



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ
ΓΕΝΙΚΗ ΓΡΑΜΜΑΤΕΙΑ ΕΡΕΥΝΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ



ΕΘΝΙΚΟ ΚΕΝΤΡΟ ΕΡΕΥΝΑΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
«ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

ΠΑΡΑΔΟΤΕΟ Π.4

**«Παρακολούθηση ποιότητας ατμόσφαιρας με εκπόνηση
εξειδικευμένων χημικών αναλύσεων και χρήση υπολογιστικών
εργαλείων προσομοίωσης διασποράς ρύπων και συνεισφοράς
πηγών ρύπανσης στην ευρύτερη περιοχή των Δήμων
Δραπετσώνας-Κερατσινίου και Ελευσίνας»**

**Αποτελέσματα εκτίμησης συνεισφοράς πηγών στην ποιότητα
αέρα των υπό μελέτη περιοχών**

ΠΕΡΙΦΕΡΕΙΑ ΑΤΤΙΚΗΣ



15 Ιουνίου 2020

Περιεχόμενα

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	3
2. ΜΟΝΤΕΛΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΠΗΓΩΝ ΚΑΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΤΗΣ ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑΣ ΤΟΥΣ	6
2.1 Η μεθοδολογία source apportionment	6
2.2. Το μοντέλο Positive Matrix Factorization (PMF)	7
2.3. Εφαρμογή μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα	9
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ PMF - ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑ/ΚΕΡΑΤΣΙΝΙ	11
3.1. Αιωρούμενα σωματίδια	11
3.2. Πτητικές Οργανικές Ενώσεις	20
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ PMF - ΕΛΕΥΣΙΝΑ	29
4.1. Αιωρούμενα σωματίδια	29
4.2. Πτητικές Οργανικές Ενώσεις	37
5. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	43
5.1 ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑ-ΚΕΡΑΤΣΙΝΙ	43
5.2 ΕΛΕΥΣΙΝΑ	47
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	50

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο πλαίσιο υλοποίησης του έργου «**Παρακολούθηση ποιότητας ατμόσφαιρας με εκπόνηση εξειδικευμένων χημικών αναλύσεων και χρήση υπολογιστικών εργαλείων προσομοίωσης διασποράς ρύπων και συνεισφοράς πηγών ρύπανσης στην ευρύτερη περιοχή των Δήμων Δραπετσώνας-Κερατσινίου και Ελευσίνας**» διεξήχθησαν μετρήσεις ποιότητας αέρα σε 5 σημεία στην περιοχή του δήμου Δραπετσώνας-Κερατσινίου και 4 σημεία στην περιοχή του δήμου Ελευσίνας. Η δειγματοληπτική περίοδος ορίστηκε από Φεβρουάριο έως Οκτώβριο 2019. Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις Αιωρούμενης Σωματιδιακής Ύλης ($PM_{2.5}$), Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (οσμηρών και μη οσμηρών) Διοξειδίου του Θείου (SO_2), Μονοξειδίου του Άνθρακα (CO), Διοξειδίου του Αζώτου (NO_2). Τα δείγματα της σωματιδιακής ύλης $PM_{2.5}$ υποβλήθηκαν σε περαιτέρω χημική ανάλυση για τον προσδιορισμό της χημικής τους σύστασης ως προς τα ιόντα (ανιόντα και κατιόντα), στοιχειακό και οργανικό άνθρακα (EC/OC), βαρέα μέταλλα και πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAHs). Τα αποτελέσματα των μετρήσεων και των χημικών αναλύσεων παρουσιάζονται στο παραδοτέο Π.3.

Στο παρόν παραδοτέο (Π.4) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από την εφαρμογή του μοντέλου αποδέκτη (receptor model), Positive Matrix Factorization (PMF) με σκοπό την ανίχνευση των πηγών των μετρούμενων ρύπων και την εκτίμηση της συνεισφοράς τους στις υπό μελέτη περιοχές. Στο μοντέλο εισήχθησαν τα αποτελέσματα μετρήσεων των αιωρούμενων σωματιδίων και της χημικής τους σύστασης καθώς και των οργανικών ενώσεων από τα 5 σημεία δειγματοληψίας στον Δήμο Δραπετσώνας-Κερατσινίου (Εικόνα 1.1.) και τα 3 σημεία στον Δήμο Ελευσίνας (Εικόνα 1.2) και περιγράφονται στον πίνακα 1.1.

Πίνακας 1.1: Σημεία Δειγματοληψίας

Κωδικός Σημείου Δειγματοληψίας	Χαρακτηριστικά Σημείου Δειγματοληψίας	Περιοχή	Συντεταγμένες	
			X	Y
ΔΚ 1	2ο Δημοτικό Σχολείο Δραπετσώνας	Δραπετσώνα	37° 56' 57" B	23° 37' 25" A
ΔΚ 2	4ο ΓΕΛ Κερατσινίου	Κερατσίνι	37° 57' 2" B	23° 36' 41" A
ΔΚ 3 (Υπόβαθρο)	1ο Ενιαίο Λύκειο Κερατσινίου	Κερατσίνι	37° 58' 6" B	23° 36' 37" A
ΔΚ 4	Οικίσκος Μετρήσεων Ατμοσφαιρικών Ρύπων (Δήμος ΚΔ) – Ζώνη Ανάπλασης	Κερατσίνι	37° 56' 48" B	23° 36' 58" A
ΔΚ 5	(Γέφυρα)	Κερατσίνι	37° 56' 55" B	23° 37' 3" A
Ε 1	3ο Δημοτικό Σχολείο Μάνδρας	Ελευσίνα (Μάνδρα)	38° 3' 7" B	23° 31' 35" A
Ε 2	4ο Δημοτικό Σχολείο Ελευσίνας	Ελευσίνα	38° 3' 10" B	23° 31' 51" A
Ε 3 (Υπόβαθρο)	7ο Δημοτικό Σχολείο Ελευσίνας	Ελευσίνα	38° 2' 26" B	23° 32' 4" A
Ε4	Πλησίον ΕΛΠΕ	Ελευσίνα	38° 2' 33,22" B	23° 30' 24,16" A



Εικόνα 1.1: Χωρική απεικόνιση σημείων δειγματοληψίας διάχυτων στον Δήμο Δραπετσώνας – Κερατσινίου (ΔΚ1, ΔΚ2, ΔΚ3, ΔΚ4, ΔΚ5).



Εικόνα 1.2: Χωρική απεικόνιση σημείων δειγματοληψίας διάχυτων στον Δήμο Ελευσίνας (Ε1, Ε2, Ε3).

2. ΜΟΝΤΕΛΟ ΑΝΙΧΝΕΥΣΗΣ ΠΗΓΩΝ ΚΑΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΤΗΣ ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑΣ ΤΟΥΣ

2.1 Η μεθοδολογία *source apportionment*

Ένα πρώτο βήμα για τις στρατηγικές μείωσης της έκθεσης του πληθυσμού στους αέριους ρύπους είναι η ανίχνευση των πηγών τους, σε εσωτερικό ή εξωτερικό περιβάλλον. Ποσοτικοποιώντας τα χαρακτηριστικά των πηγών καθώς και τη συνεισφορά τους, μπορεί να δοθεί προτεραιότητα στην εύρεση λύσεων ώστε να περιοριστούν εκείνες που συνεισφέρουν σε μεγαλύτερο βαθμό στην έκθεση του πληθυσμού. Η εύρεση της συνεισφοράς κάθε πηγής στα επίπεδα της ρύπανσης του αέρα είναι μια αρκετά πολύπλοκη εργασία. Απαιτεί αξιόπιστα δεδομένα συγκεντρώσεων μέσω εστιασμένων μετρήσεων με καλά καθορισμένη αβεβαιότητα και την εφαρμογή των κατάλληλων μαθηματικών εργαλείων, που αναφέρονται ως τεχνικές *source apportionment*. Στο πεδίο της διαχείρισης του ατμοσφαιρικού περιβάλλοντος, οι μεθοδολογίες *source apportionment*, βασισμένες σε πειραματικά δεδομένα, *έχουν ως σκοπό να προσδιορίσουν τα χαρακτηριστικά και τη συνεισφορά των πηγών των ατμοσφαιρικών ρύπων*, όπως τα αιωρούμενα σωματίδια (PM) και οι πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs).

Στις τεχνικές *source apportionment* συγκαταλέγονται οι μέθοδοι που βασίζονται στη στατιστική επεξεργασία των συγκεντρώσεων και των φυσικοχημικών χαρακτηριστικών των ρύπων όπως μετρούνται σε μία ή περισσότερες τοποθεσίες δέκτη (receptor sites). Οι στατιστικές αυτές μέθοδοι ονομάζονται *receptor models* (μοντέλα αποδέκτη) και βασίζονται στην αρχή διατήρησης της μάζας. Ο κύριος σκοπός των μοντέλων αποδέκτη είναι να ανιχνεύσουν τις πιθανές πηγές των ρύπων και να δώσουν στοιχεία για την συνεισφορά της κάθε πηγής στις συγκεντρώσεις τους που μετρούνται σε μία ή περισσότερες τοποθεσίες δέκτη (Hopke et al., 2006). Οι τεχνικές αυτές απαιτούν ένα συγκεκριμένο βαθμό γνώσης για τις πηγές που αφορά στο πλήθος των πηγών και στο *προφίλ* των πηγών. Ως *προφίλ* μιας πηγής θεωρείται η πληροφορία που αφορά στο είδος και την ποσότητα του/των

ρύπου/ων που παράγονται από μία συγκεκριμένη πηγή, π.χ. το χημικό προφίλ μιας πηγής αιωρούμενων σωματιδίων αφορά στη συγκεκριμένη σύσταση των σωματιδίων που εκπέμπονται από τη συγκεκριμένη πηγή. Μία πλήρης περιγραφή της μεθοδολογίας source apportionment με εφαρμογή των μοντέλων αποδέκτη (receptor modeling) δίνεται στον πρόσφατα ανανεωμένο Ευρωπαϊκό οδηγό για την χρήση τους (Mircea et al., 2020).

2.2. Το μοντέλο Positive Matrix Factorization (PMF)

Ένα από τα πιο διαδεδομένα μοντέλα αποδέκτη για την εφαρμογή της μεθοδολογίας source apportionment είναι το Positive Matrix Factorization (PMF). Στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκε η έκδοση 5 που παρέχεται από την U.S. Environmental Protection Agency (EPA PMFv.5).

Στη συνέχεια ακολουθεί μια συνοπτική περιγραφή του μαθηματικού υποβάθρου του μοντέλου της PMF και του τρόπου εντοπισμού των παραγόντων-πηγών.

Μαθηματικό υπόβαθρο (Paatero, 1997):

Η βασική εξίσωση του ισοζυγίου μάζας μπορεί να γραφεί ως εξής:

$$X = GF + E, \quad (1)$$

Όπου

X είναι ο $n \times m$ πίνακας που αποτελείται από τα στοιχεία x_{ij} δηλαδή τη μετρούμενη συγκέντρωση του i στοιχείου στο j δείγμα ($i = 1, \dots, m$ στοιχεία, $j = 1, \dots, n$ δείγματα)

G είναι ένας $n \times p$ πίνακας που αποτελείται από τα στοιχεία g_{kj} δηλαδή τη συνεισφορά της k^{th} πηγής στο j δείγμα ($k = 1, \dots, p$ πηγές)

F είναι ο $p \times m$ πίνακας που αποτελείται από τα στοιχεία f_{jk} δηλαδή τη συγκέντρωση του i στοιχείου που εκπέμπεται από την k^{th} πηγή

E είναι ένας πίνακας καταλοίπου E (residual matrix), τα στοιχεία e_{ij} του οποίου ορίζονται ως η διαφορά της πραγματικής τιμής από την τιμή που υπολογίζει το μοντέλο:

$$e_{ij} = x_{ij} - \hat{x} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p f_{ik} g_{kj} \quad (6)$$

Οι μονάδες των στοιχείων των πινάκων X , F είναι μονάδες συγκέντρωσης σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ή αριθμό σωματιδίων/ cm^3 ενώ του πίνακα G είναι $\mu\text{g}/\mu\text{g}$ ή αριθμός σωματιδίων/ αριθμό σωματιδίων.

Το μοντέλο της PMF προσεγγίζει τη λύση της εξίσωσης (6) με τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων και απαραίτητη προϋπόθεση είναι να εξαχθούν μόνο θετικές τιμές για όλα τα σημεία των πινάκων F και G . Η μέθοδος χρησιμοποιεί την αβεβαιότητα των δεδομένων ώστε να επιτευχθεί η βέλτιστη κλιμάκωση όλων των σημείων του πίνακα X . Η λύση προκύπτει από την εφαρμογή των σταθμισμένων ελαχίστων τετραγώνων όπου η αβεβαιότητα των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του σταθμισμένου υπολοίπου e_{ij} . Έτσι, ορίζεται μία αντικειμενική συνάρτηση για ελαχιστοποίηση Q (object function):

$$Q(E) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left[\frac{e_{ij}}{s_{ij}} \right]^2 \quad (7)$$

όπου s_{ij} είναι μία εκτίμηση της "αβεβαιότητας" της i^{th} μεταβλητής (στοιχείου) στο j^{th} δείγμα. Η PMF έχει ως στόχο την ελαχιστοποίηση της $Q(E)$ ως προς τους G και F , με τον επιπλέον περιορισμό κάθε ένα από τα στοιχεία των G και F να είναι μη αρνητικά. Η θεωρητική τιμή της Q είναι ίση με τον αριθμό των σημείων του πίνακα X . Όμως, σε πραγματικά περιβαλλοντικά δείγματα (όπου μπορεί να λείπουν τιμές ή να είναι μικρότερες του ορίου ανίχνευσης του οργάνου), η τιμή της παραμέτρου Q είναι αρκετά μεγαλύτερη.

Το πρόβλημα της ελαχιστοποίησης της ποσότητας Q λύνεται με τη χρήση επαναλαμβανόμενων αλγορίθμων. Ο αλγόριθμος ελαχιστοποιεί την τιμή της παραμέτρου Q και λύνει την εξίσωση (6) ως προς τον πίνακα G ή F , θεωρώντας γνωστό τον πίνακα F ή G αντίστοιχα. Στη συνέχεια, ο πίνακας που μόλις έχει υπολογιστεί χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό του δεύτερου και η διαδικασία επαναλαμβάνεται μέχρι να επιτευχθεί σύγκληση. Τη μέθοδο αυτή εφάρμοσαν αρχικά οι Paatero and Tapper, 1993. Η λύση της PMF έγκειται στον ακριβή προσδιορισμό της αβεβαιότητας κάθε τιμής δεδομένων που εισάγεται. Στις περισσότερες μελέτες, ο υπολογισμός του σφάλματος s_{ij} γίνεται από το χρήστη βάσει των κανόνων των Polissar et al., 1998.

Η PMF καταλήγει σε έναν αριθμό παραγόντων (Factors), δίνοντας τη χρονική διακύμανση και το προφίλ τους, και ο χρήστης καλείται να τους ταυτοποιήσει με τις πηγές. Έστω ότι εξετάζεται μία σειρά από δείγματα συγκέντρωσης μάζας σωματιδίων καθώς και των χημικών συστατικών τους και ανιχνεύονται τέσσερις παράγοντες (factors). Το αποτέλεσμα της PMF δίνει τη συνεισφορά

του κάθε παράγοντα σε κάθε χημικό συστατικό καθώς και στην συνολική συγκέντρωση της μάζας των σωματιδίων. Το άθροισμα των συνεισφορών των τεσσάρων παραγόντων σε κάθε χημικό συστατικό ή στην συνολική συγκέντρωση των σωματιδίων είναι 100%. Δηλαδή, την συγκέντρωση κάθε χημικού συστατικού, την διαμορφώνουν οι τέσσερις παράγοντες-πηγές, ο κάθε ένας με διαφορετικό ποσοστό συνεισφοράς. Αφού έχει εντοπιστεί ο σωστός αριθμός των παραγόντων, ακολουθεί η *αντιστοίχιση τους με πηγές ή ομάδες πηγών* (στη συγκεκριμένη περίπτωση με πηγές σωματιδίων).

Για την ταυτοποίηση παράγοντα-πηγής χρησιμοποιούνται δύο ειδών πληροφορίες:

α. σε ποιο/α χημικό/α συστατικό/α έχει ο κάθε παράγοντας τη *μέγιστη* συνεισφορά, που ουσιαστικά αποτελούν και τους ιχνηλάτες της πηγής. Από τη βιβλιογραφία χρησιμοποιούνται στοιχεία για τα χαρακτηριστικά της κάθε πηγής (προφίλ πηγής) ώστε να γίνει η ταυτοποίηση.

β. η χρονοσειρά του κάθε παράγοντα σε συσχέτιση με τις πληροφορίες για τις δραστηριότητες/λειτουργία πιθανών πηγών.

Έτσι, από την τελική εικόνα που προκύπτει ταυτοποιούνται οι πηγές που διαμορφώνουν τις μετρούμενες συγκεντρώσεις και δίνεται εκτίμηση της συνεισφοράς της κάθε πηγής.

2.3. Εφαρμογή μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα

Το μοντέλο της PMF εφαρμόστηκε στα δεδομένα από τις μετρήσεις ποιότητας αέρα στις υπό μελέτη περιοχές (Κερατσίνι-Δραπετσώνα και Ελευσίνα). Πιο συγκεκριμένα, εφαρμόστηκε για κάθε περιοχή ξεχωριστά (σύνολο σημείων) και για όλο το διάστημα δειγματοληψιών (Φεβρουάριος –Οκτώβριος 2019) στα

- i) δεδομένα μετρήσεων Αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης $PM_{2.5}$ και της χημικής σύστασης αυτής και
- ii) δεδομένα Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (οσμηρών και μη οσμηρών).

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το μοντέλο PMF έχει αρχικά δημιουργηθεί για εφαρμογή σε δεδομένα μετρήσεων αιωρούμενων σωματιδίων και ως επί το

πλείστον, οι σχετικές μελέτες χρησιμοποιούν την χημική τους σύσταση για την ανίχνευση των πηγών τους (Viana et al., 2008). Παρόλα αυτά, τα τελευταία χρόνια, συναντάται στην βιβλιογραφία αξιοσημείωτος αριθμός μελετών που επιτυγχάνουν την ταυτοποίηση των πηγών των Πτητικών Οργανικών Ενώσεων χρησιμοποιώντας το συγκεκριμένο μοντέλο (Bari et al., 2015; Yurdakul et al., 2013; Leuchner et al., 2010).

Πριν από την εφαρμογή του μοντέλου, ακολουθείται μία διαδικασία ελέγχου και επιλογής των δεδομένων εισόδου (τιμές μετρήσεων συγκέντρωσης και τιμές αβεβαιότητας μετρήσεων) σε αυτό (data pre-treatment). Τα στοιχεία με λόγο S/N (signal/noise) < 1 ορίστηκαν στο μοντέλο ως "Bad", ενώ ως "Weak" ορίστηκαν οι μεταβλητές με λόγο S/N μεταξύ 1 και 2. Τα στοιχεία με λόγο μεγαλύτερο του 2 ορίστηκαν ως "Strong". Τελικά, οι μεταβλητές που εισήχθησαν στο μοντέλο για τον προσδιορισμό των πηγών της αιωρούμενης σωματιδιακής ύλης PM_{2.5} ήταν 13 (OC, EC, Ni, Cu, Pb, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca⁺, SPAH). Οι μεταβλητές που εισήχθησαν στο μοντέλο για τον προσδιορισμό των πηγών Πτητικών Οργανικών Ενώσεων ήταν 16 (Benzene, Toluene, Octane, Xylene 1, Xylene 2, Xylene 3, 1,2,4 Trimethylbenzene, Cyclohexane, Nonane, Isopropylbenzene, Styrene, Sec-butyl mercaptan, Σ8mercaptans, Σ5thiophenes, Σ7sulfides). Στις περιπτώσεις που οι συγκεντρώσεις των στοιχείων ήταν κάτω του ορίου ανίχνευσης (LOD, limit of detection) η τιμή που ορίστηκε ήταν το ½ του LOD και η αντίστοιχη αβεβαιότητα ορίστηκε ως τα 5/6 του LOD. Προκειμένου να επιλεγεί ο σωστός αριθμός των παραγόντων εξετάστηκε ένα εύρος από 3 έως 10 ανά περίπτωση και επιλέχτηκε ο μέγιστος αριθμός ώστε να προκύψουν πηγές με φυσική σημασία. Τα αποτελέσματα της εφαρμογής της PMF ανά περιοχή και κατηγορία ρύπων αναλύονται στο επόμενο κεφάλαιο.

Τέλος, για την συσχέτιση των πηγών των ρύπων που διαμορφώνουν τις μετρούμενες συγκεντρώσεις με το προφίλ του ανέμου (διεύθυνση, ταχύτητα) που επικρατεί στην περιοχή, χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα OpenAir for R (Carslaw, 2012).

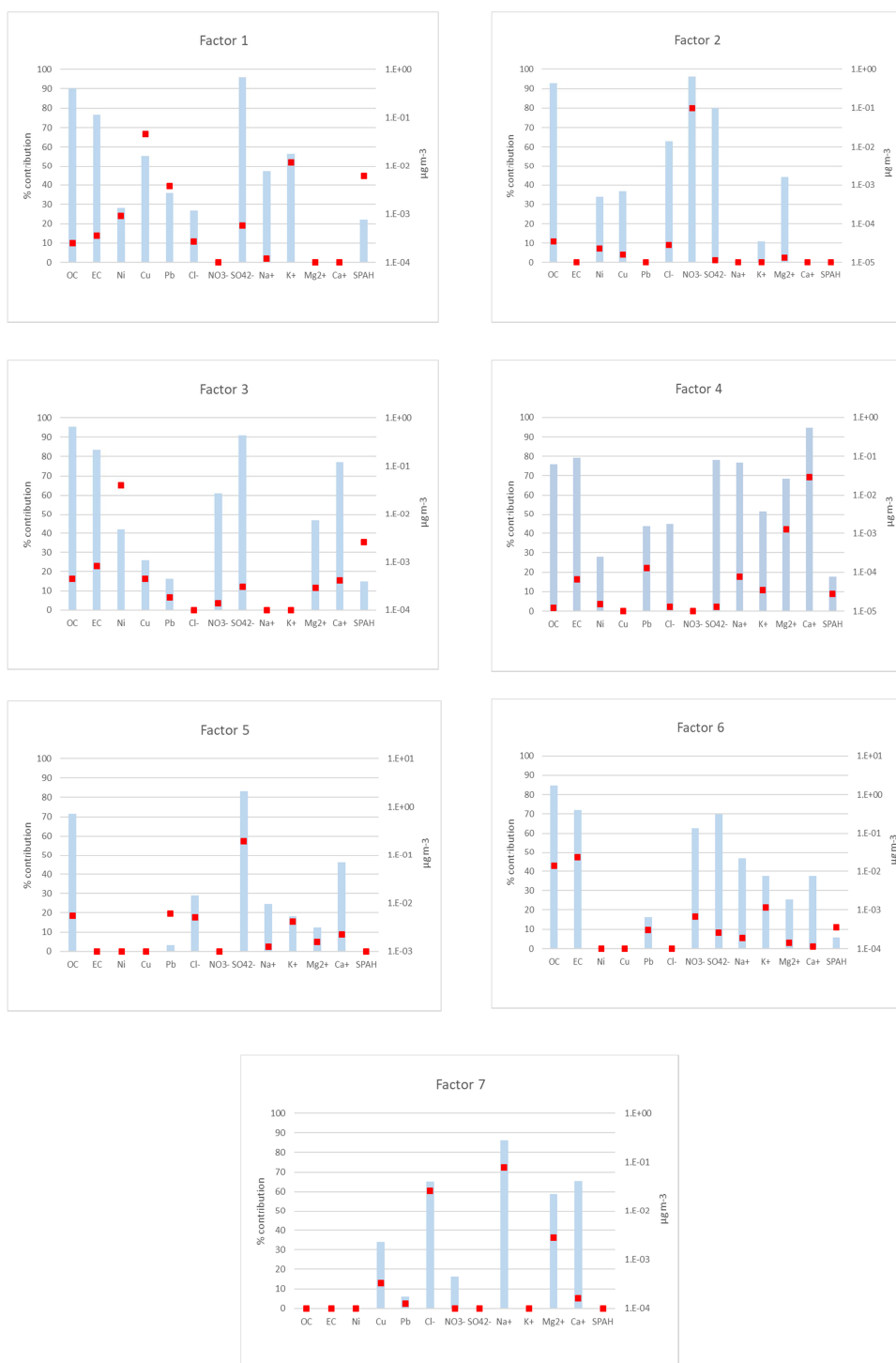
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ PMF - ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑ/ΚΕΡΑΤΣΙΝΙ

3.1. Αιωρούμενα σωματίδια

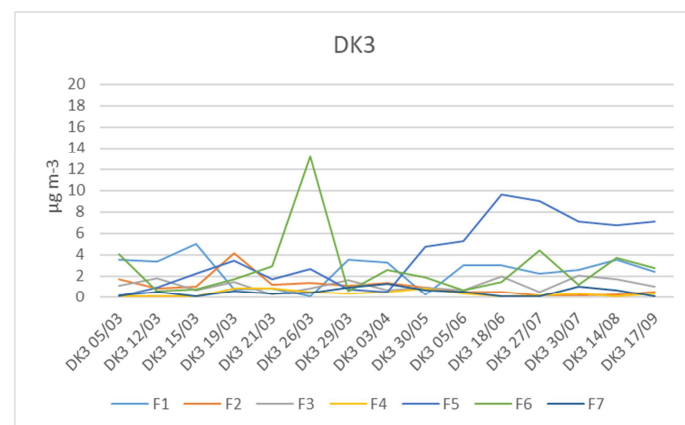
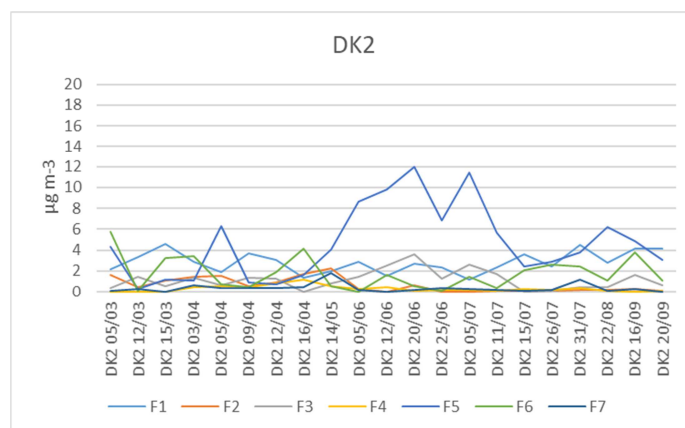
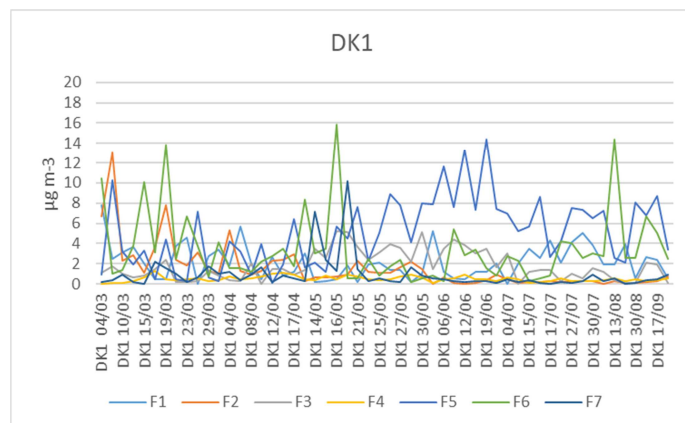
Η εφαρμογή του μοντέλου PMF στα δεδομένα των αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$ ανέδειξε επτά (7) παράγοντες (Factors) οι οποίοι αντιστοιχήθηκαν σε **επτά πηγές ή ομάδες πηγών** όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.1. Στο Σχήμα 3.1 παρουσιάζονται τα προφίλ των πηγών των $PM_{2.5}$ για την περιοχή της Δραπετσώνας-Κερατσινίου. Στον κύριο άξονα γ εμφανίζεται το επί τοις εκατό (%) της μάζας του χημικού στοιχείου που υπάρχει στον κάθε παράγοντα (κόκκινα τετράγωνα) ενώ στον δευτερεύοντα άξονα γ δίνεται η συγκέντρωση των στοιχείων στον παράγοντα σε λογαριθμική κλίμακα και σε μονάδες $\mu g\ m^{-3}$ (μπλε ράβδοι). Στο Σχήμα 3.2 απεικονίζεται η χρονική μεταβολή της συνεισφοράς του κάθε παράγοντα (Factor 1-7) στη συγκέντρωση των $PM_{2.5}$, σε κάθε σημείο δειγματοληψίας (ΔΚ1, ΔΚ2, ΔΚ3).

Πίνακας 3.1: Αντιστοίχιση παραγόντων που προέκυψαν από το μοντέλο PMF με πηγές ή ομάδες πηγών αιωρούμενων σωματιδίων.

Παράγοντας (Factor)	Πηγή/ομάδα πηγών:
Factor 1	Βιομηχανικές δραστηριότητες (καύση και επεξεργασία πετρελαιοειδών)
Factor 2	Δευτερογενώς σχηματιζόμενα αιωρούμενα σωματίδια (νιτρικά)
Factor 3	Εκπομπές πλοίων/ Δραστηριότητες λιμένα
Factor 4	Επαναιώρηση σκόνης από έδαφος και οδόστρωμα
Factor 5	Δευτερογενώς σχηματιζόμενα αιωρούμενα σωματίδια (θειικά)
Factor 6	Εκπομπές οχημάτων (αυτοκίνητα, βαρέα οχήματα)
Factor 7	Φυσικές θαλάσσιες εκπομπές (sea salt)



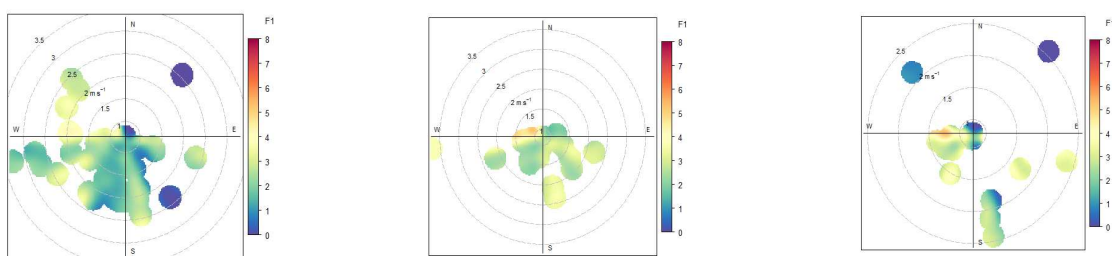
Σχήμα 3.1: Προφίλ των πηγών των $PM_{2.5}$ για την περιοχή της Δραπετσώνας-Κερατσινίου.



Σχήμα 3.2: Χρονική μεταβολή της συνεισφοράς του κάθε παράγοντα (Factor 1-7) στη συγκέντρωση των $PM_{2.5}$, σε κάθε σημείο δειγματοληψίας (DK1, DK2, DK3).

- **Πηγή 1 - Βιομηχανικές δραστηριότητες (καύση και επεξεργασία πετρελαιοειδών)**

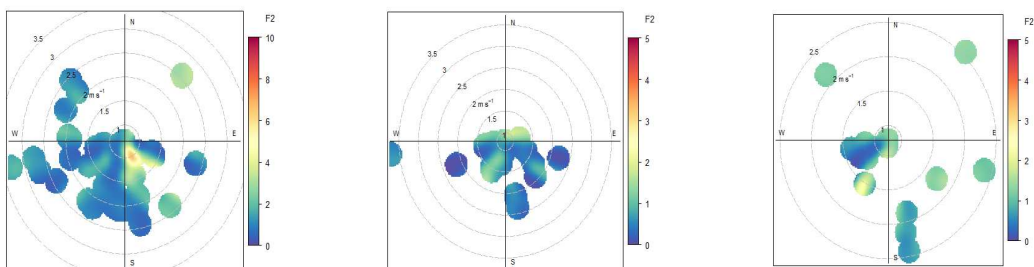
Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.1, το προφίλ της πηγής 1 (Factor 1), χαρακτηρίζεται από υψηλά ποσοστά SPAN, Cu, Pb, K^+ καθώς και την παρουσία SO_4^{2-} και Ni, υποδεικνύοντας συσχέτιση με εκπομπές από βιομηχανικές δραστηριότητες πετρελαιοειδών (Viana et al., 2008). Η συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής αυτής με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία ΔΚ1, ΔΚ2 και ΔΚ3 δίνεται στα R-plots του Σχήματος 3.3 α-γ. Οι άξονες των σχημάτων δίνουν τη διεύθυνση του ανέμου, οι ομόκεντροι κύκλοι την ταχύτητα του ανέμου ($m s^{-1}$) και η χρωματική διαβάθμιση την συνεισφορά της συγκεκριμένης πηγής στην συγκέντρωση μάζας των σωματιδίων ($\mu g m^{-3}$). Όπως φαίνεται, στο σημείο ΔΚ1, η επίδραση της πηγής αυτής ήταν εντονότερη όταν οι άνεμοι είχαν προέλευση από τον δυτικό τομέα (δυτικά, νότιο-δυτικά και βόρειο-δυτικά), δηλαδή από την παράκτια ζώνη μεταξύ Περάματος και λιμένος του Πειραιά. Αντίστοιχα, στο ΔΚ2, η επίδραση της πηγής συνδέεται με νότιο-νιοτιοανατολικό και βόρειο-βορειοδυτικό άνεμο και στο ΔΚ3 κυρίως με άνεμο δυτικής προέλευσης. Η πηγή αυτή δεν φαίνεται να παρουσιάζει κάποια εποχική διακύμανση (Σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.3 α-γ: Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής 1 με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία ΔΚ1, ΔΚ2 και ΔΚ3.

- **Πηγή 2 - Δευτερογενώς σχηματιζόμενα αιωρούμενα σωματίδια (νιτρικά)**

Το προφίλ της πηγής 2 (Factor 2, Σχήμα 3.1), χαρακτηρίζεται από υψηλά ποσοστά NO_3^- , συνδεδεώντας τον με τα δευτερογενώς παραγόμενα νιτρικά σωματίδια (Almeida-Silva et al., 2016). Τα δευτερογενή σωματίδια προέρχονται είτε από μεταφορά ρύπων από την ευρύτερη περιοχή είτε μπορούν να σχηματιστούν δευτερογενώς από ένα μεγάλο εύρος πηγών, όπως οι εκπομπές των οχημάτων, η καύση της βιομάζας, οι βιομηχανικές και ναυτιλιακές δραστηριότητες κ.λπ. (Waked et al., 2014; Bahreini et al., 2012). Η συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής αυτής με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία ΔΚ1, ΔΚ2 και ΔΚ3 δίνεται στα R-plots του Σχήματος 3.4 α-γ. Όπως αναμένεται, η πηγή αυτή δεν συνδέεται με άνεμο συγκεκριμένης κατεύθυνσης. Παρόλα αυτά, στο σημείο ΔΚ1 η επίδραση της πηγής αυτής φαίνεται να ήταν εντονότερη όταν οι άνεμοι είχαν προέλευση από τον ανατολικό κυρίως τομέα, δηλαδή από την κατοικημένη περιοχή. Τα δευτερογενή νιτρικά εμφανίστηκαν αυξημένα κατά την ψυχρή περίοδο όπως επιβεβαιώνεται και από την βιβλιογραφία (Saraga et al., 2019) (Σχήμα 3.2).

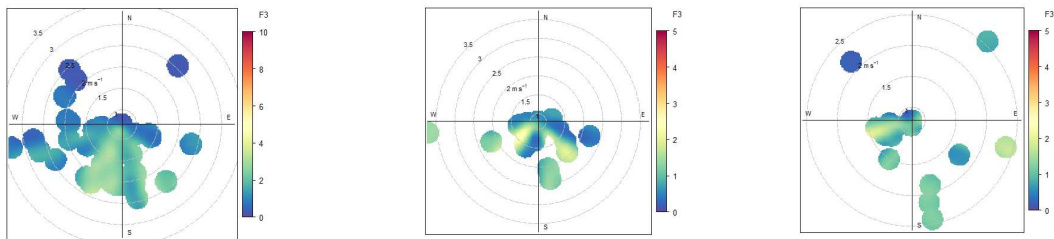


Σχήμα 3.4 α-γ: Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής 2 με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία ΔΚ1, ΔΚ2 και ΔΚ3.

- **Πηγή 3 - Εκπομπές πλοίων/ Δραστηριότητες λιμένα**

Η πηγή 3 (Factor 3, Σχήμα 3.1), χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλό ποσοστό Ni και σημαντικό ποσοστό SPAH, στοιχεία που συσχετίζονται με εκπομπές από τα καύσιμα των πλοίων, όπως συναντάται και στην βιβλιογραφία (Perez et al., 2016; Pey et al., 2013). Η συσχέτιση αυτή επιβεβαιώνεται και από την μελέτη

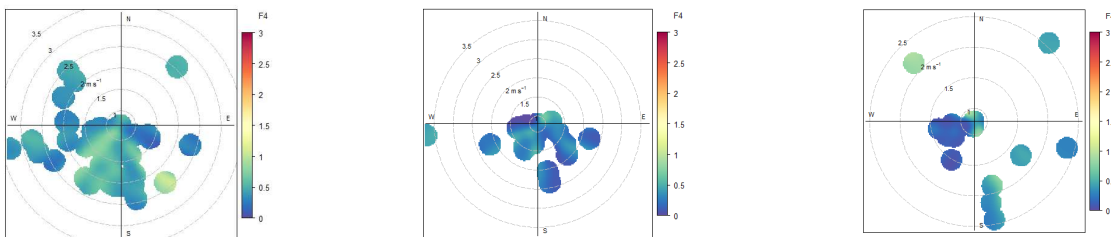
της συνεισφοράς της πηγής σε σχέση με τον άνεμο (Σχήμα 3.5 α-γ). Συγκεκριμένα, και για τα τρία σημεία η πηγή αυτή συνδέεται με ανέμους νότιας νότιο-δυτικής και νότιας-νοτιοανατολικής προέλευσης, δηλαδή από τις περιοχές διέλευσης και ελλιμενισμού των πλοίων. Η πηγή αυτή δεν παρουσιάζει κάποια εποχική διακύμανση (Σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.5 α-γ: Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής 3 με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία ΔΚ1, ΔΚ2 και ΔΚ3.

- **Πηγή 4 - Επαναιώρηση σκόνης από έδαφος και οδόστρωμα**

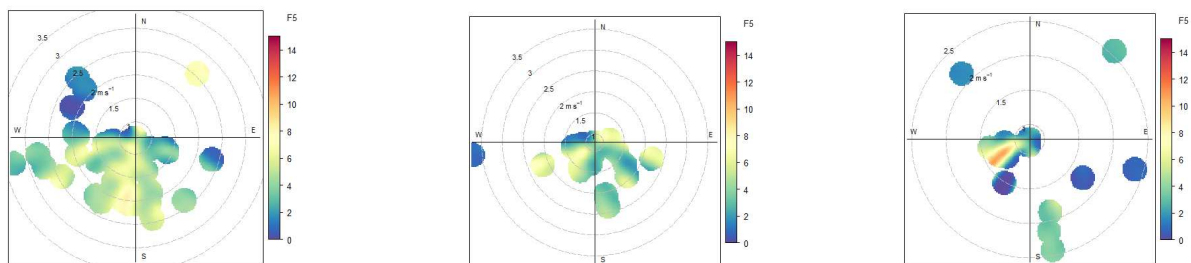
Το προφίλ της πηγής 4 (Factor 4, Σχήμα 3.1), χαρακτηρίζεται από υψηλά ποσοστά Ca^+ , Mg^{2+} στοιχεία τα οποία βρίσκονται σε αφθονία στο φλοιό της γης αλλά και μικρότερα ποσοστά από Pb, EC και SPAHs τα οποία συνδέονται με την κίνηση των οχημάτων, συνδέοντας την πηγή με την επαναιώρηση της σκόνης από το έδαφος και το οδόστρωμα (Amato et al., 2016). Πρόκειται για μία πηγή η οποία ενισχύεται από τοπικούς ανέμους συνήθως και δεν αναμένεται να έχει συσχέτιση με ανέμους συγκεκριμένης προέλευσης όπως διακρίνεται και στο Σχήμα 3.6 α-γ. Η πηγή αυτή δεν παρουσίασε κάποια εποχική διακύμανση (Σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.5 α-γ: Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής 4 με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία ΔΚ1, ΔΚ2 και ΔΚ3.

- **Πηγή 5 - Δευτερογενώς σχηματιζόμενα αιωρούμενα σωματίδια (θειικά)**

Ο παράγοντας 5 (Factor 5, Σχήμα 3.1), χαρακτηρίζεται από υψηλά ποσοστά SO_4^{2-} , συνδέοντάς τον με τα δευτερογενώς παραγόμενα θειικά σωματίδια (Saraga et al., 2019). Τα δευτερογενή σωματίδια προέρχονται είτε από μεταφορά ρύπων από την ευρύτερη περιοχή είτε μπορούν να σχηματιστούν δευτερογενώς από ένα μεγάλο εύρος πηγών, όπως οι εκπομπές των οχημάτων, η καύση της βιομάζας, οι βιομηχανικές και ναυτιλιακές δραστηριότητες κ.λπ. (Waked et al., 2014; Bahreini et al., 2012). Η συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής αυτής με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία ΔΚ1, ΔΚ2 και ΔΚ3 δίνεται στα R-plots του Σχήματος 3.6 α-γ. Όπως αναμένεται, η πηγή αυτή δεν συνδέεται με άνεμο συγκεκριμένης κατεύθυνσης. Παρόλα αυτά, στα σημεία ΔΚ1, ΔΚ2 και ΔΚ3 η επίδραση της πηγής αυτής φαίνεται να ήταν εντονότερη όταν οι άνεμοι είχαν προέλευση από το νότιο κυρίως τομέα. Επίσης, τα δευτερογενή θειικά εμφανίστηκαν αυξημένα κατά την θερμή περίοδο λόγω της αυξημένης φωτοχημικής δραστηριότητας (Σχήμα 3.2)

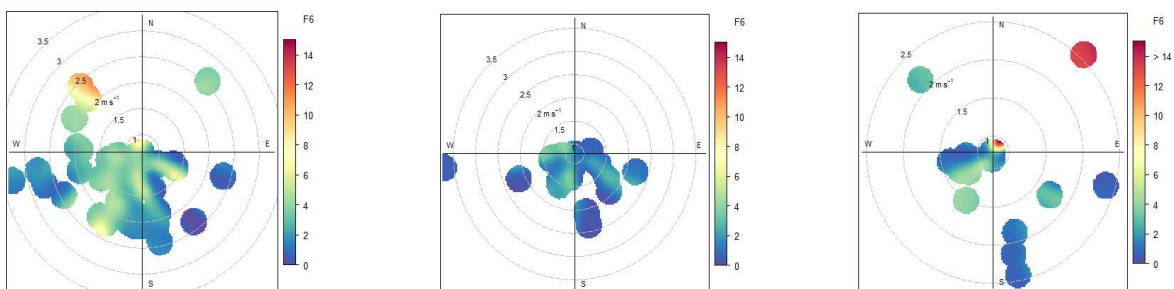


Σχήμα 3.6 α-γ: Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής 5 με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία ΔΚ1, ΔΚ2 και ΔΚ3.

- **Πηγή 6 - Εκπομπές οχημάτων (αυτοκίνητα, βαρέα οχήματα)**

Κύριο χαρακτηριστικό της πηγής 6 (Factor 6, Σχήμα 3.1), είναι τα σημαντικά ποσοστά συνεισφοράς των κλασμάτων άνθρακα EC, OC καθώς και η παρουσία SPAHs, τα οποία συνδέονται με τις εκπομπές από τα οχήματα (αυτοκίνητα, βαρέα οχήματα κ.α.) (Waked et al., 2014). Οι τιμές του λόγου OC/EC πλησίον

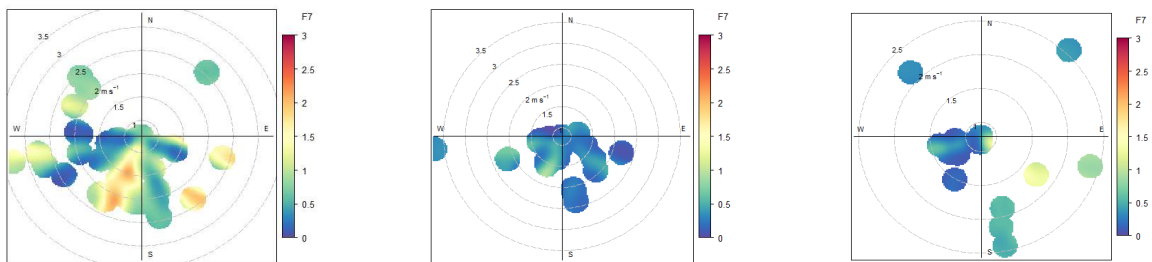
της μονάδας έχουν συνδεθεί σε αντίστοιχες μελέτες με εκπομπές από τις εξατμίσεις βαρέων οχημάτων, η διέλευση των οποίων είναι πολύ συχνή στην ευρύτερη περιοχή (Argyropoulos et al., 2017; Salameh et al., 2015). Η συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής αυτής με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία ΔΚ1, ΔΚ2 και ΔΚ3 δίνεται στα R-plots του Σχήματος 3.7 α-γ. Παρόλο που η πηγή αυτή σχετίζεται με σχεδόν όλες τις παρατηρούμενες διευθύνσεις ανέμου (διέλευση βαρέων οχημάτων στην ευρύτερη περιοχή), υπάρχει ένδειξη για μεγαλύτερη συνεισφορά της από τις περιοχές με κύριους οδικούς άξονες (π.χ. βόρειο-δυτικά στο ΔΚ1 ή βόρειο-ανατολικά στο ΔΚ3). Η πηγή αυτή δεν παρουσίασε κάποια εποχική διακύμανση (Σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.7 α-γ: Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής 6 με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία ΔΚ1, ΔΚ2 και ΔΚ3.

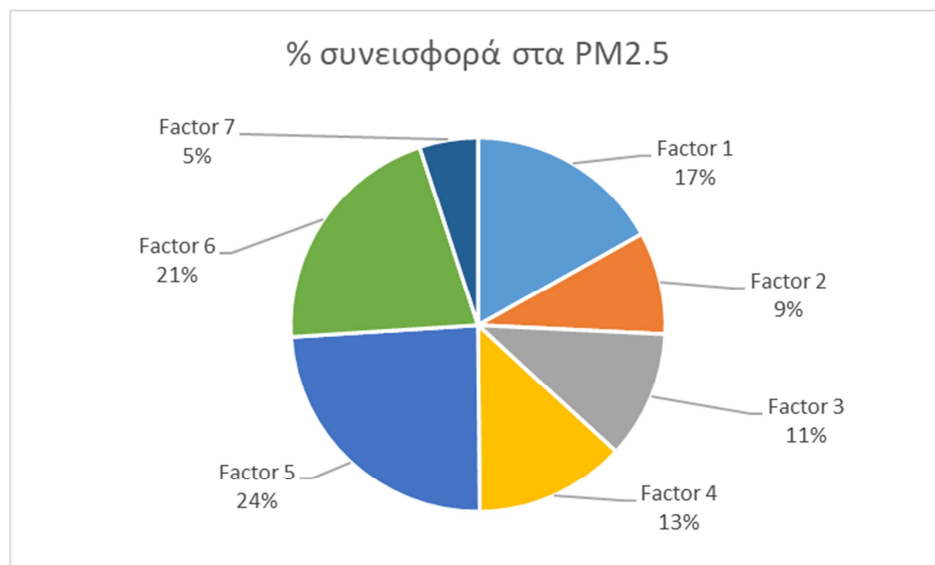
- **Πηγή 7 - Φυσικές θαλάσσιες εκπομπές (sea salt)**

Τέλος, το προφίλ της πηγής 7 (Factor 7, Σχήμα 3.1), χαρακτηρίζεται από υψηλά ποσοστά Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} στοιχεία τα οποία βρίσκονται στο θαλασσινό αλάτι (sea salt), συνδέοντας την πηγή με φυσικές εκπομπές από την θάλασσα. Η προέλευση της πηγής επιβεβαιώνεται και από το Σχήμα 3.8 α-γ, όπου φαίνεται η σύνδεσή της με ανέμους από την θαλάσσια περιοχή (νότια και βόρειο δυτικά στο σημείο ΔΚ1, νότια στο ΔΚ2 και ΔΚ3). Η πηγή αυτή δεν παρουσίασε κάποια εποχική διακύμανση (Σχήμα 3.2).



Σχήμα 3.8 α-γ: Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής 7 με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία ΔΚ1, ΔΚ2 και ΔΚ3.

Για την περιοχή της Δραπετσώνας-Κερατσινίου, το μοντέλο PMF **εκτίμησε την συνεισφορά των 7 πηγών στην συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$** όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 3.9.



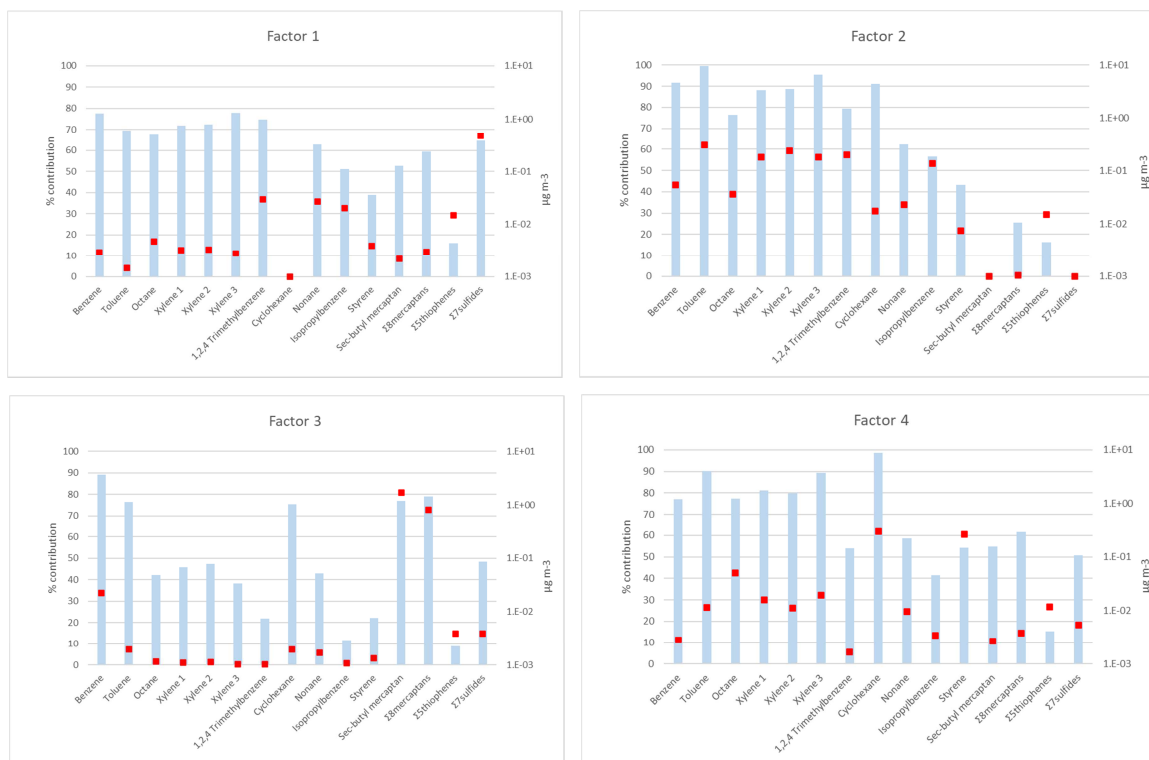
Σχήμα 3.9: Επι τοις εκατό (%) συνεισφορά των πηγών που ανιχνεύτηκαν στην συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$.

3.2. Πτητικές Οργανικές Ενώσεις

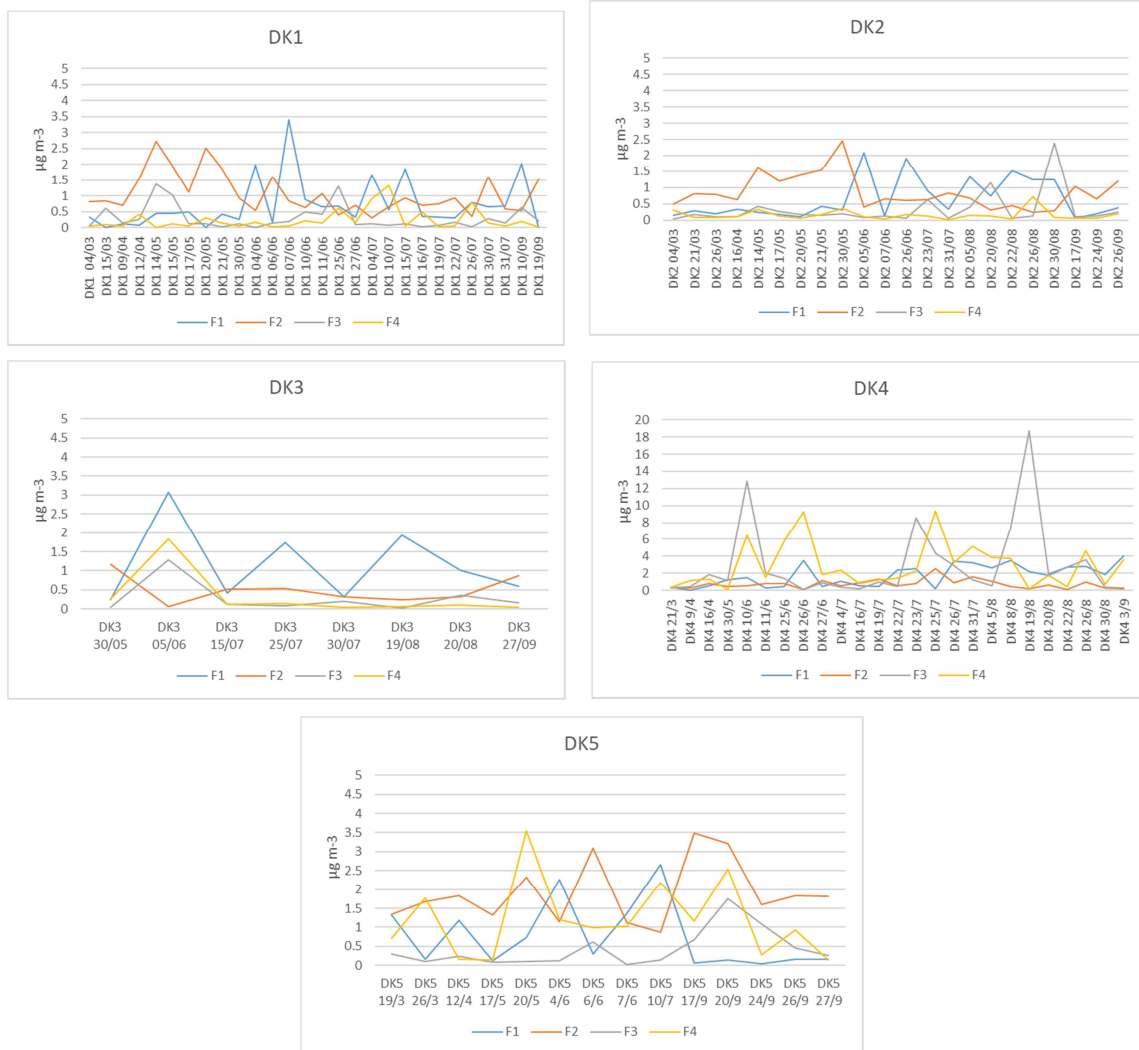
Η εφαρμογή του μοντέλου PMF στα δεδομένα των **Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (οσμηρών και μη οσμηρών)** ανέδειξε τέσσερις (4) παράγοντες (Factors) οι οποίοι αντιστοιχήθηκαν **σε τέσσερις πηγές ή ομάδες πηγών** όπως φαίνεται στον Πίνακα 3.2. Στο Σχήμα 3.10 παρουσιάζονται τα προφίλ των πηγών των οσμηρών και μη οσμηρών πτητικών οργανικών ενώσεων για την περιοχή της Δραπετσώνας-Κερατσινίου. Στον κύριο άξονα γ εμφανίζεται το επι τοις εκατό (%) της μάζας της κάθε πτητικής οργανικής ένωσης που υπάρχει στον κάθε ένα παράγοντα (κόκκινα τετράγωνα) ενώ στον δευτερεύοντα άξονα γ δίνεται η συγκέντρωση των στοιχείων στον παράγοντα σε λογαριθμική κλίμακα και σε μονάδες $\mu\text{g m}^{-3}$ (μπλε ράβδοι). Στο Σχήμα 3.11 απεικονίζεται η χρονική μεταβολή της συνεισφοράς της κάθε πηγής (Factor 1-4) στη συγκέντρωση των οσμηρών και μη οσμηρών πτητικών οργανικών ενώσεων, σε κάθε σημείο δειγματοληψίας (ΔΚ1, ΔΚ2, ΔΚ3, ΔΚ4, ΔΚ5).

Πίνακας 3.2: Αντιστοίχιση παραγόντων που προέκυψαν από το μοντέλο PMF με πηγές ή ομάδες πηγών οσμηρών και μη οσμηρών πτητικών οργανικών ενώσεων.

Παράγοντας (Factor)	Πηγή/ομάδα πηγών:
Factor 1	Εκπομπές πλοίων/ Δραστηριότητες λιμένα
Factor 2	Εκπομπές οχημάτων (αυτοκίνητα, βαρέα οχήματα)
Factor 3	Βιομηχανικές δραστηριότητες με εκπομπές οσμηρών ενώσεων (επεξεργασία πετρελαιοειδών, αποβλήτων)
Factor 4	Βιομηχανικές δραστηριότητες πετρελαιοειδών με εκπομπές μη οσμηρών ενώσεων



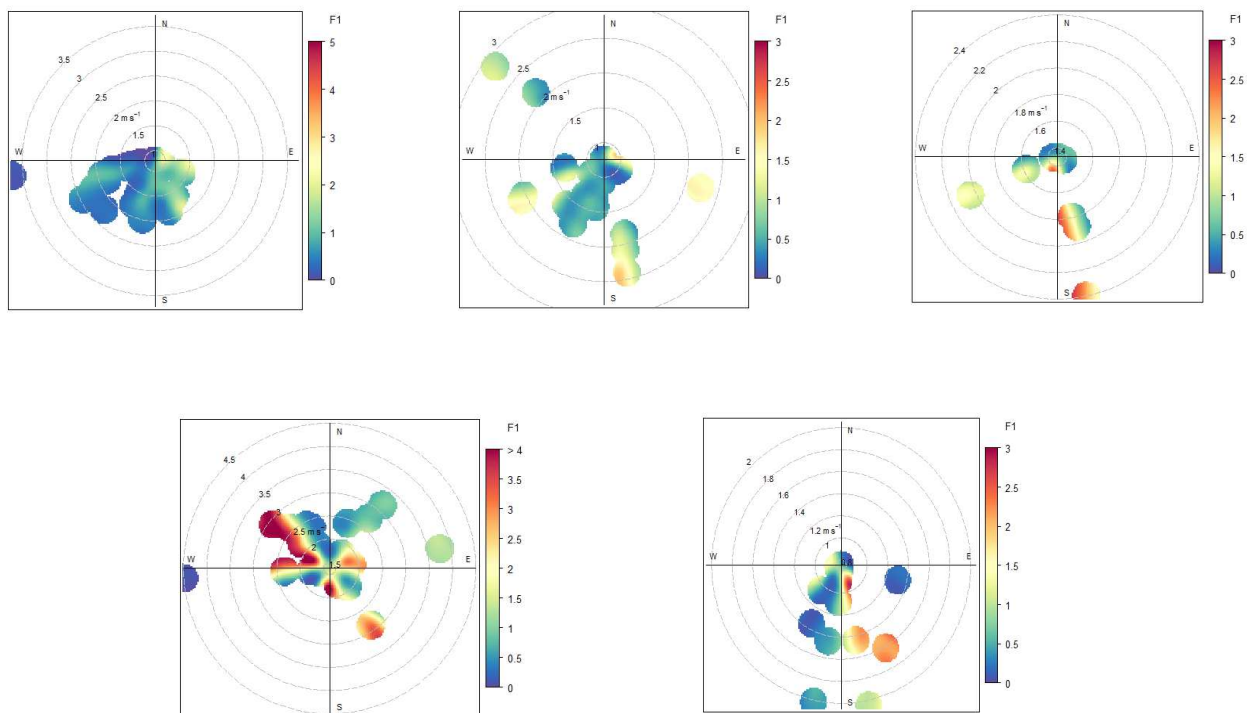
Σχήμα 3.10: Προφίλ των πηγών των οσμηρών και μη οσμηρών πτητικών οργανικών ενώσεων για την περιοχή της Δραπετσώνας-Κερατσινίου.



Σχήμα 3.11: Χρονική μεταβολή της συνεισφοράς της κάθε πηγής (Factor 1-4) στη συγκέντρωση των οσμηρών και μη οσμηρών πτητικών οργανικών ενώσεων σε κάθε σημείο δειγματοληψίας (ΔΚ1, ΔΚ2, ΔΚ3, ΔΚ4, ΔΚ5).

- **Πηγή 1 - Εκπομπές πλοίων/ Δραστηριότητες λιμένα**

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3.10, το προφίλ της πηγής 1 (Factor 1), χαρακτηρίζεται κυρίως από υψηλά ποσοστά Σ7sulfides καθώς και σημαντικά ποσοστά 1,2,4 Trimethylbenzene, Nonane, Isopropylbenzene. Στην βιβλιογραφία, οι ενώσεις αυτές συνδέονται με εκπομπές από την επεξεργασία και καύση ορυκτών καυσίμων, όπως ο άνθρακας και το πετρέλαιο, υποδεικνύοντας την πιθανή συσχέτισή τους με εκπομπές από την κίνηση των πλοίων. Η συσχέτιση αυτή επιβεβαιώνεται και από την μελέτη της συνεισφοράς της πηγής σε σχέση με τον άνεμο (Σχήμα 3.12 α-ε). Οι άξονες των σχημάτων δίνουν τη διεύθυνση του ανέμου, οι ομόκεντροι κύκλοι την ταχύτητα του ανέμου ($m s^{-1}$) και η χρωματική διαβάθμιση την συνεισφορά της συγκεκριμένης πηγής στην συγκέντρωση μάζας (κανονικοποιημένη, average =1) των πτητικών οργανικών ενώσεων ($\mu g m^{-3}$). Συγκεκριμένα, η πηγή αυτή συνδέεται στο ΔΚ1 με ανέμους νότιας-νοτιοανατολικής προέλευσης (λιμάνι Πειραιά), αλλά και δυτικούς (περιοχή διέλευσης πλοίων). Ομοίως και για τα ΔΚ2, ΔΚ3, ΔΚ4 και ΔΚ5 η προέλευση του ανέμου που συνδέεται με τις μεγαλύτερες τιμές συγκέντρωσης είναι από το νότιο-ανατολικό και βόρειο-δυτικό τομέα δηλαδή από τις περιοχές διέλευσης και ελλιμενισμού των πλοίων. Συγκεκριμένα για το σημείο ΔΚ2, υπάρχει ένδειξη ύπαρξης της πηγής, βόρειο ανατολικά και πολύ κοντά στο σημείο, καθώς στην περιοχή βρίσκεται εγκατάσταση επισκευής πλοίων. Καθώς το σημείο ΔΚ5 βρίσκεται κάτω από γέφυρα η συσχέτιση του με την διεύθυνση του ανέμου εμπεριέχει μεγάλη αβεβαιότητα. Η πηγή αυτή δεν παρουσίασε κάποια εποχική διακύμανση (Σχήμα 3.11).

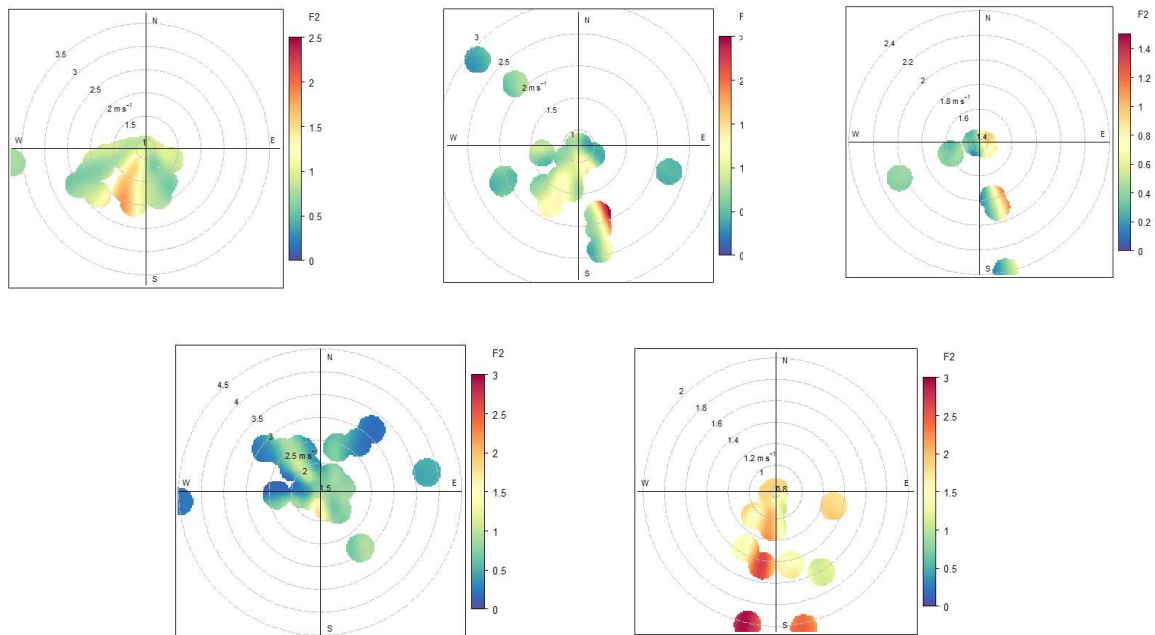


Σχήμα 3.12 α-δ: Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής 1 με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία ΔΚ1, ΔΚ2, ΔΚ3, ΔΚ4 και ΔΚ5.

- **Πηγή 2 - Εκπομπές οχημάτων (αυτοκίνητα, βαρέα οχήματα)**

Η πηγή 2 (Factor 2), χαρακτηρίζεται από την συγκέντρωση Benzene, Toluene, Octane, Xylene 1, Xylene 2, Xylene 3, 1,2,4 Trimethylbenzene, Isopropylbenzene (Σχήμα 3.10), τα οποία συνδέονται και με τις εκπομπές οχημάτων. Συγκεκριμένα, η τιμή του λόγου toluene/benzene (2.05) βρίσκεται στο εύρος των τιμών που υποδεικνύουν από την βιβλιογραφία τις εκπομπές από τα αυτοκίνητα και τα βαρέα οχήματα (Wang et al., 2012; Miller et al., 2011). Η συσχέτιση αυτή επιβεβαιώνεται και από την μελέτη της συνεισφοράς της πηγής σε σχέση με τον άνεμο (Σχήμα 3.13 α-ε). Συγκεκριμένα, η πηγή αυτή συνδέεται με ανέμους προέλευσης από το νότιο και δυτικό τομέα σε όλα τα σημεία, υποδεικνύοντας μεγάλους οδικούς άξονες με συχνή διέλευση βαρέων οχημάτων. Χαρακτηριστική είναι η ένταση της συγκεκριμένης πηγής στο ΔΚ5 (γέφυρα) όπου οι εκπομπές από τα οχήματα εγκλωβίζονται (μικρή

διασπορά) με αποτέλεσμα την αύξηση των συγκεντρώσεων. Αντίθετα, στο ΔΚ4 (οικίσκος-ζώνη ανάπλασης) παρατηρούμε την χαμηλότερη ένταση αυτής της πηγής που οφείλεται στο γεγονός ότι δεν υπάρχει δρόμος και η κίνηση οχημάτων είναι ιδιαίτερα περιορισμένη. Η πηγή αυτή δεν παρουσίασε κάποια εποχική διακύμανση (Σχήμα 3.11).

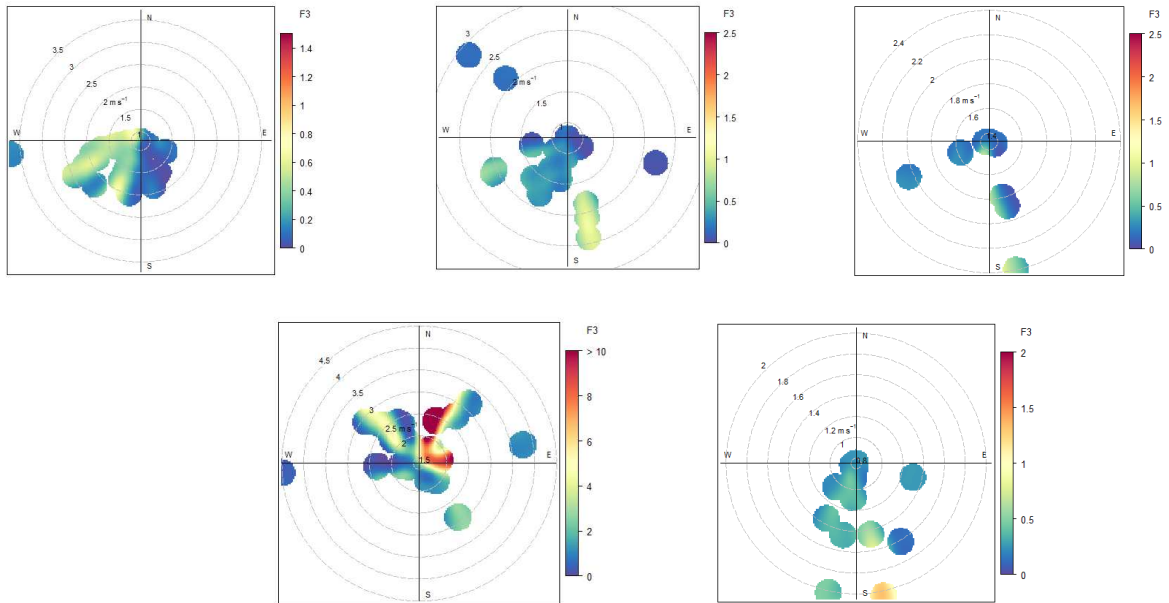


Σχήμα 3.13 α-δ: Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής 2 με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία ΔΚ1, ΔΚ2, ΔΚ3, ΔΚ4 και ΔΚ5.

- **Πηγή 3 - Βιομηχανικές δραστηριότητες με εκπομπές οσμηρών ενώσεων (επεξεργασία πετρελαιοειδών, αποβλήτων)**

Το μεγαλύτερο μέρος των Sec-butyl mercaptan και Σ8mercaptans καθώς και ένα σημαντικό ποσοστό του benzene εμφανίζεται στην πηγή 3 (Factor 3), Σχήμα 3.10. **Οι ενώσεις αυτές είναι συστατικά πετρελαιοειδών και έχουν ισχυρή, δυσάρεστη οσμή.** Το ακατέργαστο πετρέλαιο περιέχει μερκαπτάνες όπως, μέθυλο-μερκαπτάνη (CH_3SH), αιθυλο-μερκαπτάνη ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$) και πρόπυλο-μερκαπτάνη ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$). Το προφίλ του παράγοντα αυτού αντιστοιχεί στην πηγή των βιομηχανικών δραστηριοτήτων με εκπομπές οσμηρών ενώσεων (επεξεργασία πετρελαιοειδών, αποβλήτων). Η

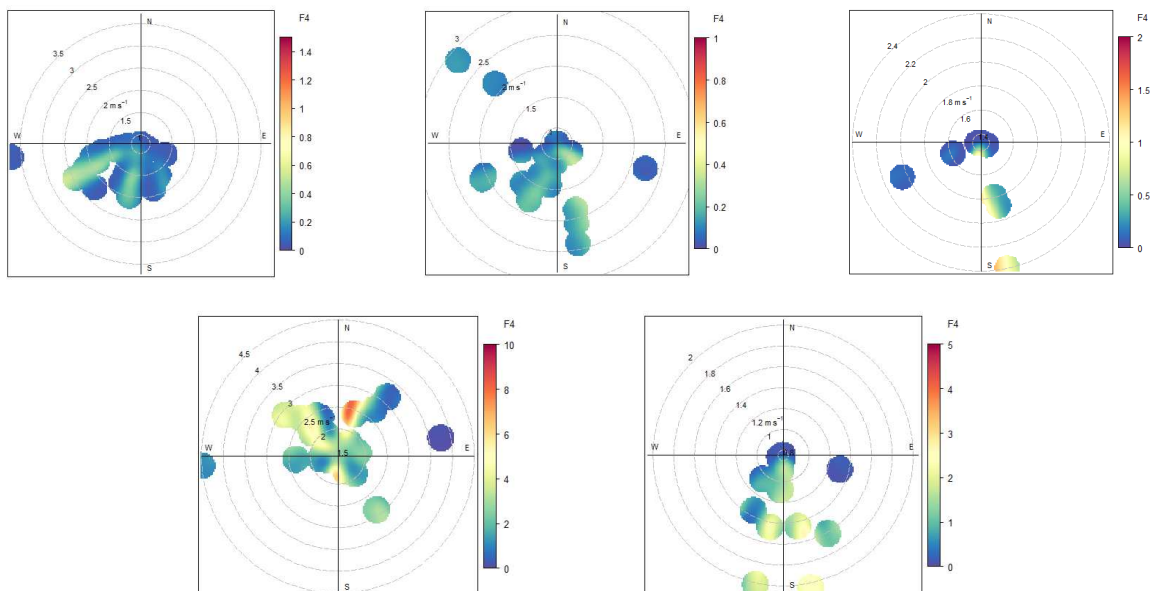
συσχέτισή του με το προφίλ του ανέμου δίνεται στο Σχήμα 3.14 α-ε. Στο σημείο ΔΚ1, η προέλευση της πηγής συνδέεται με ανέμους του δυτικού τομέα (δυτικούς νότιο-δυτικούς), στο ΔΚ2 με ανέμους του νότιου τομέα (νότιους νοτιο-δυτικούς και νοτιο-ανατολικούς ανέμους), στο ΔΚ3 με νότιους, στο ΔΚ4 με ανέμους κυρίως από τον βόρειο-ανατολικό τομέα και στο ΔΚ5 από το νότιο τομέα. Ιδιαίτερα έντονη είναι η παρουσία αυτής της πηγής στο ΔΚ4 (οικίσκος-ζώνη ανάπλασης), όπου παρουσιάζονται υψηλές συγκεντρώσεις σε χαμηλές ταχύτητες ανέμου υποδεικνύοντας την παρουσία της πηγής σε μικρή απόσταση από τον βόρειο τομέα. Η πηγή αυτή δεν παρουσίασε κάποια εποχική διακύμανση (Σχήμα 3.11).



Σχήμα 3.14 α-ε: Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής 3 (δραστηριότητες με οσμηρές εκπομπές) την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία ΔΚ1, ΔΚ2, ΔΚ3, ΔΚ4 και ΔΚ5.

Πηγή 4 - Βιομηχανικές δραστηριότητες με εκπομπές μη οσμηρών ενώσεων

Η πηγή 4 (Factor 4), χαρακτηρίζεται από την σημαντική παρουσία Cyclohexane, Styrene, Octane, Xylene 1, Xylene 2, Xylene 3, benzene και Σ5thiophenes, όπως διακρίνεται στο Σχήμα 3.10. Το προφίλ του παράγοντα αυτού αντιστοιχεί στην πηγή των βιομηχανικών δραστηριοτήτων πετρελαιοειδών με εκπομπές μη οσμηρών ενώσεων (Bari et al., 2015) . Η συσχέτισή του με το προφίλ του ανέμου δίνεται στο Σχήμα 3.15 α-ε. Στο σημείο ΔΚ1, η προέλευση της πηγής συνδέεται με δυτικούς νότιο-δυτικούς ανέμους, στο ΔΚ2 με νότιους νοτιο-δυτικούς ανέμους, στο ΔΚ3 με νότιους, στο ΔΚ4 με ανέμους κυρίως από τον βόρειο-ανατολικό τομέα και στο ΔΚ5 από το νότιο τομέα. Εντονότερη είναι η παρουσία αυτής της πηγής στο ΔΚ4 (οικίσκος-ζώνη ανάπτυξης), όπου παρουσιάζονται υψηλές συγκεντρώσεις σε χαμηλές ταχύτητες ανέμου υποδεικνύοντας την παρουσία της πηγής σε μικρή απόσταση από τον βόρειο τομέα. Η πηγή αυτή δεν παρουσίασε κάποια εποχική διακύμανση (Σχήμα 3.11).



Σχήμα 3.15 α-ε: Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής 4 με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία ΔΚ1, ΔΚ2, ΔΚ3, ΔΚ4 και ΔΚ5.

Παρατηρούμε ότι τα προφίλ και οι τάσεις των πηγών 3 (δραστηριότητες με εκπομπές οσμηρών οργανικών) και 4 (δραστηριότητες με εκπομπές μη οσμηρών οργανικών) είναι παρόμοιες υποδεικνύοντας πιθανή ταύτιση των 2 αυτών πηγών.

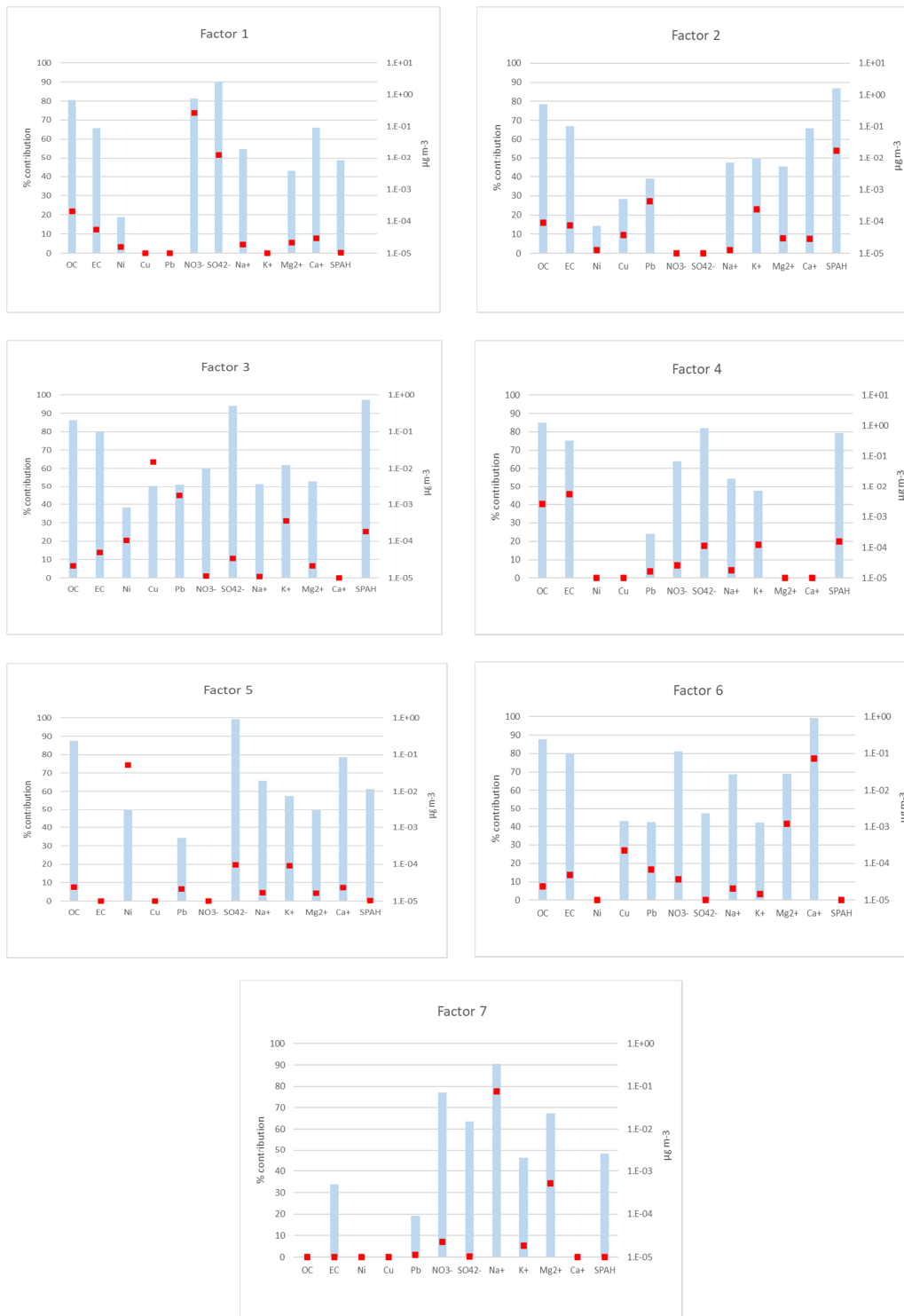
4. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ PMF - ΕΛΕΥΣΙΝΑ

4.1. Αιωρούμενα σωματίδια

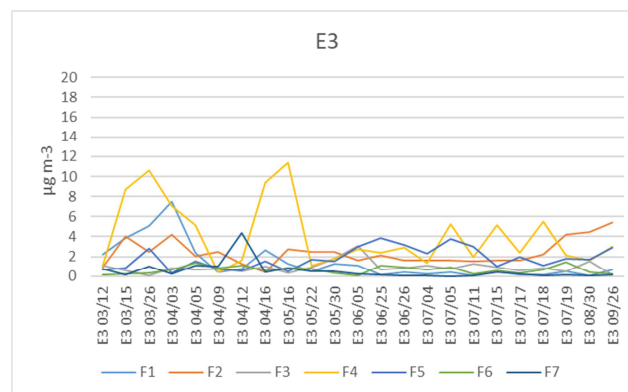
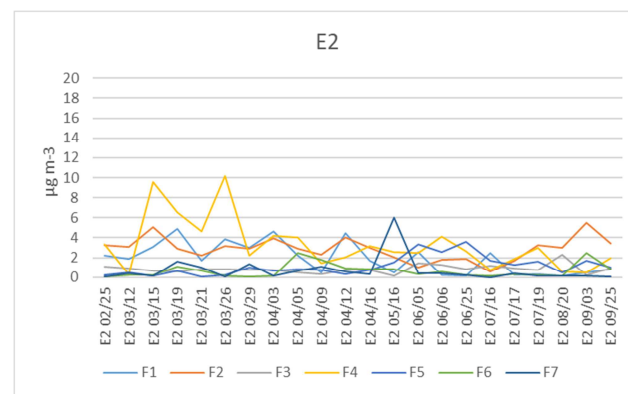
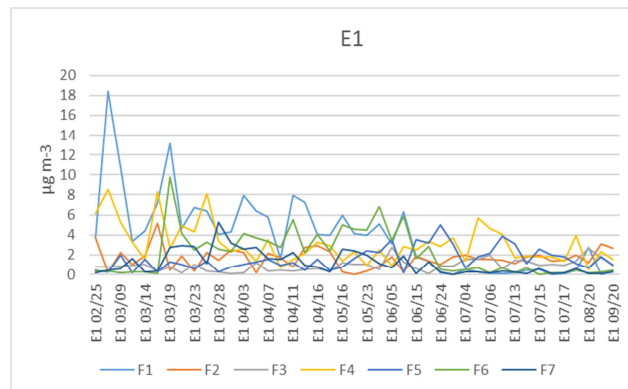
Η εφαρμογή του μοντέλου PMF στα δεδομένα των αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$ ανέδειξε επτά (7) παράγοντες (Factors) οι οποίοι αντιστοιχήθηκαν σε **επτά πηγές ή ομάδες πηγών** όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.1. Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζονται τα προφίλ των πηγών των $PM_{2.5}$ για την περιοχή της Ελευσίνας. Στον κύριο άξονα γ εμφανίζεται το επι τοις εκατό (%) της μάζας του χημικού στοιχείου που υπάρχει στον κάθε παράγοντα (κόκκινα τετράγωνα) ενώ στον δευτερεύοντα άξονα γ δίνεται η συγκέντρωση των στοιχείων στον παράγοντα σε λογαριθμική κλίμακα και σε μονάδες $\mu g\ m^{-3}$ (μπλε ράβδοι). Στο Σχήμα 4.2 απεικονίζεται η χρονική μεταβολή της συνεισφοράς του κάθε παράγοντα (Factor 1-7) στη συγκέντρωση των $PM_{2.5}$, σε κάθε σημείο δειγματοληψίας (E1, E2, E3).

Πίνακας 4.1: Αντιστοίχιση παραγόντων που προέκυψαν από το μοντέλο PMF με πηγές ή ομάδες πηγών αιωρούμενων σωματιδίων.

Παράγοντας (Factor)	Πηγή/ομάδα πηγών:
Factor 1	Δευτερογενώς σχηματιζόμενα αιωρούμενα σωματίδια (νιτρικά και θειικά)
Factor 2	Βιομηχανικές δραστηριότητες (καύση και επεξεργασία πετρελαιοειδών)
Factor 3	Βιομηχανικές δραστηριότητες II
Factor 4	Εκπομπές οχημάτων (αυτοκίνητα, βαρέα οχήματα)
Factor 5	Εκπομπές πλοίων/ Δραστηριότητες λιμένα
Factor 6	Επαναιώρηση σκόνης από έδαφος και οδόστρωμα
Factor 7	Φυσικές θαλάσσιες εκπομπές (sea salt)



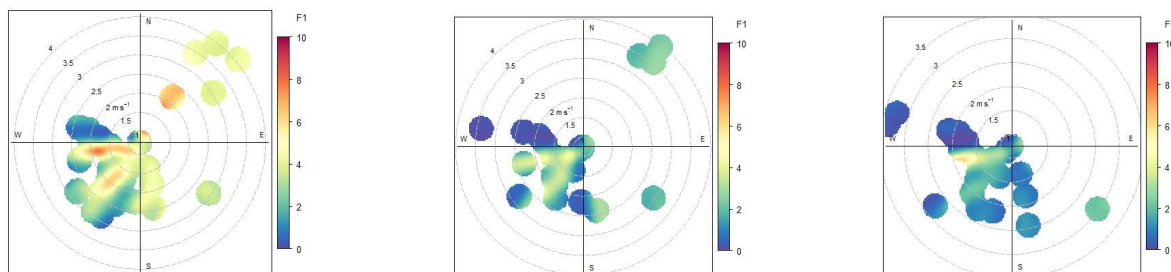
Σχήμα 4.1: Προφίλ των πηγών των $PM_{2.5}$ για την περιοχή της Ελευσίνας.



Σχήμα 4.2: Χρονική μεταβολή της συνεισφοράς του κάθε παράγοντα (Factor 1-7) στη συγκέντρωση των $PM_{2.5}$, σε κάθε σημείο δειγματοληψίας (E1, E2, E3).

- **Πηγή 1 - Δευτερογενώς σχηματιζόμενα αιωρούμενα σωματίδια (νιτρικά και θειικά)**

Το προφίλ της πηγής 1 (Factor 1, Σχήμα 4.1), χαρακτηρίζεται από υψηλά ποσοστά NO_3^- και SO_4^{2-} , συνδεδεμένους με τα δευτερογενώς παραγόμενα νιτρικά και θειικά σωματίδια (Saraga et al., 2019; Almeida-Silva et al., 2016). Τα δευτερογενή σωματίδια προέρχονται είτε από μεταφορά ρύπων από την ευρύτερη περιοχή, είτε μπορούν να σχηματιστούν δευτερογενώς από ένα μεγάλο εύρος πηγών, όπως οι εκπομπές των οχημάτων, η καύση της βιομάζας, οι βιομηχανικές και ναυτιλιακές δραστηριότητες κ.λπ. (Waked et al., 2014; Bahreini et al., 2012). Η συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής αυτής με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία E1, E2 και E3 δίνεται στα R-plots του Σχήματος 4.4 α-γ. Οι άξονες των σχημάτων δίνουν τη διεύθυνση του ανέμου, οι ομόκεντροι κύκλοι την ταχύτητα του ανέμου (m s^{-1}) και η χρωματική διαβάθμιση την συνεισφορά της συγκεκριμένης πηγής στην συγκέντρωση μάζας των σωματιδίων ($\mu\text{g m}^{-3}$). Όπως αναμενόταν, η πηγή αυτή δεν συνδέεται με άνεμο συγκεκριμένης κατεύθυνσης. Δεν παρατηρήθηκε αξιοσημείωτη εποχική διακύμανση για την πηγή αυτή (Σχήμα 4.2).

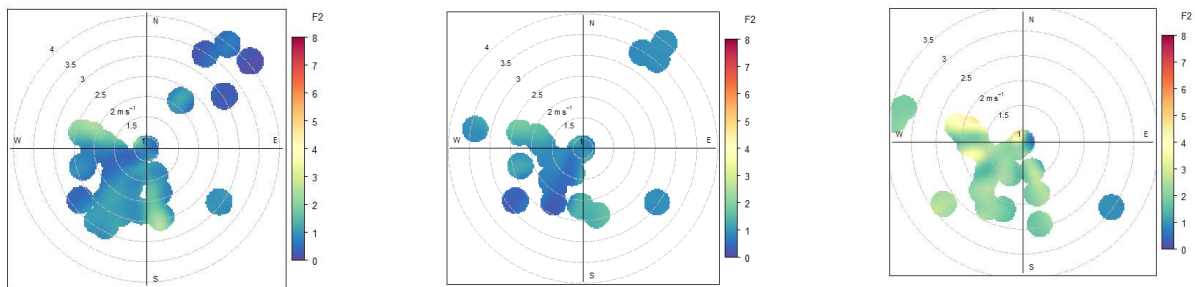


Σχήμα 4.3 α-γ: Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής 1 με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία E1, E2 και E3.

- **Πηγή 2 - Βιομηχανικές δραστηριότητες (καύση και επεξεργασία πετρελαιοειδών)**

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.1, το προφίλ της πηγής 2 (Factor 2), χαρακτηρίζεται από υψηλά ποσοστά SPAH καθώς και την παρουσία Pb, K^+ και κλασμάτων άνθρακα υποδεικνύοντας συσχέτιση με εκπομπές από

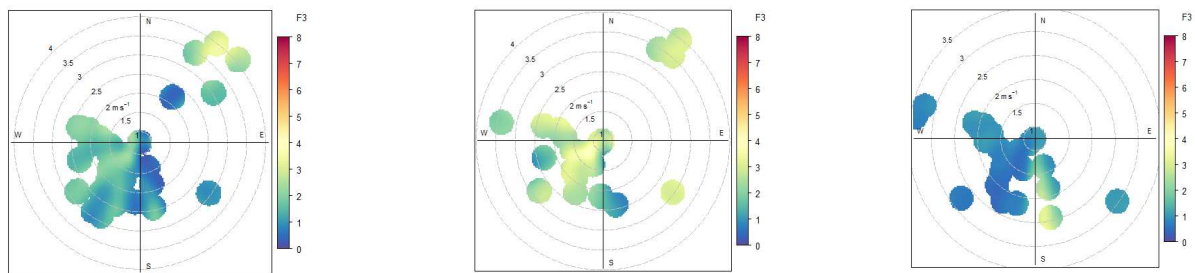
βιομηχανικές δραστηριότητες πετρελαιοειδών (Viana et al., 2008). Η συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής αυτής με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία E1, E2 και E3 δίνεται στα R-plots του Σχήματος 4.4 α-γ. Όπως φαίνεται, σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας (E1, E2, E3), η επίδραση της πηγής αυτής ήταν εντονότερη όταν οι άνεμοι είχαν προέλευση δυτική, νότιο-δυτική και νότια. Η πηγή αυτή δεν παρουσίασε κάποια εποχική διακύμανση (Σχήμα 4.2).



Σχήμα 4.4 α-γ: Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής 2 με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία E1, E2 και E3

• Πηγή 3 - Βιομηχανικές δραστηριότητες II

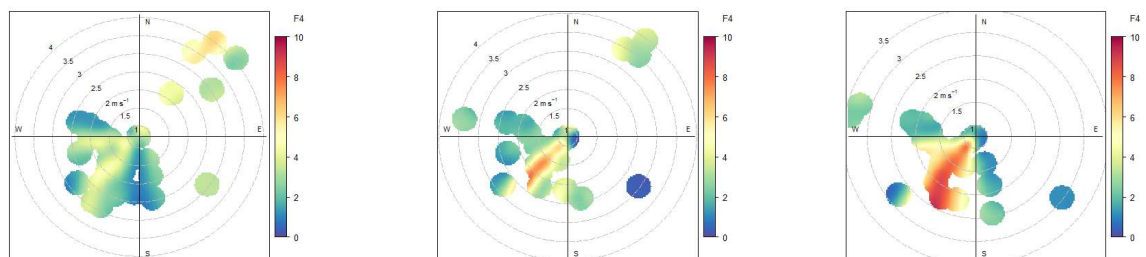
Το προφίλ της πηγής 3 (Factor 3), χαρακτηρίζεται από υψηλά ποσοστά Cu, Pb καθώς και την παρουσία K^+ και SPAN, υποδεικνύοντας συσχέτιση με εκπομπές από βιομηχανικές δραστηριότητες (Viana et al., 2008). Η συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής αυτής με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία E1, E2 και E3 δίνεται στα R-plots του Σχήματος 4.5 α-γ. Όπως φαίνεται, σε όλα τα σημεία δειγματοληψίας (E1, E2, E3), η επίδραση της πηγής αυτής ήταν εντονότερη όταν οι άνεμοι είχαν προέλευση δυτική, νότιο-δυτική και νότια. Η πηγή αυτή δεν παρουσίασε κάποια εποχική διακύμανση (Σχήμα 4.2).



Σχήμα 4.5 α-γ: Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής 3 με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία E1, E2 και E3.

- **Πηγή 4 - Εκπομπές οχημάτων (αυτοκίνητα, βαρέα οχήματα)**

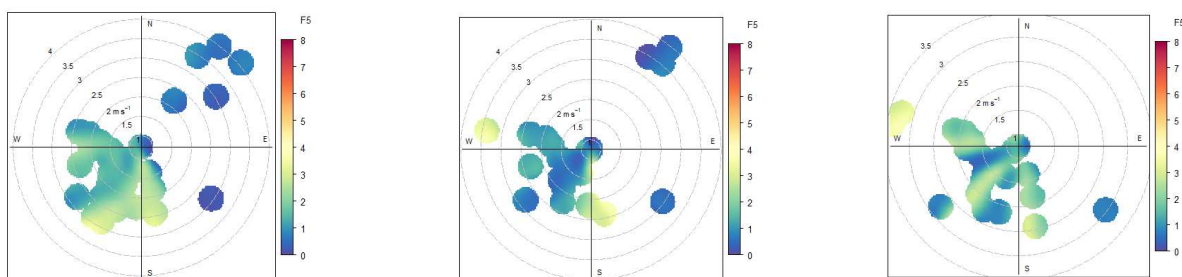
Κύριο χαρακτηριστικό της πηγής 4 (Factor 4, Σχήμα 4.1), είναι τα σημαντικά ποσοστά συνεισφοράς των κλασμάτων άνθρακα EC, OC καθώς και η παρουσία SPAHs, τα οποία συνδέονται με τις εκπομπές από τα οχήματα (αυτοκίνητα, βαρέα οχήματα κ.α.) (Waked et al., 2014). Οι τιμές του λόγου OC/EC πλησίον της μονάδας έχουν συνδεθεί σε αντίστοιχες μελέτες με εκπομπές από τις εξατμίσεις βαρέων οχημάτων, η διέλευση των οποίων είναι πολύ συχνή στην ευρύτερη περιοχή (Argyropoulos et al., 2017; Salameh et al., 2015). Η συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής αυτής με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία E1, E2 και E3 δίνεται στα R-plots του Σχήματος 4.6 α-γ. Παρόλο που η πηγή αυτή σχετίζεται με σχεδόν όλες τις παρατηρούμενες διευθύνσεις ανέμου (διέλευση βαρέων οχημάτων στην ευρύτερη περιοχή), υπάρχει ένδειξη για μεγαλύτερη συνεισφορά της από τις περιοχές με κύριους οδικούς άξονες (π.χ. νότιο-δυτικά). Η πηγή αυτή δεν παρουσίασε κάποια εποχική διακύμανση (Σχήμα 4.2)



Σχήμα 4.6 α-γ: Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής 4 με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία E1, E2 και E3.

- **Πηγή 5 - Εκπομπές πλοίων/ Δραστηριότητες λιμένα**

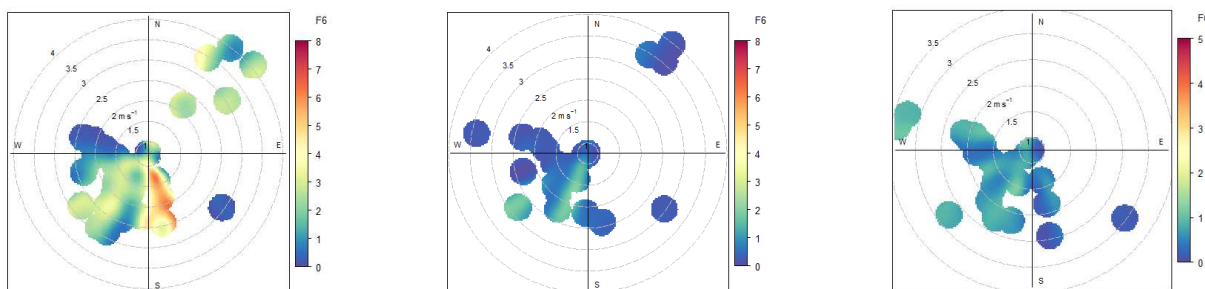
Η πηγή 5 (Factor 5, Σχήμα 4.1), χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλό ποσοστό Ni και σημαντικό ποσοστό SO_4^{2-} , στοιχεία που συσχετίζονται με εκπομπές από τα καύσιμα των πλοίων, όπως συναντάται και στην βιβλιογραφία (Perez et al., 2016; Pey et al., 2013). Η συσχέτιση αυτή επιβεβαιώνεται και από την μελέτη της συνεισφοράς της πηγής σε σχέση με τον άνεμο (Σχήμα 4.7 α-γ). Συγκεκριμένα, και για τα τρία σημεία η πηγή αυτή συνδέεται με ανέμους νότιας, νότιο-δυτικής και δυτικής προέλευσης, δηλαδή από τις περιοχές διέλευσης των πλοίων. Η πηγή αυτή δεν παρουσίασε κάποια εποχική διακύμανση (Σχήμα 4.2).



Σχήμα 4.7 α-γ: Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής 5 με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία E1, E2 και E3.

- **Πηγή 6 - Επαναιώρηση σκόνης από έδαφος και οδόστρωμα**

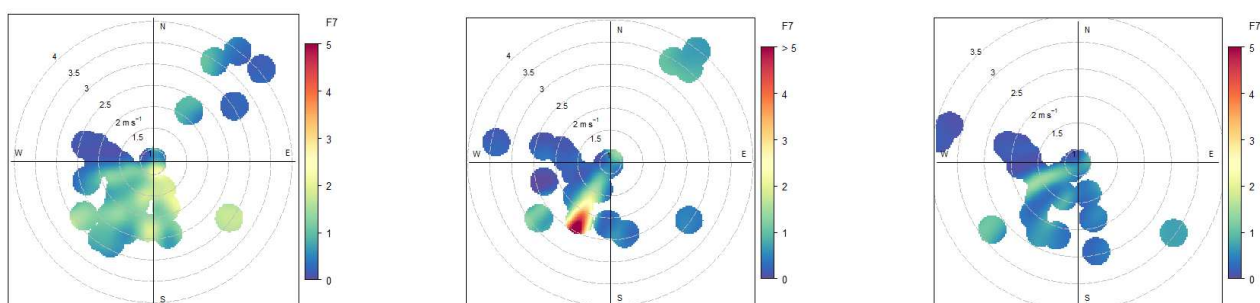
Το προφίλ της πηγής 6 (Factor 6, Σχήμα 4.1), χαρακτηρίζεται από υψηλά ποσοστά Ca^+ , Mg^{2+} στοιχεία τα οποία βρίσκονται σε αφθονία στο φλοιό της γης αλλά και μικρότερα ποσοστά από Pb και Cu, τα οποία συνδέονται με την κίνηση των οχημάτων, συνδέοντας την πηγή με την επαναιώρηση της σκόνης από το έδαφος και το οδόστρωμα (Amato et al., 2016). Πρόκειται για μία πηγή η οποία ενισχύεται από τοπικούς ανέμους συνήθως και δεν αναμένεται να έχει συσχέτιση με ανέμους συγκεκριμένης προέλευσης όπως διακρίνεται και στο Σχήμα 4.8 α-γ. Η πηγή αυτή δεν παρουσίασε κάποια εποχική διακύμανση (Σχήμα 4.2)



Σχήμα 4.8 α-γ: Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής 6 με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία E1, E2 και E3.

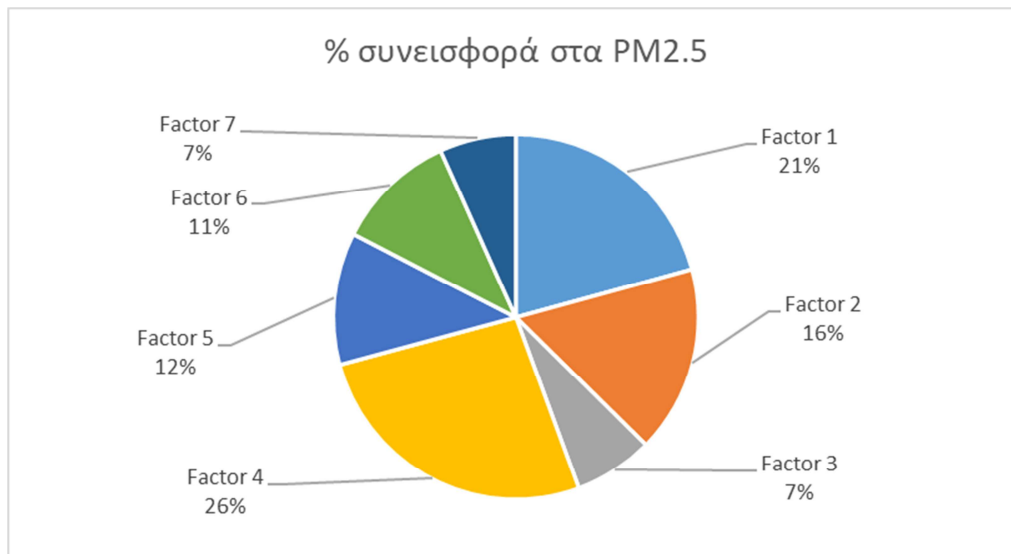
- **Πηγή 7 - Φυσικές θαλάσσιες εκπομπές (sea salt)**

Τέλος, το προφίλ της πηγής 7 (Factor 7, Σχήμα 4.1), χαρακτηρίζεται από υψηλά ποσοστά Cl^- , Mg^{2+} στοιχεία τα οποία βρίσκονται στο θαλασσινό αλάτι (sea salt), συνδένοντας την πηγή με φυσικές εκπομπές από την θάλασσα. Η προέλευση της πηγής επιβεβαιώνεται και από το Σχήμα 4.9 α-γ, όπου φαίνεται η σύνδεσή της με ανέμους από την θαλάσσια περιοχή (νότιος τομέας). Η πηγή αυτή δεν παρουσίασε κάποια εποχική διακύμανση (Σχήμα 4.2).



Σχήμα 4.9 α-γ: Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής 7 με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία E1, E2 και E3.

Για την περιοχή της Ελευσίνας, το μοντέλο PMF εκτίμησε την συνεισφορά των 7 πηγών στην συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{2.5} όπως παρουσιάζεται στο σχήμα 4.10.



Σχήμα 4.10: Επί τοις εκατό (%) συνεισφορά των πηγών που ανιχνεύτηκαν στην συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων PM_{2.5}.

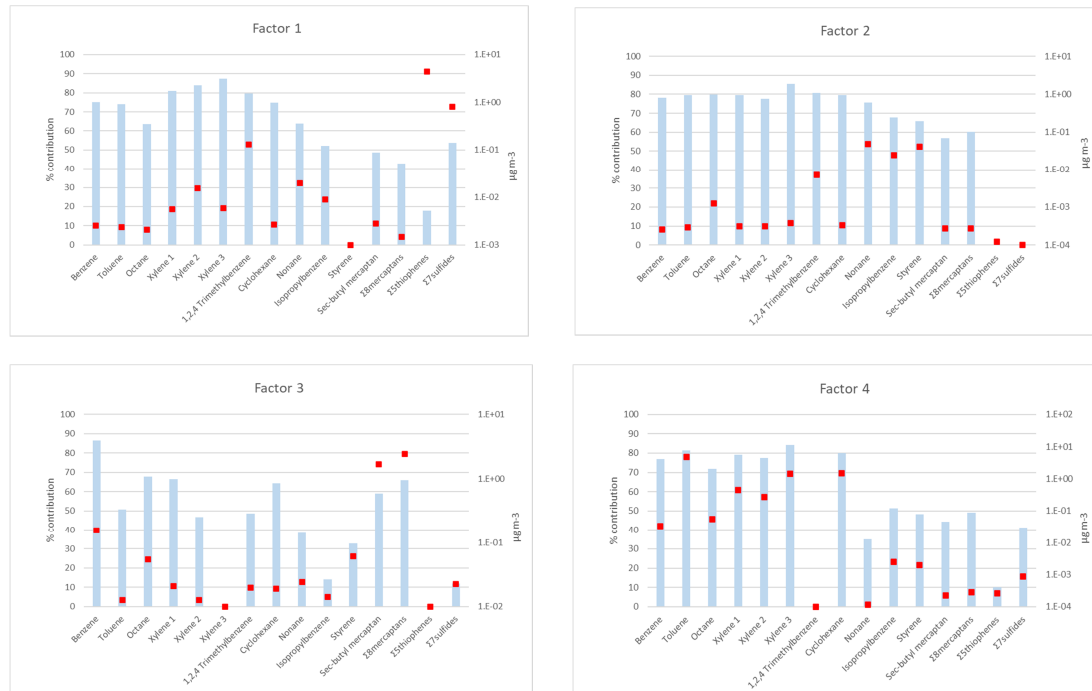
4.2. Πτητικές Οργανικές Ενώσεις

Η εφαρμογή του μοντέλου PMF στα δεδομένα των **Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (οσμηρών και μη οσμηρών)** ανέδειξε τέσσερις (4) παράγοντες (Factors) οι οποίοι αντιστοιχήθηκαν **σε τέσσερις πηγές ή ομάδες πηγών** όπως φαίνεται στον Πίνακα 4.2. Στο Σχήμα 4.11 παρουσιάζονται τα προφίλ των πηγών των οσμηρών και μη οσμηρών πτητικών οργανικών ενώσεων για την περιοχή της Ελευσίνας. Στον κύριο άξονα γ εμφανίζεται το επι τοις εκατό (%) της μάζας της κάθε πτητικής οργανικής ένωσης που υπάρχει στον κάθε ένα παράγοντα (κόκκινα τετράγωνα) ενώ στον δευτερεύοντα άξονα γ δίνεται η συγκέντρωση (κανονικοποιημένη, average =1) της κάθε πτητικής οργανικής ένωσης στον παράγοντα σε λογαριθμική κλίμακα και σε μονάδες $\mu\text{g m}^{-3}$ (μπλε

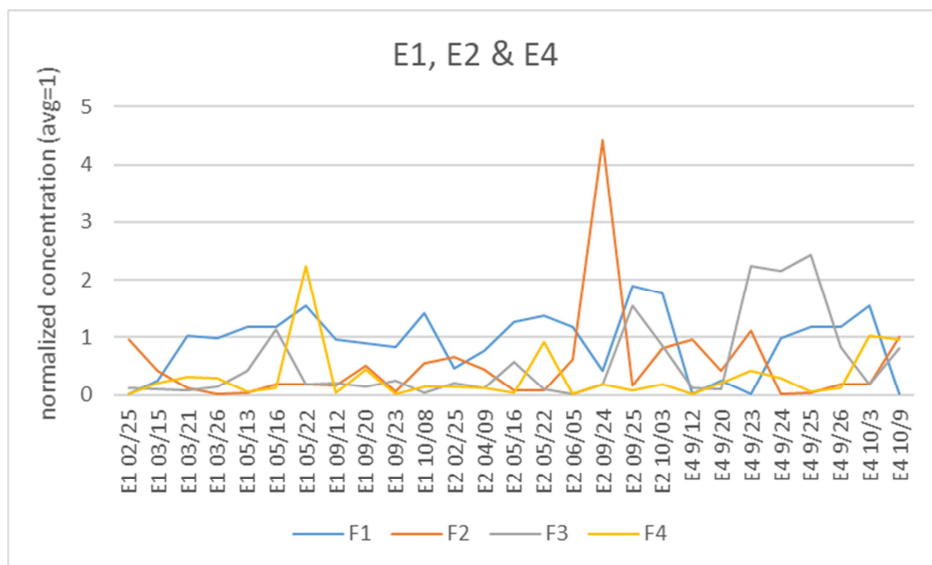
ράβδοι). Στο Σχήμα 4.12 απεικονίζεται η χρονική μεταβολή της συνεισφοράς της κάθε πηγής (Factor 1-4) στη συγκέντρωση των οσμηρών και μη οσμηρών πτητικών οργανικών ενώσεων, σε κάθε σημείο δειγματοληψίας (E1, E2, E4).

Πίνακας 4.2: Αντιστοίχιση παραγόντων που προέκυψαν από το μοντέλο PMF με πηγές ή ομάδες πηγών οσμηρών και μη οσμηρών πτητικών οργανικών ενώσεων.

Παράγοντας (Factor)	Πηγή/ομάδα πηγών:
Factor 1	Εκπομπές πλοίων/ Δραστηριότητες λιμένα
Factor 2	Βιομηχανικές δραστηριότητες πετρελαιοειδών με εκπομπές μη οσμηρών ενώσεων
Factor 3	Βιομηχανικές δραστηριότητες με εκπομπές οσμηρών ενώσεων (επεξεργασία πετρελαιοειδών)
Factor 4	Εκπομπές οχημάτων (αυτοκίνητα, βαρέα οχήματα)



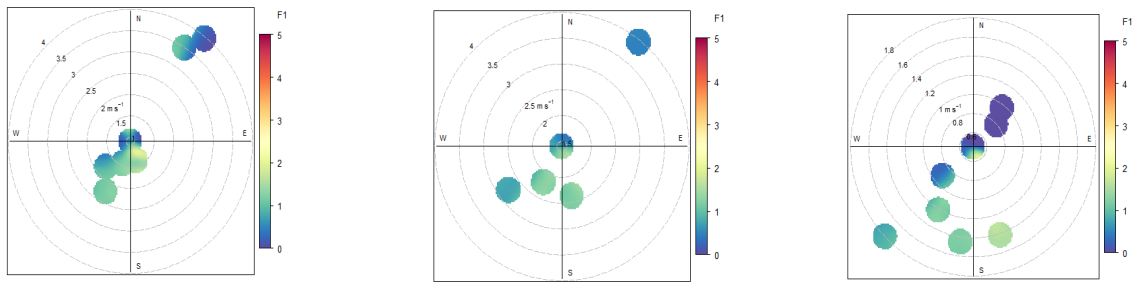
Σχήμα 4.11: Προφίλ των πηγών των οσμηρών και μη οσμηρών πτητικών οργανικών ενώσεων για την περιοχή της Ελευσίνας.



Σχήμα 4.12: Χρονική μεταβολή της συνεισφοράς ~~του της~~ κάθε πηγής (Factor 1-4) στη συγκέντρωση των οσμηρών και μη οσμηρών πτητικών οργανικών ενώσεων στα σημεία δειγματοληψίας E1, E2 και E4.

- **Πηγή 1 - Εκπομπές πλοίων/ Δραστηριότητες λιμένα**

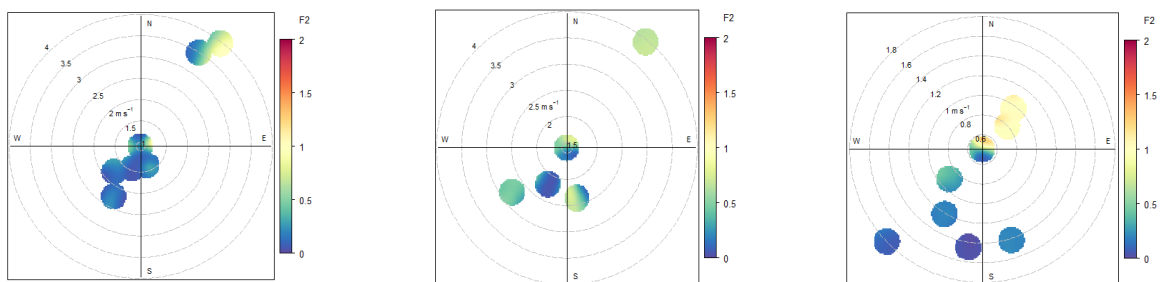
Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.11, το προφίλ της πηγής 1 (Factor 1), χαρακτηρίζεται κυρίως από υψηλά ποσοστά Σ7sulfides καθώς και σημαντικά ποσοστά 1,2,4 Trimethylbenzene, Nonane, Isopropylbenzene. Στην βιβλιογραφία, οι ενώσεις αυτές συνδέονται με εκπομπές από την επεξεργασία και καύση ορυκτών καυσίμων, όπως ο άνθρακας και το πετρέλαιο, υποδεικνύοντας την πιθανή συσχέτισή τους με εκπομπές από την κίνηση των πλοίων. Η συσχέτιση αυτή επιβεβαιώνεται και από την μελέτη της συνεισφοράς της πηγής σε σχέση με τον άνεμο (Σχήμα 4.13 α, β, γ). Οι άξονες των σχημάτων δίνουν τη διεύθυνση του ανέμου, οι ομόκεντροι κύκλοι την ταχύτητα του ανέμου ($m s^{-1}$) και η χρωματική διαβάθμιση την συνεισφορά της συγκεκριμένης πηγής στην συγκέντρωση μάζας των πτητικών οργανικών ενώσεων ($\mu g m^{-3}$). Συγκεκριμένα, η πηγή αυτή συνδέεται με άνεμο που προέρχεται από την θαλάσσια περιοχή (διέλευση πλοίων). Η πηγή αυτή δεν παρουσίασε κάποια εποχική διακύμανση (Σχήμα 4.12).



Σχήμα 4.13 α, β, γ: Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής 1 με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία E1, E2 και E4.

- **Πηγή 2 - Βιομηχανικές δραστηριότητες με εκπομπές μη οσμηρών ενώσεων**

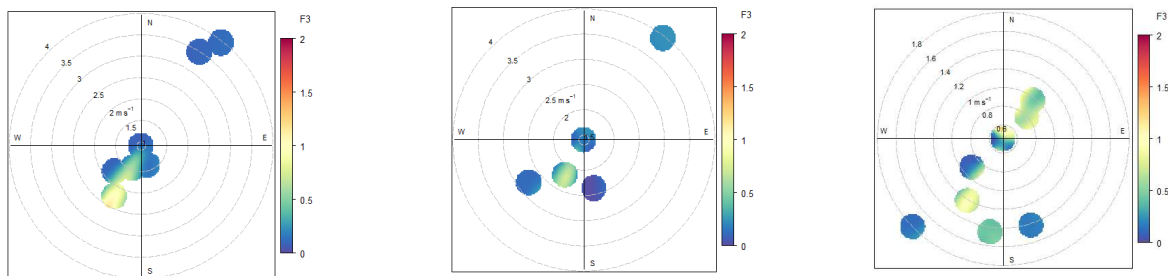
Η πηγή 2 (Factor 2), χαρακτηρίζεται από την σημαντική παρουσία Styrene, Nonane, Isopropylbenzene, όπως διακρίνεται στο Σχήμα 4.11. Το προφίλ του παράγοντα αυτού αντιστοιχεί στην πηγή των βιομηχανικών δραστηριοτήτων πετρελαιοειδών με εκπομπές μη οσμηρών ενώσεων (Bari et al., 2015). Η συσχέτισή του με το προφίλ του ανέμου δίνεται στο Σχήμα 4.14 α, β, γ. Παρατηρείται ότι και στα τρία σημεία, η προέλευση της πηγής συνδέεται με κυρίως με βόρειο-ανατολικούς ανέμους. Η πηγή αυτή δεν παρουσίασε κάποια εποχική διακύμανση (Σχήμα 4.12).



Σχήμα 4.14 α, β, γ: Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής 2 με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία E1, E2 και E4.

- **Πηγή 3 - Βιομηχανικές δραστηριότητες με εκπομπές οσμηρών ενώσεων (επεξεργασία πετρελαιοειδών)**

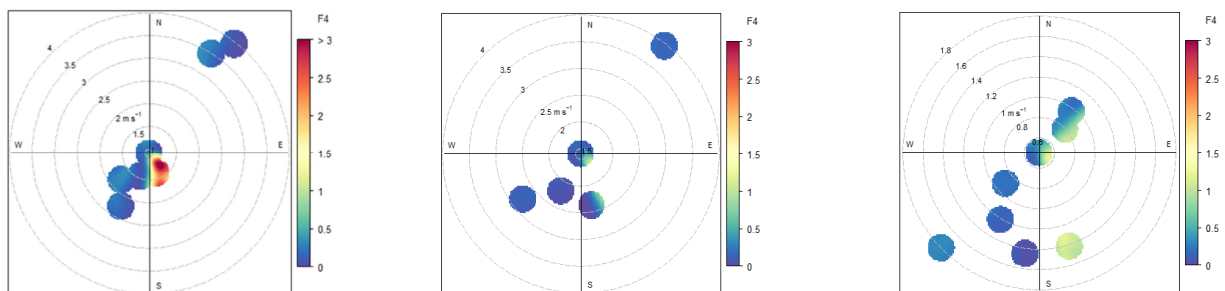
Το μεγαλύτερο μέρος των Sec-butyl mercaptan και Σ8mercaptans καθώς και ένα σημαντικό ποσοστό του benzene εμφανίζεται στην πηγή 3 (Factor 3), Σχήμα 4.11. **Οι ενώσεις αυτές είναι συστατικά πετρελαιοειδών και έχουν ισχυρή, δυσάρεστη οσμή.** Το ακατέργαστο πετρέλαιο περιέχει мерκαптάνες όπως, μέθυλο-μερκαπτάνη (CH_3SH), αιθυλο-μερκαπτάνη ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$) και πρόπυλο-μερκαπτάνη ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$). Το προφίλ του παράγοντα αυτού αντιστοιχεί στην πηγή των βιομηχανικών δραστηριοτήτων με εκπομπές οσμηρών ενώσεων (επεξεργασία πετρελαιοειδών). Η συσχέτισή του με το προφίλ του ανέμου δίνεται στο Σχήμα 4.15 α, β, γ. Για τα E1 και E2, η πηγή έχει νότιο-δυτική προέλευση, ενώ για το E4 έχει βόρειο-ανατολική και νότια προέλευση. Το γεγονός μάλιστα ότι για τον E4 (πλησίον ΕΛΠΕ) εμφανίζονται υψηλές τιμές σε χαμηλές ταχύτητες ανέμου από διάφορες κατευθύνσεις, υποδεικνύουν την πηγή σε κοντινή απόσταση. Η πηγή αυτή δεν παρουσίασε κάποια εποχική διακύμανση (Σχήμα 4.12).



Σχήμα 4.15 α, β, γ: Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής 3 με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία E1, E2 και E4.

- **Πηγή 4 - Εκπομπές οχημάτων (αυτοκίνητα, βαρέα οχήματα)**

Η πηγή 4 (Factor 4), συνδέεται χαρακτηρίζεται από την συγκέντρωση Benzene, Toluene, Octane, Xylene 1, Xylene 2, Xylene 3, 1 (Σχήμα 4.11) τα οποία συνδέονται και με τις εκπομπές οχημάτων. Συγκεκριμένα η τιμή του λόγου toluene/benzene (1.9) βρίσκεται στο εύρος των τιμών που υποδεικνύουν από την βιβλιογραφία τις εκπομπές από τα αυτοκίνητα και τα βαρέα οχήματα (Wang et al., 2012; Miller et al., 2011). Η συσχέτιση αυτή επιβεβαιώνεται και από την μελέτη της συνεισφοράς της πηγής σε σχέση με τον άνεμο (Σχήμα 4.16 α, β, γ). Συγκεκριμένα, η πηγή αυτή συνδέεται με ανέμους προέλευσης από το νότιο-ανατολικό τομέα. Η πηγή αυτή δεν παρουσίασε κάποια εποχική διακύμανση (Σχήμα 4.12).



Σχήμα 4.16 α, β, γ : Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής 4 με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία E1, E2 και E4.

5. ΓΕΝΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.1 ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑ-ΚΕΡΑΤΣΙΝΙ

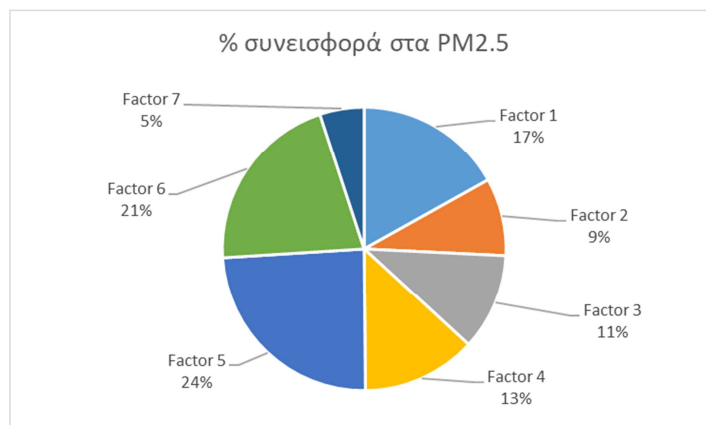
Στα πλαίσια του ερευνητικού έργου του ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» που αφορούσε στην παρακολούθηση της ποιότητας της ατμόσφαιρας στον δήμο Δραπετσώνας – Κερατσινίου πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ποιότητας ατμόσφαιρας από τον Φεβρουάριο έως τον Οκτώβριο του 2019 και εφαρμογή στατιστικών μοντέλων ανίχνευσης και εκτίμηση συνεισφοράς των πηγών ρύπανσης.

Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε:

A. ΓΕΝΙΚΑ:

- **Λεπτομερής αποτύπωση της ποιότητας της ατμόσφαιρας της περιοχής** με μετρήσεις μεγάλης κλίμακας (χωρικής και χρονικής) των κυριότερων δεικτών ατμοσφαιρικής ρύπανσης όπως: α) Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (οσμηρών και μη οσμηρών), β) σωματιδιακής ύλης και χημική σύσταση αυτής σε πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες, ιόντα, οργανικό/στοιχειακό άνθρακα, βαρέα μέταλλα, διοξίνες, PCBs και γ) ανόργανων ενώσεων (NO_x, CO, SO₂).
- **Χαρακτηρισμός και συνεισφορά όλων των τοπικών πηγών στην ποιότητα της ατμόσφαιρας της περιοχής**, βάσει των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων των παραπάνω ρύπων. **Οι πηγές αυτές για τα σωματίδια (PM_{2.5})** είναι: βιομηχανία (factor 1), δευτερογενώς σχηματιζόμενοι ρύποι (factor 2, 5), εκπομπές πλοίων (factor 3), επαναιώρηση σκόνης από έδαφος και οδόστρωμα (factor 4), εκπομπές οχημάτων (factor 6) και θαλάσσιες πηγές(7).

Στο διάγραμμα 5.1 αποτυπώνεται η συνεισφορά κάθε πηγής για τη σωματιδιακή ύλη (PM_{2.5}):



Σχήμα 5.1: συνεισφορά κάθε πηγής για τη σωματιδιακή ύλη (PM2.5) στην Δραπετσώνα - Κερατσίνι

B. ΕΙΔΙΚΑ (ΟΣΜΕΣ):

- **Ταυτοποίηση (ποιοτική και ποσοτική) των χημικών ενώσεων που προκαλούν τα φαινόμενα δυσωδίας.**

Από το σύνολο των οσμηρών θειούχων ενώσεων, οι συγκεντρώσεις των: Methyl-mercaptan, sec-butylmercaptan, n-Butylmercaptan, Dimethyl disulfide, 1-Propanethiol, 2-methyl-thiophene, Diethyl disulfide, Diphenyl-sulfide Carbonyl sulfide και Dimethyl sulfide, βρέθηκαν αυξημένες κατά τη διάρκεια των οσμηρών ημερών σε σχέση με τις αντίστοιχες που προέκυψαν τις μη οσμηρές ημέρες. Ιδιαίτερα για τις ενώσεις sec-butylmercaptan, methyl-mercaptan, 2-methyl-thiophene, οι διαφορές προέκυψαν στατιστικά σημαντικές.

Από τις αρωματικές πτητικές οργανικές ενώσεις τα: βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλια, κυκλοεξάνιο, εννεάνιο, ισοπροπυλοβενζόλιο και στυρένιο βρέθηκαν με αυξημένες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια των οσμηρών ημερών σε σχέση με τις αντίστοιχες που προέκυψαν τις μη οσμηρές ημέρες. Παρά το γεγονός ότι τα BTX στις συγκεντρώσεις στις οποίες ανιχνεύθηκαν δεν είναι οσμηρά το γεγονός ότι ακολουθούν την αυξητική τάση των οσμηρών ενώσεων τις ημέρες

που παρατηρούνται έντονες δυσσομίες υποδηλώνει πιθανή κοινή προέλευση αυτών.

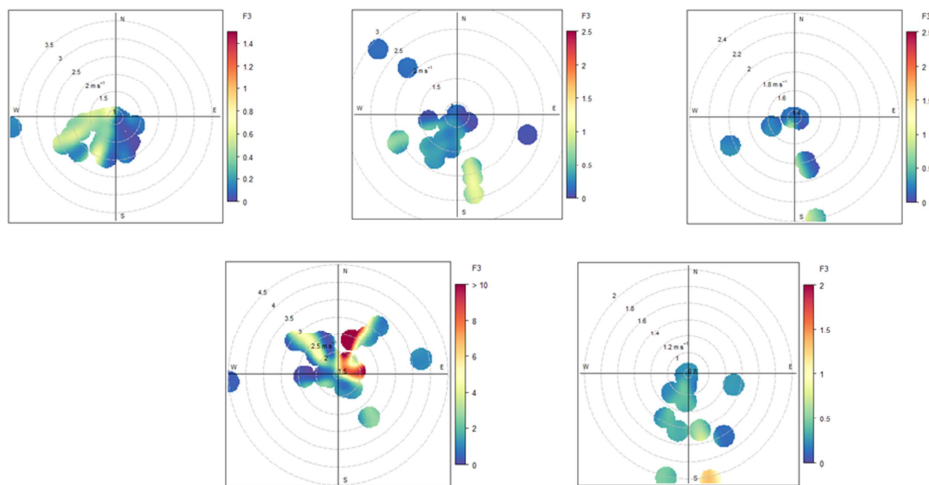
- **Περιγραφή των πηγών προέλευσης των παραπάνω ενώσεων όπου βάσει της βιβλιογραφίας αποδίδονται κυρίως σε πετρελαιοειδή.**

Οι μερκαπάνες (μέθυλο-μερκαπάνη αίθυλο-μερκαπάνη, και πρόπυλο-μερκαπάνη) είναι συστατικά του ακατέργαστου πετρελαίου και του φυσικού αερίου και έχουν ισχυρή, δυσάρεστη οσμή. **Τα θειοφαίνια** είναι μία κατηγορία ενώσεων που εμφανίζεται συνήθως στο κλάσμα βενζολίου των αποσταγμάτων λιθανθρακόπισσας. **Τα σουλφίδια** περιλαμβάνουν έναν αριθμό ενώσεων που είναι δύσσομες και παράγονται κατά την επεξεργασία και καύση ορυκτών καυσίμων, όπως ο άνθρακας και το πετρέλαιο. Το **Βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλια** βρίσκονται σε φυσική μορφή στο αργό πετρέλαιο και τη βενζίνη και απελευθερώνονται στο περιβάλλον ανεξάρτητα από το εάν αυτά τα καύσιμα καίγονται ή όχι. **Το κυκλοεξάνιο** υπάρχει στο ακατέργαστο πετρέλαιο, και πιθανόν, απελευθερώνεται στο περιβάλλον κατά την αποθήκευση, χρήση και εξευγενισμό των προϊόντων πετρελαίου. **Το εννεάνιο** είναι ένα συστατικό στο κλάσμα παραφίνης του ακατέργαστου πετρελαίου και του φυσικού αερίου. **Το ισοπροπυλοβενζόλιο** ή αλλιώς κουμένιο είναι ένα φυσικό συστατικό του αργού πετρελαίου και μπορεί να απελευθερωθεί στο περιβάλλον από διάφορες ανθρωπογενείς πηγές, συμπεριλαμβανομένων των επεξεργασμένων καυσίμων υδρογονανθράκων.

- **Χωρικός προσδιορισμός της περιοχής στην οποία εντοπίζονται οι πιθανές πηγές έκλυσης των οσμηρών χημικών ενώσεων.**

Η εφαρμογή του μοντέλου PMF στα δεδομένα των **Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (οσμηρών και μη οσμηρών)** ανέδειξε τέσσερις (4) παράγοντες (Factors) οι οποίοι αντιστοιχήθηκαν σε τέσσερις πηγές ή ομάδες πηγών (εκπομπές πλοίων, κίνηση οχημάτων, βιομηχανικές δραστηριότητες εκπομπών οσμηρών ενώσεων, βιομηχανικές δραστηριότητες εκπομπών μη οσμηρών ενώσεων).

Από τη συσχέτισή του προφίλ του παράγοντα 3 (factor 3) που αντιστοιχεί **σε δραστηριότητες με εκπομπές οσμηρών ενώσεων** με το προφίλ του ανέμου που απεικονίζεται στο σχήμα 5.2, υποδεικνύεται ότι: Στο σημείο **ΔΚ1**, η προέλευση της πηγής των οσμηρών ενώσεων συνδέεται με ανέμους του **δυτικού τομέα** (δυτικούς νότιο-δυτικούς), στο **ΔΚ2** με ανέμους του **νότιου τομέα** (νότιους νοτιο-δυτικούς και νοτιο-ανατολικούς ανέμους), στο **ΔΚ3** με **νότιους**, στο **ΔΚ4** με ανέμους κυρίως από τον **βόρειο-ανατολικό τομέα** και στο ΔΚ5 από το νότιο τομέα. Ιδιαίτερα έντονη είναι η παρουσία αυτής της πηγής στο **ΔΚ4 (οικίσκος - ζώνη ανάπτυξης)** όπου παρουσιάζονται υψηλές συγκεντρώσεις σε χαμηλές ταχύτητες ανέμου υποδεικνύοντας την παρουσία της πηγής σε μικρή απόσταση και με κατεύθυνση από τον βόρειο τομέα.



Σχήμα 5.2: Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής που αντιστοιχεί **σε δραστηριότητες με εκπομπές οσμηρών ενώσεων** με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία ΔΚ1, ΔΚ2, ΔΚ3, ΔΚ4 και ΔΚ5.

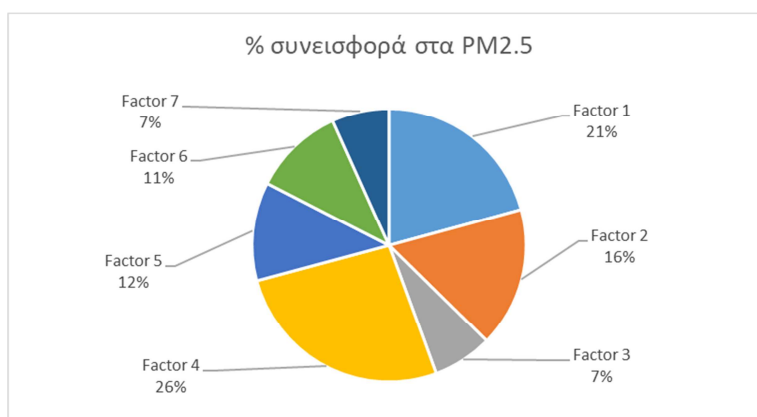
5.2 ΕΛΕΥΣΙΝΑ

Στα πλαίσια του ερευνητικού έργου του ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» που αφορούσε στην παρακολούθηση της ποιότητας της ατμόσφαιρας στον δήμο Ελευσίνας πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ποιότητας ατμόσφαιρας από τον Φεβρουάριο έως τον Οκτώβριο του 2019 και εφαρμογή στατιστικών μοντέλων ανίχνευσης και εκτίμηση συνεισφοράς των πηγών ρύπανσης.

Πιο συγκεκριμένα πραγματοποιήθηκε:

A. ΓΕΝΙΚΑ:

- **Λεπτομερής αποτύπωση της ποιότητας της ατμόσφαιρας της περιοχής** με μετρήσεις μεγάλης κλίμακας (χωρικής και χρονικής) των κυριότερων δεικτών ατμοσφαιρικής ρύπανσης όπως: α) Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (οσμηρών και μη οσμηρών), β) σωματιδιακής ύλης και χημική σύσταση αυτής σε πολυαρωματικούς υδρογονάνθρακες, ιόντα, οργανικό/στοιχειακό άνθρακα, βαρέα μέταλλα, διοξίνες, PCBs και γ) ανόργανων ενώσεων (NO_x, CO, SO₂).
- **Χαρακτηρισμός και συνεισφορά όλων των τοπικών πηγών στην ποιότητα της ατμόσφαιρας της περιοχής**, βάσει των αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων των παραπάνω ρύπων. **Οι πηγές αυτές για τα σωματίδια (PM_{2.5})** είναι: δευτερογενώς σχηματιζόμενοι ρύποι (factor 1), βιομηχανία πετρελαιοειδών (factor 2), βιομηχανικές δραστηριότητες II (factor 3), εκπομπές οχημάτων (factor 4), εκπομπές πλοίων (factor 5), επαναιώρηση σκόνης από έδαφος και οδόστρωμα (factor 6), θαλάσσιες πηγές (factor 7). **Στο διάγραμμα 5.3 αποτυπώνεται η συνεισφορά κάθε πηγής για τη σωματιδιακή ύλη (PM_{2.5}):**



Σχήμα 5.3: Συνεισφορά κάθε πηγής για τη σωματιδιακή ύλη (PM_{2.5}) στην Ελευσίνα

B. ΕΙΔΙΚΑ (ΟΣΜΕΣ):

- **Ταυτοποίηση (ποιοτική και ποσοτική) των χημικών ενώσεων που προκαλούν τα φαινόμενα δυσωδίας.**

Οι συγκεντρώσεις **όλων των οσμηρών θειούχων οργανικών ενώσεων** βρέθηκαν αυξημένες κατά τη διάρκεια των οσμηρών ημερών σε σχέση με τις αντίστοιχες που προέκυψαν τις μη οσμηρές ημέρες. Ιδιαίτερα για τις ενώσεις tert-Butylmercaptan, n-Butyl mercaptan, 3-methyl-thiophene, Diphenyl sulfide και sec-butyl mercaptan η διαφορά προέκυψε σημαντική.

Από τις αρωματικές πτητικές οργανικές ενώσεις τα: βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλια, ισοπροπυλοβενζόλιο και στυρένιο βρέθηκαν με αυξημένες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια των οσμηρών ημερών σε σχέση με τις αντίστοιχες που προέκυψαν τις μη οσμηρές ημέρες με διαφορές στατιστικά σημαντικές. Όσον αφορά στις συγκεντρώσεις του κυκλοεξανίου και του εννεανίου, βρέθηκαν αυξημένες κατά τη διάρκεια των οσμηρών ημερών, χωρίς όμως η διαφορά να προκύψει στατιστικά σημαντική. Παρά το γεγονός ότι τα BTX στις συγκεντρώσεις στις οποίες ανιχνεύθηκαν δεν είναι οσμηρά το γεγονός ότι ακολουθούν την αυξητική τάση των οσμηρών ενώσεων τις ημέρες που παρατηρούνται έντονες δυσοσμίες, υποδηλώνει πιθανή κοινή προέλευση αυτών.

- **Περιγραφή των πηγών προέλευσης των παραπάνω ενώσεων όπου βάσει της βιβλιογραφίας αποδίδονται κυρίως σε πετρελαιοειδή.**

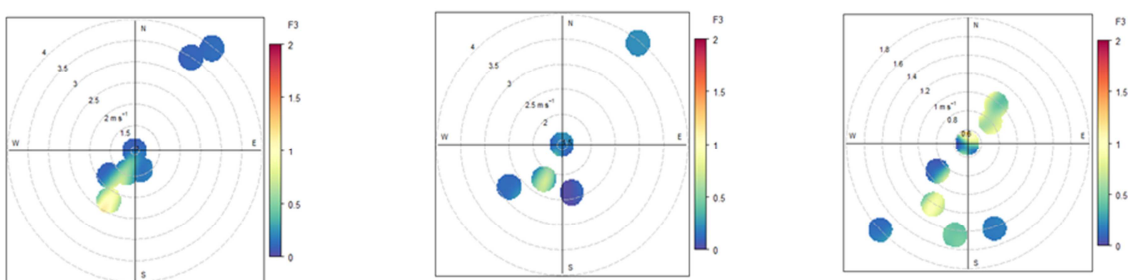
Οι μερκαπτάνες (μέθυλο-μερκαπτάνη, αιθυλο-μερκαπτάνη, και πρόπυλο-μερκαπτάνη) είναι συστατικά του ακατέργαστου πετρελαίου και του φυσικού αερίου και έχουν ισχυρή, δυσάρεστη οσμή. **Τα θειοφαίνια** είναι μία κατηγορία ενώσεων που εμφανίζεται συνήθως στο κλάσμα βενζολίου των αποσταγμάτων λιθανθρακόπισσας. **Τα σουλφίδια** περιλαμβάνουν έναν αριθμό ενώσεων που είναι δύσσομες και παράγονται κατά την επεξεργασία και καύση ορυκτών καυσίμων, όπως ο άνθρακας και το πετρέλαιο. Το **Βενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλια** βρίσκονται σε φυσική μορφή στο αργό πετρέλαιο και τη βενζίνη και απελευθερώνονται στο περιβάλλον ανεξάρτητα από το εάν αυτά τα καύσιμα καίγονται ή όχι. Το **κυκλοεξάνιο** υπάρχει στο ακατέργαστο πετρέλαιο, και πιθανόν, απελευθερώνεται στο περιβάλλον κατά την αποθήκευση, χρήση και εξευγενισμό των προϊόντων πετρελαίου. Το **εννεάνιο** είναι ένα συστατικό στο κλάσμα παραφίνης του ακατέργαστου πετρελαίου και του φυσικού αερίου. Το **ισοπροπυλοβενζόλιο** ή αλλιώς κουμένιο είναι ένα φυσικό συστατικό του αργού πετρελαίου και μπορεί να απελευθερωθεί στο

περιβάλλον από διάφορες ανθρωπογενείς πηγές, συμπεριλαμβανομένων των επεξεργασμένων καυσίμων υδρογονανθράκων.

- **Χωρικός προσδιορισμός της περιοχής στην οποία εντοπίζονται οι πιθανές πηγές έκλυσης των οσμηρών χημικών ενώσεων.**

Η εφαρμογή του μοντέλου PMF στα δεδομένα των **Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (οσμηρών και μη οσμηρών)** ανέδειξε τέσσερις (4) παράγοντες (Factors) οι οποίοι αντιστοιχήθηκαν **σε τέσσερις πηγές ή ομάδες πηγών** (εκπομπές πλοίων, βιομηχανικές δραστηριότητες εκπομπών μη οσμηρών ενώσεων, **βιομηχανικές δραστηριότητες εκπομπών οσμηρών ενώσεων, κίνηση οχημάτων**).

Από τη συσχέτισή του προφίλ του παράγοντα 3 (factor 3) που αντιστοιχεί **σε δραστηριότητες με εκπομπές οσμηρών ενώσεων** με το προφίλ του ανέμου που απεικονίζεται στο σχήμα 5.4, υποδεικνύεται ότι: Στο σημείο **E1**, η **προέλευση της πηγής των οσμηρών ενώσεων συνδέεται με ανέμους του δυτικού τομέα** (δυτικούς νότιο-δυτικούς), στο **E2** με ανέμους επίσης του **δυτικού τομέα** (νότιους νοτιο-δυτικούς και νοτιο-ανατολικούς ανέμους), ενώ στο **E4** βόρειο ανατολικούς & νότιου δυτικούς. Ιδιαίτερα έντονη είναι η παρουσία αυτής της πηγής στο **E4 (πλησίον ΕΛΠΕ)** όπου **παρουσιάζονται υψηλές συγκεντρώσεις σε χαμηλής ταχύτητας ανέμους από διαφορετικές κατευθύνσεις, υποδεικνύοντας την παρουσία της πηγής πλησίον του σημείου.**



Σχήμα 5.4: Συσχέτιση της συνεισφοράς της πηγής που αντιστοιχεί **σε δραστηριότητες με εκπομπές οσμηρών ενώσεων** με την διεύθυνση και την ταχύτητα του ανέμου στα σημεία E1, E2 και E4.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Almeida-Silva, M., Faria, T., Almeida, S.M., Saraga, D., Maggos, T., Wolterbeek, T., 2016. Source apportionment of indoor PM₁₀ in elderly care center. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (8), 7814–7827.
- Amato, F., Alastuey, A., Karanasiou, A., ... Harrison, R.M., ... Querol, X., 2016. AIRUSE-LIFE+: a harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities. *Atmos. Chem. Phys.* 16 (5), 3289–3309.
- Argyropoulos, G., Samara, C., Diapouli, E., Eleftheriadis, K., Papaoikonomou, K., Kungolos, A., 2017. Source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} in major urban Greek agglomerations using a hybrid source-receptor modeling process. *Sci. Total Environ.* 601–602, 906–917.
- Bari et al., 2015. Source apportionment of indoor and outdoor volatile organic compounds at homes in Edmonton, Canada. *Building and Environment* 90, 114–124
- Carslaw, D.C., Ropkins, K., 2012. Open air-an R package for air quality data analysis. *Environ. Model. Softw.* 27–28, 52–61.
- Hopke PK, K. Ito, T. Mar, W.F. Christensen, D.J. Eatough and R.C. Henry et al. (2006) PM source apportionment and health effects: 1. Intercomparison of source apportionment results, *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology* 16, 275–286
- Leuchner et al., 2010. VOC source-receptor relationships in Houston during TexAQS-II. *Atmospheric Environment* 44, 4056–4067
- Miller et al., 2011. Spatial Variability and Application of Ratios between BTEX in Two Canadian Cities. *Scientific World Journal*. 2011; 11: 2536–2549.
- Mircea, M., Calori, G., Pirovano, G. and Belis, C., 2020. European guide on air pollution source apportionment for particulate matter with source oriented models and their combined use with receptor models , EUR 30082 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2020, ISBN 978-92-76-10698-2 (online), doi:10.2760/470628 (online), JRC119067.
- Paatero P, 1997. Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemometr. Intelligent Lab. Syst.* 6037: 23–35
- Paatero, P and Tapper U., 1993. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 5:111–126.
- Pérez, N., Pey, J., Reche, C., Alastuey, A., Querol, X., 2016. Impact of harbour emissions on ambient PM₁₀ and PM_{2.5} in Barcelona (Spain): evidences of secondary aerosol formation within the urban area. *Sci. Total Environ.* 571, 237–250.

Pey, J., Pérez, N., Cortés, J., Alastuey, A., Querol, X., 2013. Chemical fingerprint and impact of shipping emissions over a western Mediterranean metropolis: primary and aged contributions. *Sci. Total Environ.* 463–464, 497–507.

Polissar A.V., P.K Hopke, W.C. Malm, J.F. Sisler. Atmospheric Aerosol over Alaska: 2. Elemental Composition and Sources, *J. Geophys. Res.* 103: 19. 045-19;057

Salameh, D., Detournay, A., Pey, J., Pérez, N., Liguori, F., Saraga, D., Bove, M.C., Brotto, P., Cassola, F., Massabò, D., Latella, A., Pillon, S., Formenton, G., Patti, S., Armengaud, A., Piga, D., Jaffrezo, J.L., Bartzis, J., Tolis, E., Prati, P., Querol, X., Wortham, H., Marchand, N., 2015. PM_{2.5} chemical composition in five European Mediterranean cities: a 1-year study. *Atmos. Res.*, 155, 102-117.

Saraga, D., Tolis, E., Maggos, T., Vasilakos C., Bartzis, J., 2019. PM_{2.5} source apportionment for the port city of Thessaloniki, Greece. *Science of the Total Environment* 650 (2): 2337-2354

Viana, M., Kuhlbusch, T.A.J., Querol, X., Alastuey, A., Harrison, R.M., Hopke, P.K., et al., 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results. *J. Aerosol Sci.* 39 (10), 827–849.

Waked, A., Favez, O., Alleman, L.Y., ... Jaffrezo, J.-L., ... Leoz-Garziandia, E., 2014. Source apportionment of PM₁₀ in a north-western Europe regional urban background site (Lens, France) using positive matrix factorization and including primary biogenic emissions. *Atmos. Chem. Phys.* 14 (7), 3325–3346.

Wang et al., 2012. Characterization of volatile organic compounds in the urban area of Beijing from 2000 to 2007. *Journal of Environmental Sciences*, 24, Issue 1, 95-101

Yurdakul et al., 2013. Volatile organic compounds in suburban Ankara atmosphere, Turkey: Sources and variability. *Atmospheric Research*, Volumes 120–121, 298-31