

Εξειδικευμένες Μετρήσεις Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά (με έμφαση πέριξ του λιμανιού) – Ποιοτική και Ποσοτική Διευκρίνιση Πηγών Ρύπανσης



Παραδοτέο Π.Γ.1

Ακρωνύμιο	PiraeusAQ
Πλήρης Τίτλος	Εξειδικευμένες Μετρήσεις Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά (με έμφαση πέριξ του λιμανιού) - Ποιοτική και Ποσοτική Διευκρίνιση Πηγών Ρύπανσης

Παραδοτέο	Αριθμός	Π.Γ.1	Τίτλος Π.	Βάση δεδομένων και ποιοτική αξιολόγηση μετρήσεων και χημικών αναλύσεων		
Φάση Έργου	Αριθμός	Γ	Τίτλος Φ.	Χημικές αναλύσεις και στατιστική επεξεργασία αποτελεσμάτων – αξιολόγηση		
Ημερομηνία Παράδοσης	Συμβατική		M24	Ακριβής	07.09.2020	
Κατάσταση Παραδοτέου	Τελικό					
Είδος Παραδοτέου	Έκθεση και Βάση Δεδομένων					
Διανομή	Περιφέρεια Αττικής					
Φορέας Υλοποίησης	ΙΕΠΒΑ-ΕΑΑ					
Προετοιμασία	Δρ. Γεώργιος Γρίβας, Δρ. Ελένη Λιακάκου, Ιάσων Σταυρούλας, Παναγιώτης Καλκαβούρας					
Συνεισφορά	Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, Τμήμα Χημείας, Πανεπιστήμιο Κρήτης Τμήμα Ελέγχου Μετρήσεων και Υδροοικονομίας Περιβάλλοντος, Π.Ε. Πειραιώς, Δ/ση Περιβάλλοντος και Κλιματικής Αλλαγής					
Διασφάλιση Ποιότητας	Δρ. Ευάγγελος Γερασόπουλος					
Επικοινωνία	Δρ. Ευάγγελος Γερασόπουλος			Επιστημονικός Υπεύθυνος		
	Μεταξά και Β. Παύλου • 152 36 Πεντέλη					
	Email	egera@noa.gr		Phone	+30-2108109124	Fax

Περίληψη

Στόχος του παραδοτέου είναι η παρουσίαση και ποιοτική αξιολόγηση του συνόλου των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο του έργου, με ιδιαίτερη έμφαση στα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων στα φίλτρα PM_{2.5} (ετήσια περίοδος δειγματοληψίας) που συλλέχθηκαν κατά την τρίτη φάση του έργου.

Οι βασικές κατηγορίες χημικών συστατικών λεπτών αιωρούμενων σωματιδίων που εξετάστηκαν είναι:

- Κύρια ανθρακούχα συστατικά. Περιλαμβάνουν συγκεντρώσεις στοιχειακού και οργανικού άνθρακα από ανάλυση στα φίλτρα PM_{2.5} (ετήσια περίοδος), συγκεντρώσεις ολικού οργανικού αερολύματος από τον χημικό ειδοταυτοποιητή αερολυμάτων (ACSM) καθώς και αιθάλη από τις μετρήσεις αιθαλομέτρου (ACSM και αιθαλόμετρο που λειτούργησαν κατά τη διάρκεια των εντατικών περιόδων, σε ωριαία βάση).
- Ιοντικά σωματίδια: Περιλαμβάνουν συγκεντρώσεις 9 ανιόντων και κατιόντων που προκύπτουν από ανάλυση ιοντικής χρωματογραφίας στα φίλτρα PM_{2.5}. Επίσης, τα ιοντικά συστατικά (4 ιόντα) που μετρώνται από το ACSM.
- Μεταλλικά στοιχεία και ιχνοστοιχεία, όπως προκύπτουν από την ανάλυση φασματομετρίας μάζας επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος στα φίλτρα PM_{2.5} (14 στοιχεία).
- Πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, όπως προκύπτουν από ανάλυση αέριας χρωματογραφίας / φασματομετρίας μάζας (19 ομόλογες ενώσεις).

Η ποιοτική αξιολόγηση περιλαμβάνει:

- Την αξιολόγηση των μετρούμενων επιπέδων σε σχέση με πρότυπα και τη βιβλιογραφία.
- Την αρχική ποιοτική ανίχνευση πηγών με μελέτη των χρονικών διακυμάνσεων, χρήση ενδο-στοιχειακών συσχετίσεων (inter-species correlations) και υπολογισμό παραγόντων εμπλουτισμού (enrichment factors) για τα σωματιδιακά συστατικά.
- Την ανίχνευση της επίδρασης μετεωρολογικών παραγόντων στις συγκεντρώσεις χημικών συστατικών.
- Τη διερεύνηση της χωρικής διακύμανσης των επιπέδων σωματιδιακών και αέριων ρύπων στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά, όπως καταγράφηκε κατά τις δυο περιόδους εντατικών μετρήσεων (χειμερινή – θερινή).

Τα αποτελέσματα αποτελούν σύνθεση των διαφόρων τεχνικών που ακολουθήθηκαν για τον χαρακτηρισμό της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην περιοχή και χρησιμοποιούνται ως βάση για την πιο εξειδικευμένη ανάλυση ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης πηγών (Παραδοτέο Π.Β.2).

Πίνακας Περιεχομένων

Ακρωνύμια και Συντομογραφίες	iv
Κατάλογος Πινάκων	vi
Κατάλογος Γραφημάτων – Εικόνων	viii
1. Μετρήσεις και αναλύσεις ατμοσφαιρικής χημικής σύστασης	1
1.1. Μεθοδολογία	1
1.1.1. Θέση Μέτρησης	1
1.1.2. Δειγματοληψία και διαχείριση φίλτρων PM _{2.5}	2
1.1.3. Ανάλυση για στοιχειακό και οργανικό άνθρακα	2
1.1.4. Ιοντική ανάλυση	3
1.1.5. Στοιχειακή ανάλυση	3
1.1.6. Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	4
1.1.7. Online χημική σύσταση με χρήση φασματομετρίας μάζας αερολυμάτων	4
1.1.8. Online μετρήσεις BC με χρήση αιθαλομέτρου πολλαπλού μήκους κύματος	5
1.1.9. Συμπληρωματικά δεδομένα ρύπανσης στην περιοχή του Πειραιά	5
1.2. Ποιοτικός έλεγχος μετρήσεων και αναλύσεων	7
1.3. Ανθρακούχα συστατικά	14
1.4. Ιοντική σύσταση	17
1.5. Στοιχειακή ανάλυση	20
1.6. Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ)	23
2. Ποιοτική αξιολόγηση ατμοσφαιρικής ρύπανσης	26
2.1. Χαρακτηριστικά χρονικής διακύμανσης	26
2.1.1. Ετήσιες χρονοσειρές και μηνιαία διακύμανση	26
2.1.2. Εποχική διακύμανση συγκεντρώσεων	34
2.1.3. Εβδομαδιαία διακύμανση συγκεντρώσεων	38
2.1.4. Ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων	41

2.2.	Συσχετίσεις μεταξύ σωματιδιακών συστατικών και αέριων ρύπων	45
2.3.	Διερεύνηση ανθρωπογενούς ή φυσικής προέλευσης μεταλλικών ιχνοστοιχείων (συντελεστές εμπλουτισμού – enrichment factors).....	49
2.4.	Επίδραση μετεωρολογικών συνθηκών.....	51
2.5.	Χωρική διακύμανση επιπέδων	59
Βιβλιογραφία		67

Ακρωνύμια και Συντομογραφίες

Ακρωνύμιο	Περιγραφή
ACSM	Αναλυτής χημικής ειδοταυτοποίησης αερολυμάτων (Aerosol Chemical Speciation Monitor)
B(a)P	Βενζο(α)πυρένιο (Benzo(a)Pyrene)
BC	Αιθάλη ή “Μαύρος” Άνθρακας (Black Carbon)
BC _{bb}	Αιθάλη προερχόμενη από καύση βιομάζας (Biomass Burning – BB)
BC _{ff}	Αιθάλη προερχόμενη από καύση ορυκτών καυσίμων (Fossil Fuel – FF)
BDL	Συγκέντρωση χαμηλότερη του ορίου ανίχνευσης (Below Detection Limit)
C ₂ O ₄ ²⁻	Οξαλικό ανιόν
C ₆ H ₆	Βενζόλιο
CC	Ανθρακούχες σωματιδιακές ενώσεις (Carbonaceous Compounds)
CO	Μονοξείδιο του Άνθρακα
DL	Όριο Ανίχνευσης (Detection Limit)
EC	Στοιχειακός Άνθρακας (Elemental Carbon)
EF	Συντελεστής εμπλουτισμού σε σχέση με τη σύσταση του φλοιού της γης (Enrichment Factor)
GC - MS	Αέρια Χρωματογραφία – Φασματομετρία Μάζας (Gas Chromatography – Mass Spectrometry)
IARC	International Agency for Research on Cancer
IC	Ιοντική Χρωματογραφία (Ion Chromatography)
ICP-MS	Φασματομετρία Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry)
MAAP	Φωτόμετρο Απορρόφησης Πολλαπλής Γωνίας (Multi-Angle Absorption Photometer)
MD	Ορυκτή Σκόνη (Mineral Dust)
NO	Μονοξείδιο του Αζώτου
NO ₂	Διοξείδιο του Αζώτου
NO _x	Οξείδια Αζώτου (NO και NO ₂)

OA	Οργανικό Αερόλυμα (Organic Aerosol)
OC	Οργανικός Άνθρακας (Organic Carbon)
O ₃	Όζον
PM ₁	Αιωρούμενα σωματίδια με ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρο έως 1μm
PM ₁₀	Αιωρούμενα σωματίδια με ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρο έως 10μm
PM _{10-2.5}	Αδρά Σωματίδια (PM ₁₀ μείον PM _{2.5})
PM _{2.5}	Αιωρούμενα σωματίδια με ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρο έως 2.5 μm
RH	Σχετική υγρασία αέρα
SIA	Δευτερογενές Ανόργανο Αερόλυμα (Secondary Inorganic Aerosol)
SOA	Δευτερογενές Οργανικό Αερόλυμα (Secondary Organic Aerosol)
SOC	Δευτερογενής Οργανικός Άνθρακας (Secondary Organic Carbon)
SO ₂	Διοξείδιο του Θείου
SS	Θαλάσσιο Άλας (Sea Salt)
T	Θερμοκρασία Αέρα
WS	Μέτρο οριζόντιας ταχύτητας ανέμου (Wind Speed)
EAA	Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών
ΕΔΠΑΡ	Εθνικό Δίκτυο Παρακολούθησης Ατμοσφαιρική Ρύπανσης
Π-1	Κεντρική θέση ελέγχου στο κτήριο ΗΣΑΠ στον Πειραιά
Π-2	Θέση μέτρησης (αστική υποβάθρου) στο π. ΤΕΙ Πειραιά (ΠΑΔΑ), στην περιοχή Αγ. Ιωάννη Ρέντη
Π-3	Θέση μέτρησης (αστική υποβάθρου) στον Πολυχώρο Λιπασμάτων, στη Δραπετσώνα
ΠΑΥ	Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons – PAHs)
ΠΕΙ-1	Σταθμός μέτρησης (αστικός κυκλοφορίας) του ΕΔΠΑΡ/ΥΠΕΝ, στο κέντρο του Πειραιά (Αγ. Τριάδα)
ΠΟΥ	Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (World Health Organization – WHO)
Σ-ΠΑΥ	Αθροιστική συγκέντρωση 19 ΠΑΥ που αναλύθηκαν
ΥΠΕΝ	Υπουργείο Περιβάλλοντος και Ενέργειας

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1. Όρια ανίχνευσης χημικών ειδών που αναλύθηκαν και ποσοστό δειγμάτων με συγκέντρωση χαμηλότερη του αντίστοιχου ορίου ανίχνευσης.	7
Πίνακας 2. Στατιστικά για συγκεντρώσεις ($\mu\text{gC m}^{-3}$) ανθρακούχων σωματιδίων, όπως προσδιορίστηκαν κατά την ετήσια περίοδο δειγματοληψιών και κατά τις εντατικές περιόδους μετρήσεων.	14
Πίνακας 3. Στατιστικά για συγκεντρώσεις ($\mu\text{g m}^{-3}$) κύριων σωματιδιακών ιόντων, όπως προσδιορίστηκαν κατά την ετήσια περίοδο δειγματοληψιών.	17
Πίνακας 4. Στατιστικά για συγκεντρώσεις (ng m^{-3}) μεταλλικών ιχνοστοιχείων, όπως προσδιορίστηκαν κατά την ετήσια περίοδο δειγματοληψιών.	20
Πίνακας 5. Στατιστικά για συγκεντρώσεις (ng m^{-3}) πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, όπως προσδιορίστηκαν σε επιλεγμένα δείγματα, ομοιόμορφα κατανεμημένα κατά την ετήσια περίοδο δειγματοληψιών.	23
Πίνακας 6. Εποχική διακύμανση μέσων συγκεντρώσεων ($\mu\text{g m}^{-3}$) $\text{PM}_{2.5}$ και κύριων συστατικών τους (ανθρακούχα συστατικά, ιόντα) στον Πειραιά, ανά ψυχρή-θερμή περίοδο. BC και OA όπως καταγράφονται από αιθαλόμετρο και ACSM για τις αντίστοιχες εντατικές περιόδους. Σε παρένθεση οι τυπικές αποκλίσεις με βάση τις 24-ωρες τιμές.	34
Πίνακας 7. Εποχική διακύμανση μέσων συγκεντρώσεων (ng m^{-3}) μεταλλικών ιχνοστοιχείων και ΠΑΥ στα σωματίδια $\text{PM}_{2.5}$ στον Πειραιά, ανά ψυχρή-θερμή περίοδο. Σε παρένθεση οι τυπικές αποκλίσεις με βάση τις 24-ωρες τιμές.	35
Πίνακας 8. Εβδομαδιαία διακύμανση μέσων συγκεντρώσεων ($\mu\text{g m}^{-3}$) $\text{PM}_{2.5}$ και κύριων συστατικών τους (ανθρακούχα συστατικά, ιόντα) στον Πειραιά, ανά καθημερινές/Σαββατοκύριακα. Σε παρένθεση οι τυπικές αποκλίσεις με βάση τις 24-ωρες τιμές.	38
Πίνακας 9. Εβδομαδιαία διακύμανση μέσων συγκεντρώσεων (ng m^{-3}) μεταλλικών ιχνοστοιχείων και ΠΑΥ στον Πειραιά, ανά καθημερινές/Σαββατοκύριακα. Σε παρένθεση οι τυπικές αποκλίσεις με βάση τις 24-ωρες τιμές.	39
Πίνακας 10. Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (Pearson r) μεταξύ των συγκεντρώσεων των συστατικών $\text{PM}_{2.5}$	46
Πίνακας 11. Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (Pearson r) μεταξύ των συγκεντρώσεων συστατικών $\text{PM}_{2.5}$ και αέριων ρύπων στον σταθμό ΕΔΠΑΡ Πειραιά (ΠΕΙ-1).	47
Πίνακας 12. Στατιστικά για μετεωρολογικές παραμέτρους, όπως προσδιορίστηκαν στον Πειραιά κατά την ετήσια περίοδο δειγματοληψιών και κατά τις εντατικές περιόδους μετρήσεων.	51

Πίνακας 13. Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (Pearson r) μεταξύ σωματιδιακών συστατικών και βασικών μετεωρολογικών παραμέτρων στον Πειραιά (συγκρίσεις μέσων 24-ωρων τιμών)	52
--	----

Κατάλογος Γραφημάτων – Εικόνων

Χάρτης 1. Θέση μετρήσεων για τον χαρακτηρισμό της χημικής σύστασης αερολυμάτων στο κέντρο του Πειραιά (κτήριο ΗΣΑΠ).....	1
Σχήμα 1. Σύγκριση 24-ωρων συγκεντρώσεων EC (φίλτρα $PM_{2.5}$) και BC (αιθαλόμετρο), στο κέντρο του Πειραιά.....	8
Σχήμα 2. Σύγκριση 24-ωρων συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα (OC, φίλτρα $PM_{2.5}$) και οργανικού αερολύματος (OA, ACSM), στο κέντρο του Πειραιά.	9
Σχήμα 3. Σύγκριση 24-ωρων συγκεντρώσεων θεικών ιόντων, αμμωνίου και νιτρικών ιόντων, όπως προκύπτουν από ανάλυση σε φίλτρα $PM_{2.5}$ (άξονας x) και μετρήσεις ACSM (άξονας y), στο κέντρο του Πειραιά.....	10
Σχήμα 4. Σύγκριση μεταξύ συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ όπως μετρώνται από την πρότυπη σταθμική μέθοδο και όπως προκύπτουν από την ανασύσταση μάζας με βάση την προσδιοριζόμενη χημική σύσταση.....	11
Σχήμα 5. Σύγκριση 24-ωρων συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ όπως καταγράφονται στη κεντρική θέση Π-1 με σταθμική μέθοδο (δειγματοληψίες φίλτρων) και στον σταθμό ΠΕΙ-1 του δικτύου του ΕΔΠΑΡ/ΥΠΕΝ με μέθοδο εξασθένησης ακτινοβολίας β (Beta).	12
Σχήμα 6. Σύγκριση 24-ωρων συγκεντρώσεων PM_{10} όπως καταγράφονται στην κεντρική θέση Π-1 και στον σταθμό ΠΕΙ-1 του δικτύου του ΕΔΠΑΡ/ΥΠΕΝ με μέθοδο εξασθένησης ακτινοβολίας β (Beta).	13
Σχήμα 7. Σύγκριση 24-ωρων συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ ($\mu g m^{-3}$) με σταθμική μέθοδο (δειγματοληψίες φίλτρων) και PM_{10} με μέθοδο εξασθένησης ακτινοβολίας β (Beta), στην κεντρική θέση Π-1.....	13
Σχήμα 8. Σύγκριση συγκεντρώσεων EC, OC για την ετήσια περίοδο δειγματοληψιών. 16	
Σχήμα 9. Σύγκριση συγκεντρώσεων σωματιδιακών ιόντων $nss-SO_4^{2-}$ (θειικά ιόντα μη-θαλάσσιας προέλευσης) και NH_4^+ , για την ετήσια περίοδο δειγματοληψιών.....	18
Σχήμα 10. Σύγκριση συγκεντρώσεων σωματιδιακών ιόντων K^+ και EC, κατά τους χειμερινούς μήνες δειγματοληψιών φίλτρων $PM_{2.5}$	19
Σχήμα 11. Σύγκριση συγκεντρώσεων βαναδίου και νικελίου στα σωματίδια $PM_{2.5}$ για την ετήσια περίοδο δειγματοληψίας.	21
Σχήμα 12. Σύγκριση συγκεντρώσεων αργιλίου και τιτανίου στα σωματίδια $PM_{2.5}$ για την ετήσια περίοδο δειγματοληψίας.	22
Σχήμα 13. Σύγκριση συγκεντρώσεων χαλκού και αντιμονίου στα σωματίδια $PM_{2.5}$ για την ετήσια περίοδο δειγματοληψίας.	22

Σχήμα 14. Σύγκριση συγκεντρώσεων Σ-ΠΑΥ και EC στα σωματίδια $PM_{2.5}$ για την ετήσια περίοδο δειγματοληψίας.	25
Σχήμα 15. Ετήσια χρονοσειρά συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ και εκτιμώμενων συγκεντρώσεων κύριων χημικών κατηγοριών σωματιδίων στον Πειραιά.	26
Σχήμα 16. Μέση μηνιαία διακύμανση συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ και εκτιμώμενων συγκεντρώσεων κύριων χημικών κατηγοριών σωματιδίων στον Πειραιά.	27
Σχήμα 17. Ετήσιες χρονοσειρές συγκεντρώσεων OC, EC καθώς και του μεταξύ τους λόγου (OC/EC).	28
Σχήμα 18. Ετήσιες χρονοσειρές συγκεντρώσεων δευτερογενών ανόργανων σωματιδίων (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+).	28
Σχήμα 19. Ετήσιες χρονοσειρές συγκεντρώσεων χαρακτηριστικών ιόντων θαλάσσιου αλάτος (Na^+ , Cl^-).	29
Σχήμα 20. Ετήσιες χρονοσειρές συγκεντρώσεων χαρακτηριστικών συστατικών ορυκτής σκόνης (Ca^{2+} , Al).	30
Σχήμα 21. Ετήσιες χρονοσειρές συγκεντρώσεων συστατικών σχετιζόμενων με καύση βιομάζας (K^+ , $C_2O_4^{2-}$, BC_{bb}), κατά τη χειμερινή περίοδο Δεκέμβριος 2018 – Ιανουάριος 2019.	31
Σχήμα 22. Ετήσιες χρονοσειρές συγκεντρώσεων βαναδίου και νικελίου.	31
Σχήμα 23. Ετήσιες χρονοσειρές συγκεντρώσεων χαλκού και αντιμονίου.	32
Σχήμα 24. Ετήσιες χρονοσειρές συγκεντρώσεων μαγγανίου και χρωμίου.	32
Σχήμα 25. Χρονοσειρές συγκεντρώσεων αθροίσματος ΠΑΥ (Σ-ΠΑΥ) και βενζο(α)πυρενίου, από ενδεικτικές μετρήσεις, ομοιόμορφα κατανεμημένες κατά τη διάρκεια του έτους δειγματοληψιών.	33
Σχήμα 26. 24-ωρη διακύμανση συγκεντρώσεων BC (αριθμητικός μέσος $\pm$ τυπικό σφάλμα), κατά τις δύο περιόδους εντατικών μετρήσεων στον Πειραιά.	41
Σχήμα 27. 24-ωρη διακύμανση συγκεντρώσεων PM_{10} (αριθμητικός μέσος $\pm$ τυπικό σφάλμα), στη θέση Π-1, κατά τη θερμή (Απρ. – Σεπ. 2019) και ψυχρή (Οκτ. 2019 – Μαρ. 2020) περίοδο.	42
Σχήμα 28. 24-ωρη διακύμανση συγκεντρώσεων OA (αριθμητικός μέσος $\pm$ τυπικό σφάλμα), κατά τις δύο περιόδους εντατικών μετρήσεων στον Πειραιά.	42
Σχήμα 29. 24-ωρη διακύμανση συγκεντρώσεων NO_3^- (αριθμητικός μέσος $\pm$ τυπικό σφάλμα), κατά τις δύο περιόδους εντατικών μετρήσεων στον Πειραιά.	43

Σχήμα 30. 24-ωρη διακύμανση συγκεντρώσεων SO_4^{2-} (αριθμητικός μέσος $\pm$ τυπικό σφάλμα), κατά τις δύο περιόδους εντατικών μετρήσεων στον Πειραιά.....	43
Σχήμα 31. 24-ωρη διακύμανση συγκεντρώσεων NH_4^+ (αριθμητικός μέσος $\pm$ τυπικό σφάλμα), κατά τις δύο περιόδους εντατικών μετρήσεων στον Πειραιά.....	44
Σχήμα 32. Συντελεστής εμπλουτισμού (Enrichment Factor: EF) για μεταλλικά ιχνοστοιχεία που ανιχνεύθηκαν στα φίλτρα συλλογής σωματιδίων $PM_{2.5}$ (χρωματισμός ανάλογα με τις περιοχές τιμών: <10, 10-100, >100).....	49
Σχήμα 33. Ροδόγραμμα συχνοτήτων επικράτησης ανέμων, κατά διεύθυνση και ταχύτητα, για την ψυχρή (αριστερά) και θερμή (δεξιά) περίοδο.....	54
Σχήμα 34. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συγκεντρώσεων ($\mu g\ m^{-3}$) $PM_{2.5}$ (Π-1) και NO_x (ΕΔΠΑΡ, ΠΕΙ-1) με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου.	54
Σχήμα 35. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συγκεντρώσεων ($\mu g\ m^{-3}$) EC (άνω) και OC (κάτω), με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου, για την ψυχρή (αριστερά) και θερμή (δεξιά) περίοδο του έτους.....	55
Σχήμα 36. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συγκεντρώσεων ($\mu g\ m^{-3}$) θειικού (αριστερά) και νιτρικού (δεξιά) ανιόντος στα σωματίδια $PM_{2.5}$, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).....	56
Σχήμα 37. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συγκεντρώσεων ($\mu g\ m^{-3}$) οξαλικού ανιόντος (αριστερά) και χλωριόντων (δεξιά) στα σωματίδια $PM_{2.5}$, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).....	56
Σχήμα 38. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συγκεντρώσεων ($ng\ m^{-3}$) αργιλίου (αριστερά) και συγκεντρώσεων ($\mu g\ m^{-3}$) ιόντων ασβεστίου (δεξιά), με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).....	57
Σχήμα 39. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συγκεντρώσεων ($ng\ m^{-3}$) χαλκού (αριστερά) και νικελίου (δεξιά), με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).....	57
Σχήμα 40. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συγκεντρώσεων ($ng\ m^{-3}$) μαγγανίου (αριστερά) και καδμίου (δεξιά), με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).....	58
Χάρτης 2. Θέσεις μέτρησης στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά, για την εξέταση της χωρικής διακύμανσης. Περιλαμβάνεται η κεντρική θέση ελέγχου (Π-1), οι περιφερειακές θέσεις κατά τη διάρκεια των εντατικών περιόδων (Π-2, Π-3) και ο σταθμός κυκλοφορίας του ΕΔΠΑΡ (ΠΕΙ-1).	59
Σχήμα 41. Ωριαία διακύμανση συγκεντρώσεων BC σε θέσεις στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά, κατά τη διάρκεια των δυο εντατικών περιόδων (χειμερινή – θερινή).	60

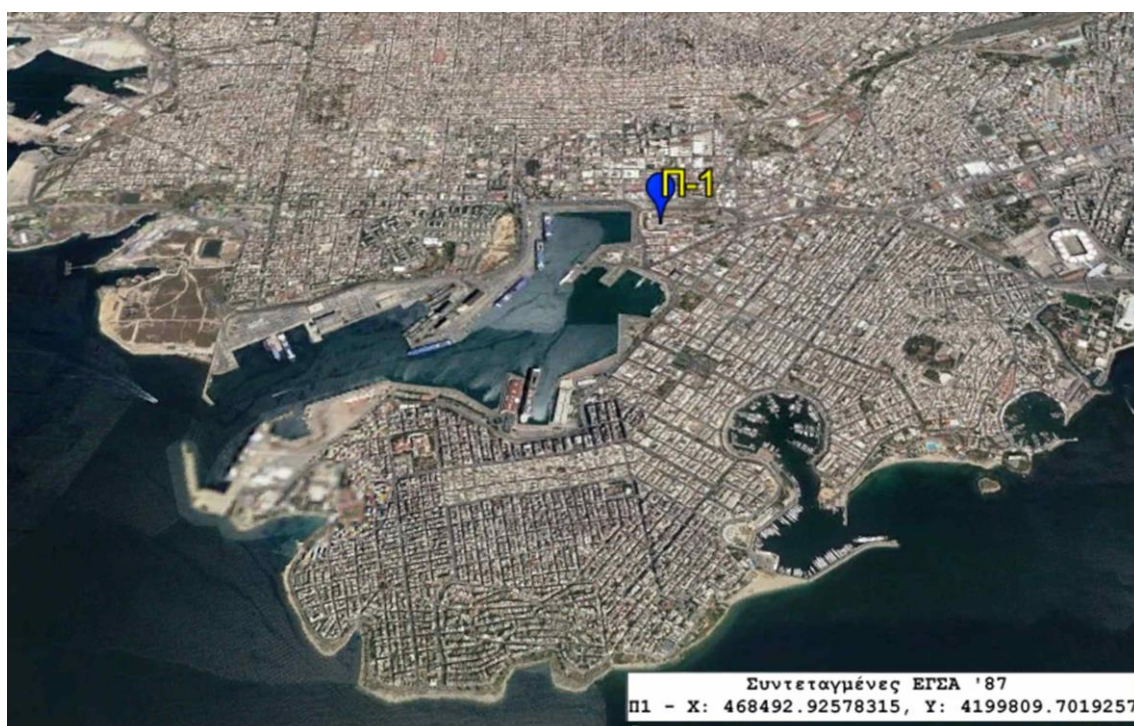
Σχήμα 42. Σύγκριση ωριαίων συγκεντρώσεων BC σε αστικές θέσεις κυκλοφορίας (Π-1) και υποβάθρου (Π-3), στην περιοχή του Πειραιά, συνδυαστικά για τις δύο εντατικές περιόδους.	61
Σχήμα 43. Ωριαία διακύμανση συγκεντρώσεων CO σε θέσεις στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά, κατά τη διάρκεια των δυο εντατικών περιόδων (χειμερινή – θερινή). ...	61
Σχήμα 44. Σύγκριση ωριαίων συγκεντρώσεων CO σε αστικές θέσεις υποβάθρου (Π-2, Π-3), στην περιοχή του Πειραιά, κατά τη χειμερινή εντατική περίοδο.	62
Σχήμα 45. Ωριαία διακύμανση συγκεντρώσεων SO ₂ σε θέσεις στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά, κατά τη διάρκεια της θερινής εντατικής περιόδου.	63
Σχήμα 46. Ωριαία διακύμανση συγκεντρώσεων NO ₂ σε θέσεις στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά, κατά τη διάρκεια των δυο εντατικών περιόδων (χειμερινή – θερινή). ...	63
Σχήμα 47. Σύγκριση ωριαίων συγκεντρώσεων NO ₂ σε θέσεις μέτρησης στην περιοχή του Πειραιά, κατά τη χειμερινή εντατική περίοδο.	64
Σχήμα 48. Σύγκριση ωριαίων συγκεντρώσεων NO ₂ σε αστικές θέσεις κυκλοφορίας (ΠΕΙ-1) και υποβάθρου (Π-3), στην περιοχή του Πειραιά, συνδυαστικά για τις δύο εντατικές περιόδους.	65
Σχήμα 49. Ωριαία διακύμανση συγκεντρώσεων O ₃ σε θέσεις στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά, κατά τη διάρκεια των δυο εντατικών περιόδων (χειμερινή – θερινή).	65
Σχήμα 50. Σύγκριση ωριαίων συγκεντρώσεων O ₃ σε αστικές θέσεις κυκλοφορίας (ΠΕΙ-1) και υποβάθρου (Π-3), στην περιοχή του Πειραιά, συνδυαστικά για τις δύο εντατικές περιόδους.	66

1. Μετρήσεις και αναλύσεις ατμοσφαιρικής χημικής σύστασης

1.1. Μεθοδολογία

1.1.1. Θέση Μέτρησης

Οι μετρήσεις για τη χημική σύσταση του ατμοσφαιρικού αερολύματος στην περιοχή του Πειραιά πραγματοποιήθηκαν στην κεντρική θέση ελέγχου (Π-1), πλησίον του κεντρικού λιμένα, στο μέγαρο της ΣΤΑ.ΣΥ. (ΗΣΑΠ). Η χωροθέτηση, η εγκατάσταση και τα χαρακτηριστικά λειτουργίας των οργάνων στη θέση Π-1 έχουν περιγραφεί αναλυτικά στα Παραδοτέα Π.Β.1 και Π.Β.3. Στον ακόλουθο χάρτη αποτυπώνεται η θέση μέτρησης Π-1 και οι συντεταγμένες της.



Χάρτης 1. Θέση μετρήσεων για τον χαρακτηρισμό της χημικής σύστασης αερολυμάτων στο κέντρο του Πειραιά (κτήριο ΗΣΑΠ).

Οι 24-ωρες δειγματοληψίες φίλτρων $PM_{2.5}$ πραγματοποιήθηκαν με χρήση δειγματολήπτη χαμηλής ογκομετρικής παροχής που εγκαταστάθηκε στο υπέρωο του κτηρίου (σε ύψος περίπου 20 m), ενώ οι μετρήσεις υψηλής χρονικής ανάλυσης για τη χημική σύσταση αερολυμάτων (ACSM και αιθαλόμετρο) πραγματοποιήθηκαν στο επίπεδο του ημιώροφου του κτηρίου (σε ύψος περίπου 9 m). Ο χαρακτηρισμός της θέσης, λόγω της χωροθέτησης της στο κέντρο του Πειραιά και κοντά σε οδικές αρτηρίες, είναι αστικός-κυκλοφορίας, ενώ οι μετρήσεις των φίλτρων $PM_{2.5}$, λόγω του μεγαλύτερου ύψους δειγματοληψίας (περί τα 20 m), παρέχουν σχετικά καλύτερη αντιπροσώπευση των επιπέδων σε ευρύτερη χωρική κλίμακα.

1.1.2. Δειγματοληψία και διαχείριση φίλτρων PM_{2.5}

Όλες οι δειγματοληψίες πραγματοποιήθηκαν σε φίλτρα ινών χαλαζία (Quartz-Fiber), διαμέτρου 47mm και επιφάνειας δειγματοληψίας 13,2025 cm² (Flex Tissuquartz, Pall). Τα φίλτρα ινών χαλαζία είναι τα μόνα κατάλληλα για την πραγματοποίηση του συνόλου των χημικών αναλύσεων που προβλέπονται στο έργο (ιόντα, στοιχειακή σύσταση, οργανικές ενώσεις). Τα φίλτρα μεταφέρονται από και προς τη θέση μέτρησης με κατάλληλη συσκευασία για την αποφυγή επιμολύνσεων και ζυγίζονται πριν και μετά τη δειγματοληψία σε ζυγό διακριτικής ικανότητας 1 µg (MX-5, Mettler-Toledo Inc.). Πριν και μετά από κάθε ζύγιση, τα φίλτρα εξισορροπούνται για 48 ώρες σε καθορισμένες συνθήκες θερμοκρασίας και σχετικής υγρασίας (20 ± 3°C, 45 ± 5%, αντίστοιχα). Έως τη μεταφορά τους για χημική ανάλυση, τα φίλτρα παραμένουν σε χώρο ελεγχόμενης θερμοκρασίας. Όλες οι χημικές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο εξειδικευμένο Εργαστήριο Περιβαλλοντικών Χημικών Διεργασιών, του Τμήματος Χημείας του Παν/μιου Κρήτης.

Εκτός από τα φίλτρα ενεργού δειγματοληψίας, συλλέχθηκαν και λευκά φίλτρα πεδίου (field blanks), σε συχνότητα ενός ανά δεκαπέντε (15) δείγματα. Τα λευκά φίλτρα χρησιμοποιούνται στις χημικές αναλύσεις για πραγματοποίηση διορθώσεων (υπόβαθρο φίλτρου, πιθανές επιμολύνσεις) και για τον υπολογισμό των ορίων ανίχνευσης, τα οποία είναι απαραίτητα για τον υπολογισμό των αβεβαιοτήτων των μετρήσεων στα μοντέλα ανίχνευσης/ποσοτικοποίησης πηγών. Συλλέχθηκαν επίσης λευκά εργαστηρίου (lab blanks), τα οποία δε μεταφέρονται στο πεδίο αλλά παραμένουν στις ελεγχόμενες συνθήκες του θαλάμου ζύγισης.

Η συνολική διαδικασία δειγματοληψίας φίλτρων πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με τις προβλέψεις των προτύπων EN:12341 και EN:14907. Η διάρκεια των δειγματοληψιών είναι 24-ωρη (μεσάνυχτα – μεσάνυχτα). Τα φίλτρα που χρησιμοποιήθηκαν για τις χημικές αναλύσεις καλύπτουν την ετήσια περίοδο 8 Δεκεμβρίου 2018 – 8 Δεκεμβρίου 2019. Οι αναλύσεις για οργανικό και στοιχειακό άνθρακα, ιόντα και στοιχειακή σύσταση πραγματοποιήθηκαν σχεδόν στο σύνολο των δειγμάτων που συλλέχθηκαν (περίπου 300 δείγματα με πλήρη χημική ανάλυση). Επίσης, έγιναν αναλύσεις σε επιλεγμένα δείγματα (n = 58), ομοιόμορφα κατανεμημένα σε όλη τη διάρκεια του έτους δειγματοληψιών (συχνότητα 19% επί των έγκυρων φίλτρων, που υπερκαλύπτει την απαίτηση της οδηγίας 2008/50/EK για ενδεικτικές μετρήσεις).

1.1.3. Ανάλυση για στοιχειακό και οργανικό άνθρακα

Όλα τα φίλτρα (δείγματα και λευκά) αναλύθηκαν για στοιχειακό (EC) και οργανικό (OC) άνθρακα, με την τεχνική της θερμικής/οπτικής μετάδοσης (Thermal/Optical Transmission – TOT), χρησιμοποιώντας αναλυτή άνθρακα τύπου Sunset (Sunset Laboratories Inc.) [1]. Από κάθε φίλτρο χρησιμοποιήθηκε τμήμα επιφάνειας 1 cm². Οι συγκεντρώσεις OC και EC προσδιορίστηκαν χρησιμοποιώντας το πρωτόκολλο EUSAAR-2 (European Supersites for Atmospheric Aerosol Research) [2]. Το πρωτόκολλο προβλέπει τη θέρμανση του δείγματος σε τέσσερα στάδια (200, 300, 450 και 650°C) σε

αδρανή ατμόσφαιρα και εν συνεχεία σε τέσσερα στάδια (500, 550, 700, 850°C) σε οξειδωτικό περιβάλλον He/O₂. Σύμφωνα με τη μεθοδολογία, οι ημι-πτητικές ενώσεις οργανικού άνθρακα αναπτύσσονται στην πρώτη (αδρανή) φάση, ενώ στις υψηλές θερμοκρασίες της δεύτερης φάσης (οξειδωτική) πραγματοποιείται η καύση του στοιχειακού άνθρακα. Στην πράξη, ένα μέρος των οργανικών ενώσεων θα υποστεί πυρόλυση, με αποτέλεσμα να παραμείνει στο φίλτρο και να ανιχνευθεί στη δεύτερη φάση. Κατά συνέπεια, πραγματοποιείται διόρθωση για τον πυρολυτικό άνθρακα με την καταγραφή της μείωσης απορρόφησης ακτινοβολίας από το φίλτρο στην αρχική φάση (ενδεικτική του σχηματισμού πυρολυτικού άνθρακα). Τα τελικά αποτελέσματα διορθώθηκαν σύμφωνα με τη μέση τιμή των λευκών πεδίου της κάθε παρτίδας.

1.1.4. Ιοντική ανάλυση

Τα φίλτρα αναλύθηκαν για τα κύρια υδατοδιαλυτά ιοντικά συστατικά. Συγκεκριμένα, πραγματοποιήθηκε ανάλυση για 6 ανιόντα (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, C₂O₄²⁻, Br⁻, HPO₄²⁻) και 5 κατιόντα (Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺), με μεθοδολογία ιοντικής χρωματογραφίας (IC) [3]. Από κάθε φίλτρο, ένα τμήμα επιφάνειας 1,5 cm² διαλυτοποιήθηκε σε 10 ml υπερκάθαρου νερού (Nanopure Grade, 18,2MΩ-cm), σε λουτρό υπερήχων για 45 λεπτά. Στη συνέχεια τα διαλύματα εκχυλίζονται με χρήση φίλτρων σύριγγας για την αφαίρεση των μη-διαλυτοποιημένων συστατικών. Τα διηθημένα διαλύματα εισάγονται σε σύστημα ιοντικής χρωματογραφίας προς ανάλυση (DI-500, Dionex). Για τον προσδιορισμό των ανιόντων χρησιμοποιήθηκε χρωματογραφική στήλη Ion Pac AS4A-SC και προ-στήλη AG4A-SC, με καταστολέα υποβάθρου ASRS-300. Για τον προσδιορισμό των κατιόντων χρησιμοποιήθηκε στήλη Ion Pac CS12A και προ-στήλη CG12A, με καταστολέα CSRS-300.

Επισημαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις των ιόντων βρωμίου (Br⁻) και των όξινων φωσφορικών ιόντων (HPO₄²⁻) βρέθηκαν χαμηλότερες του κατωτάτου ορίου ανίχνευσης της μεθόδου στη μεγάλη πλειοψηφία των φίλτρων (98,2% και 96,4% για τα δύο ιόντα, αντίστοιχα). Κατά συνέπεια η συνεισφορά τους στον χαρακτηρισμό της σωματιδιακής μάζας θεωρήθηκε αμελητέα και δεν εξετάζεται περαιτέρω.

1.1.5. Στοιχειακή ανάλυση

Τα φίλτρα αναλύθηκαν ως προς τη στοιχειακή τους σύσταση με χρήση μεθοδολογίας Φασματομετρίας Μάζας Επαγωγικά Συζευγμένου Πλάσματος (ICP-MS). Προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις 14 κυρίων στοιχείων που ανιχνεύονται τυπικά στα αιωρούμενα σωματίδια με τη συγκεκριμένη μεθοδολογία (Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sb, Pb). Για τον προσδιορισμό τους, σε ένα τμήμα φίλτρου επιφάνειας 3 cm² πραγματοποιήθηκε όξινη χώνευση με χρήση πυκνού νιτρικού οξέος. Η χώνευση έγινε σε δοχεία Teflon, σε ένα σύστημα μικροκυμάτων με καθορισμένες συνθήκες διάρκειας, ισχύος ακτινοβολίας και θερμοκρασίας [4]. Τα διαλύματα που προκύπτουν αναλύονται σε διάταξη ICP-MS (Perkin Elmer NexION 300X). Στα δείγματα προστίθεται

εσωτερικό πρότυπο γνωστής συγκέντρωσης Ινδίου (In) πριν την ανάλυση. Οι συγκεντρώσεις διορθώθηκαν με βάση τη μέση τιμή των λευκών πεδίου της κάθε παρτίδας που αναλύεται.

1.1.6. Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες

Η ανάλυση για τον προσδιορισμό των πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (ΠΑΥ) έγινε με χρήση μεθοδολογίας αέριας χρωματογραφίας με ανίχνευση φασματομετρίας μάζας (GC-MS). Προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις 19 ομολόγων ΠΑΥ με μοριακά βάρη από 128 (ναφθαλένιο) έως 300 (κορωνένιο) [5]. Για κάθε δείγμα, τμήμα του φίλτρου εκχυλίσθηκε σε διάταξη τύπου Dionex AS 300, με χρήση μίγματος κυκλοεξανίου/διχλωρομεθανίου (1/1). Τα εκχυλίσματα καθαρίζονται σε στήλη silica. Η έκλυση των ΠΑΥ γίνεται με μίγμα 10 ml εξανίου /οξικού αιθυλεστέρα (9/1). Σαν εσωτερικό πρότυπο χρησιμοποιείται δευτεριωμένο περυλένιο D12. Ο προσδιορισμός των ΠΑΥ έγινε σε σύστημα αέριας χρωματογραφίας (Agilent 5890N) με στήλη Agilent J&W DB-5MS και ανιχνευτή Agilent Mass Selective Detector 5973. Ο φασματομετρικός προσδιορισμός πραγματοποιήθηκε με χρήση προγράμματος Selective Ion Monitoring (SIM).

1.1.7. Online χημική σύσταση με χρήση φασματομετρίας μάζας αερολυμάτων

Πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις χημικής σύστασης σε υψηλή χρονική ανάλυση (κατά τη διάρκεια της χειμερινής και θερινής εντατικής καμπάνιας μετρήσεων) με χρήση του χημικού ειδοταυτοποιητή αερολυμάτων ACSM (Aerodyne Inc.) [6], όργανο το οποίο χρησιμοποιεί τεχνολογία φασματομετρίας μάζας αερολυμάτων (AMS). Οι μετρήσεις πραγματοποιούνται σε σωματίδια διαμέτρου μικρότερης του 1 μm . Επισημαίνεται ότι, καθώς η μάζα που συγκεντρώνεται στην ενδιάμεση περιοχή (1-2,5 μm) είναι ελάχιστη (μερικά $\mu\text{g m}^{-3}$) σύμφωνα με τις τυπικές κατανομές μάζας αιωρούμενων σωματιδίων, τα αποτελέσματα που προκύπτουν από το ACSM μπορούν να συγκρίνονται, κατά περίπτωση, με τα αποτελέσματα χημικής σύστασης σε $\text{PM}_{2.5}$. Η ανάλυση του ACSM επικεντρώνεται στο εύτηκτο (non-refractory) κλάσμα των σωματιδίων PM_{10} , που αεριοποιείται σχετικά εύκολα με θέρμανση. Κατά συνέπεια, προσδιορίζονται οι συγκεντρώσεις οργανικού αερολύματος (OA) και των κύριων σωματιδιακών ιόντων (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NH_4^+). Επίσης, παρέχονται από το ACSM αναλυτικά φάσματα μάζας για το οργανικό αερόλυμα.

Το όργανο αποτελείται από τρεις θαλάμους που διατηρούνται σε υψηλό κενό. Το δείγμα αέρα εισέρχεται στους θαλάμους, με χαμηλή ροή ($85 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) από οπή διαμέτρου 100 μm στην είσοδο του οργάνου. Το δείγμα κατόπιν διέρχεται μέσω αεροδυναμικού φακού σωματιδίων που εστιάζει τη ροή των σωματιδίων σε λεπτή δέσμη. Η δέσμη προσπίπτει σε ερυθροπυρωμένη ($\approx 600^\circ\text{C}$) πλάκα βολφραμίου, όπου το εύτηκτο σωματιδιακό κλάσμα εξαχνώνεται. Οι ατμοί που προκύπτουν θραυματοποιούνται και ιοντίζονται, μέσω πρόσκρουσης ηλεκτρονίων (electron impact ionization). Στη συνέχεια τα ιοντικά θραύσματα διαχωρίζονται σύμφωνα με τον

λόγο μάζας προς φορτίο (m/z) διαμέσου ενός τετραπόλου φασματόμετρου μάζας και τέλος οδηγούνται στον ανιχνευτή. Αντίστοιχη διαδικασία προσδιορισμού πραγματοποιείται εναλλάξ και για το ελεύθερο σωματιδίων αέριο ρεύμα εισόδου, ώστε να είναι δυνατή η διόρθωση υποβάθρου. Σαν εσωτερικό πρότυπο του συστήματος ανίχνευσης χρησιμοποιείται μικρή ποσότητα ναφθαλενίου, ένωση που εξαχνώνεται στις επικρατούσες συνθήκες και είναι παρούσα σε όλα τα λαμβανόμενα φάσματα (m/z : 128). Το όργανο παρέχει μετρήσεις ανά τριάντα λεπτά, από τις οποίες λαμβάνονται μέσες ωριαίες τιμές. Περιγραφή για την εγκατάσταση και λειτουργία του οργάνου παρέχεται στο Παραδοτέο Π.Β.3. Στην παρούσα ανάλυση χρησιμοποιούνται οι συγκεντρώσεις ΟΑ και ιόντων, ενώ τα οργανικά φάσματα αξιοποιούνται για την ανάλυση ανίχνευσης/ποσοτικοποίησης πηγών στο Παραδοτέο Π.Γ.2. Αναλυτική περιγραφή για τη μεθοδολογία και τον ποιοτικό έλεγχο των αποτελεσμάτων παρέχεται από τους Stavroulos et al. (2019) [7].

1.1.8. Online μετρήσεις BC με χρήση αιθαλομέτρου πολλαπλού μήκους κύματος

Οι μετρήσεις των συγκεντρώσεων αιθάλης (BC) πραγματοποιήθηκαν με χρήση ενός αιθαλομέτρου επτά μηκών κύματος (7-λ) τύπου AE-33 (Magee Scientific). Το αιθαλόμετρο είναι ένα φωτόμετρο απορρόφησης που βασίζεται στη συλλογή δείγματος σωματιδίων σε φιλτροταινία ινών χαλαζία και στη μέτρηση της εξασθένησης ακτινοβολίας που διέρχεται διαμέσου αυτής. Παρέχει μετρήσεις απορρόφησης σε επτά μήκη κύματος (370/470/520/590/660/880/950 nm) και σε πραγματικό χρόνο, με χρονική ανάλυση της τάξης του ενός λεπτού. Δεδομένου ότι στο εγγύς υπέρυθρο τμήμα του φάσματος, ο κυρίαρχος σωματιδιακός παράγοντας απορρόφησης είναι η αιθάλη ή “μαύρος άνθρακας”, με κατάλληλους υπολογισμούς και χρησιμοποιώντας συγκεκριμένο συντελεστή (cross-section) απορρόφησης μάζας ($7,77 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ στα 880 nm), η μετρούμενη απορρόφηση μετατρέπεται σε τιμές συγκέντρωσης BC.

Η φασματική πληροφορία που παρέχει το αιθαλόμετρο AE-33 επιτρέπει έναν επιπλέον διαχωρισμό, σχετικό με το είδος του καύσιμου υλικού που παράγει τα αιωρούμενα σωματίδια αιθάλης [8], με βάση τις διαφορετικές οπτικές ιδιότητες των αερολυμάτων που προέρχονται από καύση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας [9,10]. Το AE-33 πραγματοποιεί τον απ' ευθείας ποσοτικό προσδιορισμό της συνεισφοράς της καύσης βιομάζας (BC_{bb}) και ορυκτών καυσίμων (BC_{ff}) στις μετρούμενες συγκεντρώσεις BC [11]. Η χρονική ανάλυση του οργάνου είναι 1 λεπτό και η στάθμιση των αποτελεσμάτων γίνεται σε ωριαία βάση. Λεπτομέρειες σχετικά με την εγκατάσταση και λειτουργία του οργάνου υπάρχει στο Παραδοτέο Π.Β.3. Αναλυτική περιγραφή για τη μεθοδολογία και τον ποιοτικό έλεγχο των αποτελεσμάτων παρέχεται από τους Liakakou et al. (2020) [12].

1.1.9. Συμπληρωματικά δεδομένα ρύπανσης στην περιοχή του Πειραιά

Για τον χαρακτηρισμό της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην περιοχή χρησιμοποιούνται συμπληρωματικά τα δεδομένα για τις συγκεντρώσεις συμβατικών ρύπων (CO , NO_x , SO_2 ,

O₃, PM₁₀, BC), που μετρήθηκαν σε περιφερειακές θέσεις (Ρέντη- Π.2, Δραπετσώνα - Π.3) κατά τη διάρκεια των εντατικών καμπανιών. Ο χαρακτηρισμός των θέσεων μέτρησης και η χρησιμοποιούμενη πρότυπη οργανολογία περιγράφονται στο Παραδοτέο Π.Β.3.

Επίσης, χρησιμοποιούνται τα δεδομένα μέτρησης συμβατικών ρύπων από τον σταθμό ΠΕΙ-1 του ΕΔΠΑΡ στο κέντρο του Πειραιά (σταθμός τύπου αστικός-κυκλοφορίας), που χρησιμοποιεί επίσης πρότυπα όργανα. Τέλος, αξιοποιούνται μετρήσεις μετεωρολογικών παραμέτρων στην περιοχή του Πειραιά, κυρίως για τη διερεύνηση της επίδρασης της ταχύτητας και διεύθυνσης ανέμου.

Σημείωση: Τα αποτελέσματα χημικών αναλύσεων της Γ' φάσης του έργου συγκεντρώνονται σε αρχείο excel (Π.Γ.1- Βάση Δεδομένων Χημικών Αναλύσεων.xlsx), που αποτελεί τμήμα του παραδοτέου και συνυποβάλλεται. Σε δύο φύλλα εργασίας του αρχείου παρέχονται οι πληροφορίες ανά χημικό συστατικό (EC, OC, κύρια σωματιδιακά ανιόντα και κατιόντα, μεταλλικά στοιχεία και ιχνοστοιχεία και ΠΑΥ) σχετικά με:

- i) τη μέθοδο προσδιορισμού (μέθοδος ανάλυσης, μονάδα μέτρησης, όριο ανίχνευσης)
- ii) τις τιμές συγκέντρωσης

1.2. Ποιοτικός έλεγχος μετρήσεων και αναλύσεων

Στον ακόλουθο πίνακα εμφανίζονται τα όρια ανίχνευσης (DL) των σωματιδιακών συστατικών, όπως προσδιορίζονται από τα λευκά φίλτρα πεδίου (field blanks), τα οποία αναλύθηκαν με την ίδια ακριβώς διαδικασία όπως τα φίλτρα ενεργού δειγματοληψίας (DL = 3 x τυπική απόκλιση συγκέντρωσης blanks). Υπολογίζεται επίσης το ποσοστό των δειγμάτων στα οποία οι συγκεντρώσεις ήταν χαμηλότερες από το αντίστοιχο όριο ανίχνευσης (BDL). Σημειώνεται ότι στη βάση δεδομένων, οι τιμές με συγκέντρωση BDL έχουν αντικατασταθεί με τιμή ίση με DL/2, για κάθε χημικό είδος.

Πίνακας 1. Όρια ανίχνευσης χημικών ειδών που αναλύθηκαν και ποσοστό δειγμάτων με συγκέντρωση χαμηλότερη του αντίστοιχου ορίου ανίχνευσης.

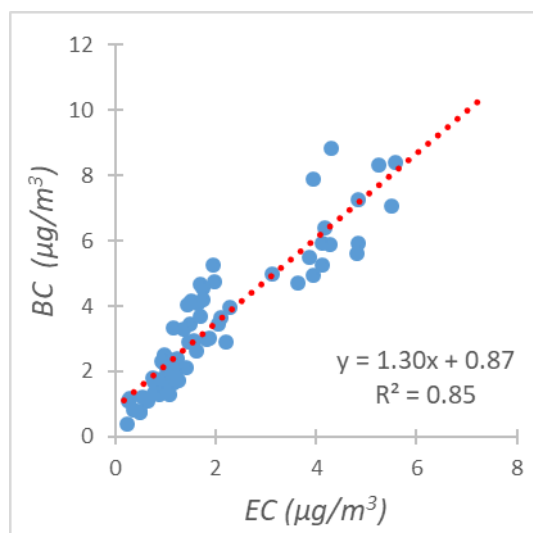
Είδος	DL (ng m ⁻³)	BDL (%)	Είδος	DL (ng m ⁻³)	BDL (%)
Cl ⁻	28	0,0	EC	50	0,0
NO ₃ ⁻	14	0,0	OC	210	0,0
SO ₄ ²⁻	8	0,0	Naphthalene	0,0421	46,5
C ₂ O ₄ ²⁻	8	0,0	Acenaphthylene	0,0014	32,8
Na ⁺	28	0,0	Acenaphthene	0,0012	56,9
NH ₄ ⁺	14	0,0	Fluorene	0,0029	50,0
K ⁺	14	0,0	Phenanthrene	0,0109	3,4
Mg ²⁺	14	33,3	Anthracene	0,0022	0,0
Ca ²⁺	14	0,0	Fluoranthene	0,0017	10,3
Al	3,40	0,0	Pyrene	0,0032	12,0
Ti	0,19	1,0	Benzo(a)anthracene	0,0006	58,7
V	0,13	0,3	Chrysene	0,0018	1,7
Cr	0,39	2,1	Benzo(bk)fluoranthene	0,0012	0,0
Mn	0,45	0,3	Benzo(e)pyrene	0,0003	0,0
Fe	14,22	0,0	Benzo(a)pyrene	0,0004	31,0
Co	0,01	12,5	Perylene	0,0016	56,9
Ni	0,68	0,7	Indeno(123cd)pyrene	0,0036	0,0
Cu	1,67	4,4	Anthranthrene	0,0017	19,0
Zn	5,45	0,3	Dibenzo(ah)anthracene	0,0004	0,0
As	0,07	0,3	Benzo(ghi)perylene	0,0030	0,0
Cd	0,01	1,0	Coronene	0,0012	1,7
Sb	0,06	0,0			
Pb	0,19	0,0			

Για τα κύρια σωματιδιακά συστατικά (EC, OC, ιόντα) καθώς και για τα στοιχεία που αναλύθηκαν, τα BDL δείγματα είναι ελάχιστα, υποδεικνύοντας τη δυνατότητα αξιοποίησης τους στην ανάλυση ανίχνευσης/ποσοτικοποίησης πηγών. Για κάποιους εκ

των ΠΑΥ τα ποσοστά BDL είναι μεγαλύτερα (έως 50%), ωστόσο η εγκυρότητα κρίνεται επαρκής για την αξιολόγηση και ένταξη τους στην παρούσα στατιστική επεξεργασία.

Στη συνέχεια πραγματοποιείται σύγκριση των συγκεντρώσεων συγκεκριμένων χημικών ειδών (από ανάλυση σε φίλτρα) με συναφείς παραμέτρους που μετρήθηκαν από τα όργανα υψηλής χρονικής ανάλυσης (αιθαλόμετρο και ACSM), κατά τη διάρκεια των εντατικών περιόδων, με στόχο την αξιολόγηση της αξιοπιστίας των μεθόδων. Οι συγκρίσεις αφορούν σε μέσες 24-ωρες συγκεντρώσεις και πραγματοποιούνται συνδυαστικά για τις δυο περιόδους εντατικών μετρήσεων.

Οι συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα (EC) από τα φίλτρα αντιπαραβάλλονται με τις συγκεντρώσεις αιθάλης (BC). Ο “μαύρος” άνθρακας αποτελεί ισοδύναμο μέγεθος υπολογιζόμενο από τις οπτικές ιδιότητες απορρόφησης του αερολύματος, με δεδομένο ότι το κύριο σωματιδιακό συστατικό που απορροφά στο ορατό και εγγύς υπέρυθρο φάσμα είναι ο στοιχειακός άνθρακας [13]. Στο ακόλουθο σχήμα φαίνονται τα αποτελέσματα της σύγκρισης.

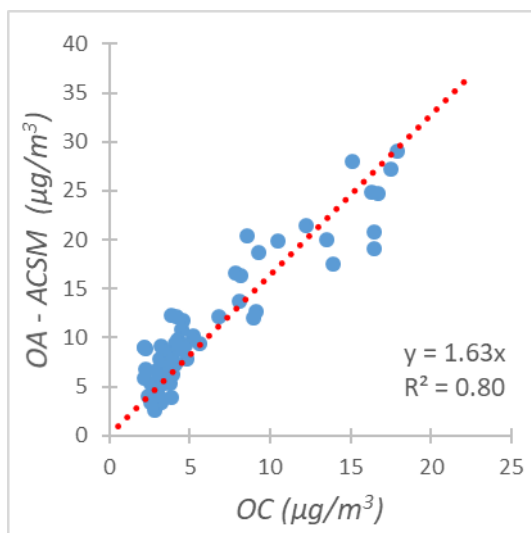


Σχήμα 1. Σύγκριση 24-ωρων συγκεντρώσεων EC (φίλτρα $PM_{2.5}$) και BC (αιθαλόμετρο), στο κέντρο του Πειραιά.

Όπως προκύπτει, οι δύο παράμετροι εμφανίζουν πολύ υψηλή συσχέτιση, ενδεικτική της αξιοπιστίας αμφοτέρων των μεθόδων. Οι παρατηρούμενες υψηλότερες συγκεντρώσεις BC (όπως γίνεται εμφανές από τη θετική αποτέμνουσα και τη μεγαλύτερη της μονάδας κλίση) μπορούν να αποδοθούν στους ακόλουθους παράγοντες: α) Μικρές ποσότητες σωματιδίων εκτός EC που απορροφούν ακτινοβολία (π.χ. οργανικά σωματίδια και σωματίδια ορυκτής σκόνης)[14]); β) Το ότι η δειγματοληψία του αιθαλομέτρου, που γίνεται σε χαμηλότερο ύψος, δέχεται σχετικά μεγαλύτερη επίδραση πρωτογενών εκπομπών κυκλοφορίας, συγκριτικά με τον δειγματολήπτη που βρίσκεται στην οροφή του κτηρίου.

Οι συγκεντρώσεις OC που προκύπτουν από την ανάλυση στα φίλτρα μπορούν να συγκριθούν με τις συγκεντρώσεις οργανικού αερολύματος που καταγράφονται από τον αναλυτή ACSM, λαμβάνοντας πάντα υπόψη ότι οι συγκεντρώσεις OA αφορούν συνολικά τα οργανικά μόρια και όχι μόνο το άτομο άνθρακα όπως στον OC. Σε θέσεις κυκλοφορίας και αστικού υποβάθρου, όπου το εκπεμπόμενο οργανικό αερόλυμα είναι σχετικά ανεπεξέργαστο και δεν έχει οξειδωθεί σημαντικά σε ενώσεις μεγαλύτερου μοριακού βάρους, τυπικά υπολογίζονται συντελεστές αναλογίας OA/OC της τάξης 1,6-1,8 [15].

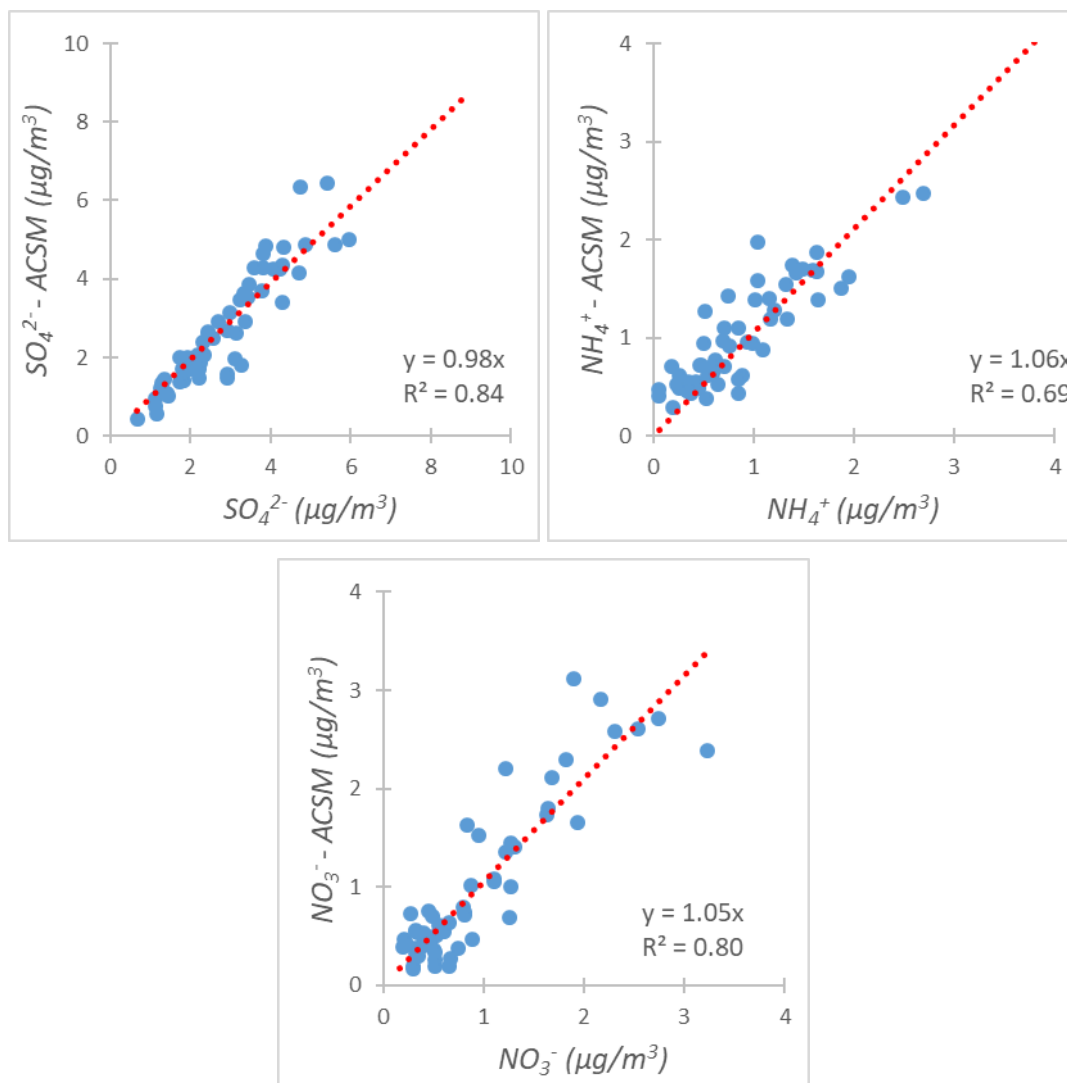
Τα αποτελέσματα της σύγκρισης παρουσιάζονται στο επόμενο σχήμα (με καθορισμένη μηδενική αποτέμνουσα). Όπως φαίνεται, η συσχέτιση μεταξύ των δυο παραμέτρων είναι ισχυρή ($R^2 = 0,80$), με κλίση ίση με 1,63. Λαμβάνοντας υπόψη ότι η πραγματική συγκέντρωση OA στα σωματίδια $PM_{2.5}$ θα είναι ελαφρώς υψηλότερη σε σχέση με τη μετρούμενη στα PM_1 από το ACSM, υιοθετείται για χρήση στη συνέχεια ένας λόγος OA/OC ίσος με 1,8.



Σχήμα 2. Σύγκριση 24-ωρων συγκεντρώσεων οργανικού άνθρακα (OC, φίλτρα $PM_{2.5}$) και οργανικού αερολύματος (OA, ACSM), στο κέντρο του Πειραιά.

Πραγματοποιείται σύγκριση και για τις συγκεντρώσεις των κύριων σωματιδιακών ιόντων (θειικά, νιτρικά, αμμώνιο), όπως προσδιορίζονται με τις δύο μεθοδολογίες (ιοντική ανάλυση σε φίλτρα, ACSM). Στα ακόλουθα σχήματα παρατίθεται η σύγκριση για τα τρία ιόντα (με καθορισμένη μηδενική αποτέμνουσα). Η συμφωνία των συγκεντρώσεων για τα θειικά ιόντα είναι ιδιαίτερα ισχυρή ($R^2 = 0,84$, κλίση: 0,98), με αντίστοιχα αποτελέσματα να παρατηρούνται και για τα άλλα δύο ιόντα, με συντελεστές $R^2 \approx 0,7 - 0,8$ και κλίσεις κοντά στη μονάδα. Στην καλή συμφωνία που παρατηρείται συμβάλλει το ότι ελάχιστη μάζα των συγκεκριμένων συστατικών συγκεντρώνεται στην περιοχή μεταξύ των διαφορετικών διαμέτρων δειγματοληψίας των δύο μεθόδων (2,5 και 1 μm , για φίλτρα και ACSM αντίστοιχα) [16]. Δεν πραγματοποιείται αντίστοιχη σύγκριση για το χλώριο, λόγω σημαντικής διαφοροποίησης μεταξύ του εύτηκτου

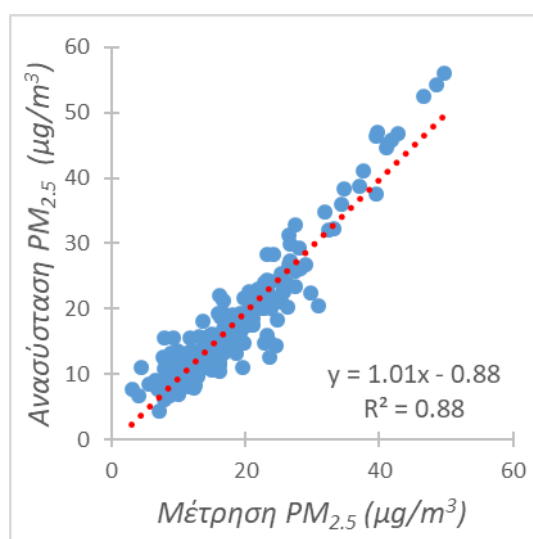
χλωρίου που μετράται από το ACSM και του υδατοδιαλυτού ιοντικού χλωρίου που προσδιορίζεται στα φίλτρα [17].



Σχήμα 3. Σύγκριση 24-ωρων συγκεντρώσεων θειικών ιόντων, αμμωνίου και νιτρικών ιόντων, όπως προκύπτουν από ανάλυση σε φίλτρα $PM_{2.5}$ (άξονας x) και μετρήσεις ACSM (άξονας y), στο κέντρο του Πειραιά.

Σημαντικό κριτήριο για την αξιοπιστία των χημικών αναλύσεων αποτελεί η δυνατότητα τους να ανασυστήσουν με ακρίβεια τη σωματιδιακή μάζα που προκύπτει από τις ζυγίσεις. Στην παρούσα περίπτωση, καθώς οι αναλύσεις καλύπτουν το σύνολο των βασικών κατηγοριών σωματιδιακών συστατικών, είναι δυνατή η αποτελεσματική αξιολόγηση του λεγόμενου “κλεισίματος μάζας” (mass closure). Οι κύριες κατηγορίες που εντάσσονται στην ανασύσταση είναι οι ανθρακούχες ενώσεις (στοιχειακός άνθρακας, οργανικά σωματίδια), τα δευτερογενή ανόργανα σωματίδια, το θαλάσσιο άλας και η ορυκτή σκόνη.

Για τον υπολογισμό της μάζας οργανικών σωματιδίων, πολλαπλασιάζεται η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα με έναν συντελεστή ίσο με 1,8, ο οποίος θεωρείται κατάλληλος για τον τύπο του σταθμού μέτρησης και δικαιολογείται με βάση τα αποτελέσματα της σύγκρισης με το ACSM [18]. Για το θαλάσσιο άλας, οι συγκεντρώσεις χλωρίου πολλαπλασιάζονται με συντελεστή 1,8 [19]. Για την ορυκτή σκόνη, οι συγκεντρώσεις στοιχειακού αργιλίου πολλαπλασιάζονται με ένα συντελεστή 13,8 [20]. Για τα δευτερογενή ανόργανα σωματίδια αθροίζονται οι συγκεντρώσεις ιόντων SO_4^{2-} , NO_3^- και NH_4^+ . Τέλος προστίθεται μάζα που αντιστοιχεί σε ιόντα καλίου μη ορυκτής προέλευσης (ως $[\text{K}^+] - 0,6 \times [\text{Fe}]$) [21]. Οι συγκεντρώσεις που σχετίζονται με τα υπόλοιπα μεταλλικά ιχνοστοιχεία είναι αμελητέες ($0,2-0,3 \mu\text{g m}^{-3}$), σε σχέση με τη συνολική, και δεν περιλαμβάνονται.



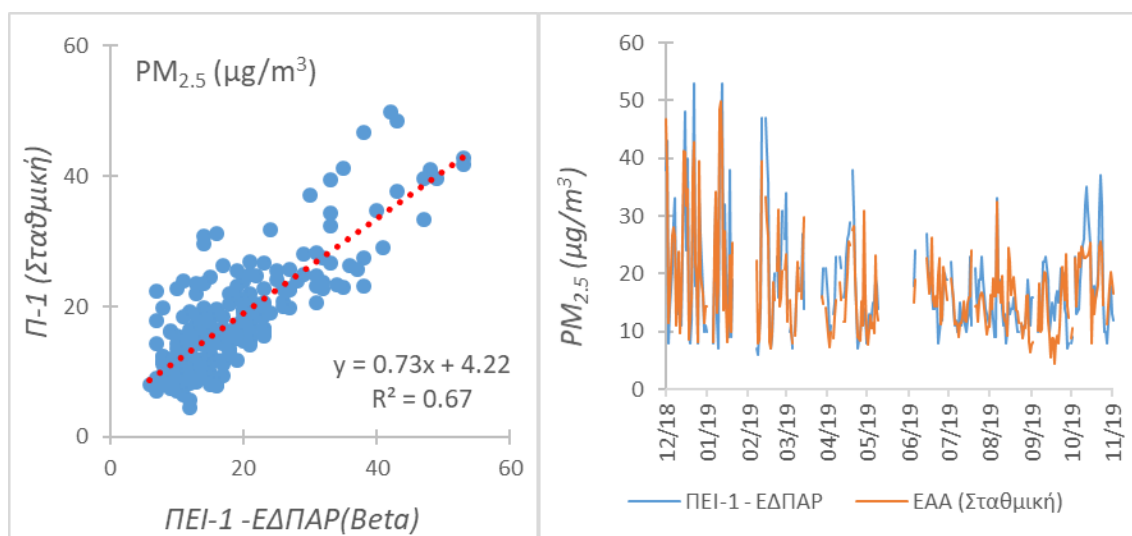
Σχήμα 4. Σύγκριση μεταξύ συγκεντρώσεων $\text{PM}_{2.5}$ όπως μετρώνται από την πρότυπη σταθμική μέθοδο και όπως προκύπτουν από την ανασύσταση μάζας με βάση την προσδιοριζόμενη χημική σύσταση.

Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν την ορθή ανασύσταση της μάζας σε πολύ υψηλό βαθμό (95% κατά μέσο όρο, με άριστη συσχέτιση). Το τμήμα της μάζας των $\text{PM}_{2.5}$ που απομένει σχετίζεται με μικρές ποσότητες H_2O που παραμένουν στο φίλτρο και με την κατά περίπτωση διαφοροποίηση του τύπου των σωματιδίων που μετρούνται με αποτέλεσμα να χρειάζονται διαφορετικοί συντελεστές για τις οργανικές ενώσεις (π.χ. ημέρες με πιο οξειδωμένο αερόλυμα) ή για την ορυκτή σκόνη (σωματίδια διαφορετικής γεωλογικής προέλευσης).

Σε μικρή απόσταση (400 m) από τη θέση δειγματοληψίας $\text{PM}_{2.5}$ λειτουργεί ο σταθμός του ΕΔΠΑΡ/ΥΠΕΝ (ΠΕΙ-1, πλατεία Αγ. Τριάδας), που καταγράφει τις συγκεντρώσεις $\text{PM}_{2.5}$ με χρήση αυτόματου οργάνου τύπου εξασθένησης ακτινοβολίας β (Beta). Παρά τις διαφορετικές μεθοδολογίες μέτρησης $\text{PM}_{2.5}$ (αν και οι δύο είναι ισοδύναμες προς το πρότυπο), η μεταξύ τους σύγκριση μπορεί να είναι ενδεικτική. Τα αποτελέσματα της σύγκρισης παρουσιάζονται στα ακόλουθα γραφήματα. Η συμφωνία στις μετρήσεις μεταξύ των δύο θέσεων είναι πολύ καλή, ως αναμένεται από τη μικρή απόσταση τους

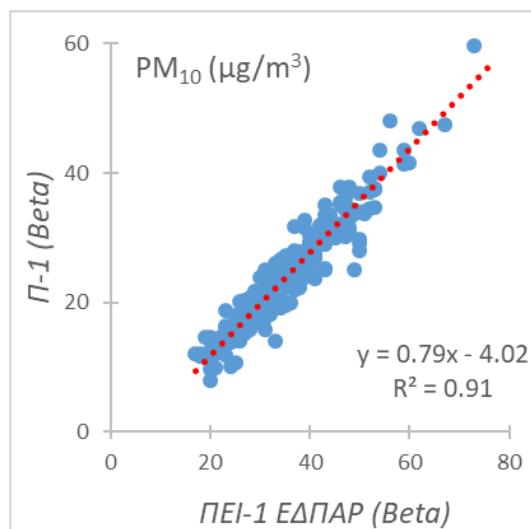
και τη σχετική ομοιότητα των πηγών που τις επηρεάζουν. Ο παρατηρούμενος συντελεστής συσχέτισης κινείται στα τυπικά επίπεδα που παρατηρείται για τη χωρική συσχέτιση μεταξύ θέσεων μέτρησης PM κοινού χαρακτηρισμού σε αστικές περιοχές [22].

Επισημαίνονται τα σχετικά χαμηλά επίπεδα στα οποία κυμάνθηκαν οι συγκεντρώσεις PM_{2.5} κατά το 2019, τα οποία στη θέση ΠΕΙ-1 (17,6 $\mu\text{g m}^{-3}$) είναι τα χαμηλότερα που έχουν καταγραφεί σε ετήσια βάση από την έναρξη παρακολούθησης των PM_{2.5} στον σταθμό [23]. Παρατηρείται επίσης, ότι οι περισσότερες ημέρες κατά τις οποίες τα επίπεδα στη θέση Π-1 είναι μεγαλύτερα από αυτά της ΠΕΙ-1 εστιάζονται κυρίως στη χειμερινή περίοδο μετρήσεων (Δεκέμβριος 18 – Φεβρουάριος 19), υποδεικνύοντας την καταλληλότητα της θέσης Π-1 για την καταγραφή των έντονων εκπομπών από οικιακή θέρμανση στην ευρύτερη περιοχή (που εντείνονται αυτούς τους μήνες και επιδρούν στις υψηλές συγκεντρώσεις).



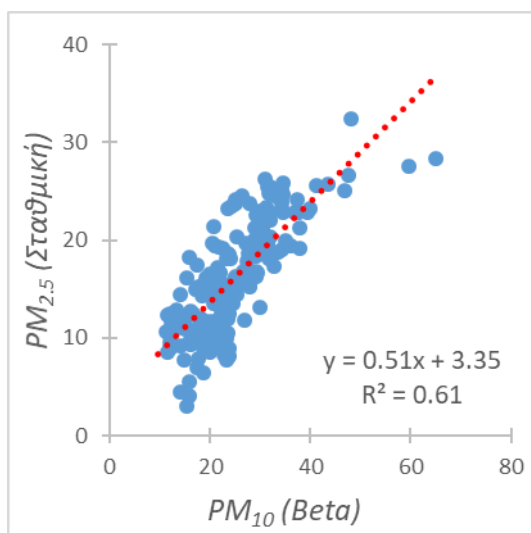
Σχήμα 5. Σύγκριση 24-ωρων συγκεντρώσεων PM_{2.5} όπως καταγράφονται στη κεντρική θέση Π-1 με σταθμική μέθοδο (δειγματοληψίες φίλτρων) και στον σταθμό ΠΕΙ-1 του δικτύου του ΕΔΠΑΡ/ΥΠΕΝ με μέθοδο εξασθένησης ακτινοβολίας β (Beta).

Στην περίπτωση της αντίστοιχης σύγκρισης (11/04/2019 – 08/12/2019) για τα σωματίδια PM₁₀ (που στη θέση Π-1 καταγράφονται επίσης με μέθοδο Beta, από τον αναλυτή που έχει παραχωρηθεί στην Περιφέρεια από το ΕΑΑ), οι συσχετίσεις είναι πολύ υψηλότερες, υποδεικνύοντας και τη σημασία της κοινής μεθοδολογίας προσδιορισμού. Οι μέσες συγκεντρώσεις στη θέση Π-1 είναι σημαντικά χαμηλότερες (11,2 $\mu\text{g m}^{-3}$ ή 32% κατά μέσο όρο). Η συγκεκριμένη διαφοροποίηση σχετίζεται με την αυξημένη συμμετοχή αδρών σωματιδίων PM_{10-2.5} στη θέση ΠΕΙ-1, λόγω της επαναιώρησης σκόνης από την κυκλοφορία οχημάτων (που επιδρά περισσότερο στις μετρήσεις της θέσης ΠΕΙ-1 λόγω του χαμηλού ύψους δειγματοληψίας – 4 m), καθώς και από τις αυξημένες εκπομπές αδρών σωματιδίων από τα οχήματα (φθορά φρένων-ελαστικών-μηχανικών μερών) [24].



Σχήμα 6. Σύγκριση 24-ωρων συγκεντρώσεων PM_{10} όπως καταγράφονται στην κεντρική θέση Π-1 και στον σταθμό ΠΕΙ-1 του δικτύου του ΕΔΠΑΡ/ΥΠΕΝ με μέθοδο εξασθένησης ακτινοβολίας β (Beta).

Τέλος, στο Σχήμα 7 παρουσιάζεται η σύγκριση (11/04/2019 – 08/12/2019) στη θέση Π-1, μεταξύ $PM_{2.5}$ (σταθμική) και PM_{10} (Beta), που υποδεικνύει ικανοποιητική συσχέτιση ($R^2 = 0,61$) και κλίση 0,51, υποδεικνύοντας την εν μέρει ύπαρξη και κοινών πηγών λεπτών και αδρών σωματιδίων. Ο μέσος λόγος $PM_{2.5}/PM_{10}$, κατά την κοινή περίοδο μετρήσεων, ανέρχεται σε 0,66.



Σχήμα 7. Σύγκριση 24-ωρων συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ ($\mu g m^{-3}$) με σταθμική μέθοδο (δειγματοληψίες φίλτρων) και PM_{10} με μέθοδο εξασθένησης ακτινοβολίας β (Beta), στην κεντρική θέση Π-1.

1.3. Ανθρακούχα συστατικά

Στον ακόλουθο πίνακα παρατίθενται τα περιγραφικά στατιστικά για τα επίπεδα των ανθρακούχων σωματιδιακών συστατικών που μετρήθηκαν/αναλύθηκαν στη θέση Π-1. Περιλαμβάνονται οι συγκεντρώσεις EC και OC για την ετήσια περίοδο μετρήσεων, καθώς και οι συγκεντρώσεις BC (αιθαλόμετρο) και OA (ACSM) κατά τις εντατικές περιόδους μετρήσεων (χειμερινή/θερινή).

Πίνακας 2. Στατιστικά για συγκεντρώσεις ($\mu\text{gC m}^{-3}$) ανθρακούχων σωματιδίων, όπως προσδιορίστηκαν κατά την ετήσια περίοδο δειγματοληψιών και κατά τις εντατικές περιόδους μετρήσεων.

	Πλήθος τιμών (μέσες 24-ώρες)	Μέση τιμή (Τυπική Απόκλιση)	Ελάχιστη - Μέγιστη Τιμή
Ετήσια περίοδος (8/12/2018 – 8/12/2019)			
EC	293	1,38 (1,18)	0,18 – 7,26
OC	293	4,23 (3,51)	0,36 – 22,36
Χειμερινή εντατική περίοδος (8/12/2018 – 15/01/2019)			
EC	38	2,56 (1,85)	0,48 – 5,59
OC	38	8,30 (6,02)	2,14 – 19,86
BC	39	3,92 (2,38)	0,79 – 8,83
OA	36	13,90 (7,46)	3,39 – 29, 07
Θερινή εντατική περίοδος (12/06/2019 – 08/07/2019)			
EC	26	1,15 (0,54)	0,24 – 1,97
OC	26	3,55 (0,70)	2,22 – 4,71
BC	26	2,82 (1,41)	0,40 – 5,24
OA	20	7,34 (2,80)	2,63 – 12,33

Τα επίπεδα των κύριων κατηγοριών ανθρακούχου αερολύματος (EC, OC) χαρακτηρίζονται ως μέτρια και είναι γενικά συγκρίσιμα με τα μακροπρόθεσμα καταγραφόμενα στο κέντρο της Αθήνας ($1,5$ και $4,0 \mu\text{g m}^{-3}$ για EC και OC στον σταθμό του ΕΑΑ στο Θησείο, αντίστοιχα) [25]. Επισημαίνεται ότι κατά την ετήσια περίοδο μέτρησης τα επίπεδα $\text{PM}_{2.5}$ που παρατηρούνται στην περιοχή του Πειραιά είναι γενικότερα μέτρια προς χαμηλά. Η συμμετοχή του αθροίσματος των OC και EC στην ολική συγκέντρωση $\text{PM}_{2.5}$ είναι 32%, ποσοστό το οποίο σε σύγκριση με άλλες μελέτες στην περιοχή της Αθήνας χαρακτηρίζεται ως αυξημένο. Χαρακτηριστικά, το αντίστοιχο ποσοστό στον σταθμό ΕΑΑ/Θησείο είναι 28%, ενώ χαμηλότερα ποσοστά έχουν παρατηρηθεί σε θέσεις κυκλοφορίας στο κέντρο της Αθήνας [26]. Χρησιμοποιώντας τη μετατροπή για υπολογισμό OA από τα φίλτρα ($\text{OA} = 1,8 \times \text{OC}$), το προσεγγιστικά υπολογιζόμενο ποσοστό του αθροίσματος $\text{OA} + \text{BC}$ των ανθρακούχων ενώσεων

ανέρχεται σε 57% των ολικών $PM_{2.5}$, σε ετήσια βάση. Κατά συνέπεια, είναι εμφανής η μεγάλη επίδραση από πηγές καύσης στις συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$.

Επισημαίνεται ότι τα καταγραφόμενα επίπεδα EC, OC μετριάζονται λόγω του ύψους δειγματοληψίας [27], σε σχέση με τα επίπεδα που θα καταγράφονταν από μια τυπική θέση στο επίπεδο του δρόμου, γεγονός που επιδιώχθηκε κατά την επιλογή της θέσης, μιας και το πρόγραμμα αποσκοπεί στη μελέτη της επίδρασης των γενικών εκπομπών στο κέντρο και το λιμάνι του Πειραιά καθώς και της έκθεσης του πληθυσμού στην ευρύτερη περιοχή.

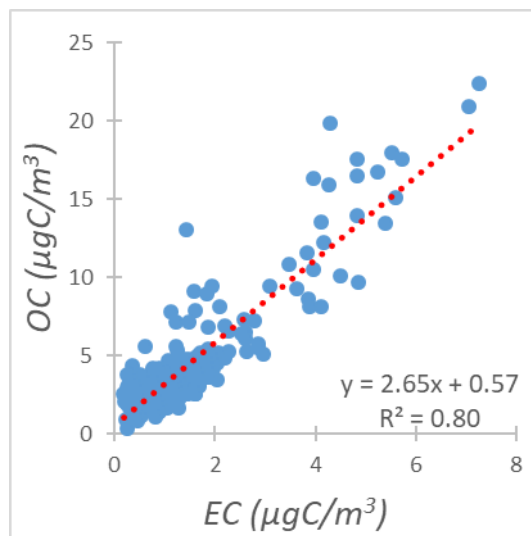
Είναι χαρακτηριστική η διαφοροποίηση στα επίπεδα EC και BC που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια των εντατικών περιόδων. Καθώς, οι μετρήσεις BC έγιναν σε χαμηλότερο ύψος και σε μικρότερη απόσταση από τον παραλιακό δρόμο, τα επίπεδα που παρατηρούνται είναι υψηλότερα σε σχέση με τα επίπεδα EC, υποδεικνύοντας την αυξημένη επίδραση της κυκλοφορίας οχημάτων, ανεξάρτητα από τις διαφορές μεταξύ των μεθόδων που επισημάνθηκαν ανωτέρω. Η διαφορά είναι μεγαλύτερη κατά τη θερινή περίοδο, οπότε και η επίδραση της κυκλοφορίας οχημάτων είναι κυρίαρχη, και μικρότερη τον χειμώνα όταν είναι σημαντική η επίδραση των εκπομπών από καύση βιομάζας (που αναμένεται να καταγράφονται σε συγκρίσιμο βαθμό και στα δύο ύψη δειγματοληψίας). Αντίστοιχη είναι και η διαφοροποίηση στη σχέση μεταξύ OA και OC (μεγαλύτεροι λόγοι OA/OC κατά τη θερινή εντατική), αν και πρέπει να επισημανθεί ότι το οργανικό αερόλυμα κατά τη θερμή περίοδο του έτους περιέχει σε μεγαλύτερο βαθμό δευτερογενή οργανικά σωματίδια, τα οποία ούτως ή άλλως χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερους λόγους OA/OC [26].

Ο λόγος OC/EC είναι διαγνωστικός σε σχέση με το γενικό είδος των πηγών εκπομπής σωματιδίων και τον βαθμό επεξεργασίας των εκπομπών οργανικών ενώσεων προς δευτερογενές οργανικό αερόλυμα [28,29]. Μικρότερες τιμές του λόγου σχετίζονται με πηγές από καύση ορυκτών καυσίμων. Γενικά οι εκπομπές από καύση πετρελαίου χαρακτηρίζονται από λόγους μικρότερους της μονάδας, ενώ οι εκπομπές από βενζινοκίνητα οχήματα από λόγους στην περιοχή 1-2. Αντίθετα, τα επεξεργασμένα αερολύματα με αυξημένη παρουσία δευτερογενών οργανικών χαρακτηρίζονται από σημαντικά υψηλότερους λόγους (καθώς ο στοιχειακός άνθρακας των εκπομπών ως αδρανές συστατικό παραμένει σταθερός, ενώ αυξάνονται οι συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα που οξειδώνεται ή σχηματίζεται δευτερογενώς). Επίσης, υψηλοί λόγοι OC/EC χαρακτηρίζουν και τις εκπομπές από καύση βιομάζας.

Στην περίπτωση της θέσης στο κέντρο του Πειραιά, ο μέσος λόγος OC/EC υπολογίζεται σε $3,9 \pm 2,9$, με εύρος τιμών 1,3 – 15,9. Τα επίπεδα του λόγου γενικά είναι συγκρίσιμα με αυτά που έχουν παρατηρηθεί σε θέσεις αυξημένης επιβάρυνσης στην Αθήνα [26], αλλά χαμηλότερα από ό,τι σε θέσεις περιστατικού υποβάθρου και υποβάθρου περιοχής [1,30]. Ψηλότερες τιμές του λόγου ($4,7 \pm 3,1$) παρατηρούνται κατά τη θερμή περίοδο (Απρίλιος – Σεπτέμβριος 2019), οπότε και εντείνονται οι φωτοχημικές διαδικασίες σχηματισμού οργανικών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα.

Η σημαντική επίδραση των πρωτογενών πηγών καύσης αποτυπώνεται και στην υψηλή συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων OC και EC (Σχήμα 8). Η αντίστοιχη σύγκριση για

την ψυχρή περίοδο του έτους, οπότε και οι φωτοχημικές διαδικασίες είναι περιορισμένες, αποδίδει πολύ υψηλή συσχέτιση ($R^2 = 0,86$), μη στατιστικά σημαντική αποτέμνουσα και κλίση ίση με 2,91, η οποία υποδεικνύει τη μέτρια δευτερογενή επεξεργασία των πρωτογενών εκπομπών καθώς και την επίδραση των εκπομπών από καύση ξυλείας για οικιακή θέρμανση. Αντίθετα, κατά τη θερμή περίοδο, η συσχέτιση μεταξύ EC, OC περιορίζεται σημαντικά ($R^2 = 0,36$), καθώς μεγάλο μέρος του οργανικού αερολύματος οφείλεται σε δευτερογενή σχηματισμό και φαινόμενα χωρικής μεταφοράς [31,32].



Σχήμα 8. Σύγκριση συγκεντρώσεων EC, OC για την ετήσια περίοδο δειγματοληψιών.

1.4. Ιοντική σύσταση

Τα δεδομένα σχετικά με τις συγκεντρώσεις των κύριων σωματιδιακών ιόντων συνοψίζονται στον ακόλουθο Πίνακα.

Πίνακας 3. Στατιστικά για συγκεντρώσεις ($\mu\text{g m}^{-3}$) κύριων σωματιδιακών ιόντων, όπως προσδιορίστηκαν κατά την ετήσια περίοδο δειγματοληψιών

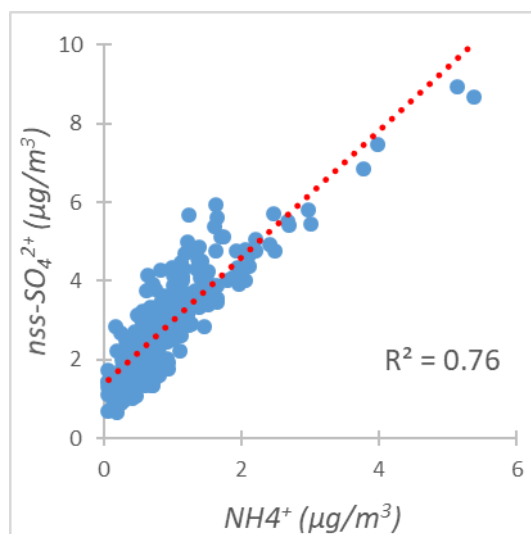
	Πλήθος τιμών	Μέση τιμή (Τυπική Απόκλιση)	Ελάχιστη - Μέγιστη Τιμή
Cl^-	295	0,42 (0,24)	0,06 – 2,46
NO_3^-	294	0,86 (0,59)	0,17 – 3,23
SO_4^{2-}	292	2,90 (1,30)	0,68 – 8,93
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	238	0,34 (0,17)	0,04 – 0,98
Na^+	279	0,50 (0,29)	0,05 – 1,88
NH_4^+	294	0,95 (0,75)	0,06 – 5,38
K^+	295	0,27 (0,16)	0,04 – 0,83
Mg^{2+}	213	0,04 (0,04)	0,01 – 0,29
Ca^{2+}	293	0,82 (0,54)	0,07 – 3,45

Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται για τα θειικά ιόντα, τα οποία αποτελούν κατά κύριο λόγο δείκτη δευτερογενών σωματιδίων που έχουν μεταφερθεί σε μεγάλη απόσταση. Με χρήση του ιόντος Na^+ σαν δείκτη του θαλασσίου αερολύματος και με βάση την τυπική σύσταση του θαλασσινού νερού στην ανατολική Μεσόγειο [25], υπολογίζεται ότι ποσοστό 5% των θειικών σωματιδίων είναι θαλάσσιας προέλευσης. Το υπόλοιπο χαρακτηρίζεται ως nss-SO_4^{2-} (non sea-salt sulfate).

Τα θειικά σωματίδια στην ατμόσφαιρα απαντώνται κυρίως υπό τη μορφή θειικού αμμωνίου, όξινου θειικού αμμωνίου και θειικού οξέος. Η μέση τιμή των 24-ωρων λόγων $\text{nss-SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+$ είναι 3,86, με το 74% των ημερών να εμφανίζει λόγους μεγαλύτερους του στοιχειομετρικά προβλεπόμενου εάν όλα τα θειικά ιόντα βρίσκονταν σε μορφή θειικού αμμωνίου [33]. Συνεπώς, διαφαίνεται ότι κατά κανόνα δεν υπάρχει πλήρης εξουδετέρωση του θειικού οξέος από την ατμοσφαιρική αμμωνία, οπότε και τα θειικά ιόντα, εκτός από $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ είναι παρόντα και στις άλλες μορφές. Η συσχέτιση μεταξύ των δύο ιόντων είναι πολύ ισχυρή ($R^2 = 0,77$; Σχήμα 9), καθώς το ιόν αμμωνίου δεσμεύεται κατά προτεραιότητα με τα θειικά ιόντα σε σχέση με τα νιτρικά [34].

Οι συγκεντρώσεις νιτρικών σωματιδίων, που είναι επίσης δευτερογενή ιόντα, συσχετίζονται πολύ ασθενώς ($R^2 < 0,20$) με αυτές των θειικών ιόντων και ιόντων αμμωνίου, υποδεικνύοντας τις διαφορετικές κλίμακες δευτερογενούς επεξεργασίας, καθώς τα νιτρικά ιόντα προέρχονται κυρίως από διαδικασία γρήγορου σχηματισμού σε τοπικό-μέσο χωρικό επίπεδο [35]. Το άθροισμα των τριών ιόντων που αντιπροσωπεύει

τα δευτερογενή ανόργανα σωματίδια (SIA: Secondary Inorganic Aerosol) αποτελεί κατά μέσο όρο το 27% της μάζας των σωματιδίων $PM_{2.5}$.



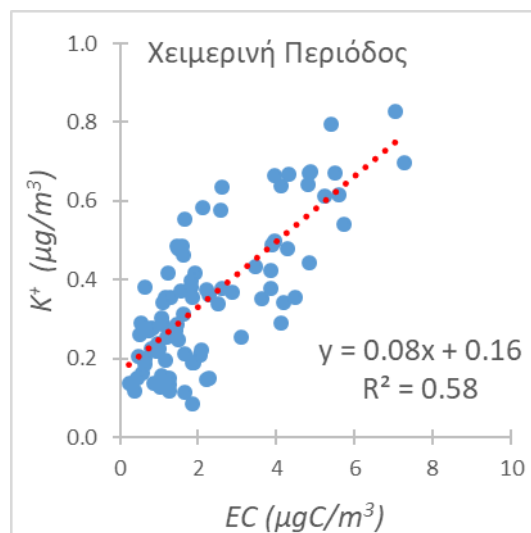
Σχήμα 9. Σύγκριση συγκεντρώσεων σωματιδιακών ιόντων $nss-SO_4^{2-}$ (θειικά ιόντα μη-θαλάσσιας προέλευσης) και NH_4^+ , για την ετήσια περίοδο δειγματοληψιών

Οι συγκεντρώσεις των χαρακτηριστικών ιόντων του θαλάσσιου αερολύματος, Na^+ και Cl^- , υπολογίστηκαν αθροιστικά και κατά μέσο όρο σε $0,92 \mu g m^{-3}$. Τα συγκεκριμένα επίπεδα συγκεντρώσεων είναι υψηλότερα από τα αντίστοιχα παρατηρούμενα σε σταθμούς στο κέντρο της Αθήνας, το οποίο είναι αναμενόμενο με δεδομένη τη χωροθέτηση της θέσης δειγματοληψίας κοντά στην ακτή [36]. Εκτιμάται ότι το θαλάσσιο άλας (SS: Sea Salt) συνεισφέρει στα σωματίδια $PM_{2.5}$ κατά 4%. Η συσχέτιση μεταξύ Na^+ και Cl^- είναι όπως αναμένεται θετική αλλά μάλλον μέτρια ($R^2 = 0,21$), λόγω της περιορισμένης κλασμάτωσης θαλασσίου αλάτος στα λεπτά σωματίδια καθώς και των συμπληρωματικών πηγών για τα δύο ιόντα (π.χ. παρουσία Na^+ στην ορυκτή σκόνη, πιθανή παρουσία Cl^- σε εκπομπές από καύση βιομάζας).

Τα ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου καταγράφουν αρκετά καλή συσχέτιση ($R^2 = 0,47$), η οποία υποδεικνύει κοινή προέλευση σε σωματίδια σκόνης, στα οποία εντάσσονται κυρίως με τη μορφή θειικών και νιτρικών ιόντων. Αντίθετα τα οξαλικά ιόντα και τα ιόντα καλίου δε φαίνονται να συσχετίζονται ευθέως με τα ιόντα θαλάσσιου αλάτος ούτε με τα ιόντα γεωλογικής προέλευσης. Τα οξαλικά ιόντα προέρχονται από διαφορετικές πηγές και συμμετέχουν σε πληθώρα ατμοσφαιρικών αντιδράσεων (ετερογενείς αντιδράσεις υγρής-σωματιδιακής φάσης και φωτοχημικές αντιδράσεις), κατά συνέπεια είναι δύσκολος ο ποιοτικός χαρακτηρισμός των διακυμάνσεων τους [37].

Τα ιόντα καλίου που προσδιορίζονται στο κλάσμα των λεπτών σωματιδίων, κατά τη χειμερινή περίοδο, σχετίζονται κυρίως με εκπομπές από καύση βιομάζας [38]. Είναι χαρακτηριστική η καλή συσχέτιση ($R^2 = 0,58$) που καταγράφουν τα ιόντα καλίου με τις συγκεντρώσεις EC (που δέχονται επίδραση από εκπομπές καύσης βιομάζας κατά την περίοδο ενεργού οικιακής θέρμανσης), κατά τους χειμερινούς μήνες της ετήσιας

χρονοσειράς (Σχήμα 10). Τα μέσα επίπεδα συγκέντρωσης K^+ σε ετήσια βάση ($0,26 \mu\text{g m}^{-3}$) είναι ευθέως συγκρίσιμα με τα αντίστοιχα παρατηρούμενα σε μακροχρόνια βάση στο κέντρο της Αθήνας (ΕΑΑ/Θησείο), όπου έχει διαπιστωθεί η σημαντική επίδραση της καύσης ξυλείας κατά τη χειμερινή περίοδο [25]. Στους υπόλοιπους μήνες του έτους η προέλευση των ιόντων καλίου μπορεί να σχετίζεται με ορυκτή σκόνη, θαλάσσιο αερόλυμα ή μεταφορά αερολυμάτων από καύση βιομάζας σε μεγάλη απόσταση [39]. Το ποσοστό ιόντων καλίου θαλάσσιας προέλευσης ($nss-K^+$) εκτιμάται σε 4%.



Σχήμα 10. Σύγκριση συγκεντρώσεων σωματιδιακών ιόντων K^+ και EC, κατά τους χειμερινούς μήνες δειγματοληψιών φίλτρων $PM_{2.5}$.

1.5. Στοιχειακή ανάλυση

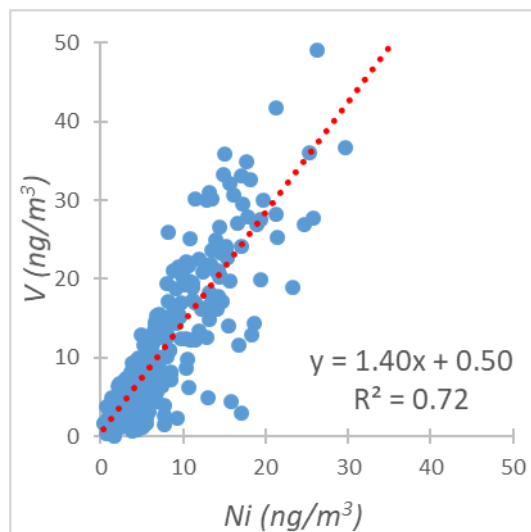
Μέσω της ανάλυσης με μέθοδο ICP-MS, ποσοτικοποιήθηκαν οι συγκεντρώσεις μιας σειράς χαρακτηριστικών (ιχνο)στοιχείων που περιέχονται στα αιωρούμενα σωματίδια. Για αυτά θα χρησιμοποιείται στη συνέχεια ο χαρακτηρισμός μεταλλικά ιχνοστοιχεία (αν και κάποια στοιχεία κατατάσσονται στα αμέταλλα και μεταλλοειδή). Τα βασικά στατιστικά των συγκεντρώσεων τους κατά την ετήσια περίοδο δειγματοληψιών παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.

Πίνακας 4. Στατιστικά για συγκεντρώσεις ($ng\ m^{-3}$) μεταλλικών ιχνοστοιχείων, όπως προσδιορίστηκαν κατά την ετήσια περίοδο δειγματοληψιών

	Αριθμός τιμών	Μέση τιμή (Τυπική Απόκλιση)	Ελάχιστη - Μέγιστη Τιμή
Al	294	122,20 (122,75)	6,51 – 1154,72
Ti	295	3,39 (3,20)	0,10 – 25,85
V	295	11,08 (9,06)	0,07 – 49,10
Cr	292	2,18 (1,27)	0,19 – 7,22
Mn	295	5,16 (3,09)	0,23 – 22,46
Fe	295	413,53 (703,77)	28,42 – 8263,16
Co	295	0,32 (0,35)	0,01 – 2,08
Ni	295	8,05 (6,55)	0,34 – 47,22
Cu	294	10,29 (13,27)	0,83 – 98,51
Zn	295	64,43 (76,64)	2,73 – 786,49
As	295	0,42 (0,33)	0,03 – 2,71
Cd	294	0,30 (0,35)	0,01 – 2,08
Sb	295	1,14 (1,89)	0,07 – 22,13
Pb	295	8,72 (15,62)	0,62 – 113,00

Για ορισμένα βαρέα μέταλλα (με εγνωσμένη τοξική/καρκινογόνο επίδραση) έχουν θεσπισθεί οριακές τιμές από την ΕΕ σύμφωνα με τις Οδηγίες 2004/107/ΕΚ και 2008/50/ΕΚ, οπότε μπορεί να αξιολογηθούν οι μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις που καταγράφηκαν. Η μέση συγκέντρωση μολύβδου ($8,72\ ng\ m^{-3}$) είναι μακράν χαμηλότερη από την οριακή τιμή των $500\ ng\ m^{-3}$. Το ίδιο ισχύει και για τις μέσες συγκεντρώσεις καδμίου ($0,30\ ng\ m^{-3}$) και αρσενικού ($0,42\ ng\ m^{-3}$), οι οποίες είναι πολύ χαμηλότερες από τις οριακές τιμές των 5 και $6\ ng\ m^{-3}$, που προβλέπονται από την ΕΕ, αντίστοιχα. Η οριακή τιμή για το νικέλιο είναι $20\ ng\ m^{-3}$, η οποία δεν υπερβαίνεται από την προσδιοριζόμενη μέση τιμή ($8,05\ ng\ m^{-3}$). Ωστόσο, τα επίπεδα νικελίου παρουσιάζονται αυξημένα σε σχέση με τα παρατηρούμενα στο κέντρο της Αθήνας [24,25]. Οι συγκεκριμένες ενδείξεις σχετίζονται με την επίδραση των εκπομπών από καύση βαρέων κλασμάτων πετρελαίου (όπως για παράδειγμα οι εκπομπές από πλοία), των

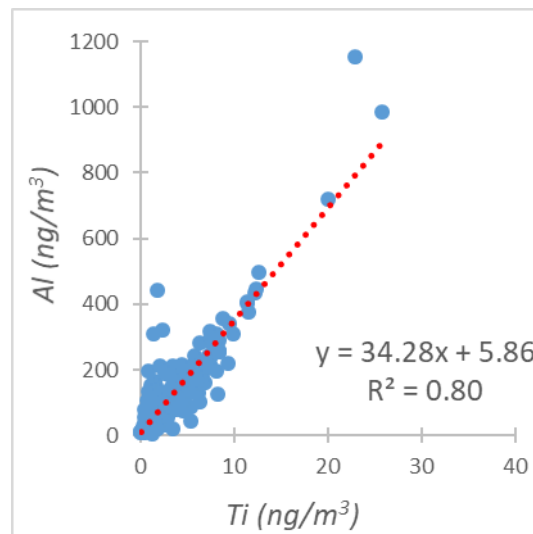
οποίων το νικέλιο είναι χαρακτηριστικός δείκτης, σε συνδυασμό με το βανάδιο [40]. Πράγματι, η συσχέτιση μεταξύ των δύο στοιχείων όπως αποτυπώνεται στο ακόλουθο διάγραμμα είναι πολύ ισχυρή και ενδεικτική της επίδρασης της συγκεκριμένης κατηγορίας πηγών.



Σχήμα 11. Σύγκριση συγκεντρώσεων βαναδίου και νικελίου στα σωματίδια $PM_{2.5}$ για την ετήσια περίοδο δειγματοληψίας.

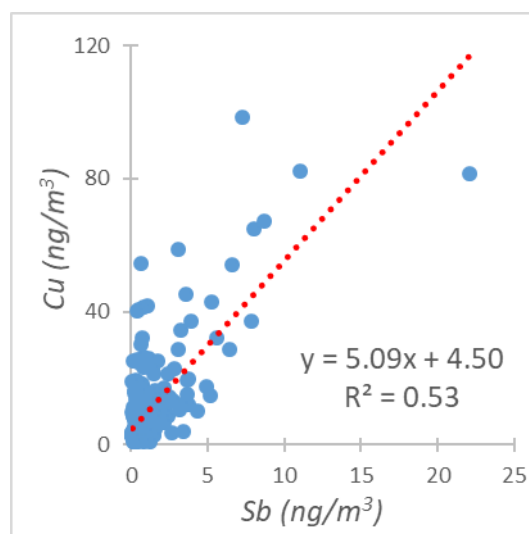
Για τα υπόλοιπα στοιχεία (πλην των Pb, As, Cd, Ni) δεν υπάρχουν οριακές τιμές από την ΕΕ. Για το βανάδιο ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (ΠΟΥ) προτείνει σαν τιμή-οδηγία το $1 \mu\text{g m}^{-3}$ για την 24-ωρη συγκέντρωση, τιμή για την οποία δεν παρατηρήθηκε καμία υπέρβαση (μέγιστη 24-ωρη συγκέντρωση V: $49,1 \text{ ng m}^{-3}$). Για το μαγγάνιο, ο ΠΟΥ προτείνει ετήσια τιμή-οδηγία 150 ng m^{-3} , αρκετά υψηλότερη από την εδώ παρατηρούμενη ($5,16 \text{ ng m}^{-3}$). Τα επίπεδα χρωμίου χαρακτηρίζονται ως χαμηλά, σε σχέση με τα παρατηρούμενα τα προηγούμενα χρόνια σε άλλες θέσεις στην Αθήνα [25,41]. Επίσης, στην παρούσα μελέτη πραγματοποιείται μια από τις πρώτες καταγραφές των επιπέδων κοβαλτίου και αντιμονίου (στοιχεία με πιθανώς καρκινογόνο επίδραση) στην περιοχή του Λεκανοπεδίου, σε μεγάλο αριθμό δειγμάτων και με πολύ χαμηλά όρια ανίχνευσης.

Στοιχεία όπως το αργίλιο, το τιτάνιο (και σε μικρότερο βαθμό άλλα στοιχεία όπως ο σίδηρος) αποτελούν δείκτες των σωματιδίων ορυκτής σκόνης. Είναι ενδεικτικές οι αξιόλογες συσχετίσεις του αργιλίου με το τιτάνιο ($R^2 = 0,80$; Σχήμα 12) καθώς και με το ιόν ασβεστίου ($R^2 = 0,35$), εφόσον όλα αποτελούν χαρακτηριστικές ενώσεις των γεωλογικών σωματιδίων. Με χρήση του Al ως δείκτη και με βάση τη μέση σύσταση στον ανώτερο φλοιό της γης, μπορεί να πραγματοποιηθεί εκτίμηση της συγκέντρωσης των σωματιδίων ορυκτής σκόνης (MD: Mineral Dust) [20]. Με αυτόν τον τρόπο η εκτίμηση για τη συνεισφορά της ορυκτής σκόνης ανέρχεται σε 9%.



Σχήμα 12. Σύγκριση συγκεντρώσεων αργιλίου και τιτανίου στα σωματίδια $PM_{2.5}$ για την ετήσια περίοδο δειγματοληψίας.

Στοιχεία όπως ο χαλκός, το αντιμόνιο και ο ψευδάργυρος (και σε μικρότερο βαθμό ο σίδηρος και ο μόλυβδος), σε αστικές θέσεις μέτρησης, συνδέονται με έμμεσες εκπομπές οχημάτων, και συγκεκριμένα από τη φθορά φρένων, ελαστικών και μηχανικών μερών [42]. Βεβαίως, όλα αυτά τα στοιχεία έχουν πληθώρα άλλων πηγών (π.χ. γεωλογικές, βιομηχανικές, μεταφορά σε μεγάλη απόσταση). Είναι ωστόσο ενδεικτική η υψηλή συσχέτιση μεταξύ των συγκεντρώσεων Cu και Sb (Σχήμα 13). Τα δύο στοιχεία (Cu, Sb), σε σταθμούς που επηρεάζονται από την κυκλοφορία οχημάτων, σχετίζονται ιδίως με την εκπομπή σωματιδίων λόγω της φθοράς των φρένων [43].



Σχήμα 13. Σύγκριση συγκεντρώσεων χαλκού και αντιμονίου στα σωματίδια $PM_{2.5}$ για την ετήσια περίοδο δειγματοληψίας.

1.6. Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ)

Σε ένα μέρος του συνόλου των φίλτρων που συλλέχθηκαν κατά το έτος δειγματοληψίας πραγματοποιήθηκε ανάλυση για σωματιδιακούς ΠΑΥ. Αναλύθηκαν 58 φίλτρα – ομοιόμορφα κατανεμημένα στη διάρκεια του έτους – ποσοστό επαρκές για την ενδεικτική αποτίμηση των μέσων ετησίων επιπέδων ΠΑΥ και ειδικότερα του βενζο(α)πυρενίου, της αντιπροσωπευτικής ένωσης ΠΑΥ (σύμφωνα με την οδηγία 2004/107/ΕΚ). Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται στατιστικά στοιχεία για τη χρονοσειρά των ΠΑΥ.

Πίνακας 5. Στατιστικά για συγκεντρώσεις ($ng\ m^{-3}$) πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων, όπως προσδιορίστηκαν σε επιλεγμένα δείγματα, ομοιόμορφα κατανεμημένα κατά την ετήσια περίοδο δειγματοληψιών

Ονομασία	Κωδικός	Αριθμός τιμών	Μέση τιμή (Τυπική Απόκλιση)	Ελάχιστη - Μέγιστη Τιμή
Naphthalene	Np	58	0,2354 (0,6285)	0,0210 – 3,7406
Acenaphthylene	ACI	58	0,0148 (0,0171)	0,0007 – 0,0717
Acenaphthene	Ac	58	0,0151 (0,0607)	0,0006 – 0,4392
Fluorene	Fl	58	0,0397 (0,1214)	0,0015 – 0,6712
Phenanthrene	Phe	58	0,2471 (0,5313)	0,0054 – 2,5695
Anthracene	An	58	0,0105 (0,0123)	0,0006 – 0,0563
Fluoranthene	FA	58	0,1104 (0,1031)	0,0008 – 0,3898
Pyrene	Py	58	0,1390 (0,1405)	0,0016 – 0,5337
Benzo(a)anthracene	B(a)An	58	0,2876 (0,7735)	0,0003 – 3,7722
Chrysene	Chr	58	0,3701 (0,6754)	0,0009 – 2,8590
Benzo(bk)fluoranthene	B(bk)FA	58	2,0804 (3,3548)	0,0281 – 13,3646
Benzo(e)pyrene	B(e)P	58	0,5281 (0,8186)	0,0072 – 3,1863
Benzo(a)pyrene	B(a)P	58	0,4187 (0,7818)	0,0002 – 3,3556
Perylene	Pe	58	0,0850 (0,1836)	0,0008 – 0,8109
Indeno(123cd)pyrene	IP	58	0,5192 (0,8206)	0,0057 – 3,2086
Anthranthrene	Aa	58	0,1987 (0,3402)	0,0008 – 1,4503
Dibenzo(ah)anthracene	DB(ah)An	58	0,0665 (0,1306)	0,0003 – 0,4852
Benzo(ghi)perylene	B(ghi)Pe	58	0,5593 (0,8959)	0,0086 – 3,4217
Coronene	Cor	58	0,2541 (0,4059)	0,0006 – 1,5478
Σ-ΠΑΥ*		58	6,1797 (8,9275)	0,144 – 35,9405

* Αθροιστική συγκέντρωση 19 ΠΑΥ

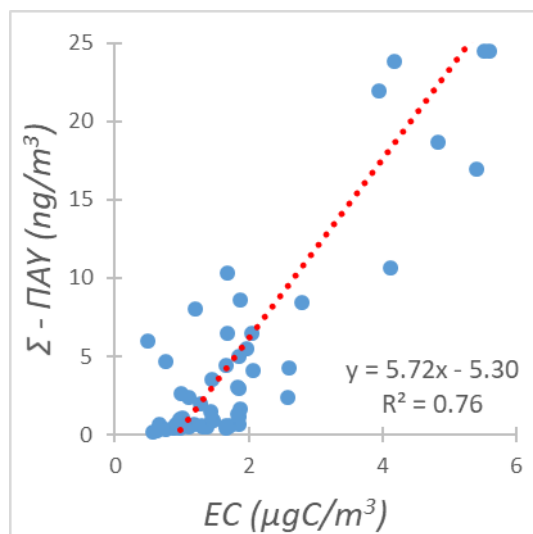
Η μέση ετήσια συγκέντρωση βενζο(α)πυρενίου υπολογίσθηκε σε $0,42 \text{ ng m}^{-3}$. Η συγκεκριμένη τιμή είναι χαμηλότερη από την ετήσια οριακή τιμή (1 ng m^{-3}). Πρέπει να επισημανθεί η σαφής εποχικότητα των συγκεντρώσεων, καθώς εάν εξετασθούν ξεχωριστά τα χειμερινά δείγματα, η μέση συγκέντρωση B(a)P ανέρχεται σε $1,17 \text{ ng m}^{-3}$. Η μέση συγκέντρωση του αθροίσματος των ΠΑΥ ανέρχεται σε περίπου 6 ng m^{-3} , το μεγαλύτερο ποσοστό των οποίων αποδίδεται στις συγκεντρώσεις των ομολόγων βενζοφθορανθενίου (34% σε ετήσια βάση), ιδιαίτερα κατά τη χειμερινή περίοδο. Το μεγαλύτερο ποσοστό των Σ-ΠΑΥ οφείλεται σε ενώσεις υψηλού μοριακού βάρους ($252\text{--}300 \text{ g mol}^{-1}$), σε ποσοστό 76%. Τα ποσοστά για τους ΠΑΥ χαμηλού ($128\text{--}178 \text{ g mol}^{-1}$) και μέσου ($202\text{--}228 \text{ g mol}^{-1}$) μοριακού βάρους είναι 9 και 15%, αντίστοιχα.

Επισημαίνεται ότι οι ΠΑΥ υψηλού μοριακού βάρους περιλαμβάνουν τους περισσότερους ΠΑΥ με εγνωσμένη ή πιθανή καρκινογόνο δράση [44] και συγκεκριμένα τα B(a)P, B(bk)FA, DB(a)An, IP (εξαιρούνται τα Chr και B(a)An που κατατάσσονται στους ΠΑΥ μέσου μοριακού βάρους, καθώς και το χαμηλού μοριακού βάρους Np). Αν και τα συνολικά επίπεδα Σ-ΠΑΥ και B(a)P είναι παρόμοια με τα παρατηρούμενα σε ετήσια βάση στο κέντρο της Αθήνας [5], η ποσόστωση των ΠΑΥ υψηλού μοριακού βάρους είναι μεγαλύτερη στον Πειραιά (76% έναντι $< 60\%$ στην Αθήνα). Το ποσοστό των “καρκινογόνων” ΠΑΥ (καρκινογόνα κατηγορίας 1, 2A, 2B κατά IARC) υπερβαίνει το 64%.

Το βενζο(α)πυρένιο, με δεδομένη την καρκινογόνο του επίδραση χρησιμοποιείται ως δείκτης της τοξικότητας των ΠΑΥ. Είναι δυνατό να χρησιμοποιηθούν βιβλιογραφικοί συντελεστές αναφοράς για τον υπολογισμό ισοδύναμων συγκεντρώσεων B(a)P και για τους υπόλοιπους τοξικούς ΠΑΥ, στη βάση του καρκινογόνου δυναμικού τους. Οι συντελεστές αυτοί ονομάζονται TEF (Toxic Equivalence Factors) [45,46]. Το ολικό ισοδύναμο B(a)P που υπολογίζεται με αυτόν τον τρόπο (BaPeq) ανέρχεται σε $1,05 \text{ ng m}^{-3}$. Η συμμετοχή του B(a)P στο ολικό ισοδύναμο καρκινογόνο δυναμικό εκτιμάται σε 40%, ενώ σημαντικές είναι και οι συνεισφορές των DB(a)An και B(bk)FA.

Χρησιμοποιώντας τη συγκέντρωση BaPeq μπορεί να πραγματοποιηθεί μια πρόχειρη εκτίμηση διακινδύνευσης, υπολογίζοντας την καρκινική διακινδύνευση εφ’ όρου ζωής (ELCR: Excess Lifetime Cancer Risk) για την έκθεση σε επίπεδα ΠΑΥ, αντίστοιχα με αυτά που παρατηρήθηκαν κατά το έτος μέτρησης [47]. Η ολική ισοδύναμη τιμή B(a)P πολλαπλασιάζεται με τον συντελεστή μοναδιαίας διακινδύνευσης (UR: Unit Risk), η οποία σύμφωνα με την οδηγία του ΠΟΥ αντιστοιχεί σε $8,7 \times 10^{-5} (\text{ng m}^{-3})^{-1}$ για μίγματα ΠΑΥ, σε όρους ισοδύναμου B(a)P [48]. Με αυτά τα δεδομένα εκτιμάται καρκινική διακινδύνευση $9,14 \times 10^{-5}$ (περίπου 9 περιπτώσεις σε πληθυσμό 100.000).

Οι πηγές εκπομπής των ΠΑΥ περιλαμβάνουν κάθε διαδικασία ατελούς καύσης κατά την οποία υπάρχει παραγωγή σωματιδίων [49]. Οι περισσότεροι ΠΑΥ καταγράφουν υψηλές συσχετίσεις με τον στοιχειακό άνθρακα, ως δείκτη σωματιδιακών εκπομπών από καύσεις. Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται η συσχέτιση Σ-ΠΑΥ – EC, η οποία είναι ενδεικτική των παρεμφερών μηχανισμών πρωτογενούς εκπομπής και σχηματισμού στοιχειακού άνθρακα και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων στη σωματιδιακή φάση.



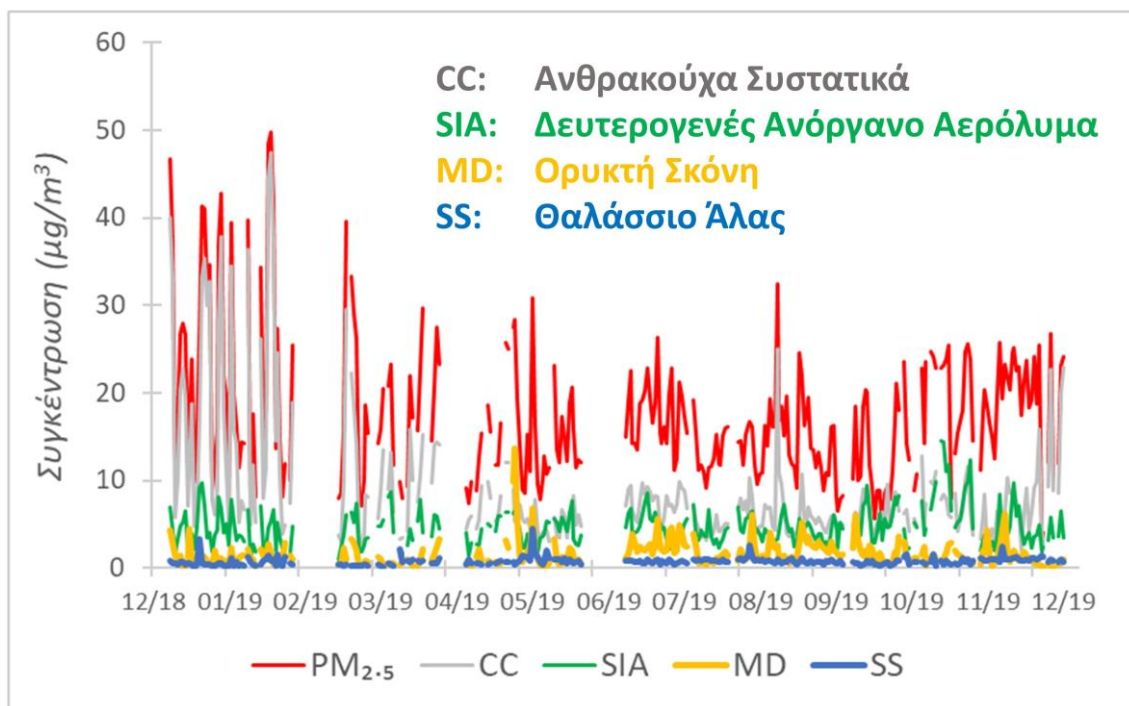
Σχήμα 14. Σύγκριση συγκεντρώσεων Σ -ΠΑΥ και EC στα σωματίδια $\text{PM}_{2.5}$ για την ετήσια περίοδο δειγματοληψίας.

2. Ποιοτική αξιολόγηση ατμοσφαιρικής ρύπανσης

2.1. Χαρακτηριστικά χρονικής διακύμανσης

2.1.1. Ετήσιες χρονοσειρές και μηνιαία διακύμανση

Στο ακόλουθο σχήμα παρουσιάζεται η διακύμανση των συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$, κατά τη διάρκεια του έτους δειγματοληψιών, παράλληλα με τις αντίστοιχες διακυμάνσεις των κύριων χημικών κατηγοριών αιωρούμενων σωματιδίων.

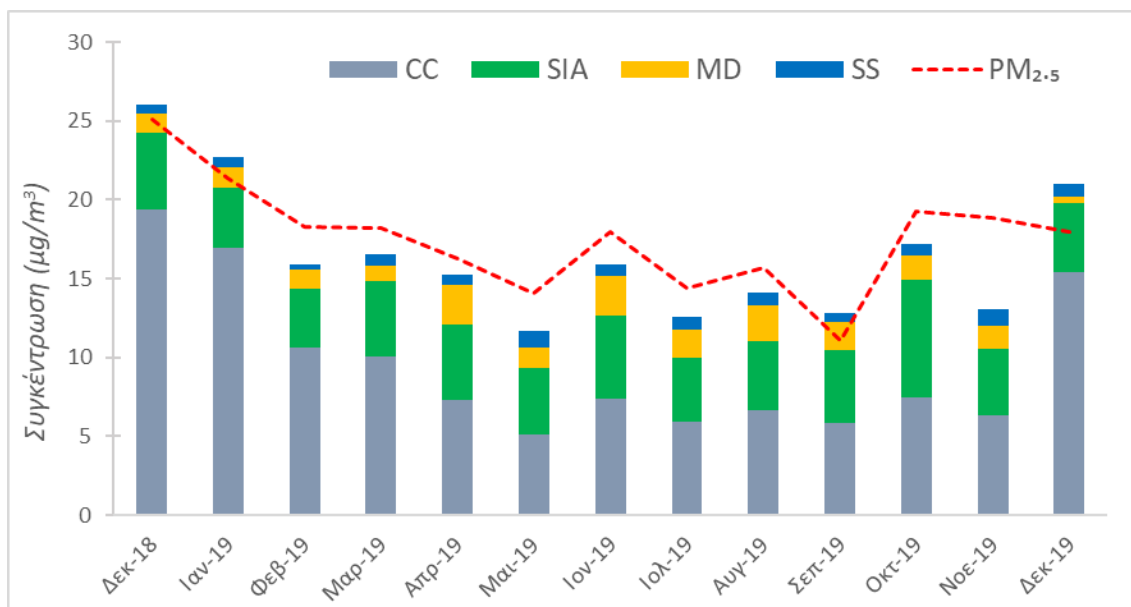


Σχήμα 15. Ετήσια χρονοσειρά συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ και εκτιμώμενων συγκεντρώσεων κύριων χημικών κατηγοριών σωματιδίων στον Πειραιά.

Τα επίπεδα $PM_{2.5}$ παρουσιάζουν ενίσχυση κατά τους χειμερινούς μήνες (κυρίως Δεκέμβριος 2018- Ιανουάριος 2019), όταν και καταγράφονται οι υψηλότερες 24-ωρες συγκεντρώσεις. Το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό συνδέεται κυρίως με τις πρόσθετες εκπομπές στην ατμόσφαιρα από την καύση βιομάζας για οικιακή θέρμανση και δευτερευόντως με παράγοντες, όπως η περιορισμένη ανάμιξη και διασπορά των ρύπων στις χειμερινές συνθήκες (χαμηλότερα ύψη του στρώματος ανάμιξης κατά τη διάρκεια του 24-ωρου), καθώς και οι αυξημένες κυκλοφοριακές εκπομπές ιδιαίτερα κατά την περίοδο των εορτών του Δεκεμβρίου [24,25]. Στους υπόλοιπους μήνες του έτους οι συγκεντρώσεις κυμαίνονται γενικά σε χαμηλότερα επίπεδα, με παροδικές ενισχύσεις (όπως για παράδειγμα το Δεκαπενταύγουστο, γεγονός πιθανά σχετιζόμενο με αυξημένη δραστηριότητα στον επιβατικό λιμένα). Ήδη από το Νοέμβριο αρχίζει να παρατηρείται ανοδική πορεία προς τα αναμενόμενα υψηλά επίπεδα για τον χειμώνα του 2019.

Η επίδραση των πρωτογενών διαδικασιών καύσης φαίνεται να είναι σημαντική για τη διαμόρφωση της ετήσιας διακύμανσης, καθώς οι συγκεντρώσεις των ανθρακούχων συστατικών (CC) παρακολουθούν τα συνολικά επίπεδα $PM_{2.5}$. Οι συγκεντρώσεις των δευτερογενών ανόργανων αερολυμάτων (SIA) χαρακτηρίζονται από ένα σχετικά σταθερότερο εποχικό προφίλ. Οι συγκεντρώσεις σκόνης (MD), λόγω της χαμηλής συνεισφοράς τους στο λεπτό κλάσμα των σωματιδίων, δεν εμφανίζουν ιδιαίτερα έντονα μέγιστα, εκτός από μεμονωμένα περιστατικά μεταφοράς σκόνης από την Αφρική (π.χ. τέλη Απριλίου). Επίσης, η συνεισφορά του θαλάσσιου άλατος (SS), καθώς μετράται στο λεπτό κλάσμα των σωματιδίων, είναι γενικότερα χαμηλή, ακόμα και στην παραθαλάσσια θέση δειγματοληψίας που εξετάζεται.

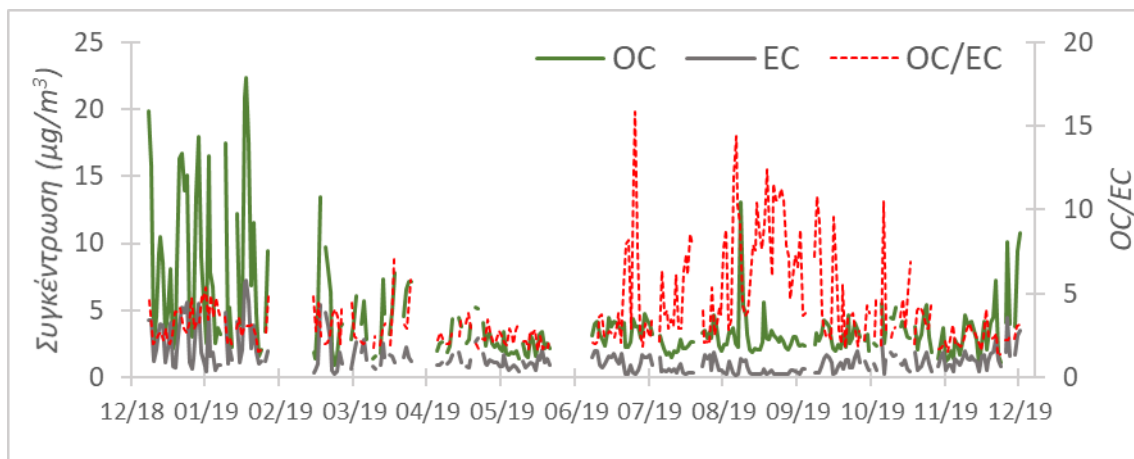
Τα ανωτέρω αποτελέσματα συνοψίζονται στο ακόλουθο διάγραμμα, υπό τη μορφή μέσης μηνιαίας διακύμανσης.



Σχήμα 16. Μέση μηνιαία διακύμανση συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ και εκτιμώμενων συγκεντρώσεων κύριων χημικών κατηγοριών σωματιδίων στον Πειραιά.

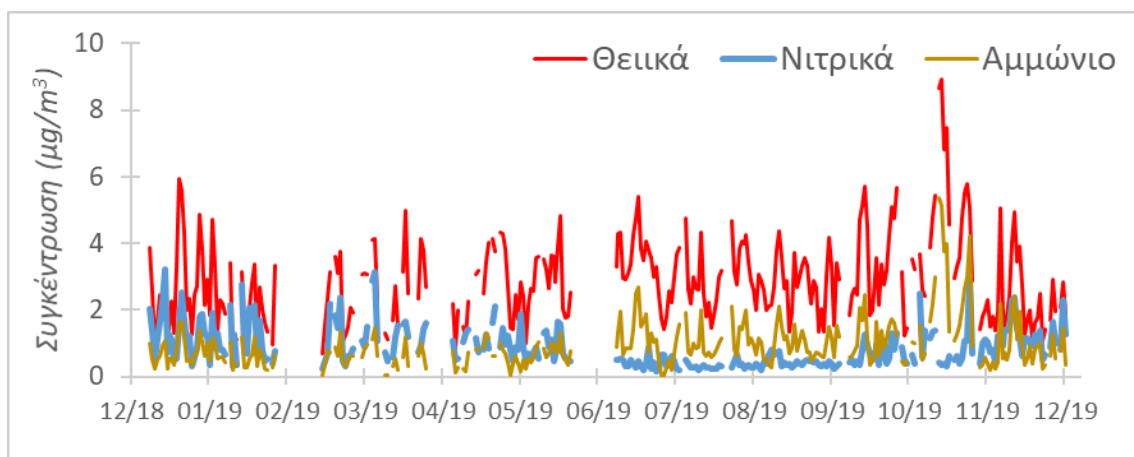
Στο Σχήμα 17 παρουσιάζεται η διακύμανση των κύριων ανθρακούχων συστατικών κατά τη διάρκεια του έτους, καθώς και ο μεταξύ τους λόγος, ο οποίος καθώς έχει αναφερθεί στην Ενότητα 1.3 έχει διαγνωστική αξία. Τα επίπεδα EC και OC παρουσιάζονται ιδιαίτερα ενισχυμένα κατά τη χειμερινή περίοδο, λόγω της αυξημένης επίδρασης των πηγών καύσης. Ενώ τα επίπεδα EC φθίνουν κατά τους επόμενους μήνες, τα επίπεδα OC μειώνονται σε μικρότερο βαθμό, ιδίως κατά τη θερινή περίοδο. Η συγκεκριμένη διαφοροποίηση είναι ενδεικτική των δευτερογενών διεργασιών σχηματισμού, καθώς τμήμα του μετρούμενου OC χαρακτηρίζεται ως δευτερογενής οργανικός άνθρακας (SOC: Secondary Organic Carbon) [50]. Ως αποτέλεσμα, η άριστη συσχέτιση ($R^2 = 0,86$) που καταγράφεται μεταξύ OC και EC κατά την ψυχρή περίοδο του έτους (Οκτώβριος – Μάρτιος), εξασθενεί σημαντικά κατά τη θερμή περίοδο ($R^2 = 0,36$), όπως αναφέρθηκε και στην Ενότητα 1.3. Ο λόγος OC/EC ενισχύεται δραστικά κατά τη θερινή, φωτοχημική

περίοδο, ενδεικτικό των δευτερογενών διεργασιών οξείδωσης OC και ένταξης φωτοχημικά σχηματιζόμενων αέριων οργανικών ενώσεων στη σωματιδιακή φάση [26]. Μικρή ενίσχυση σε σχέση με τους υπόλοιπους μήνες της ψυχρής περιόδου, φαίνεται να υπάρχει και για το αρχικό διάστημα Δεκέμβριος-Ιανουάριος, ως αποτέλεσμα των αυξημένων εκπομπών από καύση βιομάζας, οι οποίες διακρίνονται από υψηλότερους λόγους OC/EC, σε σχέση με τις εκπομπές από καύση ορυκτών καυσίμων [51].



Σχήμα 17. Ετήσιες χρονοσειρές συγκεντρώσεων OC, EC καθώς και του μεταξύ τους λόγου (OC/EC).

Οι συγκεντρώσεις των κύριων δευτερογενών ιόντων (θειικά: SO_4^{2-} , νιτρικά: NO_3^- , αμμώνιο: NH_4^+), όπως προσδιορίζονται κατά την ετήσια περίοδο δειγματοληψιών, παρουσιάζονται στο Σχήμα 18.



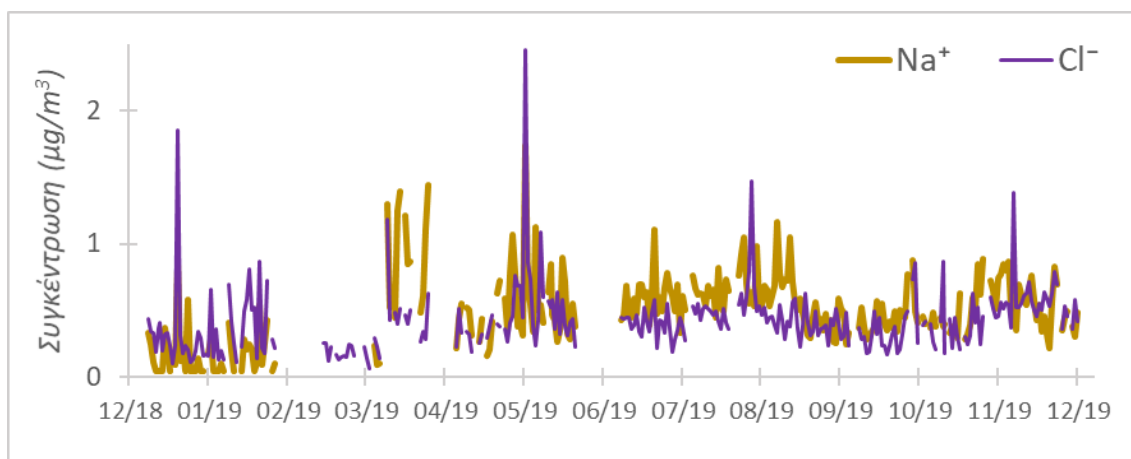
Σχήμα 18. Ετήσιες χρονοσειρές συγκεντρώσεων δευτερογενών ανόργανων σωματιδίων (SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+).

Οι συγκεντρώσεις θειικών σωματιδίων παρουσιάζουν σχετική σταθερότητα κατά τη διάρκεια του έτους, γεγονός που συνδέεται με τον κατά βάση μη-τοπικό χαρακτήρα

τους. Επισημαίνεται, η διατήρηση σταθερών επιπέδων θειικών ιόντων κατά τη θερμή περίοδο, παρά τη γενικότερη μείωση των επιπέδων $PM_{2.5}$. Καθώς το αμμώνιο, συμμετέχει κατά κύριο λόγο στην εξουδετέρωση των θειικών ιόντων, η διακύμανση του είναι αντίστοιχη.

Σημαντική διαφοροποίηση παρατηρείται για τα νιτρικά ιόντα, τα οποία παρουσιάζουν ιδιαίτερα μειωμένα επίπεδα κατά τους θερινούς μήνες. Κατά την επικράτηση υψηλότερων θερμοκρασιών, η θερμοδυναμική ισορροπία των νιτρικών ιόντων μετατοπίζεται προς την αέρια φάση, με αποτέλεσμα σημαντικό τμήμα των δευτερογενώς σχηματιζόμενων νιτρικών να μεταβαίνουν από τη σωματιδιακή μορφή νιτρικού αμμωνίου στην αέρια μορφή νιτρικού οξέος και να μη συλλέγονται κατά τη δειγματοληψία [52]. Τους χειμερινούς μήνες, κατά την επικράτηση χαμηλότερων θερμοκρασιών και την περίσσεια πρωτογενών εκπομπών πρόδρομων αερίων NO_x , οι συγκεντρώσεις νιτρικών είναι σαφώς υψηλότερες.

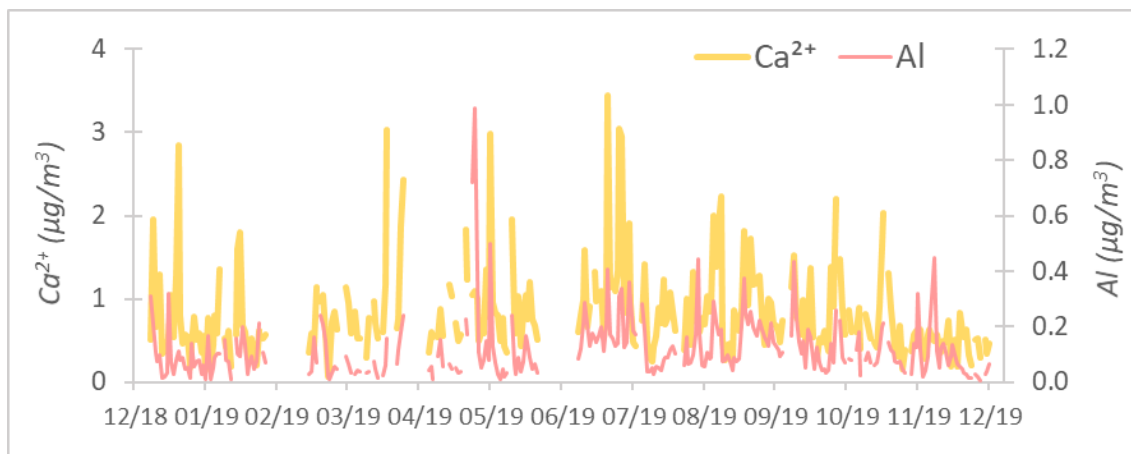
Τα επίπεδα των χαρακτηριστικών ιόντων του θαλάσσιου άλατος παρουσιάζονται στο Σχήμα 19. Αν και παρατηρείται γενικά καλή συνδιακύμανση, υπάρχουν κατά περίπτωση σημαντικές αποκλίσεις, όπως έχει εξηγηθεί και στην Ενότητα 1.4. Παρατηρείται μια μικρή ενίσχυση των επιπέδων κατά τη θερμή περίοδο του έτους, η οποία πιθανώς συνδέεται με την επικράτηση ευνοϊκών συστημάτων ατμοσφαιρικής κυκλοφορίας μέσης κλίμακας και την αυξημένη επίδραση ανέμων του νοτίου τομέα στην παράκτια θέση δειγματοληψίας [53].



Σχήμα 19. Ετήσιες χρονοσειρές συγκεντρώσεων χαρακτηριστικών ιόντων θαλάσσιου άλατος (Na^+ , Cl^-).

Τα επίπεδα σωματιδίων ορυκτής σκόνης, όπως φαίνεται στο Σχήμα 20, όπου εμφανίζονται χαρακτηριστικοί δείκτες (ιόν ασβεστίου και αργίλιο), παρουσιάζουν έντονη διακύμανση κατά τη διάρκεια του έτους, με σημαντικές εξάρσεις που κυρίως αποδίδονται σε περιστατικά μεταφοράς σκόνης (κυρίως από τη Βόρεια Αφρική/Σαχάρα) σε μεγάλη απόσταση [22]. Αν και το συνολικό προφίλ συσχέτισης ιοντικού ασβεστίου και στοιχειακού αργιλίου παρουσιάζει ομοιότητες, η συνολική συσχέτιση είναι μέτρια ($R^2 = 0,35$), υποδεικνύοντας τις διαφορετικές προελεύσεις και

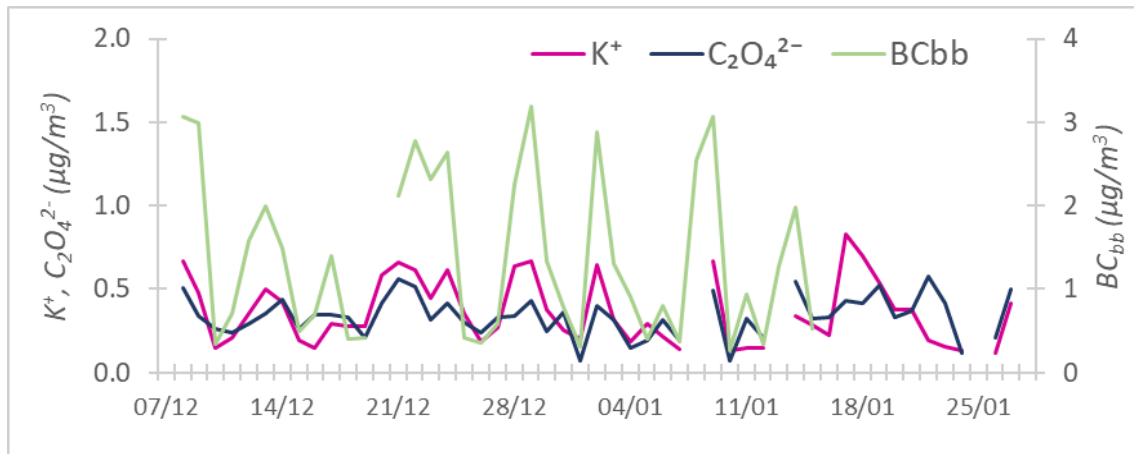
τα ιδιαίτερα γεωλογικά χαρακτηριστικά της ορυκτής σκόνης. Διαφαίνεται μια ελαφρά ενίσχυση των μέσων επιπέδων κατά τη θερινή περίοδο η οποία πιθανώς σχετίζεται με την αυξημένη δυνατότητα επαναιώρησης των σωματιδίων λόγω της χαμηλής υγρασίας [54].



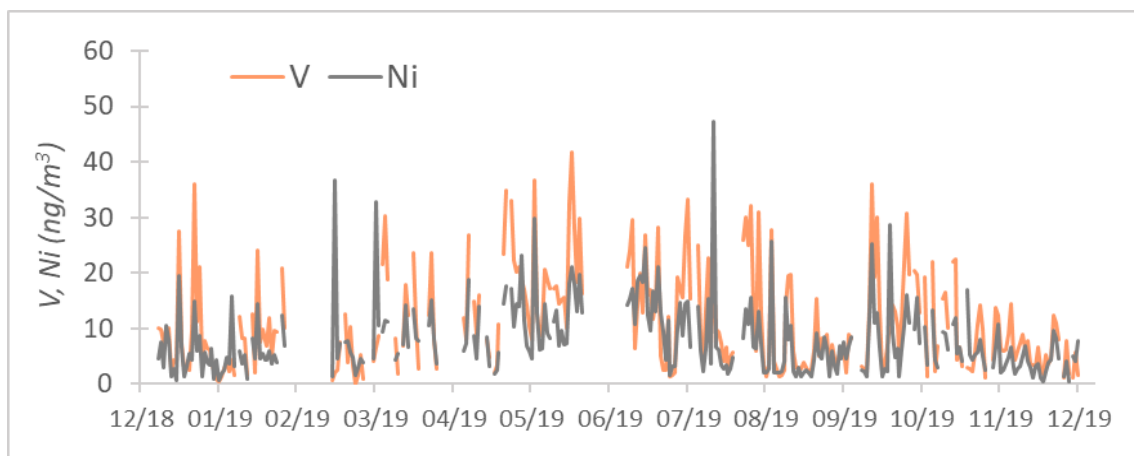
Σχήμα 20. Ετήσιες χρονοσειρές συγκεντρώσεων χαρακτηριστικών συστατικών ορυκτής σκόνης (Ca^{2+} , Al).

Τα υπόλοιπα ιόντα με αξιόλογη συνεισφορά ($> 0,1 \mu\text{g m}^{-3}$, σε ετήσια βάση) στη μάζα των $\text{PM}_{2.5}$ είναι τα ιόντα καλίου και τα οξαλικά ιόντα. Καθώς και τα δυο έχουν πολλαπλές πηγές, η εξέταση της διακύμανσης εντός του έτους δεν είναι άμεσα ενδεικτική. Παρουσιάζει όμως ιδιαίτερο ενδιαφέρον η συσχέτιση τους κατά την πρώτη χειμερινή (Δεκέμβριος 2018 – Ιανουάριος 2019) περίοδο ($R^2 = 0,40$), καθώς και η καλή συσχέτιση τους με την παράμετρο BC_{bb} (αιθάλη από καύση βιομάζας), με συντελεστές R^2 ίσους με 0,82 και 0,57 για τα K^+ και $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, αντίστοιχα. Οι ενδεικτικές διακυμάνσεις παρουσιάζονται στο Σχήμα 21. Το υδατοδιαλυτό κάλιο θεωρείται καλός δείκτης εκπομπών από καύση βιομάζας, ενώ έχει αναφερθεί και η συμμετοχή του δικαρβοξυλικού ανιόντος $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ στις διεργασίες εκπομπής και επεξεργασίας εκπομπών από καύση βιομάζας [55], όπως στα χειμερινά επεισόδια “αιθαλομίχλης” στην περιοχή της Αττικής.

Τα επίπεδα συγκεντρώσεων βαναδίου και νικελίου, που θεωρούνται δείκτες καύσης βαρέων κλασμάτων πετρελαίου, παρουσιάζουν παρόμοιες μεταξί τους διακυμάνσεις (Σχήμα 22), με αύξηση των μέσων επιπέδων κατά τη θερμή περίοδο και ιδιαίτερα κατά τους μήνες Απρίλιο – Ιούλιο. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα πρέπει να συναξιολογηθεί και με τα εποχικά χαρακτηριστικά των εκπομπών από τη ναυτιλία στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά, καθώς τα αυξημένα επίπεδα βαναδίου και νικελίου στο Λεκανοπέδιο έχουν συστηματικά αποδοθεί στις ναυτιλιακές εκπομπές [24,25]. Επισημαίνεται η σχετική σταθερότητα του λόγου V/Ni σε μέση μηνιαία βάση (με μέση τιμή 1,5), υποδεικνύοντας τη σχετικά σταθερή επίδραση των ναυτιλιακών εκπομπών και γενικότερα των εκπομπών από καύση βαρέος πετρελαίου στην περιοχή.

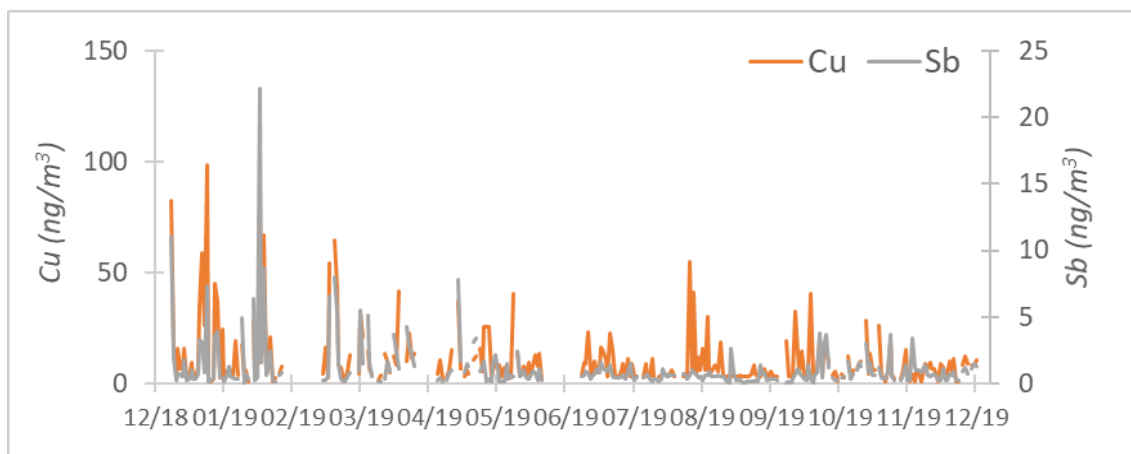


Σχήμα 21. Ετήσιες χρονοσειρές συγκεντρώσεων συστατικών σχετιζόμενων με καύση βιομάζας (K^+ , $C_2O_4^{2-}$, BC_{bb}), κατά τη χειμερινή περίοδο Δεκέμβριος 2018 – Ιανουάριος 2019.



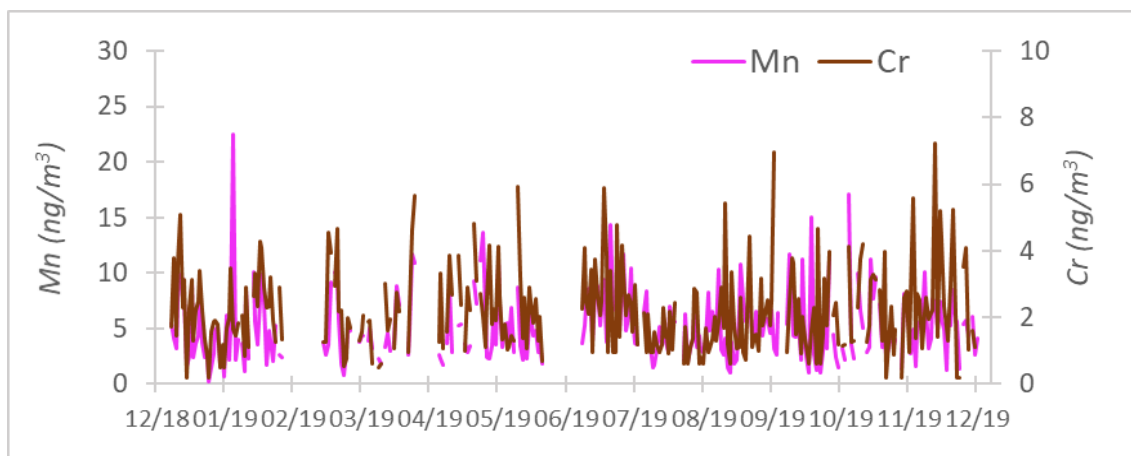
Σχήμα 22. Ετήσιες χρονοσειρές συγκεντρώσεων βαναδίου και νικελίου.

Η χρονική διακύμανση των επιπέδων χαλκού και αντιμονίου, τα οποία θεωρούνται καλοί δείκτες εμμέσων εκπομπών από την κυκλοφορία οχημάτων, ακολουθεί την ετήσια διακύμανση της έντασης των κυκλοφοριακών εκπομπών, με τα υψηλότερα επίπεδα κατά του χειμερινούς μήνες να επηρεάζονται επίσης από τις συνθήκες περιορισμένης διασποράς στην ατμόσφαιρα. Είναι ενδεικτική η αρκετά καλή συσχέτιση (R^2 : 0,35-0,40) των συγκεντρώσεων Cu, Sb με την παράμετρο BC_{ff} (αιθάλη από καύση ορυκτών καυσίμων – στην παρούσα περίπτωση κυρίως κυκλοφοριακές εκπομπές), όπως μετρήθηκε κατά τη διάρκεια των δύο εντατικών περιόδων.



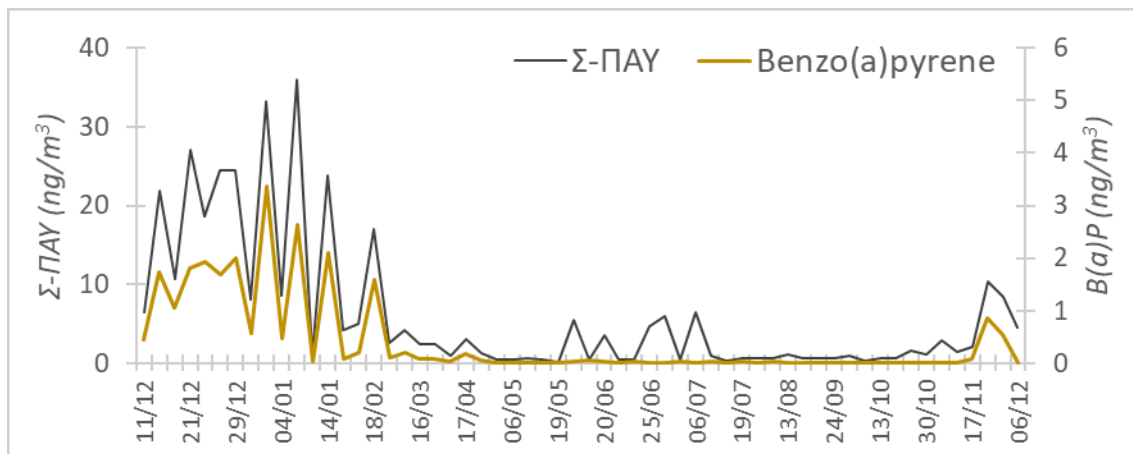
Σχήμα 23. Ετήσιες χρονοσειρές συγκεντρώσεων χαλκού και αντιμονίου.

Από τα υπόλοιπα στοιχεία, ενδιαφέρον παρουσιάζει η συνδιακύμανση των μαγγανίου και χρωμίου (Σχήμα 24), τα οποία παρά την πολλαπλότητα των πηγών τους παρουσιάζουν μια μέτρια αλλά στατιστικά σημαντική συσχέτιση ($R^2 = 0,26$). Η διακύμανση σε ετήσιο επίπεδο δε φαίνεται να παρουσιάζει ιδιαίτερη εποχικότητα και ενδεχομένως μπορεί να είναι ενδεικτική εκπομπών από βιομηχανική δραστηριότητα στην ευρύτερη περιοχή ή κοινής γεωλογικής προέλευσης.



Σχήμα 24. Ετήσιες χρονοσειρές συγκεντρώσεων μαγγανίου και χρωμίου.

Στο Σχήμα 25 παρουσιάζεται η διακύμανση των συγκεντρώσεων των συνολικών ΠΑΥ (Σ-ΠΑΥ), καθώς και της χαρακτηριστικής ένωσης του βενζο(α)πυρενίου. Οι ΠΑΥ, ως προϊόντα διαδικασιών καύσης, εμφανίζουν εποχικό προφίλ αντίστοιχο των συγκεντρώσεων EC, με σημαντική ενίσχυση κατά τη χειμερινή περίοδο, όταν δέχονται τη συνδυαστική επίδραση οικιακών και κυκλοφοριακών εκπομπών.



Σχήμα 25. Χρονοσειρές συγκεντρώσεων αθροίσματος ΠΑΥ (Σ-ΠΑΥ) και βενζο(α)πυρενίου, από ενδεικτικές μετρήσεις, ομοιόμορφα κατανεμημένες κατά τη διάρκεια του έτους δειγματοληψιών.

2.1.2. Εποχική διακύμανση συγκεντρώσεων

Με δεδομένη τη σχετικά μικρή διάρκεια των μεταβατικών εποχών (άνοιξη, φθινόπωρο) στη Νότια ηπειρωτική Ελλάδα, η εξέταση της εποχικότητας των επιπέδων πραγματοποιείται κατά την ψυχρή και θερμή περίοδο του έτους [22]. Ως ψυχρή περίοδος ορίζονται οι μήνες Απρίλιος – Σεπτέμβριος 2019, ενώ ως ψυχρή περίοδος ορίζονται συνδυαστικά τα διαστήματα Δεκέμβριος 2018 – Μάρτιος 2019 και Οκτώβριος – Δεκέμβριος 2019. Στους ακόλουθους πίνακες συγκεντρώνονται στατιστικά στοιχεία για τις συγκεντρώσεις ανά χημικό σωματιδιακό συστατικό και περίοδο του έτους. Ο έλεγχος στατιστικής σημαντικότητας των διαφορών πραγματοποιείται με χρήση του μη-παραμετρικού Mann-Whitney test, ως καταλληλότερου με δεδομένες τις αποκλίσεις που παρατηρούνται, για κάποιες από τις παραμέτρους, από την κανονική κατανομή.

Πίνακας 6. Εποχική διακύμανση μέσων συγκεντρώσεων ($\mu\text{g m}^{-3}$) $\text{PM}_{2.5}$ και κύριων συστατικών τους (ανθρακούχα συστατικά, ιόντα) στον Πειραιά, ανά ψυχρή-θερμή περίοδο. BC και OA όπως καταγράφονται από αιθαλόμετρο και ACSM για τις αντίστοιχες εντατικές περιόδους. Σε παρένθεση οι τυπικές αποκλίσεις με βάση τις 24-ωρες τιμές.

	Ψυχρή Περίοδος	Θερμή Περίοδος	Στατιστικός Έλεγχος Διαφοράς (p-value)
$\text{PM}_{2.5}$	20,27 (9,41)	14,67 (5,10)	<0,01**
EC	1,91 (1,47)	0,90 (0,54)	<0,01**
OC	5,56 (4,58)	2,99 (1,23)	<0,01**
BC	3,92 (2,38)	2,82 (1,41)	<0,01**
OA	13,90 (7,46)	7,34 (2,80)	<0,01**
Cl^-	0,40 (0,25)	0,44 (0,24)	0,04*
NO_3^-	1,14 (0,66)	0,60 (0,38)	<0,01**
SO_4^{2-}	2,80 (1,54)	2,98 (0,99)	<0,01**
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	0,37 (0,19)	0,32 (0,15)	0,07
Na^+	0,42 (0,32)	0,55 (0,22)	<0,01**
NH_4^+	0,92 (0,86)	0,94 (0,52)	0,02*
K^+	0,32 (0,17)	0,21 (0,13)	<0,01**
Mg^{2+}	0,03 (0,03)	0,04 (0,05)	0,02*
Ca^{2+}	0,71(0,50)	0,92 (0,54)	<0,01**

* Διαφορά στατιστικά σημαντική σε επίπεδο 0,05

** Διαφορά στατιστικά σημαντική σε επίπεδο 0,01

Πίνακας 7. Εποχική διακύμανση μέσω συνκεντρώσεων ($\mu\text{g m}^{-3}$) μεταλλικών ιχνοστοιχείων και ΠΑΥ στα σωματίδια $\text{PM}_{2.5}$ στον Πειραιά, ανά ψυχρή-θερμή περίοδο. Σε παρένθεση οι τυπικές αποκλίσεις με βάση τις 24-ώρες τιμές.

	Ψυχρή Περίοδος	Θερμή Περίοδος	Στατιστικός Έλεγχος Διαφοράς (p-value)
Al	92,82 (74,64)	144,06 (127,38)	<0,01**
Ti	2,40 (1,96)	4,19 (3,56)	<0,01**
V	8,68 (7,27)	13,09 (9,57)	<0,01**
Cr	2,23 (1,30)	2,10 (1,23)	0,31
Mn	4,89 (2,83)	5,16 (2,78)	0,35
Fe	252,89 (155,03)	312,77 (171,11)	<0,01**
Co	0,21 (0,22)	0,44 (0,41)	<0,01**
Ni	6,68 (5,52)	9,20 (7,09)	<0,01**
Cu	12,38 (16,8)	8,55 (8,85)	0,02**
Zn	60,04 (70,07)	67,67 (82,24)	0,36
As	0,49 (0,35)	0,33 (0,25)	<0,01**
Cd	0,30 (0,33)	0,29 (0,37)	0,03*
Sb	1,56 (2,54)	0,76 (0,87)	<0,01**
Pb	10,32 (17,41)	7,38 (14,14)	<0,01**
Np	0,06 (0,06)	0,43 (0,89)	0,20
ACI	0,02 (0,02)	0,01 (0,01)	0,06
Ac	0,01 (0,01)	0,03 (0,09)	0,94
Fl	0,01 (0,01)	0,08 (0,17)	0,28
Phe	0,11 (0,06)	0,41 (0,75)	0,36
An	0,02 (0,02)	0,01 (0,01)	0,04*
FA	0,14 (0,10)	0,08 (0,10)	<0,01**
Py	0,20 (0,15)	0,07 (0,08)	<0,01**
B(a)An	0,54 (1,00)	0,01 (0,01)	<0,01**
Chr	0,66 (0,82)	0,03 (0,03)	<0,01**
B(bk)FA	3,70 (3,94)	0,22 (0,18)	<0,01**
B(e)P	0,94 (0,95)	0,06 (0,07)	<0,01**
B(a)P	0,76 (0,95)	0,02 (0,04)	<0,01**
Pe	0,16 (0,23)	0,01 (0,01)	<0,01**
IP	0,93 (0,95)	0,04 (0,06)	<0,01**
Aa	0,36 (0,40)	0,01 (0,03)	<0,01**
DB(ah)An	0,12 (0,16)	0,01 (0,01)	<0,01**
B(ghi)Pe	1,01 (1,04)	0,04 (0,07)	<0,01**
Cor	0,46 (0,47)	0,02 (0,04)	<0,01**
Σ-ΠΑΥ***	10,19 (10,61)	1,57 (1,90)	<0,01**

* Διαφορά στατιστικά σημαντική σε επίπεδο 0,05

** Διαφορά στατιστικά σημαντική σε επίπεδο 0,01

*** Αθροιστική συγκέντρωση 19 ΠΑΥ

Συστατικά με υψηλότερα επίπεδα κατά την ψυχρή περίοδο

Τα γενικά χαρακτηριστικά διακύμανσης εντός του έτους που έχουν περιγραφεί στην Ενότητα 2.1 επιβεβαιώνονται και από τη στατιστική ανάλυση της εποχικής διακύμανσης. Οι συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων και των βασικότερων συστατικών τους παρουσιάζουν σημαντικές εποχικές διαφοροποιήσεις. Οι συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$ κατά την ψυχρή περίοδο είναι 38% υψηλότερες σε σχέση με τη θερμή περίοδο. Παρατηρείται διαφοροποίηση σε σχέση με ευρήματα μελετών [56] για παλαιότερα έτη μετρήσεων στην περιοχή του Πειραιά, όταν τα υψηλότερα επίπεδα της θερμής περιόδου είχαν αποδοθεί σε αυξημένες εκπομπές λόγω της θερινής δραστηριότητας στον επιβατικό λιμένα. Όπως φαίνεται, η αυξημένη παραγωγή σωματιδίων κατά τους μήνες του χειμώνα, σε συνδυασμό με τη διαχρονική μείωση της έντασης των κυκλοφοριακών εκπομπών, έχει οδηγήσει σε διαφοροποίηση του εποχικού προφίλ διακύμανσης στο κέντρο του Πειραιά, ώστε πλέον να συμπίπτει με το παρατηρούμενο στους αστικούς σταθμούς του Λεκανοπεδίου [54]. Το συγκεκριμένο εύρημα πρέπει να αξιολογηθεί σε βάθος χρόνου, ώστε να αποκλειστεί το ενδεχόμενο ιδιαιτερότητας του εξεταζόμενου έτους μετρήσεων.

Αντίστοιχη εποχική διακύμανση ακολουθούν και τα ανθρακούχα σωματίδια. Η διαφορά είναι ιδιαίτερα υψηλή, με τη μέση συγκέντρωση ψυχρής περιόδου EC να είναι υπερδιπλάσια της θερινής (112% υψηλότερη). Στην ίδια κατεύθυνση είναι και η διαφορά των συγκεντρώσεων αιθάλης που μετρήθηκε κατά τις εντατικές καμπάνιες, αν και μικρότερη (διαφορά 40%), πιθανώς ενδεικτική της αυξημένης επίδρασης κυκλοφοριακών εκπομπών στις μετρήσεις BC λόγω του χαμηλότερου ύψους δειγματοληψίας. Οι συγκεντρώσεις OC είναι επίσης μεγαλύτερες κατά την ψυχρή περίοδο (89%), αν και σε μικρότερο βαθμό απ' ό,τι για τον EC, σε συμφωνία με την ενίσχυση των διεργασιών σχηματισμού δευτερογενούς αερολύματος κατά τους θερμούς μήνες. Το εποχικό προφίλ της διακύμανσης των ανθρακούχων σωματιδίων είναι παρόμοιο με το παρατηρούμενο κατά τα τελευταία χρόνια σε αστικούς σταθμούς μέτρησης στο Λεκανοπέδιο [1,25].

Η απώλεια νιτρικών σωματιδίων προς την αέρια φάση στις ψηλότερες θερμοκρασίες γίνεται εμφανής από τη σημαντική εποχική διαφορά των επιπέδων (90% υψηλότερα κατά την ψυχρή περίοδο). Αυξημένα κατά την ψυχρή περίοδο είναι και τα επίπεδα ιόντων K^+ (52%), λόγω της επίδρασης των εκπομπών από καύση βιομάζας. Για τα στοιχεία που κυρίως συνδέονται με έμμεσες κυκλοφοριακές εκπομπές (Cu, Sb), επίσης παρατηρούνται υψηλά επίπεδα κατά την ψυχρή περίοδο (αυξήσεις 45% και 105%, αντίστοιχα). Επισημαίνονται ακόμα, τα υψηλότερα επίπεδα ψυχρής περιόδου για στοιχεία όπως το αρσενικό και ο μόλυβδος, για τα οποία – μεταξύ των διαφόρων πηγών τους – έχει αναφερθεί και η επίδραση εκπομπών από καύση βιομάζας [57].

Πλέον χαρακτηριστική είναι η διαφοροποίηση υπέρ της ψυχρής περιόδου για τους ΠΑΥ. Με την εξαίρεση των περισσότερων ΠΑΥ χαμηλού μοριακού βάρους (έως φενανθρένιο), που παρουσιάζουν κατά κανόνα μη στατιστικά σημαντικές διαφορές υπέρ της θερμής περιόδου, οι συγκεντρώσεις των υπόλοιπων ΠΑΥ είναι κατά πολύ υψηλότερες κατά την ψυχρή περίοδο, διαφορά που συνολικά οδηγεί την αντίστοιχη

συγκέντρωση Σ-ΠΑΥ να είναι πάνω από 5 φορές ψηλότερες απ' ό τι στη θερμή περίοδο. Για το βενζο(α)πυρένιο η διαφορά είναι ιδιαίτερα χαρακτηριστική, με τα επίπεδα της ψυχρής περιόδου να πλησιάζουν αρκετά προς την ετήσια οριακή τιμή του $1 \mu\text{g m}^{-3}$. Καθώς οι πηγές των ΠΑΥ σχετίζονται σχεδόν αποκλειστικά με χρήση καυσίμων, η εποχική διακύμανση είναι χαρακτηριστική για την επίδραση των αντίστοιχων πηγών στη συγκεκριμένη θέση δειγματοληψίας.

Συστατικά με υψηλότερα επίπεδα κατά τη θερμή περίοδο

Το κυριότερο σωματιδιακό συστατικό που παρουσιάζει ενίσχυση των επιπέδων του κατά τη θερινή περίοδο είναι τα θειικά ιόντα. Η διαφοροποίηση, αν και μικρή σε μέσο επίπεδο (6%), είναι στατιστικά σημαντική σε επίπεδο εμπιστοσύνης 99%. Μικρή ενίσχυση παρατηρείται και για τα, άμεσα σχετιζόμενα με τα θειικά, ιόντα αμμωνίου (σημαντική σε επίπεδο εμπιστοσύνης 95%). Τα αυξημένα επίπεδα θειικών ιόντων – συστατικό δευτερογενούς προέλευσης και μεταφερόμενο σε μεγάλη απόσταση – κατά τη θερμή περίοδο σχετίζεται με την ενίσχυση των φωτοχημικών δράσεων σχηματισμού θειικών ενώσεων στην ατμόσφαιρα, καθώς και το μεγαλύτερο ύψος του στρώματος ανάμιξης που πιθανώς διευκολύνει τις διαδικασίες κάθετης ανάμιξης των μεταφερόμενων αερολυμάτων [58].

Η ενίσχυση των συγκεντρώσεων ιόντων θαλάσσιου αερολύματος, η οποία έχει αναφερθεί στην Ενότητα 2.1 ως πιθανό αποτέλεσμα της αυξημένης συχνότητας και έντασης της θαλάσσιας αύρας κατά τη θερινή περίοδο, επιβεβαιώνεται από τις στατιστικά σημαντικές αυξήσεις που παρατηρούνται για τα Na^+ , Cl^- . Για τα συστατικά τα οποία σχετίζονται με την ορυκτή σκόνη (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al , Ti , Fe), επίσης παρατηρούνται στατιστικά σημαντικές αυξήσεις κατά τη θερμή περίοδο (24-75%), που αποδίδονται τόσο στην αυξημένη συχνότητα εμφάνισης επεισοδίων μεταφοράς όσο και στις συνθήκες χαμηλότερης υγρασίας που ευνοούν τις διαδικασίες αιολικής διάβρωσης και επαναιώρησης σκόνης [54].

Χαρακτηριστική είναι η εποχική διακύμανση των στοιχείων που συνδέονται με την καύση βαρέος πετρελαίου (Ni, V), των οποίων οι μέσες συγκεντρώσεις κατά τη θερμή περίοδο ήταν κατά 38% και 51% αυξημένες, αντίστοιχα, επιβεβαιώνοντας την καταλληλότητα τους για τον χαρακτηρισμό των ναυτιλιακών εκπομπών, οι οποίες λόγω της δραστηριότητας του επιβατικού τομέα αναμένονται αυξημένες κατά τη θερινή περίοδο.

2.1.3. Εβδομαδιαία διακύμανση συγκεντρώσεων

Η εξέταση της εβδομαδιαίας διακύμανσης των συγκεντρώσεων στο πλαίσιο των διαφορών μεταξύ καθημερινών και Σαββατοκύριακων θεωρείται ενδεικτική για την αξιολόγηση της επίδρασης των εκπομπών από οχήματα, καθώς ο κυκλοφοριακός φόρτος, κατά κανόνα, εξασθενεί σημαντικά κατά τις μη εργάσιμες ημέρες, και ιδίως σε αστικούς σταθμούς [59]. Αναγνωρίζεται ότι στην περίπτωση του Πειραιά ο συγκεκριμένος έλεγχος μπορεί να εμφανίζει μικρότερη ευαισθησία, καθώς λόγω της λιμενικής και εμπορικής δραστηριότητας στην περιοχή, η κυκλοφορία εξακολουθεί να είναι σημαντική και κατά το Σαββατοκύριακο. Στους ακόλουθους πίνακες παρουσιάζονται, ανά συστατικό $PM_{2.5}$, οι μέσες τιμές κατά τις καθημερινές και τα Σαββατοκύριακα της συνολικής περιόδου, και η στατιστική αξιολόγηση της διαφοράς μέσω του μη-παραμετρικού ελέγχου Mann-Whitney.

Πίνακας 8. Εβδομαδιαία διακύμανση μέσων συγκεντρώσεων ($\mu g\ m^{-3}$) $PM_{2.5}$ και κύριων συστατικών τους (ανθρακούχα συστατικά, ιόντα) στον Πειραιά, ανά καθημερινές/Σαββατοκύριακα. Σε παρένθεση οι τυπικές αποκλίσεις με βάση τις 24-ωρες τιμές.

	Καθημερινές	Σαββατοκύριακα	Στατιστικός Έλεγχος Διαφοράς (p -value)
$PM_{2.5}$	17,63 (7,79)	16,86 (8,52)	0,18
EC	1,47 (1,19)	1,19 (1,23)	<0,01**
OC	4,24 (3,36)	4,26 (3,99)	0,18
Cl^-	0,43 (0,22)	0,40 (0,28)	0,04*
NO_3^-	0,90 (0,62)	0,76 (0,53)	0,05*
SO_4^{2-}	2,96 (1,27)	2,74 (1,34)	0,12
$C_2O_4^{2-}$	0,35 (0,17)	0,33 (0,16)	0,55
Na^+	0,51 (0,26)	0,46 (0,30)	0,07
NH_4^+	0,96 (0,69)	0,90 (0,82)	0,27
K^+	0,27 (0,16)	0,25 (0,15)	0,81
Mg^{2+}	0,04 (0,04)	0,03 (0,04)	0,09
Ca^{2+}	0,86 (0,53)	0,70 (0,52)	<0,01**

* Διαφορά στατιστικά σημαντική σε επίπεδο 0,05

** Διαφορά στατιστικά σημαντική σε επίπεδο 0,01

Πίνακας 9. Εβδομαδιαία διακύμανση μέσων συγκεντρώσεων ($\mu\text{g m}^{-3}$) μεταλλικών ιχνοστοιχείων και ΠΑΥ στον Πειραιά, ανά καθημερινές/Σαββατοκύριακα. Σε παρένθεση οι τυπικές αποκλίσεις με βάση τις 24-ώρες τιμές.

	Καθημερινές	Σαββατοκύριακα	Στατιστικός Έλεγχος Διαφοράς (p-value)
Al	113,39 (81,23)	132,43 (153,29)	0,55
Ti	3,25 (2,54)	3,48 (3,95)	0,67
V	11,43 (8,89)	9,78 (8,50)	0,09
Cr	2,24 (1,24)	1,98 (1,31)	0,04*
Mn	5,44 (2,79)	4,05 (2,59)	0,05*
Fe	286,47 (160,82)	278,63 (178,11)	0,43
Co	0,33 (0,34)	0,32 (0,39)	0,26
Ni	8,28 (6,61)	7,23 (6,17)	0,13
Cu	10,72 (13,3)	9,72 (13,88)	0,05*
Zn	62,59 (77,08)	67,15 (75,49)	0,79
As	0,41 (0,29)	0,41 (0,37)	0,55
Cd	0,31 (0,34)	0,28 (0,36)	0,17
Sb	1,21 (2,04)	1,00 (1,60)	0,05*
Pb	9,24 (16,43)	7,82 (14,47)	0,13
Np	0,21 (0,47)	0,33 (1,03)	0,21
ACI	0,01 (0,02)	0,01 (0,02)	0,70
Ac	0,01 (0,02)	0,04 (0,12)	0,46
Fl	0,04 (0,10)	0,05 (0,19)	0,50
Phe	0,27 (0,59)	0,15 (0,27)	0,37
An	0,01 (0,01)	0,01 (0,01)	0,52
FA	0,12 (0,11)	0,07 (0,09)	0,04*
Py	0,16 (0,14)	0,08 (0,12)	0,05*
B(a)An	0,34 (0,86)	0,11 (0,28)	0,16
Chr	0,38 (0,67)	0,33 (0,71)	0,06
B(bk)FA	2,21 (3,56)	1,64 (2,60)	0,33
B(e)P	0,56 (0,84)	0,43 (0,77)	0,19
B(a)P	0,43 (0,80)	0,39 (0,74)	0,61
Pe	0,10 (0,20)	0,04 (0,09)	0,52
IP	0,52 (0,76)	0,53 (1,04)	0,50
Aa	0,19 (0,30)	0,22 (0,47)	0,22
DB(ah)An	0,07 (0,14)	0,04 (0,09)	0,22
B(ghi)Pe	0,58 (0,91)	0,49 (0,89)	0,31
Cor	0,27 (0,42)	0,21 (0,37)	0,20
Σ-ΠΑΥ	6,47 (9,25)	5,17 (7,96)	0,13

* Διαφορά στατιστικά σημαντική σε επίπεδο 0,05

** Διαφορά στατιστικά σημαντική σε επίπεδο 0,01

*** Αθροιστική συγκέντρωση 19 ΠΑΥ

Οι μέσες συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ ήταν 5% κατά μέσο όρο ψηλότερες τις καθημερινές, διαφορά που ωστόσο δεν ήταν στατιστικά σημαντική. Πιο εμφανής είναι η διαφοροποίηση στις συγκεντρώσεις στοιχειακού άνθρακα (24% και στατιστικά σημαντική σε επίπεδο εμπιστοσύνης 99%). Ωστόσο, δεν παρατηρήθηκε διαφοροποίηση στις συγκεντρώσεις οργανικού άνθρακα, που υποδεικνύει ότι πρέπει να αναμένεται σημαντική παρουσία άλλων πρωτογενών πηγών και δευτερογενούς οργανικού αερολύματος.

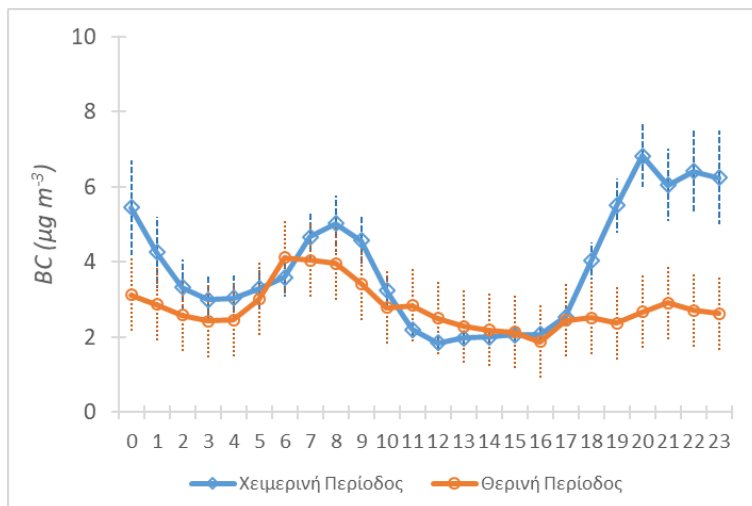
Στατιστικά σημαντική διαφορά παρατηρήθηκε για τα νιτρικά ιόντα (18% υψηλότερες κατά τις καθημερινές) υποδεικνύοντας ότι κατά ένα βαθμό η παρουσία των νιτρικών ιόντων στη θέση μέτρησης επηρεάζεται από τη γρήγορη μετατροπή κυκλοφοριακών εκπομπών οξειδίων του αζώτου [7]. Για τα στοιχεία που έχουν συνδεθεί με κυκλοφορικές εκπομπές (Cu, Sb) καταγράφονται υψηλότερες συγκεντρώσεις τις καθημερινές, με τις διαφορές (10-21%) να είναι στατιστικά σημαντικές ($p = 0,05$). Πρέπει να ληφθεί υπόψη για την περαιτέρω ανάλυση πηγών η διαφαινόμενη επίδραση και της ανθρωπογενούς δραστηριότητας στις συγκεντρώσεις Ca^{2+} , Mn και Cr, η οποία μπορεί να σχετίζεται με επαναιώρηση σκόνης από το έδαφος ή κάποια παραγωγική δραστηριότητα (π.χ. βιομηχανική, κατασκευαστική).

Για τους ΠΑΥ μέσου και υψηλού μοριακού βάρους, ως επί το πλείστον καταγράφηκαν διαφορές που υποδεικνύουν κυκλοφοριακή επίδραση. Για τους Σ-ΠΑΥ οι συγκεντρώσεις τις καθημερινές είναι κατά 25% υψηλότερες, ενώ η μέση τιμή των επιμέρους διαφορών για τους ΠΑΥ μέσου και υψηλού μοριακού βάρους είναι 53%. Ωστόσο, η στατιστική αξιολόγηση των ευρημάτων περιορίζεται από το σχετικά μικρό δείγμα για τα Σαββατοκύριακα (μόνο 13 τιμές).

2.1.4. Ημερήσια διακύμανση συγκεντρώσεων

Μέσω της χρήσης των αυτοματοποιημένων αναλυτών (ACSM, αιθαλόμετρο) – κατά τη διάρκεια των περιόδων εντατικών μετρήσεων – οι οποίοι καταγράφουν συνεχώς τις συγκεντρώσεις ανθρακούχων σωματιδίων σε υψηλή χρονική ανάλυση (online), είναι δυνατή η διερεύνηση των μεταβολών κατά τη διάρκεια της ημέρας, η οποία παρέχει ενδεικτικές πληροφορίες σχετικά με τις πηγές εκπομπής, τις ατμοσφαιρικές διεργασίες και τις μετεωρολογικές συνθήκες που επηρεάζουν τα επίπεδα συγκέντρωσης. Στη συνέχεια παρουσιάζονται σχήματα με τους μέσους 24 κύκλους των παραμέτρων που προσδιορίζονται.

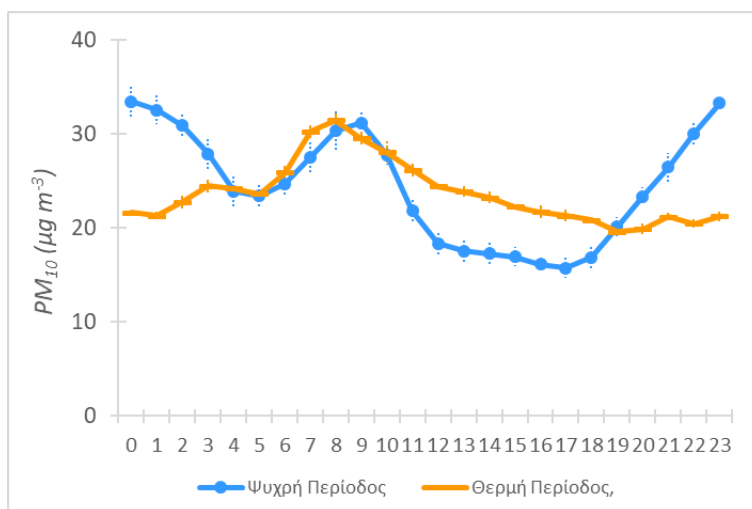
Οι μέσοι ημερήσιοι κύκλοι αιθάλης παρουσιάζουν πρωινό μέγιστο και κατά τις δύο περιόδους, το οποίο αντιστοιχεί στο διάστημα του πρωινού μεγίστου κυκλοφοριακού φόρτου, που συχνά συνδυάζεται με συνθήκες κυκλοφοριακής συμφόρησης. Στη διάρκεια της ημέρας, τα επίπεδα φθίνουν καθώς ενισχύονται οι συνθήκες που ευνοούν την ατμοσφαιρική ανάμιξη (υψηλότερη οριακή στοιβάδα, μεγαλύτερη θερμοκρασιακή βαθμίδα εδάφους-θαλάσσης και επικράτηση θαλάσσιας αύρας). Ενίσχυση παρουσιάζεται κατά τις απογευματινές ώρες κυκλοφοριακής αιχμής, με την ταυτόχρονη υποχώρηση του στρώματος ανάμιξης. Ενώ η ενίσχυση φαίνεται μικρή κατά τη θερινή περίοδο, τον χειμώνα είναι ισχυρότατη, καθώς συνδυάζεται με τη νυχτερινή λειτουργία της οικιακής θέρμανσης και την εκπομπή σωματιδίων αιθάλης από καύση βιομάζας. Οι συγκεντρώσεις παραμένουν σε υψηλά επίπεδα έως και τις πρώτες μεταμεσονύκτιες ώρες και στη συνέχεια φθίνουν έως το πρωί [12].



Σχήμα 26. 24-ωρη διακύμανση συγκεντρώσεων BC (αριθμητικός μέσος $\pm$ τυπικό σφάλμα), κατά τις δύο περιόδους εντατικών μετρήσεων στον Πειραιά.

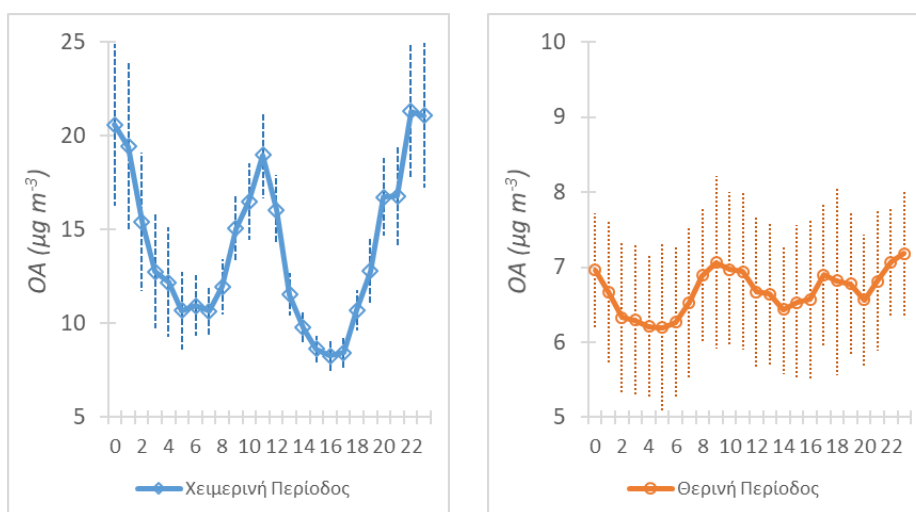
Είναι εμφανείς οι ομοιότητες με τη μέση ημερήσια διακύμανση των σωματιδίων PM₁₀ θερμής (Απρίλιος 2019 – Οκτώβριος 2019) και ψυχρής περιόδου (Νοέμβριος 2019 – Μάρτιος 2020) στη θέση Π-1 (με χρήση αναλυτή Beta), που απεικονίζεται στο ακόλουθο σχήμα. Αντίστοιχους κύκλους παρουσιάζουν και οι αέριοι ρύποι που σχετίζονται με

πρωτογενείς πηγές (NO_x , CO) και καταγράφονται από το ΕΔΠΑΡ στον σταθμό κυκλοφορίας ΠΕΙ-1.



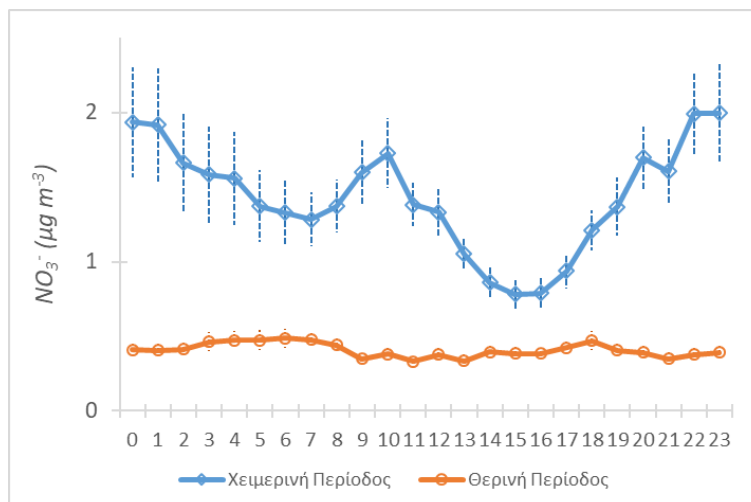
Σχήμα 27. 24-ωρη διακύμανση συγκεντρώσεων PM_{10} (αριθμητικός μέσος $\pm$ τυπικό σφάλμα), στη θέση Π-1, κατά τη θερμή (Απρ. – Σεπ. 2019) και ψυχρή (Οκτ. 2019 – Μαρ. 2020) περίοδο.

Στο Σχήμα 28 παρουσιάζεται η μέση ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων οργανικού αερολύματος, κατά τις δυο περιόδους. Στη χειμερινή περίοδο είναι εμφανείς οι ομοιότητες με τον κύκλο BC. Στη θερινή περίοδο είναι λιγότερο ισχυρή η βραδινή ενίσχυση των συγκεντρώσεων, ενώ μεταξύ του πρωινού και βραδινού μεγίστου τα επίπεδα διατηρούνται υψηλά, γεγονός ενδεικτικό και της επίδραση δευτερογενούς οργανικού αερολύματος (μέσω φωτοχημικού σχηματισμού ή/και μεταφοράς) στη συνολική συγκέντρωση OA [7].

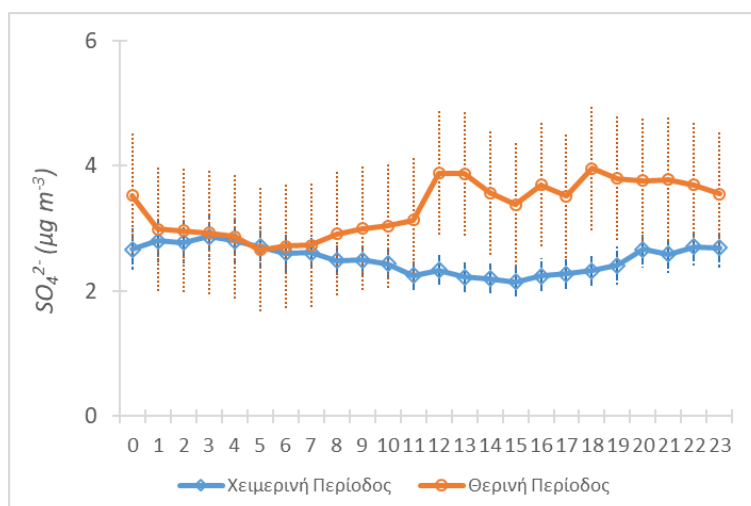


Σχήμα 28. 24-ωρη διακύμανση συγκεντρώσεων OA (αριθμητικός μέσος $\pm$ τυπικό σφάλμα), κατά τις δύο περιόδους εντατικών μετρήσεων στον Πειραιά.

Αρκετή διαφοροποίηση παρουσιάζουν, μεταξύ των δύο περιόδων, οι μέσοι ημερήσιοι κύκλοι των νιτρικών σωματιδίων. Κατά την ψυχρή περίοδο, παρουσιάζει ενδιαφέρον ότι τα νιτρικά σωματίδια, παρότι δευτερογενούς φύσης, παρουσιάζουν δικόρροφο κύκλο παρόμοιο των πρωτογενών σωματιδίων, υποδεικνύοντας την εξέλιξη διεργασιών ταχέως μετασχηματισμού από “φρέσκες” εκπομπές οξειδίων του αζώτου [60]. Κατά τη θερμή περίοδο, με δεδομένη τη σημαντική κλασμάτωση νιτρικών ιόντων στη αέρια φάση κατά την επικράτηση υψηλών θερμοκρασιών, ο ημερήσιος κύκλος είναι λιγότερο ενδεικτικός.



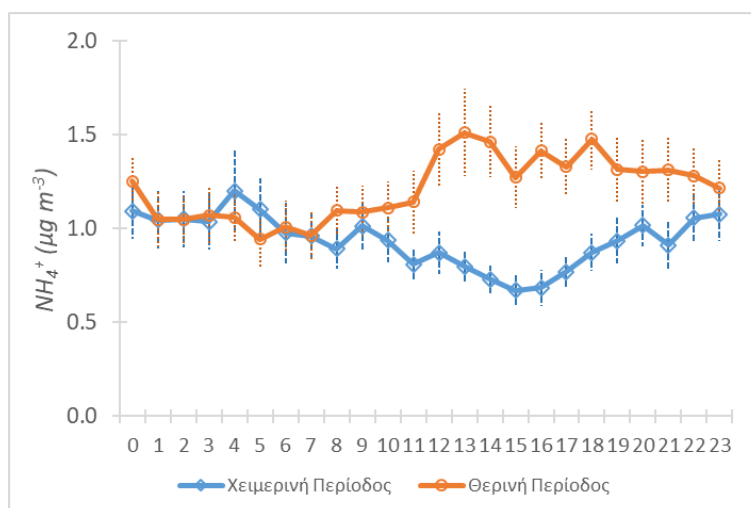
Σχήμα 29. 24-ωρη διακύμανση συγκεντρώσεων NO_3^- (αριθμητικός μέσος $\pm$ τυπικό σφάλμα), κατά τις δύο περιόδους εντατικών μετρήσεων στον Πειραιά.



Σχήμα 30. 24-ωρη διακύμανση συγκεντρώσεων SO_4^{2-} (αριθμητικός μέσος $\pm$ τυπικό σφάλμα), κατά τις δύο περιόδους εντατικών μετρήσεων στον Πειραιά.

Η ημερήσια διακύμανση των επιπέδων θειικών σωματιδίων είναι συμβατή με τον περιοχικό χαρακτήρα τους και τους δευτερογενείς μηχανισμούς σχηματισμού τους. Κατά τη χειμερινή περίοδο η μέση διακύμανση εντός του 24-ώρου είναι μικρή ενώ κατά

τη θερινή παρατηρείται ενίσχυση κατά τις μεταμεσημβρινές ώρες (όπως και για τα σωματίδια OA). Στους θερμούς μήνες αναμένεται αυξημένη η κάθετη ανάμιξη περιοχικά μεταφερόμενων θεικών, λόγω του μεγαλύτερου ύψους στο οποίο διαμορφώνεται η οριακή στοιβάδα κατά τη διάρκεια της ημέρας (συγκριτικά με τη χειμερινή περίοδο). Όπως είναι αναμενόμενο από την παρουσία τους στην ατμόσφαιρα ως θειικό αμμώνιο, παρόμοια ημερήσια διακύμανση με τα θειικά σωματίδια, εμφανίζουν και τα λεπτά σωματίδια αμμωνίου (Σχήμα 31).



Σχήμα 31. 24-ωρη διακύμανση συγκεντρώσεων NH_4^+ (αριθμητικός μέσος $\pm$ τυπικό σφάλμα), κατά τις δύο περιόδους εντατικών μετρήσεων στον Πειραιά.

2.2. Συσχετίσεις μεταξύ σωματιδιακών συστατικών και αέριων ρύπων

Στον Πίνακα 10 συγκεντρώνονται οι συσχετίσεις μεταξύ των σωματιδιακών συστατικών που προέκυψαν από την ανάλυση σε φίλτρα PM_{2.5}. Διευκρινίζεται ότι οι συντελεστές συσχέτισης στους οποίους δε συμμετέχουν ΠΑΥ είναι στατιστικά σημαντικοί ($p < 0,01$) για απόλυτες τιμή μεγαλύτερες του 0,15. Για συντελεστές στου οποίους συμμετέχουν ΠΑΥ, αντίστοιχα στατιστικά σημαντικές είναι οι συσχετίσεις με απόλυτες τιμές μεγαλύτερες του 0,34 (λόγω του μικρότερου αριθμού ζευγών τιμών συγκέντρωσης).

Από την εξέταση των επιμέρους τιμών σχηματίζονται οι ακόλουθες ομάδες συστατικών που εμφανίζουν υψηλές μεταξύ τους συσχετίσεις.

α) Συστατικά που σχετίζονται ευρύτερα με πρωτογενείς εκπομπές από καύσιμα. Κύρια συστατικά εδώ είναι ο στοιχειακός και οργανικός άνθρακας (EC, OC), οι ΠΑΥ μέσου και υψηλού μοριακού βάρους, καθώς και ιόντα που συνδέονται με την καύση βιομάζας κατά την ψυχρή περίοδο (κυρίως K⁺). Σε αυτή την ομάδα συμμετέχουν και τα νιτρικά ιόντα.

β) Συστατικά που σχετίζονται με έμμεσες εκπομπές από οχήματα (Cu, Sb), τα οποία καταγράφουν υψηλές συσχετίσεις και με τους κύριους δείκτες καύσης (OC, EC).

γ) Χαρακτηριστικά συστατικά καύσης βαρέος πετρελαίου (Ni, V), τα οποία επίσης καταγράφουν συσχέτιση με τους ΠΑΥ χαμηλού μοριακού βάρους (που συνδέονται και με άμεσες και διαφεύγουσες εκπομπές χρήσης πετρελαίου) [49].

δ) Συστατικά που παράγονται από δευτερογενείς διεργασίες στην ατμόσφαιρα (θειικά ιόντα, αμμώνιο και σε μικρότερο βαθμό οξαλικά ιόντα).

ε) Χαρακτηριστικά συστατικά θαλάσσιου αερολύματος (Na⁺, Cl⁻, καθώς και Mg²⁺).

στ) Συστατικά ορυκτής σκόνης (Al, Ti, Ca²⁺, Mg²⁺, καθώς και Fe, Mn).

ζ) Βαρέα μέταλλα, χωρίς άμεσα διακριτή προέλευση (As – Cr και Cd – Co).

η) Συστατικά με πολλαπλές πηγές που δεν καταγράφουν αξιόλογες συσχετίσεις με τα άλλα συστατικά (Zn, Pb).

Η παρούσα προκαταρκτική κατηγοριοποίηση και αξιολόγηση αποτελεί βάση για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων της ανάλυσης ανίχνευσης πηγών σωματιδίων PM_{2.5} που περιλαμβάνεται στο Παραδοτέο Π.Γ.2.

Πίνακας 10. Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (Pearson r) μεταξύ των συγκεντρώσεων των συστατικών $PM_{2.5}$

	EC	OC	K ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	C ₂ O ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al	Ti	Fe	Cr	Mn	V	Ni	Zn	Pb	Co	As	Cd	Cu	Sb	Σ-ΠΑΥ	ΠΑΥ-ΧΜΒ	ΠΑΥ-ΜΜΒ	ΠΑΥ-ΥΜΒ	B(a)P
PM _{2.5}	0.79	0.83	0.59	0.65	0.39	0.25	0.39	-0.08	0.13	0.06	0.17	0.26	0.13	0.09	0.30	0.36	0.09	0.00	-0.04	0.21	0.04	0.39	0.12	0.54	0.56	0.80	0.07	0.75	0.79	0.78
EC		0.91	0.60	0.66	0.13	0.04	0.27	-0.28	-0.01	-0.17	-0.10	-0.07	-0.20	-0.02	0.24	0.19	0.20	0.11	-0.01	0.20	0.00	0.33	-0.01	0.61	0.62	0.87	-0.14	0.79	0.89	0.88
OC			0.64	0.59	0.18	0.07	0.28	-0.28	-0.03	-0.14	0.01	-0.01	-0.16	-0.06	0.22	0.15	0.02	-0.02	0.01	0.18	-0.01	0.25	0.03	0.61	0.61	0.94	-0.09	0.89	0.94	0.93
K ⁺				0.53	0.20	0.01	0.15	-0.09	-0.03	-0.02	0.03	0.03	0.00	0.05	0.15	0.16	0.01	-0.04	-0.05	0.17	-0.16	0.29	-0.09	0.39	0.45	0.73	-0.17	0.68	0.76	0.74
NO ₃ ⁻					0.18	0.04	0.18	-0.09	0.07	0.05	-0.05	-0.02	-0.07	0.07	0.26	0.25	0.09	-0.01	-0.04	0.23	-0.10	0.41	-0.08	0.34	0.44	0.69	-0.21	0.66	0.72	0.69
SO ₄ ²⁻						0.87	0.43	0.06	0.05	0.04	0.12	0.17	0.17	0.12	0.12	0.19	0.34	0.22	-0.03	0.11	0.00	0.25	0.15	0.19	0.16	0.05	0.08	0.11	0.02	0.06
NH ₄ ⁺							0.44	-0.07	-0.01	-0.19	-0.09	0.01	0.03	0.05	0.05	0.05	0.20	0.11	-0.05	0.07	-0.04	0.19	0.25	0.09	0.07	-0.07	0.05	-0.05	-0.08	-0.07
C ₂ O ₄ ²⁻								-0.04	-0.04	-0.17	-0.02	0.05	0.06	0.08	0.07	0.10	0.03	-0.03	-0.02	0.12	0.00	0.14	0.23	0.23	0.27	0.28	0.22	0.22	0.25	0.23
Na ⁺									0.46	0.41	0.23	0.11	0.17	0.07	0.01	0.08	0.20	0.15	0.11	-0.06	0.28	0.06	0.14	-0.11	-0.11	-0.40	0.33	-0.39	-0.44	-0.44
Cl ⁻										0.30	0.18	0.20	0.15	0.05	0.10	0.11	0.05	-0.03	-0.01	0.03	0.19	0.05	0.11	-0.04	-0.01	-0.06	0.02	-0.01	-0.07	-0.05
Mg ²⁺											0.68	0.49	0.48	0.12	0.10	0.32	0.06	0.06	-0.06	-0.02	0.02	-0.04	-0.17	-0.11	-0.11	-0.19	0.36	-0.17	-0.24	-0.23
Ca ²⁺												0.50	0.51	0.21	0.26	0.49	-0.04	0.07	0.07	0.07	0.06	-0.03	-0.02	0.04	0.01	-0.13	0.53	-0.10	-0.20	-0.17
Al													0.89	0.26	0.21	0.53	0.08	0.05	-0.01	-0.01	0.12	0.06	-0.02	0.04	0.02	-0.11	0.56	-0.06	-0.20	-0.14
Ti														0.30	0.20	0.54	0.06	0.06	0.00	-0.03	0.04	0.12	-0.02	-0.06	-0.09	-0.31	0.51	-0.29	-0.38	-0.35
Fe															0.28	0.62	0.00	0.02	0.03	-0.02	-0.01	0.15	0.04	0.02	0.01	-0.20	0.14	-0.19	-0.21	-0.20
Cr																0.43	0.01	0.09	0.13	0.13	0.08	0.33	0.06	0.11	0.18	-0.08	0.14	-0.09	-0.10	-0.10
Mn																	0.02	0.12	0.11	0.07	0.07	0.34	0.06	0.16	0.14	0.03	0.33	0.02	-0.01	0.02
V																		0.85	0.04	-0.01	0.28	0.13	-0.05	0.13	0.06	-0.23	0.12	-0.21	-0.26	-0.25
Ni																			0.08	-0.03	0.20	0.09	-0.05	0.21	0.03	-0.38	0.06	-0.34	-0.39	-0.37
Zn																				-0.02	0.15	0.05	0.15	-0.01	-0.02	-0.06	-0.11	-0.07	-0.04	-0.04
Pb																					-0.08	0.09	0.10	0.19	0.26	0.21	-0.05	0.17	0.23	0.22
Co																						0.23	0.56	0.06	0.04	-0.08	0.05	-0.06	-0.09	-0.07
As																							0.27	0.19	0.26	0.26	-0.05	0.23	0.28	0.27
Cd																								0.12	0.23	-0.08	-0.18	-0.06	-0.05	-0.07
Cu																									0.73	0.36	-0.07	0.24	0.39	0.33
Sb																										0.49	-0.10	0.40	0.52	0.45
Σ-ΠΑΥ																											0.02	0.95	0.99	0.97
ΠΑΥ-ΧΜΒ																												-0.06	-0.15	-0.13
ΠΑΥ-ΜΜΒ																													0.93	0.95
ΠΑΥ-ΥΜΒ																														0.97

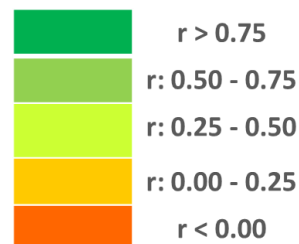
* ΠΑΥ- ΧΜΒ, -ΜΜΒ και -ΥΜΒ, το άθροισμα ΠΑΥ χαμηλού, μέσου και υψηλού μοριακού βάρους, αντίστοιχα

** Σ-ΠΑΥ: Αθροιστική συγκέντρωση 19 ΠΑΥ

Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται οι συσχετίσεις των συστατικών λεπτών σωματιδίων με τους αέριους ρύπους που καταγράφονται στον σταθμό κυκλοφορίας του ΕΔΠΑΡ (ΠΕΙ-1). Περιλαμβάνονται επίσης και οι παράμετροι BC και OA, όπως μετρήθηκαν κατά τις εντατικές περιόδους. Οι συντελεστές συσχέτισης στους οποίους συμμετέχουν τα BC, OA είναι στατιστικά σημαντικοί ($p < 0,99$) για απόλυτες τιμή μεγαλύτερες του 0,42.

Πίνακας 11. Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (Pearson r) μεταξύ των συγκεντρώσεων συστατικών $PM_{2.5}$ και αέριων ρύπων στον σταθμό ΕΔΠΑΡ Πειραιά (ΠΕΙ-1).

	NO	NO ₂	NO _x	SO ₂	O ₃	C ₆ H ₆
PM _{2.5}	0.61	0.23	0.57	0.39	-0.42	0.68
EC	0.81	0.32	0.76	0.47	-0.62	0.85
OC	0.65	0.16	0.59	0.44	-0.49	0.82
BC	0.87	0.44	0.86	0.57	-0.54	0.82
OA	0.83	0.20	0.75	0.72	-0.64	0.91
K ⁺	0.41	-0.01	0.34	0.34	-0.37	0.56
NO ₃ ⁻	0.66	0.14	0.59	0.33	-0.62	0.61
SO ₄ ²⁻	0.09	0.29	0.15	0.17	0.00	0.21
NH ₄ ⁺	0.09	0.30	0.15	0.12	-0.01	0.12
C ₂ O ₄ ²⁻	0.25	0.20	0.26	-0.05	-0.13	0.30
Na ⁺	-0.25	-0.02	-0.22	-0.38	0.32	-0.33
Cl ⁻	0.12	0.12	0.13	-0.17	-0.01	-0.14
Mg ²⁺	-0.13	-0.10	-0.14	-0.10	0.17	-0.17
Ca ²⁺	-0.15	0.00	-0.13	-0.02	0.26	-0.01
Al	-0.18	-0.01	-0.16	-0.18	0.30	-0.13
Ti	-0.23	0.02	-0.19	-0.23	0.36	-0.20
Fe	0.05	0.04	0.05	0.03	0.00	0.02
Cr	0.28	0.24	0.30	0.06	-0.18	0.25
Mn	0.19	0.22	0.21	0.01	-0.06	0.20
V	0.11	0.41	0.20	0.09	-0.01	0.02
Ni	0.05	0.43	0.15	0.10	0.01	-0.02
Zn	-0.03	0.08	-0.01	0.00	0.09	0.00
Pb	0.19	0.11	0.19	0.01	-0.16	0.21
Co	-0.09	0.08	-0.06	-0.23	0.24	-0.12
As	0.41	0.10	0.37	0.14	-0.40	0.28
Cd	-0.10	-0.02	-0.09	0.04	0.10	-0.06
Cu	0.44	0.20	0.42	0.25	-0.31	0.55
Sb	0.51	0.20	0.48	0.35	-0.32	0.59
Σ-ΠΑΥ	0.67	-0.09	0.59	0.51	-0.55	0.80
ΠΑΥ-XMB	-0.16	0.10	-0.12	-0.34	0.29	-0.10
ΠΑΥ-MMB	0.58	-0.10	0.51	0.51	-0.47	0.71
ΠΑΥ-YMB	0.70	-0.11	0.62	0.56	-0.60	0.82
B(a)P	0.62	-0.10	0.55	0.53	-0.54	0.78



* ΠΑΥ- XMB, -MMB και -YMB, το άθροισμα ΠΑΥ χαμηλού, μέσου και υψηλού μοριακού βάρους, αντίστοιχα

** Σ-ΠΑΥ: Αθροιστική συγκέντρωση 19 ΠΑΥ

*** C₆H₆: Βενζόλιο

Παρατηρούνται υψηλές συσχετίσεις μεταξύ των ανθρακούχων σωματιδίων (EC, OC, BC, OA) με τους πρωτογενείς ρύπους από καύσεις (NO, NO_x, βενζόλιο). Επίσης, σημαντικές είναι και οι συσχετίσεις τους με το διοξείδιο του θείου (το οποίο στον σταθμό κυκλοφορίας επηρεάζεται κυρίως από εκπομπές βαρέων οχημάτων και από τις εκπομπές καύσης πετρελαίου στην ευρύτερη περιοχή). Οι συσχετίσεις των OC, EC είναι ελαφρώς χαμηλότερες από τις αντίστοιχες των OA, BC αντίστοιχα, υποδεικνύοντας την κάπως μικρότερη επίδραση των κυκλοφοριακών εκπομπών στο μεγαλύτερο ύψος δειγματοληψίας. Υψηλές είναι και οι συσχετίσεις που εμφανίζουν οι ανώτεροι ΠΑΥ, αλλά και τα νιτρικά σωματίδια.

Καθώς οι πρωτογενείς αέριοι ρύποι δέχονται επίδραση τόσο από την κυκλοφορία οχημάτων, όσο και από την οικιακή καύση βιομάζας/πετρελαίου και την καύση βαρέος πετρελαίου, παρατηρούνται θετικές συσχετίσεις για μια σειρά συστατικών, όπως Cu, Sb (κυκλοφορία), K⁺ (καύση βιομάζας), αλλά και V, Ni (κυρίως ναυτιλιακές εκπομπές) τα οποία παρουσιάζουν θετική και στατιστικά σημαντική συσχέτιση με το NO₂, υποδεικνύοντας ενδεχομένως την καταλληλότητα του ως έμμεσο δείκτη των σχετικών εκπομπών.

Το όζον δεν εμφανίζει στατιστικές συσχετίσεις με συστατικά για τα οποία αναφέρεται δευτερογενής φωτοχημικός σχηματισμός (π.χ. OC-OA, οξαλικά), ούτε αν εξετασθεί ξεχωριστά μόνο η θερμή περίοδος, κυρίως λόγω της θέσης του σταθμού ΠΕΙ-1 που δεν είναι ο καταλληλότερος δυνατός για να περιγράψει τις συγκεντρώσεις όζοντος στο αστικό υπόβαθρο (έλλειψη η οποία έχει επισημανθεί για την περιοχή του Πειραιά).

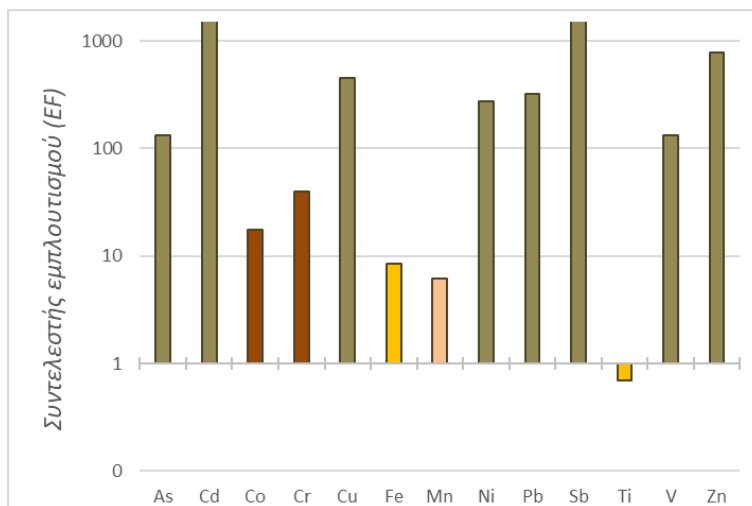
2.3. Διερεύνηση ανθρωπογενούς ή φυσικής προέλευσης μεταλλικών ιχνοστοιχείων (συντελεστές εμπλουτισμού – enrichment factors)

Ως ένδειξη της ανθρωπογενούς ή μη προέλευσης των ανιχνευόμενων στοιχείων, υπολογίζονται οι τιμές του συντελεστή εμπλουτισμού (Enrichment Factor - EF), με χρήση του αργιλίου (Al) ως στοιχείου αναφοράς (για το οποίο πραγματοποιείται η παραδοχή ότι είναι αποκλειστικά γεωλογικής προέλευσης) και την τυπική σύσταση του ανώτερου φλοιού της γης [61]. Τιμές του συντελεστή EF μεγαλύτερες του 20 υποδεικνύουν σαφή ανθρωπογενή επίδραση, μεταξύ 10-20 τη μέτρια ανθρωπογενή επίδραση και κάτω του 10 σχετίζονται κυρίως με γεωλογική προέλευση [62].

Για τον υπολογισμό του παράγοντα EF, υπολογίζονται αρχικά οι λόγοι περιεκτικότητας στον φλοιό ως προς το στοιχείο αναφοράς ($C_c/C_{c_{ref}}$), για κάθε στοιχείο. Στη συνέχεια υπολογίζεται ο αντίστοιχος λόγος των μέσων συγκεντρώσεων όπως προέκυψαν από τη χημική ανάλυση στα φίλτρα (C/C_{ref}). Το πηλίκο του δεύτερου προς τον πρώτο λόγο αντιστοιχεί στον συντελεστή EF.

$$EF = \frac{\frac{C}{C_{ref}}}{\frac{C_c}{C_{c_{ref}}}}$$

Στο επόμενο διάγραμμα συνοψίζονται τα αποτελέσματα για τα 13 μεταλλικά ιχνοστοιχεία που αναλύθηκαν.



Σχήμα 32. Συντελεστής εμπλουτισμού (Enrichment Factor: EF) για μεταλλικά ιχνοστοιχεία που ανιχνεύθηκαν στα φίλτρα συλλογής σωματιδίων PM_{2.5} (χρωματισμός ανάλογα με τις περιοχές τιμών: <10, 10-100, >100).

Όπως προκύπτει, για τα στοιχεία που έχουν ήδη αναγνωρισθεί ότι σχετίζονται με ανθρωπογενή δραστηριότητα και συγκεκριμένα τα νικέλιο-βανάδιο (καύση βαρέος πετρελαίου) και χαλκός-αντιμόνιο (έμμεσες εκπομπές οχημάτων), εμφανίζουν όντως υψηλές τιμές EF (> 100). Δεδομένη είναι και η ανθρωπογενής προέλευση για τα As, Cd,

ενώ πηγές σχετιζόμενες με ανθρώπινη δραστηριότητα πρέπει να αναζητηθούν για τα Zn, Pb.

Αντίθετα, το τιτάνιο, όπως έχει γίνει προφανές από την πολύ ισχυρή συσχέτιση του με το αργίλιο, είναι σαφώς φυσικής/γεωλογικής προέλευσης, ενώ αντίστοιχη ένδειξη υπάρχει και για τον σίδηρο και το μαγγάνιο (επισημαίνονται και οι σχετικά υψηλοί συντελεστές συσχέτισης του Mn με τα Al, Ti). Στην ενδιάμεση περιοχή εμπίπτουν τα χρώμιο-κοβάλτιο, για τα οποία θεωρείται πιθανή τόσο ανθρωπογενής παραγωγή όσο και φυσική προέλευση.

2.4. Επίδραση μετεωρολογικών συνθηκών

Στον ακόλουθο πίνακα συγκεντρώνονται στοιχεία σχετικά με τις κύριες μετεωρολογικές παραμέτρους όπως καταγράφονται στο κέντρο του Πειραιά, στη διάρκεια του έτους και κατά τη διάρκεια των εντατικών περιόδων μέτρησης.

Πίνακας 12. Στατιστικά για μετεωρολογικές παραμέτρους, όπως προσδιορίστηκαν στον Πειραιά κατά την ετήσια περίοδο δειγματοληψιών και κατά τις εντατικές περιόδους μετρήσεων.

	Μέση τιμή	Τυπική Απόκλιση	Ελάχιστη - Μέγιστη Τιμή
Ετήσια περίοδος (8/12/2018 – 8/12/2019)			
Θερμοκρασία (μέση ημερήσια) - °C	19,5	7,17	2,8 – 32,6
Θερμοκρασία (μέγιστη ημερήσια) - °C	23,0	7,74	6,0 – 37,6
Θερμοκρασία (ελάχιστη ημερήσια) - °C	16,5	6,93	-0,1 – 29,2
Σχετική Υγρασία (μέγιστη ημερήσια) - %	75	11,7	38 – 92
Σχετική Υγρασία (ελάχιστη ημερήσια) - %	50	14,2	19 – 81
Ταχύτητα Ανέμου (μέση ημερήσια) - m sec ⁻¹	1,38	2,79	0,14 – 4,61
Ταχύτητα Ανέμου (μέγιστη ημερήσια) - m sec ⁻¹	8,04	7,17	3,14 – 17,44
Βροχόπτωση (ολική περιόδου) – mm	395,0		
Χειμερινή εντατική περίοδος (8/12/2018 – 15/01/2019)			
Θερμοκρασία (μέση ημερήσια) - °C	9,8	3,17	2,8 – 16,7
Θερμοκρασία (μέγιστη ημερήσια) - °C	12,6	3,43	6,0 – 18,7
Θερμοκρασία (ελάχιστη ημερήσια) - °C	7,3	3,15	-0,1 – 15,3
Σχετική Υγρασία (μέγιστη ημερήσια) - %	82	7	64 – 91
Σχετική Υγρασία (ελάχιστη ημερήσια) - %	58	11	31 – 77
Ταχύτητα Ανέμου (μέση ημερήσια) - m sec ⁻¹	1,43	0,90	0,19 – 3,50
Ταχύτητα Ανέμου (μέγιστη ημερήσια) - m sec ⁻¹	8,46	2,93	3,14 – 14,31
Βροχόπτωση (ολική περιόδου) – mm	74,8		
Θερινή εντατική περίοδος (12/6/2019 – 08/07/2019)			
Θερμοκρασία (μέση ημερήσια) - °C	28,6	1,5	25,1 – 31,0
Θερμοκρασία (μέγιστη ημερήσια) - °C	33,0	1,9	28,7 – 37,3
Θερμοκρασία (ελάχιστη ημερήσια) - °C	25,0	1,5	22,1 – 27,1
Σχετική Υγρασία (μέγιστη ημερήσια) - %	70	9	52 – 84
Σχετική Υγρασία (ελάχιστη ημερήσια) - %	38	9	21 – 54
Ταχύτητα Ανέμου(μέση ημερήσια) - m sec ⁻¹	1,35	3,00	0,58 – 2,94
Ταχύτητα Ανέμου (μέγιστη ημερήσια) - m sec ⁻¹	7,91	2,41	4,92 – 14,31
Βροχόπτωση (ολική περιόδου) – mm	24,0		

Διερευνάται η στατιστική συσχέτιση μεταξύ των 24-ωρων συγκεντρώσεων σωματιδιακών συστατικών και των κυρίων μετεωρολογικών παραμέτρων στην κεντρική περιοχή του Πειραιά (Πίνακας 13).

Πίνακας 13. Συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (Pearson r) μεταξύ σωματιδιακών συστατικών και βασικών μετεωρολογικών παραμέτρων στον Πειραιά (συγκρίσεις μέσων 24-ωρων τιμών)

	T	T _{max}	T _{min}	WS
PM _{2.5}	-0,24**	-0,21**	-0,28**	-0,35**
EC	-0,47**	-0,43**	-0,51**	-0,43**
OC	-0,40**	-0,37**	-0,45**	-0,28**
BC	-0,19	-0,15	-0,25*	-0,66**
OA	-0,40**	-0,37**	-0,46**	-0,46**
K ⁺	0,12*	0,11	0,12*	-0,03
NO ₃ ⁻	-0,50**	-0,49**	-0,52**	-0,45**
SO ₄ ²⁻	0,21**	0,22**	0,21**	-0,38**
NH ₄ ⁺	0,15*	0,17**	0,12	-0,31**
C ₂ O ₄ ²⁻	0,34**	0,34**	0,34**	0,11
Na ⁺	0,24**	0,24**	0,24**	-0,36**
Cl ⁻	-0,40**	-0,38**	-0,43**	-0,21**
Mg ²⁺	0,13	0,11	0,14*	0,21**
Ca ²⁺	0,20**	0,20**	0,20**	0,30**
Al	0,22**	0,22**	0,23**	0,09
Ti	0,33**	0,32**	0,34**	0,10
V	0,14*	0,15**	0,13*	-0,24**
Cr	-0,06	-0,05	-0,07	-0,18**
Mn	0,07	0,07	0,06	-0,04
Fe	0,07	0,07	0,07	-0,04
Co	0,31**	0,31**	0,29**	0,08
Ni	0,07	0,09	0,06	-0,11
Cu	-0,19**	-0,17**	-0,23**	-0,25**
Zn	0,09	0,09	0,09	0,02
As	-0,24**	-0,24**	-0,26**	-0,36**
Cd	0,30**	0,31**	0,29**	-0,02
Sb	-0,24**	-0,21**	-0,29**	-0,32**
b	-0,09	-0,09	-0,10	-0,19**
Σ-ΠΑΥ	-0,59**	-0,56**	-0,61**	-0,16
ΠΑΥ-ΧΜΒ	0,35**	0,34**	0,35**	0,24
ΠΑΥ-ΜΜΒ	-0,58**	-0,55**	-0,60**	-0,08
ΠΑΥ-ΥΜΒ	-0,64**	-0,61**	-0,66**	-0,21
B(a)	-0,59	-0,56	-0,61**	-0,19

* Διαφορά στατιστικά σημαντική σε επίπεδο 0,05

** Διαφορά στατιστικά σημαντική σε επίπεδο 0,01

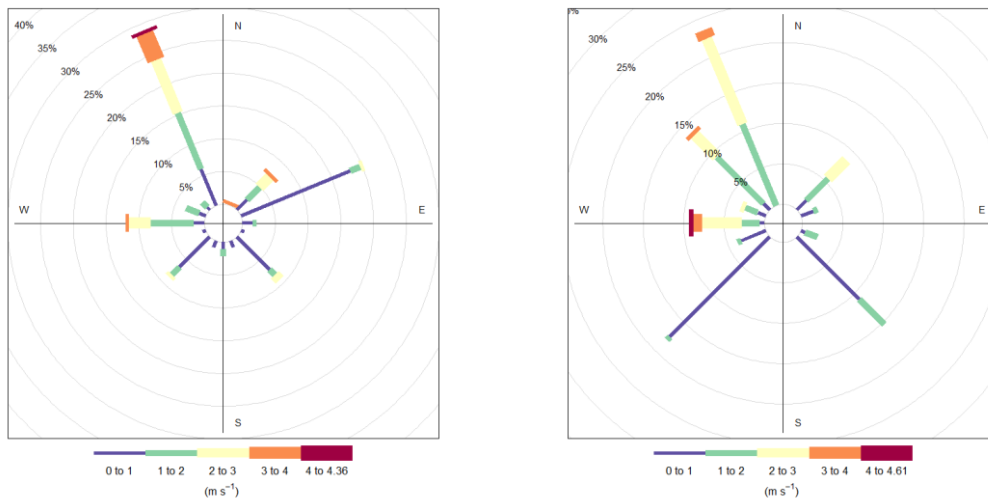
Η εικόνα που έχει προκύψει από την εξέταση της εποχικής διακύμανσης των επιπέδων αναπαράγεται κατά ένα βαθμό από τις υπολογιζόμενες συσχετίσεις, με δεδομένη την τυπική διακύμανση των μετεωρολογικών συνθηκών εντός του έτους. Σημαντικές αρνητικές συσχετίσεις με τη θερμοκρασία παρατηρούνται για συστατικά που δέχονται σημαντική ενίσχυση από πρωτογενείς εκπομπές κατά την ψυχρή περίοδο (OC, EC, OA), καθώς και οι ανώτεροι ΠΑΥ περιλαμβανομένου του B(a)P. Επίσης, αρνητική συσχέτιση καταγράφεται και για τα νιτρικά σωματίδια (σύμφωνα με την εξάρτηση της σωματιδιακής φάσης τους από τη θερμοκρασία), αλλά και για τα ιόντα χλωρίου, για τα οποία υπάρχει αντίστοιχη θερμικά σχετιζόμενη διαδικασία απώλειας προς την αέρια φάση [36].

Οι θετικές συσχετίσεις που παρατηρούνται με τη θερμοκρασία είναι κατά κανόνα ασθενείς και σχετίζονται κυρίως με γεωλογικά σωματίδια (π.χ. Ti) ή με συστατικά που δέχονται και δευτερογενή επίδραση (π.χ. οξαλικά ανιόντα). Επισημαίνεται η θετική συσχέτιση των ΠΑΥ χαμηλού μοριακού βάρους με τη θερμοκρασία – παρά τον ημι-πτητικό χαρακτήρα τους – η οποία χρήζει περαιτέρω διερεύνησης. Σημειώνεται ότι δε διαφαίνονται αξιόλογες διαφοροποιήσεις ανάλογα με τη χρήση διαφορετικών παραμέτρων της θερμοκρασίας (μέση, μέγιστη ή ελάχιστη ημερήσια τιμή).

Οι συσχετίσεις με την ταχύτητα του ανέμου μπορούν να είναι ενδεικτικές σε σχέση με την προέλευση των σωματιδίων (τοπική ή μη). Στην περίπτωση τοπικά εκπεμπόμενων σωματιδίων αναμένονται ισχυρά αρνητικές συσχετίσεις [54]. Είναι χαρακτηριστικές στον πίνακα οι αρνητικές τιμές για τα BC και OA, κατά τη διάρκεια των δύο εντατικών περιόδων μετρήσεων, υποδεικνύοντας κυρίως την επίδραση των τοπικών εκπομπών.

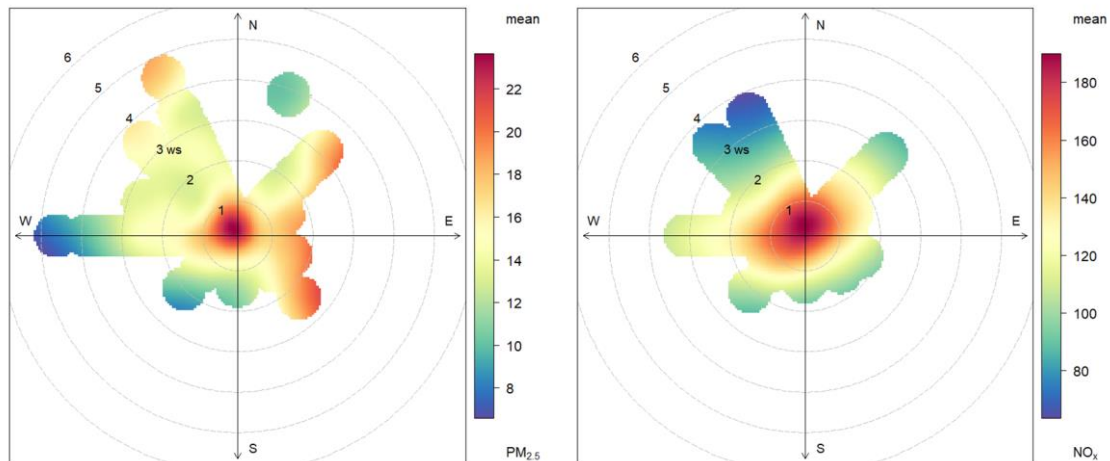
Ωστόσο, προκειμένου να σχηματισθεί πληρέστερη εικόνα σχετικά με το είδος των πηγών (τοπικές/περιοχικές) και τον εντοπισμό πιθανών περιοχών προέλευσης σωματιδίων, είναι απαραίτητη η συναξιολόγηση και των δυο παραμέτρων ανέμου (ταχύτητα/διεύθυνση). Συνεπώς, στη συνέχεια παρουσιάζονται ροδογράμματα ανέμου, διαμορφωμένα ως διπαραμετρικά διαγράμματα σε πολικές συντεταγμένες, για την εξέταση των επιμέρους ρύπων και συστατικών [63], παρέχοντας επιφάνειες συγκεντρώσεων σε χρωματική κλίμακα. Η διεύθυνση ανέμου εξετάζεται κατηγοριοποιημένη στις 16 κύριες διευθύνσεις.

Αρχικά, παρατίθενται τα ροδογράμματα για τους επικρατούντες ανέμους, ανά κατηγορίες ταχύτητας-διεύθυνσης, για την ψυχρή και θερμή περίοδο του έτους αντίστοιχα (Σχήμα 33). Είναι εμφανής η υψηλότερη συχνότητα, αλλά και ένταση, των ανέμων του βορείου τομέα κατά την ψυχρή περίοδο, που συνδέονται με μεταφορές ψυχρών αερίων μαζών και κυκλοφορία σε ευρεία χωρική κλίμακα. Αντίθετα, κατά τη θερμή περίοδο, ενώ η συχνότητα των ανέμων του βορείου τομέα παραμένει σημαντική, αυξάνει κατά πολύ η συχνότητα των ανέμων του νοτίου τομέα, οι οποίοι είναι γενικά ασθενέστεροι και σχετίζονται με τοπικές ροές και κυκλοφορία μέσης κλίμακας [64]. Και κατά τις δύο περιόδους εμφανίζεται ένα ποσοστό ημερών (10-15%), κατά τις οποίες επικρατούν άνεμοι από τα δυτικά, θέτοντας τη θέση δειγματοληψίας κατάντη των εκπομπών από το σύνολο της λιμενικής ζώνης του Πειραιά, αλλά και από τον κόλπο της Ελευσίνας και το Θριάσιο πεδίο.



Σχήμα 33. Ροδόγραμμα συχνοτήτων επικράτησης ανέμων, κατά διεύθυνση και ταχύτητα, για την ψυχρή (αριστερά) και θερμή (δεξιά) περίοδο.

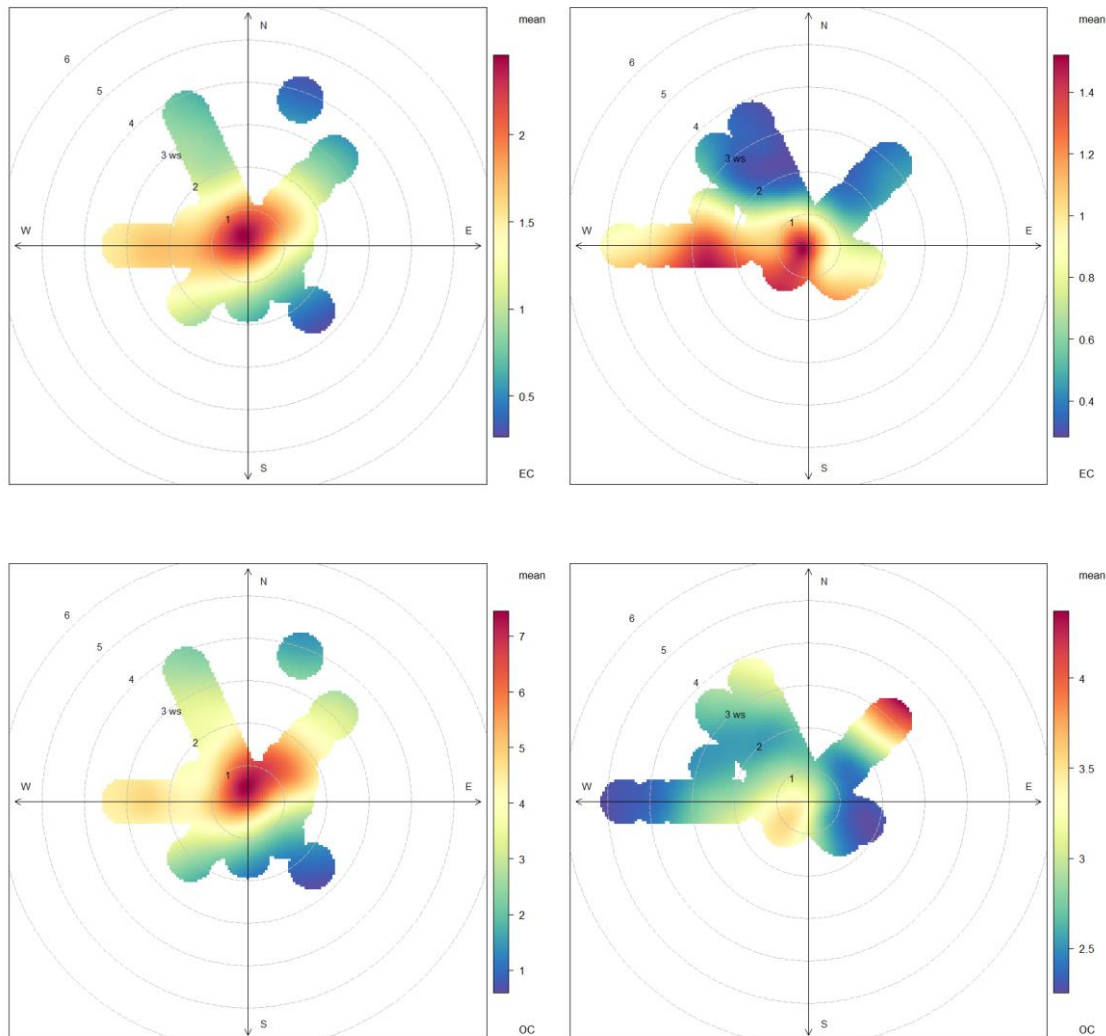
Προκειμένου να αποκτηθεί μια αρχική εικόνα σχετικά με τις πληροφορίες που παρέχονται από το είδος της συγκεκριμένης ανάλυσης, παρατίθενται τα διαγράμματα σχετικά με τις συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$ (Π-1) και NO_x (ΕΔΠΑΡ, ΠΕΙ-1), στο κέντρο του Πειραιά για την ετήσια περίοδο μετρήσεων.



Σχήμα 34. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συγκεντρώσεων ($\mu g m^{-3}$) $PM_{2.5}$ (Π-1) και NO_x (ΕΔΠΑΡ, ΠΕΙ-1) με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου.

Όπως φαίνεται, για τα NO_x υπάρχει ομοιόμορφη κατανομή γύρω από το σημείο μέτρησης, που αντιστοιχεί σε ασθενείς ανέμους και συγκέντρωση των τοπικών εκπομπών από την κυκλοφορία (και άλλες πρωτογενείς τοπικές πηγές ενδεχομένως) πέριξ του σταθμού. Για τα $PM_{2.5}$, ενώ φαίνεται η ίδια κεντρική περιοχή ενίσχυσης, οι αυξημένες συγκεντρώσεις κατανέμονται σε μια μεγαλύτερη περιοχή, που μπορεί να περιλαμβάνει την ευρύτερη περιοχή του Πειραιά και το Λεκανοπέδιο της Αθήνας (σε συμφωνία με τον μη αποκλειστικά πρωτογενή χαρακτήρα των λεπτών σωματιδίων).

Τα ακόλουθα διαγράμματα παρέχουν τα αποτελέσματα για τα κύρια ανθρακούχα συστατικά (OC, EC), ανά περίοδο του έτους (ψυχρή, θερμή). Για τον στοιχειακό άνθρακα, είναι εμφανής η επίδραση τόσο των άμεσα τοπικών πηγών (κυκλοφορία, οικιακή θέρμανση), όσο και αυτών από την ευρύτερη λιμενική ζώνη στα δυτικά (με μεγαλύτερη ένταση όπως φαίνεται τη θερμή περίοδο, σχετιζόμενες με την εντατικοποίηση της δραστηριότητας στον κεντρικό λιμένα.

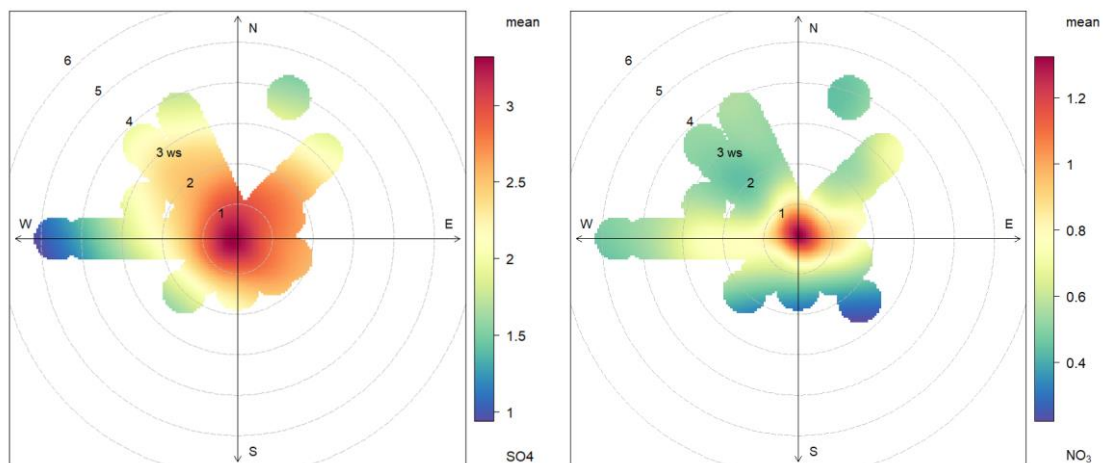


Σχήμα 35. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συγκεντρώσεων ($\mu\text{g m}^{-3}$) EC (άνω) και OC (κάτω), με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου, για την ψυχρή (αριστερά) και θερμή (δεξιά) περίοδο του έτους.

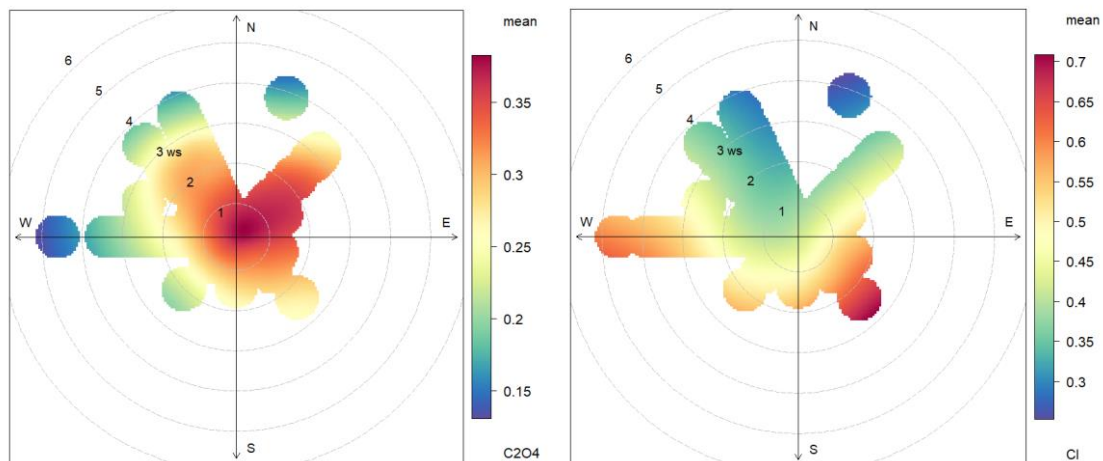
Για τον οργανικό άνθρακα, κατά την ψυχρή περίοδο, η εικόνα είναι παρεμφερής με αυτή του EC, με κάπως μεγαλύτερη διασπορά των υψηλών επιπέδων. Παρουσιάζει ενδιαφέρον ότι για τη θερμή περίοδο οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σχετίζονται με ΒΑ ανέμους. Με δεδομένη τη συσχέτιση αυτής της διεύθυνσης με τους συνοπτικές κλίμακας ανέμους γνωστούς ως “Ετησίες”, πιθανολογείται η μεταφορά οργανικών

σωματιδίων (ή πρόδρομων ενώσεων τους) από το Λεκανοπέδιο της Αθήνας στον Πειραιά.

Στο Σχήμα 36 παρουσιάζονται τα δύο κύρια δευτερογενή ανιόντα (θειικά, νιτρικά). Είναι χαρακτηριστικές οι μεταξύ τους διαφορές. Ενώ τα νιτρικά ιόντα παρουσιάζουν ισχυρά τοπικό χαρακτήρα, η διασπορά των υψηλών συγκεντρώσεων στα θειικά ιόντα είναι πολύ μεγαλύτερη και κυρίως προς βόρειες διευθύνσεις, επιβεβαιώνοντας τον περιοχικό χαρακτήρα των μεταφερόμενων θειικών σωματιδίων.



Σχήμα 36. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συγκεντρώσεων ($\mu\text{g m}^{-3}$) θειικού (αριστερά) και νιτρικού (δεξιά) ανιόντος στα σωματίδια $\text{PM}_{2.5}$, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).

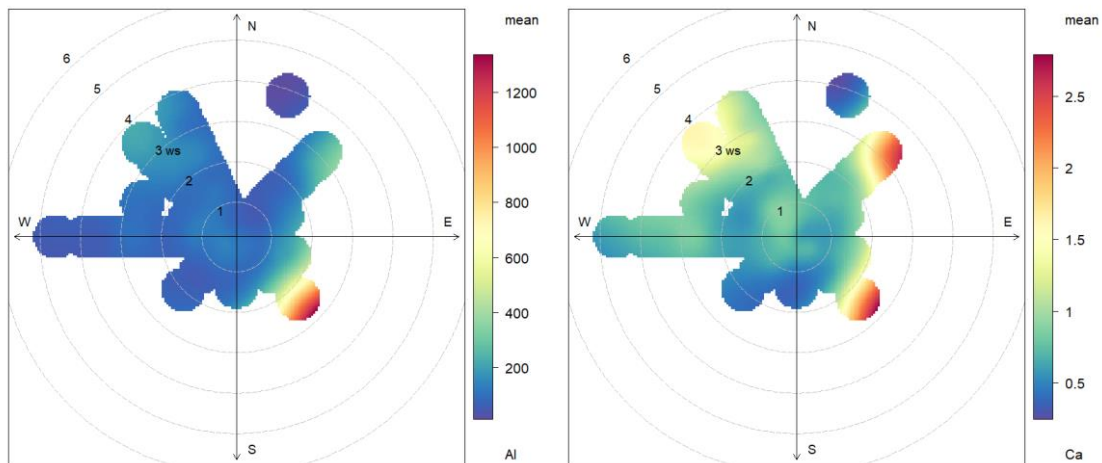


Σχήμα 37. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συγκεντρώσεων ($\mu\text{g m}^{-3}$) οξαλικού ανιόντος (αριστερά) και χλωριόντων (δεξιά) στα σωματίδια $\text{PM}_{2.5}$, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).

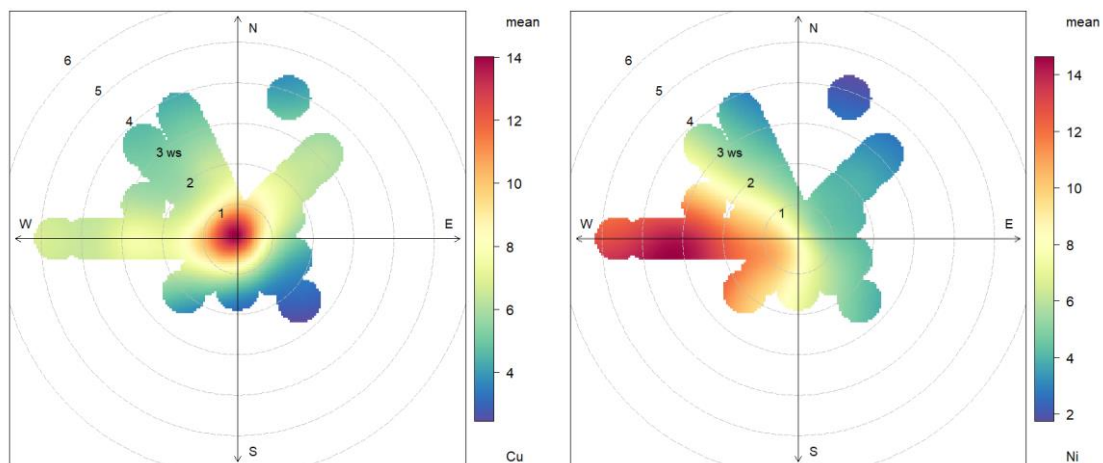
Ομοιότητες με τα θειικά σωματίδια παρουσιάζουν τα οξαλικά, με σημαντική χωρική διασπορά των υψηλών συγκεντρώσεων στο διάγραμμα (Σχήμα 37). Για τα χλωριόντα,

όπως αναμένεται, παρατηρείται ενίσχυση κυρίως για τις διευθύνσεις ανέμου που συνδέονται με δυνατότητα μεταφοράς αερολύματος πάνω από τη θάλασσα.

Στην περίπτωση των σωματιδίων ορυκτής σκόνης (στο Σχήμα 38 απεικονίζονται οι συγκεντρώσεις Al , Ca^{2+}) είναι δυσκολότερη η εξαγωγή συμπερασμάτων λόγω της συνύπαρξης τοπικών πηγών και μεταφοράς σε μεγαλύτερη απόσταση. Τα μέγιστα που παρατηρούνται για NA διεύθυνση, πιθανώς συνδέονται με μεταφορά Αφρικανικής σκόνης, ωστόσο, για τη διερεύνηση τέτοιων διεργασιών είναι καταλληλότερη η ανάλυση ρετροπορειών που πραγματοποιείται στο Παραδοτέο Π.Γ.2.

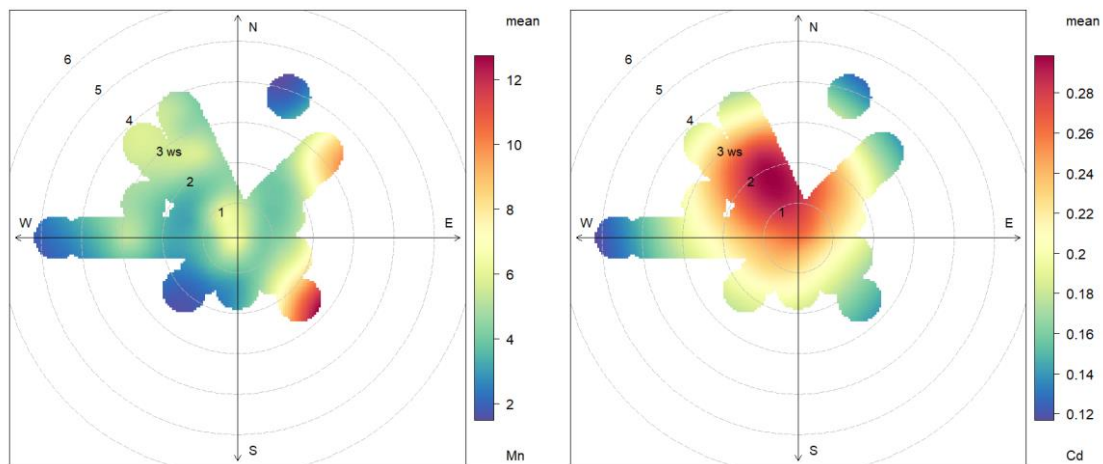


Σχήμα 38. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συγκεντρώσεων ($ng\ m^{-3}$) αργιλίου (αριστερά) και συγκεντρώσεων ($\mu g\ m^{-3}$) ιόντων ασβεστίου (δεξιά), με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).



Σχήμα 39. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συγκεντρώσεων ($ng\ m^{-3}$) χαλκού (αριστερά) και νικελίου (δεξιά), με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).

Στο Σχήμα 39 γίνεται εμφανής η χρησιμότητα της μεθόδου για τη διάκριση μεταξύ πρωτογενών σωματιδίων από διαφορετικές πηγές εκπομπής. Στην περίπτωση του χαλκού είναι χαρακτηριστική η τοπική εστίαση των υψηλών συγκεντρώσεων, καθώς όπως έχει αναφερθεί συνδέονται με έμμεσες εκπομπές από την κυκλοφορία οχημάτων. Αντίθετα, για το νικέλιο (και για το βανάδιο που παρουσιάζει παρεμφερή εικόνα) καταγράφεται η σημαντικότερη επίδραση από τον δυτικό τομέα, για ανέμους όλων των εντάσεων, υποδεικνύοντας την επίδραση των ναυτιλιακών εκπομπών από τα πλοία που κυρίως καταπλέουν στην ευρύτερη λιμενική ζώνη του Πειραιά – Ελευσίνας (και ενδεχομένως από βιομηχανικές χρήσεις βαρέος πετρελαίου και διυλιστηριακή δραστηριότητα στην περιοχή του Θριασίου).



Σχήμα 40. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συγκεντρώσεων (ng m^{-3}) μαγγανίου (αριστερά) και καδμίου (δεξιά), με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).

Τέλος, παρουσιάζονται ενδεικτικά στο Σχήμα 40 διαγράμματα για κάποια από τα υπόλοιπα στοιχεία που αναλύθηκαν. Έτσι, το διάγραμμα για το μαγγάνιο, ομοιάζει περισσότερο με αυτό συστατικών ορυκτής σκόνης, υποδεικνύοντας κοινή προέλευση. Αντίθετα, για το κάδμιο είναι εμφανής η προέλευση από μεταφορά σε ευρύτερο περιοχικό επίπεδο.

2.5. Χωρική διακύμανση επιπέδων

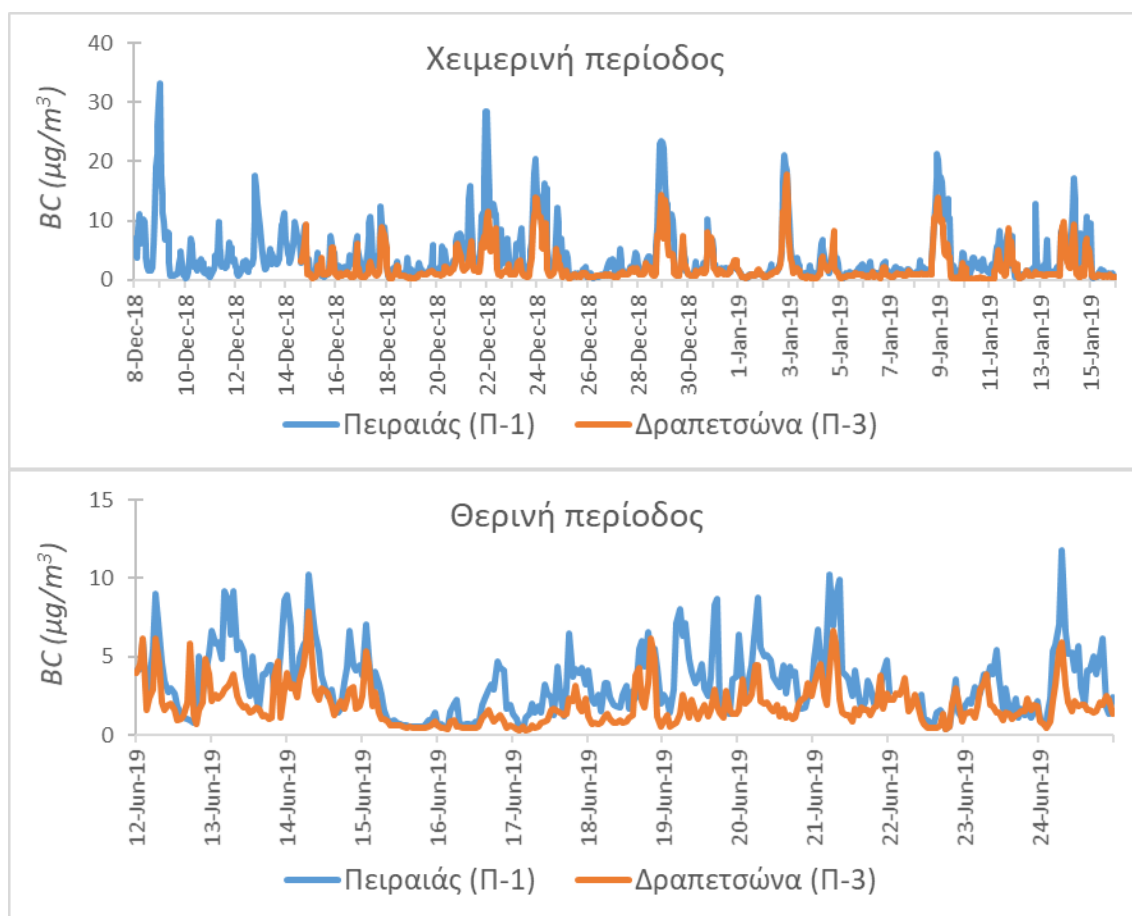
Αξιοποιώντας τη βάση δεδομένων και τα αποτελέσματα που περιλαμβάνονται στο Παραδοτέο Π.Β.2. διερευνήθηκε η χωρική διακύμανση των επιπέδων μεταξύ των θέσεων μέτρησης, κατά τις δύο εντατικές περιόδους μέτρησης (χειμερινή-θερινή). Στα δυο περιφερειακά σημεία μέτρησης (Π-2: ΤΕΙ Πειραιά, Ρέντη και Π-3: Πολυχώρος Λιπασμάτων, Δραπετσώνα), πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με χρήση κινητών σταθμών μέτρησης (μέτρηση συμβατικών αέριων και σωματιδιακών ρύπων). Χρησιμοποιούνται επίσης δεδομένα από τον σταθμό του ΕΔΠΑΡ στο κέντρο του Πειραιά (ΠΕΙ-1, Αγιά Τριάδα). Οι θέσεις απεικονίζονται στον Χάρτη 2.



Χάρτης 2. Θέσεις μέτρησης στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά, για την εξέταση της χωρικής διακύμανσης. Περιλαμβάνεται η κεντρική θέση ελέγχου (Π-1), οι περιφερειακές θέσεις κατά τη διάρκεια των εντατικών περιόδων (Π-2, Π-3) και ο σταθμός κυκλοφορίας του ΕΔΠΑΡ (ΠΕΙ-1).

Η ανάλυση πραγματοποιείται με τη σύγκριση των συγκεντρώσεων σε ωριαία βάση. Καθώς ο κινητός σταθμός του ΕΑΑ κατά τη διάρκεια των εντατικών περιόδων ήταν εξοπλισμένος με αναλυτή αιθάλης τύπου MAAP, κατέστη δυνατή η διερεύνηση της χωρικής διακύμανσης των σωματιδίων BC. Στο ακόλουθο σχήμα φαίνεται η σύγκριση μεταξύ δύο σταθμών διαφορετικού τύπου στην περιοχή του Πειραιά; Π-1 (αστικός κυκλοφορίας) και Π-3 (αστικός υποβάθρου). Παρά τον διαφορετικό χαρακτήρα των θέσεων μέτρησης, τα επίπεδα τους συσχετίζονται ισχυρά ($R^2 = 0,72$). Αν και κατά μέσο όρο οι συγκεντρώσεις στην περιφερειακή θέση είναι μικρότερες (46%), τις νυχτερινές ώρες τα παρατηρούμενα μέγιστα τείνουν να συμβαδίζουν. Είναι προφανής η σημασία των εκπομπών αιθάλης από καύση βιομάζας για οικιακή θέρμανση, η οποία επηρεάζει

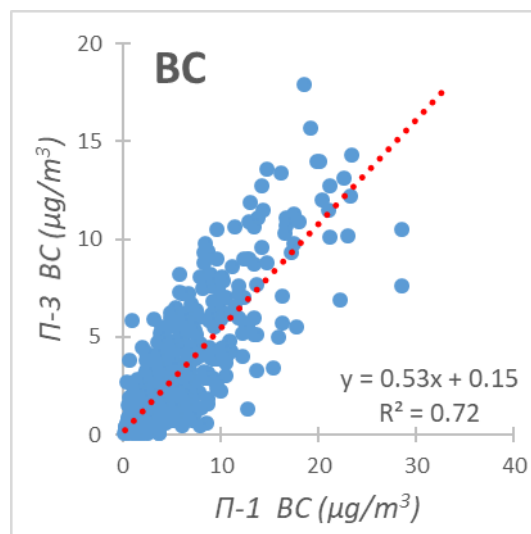
το κέντρο όσο και περιφερειακές θέσεις και κατά συνέπεια χαρακτηρίζεται ως σημαντική για όλη την περιοχή του Πειραιά [65].



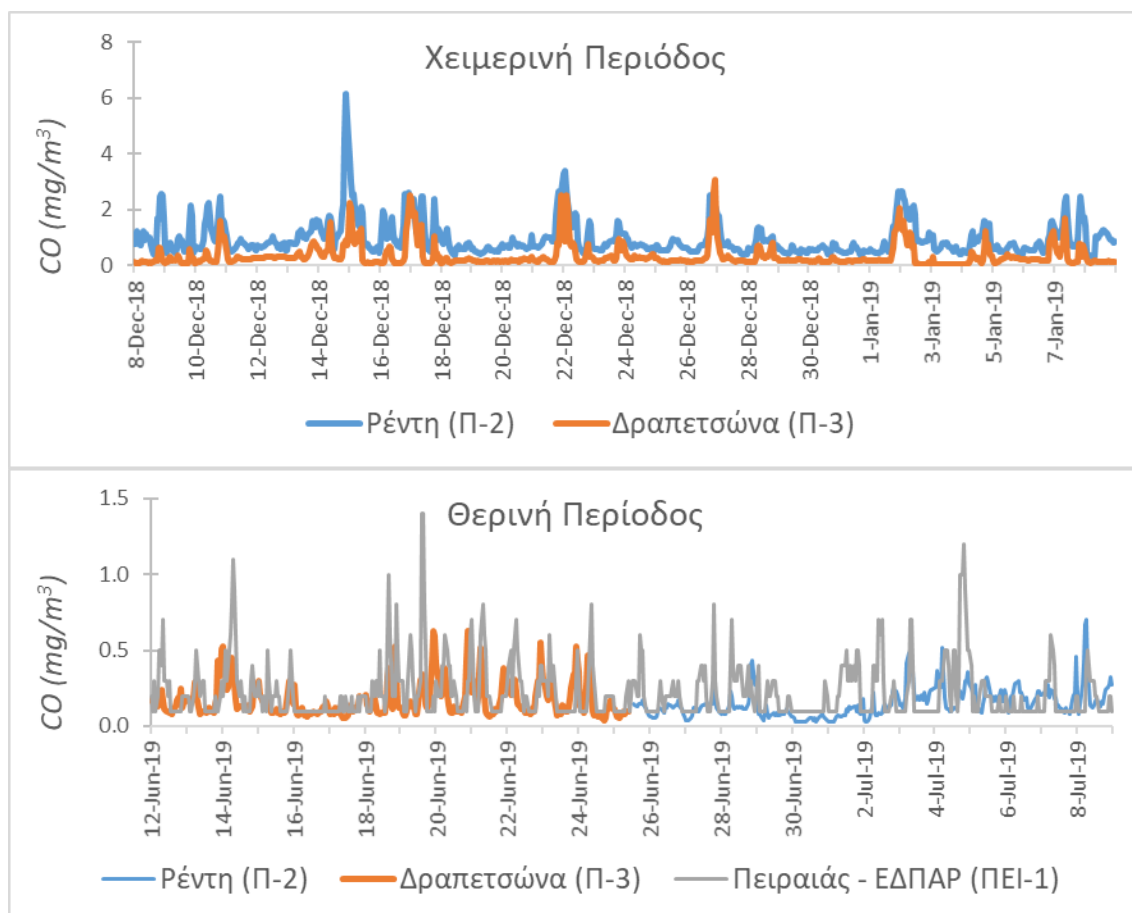
Σχήμα 41. Ωριαία διακύμανση συγκεντρώσεων BC σε θέσεις στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά, κατά τη διάρκεια των δυο εντατικών περιόδων (χειμερινή – θερινή).

Η συμφωνία μεταξύ των επιπέδων BC στις δύο θέσεις συνεχίζεται και κατά τη θερινή περίοδο (12-25 Ιουνίου), αν και σε μικρότερο βαθμό ($R^2 = 0,43$), καθώς πλέον εξαρτάται μόνο από τις ομοιότητες του γενικού προφίλ διακύμανσης των κυκλοφοριακών και ναυτιλιακών εκπομπών στις δύο θέσεις. Τα επίπεδα στη θέση Π-3 είναι 46% μικρότερα της Π-1 και κατά τη θερινή περίοδο. Αντίστοιχη είναι και η εικόνα που προκύπτει από τη σύγκριση της θέσης Π-1 με τη θέση αστικού υποβάθρου Π-2 κατά τη θερινή περίοδο ($R^2 = 0,41$, μέση συγκέντρωση 49% μικρότερη σε σχέση με την Π-1).

Στο Σχήμα 42 παρουσιάζεται η σύγκριση των τιμών BC στις θέσεις Π-1, Π-3, συνδυαστικά για τις δυο περιόδους, υποδεικνύοντας τον υψηλό βαθμό χωρικής συσχέτισης των επιπέδων αιθάλης, γεγονός το οποίο έχει σημαντικές προεκτάσεις για την έκθεση του ευρύτερου πληθυσμού.

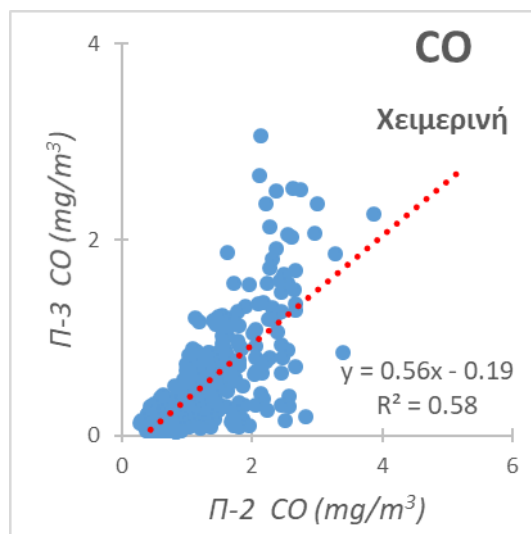


Σχήμα 42. Σύγκριση ωριαίων συγκεντρώσεων BC σε αστικές θέσεις κυκλοφορίας (Π-1) και υποβάθρου (Π-3), στην περιοχή του Πειραιά, συνδυαστικά για τις δύο εντατικές περιόδους.



Σχήμα 43. Ωριαία διακύμανση συγκεντρώσεων CO σε θέσεις στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά, κατά τη διάρκεια των δυο εντατικών περιόδων (χειμερινή – θερινή).

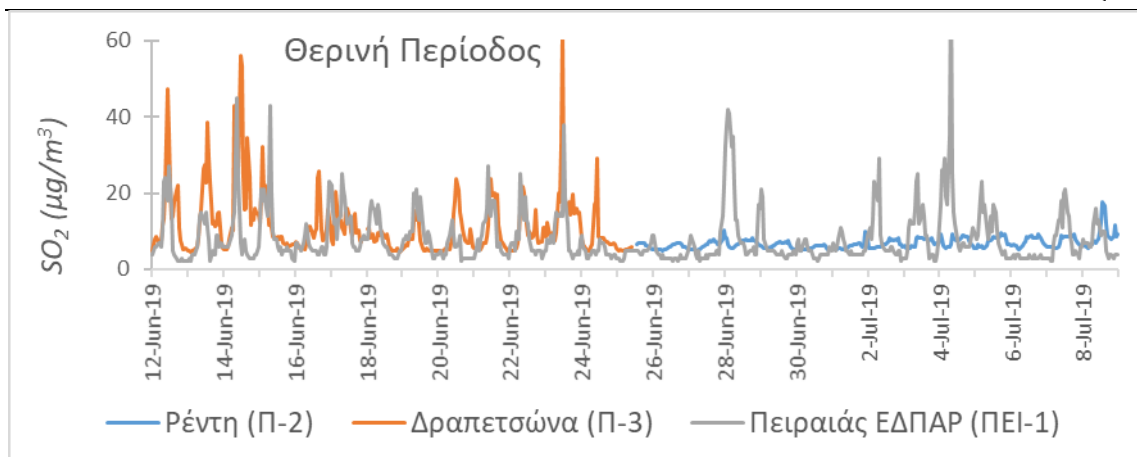
Στο Σχήμα 43 παρουσιάζονται οι διακυμάνσεις των ωριαίων συγκεντρώσεων CO, σε τρεις θέσεις στην περιοχή του Πειραιά. Το CO, ιδίως σε αστικές θέσεις κυκλοφορίας, αποτελεί καλό δείκτη των εκπομπών, κυρίως από βενζινοκίνητα οχήματα, ενώ γενικότερα σε αστικούς σταθμούς, κατά τη χειμερινή περίοδο δέχεται και την επίδραση των εκπομπών από καύση βιομάζας για οικιακή θέρμανση [66]. Όπως φαίνεται από το σχήμα, στην υψηλότερου βαθμού αστικοποίησης περιοχή γύρω από το ΤΕΙ Πειραιά (Π-2) καταγράφονται υψηλότερα επίπεδα από τη θέση υποβάθρου (Π-3) στα παράλια του Πειραιά (0,98 έναντι 0,34 mg m^{-3} , αντίστοιχα). Δεδομένα από τη θέση ΠΕΙ-1 δεν ήταν διαθέσιμα κατά τη χειμερινή περίοδο. Η συσχέτιση των επιπέδων CO ανάμεσα στις δύο θέσεις απεικονίζεται στο ακόλουθο σχήμα.



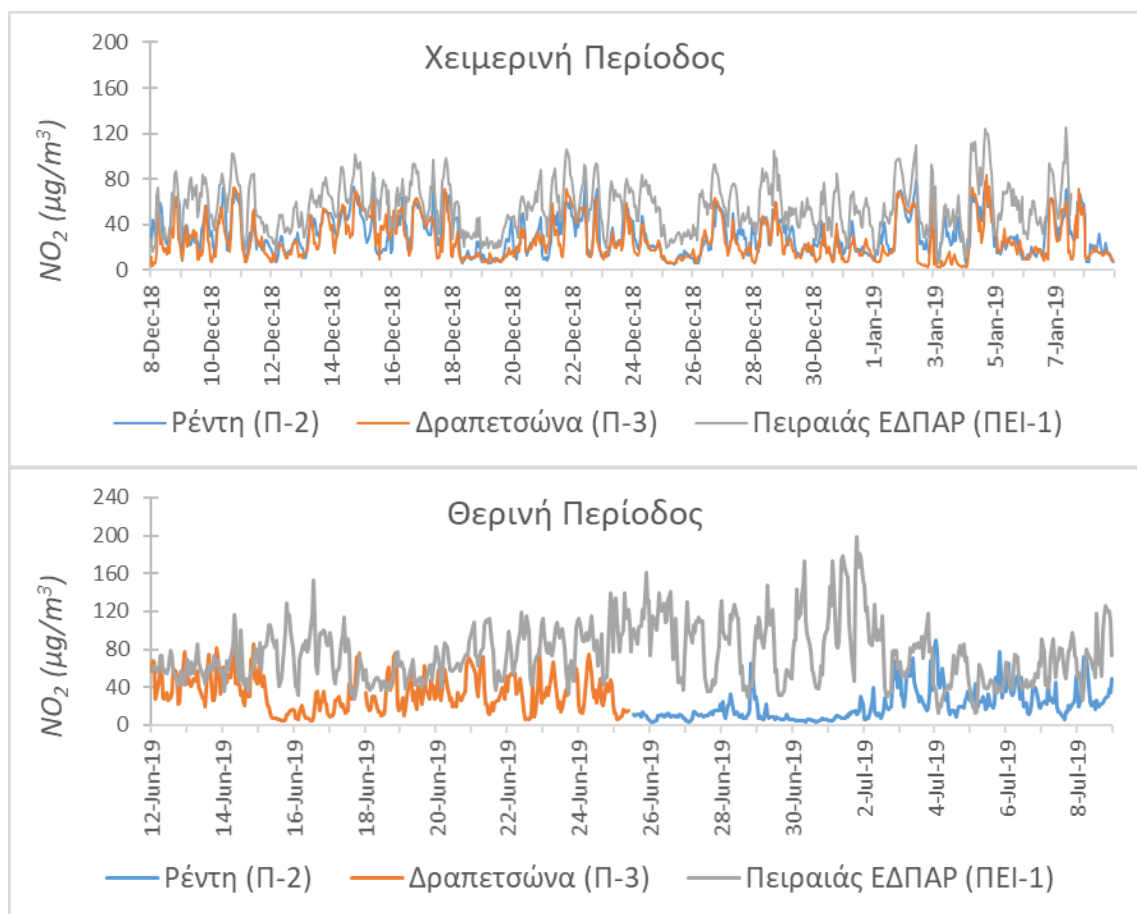
Σχήμα 44. Σύγκριση ωριαίων συγκεντρώσεων CO σε αστικές θέσεις υποβάθρου (Π-2, Π-3), στην περιοχή του Πειραιά, κατά τη χειμερινή εντατική περίοδο.

Κατά τη θερινή περίοδο, οπότε και κυριαρχούν οι κυκλοφοριακές εκπομπές, οι δύο θέσεις κοντά στο λιμάνι του Πειραιά (ΠΕΙ-1, Π-3) βρίσκονται πιο κοντά σε επίπεδα και διακύμανση, σε σχέση με τη θέση Π-2, αν και στις δύο περιπτώσεις οι συντελεστές συσχέτισης είναι χαμηλοί ($R^2 < 0,2$) και χαρακτηριστικοί της κυρίαρχης κυκλοφοριακής επίδρασης στη θέση Π-1.

Τα αποτελέσματα της σύγκρισης για το SO₂ σε τρεις θέσεις κατά τη θερινή περίοδο συγκεντρώνονται στο Σχήμα 45 (η πληρότητα των χρονοσειρών Π-2 και ΕΔΠΑΡ ΠΕΙ-1 κατά τη χειμερινή περίοδο δεν επιτρέπει αξιόπιστη σύγκριση). Διαφαίνεται ότι μεταξύ των θέσεων κοντά στο λιμάνι υπάρχει καλή συνδιακύμανση κατά περιόδους και όχι μεγάλη διαφοροποίηση στα επίπεδα (9% υψηλότερα στην Π-3). Αντίθετα, στη θέση Π-2 η χρονοσειρά παρουσιάζει μικρή διακύμανση και οι μέσες συγκεντρώσεις είναι 15% χαμηλότερες από την ΠΕΙ-1. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι οι θέσεις που βρίσκονται κοντά στο λιμάνι δέχονται πρωτογενή επίδραση από πηγές εκπομπής διαφορετικές των επιβατικών οχημάτων, οι οποίες περιλαμβάνουν ναυτιλιακές εκπομπές από χρήση καυσίμων υψηλού θείου. Σε κάθε περίπτωση, επισημαίνεται ότι τα επίπεδα SO₂ παραμένουν χαμηλότερα από την προβλεπόμενη ωριαία (350 $\mu\text{g m}^{-3}$) ή 24-ωρη (125 $\mu\text{g m}^{-3}$) οριακή τιμή.



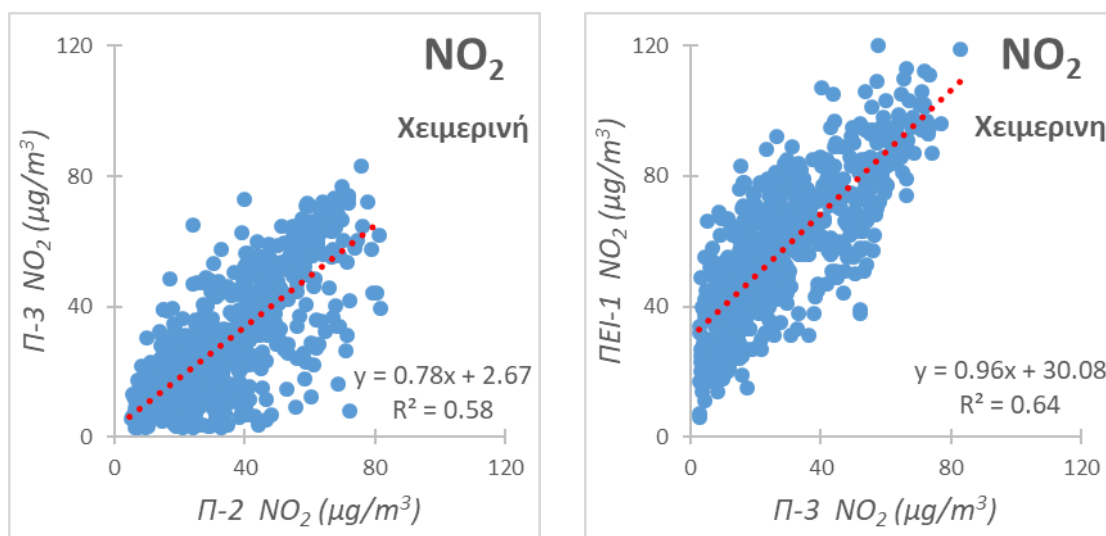
Σχήμα 45. Ωριαία διακύμανση συγκεντρώσεων SO_2 σε θέσεις στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά, κατά τη διάρκεια της θερινής εντατικής περιόδου.



Σχήμα 46. Ωριαία διακύμανση συγκεντρώσεων NO_2 σε θέσεις στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά, κατά τη διάρκεια των δυο εντατικών περιόδων (χειμερινή – θερινή).

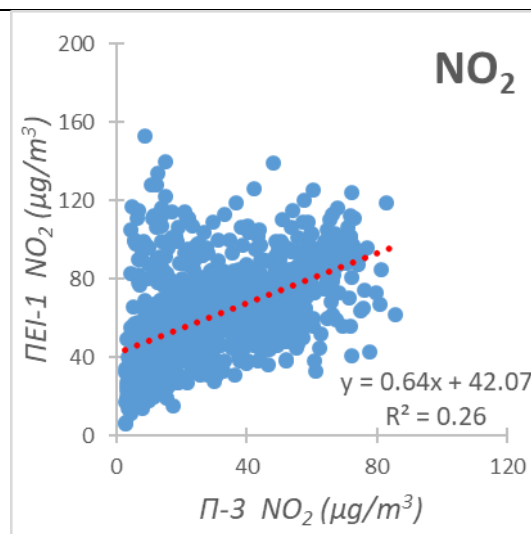
Τα αποτελέσματα σύγκρισης χρονοσειρών για το NO_2 – έναν από τους πλέον σημαντικούς ρύπους μαζί με το όζον αναφορικά με τις επιπτώσεις στην υγεία –

παρουσιάζονται στο Σχήμα 46. Το NO_2 , όσον αφορά το σχετιζόμενο με πρωτογενείς εκπομπές τμήμα του, αποτελεί γενικό δείκτη εκπομπών από καύσεις, συμπεριλαμβανόμενης της κυκλοφορίας (ιδιαίτερα των βαρέων πετρελαιοκίνητων οχημάτων), της οικιακής θέρμανσης (πετρέλαιο και βιομάζα), αλλά και των καύσεων μεγάλης κλίμακας (από μηχανές πλοίων και σημειακές βιομηχανικές πηγές) [67]. Κατά τη χειμερινή περίοδο, τα επίπεδα μεταξύ των τριών θέσεων δεν απέχουν πολύ, αν και είναι σαφές ότι οι υψηλότερες συγκεντρώσεις καταγράφονται στον αστικό σταθμό κυκλοφορίας ΠΕΙ-1. Ωστόσο, μεταξύ των τριών θέσεων καταγράφονται αξιολογες συσχετίσεις (Σχήμα 47), υποδηλώνοντας ένα χρονικά κοινό προφίλ πηγών καύσεων (όπως φαίνεται από τις υψηλές τιμές R^2 και τις κλίσεις κοντά στη μονάδα). Από τη σύγκριση μεταξύ ΠΕΙ-1 και Π-3 παράγεται μια αποτέμνουσα $30 \mu\text{g m}^{-3}$, η οποία μπορεί να παρέχει μια αίσθηση της επίδρασης του πρωτογενούς NO_2 σε θέσεις υψηλής κυκλοφορίας (ταχεία οξείδωση άμεσα εκπεμπόμενου NO αλλά και άμεση εκπομπή NO_2).

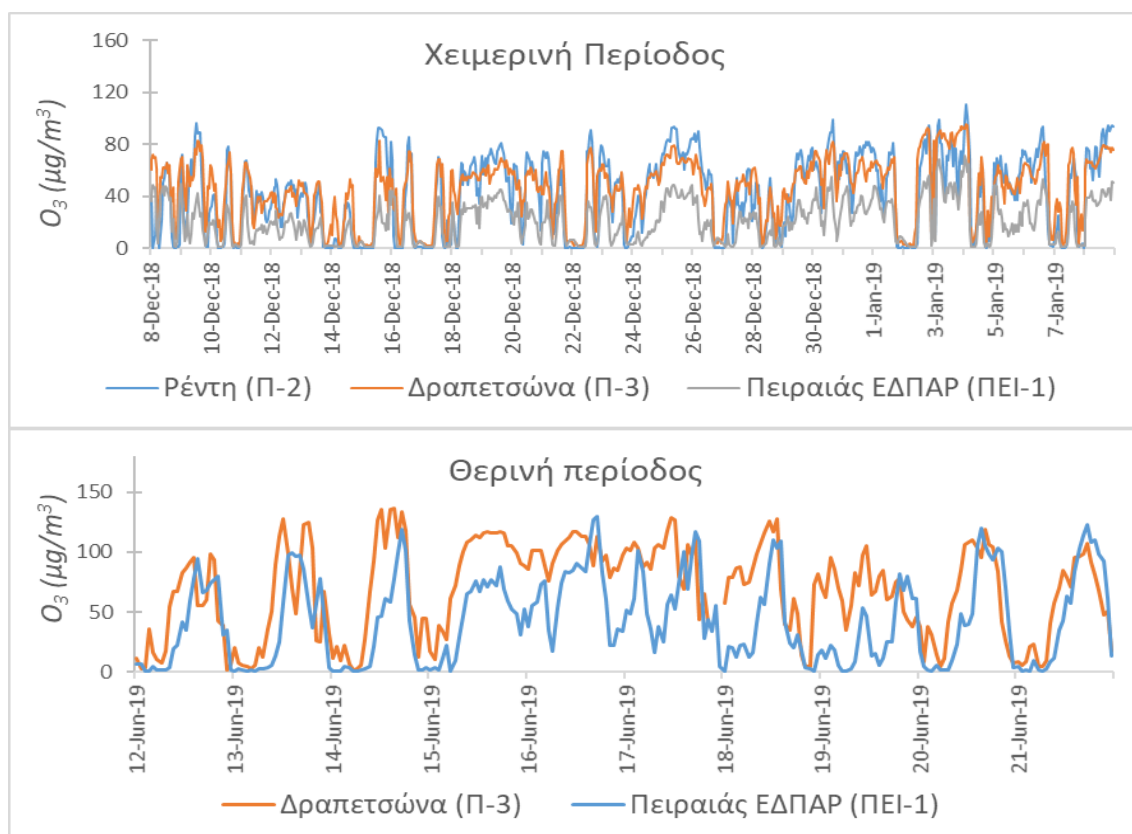


Σχήμα 47. Σύγκριση ωριαίων συγκεντρώσεων NO_2 σε θέσεις μέτρησης στην περιοχή του Πειραιά, κατά τη χειμερινή εντατική περίοδο.

Κατά τη θερμή περίοδο καταγράφεται σημαντική ενίσχυση των επιπέδων NO_2 στη θέση στο κέντρο του Πειραιά, σε σχέση και με τις δύο περιφερειακές θέσεις. Η μέση συγκέντρωση των $75 \mu\text{g m}^{-3}$ στη θέση ΠΕΙ-1 για τη θερινή περίοδο χαρακτηρίζεται ως ιδιαίτερα υψηλή (140% υψηλότερη από τη μέση συγκέντρωση στις περιφερειακές θέσεις συνδυαστικά). Ωστόσο, σε ωριαίο επίπεδο δεν υπάρχει υπέρβαση της οριακής τιμής των $200 \mu\text{g m}^{-3}$. Τα αυξημένα επίπεδα αποδίδονται στον συνδυασμό της αυξημένης οδικής κυκλοφορίας (περιλαμβανομένων βαρέων οχημάτων) στην περιοχή του λιμανιού σε συνδυασμό με αυξημένες ναυτιλιακές εκπομπές. Στο Σχήμα 48 φαίνεται η σύγκριση μεταξύ του σταθμού κυκλοφορίας (ΠΕΙ-1) και αστικού-υποβάθρου Π-3, για τις δύο περιόδους συνδυαστικά, με τα ζεύγη τιμών να παρουσιάζουν σημαντική διασπορά, λόγω των κυρίως των υψηλών επιπέδων που καταγράφονται στη θέση ΠΕΙ-1 κατά τη θερινή περίοδο.

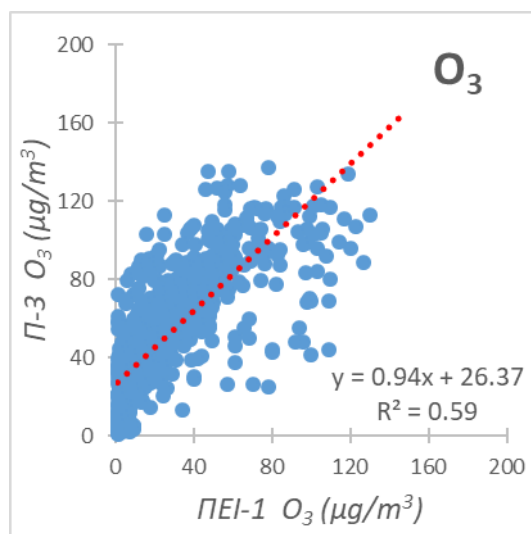


Σχήμα 48. Σύγκριση ωριαίων συγκεντρώσεων NO₂ σε αστικές θέσεις κυκλοφορίας (ΠΕΙ-1) και υποβάθρου (Π-3), στην περιοχή του Πειραιά, συνδυαστικά για τις δύο εντατικές περιόδους.



Σχήμα 49. Ωριαία διακύμανση συγκεντρώσεων O₃ σε θέσεις στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά, κατά τη διάρκεια των δυο εντατικών περιόδων (χειμερινή – θερινή).

Τέλος, από την αξιολόγηση των επιπέδων όζοντος, αν και το χρονικό διάστημα μετρήσεων δεν είναι επαρκές για την εξαγωγή συμπερασμάτων σχετικά με συμμόρφωση ως προς την τιμή-στόχο, προκύπτει ότι στις περιφερειακές θέσεις καταγράφηκαν κατά κανόνα υψηλότερες συγκεντρώσεις (και κατά τις δύο περιόδους), καθώς στη θέση κυκλοφορίας το όζον του υποβάθρου καταναλώνεται από τις άμεσες εκπομπές μονοξειδίου του αζώτου. Κατά συνέπεια, διαφαίνεται η έλλειψη παρακολούθησης του όζοντος στην περιοχή του Πειραιά σε θέσεις αντιπροσωπευτικές της έκθεσης του μεγαλύτερου τμήματος του πληθυσμού (θέσεις υποβάθρου). Στο Σχήμα 50 παρουσιάζεται ενδεικτικά η συσχέτιση των συγκεντρώσεων O_3 μεταξύ των θέσεων ΠΕΙ-1 και Π-3, συνδυαστικά για τις δύο περιόδους.



Σχήμα 50. Σύγκριση ωριαίων συγκεντρώσεων O_3 σε αστικές θέσεις κυκλοφορίας (ΠΕΙ-1) και υποβάθρου (Π-3), στην περιοχή του Πειραιά, συνδυαστικά για τις δύο εντατικές περιόδους.

Βιβλιογραφία

1. Paraskevopoulou, D., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., Theodosi, C., Mihalopoulos, N. Long-term characterization of organic and elemental carbon in the PM_{2.5} fraction: the case of Athens, Greece. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 13313–13325, 2014.
2. Cavalli, F., Viana, M., Yttri, K. E., Genberg, J., Putaud, J. P. Toward a standardised thermal-optical protocol for measuring atmospheric organic and elemental carbon: the EUSAAR protocol. *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 79–89, 2010.
3. Bardouki, H., Liakakou, H., Economou, C., Sciare, J., Smolik, J., Zdimal, V., Eleftheriadis, K., Lazaridis, M., Dye, C., Mihalopoulos, N. Chemical composition of size resolved atmospheric aerosols in the eastern Mediterranean during summer and winter. *Atmos. Environ.*, 37, 195–208, 2003.
4. Theodosi, C., Markaki, Z., Tselepidis A., Mihalopoulos, N. The significance of atmospheric inputs of soluble and particulate major and trace metals to the Eastern Mediterranean Sea. *Mar. Chem.*, 120, 154–163, 2010.
5. Tsiodra, I., Tavernaraki, K., Bougiatioti, A., Paraskevopoulou, D., Mihalopoulos, N., Nenes, A. The effect of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and their oxidation derivatives in the Greek urban environment. *European Aerosol Conference 2020*, August 31 – September 4, 2020.
6. Ng, N.L., Herndon, S.C., Trimborn, A., Canagaratna, M.R., Croteau, P.L., Onasch, T.B., Sueper, D., Worsnop, D.R., Zhang, Q., Sun, Y.L., Jayne, J.T. An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for routine monitoring of the composition and mass concentration of ambient aerosol. *Aerosol Sci. Technol.*, 45, 780–794, 2011.
7. Stavroulas, I., Bougiatioti, A., Paraskevopoulou, D., Grivas, G., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N. Sources and processes that control the submicron organic aerosol in an urban Mediterranean environment (Athens) using high temporal resolution chemical composition measurements. *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 901–919, 2019.
8. Sandradewi, J., Prevot, A.S.H., Szidat, S., Perron, N., Lanz, V.A., Weingartner, E., Baltensperger, U. Using aerosol light absorption measurements for the quantitative determination of wood burning and traffic emission contributions to particulate matter. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 3316–3323, 2008.
9. Alfarra, M.R., Prevot, A.S.H., Szidat, S., Sandradewi, J., Weimer, S., Lanz, V.A., Schreiber, D., Mohr, M., Baltensperger, U. Identification of the mass spectral signature of organic aerosols from wood burning emissions. *Environ. Sci. Technol.*, 41, 5770–5777, 2007.
10. Liakakou, E., Kaskaoutis, D.G., Grivas, G., Stavroulas, I., Tsagkaraki, M., Paraskevopoulou, D., Bougiatioti, A., Dumka, U.C., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N. Long-term brown carbon spectral characteristics in a Mediterranean city (Athens). *Sci. Total Environ.*, 708, 135019, 2020.
11. Drinovec, L., Mocnik, G., Zotter, P., Prévôt, A. S. H., Ruckstuhl, C., Coz, E., Rupakheti, M., Sciare, J., Müller, T., Wiedensohler, A., Hansen, A.D.A. The “dual-spot”

- Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with realtime loading compensation. *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 1965–1979, 2015.
12. Liakakou, E., Stavroulas, I., Kaskaoutis, D.G., Grivas, G., Paraskevopoulou, D., Dumka, U.C., Tsagkaraki, M., Bougiatioti, A., Oikonomou, K., Sciare, J., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N. Long-term variability, source apportionment and spectral properties of black carbon at an urban background site in Athens, Greece. *Atmos. Environ.*, 222, 117137, 2020.
 13. Andreae, M. O., Gelencsér, A. Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosols. *Atmos. Chem. Phys.*, 6, 3131–3148, 2006.
 14. Kirchstetter, T.W., Novakov, T., Hobbs, P.V. Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon. *J. Geophys. Res.*, 109, D21208, 2004.
 15. Turpin, B.J., Lim, H.J. Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: revisiting common assumptions for estimating organic mass. *Aerosol Sci. Technol.*, 35, 602–610, 2001.
 16. Theodosi, C., Grivas, G., Zampas, P., Chaloulakou, A., Mihalopoulos, N. Mass and chemical composition of size segregated aerosols (PM₁, PM_{2.5}, PM₁₀) over Athens, Greece: local versus regional sources. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 11895–11911, 2011.
 17. Crenn, V., Sciare, J., Croteau, P.L., Verlhac, S., Fröhlich, R., Belis, C.A., Aas, W., Äijälä, M., Alastuey, A., Artiñano, B., et al. ACTRIS ACSM intercomparison – Part 1: Reproducibility of concentration and fragment results from 13 individual Quadrupole Aerosol Chemical Speciation Monitors (Q-ACSM) and consistency with co-located instruments. *Atmos. Meas. Tech.*, 8, 5063–5087, 2015.
 18. Chow, J.C., Lowenthal, D.H., Chen, L.W.A., Wang, X., Watson, J.G. Mass reconstruction methods for PM_{2.5}: A review. *Air Qual. Atmos. Health*, 8, 243–263, 2015.
 19. Ho, K.F., Lee, S.C., Cao, J.J., Chow, J.C., Watson, J.G., Chan, C.K. Seasonal variations and mass closure analysis of particulate matter in Hong Kong. *Sci. Total Environ.*, 355, 276–287, 2006.
 20. White, W.H. Chemical markers for sea salt in IMPROVE aerosol data. *Atmos. Environ.* 42, 261–274, 2008.
 21. Maenhaut, W., Schwarz, J., Cafmeyer, J., Chi, X.G. Aerosol chemical mass closure during the EUROTRAC-2 AEROSOL Intercomparison 2000. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sec. B*, 189, 233–237, 2002.
 22. Grivas, G., Chaloulakou, A. Kassomenos, P. An overview of the PM₁₀ pollution problem, in the Metropolitan Area of Athens, Greece. Assessment of controlling factors and potential impact of long-range transport. *Sci. Total Environ.*, 389, 165–177, 2008.
 23. ΥΠΕΝ. Ετήσια έκθεση ποιότητας της ατμόσφαιρας 2018. Αθήνα, 2019.
 24. Grivas, G., Cheristanidis, S., Chaloulakou, A., Koutrakis, P., Mihalopoulos, N. Elemental composition and source apportionment of fine and coarse particles at

- traffic and urban background locations in Athens, Greece. *Aerosol Air Qual. Res.*, 18, 1642–1659, 2018.
25. Theodosi, C., Tsagkaraki, M., Zarnmpas, P., Grivas, G., Liakakou, E., Paraskevopoulou, D., Lianou, M., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N. Multi-year chemical composition of the fine aerosol fraction in Athens, Greece, with emphasis on the contribution of residential heating in wintertime. *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 14371–14391, 2018.
 26. Grivas, G., Cheristanidis, S., Chaloulakou, A. Elemental and organic carbon in the urban environment of Athens. Seasonal and diurnal variations and estimates of secondary organic carbon. *Sci. Tot. Environ.*, 414, 535–545, 2012.
 27. Chan, L.Y., Kwok, W.S. Vertical dispersion of suspended particulates in urban area of Hong Kong. *Atmos. Environ.*, 34, 4403–4412, 2000.
 28. Pio, C., Cerqueira, M., Harrison, R.M., Nunes, T., Mirante, F., Alves, C., Oliveira, C., de la Campa, A.S., Artíñano, B., Matos, M. OC/EC ratio observations in Europe: Rethinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmos. Environ.*, 45, 6121–6132, 2011.
 29. Watson, J.G., Chow, J.C., Houck, J.E. PM_{2.5} chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995. *Chemosphere*, 43, 1141–1151, 2001.
 30. Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Cusack, M., Pérez, N., Mihalopoulos, N., Theodosi, C., Gerasopoulos, E., Kubilay, N., Koçak, M. Variability in regional background aerosols within the Mediterranean. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 4575–4591, 2009.
 31. Lim, H., Turpin, B. Origins of primary and secondary organic aerosol in Atlanta: results of time-resolved measurements during the Atlanta Supersite experiment. *Environ. Sci Technol.*, 36, 4489–4496, 2002.
 32. Plaza, J., Gomez-Moreno, F.J., Nunez, L., Pujadas, M., Artinano, B. Estimation of secondary organic aerosol formation from semicontinuous OC–EC measurements in a Madrid suburban area. *Atmos. Environ.*, 40, 1134–1147, 2006.
 33. Chow, J.C., Watson, J.G., Fujita, E.M., Lu, Z., Lawson, D.R., Ashbaugh, L.L. Temporal and spatial variations of PM_{2.5} and PM₁₀ aerosol in the Southern California Air Quality Study. *Atmos. Environ.*, 28, 2061–2080, 1994.
 34. Koçak, M., Mihalopoulos, N., Kubilay, N. Chemical composition of the fine and coarse fraction of aerosols in the northeastern Mediterranean. *Atmos. Environ.*, 41, 7351–7368, 2007.
 35. Park, S.S., Ondov, J.M., Harrison, D., Nair, N.P. Seasonal and shorter-term variations in particulate atmospheric nitrate in Baltimore. *Atmos. Environ.*, 39, 2011–2020, 2005.
 36. Crawford, J., Cohen, D.D., Chambers, S.D., Williams, A.G., Atanacio, A. Impact of aerosols of sea salt origin in a coastal basin: Sydney, Australia. *Atmos. Environ.*, 207, 52–62, 2019.
 37. Yao, X., Fang, M., Chan, C.K., Ho, K.F., Lee, S.C. Characterization of dicarboxylic acids in PM_{2.5} in Hong Kong. *Atmos. Environ.*, 38, 963–970, 2004.

38. Fourtziou, L., Liakakou, E., Stavroulas, I., Theodosi, C., Zarnpas, P., Psiloglou, B., Sciare, J., Maggos, T., Bairachtari, K., Bougiatioti, A., Gerasopoulos, E. Multi-tracer approach to characterize domestic wood burning in Athens (Greece) during wintertime. *Atmos. Environ.*, 148, 89–101, 2017.
39. Sciare, J., Oikonomou, K., Favez, O., Liakakou, E., Markaki, Z., Cachier, H., Mihalopoulos, N. Long-term measurements of carbonaceous aerosols in the Eastern Mediterranean: evidence of long-range transport of biomass burning. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 5551–5563, 2008.
40. Pandolfi, M., Gonzalez-Castanedo, Y., Alastuey, A., de la Rosa, J. D., Mantilla, E., Sanchez de la Campa, A., Querol, X., Pey, J., Amato, F., Moreno, T. Source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} at multiple sites in the strait of Gibraltar by PMF: impact of shipping emissions. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 18, 260–269, 2011.
41. Manalis, N., Grivas, G., Protonotarios, V., Moutsatsou, A., Samara, C., Chaloulakou, A. Toxic metal content of particulate matter (PM₁₀), within the Greater Area of Athens. *Chemosphere*, 60, 557–566, 2005.
42. Lough, G.C., Schauer, J.J., Park, J.S., Shafer, M.M., DeMinter, J.T., Weinstein, J.P. Emissions of metals associated with motor vehicle roadways. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 826–836, 2005.
43. Pey, J., Querol, X., Alastuey, A. Discriminating the regional and urban contributions in the North-Western Mediterranean: PM levels and composition. *Atmos. Environ.*, 44, 1587–1596, 2010.
44. IARC. Agents Classified by the IARC Monographs, vol. 1. WHO, 2011.
45. Nisbet, C., LaGoy, P. Toxic equivalency factors (TEFs) for polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 16, 290–300, 1992.
46. Durant, J., Busby, W., Lafleur, A., Penman, B., Crespi, C. Human cell mutagenicity of oxygenated, nitrated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons associated with urban aerosols. *Mutat. Res. Genet. Toxicol.*, 371, 123–157, 1996.
47. Petry, T., Schmid, P., Schlatter, C. The use of toxic equivalency factors in assessing occupational and environmental health risk associated with exposure to airborne mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Chemosphere*, 32, 639–648, 1996.
48. WHO. Evolution of WHO air quality guidelines: past, present and future. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe, 2017.
49. Ravindra, K., Sokhi, R., Van Grieken, R. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons: Source attribution, emission factors and regulation. *Atmos. Environ.*, 42, 2895–2921, 2008.
50. Turpin, B.J., Huntzicker, J.J. Identification of secondary organic aerosol episodes and quantification of primary and secondary organic aerosol concentrations during SCAQS. *Atmos Environ.*, 23, 3527–3544, 1995.
51. Kaskaoutis, D.G., Grivas, G., Theodosi, C., Tsagkaraki, M., Paraskevopoulou, D., Stavroulas, I., Liakakou, E., Gkikas, A., Hatzianastassiou, N., Wu, C., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N. Carbonaceous aerosols in contrasting atmospheric

- environments in Greek cities: Evaluation of the EC-tracer methods for secondary organic carbon estimation. *Atmosphere*, 11, 161, 2020.
52. Park, R.J., Jacob, D.J., Field, B.D., Yantosca, R.M., Chin, M. Natural and transboundary pollution influences on sulfate-nitrate-ammonium aerosols in the United States: Implications for policy. *J. Geophys. Res.*, 109, D15204, 2004.
 53. Kassomenos, P., Kotroni, V., Kallos, G. Analysis of climatological and air quality observations from Greater Athens Area. *Atmos. Environ.*, 29, 3671-3688, 1995.
 54. Kassomenos, P., Vardoulakis, S., Chaloulakou, A., Grivas, G., Borge, R., Lumbreras, J. Levels, sources and seasonality of coarse particles (PM₁₀-PM_{2.5}) in three European capitals - implications for particulate pollution control. *Atmos. Environ.*, 54, 337–347, 2012.
 55. Zhang, X., Hecobian, A., Zheng, M., Frank, N.H., and Weber, R.J. Biomass burning impact on PM_{2.5} over the southeastern US during 2007: integrating chemically speciated FRM filter measurements, MODIS fire counts and PMF analysis. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 6839–6853, 2010.
 56. Kassomenos, P.A., Vardoulakis, S., Chaloulakou, A., Paschalidou, A.K., Grivas, G., Borge, R., Lumbreras, J. Study of PM₁₀ and PM_{2.5} levels in three European cities: Analysis of intra and inter urban variations. *Atmos. Environ.*, 87, 153-163, 2014.
 57. Maenhaut, W., Vermeylen, R., Claeys, M., Vercauteren, J., Roekens, E. Sources of the PM₁₀ aerosol in Flanders, Belgium, and re-assessment of the contribution from wood burning. *Sci. Total Environ.*, 562, 550-560, 2016.
 58. Malm, W.C., Sisler, J.F., Huffman, D., Eldred, R.A., Cahill, T.A. Spatial and seasonal trends in particle concentration and optical extinction in the United States. *J. Geophys. Res.*, D99, 1347-1370, 1994.
 59. Jones, A.M., Yin, J., Harrison, R.M. The weekday-weekend difference and the estimation of the non-vehicle contributions to the urban increment of airborne particulate matter. *Atmos. Environ.*, 42, 4467-4479, 2008.
 60. Sun, Y.-L., Zhang, Q., Schwab, J. J., Demerjian, K. L., Chen, W.-N., Bae, M.-S., Hung, H.-M., Hogrefe, O., Frank, B., Rattigan, O. V., Lin, Y.-C. Characterization of the sources and processes of organic and inorganic aerosols in New York city with a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer. *Atmos. Chem. Phys.*, 11, 1581–1602, 2011.
 61. Wedepohl, K. H. The composition of the continental crust. *Geochem. Cosmochim. Acta*, 59, 1217–1232, 1995.
 62. Cesari, D., Contini, D., Genga, A., Siciliano, M., Elefante, C., Baglivi, F., Daniele, L. Analysis of raw soils and their re-suspended PM₁₀ fractions: Characterization of source profiles and enrichment factors. *Appl. Geochem.*, 27, 1238-1246, 2012.

63. Uria-Tellaetxe, I., Carslaw, D.C. Conditional bivariate probability function for source identification. *Environ. Modell. Soft.*, 59, 1–9, 2014.
64. Kassomenos, P., Flocas, H.A., Lykoudis, S., Petrakis, M. Analysis of mesoscale patterns in relation to synoptic conditions over an urban Mediterranean basin. *Theor. Appl. Climat.*, 59, 215-229, 1998.
65. Grivas, G., Stavroulas, I., Liakakou, E., Kaskaoutis, D.G., Bougiatioti, A., Paraskevopoulou, D., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N. Measuring the spatial variability of Black Carbon in Athens during wintertime. *Air Qual. Atmos. Health*, 12, 1405–1417, 2019.
66. Gratsea, M., Liakakou, E., Mihalopoulos, N., Adamopoulos, A., Tsilibari, E., Gerasopoulos, E. The combined effect of reduced fossil fuel consumption and increasing biomass combustion on Athens' air quality, as inferred from long term CO measurements. *Sci. Total Environ.*, 592, 115–123, 2017.
67. Cyrys, J., Eeftens, M., Heinrich, J., Ampe, C., Armengaud, A., Beelen, R., Bellander, T., Beregszaszi, T., Birk, M., Cesaroni, G., et al. Variation of NO₂ and NO_x concentrations between and within 36 European study areas: Results from the ESCAPE study. *Atmos. Environ.*, 62, 374-390, 2012.

Τέλος εγγράφου