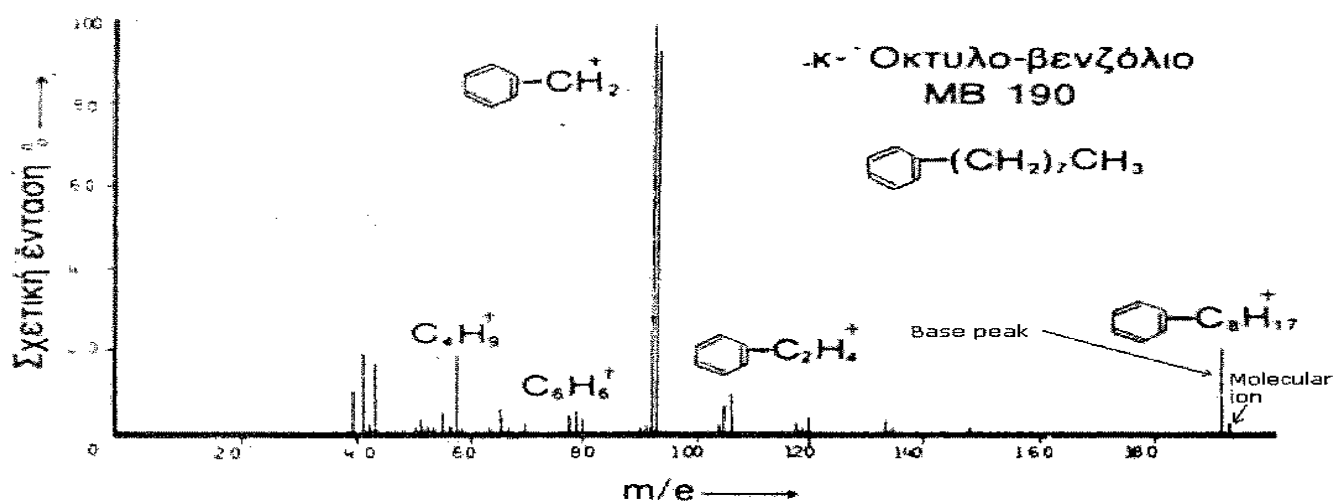
1. Σύστημα εισαγωγής δείγματος.
2. Θάλαμος ιονισμού – επιταχυντής.
3. Αναλυτής μαζών – μαγνήτης.
4. Ανιχνευτής – συλλέκτης ιόντων.
5. Καταγραφέας.



φασματογράφος μαζών

12.2.2. Σύστημα εισαγωγής δείγματος και θάλαμος ιονισμού- επιταχυντής

Το δείγμα εισάγεται είτε σαν αέριο ή μετατρέπεται σε αέριο με θέρμανση και στη συνέχεια προωθείται στο θάλαμο ιονισμού όπου με τη βοήθεια της πηγής ιονισμού μετατρέπεται σε ιόντα. Στον αναλυτή τα ιόντα αυτά χωρίζονται σε δέσμες ανάλογα με την τιμή του ηλίκου m/e , ενώ στον ανιχνευτή γίνεται η ανίχνευση του κάθε ιόντος ηλεκτρονικά. Χαρακτηριστικό φάσμα μαζών για το κ-όκτυλο-βενζόλιο φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Φάσμα μαζών κ-όκτυλο-βενζόλιο

Η μέθοδος της φασματομετρίας αν και καταστρεπτική για το δείγμα απαιτεί πολύ μικρή ποσότητα του τελευταίου, της τάξης του 1μl υγρού δείγματος (100-200ng προκειμένου περί στερεού δείγματος).

12.2.3. Αναλυτής μαζών- μαγνήτης (analyzer tube- magnet)

Τα θετικά φορτισμένα ιόντα που ήδη έχουν αποκτήσει υψηλή επιτάχυνση, εισέρχονται με μεγάλη ταχύτητα στον αναλυτή που αποτελείται από μεταλλικό σωλήνα κεκαμένο κατά 180° . Ο αναλυτής λειτουργεί υπό κενό 10^{-7} - 10^{-8} torr και

βρίσκεται μέσα σε σταθερό μαγνητικό πεδίο που δημιουργεί ηλεκτρομαγνήτης. Υπό την επίδραση του μαγνητικού πεδίου τα ιόντα ανάλογα με το πηλίκιο m/e εστιάζονται διαφορετικά μέσα στον σωλήνα του αναλυτή. Έτσι επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των σχηματισθέντων ιόντων με βάση την μάζα τους.

12.2.4. Συλλέκτης ιόντων (ion collector)

Είναι ηλεκτρόδιο στο οποίο συλλέγονται τα ήδη διαχωρισμένα ιόντα. Έτσι δημιουργείται ένα ηλεκτρικό σήμα που μέσω του ενισχυτή φτάνει στον καταγραφέα.

12.2.5. Καταγραφέας

Ο καταγραφέας μετατρέπει το ηλεκτρικό σήμα σε μηχανική κίνηση γραφίδας η οποία αποτυπώνει το φάσμα μαζών της ουσίας. Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα η πιο έντονη κορυφή σε ένα φάσμα μαζών καλείται βασική κορυφή (base peak) και βαθμολογείται αυθαίρετα με 100 στην κλίμακα της έντασης (ύψος * παράγοντα ευαισθησίας). Οι υπόλοιπες κορυφές του φάσματος βαθμολογούνται σε σχέση πάντα με τη βασική κορυφή. Το ιόν που παράγεται αν από το μόριο της ουσίας αποσπαστεί ένα ηλεκτρόνιο καλείται Μοριακό ιόν και έχει ιδιαίτερη σημασία γιατί δίνει το μοριακό βάρος της ουσίας. Σε ορισμένες περιπτώσεις οι δυο κορυφές (βασική και μοριακού ιόντος) μπορεί να ταυτίζονται. Στις οργανικές ουσίες (στην περίπτωση μας στα PAHs) εξαιτίας της μικρής αλλά παρατηρήσιμης παρουσίας του ^{13}C και ^2H , υπάρχει συνήθως μια μικρή κορυφή με μάζα κατά μία μονάδα μεγαλύτερη από την κορυφή μοριακού ιόντος. Τέλος αν δυο βαριά ισότοπα τυχαίνει να βρίσκονται στο ίδιο μόριο υπάρχει μια ακόμη μικρότερη κορυφή με μάζα κατά δύο μονάδες μεγαλύτερη από την κορυφή μοριακού ιόντος.

12.2.6. Φάσμα μαζών – ερμηνεία- ποιοτική ανάλυση

Κατά τη διάρκεια του βομβαρδισμού των μορίων μιας ουσίας μέσα στο θάλαμο ιονισμού, το απλούστερο φαινόμενο που παρατηρείται είναι η απόσταση ενός

ηλεκτρονίου από τα μόρια της ουσίας στην αέρια φάση, προς σχηματισμό του μοριακού ιόντος. Συνήθως το μοριακό ιόν αποικοδομείται μέσα σε 10^{-10} έως 10^{-13} sec, για να δώσει ένα θετικό φορτισμένο θραύσμα και μια ρίζα. Το φάσμα μαζών μιας ουσίας είναι συνεπώς το σύνολο των μαζών- θραυσμάτων (θετικά φορτισμένων ιόντων) που προκύπτουν από τη θραύση των μορίων της ουσίας σε συνάρτηση με τη σχετική παρουσία (αφθονία) του καθενός.

12.3. ΑΕΡΙΑ ΧΡΩΜΑΤΟΓΡΑΦΙΑ – ΦΑΣΜΑΤΟΦΩΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ (GC- MS)

12.3.1. Γενικά

Ένας φασματογράφος μάζας έχει ως στόχο την ταυτοποίηση της ουσίας-δείγματος που εισάγουμε. Δηλαδή είναι ένα είδος *ποιοτικής ανάλυσης* συστατικών. Ωστόσο στις συνήθεις εργαστηριακές συνθήκες έχουμε στη διάθεση μας όχι μεμονωμένες ουσίες αλλά μίγματα ουσιών τα οποία βέβαια θα πρέπει να διαχωριστούν στα συστατικά τους. Τον διαχωρισμό αυτό όπως είπαμε στις παραπάνω ενότητες τον κάνει ο αέριος χρωματογράφος. Έτσι, αφού διαχωριστεί το μίγμα στα συστατικά του μέσω της χρωματογραφικής διαδικασίας, γίνεται χρήση φασματογράφου μάζας για τον ποιοτικό προσδιορισμό αυτών των συστατικών. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των συστατικών του μίγματος εξακολουθεί να γίνεται με την μέτρηση του εμβαδού της αντίστοιχης για κάθε συστατικό κορυφής του χρωματογραφήματος.

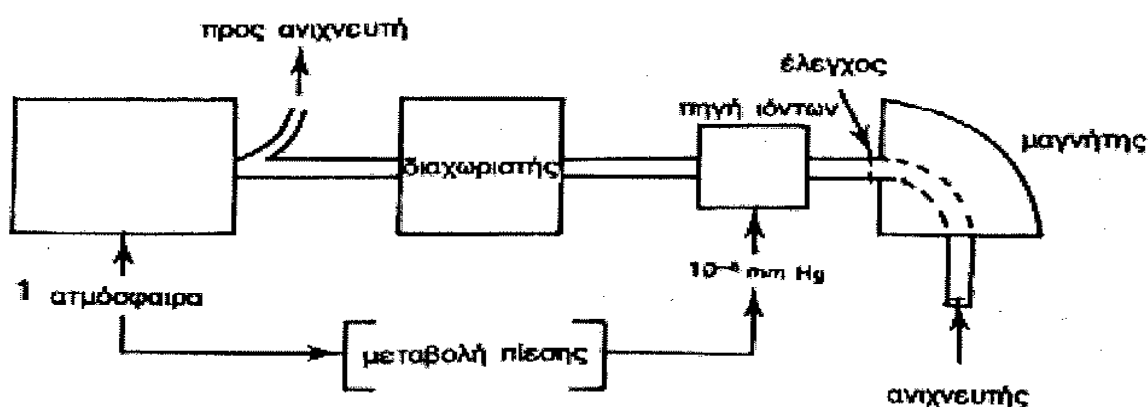
Ο συνδυασμός της αέριας χρωματογραφίας - φασματογράφο μαζών τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται με ολοένα αυξανόμενη συχνότητα. Αυτό γιατί πλέον η ποιοτική ανάλυση των συστατικών του δείγματος δεν προκύπτει από την σύγκριση των χρόνων κατακρατήσεως των συστατικών με εκείνους γνωστών ενώσεων (διαδικασία η οποία δεν ήταν ασφαλής, λόγω της προϋπόθεσης ύπαρξης απόλυτης ταύτισης συνθηκών χρωματογράφησης γνωστών και άγνωστων ενώσεων), αλλά με τη σύγκριση του χαρακτηριστικού φάσματος θραύσης κάθε συστατικού.

Ο ανιχνευτής μάζας τοποθετείται στο τέλος της στήλης του χρωματογράφου όπως με τους ανιχνευτές του GC. Όμως ο ανιχνευτής μάζας είναι πιο πολύπλοκος από αυτούς

εξαιτίας των πολύπλοκων απαιτήσεων του φασματογράφου μάζας στις διαδικασίες δημιουργίας, διαχωρισμού και ανίχνευσης της αέριας φάσης των ιόντων.

Η τριχοειδής στήλη χρησιμοποιείται συχνά στην χρωματογραφία γιατί η συνολική διαδικασία της φασματομετρικής διαδικασίας πρέπει να πραγματοποιείται σε πάρα πολύ μικρές πιέσεις (περίπου 10^{-5} torr). Για να αντιμετωπίσουμε αυτή την απαίτηση αντί για σταθερή άντληση χρησιμοποιούμε αντλία κενού. Είναι δύσκολο να συνδεθεί σε ένα ανιχνευτή μάζας μια γεμισμένη στήλη, γιατί έχουν ροή φέροντος αερίου η οποία δεν μπορεί να αντληθεί επιτυχώς από τις αντλίες κενού. Όμως η ροή φέροντος αερίου στις τριχοειδείς στήλες είναι 25 με 30 φορές μικρότερη και επομένως είναι ευκολότερο να αντληθεί. Αυτό σημαίνει ότι η σύνδεση GC- MS έχει εξελιχθεί για συστήματα γεμισμένων στηλών το οποίο επιτρέπει τον καλύτερο διαχωρισμό των μορίων από το ρεύμα του φέροντος αερίου και ως εκ τούτου την επιλεκτική αναρρόφηση από το φασματογράφο μάζας.

Το υψηλό κόστος της αντλίας, της πηγής ιόντων, του διαχωριστή, του ανιχνευτή ιόντων, του υπολογιστή και του λογισμικού του GC- MS περιορίζει κάπως την ευρεία χρήση αυτού του συστήματος σε σύγκριση με των λιγότερο ακριβών ανιχνευτών GC. Όμως οι πληροφορίες που παίρνουμε μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον καθορισμό της ταυτότητας των συστατικών όπως και την ποσότητα άγνωστων συστατικών που εξέρχονται από το χρωματογράφο με βεβαιότητα που δεν διαθέτουν άλλες τεχνικές.



Σύνδεση αέριου χρωματογράφου/φασματογράφου μάζας.

(Σχήμα): Μετά την έκλυσή της, από την στήλη του αέριου χρωματογράφου, η κάθε ουσία μέσω του διαχωριστή εισέρχεται στο θάλαμο ιονισμού του φασματογράφου

μαζών, όπου γίνεται η πλήρης ταυτοποίηση της. Σημαντική προϋπόθεση για τη σωστή αλληλουχία των διαδικασιών είναι ο γρήγορος χρόνος σάρωσης στο φασματογράφο μάζας, ώστε να επιτυγχάνεται η λήψη του φάσματος μαζών της καθεμιάς από τις εκλυόμενες από τον χρωματογράφο ουσίες.

13. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

13.1. Γενικά

Το πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας έλαβε χώρα στη πόλη της Κοζάνης, όπου εδρεύει το Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας. Η πόλη της Κοζάνης θεωρείται το κέντρο της Δυτικής Μακεδονίας, κυρίως λόγω της ανάπτυξης που πηγάζει από την εκμετάλλευση των τοπικών ορυκτών καυσίμων (λιγνίτη) της ευρύτερης περιοχής του νομού και της εγκατάστασης των σταθμών παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας από την Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού (Δ.Ε.Η). Οι αυξανόμενες βιομηχανικές δραστηριότητες στην περιοχή επηρεάζουν την ποιότητα της ατμόσφαιρας, κλονίζοντας τις χημικές ισορροπίες της. Σε συνδυασμό με τους υψηλούς ρυθμούς ανάπτυξης της πόλης και την «συνήθη» αστική επιβάρυνση, που είναι κυρίως η παρουσία των αυτοκινήτων, η ποιότητα της γίνεται ακόμα χειρότερη. Το πειραματικό κομμάτι της εργασίας αποσκοπεί στην μέτρηση συγκεκριμένων πτητικών οργανικών υδρογονανθράκων από την ευρύτερη κατηγορία των VOCs στην ατμόσφαιρα της πόλης και η εξαγωγή χρήσιμων συμπερασμάτων για την ποιότητα της. Το κομμάτι αυτό μπορεί να διαχωριστεί στις εξής ενότητες:

- Δειγματοληψία
- Ανάλυση δειγμάτων
- Αποτελέσματα και Επεξεργασία αποτελεσμάτων

Οι πτητικοί οργανικοί υδρογονάνθρακες που προσδιορίστηκαν είναι οι παρακάτω:

- Βενζόλιο** (ανήκει στην κατηγορία των αρωματικών υδρογονανθράκων)
- Τολουόλιο** (ανήκει στην κατηγορία των αρωματικών υδρογονανθράκων)
- Οκτάνιο** (ανήκει στην κατηγορία των αλειφατικών υδρογονανθράκων, αλκάνια)
- μ-Ξυλόλιο** (ανήκει στην κατηγορία των αρωματικών υδρογονανθράκων)
- ο-Ξυλόλιο** (ανήκει στην κατηγορία των αρωματικών υδρογονανθράκων)
- 1,3,5-Τριμέθυλο-βενζόλιο** (ανήκει στην κατηγορία των αρωματικών υδρογονανθράκων).

Επίσης, προσδιορίστηκαν οι ενώσεις βιογενούς προέλευσης:

- α-Πινένιο**
- β-Πινένιο**
- β-Μυρκένιο**

-3-Καρένιο

-D-Λιμονένιο

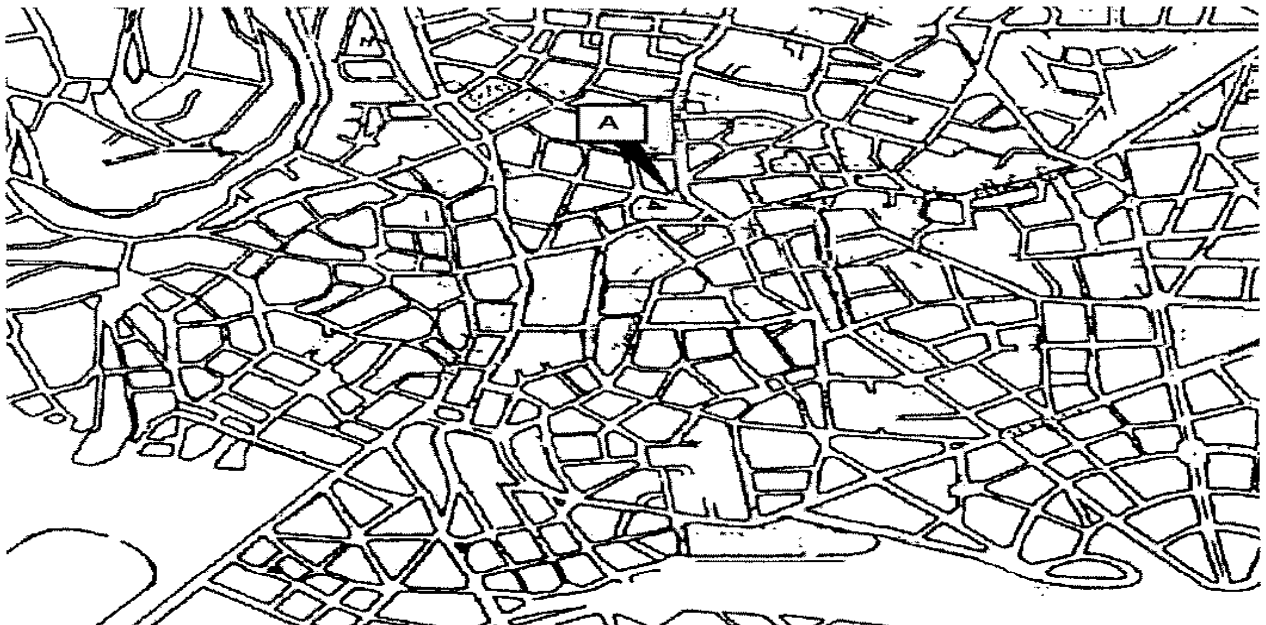
13.2. Δειγματοληψία

Για την πραγματοποίηση της δειγματοληψίας επιλέχθηκε το δημαρχείο της πόλης. Το δημαρχείο βρίσκεται επί της οδού Παύλου Μελά και θεωρείται το κεντρικότερο σημείο της Κοζάνης. (Σχήματα 4,5). Το σημείο δειγματοληψίας βρίσκεται σε απόσταση 10m περίπου από τον δρόμο και 5m από την επιφάνεια του εδάφους (στο μπαλκόνι του δημαρχείου).

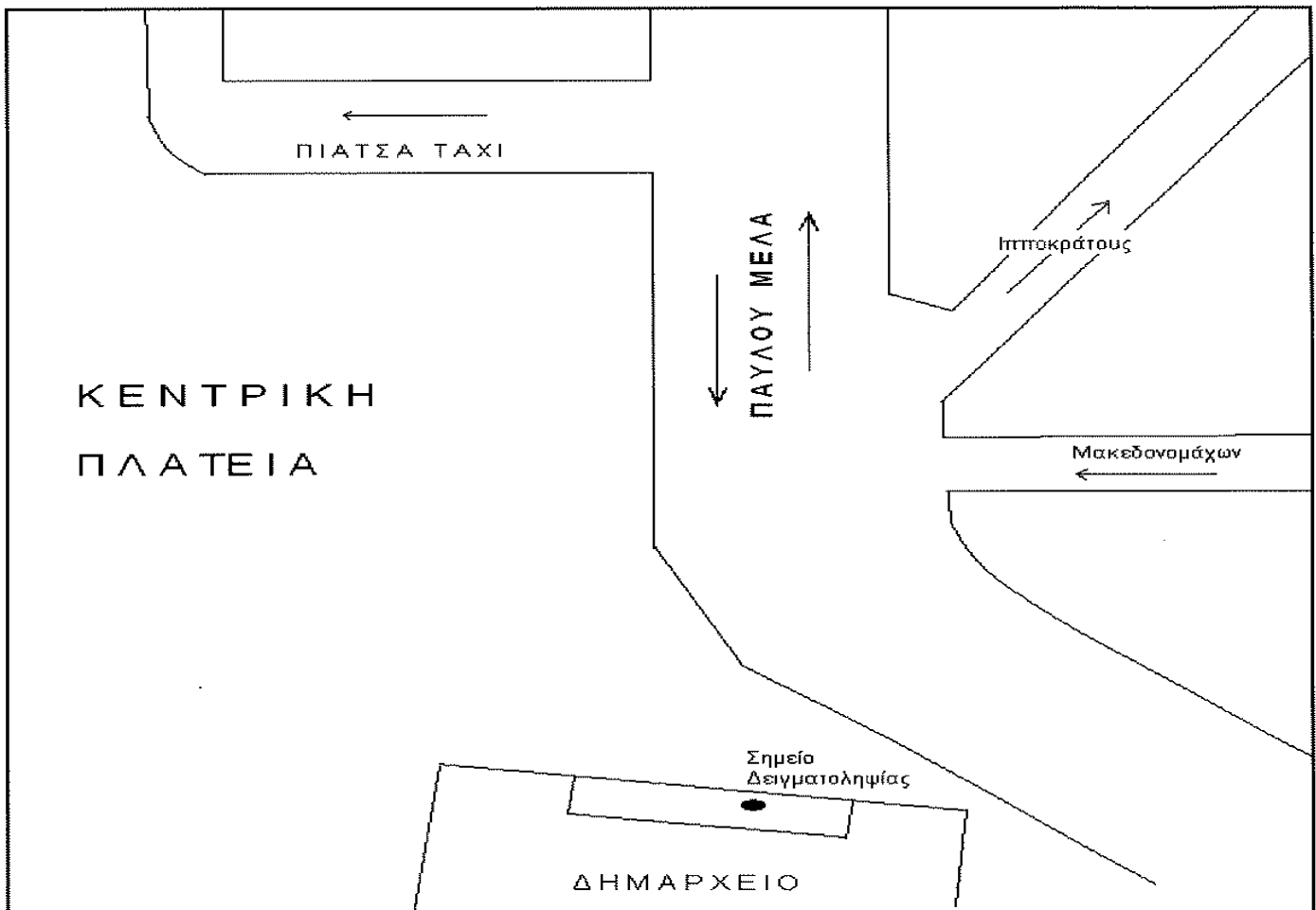
Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε για μια εβδομάδα (τελευταία εβδομάδα του Σεπτεμβρίου, από 24/09/2004 έως και 30/09/2004), παίρνοντας αέρια δείγματα ανά 4 ώρες, κατά τις ώρες 8:00, 12:00, 16:00, 20:00 (σύνολο 28 δείγματα) (Πίνακας 5).

Πίνακας 5 Χρονοδιάγραμμα δειγματοληψίας

Ημερ/νία	8:00	12:00	16:00	20:00
24/9/2004	Δείγμα 1	Δείγμα 2	Δείγμα 3	Δείγμα 4
25/9/2004	Δείγμα 5	Δείγμα 6	Δείγμα 7	Δείγμα 8
26/9/2004	Δείγμα 9	Δείγμα 10	Δείγμα 11	Δείγμα 12
27/9/2004	Δείγμα 13	Δείγμα 14	Δείγμα 15	Δείγμα 16
28/9/2004	Δείγμα 17	Δείγμα 18	Δείγμα 19	Δείγμα 20
29/9/2004	Δείγμα 21	Δείγμα 22	Δείγμα 23	Δείγμα 24
30/9/2004	Δείγμα 25	Δείγμα 26	Δείγμα 27	Δείγμα 28

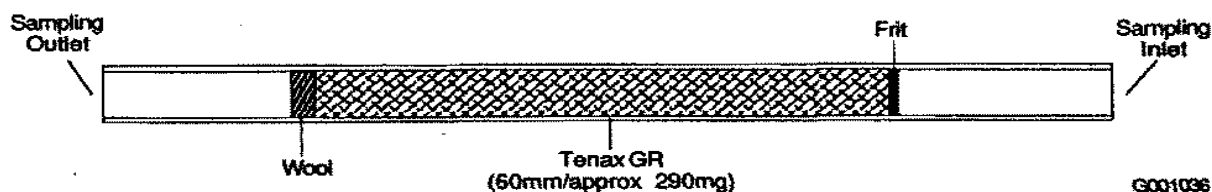


Σχήμα 4 Χάρτης της πόλης της Κοζάνης με το σημείο δειγματοληψίας



Σχήμα 5 Απεικόνιση του δημαρχείου της πόλης και του σημείου δειγματοληψίας

Τα αέρια δείγματα πέρασαν με την βοήθεια αντλίας μέσα από προετοιμασμένες (conditioned) γυάλινες παγίδες (από την εταιρία Supelco) γεμισμένες με υλικό Tenax GR (Σχήμα), με ροή περίπου 100ml/min, έχοντας όγκο το καθένα περίπου 3lt. (χρόνος δειγματοληψίας για κάθε δείγμα: 30 λεπτά).



Το Tenax GR είναι ένα συνθετικό υλικό που αποτελείται από 30% γραφίτη και 70% από υλικό Tenax TA προσδίδοντας μεγαλύτερο βαθμό συγκράτησης για τις περισσότερες ενώσεις σε σχέση με την αποκλειστική χρήση Tenax TA.

Η προετοιμασία για τα γυάλινα σωληνάκια Tenax έγινε με τη βοήθεια αέριου χρωματογράφου του Εργαστηρίου Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας.

13.3. Ανάλυση δειγμάτων

Η ανάλυση των αέριων δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Δυτικής Μακεδονίας. Τα αέρια δείγματα πέρασαν σε μονάδα θερμικής εκρόφησης (της εταιρίας Gerstel) και η τελική ανάλυση έγινε με αέρια χρωματογραφία-φασματοσκοπία μάζας (GC-MS της εταιρίας Agilent Technologies), με τριχοειδή στήλη HP-5MS διαστάσεων 30m X 0,25mm X 0,25μm. Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των VOCs περιγράφεται από το εξής θερμοκρασιακό πρόγραμμα του φούρνου:

Από τους 35 °C (παραμονή για 5 λεπτά) στους 80 °C (παραμονή 6 min) με ρυθμό ανόδου 8 °C/min και στην συνέχεια στους 100 °C με ρυθμό ανόδου 20 °C/min και παραμονή εκεί για 2 min.

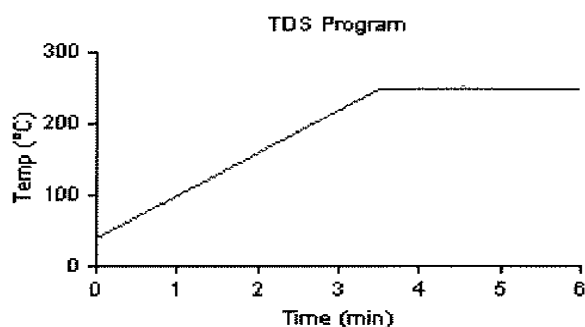
Τα θερμοκρασιακά προγράμματα για τη μονάδα θερμικής εκρόφησης (TDS) και για τον εισαγωγέα προγραμματιζόμενης θερμοκρασίας (CIS) έχουν ως εξής:

TDS:

Αρχική θερμοκρασία δείγματος όταν φορτωθεί στην TDS: 40 °C

Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας: 60 °C

Τελική θερμοκρασία εκρόφησης: 250 °C



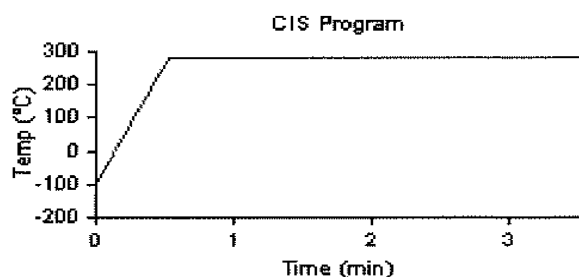
Σχήμα 6 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα μονάδας θερμικής εκρόφησης (TDS)

CIS:

Αρχική θερμοκρασία: -100 °C

Ρυθμός αύξησης θερμοκρασίας: 12 °C

Τελική θερμοκρασία εισαγωγής: 280 °C



Σχήμα 7 Θερμοκρασιακό πρόγραμμα εισαγωγή (CIS)

Η ταυτοποίηση των εξεταζόμενων ουσιών βασίστηκε τόσο στο χρόνο ανάσχεσης τους στη χρωματογραφική στήλη όσο και στα φάσματα μάζας τους, ενώ ο ποσοτικός προσδιορισμός τους βασίστηκε στη χρήση εξωτερικού προτύπου.

13.4. Αποτελέσματα - Επεξεργασία αποτελεσμάτων

Στον πίνακα 5 και 7 δίνονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

Το τολουόλιο παρουσιάζει τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις με τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 0,287 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και 33,62 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (μέση τιμή 16,73 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). Αμέσως μεγαλύτερες τιμές παρουσιάζει το μ-ξυλόλιο με τιμές συγκεντρώσεων μεταξύ 0,140 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και 22,700 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (μέση τιμή 11,56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) και το βενζόλιο με τιμές μεταξύ 0,177 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ και 11,980 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (μέση τιμή 5,56 $\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Οι πτητικοί οργανικοί υδρογονάνθρακες που έχουν βιογενή προέλευση προσδιορίστηκαν σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις, που κυμάνθηκαν από μη-προσδιορίσιμη τιμή (Non Defined, N.D.) έως 1,26 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ μέγιστη τιμή, με εξαίρεση την εμφάνιση δύο υψηλών συγκεντρώσεων για το δ-λιμονένιο με τιμές 6,69 και 6,93 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Οι ενώσεις τολουόλιο, μ-ξυλόλιο, βενζόλιο και ο-ξυλόλιο είναι τα κύρια συστατικά του συνόλου των δειγμάτων με εμφάνιση πάνω από το 89% των συνολικών VOCs που ανιχνεύτηκαν.

Πίνακας 5 Γεωμετρική μέση τιμή συγκέντρωσης ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), τυπική απόκλιση και μέγιστη-ελάχιστη τιμή συγκέντρωσης ανά εξεταζόμενη ένωση.

	Γεωμετρική μέση τιμή	Τυπική απόκλιση	Max	Min
Βενζόλιο	4,72	2,47	11,98	0,18
Τολουόλιο	14,01	7,07	33,62	0,29
Οκτάνιο	1,17	0,34	2,25	0,61
μ-Ξυλόλιο	9,56	4,82	22,70	0,14
ο-Ξυλόλιο	3,43	1,76	8,36	0,05
α-Πινένιο	0,49	0,31	1,26	0,03
1,3,5-Τριμέθυλο-βενζόλιο	1,13	0,57	2,71	0,03
β-Πινένιο	0,11	0,12	0,59	0,02
β-Μυρκένιο	0,06	0,02	0,11	0,03
3-Καρένιο	0,05	0,02	0,11	0,02
D-Λιμονένιο	0,41	1,76	6,93	0,10

Συγκριτικά με άλλες παρόμοιες εργασίες [M. Lahaniati et al., 2001; Kwangsam Na et al.,2003; G. Fernandez-Martinez et al.,2001; S.C. Lee et al., 2002] που έχουν γίνει σε άλλες πόλεις, τα επίπεδα των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων VOCs που μετρήθηκαν στο αστικό κέντρο της Κοζάνης εμφανίζουν σχετικά μειωμένες τιμές, χαρακτηρίζοντας την από μια **μέση ατμοσφαιρική επιβάρυνση**.

Στον πίνακα 6 παρουσιάζονται, συγκριτικά, οι μετρήσεις άλλων πόλεων.

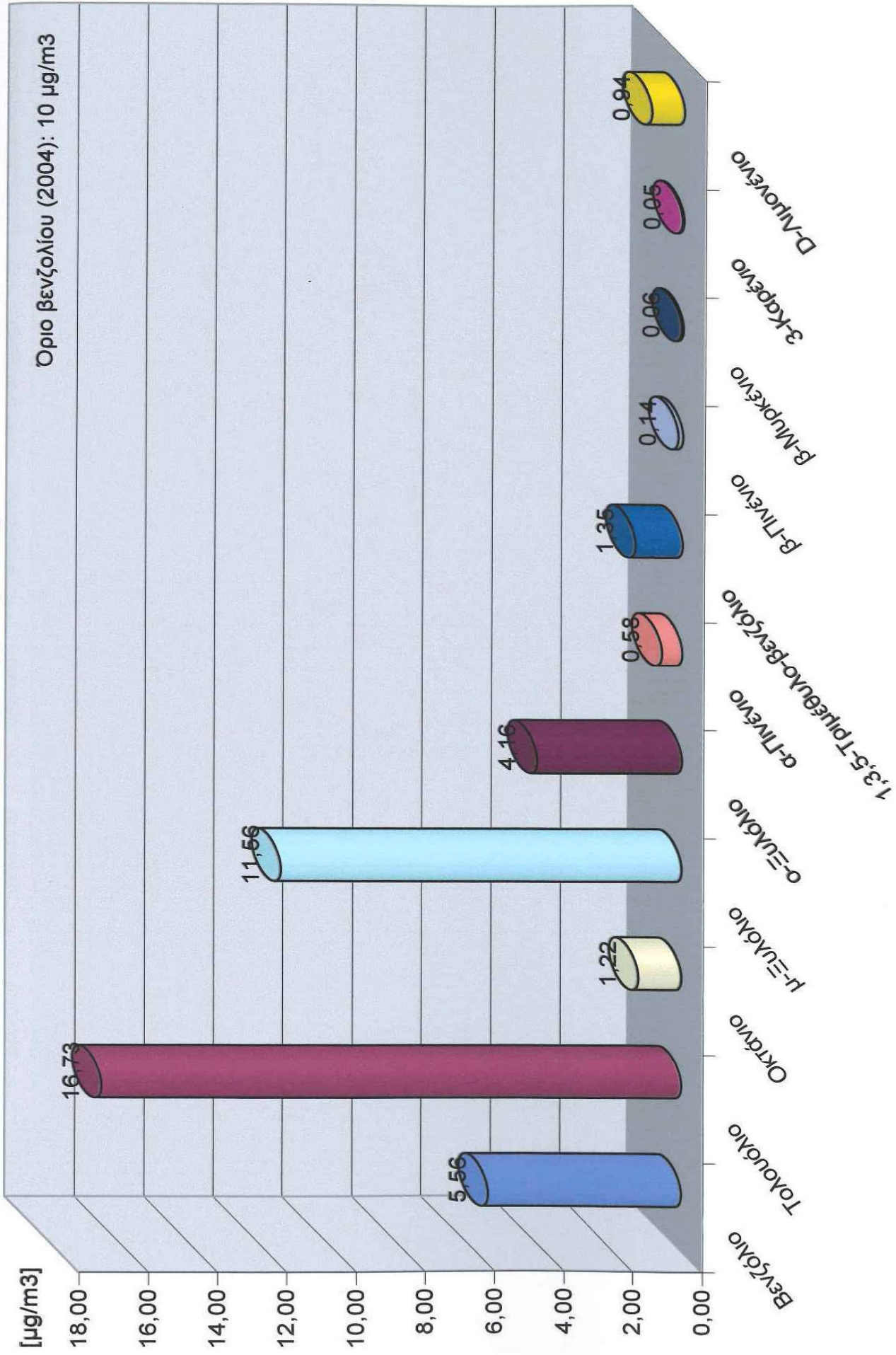
Πίνακας 6 Συγκριτικά στοιχεία μετρήσεων σε άλλες πόλεις

	Κοζάνη (24/9/04- 30/9/04)	Αθήνα (18/10/1998- 25/10/1998)	Αθήνα- προάστια (18/10/1998- 25/10/1998)	Seoul (8/9/98- 13/9/98)	La Coruna (10/1996- 12//1996)	Hong Kong- κέντρο	Hong Kong- προάστια
Μεθάνιο	5,56	14,7	5,8	1,6	9,48	15,11	10,53
Βενζόλιο	16,73	30	6,1	12,83	27,94	137,15	45,2
Ξυλόλιο	11,56	22,6	2,9	3,73	11,84	22,45	12,27
Ευλόλιο	4,16	10,5	0,9	1,46	3,82	10,63	5,12

Στα διαγράμματα που ακολουθούν φαίνονται οι μέσες τιμές συγκεντρώσεων των VOC (Σχήμα 8), η ημερήσια διακύμανση των ανθρωπογενών VOC (Σχήμα 9), η ημερήσια διακύμανση των βιογενών VOC (Σχήμα 10), η ημερήσια διακύμανση του συνολικού VOC που μετρήθηκε (Σχήμα 11), καθώς επίσης και η εβδομαδιαία διακύμανση του συνολικού VOC (Σχήμα 12).

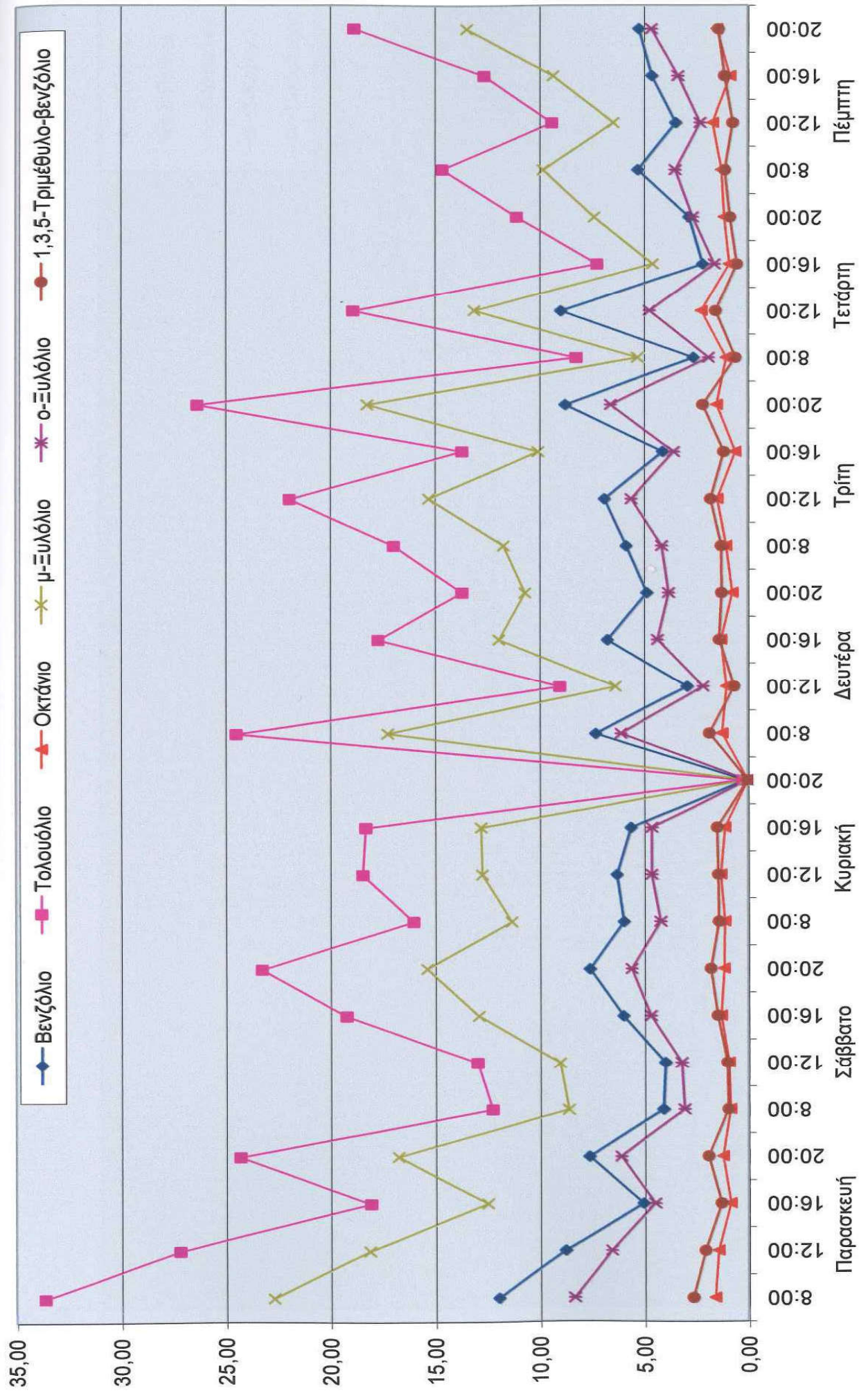
Ημερήσια Δείγμα	Ωρα	Βενζόλιο	Τολουόλιο	Οκτάνιο	μ-Ξυλόλιο	ο-Ξυλόλιο	α-Πινένιο	1,3,5-Τριμέθυλο-βενζόλιο	β-Πινένιο	β-Μαρκένιο	3-Καρένιο	D-Λιμονένιο	Συνολικά VOC / Δείγμα
Παρασκευή 24/9	D 1 8:00	11,98	33,62	1,65	22,70	8,36	1,03	2,71	0,13	0,09	0,07	2,03	84,37
	D 2 12:00	8,78	27,18	1,49	18,13	6,57	1,13	2,13	0,07	0,08	0,07	0,39	66,01
	D 3 16:00	5,03	18,07	0,87	12,49	4,48	1,26	1,34	0,13	0,11	0,11	1,61	45,50
	D 4 20:00	7,66	24,29	1,26	16,76	6,11	0,42	1,97	0,07	0,07	0,04	0,22	58,87
Σάββατο 25/9	D 5 8:00	4,09	12,26	0,88	8,61	3,12	0,50	1,00	0,22	0,04	0,06	0,31	31,11
	D 6 12:00	4,00	12,97	0,95	9,02	3,24	0,70	1,05	0,14	0,05	0,05	0,29	32,46
	D 7 16:00	5,99	19,20	1,34	12,91	4,67	0,91	1,51	0,10	0,05	0,08	0,37	47,13
	D 8 20:00	7,62	23,25	1,19	15,36	5,59	0,77	1,84	0,13	0,07	0,04	0,34	56,19
Κυριακή 26/9	D 9 8:00	5,96	16,01	1,15	11,32	4,20	0,39	1,44	0,07	0,06	N.D.	6,69	47,30
	D 10 12:00	6,30	18,44	1,34	12,73	4,62	0,45	1,47	0,09	0,06	N.D.	0,71	46,21
	D 11 16:00	5,61	18,30	1,13	12,79	4,61	0,68	1,52	0,36	0,06	0,05	0,28	45,39
	D 12 20:00	0,18	0,29	N.D.	0,14	0,05	0,03	0,03	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.	0,71
Δευτέρα 27/9	D 13 8:00	7,32	24,46	1,27	17,25	6,09	0,91	1,89	0,24	0,05	0,07	0,81	60,37
	D 14 12:00	2,95	9,01	1,05	6,35	2,19	0,70	0,68	0,59	N.D.	0,06	0,19	23,76
	D 15 16:00	6,75	17,70	1,31	11,93	4,33	0,65	1,40	0,09	0,06	0,05	6,93	51,19
	D 16 20:00	4,84	13,67	0,75	10,66	3,81	0,72	1,29	0,11	0,06	N.D.	1,52	37,43
Τρίτη 28/9	D 17 8:00	5,83	16,95	1,06	11,71	4,13	0,40	1,30	0,07	0,05	0,02	0,26	41,79
	D 18 12:00	6,88	21,92	1,48	15,27	5,59	0,64	1,81	0,06	0,06	0,03	0,65	54,39
	D 19 16:00	4,09	13,67	0,61	10,04	3,57	0,50	1,17	0,11	0,05	0,03	0,18	34,02
	D 20 20:00	8,75	26,32	1,51	18,21	6,58	0,41	2,19	0,06	0,08	N.D.	0,20	64,32
Τετάρτη 29/9	D 21 8:00	2,64	8,22	1,05	5,28	1,91	0,35	0,61	0,13	0,05	0,03	0,16	20,42
	D 22 12:00	8,96	18,87	2,25	13,09	4,71	0,35	1,57	0,15	0,06	N.D.	0,16	50,17
	D 23 16:00	2,18	7,22	0,89	4,55	1,62	0,20	0,53	0,06	0,03	N.D.	0,10	17,38
	D 24 20:00	2,84	11,06	1,14	7,36	2,67	0,33	0,87	0,17	0,03	0,02	0,14	26,63
Πέμπτη 30/9	D 25 8:00	5,27	14,62	1,27	9,80	3,49	0,33	1,12	0,05	0,04	N.D.	0,25	36,22
	D 26 12:00	3,47	9,38	1,69	6,43	2,31	0,18	0,73	0,02	0,04	N.D.	0,20	24,46
	D 27 16:00	4,60	12,62	0,86	9,31	3,36	0,34	1,13	0,05	0,05	0,06	0,21	32,60
	D 28 20:00	5,22	18,82	1,49	13,44	4,62	1,04	1,42	0,32	0,06	0,08	0,23	46,74
Διακύμανση		0,177-11,980	0,287-33,620	0,607-2,247	0,140-22,700	0,047-8,360	0,033-1,260	0,027-2,713	0,017-0,587	0,027-0,107	0,023-0,110	0,097-6,927	0,710-84,370
Μέση τιμή		5,56	16,73	1,22	11,56	4,16	0,58	1,35	0,14	0,06	0,05	0,94	42,25

Μέσες Τιμές Συγκέντρωσης

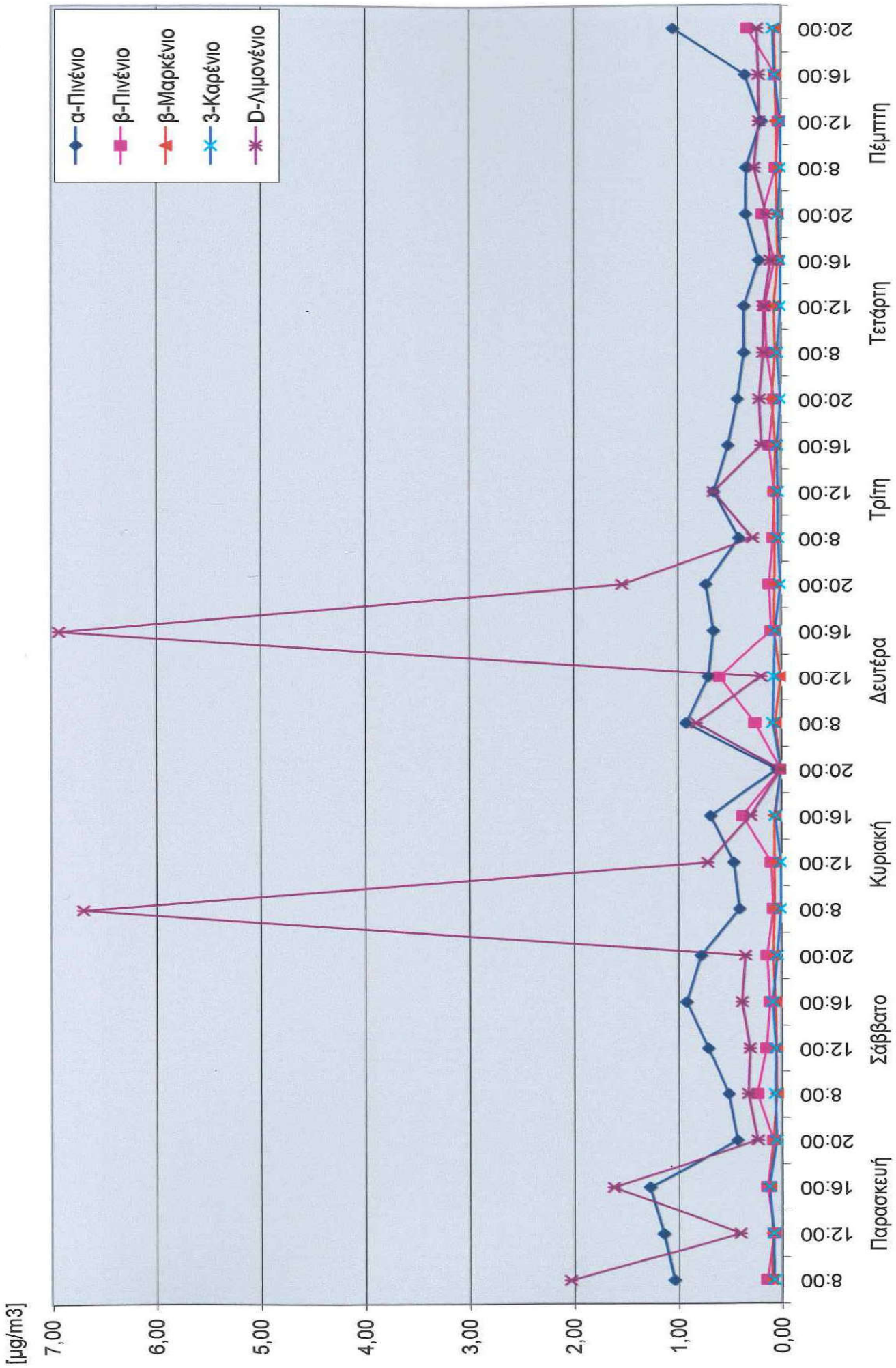


Σχήμα 8 Μέσες τιμές συγκέντρωσης

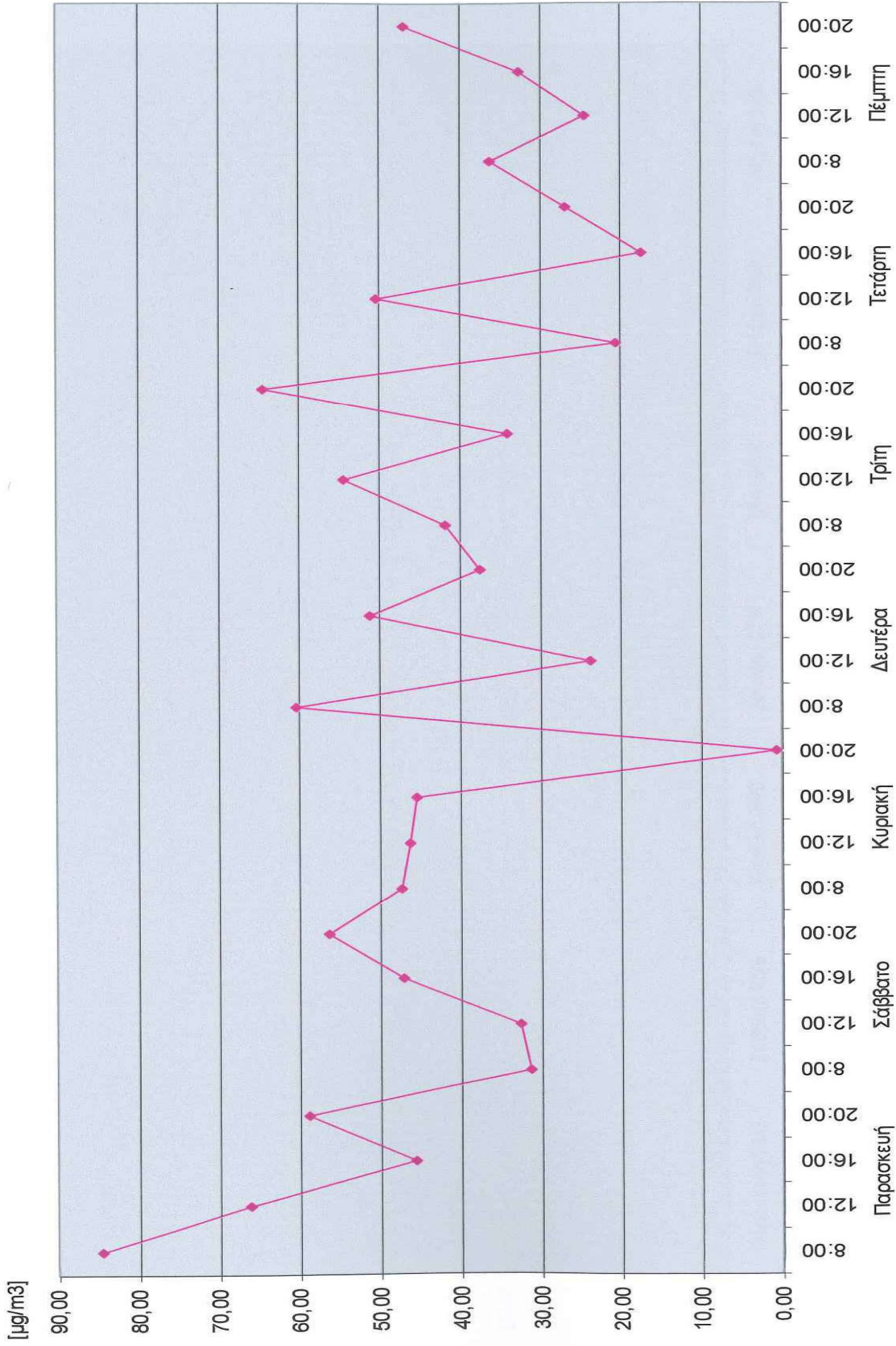
[$\mu\text{g}/\text{m}^3$]



Σχήμα 9 Ημερήσια διακύμανση ανθρωπογενών VOC

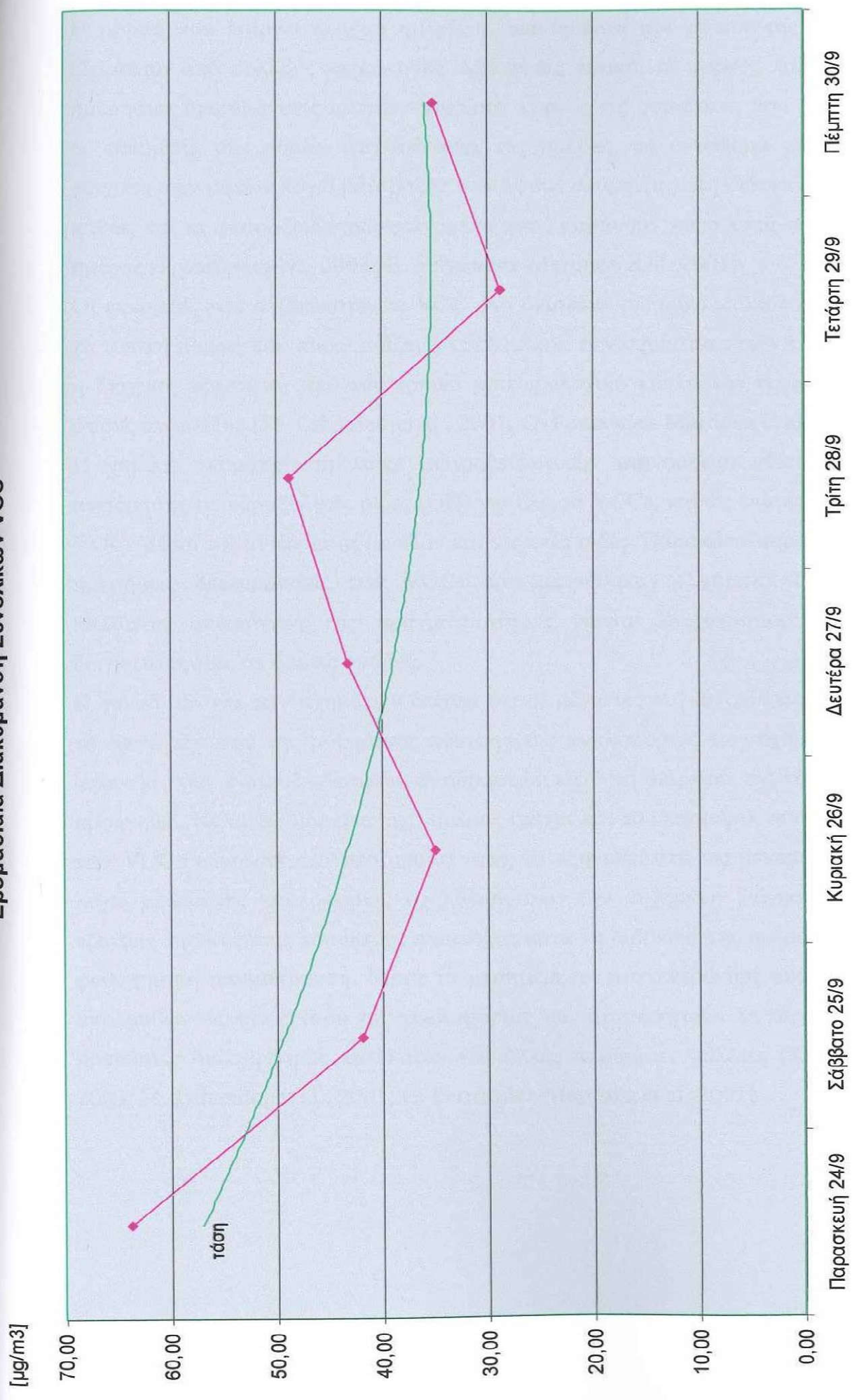


Σχήμα 10 Ημερήσια διακύμανση βιογενών VOC



Σχήμα 11 Ημερήσια διακύμανση των συνολικών VOC

Εβδομαδιαία Διακύμανση Συνολικών VOC



Σχήμα 12 Εβδομαδιαία διακύμανση των συνολικών VOC

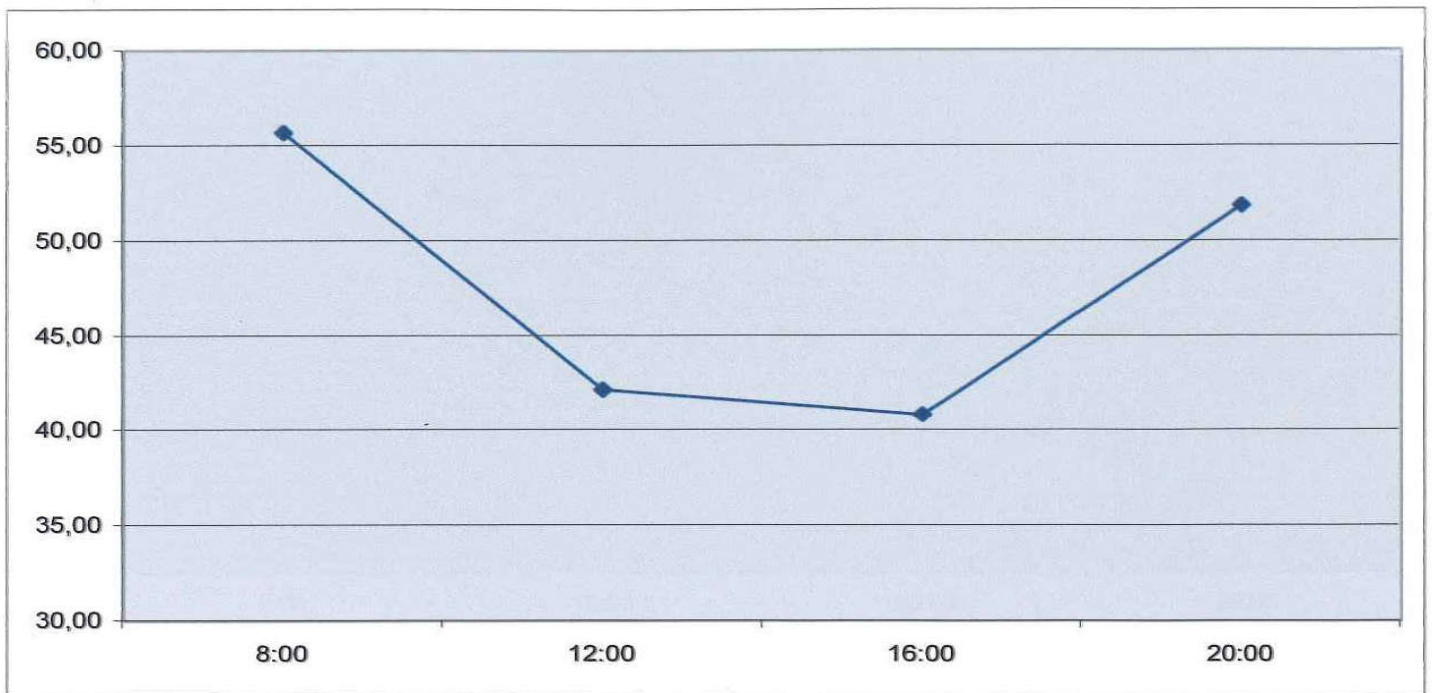
Μέση Ημερήσια διακύμανση

Η μορφή που παίρνει η μέση ημερήσια διακύμανση των ρύπων της ατμόσφαιρας εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Μιλώντας γενικά, οι μορφές που παίρνουν οι ημερήσιες διακυμάνσεις αντικατοπτρίζουν κυρίως τις μεταβολές που παρουσιάζουν οι εκπομπές των ρύπων στη διάρκεια της ημέρας, τη μεταφορά των ρύπων, τη διάχυση των ρύπων λόγω μεταβολής του ύψους ανάμειξης στη διάρκεια της ημέρας, καθώς και τα φωτοοξειδωτικά φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της ημέρας [Kwangsam Na, 2003; G. Fernandez-Martinez et al.,2001].

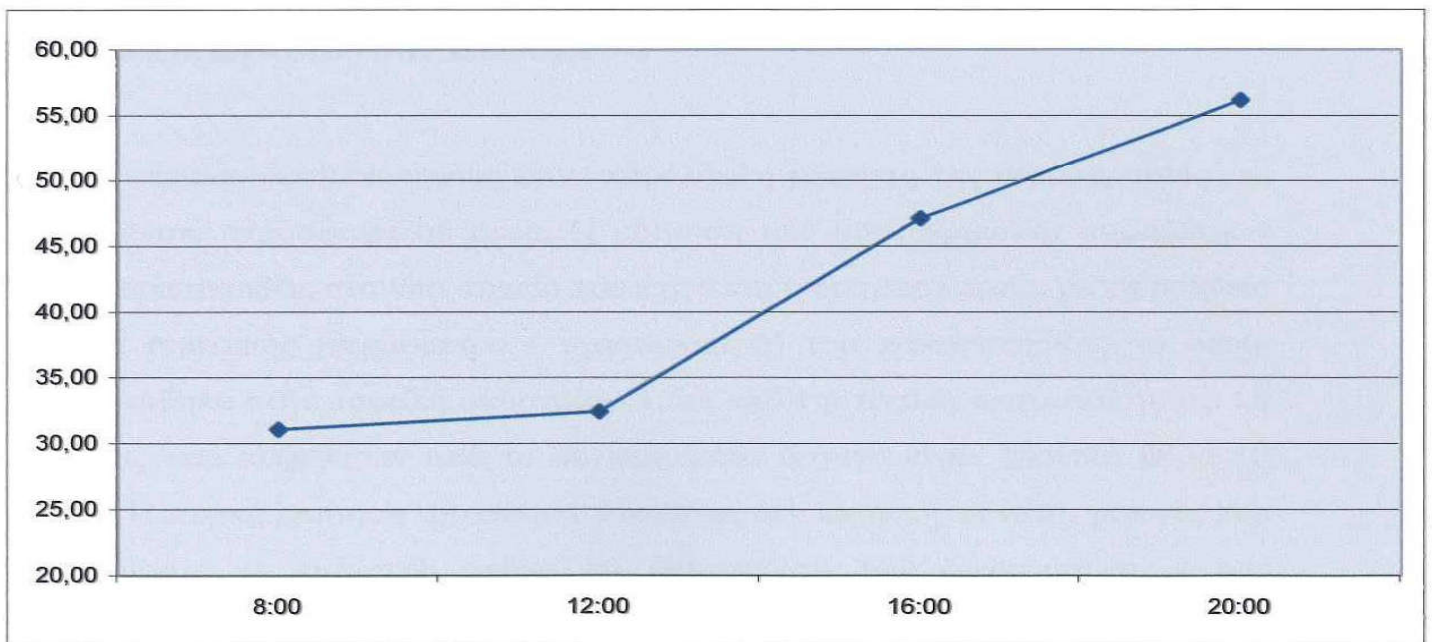
Οι εκπομπές των ανθρωπογενών VOC στη διάρκεια της ημέρας ακολουθούν κυρίως τη τυπική μορφή που παρουσιάζει η κυκλοφορία των οχημάτων, ενώ η μεταφορά και η διάχυση εξαρτάται από τον τοπικό μετεωρολογικό κύκλο και τις μεταβολές του ύψους ανάμειξης [M. Lahaniati et al., 2001; G. Fernandez-Martinez et al.,2001].

Η χημική απομάκρυνση λόγω φωτοοξειδωτικών φαινομένων γίνεται μέσω της αντίδρασης με υδροξυλικές ρίζες (OH) για όλα τα VOCs, καθώς επίσης για ορισμένα VOCs μέσω της αντίδρασης με όζον και νιτρικές ρίζες. Παρακάτω παρουσιάζονται οι ημερήσιες διακυμάνσεις των VOCs που μετρήθηκαν (Σχήματα 13,14,15). Για καλύτερη απεικόνιση της πραγματικότητας γίνεται διαχωρισμός των ημερών δειγματοληψίας σε όμοιες ομάδες.

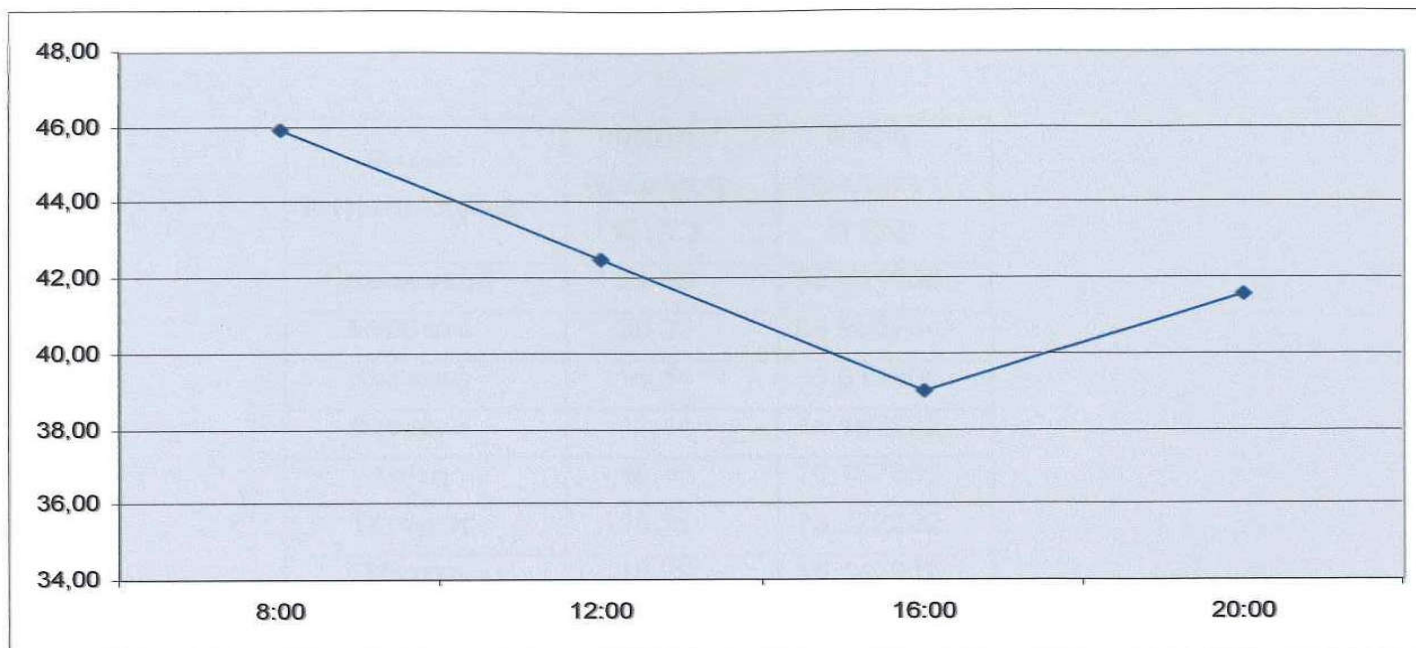
Η γενική εικόνα των σχημάτων δείχνει ότι οι μέγιστες συγκεντρώσεις εμφανίζονται το πρωί, εξαιτίας της αυξημένης έντασης της κυκλοφορίας των οχημάτων και της απουσίας των φωτοοξειδωτικών αντιδράσεων κατά τη διάρκεια της νύχτας που έχει προηγηθεί. Κατά τη διάρκεια της ημέρας (μέχρι και το μεσημέρι), οι συγκεντρώσεις των VOCs μειώνονται. Αυτό μπορεί ίσως να εξηγηθεί από τις μειωμένες εκπομπές λόγω μειωμένης κυκλοφορίας οχημάτων, από την αυξημένη διάχυση των ρύπων εξαιτίας της αύξησης του ύψους ανάμειξης κατά τη διάρκεια της ημέρας και από την φωτοχημική απομάκρυνση. Μετά το μεσημέρι, οι συγκεντρώσεις αυξάνονται πάλι, ακολουθώντας την ένταση της κυκλοφορίας των αυτοκινήτων. Σε παρόμοιες μέσες ημερήσιες διακυμάνσεις κατέληξαν και άλλες παρόμοιες μελέτες [Kwangsam Na, 2003; M. Lahaniati et al., 2001; G. Fernandez-Martinez et al.,2001].



Σχήμα 13 Μέση ημερήσια διακύμανση συνολικών VOCs για τις καθημερινές μέρες (εκτός της βροχερής Τετάρτης)



Σχήμα 14 Μέση ημερήσια διακύμανση για το σαββατοκύριακο (ουσιαστικά μόνο για το Σάββατο, διότι την ημέρα της Κυριακής έβρεξε)



Σχήμα 15 Μέση ημερήσια διακύμανση συνολικών VOC για όλες τις ημέρες

13.5. Μετεωρολογικά Δεδομένα

Για την περίοδο δειγματοληψίας έγινε παράλληλη μέτρηση της θερμοκρασίας και υγρασίας του ατμοσφαιρικού αέρα. Η μέτρηση των συγκεκριμένων παραμέτρων έλαβε χώρα ακριβώς στο ίδιο σημείο που έγινε και η δειγματοληψία, με τη βοήθεια φορητής συσκευής (θερμόμετρο / υγρασιόμετρο) του πανεπιστημίου, το οποίο εγκαταστάθηκε στην ασφαλή απόσταση 1,5m από την αντλία δειγματοληψίας. Οι μετρήσεις που ελήφθησαν από το συγκεκριμένο όργανο είχαν χρονικό βήμα 10 λεπτών. Η τοπική μέτρηση του ανέμου δυστυχώς δεν κατέστη δυνατή, γεγονός που θα ερμήνευε με καλύτερο τρόπο τη διακύμανση των συγκεντρώσεων των μετρούμενων ενώσεων.

Μετά από επεξεργασία των μετεωρολογικών δεδομένων προέκυψαν οι παρακάτω τιμές:

Η μέση θερμοκρασία για όλη την περίοδο των μετρήσεων: $\bar{\Theta} = 17,75 \text{ }^{\circ}\text{C}$ με διακύμανση μεταξύ $12,29 \text{ }^{\circ}\text{C}$ και $26,19 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Η μέση υγρασία για όλη την περίοδο των μετρήσεων: $\bar{H} = 70,51\%$ με διακύμανση μεταξύ $37,3\%$ και 100% .

Οι μέσες ημερήσιες τιμές δίνονται στον παρακάτω πίνακα:

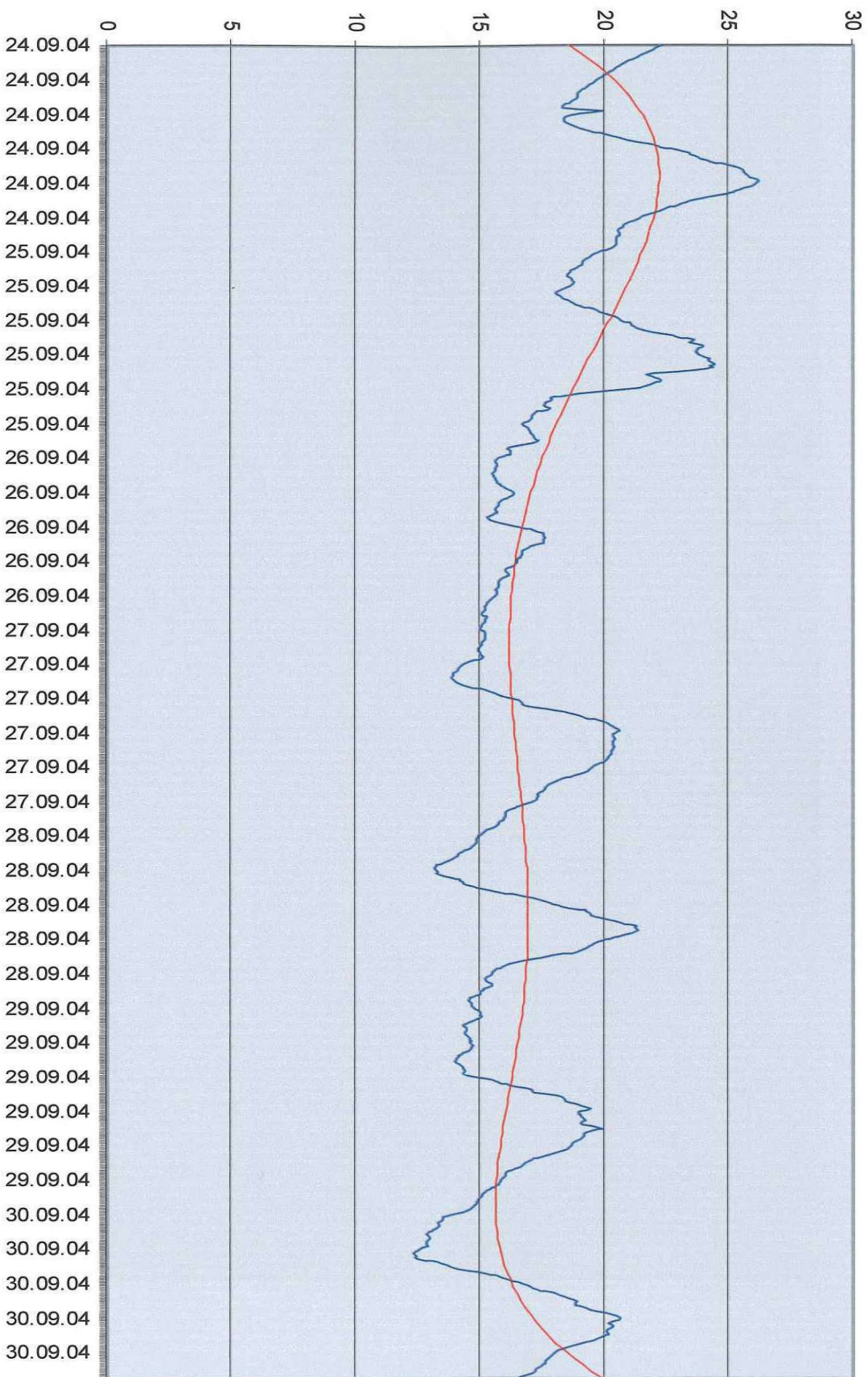
Ημέρα δειγματοληψίας	Μέση Ημερήσια Θ [°C]	Μέση Ημερήσια Η [%]
Παρασκευή	21,59	53,011806
Σάββατο	20,27	68,950694
Κυριακή	16,14	85,511806
Δευτέρα	17,14	74,197222
Τρίτη	16,45	70,757639
Τετάρτη	16,39	75,972222
Πέμπτη	16,29	65,147917

Στα σχήματα που ακολουθούν δίνονται η διακύμανση της θερμοκρασίας που εξάγεται από το σύνολο των μετρούμενων τιμών (1008 τιμές) για την περίοδο δειγματοληψίας (Σχήμα 16), και το διάγραμμα υγρασίας (Σχήμα 17) .

Κατά την περίοδο της δειγματοληψίας παρατηρείται μια πτωτική τάση της θερμοκρασίας περιβάλλοντος, ξεκινώντας από μια μέγιστη μέση τιμή την πρώτη ημέρα των μετρήσεων (21,6°C), και καταλήγοντας σε μια ελάχιστη μέση τιμή την τελευταία μέρα (16,3°C), και την τρίτη ημέρα των μετρήσεων με μέση τιμή 16,14°C.

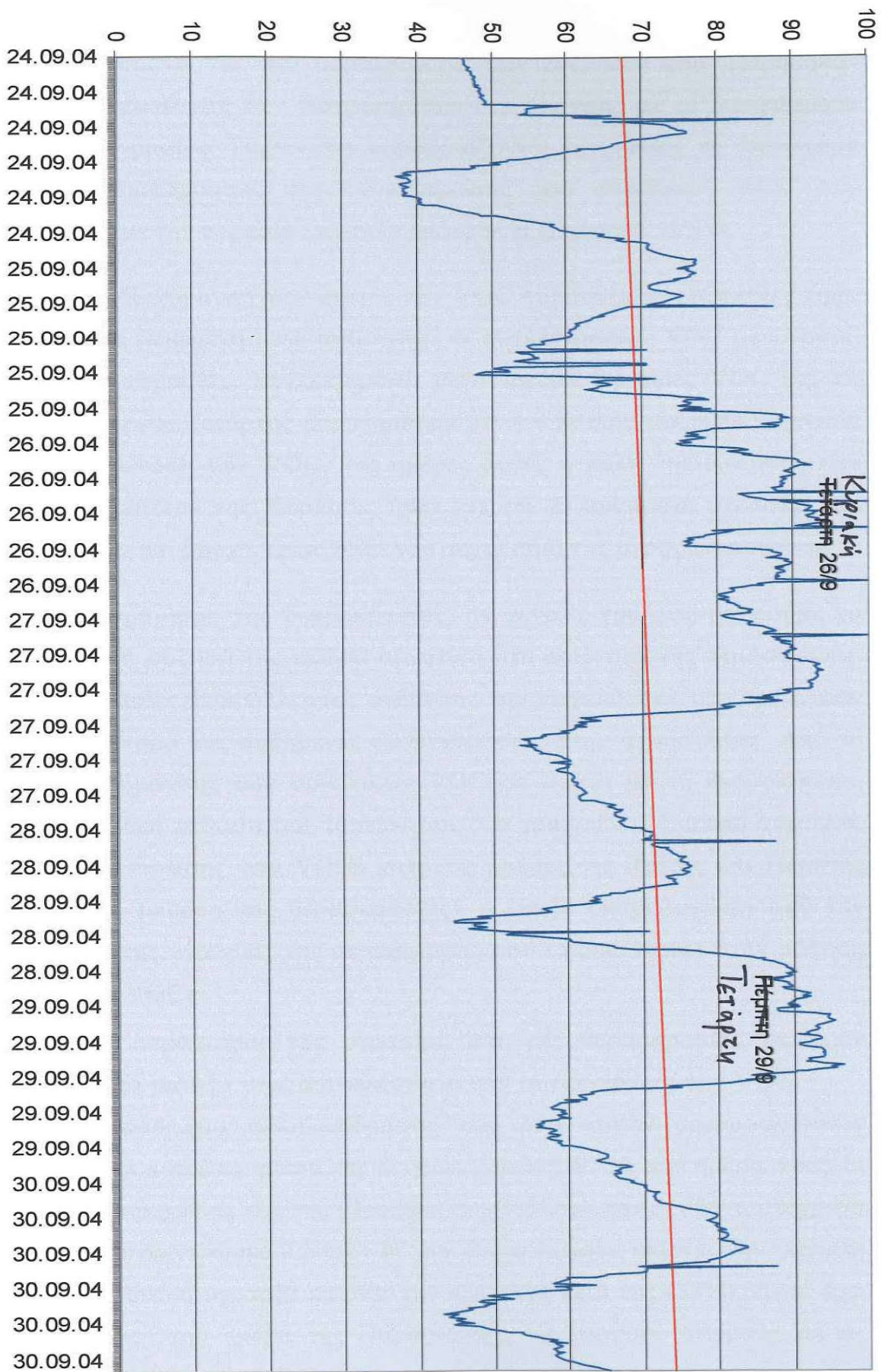
Όσον αφορά την υγρασία, παρουσιάζει μια ελάχιστη μέση τιμή (53%) την πρώτη ημέρα των μετρήσεων και εν συνεχεία παρουσιάζει δυο μέγιστες μέσες τιμές κατά τις ημέρες της Κυριακής και Τρίτης, με τιμές 85,5% και 76%, αντίστοιχα (τις ημέρες αυτές είχαμε βροχόπτωση).

Επίσης, κατά την περίοδο δειγματοληψίας θεωρείται μια μέση βαρομετρική πίεση 945 mbar.



Σχήμα 16 Διακύμανση θερμοκρασίας

Σχετική
Υγρασία %



Σχήμα 17 Ανέγγραφο υγρασίας

Σημαντικά συμπεράσματα για την συμπεριφορά των ενώσεων που μετρήθηκαν εξάγονται από την επικάλυψη των διαγραμμάτων διακύμανσης με τα διαγράμματα θερμοκρασίας και υγρασίας. Παρακάτω παρουσιάζονται σχηματικά το διάγραμμα της εβδομαδιαίας διακύμανσης της συγκέντρωσης του συνολικού VOC που μετρήθηκε σε σχέση με την υγρασία και τη θερμοκρασία (Σχήματα 18,19).

Παρατηρούμε ότι η διακύμανση των συνολικών VOC παρουσιάζει αυξημένες τιμές όταν η υγρασία είναι μειωμένη, ενώ αντίστοιχα οι συγκεντρώσεις VOC μειώνονται με την αύξηση της υγρασίας. Συγκεκριμένα, όσον αφορά τις τιμές VOC για τις ημέρες της Κυριακής και Τετάρτης παρατηρούμε ότι η ιδιαίτερα αυξημένη υγρασία επιδρά θετικά στη μείωση των VOC. Τις ημέρες αυτές η πόλη της Κοζάνης είχε βροχόπτωση, που ιδιαίτερα της Κυριακής ήταν ισχυρή. Η αυξημένη υγρασία, που συνήθως συνεπάγεται και βροχή, επιταχύνει τον μηχανισμό της υγρής εναπόθεσης

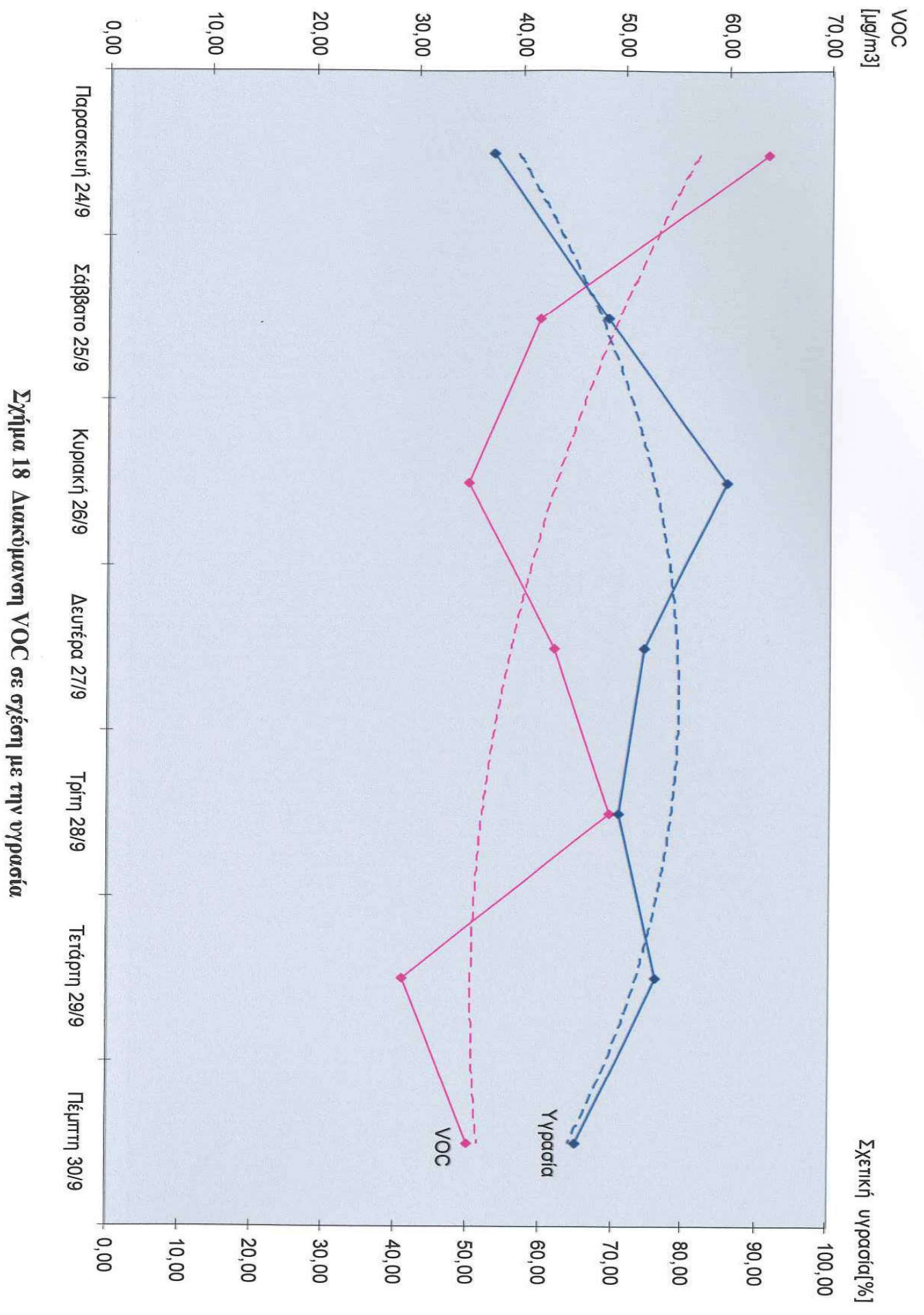
Όσον αφορά την παράμετρο της θερμοκρασίας, σε γενικές γραμμές μπορούμε να πούμε ότι ενδεχόμενη αύξησή της επιδρά αρνητικά στη ποιότητα της ατμόσφαιρας. Αυξημένες θερμοκρασίες περιβάλλοντος αυξάνουν την πτητικότητα των οργανικών ενώσεων, με αποτέλεσμα της αυξημένες συγκεντρώσεις στην ατμόσφαιρα. Από το διάγραμμα της διακύμανσης των συνολικών VOC σε σχέση με τη θερμοκρασία, παρατηρείται μια γενική ταύτιση των τάσεων των δύο γραμμών. Εξαίρεση αποτελεί, η αύξηση της συγκέντρωσης των VOCs κατά τις ημέρες της Τρίτης και Πέμπτης (παρόλη την μικρή μείωση της θερμοκρασίας), η οποία δικαιολογείται από την ταυτόχρονη μείωση της υγρασίας της ατμόσφαιρας που επιδρά θετικά στην αύξηση των συγκεντρώσεων VOCs.

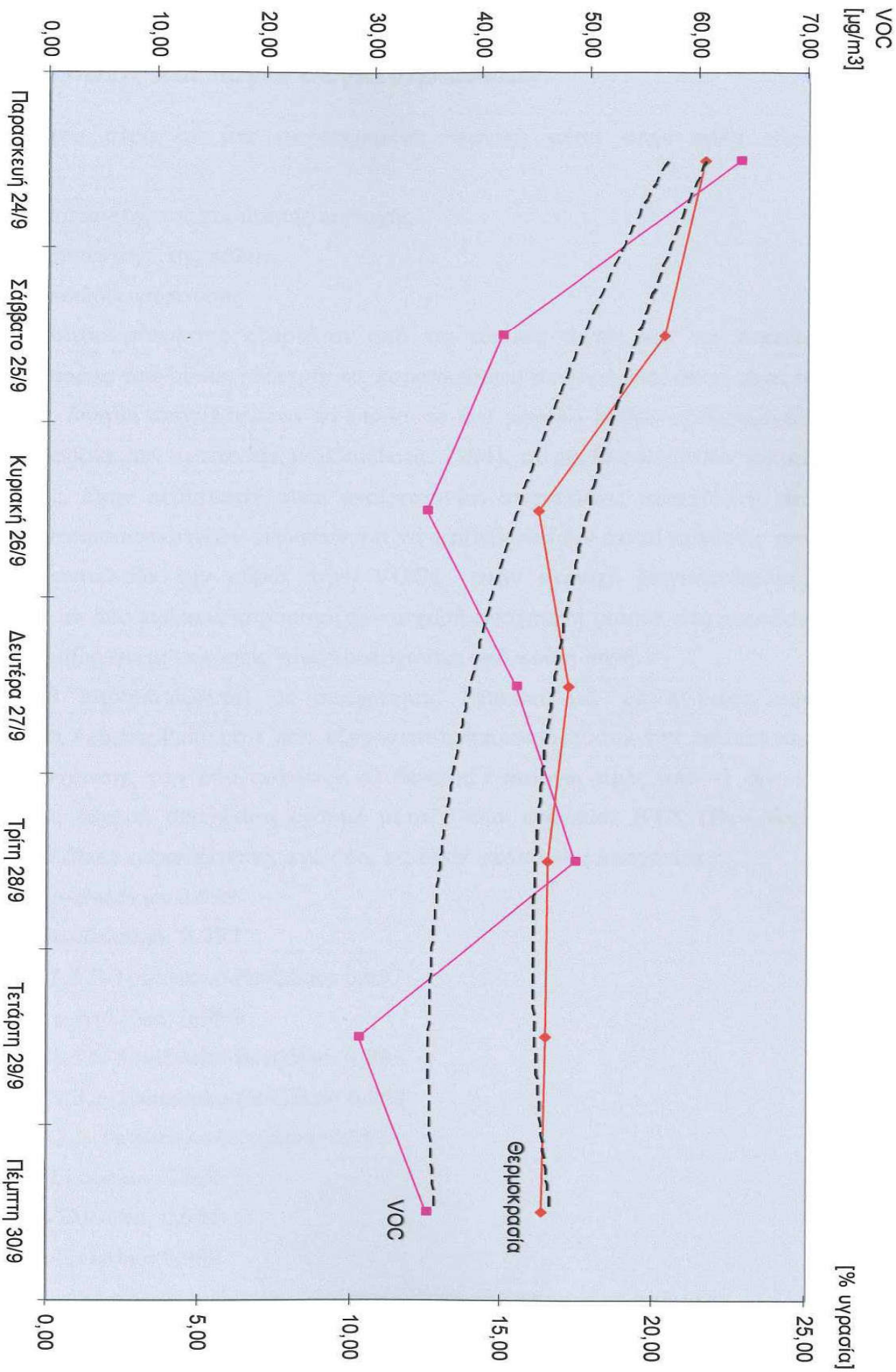
Οι μετεωρολογικοί παράμετροι της υγρασίας και της θερμοκρασίας επιδρούν προκαλώντας αντίθετα μεταξύ τους αποτελέσματα στη συγκέντρωση των VOC.

Χαρακτηριστικό παράδειγμα αλληλεπίδρασης των δύο αυτών μετεωρολογικών παραμέτρων αποτελεί η πρώτη ημέρα της δειγματοληψίας. Κατά την ημέρα αυτή, οι παράμετροι της θερμοκρασίας και της υγρασίας συμβάλλουν και οι δύο ταυτόχρονα στην αύξηση των συγκεντρώσεων VOC. Η μεν θερμοκρασία παίρνει την μέγιστη τιμή της (21,59 °C), ενώ η υγρασία παίρνει την ελάχιστη τιμή της (53%). Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, κατά την ημέρα της Παρασκευής, να ληφθούν δείγματα με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε VOC από το σύνολο των 28 δειγμάτων, με μια μέση

συγκέντρωση συνολικών VOCs για την ημέρα της Παρασκευής ίση με $63,69 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (δείγματα D1, D2, D3, D4).

Επίσης σημαντική μετεωρολογική παράμετρος που επιδρά στις συγκεντρώσεις των VOC είναι και τα επίπεδα της ταχύτητας του ανέμου, καθώς και ο προσανατολισμός του. Δυστυχώς δεν κατέστησαν δυνατές οι επί τόπου μετρήσεις του ανέμου κατά τη διάρκεια της δειγματοληψίας. Η γενικότερη συμπεριφορά πάντως του ανέμου κατά την εβδομάδα δειγματοληψίας χαρακτηρίστηκε από σταθερές συνθήκες, με ήπιους ανέμους και έναν γενικά σταθερό βόρειο προσανατολισμό. Η γενική σταθερότητα των συνθηκών του ανέμου μας βοηθά να σχολιάσουμε τις αυξομειώσεις των συγκεντρώσεων και να βγάλουμε χρήσιμα συμπεράσματα για τη συμπεριφορά των ενώσεων παίρνοντας υπόψη μόνον τις παραμέτρους της θερμοκρασίας και υγρασίας, θεωρώντας την επίδραση του ανέμου σταθερή.





Σχήμα 19 Διακύμανση VOC σε σχέση με τη θερμοκρασία

13.6. Συσχετίσεις και Λόγοι συγκεντρώσεων

Η ποιότητα του αέρα σε μια συγκεκριμένη περιοχή μέσα στην πόλη είναι αποτέλεσμα:

- του επιπέδου ρύπανσης της ευρύτερης περιοχής.
- του επιπέδου ρύπανσης της πόλης.
- του τοπικού επιπέδου ρύπανσης.

Το τοπικό επίπεδο ρύπανσης εξαρτάται από τις τοπικές πηγές και τις τοπικές συνθήκες διασποράς των ρύπων. Μετρήσεις παραπλεύρως των δρόμων, όπως είναι οι συγκεκριμένες, δίνουν αποτελέσματα τα οποία σε ένα μεγάλο βαθμό καθορίζονται από την κυκλοφορία των αυτοκινήτων [Guicherit, 1994], τα οποία αποτελούν τοπική πηγή ρύπανσης. Στην περίπτωση αυτή αναζητούνται συσχετίσεις μεταξύ των πιο σημαντικών αντιπροσωπευτικών ενώσεων για να επιβεβαιώσουν ότι οι εκλύσεις των αυτοκινήτων αποτελούν την κύρια πηγή VOCs στην περιοχή δειγματοληψίας, δεδομένου ότι, αν δύο ενώσεις παρουσιάζουν ισχυρή συσχέτιση (κοντά στη μονάδα), μπορεί να θεωρηθεί ότι οι εκλύσεις τους προέρχονται από κοινή πηγή.

Στο πίνακα 8 παρουσιάζονται οι συσχετίσεις Pearson για τις ενώσεις που μετρήθηκαν. Οι δείκτες Pearson r που εξάγονται αντιπροσωπεύουν την έκταση της γραμμικής συσχέτισης των δύο ενώσεων. Ο δείκτης r παίρνει τιμές από -1 έως 1. Όπως φαίνεται, ισχυρή συσχέτιση έχουμε μεταξύ των ενώσεων BTX (Βενζόλια, Τολουόλιο, Ξυλόλια) εμφανίζοντας, ανά δύο, τις δέκα ακόλουθες συσχετίσεις:

μ-Ξυλόλιο και ο-Ξυλόλιο: 0,999

Τολουόλιο και ο-Ξυλόλιο: 0,997

ο-Ξυλόλιο και 1,3,5-Τριμέθυλο-βενζόλιο: 0,997

Τολουόλιο και μ-Ξυλόλιο: 0,996

μ-Ξυλόλιο και 1,3,5-Τριμέθυλο-βενζόλιο: 0,995

Τολουόλιο και 1,3,5-Τριμέθυλο-βενζόλιο: 0,992

Βενζόλιο και 1,3,5-Τριμέθυλο-βενζόλιο: 0,962

Βενζόλιο και Τολουόλιο: 0,956

Βενζόλιο και ο-Ξυλόλιο: 0,956

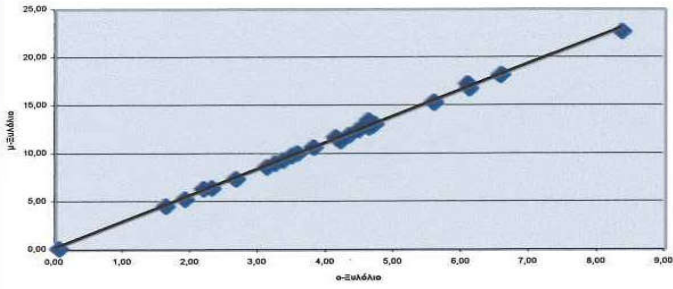
Βενζόλιο και μ-Ξυλόλιο: 0,952

Οι ισχυρότερες συσχετίσεις ενώσεων παρουσιάζονται στα παρακάτω σχήματα.

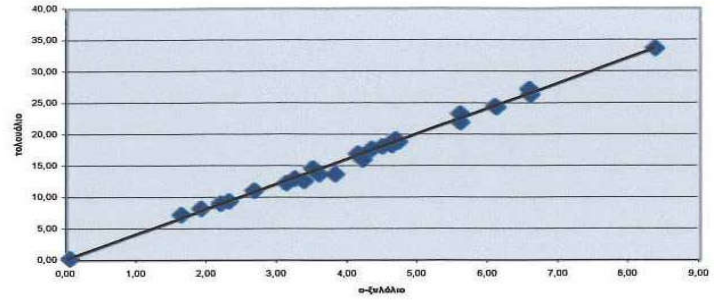
Πίνακας 8 Συσχετίσεις Pearson για τις ενώσεις που μετρήθηκαν

	Βενζόλιο	Τολουόλιο	Οκτάνιο	μ-Ξυλόλιο	ο-Ξυλόλιο	α-Πινένιο	1,3,5-Τριμέθυλο-βενζόλιο	β-Πινένιο	β-Μυρκενίο	3-Καρένιο	D-Λιμονένιο
Βενζόλιο	1										
Τολουόλιο	0,956	1									
Οκτάνιο	0,617	0,482	1								
μ-Ξυλόλιο	0,952	0,996	0,458	1							
ο-Ξυλόλιο	0,956	0,997	0,458	0,999	1						
α-Πινένιο	0,482	0,617	0,020	0,622	0,610	1					
1,3,5-Τριμέθυλο-βενζόλιο	0,962	0,992	-0,036	0,995	0,997	0,576	1				
β-Πινένιο	-0,201	-0,140	0,461	-0,127	-0,146	0,302	-0,170	1			
β-Μυρκενίο	0,703	0,746	-0,090	0,747	-0,146	0,632	0,738	-0,010	1		
3-Καρένιο	0,195	0,255	0,124	0,269	0,253	0,798	0,210	0,224	0,579	1	
D-Λιμονένιο	0,190	0,104	0,003	0,108	0,124	0,086	0,140	-0,159	0,204	0,160	1

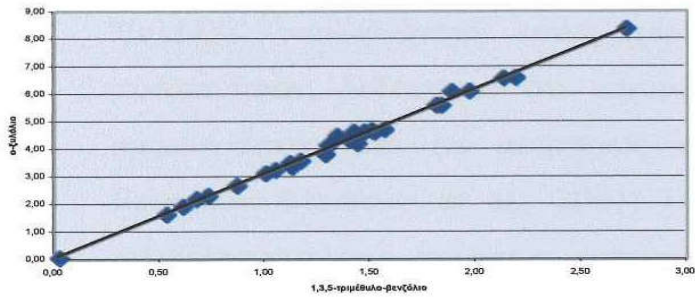
Συσχέτιση μ-ζυλόλιο με ο-ζυλόλιο (r=0,999)



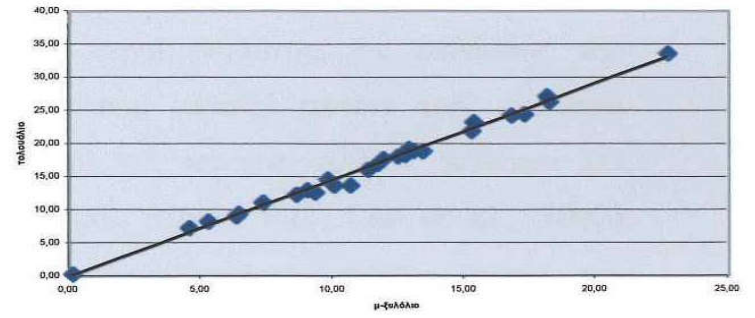
Συσχέτιση τολουόλιο με ο-ζυλόλιο (r=0,997)



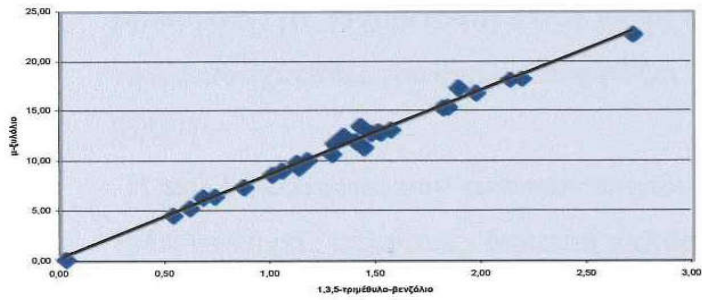
Συσχέτιση ο-ζυλόλιο με 1,3,5-τριμέθυλο-βενζόλιο (r=0,997)



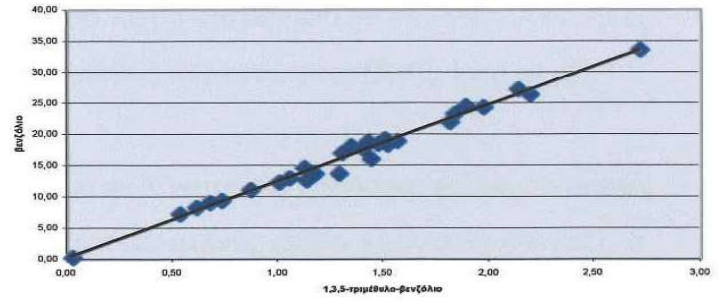
Συσχέτιση τολουόλιο με μ-ζυλόλιο (r=0,996)



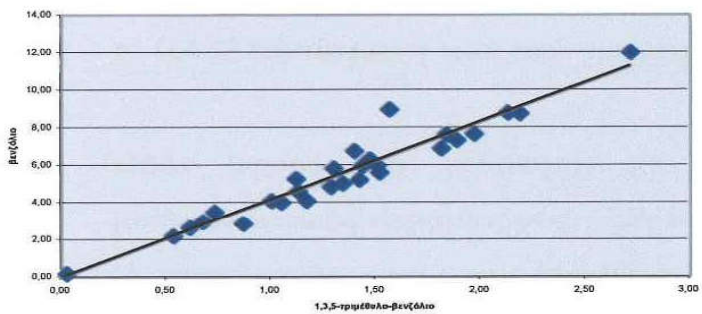
Συσχέτιση μ-ζυλόλιο με 1,3,5-τριμέθυλο-βενζόλιο (r=0,995)



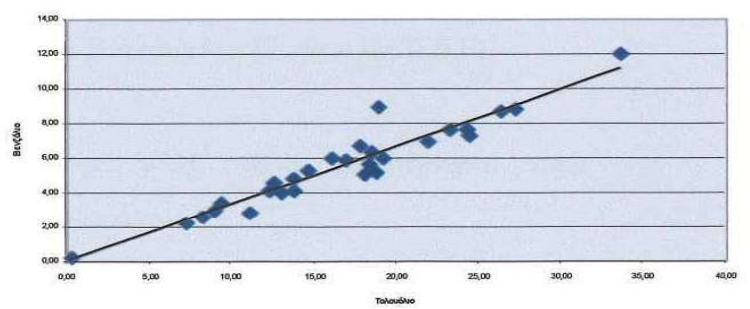
Συσχέτιση τολουόλιο με 1,3,5-τριμέθυλο-βενζόλιο (r=0,992)



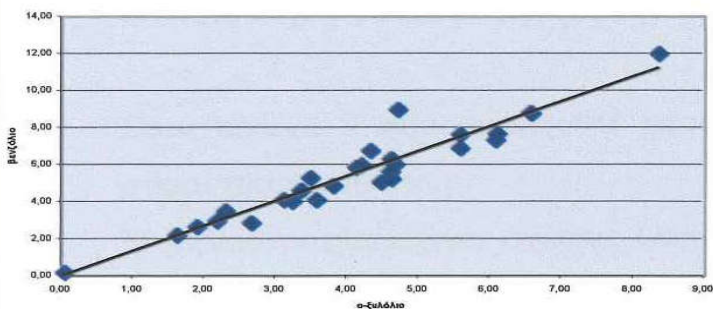
Συσχέτιση βενζόλιο με 1,3,5-τριμέθυλο-βενζόλιο (r=0,962)



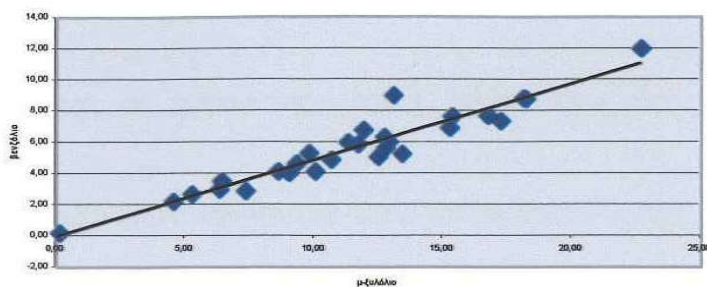
Συσχέτιση βενζόλιο με τολουόλιο (r=0,956)



Συσχέτιση βενζόλιο με ο-ξυλόλιο (r=0,956)



Συσχέτιση βενζόλιο με μ-ξυλόλιο (r=0,962)



Οι ισχυρές γραμμικές συσχετίσεις μεταξύ των ενώσεων BTX (Βενζόλιο, Τολουόλιο, Ξυλόλια) υποδηλώνουν κοινή μεταξύ τους πηγή έκλυσης, τις εκλύσεις των αυτοκινήτων, δεδομένου ότι ισχυρές συσχετίσεις μεταξύ αυτών των ενώσεων εμφανίστηκαν και σε μετρήσεις που έγιναν σε κέντρα άλλων πόλεων [G. Fernandez-Martinez et al., 2001; Hansen et al., 1996; S.C. Lee et al., 2002], αναδειχώντας τις εκλύσεις αυτοκινήτων σε κύριες τοπικές πηγές αυτών των ενώσεων.

Ισχυρές συσχετίσεις μεταξύ των υδρογονανθράκων βιογενούς προέλευσης δεν βρέθηκαν, με ισχυρότερη αυτή μεταξύ α-πινένιου και 3-καρένιου (r=0,798). Χαμηλές τιμές συσχέτισης μπορεί να εκφράζει τις ενδεχόμενες περιπτώσεις [S.C. Lee et al., 2002]:

- Η πολλαπλότητα των τοπικών πηγών έκλυσης που δίνουν τις συγκεκριμένες ενώσεις
- Μη-συνεχείς εκλύσεις, δηλαδή εκλύσεις για συγκεκριμένες μόνο χρονικές στιγμές ή περιόδους.

Επίσης, δεν βρέθηκαν ικανοποιητικές συσχετίσεις μεταξύ αλκανίου (οκτανίου) και αρωματικών ενώσεων, με μεγαλύτερη τη γραμμική συσχέτιση οκτάνιο-τολουόλιο: r= 0,482 (αντίστοιχη τιμή από τις μετρήσεις του Fernandez G. ίση με 0,51).

Όσον αφορά την εξάρτηση του συνολικού VOC που μετρήθηκε από τις μετεωρολογικές παραμέτρους, εξάγουμε τα παρακάτω:

Ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης μεταξύ VOC και υγρασίας παίρνει τιμή ίση με r=-0,743. Η τιμή αυτή εκφράζει την εξάρτηση των VOC από αυτήν την παράμετρο, η οποία δεν είναι γραμμική, δείχνει, όμως, το μέγεθός της. Η τιμή αυτή επιβεβαιώνει την εξάρτηση των συνολικών VOC και από άλλες παραμέτρους, όπως είναι η διακύμανση του όγκου των διερχόμενων αυτοκινήτων.

Ο αντίστοιχος συντελεστής για την παράμετρο της θερμοκρασίας είναι $r=0,736$.

Στον πίνακα 9 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικοί λόγοι των πιο σημαντικών ενώσεων.

Η βιβλιογραφία εξάγει σχέσεις (λόγους) μεταξύ των ενώσεων που μετρούνται στις αστικές περιοχές, όπου η συνεισφορά της διέλευσης των αυτοκινήτων θεωρείται η πιο σημαντική. Έτσι έχουμε:

-Field et al., (1992): βενζόλιο/τολουόλιο=0,53-0,33, ξυλόλια/τολουόλιο=0,73-0,64, εθυλοβενζόλιο/τολουόλιο=0,31-0,20 για μετρήσεις που έγιναν στο κέντρο του Λονδίνου.

-Knobloch et al., (1997, στο Leipzig): βενζόλιο/τολουόλιο=0,51-0,33, ξυλόλια/τολουόλιο=0,52-0,42, εθυλοβενζόλιο/τολουόλιο=0,22-0,18.

-Guichert, (1994): βενζόλιο/τολουόλιο=0,50, ξυλόλια/τολουόλιο=0,53, εθυλοβενζόλιο/τολουόλιο=0,20, για πειραματικές μετρήσεις μέσα σε τούνελ.

Πίνακας 9 Μέσοι λόγοι συγκεντρώσεων ως προς το τολουόλιο

	Κοζάνη	Αθήνα- κέντρο	Λα Κορούνια- κέντρο	Σεούλ- κέντρο	Hong Kong- κέντρο
βενζόλιο/τολουόλιο	0,33	0,49	0,36	0,12	0,11
ξυλόλια/τολουόλιο	0,94	1,10	0,42	0,40	0,24
ο-ξυλόλιο/τολουόλιο	0,25	0,35	0,13	0,12	0,07

Οι λόγοι της Κοζάνης είναι συγκρίσιμοι με τους αντίστοιχους λόγους της Αθήνας και της Λα Κορούνια. Οι σχετικά μειωμένοι λόγοι (αυξημένο τολουόλιο) στην πόλη της Λα Κορούνια επηρεάζονται από τις αυξημένες εκλύσεις από κοντινό διωλιστήριο πετρελαίου που βρίσκεται 3km από το κέντρο της πόλης [G. Fernandez-Martinez et al.,2001].

Σύμφωνα με τους λόγους που εξάγονται, η κύρια πηγή VOCs στην Κοζάνη φαίνεται να είναι οι εκλύσεις αυτοκινήτων, συμπέρασμα στο οποίο κατέληξαν και οι μετρήσεις στις πόλεις της Αθήνας και της Λα Κορούνια.[M. Lahaniati et al., 2001; G. Fernandez-Martinez et al.,2001].

Οι ιδιαίτερα χαμηλοί λόγοι στη πόλη του Hong Kong συγκριτικά με τις άλλες πόλεις, όπου η κύρια πηγή βενζολίου και τολουολίου είναι οι εκλύσεις αυτοκινήτων, υποδηλώνουν ότι υπάρχουν και άλλες πηγές τολουολίου στο Hong Kong [S.C. Lee, 2002].

Ομοίως, οι χαμηλοί λόγοι στο κέντρο της Σεούλ φαίνεται να οφείλονται σε πρόσθετες πηγές έκλυσης, όπως είναι η εξάτμιση διαλυτών [Kwangsam Na, 2003].

13.7. Γενικά συμπεράσματα

Συγκεντρωτικά, οι μετρήσεις που έγιναν στο αστικό κέντρο της πόλης της Κοζάνης οδηγούν στα εξής γενικά συμπεράσματα:

- Η ποιότητα της ατμόσφαιρας της Κοζάνης χαρακτηρίζεται από μια μέση επιβάρυνση, συγκριτικά με μετρήσεις που έλαβαν χώρα σε κέντρα άλλων πόλεων
- Οι κύριες ενώσεις που επικρατούν είναι τα λεγόμενα BTX, με το τολουόλιο να εμφανίζει τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.
- Οι ισχυρές συσχετίσεις μεταξύ των BTX αναδεικνύουν την ύπαρξη κοινής πηγής
- Οι λόγοι συγκεντρώσεων καταδεικνύουν ως κοινή πηγή εκπομπής τα αυτοκίνητα
- Η παρουσία των συνολικών VOCs στην ατμόσφαιρα εξαρτάται (εκτός από τον στόλο των αυτοκινήτων) από
 - την θερμοκρασία $\uparrow T \rightarrow \uparrow \text{VOC}$
 - την υγρασία $\uparrow H \rightarrow \downarrow \text{VOC}$

14. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Andino J. M., Smith J. N., Flagan R. C., Goddard W. A. III, and Seinfeld J. H., (1996), Mechanism of atmospheric photooxidation of aromatics: a theoretical study, *J. Phys. Chem.*, 100, 10967-10980.
- Arey J., Atkinson R. and Aschmann S. M., (1990), Product study of the gas-phase reactions of monoterpenes with the OH radical in the presence of NO_x, *J. Geophys. Res.*, 15, 18539-18546.
- Aschmann S. M. and Atkinson R., (1994), Formation yields of methyl vinyl ketone and methacrolein from the gas-phase reaction of O₃ with isoprene, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1539-1542.
- Atkinson R., (1990), Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review, *Atmos. Environ.*, 24A, 1-41.
- Atkinson R., (1991), Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the NO₃ radical with organic compounds, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 20, 459-507.
- Atkinson R., (1994), Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds, *J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph 2*, 1-216.
- Atkinson R., (2000), Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x, *Atmos. Env.*, 34, 2063-2101
- Atkinson R. and Aschmann S. M., (1993), OH radical production from the gas-phase reactions of O₃ with a series of alkenes under atmospheric conditions, *Environ. Sci. Technol.*, 27, 1357-1363.
- Atkinson R. and Carter W. P. L., (1984), Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of ozone with organic compounds under atmospheric conditions, *Chem. Rev.*, 84, 437—470.
- Atkinson R., Tuazon E. C. and Aschmann S. M., (1995a), Products of the gas-phase reactions of O₃ with alkenes, *Environ. Sci. Technol.*, 29, 1860-1866.
- Barnes I., Bastian V., Becker K. H. and Tong Z., (1990), Kinetics and products of the reaction of NO₃ with monoalkenes, dialkenes and monoterpenes, *J. Phys. Chem.*, 94, 2413-2419.
- Bakeas E.B. and Siskos P.A., (2002), Photochemical Episodes and Volatile Hydrocarbons in Athens, *Env. Analysis Group – Anal. Chem. Lab., University of Athens, Greece*
- Carter W. P. L. and Atkinson R., (1996), Development and evaluation of a detailed mechanism for the atmospheric reactions of isoprene and NO_x, *Int. J. Chem. Kinet.*, 28, 497-530.
- Christoffersen T.S., Hjorth J., Horie O. et al., (1998), *Atmospheric Environment*, 32, 1657.
- Derwent R.G., (1993), Hydrocarbons in the atmosphere: Their sources, distribution and fates. Proceedings, International Conference on Volatile organic compounds in the Environment, p11, London.
- Dodge M.C., (2000), Chemical oxidant mechanisms for air quality modelling: critical review, *Atmos. Env.*, 34, 2103-2130.

- Fehsenfeld F., Calvert J. et al., (1992), Emissions of volatile organic compounds from vegetation and the implications for atmospheric chemistry, *Global Biogeochem. Cycles*, 6, 389-430.
- Fernandez-Marinez G., P.Lopez-Mahia, S. Muniategui-Lorenzo, D. Prada-Rodriguez and E.Fernandez-Fernandez, (2001), Measurements of volatile compounds in urban air of La Coruna Spain, *Water, Air, and Soil Pollution*, 129, 267-288
- Forstner H., Flagan R. and J. Seinfeld, (1997), Secondary Organic aerosol from the photooxidation of Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1345.
- Goumri A., Elmaimouni L., Sawerysyn, J.-P. and Devolder, P., (1992), Reaction rates at $(297 \pm 3)K$ of four benzyl-type radicals with O_2 , NO and NO_2 by discharge flow/laser induced fluorescence, *J. Phys. Chem.*, 96, 5395-5400.
- Grosjean D. and Friedlander S. K., (1975), Kinetics and Mechanisms of Aerosol Formation from Cyclic Olefins and Diolefins, *Joint Amer. Chem. Soc.*, 75, Pacific Conference on Chemistry and Spectrometry, Oct. 28-30
- Grosjean D. and Friedlander S. K., (1984), Formation of Organic Aerosol from Cyclic Olefins and Diolefins, *Joint Amer. Chem. Soc.*, 75, Pacific Conference on Chemistry and Spectrometry, Oct. 28-30
- Grosjean D., Grosjean E. and Williams E. L., (1994), Atmospheric chemistry of olefins – a product study of the ozone alkene reaction with cyclohexene added to scavenge OH, *Environ. Sci. Technol.*, 28, 186-196.
- Grosjean E., Deandrade A. B. and Grosjean D., (1996), Carbonyl products of the gas-phase reaction of ozone with simple alkenes, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 975-983.
- Guenther A., Hewitt C.N. et al., (1995), A global model of natural volatile organic compound emissions, *J. Geophys. Res.*, 100, 8873-8892.
- Guicherit R., (1994), *Scin. Tot. Environ.*, 146/147, 275.
- Hakateyama S., Izumi K., et al., (1989), Reactions of ozone with α -pinene and β -pinene in air: yields of gaseous and particulate products. *J. Geophys. Res.*, 94, 13013-13024.
- Hatakeyama S., Izumi K., Fukuyama T., Akimoto H. and Washida N., (1991), Reaction of OH with α -pinene and β -pinene in air: estimate of global CO production from the atmospheric oxidation of terpenes, *J. Geophys. Res.*, 96, 947-958.
- Hansen A.B. and Palmgren F., (1996), *Sci. Tot. Environ.*, 189/190, 451.
- Hjorth J., Lohse C., Nielsen C. J., Skov H. and Restelli G., (1990), Products and mechanisms of the gas-phase reactions between NO_3 and a series of alkenes, *J. Phys. Chem.*, 94, 7494-7500.
- Hoffman T., Odum J. R., Bowman F., Collins D., Klockow D., Flagan R. C. and Seinfeld J.H., (1997), Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons, *J. Atmos. Chem.* 26, 189-222
- Hoffman T., Bandur R. and Seinfeld J.H., (1997), in Workshop on biogenic hydrocarbons. American Meteorological Society. University of Virginia 24-27 August, 1997, 131-134.

- Hoffmann T., (1999), Atmospheric Chemistry of biogenic hydrocarbons: The contribution of vegetation to secondary Organic Aerosols, EUROTRACK Newsletter 21, 12-21.
- Horie O. and Moortgat G. K., (1991), Decomposition pathways of the excited Criegee intermediates in the ozonolysis of simple alkenes, *Atmos. Environ.*, 25A, 1881-1896.
- Horie O., Neeb P. and Moortgat G.K., (1994a), Ozonolysis of trans-2-butenes and cis-2-butene in low parts-per-million concentration ranges, *Int. J. Chem. Kinet*, 26, 1075-1094.
- Horie O., Neeb P., Limbach S. and Moortgat G.K., (1994b), Formation of formic acid and organic peroxides in the ozonolysis of ethene with added water vapor, *Geophys. Res. Letters*, 21, 1523-1526.
- Jenkin M. E. and Hayman G. D., (1995), The OH radical initiated oxidation of isoprene mechanism construction, in *Tropospheric Oxidation Mechanisms*, edited by K. H. Becker. European Commission, Report EUR 16171 EN, Luxembourg, pp. 115-126.
- Kavouras I., Mihalopoulos N. and Stephanou E., (1999), Formation of atmospheric particles from organic acids produced by forests. *Nature*, 395, 683-686.
- Knispel R. Koch R., Siese M. and Zetzsch C., (1990), Adduct formation of OH radicals with benzene, toluene and phenol, and consecutive reactions of the adducts with NO_x and O₂, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 94, 1375-1379.
- Lightfoot P. D., Cox R. A., Crowley J. N., Destriau M., Hayman G. D., Jenkin M. E., Moortgat G. K. and Zabel F., (1992), Organic peroxy radicals: kinetics, spectroscopy and tropospheric chemistry. *Atmos. Environ.*, 26A, 1805-1961.
- Kwangsam Na, Yong Pyo Kim, Kil Choo Moon, (2003), Diurnal characteristics of volatile organic compounds in the Seoul atmosphere, *Atmo. Env.*, 37, 733-742.
- Lahaniati M., Maggoa T., Hatsianestis J., Papadopoulos A, Bartzi A. And Bartzis J., (2001), Concentration levels of volatile organic compounds in the greater Athens area, *Fresen. Env. Bulletin*, vol. 10, No 7, 609-614
- Lahaniati M., Nanos Ch., Konidari C., Nicollin B. and Kotzias D., (1997), Formation of aerosols in the gas phase ozonolysis of α -pinene." The Oxidizing capacity of the Troposphere. Proceedings of the 7th European Symposium on Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutants, EUR 17482 EN, pp. 542-546.
- Lamp B., Gay D., Westberg H., Pierce T., (1993), A biogenic hydrocarbons emission inventory for the U.S.A. using a simple forest canopy model. *Atmospheric Environment* 27A, 1673-1690.
- Lee S.C., M.Y. Chiu, K.F. Ho, S.C. Zou and Xinming Wang, (2002), Volatile organic compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong, *Chemosphere*, 48, 375-382.
- Lurmann F. W. and Main H. H., (1992), Analysis of the ambient VOC data collected in the Southern California Air Quality Study. Final Report, ARB Contract No. A832-130, California Air Resources Board, Sacramento, CA.
- National Research Council, (1991), Rethinking the Ozone Problem in Urban and Regional Air Pollution. National Academy Press, Washington, DC.

- Neeb P., Horie O. and Moortgat G.K., (1995), The nature of the transitory product in the gas-phase ozonolysis of ethene, *Chem. Phys. Letters*, 246, 150-156.
- Neeb P., Horie O. and Moortgat G.K., (1996), Formation of secondary ozonides in the gas-phase ozonolysis of simple alkenes, *Tetrahedron Letters*, 37, 9297-9300.
- Odum J. R., Hoffman T., Bowman F., Collins D., Flagan R. C., and Seinfeld J. H., (1996), Gas particle partitioning and secondary organic aerosol yields, *Environ. Sci. Technol.*, 30, 2580-2585.
- Pandis S. N., Paulson S. E., Seinfeld J. H. and Flagan R. C. (1991), Aerosol formation in the photooxidation of isoprene and β -pinene, *Atmos. Environ.*, 25A, 997-1008.
- Paulson S. E. and Seinfeld J. H., (1992), Development and evaluation of a photooxidation mechanism for isoprene, *J. Geophys. Res.*, 97, 20703-20715.
- Paulson S. E., Flagan R. C and Seinfeld J. H., (1992a), Atmospheric photooxidation of isoprene Part I: The hydroxyl radical and ground state atomic oxygen reactions, *Int. J. Chem. Kinet.*, 24 79-101.
- Paulson S. E., Flagan R. C and Seinfeld J. H., (1992b), Atmospheric photooxidation of isoprene Part II: The ozone-isoprene reaction, *Int. J. Chem. Kinet.*, 24, 103-125.
- Placet M., Battye R. E., Fehsenfeld F.C. and Bassett G. W., (1990), Emissions Involved in Acidic Deposition Processes. State-of-Science/Technology Report 1. National Acid Precipitation Assessment Program. U.S. Government Printing Office, Washington, DC.
- Platt U. and Heintz F., (1994), Nitrate radicals in tropospheric chemistry, *Israel J. Chem.*, 34, 289-300.
- Rapperngluck B., Fabian P, Kalabokas P., Viras L.G. and Ziomas I.C, (1998), Quasi-continuous measurements of non-methane hydrocarbons (NMHC) in the greater Athens area during medcaphot-trace, *National Center for Scientific Research 'Dimokritos', Greece*
- Ruppert L, Barnes I. and Becker K. H., (1995), Tropospheric reactions of isoprene and oxidation products: kinetic and mechanistic studies, in *Tropospheric Oxidation Mechanisms*, edited by K. H. Becker. European Commission, Report EUR 16171 EN, Luxembourg, pp. 91-102.
- Shepson P. B., Kleindienst T. E., Edney E. O., Namie G. R., Pittman J. H., Cupitt L. T. and Claxion L. D., (1985), The mutagenic activity of irradiated toluene/NO_x/H₂O/air mixtures, *Environ. Sci. Technol.*, 19, 249-255.
- Thomas W., Zabel F., Becker K. H. and Fink E. H., (1995), A mechanistic study on the ozonolysis of ethene, in *Tropospheric Oxidation Mechanisms*, edited by K. H. Becker. European Commission. Report EUR 16171 EN, Luxembourg, pp. 315-320.
- Wallington T. J., Dagaut P. and Kurylo M. J., (1992), Ultraviolet absorption cross-sections and reaction kinetics and mechanisms for peroxy radicals in the gas phase, *Chem. Rev.*, 92, 667-710.
- World Meteorological Organization, (1995). Scientific assessment of ozone depletion: 1994. World Meteorological Organization Global Ozone Research and Monitoring Project – Report No. 37, Geneva, Switzerland, February

- Zetsch C, Koch R., Siese M., Witte F. and Devolder P., (1990), In *Proceedings of the fifth European Symposium on the Physico-Chemical Behavior of Atmospheric Pollutants*. Reidel. Dordrecht, The Netherlands, p. 320.
- Ν.Σ. Μουσιόπουλος, *Φαινόμενα Μεταφοράς στην Ατμόσφαιρα*, 1997.
- Seinfeld J.H., *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, John Wiley and Sons Inc., 1986.