

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



Παραδοτέο Π.Γ.2

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.2	Τίτλος Π.	Τεχνική Έκθεση με τα αποτελέσματα της ταυτοποίησης των πηγών και του ποσοτικού προσδιορισμού της συνεισφοράς		
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					
Διανομή	Περιφέρεια Αττικής					
Φορέας Υλοποίησης	ΙΕΠΒΑ-ΕΑΑ					
Προετοιμασία	Δρ. Γεώργιος Γρίβας, Ιάσων Σταυρούλας, Παναγιώτης Καλκαβούρας, Δρ. Ελένη Λιακάκου					
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 καταγραφή των αποτελεσμάτων από τη μελέτη ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης πηγών ρύπανσης, με βάση τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν τόσο στα φίλτρα συλλογής σωματιδίων $PM_{2.5}$ (24-ωρες μετρήσεις ετήσιας διάρκειας), όσο και με τον αυτοματοποιημένο εξοπλισμό χημικής ειδοταυτοποίησης λεπτών σωματιδίων (μετρήσεις ωριαίας ανάλυσης κατά τη διάρκεια των δύο εντατικών περιόδων).

Η χημική ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στα φίλτρα $PM_{2.5}$ και αξιοποιήθηκε για την εξαγωγή/ποσοτικοποίηση των πηγών αφορά σε σωματίδια οργανικού και στοιχειακού άνθρακα, στα κύρια ιοντικά συστατικά των σωματιδίων, σε μεταλλικά στοιχεία και ιχνοστοιχεία καθώς και σε πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (ΠΑΥ). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε με χρήση του μοντέλου αποδέκτη (receptor model) που βασίζεται στη μεθοδολογία Positive Matrix Factorization (PMF). Οι εξαγόμενες πηγές/παράγοντες περιλαμβάνουν εκπομπές από την κυκλοφορία οχημάτων, εκπομπές από τη ναυτιλία, εκπομπές από την καύση βιομάζας, δευτερογενή σωματίδια, θαλάσσιο αερόλυμα και γεωλογικά σωματίδια σκόνης.

Για τη μελέτη πηγών λεπτών ανθρακούχων αιωρούμενων σωματιδίων σε υψηλή χρονική ανάλυση (αναγνώριση 24-ωρης μεταβολής της συνεισφοράς πηγών και ατμοσφαιρικών διεργασιών) αναλύθηκαν τα φάσματα οργανικού αερολύματος που προκύπτουν από το αυτόματο φασματόμετρο μάζας του χημικού ειδοταυτοποιητή αερολυμάτων (ACSM). Η εξαγωγή/ποσοτικοποίηση πραγματοποιήθηκε με εφαρμογή ειδικά παραμετροποιημένης ανάλυσης PMF στα φάσματα. Επίσης, μελετήθηκαν οι οπτικές ιδιότητες (και συγκεκριμένα η απορρόφηση ακτινοβολίας) των λεπτών αιωρούμενων σωματιδίων με χρήση αιθαλομέτρου συνεχούς καταγραφής σε 7 μήκη κύματος. Με αυτόν τον τρόπο και με χρήση κατάλληλου μοντέλου που αναλύει τις φασματικές ιδιότητες απορρόφησης ακτινοβολίας έγινε δυνατή η ποσοτικοποίηση της σχετικής συμμετοχής των πηγών αιθάλης που σχετίζονται με καύση ορυκτών καυσίμων και καύση βιομάζας, αντίστοιχα.

Τα αποτελέσματα σχετικά με τη συνεισφορά των επιμέρους πηγών αναλύθηκαν ως προς τη χρονική διακύμανση σε διάφορες κλίμακες (εποχική, εβδομαδιαία, 24-ωρη). Επίσης διερευνήθηκε η συσχέτιση τους με μετεωρολογικούς παράγοντες, με ιδιαίτερη έμφαση στην ταχύτητα και διεύθυνση του ανέμου, με χρήση μεθόδου διπαραμετρικής οπτικοποίησης (bivariate wind plots), η οποία μπορεί να παρέχει πληροφορία για τη χωρική προέλευση των πηγών σε τοπικό-μέσο περιοχικό επίπεδο. Για την αναγνώριση της προέλευσης των μη-τοπικών, μεταφερόμενων σε μεγάλη απόσταση, σωματιδίων πραγματοποιήθηκε ανάλυση ρετροπορειών.

Παρατίθεται τέλος η γενική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων, όπως προκύπτουν από το σύνολο των μετρήσεων που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο του έργου. Διατυπώνονται τα κύρια συμπεράσματα και συναφείς προτάσεις, οι οποίες αποτελούν τη βάση σχεδιασμού της ολοκληρωμένης πλατφόρμας διαχείρισης εκπομπών και ποιότητας της ατμόσφαιρας που παρουσιάζεται στο Παραδοτέο Π.Γ.3.

Πίνακας Περιεχομένων

Ακρωνύμια και Συντομογραφίες	iv
Κατάλογος Γραφημάτων – Εικόνων	vi
1. Μελέτη ταυτοποίησης/ποσοτικοποίησης συνεισφοράς πηγών αιωρούμενων σωματιδίων PM _{2.5} σε ετήσια βάση	1
1.1. Μεθοδολογία	1
1.2. Αναγνώριση και τεκμηρίωση πηγών PM _{2.5}	6
1.2.1. Άμεσες εκπομπές από την κυκλοφορία	7
1.2.2. Έμμεσες εκπομπές από την κυκλοφορία	10
1.2.3. Καύση βαρέος πετρελαίου	12
1.2.4. Καύση βιομάζας	15
1.2.5. Δευτερογενής σχηματισμός σε μεγάλη χωρική κλίμακα	19
1.2.6. Επαναιώρηση σκόνης από το έδαφος και τους δρόμους	22
1.2.7. Μεταφορά σκόνης σε μεγάλη απόσταση	24
1.2.8. Θαλάσσιο αερόλυμα	27
1.3. Ποσοτικοποίηση συνεισφοράς πηγών	29
2. Μελέτη ταυτοποίησης/ποσοτικοποίησης συνεισφοράς πηγών λεπτών αιωρούμενων σωματιδίων οργανικού άνθρακα και αιθάλης, σε υψηλή χρονική ανάλυση	33
2.1. Μεθοδολογία ανίχνευσης/ποσοτικοποίησης πηγών οργανικού αερολύματος	33
2.2. Μεθοδολογία ποσοτικοποίησης πηγών αιθάλης	35
2.3. Αναγνώριση και τεκμηρίωση πηγών οργανικού αερολύματος	37
2.3.1. Αποτελέσματα για τη χειμερινή περίοδο μετρήσεων	38
2.3.1.1. Πηγή σχετιζόμενη με καύση υδρογονανθράκων – 1	38
2.3.1.2. Πηγή σχετιζόμενη με καύση υδρογονανθράκων – 2	40
2.3.1.3. Πηγή σχετιζόμενη με καύση βιομάζας	42
2.3.1.4. Παράγοντας σχετιζόμενος με δευτερογενή οργανικά αερολύματα	44
2.3.2. Αποτελέσματα για τη θερινή περίοδο μετρήσεων	46

2.3.2.1.	Καύσεις υδρογονανθράκων – 1	46
2.3.2.2.	Καύσεις υδρογονανθράκων – 2	48
2.3.2.3.	Παράγοντας σχετιζόμενος με δευτερογενή οργανικά αερολύματα	50
2.4.	Εποχική διακύμανση συνεισφοράς πηγών οργανικού αερολύματος και αιθάλης....	52
2.4.1.	Οργανικό Αερόλυμα.....	52
2.4.2.	Αιθάλη	54
2.5.	Ημερήσια διακύμανση συνεισφοράς πηγών οργανικού αερολύματος και αιθάλης – Ταυτοποίηση ωρών αιχμής	59
2.5.1.	Οργανικό Αερόλυμα.....	59
2.5.2.	Αιθάλη	62
3.	Γενικά συμπεράσματα και προτάσεις.....	65
	Βιβλιογραφία	74

Ακρωνύμια και Συντομογραφίες

Ακρωνύμιο	Περιγραφή
ACSM	Αναλυτής χημικής ειδοταυτοποίησης αερολυμάτων (Aerosol Chemical Speciation Monitor)
b_{abs}	Συντελεστής απορρόφησης ακτινοβολίας (absorption coefficient)
B(a)P	Βενζο(α)πυρένιο (Benzo(a)Pyrene –B(a)P)
BB	Καύση Βιομάζας (Biomass Burning)
BBOA	Οργανικό αερόλυμα από καύση βιομάζας (Biomass Burning Organic Aerosol)
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
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)
EPA	United States Environmental Protection Agency
FF	Καύση ορυκτών καυσίμων (Fossil Fuel combustion)
HOA	Οργανικό αερόλυμα με χαρακτηριστικά υδρογονανθράκων (Hydrocarbon-like Organic Aerosol)
ME-2	Αλγόριθμος Multilinear Engine -2, για την επίλυση προβλημάτων ανίχνευσης/ποσοτικοποίησης πηγών
NO _x	Οξείδια Αζώτου (NO και NO ₂)
NWR	Ανάλυση Non-parametric Wind Regression, για τον εντοπισμό επίδρασης ανέμου στις συγκεντρώσεις ατμοσφαιρικής ρύπανσης
O ₃	Όζον
OA	Οργανικό Αερόλυμα (Organic Aerosol)
OC	Οργανικός Άνθρακας (Organic Carbon)

OOA	Οξειδωμένο οργανικό αερόλυμα (Oxidized Organic Aerosol)
PM ₁	Αιωρούμενα σωματίδια με ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρο έως 1μm
PM ₁₀	Αιωρούμενα σωματίδια με ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρο έως 10μm
PM _{2.5}	Αιωρούμενα σωματίδια με ισοδύναμη αεροδυναμική διάμετρο έως 2.5 μm
PMF	Μοντέλο παραγοντοποίησης θετικής μήτρας για την ανίχνευση/ποσοτικοποίηση πηγών (Positive Matrix Factorization)
PSCF	Ανάλυση ρετροπορειών για τον εντοπισμό γεωγραφικής προέλευσης πηγών που σχετίζονται με υψηλές συνεισφορές (Potential Source Contribution Function)
SO ₂	Διοξείδιο του Θείου
WS	Οριζόντια ταχύτητα ανέμου (Wind Speed)
EAA	Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών
ΕΔΠΑΡ	Εθνικό Δίκτυο Παρακολούθησης Ατμοσφαιρικής 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 Γραφημάτων – Εικόνων

Χάρτης 1. Θέση μέτρησης στο κέντρο του Πειραιά (Π-1, κτήριο ΗΣΑΠ), για την οποία πραγματοποιείται η ανίχνευση/ποσοτικοποίηση πηγών $PM_{2.5}$	1
Σχήμα 1. Σχετική συμμετοχή (%) άμεσων οδικών εκπομπών στη μάζα των διαφόρων συστατικών που προσδιορίζονται στα αιωρούμενα σωματίδια $PM_{2.5}$, σύμφωνα με την ανάλυση PMF.	7
Σχήμα 2. Ετήσια χρονοσειρά συνεισφοράς των άμεσων κυκλοφοριακών εκπομπών στις μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$	8
Σχήμα 3. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών ($\mu g\ m^{-3}$) των άμεσων κυκλοφοριακών εκπομπών στα $PM_{2.5}$, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).	9
Σχήμα 4. Όπως ανωτέρω, για τη θερμή (αριστερά) κα ψυχρή (δεξιά) περίοδο του έτους.	9
Σχήμα 5. Σχετική συμμετοχή (%) έμμεσων οδικών εκπομπών στη μάζα των διαφόρων συστατικών που προσδιορίζονται στα αιωρούμενα σωματίδια $PM_{2.5}$, σύμφωνα με την ανάλυση PMF.	10
Σχήμα 6. Ετήσια χρονοσειρά συνεισφοράς των έμμεσων κυκλοφοριακών εκπομπών στις μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$	11
Σχήμα 7. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών ($\mu g\ m^{-3}$) των έμμεσων κυκλοφοριακών εκπομπών στα $PM_{2.5}$, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).	11
Σχήμα 8. Σχετική συμμετοχή (%) εκπομπών από την καύση βαρέος πετρελαίου στη μάζα των διαφόρων συστατικών που προσδιορίζονται στα αιωρούμενα σωματίδια $PM_{2.5}$, σύμφωνα με την ανάλυση PMF.	12
Σχήμα 9. Ετήσια χρονοσειρά συνεισφοράς εκπομπών από την καύση βαρέος πετρελαίου στις μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$	13
Σχήμα 10. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών ($\mu g\ m^{-3}$) των εκπομπών από την καύση βαρέος πετρελαίου στα $PM_{2.5}$, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).	14
Σχήμα 11. Σχετική συμμετοχή (%) εκπομπών από την καύση βιομάζας στη μάζα των διαφόρων συστατικών που προσδιορίζονται στα αιωρούμενα σωματίδια $PM_{2.5}$, σύμφωνα με την ανάλυση PMF.	15
Σχήμα 12. Ετήσια χρονοσειρά συνεισφοράς εκπομπών από την καύση βιομάζας στις μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$	16

Σχήμα 13. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών ($\mu\text{g m}^{-3}$) των εκπομπών από την καύση βιομάζας στα $\text{PM}_{2.5}$, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου, για την ψυχρή (αριστερά) και θερμή (δεξιά) περίοδο.	17
Σχήμα 14. Διάγραμμα PSCF (90° εκατοστημόριο) για τις συνεισφορές των εκπομπών από καύση βιομάζας, κατά τη θερινή περίοδο των μετρήσεων (Ιούνιος-Αύγουστος 2019).17	
Σχήμα 15. Σχετική συμμετοχή (%) του παράγοντα που σχετίζεται με δευτερογενή αερολύματα στη μάζα των διαφόρων συστατικών που προσδιορίζονται στα αιωρούμενα σωματίδια $\text{PM}_{2.5}$, σύμφωνα με την ανάλυση PMF.	19
Σχήμα 16. Ετήσια χρονοσειρά συνεισφοράς διεργασιών σχηματισμού δευτερογενών αερολυμάτων στις μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις $\text{PM}_{2.5}$	20
Σχήμα 17. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών ($\mu\text{g m}^{-3}$) διεργασιών σχηματισμού δευτερογενών αερολυμάτων στα $\text{PM}_{2.5}$, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).	20
Σχήμα 18. Διάγραμμα PSCF (75° εκατοστημόριο) για τις συνεισφορές του παράγοντα που σχετίζεται με δευτερογενή αερολύματα (ετήσια περίοδος).	21
Σχήμα 19. Σχετική συμμετοχή (%) της πηγής που σχετίζεται με επαναιώρηση σκόνης από το έδαφος και τους δρόμους στη μάζα των διαφόρων συστατικών που προσδιορίζονται στα αιωρούμενα σωματίδια $\text{PM}_{2.5}$, σύμφωνα με την ανάλυση PMF.	22
Σχήμα 20. Ετήσια χρονοσειρά συνεισφοράς της πηγής που σχετίζεται με επαναιώρηση σκόνης στις μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις $\text{PM}_{2.5}$	23
Σχήμα 21. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών ($\mu\text{g m}^{-3}$) της πηγής που σχετίζεται με επαναιώρηση σκόνης στα $\text{PM}_{2.5}$, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).	23
Σχήμα 22. Σχετική συμμετοχή (%) της πηγής που σχετίζεται με μεταφορά σκόνης σε μεγάλη απόσταση στη μάζα των διαφόρων συστατικών που προσδιορίζονται στα αιωρούμενα σωματίδια $\text{PM}_{2.5}$, σύμφωνα με την ανάλυση PMF.	24
Σχήμα 23. Ετήσια χρονοσειρά συνεισφοράς της πηγής που σχετίζεται με μεταφορά σκόνης στις μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις $\text{PM}_{2.5}$	24
Σχήμα 24. Ενδεικτικά διαγράμματα ρετροπορειών αερίων μαζών που καταφθάνουν στην περιοχή του σταθμού, την προηγούμενη των ημερών με τις ισχυρότερες συνεισφορές μεταφερόμενης σκόνης στα σωματίδια $\text{PM}_{2.5}$	25
Σχήμα 25. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών ($\mu\text{g m}^{-3}$) της πηγής που σχετίζεται με μεταφορά σκόνης στα $\text{PM}_{2.5}$, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).	25

Σχήμα 26. Διάγραμμα PSCF (90° εκατοστημόριο) για τις συνεισφορές της πηγής που σχετίζεται με μεταφορά σκόνης (ετήσια περίοδος).....	26
Σχήμα 27. Σχετική συμμετοχή (%) της πηγής θαλάσσιας προέλευσης στη μάζα των διαφόρων συστατικών που προσδιορίζονται στα αιωρούμενα σωματίδια PM _{2.5} , σύμφωνα με την ανάλυση PMF.	27
Σχήμα 28. Ετήσια χρονοσειρά συνεισφοράς της πηγής θαλάσσιας προέλευσης στις μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις PM _{2.5}	27
Σχήμα 29. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών (μg m ⁻³) της πηγής θαλάσσιας προέλευσης στα PM _{2.5} , με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).....	28
Σχήμα 30. Διάγραμμα PSCF (90° εκατοστημόριο) για τις συνεισφορές της πηγής θαλάσσιας προέλευσης (ετήσια περίοδος).	28
Σχήμα 31. Μέση ετήσια συνεισφορά πηγών, κατά συγκέντρωση (μg m ⁻³) και ποσοστιαία (%), στις συγκεντρώσεις σωματιδίων PM _{2.5}	29
Σχήμα 32. Μέση ποσοστιαία συνεισφορά (%) πηγών στις συγκεντρώσεις σωματιδίων PM _{2.5} , ανά ψυχρή-θερμή περίοδο του έτους.....	30
Σχήμα 33. Μέση συνεισφορά συγκέντρωσης (μg m ⁻³) πηγών στα σωματίδια PM _{2.5} , ανά ψυχρή-θερμή περίοδο του έτους.....	32
Σχήμα 34. Μέση συνεισφορά συγκέντρωσης (μg m ⁻³) πηγών στα σωματίδια PM _{2.5} , ανά καθημερινές-Σαββατοκύριακα.....	32
Σχήμα 35. Προφίλ φάσματος μάζας της πρώτης πηγής που σχετίζεται με καύσεις υδρογονανθράκων (HOA-1).	38
Σχήμα 36. Χρονοσειρά συνεισφορών της πρώτης πηγής που σχετίζεται με καύσεις υδρογονανθράκων (HOA-1).	38
Σχήμα 37. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών πηγής HOA-1, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου, κατά τη χειμερινή περίοδο.	39
Σχήμα 38. Προφίλ φάσματος μάζας της δεύτερης πηγής που σχετίζεται με καύσεις υδρογονανθράκων (HOA-2).	40
Σχήμα 39. Χρονοσειρά συνεισφορών της δεύτερης πηγής που σχετίζεται με καύσεις υδρογονανθράκων (HOA-2).	40
Σχήμα 40. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών πηγής HOA-2, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου, κατά τη χειμερινή περίοδο.	41

Σχήμα 41. Προφίλ φάσματος μάζας της πηγής που σχετίζεται με καύση βιομάζας (BBOA).	42
Σχήμα 42. Χρονοσειρά συνεισφορών της πηγής που σχετίζεται με καύση βιομάζας (BBOA).	42
Σχήμα 43. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών πηγής BBOA, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου, κατά τη χειμερινή περίοδο.	43
Σχήμα 44. Προφίλ φάσματος μάζας του παράγοντα που σχετίζεται με δευτερογενή οργανικά αερολύματα (OOA).	44
Σχήμα 45. Χρονοσειρά συνεισφορών του παράγοντα που σχετίζεται με δευτερογενή οργανικά αερολύματα (OOA).	44
Σχήμα 46. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών παράγοντα OOA, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου, κατά τη χειμερινή περίοδο.	45
Σχήμα 47. Προφίλ φάσματος μάζας της πρώτης πηγής που σχετίζεται με καύσεις υδρογονανθράκων (HOA-1).	46
Σχήμα 48. Χρονοσειρά συνεισφορών της πρώτης πηγής που σχετίζεται με καύσεις υδρογονανθράκων (HOA-1).	46
Σχήμα 49. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών πηγής HOA-1, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου, κατά τη θερινή περίοδο.	47
Σχήμα 50. Προφίλ φάσματος μάζας της δεύτερης πηγής που σχετίζεται με καύσεις υδρογονανθράκων (HOA-2).	48
Σχήμα 51. Χρονοσειρά συνεισφορών της δεύτερης πηγής που σχετίζεται με καύσεις υδρογονανθράκων (HOA-2).	48
Σχήμα 52. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών πηγής HOA-2, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου, κατά τη θερινή περίοδο.	49
Σχήμα 53. Προφίλ φάσματος μάζας του παράγοντα που σχετίζεται με δευτερογενή οργανικά αερολύματα (OOA).	50
Σχήμα 54. Χρονοσειρά συνεισφορών του παράγοντα που σχετίζεται με δευτερογενή οργανικά αερολύματα (OOA).	50
Σχήμα 55. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών παράγοντα OOA, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (αριστερά) και διάγραμμα PSCF για το 75° εκατοστημόριο των συνεισφορών (δεξιά), κατά τη θερινή περίοδο.	51

- Σχήμα 56. Μέση καθαρή ($\mu\text{g m}^{-3}$) και ποσοστιαία συνεισφορά (%) των πηγών/παραγόντων οργανικού αερολύματος κατά τις δύο περιόδους εντατικών μετρήσεων. 52
- Σχήμα 57. Χρονοσειρές ωριαίων συγκεντρώσεων BC, όπως προκύπτουν από τη σύνθεση των συνεισφορών των πηγών που σχετίζονται με καύση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας (BC_{ff} , BC_{bb}), για τη χειμερινή περίοδο μετρήσεων. 54
- Σχήμα 58. Χρονοσειρές ωριαίων συγκεντρώσεων BC, όπως προκύπτουν από τη σύνθεση των συνεισφορών των πηγών που σχετίζονται με καύση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας (BC_{ff} , BC_{bb}), για τη θερινή περίοδο μετρήσεων. 54
- Σχήμα 59. Μέση καθαρή ($\mu\text{g m}^{-3}$) και ποσοστιαία συνεισφορά (%) κλασμάτων BC που οφείλονται σε καύση ορυκτών καυσίμων (BC_{ff}) και καύση βιομάζας (BC_{bb}), κατά τις δύο περιόδους εντατικών μετρήσεων. 55
- Σχήμα 60. Μέση καθαρή ($\mu\text{g m}^{-3}$) και ποσοστιαία συνεισφορά (%) κλασμάτων BC που οφείλονται σε καύση ορυκτών καυσίμων (BC_{ff}) και καύση βιομάζας (BC_{bb}), ανά καθημερινές/Σαββατοκύριακα και χειμερινή/θερινή περίοδο. 56
- Σχήμα 61. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών ($\mu\text{g m}^{-3}$) των πηγών BC που σχετίζονται με καύση ορυκτών καυσίμων (BC_{ff} - αριστερά) και καύση βιομάζας (BC_{bb} - δεξιά), με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (χειμερινή περίοδος). 57
- Σχήμα 62. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφοράς ($\mu\text{g m}^{-3}$) της πηγής BC που σχετίζεται με καύση ορυκτών καυσίμων (BC_{ff}), με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (θερινή περίοδος). 58
- Σχήμα 63. Μέση ωριαία διακύμανση καθαρών και ποσοστιαίων συνεισφορών των 4 πηγών/παραγόντων οργανικού αερολύματος, κατά τη χειμερινή περίοδο. 59
- Σχήμα 64. Μέση ωριαία διακύμανση καθαρών και ποσοστιαίων συνεισφορών των 3 πηγών/παραγόντων οργανικού αερολύματος, κατά τη θερινή περίοδο. 60
- Σχήμα 65. Μέση ωριαία διακύμανση κατά τη διάρκεια της ημέρας, των συγκεντρώσεων BC_{ff} , BC_{bb} και της ποσοστιαίας συνεισφοράς καύσης βιομάζας (BB), κατά τη χειμερινή περίοδο. 62
- Σχήμα 66. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών ($\mu\text{g m}^{-3}$) των πηγών BC που σχετίζονται με καύση ορυκτών καυσίμων (BC_{ff} - αριστερά) και βιομάζας (BC_{bb} - δεξιά), με τη διεύθυνση του ανέμου και την ώρα της ημέρας (ακτινική διεύθυνση), κατά τη χειμερινή περίοδο. 63
- Σχήμα 67. Μέση ωριαία διακύμανση κατά τη διάρκεια της ημέρας, των συγκεντρώσεων BC_{ff} , BC_{bb} και της ποσοστιαίας συνεισφοράς καύσης βιομάζας (BB), κατά τη θερινή περίοδο. 64

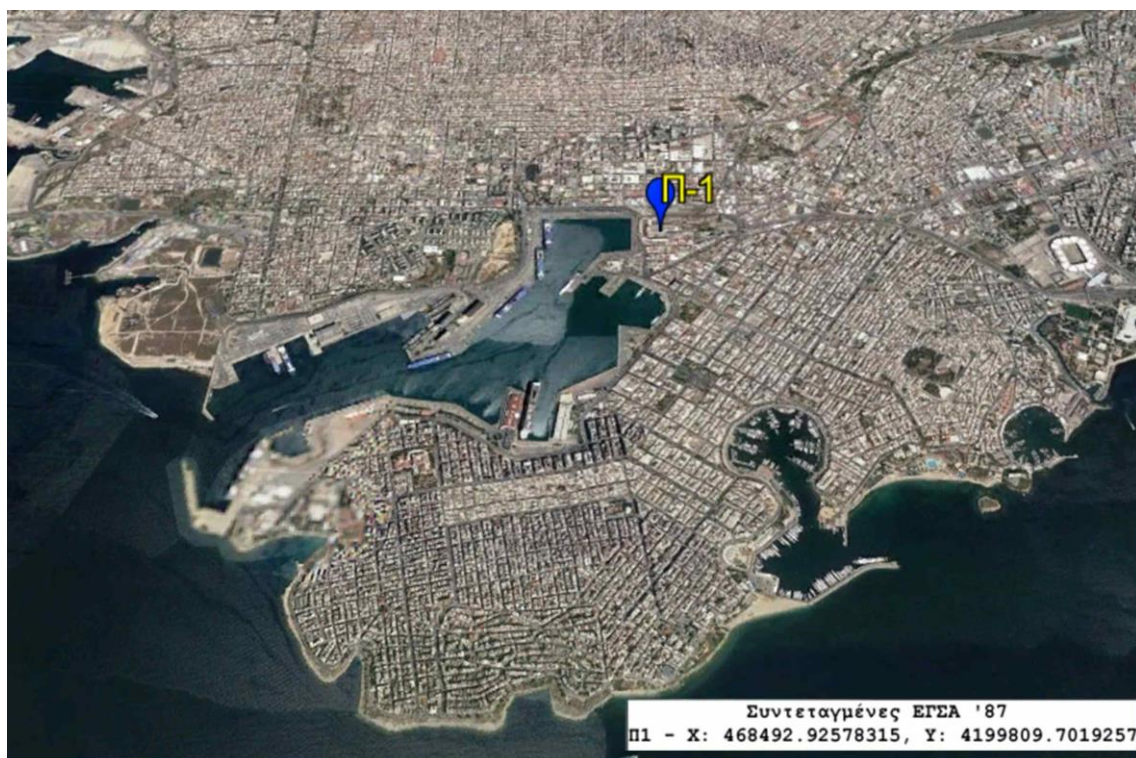
Σχήμα 68. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών ($\mu\text{g m}^{-3}$) των πηγών BC που σχετίζονται με καύση ορυκτών καυσίμων (BC_{ff}), με τη διεύθυνση του ανέμου και την ώρα της ημέρας (ακτινική διεύθυνση), κατά τη θερινή περίοδο..... 64

1. Μελέτη ταυτοποίησης/ποσοτικοποίησης συνεισφοράς πηγών αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$ σε ετήσια βάση

1.1. Μεθοδολογία

Για τη μελέτη ταυτοποίησης/ποσοτικοποίησης πηγών αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$ χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα χημικών αναλύσεων σε φίλτρα 24-ωρης διάρκειας, που συλλέχθηκαν για περίοδο ενός έτους (8 Δεκεμβρίου 2018 – 8 Δεκεμβρίου 2019) στη θέση ελέγχου Π-1 στο κέντρο του Πειραιά (μέγαρο ΣΤΑ.ΣΥ.). Οι χημικές αναλύσεις περιλαμβάνουν τον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων οργανικού και στοιχειακού άνθρακα (OC, EC), κυρίων σωματιδιακών ιόντων, μεταλλικών (ιχνο)στοιχείων και πολυκυκλικών αρωματικών υδρογονανθράκων (ΠΑΥ).

Περιγραφή της θέσης και της διαδικασίας δειγματοληψίας υπάρχει στο Παραδοτέο Π.Β.3. Παρουσίαση των μεθόδων χημικής ανάλυσης, καθώς και αναλυτική ποιοτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων τους, περιλαμβάνεται στο Παραδοτέο Π.Γ.1. Η θέση μέτρησης απεικονίζεται στον ακόλουθο χάρτη.



Χάρτης 1. Θέση μέτρησης στο κέντρο του Πειραιά (Π-1, κτήριο ΗΣΑΠ), για την οποία πραγματοποιείται η ανίχνευση/ποσοτικοποίηση πηγών $PM_{2.5}$.

Για την ανίχνευση/ποσοτικοποίηση πηγών (source apportionment) αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{2.5}$ εφαρμόστηκε το πολυμεταβλητό μοντέλο αποδέκτη (receptor model) PMF (Positive Matrix Factorization) [1], με χρήση του ειδικά αναπτυγμένου από

την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α. (Environmental Protection Agency -EPA) λογισμικού EPA PMF 5.0 [2]. Τα μοντέλα PMF και ειδικά τα εργαλεία που έχουν αναπτυχθεί από την EPA και ενσωματώνουν [3] τον αλγόριθμο επίλυσης Multilinear Engine (ME-2) έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την κατανομή των πηγών αιωρούμενων σωματιδίων [4]. Η τεχνική αξιοποιεί δεδομένα χημικής σύστασης σωματιδίων και τις αντίστοιχες αβεβαιότητες στον προσδιορισμό τους, όπως υπολογίζονται στη θέση-αποδέκτη (receptor site).

Το αποτέλεσμα της εφαρμογής είναι η αναγνώριση ενός αριθμού κατηγοριών πηγών, για τις οποίες ποσοτικοποιείται τόσο το χημικό αποτύπωμα/προφίλ τους (source profile), δηλαδή η σχετική συμμετοχή των διαφόρων χημικών συστατικών στην πηγή, καθώς και η συνεισφορά της κάθε πηγής στις συγκεντρώσεις των συστατικών και των ολικών σωματιδίων $PM_{2.5}$. Η προσέγγιση source apportionment με χρήση PMF εμφανίζει το πλεονέκτημα ότι δεν απαιτεί *a priori* ποσοτικοποιημένη γνώση ως προς το χημικό προφίλ των πηγών για την εφαρμογή της. Αντιθέτως, το προφίλ υπολογίζεται με βάση τα δεδομένα εισόδου. Επίσης, βάσει του σχεδιασμού της μεθόδου, αποφεύγεται η εξαγωγή παραγόντων με σημαντική αρνητική συνεισφορά στις συγκεντρώσεις, το οποίο αποτελούσε πρόβλημα σε παλαιότερες μεθόδους παραγοντοποίησης. Βασικό χαρακτηριστικό αποτελεί, επίσης, η δυνατότητα χρήσης από το μοντέλο PMF και δεδομένων που χαρακτηρίζονται από υψηλότερη αβεβαιότητα.

Ωστόσο, για την εφαρμογή είναι απαραίτητη η ύπαρξη επαρκούς δείγματος δεδομένων (όπως στην παρούσα περίπτωση όπου θα χρησιμοποιηθούν δεδομένα από περίπου 300 ημέρες μέτρησης/ανάλυσης), ο κατάλληλος υπολογισμός των αβεβαιοτήτων και η δυνατότητα ορθής απόδοσης των εξαγόμενων προφίλ στις αντίστοιχες πηγές, μέσω αξιολόγησης χαρακτηριστικών διακύμανσης, καταλλήλων δεικτών και εξωγενών παραμέτρων.

Εν συντομία, το μοντέλο PMF αποσυνθέτει χρονοσειρές σωματιδιακής χημικής σύστασης στο γινόμενο δύο πινάκων, που περιέχουν τα προφίλ και τις συνεισφορές των πηγών, αντίστοιχα. Οι χρονοσειρές συγκεντρώσεων από τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης συστηματοποιούνται ως πίνακας X (διάστασης $n \times m$), με τις n γραμμές να περιέχουν τις τιμές ανά δείγμα/ημέρα μέτρησης (i) και τις m στήλες τις τιμές ανά χημικό συστατικό (j). Συνεπώς, κάθε τιμή συγκέντρωσης μπορεί να γραφεί ως στοιχείο x_{ij} του πίνακα X .

Ο πίνακας αναλύεται σε δύο επιμέρους πίνακες (G , F) με χρήση του διγραμμικού μοντέλου PMF [1], όπως περιγράφεται από τη γενική εξίσωση:

$$X = G \cdot F + E$$

όπου E ο υπολειμματικός (residual) πίνακας του μοντέλου.

Καθορίζεται ως p ο αριθμός των παραγόντων/πηγών (factors/sources) της ζητούμενης λύσης του μοντέλου (k). Ο πίνακας G , διάστασης $n \times p$, παρέχει τη σχετική συνεισφορά

των πηγών ανά ημέρα μέτρησης. Ο πίνακας F , διάστασης $p \times m$, παρέχει το προφίλ των πηγών. Συνεπώς, η προηγούμενη σχέση μπορεί να γραφεί σε αναλυτική μορφή:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij}$$

Το χημικό ισοζύγιο μάζας, μεταξύ των μετρούμενων συγκεντρώσεων των χημικών ειδών και των προφίλ/συνεισφορών πηγών επιλύεται με επαναληπτική μέθοδο ελαχιστοποίησης του αθροίσματος των τετραγωνισμένων υπολοίπων των πινάκων. Καθώς πρόκειται για μια διαδικασία σταθμισμένης (weighted) ανάλυσης, για τη στάθμιση χρησιμοποιούνται οι αβεβαιότητες στον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων των χημικών συστατικών (u_{ij}). Η προς ελαχιστοποίηση αντικειμενική συνάρτηση Q (objective function) γράφεται:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left| \frac{e_{ij}}{u_{ij}} \right|^2$$

Η διαδικασία πραγματοποιείται υπό τον περιορισμό ότι οι συνεισφορές των πηγών δε λαμβάνουν αρνητικές τιμές, καθώς κάτι τέτοιο στερείται φυσικού νοήματος. Για την επίλυση του PMF αλγορίθμου χρησιμοποιείται το πρόγραμμα πολλαπλής γραμμικής προσαρμογής ME-2 [3,5], που επιλύει με επαναληπτική μέθοδο το πρόβλημα ελαχιστοποίησης

Η αβεβαιότητα των χημικών συστατικών στην παρούσα ανάλυση υπολογίζεται με βάση το όριο ανίχνευσης (DL) και την ποσοστιαία επαναληψιμότητα (R) για κάθε συστατικό [6]. Τα όρια ανίχνευσης υπολογίζονται με χρήση λευκών δειγμάτων (Παραδοτέο Π.Γ.1) και η επαναληψιμότητα μέσω πολλαπλών μετρήσεων/αναλύσεων για το ίδιο δείγμα ατμοσφαιρικών σωματιδίων. Η σχέση που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό είναι:

$$u_{ij} = \sqrt{DL_j^2 + (x_{ij}R_j)^2}$$

Στα δείγματα με υπολογιζόμενες τιμές συγκέντρωσης μικρότερες του ορίου ανίχνευσης αποδίδεται τιμή συγκέντρωσης ίση με $DL/2$ και ως αβεβαιότητα τιμή ίση με τα 5/6 του αντίστοιχου DL . Σε δείγματα με ελλείπουσες τιμές συγκέντρωσης αποδίδεται τιμή συγκέντρωσης στη βάση δεδομένων – προς ένταξη στο μοντέλο PMF – ίση με την αντίστοιχη διάμεση τιμή για κάθε συστατικό και τιμή αβεβαιότητας ίση με το τετραπλάσιο της αντίστοιχης διάμεσης τιμής. Για τα $PM_{2.5}$, τα οποία εντάσσονται στο μοντέλο PMF ως μεταβλητή μαζί με τα υπόλοιπα συστατικά προκειμένου να υπολογιστεί απ' ευθείας από το μοντέλο η συνεισφορά των ανιχνευόμενων πηγών στη μάζα τους, οι υπολογιζόμενες από την παραπάνω εξίσωση τιμές αβεβαιότητας τριπλασιάζονται, προκειμένου να μην επηρεάζουν σημαντικά τη λύση [7].

Προς ένταξη στην ανάλυση PMF εξετάσθηκαν 25 χημικά συστατικά (OC, EC, ιόντα, μεταλλικά ιχνοστοιχεία). Επίσης, εξετάσθηκε ως μεταβλητή εισόδου το άθροισμα των

ΠΑΥ. Για τον υπολογισμό της αβεβαιότητας της μεταβλητής Σ-ΠΑΥ, υπολογίζονται πρώτα οι αβεβαιότητες για τους επιμέρους ΠΑΥ και στη συνέχεια η συνολική, με βάση τους κανόνες διάδοσης της αβεβαιότητας (propagation of uncertainty) [8].

Για την τελική ένταξη των συστατικών που θα συμμετέχουν στην επιλεγμένη λύση εξετάζονται οι αντίστοιχοι λόγοι σήματος προς θόρυβο (S/N - Signal to Noise ratio). Για όσα οι τιμές του λόγου καταγράφονται μεταξύ 0,5-2, η αβεβαιότητα τριπλασιάζεται, ενώ όσα έχουν τιμές μικρότερες του 0,5 εξαιρούνται από την ανάλυση.

Στο μοντέλο PMF, ο αριθμός των προς ανίχνευση πηγών πρέπει να προκαθορισθεί. Κατά συνέπεια πραγματοποιούνται διάφορες δοκιμές με διαφορετικό αριθμό ζητούμενων πηγών και τα αποτελέσματα αξιολογούνται ως προς τη φυσική σημασία τους, την αντιστοιχία τους με γνωστά χαρακτηριστικά των προφίλ πηγών, την ευστάθεια τους και τη δυνατότητα αποτελεσματικής αναπαραγωγής των διακυμάνσεων στις συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$ και των συστατικών τους από τον συνδυασμό των συνεισφορών τους.

Σαν ευρετικός κανόνας εξετάζεται επίσης η μεταβολή, ανάλογα με τον αριθμό πηγών, του λόγου της τιμής Q προς τη θεωρητικά αναμενόμενη (Q_{EXP}). Μια λύση στην οποία καταγράφεται μεγάλη μείωση του λόγου μετά την εισαγωγή μιας νέας πηγής θεωρείται ότι διαθέτει αυξημένη ερμηνευτική ισχύ, σε σχέση με λύσεις με μεγαλύτερο αριθμό όπου η μείωση του Q/Q_{EXP} είναι μικρότερη [9].

Σε κάθε περίπτωση όμως, απαιτείται η ύπαρξη σαφούς φυσικής ερμηνείας για τους παράγοντες που εξάγονται και η ευθεία διασύνδεση τους με πηγές και φυσικοχημικές διαδικασίες στην ατμόσφαιρα. Σε αυτό το πλαίσιο, αξιολογούνται για τον χαρακτηρισμό μιας πηγής:

- συνεισφορές σε ενδεικτικά χημικά συστατικά κάθε πηγής (ιχνηθέτες – tracers)
- ενδεικτικοί λόγοι συστατικών σε σύγκριση με τιμές αναφοράς σε γνωστά προφίλ πηγών
- στοιχεία χρονικής διακύμανσης (π.χ. εποχική, εβδομαδιαία), χαρακτηριστικά των αντίστοιχων πηγών
- συσχετίσεις των συνεισφορών της πηγής με εξωτερικές μεταβλητές (π.χ. αέριοι ρύποι, μετεωρολογικές παράμετροι)
- διασύνδεση των πηγών με ανέμους και ρετροπορείες αερίων μαζών, που υποδεικνύουν συγκεκριμένη γεωγραφική προέλευση [10,11].

Η σταθερότητα των εξαγόμενων λύσεων επικυρώνεται με χρήση πολλαπλών δοκιμών με μεγάλο αριθμό επαναλήψεων και από διαφορετικές αρχικές συνθήκες, ώστε να αντιστοιχούν σε ολικά ελάχιστα. Υπολογίζονται οι συσχετίσεις ανάμεσα στις συνεισφορές των διαφόρων πηγών και εξετάζονται τα διαγράμματα G-Space, ώστε να διαπιστωθεί η ενδεχόμενη ύπαρξη ατυπικής συγγραμμικότητας μεταξύ παραγόντων.

Εκτιμάται επίσης η σταθερότητα των λύσεων ως προς τις περιστροφές (rotational stability), για διάφορες τιμές του συντελεστή FPEAK [12]. Η επίδραση των τυχαίων σφαλμάτων μέτρησης και μοντελοποίησης, καθώς και η αβεβαιότητα που σχετίζεται με τον ορθό χαρακτηρισμό των λύσεων, εκτιμώνται με χρήση της επαναληπτικής μεθοδολογίας BS-DISP (bootstrap-displacement), που περιλαμβάνεται στο λογισμικό EPA PMF 5.0 [13].

Σαν εξωτερικές μεταβλητές για την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιούνται οι συγκεντρώσεις οργανικού αερολύματος (OA), αιθάλης (BC) και συστατικών αιθάλης (BC_{ff}, BC_{bb}). Επίσης, χρησιμοποιούνται οι συγκεντρώσεις αερίων ρύπων (NO_x, CO, SO₂), όπως μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια της ετήσιας περιόδου στον σταθμό κυκλοφορίας ΠΕΙ-1 του ΕΔΠΑΡ. Για τον προσδιορισμό των ρетроπορειών αερίων μαζών χρησιμοποιείται το μοντέλο ατμοσφαιρικής διασποράς HYSPLIT (Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model), με βάση μετεωρολογικά δεδομένα ανάλυσης 1 μοίρας του συστήματος GDAS (Global Data Assimilation System). Για τον εντοπισμό απομακρυσμένων πηγών προέλευσης των διαφόρων πηγών εφαρμόζεται ανάλυση PSCF [11] με βάση τις ρетроπορείες 120 ωρών που καταφθάνουν ανά 6 ώρες στον σταθμό την ημέρα της δειγματοληψίας, σε ύψος 750 m. Με αυτόν τον τρόπο πραγματοποιείται η διασύνδεση των υψηλότερων συνεισφορών των πηγών με συγκεκριμένες γεωγραφικές περιοχές (κελιά 0,5 μοιρών), υπολογίζοντας τις αντίστοιχες πιθανότητες υπέρβασης καθορισμένων κατωφλίων. Για την εφαρμογή της μεθόδου PSCF χρησιμοποιείται το λογισμικό Zefir που έχει αναπτυχθεί για το στατιστικό πακέτο IgorPro [14].

1.2. Αναγνώριση και τεκμηρίωση πηγών $PM_{2.5}$

Η λύση του PMF μοντέλου, η οποία τελικά επιλέχθηκε με βάση τα κριτήρια που αναφέρθηκαν στην προηγούμενη ενότητα, αριθμεί συνολικά 8 πηγές/διεργασίες εκπομπής ή σχηματισμού αιωρούμενων σωματιδίων στην ατμόσφαιρα. Η επιλεγόμενη λύση ανασυνθέτει ικανοποιητικά τις συγκεντρώσεις και τη διακύμανση στη βάση δεδομένων χημικών αναλύσεων και $PM_{2.5}$. Ο συντελεστής συσχέτισης μεταξύ των πραγματικών συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ και των συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ που προβλέπονται με βάση τις συνεισφορές των πηγών που προσδιορίζονται από το μοντέλο ανέρχεται σε $r = 0,95$. Η κλίση της ευθείας ελαχίστων τετραγώνων για τις δύο παραμέτρους (μετρούμενες vs. ανασυντιθέμενων συγκεντρώσεων) προσεγγίζει τη μονάδα (0,93).

Τα υπόλοιπα (residuals) των προβλέψεων του μοντέλου γενικά είναι κανονικά κατανομημένα (μόνο σε 6 από τις συνολικά 270 ημέρες μετρήσεων παρατηρούνται κανονικοποιημένα υπόλοιπα εκτός του διαστήματος $[-3,3]$). Τα σφάλματα (random και rotational) που σχετίζονται με τη λύση αναμένονται χαμηλά, όπως επικυρώνεται από τις διαδικασίες DISP (απουσία swaps) και Bootstrap (96-100% ορθή αντιστοίχιση των παραγόντων κατά την επαναληπτική διαδικασία).

Συνολικά εξετάστηκαν λύσεις με καθοριζόμενο αριθμό πηγών μεταξύ 4-10, με την επιλεγόμενη να χαρακτηρίζεται ως η πιο εύρωστη με βάση τους δείκτες και τους ελέγχους απόδοσης, ενώ είναι δυνατό να της αποδοθεί φυσική σημασία με βάση τα χαρακτηριστικά των εκπομπών και των ατμοσφαιρικών μηχανισμών στην περιοχή.

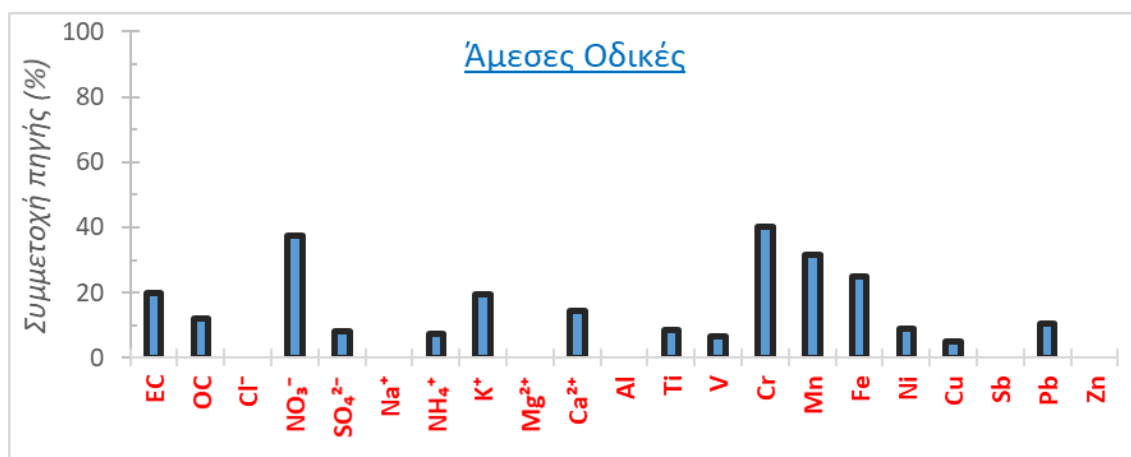
Συνοπτικά, ο χαρακτηρισμός των παραγόντων που ανιχνεύθηκαν πραγματοποιείται ως ακολούθως:

- Άμεσες εκπομπές από την κυκλοφορία οχημάτων
- Έμμεσες εκπομπές από την κυκλοφορία οχημάτων (κυρίως συστήματα πέδησης)
- Καύση βαρέος πετρελαίου (ναυτιλία/βιομηχανία)
- Καύση βιομάζας
- Δευτερογενής σχηματισμός σε ευρεία χωρική κλίμακα
- Επαναιώρηση τοπικής σκόνης από το έδαφος και τους δρόμους
- Μεταφορά σκόνης σε μεγάλη απόσταση
- Θαλάσσιο αερόλυμα

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι επιμέρους πηγές και τα προφίλ χημικής σύστασης τα οποία τους αντιστοιχούν.

1.2.1. Άμεσες εκπομπές από την κυκλοφορία

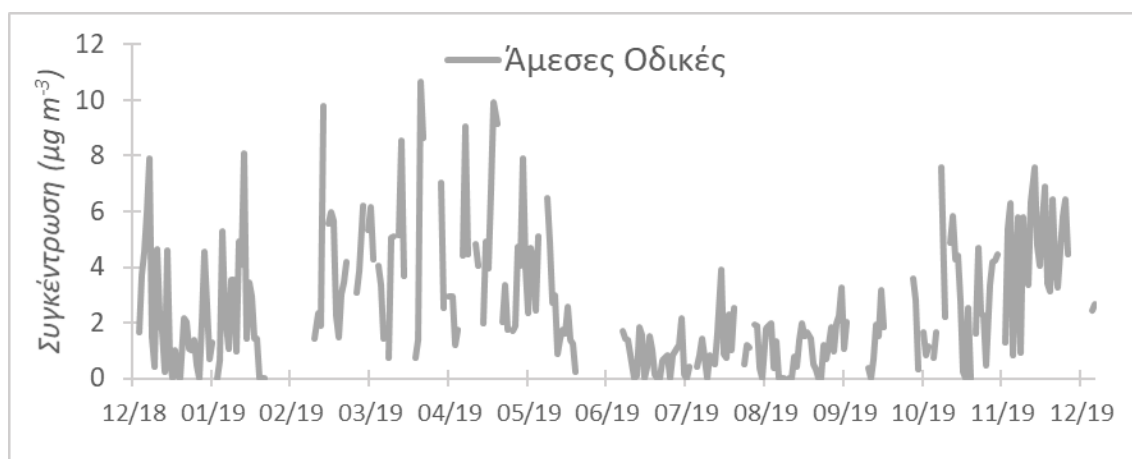
Η πρώτη πηγή, η οποία αποδίδεται σε εκπομπές κυρίως από τα καυσαέρια οχημάτων, χαρακτηρίζεται από αυξημένες συμμετοχές σε στοιχειακό και οργανικό άνθρακα (EC, OC). Ο λόγος συγκεντρώσεων OC/EC στο προφίλ του παράγοντα είναι σχετικά χαμηλός (1,8), ενδεικτικός συνδυασμού καύσεων από βενζίνη και πετρέλαιο κίνησης [15]. Στον παράγοντα συμμετέχουν και μεταλλικά ιχνοστοιχεία που τυπικά αναφέρονται σε άμεσες κυκλοφοριακές εκπομπές, κυρίως λόγω της φθοράς των μηχανικών μερών του κινητήρα ή της παρουσίας τους στα καύσιμα και λιπαντικά [16-18]. Επίσης, στο προφίλ συμμετέχουν νιτρικά ιόντα, τα οποία όπως έχει αναφερθεί και στο Παραδοτέο Π.Γ.1. προέρχονται από τον ταχύ μετασχηματισμό των άμεσων εκπομπών αερίων οξειδίων του αζώτου από τα οχήματα [19]. Είναι ενδεικτική η ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων νιτρικών ιόντων (βλ. Ενότητα 2.1.4, Παραδοτέο Π.Γ.1), με την καταγραφή σαφούς πρωινού μεγίστου που αντιστοιχεί στην κυκλοφορία κατά τις ώρες αιχμής. Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζονται οι σχετικές συνεισφορές της πηγής (% συμμετοχή της πηγής στις συνολικές συγκεντρώσεις των επιμέρους χημικών ειδών που ανασυντίθενται από το μοντέλο PMF).



Σχήμα 1. Σχετική συμμετοχή (%) άμεσων οδικών εκπομπών στη μάζα των διαφόρων συστατικών που προσδιορίζονται στα αιωρούμενα σωματίδια PM_{2.5}, σύμφωνα με την ανάλυση PMF.

Η χρονοσειρά συγκεντρώσεων των συνεισφορών του παράγοντα συσχετίζεται ισχυρά ($r = 0,66$) με τις συγκεντρώσεις NO_x, όπως αυτές καταγράφονται στον κεντρικό σταθμό κυκλοφορίας ΠΕΙ-1 του ΕΔΠΑΡ, υποδεικνύοντας την άμεση διασύνδεση της πηγής με τις συνολικές εκπομπές από τον οδικό τομέα, περιλαμβανομένων των βαρέων οχημάτων. Ακόμα ισχυρότερη ($r = 0,92$) είναι η συσχέτιση της πηγής με τις συγκεντρώσεις CO (δείκτη κυρίως των εκπομπών από βενζινοκίνητα οχήματα) [20] στον σταθμό ΠΕΙ-1. Επίσης, κατά τις υπο-περιόδους των εντατικών καμπανιών, καταγράφονται στατιστικά σημαντικές συσχετίσεις ($r = 0,45$) με την παράμετρο BC_{FF} (αιθάλη από καύση ορυκτών καυσίμων), καθώς και με τις συγκεντρώσεις οργανικού αερολύματος (OA, $r = 0,56$). Επισημαίνεται ωστόσο, ο μικρότερος αριθμός ημερών για

σύγκριση με τις παραμέτρους των BC και OA ($n = 64$), σε σχέση με τις διαθέσιμες ημέρες στην ανάλυση PMF ($n = 270$). Ακολουθώς, απεικονίζεται η χρονοσειρά συγκεντρώσεων που αντιστοιχούν στη συνεισφορά της πηγής στα σωματίδια $PM_{2.5}$.



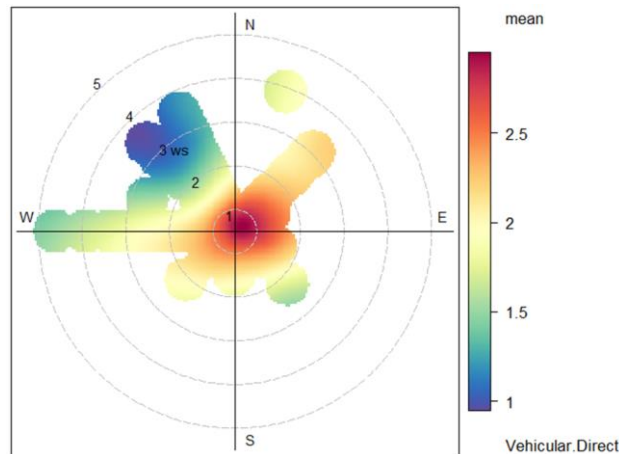
Σχήμα 2. Ετήσια χρονοσειρά συνεισφοράς των άμεσων κυκλοφοριακών εκπομπών στις μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$.

Η μέση καθαρή συνεισφορά της πηγής είναι υψηλότερη (41%) κατά την ψυχρή περίοδο του έτους (Οκτώβριος – Μάρτιος), σε σχέση με τους θερμούς μήνες (Απρίλιος – Σεπτέμβριος). Το συγκεκριμένο εύρημα σχετίζεται με διάφορους παράγοντες (όπως έχει συζητηθεί και στο Παραδοτέο Π.Γ.1), οι οποίοι στην προκειμένη περίπτωση αφορούν κυρίως στην επικράτηση ευνοϊκότερων συνθηκών για τη διασπορά των τοπικά παραγόμενων ρύπων κατά τη θερμή περίοδο (μεγαλύτερο ύψος στρώματος ανάμιξης, επικράτηση θαλάσσιας αύρας) και λιγότερο με το εποχικό προφίλ της έντασης της πηγής. Επίσης, οι χαμηλότερες θερμοκρασίες ευνοούν τις διαδικασίες συμπύκνωσης και κατά συνέπεια την κλασμάτωση τόσο των οργανικών ενώσεων όσο και των νιτρικών στη σωματιδιακή φάση [21].

Πλήρως συμβατή με τον χαρακτηρισμό της πηγής είναι η εβδομαδιαία διακύμανση των καθαρών συνεισφορών, με τη μέση συνεισφορά κατά τη διάρκεια των Σαββατοκύριακων να είναι κατά 33% χαμηλότερη, σε σχέση με τις καθημερινές. Η παρατηρούμενη διαφορά είναι η μεγαλύτερη μεταξύ των ανιχνευόμενων πηγών, αν και σχετικά χαμηλότερη σε σχέση με τις γενικά αναφερόμενες για σταθμούς που επηρεάζονται από την κυκλοφορία [22], λόγω της σημαντικής κυκλοφορίας που παρατηρείται στην περιοχή ακόμα και τις μη-εργάσιμες ημέρες.

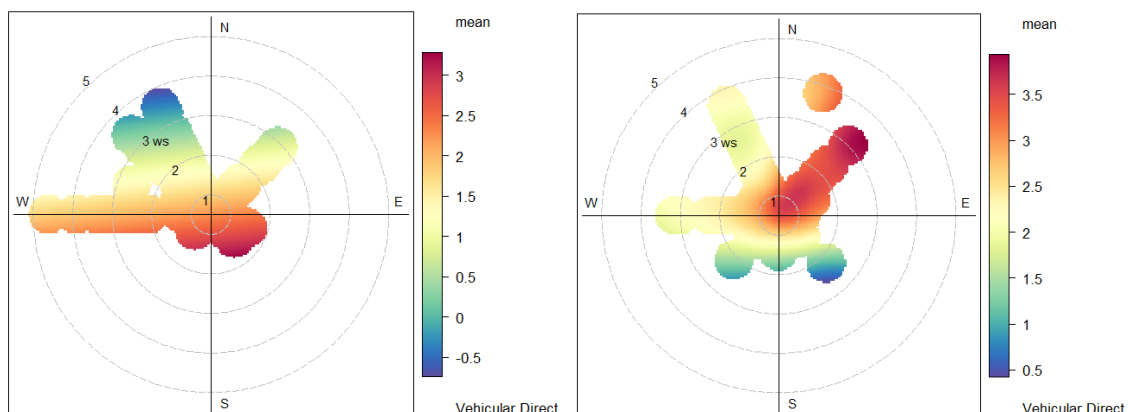
Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζεται η διασύνδεση των συνθηκών ανέμου με τις συνεισφορές της πηγής, μέσω της διπαραμετρικής ανάλυσης σε πολικές συντεταγμένες [23]. Προκύπτει, καθώς είναι αναμενόμενο για το συγκεκριμένο είδος άμεσης ανθρωπογενούς πηγής, ο περισσότερο τοπικός χαρακτήρας των εκπομπών που επηρεάζουν τη θέση μέτρησης, με την παρουσία υψηλών συνεισφορών κατά την επικράτηση ασθενέστερων ανέμων περιμετρικά αυτής. Μεγαλύτερη επιβάρυνση

παρατηρείται για τον Β-ΒΑ-Α τομέα, όπου και παρατηρείται μεγαλύτερη πυκνότητα οδικού δικτύου και ολικός κυκλοφοριακός φόρτος. Σχετικά αυξημένες επιβαρύνσεις παρατηρούνται και για ροές από την περιοχή του λιμανιού, Δ-ΝΔ του σταθμού, καθώς και για ισχυρότερους ανέμους από τον ΒΑ τομέα (πιθανή μεταφορά από την ευρύτερη περιοχή).



Σχήμα 3. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών ($\mu\text{g m}^{-3}$) των άμεσων κυκλοφοριακών εκπομπών στα $\text{PM}_{2.5}$, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).

Αν ο έλεγχος πραγματοποιηθεί ξεχωριστά για τη θερμή και ψυχρή περίοδο του έτους, παρατηρείται σαφής διαφοροποίηση, με τις τοπικές εκπομπές νότια και δυτικά του σταθμού να εμφανίζουν σαφώς αυξημένη επίδραση κατά τη θερμή περίοδο, γεγονός που πιθανότητα συνδέεται με εκπομπές κυκλοφορίας που σχετίζονται με τη λειτουργία του επιβατικού λιμένα, ο οποίος παρουσιάζει τη μεγαλύτερη δραστηριότητα σε αυτό το διάστημα [24,25].



Σχήμα 4. Όπως ανωτέρω, για τη θερμή (αριστερά) κα ψυχρή (δεξιά) περίοδο του έτους.

1.2.2. Έμμεσες εκπομπές από την κυκλοφορία

Ο όρος έμμεσες εκπομπές χρησιμοποιείται εδώ για την περιγραφή των εκπομπών από τα οχήματα που σχετίζονται λιγότερο με τα καυσαέρια αλλά κυρίως με τη φθορά των διαφόρων τμημάτων τους (φρένα, ελαστικά, αμάξωμα). Στην προκειμένη περίπτωση, η ανιχνευόμενη πηγή, λόγω της πολύ ισχυρής συνεισφοράς που καταγράφει στις συγκεντρώσεις Cu και Sb, πρέπει να συνδεθεί κυρίως με τις εκπομπές από συστήματα πέδησης (φρένα) των οχημάτων [26]. Παρότι οι έμμεσες κυκλοφοριακές εκπομπές συνήθως αναφέρονται ως σημαντική πηγή αδρών σωματιδίων σε αστικές περιοχές, σε χαμηλότερο βαθμό (όπως στην παρούσα περίπτωση) είναι δυνατό να συνεισφέρουν και στα λεπτά σωματίδια [18]. Τα Cu, Sb θεωρούνται τυπικοί δείκτες των σχετικών εκπομπών, καθώς περιέχονται στα δομικά και πρόσθετα υλικά των συστημάτων πέδησης. Με τη φθορά των φρένων συνδέεται σε σημαντικό βαθμό και η παρουσία του μολύβδου στα λεπτά σωματίδια [27]. Στο προφίλ της πηγής υπάρχουν και άλλα στοιχεία που σχετίζονται με εκπομπές από φθορές φρένων (π.χ. Fe), όμως λόγω της επίδρασης άλλων σημαντικότερων πηγών, η συνεισφορά της εν λόγω πηγής στις συγκεντρώσεις τους εμφανίζεται περιορισμένη. Ο λόγος συγκεντρώσεων των Cu/Sb (5,1) στο προφίλ της πηγής βρίσκεται εντός του εύρους των αντίστοιχα αναφερόμενων τιμών στη διεθνή βιβλιογραφία [28,29], για σταθμούς επηρεαζόμενους από την κυκλοφορία οχημάτων.



Σχήμα 5. Σχετική συμμετοχή (%) έμμεσων οδικών εκπομπών στη μάζα των διαφόρων συστατικών που προσδιορίζονται στα αιωρούμενα σωματίδια PM_{2.5}, σύμφωνα με την ανάλυση PMF.

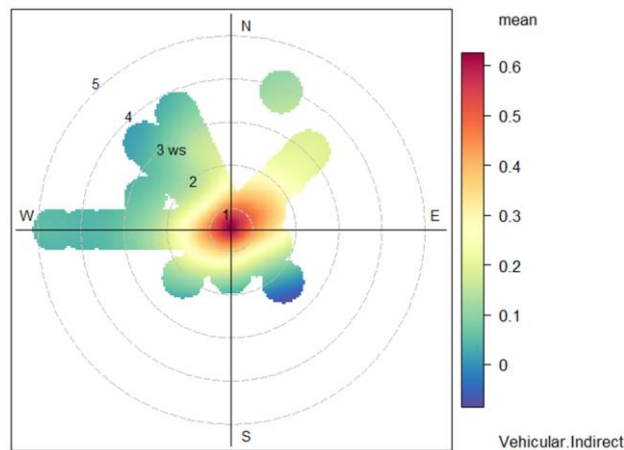
Η χρονοσειρά συγκεντρώσεων των συνεισφορών της πηγής (Σχήμα 6) παρουσιάζει θετική συσχέτιση με τις συγκεντρώσεις NO_x και CO που καταγράφονται στον σταθμό ΠΕΙ-1 του ΕΔΠΑΡ ($r = 0,47$ και $r = 0,46$, αντίστοιχα). Ωστόσο, οι συσχετίσεις είναι ασθενέστερες σε σχέση με τις παρατηρούμενες για τις άμεσες κυκλοφοριακές εκπομπές, υποδεικνύοντας διαφορετική προέλευση και χαρακτηριστικά διακύμανσης σε ημερήσια βάση για τους δύο παράγοντες (επισημαίνεται ότι η σχετική απουσία ισχυρής συσχέτισης μεταξύ των ανιχνευόμενων παραγόντων αποτελεί γενικά

προϋπόθεση στις σχετικές στατιστικές αναλύσεις ποσοτικοποίησης πηγών). Η εποχική διακύμανση είναι επίσης παρεμφερής με αυτή των άμεσων κυκλοφοριακών εκπομπών, με τη μέση συνεισφορά της θερμής περιόδου να είναι 63% χαμηλότερη της ψυχρής. Και σε αυτήν την περίπτωση, παρατηρείται μείωση της μέσης συνεισφοράς κατά τη διάρκεια των Σαββατοκύριακων (16%), ως συνέπεια της σχετικής εξασθένησης της κυκλοφορίας.



Σχήμα 6. Ετήσια χρονοσειρά συνεισφοράς των έμμεσων κυκλοφοριακών εκπομπών στις μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$.

Ο ισχυρά τοπικός χαρακτήρας της πηγής (εκπομπές από κυκλοφορία οχημάτων πλησίον του σταθμού) είναι εμφανής στο ακόλουθο σχήμα, με μικρή ενίσχυση στον Β-ΒΑ-Α τομέα όπως και για τις άμεσες εκπομπές.

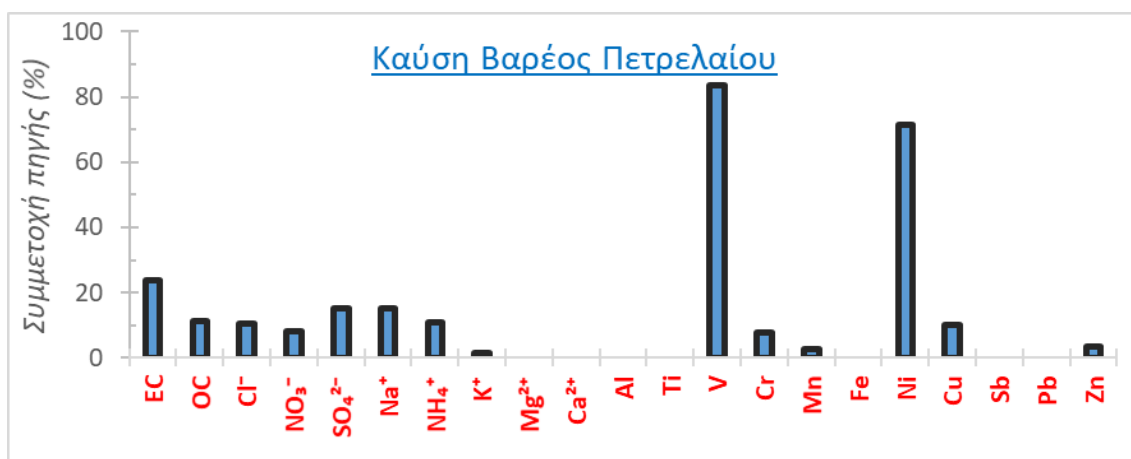


Σχήμα 7. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών ($\mu g m^{-3}$) των έμμεσων κυκλοφοριακών εκπομπών στα $PM_{2.5}$, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).

1.2.3. Καύση βαρέος πετρελαίου

Η ανιχνευόμενη πηγή αποδίδεται στην καύση κλασμάτων βαρέος πετρελαίου (heavy/residual fuel oil), με δεδομένη την πολύ ισχυρή συνεισφορά της στις ενώσεις-ιχνηθέτες (V, Ni) της συγκεκριμένης κατηγορίας εκπομπών [30]. Ο λόγος συγκεντρώσεων V/Ni στο προφίλ της πηγής υπολογίζεται σε 1,8, τιμή γενικά ενδεικτική εκπομπών από καύση βαρέος πετρελαίου, αν και σχετικά μικρότερη από τη συνήθως αναφερόμενη για τις εκπομπές καύσης υπολειμματικού πετρελαίου στην ποντοπόρο ναυτιλία (τυπικά > 2) [31]. Το γεγονός υποδεικνύει την επίδραση διαφόρων υποκατηγοριών στη συγκεκριμένη πηγή, περιλαμβανομένων καύσεων πετρελαίου κατά τον ελλιμενισμό των πλοίων και ενδεχομένως καύσεις από σημειακές βιομηχανικές πηγές.

Στο προφίλ της πηγής συμμετέχουν επίσης οι ανθρακούχες ενώσεις (EC, OC), ως αναμενόμενο για όλες τις διεργασίες καύσης. Ο λόγος συγκεντρώσεων OC/EC στο προφίλ της πηγής είναι περίπου 1,5, τιμή η οποία βρίσκεται στην περιοχή αναφοράς για άμεσες, μη-γηρασμένες εκπομπές από χρήση βαρέος ναυτιλιακού καυσίμου [32]. Ωστόσο επισημαίνεται ότι η τιμή του λόγου συγκεντρώσεων OC/EC παρουσιάζει ευρεία διακύμανση ανάλογα με το ακριβές είδος του καυσίμου καθώς και με τον τύπο, τις συνθήκες λειτουργίας και τον φόρτο των συστημάτων παραγωγής ενέργειας/πρώωσης. Συνεπώς, στο σύνθετο περιβάλλον του Πειραιά, είναι σε κάθε περίπτωση δύσκολη η ακριβής ανίχνευση της ναυτιλιακής πηγής με τη σημαντικότερη συνεισφορά. Η παρουσία των Na, Cl στο προφίλ της πηγής ενδεχομένως παράγεται από τη μεθοδολογία λόγω της κοινής γεωγραφικής προέλευσης ναυτιλιακών εκπομπών και θαλάσσιων αερολυμάτων ή λόγω της παρουσίας άλατος στο υπολειμματικό πετρέλαιο. Επίσης, περιέχονται μικρές ποσότητες θεικών σωματιδίων που σχηματίζονται σχετικά γρήγορα από τις ισχυρές διεργασίες καύσης πετρελαίου με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο [33].



Σχήμα 8. Σχετική συμμετοχή (%) εκπομπών από την καύση βαρέος πετρελαίου στη μάζα των διαφόρων συστατικών που προσδιορίζονται στα αιωρούμενα σωματίδια PM_{2.5}, σύμφωνα με την ανάλυση PMF.

Η χρονοσειρά συγκεντρώσεων των συνεισφορών της πηγής παρουσιάζει καλή συσχέτιση ($r = 0,55$) με τις συγκεντρώσεις BC_{ff} που μετρήθηκαν κατά τη διάρκεια των εντατικών περιόδων, υποδεικνύοντας τη δυνητική χρησιμότητα μέτρησης της παραμέτρου για τον χαρακτηρισμό και αυτής της κατηγορίας καύσης ορυκτών καυσίμων. Αντίθετα, παρουσιάζει ενδιαφέρον η απουσία ισχυρής συσχέτισης με τους αέριους ρύπους που καταγράφονται στον σταθμό ΠΕΙ-1 (περιλαμβανομένου και του SO_2), υποδεικνύοντας ότι ο σταθμός, παρά τη θέση του πλησίον του λιμένα, δεν αντιπροσωπεύει επαρκώς τη διακύμανση των ναυτιλιακών εκπομπών σε ημερήσια βάση.

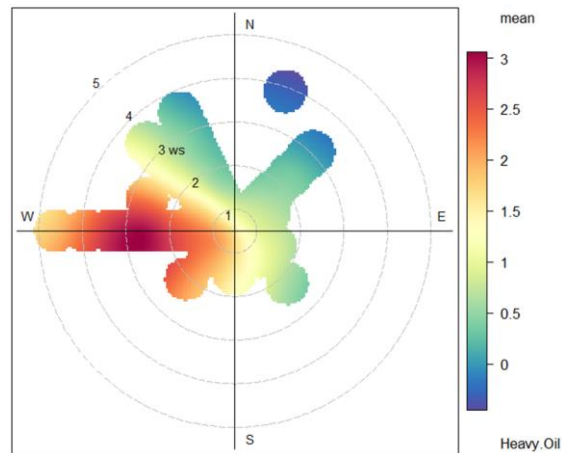
Η μέση καθαρή συνεισφορά των εκπομπών από καύση βαρέος πετρελαίου εμφανίζεται σημαντικά αυξημένη κατά τη θερμή περίοδο του έτους (68%), πιθανότατα υποδεικνύοντας τη σημαντική επίδραση των αυξημένων εκπομπών από τη δραστηριότητα του επιβατικού τομέα. Επίσης, οι επικρατούσες συνθήκες θαλάσσιας αύρας κατά τη θερινή περίοδο ευνοούν τη μεταφορά σωματιδίων από την ευρύτερη λιμενική περιοχή [34]. Αντίστοιχα, οι μέσες συνεισφορές εμφανίζονται ελαφρά μειωμένες κατά τα Σαββατοκύριακα, σε σχέση με τις καθημερινές (14%), χωρίς διαφοροποίηση στην τάση ανά περίοδο του έτους. Η συγκεκριμένη παρατήρηση πρέπει να εξετασθεί σε αντιπαραβολή με τα χαρακτηριστικά διακύμανσης της ναυτιλιακής δραστηριότητας στην ευρύτερη περιοχή, προκειμένου να αξιολογηθεί ως προς τη σημασία της.



Σχήμα 9. Ετήσια χρονοσειρά συνεισφοράς εκπομπών από την καύση βαρέος πετρελαίου στις μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$.

Το ακόλουθο διάγραμμα επικυρώνει τον χαρακτηρισμό της πηγής, με τον εντοπισμό της προέλευσης της στον δυτικό τομέα του σταθμού για ανέμους κάθε έντασης. Αντίστοιχα διαγράμματα παράγονται από την κατά περίοδο ανάλυση (με την επικράτηση γενικά ισχυρότερων ανέμων του δυτικού τομέα κατά τη θερμή περίοδο). Η μικρότερη ενίσχυση που παρατηρείται κατά την επικράτηση ανέμων του ΒΔ τομέα, πιθανώς αντιστοιχεί σε μεταφορά από τον κόλπο της Ελευσίνας και του Θριασίου. Επισημαίνεται η ενδεχόμενη παρουσία και βιομηχανικών εκπομπών στον

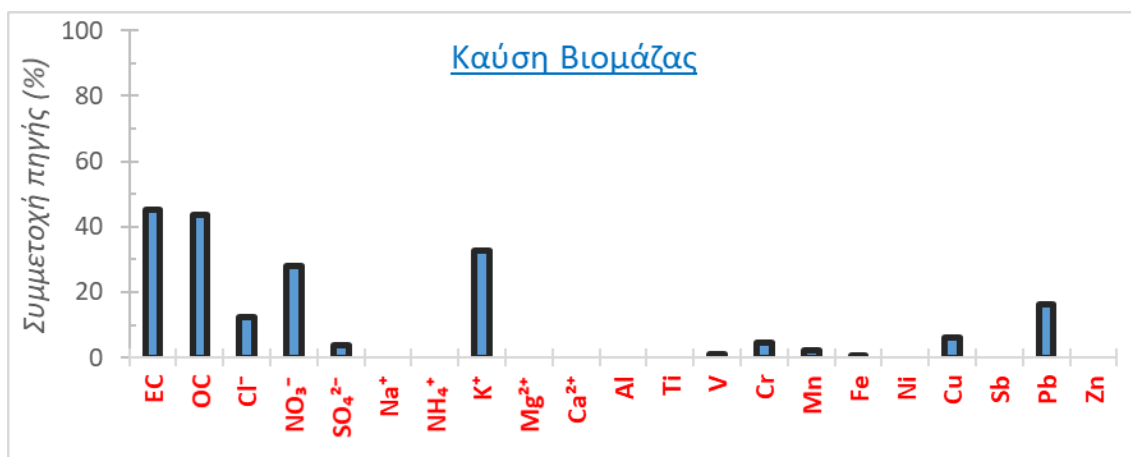
ανιχνευόμενο παράγοντα. Για παράδειγμα, ιχνοστοιχεία όπως Ni, V, Cr, Zn περιλαμβάνονται σε εκπομπές από διεργασίες σε μεγάλες εγκαταστάσεις καύσης [35]. Ωστόσο, η απουσία ισχυρών συμμετοχών της πηγής σε στοιχεία πλην των V, Ni προκρίνει την απόδοση του παράγοντα κυρίως σε ναυτιλιακές εκπομπές.



Σχήμα 10. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών ($\mu\text{g m}^{-3}$) των εκπομπών από την καύση βαρέος πετρελαίου στα $\text{PM}_{2.5}$, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).

1.2.4. Καύση βιομάζας

Ο παράγοντας που αποδίδεται στην καύση βιομάζας χαρακτηρίζεται κατ' αρχήν από υψηλές συμμετοχές σε ανθρακούχα σωματίδια (EC, OC) και ταυτόχρονα σε υδατοδιαλυτό κάλιο [36]. Τα ιόντα καλίου έχουν χρησιμοποιηθεί ευρύτατα ως ένας από τους βασικούς ιχνηθέτες των εκπομπών από καύση βιομάζας [37,38]. Ωστόσο, λόγω των πολλαπλών πηγών του, το K^+ δεν είναι αποκλειστικός ιχνηθέτης και συνεπώς απαιτείται η εξέταση συμπληρωματικών παραμέτρων [39]. Οι συνεισφορές της πηγής, κατά τη διάρκεια των δύο εντατικών περιόδων, συσχετίζονται άριστα με τα οργανικά θραύσματα $m/z = 60$ και $m/z = 73$ τα οποία προσδιορίζονται με βάση τη φασματομετρική ανάλυση ACSM ($r = 0,91$ και $r = 0,92$, αντίστοιχα). Τα συγκεκριμένα θραύσματα συνδέονται με τη λεβογλυκοζάνη, που αποτελεί χαρακτηριστική ένωση των άμεσων εκπομπών από καύση βιομάζας [40]. Επίσης, είναι ενδεικτική η πολύ υψηλή συσχέτιση ($r = 0,96$) των συνεισφορών της πηγής με την αιθαλομετρικά προσδιοριζόμενη παράμετρο BC_{bb} (αιθάλη από καύση βιομάζας), σε αντιπαράβολή με την απουσία συσχέτισης με την παράμετρο BC_{ff} [41].



Σχήμα 11. Σχετική συμμετοχή (%) εκπομπών από την καύση βιομάζας στη μάζα των διαφόρων συστατικών που προσδιορίζονται στα αιωρούμενα σωματίδια $PM_{2.5}$, σύμφωνα με την ανάλυση PMF.

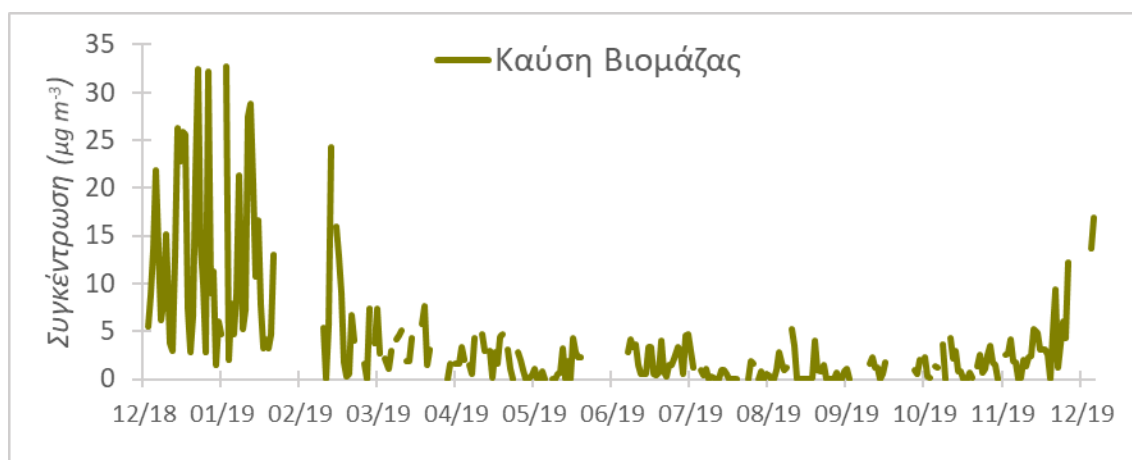
Ο λόγος συγκεντρώσεων OC/EC στο προφίλ της πηγής υπολογίζεται σαφώς αυξημένος (3,0), σε σχέση με τους αντίστοιχους για τις πηγές από καύση ορυκτών καυσίμων, αν και υπολείπεται σχετικά από τις συνήθως αναφερόμενες υψηλές τιμές για καύση βιομάζας [42]. Το συγκεκριμένο εύρημα, που έχει παρατηρηθεί και από μελέτες ανίχνευσης/ποσοτικοποίησης πηγών στο Θησείο [43], αποδίδεται στην επίδραση τοπικών, ελάχιστα επεξεργασμένων εκπομπών, με υψηλή περιεκτικότητα σε αιθάλη, και χρήζει περισσότερης διερεύνησης σχετικά με τους πιθανούς τύπους βιομάζας που χρησιμοποιούνται. Ο μικρός βαθμός επεξεργασίας των εκπομπών αντανακλάται και στον χαμηλό λόγο συγκεντρώσεων S/K^+ (0,5), που υποδεικνύει ότι τα σωματίδια καλίου κατά τη χειμερινή περίοδο απαντώνται κυρίως στη μορφή KCl, με την υποκατάσταση

σε K_2SO_4 να είναι περιορισμένη. Γενικά, η αυξημένη συμμετοχή αιθάλης και χλωρίου, αποτελεί ένδειξη τοπικών, μη-επεξεργασμένων εκπομπών [44].

Η πηγή σχετίζεται επίσης σημαντικά με τις συγκεντρώσεις νιτρικών σωματιδίων, ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια της νύχτας στη χειμερινή περίοδο, όταν η πηγή παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ένταση λόγω της καύσης βιομάζας για οικιακή θέρμανση [43]. Σε αυτό το διάστημα, επικρατούν ευνοϊκές θερμοκρασιακές συνθήκες για τη συμπύκνωση των νιτρικών που σχηματίζονται από τα εκπεμπόμενα NO_x , καθώς και συνθήκες υγρασίας και ατμοσφαιρικής οξύτητας που συνολικά διασυνδέουν τα νιτρικά σωματίδια με την ατμοσφαιρική επεξεργασία εκπομπών από καύση βιομάζας [45]. Επισημαίνεται, επίσης, η συμμετοχή της πηγής στις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και ιδίως Pb [46], η οποία έχει αναφερθεί βιβλιογραφικά ότι συνδέεται κυρίως με καύση κατεργασμένης βιομάζας (π.χ. pellets) [47].

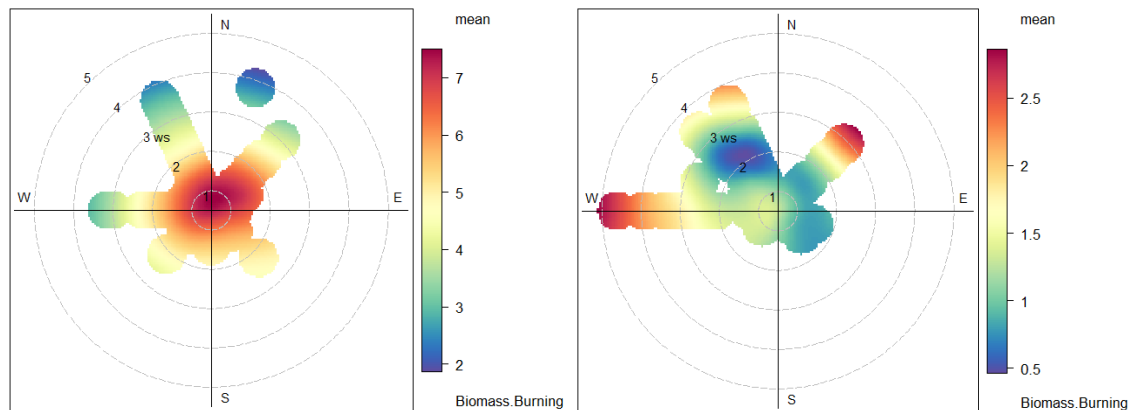
Σε συμφωνία με την τυπική εποχική διακύμανση της έντασης της πηγής, οι αντίστοιχες καθαρές συνεισφορές είναι πολύ υψηλότερες (4,4 φορές) κατά την ψυχρή περίοδο. Η πηγή συνδέεται με τα σοβαρότερα επεισόδια υψηλών συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ που παρατηρήθηκαν [48], με καθαρές συνεισφορές που ξεπερνούν τα $30 \mu g m^{-3}$, σε μέση ημερήσια βάση. Λόγω της ταυτόχρονης παρατήρησης και πολύ υψηλών συγκεντρώσεων ΠΑΥ κατά τη χειμερινή περίοδο, η συσχέτιση μεταξύ των συνεισφορών της πηγής και των Σ-ΠΑΥ διαμορφώνεται σε ιδιαίτερα ψηλά επίπεδα ($r = 0,96$). Σχετικά, υψηλή είναι και η συσχέτιση με τα οξαλικά ιόντα κατά τη χειμερινή περίοδο ($r = 0,54$).

Οι συνεισφορές είναι σαφώς χαμηλότερες κατά τη θερμή περίοδο, όταν παύει να υφίσταται η οικιακή θέρμανση ως δραστηριότητα καύσης βιομάζας και οι συνεισφορές κυρίως διαμορφώνονται από εκπομπές σε περιοχικό επίπεδο (π.χ. καύση αγροτικών υπολειμμάτων, δασικές πυρκαγιές) [49]. Σε εβδομαδιαία βάση, δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ καθημερινών και Σαββατοκύριακων για την πηγή (4% χαμηλότερη κατά τα Σαββατοκύριακα).

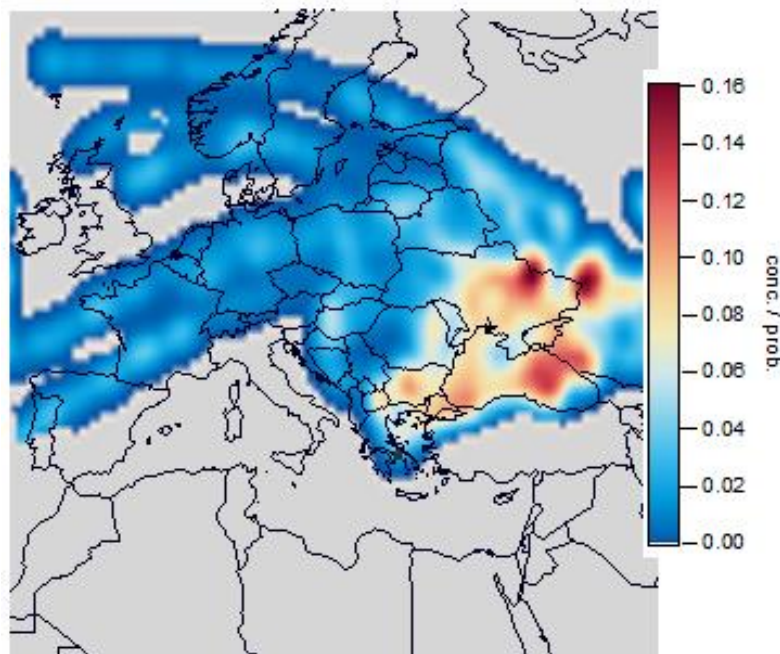


Σχήμα 12. Ετήσια χρονοσειρά συνεισφοράς εκπομπών από την καύση βιομάζας στις μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$.

Όπως αναφέρθηκε, οι εκπομπές από καύση βιομάζας για οικιακή θέρμανση διαφαίνεται ότι στην παρούσα περίπτωση είναι ισχυρά τοπικού χαρακτήρα. Η παρατήρηση επιβεβαιώνεται και από την ανάλυση επίδρασης ανέμου στις συνεισφορές κατά τη ψυχρή περίοδο, με ενίσχυση για ασθενείς ροές περιμετρικά του σταθμού. Αντίθετα, κατά τη θερμή περίοδο, οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρατηρούνται για ισχυρούς ανέμους του βόρειου και δυτικού τομέα, υποδηλώνοντας πιθανώς διαδικασίες μεταφοράς σε περιοχικό επίπεδο.



Σχήμα 13. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών ($\mu\text{g m}^{-3}$) των εκπομπών από την καύση βιομάζας στα $\text{PM}_{2.5}$, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου, για την ψυχρή (αριστερά) και θερμή (δεξιά) περίοδο.



Σχήμα 14. Διάγραμμα PSCF (90° εκατοστημόριο) για τις συνεισφορές των εκπομπών από καύση βιομάζας, κατά τη θερινή περίοδο των μετρήσεων (Ιούνιος-Αύγουστος 2019).

Στο Σχήμα 14 απεικονίζεται το διάγραμμα PSCF για την καύση βιομάζας κατά τη θερινή περίοδο, όταν η πηγή αναμένεται να εμφανίζει λιγότερο τοπικό και περισσότερο περιοχικό χαρακτήρα, λόγω της αναστολής της οικιακής θέρμανσης. Όπως φαίνεται, οι γεωγραφικές περιοχές όπου ανιχνεύεται η προέλευση των υψηλότερων συνεισφορών εντοπίζονται κυρίως στην Ανατολική Ευρώπη (Νότια Ρωσία, Ουκρανία, Καύκασος) καθώς και στα Βαλκάνια, όπου κατά τους καλοκαιρινούς μήνες είναι ιδιαίτερα συχνή η μεγάλης κλίμακας καύση αγροτικών υπολειμμάτων.

1.2.5. Δευτερογενής σχηματισμός σε μεγάλη χωρική κλίμακα

Ο παράγοντας χαρακτηρίζεται από την ισχυρή παρουσία σωματιδίων θειικού αμμωνίου και αντιπροσωπεύει τις διεργασίες σχηματισμού και ατμοσφαιρικής επεξεργασίας δευτερογενών αερολυμάτων σε ευρεία περιοχική κλίμακα. Παρατηρείται ότι ο λόγος συγκεντρώσεων $\text{SO}_4^{2-}/\text{NH}_4^+$ στο προφίλ του παράγοντα (2,3) είναι αρκετά κοντά στον στοιχειομετρικό (αν και στο προφίλ συμμετέχουν σε μικρές ποσότητες και άλλα ιόντα). Τα θειικά ιόντα προέρχονται από ετερογενείς και φωτοχημικές διεργασίες μετασχηματισμού των πρωτογενών εκπομπών αερίων οξειδίων του θείου. Το σχηματιζόμενο θειικό οξύ αντιδρά με την ατμοσφαιρική αμμωνία. Με δεδομένο τον χρόνο που απαιτείται για τις συγκεκριμένες διεργασίες, η αρχική προέλευση για τη συγκεκριμένη πηγή βρίσκεται τυπικά σε μεγάλες αποστάσεις από τον σταθμό-αποδέκτη και η επίδραση της δεν είναι τοπική αλλά αφορά την ευρύτερη περιοχή [50]. Οι κύριες πηγές προέλευσης σχετίζονται με παραγωγή ενέργειας από ορυκτά καύσιμα και βιομηχανική δραστηριότητα στην ευρύτερη γεωγραφική περιοχή (π.χ. Βόρεια Ελλάδα, Βαλκάνια, Ανατολική Ευρώπη) [51].

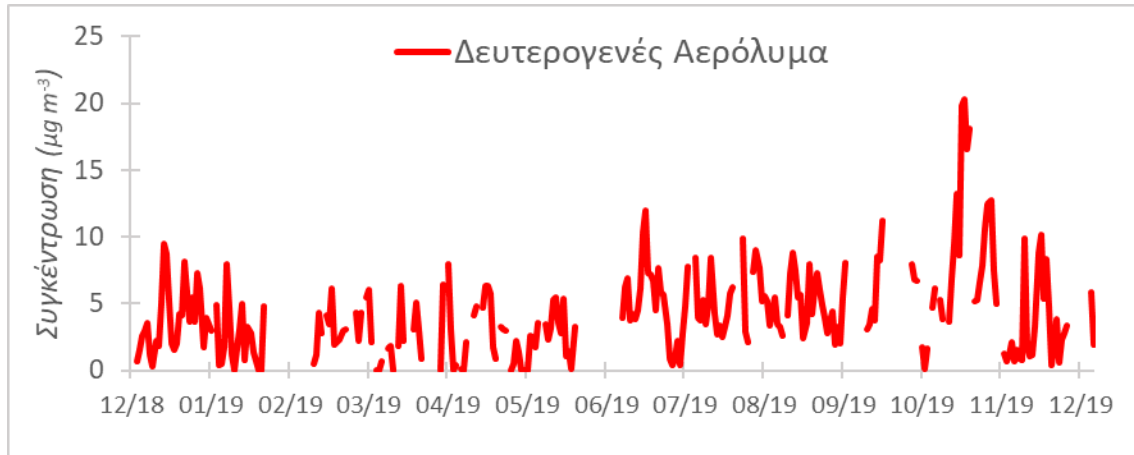
Με δεδομένη την ανθρωπογενή προέλευση του παράγοντα, στο προφίλ συμμετέχουν και σωματίδια OC, EC, με υψηλούς λόγους συγκεντρώσεων OC/EC (>10), υποδεικνύοντας τον υψηλό βαθμό επεξεργασίας του οργανικού αερολύματος, κατά τη μεταφορά του από τις αρχικές πηγές [52]. Μια σειρά στοιχείων, τα οποία περιέχονται στα απαέρια των μεγάλων εγκαταστάσεων καύσης για την παραγωγή ενέργειας (Pb, Zn, Mn, Cr, Fe, Ni, Sb), είναι παρόντα στο προφίλ του παράγοντα [53].



Σχήμα 15. Σχετική συμμετοχή (%) του παράγοντα που σχετίζεται με δευτερογενή αερολύματα στη μάζα των διαφόρων συστατικών που προσδιορίζονται στα αιωρούμενα σωματίδια $\text{PM}_{2.5}$, σύμφωνα με την ανάλυση PMF.

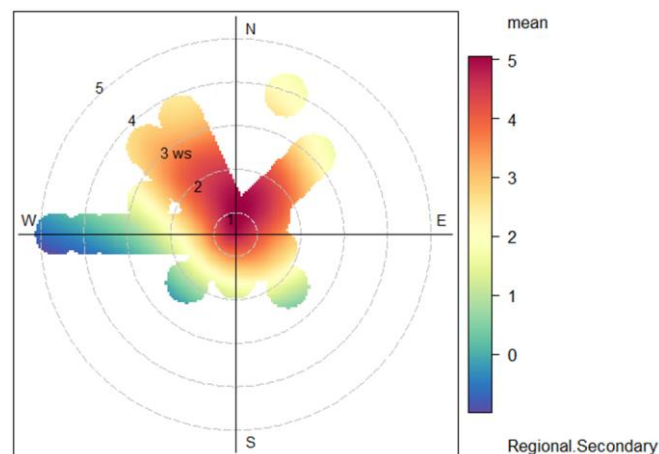
Σε εποχική βάση, οι συνεισφορές του παράγοντα παρουσιάζουν σχετική σταθερότητα. Παρά τις καλύτερες συνθήκες ανάμιξης κατά τη θερμή περίοδο, η μέση συνεισφορά παραμένει παρόμοια με αυτή της ψυχρής περιόδου και δεν εμφανίζει μείωση όπως για τις άλλες ανθρωπογενείς πηγές, λόγω ενδεχομένως της επικράτησης ευνοϊκών

κλιματολογικών συνθηκών για μεταφορά και φωτοχημικό σχηματισμό θετικών ιόντων και οργανικών σωματιδίων.



Σχήμα 16. Ετήσια χρονοσειρά συνεισφοράς διεργασιών σχηματισμού δευτερογενών αερολυμάτων στις μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$.

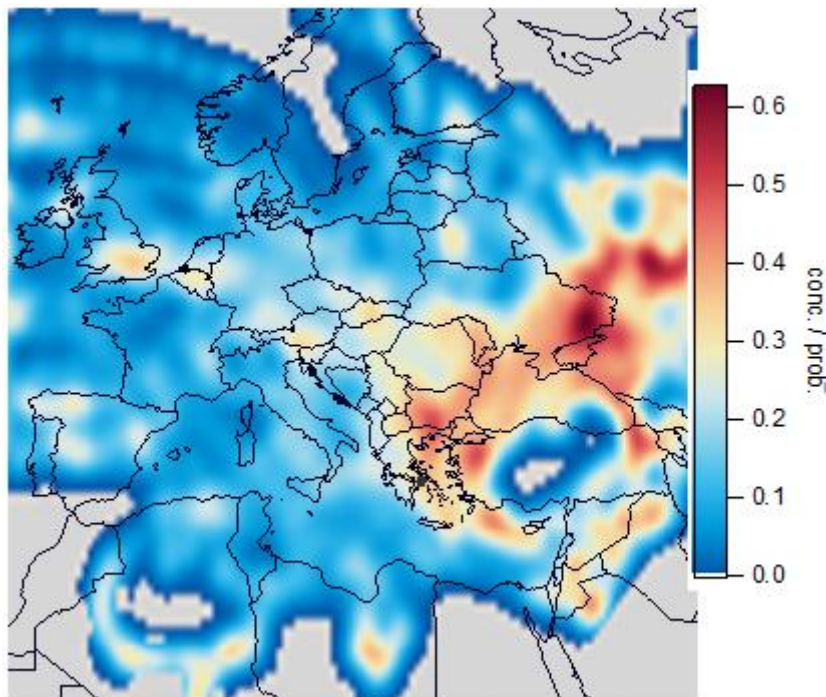
Σε συμφωνία με τον μη-τοπικό αλλά ευρύ περιοχικό χαρακτήρα του ανιχνευόμενου παράγοντα, παρατηρείται ενίσχυση των συνεισφορών κατά την επικράτηση ροών συνολικά από τον βόρειο τομέα, η οποία είναι η τυπικά αναφερόμενη περιοχή προέλευσης των ανθρωπογενών μεταφερόμενων αερολυμάτων για την ευρύτερη περιοχή της Αττικής (Σχήμα 17) [19].



Σχήμα 17. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών ($\mu g m^{-3}$) διεργασιών σχηματισμού δευτερογενών αερολυμάτων στα $PM_{2.5}$, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).

Από την ανάλυση PSCF για τον παράγοντα του δευτερογενούς αερολύματος και θέτοντας ως κατώφλι το 75° εκατοστημόριο των συνεισφορών, προκύπτει το ακόλουθο διάγραμμα, όπου είναι σαφής ο εντοπισμός της γεωγραφικής προέλευσης του

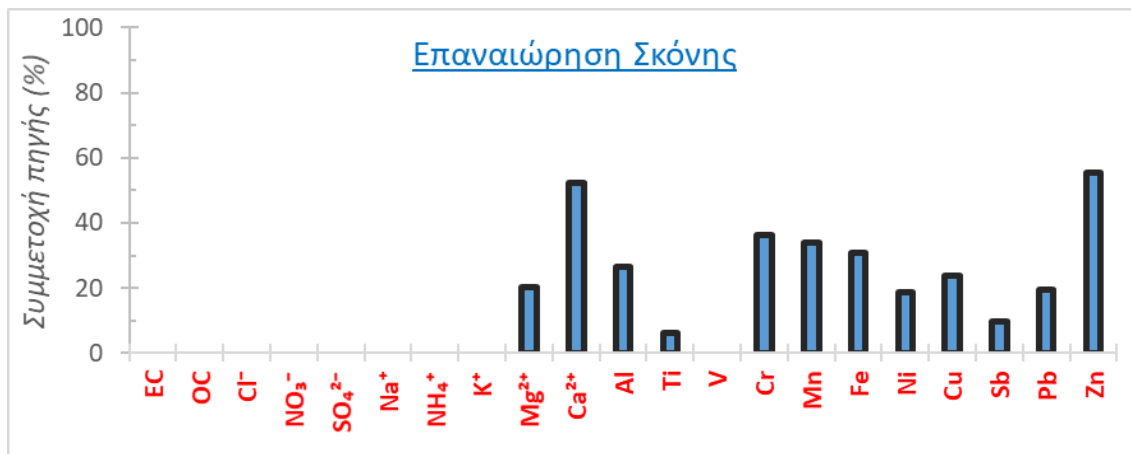
δευτερογενούς αερολύματος στον βόρειο τομέα του σταθμού-αποδέκτη και κυρίως στις περιοχές της Ανατολικής Ευρώπης (ιδιαίτερα σε Νότια Ρωσία και Ουκρανία) και δευτερευόντως στα Βαλκάνια και την Τουρκία, όλες περιοχές όπου εξακολουθεί να είναι ευρέως διαδεδομένη η χρήση στερεών ανθρακούχων καυσίμων και βαρέος πετρελαίου στην παραγωγή ενέργειας και τη βιομηχανική δραστηριότητα.



Σχήμα 18. Διάγραμμα PSCF (75^ο εκατοστημόριο) για τις συνεισφορές του παράγοντα που σχετίζεται με δευτερογενή αερολύματα (ετήσια περίοδος).

1.2.6. Επαναιώρηση σκόνης από το έδαφος και τους δρόμους

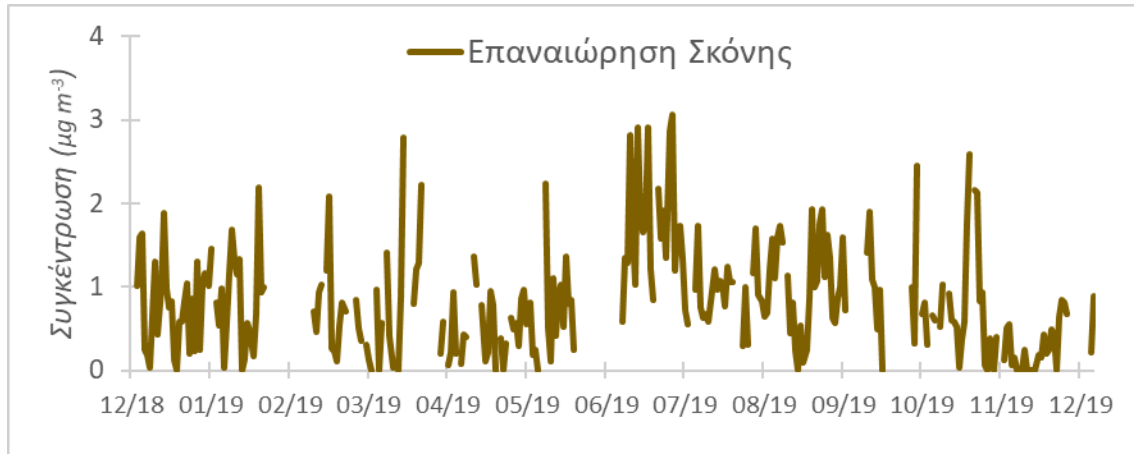
Με δεδομένη την παρουσία των χαρακτηριστικών συστατικών γεωλογικής προέλευσης (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al, Fe) στο προφίλ της, η πηγή είναι δεδομένο ότι σχετίζεται με ορυκτή σκόνη. Ωστόσο, καθώς στο προφίλ συμμετέχουν σε σημαντικό βαθμό και μεταλλικά ιχνοστοιχεία, κυρίως ανθρωπογενούς προέλευσης, θεωρήθηκε ότι πρέπει να εξειδικευθεί ως επαναιωρούμενη (resuspended) σκόνη τοπικής προέλευσης εμπλουτισμένη σε ανθρωπογενή σωματίδια, καθώς και σε σκόνη που επαναιωρείται από το οδόστρωμα (λόγω και της κυκλοφορίας οχημάτων – traffic induced resuspension) [54]. Στοιχεία όπως Cu, Sb, Pb εισέρχονται στη σκόνη λόγω – μεταξύ άλλων – και των έμμεσων εκπομπών από φθορά οχημάτων, όπως έχει αναφερθεί ήδη. Ιδιαίτερα, ο ψευδάργυρος (Zn) θεωρείται χαρακτηριστικός δείκτης φθοράς ελαστικών [55]. Η συγκέντρωση των συγκεκριμένων στοιχείων στο έδαφος της περιοχής έχει προκύψει τόσο ως αποτέλεσμα των έμμεσων εκπομπών οχημάτων, όσο και παρελθοντικών δραστηριοτήτων (π.χ. Pb από παλαιότερες εκπομπές μη-καταλυτικών οχημάτων, ιχνοστοιχεία από παλαιότερη βιομηχανική δραστηριότητα στην ευρύτερη περιοχή κ.α.) [56]. Επισημαίνεται ότι οι υπολογιζόμενοι συντελεστές εμπλουτισμού (Enrichment Factors – EFs) στο προφίλ της πηγής (βλ. Ενότητα 2.3, Παραδοτέο Π.Γ.1, σχετικά με τον τρόπο υπολογισμού), σε σχέση με τη σύσταση του φλοιού της γης και με χρήση του Al ως στοιχείου αναφοράς, υπολογίζονται σε πολύ υψηλές τιμές (> 50) για τα Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, υποδηλώνοντας τη σαφή ανθρωπογενή τους προέλευση [57].



Σχήμα 19. Σχετική συμμετοχή (%) της πηγής που σχετίζεται με επαναιώρηση σκόνης από το έδαφος και τους δρόμους στη μάζα των διαφόρων συστατικών που προσδιορίζονται στα αιωρούμενα σωματίδια $PM_{2.5}$, σύμφωνα με την ανάλυση PMF.

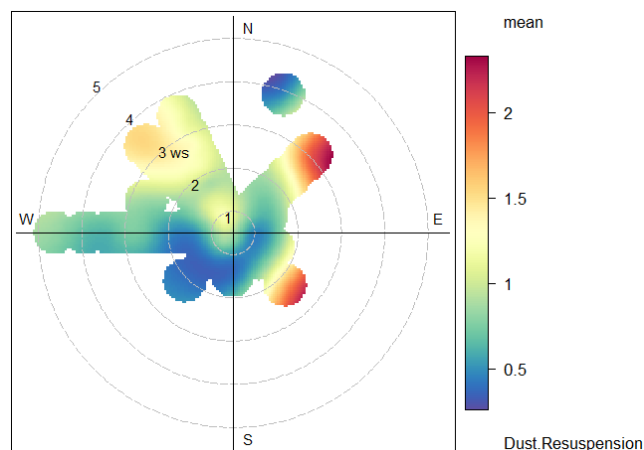
Οι συσχετίσεις των συνεισφορών με τους δείκτες κυκλοφορίας οχημάτων (NO_x , CO) είναι ασθενείς, όπως έχει διαπιστωθεί ακόμα και σε σταθμούς υψηλής κυκλοφορίας όπου προκαλείται σημαντική επαναιώρηση λόγω της διέλευσης οχημάτων [58]. Ωστόσο, επισημαίνεται η κατά 23% μικρότερη μέση συνεισφορά της πηγής κατά τα Σαββατοκύριακα σε σχέση με τις καθημερινές.

Οι συγκεντρώσεις του παράγοντα εμφανίζουν θετικές μέτριες συσχετίσεις με τη μέση θερμοκρασία και ταχύτητα ανέμου ($r = 0,31$ και $r = 0,29$, αντίστοιχα), υποδηλώνοντας πιθανώς την αυξημένη δυνατότητα επαναιώρησης σε ξηρές συνθήκες, μέσω της επίδρασης του ανέμου [59]. Σε συμφωνία με τη συγκεκριμένη παρατήρηση, η μέση συνεισφορά κατά τη θερμή περίοδο είναι κατά 46% υψηλότερη σε σχέση με την ψυχρή.



Σχήμα 20. Ετήσια χρονοσειρά συνεισφοράς της πηγής που σχετίζεται με επαναιώρηση σκόνης στις μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$.

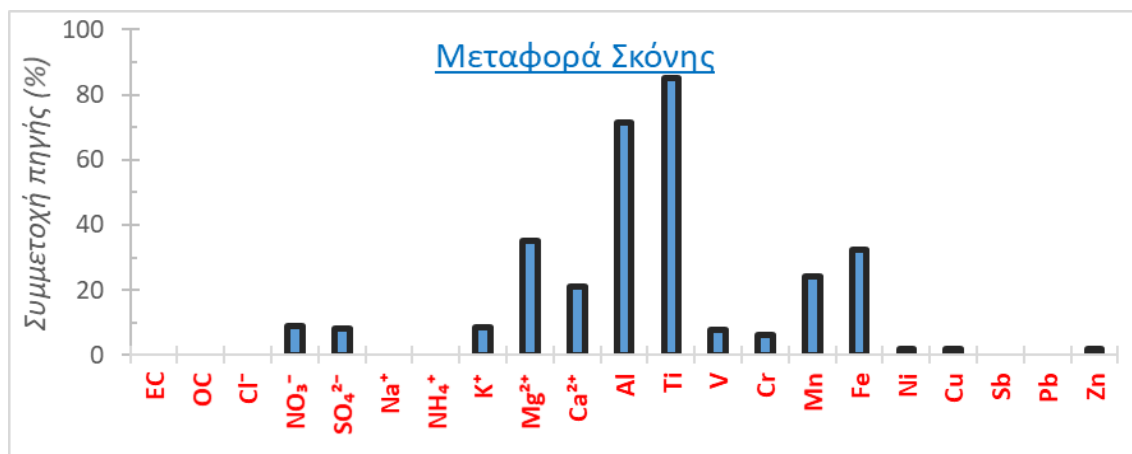
Το διάγραμμα επίδρασης ανέμου υποδεικνύει ενίσχυση των συνεισφορών από διευθύνσεις που αντιστοιχούν σε μη-θαλάσσιους τομείς όπου υπάρχει οδικό δίκτυο. Η παρατήρηση υψηλών τιμών για τις ακραίες τιμές ταχύτητας ανέμου στην προκειμένη περίπτωση δεν αντιστοιχεί σε χωρικά απομακρυσμένες πηγές, αλλά υποδηλώνει την ανάγκη υπέρβασης συγκεκριμένων κατωφλίων ταχύτητας, προκειμένου να είναι σημαντική η επίδραση της πηγής ακόμα και στα λεπτά σωματίδια [60].



Σχήμα 21. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών ($\mu g m^{-3}$) της πηγής που σχετίζεται με επαναιώρηση σκόνης στα $PM_{2.5}$, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).

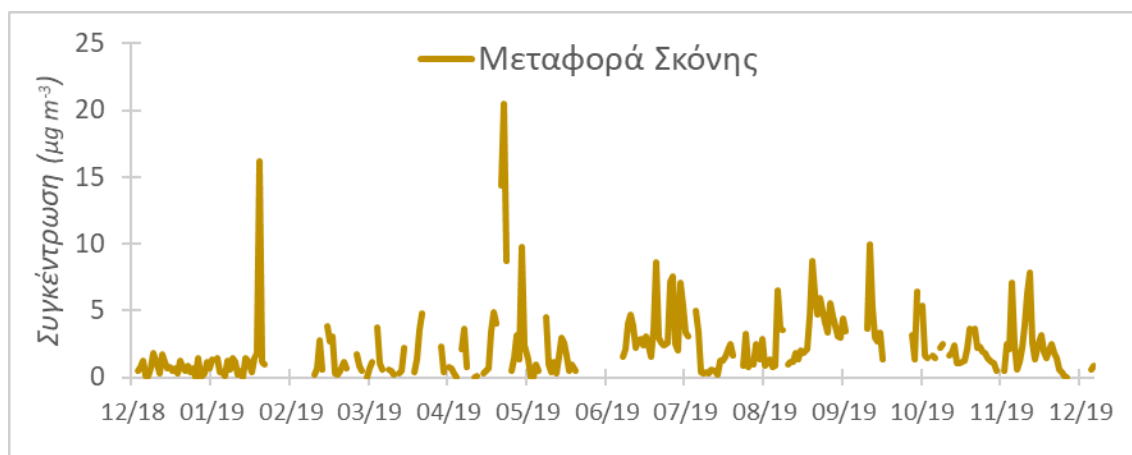
1.2.7. Μεταφορά σκόνης σε μεγάλη απόσταση

Σε αντιδιαστολή με την πηγή που χαρακτηρίστηκε ως επαναιωρούμενη τοπική σκόνη, η πηγή που χαρακτηρίζεται ως μεταφερόμενη σκόνη θεωρείται καθαρά γεωλογικής προέλευσης, δεχόμενη ελάχιστη ανθρωπογενή επιρροή. Όπως φαίνεται στο σχήμα, παρατηρούνται σημαντικές συμμετοχές στις συγκεντρώσεις των τυπικών ιχνηθετών ορυκτής σκόνης (Al, Ti, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe, K) [61].



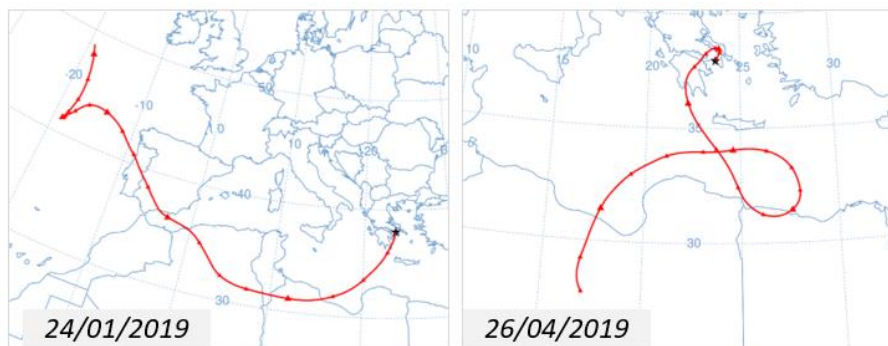
Σχήμα 22. Σχετική συμμετοχή (%) της πηγής που σχετίζεται με μεταφορά σκόνης σε μεγάλη απόσταση στη μάζα των διαφόρων συστατικών που προσδιορίζονται στα αιωρούμενα σωματίδια $\text{PM}_{2.5}$, σύμφωνα με την ανάλυση PMF.

Οι συντελεστές εμπλουτισμού για τα Cr, Cu, Mn, Ti, V, Zn λαμβάνουν χαμηλές τιμές (< 10), υποδηλώνοντας σαφώς μη-ανθρωπογενή αλλά γεωλογική προέλευση. Οι λόγοι συγκεντρώσεων Al/Ti και Al/Fe που παρατηρούνται στο προφίλ είναι εντός της περιοχής των βιβλιογραφικά αναφερόμενων λόγων για Αφρικανικά γεωλογικά σωματίδια [62,63], που αντιστοιχούν στην αναμενόμενη βασική προέλευση μεταφερόμενης σκόνης στην περιοχή της Αθήνας [64,65].

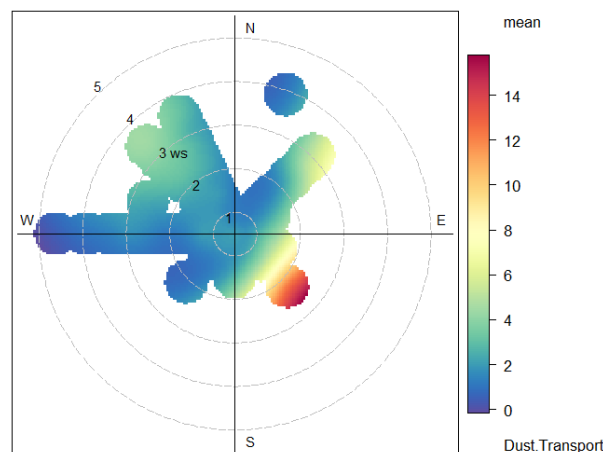


Σχήμα 23. Ετήσια χρονοσειρά συνεισφοράς της πηγής που σχετίζεται με μεταφορά σκόνης στις μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις $\text{PM}_{2.5}$.

Η χρονοσειρά συνεισφορών του παράγοντα δεν παρουσιάζει κάποια σαφή εποχική διακύμανση αλλά χαρακτηρίζεται από ισχυρές εξάρσεις, συμβατές με επεισόδια μεταφερόμενης σκόνης, τα οποία μπορούν να επηρεάσουν και τα επίπεδα ακόμα και των λεπτών σωματιδίων [66,67]. Τα σημαντικότερα επεισόδια παρατηρούνται κατά το διάστημα από το τέλος του χειμώνα μέχρι τις αρχές του καλοκαιριού, όπως είναι τυπικό για την περιοχή της Αθήνας. Οι υψηλότερες συνεισφορές καταγράφονται στις 25/01/2019 και 27-28/04/2019. Στα ακόλουθα διαγράμματα παρουσιάζονται ενδεικτικά οι ρетроπορείες 5-ημερών για τις αέριες μάζες που καταφθάνουν στην περιοχή του Πειραιά, στα 750 m από την επιφάνεια του εδάφους, κατά την προηγούμενη ημέρα της εκδήλωσης των ισχυρότερων επεισοδίων μεταφοράς σκόνης. Γίνεται εμφανές ότι η παρουσία των υψηλότερων επιπέδων σωματιδίων γεωλογικής προέλευσης σχετίζεται με μεταφορά Αφρικανικής σκόνης. Αντίστοιχα, η μικρή επίδραση τοπικών πηγών και η ισχυρή επίδραση ανέμων αποκλειστικά του νοτίου τομέα είναι εμφανής και στο Σχήμα 25. Επίσης, είναι ενδεικτική η θετική συσχέτιση που καταγράφουν οι συνεισφορές της πηγής με τη μέση θερμοκρασία ($r = 0,34$).

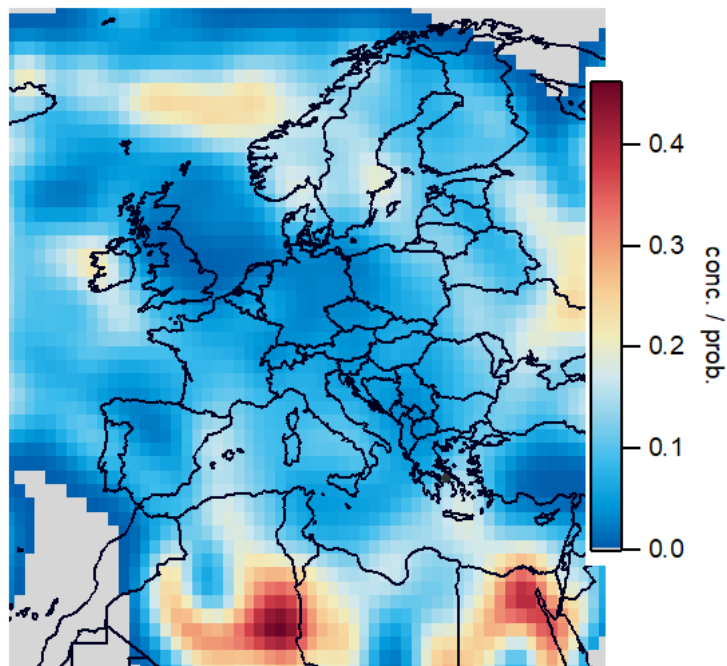


Σχήμα 24. Ενδεικτικά διαγράμματα ρетроπορειών αερίων μαζών που καταφθάνουν στην περιοχή του σταθμού, την προηγούμενη των ημερών με τις ισχυρότερες συνεισφορές μεταφερόμενης σκόνης στα σωματίδια $PM_{2.5}$.



Σχήμα 25. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών ($\mu g m^{-3}$) της πηγής που σχετίζεται με μεταφορά σκόνης στα $PM_{2.5}$, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).

Μέσω της ανάλυσης PSCF επιβεβαιώνεται η κατά βάση Αφρικανική προέλευση της πηγής που χαρακτηρίστηκε ως μεταφορά σκόνης. Ως κύριες περιοχές έναρξης των σημαντικότερων επεισοδίων κατά το έτος μετρήσεων (συνεισφορές μεγαλύτερες του 90^{ου} εκατοστημορίου) αναγνωρίζονται η έρημος Σαχάρα νοτίως της οροσειράς του Άτλαντα και η Ανατολική έρημος της Αιγύπτου.



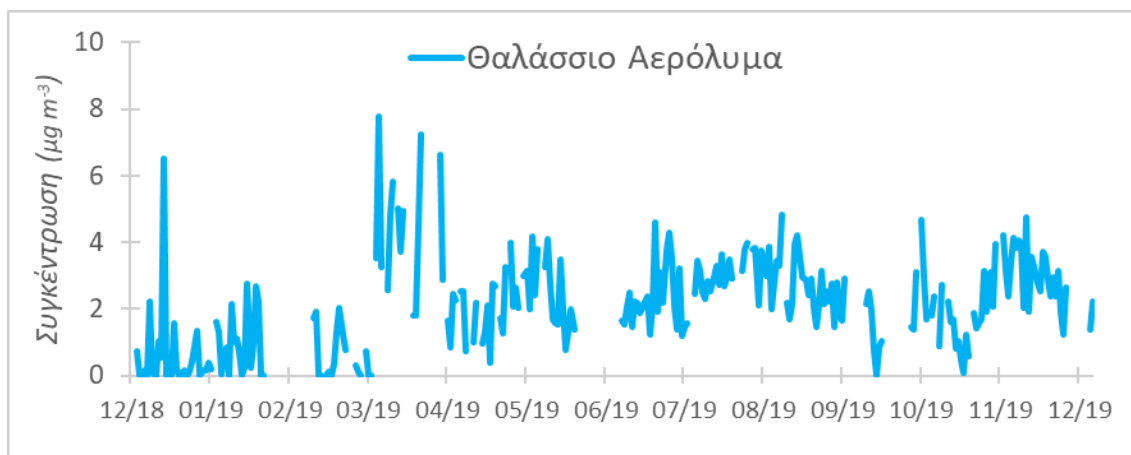
Σχήμα 26. Διάγραμμα PSCF (90^ο εκατοστημόριο) για τις συνεισφορές της πηγής που σχετίζεται με μεταφορά σκόνης (ετήσια περίοδος).

1.2.8. Θαλάσσιο αερόλυμα

Ο παράγοντας που σχετίζεται με το θαλάσσιο αερόλυμα καταγράφει τυπικά μεγάλη συμμετοχή σε ιόντα νατρίου και χλωρίου, ενώ το προφίλ του περιέχει και άλλα συστατικά του θαλασσινού νερού, όπως ιόντα μαγνησίου, καλίου, ασβεστίου και θειικά ιόντα. Ο λόγος συγκεντρώσεων Cl^-/Na^+ στην πηγή (< 1) παρουσιάζεται χαμηλότερος του παρατηρούμενου στο θαλασσινό νερό της Ανατολικής Μεσογείου (1,8), υποδεικνύοντας σημαντική υποκατάσταση του χλωρίου και απώλεια του ως αέριο HCl , ακόμα και στην παραθαλάσσια θέση μέτρησης [68]. Αντίστοιχοι λόγοι σε ετήσια βάση έχουν παρατηρηθεί και σε σταθμούς στο κέντρο της Αθήνας [58].



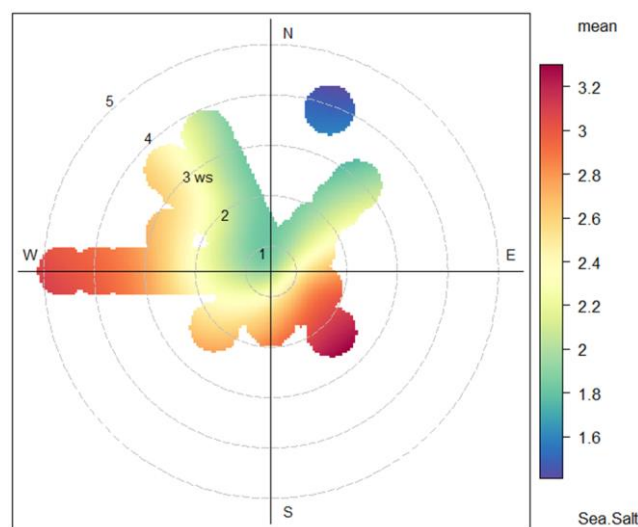
Σχήμα 27. Σχετική συμμετοχή (%) της πηγής θαλάσσιας προέλευσης στη μάζα των διαφόρων συστατικών που προσδιορίζονται στα αιωρούμενα σωματίδια $\text{PM}_{2.5}$, σύμφωνα με την ανάλυση PMF.



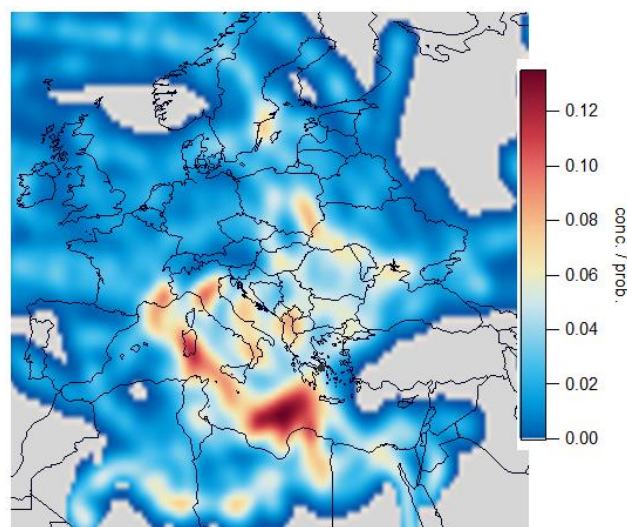
Σχήμα 28. Ετήσια χρονοσειρά συνεισφοράς της πηγής θαλάσσιας προέλευσης στις μέσες ημερήσιες συγκεντρώσεις $\text{PM}_{2.5}$.

Η μέση συνεισφορά της πηγής κατά τη θερμή περίοδο είναι κατά 45% υψηλότερη σε σχέση με την ψυχρή, πιθανόν ως αποτέλεσμα αυξημένης μεταφοράς θαλασσίου

αερολύματος στον σταθμό-αποδέκτη υπό την επίδραση της θαλάσσιας αύρας, που είναι ιδιαίτερα συχνή και ισχυρή κατά τη διάρκεια της ημέρας στη θερμή περίοδο του έτους [69]. Οι συνεισφορές καταγράφουν θετική συσχέτιση με τη θερμοκρασία ($r = 0,40$), ως αποτέλεσμα του συνολικού εποχικού προφίλ αλλά και της επίδρασης της θερμοκρασίας στη δημιουργία του συστήματος μέσης κλίμακας που σχετίζεται με τη θαλάσσια αύρα. Είναι εμφανής στο ακόλουθο διάγραμμα η διασύνδεση των υψηλών συνεισφορών θαλάσσιου αερολύματος με τους ισχυρούς ανέμους κάθε διεύθυνσης από τον τομέα που αντιστοιχεί στον Σαρωνικό κόλπο και τον κόλπο της Ελευσίνας. Για τις πολύ υψηλές συνεισφορές ($> 90^\circ$ εκατοστημόριο), με βάση την ανάλυση PSCF αναγνωρίζεται προέλευση από την περιοχή της κεντροδυτικής Μεσογείου (Σχήμα 30).



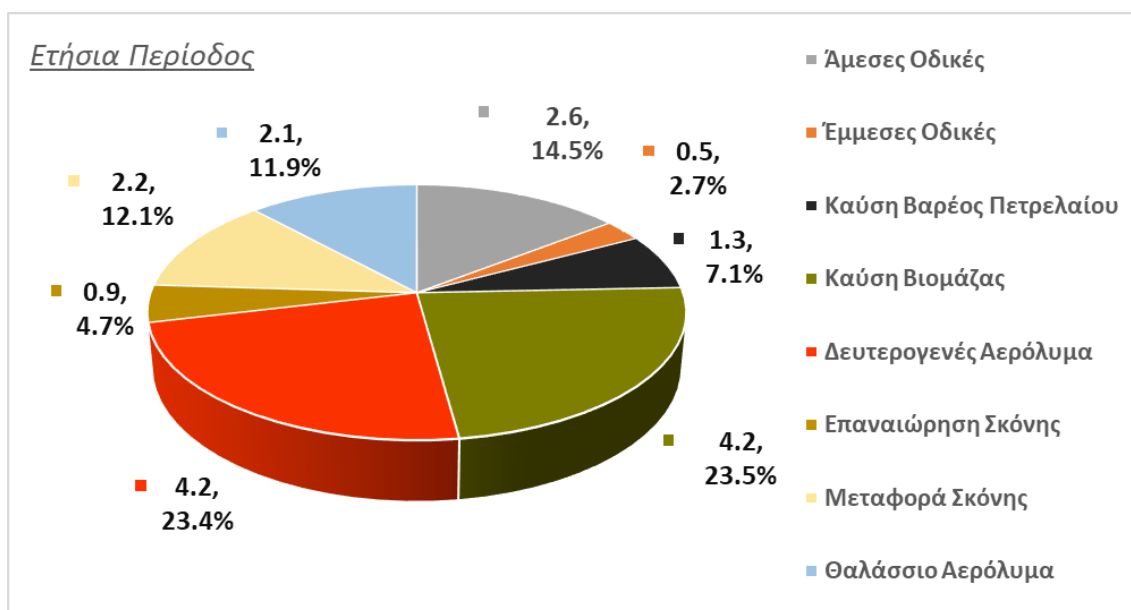
Σχήμα 29. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών ($\mu\text{g m}^{-3}$) της πηγής θαλάσσιας προέλευσης στα $\text{PM}_{2.5}$, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (ετήσια περίοδος).



Σχήμα 30. Διάγραμμα PSCF (90° εκατοστημόριο) για τις συνεισφορές της πηγής θαλάσσιας προέλευσης (ετήσια περίοδος).

1.3. Ποσοτικοποίηση συνεισφοράς πηγών

Στο Σχήμα 31 παρουσιάζεται η συνεισφορά των πηγών στη συνολική συγκέντρωση $PM_{2.5}$ που ανασυντίθεται από την εφαρμογή του μοντέλου PMF για την ετήσια περίοδο. Επισημαίνεται ότι η ανασύσταση αφορά σχεδόν στο σύνολο της μετρούμενης συγκέντρωσης, καθώς είναι πολύ μικρό το ποσοστό (< 1%) που δεν αποδόθηκε σε πηγές (unaccounted). Τα αντίστοιχα αποτελέσματα ανά περίοδο του έτους απεικονίζονται στο Σχήμα 32.



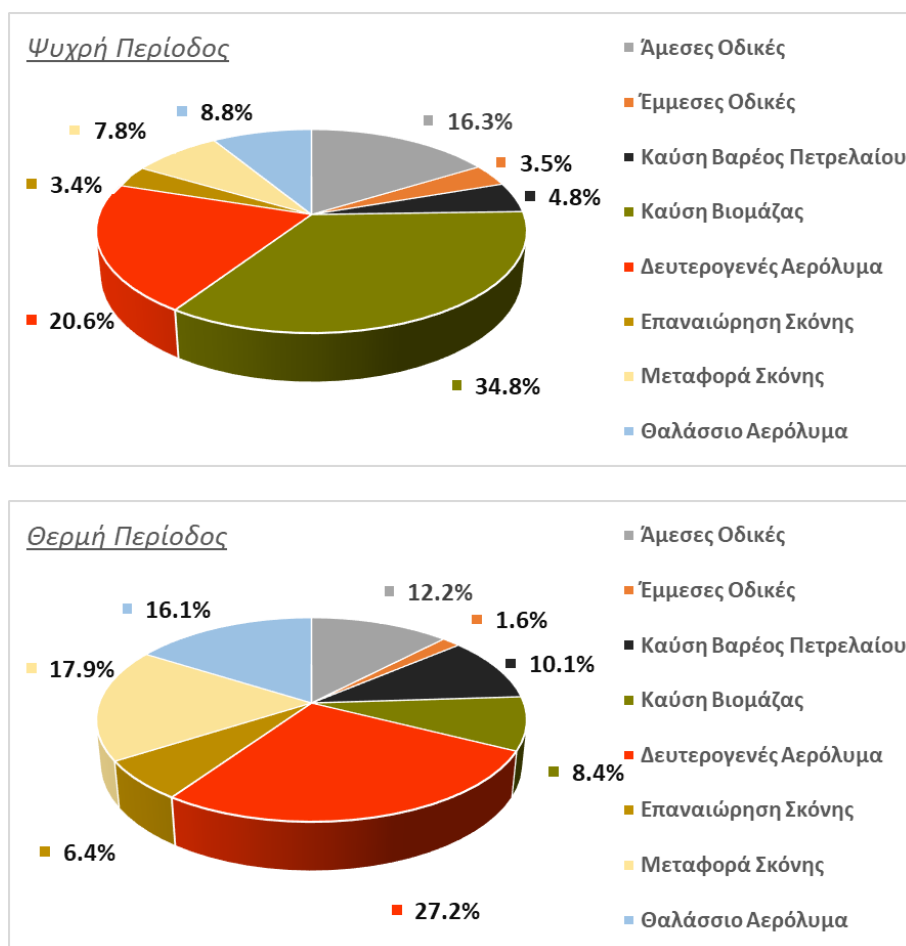
Σχήμα 31. Μέση ετήσια συνεισφορά πηγών, κατά συγκέντρωση ($\mu g m^{-3}$) και ποσοστιαία (%), στις συγκεντρώσεις σωματιδίων $PM_{2.5}$

Οι τέσσερις πηγές που σχετίζονται με **τοπική ανθρωπογενή δραστηριότητα** (άμεσες/έμμεσες κυκλοφοριακές, καύση βαρέος πετρελαίου και βιομάζας) συνεισφέρουν σχεδόν το ήμισυ (48%) στη μέση ετήσια συγκέντρωση $PM_{2.5}$. Οι τρεις εξ' αυτών που σχετίζονται με **διαδικασίες καύσης** αντιστοιχούν στο μεγαλύτερο τμήμα της αθροιστικής συνεισφοράς τοπικών ανθρωπογενών πηγών (45%).

Οι εκπομπές που σχετίζονται με την **κυκλοφορία οχημάτων** αθροιστικά ανέρχονται σε 17%, ενώ εμμέσως μπορεί να αποδοθεί στην κυκλοφορία και ένα τμήμα της επαναιωρούμενης σκόνης ως traffic-induced resuspension. Η συνεισφορά των **άμεσων κυκλοφοριακών εκπομπών** (15%) τοποθετείται προς το κατώτερο τμήμα του εύρους αναφερόμενων τιμών σε Ευρωπαϊκό επίπεδο [70] και είναι σαφώς χαμηλότερη από αυτές που έχουν βρεθεί (37-43%) για σταθμούς κυκλοφορίας σε Αθήνα και Θεσσαλονίκη στο παρελθόν [58,71], γεγονός που εν μέρει μπορεί να αποδοθεί στο σχετικά μεγαλύτερο ύψος δειγματοληψίας στην παρούσα περίπτωση. Η συνεισφορά των **έμμεσων κυκλοφοριακών εκπομπών** που κυρίως σχετίζονται με τη φθορά των συστημάτων πέδησης είναι συνολικά πολύ μικρή (3%), καθώς η συγκεκριμένη

κατηγορία πηγής επιδρά κυρίως στα αδρά και λιγότερο στα λεπτά σωματίδια. Η ποσοστιαίες συμμετοχές και των δύο κυκλοφοριακών πηγών στις συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$ είναι ελαφρά υψηλότερες κατά την ψυχρή περίοδο όταν και διαμορφώνονται σε 16% και 4%, αντίστοιχα.

Η επίδραση των εκπομπών από **καύση βαρέος πετρελαίου** ανέρχεται σε 7% σε ετήσια βάση. Η συμμετοχή της πηγής, τόσο σε ποσοστά όσο και σε καθαρή συνεισφορά συγκέντρωσης είναι συγκρίσιμη με τις αντίστοιχες που έχουν παρατηρηθεί κατά τα προηγούμενα έτη σε σταθμούς στο κέντρο της Αθήνας [43,58]. Λόγω της πολυμορφίας των πηγών στην αστική περιοχή του Πειραιά, η συγκεκριμένη πηγή που κατά κύριο λόγο σχετίζεται με ναυτιλιακές εκπομπές, δεν επιβεβαιώνεται ως κυρίαρχη στην περιοχή. Ωστόσο, η καθαρή συνεισφορά της και το ποσοστό συμμετοχής της ενισχύονται κατά τη θερμή περίοδο (10%, έναντι 5% κατά την ψυχρή), υποδεικνύοντας την επίδραση της αυξημένης δραστηριότητας της επιβατηγού ναυτιλίας.



Σχήμα 32. Μέση ποσοστιαία συνεισφορά (%) πηγών στις συγκεντρώσεις σωματιδίων $PM_{2.5}$, ανά ψυχρή-θερμή περίοδο του έτους.

Αντίθετα, σε ιδιαίτερα σημαντικό παράγοντα αναδεικνύονται οι εκπομπές από **καύση βιομάζας**, με μέση ετήσια συμμετοχή 24%, η οποία κατά την ψυχρή περίοδο ανέρχεται

σε 35%, ως συνέπεια της καύσης ξυλείας και προϊόντων βιομάζας για οικιακή θέρμανση. Τα ποσοστά συνεισφοράς της ψυχρής περιόδου είναι συγκρίσιμα με τα μακροχρόνια παρατηρούμενα στον κεντρικό σταθμό του Θησείου, όπου είναι καταγεγραμμένη η σημαντική επίδραση των οικιακών εκπομπών κατά τους χειμερινούς μήνες [43]. Όπως και στην περίπτωση του Θησείου, οι εκπομπές της συγκεκριμένης πηγής οδηγούν σε έντονα επεισόδια αιθαλομίχλης, ιδίως κατά τους μήνες Δεκέμβριο-Ιανουάριο [48]. Επιβεβαιώνεται η παρατήρηση ότι η καύση βιομάζας για οικιακή θέρμανση κατά τον χειμώνα αποτελεί αποτελεσματική πηγή σε όλο το Λεκανοπέδιο Αττικής [72] και επηρεάζει υπέρμετρα περιοχές με υψηλή πληθυσμιακή πυκνότητα, όπως η ευρύτερη περιοχή του Πειραιά.

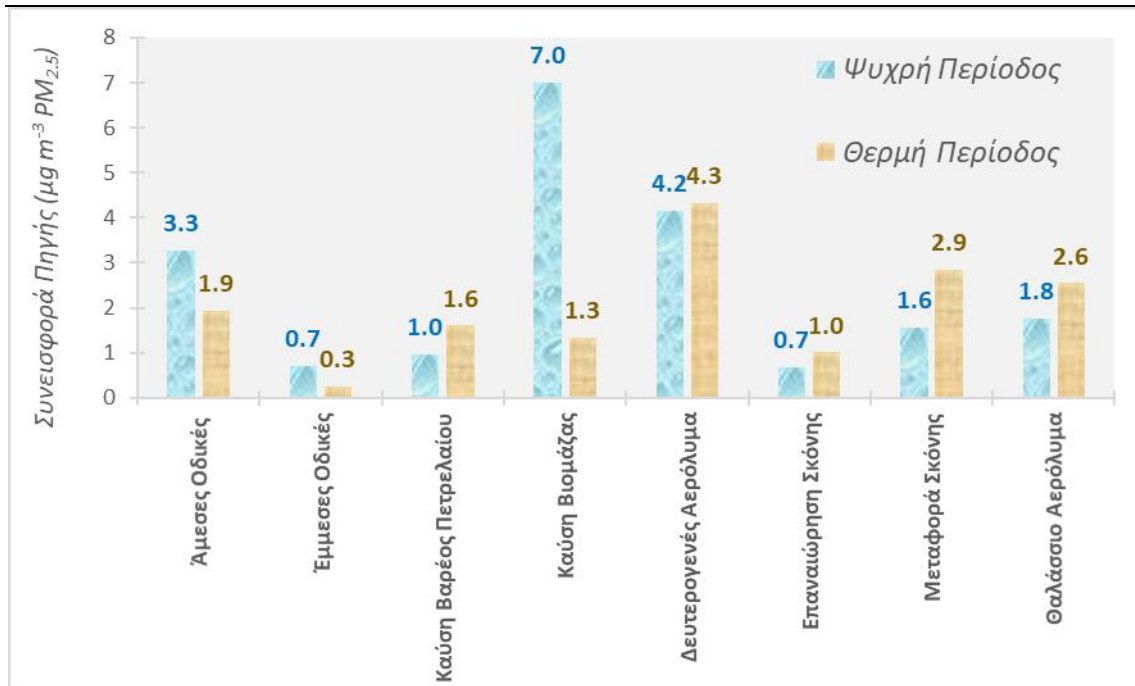
Η ετήσια συνεισφορά των **δευτερογενών σωματιδίων** που σχηματίζονται από ατμοσφαιρικές διεργασίες και μεταφορά σε περιοχικό επίπεδο (23%) είναι συγκρίσιμη με την παρατηρούμενη κατά το παρελθόν σε θέσεις κυκλοφορίας του Λεκανοπεδίου αλλά σαφώς χαμηλότερη από την καταγραφόμενη σε θέσεις υποβάθρου [43,58,73]. Ωστόσο, σε όρους καθαρής συνεισφοράς (περί τα $4 \mu\text{g m}^{-3}$ $\text{PM}_{2.5}$), διαφαίνεται μια ελάττωση σε σχέση με τα παλαιότερα παρατηρούμενα επίπεδα, που έως έναν βαθμό εξηγεί και τα μάλλον χαμηλά ετήσια επίπεδα $\text{PM}_{2.5}$, κατά το έτος της μελέτης. Η συνεισφορά του συγκεκριμένου παράγοντα εμφανίζεται αυξημένη κατά τη θερμή περίοδο (27%) έναντι της ψυχρής (20%), όπως τυπικά παρατηρείται λόγω της επίδρασης των φωτοχημικών διεργασιών στο δευτερογενές αερόλυμα.

Κατά το έτος μετρήσεων, οι συγκεντρώσεις $\text{PM}_{2.5}$ προκύπτει ότι δέχθηκαν επίδραση σκόνης, κάτι που γενικά παρατηρείται σε μικρό βαθμό στα λεπτά σωματίδια. Η συνεισφορά των σωματιδίων **μεταφερόμενης σκόνης** (12%) ήταν υψηλότερη από τη συνήθως παρατηρούμενη στην περιοχή και κατά ένα βαθμό αποδίδεται στην εκδήλωση ορισμένων ιδιαίτερα έντονων επεισοδίων, κατά τη διάρκεια του έτους μέτρησης.

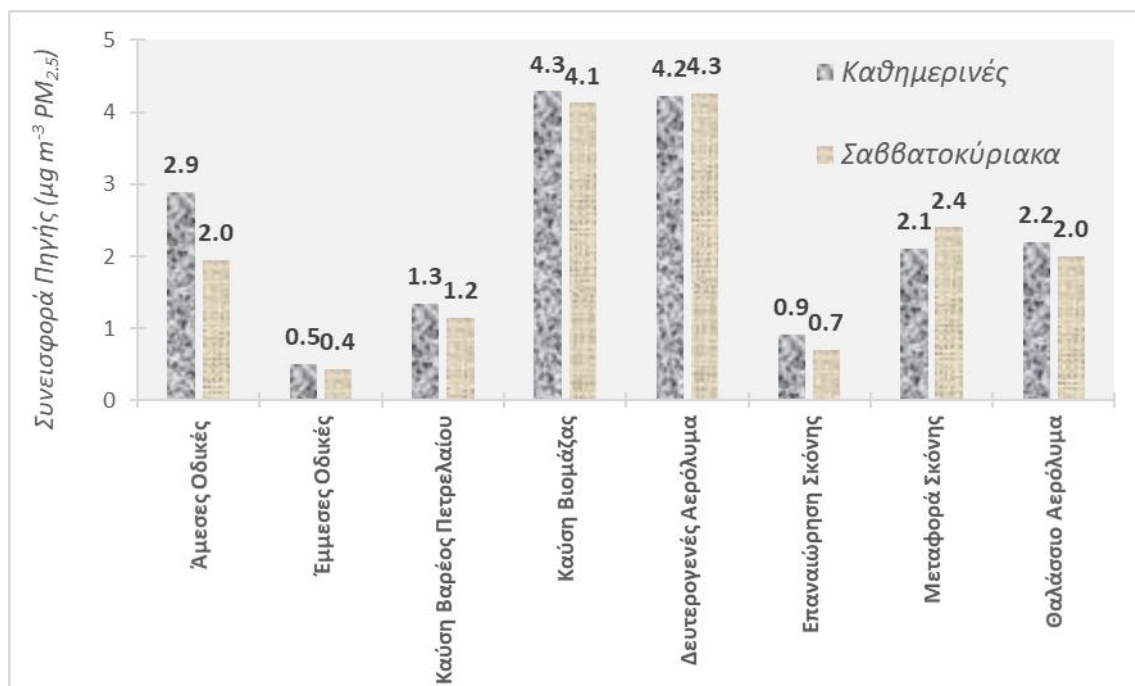
Η συνεισφορά του παράγοντα που χαρακτηρίζεται ως τοπική **επαναιωρούμενη σκόνη** από το έδαφος και τους δρόμους είναι σχετικά μικρή (5%) και έως ένα βαθμό υποκινείται και από την πυκνή κυκλοφορία οχημάτων στην περιοχή του σταθμού.

Τέλος, το ποσοστό συνεισφοράς του **θαλάσσιου αερολύματος** στην παραθαλάσσια θέση δειγματοληψίας, εμφανίζεται σχετικά υψηλότερο (12%) σε σχέση με τα παρατηρηθέντα κατά το παρελθόν (6-10%), στο κέντρο [43,58] και τα βόρεια προάστια της Αθήνας [74], ως αποτέλεσμα της χωροθέτησης και της αυξημένης επίδρασης μεταφορών λόγω επίδρασης της θαλάσσιας αύρας [75].

Στα ακόλουθα γραφήματα παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά χρονικής διακύμανσης (εποχική-εβδομαδιαία) για τις καθαρές συνεισφορές συγκέντρωσης των πηγών $\text{PM}_{2.5}$, κατά ψυχρή (Οκτώβριος – Μάρτιος) – θερμή (Απρίλιος – Σεπτέμβριος) περίοδο και καθημερινές – Σαββατοκύριακα, αντίστοιχα.



Σχήμα 33. Μέση συνεισφορά συγκέντρωσης ($\mu\text{g m}^{-3}$) πηγών στα σωματίδια $\text{PM}_{2.5}$, ανά ψυχρή-θερμή περίοδο του έτους.



Σχήμα 34. Μέση συνεισφορά συγκέντρωσης ($\mu\text{g m}^{-3}$) πηγών στα σωματίδια $\text{PM}_{2.5}$, ανά καθημερινές-Σαββατοκύριακα.

2. Μελέτη ταυτοποίησης/ποσοτικοποίησης συνεισφοράς πηγών λεπτών αιωρούμενων σωματιδίων οργανικού άνθρακα και αιθάλης, σε υψηλή χρονική ανάλυση

2.1. Μεθοδολογία ανίχνευσης/ποσοτικοποίησης πηγών οργανικού αερολύματος

Επί της αρχής, η μεθοδολογία ανίχνευσης και ποσοτικοποίησης των πηγών οργανικού αερολύματος που προσδιορίζεται από τον αναλυτή ACSM στο κλάσμα αιωρούμενων σωματιδίων $PM_{1.0}$, με χρήση μοντελοποίησης τύπου PMF (Positive Matrix Factorization), δε διαφέρει από εκείνη που έχει περιγραφεί λεπτομερώς στην Ενότητα 1.1, για την εφαρμογή στα σωματίδια $PM_{2.5}$ από δειγματοληψίες φίλτρων. Η προσέγγιση που ακολουθείται και στις δύο περιπτώσεις είναι παρόμοια, τόσο ως προς το θεωρητικό της υπόβαθρο, όσο και ως προς τα κριτήρια ελέγχου και προσδιορισμού των βέλτιστων λύσεων που επιλέγονται. Και στην παρούσα περίπτωση, χρησιμοποιείται το πολυμεταβλητό μοντέλο αποδέκτη PMF κάνοντας χρήση του αλγόριθμου επίλυσης ME-2, όπως έχει παραμετροποιηθεί από το ινστιτούτο Paul Scherrer (PSI) και υλοποιηθεί στο πακέτο επίλυσης SoFi (Source Finder) [76], εντός του προγράμματος λογισμικού Igor Pro 6 (Wavemetrics Inc.). Η βασική διαφοροποίηση στην παρούσα εφαρμογή, σε σύγκριση με τη διαδικασία που ακολουθήθηκε για τα δείγματα $PM_{2.5}$, έγκειται στο είδος των δεδομένων που εισάγονται στο μοντέλο.

Τα εισαγόμενα, στην παρούσα περίπτωση, δεδομένα στο μοντέλο PMF, είναι τα αναλυτικά φάσματα μάζας του οργανικού αερολύματος (OA), όπως καταγράφηκαν από τον χημικό ειδοταυτοποιητή αερολυμάτων ACSM, κατά τη διάρκεια των δύο εντατικών εκστρατειών μετρήσεων που έλαβαν χώρα στη θέση Π-1 (Χάρτης 1), κατά τον χειμώνα του 2018-19 (11/12/18 – 15/01/19) και το καλοκαίρι του 2019 (12/06/19 – 08/07/2019). Λεπτομέρειες, τόσο για την αρχή λειτουργίας του οργάνου ACSM όσο και για την εγκατάσταση στη θέση μέτρησης Π-1, μπορούν να βρεθούν στα Παραδοτέα Π.Β.3 και Π.Γ.1.

Ως αναλυτικά φάσματα μάζας του οργανικού αερολύματος ορίζονται οι συνεισφορές σε συγκέντρωση κάθε ιοντικού θραύσματος που προκύπτει από την εξάχνωση, τη θραυσματοποίηση, τον ιοντισμό μέσω πρόσκρουσης ηλεκτρονίων και τον τελικό διαχωρισμό ανάλογα με το κλάσμα μάζας προς φορτίο (m/z), που λαμβάνουν χώρα στον αναλυτή ACSM, αφού από το συνολικό φάσμα αφαιρεθούν οι συνεισφορές εκείνων των ιοντικών θραυσμάτων που αποδίδονται σε ανόργανα ιόντα που μετέχουν στο εύτηκτο κλάσμα του αερολύματος $PM_{1.0}$. Ένα τέτοιο φάσμα, προκύπτει για κάθε μέτρηση, η χρονική ανάλυση της οποίας είναι μισή ώρα. Ο πίνακας των φασμάτων που προκύπτει για όλες τις μετρήσεις, καθώς και ένας πίνακας που περιλαμβάνει την αβεβαιότητα προσδιορισμού για κάθε κλάσμα m/z [77], εισάγονται στον αλγόριθμο προς επίλυση του προβλήματος, ενώ ως αποτέλεσμα προκύπτουν τα χαρακτηριστικά φάσματα του κάθε ανιχνευόμενου παράγοντα/πηγής, καθώς και οι τιμές των συγκεντρώσεών τους για κάθε χρονική στιγμή.

Επισημαίνεται ότι οι δύο περίοδοι εντατικών μετρήσεων αντιμετωπίστηκαν ως ξεχωριστά σύνολα δεδομένων, με ξεχωριστή εφαρμογή του μοντέλου PMF για κάθε περίοδο, από τη στιγμή που αναμένεται εποχική διαφοροποίηση του είδους και του χημικού αποτυπώματος των πηγών ΟΑ και με δεδομένο ότι το πλήθος των διαθέσιμων δειγμάτων-μετρήσεων χαρακτηρίζεται ως υπερεπαρκές για τις απαιτήσεις της ανάλυσης.

Στη συγκεκριμένη υλοποίηση του PMF μοντέλου παρέχεται στον χρήστη η δυνατότητα να εισαχθούν πληροφορίες σχετικά με χαρακτηριστικά φάσματα πηγών/παραγόντων αναφοράς, όπως για παράδειγμα φάσματα μάζας παραγόντων (f_{in}) όπως έχουν ανακτηθεί από τη βιβλιογραφία ή χρονοσειρές συγκεντρώσεων (g_{in}), μέσω της προσέγγισης a-value (α). Η a-value, που λαμβάνει τιμές από 0 έως 1 καθορίζει κατά πόσο οι προκύπτοντες παράγοντες (f_{sol} , g_{sol}) επιτρέπεται να διαφέρουν από τους παράγοντες αναφοράς, σύμφωνα με τις εξισώσεις:

$$f_{sol} = f_{in} \pm \alpha \cdot f_{in}$$

$$g_{sol} = g_{in} \pm \alpha \cdot g_{in}$$

Στην παρούσα εφαρμογή, χρησιμοποιήθηκε η εν λόγω τεχνική μόνο για τον περιορισμό των λύσεων των φασμάτων μάζας f_{sol} στη βάση της κατευθυντήριας μεθοδολογίας που έχει διατυπωθεί από τους Crippa et al. [78], με τις παραμετροποιήσεις που έχουν λεπτομερώς περιγραφεί από τους Stavroulas et al. [19].

Εν συντομία, ελέγχθηκαν λύσεις, με αριθμό παραγόντων από 2 έως 8 και αφού αξιολογήθηκε, ως προς τη φυσική τους σημασία, το πλήθος των παραγόντων εκείνων που περιγράφουν καταλληλότερα τις συγκεντρώσεις του πρωτογενούς οργανικού αερόλυματος, χρησιμοποιήθηκαν προφίλ από τη βιβλιογραφία [78,79] σαν δεδομένα αναφοράς. Το μοντέλο επιλύθηκε εκ νέου και για κάθε πρωτογενή παράγοντα εφαρμόστηκαν πλέον σταθερές τιμές της a-value, στο εύρος 0,1 – 0,5. Επιπλέον, δεν καθορίστηκε κανενός είδους περιορισμός κατά την επίλυση του μοντέλου PMF, για την ταυτοποίηση των παραγόντων που περιγράφουν το δευτερογενές αερόλυμα.

2.2. Μεθοδολογία ποσοτικοποίησης πηγών αιθάλης

Οι συγκεντρώσεις αιθάλης (BC) διακρίνονται σε δυο κατηγορίες, με βάση τις συνεισφορές των πηγών που σχετίζονται με την καύση ορυκτών καυσίμων (FF, BC_{ff}) και τις πηγές που σχετίζονται με καύση βιομάζας (BB, BC_{bb}). Η καύση ορυκτών καυσίμων αντιστοιχεί σε εκπομπές οχημάτων από χρήση βενζίνης και πετρελαίου κίνησης, οικιακές εκπομπές από χρήση πετρελαίου θέρμανσης, καθώς και ναυτιλιακές και βιομηχανικές εκπομπές από χρήση διαφόρων κλασμάτων πετρελαίου. Αντίθετα, η καύση βιομάζας αντιστοιχεί σε εκπομπές από καύση κάθε είδους ξυλείας και άλλων τύπων βιομάζας σε οικιακές και εμπορικές χρήσεις, καθώς και σε εκπομπές από δασικές πυρκαγιές και καύση αγροτικών υπολειμμάτων. Παρατηρείται συνεπώς ότι οι προσδιοριζόμενες πηγές είναι σύνθετες και η αξιολόγηση τους πρέπει να γίνεται συνδυαστικά με τα χαρακτηριστικά χρονικής διακύμανσης, καθώς και με τεχνικές γεωγραφικού εντοπισμού προέλευσης πηγών.

Για τον προσδιορισμό των συνεισφορών των συγκεκριμένων πηγών, χρησιμοποιείται το λεγόμενο “αιθαλομετρικό μοντέλο”, το οποίο βασίζεται στη μέτρηση της απορρόφησης ακτινοβολίας σε πολλαπλά μήκη κύματος από τα συλλεγόμενα σε φιλτροταινία αιωρούμενα σωματίδια [80,81]. Ο προσδιορισμός των απορροφήσεων και η εφαρμογή του μοντέλου πραγματοποιείται αυτόματα και σε συνεχή βάση 1-λεπτού, με χρήση του αιθαλομέτρου 7 μηκών κύματος (AE-33), το οποίο λειτουργεί στη θέση Π-1, κατά τις περιόδους εντατικών μετρήσεων (χειμερινή – θερινή) και έχει περιγραφεί αναλυτικά στα Παραδοτέα Π.Β.3 και Π.Γ.1.

Για τους υπολογισμούς των συνεισφορών είναι απαραίτητες οι μετρήσεις των συντελεστών απορρόφησης (b_{abs}) στα μήκη κύματος 470 και 950 nm. Τα σωματίδια, ανάλογα με την πηγή προέλευσης τους, έχουν διαφορετικά χαρακτηριστικά φασματικής εξάρτησης, καθώς οι συντελεστές απορρόφησης (b_{abs}) των σωματιδίων BC_{bb} αυξάνονται με μεγαλύτερο ρυθμό κατά τη μετάβαση σε ακτινοβολίες χαμηλότερου μήκους κύματος, σε σχέση με αυτές των BC_{ff}. Το συγκεκριμένο χαρακτηριστικό περιγράφεται από τις σχέσεις:

$$\frac{b_{abs}(470\text{ nm})_{ff}}{b_{abs}(950\text{ nm})_{ff}} = \left(\frac{470}{950}\right)^{-\alpha_{ff}}$$

$$\frac{b_{abs}(470\text{ nm})_{bb}}{b_{abs}(950\text{ nm})_{bb}} = \left(\frac{470}{950}\right)^{-\alpha_{bb}}$$

όπου α_{ff} , α_{bb} οι Ångström εκθέτες απορρόφησης για την αιθάλη από καύση ορυκτών καυσίμων και καύση βιομάζας, αντίστοιχα, για τους οποίους προκαθορίζονται οι τιμές $\alpha_{ff} = 1$ και $\alpha_{bb} = 2$.

Επίσης, οι ολικοί συντελεστές απορρόφησης αποτελούν τον άθροισμα των επιμέρους συντελεστών ανά πηγή, σε κάθε μήκος κύματος.

$$b_{abs}(470\text{ nm}) = b_{abs}(470\text{ nm})_{ff} + b_{abs}(470\text{ nm})_{bb}$$

$$b_{abs}(950\text{ nm}) = b_{abs}(950\text{ nm})_{ff} + b_{abs}(950\text{ nm})_{bb}$$

Από το σύστημα των τεσσάρων εξισώσεων υπολογίζονται οι τέσσερις συντελεστές, για FF και BB, στα 470 και 950 nm.

Το ποσοστό συνεισφοράς της καύσης βιομάζας (BB %) υπολογίζεται ως:

$$BB(\%) = \frac{b_{abs}(950\text{ nm})_{bb}}{b_{abs}(950\text{ nm})}$$

Οι τελικές συνεισφορές των δύο κλασμάτων σε όρους συγκέντρωσης BC υπολογίζονται ως:

$$BC_{ff} = (1-BB) \times BC$$

$$BC_{bb} = BB \times BC$$

2.3. Αναγνώριση και τεκμηρίωση πηγών οργανικού αερολύματος

Με βάση τα κριτήρια που τέθηκαν στην Ενότητα 1.1, σχετικά με την τεκμηρίωση της φυσικής σημασίας των λύσεων του μοντέλου, επιλέχθηκαν, τόσο για τη χειμερινή όσο και για τη θερινή περίοδο, λύσεις που περιλαμβάνουν τέσσερις και τρεις παράγοντες, αντίστοιχα, για να περιγράψουν τις πηγές και διεργασίες που καθορίζουν τις συγκεντρώσεις του PM₁ οργανικού αερολύματος στην ατμόσφαιρα. Επισημαίνεται ότι οι παράγοντες παρουσιάζουν σχετική διαφοροποίηση μεταξύ των δύο περιόδων μετρήσεων, τόσο ως προς τη φυσική τους σημασία όσο και ως προς τις σχετικές τους συνεισφορές, όπως θα περιγραφεί στις ακόλουθες υποενότητες. Και στις δύο περιόδους μέτρησης, οι προσδιοριζόμενοι παράγοντες, συνδυαστικά, περιγράφουν άριστα τη χρονική διακύμανση και τα επίπεδα του ολικού οργανικού αερολύματος. Συγκεκριμένα, το άθροισμα των συγκεντρώσεων των PMF παραγόντων παρουσιάζει ισχυρή γραμμική συσχέτιση με την ολική συγκέντρωση του PM₁ οργανικού αερολύματος για τον χειμώνα ($r = 0,99$) και το καλοκαίρι ($r = 0,99$), ενώ η κλίση της αντίστοιχης ευθείας ελαχίστων τετραγώνων, διαμορφώνεται πολύ κοντά στη μονάδα και για τις δύο περιόδους (0,99 και 0,87), αντίστοιχα.

Συνοπτικά, για τη χειμερινή περίοδο εντατικών μετρήσεων, στη θέση Π-1 προσδιορίστηκαν οι ακόλουθες πηγές:

1. Καύσεις υδρογονανθράκων – 1 (Hydrocarbon-like Organic Aerosol – 1, HOA-1)
2. Καύσεις υδρογονανθράκων – 2 (Hydrocarbon-like Organic Aerosol – 2, HOA-2)
3. Καύση βιομάζας (Biomass Burning Organic Aerosol, BBOA)
4. Παράγοντας σχετιζόμενος με δευτερογενή σχηματισμό οργανικού αερολύματος (Oxidized Organic Aerosol, OOA)

Για τη θερινή περίοδο, οι προσδιοριζόμενες πηγές χαρακτηρίζονται ως:

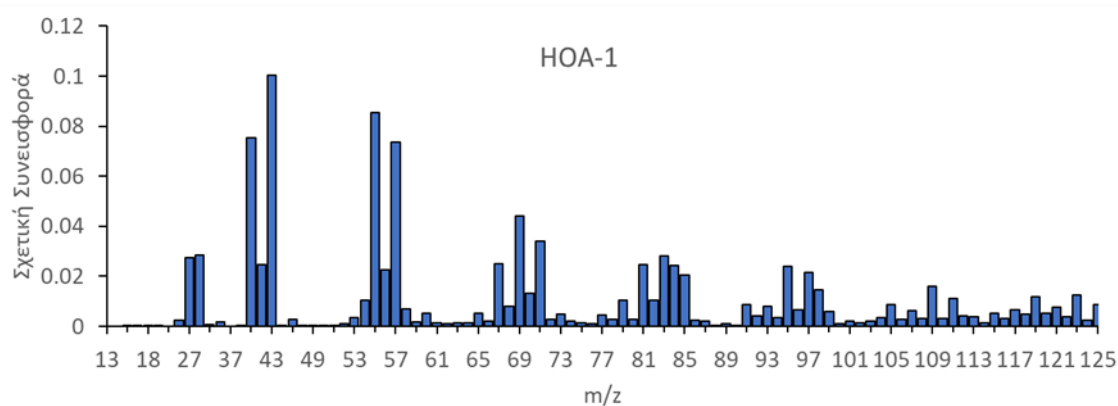
1. Καύσεις υδρογονανθράκων – 1 (Hydrocarbon-like Organic Aerosol – 1, HOA-1)
2. Καύσεις υδρογονανθράκων – 2 (Hydrocarbon-like Organic Aerosol – 2, HOA-2)
3. Παράγοντας σχετιζόμενος με δευτερογενή σχηματισμό οργανικού αερολύματος (Oxidized Organic Aerosol, OOA)

Ακολουθεί η αναλυτική παρουσίαση των πηγών οργανικού αερολύματος κατά τις δύο περιόδους.

2.3.1. Αποτελέσματα για τη χειμερινή περίοδο μετρήσεων

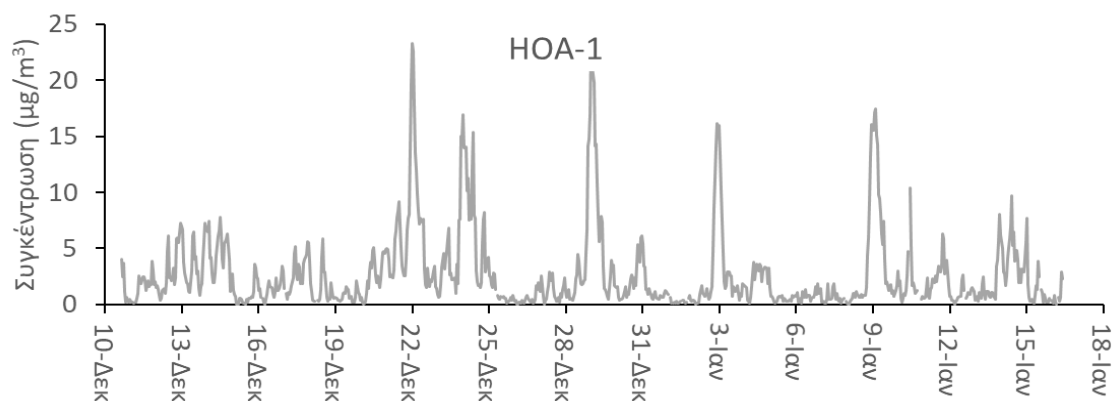
2.3.1.1. Πηγή σχετιζόμενη με καύση υδρογονανθράκων – 1

Η πηγή αποδίδεται σε ρύπους σχετιζόμενους με οργανικά παράγωγα καύσης υδρογονανθράκων (Hydrocarbon-like Organic Aerosol; HOA). Κατά τη χειμερινή περίοδο σχετίζεται κυρίως με άμεσες εκπομπές από την κυκλοφορία οχημάτων αλλά και εκπομπές από καύση πετρελαίου σε συστήματα κεντρικής θέρμανσης. Κυριαρχείται από ιοντικά θραύσματα που προκύπτουν από κορεσμένα αλκάνια, αλκένια και κυκλοαλκάνια [82], με δομή $C_nH_{2n+1}^+$ ($m/z = 29, 43, 57, 71, \dots$) και C_nH_{2n-1} ($m/z = 27, 41, 55, 69, \dots$), όπως φαίνεται στο ακόλουθο φασματικό διάγραμμα.



Σχήμα 35. Προφίλ φάσματος μάζας της πρώτης πηγής που σχετίζεται με καύσεις υδρογονανθράκων (HOA-1).

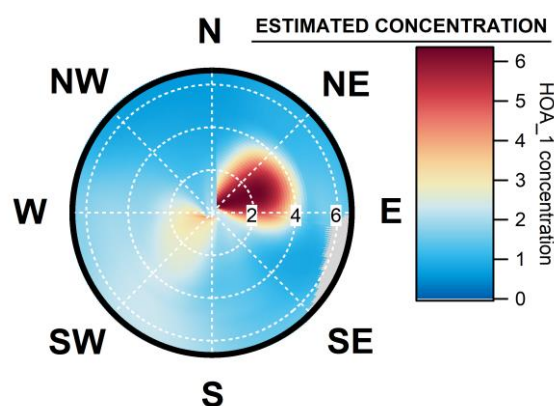
Η χρονοσειρά συνεισφορών της πηγής HOA-1, που παρουσιάζεται στο Σχήμα 36, καταγράφει ισχυρή συσχέτιση με τις ωριαίες συγκεντρώσεις αιθάλης από χρήση ορυκτών καυσίμων (BC_{ff} ; $r = 0,87$), όπως αποτυπώθηκαν στην ίδια θέση μέτρησης (βλ. Ενότητες 2.4 – 2.5), κατά τη χειμερινή περίοδο.



Σχήμα 36. Χρονοσειρά συνεισφορών της πρώτης πηγής που σχετίζεται με καύσεις υδρογονανθράκων (HOA-1).

Παρατηρούνται στη χρονοσειρά πρωινά και νυχτερινά μέγιστα, σχετιζόμενα με τις εκπομπές οργανικών αερολυμάτων κατά τις ώρες κυκλοφοριακής αιχμής (επίσης βλ. Ενότητα 2.5.1, Σχήμα 63), με πρόσθετη ενίσχυση κατά τη νύχτα, λόγω των εκπομπών από συστήματα καυστήρων πετρελαίου που χρησιμοποιούνται για τις ανάγκες οικιακής θέρμανσης.

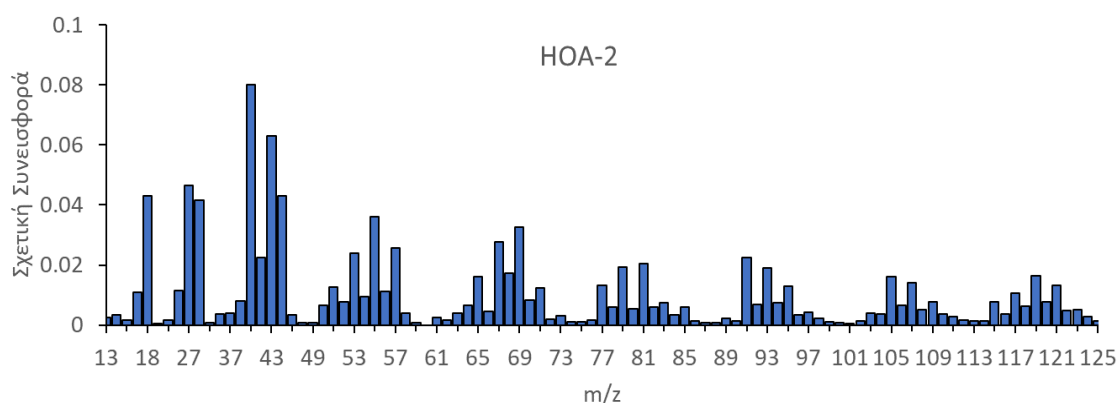
Στο ακόλουθο διάγραμμα παρουσιάζονται αποτελέσματα από τη μη-παραμετρική παλινδρόμηση δεδομένων ανέμου (Non-Parametric Wind Direction, NWR) [83], η οποία είναι αντίστοιχη με τη διπαραμετρική ανάλυση που έχει παρουσιασθεί στο Κεφάλαιο 1. Σε συμφωνία με τα αποτελέσματα της διπαραμετρικής ανάλυσης για την πηγή άμεσης κυκλοφορίας της Ενότητας 1.2.1, αποτυπώνεται ο τοπικός χαρακτήρας της πηγής HOA-1, με υψηλές συγκεντρώσεις να καταγράφονται για χαμηλές ταχύτητες ανέμου (<4 m/s), ενώ επιβεβαιώνεται η επιβάρυνση που σχετίζεται με τον Β-ΒΑ-Α τομέα, στον οποίο βρίσκονται οι κυριότερες οδικές αρτηρίες που οδηγούν στην περιοχή αλλά και το κύριο τμήμα του αστικού ιστού του Λεκανοπεδίου.



Σχήμα 37. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών πηγής HOA-1, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου, κατά τη χειμερινή περίοδο.

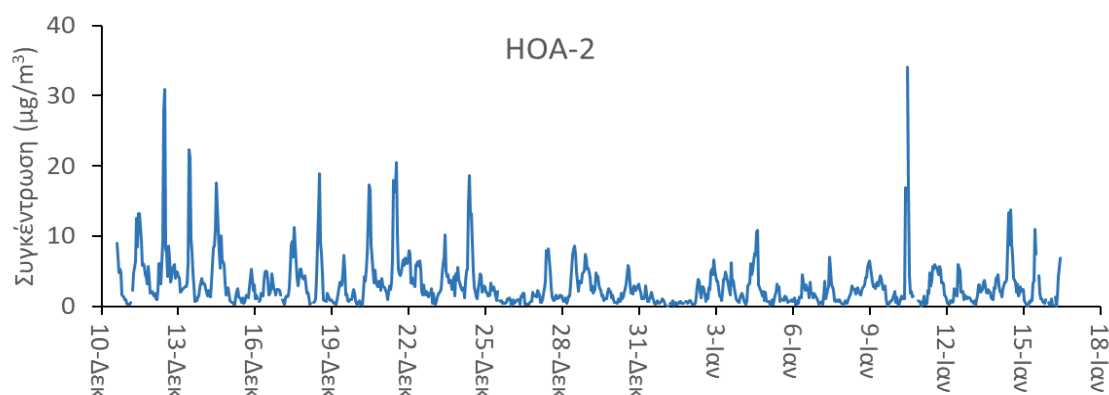
2.3.1.2. Πηγή σχετιζόμενη με καύση υδρογονανθράκων – 2

Η δεύτερη πηγή που ταυτοποιήθηκε για τη χειμερινή περίοδο, σχετίζεται εκ νέου με πρωτογενείς εκπομπές από καύση υδρογονανθράκων, αλλά αποτυπώνει σχετικά διαφοροποιημένες δραστηριότητες εκπομπής. Τα φάσματα μάζας του οργανικού αερολύματος περιλαμβάνουν και πάλι τις σειρές των αλκανίων και αλκενίων, όπως στην πηγή HOA-1. Όμως, τα θραύσματα $m/z = 55$ και $m/z = 57$ διακρίνονται από πολύ μικρότερη ένταση, ενώ παρατηρείται συνεισφορά και του θραύσματος $m/z = 44$ (CO_2^+), που προκύπτει από οργανικά οξέα προερχόμενα από διαδικασίες οξείδωσης στην ατμόσφαιρα, κατά τη μεταφορά των σωματιδίων από τις πηγές στη θέση μέτρησης.



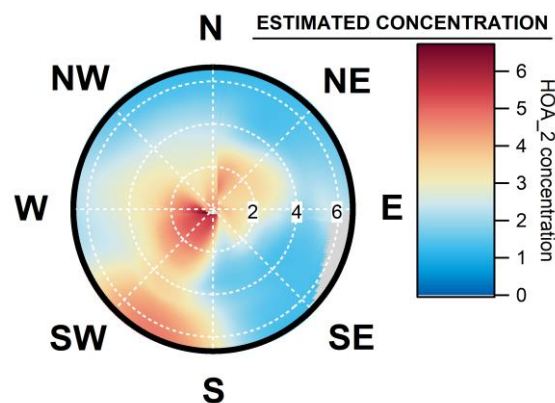
Σχήμα 38. Προφίλ φάσματος μάζας της δεύτερης πηγής που σχετίζεται με καύσεις υδρογονανθράκων (HOA-2).

Η χρονοσειρά των συνεισφορών της πηγής HOA-2, όπως αποτυπώνεται στο Σχήμα 39, κυριαρχείται από κορυφές κατά τη διάρκεια της ημέρας, που χρονικά τοποθετούνται από την πρωινή ώρα αιχμής έως το μεσημέρι (βλ. Ενότητα 2.5.1, Σχήμα 63). Επιπλέον, δεν παρατηρούνται σε αυτήν την περίπτωση μέγιστα κατά τη διάρκεια της νύχτας.



Σχήμα 39. Χρονοσειρά συνεισφορών της δεύτερης πηγής που σχετίζεται με καύσεις υδρογονανθράκων (HOA-2).

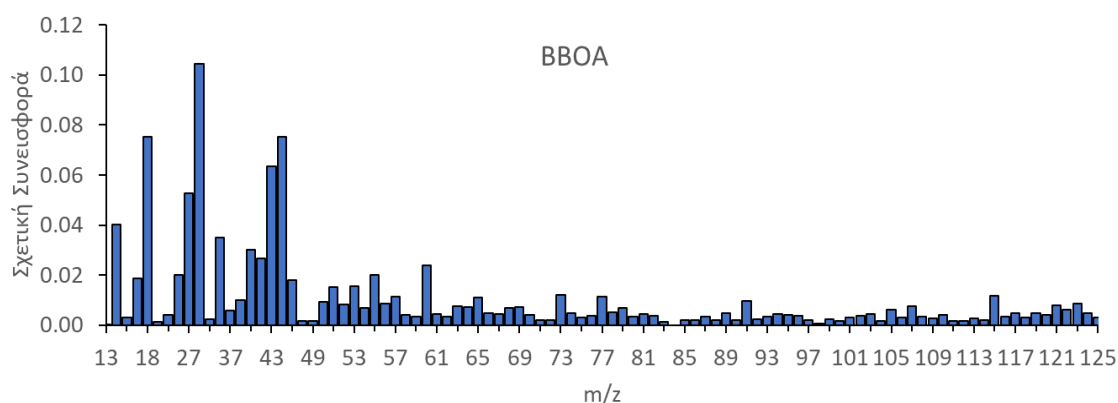
Στην περίπτωση της πηγής HOA-2, το διπαραμετρικό διάγραμμα επίδρασης ανέμου αποτυπώνει διαφορετικούς τομείς προέλευσης του παράγοντα συγκρινόμενο με εκείνο του παράγοντα HOA-1. Πέρα από τον Β-ΒΑ-Α τομέα, ενισχυμένη φαίνεται εδώ και η επίδραση του Ν-ΝΔ-Δ τομέα, δηλαδή της περιοχής του επιβατικού λιμένα. Επιπλέον, πέρα από τις υψηλές συγκεντρώσεις που καταγράφονται για χαμηλές ταχύτητες ανέμου και αναδεικνύουν τον τοπικό χαρακτήρα του παράγοντα, παρατηρείται ισχυρή επίδραση σε συνθήκες υψηλότερων ταχυτήτων από τον Ν-ΝΔ τομέα, που θα μπορούσε να συσχετιστεί με εκπομπές από την κίνηση πλοίων στην ευρύτερη περιοχή [84].



Σχήμα 40. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών πηγής HOA-2, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου, κατά τη χειμερινή περίοδο.

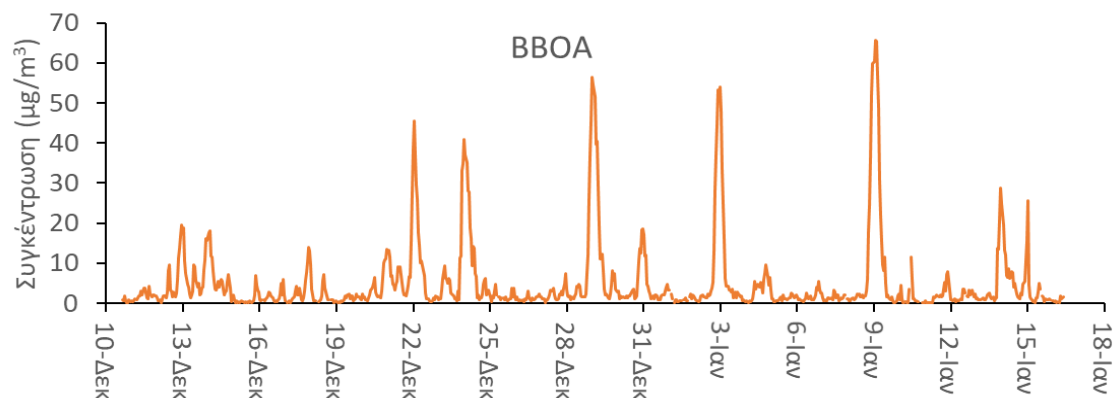
2.3.1.3. Πηγή σχετιζόμενη με καύση βιομάζας

Η πηγή αναγνωρίζεται από τα χαρακτηριστικά θραύσματα $m/z = 60$ ($C_2H_4O_2^+$) και $m/z = 73$ ($C_3H_5O_2^+$), που σχετίζονται με το σάκχαρο λεβογλυκοζάνη, το οποίο προκύπτει από διεργασίες πυρόλυσης της κυτταρίνης, κύριου συστατικού του κυτταρικού τοιχώματος των φυτών και θεωρείται ιχνηθέτης των εκπομπών που προέρχονται από καύσεις ξυλείας σε τζάκια και σόμπες για οικιακή θέρμανση κατά τη χειμερινή περίοδο [40]. Επισημαίνεται η συνεισφορά στο προφίλ της πηγής και του θραύσματος στο $m/z = 44$ (CO_2^+), που σχετίζεται με διεργασίες γρήγορης ατμοσφαιρικής επεξεργασίας (οξειδωση), ακόμα και κατά τη διάρκεια της νύχτας.



Σχήμα 41. Προφίλ φάσματος μάζας της πηγής που σχετίζεται με καύση βιομάζας (BBOA).

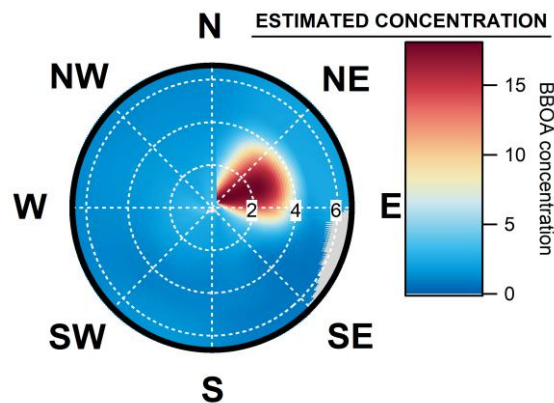
Η χρονοσειρά των συνεισφορών της πηγής οργανικού αερολύματος από καύση βιομάζας (Biomass Burning Organic Aerosol; BBOA), χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλές συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια της νύχτας, με μέσες ωριαίες τιμές που ξεπερνούν ακόμη και τα $60 \mu g m^{-3}$, γεγονός χαρακτηριστικό για το ευρύτερο Λεκανοπέδιο και άλλες ελληνικές πόλεις κατά τη χειμερινή περίοδο [19,85].



Σχήμα 42. Χρονοσειρά συνεισφορών της πηγής που σχετίζεται με καύση βιομάζας (BBOA).

Η πηγή φαίνεται να κυριαρχεί κατά τους χειμερινούς μήνες στον Πειραιά, ιδιαίτερα κατά την εμφάνιση επεισοδίων αιθαλομίχλης, που παρατηρούνται εν γένει στο Λεκανοπέδιο. Επιπλέον, παρουσιάζει ισχυρή συσχέτιση σε ωριαία βάση ($r = 0,95$), με τις συγκεντρώσεις σωματιδίων μαύρου άνθρακα που προέρχονται από καύση βιομάζας (BC_{bb} , βλ. Ενότητες 2.4-2.5), όπως καταγράφονται στην ίδια θέση μέτρησης κατά τη χειμερινή περίοδο.

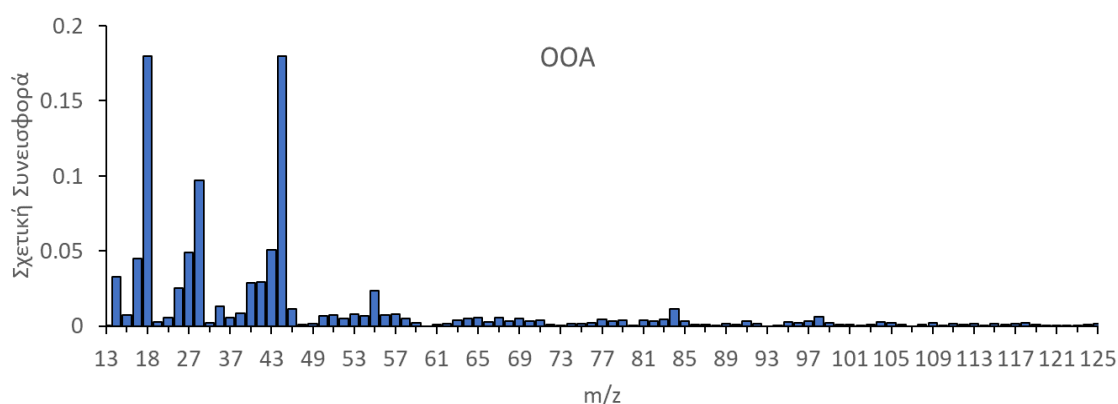
Ο τοπικός, και σχετιζόμενος με τις πυκνοκατοικημένες περιοχές της ευρύτερης περιοχής του Πειραιά και του Λεκανοπεδίου, χαρακτηρισμός της BBOA πηγής υποστηρίζεται και από το Σχήμα 43. Αποτυπώνεται καθαρά ότι οι υψηλές συγκεντρώσεις σχετίζονται με ροές από τον B-BA-A τομέα και εμφανίζονται κατά βάση υπό συνθήκες χαμηλών ταχυτήτων ανέμου που δεν ευνοούν τη διασπορά των ρύπων.



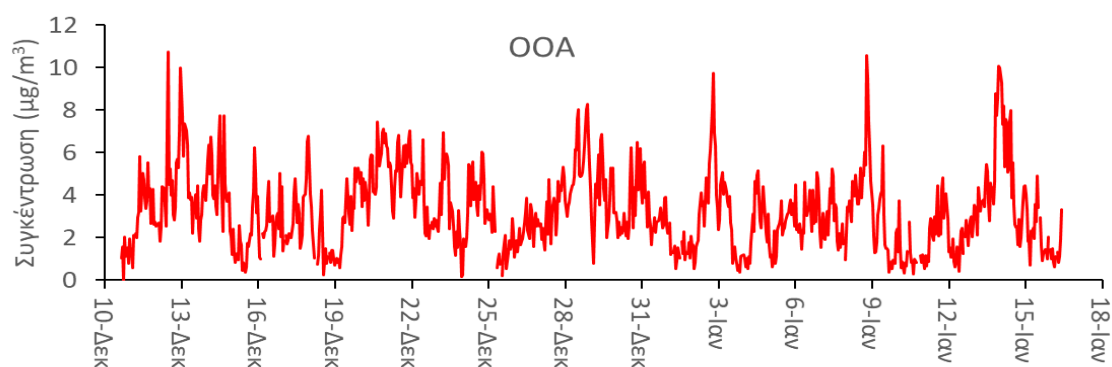
Σχήμα 43. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών πηγής BBOA, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου, κατά τη χειμερινή περίοδο.

2.3.1.4. Παράγοντας σχετιζόμενος με δευτερογενή οργανικά αερολύματα

Ο τέταρτος παράγοντας που συνεισφέρει στο οργανικό αερόλυμα του κλάσματος PM_{10} αντιστοιχεί σε δευτερογενείς διεργασίες σχηματισμού και οξείδωσης των οργανικών σωματιδίων (Oxidized Organic Aerosol, OOA) στην ατμόσφαιρα, που εξελίσσονται σε ευρύ περιοχικό επίπεδο και σχετίζονται με τη μεταφορά αερολυμάτων και πρόδρομων ουσιών σε μεγάλη απόσταση. Ο παράγοντας κυριαρχείται από τα θραύσματα $m/z = 44$ (CO_2^+), $m/z = 28$ (CO^+) και $m/z = 18$ (H_2O^+), άμεσα σχετιζόμενα με τη θραυσματοποίηση οργανικών οξέων και την αφυδάτωσή τους [86], ενώ υπάρχουν και μικρές συνεισφορές στα $m/z = 41$ και $m/z = 43$. Επίσης, οι πολύ μικρές συνεισφορές στα θραύσματα $m/z = 55$ και $m/z = 57$ υποδεικνύουν μακρά ή έντονη ατμοσφαιρική επεξεργασία [87,88].



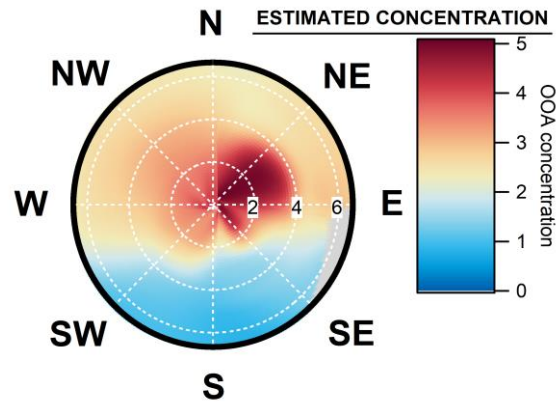
Σχήμα 44. Προφίλ φάσματος μάζας του παράγοντα που σχετίζεται με δευτερογενή οργανικά αερολύματα (OOA).



Σχήμα 45. Χρονοσειρά συνεισφορών του παράγοντα που σχετίζεται με δευτερογενή οργανικά αερολύματα (OOA).

Ο παράγοντας OOA, του οποίου η χρονοσειρά συγκεντρώσεων παρατίθεται στο Σχήμα 45, ακολουθεί κατά κύριο λόγο τη διακύμανση των χαρακτηριστικών συστατικών του δευτερογενούς αερολύματος που προέρχεται από μεταφορά μεγάλης κλίμακας, όπως τα SO_4^{2-} και NH_4^+ (Ενότητα 1.2.5), με τα οποία καταγράφει θετικές συσχετίσεις ($r = 0,57$ και $r = 0,63$, αντίστοιχα). Το διάγραμμα επίδρασης ανέμου παρουσιάζει μεγάλη

διασπορά των ενισχυμένων συνεισφορών σε ολόκληρο τον Βόρειο τομέα, σε συμφωνία με τον περιοχικό χαρακτήρα του παράγοντα και τις παρατηρήσεις της Ενότητας 1.2.5.

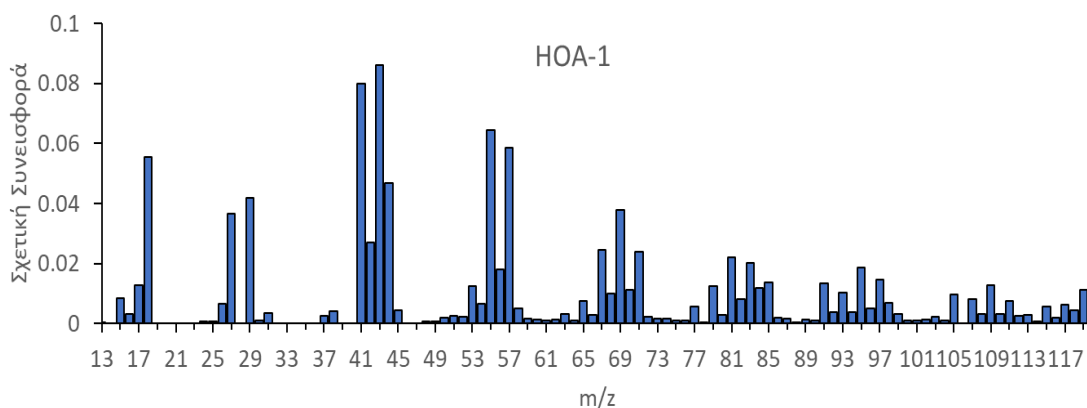


Σχήμα 46. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών παράγοντα OOA, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου, κατά τη χειμερινή περίοδο.

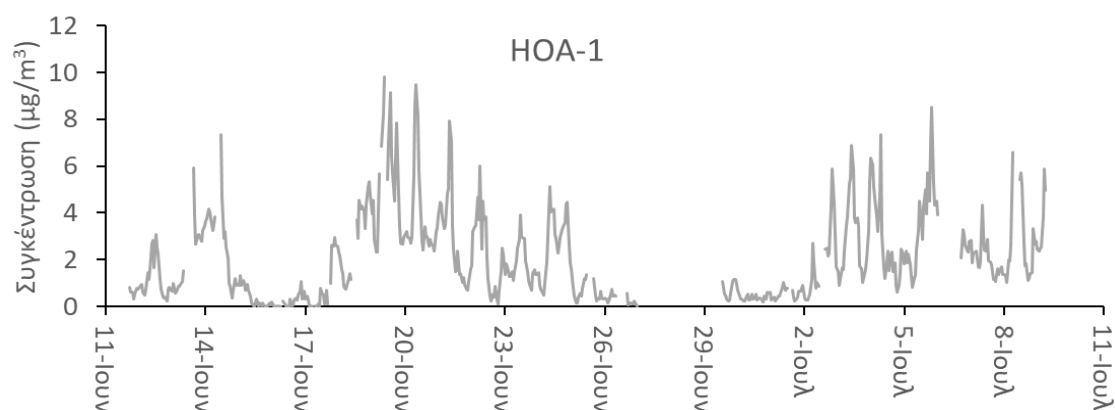
2.3.2. Αποτελέσματα για τη θερινή περίοδο μετρήσεων

2.3.2.1. Καύσεις υδρογονανθράκων – 1

Όπως και κατά τη χειμερινή περίοδο εντατικών μετρήσεων, αποτυπώνεται καθαρά και κατά τη θερινή περίοδο η επίδραση των καύσεων υδρογονανθράκων στο PM_{10} οργανικό αερόλυμα για την περιοχή του Πειραιά. Το φασματικό αποτύπωμα της πηγής που αποδίδεται κυρίως στην κυκλοφορία οχημάτων (HOA-1) φαίνεται στο ακόλουθο σχήμα. Παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με το αντίστοιχο φάσμα για τη HOA-1 πηγή της χειμερινής περιόδου (Ενότητα 2.3.1.1). Κύρια διαφοροποίηση αποτελεί η παρουσία θραυσμάτων ($m/z = 28$, $m/z = 44$) που σχετίζονται με διαδικασίες οξείδωσης, που ενδεχομένως αποδίδονται στην αυξημένη φωτοχημική επεξεργασία κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού.



Σχήμα 47. Προφίλ φάσματος μάζας της πρώτης πηγής που σχετίζεται με καύσεις υδρογονανθράκων (HOA-1).

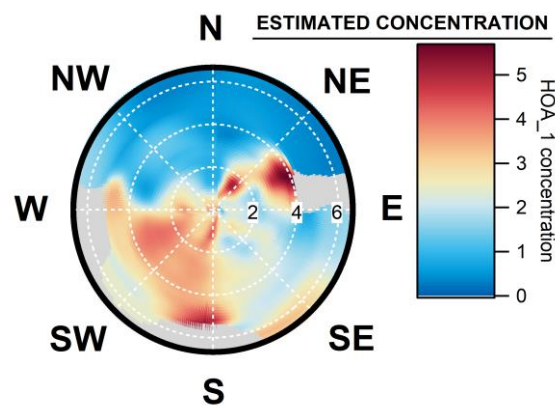


Σχήμα 48. Χρονοσειρά συνεισφορών της πρώτης πηγής που σχετίζεται με καύσεις υδρογονανθράκων (HOA-1).

Η χρονοσειρά συνεισφορών της πηγής που παρατίθεται στο Σχήμα 48, κυριαρχείται από κορυφές κατά τη διάρκεια της ημέρας (επίσης βλ. Ενότητα 2.5.1, Σχήμα 64), που

σχετίζονται με την ιδιαίτερα αυξημένη δραστηριότητα στον επιβατικό λιμένα και στις κύριες οδικές αρτηρίες πέριξ αυτού. Καταγράφεται ελαφρώς περιορισμένη, σε σχέση με τη χειμερινή περίοδο, συσχέτιση των συνεισφορών της πηγής με τις συγκεντρώσεις αιθάλης που προέρχεται από καύση ορυκτών καυσίμων (BC_{ff} ; $r = 0,62$).

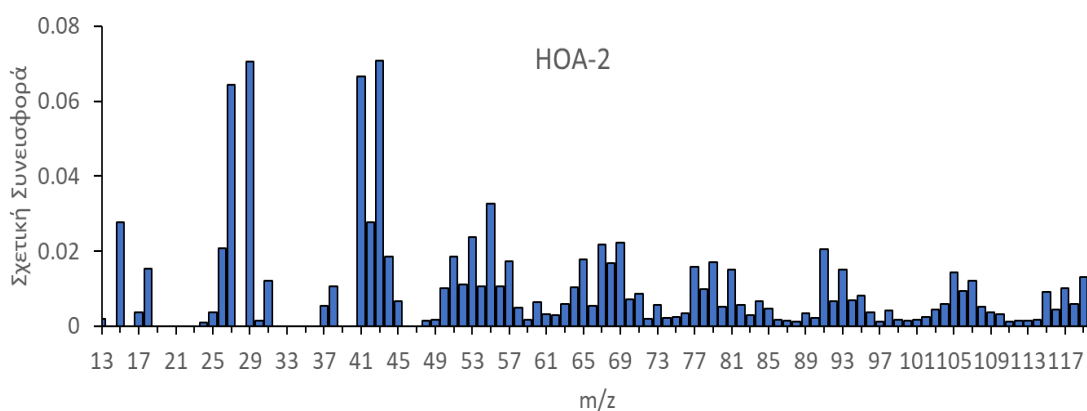
Εξετάζοντας το διπαραμετρικό διάγραμμα επίδρασης ανέμου που ακολουθεί, μπορούν να διακριθούν οι τομείς εκείνοι που συνεισφέρουν περισσότερο στις καταγεγραμμένες συνεισφορές. Παρατηρείται συσχέτιση της πηγής με τον ευρύτερο Δ-ΝΔ-Ν τομέα, σημειώνεται όμως, πως τα μέγιστα των συνεισφορών σχετίζονται πάλι με χαμηλές ταχύτητες ανέμου και τον ΒΑ-Α τομέα, όπου βρίσκονται οι κύριες οδικές αρτηρίες που καταλήγουν στο κέντρο του Πειραιά.



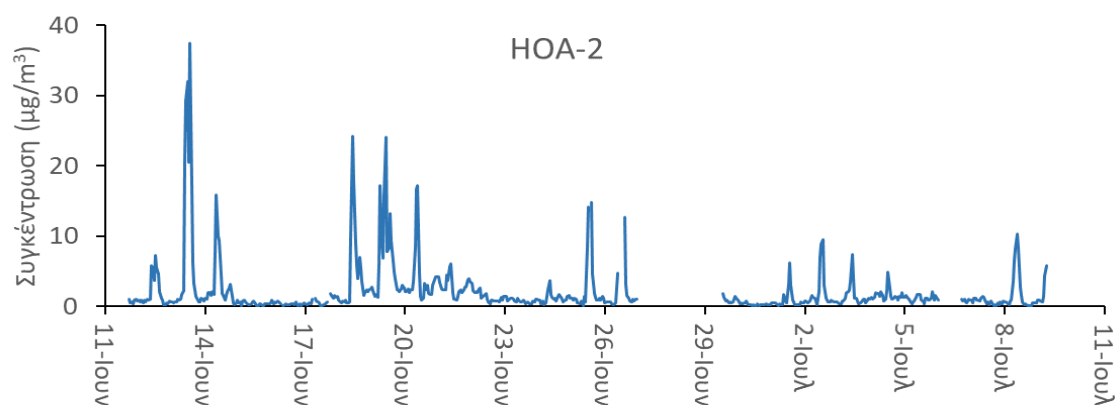
Σχήμα 49. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών πηγής HOA-1, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου, κατά τη θερινή περίοδο.

2.3.2.2. Καύσεις υδρογονανθράκων – 2

Το φάσμα μάζας της δεύτερης πηγής που σχετίζεται με καύσεις υδρογονανθράκων (HOA-2), κατά τη θερινή περίοδο, απεικονίζεται επόμενο σχήμα. Το αποτύπωμα της πηγής παρουσιάζει πολλές ομοιότητες, ως προς τη σχετική συνεισφορά των ιοντικών θραυσμάτων, με τον αντίστοιχο παράγοντα HOA-2 που ανιχνεύθηκε κατά τη χειμερινή περίοδο (Ενότητα 2.3.1.2). Χαρακτηρίζεται από τις υψηλότερες σχετικές συνεισφορές των $m/z = 27$ και $m/z = 29$, έναντι των χαμηλότερων στις θέσεις $m/z = 55$ και $m/z = 57$, σε σύγκριση με τα κυρίαρχα για τους πρωτογενείς υδρογονάνθρακες θραύσματα $m/z = 41$ και $m/z = 43$, συμπεριφορά που έχει διαπιστωθεί και για χαρακτηριστικά φάσματα πηγών που σχετίζονται με εκπομπές πλοίων [84].



Σχήμα 50. Προφίλ φάσματος μάζας της δεύτερης πηγής που σχετίζεται με καύσεις υδρογονανθράκων (HOA-2).

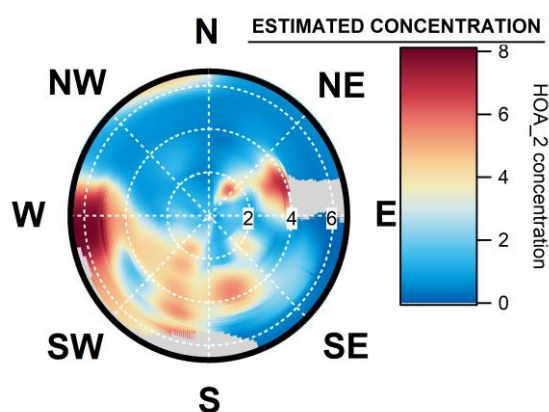


Σχήμα 51. Χρονοσειρά συνεισφορών της δεύτερης πηγής που σχετίζεται με καύσεις υδρογονανθράκων (HOA-2).

Οι χρονοσειρές συνεισφορών που καταγράφηκαν, κατά τη θερινή περίοδο, για την πηγή HOA-2, εμφανίζονται στο Σχήμα 51. Ο παράγοντας παρουσιάζει υψηλές κορυφές κοντά στο μεσημέρι που ενδεχομένως σχετίζονται με εκπομπές από την ευρύτερη λιμενική ζώνη που μεταφέρονται στη θέση αποδέκτη κατά την ανάπτυξη του

συστήματος της θαλάσσιας αύρας κατά τη διάρκεια της ημέρας (βλ. Ενότητα 2.5.1, Σχήμα 64). Σημειώνονται κάποιες ιδιαίτερα υψηλές ωριαίες συγκεντρώσεις, που ενδεχομένως υποδεικνύουν εκπομπές ναυτιλιακού χαρακτήρα.

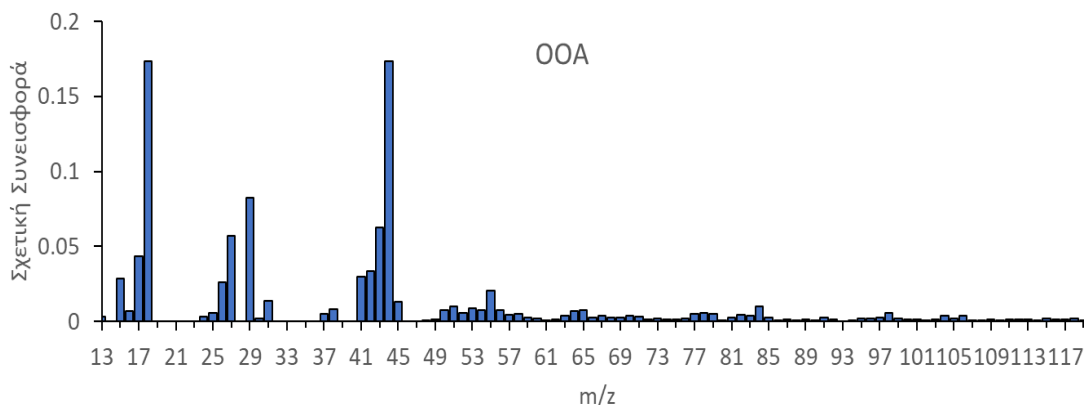
Το διπαραμετρικό διάγραμμα επίδρασης ανέμου για την πηγή HOA-2 υποστηρίζει τον μικτό χαρακτηρισμό της, μιας και οι υψηλότερες συγκεντρώσεις σχετίζονται με τον δυτικό τομέα, τη θέση δηλαδή του λιμένα του Πειραιά. Σημειώνεται βέβαια πως σχετικά αυξημένες συγκεντρώσεις παρατηρούνται, όπως και στην περίπτωση του παράγοντα HOA-1, και για τον BA-A τομέα, γεγονός που αντανάκλα τη μεθοδολογική δυσκολία διαχωρισμού των δύο παραγόντων εξαιτίας της συνάφειας του φασματικού τους αποτυπώματος. Αξίζει να σημειωθεί πως οι αυξημένες συνεισφορές από τα Δυτικά, σχετίζονται με υψηλότερες ταχύτητες ανέμου, υποδεικνύοντας την επίδραση της συνολικής λιμενικής ζώνης.



Σχήμα 52. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών πηγής HOA-2, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου, κατά τη θερινή περίοδο.

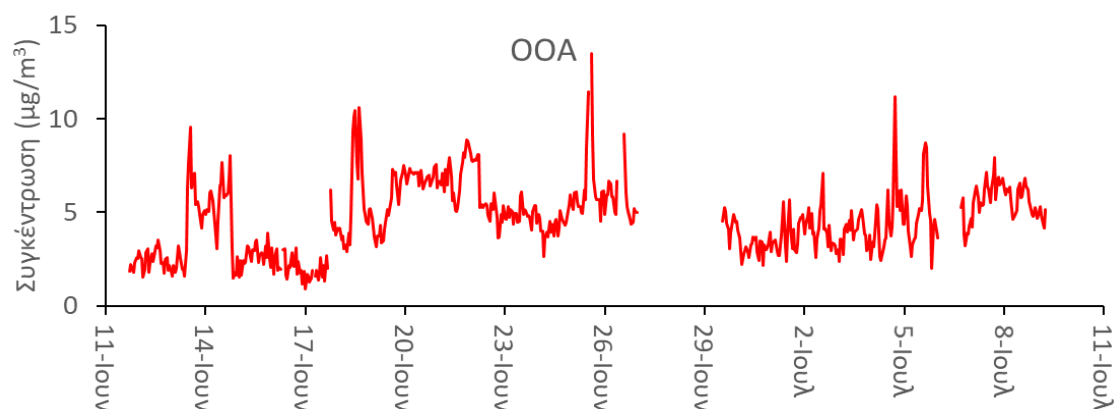
2.3.2.3. Παράγοντας σχετιζόμενος με δευτερογενή οργανικά αερολύματα

Για τη θερινή περίοδο, ο παράγοντας που σχετίζεται με δευτερογενή σχηματισμό οργανικών σωματιδίων (ΟΟΑ) αποτυπώνεται φασματικά στο ακόλουθο σχήμα. Το εν λόγω φάσμα εμφανίζει την τυπική συμπεριφορά οξειδωμένων οργανικών σωματιδίων και έχει ισχυρή συσχέτιση με το φάσμα μάζας του παράγοντα ΟΟΑ, που βρέθηκε κατά τη χειμερινή περίοδο και περιγράφεται στην Ενότητα 2.3.1.4.



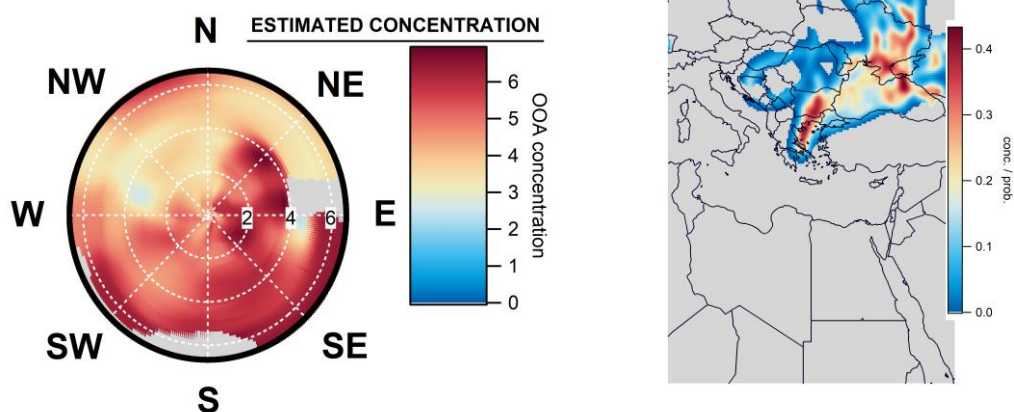
Σχήμα 53. Προφίλ φάσματος μάζας του παράγοντα που σχετίζεται με δευτερογενή οργανικά αερολύματα (ΟΟΑ).

Η χρονοσειρά συνεισφορών του ΟΟΑ παράγοντα που παρατίθεται στη συνέχεια συμφωνεί ως προς τη γενική της συνδιακύμανση, με τις χρονοσειρές συγκεντρώσεων SO_4^{2-} ($r = 0,64$) και NH_4^+ ($r = 0,65$), σε αντιστοιχία με τη χειμερινή περίοδο. Ο παράγοντας επομένως αποδίδεται σε δευτερογενείς διεργασίες σχηματισμού οργανικού αερολύματος που υποβοηθούνται από την αυξημένη φωτοχημική δραστηριότητα κατά τη διάρκεια του καλοκαιριού, καθώς και από τη μεταφορά από απομακρυσμένες περιοχές στη θέση-αποδέκτη.



Σχήμα 54. Χρονοσειρά συνεισφορών του παράγοντα που σχετίζεται με δευτερογενή οργανικά αερολύματα (ΟΟΑ).

Η συνεισφορά κάθε τομέα διεύθυνσης ανέμου, όπως φαίνεται στο διπαραμετρικό διάγραμμα επίδρασης του ακόλουθου σχήματος, φαίνεται να είναι ομοιογενής για τον ΟΟΑ παράγοντα, υποδεικνύοντας ένα σταθερά υψηλό υπόβαθρο, σε συμφωνία με τον περιοχικό χαρακτήρα του. Επίσης, εξετάζοντας την επίδραση των ρετροπορειών αερίων μαζών που φθάνουν στη θέση μέτρησης μέσω του διαγράμματος PSCF για το 75^ο εκατοστημόριο των συνεισφορών, αποτυπώνεται η ευρύτερη προέλευση των υψηλών συνεισφορών δευτερογενούς οργανικού αερολύματος από τις περιοχές των Βαλκανίων και της Ανατολικής Ευρώπης, σε συμφωνία και με τα ευρήματα της Ενότητας 1.2.5.

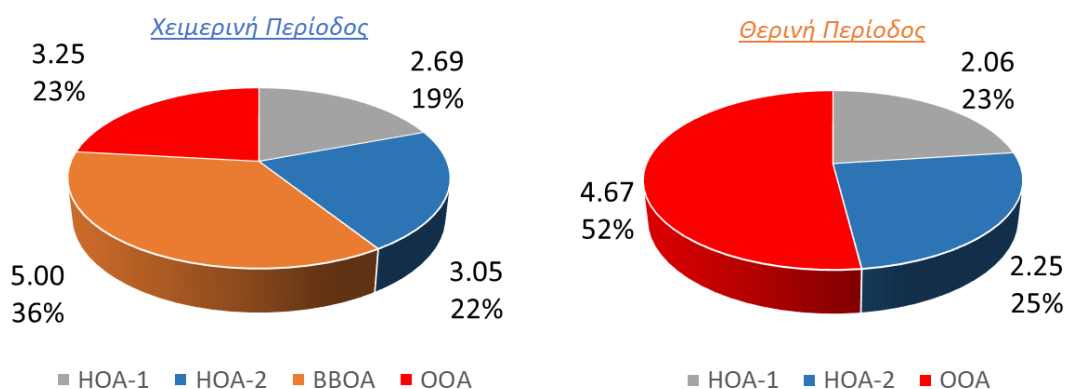


Σχήμα 55. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών παράγοντα ΟΟΑ, με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (αριστερά) και διάγραμμα PSCF για το 75^ο εκατοστημόριο των συνεισφορών (δεξιά), κατά τη θερινή περίοδο.

2.4. Εποχική διακύμανση συνεισφοράς πηγών οργανικού αερολύματος και αιθάλης

2.4.1. Οργανικό Αερόλυμα

Σε συνέχεια της κατηγοριοποίησης πηγών οργανικού αερολύματος (Ενότητα 2.3), εξετάζεται η εποχική συμπεριφορά των πηγών/παραγόντων που καθορίζουν τις συγκεντρώσεις του PM_{10} οργανικού αερολύματος στη θέση μέτρησης Π-1. Συγκρίνοντας τις δύο μηνιαίες περιόδους εντατικών μετρήσεων, παρατηρείται μείωση των συνολικών επιπέδων συγκεντρώσεων ΟΑ κατά τη θερινή περίοδο, σε σύγκριση με τη χειμερινή περίοδο όπου υπάρχει πρόσθετη επιβάρυνση λόγω των εκπομπών από την οικιακή θέρμανση.



Σχήμα 56. Μέση καθαρή ($\mu g m^{-3}$) και ποσοστιαία συνεισφορά (%) των πηγών/παραγόντων οργανικού αερολύματος κατά τις δύο περιόδους εντατικών μετρήσεων.

Στο Σχήμα 56 παρουσιάζονται οι μέσες συνεισφορές κάθε πηγής/παραγόντα ΟΑ ανά περίοδο. Σημαντική διαφορά αποτελεί η αναγνώριση από το μοντέλο μιας επιπλέον πηγής σωματιδιακών ρύπων κατά τη χειμερινή περίοδο (BBOA – καύση βιομάζας για ανάγκες θέρμανσης), όταν και αναδεικνύεται ως η πιο σημαντική πηγή για το οργανικό αερόλυμα συνεισφέροντας το 36% της συγκέντρωσης μάζας. Επισημαίνεται ότι αντίστοιχο ποσοστό, της τάξης του 33% κατά μέσο όρο, συνεισφέρουν στο ΟΑ και οι παράγοντες που σχετίζονται με την καύση βιομάζας κατά τους χειμερινούς μήνες και έχουν αναγνωρισθεί για το αστικό υπόβαθρο της Αθήνας [19]. Η εδώ παρατηρούμενη μέση συνεισφορά της καύσης βιομάζας στο οργανικό αερόλυμα είναι επίσης συγκρίσιμη με τη μέση συνεισφορά του αντίστοιχου παράγοντα στα $PM_{2.5}$ κατά την ψυχρή περίοδο του έτους (Ενότητα 1.2.3). Από την ανάλυση δεν προέκυψε ξεχωριστός παράγοντας BBOA για τη θερινή περίοδο, καθώς σε αυτήν οι εκπομπές που σχετίζονται με καύση βιομάζας φθάνουν στον σταθμό μετά από σημαντική ατμοσφαιρική επεξεργασία και ενδεχομένως εντάσσονται στο κλάσμα του οξειδωμένου οργανικού αερολύματος [45].

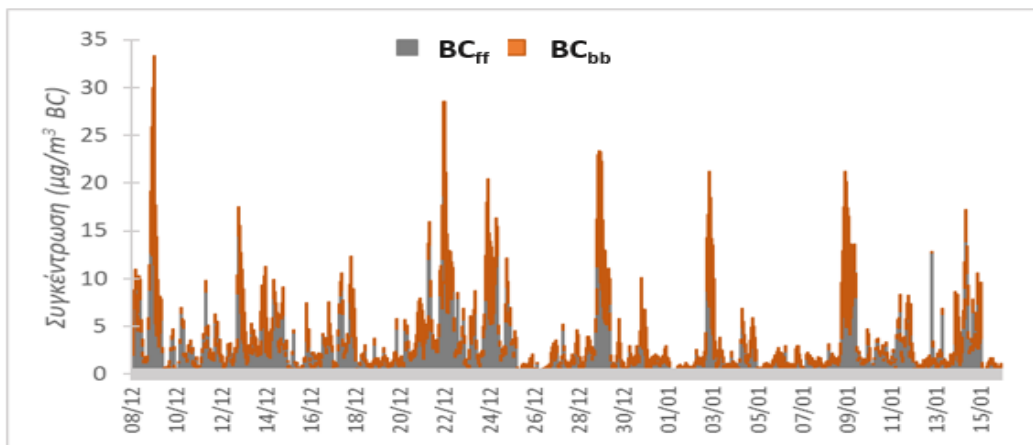
Τη δεύτερη μεγαλύτερη συνεισφορά κατά τη χειμερινή περίοδο έχουν τα οξειδωμένα οργανικά σωματίδια που σχετίζονται με δευτερογενείς διεργασίες και συνεισφέρουν κατά μέσο όρο 23% στο ολικό οργανικό αερόλυμα. Ακολουθούν οι δύο παράγοντες που σχετίζονται με καύσεις υδρογονανθράκων, με τον HOA-1 να συνεισφέρει 19%, κοντά στον μέσο όρο συνεισφοράς κατά τη χειμερινή περίοδο από παρατηρήσεις στο κέντρο της Αθήνας [19]. Το υπόλοιπο 22% της συνεισφοράς αποδίδεται στον παράγοντα HOA-2 που κατά την ανάλυση της Ενότητας 2.3.1.2 φαίνεται να εμπεριέχει αυξημένη επιβάρυνση που οφείλεται στη λιμενική δραστηριότητα [89].

Κατά τη θερινή περίοδο παρατηρείται, πέραν της απουσίας του BBOA παράγοντα, μείωση στις μέσες συνεισφορές συγκέντρωσης των δύο πρωτογενών πηγών που εξακολουθούν να είναι παρούσες, των HOA-1 και HOA-2. Ωστόσο, οι δυο παράγοντες ενισχύουν ελαφρώς τη συνεισφορά τους στις μέσες συγκεντρώσεις του θερινού οργανικού αερολύματος, ανερχόμενες στο 23% και 25%, αντίστοιχα, αν και οι καθαρές συνεισφορές του μειώνονται. Δεδομένου ότι δεν αναμένεται, ειδικά την περίοδο αυτή, μείωση της δραστηριότητας πέριξ του λιμένα, η μείωση των καθαρών συνεισφερόμενων συγκεντρώσεων πιθανώς σχετίζεται με παράγοντες δυναμικής της ατμόσφαιρας. Η αύξηση της ποσοστιαίας συνεισφοράς του δευτερογενή παράγοντα, η οποία κυριαρχεί με 52% και παράλληλη αύξηση της μέσης του συγκέντρωσης σε σχέση με τη χειμερινή περίοδο, αποδίδεται κυρίως στο αυξημένο σχηματισμό δευτερογενών οργανικών σωματιδίων μέσω φωτοχημικών διεργασιών κατά τη θερμή περίοδο [42].

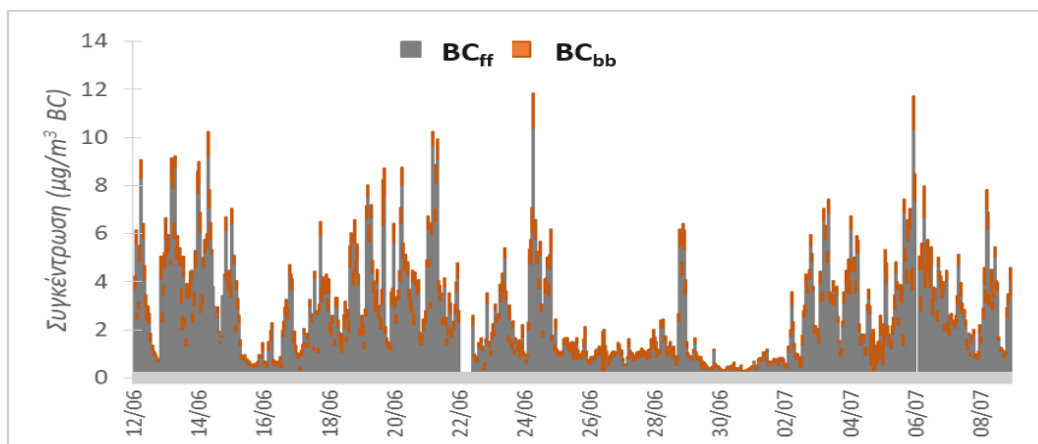
2.4.2. Αιθάλη

Η κατηγοριοποίηση των πηγών αιθάλης πραγματοποιείται σε αιθάλη από καύση ορυκτών καυσίμων (BC_{ff}) και αιθάλη από καύση βιομάζας (BC_{bb}). Η ποσοτικοποίηση της συνεισφοράς των πηγών πραγματοποιείται σε βάση λεπτού, με το βασικό διάστημα στάθμισης για την παρουσίαση των αποτελεσμάτων να καθορίζεται σε 1 ώρα. Η ανάλυση πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια των δυο περιόδων εντατικών μετρήσεων (χειμερινή – θερινή), οι οποίες είναι εκ των προτέρων γνωστό ότι παρουσιάζουν σημαντική διαφοροποίηση στην ένταση και κατανομή των συγκεκριμένων πηγών.

Στα ακόλουθα διαγράμματα παρουσιάζονται οι χρονοσειρές συγκεντρώσεων BC , όπως διαμορφώνονται από την υπέρθεση των συνεισφορών των δύο πηγών.



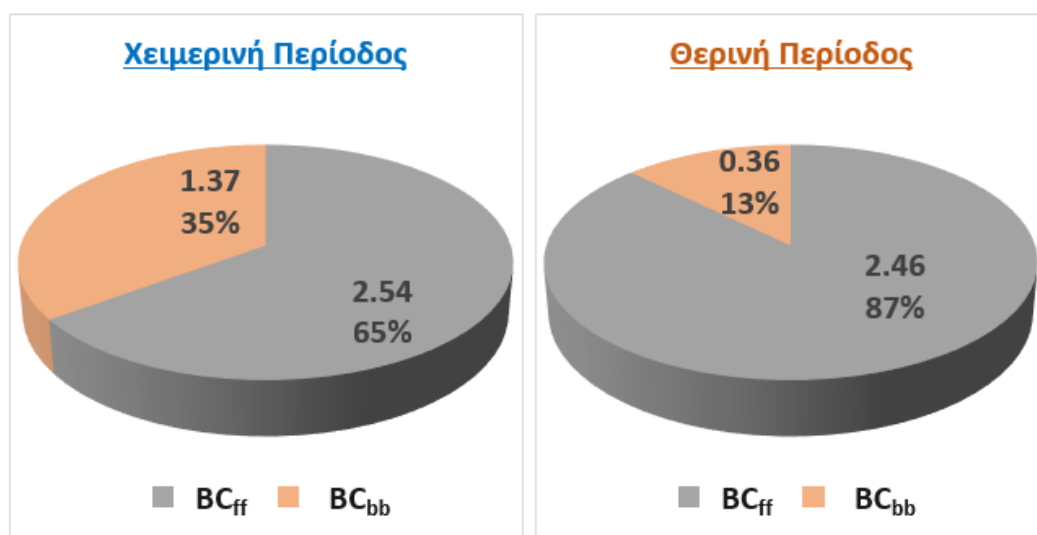
Σχήμα 57. Χρονοσειρές ωριαίων συγκεντρώσεων BC , όπως προκύπτουν από τη σύνθεση των συνεισφορών των πηγών που σχετίζονται με καύση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας (BC_{ff} , BC_{bb}), για τη χειμερινή περίοδο μετρήσεων.



Σχήμα 58. Χρονοσειρές ωριαίων συγκεντρώσεων BC , όπως προκύπτουν από τη σύνθεση των συνεισφορών των πηγών που σχετίζονται με καύση ορυκτών καυσίμων και βιομάζας (BC_{ff} , BC_{bb}), για τη θερινή περίοδο μετρήσεων.

Παρατηρείται, ότι κατά τη χειμερινή περίοδο καταγράφονται κατά περίπτωση ιδιαίτερα υψηλές ωριαίες τιμές συγκέντρωσης BC που υπερβαίνουν τα $30 \mu\text{g m}^{-3}$. Τα συγκεκριμένα επίπεδα, που παρατηρούνται κατά το διάστημα των νυχτών κυρίως του Δεκεμβρίου ευρύτερα στην περιοχή του Λεκανοπεδίου είναι από τα υψηλότερα αναφερόμενα σε Ευρωπαϊκές πόλεις [49,90,91], και καθώς αποδίδονται κυρίως στη συνεισφορά BC_{bb} , επιβεβαιώνουν τη σημαντική επίδραση της πηγής τόσο στα επίπεδα αιθάλης, όσο και στα συνολικά λεπτά σωματίδια. Στην περίπτωση του παρόντος έτους μετρήσεων, όπου τα συνολικά μέσα επίπεδα $PM_{2.5}$ χαρακτηρίζονται ως μέτρια-χαμηλά για την περιοχή του Πειραιά, η χειμερινή πηγή καύσης βιομάζας μπορεί να επηρεάσει σε σημαντικό βαθμό τη μέση ετήσια συγκέντρωση (Κεφάλαιο 1).

Κατά τη θερινή περίοδο, τα ολικά επίπεδα BC είναι χαμηλότερα και κατά κύριο λόγο διαμορφώνονται από τις συνεισφορές BC_{ff} , που παρουσιάζουν σημαντική διακύμανση κατά τη διάρκεια της ημέρας, ανάλογη της έντασης πηγών εκπομπής. Αντίθετα, οι συγκεντρώσεις BC_{bb} εμφανίζουν μικρή διακύμανση κατά τη θερινή περίοδο.



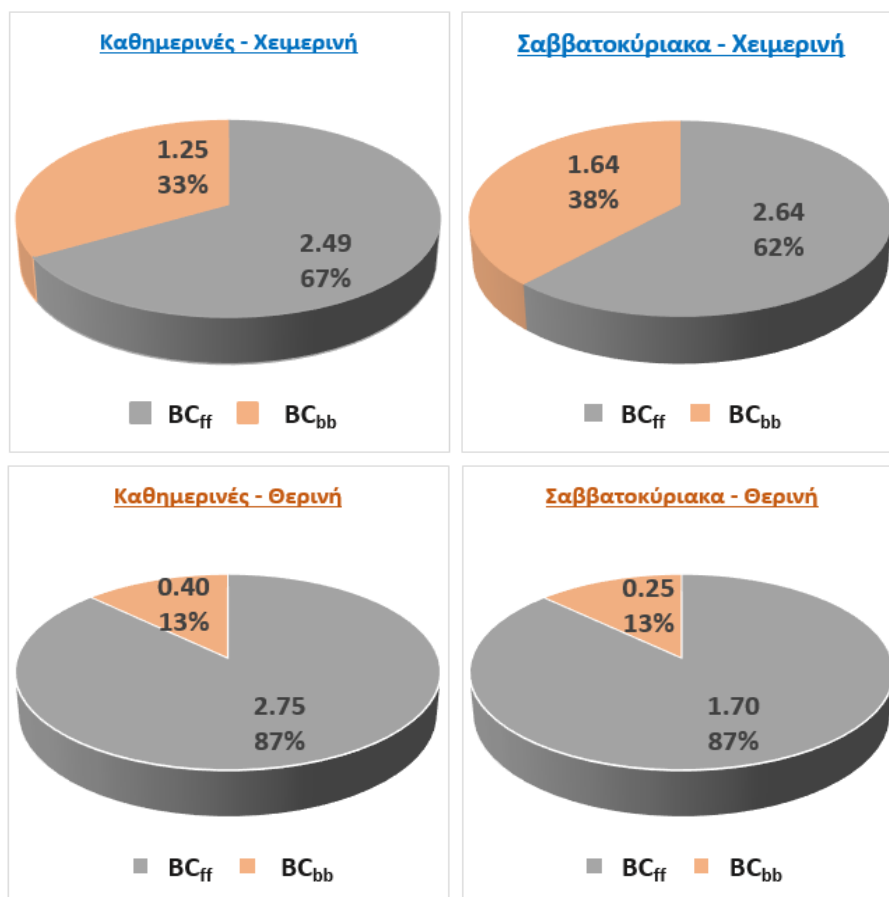
Σχήμα 59. Μέση καθαρή ($\mu\text{g m}^{-3}$) και ποσοστιαία συνεισφορά (%) κλασμάτων BC που οφείλονται σε καύση ορυκτών καυσίμων (BC_{ff}) και καύση βιομάζας (BC_{bb}), κατά τις δύο περιόδους εντατικών μετρήσεων.

Η εποχική διακύμανση των μέσων επιπέδων και των αντίστοιχων συνεισφορών παρουσιάζεται διαφορετική για τα δύο κλάσματα αιθάλης (Σχήμα 59). Συγκεκριμένα, ενώ τα μέσα επίπεδα BC_{ff} παραμένουν σχετικά σταθερά μεταξύ των περιόδων, η αύξηση των επιπέδων BC_{bb} είναι ιδιαίτερα ισχυρή κατά τη χειμερινή περίοδο. Η μέση συγκέντρωση BC_{ff} κατά τη θερινή περίοδο ($2,46 \mu\text{g m}^{-3}$) είναι μειωμένη κατά 3% σε σχέση με τη χειμερινή ($2,54 \mu\text{g m}^{-3}$), διαφορά μη-στατιστικά σημαντική στο επίπεδο εμπιστοσύνης 95% ($p = 0,13$). Όπως έχει αναφερθεί, οι εκπομπές των σωματιδίων στοιχειακού άνθρακα που απαρτίζουν την αιθάλη αποδίδονται σε συνδυασμό πηγών – οδικών, ναυτιλιακών και οικιακών από καύση πετρελαίου – με διαφορετικά

χαρακτηριστικά εποχικής διακύμανσης, με αποτέλεσμα τη σχετική εξισορρόπηση των επιπέδων BC_{ff} μεταξύ των δύο περιόδων.

Αντίθετα, η μέση συγκέντρωση BC_{bb} της θερινής περιόδου είναι κατά 74% μειωμένη σε σχέση με τα υψηλά χειμερινά επίπεδα ($1,37 \mu\text{g m}^{-3}$), διαφορά η οποία είναι στατιστικά σημαντική σε επίπεδο εμπιστοσύνης 99% ($p < 0,01$). Η μέση συγκέντρωση BC_{bb} κατά τη θερινή περίοδο ($0,36 \mu\text{g m}^{-3}$) διαμορφώνεται στα μέσα επίπεδα υποβάθρου περιοχής, καθώς όπως έχει αναφερθεί αποδίδεται κυρίως στην περιοχική μεταφορά αερολυμάτων από καύση βιομάζας σε απομακρυσμένες περιοχές.

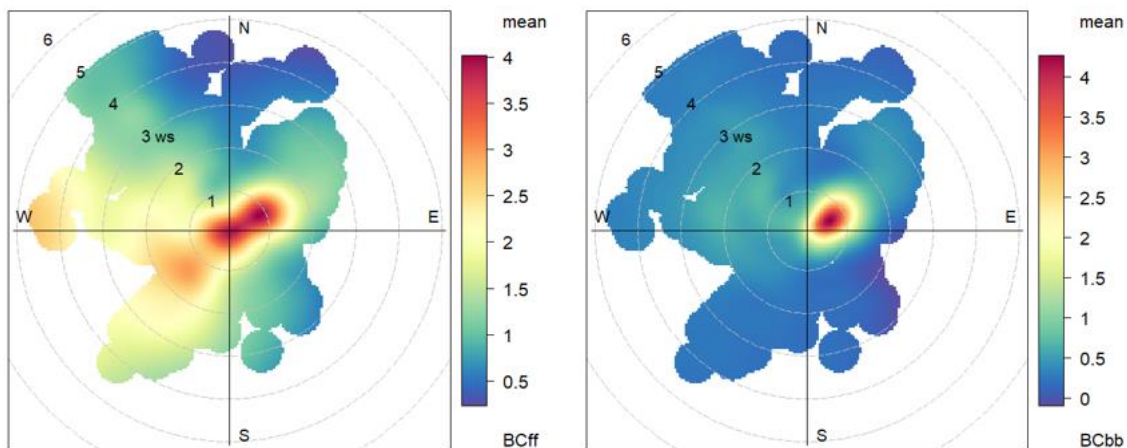
Η συνεισφορά του κλάσματος από την καύση βιομάζας κατά τη χειμερινή περίοδο ανέρχεται σε 35%, ποσοστό συγκρίσιμο με τα παρατηρούμενα σε αστικούς σταθμούς πυκνοκατοικημένων περιοχών που δέχονται επίδραση από εκπομπές οικιακής θέρμανσης [92]. Συνδυαστικά για τις δύο περιόδους, η μέση συνεισφορά του κλάσματος BC_{bb} στην ολική συγκέντρωση αιθάλης ανέρχεται σε 25%, ποσοστό αξιοσημείωτο και συγκρίσιμο με τη μέση ετήσια συνεισφορά που καταγράφεται σε μακροχρόνια βάση από το ΕΑΑ στο κέντρο της Αθήνας (22%) [49,93,94].



Σχήμα 60. Μέση καθαρή ($\mu\text{g m}^{-3}$) και ποσοστιαία συνεισφορά (%) κλασμάτων BC που οφείλονται σε καύση ορυκτών καυσίμων (BC_{ff}) και καύση βιομάζας (BC_{bb}), ανά καθημερινές/Σαββατοκύριακα και χειμερινή/θερινή περίοδο.

Στο Σχήμα 60 εξετάζεται η διακύμανση των συνεισφορών πηγών αιθάλης σε εβδομαδιαία βάση. Παρατηρείται κατά τη χειμερινή περίοδο αύξηση των επιπέδων κατά τη διάρκεια των Σαββατοκύριακων. Η αύξηση είναι μεγαλύτερη για την αιθάλη από καύση βιομάζας (31%) σε σχέση με την αιθάλη από καύση ορυκτών καυσίμων (6%). Η αύξηση των εκπομπών από καύση βιομάζας κατά τη διάρκεια των Σαββατοκύριακων έχει παρατηρηθεί και σε άλλες περιπτώσεις και γενικά έχει αποδοθεί στην κατ' επιλογή (recreational) καύση ξυλείας από τους κατοίκους, πέρα από τις άμεσες ανάγκες για οικιακή θέρμανση [47,95,96], η οποία εντείνεται ιδιαίτερα κατά την περίοδο των Χριστουγέννων. Η αύξηση των επιπέδων BC_{ff} αποδίδεται, επίσης, στο ότι μεγάλο τμήμα της χειμερινής περιόδου μετρήσεων καλύπτεται από την περίοδο των εορτών, όπου υπάρχει σημαντική κυκλοφορία οχημάτων και κατά τις μη-εργάσιμες ημέρες. Κατά τη θερινή περίοδο η εβδομαδιαία διαφοροποίηση για το κλάσμα BC_{ff} είναι σημαντική (38% χαμηλότερη κατά τα Σαββατοκύριακα, $p < 0,01$). Τα επίπεδα BC_{bb} παραμένουν γενικά χαμηλά κατά τη θερινή περίοδο, στην περιοχή των συγκεντρώσεων υποβάθρου περιοχής [97], και η εβδομαδιαία διακύμανση τους δεν αξιολογείται.

Ο τοπικός χαρακτήρας των πηγών αιθάλης κατά τη χειμερινή περίοδο και η ενίσχυση των επιπέδων τους, ιδίως κατά την επικράτηση συνθηκών χαμηλής ταχύτητας ανέμου και άπνοιας, γίνεται πιο εμφανής από την εξέταση των διπαραμετρικών διαγραμμάτων επίδρασης ανέμου [24]. Η διαθεσιμότητα ωριαίων τιμών συγκέντρωσης επιτρέπει την αποτελεσματικότερη ιχνηλάτηση των χωρικών αποτυπωμάτων των επί μέρους εκπομπών (σε σχέση με την αντίστοιχη ανάλυση στο Κεφάλαιο 1, όπου χρησιμοποιούνται μέσες ημερήσιες συνεισφορές).

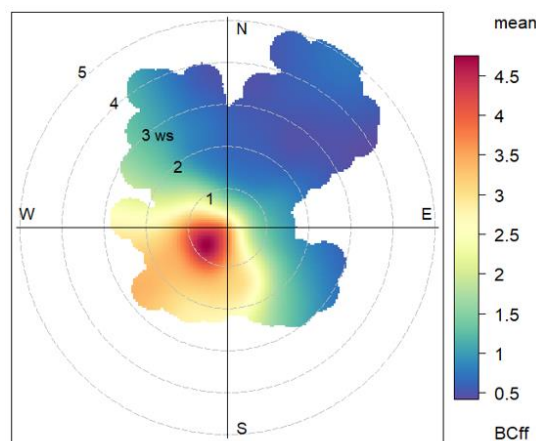


Σχήμα 61. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών ($\mu g\ m^{-3}$) των πηγών BC που σχετίζονται με καύση ορυκτών καυσίμων (BC_{ff} - αριστερά) και καύση βιομάζας (BC_{bb} - δεξιά), με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (χειμερινή περίοδος).

Για την αιθάλη από καύση βιομάζας (BC_{bb}) παρατηρείται ενίσχυση για ασθενείς ροές από τον ΒΑ τομέα, γεγονός που υποδηλώνει την επίδραση των εκπομπών από κατοικημένες περιοχές προς την ευρύτερη περιοχή του Πειραιά και γειτονικές περιοχές του Λεκανοπεδίου. Αντίστοιχη επίδραση υπάρχει και για το κλάσμα BC_{ff} , αλλά με

μεγαλύτερη διασπορά υποδεικνύοντας την επίδραση ευρύτερων κυκλοφοριακών εκπομπών στην περιοχή αλλά και εκπομπών που σχετίζονται με τη λιμενική δραστηριότητα.

Σε αντιδιαστολή με τη χειμερινή περίοδο, κατά τη θερινή περίοδο είναι σαφής η επίδραση στα επίπεδα BC_{ff} (που διαμορφώνουν κατά σχεδόν 90% τις συνολικές συγκεντρώσεις αιθάλης) του ΝΔ τομέα, υποδεικνύοντας τη επίδραση εκπομπών από πλοία και από την κυκλοφορία οχημάτων πέριξ του λιμανιού, υποβοηθούμενη από την επικράτηση συνθηκών θαλάσσιας αύρας. Το αντίστοιχο διάγραμμα για το κλάσμα BC_{bb} , λόγω της μη-τοπικής επίδρασης είναι λιγότερο ενδεικτικό και δεν περιλαμβάνεται.

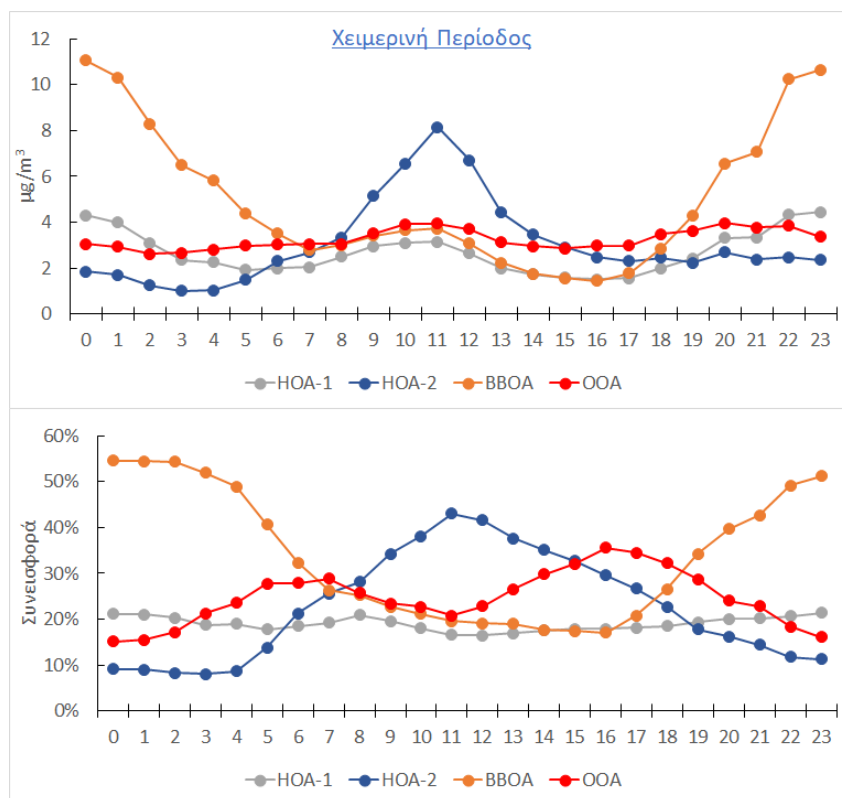


Σχήμα 62. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφοράς ($\mu\text{g m}^{-3}$) της πηγής BC που σχετίζεται με καύση ορυκτών καυσίμων (BC_{ff}), με τη διεύθυνση και ταχύτητα ανέμου (θερινή περίοδος).

2.5. Ημερήσια διακύμανση συνεισφοράς πηγών οργανικού αερολύματος και αιθάλης – Ταυτοποίηση ωρών αιχμής

2.5.1. Οργανικό Αερόλυμα

Η μέση ημερήσια διακύμανση των συνεισφορών των πηγών του οργανικού αερολύματος παρατίθεται στα Σχήματα 63 και 64, για τη χειμερινή και τη θερινή περίοδο, αντίστοιχα. Κατά τη χειμερινή περίοδο, είναι ενδεικτική η τυπική ημερήσια διακύμανση του παράγοντα καύσης βιομάζας (BBOA), με ωριαίες τιμές που ξεπερνούν τα $10 \mu\text{g m}^{-3}$ κατά μέσο όρο στο χρονικό διάστημα από 22:00 το βράδυ έως 01:00 μετά τα μεσάνυχτα. Κατά τις ώρες αυτές, η συνεισφορά του BBOA παράγοντα στο συνολικό οργανικό αερόλυμα υπερβαίνει το 50%. Οι συγκεντρώσεις BBOA παραμένουν χαμηλές κατά τη διάρκεια της ημέρας, φτάνοντας στις ελάχιστες μέσες τιμές κατά τις πρώτες απογευματινές ώρες (13:00-16:00) με μέση συνεισφορά που δεν ξεπερνά το 18%, πριν αρχίσουν και πάλι να ανεβαίνουν μετά τις 18:00.



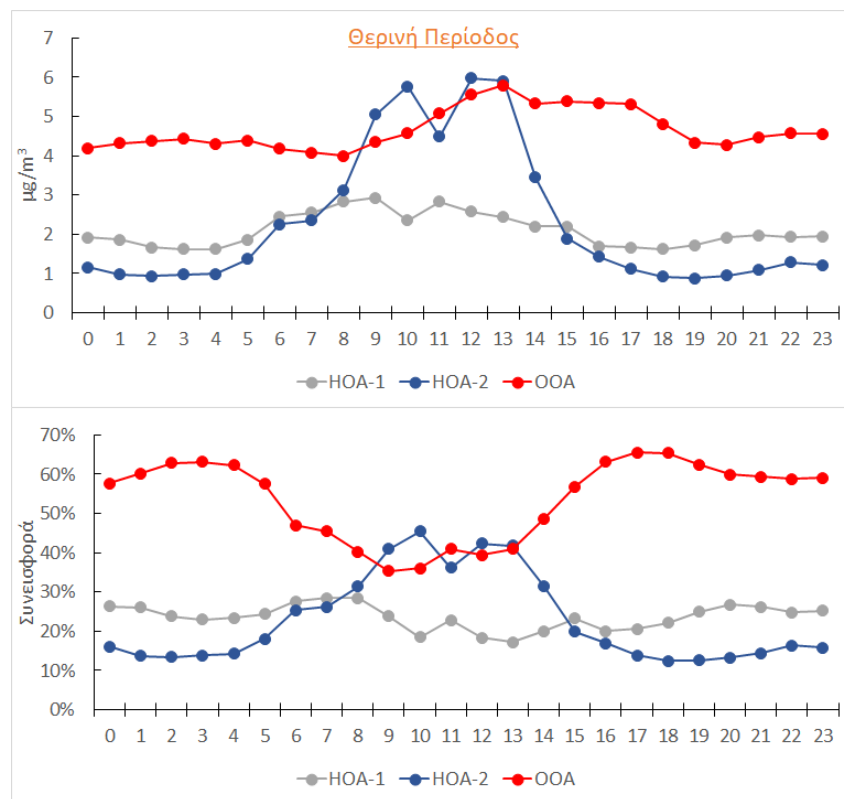
Σχήμα 63. Μέση ωριαία διακύμανση καθαρών και ποσοστιαίων συνεισφορών των 4 πηγών/παραγόντων οργανικού αερολύματος, κατά τη χειμερινή περίοδο.

Αντίθετα, δικόρυφη μέση ωριαία διακύμανση κατά τη διάρκεια του εικοσιτετράωρου παρουσιάζει η πηγή HOA-1. Παρουσιάζεται τοπικό μέγιστο συγκεντρώσεων τις πρωινές ώρες (10:00), με μέγιστη ποσοστιαία συνεισφορά στο 20% του οργανικού αερολύματος δύο ώρες νωρίτερα (08:00), ενδεικτική της κυκλοφορίας οχημάτων. Οι μέγιστες

συγκεντρώσεις καταγράφονται και πάλι κατά τη διάρκεια της νύχτας, ως συνδυασμός των εκπομπών από την οδική κυκλοφορία, των εκπομπών από συστήματα κεντρικής θέρμανσης αλλά και της συρρίκνωσης του στρώματος ανάμιξης που περιορίζει τη διασπορά των ρύπων κοντά στο έδαφος.

Ο παράγοντας HOA-2 παρουσιάζει μέγιστες συγκεντρώσεις και ποσοστιαία συνεισφορά (43%) κοντά στο μεσημέρι, αποτυπώνοντας τη μεταφορά στη θέση μέτρησης εκπομπών από την περιοχή του λιμανιού κατά τη συχνή ανάπτυξη αέριων ροών από τον τομέα του Σαρωνικού, σε αυτό το χρονικό διάστημα στην περιοχή του Πειραιά [98].

Τέλος, ο ΟΟΑ παράγοντας εμφανίζει λιγότερο έντονη ημερήσια διακύμανση, καθώς οι καταγραφόμενες συγκεντρώσεις παραμένουν σχετικά σταθερές σε όλο τον ημερήσιο κύκλο, με μικρή μόνο άνοδο κατά τις μεσημβρινές ώρες, ως αποτέλεσμα της αυξημένης φωτοχημικής δραστηριότητας καθώς και της κάθετης ανάμιξης μεταφερόμενων αερολυμάτων κατά την περίοδο μέγιστης ανάπτυξης του οριακού στρώματος.



Σχήμα 64. Μέση ωριαία διακύμανση καθαρών και ποσοστιαίων συνεισφορών των 3 πηγών/παραγόντων οργανικού αερολύματος, κατά τη θερινή περίοδο.

Για τον δευτερογενή παράγοντα (OOA) η εικόνα παραμένει παρόμοια και κατά τη διάρκεια της θερινής περιόδου, με τα υψηλά μεταμεσημβρινά επίπεδα να εμμένουν για μεγαλύτερο διάστημα, λόγω της εντονότερης και παρατεταμένης ηλιοφάνειας. Ο

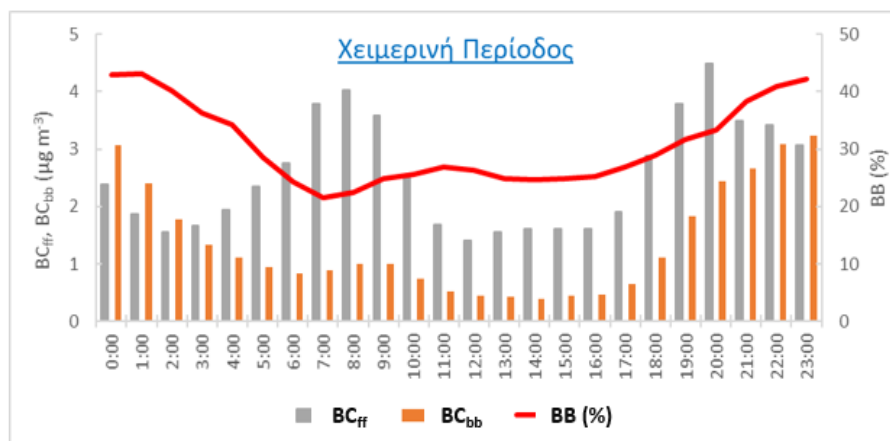
παράγοντας ΟΟΑ κυριαρχεί και κατά τη διάρκεια της νύχτας, με τη μέση ποσοστιαία συνεισφορά κατά τις ώρες 22:00 – 04:00 να διαμορφώνεται στο 60%, αντανakλώντας έτσι την ηπιότερη τοπική δραστηριότητα κατά το χρονικό διάστημα αυτό.

Η αύξηση των μέσων ωριαίων συνεισφορών ΗΟΑ-1 τις καλοκαιρινές ημέρες αρχίζει να καταγράφεται από τις 06:00, με μέγιστη τιμή στις 09:00, ενώ ο παράγοντας παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ποσοστιαία συνεισφορά στο οργανικό αερόλυμα κατά το ενδιάμεσο χρονικό διάστημα (07:00-08:00), με μέσες τιμές μεγαλύτερες του 28%, καταδεικνύοντας έτσι τη συσχέτισή του με την πρωινή ώρα κυκλοφοριακής αιχμής. Για τον ΗΟΑ-2 παράγοντα, που αποδίδεται κυρίως στη λιμενική και ναυτιλιακή δραστηριότητα, μέγιστες συγκεντρώσεις και συνεισφορές που αγγίζουν ή και ξεπερνούν το 40%, παρουσιάζονται αργά το πρωί και κατά το μεσημέρι, παράλληλα με την ανάπτυξη του συστήματος της θαλάσσιας αύρας, που μεταφέρει εκπομπές από την ευρύτερη λιμενική περιοχή.

2.5.2. Αιθάλη

Η μέση ημερήσια διακύμανση των συγκεντρώσεων BC_{ff} και BC_{bb} , καθώς και του ποσοστού συνεισφοράς της καύσης βιομάζας (BB%) απεικονίζεται στα Σχήματα 65 και 67, για τις δύο εντατικές περιόδους μετρήσεων. Είναι σαφής η διαφοροποίηση μεταξύ των δύο κλασμάτων και της σχετικής επίδρασης των αντίστοιχων πηγών. Οι συγκεντρώσεις BC_{ff} παρουσιάζουν τυπικούς δικόρυφους κύκλους, οι οποίοι συμπίπτουν με τις ώρες κυκλοφοριακής αιχμής και υποδηλώνουν την επίδραση εκπομπών από την κυκλοφορία οχημάτων [99]. Το διάστημα του πρωινού μεγίστου των άμεσων εκπομπών BC από την κυκλοφορία εντοπίζεται μεταξύ 07:00 και 10:00, ενώ κατά τη θερινή περίοδο φαίνεται ότι ξεκινά μια ώρα νωρίτερα (06:00, τοπική ώρα). Οι συγκεντρώσεις εξασθενούν στις επόμενες ώρες, σε μεγαλύτερο βαθμό από ότι εξασθενεί ο κυκλοφοριακός φόρτος, λόγω της ανόδου του στρώματος ανάμιξης και της ενίσχυσης των συνθηκών ατμοσφαιρικής διασποράς [64].

Τα επίπεδα ενισχύονται εκ νέου κατά τις απογευματινές ώρες κυκλοφοριακής αιχμής [25]. Η άνοδος είναι πιο έντονη κατά τη χειμερινή περίοδο, τόσο λόγω της αναμενόμενης μεγάλης ενίσχυσης της κυκλοφοριακής έντασης κατά την περίοδο των εορτών, όσο και λόγω του ότι το στρώμα ανάμιξης διαμορφώνεται γενικά σε χαμηλότερα επίπεδα, απ' ότι το καλοκαίρι. Τα επίπεδα διατηρούνται υψηλά έως τις πρώτες πρωινές ώρες, λόγω της καθόδου του στρώματος ανάμιξης που παγιτεύει τα εκπεμπόμενα σωματίδια, ενώ πρέπει επίσης να λαμβάνεται υπόψη και η πρόσθετη επίδραση από καύση πετρελαίου για οικιακή θέρμανση κατά την ψυχρή περίοδο.

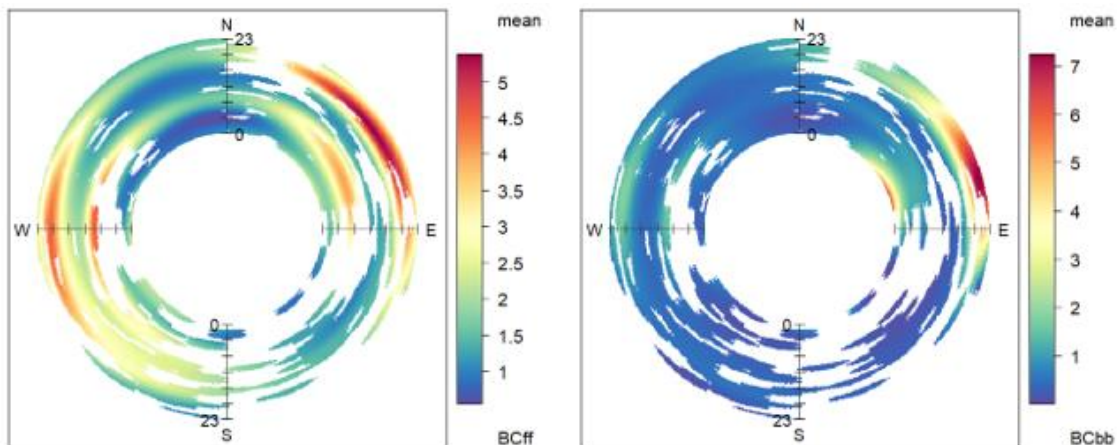


Σχήμα 65. Μέση ωριαία διακύμανση κατά τη διάρκεια της ημέρας, των συγκεντρώσεων BC_{ff} , BC_{bb} και της ποσοστιαίας συνεισφοράς καύσης βιομάζας (BB), κατά τη χειμερινή περίοδο.

Ο ημερήσιος κύκλος του κλάσματος BC_{bb} είναι μονοκόρυφος, με χαμηλές συγκεντρώσεις καθ' όλη τη διάρκεια της ημέρας και πολύ μεγάλη ενίσχυση κατά τις νυχτερινές ώρες, με μέγιστο στο διάστημα 23:00 με 01:00, όταν και κορυφώνεται η ένταση των εκπομπών από καύση ξυλείας για οικιακή θέρμανση. Σε αυτό το διάστημα η μέση συνεισφορά της καύσης βιομάζας στις συγκεντρώσεις αιθάλης υπερβαίνει το

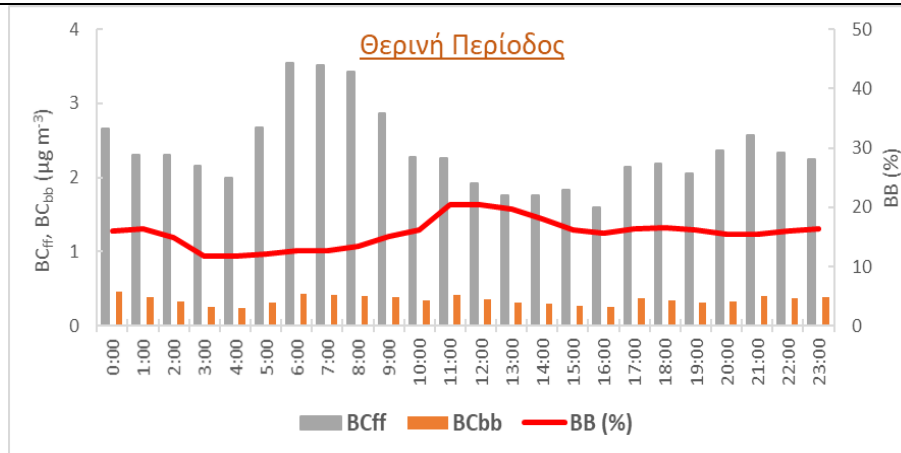
40%, ενώ στο 9% των συνολικών ωρών μέτρησης υπερβαίνει το 50% και κατά περίπτωση ακόμα και το 90%. Είναι επίσης χαρακτηριστικό ότι η μέση ωριαία συνεισφορά διατηρείται μεγαλύτερη του 20% καθ' όλη τη διάρκεια της μέρας (σε αντίθεση με τη θερινή περίοδο όπου κατά κανόνα παραμένει χαμηλότερη του 20%), υποδεικνύοντας κυρίως ανακυκλοφορία των σωματιδίων BC_{bb} στην ευρύτερη περιοχή.

Στα δακτυλιοειδή (annular) ροδογράμματα [100] του Σχήματος 66 παρουσιάζεται η διακύμανση των συγκεντρώσεων BC_{ff} , BC_{bb} , κατά τη διάρκεια της χειμερινής περιόδου, ανάλογα με τη διεύθυνση του ανέμου και την ώρα της ημέρας. Η ώρα του 24-ωρου αντιστοιχεί στην ακτινική διεύθυνση των διαγραμμάτων. Για το κλάσμα BC_{ff} παρατηρείται διασύνδεσή με τις διευθύνσεις που έχουν εντοπισθεί στο Σχήμα 61, για τις περιόδους της ημέρας όπου επικρατούν υψηλές εκπομπές από καύσεις (κυκλοφορία οχημάτων, πετρέλαιο θέρμανσης). Η βραδινή ενίσχυση ξεκινά νωρίτερα και δεν εκτείνεται πέρα από τα μεσάνυχτα, κάτι που αντίθετα είναι εμφανές για το κλάσμα BC_{bb} . Και από αυτή την ανάλυση, η βραδινή ενίσχυση των επιπέδων BC_{bb} συσχετίζεται με την BA-A περιοχή του σταθμού.



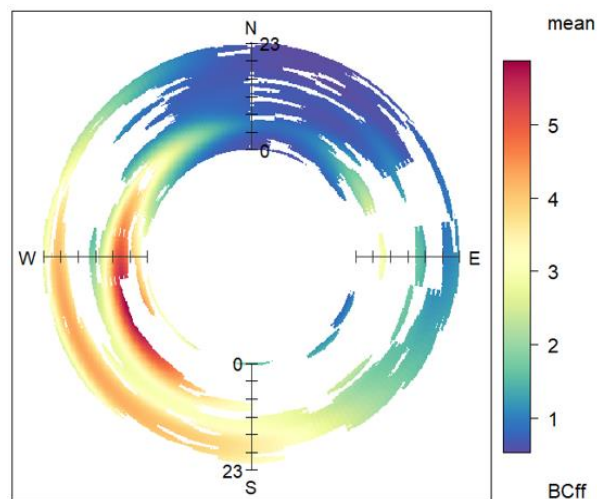
Σχήμα 66. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών ($\mu\text{g m}^{-3}$) των πηγών BC που σχετίζονται με καύση ορυκτών καυσίμων (BC_{ff} - αριστερά) και βιομάζας (BC_{bb} - δεξιά), με τη διεύθυνση του ανέμου και την ώρα της ημέρας (ακτινική διεύθυνση), κατά τη χειμερινή περίοδο.

Στη θερινή περίοδο, για τις συγκεντρώσεις BC_{ff} , παρατηρείται εκ νέου ο σχετιζόμενος με τις κυκλοφοριακές εκπομπές δίκυκλος κύκλος. Ωστόσο, επισημαίνεται ότι η μείωση των συγκεντρώσεων κατά τις μεσημβρινές και απογευματινές ώρες είναι αναλογικά μικρότερη σε σχέση με τη χειμερινή περίοδο, παρότι οι ατμοσφαιρικές διαδικασίες ανάμιξης είναι ευνοϊκότερες κατά τις αντίστοιχες ώρες της θερινής περιόδου. Η θερινή βραχυπρόθεσμη διακύμανση των συγκεντρώσεων BC_{bb} , όπως αναφέρθηκε, δεν παρουσιάζει κάποιο ιδιαίτερο προφίλ και κατά κανόνα κυμαίνεται σε επίπεδα συγκεντρώσεων υποβάθρου περιοχής.



Σχήμα 67. Μέση ωριαία διακύμανση κατά τη διάρκεια της ημέρας, των συγκεντρώσεων BC_{ff} , BC_{bb} και της ποσοστιαίας συνεισφοράς καύσης βιομάζας (BB), κατά τη θερινή περίοδο.

Η επίδραση των εκπομπών από δραστηριότητες στην ευρύτερη περιοχή του λιμανιού, κατά τη θερινή περίοδο είναι εμφανής για το κλάσμα BC_{ff} στο Σχήμα 68. Η ενίσχυση των συγκεντρώσεων είναι εντονότερη κυρίως κατά τις πρωινές ώρες, αλλά εμμένει σε όλη τη διάρκεια της ημέρας.



Σχήμα 68. Διπαραμετρικό διάγραμμα συσχέτισης συνεισφορών ($\mu\text{g m}^{-3}$) των πηγών BC που σχετίζονται με καύση ορυκτών καυσίμων (BC_{ff}), με τη διεύθυνση του ανέμου και την ώρα της ημέρας (ακτινική διεύθυνση), κατά τη θερινή περίοδο.

3. Γενικά συμπεράσματα και προτάσεις

Σκοπός του έργου ήταν η πραγματοποίηση εξειδικευμένων μετρήσεων και χημικών αναλύσεων για τον χαρακτηρισμό της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην περιοχή του Πειραιά. Τα δεδομένα που προέκυψαν εξετάστηκαν με χρήση κατάλληλων μεθόδων για τον χαρακτηρισμό και την αποτίμηση της συνεισφοράς των διαφορετικών πηγών, με έμφαση στα λεπτά αιωρούμενα σωματίδια και τα ανθρακούχα συστατικά που τα απαρτίζουν κατά μεγάλο ποσοστό (οργανικό αερόλυμα, αιθάλη). Ο σχεδιασμός των μετρήσεων στόχευσε στον χαρακτηρισμό των χρονικών διακυμάνσεων, τόσο σε μακροπρόθεσμη (ετήσια διάρκεια προγράμματος μετρήσεων) όσο και σε βραχυπρόθεσμη (μετρήσεις σε ωριαία ανάλυση) βάση, ενώ πραγματοποιήθηκε και ο χαρακτηρισμός της χωρικής διακύμανσης στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά, για τους βασικούς αέριους και σωματιδιακούς ρύπους.

Τα αποτελέσματα και συμπεράσματα που προέκυψαν και αποτυπώνονται στις βάσεις δεδομένων και τα παραδοτέα, αποτελούν σημαντική βάση αναφοράς για την κατάσταση και τη δυναμική των συνθηκών ποιότητας της ατμόσφαιρας στην περιοχή, ιδιαίτερα εν όψει των υπό εξέλιξη και προγραμματιζόμενων έργων υποδομής και ανάπτυξης στον Πειραιά (π.χ. μετρό, τραμ, επέκταση λιμανιού), τα οποία μπορούν να έχουν σημαντικό περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

Τα κύρια γενικά συμπεράσματα, όπως προκύπτουν από το σύνολο των παραδοτέων στις τρεις φάσεις του έργου και από τη γενική επισκόπηση των αποτελεσμάτων, συνοψίζονται ως ακολούθως:

1 – ΧΩΡΙΚΗ ΚΑΛΥΨΗ ΔΙΚΤΥΟΥ

Ο χαρακτηρισμός της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στην περιοχή του Πειραιά υπήρξε, σε διαχρονική βάση, δυσανάλογα περιορισμένος εάν ληφθεί υπόψη το μέγεθος και η πυκνότητα του πληθυσμού της περιοχής, καθώς και η πληθώρα πρωτογενών πηγών ρύπανσης που την επηρεάζουν. Η συγκεκριμένη παρατήρηση ισχύει τόσο ως προς τη λειτουργία σταθερών σταθμών μέτρησης στην περιοχή όσο και ως προς την πραγματοποίηση εξειδικευμένων μετρήσεων σε ερευνητικό επίπεδο. Το δίκτυο του ΕΔΠΑΡ στην περιοχή περιλαμβάνει επί του παρόντος έναν μόνο σταθμό, τύπου αστικού-κυκλοφορίας, ο οποίος δεν επαρκεί για τον χαρακτηρισμό της έκθεσης του ευρύτερου πληθυσμού. Οι υπόλοιποι σταθμοί μέτρησης που έχουν εγκατασταθεί στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά από άλλους φορείς (ΔΕΗ, ΟΛΠ) δεν είναι διασυνδεδεμένοι και δεν αναφέρουν τα δεδομένα τους σε ψηφιοποιημένη μορφή.

- *Κρίνεται απαραίτητη μελλοντικά η αύξηση της χωρικής κάλυψης του δικτύου παρακολούθησης στην περιοχή του Πειραιά και η εγκατάσταση ενός σταθερού σταθμού, τύπου αστικού-υποβάθρου, προκειμένου να επιτυγχάνεται αυξημένη αντιπροσώπευση της έκθεσης του ευρύτερου πληθυσμού.*

2 – ΑΝΤΙΠΡΟΣΩΠΕΥΤΙΚΟΤΗΤΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΣΤΟ ΚΕΝΤΡΟ ΤΟΥ ΠΕΙΡΑΙΑ

Τα επίπεδα συγκεντρώσεων των κύριων ατμοσφαιρικών ρύπων περιμετρικά του λιμανιού χαρακτηρίζονται από υψηλή χωρική ομοιογένεια, καθώς όλη η περιοχή δέχεται σχετικά παρόμοια επίδραση από την πυκνή κυκλοφορία οχημάτων και τις λιμενικές εκπομπές. Διαφοροποιήσεις παρατηρούνται ανάλογα με την απόσταση της θέσης μέτρησης από τις περιοχές των εκπομπών (π.χ. θέσεις κοντά σε δρόμους υψηλής κυκλοφορίας, θέσεις κατάντη/ανάντη του λιμανιού κατά την επικρατούσα διεύθυνση ανέμου). Στο πλαίσιο του έργου, καθώς ήταν απαραίτητος ο χαρακτηρισμός της ρύπανσης περίξ του λιμανιού, ο σταθερός σταθμός τοποθετήθηκε σε κεντρικό σημείο (κτήριο ΗΣΑΠ), αλλά σε σχετικά μεγαλύτερο ύψος από το επίπεδο του δρόμου (περίπου 20 m), προκειμένου να αυξηθεί η αντιπροσωπευτικότητα των μετρήσεων.

- Με τον συνδυασμό του σταθμού της Π.Αττ. (κτήριο ΗΣΑΠ), όπως προτείνεται να αναβαθμισθεί στο Παραδοτέο Π.Γ.3, και του σταθμού κυκλοφορίας ΠΕΙ-1 του ΕΔΠΑΡ, καλύπτονται επαρκώς οι ανάγκες για μετρήσεις ατμοσφαιρικής ρύπανσης περίξ του κεντρικού λιμένα. Η προτεινόμενη εγκατάσταση νέου σταθμού αστικού υποβάθρου θα πρέπει να γίνει σε οικιστική περιοχή και σε επαρκή απόσταση από το παραλιακό μέτωπο, ώστε να μη δέχεται την άμεση επίδραση εκπομπών. Έτσι θα γίνει δυνατή η αντιπροσωπευτικότερη καταγραφή των επιπέδων ρύπων – περιλαμβανομένου του δευτερογενούς όζοντος – στα οποία εκτίθενται οι κάτοικοι της ευρύτερης περιοχής.

3 – ΕΠΙΠΕΔΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Τα επίπεδα σωματιδιακής ρύπανσης στην κεντρική θέση ελέγχου, κατά την ετήσια περίοδο μετρήσεων, χαρακτηρίζονται χαμηλά για τα δεδομένα της περιοχής. Η μέση ετήσια συγκέντρωση $PM_{2.5}$ μετρήθηκε χαμηλότερη από την οριακή τιμή της ΕΕ. Είναι ενδεικτικό ότι κατά το 2019 ο σταθμός ΠΕΙ-1 του ΕΔΠΑΡ κατέγραψε την χαμηλότερη μέση ετήσια συγκέντρωση $PM_{2.5}$, κατά την τελευταία δεκαπενταετία που μετράται η συγκεκριμένη παράμετρος. Αντίστοιχα, χαμηλά ήταν και τα επίπεδα PM_{10} , όπως καταγράφηκαν από τον πρότυπο αναλυτή που εγκαταστάθηκε για τις ανάγκες της Π.Αττ. από το ΕΑΑ. Κατά το πρώτο έτος λειτουργίας του, τόσο η μέση συγκέντρωση, όσο και ο αριθμός των υπερβάσεων της 24-ωρης οριακής τιμής δεν παραβίασαν το πρότυπο της ΕΕ. Επίσης, οι μέσες ετήσιες συγκεντρώσεις των θερμοθετημένων τοξικών συστατικών των αιωρούμενων σωματιδίων και συγκεκριμένα των νικελίου, καδμίου, αρσενικού και βένζο(α)πυρενίου, παρέμειναν χαμηλότερα των τιμών-στόχων της ΕΕ.

- Είναι απαραίτητη η συνέχιση της παρακολούθησης σε βάθος χρόνου, ώστε να διαπιστωθεί αν τα χαμηλά επίπεδα που παρατηρήθηκαν κατά το έτος μέτρησης οφείλονται σε ιδιαίτερες κλιματολογικές συνθήκες ή όντως αποδίδονται σε κάποια διαχρονική πτωτική τάση.

4 – ΕΠΟΧΙΑΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑΚΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Παρά τα χαμηλά επίπεδα σε ετήσια βάση, παρατηρήθηκε σημαντική ενίσχυση τους κατά την ψυχρή περίοδο του έτους. Οι συγκεντρώσεις των $PM_{2.5}$ καθώς και των κύριων συστατικών τους που σχετίζονται με διαδικασίες καύσης ήταν υψηλότερες κατά την ψυχρή περίοδο, με τις διαφορές να είναι στατιστικά σημαντικές. Ιδιαίτερα κατά τους μήνες Δεκέμβριο-Ιανουάριο παρατηρούνται μεγάλες εξάρσεις των συγκεντρώσεων με εμφάνιση επεισοδίων αιθαλομίχλης, ενώ πολύ αυξημένα παρουσιάζονται τα χειμερινά επίπεδα καρκινογόνων Πολυκυκλικών Αρωματικών Υδρογονανθράκων (ΠΑΥ), με σημαντικές προεκτάσεις για την υγεία του πληθυσμού. Τους χειμερινούς μήνες καταγράφονται και οι περισσότερες υπερβάσεις της 24-ωρης οριακής τιμής PM_{10} , ενώ αντίστοιχα συμπεράσματα για την ποιότητα της ατμόσφαιρας κατά τη χειμερινή περίοδο προκύπτουν και για τις περιφερειακές θέσεις αστικού-υποβάθρου που εξετάστηκαν στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά (Π-2: Ρέντη, Π-3: Δραπετσώνα). Τα αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την παρατήρηση ότι, κατά την τελευταία πενταετία τουλάχιστον, έχει ανατραπεί το παρατηρούμενο κατά τα παλαιότερα έτη εποχικό προφίλ στο οποίο τα υψηλότερα επίπεδα ατμοσφαιρικής ρύπανσης στον Πειραιά καταγράφονταν κατά τους θερινούς μήνες και αποδίδονταν στις εκπομπές της επιβατηγού ναυτιλίας. Πλέον, παρατηρείται συστηματική ενίσχυση των σωματιδιακών συγκεντρώσεων κατά τους χειμερινούς μήνες, η οποία συνδέεται και με τις αυξημένες εκπομπές από τον τομέα οικιακής θέρμανσης λόγω καύσης βιομάζας (ως συνέπεια και της οικονομικής κρίσης που επέφερε σημαντικές αλλαγές στα χρήσιμα καυσίμων).

- *Είναι απαραίτητος ο συστηματικός χαρακτηρισμός των αιωρούμενων σωματιδίων που σχετίζονται με εκπομπές από καύση βιομάζας, με τη μέτρηση των συγκεντρώσεων συγκεκριμένων σωματιδιακών παραμέτρων-ιχνηθετών.*

5 – ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑΣ ΟΧΗΜΑΤΩΝ

Η κυκλοφορία οχημάτων αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τις συγκεντρώσεις πρωτογενών αέριων ρύπων, αιωρούμενων σωματιδίων, οργανικών αερολυμάτων και αιθάλης στην περιοχή. Η κυκλοφορία που σχετίζεται με τη λιμενική δραστηριότητα έχει σημαντική επίδραση καθ' όλη τη διάρκεια του έτους και ιδίως κατά τη θερινή περίοδο. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα προκύπτει κυρίως από την ανάλυση με βάση την επίδραση των επικρατούντων ανέμων, όμως δεν επηρεάζει την ολική εποχική διακύμανση, όπου οι συγκεντρώσεις των δεικτών που σχετίζονται με την κυκλοφορία εμφανίζονται υψηλότερες κατά την ψυχρή περίοδο του έτους.

- *Είναι σκόπιμη η αντιπαραβολή των αποτελεσμάτων με πραγματικά δεδομένα κυκλοφοριακού φόρτου στους κύριους δρόμους της ευρύτερης περιοχής, με στόχο τον πληρέστερο χαρακτηρισμό της κυκλοφοριακής επίδρασης και την παραμετροποίηση π.χ. ανά τύπο οχήματος κλπ.*

6 – ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΛΙΜΕΝΙΚΗΣ ΔΡΑΣΤΗΡΙΟΤΗΤΑΣ

Η επίδραση των εκπομπών που σχετίζονται με τη δραστηριότητα του λιμένα, οι οποίες περιλαμβάνουν εκπομπές πλοίων, ιδιωτικών οχημάτων και βαρέων οχημάτων για τη μεταφορά εμπορευμάτων, γίνεται αισθητή κατά τη συνολική ανάλυση των αποτελεσμάτων, τόσο με την αξιολόγηση της εποχικής διακύμανσης των ιχνηθετών νικελίου και βαναδίου που ενισχύονται κατά τη θερμή περίοδο του έτους, όσο και με την παρατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων για όλους τους ρύπους και τα σωματιδιακά συστατικά που σχετίζονται με καύση πετρελαίου, κατά την επικράτηση ανέμων του δυτικού τομέα.

- Η επίδραση των εκπομπών που σχετίζονται με τη λιμενική δραστηριότητα στα παρατηρούμενα επίπεδα ατμοσφαιρικής ρύπανσης είναι σαφής. Όμως από μεθοδολογικής σκοπιάς, η διάκριση ανάμεσα στην επίδραση της επιβατηγού και εμπορικής ναυτιλίας και ανάμεσα στις εκπομπές κατά τον πλου και τον ελλιμενισμό, παρότι θα ήταν ιδιαίτερα χρήσιμη για τον σχεδιασμό στρατηγικών μετριασμού, παρουσιάζει σημαντικές δυσχέρειες. Προτείνεται η εξέταση των ευρημάτων της παρούσης και των μελλοντικών ερευνών σε αντιπαραβολή με δεδομένα ναυτιλιακής κίνησης, για στοχευμένη αξιολόγηση της ναυτιλιακής επίδρασης ανά κατηγορία δραστηριότητας.

7 – ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΜΕΤΑΦΕΡΟΜΕΝΗΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

Πέρα από τις πρωτογενείς εκπομπές από τις διάφορες πηγές, η περιοχή του Πειραιά δέχεται σημαντική επίδραση φυσικών πηγών και διασυννοριακά μεταφερόμενης ρύπανσης, αντίστοιχα με τις υπόλοιπες περιοχές της Αττικής. Τα μεταφερόμενα δευτερογενή σωματίδια απαρτίζονται κατά βάση από οργανικές ενώσεις και θεικό αμμώνιο, προερχόμενα από πρόδρομες αέριες ενώσεις που εκπέμπονται κυρίως από παραγωγή ενέργειας, βιομηχανική δραστηριότητα και καύση βιομάζας σε απομακρυσμένες περιοχές. Επίσης, τα σωματίδια φυσικής προέλευσης, τα οποία αν και κατά κανόνα αδρά φαίνεται ότι επηρεάζουν σημαντικά και το κλάσμα των λεπτών σωματιδίων, περιλαμβάνουν τοπική και μεταφερόμενη σκόνη και θαλάσσιας προέλευσης σωματίδια. Όλοι οι προαναφερθέντες παράγοντες παρουσιάζουν σχετική ενίσχυση κατά τη θερμή περίοδο, λόγω ευνοϊκών μετεωρολογικών συνθηκών. Λόγω των γεωγραφικών και μετεωρολογικών χαρακτηριστικών της περιοχής, η επίδραση του θαλάσσιου αερολύματος και πιθανώς της τοπικά επαναιωρούμενης σκόνης, είναι αυξημένη σε σχέση με άλλες περιοχές του Λεκανοπεδίου.

- Η δυνητική αποτελεσματικότητα μέτρων για τον περιορισμό των συγκεντρώσεων αιωρούμενων σωματιδίων περιορίζεται από την ύπαρξη υψηλού υποβάθρου και δεν εγγυάται την επίτευξη της τιμής-οδηγίας του ΠΟΥ ή την εξάλειψη των υπερβάσεων της βραχυπρόθεσμης οριακής τιμής PM_{10} .

8 – ΤΑΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΠΗΓΩΝ

Η ανάλυση ανίχνευσης/ποσοτικοποίησης πηγών ανέδειξε οκτώ (8) πηγές/διεργασίες που οδηγούν στην εκπομπή/σχηματισμό $PM_{2.5}$ στην ατμόσφαιρα. Τέσσερις εξ' αυτών συνδέονται με τοπικές εκπομπές από ανθρωπογενή δραστηριότητα (άμεσες και έμμεσες κυκλοφοριακές, καύση βιομάζας, ναυτιλιακές) και οι υπόλοιπες σχετίζονται με φυσικής προέλευσης σωματίδια (τοπική και μεταφερόμενη σκόνη, θαλάσσιο αερόλυμα) και δευτερογενείς διεργασίες σχηματισμού σε περιοχικό επίπεδο. Για καμία πηγή η συνεισφορά σε ετήσιο επίπεδο δεν υπερβαίνει το 24%, ενώ οι συνεισφορές των φυσικών πηγών αναμένεται να εμφανίζουν αυξημένη διακύμανση ανά έτος, ανάλογα με τις επικρατούσες συνοπτικές συνθήκες.

- Η περιοχή του Πειραιά δέχεται την επίδραση από διάφορες κατηγορίες πηγών ρύπανσης, καθιστώντας αναγκαία για την αποτελεσματική διαχείριση της ποιότητας της ατμόσφαιρας τόσο την πραγματοποίηση εξειδικευμένων μετρήσεων σε διαρκή βάση όσο και τη διαθεσιμότητα εργαλείων για την αξιολόγηση των σχεδιαζόμενων παρεμβάσεων περιορισμού εκπομπών, λαμβάνοντας παράλληλα υπόψη τις επικρατούσες ατμοσφαιρικές συνθήκες. Με δεδομένη την πολλαπλότητα των ανθρωπογενών πηγών, απαιτείται μια ολιστική προσέγγιση στη διαχείριση ποιότητας της ατμόσφαιρας, που να εξετάζει και να ποσοτικοποιεί σενάρια δράσης σε όλους τους συναφείς τομείς δραστηριότητας.

9 – ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑΣ ΤΟΠΙΚΩΝ ΠΗΓΩΝ

Οι ανθρωπογενείς τοπικές πηγές συνεισφέρουν σχεδόν το ήμισυ των συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ στη θέση μέτρησης σε ετήσια βάση (έως 47%, αν εξαιρεθεί το περιοχικό υπόβαθρο σωματιδίων από καύση βιομάζας).

- Υπάρχει σημαντικό περιθώριο για εφαρμογή αποτελεσματικών μέτρων περιορισμού των εκπομπών $PM_{2.5}$, ώστε η μέση ετήσια συγκέντρωση τους να πλησιάσει περισσότερο προς την τιμή οδηγία του ΠΟΥ.

10 – ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑΣ ΚΥΚΛΟΦΟΡΙΑΣ ΟΧΗΜΑΤΩΝ

Η μέση συνολική συνεισφορά της κυκλοφορίας οχημάτων στα σωματίδια $PM_{2.5}$ (έως 23%) παρατηρείται σχετικά χαμηλότερη σε σχέση με το τυπικά αναμενόμενο για αστικούς σταθμούς κυκλοφορίας, στους οποίους συνήθως είναι η σημαντικότερη πηγή. Το εύρημα συνδέεται και με το σχετικά μεγάλο ύψος δειγματοληψίας, συνεπώς, αν θεωρηθεί ότι οι υπολογιζόμενες καθαρές συνεισφορές είναι σχετικά αντιπροσωπευτικές και για θέσεις υποβάθρου πλησίον του σταθμού, προκύπτει μια αξιόλογη επίδραση της κυκλοφορίας στην ευρύτερη περιοχή. Οι διαφαινόμενες κύριες εστίες κυκλοφοριακών εκπομπών είναι οι δρόμοι περιμετρικά του κεντρικού λιμένα και οι κύριες οδικές αρτηρίες που καταλήγουν στην περιοχή του Πειραιά. Η επίδραση είναι

μεγάλη κατά τις ώρες πρωινής και βραδινής κυκλοφοριακής αιχμής, ενώ κατά τη θερινή περίοδο υπάρχει σχετικά ενισχυμένη επίδραση καθ' όλη τη διάρκεια της ημέρας.

- Η υπό εξέλιξη αναβάθμιση των υποδομών ΜΜΜ και η συνεπαγόμενη βελτίωση των κυκλοφοριακών συνθηκών στην περιοχή του κέντρου του Πειραιά αναμένεται να έχει θετικό αποτύπωμα στα επίπεδα συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$ της περιοχής. Πρόσθετα οφέλη είναι δυνατά μέσω κατάλληλων κυκλοφοριακών παρεμβάσεων για τη μείωση του κυκλοφοριακού φόρτου κατά τις ώρες αιχμής.

11 – ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑΣ ΝΑΥΤΙΛΙΑΚΩΝ ΕΚΠΟΜΠΩΝ

Η τοπική μέση συνεισφορά $PM_{2.5}$ από τις ναυτιλιακές εκπομπές (7% σε ετήσια βάση) δεν προκύπτει υπέρμετρα αυξημένη και σε ετήσια βάση θεωρείται σχετικά συγκρίσιμη με ότι έχει παρατηρηθεί στο παρελθόν σε περιοχές στο κέντρο του Λεκανοπεδίου. Ωστόσο, η διερεύνηση πρέπει να επεκταθεί σε βάθος χρόνου και δυνητικά σε άλλες θέσεις της περιοχής (π.χ. πλησίον του εμπορικού λιμένα). Αντίθετα, παρατηρείται σημαντική επίδραση στις συγκεντρώσεις τοξικών μετάλλων (π.χ. Ni), οργανικού αερολύματος και στοιχειακού άνθρακα/αιθάλης. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας ανάλυσης και τη διεθνή βιβλιογραφία, θεωρείται ότι η συγκεκριμένη πηγή μπορεί να έχει μεγάλες παροδικές συνεισφορές σε βραχυπρόθεσμη (π.χ. εντός της ημέρας) κλίμακα. Τα αποτελέσματα από την ανάλυση των φασμάτων του χημικού ειδοταυτοποιητή αερολυμάτων παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον, καθώς υποδεικνύουν την ύπαρξη διαφορετικών παραγόντων που σχετίζονται με πρωτογενείς εκπομπές από καύση πετρελαιοειδών και χρήζουν περαιτέρω διερεύνησης ως προς τη δυνατότητα απομόνωσης του αποτυπώματος των ναυτιλιακών εκπομπών στη βραχυπρόθεσμη διακύμανση των οργανικών αερολυμάτων.

- Προτείνεται η εγκατάσταση εξειδικευμένου εξοπλισμού στον σταθμό της Π.Ατ. για την παρακολούθηση των φυσικοχημικών ιδιοτήτων των αερολυμάτων, σε υψηλή χρονική ανάλυση, με στόχο την ανίχνευση επεισοδίων σχετιζόμενων με ναυτιλιακές εκπομπές.

12 – ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑΣ ΚΑΥΣΗΣ ΒΙΟΜΑΖΑΣ

Η καύση βιομάζας για οικιακή θέρμανση κατά τη χειμερινή περίοδο αναδεικνύεται σε μια εκ των σημαντικότερων πηγών, με συνεισφορά ικανή να απαρτίσει το 23% των $PM_{2.5}$ σε ετήσια βάση (υψηλό ποσοστό που έως έναν βαθμό οφείλεται στα συνολικά χαμηλά επίπεδα $PM_{2.5}$ κατά το έτος μέτρησης). Η υψηλή συνεισφορά της συγκεκριμένης πηγής προκύπτει από το σύνολο των αναλύσεων ποσοτικοποίησης πηγών ($PM_{2.5}$, οργανικό αερόλυμα, αιθάλη). Για τα σωματίδια αιθάλης η μέση συνεισφορά της καύσης βιομάζας κατά τη χειμερινή περίοδο ανήλθε σε 35%, με

ωριαίες συνεισφορές που ξεπερνούν ακόμα και το 90%, ιδιαίτερα κατά τις νυχτερινές ώρες, όταν και μεγιστοποιείται η επίδραση της πηγής (φαινόμενα αιθαλομίχλης). Στα αντίστοιχα διαστήματα παρατηρούνται και ακραίες συγκεντρώσεις των PM_{10} οργανικών σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, οι οποίες με δεδομένο το περιεχόμενο τους σε τοξικές ενώσεις, έχουν σημαντικές προεκτάσεις για την αναπνευστική έκθεση του πληθυσμού. Γενικά, όπως προκύπτει από την παρούσα διερεύνηση και πρόσθετες μελέτες του ΕΑΑ, η επίδραση των εκπομπών από καύση βιομάζας δεν αποτελούν ζήτημα μόνο για το Βόρειο τμήμα του Λεκανοπεδίου και το κέντρο της Αθήνας, αλλά αφορούν και την ευρύτερη περιοχή του Πειραιά.

- Πέρα από την προτεινόμενη εγκατάσταση εξοπλισμού για τη συνεχή παρακολούθηση της συνεισφοράς από την καύση βιομάζας στις συγκεντρώσεις αιθάλης, συνίσταται η αναγνώριση της ανάγκης να προβλεφθεί η διαχείριση των σχετικών οικιακών εκπομπών στην περιβαλλοντική στρατηγική της Π.Α.Τ. και η ανάληψη δράσης για την ενημέρωση του κοινού σχετικά με τον συνδεδεμένο σημαντικό κίνδυνο για τη δημόσια υγεία.

13 – ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΗΓΩΝ

Τα αιωρούμενα σωματίδια που οφείλονται σε φυσικές πηγές (τοπικές και απομακρυσμένες, που περιλαμβάνουν σωματίδια γεωλογικής και θαλάσσιας προέλευσης), κατά το έτος μέτρησης, κατέλαβαν ένα σημαντικό ποσοστό σε ετήσια βάση (29%). Η σχετικά υψηλή συνεισφορά του θαλάσσιου αερολύματος (12% σε ετήσια βάση) δικαιολογείται από την παραθαλάσσια χωροθέτηση του σταθμού, ενώ η συνεισφορά της μεταφερόμενης σκόνης (12% σε ετήσια βάση) συνδέεται κυρίως με επεισόδια μεταφοράς από ερημικές περιοχές της Β. Αφρικής. Το σωματίδια τοπικής σκόνης (5% σε ετήσια βάση) οφείλονται σε επαναιώρηση από το έδαφος και τους δρόμους και υπό την επίδραση της κυκλοφορίας οχημάτων (traffic-induced resuspension), ενώ δεν αποκλείεται και κάποια συνεισφορά από την κατασκευαστική δραστηριότητα για τα έργα υποδομής στο κέντρο του Πειραιά.

- Είναι χρήσιμη η διασύνδεση της πλατφόρμας διαχείρισης με ένα σύστημα έγκαιρης προειδοποίησης για επεισόδια μεταφερόμενης Αφρικανικής σκόνης και η παράλληλη παρακολούθηση των σωματιδιακών συγκεντρώσεων στο δίκτυο σταθμών, καθώς κατά τη διάρκεια τέτοιων επεισοδίων είναι δυνατό να επηρεασθούν οι συγκεντρώσεις $PM_{2.5}$ και ακόμα περισσότερο οι συγκεντρώσεις PM_{10} , οδηγώντας σε υπερβάσεις της 24-ωρης οριακής τιμής.

14 – ΠΟΣΟΤΙΚΟΠΟΙΗΣΗ ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑΣ ΔΕΥΤΕΡΟΓΕΝΟΥΣ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ

Η μέση συνεισφορά των δευτερογενών διαδικασιών σχηματισμού $PM_{2.5}$, που λαμβάνουν χώρα σε ευρύ περιοχικό επίπεδο, ανήλθε σε 24% σε ετήσια βάση και μπορεί να είναι ακόμα μεγαλύτερη αν ληφθεί υπόψη ότι ένα τμήμα των σωματιδίων που αποδίδονται σε καύση βιομάζας, οφείλεται σε μεταφορά σωματιδίων από καύση αγροτικών υπολειμμάτων και πυρκαγιές σε απομακρυσμένες περιοχές. Τα σωματίδια αυτής της κατηγορίας αποτελούνται κυρίως από θειικό αμμώνιο και δευτερογενείς οργανικές ενώσεις, εμφανίζουν ενισχυμένες συγκεντρώσεις κατά τη θερινή περίοδο λόγω ισχυρότερης φωτοχημικής δραστηριότητας και έλκουν την προέλευση τους κυρίως από τις ευρύτερες περιοχές της Ανατολικής Ευρώπης και της Μαύρης Θάλασσας.

- Η εφαρμογή της νομοθεσίας της ΕΕ για τη διαχείριση των εκπομπών και την ποιότητα της ατμόσφαιρας σε Ευρωπαϊκές χώρες έχει αποδειχθεί αποτελεσματική σε βάθος χρόνου για τον περιορισμό των επιπέδων δευτερογενών $PM_{2.5}$ που προέρχονται από διαδικασίες καύσης. Ωστόσο, η σύνδεση των διασυνοριακά μεταφερόμενων σωματιδίων και πρόδρομων ενώσεων με περιοχές που δε δεσμεύονται από την Ευρωπαϊκή νομοθεσία, υποδεικνύει την πιθανότητα διατήρησης ενός ισχυρού περιοχικού υποβάθρου στο μέλλον.

15 – ΕΝΔΟΠΕΡΙΟΧΙΚΗ ΔΙΑΚΥΜΑΝΣΗ

Από τις πρόσθετες μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στις περιφερειακές θέσεις αστικού υποβάθρου της περιοχής (Ρέντη, Δραπετσώνα) προέκυψε ότι οι συγκεντρώσεις αιθάλης, αιωρούμενων σωματιδίων και πρωτογενών αέριων ρύπων καταγράφουν σημαντικές συσχετίσεις με τις αντίστοιχα παρατηρούμενες στο κέντρο του Πειραιά, οι οποίες υποδεικνύουν κοινό προφίλ πηγών επίδρασης και διαδικασίες μεταφοράς από το κέντρο στις περιφερειακές θέσεις. Παρατηρούνται ωστόσο, διαφοροποιήσεις στα απόλυτα επίπεδα συγκεντρώσεων, γεγονός που υποδεικνύει την ύπαρξη σημαντικής διακύμανσης μικρής χωρικής κλίμακας.

- Προτείνεται η εγκατάσταση δικτύου συνεχούς παρακολούθησης συγκεντρώσεων $PM_{2.5}$, με χρήση μετρητών χαμηλού κόστους, σε πολυάριθμες θέσεις εντός της Π.Ε. Πειραιά, με στόχο τη χωρική επέκταση των ευρημάτων από τις μετρήσεις στον κεντρικό σταθμό, τον καλύτερο χαρακτηρισμό της ατμοσφαιρικής έκθεσης του ευρύτερου πληθυσμού και την παροχή χωρικά εστιασμένης πληροφορίας όπου απαιτείται.

Με βάση τα ανωτέρω γενικά συμπεράσματα/προτάσεις και το συνολικό υπόβαθρο γνώσεων που δημιουργείται από τις εξειδικευμένες μετρήσεις του παρόντος έργου, καταρτίσθηκε λεπτομερές σχέδιο για την ανάπτυξη ολοκληρωμένης πλατφόρμας

διαχείρισης εκπομπών και ποιότητας της ατμόσφαιρας στην ευρύτερη περιοχή του Πειραιά, το οποίο αποτελεί το αντικείμενο του συνυποβαλλόμενου Παραδοτέου Π.Γ.3.

Βιβλιογραφία

1. Paatero, P., Tapper, U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 5, 111-126, 1994.
2. Norris, G., Duvall, R., Brown, S., Bai, S. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 5.0 fundamentals and user guide. United States Environmental Protection Agency, EPA/600/R-14/108, 2014.
3. Paatero, P. The multilinear engine: A table-driven least squares program for solving all kinds of multilinear problems, including the n-way parallel factor analysis model. *J. Comput. Graph. Stat.*, 8, 854-888, 1999.
4. Hopke, P.K. Review of receptor modeling methods for source apportionment. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 66, 237-259, 2016.
5. Norris, G. EPA Positive Matrix Factorization (PMF) 3.0: fundamentals & user guide. Environmental Protection Agency, EPA 600/R-08/108, 2008.
6. Reff, A., Eberly, S.I., Bhawe, P.V. Receptor modeling of ambient particulate matter data using positive matrix factorization: Review of existing methods. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 57, 146-154, 2007.
7. Brown, S.G., Eberly, S., Paatero, P., Norris, G.A. Methods for estimating uncertainty in PMF solutions: Examples with ambient air and water quality data and guidance on reporting PMF results. *Sci. Total Environ.*, 518-519, 626-635, 2015.
8. Faber, N.M. Uncertainty estimation for multivariate regression coefficients. *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, 64, 169-179, 2002.
9. Bzdusek, P.A., Lu, J., Christensen, E.R. PCB congeners and dechlorination in sediments of Sheboygan River, Wisconsin, determined by matrix factorization. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 120-129, 2006.
10. Polissar, A.V., Hopke, P.K., Paatero, P., Kaufmann, Y.J., Hall, D.K., Bodhaine, B.A., Dutton, E.G., Harris, J.M. The aerosol at Barrow, Alaska: long-term trends and source locations. *Atmos. Environ.*, 33, 2441-2458, 1999.
11. Kim, E., Hopke, P.K., Edgerton, E.S. Source identification of Atlanta aerosol by positive matrix factorization. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 53, 731-739, 2003.
12. Paatero, P., Hopke, P.K., Song, X.H., Ramadan, Z. Understanding and controlling rotations in factor analytical models. *Chemom. Intell. Lab. Sys.*, 60, 253-264, 2002.
13. Paatero, P., Eberly, S., Brown, S.G., Norris, G.A. Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions. *Atmos. Measure. Tech.*, 7, 781-797, 2014.
14. Petit, J.-E., Favez, O., Albinet, A., Canonaco, F. A user-friendly tool for comprehensive evaluation of the geographical origins of atmospheric pollution: Wind and trajectory analyses. *Environ. Model. Soft.*, 88, 183-187, 2017.
15. 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: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmos. Environ.*, 45, 6121-6132, 2011.
16. Gertler, A.W., Gillies, J.A., Pierson, W.R., Rogers, C.F., Sagebiel, J.C., Abu-Allaban, M., Coulombe, W., Tarnay, L., Cahill, T.A. Emissions from diesel and gasoline engines

- measured in highway tunnels. Research Report (Health Effects Institute), 107, 1-104, 2002.
17. 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.
 18. Schauer, J.J., Lough, G.C., Shafer, M.M., Christensen, W.F., Arndt, M.F., DeMinter, J.T., Park, J.S. Characterization of metals emitted from motor vehicles. Research report (Health Effects Institute), 133, 1-76, 2006.
 19. 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.
 20. Progiou, A.G., Ziomas, I.C. Road traffic emissions impact on air quality of the Greater Athens Area based on a 20 year emissions inventory. *Sci. Total Environ.*, 410-411, 1-7, 2011.
 21. Putaud, J.-P., Raes, F., Van Dingenen, R., Brüggemann, E., Facchini, M.-C., Decesari, S., et al. A European aerosol phenomenology - 2: Chemical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmos. Environ.*, 38, 2579-2595, 2004.
 22. Squizzato, S., Masiol, M., Rich, D.Q., Hopke, P.K. A long-term source apportionment of PM_{2.5} in New York State during 2005-2016. *Atmos. Environ.*, 192, 35-47, 2018.
 23. Uria-Tellaetxe, I., Carslaw, D.C. Conditional bivariate probability function for source identification. *Environ. Modell. Soft.*, 59, 1-9, 2014.
 24. Tzannatos, E. Ship emissions and their externalities for the port of Piraeus-Greece. *Atmos. Environ.*, 44, 400-407, 2010.
 25. 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.
 26. Thorpe, A., Harrison, R.M. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Sci. Total Environ.*, 400, 270-282, 2008.
 27. Harrison, R.M., Tilling, R., Callen Romero, M.S., Harrad, S., Jarvis, K. A study of trace metals and polycyclic aromatic hydrocarbons in the roadside environment. *Atmos. Environ.*, 37, 2391-2402, 2003.
 28. Karageorgos, E.T., Rapsomanikis, S. Assessment of the sources of the inorganic fraction of aerosol in a conurbation. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 90, 64-83, 2010.
 29. Sturtz, T.M., Adar, S.D., Gould, T., Larson, T.V. Constrained source apportionment of coarse particulate matter and selected trace elements in three cities from the Multi-Ethnic Study of Atherosclerosis. *Atmos. Environ.*, 84, 65-77, 2014.
 30. Viana, M., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., Moreno, T., Dos Santos, S.G., Herce, M.D., Fernández-Patier, R. Chemical tracers of particulate emissions from commercial shipping. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 7472-7477, 2009.
 31. 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.
32. Zhang, F., Guo, H., Chen, Y., Matthias, V., Zhang, Y., Yang, X., Chen, J. Size-segregated characteristics of organic carbon (OC), elemental carbon (EC) and organic matter in particulate matter (PM) emitted from different types of ships in China. *Atmos. Chem. Phys.*, 20, 1549–1564, 2020.
 33. Zhang S., Tison E., Dusanter S., Beaugard, C., Gengembre, C., Augustin, P., Fourmentin, M., Delbarre H., Riffault V. Near real-time PM₁ chemical composition measurements at a French urban background and coastal site under industrial influence over more than a year: Temporal variability and assessment of sulfur-containing emissions. *Atmos. Environ.*, 244, 117960, 2020.
 34. Helmis, C.G., Papadopoulos, K.H., Kalogiros, J.A., Soilemes, A.T., Asimakopoulos, D.N. Influence of background flow on evolution of Saronic gulf sea breeze. *Atmos. Environ.*, 29, 3689–3701, 1995.
 35. Taiwo, A.M., Harrison, R.M., Shi, Z. A review of receptor modelling of industrially emitted particulate matter. *Atmos. Environ.*, 97, 109–120, 2014.
 36. Kim, E., Hopke, P.K., Edgerton, E.S. Source identification of Atlanta aerosol by positive matrix factorization. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 53, 731–739, 2003.
 37. Zhang, R., Jing, J., Tao, J., Hsu, S.C., Wang, G., Cao, J., Lee, C.S.L., Zhu, Z., Chen, Z., Zhao, Y. and Shen, Z. Chemical characterization and source apportionment of PM_{2.5} in Beijing: Seasonal perspective. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 7053–7074, 2013.
 38. Tao, J., Gao, J., Zhang, L., Zhang, R., Che, H., Zhang, Z., Jing, J., Cao, J. Hsu, S.C. PM_{2.5} pollution in a megacity of southwest China: source apportionment and implication. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 8679–8699, 2014.
 39. Pachon, J.E., Weber, R.J., Zhang, X., Mulholland, J. A., Russell, A.G. Revising the use of potassium (K) in the source apportionment of PM_{2.5}. *Atmos. Pollut. Res.*, 4, 14–21, 2013.
 40. Alfarra, M.R., Prévôt, 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. Technol. Sci.*, 41, 5770–5777, 2007.
 41. Fountziou, L., Liakakou, E., Stavroulas, I., Theodosi, C., Zarbas, P., Psiloglou, B., Sciare, J., Maggos, T., Bairachtari, K., Bougiatioti, A., Gerasopoulos, E., Sarda, R., Bonnaire, N., Mihalopoulos, N. Multi-tracer approach to characterize domestic wood burning in Athens (Greece) during wintertime. *Atmos. Environ.*, 148, 89–101, 2017.
 42. 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.
 43. Theodosi, C., Tsagkaraki, M., Zarmas, 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.

44. Viana, M., Reche, C., Amato, F., Alastuey, A., Querol, X., Moreno, T., Lucarelli, F., Nava, S., Calzolari, G., Chiari, M., Rico, M. Evidence of biomass burning aerosols in the Barcelona urban environment during winter time. *Atmospheric Environment*, 72, 81-88, 2013.
45. Bougiatioti, A., Stavroulas, I., Kostenidou, E., Zarmas, P., Theodosi, C., Kouvarakis, G., Canonaco, F., Prévôt, A.S.H., Nenes, A., Pandis, S. N., Mihalopoulos, N. Processing of biomass-burning aerosol in the eastern Mediterranean during summertime. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 4793-4807, 2014.
46. 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.
47. Zhang, W., Tong, Y., Wang, H., Chen, L., Ou, L., Wang, X., Liu, G., Zhu, Y. Emission of metals from pelletized and uncompressed biomass fuels combustion in rural household stoves in China. *Sci. Rep.*, 4, 5611, 2014.
48. 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.
49. 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.
50. Paatero, P., Hopke, P.K., Hoppenstock, J., Eberly, S.I. Advanced factor analysis of spatial distributions of PM_{2.5} in the Eastern United States. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 2460-2476, 2003.
51. Theodosi, C., Grivas, G., Zarmas, 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.
52. Hasheminassab, S., Daher, N., Saffari, A., Wang, D., Ostro, B.D., Sioutas, C. Spatial and temporal variability of sources of ambient fine particulate matter (PM_{2.5}) in California. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 12085-12097, 2014.
53. Cesari, D., Amato, F., Pandolfi, M., Alastuey, A., Querol, X., Contini, D. An inter-comparison of PM₁₀ source apportionment using PCA and PMF receptor models in three European sites. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 23, 15133-15148, 2016.
54. Amato, F., Pandolfi, M., Escrig, A., Querol, X., Alastuey, A., Pey, J., Perez, N., Hopke, P.K. Quantifying road dust resuspension in urban environment by Multilinear Engine: A comparison with PMF2. *Atmos. Environ.*, 43, 2770-2780, 2009.
55. Thorpe, A., Harrison, R.M. Sources and properties of non-exhaust particulate matter from road traffic: A review. *Sci. Total Environ.*, 400, 270-282, 2008.
56. Argyraki, A., Kelepertzis, E. Urban soil geochemistry in Athens, Greece: The importance of local geology in controlling the distribution of potentially harmful trace elements. *Sci. Total Environ.*, 482-483, 366-377, 2014.

57. 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.
58. 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.
59. Amato, F., Cassee, F.R., Denier van der Gon, H.A.C., Gehrig, R., Gustafsson, M., Hafner, W., et al. Urban air quality: The challenge of traffic non-exhaust emission. *J. Hazard. Material.*, 275, 31-36, 2014.
60. 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.
61. Chalbot, M.-C., Lianou, M., Vei, I.-C., Kotronarou, A., Kavouras, I.G. Spatial attribution of sulfate and dust aerosol sources in an urban area using receptor modeling coupled with Lagrangian trajectories. *Atmos. Pollut. Res.*, 4, 346-353, 2014.
62. Formenti, P., Elbert, W., Maenhaut, W., Haywood, J., Andreae, M.O. Chemical composition of mineral dust aerosol during the Saharan Dust Experiment (SHADE) airborne campaign in the Cape Verde region, September 2000. *J. Geophys. Res. D: Atmos.*, 108, SAH 3-1 - SAH 3-15, 2003.
63. Guieu, C., Loÿe-Pilot, M.-D., Ridame, C., Thomas, C. Chemical characterization of the Saharan dust end-member: Some biogeochemical implications for the western Mediterranean Sea. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 107, ACH 5-1-ACH 5-11, 2002.
64. 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.
65. Dimitriou, K., Grivas, G., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N. Assessing the contribution of regional sources to urban 1 air pollution by applying 3D-PSCF modeling. *Atmos. Res.*, 248, 105187, 2021.
66. Artíñano, B., Salvador, P., Alonso, D.G., Querol, X., Alastuey, A. Anthropogenic and natural influence on the PM₁₀ and PM_{2.5} aerosol in Madrid (Spain). Analysis of high concentration episodes. *Environ. Pollut.*, 125, 453-465, 2003.
67. Remoundaki, E., Kassomenos, P., Mantas, E., Mihalopoulos, N., Tsezos, M. Composition and mass closure of PM_{2.5} in urban environment (Athens, Greece). *Aerosol Air Qual. Res.*, 13, 72-82, 2013.
68. Bondy, A.L., Wang, B., Laskin, A., Craig, R.L., Nhiziyo, M.V., Bertman, S.B., Pratt, K.A., Shepson, P.B., Ault, A.P. Inland sea spray aerosol transport and incomplete chloride depletion: varying degrees of reactive processing observed during SOAS. *Environ. Sci. Technol.*, 51, 9533–9542, 2017.
69. Kassomenos, P., Kotroni, V., Kallos, G. Analysis of climatological and air quality observations from Greater Athens Area. *Atmos. Environ.*, 29, 3671-3688, 1995.

70. Belis, C.A., Karagulian, F., Larsen, B.R., Hopke, P.K. Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmos. Environ.*, 69, 94-108, 2013.
71. Argyropoulos, G., Samara, C., Diapouli, E., Eleftheriadis, K., Papaoikonomou, K., Kungolos, A. Source apportionment of PM₁₀ and PM_{2.5} in major urban Greek agglomerations using a hybrid source-receptor modeling process. *Sci. Total Environ.*, 601-602, 906-917, 2017.
72. 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.
73. Mantas, E., Remoundaki, E., Halari, I., Kassomenos, P., Theodosi, C., Hatzikioseyan, A., Mihalopoulos, N. Mass closure and source apportionment of PM_{2.5} by Positive Matrix Factorization analysis in urban Mediterranean environment. *Atmos. Environ.*, 94, 154-163, 2014.
74. Paraskevopoulou, D., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N. Sources of atmospheric aerosol from long-term measurements (5-years) of chemical composition in Athens, Greece. *Sci. Total Environ.*, 527-528, 165-178, 2015.
75. 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.
76. Canonaco, F., Crippa, M., Slowik, J.G., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H. SoFi, an Igor based interface for the efficient use of the generalized multilinear engine (ME-2) for source apportionment: application to aerosol mass spectrometer data. *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 3649–3661, 2013.
77. Ulbrich, I.M., Canagaratna, M.R., Zhang, Q., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L. Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 2891–2918, 2009.
78. Crippa, M., Canonaco, F., Lanz, V.A., Äijälä, M., Allan, J.D., Carbone, S., et al. Organic aerosol components derived from 25 AMS data sets across Europe using a consistent ME-2 based source apportionment approach. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 6159–6176, 2014.
79. Ng, N.L., Canagaratna, M.R., Jimenez, J.L., Zhang, Q., Ulbrich, I.M., Worsnop, D.R. Real-time methods for estimating organic component mass concentrations from aerosol mass spectrometer data. *Environ. Sci. Technol.*, 45, 910–916, 2011.
80. Sandradewi, J., Prévôt, 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.
81. 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.

82. Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Jimenez, J. L., Tian, J., Ulbrich, I.M., et al. Organic aerosol components observed in worldwide datasets from Aerosol Mass Spectrometry. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 4625–4641, 2010.
83. Henry, R., Norris, G.A., Vedantham, R., Turner, J.R. Source region identification using Kernel smoothing. *Environ. Sci. Technol.* 43, 4090-4097, 2009.
84. Murphy, S.M., Agrawal, H., Sorooshian, A., Padró L.T., Gates, H., Hersey, S., et al. Comprehensive simultaneous shipboard and airborne characterization of exhaust from a modern container ship at sea. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 4626-4240, 2009.
85. Florou, K., Papanastasiou, D. K., Pikridas, M., Kaltsonoudis, C., Louvaris, E., Gkatzelis, G. I., Patoulas, D., Mihalopoulos, N., Pandis, S. N. The contribution of wood burning and other pollution sources to wintertime organic aerosol levels in two Greek cities. *Atmos. Chem. Phys.*, 17, 3145–3163, 2017.
86. Aiken, A.C., DeCarlo, P.F., Kroll, J.H., Worsnop, D.R., Huffman, J.A., Docherty K., et al. O/C and OM/OC ratios of primary, secondary, and ambient organic aerosols with High Resolution Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, 42, 4478-4485, 2008.
87. Allan, J.D., Williams, P.I., Morgan, W.T., Martin, C.L., Flynn, M.J., Lee, J., Nemitz, E., Phillips, G.J., Gallagher, M.W., Coe, H. Contributions from transport, solid fuel burning and cooking to primary organic aerosols in two UK cities. *Atmos. Chem. Phys.*, 10, 647–668, 2010.
88. Lanz, V.A., Alfarra, M.R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., Prévôt, A. S.H. Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1503–1522, 2007.
89. Dall'Osto, M., Ovadnevaite, J., Ceburnis, D., Martin, D., Healy, R. M., O'Connor, I. P., Kourtchev, I., Sodeau, J. R., Wenger, J. C., O'Dowd, C.: Characterization of urban aerosol in Cork city (Ireland) using aerosol mass spectrometry. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 4997–5015, 2013.
90. Crilley, L.R., Bloss, W.J., Yin, J., Beddows, D.C.S., Harrison, R.M., Allan, J.D., Young, D. E., Flynn, M., Williams, P., Zotter, P., Prévôt, A.S.H., Heal, M.R., Barlow, J.F., Halios, C.H., Lee, J.D., Szidat, S., Mohr, C. Sources and contributions of wood smoke during winter in London: assessing local and regional influences. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 3149–3171, 2015.
91. Costabile, F., Alas, H., Aufderheide, M., Avino, P., Amato, F., Constantini, S., et al. First results of the “Carbonaceous Aerosol in Rome and Environs (CARE)” experiment: beyond current standards for PM₁₀. *Atmosphere*, 8, 249, 2017.
92. Briggs, N.L., Long, C.M. Critical review of black carbon and elemental carbon source apportionment in Europe and the United States. *Atmos. Environ.*, 144, 409–427, 2016.
93. Kalogridis, A.C., Vratolis, S., Liakakou, E., Gerasopoulos, E., Mihalopoulos, N., Eleftheriadis, K. Assessment of wood burning versus fossil fuel contribution to wintertime black carbon and carbon monoxide concentrations in Athens, Greece. *Atmos. Chem. Phys.*, 18, 10219–10236, 2018.
94. Fountziou, L., Liakakou, E., Stavroulas, I., Theodosi, C., Zampas, P., Psiloglou, B., Sciare, J., Maggos, T., Bairachtari, K., Bougiatioti, A., Gerasopoulos, E., Sarda-Esteve,

-
- R., Bonnaire, N., Mihalopoulos, N. Multi-tracer approach to characterize domestic wood burning in Athens (Greece) during wintertime. *Atmos. Environ.*, 148, 89–101, 2017.
95. Lough, G.C., Schauer, J.J., Lawson, D.R. Day-of-week trends in carbonaceous aerosol composition in the urban atmosphere. *Atmos. Environ.*, 40, 4137–4149, 2006.
96. Fuller, G.W., Tremper, A.H., Baker, T.D., Yttri, K.E., Butterfield, D. Contribution of wood burning to PM₁₀ in London. *Atmos. Environ.*, 87, 87–94, 2014.
97. Zanatta, M., Gysel, M., Bukowiecki, N., Müller, T., Weingartner, E., Areskoug, H., et al. A European aerosol phenomenology-5: climatology of black carbon optical properties at 9 regional background sites across Europe. *Atmos. Environ.* 145, 346–364, 2016.
98. 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. Climatol.*, 59, 215–229, 1998.
99. 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. Total Environ.* 414, 535–545, 2012.
100. Carslaw, D.C., K. Ropkins. Openair — an R package for air quality data analysis. *Environ. Model. Softw.*, 27–28, 52–61, 2012.

Τέλος εγγράφου