



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ

ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΕΠΙΜΕΡΙΣΜΟΣ ΠΗΓΩΝ ΑΕΡΙΑΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

υπό

ΔΗΜΗΤΡΙΟΥ ΜΠΕΘΑΝΗ

Διπλωματική Εργασία

Υπεβλήθη για την εκπλήρωση μέρους των απαιτήσεων για
την απόκτηση του Διπλώματος Μηχανολόγου Μηχανικού

Βόλος, 2021

© 2021 Μπεθάνης Δημήτριος

Η έγκριση της διπλωματικής εργασίας από το Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας δεν υποδηλώνει αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Ν. 5343/32 αρ. 202 παρ. 2).

Εγκρίθηκε από τα Μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:

Πρώτος Εξεταστής Δρ. Γεώργιος Σαχαρίδης
(Επιβλέπων) Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,
 Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Δεύτερος Εξεταστής Δρ. Δημήτριος Παντελής
 Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο
 Θεσσαλίας

Τρίτος Εξεταστής Δρ. Κωνσταντίνος Αμπουντώλας
 Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,
 Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας

Ευχαριστίες

Η επιτυχία και το τελικό αποτέλεσμα υλοποίησης της Πτυχιακής μου Εργασίας απαιτήσαν πολλή καθοδήγηση και βοήθεια από αρκετούς ανθρώπους και είμαι πολύ χαρούμενος που τους είχα όλους αυτούς κοντά μου από την έναρξη μέχρι την ολοκλήρωση του έργου μου. Το τελικό αποτέλεσμα οφείλεται στη σωστή εποπτεία και βοήθεια αυτών των ανθρώπων. Γι' αυτό το λόγο, δε θα ξεχνούσα να τους ευχαριστήσω μέσα από τα βάθη της καρδιάς μου.

Σέβομαι και ευχαριστώ τον κ. Σαχαρίδη, Αναπληρωτή Καθηγητή του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και επιβλέπων της εργασίας, ο οποίος μου παρείχε τη μέγιστη δυνατή υποστήριξη και καθοδήγηση που με οδήγησαν να βγάλω εις πέρας αυτό το απαιτητικό έργο. Τον ευχαριστώ που με βοήθησε απεριόριστα και με ενθάρρυνε σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας μου. Για εμένα, έχει αποτελέσει άριστο παράδειγμα μέντορα και εκπαιδευτή. Επίσης, οι συζητήσεις μαζί του, οι ιδέες και οι ανατροφοδοτήσεις του ήταν απολύτως ανεκτίμητες.

Τις τελευταίες ευχαριστίες, αλλά πιο σημαντικές, οφείλω στους γονείς μου, στη σύζυγό μου και στον αδερφό μου για την αγάπη, υποστήριξη (οικονομική και συναισθηματική) και το σταθερό ενθουσιασμό που μου έδειχναν σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου. Αναμφίβολα, δε θα μπορούσα να ολοκληρώσω το έργο μου χωρίς αυτούς.

ΕΠΙΜΕΡΙΣΜΟΣ ΠΗΓΩΝ ΑΕΡΙΑΣ ΡΥΠΑΝΣΗΣ

ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ ΜΠΕΘΑΝΗΣ

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, 2021

Επιβλέπων Καθηγητής: Δρ. Γεώργιος Σαχαρίδης,
Αναπληρωτής Καθηγητής Επιχειρησιακής Έρευνας στη Βιομηχανική Διοίκηση

Περίληψη

Η ατμοσφαιρική ρύπανση στις μέρες μας αποτελεί σημαντικό παγκόσμιο ζήτημα. Οι επιπτώσεις της θέτουν σε κίνδυνο την υγεία και ευημερία όχι μόνο των ανθρώπων, αλλά και ολόκληρου του οικοσυστήματος του πλανήτη. Επιπρόσθετα, η ατμοσφαιρική ρύπανση φέρει μερίδιο ευθύνης για την μείωση ορατότητας και την αλλαγή του κλίματος. Τα αιωρούμενα σωματίδια (PM) είναι ένας από τους κυριότερους και πιο επικίνδυνους ρύπους της ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Στην παρούσα διπλωματική εργασία, αρχικά γίνεται αναφορά στα αιωρούμενα σωματίδια και την επίδρασή τους σε διάφορους τομείς. Στην συνέχεια, αναλύονται μέθοδοι επιμερισμού πηγών ρύπανσης αιωρούμενων σωματιδίων, συγκρίνοντας τον τρόπο λειτουργία τους και τα αποτελέσματα που παρέχουν. Έπειτα, λαμβάνονται αποτελέσματα από την εφαρμογή τους ανά τον κόσμο και γίνεται αναφορά στη χρησιμότητα των αποτελεσμάτων, που λήφθηκαν, για την αξιολόγηση της ρυπαντικής συνεισφοράς των πηγών και του βαθμού επικινδυνότητάς τους. Επιπρόσθετα, παρουσιάστηκε πως αυτό συνδράμει στον περιορισμό των εκπομπών ρύπων και στη θέσπιση νέων ορίων και προδιαγραφών για τη βελτίωση ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα. Στην εργασία, γίνεται αναφορά σε μεθόδους μέτρησης σωματιδίων. Ολοκληρώνοντας, γίνονται προτάσεις και εξάγονται συμπεράσματα για πιθανές βελτιώσεις των μοντέλων ώστε να αυξηθεί η αξιοπιστία των αποτελεσμάτων τους.

AIR POLLUTION SOURCE APPORTIONMENT

DIMITRIOS MPETHANIS

Department of Mechanical Engineering, University of Thessaly, 2021

Supervisor: Dr George Saharidis

Associate Professor of Operational Research in Industrial Administration

Abstract

Nowadays, air pollution is a major global issue. Its effects endanger the health and well-being not only of people, but also of the entire ecosystem of the planet. In addition, air pollution is partly responsible for reduced visibility and climate change. Particulate matter (PM) is one of the main and most dangerous pollutants in air pollution. In this thesis, first of all, a review of particulate matter and its effect on different sectors is presented. Then, methods of partitioning sources of particulate matter pollution are analyzed, comparing how they work and the results they provide. Results from their application around the world are then obtained and the usefulness of the results obtained for assessing the pollution contribution of the sources and their degree of risk is discussed. It is, additionally, shown how this contributes to the reduction of pollutant emissions and to the establishment of new limits and standards to improve air quality. Reference is also made to methods for measuring particulate matter. Finally, suggestions are made and conclusions drawn for possible improvements of the models to increase the reliability of their results.

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα	7
1. Εισαγωγή	12
2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση	14
2.1 Μεγέθη αιωρούμενων σωματιδίων και χημική σύσταση	14
2.2 Επίδραση στο κλίμα και την υγεία	16
2.3 Επίδραση στην ορατότητα	18
2.4 Χημική μετατροπή και περιφερειακή μεταφορά.....	20
2.5 Κατανομή πηγών αιωρούμενων σωματιδίων.....	23
3. Μοντέλα αστικής μεταφοράς αιωρούμενων σωματιδίων	27
3.1 Βασικό θεωρητικό υπόβαθρο της μοντελοποίησης της διασποράς.....	27
3.1.1 Η θεωρητική βάση της μοντελοποίησης της διασποράς	27
3.1.2 Γκαουσιανές αναλυτικές λύσεις.....	29
3.1.3 Μετεωρολογικές εκτιμήσεις και κλίμακες διασποράς	30
3.2 Ζητήματα στην μοντελοποίηση της διασποράς στο αστικό περιβάλλον	36
3.2.1 Το πλαίσιο και οι εφαρμογές της μοντελοποίησης αστικής διασποράς	36
3.2.2 Η πολυπλοκότητα της μοντελοποίησης της διασποράς στο αστικό περιβάλλον ...	38
3.2.3 Κλίμακες μεταφοράς στο αστικό περιβάλλον	39
3.2.4 Η αστική τοπογραφία σαν παράμετρος διασποράς.....	42
3.3 Μέθοδοι μοντελοποίησης της μεταφοράς στο αστικό περιβάλλον	43
3.3.1 Η έκταση και οι τύποι των αστικών μοντέλων μεταφοράς.....	43
3.3.2 Πειράματα πεδίου	47
3.3.3 Εργαστηριακά μοντέλα κλίμακας	48
3.3.4 Παραμετρικά μοντέλα	49
3.3.5 Γκαουσιανά μοντέλα	51
4. Μέθοδοι μέτρησης σωματιδίων	53
4.1 Φιλτράρισμα	53
4.2 Βρετανική μέθοδος καπνού	56
4.3 Δειγματολήπτης υψηλού όγκου	56
4.4 Οπτικές μέθοδοι	58
5. Επιμερισμός πηγών με μοντέλα υποδοχής	60

5.1	Εισαγωγή στον επιμερισμό πηγών με μοντέλα υποδοχής.....	60
5.2	Προεργασία και ζητήματα μοντέλων υποδοχής.....	67
5.2.1	Ανάλυση μορφολογίας περιβάλλοντος	68
5.2.2	Τρόπος σχεδίασης της μελέτης.....	70
5.2.3	Επιλογή τοποθεσίας μελέτης και εκτίμηση ελάχιστου αριθμού δειγμάτων	71
5.2.4	Υπολογισμός Σφάλματος Δεδομένων Εισόδου	73
5.3	Το μοντέλο CMB.....	75
5.4	Το μοντέλο PMF	79
5.4.1	Τιμή Q.....	80
5.4.2	Εξέταση των παραμέτρων IM και IS	81
5.4.3	Εξέταση πολλαπλών λύσεων.....	82
5.4.4	Συμπέρασμα	82
5.5	Η μέθοδος PCA.....	82
5.6	Η μέθοδος Unmix.....	83
5.6.1	Βασικό θεωρητικό υπόβαθρο	83
5.6.2	Περιγραφή του προβλήματος	86
5.6.3	Κανονικοποίηση του προβλήματος	88
5.6.4	Εύρεση ακμών σε σύνολα σημείων σε ένα χώρο αυθαίρετων διαστάσεων	90
5.6.5	Υπολογισμός συνεισφορών και συνιστωσών πηγών	98
5.6.6	Παράδειγμα	100
5.6.7	Συζήτηση.....	105
6.	Αποτελέσματα επιμερισμού πηγών αιωρούμενων σωματιδίων	107
6.1	Εισαγωγή	107
6.2	Μέθοδοι	109
6.3	Αποτελέσματα και συζήτηση.....	110
6.3.1	Πεδίο εφαρμογής της μελέτης.....	110
6.3.2	Τύποι πηγών	114
6.4	Μέταλλα, υδροδιαλυτά και ανθρακούχα	119
6.4.1	Περιφερειακές μέσες συνεισφορές για τις ειδικές κατηγορίες πηγών	120
7.	Συμπεράσματα – Βελτιώσεις	127
7.1	Προοπτικές.....	127
7.2	Συστάσεις.....	130
	Βιβλιογραφία	133

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 1: Κλίμακες ατμοσφαιρικής μεταφοράς ρύπων.....	33
Πίνακας 2: Κλίμακες οριζόντιας/ κάθετης μεταφοράς στην ατμόσφαιρα.....	34
Πίνακας 3: Κλίμακες διασποράς στο αστικό περιβάλλον.....	40
Πίνακας 4: Μέθοδοι μοντελοποίησης αστικής διασποράς.....	45
Πίνακας 5: Μέθοδοι μοντελοποίησης αστικής μεταφοράς από τη μέση ως μικροκλίμακα	46
Πίνακας 6: Τύποι μοντέλων υποδοχής.....	64
Πίνακας 7: Συνήθεις πηγές σωματιδίων (PM) στον ατμοσφαιρικό αέρα.....	68
Πίνακας 8: Πραγματικές συνιστώσες πηγών συμπεριλαμβανομένων των σφαλμάτων.....	98
Πίνακας 9: Μοναδικές Τιμές και εκτιμώμενος λόγος πραγματικής μέτρησης προς σφάλμα για προσομοιωμένα δεδομένα.....	100
Πίνακας 10: Οι 3 πρώτες κύριες συνιστώσες των κανονικοποιημένων υπάρχοντων δεδομένων & οι συντελεστές των γραμμών.....	101
Πίνακας 11: Συνιστώσες πηγών & αβεβαιότητες υπολογισμένες από το Unmix.....	103
Πίνακας 12: Σύνοψη επιμερισμού πηγών σωματιδίων.....	110
Πίνακας 13: Κλασματικές κατανομές ανά παγκόσμια περιοχή ή χώρα.....	122

Κατάλογος Σχημάτων

Σχήμα 1: Ιδανικό παράδειγμα κατανομής μεγέθους σωματιδίων περιβάλλοντος.....	14
Σχήμα 2: Σχετικές συνεισφορές πηγής στην εξαφάνιση φωτός.....	20
Σχήμα 3: Σχηματική αναπαράσταση διάφορων μεθόδων για προσδιορισμό πηγής.....	24
Σχήμα 4: Η κάθετη δομή της ατμόσφαιρας.....	31
Σχήμα 5: Τα υποστρώματα της τροπόσφαιρας.....	32
Σχήμα 6: Χωρικές & χρονικές κλίμακες ατμοσφαιρικών φαινομένων.....	35
Σχήμα 7: Οι κλίμακες αστικής διασποράς.....	41
Σχήμα 8: Αποδοτικότητα φίλτρου λόγω διαφορετικών μηχανισμών.....	55
Σχήμα 9: Σχηματικό δείγμα υψηλής έντασης.....	57
Σχήμα 10: Πληροφορίες & μετρήσεις που απαιτούνται για κάθε μοντέλο υποδοχής πριν τη χρήση του για εκτίμηση πηγών ρύπανσης.....	63
Σχήμα 11: Ποσοστό τύπων μοντέλων που χρησιμοποιούνται για επιμερισμό πηγών από διάφορες χώρες της Ε.Ε.....	64
Σχήμα 12: Διαχρονική τάση των μελετών RM στην Ευρώπη μεταξύ 2001 – 2010.....	66
Σχήμα 13: Γεωμετρία πολυδιάστατων δεδομένων με 3 πηγές.....	85
Σχήμα 14: Διάγραμμα προσομοιωμένων δεδομένων με 3 πηγές στον κανονικοποιημένο χώρο που χρησιμοποιείται από το Unmix.....	91
Σχήμα 15: Μια ακμή που μπορεί να παραμετροποιηθεί.....	92
Σχήμα 16: Γραφική παράσταση της συνάρτησης του βαθμού σημαντικότητας για τα δεδομένα του σχήματος 14.....	94
Σχήμα 17: Οι ακμές των δεδομένων που βρέθηκαν από τον αλγόριθμο Unmix.....	97
Σχήμα 18: Τιμές των 3 πρώτων στηλών του πίνακα U_3	102

Σχήμα 19: Χάρτης που δείχνει τις τοποθεσίες θέσεων δειγματοληψίας για τα $PM_{2,5}$, τα PM_{10} και τα συνδυασμένα $PM_{2,5}/PM_{10}$	114
Σχήμα 20: Ιστόγραμμα του αριθμού των εργασιών που αναφέρουν δεδομένο αριθμό αναλυόμενων κατηγοριών πηγών.....	116
Σχήμα 21: Χάρτης που δείχνει τη μέση περιφερειακή ή εθνική κατανομή των πηγών για τα $PM_{2,5}$	121
Σχήμα 22: Χάρτης που δείχνει τη μέση περιφερειακή ή εθνική κατανομή των πηγών για τα PM_{10}	121

1. Εισαγωγή

Η ατμοσφαιρική ρύπανση είναι μία από τις κύριες αιτίες επιβάρυνσης της ανθρώπινης υγείας στην Ευρώπη, με εκτιμώμενο αριθμό περίπου 390.000 πρόωρων θανάτων ετησίως, ως αποτέλεσμα της έκθεσης μόνο σε σωματίδια PM_{2,5}. Είκοσι έξι από τις είκοσι οκτώ χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης εξακολουθούν να μη συμμορφώνονται με τουλάχιστον μία από τις οριακές τιμές που καθορίστηκαν από τις οδηγίες της Ευρωπαϊκής Ένωσης για την ποιότητα του αέρα το 2016, ιδίως για τα σωματίδια PM. Πολλές από τις υπερβάσεις των οριακών τιμών της Ε.Ε. για τα αιωρούμενα σωματίδια PM συμβαίνουν σε αστικές περιοχές, όπου ζει το μεγαλύτερο μέρος του πληθυσμού. Ένα από τα κύρια ζητήματα προς μελέτη για τη βελτίωση αυτής της κατάστασης είναι η κατανόηση της προέλευσης της ρύπανσης, ώστε να διασφαλιστεί ότι τα σχέδια για την ποιότητα του αέρα στοχεύουν στις κατάλληλες πηγές ρύπων για να εξασφαλιστούν τα θεμιτά αποτελέσματα.

Η μελέτη για την αξιολόγηση της ποιότητας του αέρα περιλαμβάνει, μεταξύ άλλων, τις ακόλουθες ενέργειες:

- ✓ *Τον προσδιορισμό και την ποσοτικοποίηση των πηγών που συμβάλλουν περισσότερο στα επίπεδα συγκέντρωσης ρύπων*
- ✓ *Την ενημέρωση σχετικά με την αποτελεσματικότητα των στρατηγικών περιορισμού*
- ✓ *Τον προσδιορισμό πιθανών μέγιστων ορίων που πρέπει να εφαρμοστούν σε καθεμία από αυτές τις πηγές και*
- ✓ *την αξιολόγηση σεναρίων για μελλοντικές εκπομπές ώστε να εκτιμηθεί η αποτελεσματικότητα των μέτρων περιορισμού για τον έλεγχο των επιπέδων ποιότητας του αέρα σε βάθος χρόνου.*

Οι μεθοδολογίες επιμερισμού των πηγών αποσκοπούν στην κατανόηση της προέλευσης της ρύπανσης και χρησιμοποιούνται γενικά για τις δύο πρώτες αλληλένδετες εργασίες.

Η παρούσα εργασία επικεντρώνεται πιο συγκεκριμένα σε μεθοδολογίες καταμερισμού πηγών αιωρούμενων σωματιδίων και αξιολογεί την αποτελεσματικότητά τους. Στην συνέχεια, εξάγονται συμπεράσματα και τρόποι βελτίωσης της λειτουργίας τους.

Στο Κεφάλαιο 2 αναφέρονται τα χαρακτηριστικά των αιωρούμενων σωματιδίων, οι επιπτώσεις τους, ο τρόπος εκπομπής και μεταφοράς τους, καθώς και μέθοδοι επιμερισμού των πηγών τους.

Στο κεφάλαιο 3 αναλύονται οι μέθοδοι επιμερισμού πηγών που ανήκουν στην κατηγορία των μοντέλων διασποράς.

Στο κεφάλαιο 4 περιγράφονται εργαλεία μέτρησης της συγκέντρωσης αιωρούμενων σωματιδίων στον ατμοσφαιρικό αέρα.

Στο κεφάλαιο 5 αναλύονται τα μοντέλα υποδοχής, που αποτελούν μια ακόμη κατηγορία μεθόδων επιμερισμού πηγών ρύπανσης, τα οποία χρησιμοποιούνται συνήθως για τον προσδιορισμό και την κατανομή πηγών αιωρούμενων σωματιδίων.

Στο κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα επιμερισμού πηγών αιωρούμενων σωματιδίων που προέκυψαν από την εφαρμογή τριών μοντέλων υποδοχής.

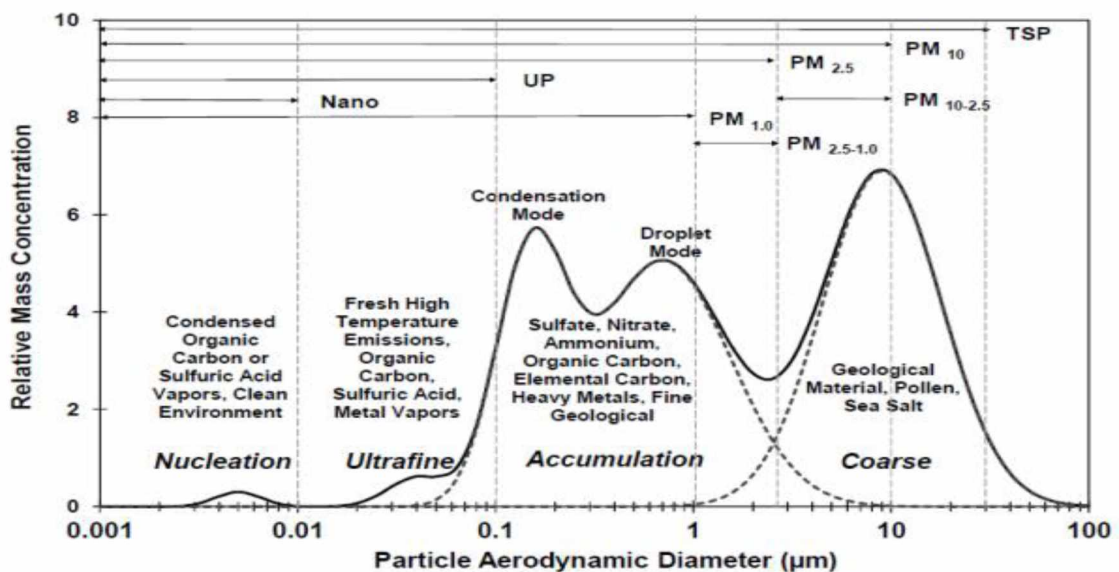
Τέλος, στο κεφάλαιο 7 αναφέρονται τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τα δεδομένα των μετρήσεων, η μελλοντική χρησιμότητά τους και παρουσιάζονται τρόποι βελτίωσης των μοντέλων για περαιτέρω ελαχιστοποίηση σφάλματος των αποτελεσμάτων.

2. Βιβλιογραφική Ανασκόπηση

2.1 Μεγέθη αιωρούμενων σωματιδίων και χημική σύσταση

Τα αιωρούμενα σωματίδια (Particulate Matter – PM) είναι πανταχού παρόν στην ατμόσφαιρα της γης και αποτελούνται από ένα ετερογενές μείγμα μικρών σωματιδίων και υγρών σταγονιδίων που ποικίλλουν πολύ σε μέγεθος, σύνθεση και προέλευση (WHO, 2013; Kim et al., 2015). Τα αιωρούμενα σωματίδια προκαλούν μεγάλη ανησυχία επειδή έχουν έντονη επίδραση στο παγκόσμιο κλίμα, στην ανθρώπινη υγεία και στην μείωση της ορατότητας.

Τα αιωρούμενα σωματίδια κατηγοριοποιούνται κατά μέγεθος σε μερικές τάξεις μεγέθους. Τα PM κατηγοριοποιούνται συνήθως σε τρεις γενικές κατηγορίες (U.S. EPA): χονδροειδή (2,5 έως 10 μm), φίνα (2,5 μm ή μικρότερο) και εξαιρετικά φίνα (0,1 μm ή μικρότερο). Το Σχήμα 1 απεικονίζει μια τρέχουσα απεικόνιση των κατανομών μεγέθους των αιωρούμενων σωματιδίων.



Σχήμα 1: Ιδανικό παράδειγμα κατανομής μεγέθους σωματιδίων περιβάλλοντος από τον Chow (1995) και τον Watson (2002), (Cao et al 2013).

Το μέγεθος των σωματιδίων συνδέεται άμεσα με τις δυνατότητές τους να προκαλέσουν προβλήματα υγείας, καθώς επηρεάζει τον τρόπο με τον οποίο τα σωματίδια εναποτίθενται στην αναπνευστική οδό. Οι επιπτώσεις στην υγεία των αιωρούμενων

σωματιδίων εξαρτώνται κυρίως από το μέγεθος των σωματιδίων, την ποσότητα των εισπνεόμενων σωματιδίων και τον χρόνο έκθεσης σε αυτά. Τα φίνα σωματίδια είναι πιο πιθανό να προκαλέσουν δυσμενείς επιπτώσεις στην υγεία από τα χονδροειδή σωματίδια επειδή θα διεισδύσουν βαθύτερα στους πνεύμονες και στις ροές του αίματος. Εν τω μεταξύ, τα φίνα και εξαιρετικά λεπτά φίνα έχουν μεγαλύτερη επιφάνεια από τα μεγαλύτερα σωματίδια της ίδιας μάζας και είναι πιθανό να απορροφήσουν περισσότερα τοξικά είδη.

Τα αιωρούμενα σωματίδια στην ατμόσφαιρα γενικά αποτελούνται από ένα ευρύ φάσμα χημικών ειδών, συμπεριλαμβανομένων των υδατοδιαλυτών ιόντων (π.χ. θειικό, νιτρικό, αμμώνιο), μετάλλων (σίδηρος, μαγνήσιο, χαλκός, νικέλιο, βανάδιο, ψευδάργυρος), ηφαιστιογενών υλικών, ανθρακούχων συστατικών (στοιχειακός άνθρακας, αλκάνια, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες) και βιολογικών συστατικών (αλλεργιογόνα και μικροβιακά) (Seinfeld and Pandis, 2006; Cheung et al., 2011).

Γενικά, τα υδατοδιαλυτά ιόντα συνήθως αντιπροσωπεύουν το ένα τρίτο της μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων στην αστική ατμόσφαιρα, μεταξύ των οποίων τα κύρια συστατικά είναι οι δευτερεύουσες σωματιδιακές ενώσεις όπως θειικά, νιτρικά και αμμώνιο. Τα θειικά σωματίδια στα ατμοσφαιρικά αερολύματα θα μπορούσαν να αντιπροσωπεύουν έως και περίπου το 40% όλων των υδατοδιαλυτών ειδών (Kiss et al., 2000). Το θειικό άλας εκπέμπεται άμεσα ή δημιουργείται με οξείδωση διοξειδίου του θείου (SO₂), διμεθυλοσουλφιδίου και υδρόθειου (Brimblecombe, 1996). Τα νιτρικά σωματίδια προκύπτουν κυρίως από την οξείδωση των οξειδίων αζώτου (NO_x) (Yang et al., 2004). Πολλές μελέτες έδειξαν ότι τα θειικά και το αμμώνιο υπήρχαν κυρίως στα φίνα σωματίδια, ενώ τα νιτρικά μπορεί να βρεθούν τόσο σε χονδροειδή όσο και σε φίνα σωματίδια (Lestaria et al., 2003; Zhao and Gao, 2008).

Το οργανικό αεροζόλ είναι ένα σημαντικό συστατικό της μάζας των αιωρούμενων σωματιδίων, συνεισφέροντας το 20-50% της συνολικής μάζας αερολύματος σε ηπειρωτικά μεσαία γεωγραφικά πλάτη (Saxena και Hildemann., 1996) και έως και 70% σε τροπικές δασικές περιοχές (Roberts et al., 2001). Το ατμοσφαιρικό ανθρακούχο αερόλυμα ταξινομείται ως στοιχειακός άνθρακας, οργανικό υλικό και ανθρακικά ορυκτά.

Το οργανικό υλικό αποτελείται από χιλιάδες ενώσεις με πολύ διαφορετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες.

Έχει γίνει σημαντική προσπάθεια για τον χαρακτηρισμό της χημικής σύνθεσης των ατμοσφαιρικών αερολυμάτων. Επί του παρόντος, εκατοντάδες μη πολικές οργανικές ενώσεις έχουν χαρακτηριστεί αερομεταφερόμενα αιωρούμενα σωματίδια. Ωστόσο, λίγα είναι γνωστά για τις πολικές και υδατοδιαλυτές οργανικές ενώσεις (WSOC), οι οποίες αντιπροσωπεύουν το 20-70% του συνολικού οργανικού άνθρακα (Saxena and Hildemann, 1996; Kiss et al., 2000). Ακόμη και στις πιο εμπεριστατωμένες έρευνες, μόνο το 10-40% της περιεκτικότητας σε οργανικά σωματίδια αερολύματος που εκτιμάται από μετρήσεις OC έχει αναγνωριστεί αναμφίβολα σε μοριακό επίπεδο (Schauer et al., 2002).

2.2 Επίδραση στο κλίμα και την υγεία

Τα αιωρούμενα σωματίδια επηρεάζουν την ακτινοβολία της γης με πολλούς τρόπους. Οι επιδράσεις του αερολύματος στο κλίμα ταξινομούνται ως άμεσες ή έμμεσες σε σχέση με την επίδραση που έχουν στην ακτινοβολία και κατά συνέπεια στο κλιματικό σύστημα. Το άμεσο αποτέλεσμα της ύπαρξης των σωματιδίων συνίσταται σε οποιαδήποτε άμεση αλληλεπίδραση ακτινοβολίας με αυτό, όπως απορρόφηση ή σκέδαση. Επηρεάζει τόσο την ακτινοβολία μικρού όσο και μακρού κύματος για την παραγωγή καθαρής αρνητικής ακτινοβολίας. Το μέγεθος της ισχύος της προκύπτουσας ακτινοβολίας λόγω του άμεσου αποτελέσματος ενός αερολύματος εξαρτάται από το αλμπέδο¹ της υποκείμενης επιφάνειας, καθώς αυτό επηρεάζει την καθαρή ποσότητα ακτινοβολίας που απορροφάται ή διασκορπίζεται στο διάστημα.

¹ Είναι η σχέση μεταξύ της ανακλώμενης ενέργειας και του συμβάντος στο μήκος κύματος του ορατού φωτός και κάνει τους πλανήτες να λάμπουν: δεν έχουν δική τους ενέργεια, αντανακλούν ένα μέρος του φωτός που λαμβάνουν από τον Ήλιο. Εξαρτάται από την κλίση της ακτινοβολήσης του περιστατικού (όσο πλησιάζει η κλίση πλησιάζει η κάθετη, τόσο πιο σημαντική είναι η αντανάκλαση) και τη φύση της ανακλώσας επιφάνειας. Για απλότητα, η ανακλαστική ικανότητα μιας επιφάνειας σχετίζεται με το χρώμα της: ένα ελαφρύ σώμα αντανακλά πιο εύκολα από ένα σκοτεινό.

Η έμμεση επίδραση των σωματιδίων συνίσταται σε οποιαδήποτε αλλαγή στον «προϋπολογισμό»² ακτινοβολίας της γης λόγω της τροποποίησης των νεφών από τα ατμοσφαιρικά αερολύματα. Σταγονίδια των νεφών σχηματίζονται σε προϋπάρχοντα σωματίδια αερολύματος, γνωστά ως πυρήνες συμπύκνωσης νέφους (CCN). Για οποιαδήποτε δεδομένη μετεωρολογική κατάσταση, μια αυξανόμενη ποσότητα CCN οδηγεί σε αύξηση του αριθμού των σταγονιδίων νέφους. Αυτό θα μπορούσε να προκαλέσει περισσότερη διασπορά της ακτινοβολίας βραχέων κυμάτων, δηλαδή αύξηση του αλμπέδο του σύννεφου, γνωστό ως φαινόμενο *cloud albedo* (Seinfeld and Pandis, 2006).

Πολλές επιδημιολογικές μελέτες έχουν δείξει ότι τα PM ευθύνονται για ένα ευρύ φάσμα επιπτώσεων στην υγεία, όπως καρδιαγγειακά και αναπνευστικά νοσήματα (Pope and Dockery, 2006; Schulz et al., 2005) Περισσότεροι από δύο εκατομμύρια θάνατοι λαμβάνουν χώρα παγκοσμίως κάθε χρόνο προκαλούμενοι από την έκθεση σε φίνα σωματίδια ή συσχετιζόμενοι με αυτή. (Shah et al., 2013).

Γενικά, τα αερομεταφερόμενα σωματίδια σπανίως είναι ομοιογενή και μπορεί να ποικίλλουν σε μεγάλο βαθμό στο μέγεθος, σχήμα και χημική τους σύνθεση. Το μέγεθος σωματιδίου είναι ένας καθοριστικός παράγοντας για το πού, στην αναπνευστική οδό, το σωματίδιο θα επικαθίσει όταν εισπνέεται. Λόγω του μικρού τους μεγέθους, σωματίδια της τάξης των ~ 10 μικρομέτρων ή λιγότερο (PM₁₀) μπορούν να διεισδύσουν στο βαθύτερο τμήμα των πνευμόνων, όπως είναι τα βρογχιόλια ή οι κυψελίδες. Τα μεγαλύτερα σωματίδια φιλτράρονται γενικά στη μύτη και το λαιμό. Τα σωματίδια μικρότερα από 2,5 μικρόμετρα, PM_{2.5}, τείνουν να διεισδύουν στις περιοχές ανταλλαγής αερίων του πνεύμονα και τα πολύ μικρά σωματίδια (<100 νανόμετρα) μπορεί να διέλθουν από τους πνεύμονες για να επηρεάσουν άλλα όργανα. Η Ευρωπαϊκή Μελέτη για τις Επιδράσεις από την Ατμοσφαιρική Ρύπανση (European Study of Cohorts for Air Pollution Effects - ESCAPE) αναφέρει ότι η αύξηση της εκτιμώμενης ετήσιας έκθεσης σε PM_{2.5} συγκέντρωσης 5 μg m⁻³ συνδέθηκε με 13% αυξημένο κίνδυνο καρδιακών προσβολών (Pope et al., 2002; Mohapatra και Biswal, 2014). Οι ερευνητές προτείνουν

² Η συνολική ακτινοβολία που θα λάμβανε η γη ή μια περιοχή αυτής υπό κανονικές συνθήκες απουσία ρύπων και μεταβολών στην ατμόσφαιρα.

ότι ακόμη και η βραχυπρόθεσμη έκθεση σε αυξημένες συγκεντρώσεις θα μπορούσε να συμβάλει σημαντικά στις καρδιακές παθήσεις.

Η επίδραση των σωματιδίων στην υγεία δεν εξαρτάται πλήρως από το μέγεθός τους, καθώς παίζει ρόλο και η χημική τους σύσταση. Τα σωματίδια που εκπέμπονται από τους σύγχρονους κινητήρες ντίζελ (σωματίδια αιθάλης) έχουν συνήθως εύρος μεγέθους 100 νανόμετρων και μπορούν να μεταφέρουν καρκινογόνα συστατικά όπως το βενζο(α)πυρένιο που βρίσκεται προσροφημένο στην επιφάνειά τους. Ακόμη μπορούν να είναι εξαιρετικά επιζήμια για το καρδιαγγειακό σύστημα. Επιστημονικές μελέτες παρέχουν άφθονες ενδείξεις για τη σχέση μεταξύ έκθεσης σε βραχυπρόθεσμες και μακροπρόθεσμες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων και επιδράσεις τους στη θνησιμότητα και τη νοσηρότητα του ανθρώπου. Μέχρι σήμερα, ωστόσο, ο μηχανισμός δόσης-απόκρισης³ δεν είναι ακόμη πλήρως κατανοητός. Επιπλέον, σύμφωνα με τον WHO (2013), δεν υπάρχει ένα ασφαλές ανώτατο όριο κάτω από το οποίο να μην προκαλείται βλάβη στην υγεία.

2.3 Επίδραση στην ορατότητα

Οι συνθήκες ορατότητας εκφράζονται συνήθως σε όρους οπτικής εμβέλειας και εξαφάνισης φωτός. Το οπτικό εύρος είναι η μέγιστη απόσταση στην οποία μπορεί κανείς να αναγνωρίσει ένα μαύρο αντικείμενο στον ορίζοντα. Η εξαφάνιση του φωτός, που αντιστρόφως σχετίζεται με το οπτικό εύρος, είναι το άθροισμα της σκέδασης⁴ και απορρόφησης του φωτός από σωματίδια και αέρια στην ατμόσφαιρα. Η εξασθένηση της ορατότητας έχει γίνει ένα σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα λαμβάνοντας ιδιαίτερη προσοχή τόσο από την επιστημονική κοινότητα όσο και από το κοινό.

Στις αρχές του 1987, ιδρύθηκε το δίκτυο παρακολούθησης ορατότητας IMPROVE στις ΗΠΑ. Στόχος του είναι η παροχή πληροφοριών για τον προσδιορισμό των τύπων ρύπων και πηγών που ευθύνονται κυρίως για την εξασθένηση της ορατότητας. Η χημική

³ Ο συνδυασμός των χαρακτηριστικών μιας τοξικής ουσίας και του φάσματος των επιδράσεων της.

⁴ Πολλαπλή ανάκλαση και διασκορπισμός ακτίνων φωτός μετά από πρόσκρουση σε σωματίδιο.

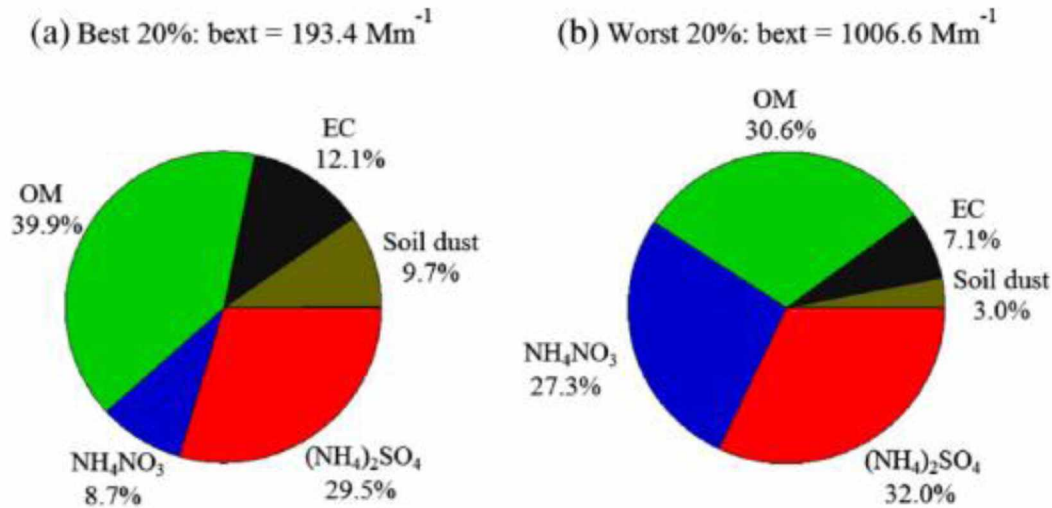
ανάλυση των μετρήσεων αερολύματος σε περισσότερες από 70 τοποθεσίες κατηγορίας I⁵ παρείχε συγκεντρώσεις περιβάλλοντος και σχετική εξαφάνιση φωτός για παρουσία PM₁₀, PM_{2.5}, θεικών και νιτρικών αλάτων, οργανικού και στοιχειακού άνθρακα, σκόνης εδάφους και ορισμένων άλλων στοιχείων. Στις Ανατολικές Η.Π.Α., η μειωμένη ορατότητα αποδίδεται κυρίως σε δευτερογενή σωματίδια, ενώ σε 9 Δυτικές πολιτείες των ΗΠΑ οι πρωτογενείς εκπομπές από πηγές όπως ο καπνός από καύση ξύλου μειώνουν την ορατότητα σε υψηλότερο ποσοστό. Πολλές μελέτες έχουν δείξει ότι η εξασθένηση της ορατότητας οφείλεται κυρίως στη διασπορά και την απορρόφηση του ορατού φωτός από αιωρούμενα σωματίδια, και αέριους ρύπους, καθώς και στις μετεωρολογικές συνθήκες. Μεταξύ αυτών, τα φίνα PM έχουν μέγεθος κοντά στα μήκη κύματος της ορατής περιοχής και συνεπώς πιστεύεται ότι είναι κυρίως υπεύθυνα για τη διασπορά του ορατού φωτός και κατά επέκταση για την υποβάθμιση της ορατότητας.

Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι το μέγεθος, η χημική σύνθεση και η συγκέντρωση των αερομεταφερόμενων σωματιδίων επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την ορατότητα. Αν και μπορούν να εμπλέκονται φυσικές εκπομπές, οι εκπομπές ανθρωπογενών ρύπων είναι η κύρια αιτία υποβάθμισης της ατμοσφαιρικής ορατότητας.

Οι Xiao et al. (2014) διερεύνησαν την τάση της μεταβολής ορατότητας από το 1980 έως το 2012 στο Baoji της Κίνας με βάση μακροπρόθεσμα μετεωρολογικά δεδομένα και μετρήσεις πεδίου σε συνθέσεις PM, και αποκάλυψαν ότι η οργανική ύλη των PM_{2.5} συμβάλλει στο 34,2% του συντελεστή εξαφάνισης φωτός (bext) σε ετήσια βάση (Σχήμα 2), ακολουθούμενος από θειικό αμμώνιο (NH₄)₂SO₄ (30,0%), νιτρικό αμμώνιο NH₄NO₃ (20,1%), στοιχειακό άνθρακα (9,2%) και τη σκόνη εδάφους (6,5%). Οι Tiwari et al. (2014) ανέλυσαν τη μάζα σωματιδίων PM_{2.5}, την περιεκτικότητά τους σε NO_x, την τιμή του συντελεστή εξαφάνισης φωτός (bext) καθώς και μετεωρολογικές παραμέτρους στο Δελχί της Ινδίας κατά τη χειμερινή περίοδο. Διαπιστώθηκε ότι η μεγαλύτερη συνεισφορά στους συντελεστές απόσβεσης φωτός προερχόταν από τον οργανικό άνθρακα (46%),

⁵ Περιοχή στην οποία η ορατότητα προστατεύεται αυστηρότερα, περιλαμβάνει τα εθνικά πάρκα, τις περιοχές άγριας φύσης, τα μνημεία και άλλες περιοχές ιδιαίτερης εθνικής και πολιτιστικής σημασίας.

ακολουθούμενο από το στοιχειακό άνθρακα (24%), τα χονδρόκοκκα σωματίδια (18%), το θειικό αμμώνιο (8%) και το νιτρικό αμμώνιο (4%) .



Σχήμα 2: Σχετικές συνεισφορές πηγής στην εξαφάνιση φωτός για το καλύτερο 20% και το χειρότερο 20% της ετήσιας οπτικής εμβέλειας στο Baoji μεταξύ 2012 και 2013

2.4 Χημική μετατροπή και περιφερειακή μεταφορά

Τα αιωρούμενα PM μπορούν είτε να εκπέμπονται απευθείας στην ατμόσφαιρα (πρωτογενείς πηγές) είτε να σχηματίζονται από μετατροπή σωματιδίων αερίου (δευτερεύουσες πηγές). Οι ατμοσφαιρικοί μετασχηματισμοί αερολύματος και οι αλληλεπιδράσεις σωματιδίων αερίου γενικά περιλαμβάνουν πολλαπλές φυσικοχημικές διεργασίες όπως μεταφορά μάζας, μετάβαση φάσης, πυρήνωση, συμπύκνωση, ετερογενείς και πολυφασικές χημικές αντιδράσεις. Οι σχετικές συνεισφορές αυτών των δύο διεργασιών πηγής εξαρτώνται από τους τοπικούς τύπους εκπομπών, τη μετεωρολογία και από τις ατμοσφαιρικές και χημικές συνθήκες της περιοχής.

Ο σχηματισμός θειικού αερολύματος από το διοξείδιο του θείου (SO₂) συνήθως γίνεται μέσω ομογενούς αντίδρασης της αέριας φάσης του SO₂ με ρίζα υδροξειδίου(OH), ετερογενείς αντιδράσεις στο υδατικό επιφανειακό στρώμα προϋπάρχοντων σωματιδίων και διεργασίες in-cloud (Meng και Seinfeld, 1994). Οι Du et al. (2011) διερεύνησαν την υδατοδιαλυτή ιοντική σύνθεση αερολυμάτων πάνω από τη Σαγκάη κατά τη διάρκεια

γεγονότων υψηλού νέφους αιθάλης το καλοκαίρι και αποκάλυψαν ότι σημαντική ποσότητα πρόδρομων⁶ αερίων SO₂ και NO₂ οξειδώθηκαν σε SO₄²⁻ και NO₃⁻ στην επιφάνεια προϋπάρχοντων σωματιδίων υπό υψηλή ατμοσφαιρική ικανότητα οξείδωσης και σταθερές ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Τα αέρια νιτρικό οξύ (HNO₃) και πεντοξειδίο του δινιτρογόνου (N₂O₅) είναι μείζονες πρόδρομες ουσίες νιτρικού αερολύματος. Το HNO₃ σχηματίζεται κυρίως από ομοιογενείς αντιδράσεις αέριας φάσης του NO₂ με ρίζα υδροξειδίου (OH) και ετερογενείς που περιλαμβάνουν την υδρόλυση του N₂O₅ σε επιφάνειες αεροζόλ (Pathak et al., 2009).

Τα οργανικά συστατικά αερολύματος μπορούν να ταξινομηθούν ως πρωτογενή ή δευτερογενή. Τόσο τα πρωτογενή όσο και τα δευτερογενή αερολύματα μπορεί να είναι είτε ανθρωπογενής είτε φυσικής προέλευσης. Τα συστατικά πρωτογενούς οργανικού αερολύματος (POA) εκπέμπονται απευθείας σε συμπυκνωμένη φάση (υγρά ή στερεά σωματίδια) ή ως ημι-πτητικοί ατμοί, οι οποίοι μπορούν να συμπυκνωθούν υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Οι περισσότερες από τις πληροφορίες για πηγές δευτερογενών οργανικών προέρχονται από εργαστηριακά πειράματα ελεγχόμενης αιθαλομίχλης, όπου αέρια που έχουν μετρηθεί στην ατμόσφαιρα εισάγονται σε θάλαμο και αφήνονται να αντιδράσουν με ένα οξειδωτικό. Το δευτερογενές οργανικό αεροζόλ (SOA) παράγεται συνήθως από αντιδράσεις πρόδρομων υδρογονανθράκων με το όζον ή ελεύθερες ρίζες, παράγοντας μη πτητικά και ημι-πτητικά οργανικά προϊόντα που μπορούν να υποστούν αντιδράσεις πυρήνωσης για να σχηματίσουν νέα σωματίδια ή να συμπυκνωθούν σε προϋπάρχοντα σωματίδια (Seinfeld et al. , 2001).

Οι κύριες κατηγορίες πρόδρομων SOA είναι πτητικά και ημι-πτητικά αλκάνια, αλκένια, αρωματικοί υδρογονάνθρακες και οξυγονωμένες ενώσεις. Οι ανθρωπογενείς εκπομπές αποτελούνται από ~ 40% αλκάνια, ~ 10% αλκένια και ~ 20% αρωματικά, με τα υπόλοιπα να είναι οξυγονωμένες και μη αναγνωρισμένες ενώσεις.

⁶ Πρόδρομη ονομάζεται μια χημική ένωση που συμμετέχει σε μια χημική αντίδραση που παράγει μια άλλη ένωση.

Οι βιογενείς εκπομπές είναι ως επί το πλείστον αλκένια, δηλαδή ~ 50% ισοπρένιο και ~ 10% μονοτερπένια. Οι βιογενείς εκπομπές συμβάλλουν στο ~ 90% των πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC) εκτός μεθανίου παγκοσμίως, με τις ανθρωπογενείς εκπομπές να είναι πιο σημαντικές στις αστικές περιοχές (Robinson et al., 2007).

Τα συστατικά δευτερογενούς οργανικού αερολύματος (SOA) σχηματίζονται μέσω της χημικής αντίδρασης βιογενών και ανθρωπογενών πρόδρομων αερίων στην ατμόσφαιρα, οι οποίες μπορεί να προχωρήσουν μέσω διαφορετικών οδών. Σχηματίζονται πιθανώς από νέο σχηματισμό σωματιδίων, διαχωρισμό αερίων - σωματιδίων, ετερογενείς ή πολυφασικές αντιδράσεις (Seinfeld et al., 2001). Ωστόσο, οι πραγματικές ατμοσφαιρικές οδοί σχηματισμού SOA και οι μηχανισμοί χημικής αντίδρασης δεν έχουν ακόμη διευκρινιστεί.

Στην ατμόσφαιρα, χονδροειδή και φίνα σωματίδια συμπεριφέρονται με διαφορετικούς τρόπους. Τα χονδροειδή σωματίδια απομακρύνονται από τον αέρα πιο γρήγορα σε σχέση με τα φίνα σωματίδια και τείνουν να εντοπίζονται κοντά στις πηγές εκπομπών τους. Τα φίνα σωματίδια, ωστόσο, υπόκεινται εύκολα σε μεταφορά μεγάλων αποστάσεων από τον άνεμο και μπορούν να ταξιδέψουν χιλιάδες μίλια μακριά από την πηγή προέλευσης.

Ευρήματα από προηγούμενες μελέτες υποδεικνύουν ότι οι ανθρωπογενείς ατμοσφαιρικοί ρύποι από ευρωπαϊκές πηγές μπορούν να μεταφερθούν σε μεγάλες αποστάσεις, φτάνοντας στην Αφρική, τον Ατλαντικό Ωκεανό και τη Βόρεια Αμερική. Τα αιωρούμενα σωματίδια φυσικής προέλευσης, όπως η σκόνη της Σαχάρας, μπορούν να μεταφερθούν προς τον Ατλαντικό Ωκεανό και τη Βόρεια Αμερική κυρίως κατά τη διάρκεια της θερμής περιόδου του έτους (Kallos et al., 2007). Τόσο οι τοπικές όσο και οι περιφερειακές πηγές συμβάλλουν στη ρύπανση των σωματιδίων. Διαπιστώθηκε ότι στο ανατολικό μισό των ΗΠΑ, οι περιφερειακές ανθρωπογενείς εκπομπές, τα φυσικά αερολύματα και η μεταφορά μεγάλων αποστάσεων ανθρωπογενών αερολυμάτων από άλλες περιοχές συνεισφέρουν περίπου 62%, 32% και 6% αντίστοιχα στην συγκέντρωση PM_{2.5}, ενώ στις δυτικές ΗΠΑ τα ποσοστά είναι 28%, 60% και 12% αντίστοιχα, με βάση το παγκόσμιο μοντέλο GOCART (Chin et al., 2002).

2.5 Κατανομή πηγών αιωρούμενων σωματιδίων

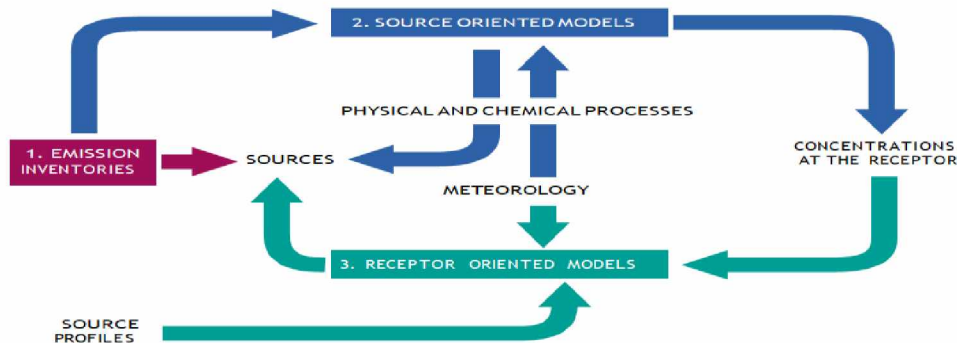
Κατανομή των πηγών αιωρούμενων σωματιδίων είναι η διαδικασία κατανομής των ατμοσφαιρικών ρύπων σε μια τοποθεσία υποδοχέα στις αντίστοιχες πηγές τους. Η κατανομή πηγών είναι ένα πολύτιμο επιστημονικό και ρυθμιστικό εργαλείο για την ποσοτική κατανόηση του αντίκτυπου των επιμέρους πηγών εκπομπών στους ατμοσφαιρικούς ρύπους. Κατ' αρχήν, η κατανομή πηγών μπορεί να πραγματοποιηθεί με συμπληρωματικούς τρόπους. Η παραδοσιακή προσέγγιση είναι το μοντέλο διασποράς, το οποίο εφαρμόζει μαθηματική προσομοίωση του τρόπου διασποράς των ατμοσφαιρικών ρύπων στην ατμόσφαιρα. Διεξάγεται με ρυθμό εκπομπών ρύπων και μετεωρολογικά δεδομένα, δημιουργώντας μια πρόβλεψη για την προκύπτουσα συγκέντρωση ρύπων στο περιβάλλον. Η εναλλακτική λύση είναι το μοντέλο υποδοχέα, το οποίο ορίζεται ως «*μια καθορισμένη μαθηματική διαδικασία για τον εντοπισμό και τον ποσοτικό προσδιορισμό των πηγών των ατμοσφαιρικών ρύπων σε έναν υποδοχέα, κυρίως με βάση μετρήσεις συγκέντρωσης σε αυτόν τον υποδοχέα*» (Chow et al., 2006).

Οι πιο συνηθισμένες τεχνικές επιμερισμού πηγών είναι συνοπτικά:

- ✓ *Διερευνητικές μέθοδοι*: Χρησιμοποιούν απλές μαθηματικές σχέσεις και έναν αριθμό υποθέσεων για να επιτύχουν μια προκαταρκτική εκτίμηση της συνεισφοράς της πηγής.
- ✓ *Απογραφές εκπομπών*: Είναι λεπτομερείς συγκεντρώσεις των εκπομπών από όλες τις κατηγορίες πηγών σε μια συγκεκριμένη γεωγραφική περιοχή και εντός ενός συγκεκριμένου έτους. Οι εκπομπές εκτιμώνται πολλαπλασιάζοντας την ένταση κάθε σχετικής δραστηριότητας (ρυθμός δραστηριότητας) με μια σταθερά αναλογικότητας που εξαρτάται από τον ρύπο (συντελεστής εκπομπών).
- ✓ *Αντίστροφη μοντελοποίηση*: Οι παράμετροι του μοντέλου ποιότητας του αέρα εκτιμώνται με την προσαρμογή του μοντέλου στις παρατηρήσεις. Η αντίστροφη τεχνική συνίσταται σε βελτιστοποίηση ελαχίστων τετραγώνων με αντικειμενική συνάρτηση που ορίζεται ως το άθροισμα των τετραγωνικών αποκλίσεων μεταξύ των συγκεντρώσεων που έχουν μοντελοποιηθεί και των συγκεντρώσεων που έχουν παρατηρηθεί.

- ✓ *Τεχνητά νευρωνικά δίκτυα(ANN)*: Είναι σύνολα διασυνδεδεμένων στοιχείων επεξεργασίας (τεχνητοί νευρώνες) που μπορούν να παρουσιάσουν πολύπλοκη συνολική συμπεριφορά.
- ✓ *Μοντέλα υποδοχέων*
- ✓ *Μοντέλα Lagrange*: Χρησιμοποιούν ένα κινούμενο σύστημα αναφοράς για να περιγράψουν τις τροχιές μεμονωμένων ή πολλαπλών σωματιδίων καθώς κινούνται στην ατμόσφαιρα.
- ✓ *Γκαουσιανά μοντέλα*: Τα γκαουσιανά μοντέλα υποθέτουν ότι η τυρβώδης διασπορά μπορεί να περιγραφεί με τη χρήση ενός προφίλ κατανομής Gauss. Αυτός ο τύπος μοντέλου χρησιμοποιείται συχνά για την εκτίμηση των εκπομπών από βιομηχανικές πηγές.
- ✓ *Ευλεριανά μοντέλα*: Τα μοντέλα Eulerian περιλαμβάνουν εξισώσεις κίνησης, χημείας και άλλων φυσικών διεργασιών που επιλύονται σε σημεία διατεταγμένα σε ένα τρισδιάστατο πλέγμα.

Οι τρεις τελευταίες κατηγορίες αναφέρονται σε μοντέλα διασποράς ή «μοντέλα προσανατολισμένα στην πηγή» . Παρ' όλα αυτά, υπάρχουν σημαντικές διαφορές στον τρόπο με τον οποίο αυτά τα μοντέλα εφαρμόζονται με σκοπό την αναγνώρισης της πηγής. Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η σχηματική αναπαράσταση των διαφόρων μεθόδων για τον προσδιορισμό της πηγής.



Σχήμα 3: Σχηματική αναπαράσταση των διάφορων μεθόδων για τον προσδιορισμό της πηγής.

Στην ουσία τα μοντέλα υποδοχέων είναι μαθηματικές ή στατιστικές διαδικασίες για τον εντοπισμό και τον ποσοτικό προσδιορισμό των πηγών των ατμοσφαιρικών ρύπων σε μια

προεπιλεγμένη θέση υποδοχέα. Τα βασικά αποτελέσματα είναι οι ποσοστιαίες συνεισφορές διαφορετικών πηγών στη συγκέντρωση των ρύπων. Τέτοια μοντέλα είναι ιδιαίτερα χρήσιμα σε περιπτώσεις όπου δεν υπάρχουν διαθέσιμα πλήρη αποθέματα μετρήσεων εκπομπών (Horke, 1991). Σε αντίθεση με τα μοντέλα διασποράς, τα μοντέλα υποδοχέων δε χρησιμοποιούν εκπομπές ρύπων, μετεωρολογικά δεδομένα και μηχανισμούς χημικού μετασχηματισμού για να εκτιμήσουν τη συμβολή των πηγών στις συγκεντρώσεις των υποδοχέων. Αντ' αυτού, τα μοντέλα υποδοχέων χρησιμοποιούν τα χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά των αερίων και των σωματιδίων που μετρώνται στην πηγή και τον υποδοχέα για να αναγνωρίσουν τόσο την παρουσία πηγής όσο και να ποσοτικοποιήσουν τις συνεισφορές πηγής στις συγκεντρώσεις των υποδοχέων. Αυτά τα μοντέλα είναι επομένως ένα φυσικό συμπλήρωμα σε άλλα μοντέλα ποιότητας αέρα.

Η κατανομή πηγών για το πρωτογενές αεροζόλ είναι σχετικά απλό να υπολογιστεί, επειδή οι σχέσεις πηγής - υποδοχέα είναι ουσιαστικά γραμμικές για πρωτογενείς ρύπους. Τα μοντέλα διασποράς, όπως τα μοντέλα σταθερής κατάστασης Gauss και τα μοντέλα Lagrangian PUFF, έχουν χρησιμοποιηθεί εκτεταμένα για τη μοντελοποίηση της πρωτογενούς ρύπανσης αερολύματος από συγκεκριμένες πηγές (Dunker et al., 2002; Kleeman and Cass, 2001).

Οι προσεγγίσεις Gaussian και Lagrangian λειτουργούν για το πρωτογενές αεροζόλ επειδή τα μοντέλα υποθέτουν ότι οι εκπομπές από ξεχωριστές πηγές δεν αλληλεπιδρούν. Αυτή η υπόθεση, ωστόσο, δεν ισχύει για δευτερογενείς ρύπους αερολύματος (π.χ. θειικά, νιτρικά, αμμώνιο, SOA).

Οι τεχνικές μοντελοποίησης υποδοχέων βασίζονται στην αξιολόγηση των δεδομένων που αποκτήθηκαν σε θέσεις εντός των υποδοχέων και οι περισσότερες από αυτές δεν απαιτούν προσδιορισμό των πηγών εκπομπών. Παραδείγματα μοντέλων υποδοχέων είναι το χημικό ισοζύγιο μάζας (CMB), η παραγοντοποίηση θετικής μήτρας (PMF) και η ανάλυση βασικών συστατικών (PCA). Το CMB κατανέμει πλήρως τις συγκεντρώσεις των υποδοχέων σε χημικά διακριτούς τύπους πηγών ανάλογα με τη βάση δεδομένων προφίλ προέλευσης, ενώ το PMF δεν απαιτεί καμία πληροφορία ως είσοδο στο μοντέλο, καθώς δημιουργεί προφίλ πηγής και συνεισφορές από τα δεδομένα περιβάλλοντος.

Δεδομένου ότι τα PM αποτελούνται τόσο από ανόργανα (ιχνοστοιχεία, κατιόντα και ανιόντα) όσο και από οργανικά είδη, μια σειρά από δείκτες πηγής χρησιμοποιούνται σε μελέτες μοντελοποίησης υποδοχέων. Παραδοσιακά, οι περισσότερες μελέτες πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ανόργανα ιχνοστοιχεία όπως Fe, Zn, Pb, Ca, Mg και Al. Ωστόσο, δεδομένου ότι πολλά από τα ιχνοστοιχεία εκπέμπονται από μια σειρά πηγών (π.χ. το Zn εκπέμπεται από φθορά ελαστικών καθώς και από καύση απορριμμάτων), ήταν δύσκολο να κατανεμηθούν τα PM σε πηγές με υψηλό βαθμό εμπιστοσύνης.

Επιπλέον, με την αφαίρεση ορισμένων στοιχείων (δηλ. Pb) από τη βενζίνη, υπήρξε ανάγκη ανάπτυξης νέων δεικτών πηγής. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες, η έρευνα επικεντρώθηκε στην ανάπτυξη οργανικών μοριακών δεικτών που μπορούν να είναι χαρακτηριστικοί των πηγών. Αυτοί οι μοριακοί δείκτες εφαρμόστηκαν κάποτε στο μοντέλο υποδοχέα, και θα μπορούσαν να μειώσουν σημαντικά την ασάφεια της πηγής (Simoneit et al., 1999; Schauer et al., 1996; Robinson et al., 2006). Τα μοντέλα βασισμένα σε υποδοχείς χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν για την κατανόηση πηγών στοιχειακού άνθρακα και οργανικού άνθρακα (EC, OC), οι οποίες περιλαμβάνουν ανθρακούχα αεροζόλ.

3. Μοντέλα αστικής μεταφοράς αιωρούμενων σωματιδίων

Σε αυτό το κεφάλαιο, παρουσιάζεται μια επισκόπηση της μοντελοποίησης της αστικής διασποράς, με έμφαση στη διασπορά «κοντά στο πεδίο». Οι θεμελιώδεις αρχές της μοντελοποίησης της διασποράς και η επίδραση της μετεωρολογίας συζητούνται εκτενώς. Ιδιαίτερα ζητήματα και δυσκολίες που σχετίζονται με τη διασπορά στο αστικό περιβάλλον συζητούνται επίσης. Οι υπάρχουσες μέθοδοι και πρακτικές μοντελοποίησης αστικής διασποράς περιγράφονται λεπτομερώς.

3.1 Βασικό θεωρητικό υπόβαθρο της μοντελοποίησης της διασποράς

3.1.1 Η θεωρητική βάση της μοντελοποίησης της διασποράς

Το βασικό πρόβλημα στη μοντελοποίηση της διασποράς είναι ο υπολογισμός του πεδίου στιγμιαίας συγκέντρωσης ενός ρύπου $C(x, y, z, t)$, που εισάγεται σε μια περιοχή με ρυθμό μάζας ανά μονάδα χρόνου Q_c , δεδομένου ενός συγκεκριμένου συνόλου οριακών συνθηκών για τον τομέα.

Ο υπολογισμός της μοντελοποίησης διασποράς βασίζεται σε κατάλληλη έκφραση της διατήρησης μάζας των ρύπων στον τομέα. Χρησιμοποιώντας μια προσέγγιση Eulerian και εξετάζοντας τη διατήρηση της μάζας ρύπων που εφαρμόζεται σε έναν όγκο ελέγχου:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + U_i \frac{\partial C}{\partial x_i} = -a \frac{\partial^2 C}{\partial x_i \partial x_i} + Q_c \quad (1)$$

όπου U_i είναι η ταχύτητα του ανέμου μέσω του όγκου ελέγχου, το Q_c αναφέρεται σε πηγές ρύπων στον όγκο ελέγχου και a είναι η μοριακή διάχυση του ρύπου.

Αυτή η εξίσωση μαζί με τις εξισώσεις ροής Navier - Stokes παρέχουν τη μαθηματική βάση της μοντελοποίησης διασποράς. Η απελευθέρωση ρύπων θεωρείται «παθητική» εάν η εισαγωγή του ρύπου δεν επηρεάζει την πυκνότητα του ρευστού στο οποίο διασπείρεται (δηλαδή για επαρκώς χαμηλές τιμές συγκέντρωσης ρύπων) και υπό την προϋπόθεση ότι ο ρύπος εισάγεται χωρίς υπερβολική αρχική ορμή. Εάν δε συμβαίνει αυτό, οι εξισώσεις Navier - Stokes πρέπει να τροποποιηθούν για να ληφθεί υπόψη η επίδραση της έκλυσης ρύπων στο πεδίο ροής.

Μια σημαντική ιδιότητα της εξίσωσης 1 είναι ότι είναι γραμμική ως προς το C , σε αντίθεση με τις εξισώσεις ροής, οι οποίες είναι μη γραμμικές σε σχέση με την ταχύτητα. Ως αποτέλεσμα, το πεδίο συγκέντρωσης λόγω πολλαπλών πηγών είναι ίσο με τη γραμμική υπέρθεση (προσθήκη) των πεδίων συγκέντρωσης λόγω κάθε πηγής ξεχωριστά. Εφαρμόζοντας τον μέσο όρο του Reynolds στην εξίσωση 1, η έκφραση για τη μέση τιμή της συγκέντρωσης \bar{C} προκύπτει:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + U_i \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_i} = -a \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x_i \partial x_i} - \frac{\partial (\overline{u'_i c'})}{\partial x_i} + Q_c \quad (2)$$

Η διασπορά συνεπάγεται μεταφορά ρύπων, λόγω της «πρόσληψης» και της «διάχυσης». Πρόσληψη είναι η μεταφορά των ρύπων με τη μέση ταχύτητα ανέμου (που αντιπροσωπεύεται από τον όρο $U_i \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_i}$ της εξίσωσης 2). Η διάχυση επιτρέπει την εξάπλωση των ρύπων σε επιπλέον κατευθύνσεις προς αυτήν της μέσης ταχύτητας του ανέμου. Αυτό οφείλεται σε τυρβώδη μεταφορά μάζας (όρος $\frac{\partial (\overline{u'_i c'})}{\partial x_i}$) και σε μοριακές διεργασίες (όρος $a \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x_i \partial x_i}$), αν και ο τελευταίος γίνεται σχετικά ασήμαντος στις ροές υψηλού αριθμού Re.

Η διασπορά είναι επίσης μια διαδικασία χημικού και φυσικού μετασχηματισμού ρύπων. Οι ρύποι μπορεί να αλληλεπιδρούν μεταξύ τους χημικά, ή σε περίπτωση σωματιδιακής ρύπανσης φυσικά (π.χ. πήξη σωματιδίων και εναπόθεση εδάφους). Αυτές οι επιδράσεις μπορούν να εισαχθούν ως πρόσθετοι όροι στην Εξίσωση 2.

Οι όροι της μορφής $\overline{u'_i c'}$ μπορούν να προσεγγιστούν από μια σχέση με τη μέση κλίση συγκέντρωσης χρησιμοποιώντας την έννοια της διάχυσης eddy που προτείνει ο Boussinesq:

$$\frac{\partial (\overline{u'_i c'})}{\partial x_i} = K_i \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x_i \partial x_i} \quad (3)$$

όπου το K_i είναι η «eddy diffusivity» στην κατεύθυνση i . Αυτή η προσέγγιση αναφέρεται ως «θεωρία K » της τυρβώδους διάχυσης.

Αντικαθιστώντας από την 3 και παραβλέποντας την επίδραση της μοριακής διάχυσης, η Εξίσωση 2 μπορεί έτσι να ξαναγραφεί ως:

$$\frac{\partial \bar{C}}{\partial t} + U_i \frac{\partial \bar{C}}{\partial x_i} = -K_i \frac{\partial^2 \bar{C}}{\partial x_i \partial x_i} + Q_c \quad (4)$$

η οποία συχνά αναφέρεται ως εξίσωση «advection - diffusion».

Η Κ-θεωρία παρέχει μια απλή μέθοδο κλεισίματος στροβιλισμού για διάχυση, και επομένως είναι πολύ δημοφιλής και χρησιμοποιείται ευρέως στο πεδίο διασποράς. Ωστόσο, έχει πολλούς περιορισμούς. Μπορούν να ληφθούν υπόψη μόνο οι κλίμακες της τυρβώδους κίνησης (eddies) που είναι μικρότερες από τη διάχυτη ριπή. Επίσης, σε αντίθεση με το α , το K_i δεν είναι ιδιότητα του ρευστού, αλλά ποικίλλει σε χρόνο και χώρο, ανάλογα με τον τύπο της ροής.

3.1.2 Γκαουσιανές αναλυτικές λύσεις

Η εξίσωση 4 μπορεί να λυθεί αναλυτικά για απλές οριακές συνθήκες. Για παράδειγμα, μια κατά προσέγγιση λύση για μια απομονωμένη, συνεχή πηγή σημείου σε ένα περιορισμένο πεδίο ομοιόμορφης ροής ταχύτητας U , αγνοώντας τη διάχυση του ανέμου, είναι:

$$C(x, y, z) = \frac{Q}{2\pi U \sigma_x \sigma_y} \exp\left[\frac{-y^2}{2\sigma_y^2}\right] \exp\left[\frac{-z^2}{2\sigma_z^2}\right] \quad (5)$$

Αυτή η λύση δείχνει ότι ο ρύπος εξαπλώνεται στις κατευθύνσεις y και z ως «κανονική» ή «Gaussian» κατανομή, με μια τυπική απόκλιση σ_y και σ_z σε κάθε κατεύθυνση. Τόσο το σ_y όσο και το σ_z σχετίζονται με τα K_y και K_z της Εξίσωσης 3, ωστόσο τα σ_y και σ_z στην πράξη υπολογίζονται χρησιμοποιώντας εμπειρικές σχέσεις, ως συνάρτηση της απόστασης x από την πηγή και των συνθηκών ατμοσφαιρικής σταθερότητας (Arga, 1999).

Με βάση την εξίσωση 5, μπορούν να ληφθούν και άλλες λύσεις. Μια «ανακλώμενη» λύση Gauss μπορεί να προκύψει για μια πηγή σε ύψος h_s πάνω από ένα άπειρο επίπεδο (π.χ. έδαφος) χρησιμοποιώντας μια μέθοδο «πηγή εικόνας» καθώς και άλλες εκφράσεις

Gauss για πηγές γραμμής και περιοχής, που μπορούν να ληφθούν με απλή ολοκλήρωση της σημειακής λύσης.

3.1.3 Μετεωρολογικές εκτιμήσεις και κλίμακες διασποράς

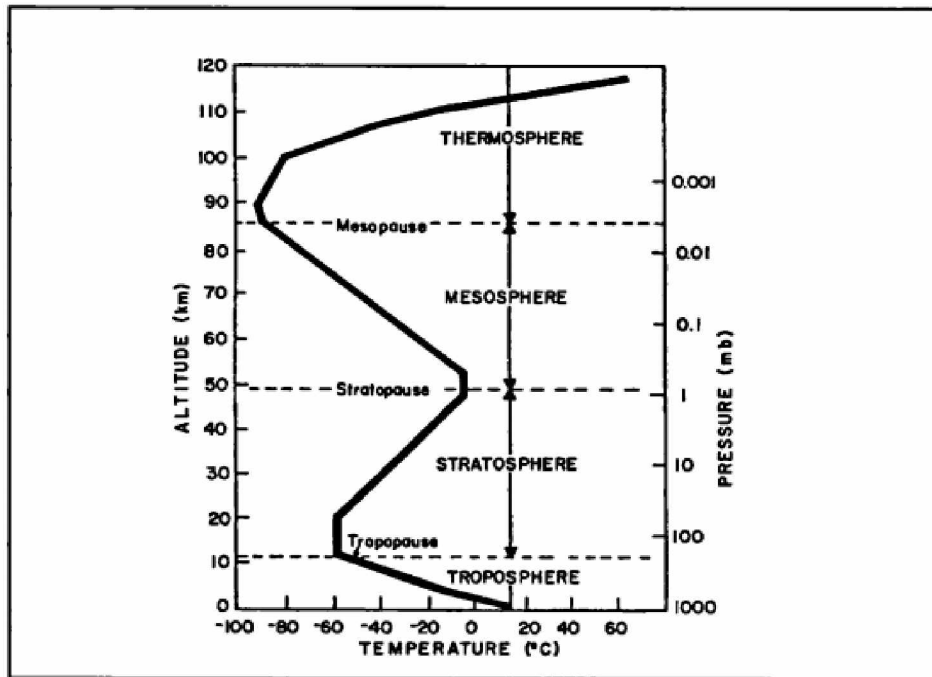
Η κατανόηση των μετεωρολογικών διαδικασιών αποτελεί θεμελιώδη παράγοντα για τη μοντελοποίηση διασποράς. Οι ρύποι επηρεάζονται από τα μοτίβα ροής του ανέμου της ατμόσφαιρας, που κυμαίνονται από την τοπική έως την παγκόσμια κλίμακα. Η διάχυση πραγματοποιείται με ατμοσφαιρική αναταραχή, η οποία δημιουργείται μηχανικά (λόγω βαθμίδων ταχύτητας), ή θερμικά (λόγω βαθμίδων θερμοκρασίας), και στη συνέχεια διαχέεται ή ενισχύεται ανάλογα με τις ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Η «κλίμακα» της μεταφοράς ρύπων, σε μια συγκεκριμένη απόσταση από την πηγή, είναι επίσης σημαντική στη μοντελοποίηση διασποράς. Οι κυρίαρχοι μηχανισμοί της πρόσληψης και τυρβώδους διάχυσης στην ατμόσφαιρα διαφέρουν χωρικά σε μια ποικιλία κατακόρυφων και διαμηκών κλιμάκων, ανάλογα με την κατακόρυφη δομή της ατμόσφαιρας και τα μετεωρολογικά της συστήματα. Ο προσδιορισμός της κλίμακας επιρροής μιας συγκεκριμένης πηγής ή ενός συνόλου πηγών ρύπανσης είναι ένα άλλο σημαντικό ζήτημα, καθώς η μοντελοποίηση της συγκέντρωσης ρύπων σε οποιοδήποτε δεδομένο σημείο συνήθως εξαρτάται από τη σχετική συμβολή ενός πλήθους πηγών, στο ευρύ φάσμα πιθανών κλιμάκων μεταφοράς της ατμόσφαιρας.

3.1.3.(a) Η κάθετη δομή της ατμόσφαιρας

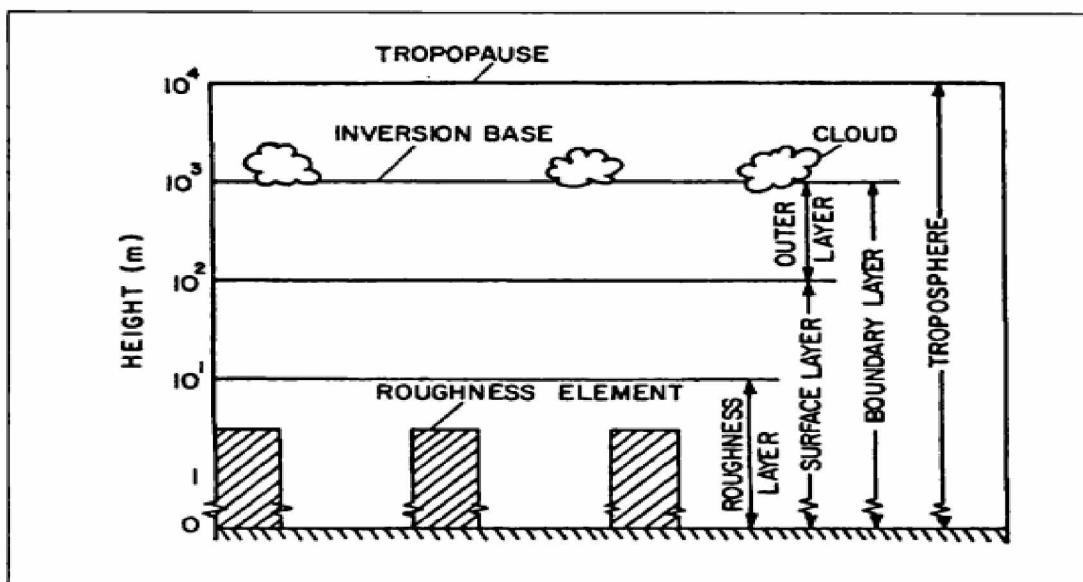
Η ατμόσφαιρα έχει κατακόρυφη δομή στρωμάτων, το καθένα με ξεχωριστό προφίλ θερμοκρασίας. Το σχήμα 4 δείχνει τη μέση διακύμανση της θερμοκρασίας σε σχέση με το υψόμετρο βάσει της οποίας ορίζεται η δομή της ατμόσφαιρας.

Σχεδόν όλοι οι ατμοσφαιρικοί ρύποι που εκπέμπονται από την επιφάνεια της Γης διασκορπίζονται και συγκρατούνται εντός της «τροπόσφαιρας», το στρώμα της οποίας εκτείνεται έως και 9 - 16 km από το έδαφος. Παραπάνω υπάρχει λίγη ανάμειξη μεταξύ της τροπόσφαιρας και της στρατόσφαιρας, και έτσι οι μόνοι ρύποι που μπορούν να φτάσουν στη στρατόσφαιρα είναι οι σχετικά αδρανείς ρύποι που παραμένουν στην τροπόσφαιρα για μεγάλο χρονικό διάστημα (π.χ. CFC).



Σχήμα 4: Η κάθετη δομή της ατμόσφαιρας (Arya, 1999)

Η τροπόσφαιρα χωρίζεται περαιτέρω σε «στρώμα ανάμιξης» και ψηλότερα σε ένα «ελεύθερο» στρώμα. Το στρώμα ανάμιξης ή «πλανητικό οριακό στρώμα» (PBL) είναι το στρώμα διάτμησης που συνδέει την ατμόσφαιρα με την τραχιά επιφάνεια της Γης. Όπως οποιοδήποτε οριακό στρώμα πάνω από μια τραχιά επιφάνεια, έτσι και το στρώμα ανάμιξης μπορεί να υποδιαιρεθεί περαιτέρω στα υποστρώματα «εξωτερικό στρώμα», «επιφανειακό στρώμα» και «στρώμα τραχύτητας», με βάση τα διαφορετικά προφίλ ταχύτητας και διάτμησης κάθε υποστρώματος (Σχήμα 5).



Σχήμα 5 : Τα υποστρώματα της τροπόσφαιρας

3.1.3. (β) Το πλανητικό οριακό στρώμα και η επίδραση των ατμοσφαιρικών συνθηκών

Το πλανητικό οριακό στρώμα (PBL⁷) ή αλλιώς πεπλόσφαιρα, χαρακτηρίζεται (κατά μέσο όρο) από έντονη τυρβώδη ανάμιξη και είναι μια «ρυθμιστική ζώνη» στην οποία η θερμότητα, η υγρασία και η ρύπανση από πηγές στην επιφάνεια αποθηκεύονται για μερικές ημέρες, πριν απελευθερωθούν στα υπόλοιπα μέρη της τροπόσφαιρας.

Η αναταραχή στο στρώμα ανάμιξης δημιουργείται μηχανικά, όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, λόγω της κάθετης διάτμησης (διακύμανση της ταχύτητας του ανέμου με το ύψος), και θερμικά, λόγω των διαφορών θερμοκρασίας μεταξύ του εδάφους και του αέρα πάνω από αυτό. Ανάλογα με τη μεταβλητή ισορροπία θερμικής ενέργειας μέσα και έξω από το PBL και τα αντίστοιχα προφίλ θερμοκρασίας (και πυκνότητας), η αναταραχή που δημιουργείται στο στρώμα μπορεί είτε να κατασταλεί είτε να ενισχυθεί.

Οι ατμοσφαιρικές συνθήκες χαρακτηρίζονται συνήθως ως «ασταθείς» όταν οι πηγές ενέργειας υπερτερούν των κοιλοτήτων, «σταθερές» όταν ισχύει το αντίθετο και «ουδέτερες» στην περίπτωση ισορροπίας (Smith and Hunt, 1977). Υπάρχει μια συγκεκριμένη κάθετη κλίση θερμοκρασίας (και πυκνότητας) που σχετίζεται με κάθε ατμοσφαιρική συνθήκη, όπου και το βάθος του PBL μπορεί να διαφέρει.

⁷ Planetary boundary layer

Σε ένα ασταθές PBL, η θερμοκρασία αυξάνεται ανάλογα το ύψος σε ένα ρυθμό που προκαλεί την πλευστή ανάμιξη. Η τυρβώδης ανάμιξη ενισχύεται και οι μεγάλες κλίμακες στροβιλισμού λόγω της μεταφοράς μπορούν να εκτείνονται στο βάθος του PBL, μεταξύ 400 και 2000 m. Σε ένα σταθερό PBL, ο στροβιλισμός καταστέλλεται και το βάθος του στρώματος μπορεί να είναι μόνο μερικές δεκάδες μέτρα έως περίπου 400 m. Σε ένα ουδέτερο PBL (που σχετίζεται με θυελλώδεις, συννεφιασμένες ατμοσφαιρικές συνθήκες) η μηχανικά δημιουργημένη αναταραχή δεν ενισχύεται ούτε καταστέλλεται.

3.1.3. (γ) Κλίμακες μεταφοράς ρύπων στην ατμόσφαιρα

Παραδοσιακά, η κλίμακα των ατμοσφαιρικών κινήσεων και τα σχετικά φαινόμενα έχουν ταξινομηθεί σύμφωνα με τις οριζόντιες διαστάσεις τους σε τρεις (ή τέσσερις) ευρείες κατηγορίες: μακροκλίμακα, μεσαία κλίμακα, τοπική κλίμακα και μικροκλίμακα. Υπάρχουν διαφορές στη βιβλιογραφία σχετικά με τον ορισμό αυτών των κλιμάκων ατμοσφαιρικής ροής. Ο Πίνακας 1 συνοψίζει τον ορισμό του Oke (1987). Τα ατμοσφαιρικά φαινόμενα που σχετίζονται με κάθε κλίμακα απεικονίζονται στο Σχήμα 6.

Πίνακας 1: Κλίμακες ατμοσφαιρικής μεταφοράς ρύπων (Oke, 1987)

Micro-scale	10^2 to 10^3 m
Local scale	10^2 to 5×10^4 m
Meso-scale	10^4 to 2×10^5 m
Macro-scale	10^5 to 10^8 m

Οι ρύποι διοχετεύονται και διαχέονται στην ατμόσφαιρα σε ολόκληρο το εύρος των ατμοσφαιρικών ζυγών που ορίζονται παραπάνω. Οι κλίμακες μήκους της οριζόντιας και κάθετης μεταφοράς οποιουδήποτε ρύπου κυμαίνονται από κλίμακα λίγων μέτρων κοντά στην πηγή, έως και σε παγκόσμια κλίμακα. Οι χρονικές κλίμακες που απαιτούνται για την εξάπλωση και την ανάμιξη των ρύπων σε αυτές τις κλίμακες μήκους, κυμαίνονται από λεπτά έως χρόνια (Πίνακας 2).

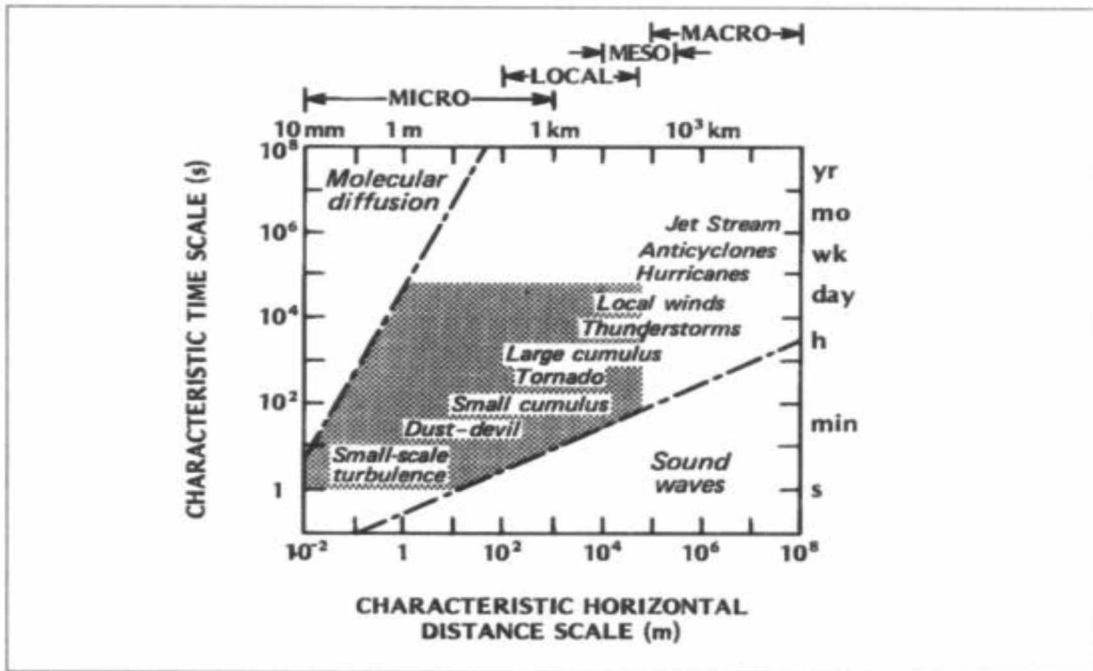
Πίνακας 2 : Κλίμακες οριζόντιας και κάθετης μεταφοράς στην ατμόσφαιρα (Boeker et al., 1995)

Horizontal distance	Dispersion scale	Time scale
1 to 10 m	microscale	Seconds
10 m to 1 km	microscale	Minutes
3 to 30 km	local scale	Hours
100 to 1000 km	mesoscale	Days
Hemisphere	macroscale	Months
Globe	global scale	Years

Vertical distance	Atmospheric layer involved	Time scale
Ground to 100m-3km	Surface layer	Minutes to hours
100m –3km to 10km-15km	Mixing layer to Troposphere	Days to weeks
10km-15km to 50km	Troposphere to Stratosphere	Years

Οι ρύποι που απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα στο επίπεδο του εδάφους αρχικά προσβάλλονται από εντοπισμένη ροή και αναταράξεις του PBL κοντά στο έδαφος. Η μεταφορά ρύπων στη συνέχεια πραγματοποιείται από τοπικούς ανέμους και κυκλοφορίες μεσαίας κλίμακας (π.χ. αστικές νησίδες θερμότητας, χερσαίες και θαλάσσιες αύρες, ανέμους βουνών και κοιλάδων, καταιγίδες). Έπειτα από αρκετές ώρες και διανύοντας μια απόσταση δεκάδων χιλιομέτρων, οι ρύποι κατανέμονται κατά μήκος δισδιάστατων ή τρισδιάστατων μέσων μοτίβων ροής (περιορίζονται στην κατακόρυφο ως προς το βάθος του PBL). Μέσα σε χρόνο ταξιδιού περίπου μιας ημέρας έως λίγων ημερών, τα συστήματα συνοπτικής κλίμακας (όπως κυκλώνες και αντικυκλώνες) μεταφέρουν ρύπους σε γενικά περίπλοκες οριζόντιες οδούς («τροχιές»). Η οριζόντια και κατακόρυφη διασπορά σχετικά με τις μέσες τροχιές καθορίζονται από τις ενσωματωμένες κινήσεις μεσαίας κλίμακας και μικροκλίμακας και η ανταλλαγή ρύπων μεταξύ του PBL και του

υπολοίπου της τροπόσφαιρας συμβαίνει ως αποτέλεσμα κατακόρυφων κινήσεων συνοπτικής κλίμακας. Για μια χρονική κλίμακα εβδομάδων, οι ρύποι αναμιγνύονται κάθετα σε όλο το βάθος της τροπόσφαιρας και οριζόντια έναντι των συστημάτων συνοπτικής κλίμακας. Κατά τη διάρκεια αυτής της περιόδου, οι ρύποι όχι μόνο μεταφέρονται αλλά επίσης μετασχηματίζονται χημικά και απομακρύνονται λόγω βαρυτικής καθίζησης και υγρής εναπόθεσης. Μόνο τα σχετικά αδρανή αέρια παραμένουν στην ατμόσφαιρα από τη στιγμή που αναλαμβάνουν τα συστήματα μακροκλίμακας. Πρόκειται για μοτίβα παγκόσμιας κυκλοφορίας (όπως οι εμπορικοί άνεμοι και τα ρεύματα εκτόξευσης) που προκαλούν τη διασπορά των ρύπων σε ολόκληρο το ημισφαίριο (βόρειο ή νότιο) και τελικά σε ολόκληρο τον κόσμο, με κάποια κάθετη ανάμιξη στη στρατόσφαιρα.



Σχήμα 6: Χωρικές και χρονικές κλίμακες ατμοσφαιρικών φαινομένων (Oke, 1987)

3.1.3. (δ) Η επίδραση των μετεωρολογικών φαινομένων και των κλιμάκων στη μοντελοποίηση διασποράς

Ως αποτέλεσμα, οι κατάλληλες υποθέσεις και απλοποιήσεις για μοντελοποίηση του φαινομένου της διασποράς διαφέρουν σημαντικά ανάλογα με την κλίμακα των

μετεωρολογικών φαινομένων που εμπλέκονται. Το εύρος των μελετών διασποράς επομένως ορίζεται συνήθως με βάση τις ατμοσφαιρικές κλίμακες που ορίζονται παραπάνω. Με βάση την απόσταση από την πηγή, οι μελέτες διασποράς ταξινομούνται έτσι σε μικρο-, τοπικές, μεσο- και μακρο- κλίμακες.

Ωστόσο, η διασπορά σε οποιαδήποτε δεδομένη κλίμακα δεν μπορεί να μελετηθεί μεμονωμένα, καθώς τα φαινόμενα σε κάθε κλίμακα αλληλοεπηρεάζονται και συνυπάρχουν το ένα με το άλλο. Η σύζευξη μοντέλων διαφορετικών κλιμάκων είναι επομένως ένας επιθυμητός στόχος, αν και στην πράξη συνήθως είναι πολύ δύσκολο να επιτευχθεί. Οι διασυνδέσεις μεταξύ διασποράς σε διαφορετικές κλίμακες είναι συχνά έμμεσες και πολύπλοκες, ειδικά επειδή τα σχέδια ροής αλληλεπιδρούν μη γραμμικά σε ένα ευρύ φάσμα κλιμάκων.

3.2 Ζητήματα στην μοντελοποίηση της διασποράς στο αστικό περιβάλλον

3.2.1 Το πλαίσιο και οι εφαρμογές της μοντελοποίησης αστικής διασποράς

Η μοντελοποίηση της αστικής διασποράς περιλαμβάνει την εκτίμηση ενός πιθανού πεδίου συγκέντρωσης σε μια πόλη, λόγω των αστικών πηγών ατμοσφαιρικής ρύπανσης, συνήθως των εκπομπών καυσαερίων οχημάτων (π.χ. στο Λονδίνο, οι εκπομπές κυκλοφορίας αντιπροσωπεύουν περισσότερο από το 90% των εκπομπών μονοξειδίου του άνθρακα (CO) και το 77% των εκπομπών σωματιδίων (Beever et al., 1993)). Οι πληροφορίες για το πεδίο συγκέντρωσης μπορούν στη συνέχεια να μεταφραστούν σε μια εκτίμηση της έκθεσης των υποδοχέων (ανθρώπινη, χλωρίδα και πανίδα, κτίρια). Οι πληροφορίες έκθεσης χρησιμοποιούνται τελικά για την εκτίμηση των οξέων και μακροπρόθεσμων επιπτώσεων της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στον αστικό πληθυσμό και το περιβάλλον, πράγμα το οποίο αποτελεί τη βάση της αξιολόγησης και διαχείρισης της ποιότητας του αέρα.

Αν και τα δίκτυα ρουτίνας παρακολούθησης της ατμοσφαιρικής ρύπανσης στις πόλεις παρέχουν μετρήσεις συγκεντρώσεων σε μια ποικιλία αστικών περιοχών για την αξιολόγηση της υπάρχουσας ποιότητας του αστικού αέρα, μόνο η μοντελοποίηση διασποράς μπορεί να παρέχει ουσιώδη σχέση μεταξύ εκπομπών και συγκεντρώσεων. Ως

εκ τούτου, η μοντελοποίηση διασποράς είναι το μόνο εργαλείο για την πρόβλεψη συγκεντρώσεων βάσει μελλοντικών σεναρίων (εκπομπές κίνησης, κλιματικές αλλαγές), το οποίο είναι ζωτικής σημασίας για τον σχεδιασμό στρατηγικών διαχείρισης της ποιότητας του αέρα.

Ένα άλλο ισχυρό κίνητρο για τη βελτίωση της αξιοπιστίας και της ακρίβειας της μοντελοποίησης διασποράς είναι ότι η μοντελοποίηση μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για να συμπληρώσει ή να αντικαταστήσει εν μέρει την τακτική παρακολούθηση. Ένα σημαντικό κόστος συνεπάγεται τη λειτουργία αξιόπιστων σταθμών παρακολούθησης και μόνο ένας περιορισμένος αριθμός σταθμών, για περιορισμένο αριθμό ρύπων, μπορεί να λειτουργεί σε οποιαδήποτε δεδομένη πόλη, η οποία δεν μπορεί να καλύψει τη σημαντική χωρική μεταβλητότητα των συγκεντρώσεων στο αστικό περιβάλλον. Η μοντελοποίηση μπορεί να βοηθήσει στην παροχή πρόσθετων πληροφοριών για την παρεμβολή μεταξύ των τοπικών δεδομένων παρακολούθησης και την αξιολόγηση της «αντιπροσωπευτικότητάς» τους, π.χ. με διάκριση μεταξύ τοπικών επιπτώσεων και συνεισφορών σε ολόκληρη την πόλη (όπως συζητήθηκε στο Scaperdas και στο Colville, 1999).

Συνήθως, τα μοντέλα διασποράς υπολογίζουν τις συγκεντρώσεις με βάση τη χωρική και χρονική εισαγωγή δεδομένων εκπομπών. Οι εκπομπές προέρχονται τις περισσότερες φορές από μετρημένους ή διαμορφωμένους αριθμούς κυκλοφορίας και από εκτιμήσεις παραγόντων εκπομπών οχημάτων (π.χ. όπως περιγράφεται στο Eggleston, 1992). Αναλυτικές απογραφές παραγόντων εκπομπών είναι διαθέσιμες (π.χ. EMERICOPJNAIR, 1996). Ωστόσο, λόγω των πολλών μεταβλητών που εμπλέκονται (π.χ. τύπος κινητήρα και ρύθμιση, ζεστός ή κρύος, επιτάχυνση ή ρελαντί, καύσιμο που χρησιμοποιείται) και της μεταβλητότητας της σύνθεσης του συνόλου των οχημάτων, οι εκτιμήσεις των εκπομπών περιορίζονται από σημαντικές αβεβαιότητες και μπορούν να είναι γενικά ανακριβείς. Η «αντίστροφη» μοντελοποίηση διασποράς, δηλαδή η εκτίμηση των εκπομπών από μετρούμενες συγκεντρώσεις, μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντ' αυτού για τη βελτίωση της μοντελοποίησης εκπομπών. Οι Hertel et al. (1999) περιγράφουν μια τέτοια μελέτη μοντελοποίησης που στοχεύει στην εκτίμηση της τάσης των συντελεστών εκπομπών

NO_x για την κυκλοφορία οχημάτων στη Δανία, σε σχέση με την εισαγωγή καταλυτικών μετατροπέων.

3.2.2 Η πολυπλοκότητα της μοντελοποίησης της διασποράς στο αστικό περιβάλλον

Όπως συζητήθηκε προηγουμένως, η μοντελοποίηση διασποράς στην ατμόσφαιρα είναι γενικά μια δύσκολη εργασία λόγω των πολύπλοκων επιδράσεων της μετεωρολογίας στην απορρόφηση, διάχυση και στο ευρύ φάσμα διαφορετικών κλιμάκων που εμπλέκονται.

Η πρόσθετη δυσκολία στη μοντελοποίηση της διασποράς στο αστικό περιβάλλον οφείλεται κυρίως στην πολυπλοκότητα των οριακών συνθηκών που σχετίζονται με το τρισδιάστατο σχήμα (τοπογραφία) του αστικού αέρα. Η αλληλεπίδραση της ατμόσφαιρας με τον αστικό αέρα οδηγεί σε πολύπλοκα τοπικά πρότυπα μέσης ροής και αυξημένης τυρβώδους ροής γύρω από τα κτίρια, όπου βρίσκονται οι περισσότερες πηγές και υποδοχείς ρύπων.

Απλά αναλυτικά μοντέλα όπως οι λύσεις Gauss ισχύουν μόνο για προβλήματα με απλές συνθήκες ορίου, δηλαδή πηγές κοντά σε επίπεδο έδαφος και σε πεδίο ομοιόμορφης ταχύτητας. Αυτά δεν μπορούν να εφαρμοστούν άμεσα στον αστικό αέρα. Η προσομοίωση του τοπικού πεδίου ροής γύρω από τα κτίρια είναι ένα ιδιαίτερα δύσκολο πρόβλημα. Η μελέτη της αεροδυναμικής των εμποδίων με αιχμηρές άκρες είναι πολύ περίπλοκη, ακόμη και για απλά μεμονωμένα εμπόδια. Η επίλυση των εξισώσεων του αιολικού πεδίου και των εξισώσεων διάχυσης δεν είναι καθόλου απλή για τέτοια προβλήματα. Επίσης το πεδίο ροής μπορεί να είναι πολύ ευαίσθητο ως προς το σχήμα και τη σχετική διαμόρφωση των εμποδίων.

Η αστική ατμοσφαιρική χημεία είναι μια άλλη πτυχή των πολύπλοκων μετασχηματισμών ρύπων και αποτελεί σημαντικό μέρος της αστικής διασποράς. Ο Seinfeld (1989) εξέτασε τους κύριους μηχανισμούς χημικής αντίδρασης για την αστική ατμοσφαιρική ρύπανση, από το σχηματισμό όζοντος και τη χημεία υδρογονανθράκων, έως τη σύνθεση, την εξέλιξη και την εναπόθεση των αστικών αερολυμάτων.

Η χημεία και άλλοι μετασχηματισμοί ρύπων δεν εξετάζονται περαιτέρω στην παρούσα εργασία, καθώς δίνεται έμφαση στις πτυχές προσκόλλησης και διάχυσης (μεταφοράς) της αστικής διασποράς.

Επιπλέον, παρατηρούνται θερμικές επιδράσεις που συμβαίνουν λόγω της διαφορικής θέρμανσης στον αστικό θόλο και της προστιθέμενης ροής θερμότητας που είναι αποτέλεσμα των καυσαερίων κυκλοφορίας και της ανακλαστικότητας στην επιφάνεια των κτιρίων («albedo»). Τέτοια αποτελέσματα έχουν σημαντική επίδραση στη διασπορά, δημιουργώντας μοτίβα κυκλοφορίας όπως το «νησί θερμότητας» και άλλα μοτίβα μεταφοράς μεταξύ των επιφανειών των κτιρίων.

3.2.3 Κλίμακες μεταφοράς στο αστικό περιβάλλον

Από μια τοπική κλίμακα και μια προοπτική μοντελοποίησης αστικών μοντέλων, ο αστικός θόλος μπορεί να μοντελοποιηθεί ως μια τραχιά επιφάνεια με μια σχετική αεροδυναμική τραχύτητα (που σχετίζεται με το σχήμα και τη διάταξη των κτιρίων στην πόλη στο σύνολο της) και η επίδραση της εντοπισμένης ροής εντός αστικού θόλου μπορεί να παραμεληθεί. Μια επίπεδη τραχιά επιφάνεια είναι μια απλή οριακή κατάσταση στην οποία μπορεί να εφαρμοστεί ένα μοντέλο Gauss, υπό την προϋπόθεση ότι είναι εφικτό να καθοριστεί ένα ομοιόμορφο ή σχεδόν ομοιόμορφο πεδίο ταχύτητας πάνω από την πόλη. Οι μέθοδοι υπολογισμού των τυπικών αποκλίσεων σ_y και σ_z μπορούν να τροποποιηθούν ώστε να συμπεριλάβουν την επίδραση της αυξημένης αναταραχής στην αστική επιφάνεια, ως συνάρτηση των ατμοσφαιρικών συνθηκών. Οι εκπομπές κυκλοφορίας οχημάτων μπορούν να αναπαρασταθούν απλώς ως πηγές περιοχής ή γραμμής, σε όσο το δυνατόν πιο βαριά κλίμακα. Αυτή η προσέγγιση μπορεί να εφαρμοστεί αξιόπιστα σε πόλεις που περιβάλλονται από επίπεδο έδαφος (π.χ. Λονδίνο), ωστόσο ακόμη και σε τέτοιες περιπτώσεις το πεδίο ταχύτητας είναι σπάνια ομοιόμορφο σε αποστάσεις που ξεπερνούν δεκάδες χιλιόμετρα.

Ωστόσο, σε επίπεδο μικροκλίμακας, τέτοιες απλοποιητικές παραδοχές δεν ισχύουν. Οι ρύποι στις πόλεις εκπέμπονται κυρίως κοντά στο επίπεδο του εδάφους από οχήματα, και εντός του πεδίου αστικής διασποράς κυριαρχούν πολύπλοκα τοπικά πρότυπα ροής και αναταραχής.

Όλες οι κλίμακες μοντελοποίησης διασποράς εμπλέκονται στον προσδιορισμό των συγκεντρώσεων σε οποιοδήποτε σημείο στο αστικό περιβάλλον, ειδικά επειδή η κυκλοφορία των οχημάτων είναι απλωμένη σε ένα πυκνό και εκτεταμένο οδικό δίκτυο, σε όλη την πόλη. Η συγκέντρωση σε οποιαδήποτε δεδομένη τοποθεσία μέσα σε μια πόλη

είναι το πρόσθετο αποτέλεσμα της διασποράς από όλες τις γύρω πηγές, μερικές από τις κοντινές και πιο μακρινές.

Ο Munn (1981) πρότεινε μια ευρεία ταξινόμηση των κλιμάκων διασποράς αστικού περιβάλλοντος (Πίνακας 3), σύμφωνα με τις γενικές κλίμακες διασποράς που περιγράφηκαν προηγουμένως στον Πίνακα 1.

Πίνακας 3 : Κλίμακες διασποράς στο αστικό περιβάλλον (Munn, 1981)

Urban scale definitions	Horizontal length scale	Time scale
Microscale	0-100m	seconds
Neighbourhood scale	100-2000m	minutes
Urban scale	5-50km	hours
Regional scale	100-1000km	days

Οι Hall et al. (1996) πρότειναν έναν άλλο τρόπο προσδιορισμού των κλιμάκων διασποράς που ισχύουν για το αστικό περιβάλλον, εξετάζοντας την εξέλιξη ενός λοφίου⁸ μέσα στον αστικό θόλο και συγκρίνοντας το πλάτος του λοφίου με την κυρίαρχη κλίμακα μήκους της αναταραχής γύρω από τα κτίρια. Η αναταραχή μέσα στο χώρο προκαλείται κυρίως λόγω της διάτμησης ταχύτητας γύρω από την επιφάνεια των κτιρίων και του διαχωρισμού ροής, και η μεγαλύτερη κλίμακα L , είναι της τάξης των διαστάσεων του κτιρίου.

Τρεις κλίμακες διασποράς ορίστηκαν ως εξής (απεικονίζονται στο Σχήμα 7):

(i) Πλάτος λοφίου $\ll L$: Διασπορά κοντά στο πεδίο

Κοντά στην πηγή, το λοφίο έχει πλάτος πολύ μικρότερο από το L . Καθώς το λεπτό λοφίο αλληλεπιδρά με τα πολύ μεγαλύτερα κτίρια, δημιουργείται ένα ευρύ φάσμα πιθανών σεναρίων διασποράς. Αυτά είναι δύσκολο να κατηγοριοποιηθούν με ακρίβεια και

⁸ Μεγάλο νέφος καπνού ή οποιαδήποτε άλλης ουσίας που εξαπλώνεται στον αέρα από μία μόνο πηγή(Plume).

αξιοπιστία. Η συμπεριφορά διασποράς εξαρτάται από μεγάλο αριθμό μεταβλητών. Οι τοπικές επιδράσεις κυριαρχούν στη διασπορά, κάτι που επηρεάζει έντονα τους πεζούς.

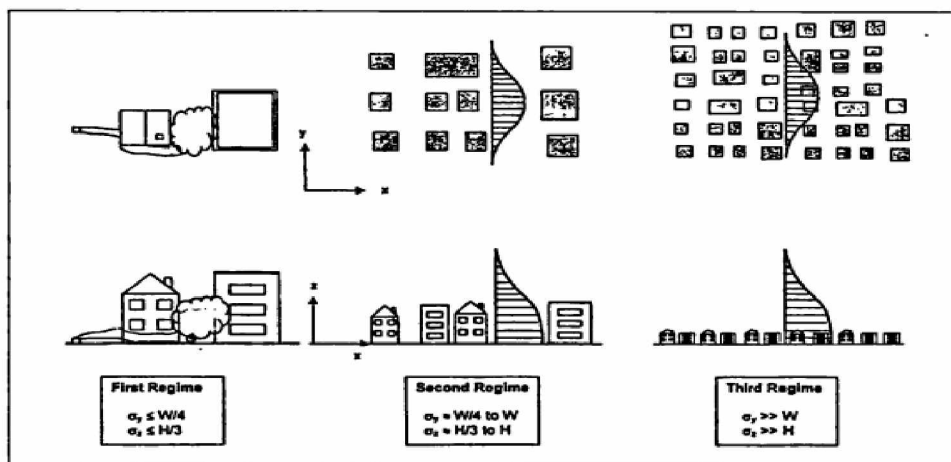
(ii) Πλάτος λοφίου $\sim L$: Διασπορά ενδιάμεσης κλίμακας

Σε κάποια ενδιάμεση απόσταση, το λοφίο έχει διασκορπιστεί αρκετά ώστε να περιλαμβάνει ένα κτίριο ή μια μικρή ομάδα κτιρίων. Η αναταραχή που δημιουργείται από τα κτίρια επηρεάζει το αυξανόμενο λοφίο και συμβάλλει στην υδρονέφωση. Ωστόσο, τα μοτίβα διασποράς είναι λιγότερο μεταβλητά από αυτά της πρώτης περίπτωσης και μόνο το συνολικό σχήμα των κτιρίων επηρεάζει το ρυθμό διασποράς.

(iii) Πλάτος λοφίου $\gg L$: Διασπορά μακρινών πεδίων

Σε μακρύτερη απόσταση από την πηγή, το λοφίο είναι πολύ ευρύ και οι συγκεντρώσεις ακολουθούν μια κατανομή κοντά στο Γκάους. Οι κλίμακες στροβιλισμού του PBL και η τραχύτητα της επιφάνειας, αντί της αναταραχής που δημιουργούνται από μεμονωμένα κτίρια, κυριαρχούν τώρα στην ανάπτυξη λοφίων.

Αυτές οι κλίμακες διασποράς καλύπτουν τις κλίμακες Microscale και Neighbourhood scale που ορίζονται από τον Munn (1981).



Σχήμα 7: Οι κλίμακες αστικής διασποράς των Hall et al. (1996)

Τα μοντέλα διασποράς είναι συνήθως εφαρμόσιμα μόνο σε μία, ή σε περιορισμένο εύρος κλιμάκων διασποράς, καθώς οι κυρίαρχοι φυσικοί μηχανισμοί και οι παραδοχές για κάθε

κλίμακα είναι διαφορετικές (όπως συζητήθηκε παραπάνω). Ωστόσο, η διασπορά σε οποιαδήποτε κλίμακα συνδέεται στενά με όλες τις άλλες ως μέρος μίας συνέχειας, καθώς τα φαινόμενα σε κάθε κλίμακα συνυπάρχουν και επηρεάζουν το ένα το άλλο. Η μοντελοποίηση της διασποράς σε οποιαδήποτε δεδομένη κλίμακα μεμονωμένα είναι μια σημαντική προσέγγιση, και επομένως, τα μοντέλα ζεύξης διαφορετικών κλιμάκων είναι ένας επιθυμητός στόχος, αν και στην πράξη είναι συνήθως πολύ δύσκολο να επιτευχθεί. Για παράδειγμα, τα μοντέλα μικροκλίμακας απαιτούν τη συγκέντρωση «φόντου» που υπολογίζεται από μοντέλα αστικής και περιφερειακής κλίμακας. Τα μοντέλα αστικής και περιφερειακής κλίμακας εξαρτώνται επίσης από τον ακριβή χαρακτηρισμό των μακροσκοπικών χαρακτηριστικών ροής και διασποράς μιας πόλης που επηρεάζονται από φαινόμενα μικροκλίμακας (π.χ. την αεροδυναμική τραχύτητα της αστικής επιφάνειας). Προκειμένου να είναι σε θέση να «φωλιάσουν» αστικά μοντέλα σε διαφορετικές κλίμακες, πρέπει να βελτιωθεί η κατανόηση των δεσμών μεταξύ των κλιμάκων.

3.2.4 Η αστική τοπογραφία σαν παράμετρος διασποράς

Το σχήμα της αστικής τοπογραφίας είναι μια σημαντική παράμετρος στην μοντελοποίηση της αστικής διασποράς. Στο κοντινό πεδίο, τα τοπικά μοτίβα ροής και διασποράς εξαρτώνται ιδιαίτερα από το σχήμα και τη διάταξη των κτιρίων, που ακόμη και στις παραμέτρους αστικής τοπογραφίας ακραίου πεδίου εξακολουθούν να επηρεάζουν τα αεροδυναμικά χαρακτηριστικά της αστικής επιφάνειας. Σε μελέτες διασποράς, οι αστικές περιοχές θεωρούνται συνήθως ως τακτική σειρά κτιρίων ή όροι μεμονωμένων φαραγγιών του δρόμου (δρόμοι με κτίρια και στις δύο πλευρές). Οι συστοιχίες και τα φαράγγια των δρόμων είναι τυπικά χαρακτηριστικά της αστικής τοπογραφίας και είναι χρήσιμες εξιδανικεύσεις για την αναπαράσταση των μικροσκοπικών αποτελεσμάτων διασποράς στον αστικό θόλο, στον οποίο έχουν βασιστεί οι περισσότερες μελέτες διασποράς.

Έχουν επίσης προταθεί και άλλοι τρόποι παραμετροποίησης των γεωμετρικών χαρακτηριστικών μιας πόλης. Για παράδειγμα, ο Theurer (1999) συζητά τις μεθόδους ταξινόμησης των αστικών περιοχών με βάση τις διαστάσεις του κτιρίου, την απόσταση μεταξύ τους, τον τύπο της στέγης (επίπεδη ή κεκλιμένη), τη γύρω βλάστηση και την αστική πυκνότητα. Οι πολεοδόμοι και οι αρχιτέκτονες έχουν επίσης αναπτύξει μια

ποικιλία γεωμετρικών παραμέτρων για να περιγράψουν την αστική τοπογραφία και τοπολογία. Ένα σχετικό παράδειγμα είναι η εκτεταμένη μελέτη των Steemers et al. (1997), στην οποία προτείνονται διάφορες παράμετροι αστικού σχήματος και συσχετίζονται με τις επιδράσεις της ηλιακής ακτινοβολίας, την άνεση του ανέμου και την «απόδοση καθαρισμού» ρύπων.

3.3 Μέθοδοι μοντελοποίησης της μεταφοράς στο αστικό περιβάλλον

3.3.1 Η έκταση και οι τύποι των αστικών μοντέλων μεταφοράς

Υπάρχει μεγάλος αριθμός μοντέλων αστικής διασποράς και πειραματικών συνόλων δεδομένων, με βάση μια ποικιλία μεθόδων (Schatzmann et al., 1996).

Σε αυτή την εργασία, για να αποφευχθεί η σύγχυση στη βιβλιογραφία και να γίνει σαφής διάκριση μεταξύ διαφορετικών τύπων μοντελοποίησης, τα μοντέλα διασποράς θα χωριστούν στις ακόλουθες τρεις κατηγορίες:

i) *Πειραματικά μοντέλα*: πειράματα πεδίου (γύρω από κτίρια πλήρους κλίμακας) ή προσομοιώσεις κλίμακας στο εργαστήριο (χρησιμοποιώντας σήραγγα αέρα ή δεξαμενή νερού).

ii) *Παραμετρικά μοντέλα*: μαθηματικά μοντέλα που εκφράζουν τιμές συγκέντρωσης ως συνάρτηση ενός συνόλου μεταβλητών (παραμέτρων) και συνθηκών.

iii) *Υπολογιστικά μοντέλα*: μοντέλα που επιλύουν τις εξισώσεις ροής και διασποράς (ή μεταφοράς) αριθμητικά για οποιεσδήποτε δεδομένες οριακές συνθήκες, χρησιμοποιώντας είτε προσεγγίσεις Eulenan είτε Lagrangian.

Ο Πίνακας 4 συνοψίζει τις κύριες αστικές προσεγγίσεις μοντελοποίησης χωρισμένες σύμφωνα με τις κατηγορίες που ορίζονται παραπάνω. Ορισμένα παραμετρικά μοντέλα είναι περίπλοκα και περιλαμβάνουν μεγάλα σύνολα δεδομένων παραμέτρων εισόδου (π.χ. για εφαρμογές σε μοντέλα Gaussian plume model) και συνεπώς απαιτούν σημαντικούς υπολογιστικούς πόρους. Ως αποτέλεσμα, αναφέρονται συχνά ως «υπολογιστικά» ή «αριθμητικά» μοντέλα στη βιβλιογραφία. Ωστόσο, η διάκριση που

γίνεται σε αυτή την εργασία μεταξύ «παραμετρικών» και «υπολογιστικών» μοντέλων είναι μία από τις βασικές μεθοδολογίες.

Διαφορετικές προσεγγίσεις μοντελοποίησης εφαρμόζονται σε καθεμία από τις αστικές κλίμακες διασποράς. Τα μοντέλα μπορούν επομένως να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με την χρησιμότητα κλίμακας εφαρμογής τους, από «μεγάλη κλίμακα» έως «μικροκλίμακα» (Πίνακας 5).

Εξ' ορισμού, οποιαδήποτε μέθοδος μοντελοποίησης είναι μια προσομοίωση της πραγματικότητας που βασίζεται σε συγκεκριμένες παραδοχές, απλουστεύσεις και προσεγγίσεις, και αυτές καθορίζουν τον βαθμό ακρίβειας και αβεβαιότητας που υπάρχει σε κάθε τύπο μοντελοποίησης. Αυτό είναι ένα θεμελιώδες ζήτημα για να αποφασιστεί εάν μια συγκεκριμένη μέθοδος είναι κατάλληλη για ένα δεδομένο πρόβλημα και επομένως, εάν ένα συγκεκριμένο μοντέλο είναι «κατάλληλο για τον σκοπό». Δηλαδή εάν είναι πιθανό να προβλέψει τις συγκεντρώσεις αξιόπιστα σε ένα απαιτούμενο επίπεδο εμπιστοσύνης και υπό δεδομένες συνθήκες.

Υπάρχει μεγάλη διαμάχη για αυτό το θέμα, και η αβεβαιότητα του μοντέλου είναι συχνά πολύ δύσκολο να εκτιμηθεί. Υπάρχουν επίσης σημαντικές διαφορές στις προβλέψεις διαφορετικών μοντέλων, ακόμη και μεταξύ αυτών που βασίζονται σε παρόμοιες μεθοδολογίες. Το μοντέλο «εναρμόνιση» ή η εξασφάλιση μιας λογικής ομοφωνίας στην κατάρτιση μοντέλων είναι ένα ζήτημα που σήμερα προσελκύει μεγάλη συζήτηση και ανησυχία στην κοινότητα διαμόρφωσης μοντέλων.

Πίνακας 4: Μέθοδοι μοντελοποίησης αστικής διασποράς (Schatzmann et al., 1996)

Experimental modelling	
Field experiments	<p>Measurements in the field under selected conditions:</p> <ul style="list-style-type: none"> • at real urban sites • around full-scale or scaled obstacles of idealised shape or arrangement
Laboratory scaled experiments	<p>Wind tunnel experiments</p> <p>Water tank experiments</p>
Parametric modelling	
Empirical correlations	<ul style="list-style-type: none"> • Experimental: based on the analysis of field or laboratory based controlled experiments • Statistical: derived from statistical analyses of air quality monitoring data
Semi-empirical	<p>Based on a combination of theoretical analysis and empirical data:</p> <ul style="list-style-type: none"> • simple 'box' models • urban canyon models • urban array models • Gaussian 'plume' models
Computational modelling	
Lagrangian models	<p>Mesoscale trajectory models</p> <p>Stochastic Lagrangian dispersion models</p>
Eulerian models	<p>Large scale grid models (e.g. EMEP, CIT, UAM)</p> <p>RANS and LES Computational Fluid Dynamics (CFD)</p>

Πίνακας 5: Μέθοδοι μοντελοποίησης αστικής μεταφοράς από την μέση έως την μικρο- κλίμακα (Schatzmann et al., 1996)

Meso-scale	Lagrangian trajectory models Eulerian (meteorological and dispersion) models
Urban and local scale	Physical modelling (e.g. urban roughness, urban topography) Statistical modelling (e.g. correlation models, neural networks) City-wide box models (e.g. CAR) Gaussian plume models (e.g. UK-ADMS, CALINE)
Micro-scale	Full-scale modelling (e.g. within urban canyons) Physical modelling (e.g. array and canyon studies) Canyon models (e.g. OSPM) Array models (e.g. modified Gaussian plume models) Computational Fluid Dynamics (CFD) modelling

Επομένως, η επιλογή μιας κατάλληλης μεθοδολογίας ή ενός συγκεκριμένου μοντέλου για εφαρμογές διασποράς αστικού περιβάλλοντος είναι μια δύσκολη απόφαση, η οποία συνδυάζεται περαιτέρω από άλλες εκτιμήσεις όπως το κόστος, οι περιορισμένοι διαθέσιμοι πόροι (πειραματικοί ή υπολογιστικοί), οι χρονικοί περιορισμοί και τα περιορισμένα ή ελλιπή δεδομένα εισαγωγής.

Για παράδειγμα, λόγω απουσίας οποιασδήποτε σαφώς καθορισμένης συναίνεσης ή κριτηρίων, η USEPA έχει ορίσει ορισμένα «προτιμώμενα» μοντέλα, τα οποία θα χρησιμοποιηθούν για σκοπούς ρύθμισης διασποράς. Μεταξύ αυτών των μοντέλων, μόνο ένα μοντέλο είναι κατάλληλο για αστικές εφαρμογές, το φωτοχημικό μοντέλο αστικής κλίμακας UAM. Ένα άλλο μοντέλο, το CALINE, ένας κώδικας Gauss που εφαρμόζεται σε πηγές αυτοκινητόδρομων σε επίπεδο έδαφος, χρησιμοποιείται επίσης για αστικά προβλήματα, αν και δεν έχει αυστηρή εφαρμογή εντός του αστικού θόλου (Middleton, 1997).

3.3.2 Πειράματα πεδίου

Τα πειράματα πεδίου περιλαμβάνουν τη μέτρηση της ροής και της συγκέντρωσης είτε απευθείας στο αστικό περιβάλλον, είτε γύρω από εξιδανικευμένα (και συχνά κλιμακωτά) σχήματα και διευθετήσεις εμποδίων στην ανοιχτή χώρα. Η οριστική διαφορά μεταξύ πειραμάτων αστικής διασποράς πλήρους κλίμακας και παρακολούθησης της ποιότητας του αστικού αέρα είναι ότι τα πρώτα διεξάγονται υπό επιλεγμένες ή ελεγχόμενες συνθήκες, προκειμένου να απομονωθούν συγκεκριμένες πτυχές της συμπεριφοράς διασποράς εν μέσω των πολύπλοκων επιπτώσεων πολλών αλληλένδετων παραγόντων. Για παράδειγμα, οι μετρήσεις μπορούν να λαμβάνονται μόνο για επιλεγμένες κατευθύνσεις ανέμου και ατμοσφαιρικές συνθήκες, σε περιόδους όπου οι μετρήσεις κυκλοφορίας (και συνεπώς οι εκπομπές) είναι σχεδόν ομοιόμορφες, ή απελευθερώνοντας έναν ιχνηθέτη με ελεγχόμενο ρυθμό εκπομπών για ποσοτικές μετρήσεις ή σκοπούς οπτικοποίησης. Τέτοιες προσεκτικά ελεγχόμενες μετρήσεις πεδίου μπορούν στη συνέχεια να σχηματίσουν κατάλληλα σύνολα δεδομένων για παραμετρική και υπολογιστική ανάπτυξη και αξιολόγηση μοντέλου.

Οι μετρήσεις πεδίου παρέχουν τον πιο άμεσο και ρεαλιστικό τρόπο προσομοίωσης διασποράς σε πραγματικό αστικό περιβάλλον και ατμοσφαιρικές συνθήκες. Ωστόσο, η φυσική μεταβλητότητα που βρίσκεται στον τομέα περιπλέκει επίσης σημαντικά τη διαδικασία κατανόησης και απομόνωσης συγκεκριμένων επιπτώσεων που ενδιαφέρουν. Λόγω αυτής της έμφυτης μεταβλητότητας, οι μετρήσεις πρέπει να ληφθούν για αρκετά μεγάλα χρονικά διαστήματα για να εξαχθούν σημαντικά στατιστικά συμπεράσματα. Διαφορετικά, οι μετρήσεις πεδίου μετατρέπονται σε μια συλλογή από κακώς καθορισμένες μεμονωμένες μετρήσεις, περιορισμένης χρήσης για την περαιτέρω ανάπτυξη και αξιολόγηση μοντέλων, λόγω της αβεβαιότητας που συνδέεται με κάθε μία από αυτές. (Scaperdas et al., 1999 ; Robins and Macdonald, 1999).

Τα ποιοτικά πειράματα πεδίου είναι συνήθως η πιο χρονοβόρα και ακριβή από τις διαθέσιμες μεθόδους μοντελοποίησης. Απαιτούνται μεγάλες περίοδοι μέτρησης, συμπεριλαμβανομένης της αναμονής για κατάλληλες μετεωρολογικές και άλλες συνθήκες. Υπάρχουν επίσης σημαντικά πρακτικά προβλήματα που σχετίζονται με την οργάνωση και τη ρύθμιση των πειραμάτων, όπως η τοποθέτηση οργάνων και η

βαθμονόμηση, η καταγραφή και ο αυτοματισμός μέτρησης καθώς και ο κίνδυνος ζημιάς στα όργανα λόγω βανδαλισμού ή περιβαλλοντικών κινδύνων.

3.3.3 Εργαστηριακά μοντέλα κλίμακας

Η μοντελοποίηση εργαστηριακής κλίμακας είναι ένα βασικό εργαλείο μοντελοποίησης διασποράς. Η πλειοψηφία των μελετών διασποράς (καθώς και των αστικών μελετών) έχουν διεξαχθεί στο εργαστήριο, η ανάπτυξη της πλειονότητας των παραμετρικών μοντέλων βασίστηκε σε εργαστηριακά δεδομένα και υπάρχει σημαντική εμπειρογνωμοσύνη στον τομέα (Hall et al., 1996 ; Robins and Macdonald, 1999).

Η μοντελοποίηση κλίμακας στο εργαστήριο πραγματοποιείται είτε σε σήραγγα αέρα είτε σε δεξαμενή νερού και οι αρχές και οι εκτιμήσεις που περιγράφονται σε αυτήν την ενότητα ισχύουν και για τους δύο τύπους. Το μοντέλο «αιολική σήραγγα» θα χρησιμοποιηθεί ως παράδειγμα. Η μοντελοποίηση κλίμακας βασίζεται στη θεωρητική υπόθεση ότι η ροή και η διασπορά γύρω από τα κλιμακωτά εμπόδια είναι δυναμικά παρόμοια με αυτήν σε πλήρη κλίμακα.

Επίσης, όσο περισσότερο μπορούν να αναπαραχθούν πιστά στο εργαστήριο οι συνθήκες της μέσης ταχύτητας του προσπίπτοντος ανέμου και της ατμοσφαιρικής στροβιλότητας, τόσο περισσότερο η συμπεριφορά της ροής και της διασποράς που μετράται γύρω από κλιμακωτά εμπόδια θα είναι παρόμοια με εκείνη που μετράται στο πεδίο. Ωστόσο, είναι δύσκολο να επιτευχθεί μια πιστή αναπαράσταση της μεταβλητότητας των στροβιλισμών στην ατμόσφαιρα και αυτός είναι ο κύριος περιορισμός των πειραμάτων της σήραγγας αιολικής ενέργειας.

Το συναρπαστικό πλεονέκτημα της μοντελοποίησης σήραγγας είναι ότι οι συνθήκες μπορούν να ελεγχθούν και να αναπαραχθούν με ακρίβεια. Είναι επομένως πολύ πιο εύκολο να ελεγχθεί και να διασφαλιστεί η ποιότητα των πειραματικών δεδομένων της σήραγγας αέρα, σε αντίθεση με τα πειράματα πεδίου. Για το λόγο αυτό, θεωρούνται γενικά οι πιο αξιόπιστες από τις διαθέσιμες μεθόδους μοντελοποίησης, παρά τους περιορισμούς στην αναπαράσταση του πλήρους φάσματος των ατμοσφαιρικών φαινομένων στην αεροδυναμική σήραγγα.

Η απαίτηση χρόνου για πειράματα αιολικής σήραγγας είναι επίσης σημαντικά μικρότερη από εκείνη για πειράματα πεδίου. Επιπλέον, όπως τονίστηκε από τους Schatzmann et al. (1999), τα αποτελέσματα της σήραγγας αέρος υπολογίζονται κατά μέσο όρο για αρκετά μεγάλα χρονικά διαστήματα (για να δώσουν τους «μέσους όρους συνόλου») σε έντονη αντίθεση με τα τυπικά δεδομένα πεδίου, τα οποία λαμβάνονται σε σχετικά περιορισμένους χρόνους δειγματοληψίας λόγω της μεταβλητότητας στην κατεύθυνση του ανέμου και άλλων μετεωρολογικών συνθηκών.

Παρά το σημαντικό κόστος λειτουργίας και συντήρησης μιας εγκατάστασης αιολικής σήραγγας, το συνολικό κόστος των πειραμάτων της κρίνεται πολύ πιο ευνοϊκό σε σύγκριση με αυτό των πειραμάτων πεδίου.

3.3.4 Παραμετρικά μοντέλα

Τα παραμετρικά μοντέλα εκφράζουν τη συγκέντρωση ως μαθηματική συνάρτηση ενός συνόλου μεταβλητών εισόδου. Οι συναρτήσεις που ορίζουν ένα παραμετρικό μοντέλο μπορεί να βασίζονται είτε σε πειραματικά δεδομένα (εμπειρικά), σε αναλυτικές λύσεις ή σε συνδυασμό των δύο (ημι-εμπειρικών). Για παράδειγμα, τα μοντέλα Urban Gaussian plume είναι ημι-εμπειρικές παραμετρικές εκφράσεις.

Τα παραμετρικά μοντέλα είναι η απλούστερη και πιο απλή μέθοδος όλων των μεθόδων μοντελοποίησης διασποράς, παρόλο που ορισμένα περιλαμβάνουν μεγάλο αριθμό δεδομένων εισόδου (π.χ. κατά τον υπολογισμό χρονοσειρών από μεταβλητά δεδομένα εισόδου ή στατιστικά τύπου Monte-Carlo) και μπορεί να απαιτούν σημαντικούς υπολογιστικούς πόρους.

Ο σχεδιασμός και η ανάπτυξη οποιουδήποτε παραμετρικού μοντέλου διασποράς βασίζεται στον εντοπισμό των σημαντικών παραμέτρων σε ένα δεδομένο πρόβλημα διασποράς και στη λήψη κατάλληλων μαθηματικών εκφράσεων για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων. Ιδανικά, αυτό βασίζεται σε μια θεμελιώδη θεωρητική κατανόηση, αλλά λόγω της πολυπλοκότητας της ροής και της διασποράς στο αστικό περιβάλλον, ιδίως στο κοντινό πεδίο, τα παραμετρικά μοντέλα πρέπει συχνά να βασίζονται σε εμπειρικές συσχετίσεις ή σε απλουστευτικές υποθέσεις συγκεκριμένων παραδοχών που περιορίζουν το εύρος εφαρμογής και αξιοπιστίας του μοντέλου.

Υπάρχει μια σαφής διχοτομία στη βιβλιογραφία μεταξύ «στατιστικών» μοντέλων και άλλων παραμετρικών μοντέλων, και σε αυτή την εργασία μόνο τα τελευταία θα εξεταστούν περαιτέρω. Τα στατιστικά (επίσης μερικές φορές αναφέρονται ως «στοχαστικά») βασίζονται σε μια καθαρά στατιστική επεξεργασία δεδομένων παρακολούθησης της ποιότητας του αέρα, παράλληλα με περιορισμένες πληροφορίες σχετικά με τις μετεωρολογικές και κυκλοφοριακές συνθήκες, χωρίς ουσιαστικά καμία θεωρητική εισαγωγή. Χρησιμοποιούνται πολλές διαφορετικές στατιστικές επεξεργασίες, όπως οι παραδοσιακές στατιστικές μέθοδοι παλινδρόμησης (όπως περιγράφεται στο Berlyand, 1991) ή οι μη γραμμικές αναλύσεις «νευρωνικών δικτύων» που κερδίζουν πλέον δημοτικότητα (Gardner et al., 1999). Οι συσχετίσεις που βασίζονται σε ένα επιλεγμένο σύνολο μεταβλητών μπορούν να «συντονιστούν» ώστε να είναι πολύ καλές, π.χ. για την πρόβλεψη συγκεντρώσεων σε ένα αστικό φαράγγι σε μια συγκεκριμένη τοποθεσία, με βάση τον αριθμό κυκλοφορίας και τα απλά μετεωρολογικά δεδομένα. Πρόκειται για μοντέλα επιλογής για τις καθημερινές προβλέψεις της ποιότητας του αστικού αέρα από το Met Office του Ηνωμένου Βασιλείου και την ανάλυση δεδομένων από οργανισμούς παρακολούθησης της ποιότητας του αέρα, όπως ο SEIPH, ο οποίος διαχειρίζεται το δίκτυο ποιότητας του αέρα του Λονδίνου (SEIPH, 1996).

Παρόλο που τα στατιστικά μοντέλα μπορεί να είναι χρήσιμα και κατάλληλα για συγκεκριμένες εφαρμογές, είναι, ωστόσο, πολύ συγκεκριμένα για κάθε περίπτωση. Ακόμη και αν η στατιστική ανάλυση υποτίθεται ότι είναι τέλεια (υψηλό επίπεδο στατιστικής εμπιστοσύνης), στην πράξη εμπλέκονται πολύ περισσότερες μεταβλητές από αυτές που συνήθως λαμβάνονται υπόψη. Χαρακτηριστικά παραδείγματα παραμελημένων παραμέτρων είναι οι επιδράσεις κοντινού πεδίου λόγω των λεπτομερειών της αστικής τοπογραφίας και οι μεταβολές στους συντελεστές εκπομπών, π.χ. λόγω της εισαγωγής μιας νέας καθαρής τεχνολογίας, όπως οι καταλυτικοί μετατροπείς. Κατά συνέπεια, τα στατιστικά μοντέλα πρέπει να αναλύονται όταν οι συνθήκες στις οποίες βασίστηκε το μοντέλο αλλάζουν, π.χ. όταν εφαρμόζονται σε διαφορετική πόλη ή σε διαφορετικές τοποθεσίες εντός της ίδιας πόλης ή για την πρόβλεψη μελλοντικών σεναρίων.

3.3.5 Γκαουσιανά μοντέλα

Όπως περιγράφηκε παραπάνω, τα γκαουσιανά μοντέλα αποτελούν υποσύνολο των παραμετρικών μοντέλων. Συζητιούνται χωριστά επειδή είναι ιδιαίτερα δημοφιλή και αποτελούν «εγκεκριμένη» μέθοδο από οργανισμούς όπως η USEPA. Υπάρχουν πολλά διαθέσιμα μοντέλα Gaussian plume, π.χ. UK-ADMS (Carruthers et al., 1994), USEPA models CALINE (Benson, 1992) και AERMOD (υπό ανάπτυξη) και NRPB-R91 (Clarke, 1979).

Για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων σε αστική κλίμακα χρησιμοποιούνται μοντέλα Gaussian plume, αθροίζοντας τις συνεισφορές από τις πολυάριθμες πηγές κυκλοφορίας στους δρόμους της πόλης. Τα γκαουσιανά μοντέλα δεν ισχύουν για τη διασπορά κοντά στο πεδίο των αστικών φαραγγιών, λόγω των πολύπλοκων ορίων της αστικής τοπογραφίας και της τοπικής ροής και τύρβης, τα οποία ακυρώνουν τις θεμελιώδεις θεωρητικές παραδοχές στις οποίες βασίζονται τα γκαουσιανά μοντέλα. Επομένως, τα γκαουσιανά μοντέλα θα πρέπει να χρησιμοποιούνται μόνο για τον υπολογισμό των συγκεντρώσεων «υποβάθρου», πάνω από το αστικό φαράγγι και σε κλίμακες μεγαλύτερες από την κλίμακα της γειτονιάς. Επίσης, δεν έχουν άμεση εφαρμογή στη μοντελοποίηση μεγαλύτερης κλίμακας (μακροκλίμακα) λόγω της χωρικής ανομοιομορφίας του πεδίου ταχύτητας σε μεγαλύτερες αποστάσεις και των διαφορετικών παραδοχών που ισχύουν για τον υπολογισμό της τυρβώδους ανάμιξης και, συνεπώς, της διασποράς των ρύπων σε αυτή την κλίμακα. Η απόδοση ενός Gaussian μοντέλου εξαρτάται από την κατάλληλη επιλογή των συναρτήσεων εξάπλωσης του νέφους, την ποιότητα των εκπομπών εισόδου και των μετεωρολογικών δεδομένων. Οι μετεωρολογικές συνθήκες εκφράζονται γενικά με βάση τις τάξεις ατμοσφαιρικής σταθερότητας (Gifford, 1972) ή από άποψη παραμέτρων θεωρίας ομοιότητας Monin-Obukhov (Carruthers et al., 1994). Η μεταγενέστερη προσέγγιση ενσωματώνει μια βελτιωμένη αναπαράσταση των ατμοσφαιρικών συνθηκών και χρησιμοποιείται στα λεγόμενα «δεύτερης γενιάς» βελτιωμένα μοντέλα GPM, όπως το UK-ADMS και το AERMOD. Με αυτά τα μοντέλα, οι λειτουργίες εξάπλωσης του νέφους εξαρτώνται από το ύψος, αντικατοπτρίζοντας τα προφίλ στροβιλισμού εντός της ατμοσφαιρικής οριακής στρώσης.

Τα μοντέλα Gaussian είναι ιδιαίτερα δημοφιλή και χρησιμοποιούνται σε μια ποικιλία μοντέλων αστικής διασποράς λόγω της σχετικής απλότητας και της ευκολίας με την οποία μπορούν να συμπεριλάβουν πρόσθετα αποτελέσματα, όπως ύψος αιώρησης νέφους πηγής, ατμοσφαιρικές συνθήκες και τραχύτητα επιφάνειας.

4. Μέθοδοι μέτρησης σωματιδίων

Υπάρχουν πολλές μέθοδοι μέτρησης σωματιδίων, καθεμία με τα δικά της πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Η επιλογή μιας συγκεκριμένης μεθόδου θα εξαρτηθεί από τους στόχους της μέτρησης και τους διαθέσιμους πόρους.

4.1 Φιλτράρισμα

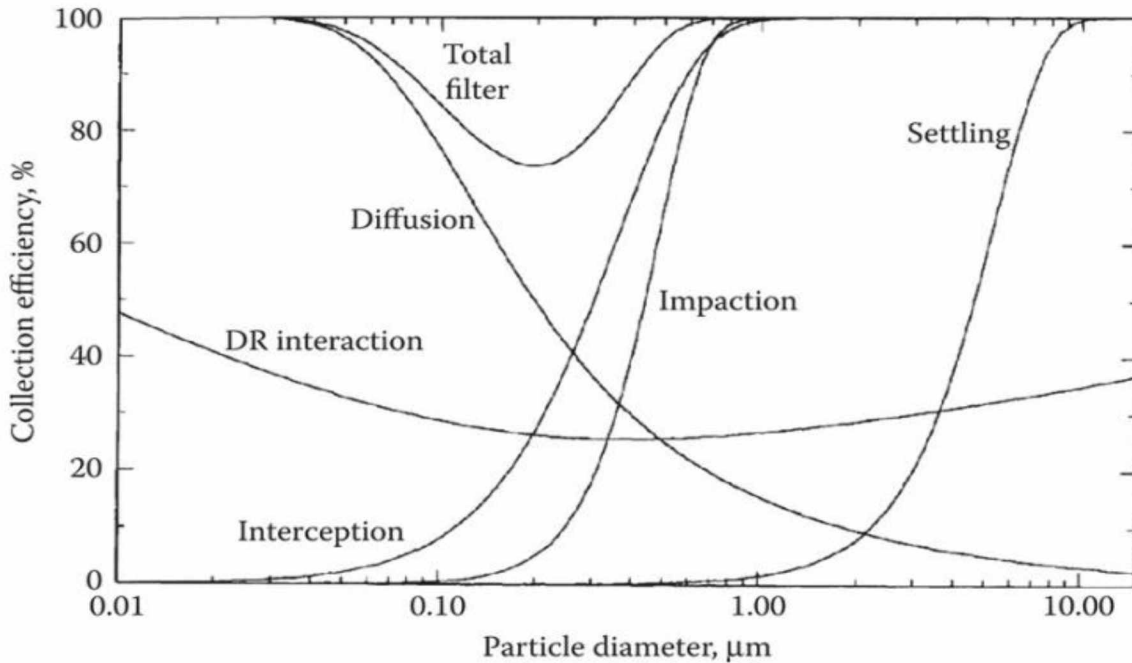
Πιθανώς η παλαιότερη μέθοδος εξαγωγής σωματιδίων από τον αέρα στον οποίο αιωρούνται είναι να περάσουν μέσα από ένα φίλτρο. Ωστόσο, ακόμη και αυτή η πρωτόγονη τεχνολογία είναι γεμάτη λεπτότητες που πρέπει να εκτιμηθούν εάν θέλουμε να καταλάβουμε πώς το δείγμα που συλλέγεται διαφέρει από το αρχικό σύνολο σωματιδίων στον αέρα. Ένα φίλτρο δειγματοληψίας σωματιδίων αποτελείται είτε από ένα πυκνό στρώμα ινών, τυχαίου προσανατολισμού, είτε από μια μεμβράνη με ένα δίκτυο τυχαία διατεταγμένων διόδων αέρα μέσω αυτής, ή μια μεμβράνη διάτρητη από μικροσκοπικούς κυλινδρικούς πόρους. Οι μηχανισμοί συλλογής σωματιδίων είναι περίπλοκοι και ποικίλλουν ανάλογα με τον τύπο φίλτρου. Για ινώδη φίλτρα, τα σωματίδια συλλέγονται με ένα μείγμα πρόσκρουσης, αιχμαλώτισης, διάχυσης Brownian και ηλεκτροστατικής έλξης, με τη σχετική σημασία του καθενός να εξαρτάται από τον ρυθμό ροής, την ταχύτητα του μετώπου του αέρα, το πορώδες, τη σύνθεση των ινών και των σωματιδίων. Το φιλτράρισμα δεν έχει καμία σχέση με το κοσκίνισμα, διότι παρόλο που δίνεται ένα ονομαστικό μέγεθος πόρων για ένα υλικό φίλτρο, σωματίδια πολύ μικρότερα από αυτό θα συγκρατούνται. Επίσης, η συλλογή σωματιδίων θα αλλάξει από μόνη της τη ροή του αέρα μέσω του φίλτρου και την απόδοση συλλογής. Υπάρχουν πολλοί διαφορετικοί τύποι φίλτρων και η επιλογή εξαρτάται από τις ιδιότητες τόσο των σωματιδίων όσο και των αερίων στον αέρα και τον τελικό σκοπό της συλλογής δειγμάτων.

Κρίσιμοι παράγοντες είναι:

✓ *Απόδοση συλλογής σωματιδίων και πτώση πίεσης:* Για κανονικές εφαρμογές, τα φίλτρα πρέπει να αφαιρούν περισσότερο από 99% των σωματιδίων που παρουσιάζονται σε αυτά. Ωστόσο, η απόδοση μπορεί να αυξηθεί μειώνοντας το μέγεθος των πόρων, γεγονός που αυξάνει επίσης την πτώση πίεσης. Αυτό με τη

σειρά του μειώνει το ρυθμό ροής, έτσι θα αυξηθεί το μέγεθος της αντλίας που απαιτείται. Η πτώση πίεσης στο φίλτρο δεν πρέπει να το φράζει, ακόμη και όταν γίνεται δειγματοληψία με την υψηλότερη αναμενόμενη φόρτιση σωματιδίων, διαφορετικά η ταχύτητα ροής θα μειωθεί και η μέτρηση ρύπανσης θα καταστραφεί. Τα φίλτρα από ίνες γυαλιού αποτελούν τον βασικό παράγοντα δειγματοληψίας σωματιδίων εδώ και δεκαετίες. Είναι φθηνά, ανθεκτικά και προσφέρουν υψηλή απόδοση συλλογής σε πτώσεις χαμηλής πίεσης. Τα σωματίδια παγιδεύονται στις ίνες σε όλο το βάθος του φίλτρου και όχι μόνο στην επιφάνεια. Ως εκ τούτου, ο ρυθμός αύξησης της πτώσης πίεσης καθώς το φίλτρο συλλέγει είναι χαμηλός. Τα φίλτρα μεμβράνης που κατασκευάζονται από νιτρική κυτταρίνη ή τριοξείδιο κυτταρίνης είναι κατάλληλα εάν το δείγμα πρόκειται να ανακτηθεί για χημική ανάλυση, επειδή τα υποστρώματα διαλύονται εύκολα. Το πολυβινυλοχλωρίδιο (PVC), το οποίο χρησιμοποιείται ευρέως για σωματίδια χαλαζία, υποφέρει λιγότερο από την αλλαγή βάρους λόγω απορρόφησης νερού. Τα φίλτρα μεμβράνης έχουν συνήθως υψηλότερες αντιστάσεις ροής από τα ινώδη, έτσι χρησιμοποιούνται για εφαρμογές χαμηλότερου ρυθμού ροής. Η αύξηση της ταχύτητας του μετώπου του αέρα μπορεί να αυξήσει την αποτελεσματικότητα της συλλογής, επειδή περισσότερα από τα σωματίδια θα συλληφθούν με πρόσκρουση στις ίνες. Από την άλλη πλευρά, τα μικρότερα σωματίδια θα είναι λιγότερο πιθανό να συλληφθούν με διάχυση. Σε ένα πιο εξεζητημένο επίπεδο, τα φίλτρα πυρήνα κατασκευάζονται με τη διάνοιξη οπών μέσα από μια μεμβράνη υποατομικών σωματιδίων και στη συνέχεια με χάραξη των οπών ώστε να διευρυνθούν σε επαναλαμβανόμενες και γνωστές διαμέτρους.

Το Σχήμα 8 δείχνει με ποιον τρόπο οι διάφοροι μηχανισμοί συλλογής σωματιδίων συμβάλλουν στη συνολική απόδοση ενός φίλτρου ινών, με τους διάφορους μηχανισμούς να έχουν πολύ διαφορετικές αποδόσεις σε διαφορετικά εύρη μεγεθών.



Σχήμα 8: Αποδοτικότητα φίλτρου λόγω διαφορετικών μηχανισμών. (Από Hinds, W. C., *Aerosol Technology: Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles*, Wiley, New York, 1999.)

✓ **Χημική σταθερότητα και καθαρότητα:** Τα φίλτρα πρέπει να είναι αδρανή σε αέρια που υπάρχουν στο δείγμα αέρα και να μην αντιδρούν με τα εναποτιθέμενα σωματίδια ακόμη και παρουσία διαλυτών εκχύλισης. Οι ίνες γυαλιού απορροφούν διοξείδιο του θείου, οι ίνες χαλαζία απορροφούν οργανικούς ατμούς και οι ίνες κυτταρίνης απορροφούν νερό. Εάν απαιτείται χημική ανάλυση των εναποθέσεων, τότε το φίλτρο δεν πρέπει να περιέχει σημαντικά και / ή μεταβλητά επίπεδα των στοιχείων ενδιαφέροντος. Αυτές οι ιδιότητες πρέπει να προσδιοριστούν πριν από το πρόγραμμα δειγματοληψίας. Για τον βασικό προσδιορισμό της συγκέντρωσης μάζας σωματιδίων, το φίλτρο πρέπει να ρυθμίζεται, διατηρώντας το σε $50\% \pm 3\%$ σχετική υγρασία και $20\text{ }^\circ\text{C} \pm 0,5\text{ }^\circ\text{C}$ έως ότου επιτευχθεί σταθερό βάρος πριν από τη ζύγιση. Η ρύθμιση αυτή πρέπει να επαναλαμβάνεται μετά τη χρήση, ώστε να ελαχιστοποιούνται τα σφάλματα λόγω απορρόφησης υδρατμών ή απώλειας από το φίλτρο. Γίνεται επίσης σε επαρκώς χαμηλή θερμοκρασία για να μειωθεί τυχόν επίδραση εξάτμισης του νιτρικού αμμωνίου και άλλων αλάτων. Το μικροζύγιο που χρησιμοποιείται για τη ζύγιση πρέπει να φυλάσσεται σε θάλαμο υπό τις ίδιες ελεγχόμενες συνθήκες.

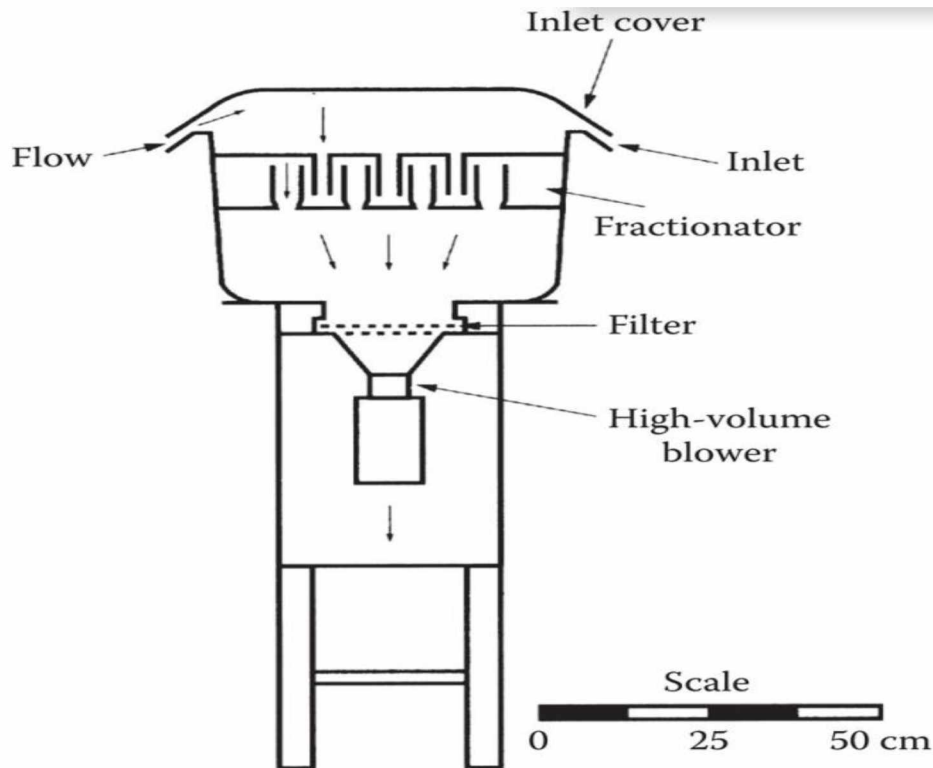
4.2 Βρετανική μέθοδος καπνού

Αυτή η τεχνική επινοήθηκε τη δεκαετία του 1920 για τη μέτρηση σχετικά υψηλών αστικών συγκεντρώσεων που ήταν γνωστό ότι αποτελούνται κυρίως από μαύρα ανθρακούχα σωματίδια καπνού. Η μέθοδος υιοθετήθηκε ευρέως, τόσο για τη βρετανική εθνική έρευνα όσο και αλλού. Το φίλτρο Whatman No. 1 (κυτταρίνη) είναι το πιο ευρέως χρησιμοποιούμενο διηθητικό χαρτί για εφαρμογές ρουτίνας με μέση δέσμευση και ρυθμό ροής. Οι τυπικές ρυθμίσεις εισόδου περιλαμβάνουν τη διοχέτευση αέρα σε σωλήνες μικρής διαμέτρου, δίνοντας ένα μέγεθος διαχωρισμού περίπου 5 μm . Δεν επιχειρείται ισοκινητική δειγματοληψία. Η μέθοδος σχεδιάστηκε αρχικά για να εκτιμηθεί η «μαυρίλα» λόγω καπνίσματος των καπνοδόχων. Η ποσότητα του υλικού που συλλέγεται είναι πρακτικά μικρή για τον προσδιορισμό της μάζας με ζύγιση (π.χ. συγκέντρωση $50 \mu\text{g m}^{-3}$ θα έδινε απόθεση περίπου 100 μg μετά από 24 ώρες). Ως εκ τούτου, η συνήθης μέθοδος ανάλυσης βασίζεται στην ανακλασματομετρία, η οποία είναι πολύ πιο ευαίσθητη σε χαμηλά φορτία σωματιδίων. Καθώς οι συγκεντρώσεις των αστικών σωματιδίων μειώθηκαν από τις εκατοντάδες $\mu\text{g m}^{-3}$ που ήταν συνηθισμένες τη δεκαετία του 1960 στις δεκάδες που είναι πιο χαρακτηριστικές σήμερα και τα συστατικά επηρεάζονται λιγότερο από τον μαύρο καπνό και περισσότερο από άλλα υλικά όπως το θειικό αμμώνιο, η αξιοπιστία αυτής της μεθόδου έχει μειωθεί. Παρόλο που τα αποτελέσματα εκδίδονται σε βαρυμετρικές μονάδες, πρέπει να χρησιμοποιούνται συντελεστές μετατροπής για τη σύγκρισή τους με άλλες, πραγματικά βαρυμετρικές μεθόδους.

4.3 Δειγματολήπτης υψηλού όγκου

Το H-Vol (Σχήμα 9) αναπτύχθηκε στη Βόρεια Αμερική, όπου χρησιμοποιείται ευρέως. Αυτή η συσκευή παράγει το ισοδύναμο αποτέλεσμα για την ίδια χρονική περίοδο με το παραπάνω φίλτρο, αλλά βαρυμετρικά. Ο αέρας διοχετεύεται κάτω από τις μαρκίζες μιας προστατευτικής στέγης και μετά κατακόρυφα προς τα κάτω μέσω ενός ορθογώνιου χάρτινου φίλτρου ινών γυαλιού $254 \times 203 \text{ mm}$ ($10'' \times 8''$). Ένας διαχωριστής μπορεί να συμπεριληφθεί πριν από το φίλτρο, όπως στο Σχήμα 9, για να περιοριστεί η μέτρηση σε PM_{10} , για παράδειγμα. Ο ρυθμός ροής αέρα είναι περίπου $1 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$, έτσι ώστε σε μια

περίοδο 24 ωρών να ληφθούν δείγματα περίπου 1400 m³ αέρα, τα οποία θα περιέχουν 70 mg σωματιδίων, εάν η μάζα φόρτωσης ήταν 50 μg m⁻³.



Σχήμα 9: Σχηματικό δείγμα υψηλής έντασης, συμπεριλαμβανομένης της κεφαλής PM₁₀. (Από την *Quality of Urban Air Review Group, Airborne Particulate Matter στο Ηνωμένο Βασίλειο, Τρίτη έκθεση του UKQUARG, Υπουργείο Περιβάλλοντος, Λονδίνο, Ηνωμένο Βασίλειο*)

Το υλικό φίλτρου πρέπει να συλλέγει περισσότερο από 99% των σωματιδίων διαμέτρου 0,3 μm. Εάν τα φίλτρα πρόκειται να αναλυθούν ως προς τη χημική τους σύνθεση, τότε διατίθενται διάφορες ποιότητες φίλτρων που έχουν μειωμένες ή πιο σταθερές συγκεντρώσεις υποβάθρου ορισμένων στοιχείων. Τα φίλτρα από ίνες γυαλιού ή χαλαζία μπορούν επίσης να υποβληθούν σε επεξεργασία με εμβάπτιση σε υψηλή θερμοκρασία ή με πλύσιμο με αποσταγμένο νερό για την απομάκρυνση πτητικών οργανικών ή ιοντικών ειδών. Αν και χρησιμοποιούνται ευρέως φίλτρα γυάλινων ινών, πρέπει να ληφθεί μέριμνα επειδή η μετατροπή του αερίου SO₂ σε σωματιδιακό θειικό άλας στην ίδια την επιφάνεια του φίλτρου μπορεί να αυξήσει τεχνητά τα φαινομενικά φορτία σωματιδίων. Η

USEPA καθορίζει μια αλκαλικότητα μικρότερη από 25 μικρο-ισοδύναμα⁹ ανά γραμμάριο και ότι το ίδιο το φίλτρο δεν πρέπει να κερδίζει ή να χάνει περισσότερο βάρος κατά τη διάρκεια ενός δείγματος 24 ωρών από αυτό που ισοδυναμεί με $5 \mu\text{g m}^{-3}$. Επιπρόσθετα σφάλματα είναι πιθανά λόγω αντιδράσεων αερίων με σωματίδια στην επιφάνεια του φίλτρου ή εξαέρωσης σωματιδίων μετά τη συλλογή τους. Η απαιτούμενη μέτρηση βάσης για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης σωματιδίων είναι ο όγκος του δείγματος αέρα. Αυτό επιτυγχάνεται με μέτρηση της πτώσης πίεσης σε πλάκες στομίου στη διαδρομή ροής. Για βασικά μοντέλα, ο ρυθμός ροής μετράται πριν από τη χρήση και πάλι στο τέλος, επειδή η συσσώρευση σωματιδίων μειώνει τη ροή. Πιο εξελιγμένα (και συνεπώς πιο ακριβά) μοντέλα διαθέτουν ηλεκτρονικούς ελεγκτές ροής για να διατηρούν το ρυθμό δείγματος σταθερό εντός διακύμανσης $\pm 5\%$ καθ' όλη τη διάρκεια των 24 ωρών.

4.4 Οπτικές μέθοδοι

Μερική από την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία που λάμπει πάνω σε ένα σωματίδιο διασκορπίζεται (διαχέεται) μακριά από την αρχική του κατεύθυνση. Η ποσότητα που διασκορπίζεται εξαρτάται από διάφορες παραμέτρους, συμπεριλαμβανομένου του μεγέθους των σωματιδίων. Αρκετά όργανα χρησιμοποιούν αυτό το γεγονός για τη μέτρηση των ιδιοτήτων των σωματιδίων χωρίς να συλλέγουν τα σωματίδια (πράγμα που σημαίνει, φυσικά, ότι δεν είναι διαθέσιμα ούτε για χημική ανάλυση). Αρχικά, αναφέρονται μέθοδοι για τη συνολική μαζική φόρτιση.

Νεφελόμετρο: Αυτός ο τύπος οργάνων χρησιμοποιεί μεγάλο όγκο προβολής για τη μέτρηση της σκέδασης από πολλά σωματίδια ταυτόχρονα. Το δείγμα αέρα διέρχεται μέσω ενός κυλίνδρου (συνήθως μήκους 2 m και διαμέτρου 15 cm) που φωτίζεται από τη μία πλευρά και το φως που είναι διασκορπισμένο μεταξύ 5° (προς τα εμπρός) και 175° (προς τα πίσω) ανιχνεύεται από τον φωτοπολλαπλασιαστή στο ένα άκρο του κυλίνδρου. Τα χαρακτηριστικά ενός μήκους κύματος χρησιμοποιούνται κυρίως για τη μέτρηση των ατμοσφαιρικών οπτικών ιδιοτήτων όπως ο συντελεστής απόσβεσης ή η ορατότητα. Τα

⁹ Η ποσότητα μιας ουσίας που αντιδρά με (ή είναι ισοδύναμη με) μια αυθαίρετη ποσότητα (συνήθως ένα mole) άλλης ουσίας σε μια δεδομένη χημική αντίδραση.

νεφελόμετρα πολλαπλού μήκους κύματος μπορούν να παρέχουν πρόσθετες πληροφορίες σχετικά με τις κατανομές μεγέθους αερολύματος.

Αιθαλόμετρο: Το αιθαλόμετρο χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των συνολικών συγκεντρώσεων σωματιδίων μαύρου άνθρακα (BC) σε πραγματικό χρόνο. Τα σωματίδια συλλέγονται με ρυθμό περίπου ίσο με 10 L min^{-1} σε ένα φίλτρο ινών χαλαζία, μέσω του οποίου ακτινοβολεί μια πηγή φωτός ευρέος φάσματος. Η δέσμη εξασθενεί και η εξασθένιση μετατρέπεται σε συγκέντρωση μάζας BC στο φίλτρο μέσω ενός συντελεστή βαθμονόμησης (εκφρασμένο σε $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$). Ο ίδιος ο συντελεστής βαθμονόμησης ποικίλλει από τοποθεσία σε τοποθεσία, καθώς εξαρτάται από τις λεπτομερείς ιδιότητες των σωματιδίων BC. Διάφοροι εργαζόμενοι έχουν βρει τιμές που κυμαίνονται από 20 σε αστικές περιοχές έως 5 σε απομακρυσμένες περιοχές. Αυτές οι τιμές συγκρίνονται με περίπου 0,05 για ορυκτές σκόνες, όπως άμμος Σαχάρας ή χαλαζία δρόμου. Υπάρχει πρόβλημα με την άμεση μετατροπή των μετρήσεων σε ισοδύναμη σκέδαση αυτών των σωματιδίων στην ατμόσφαιρα, επειδή η στενή συσκευασία των σωματιδίων στο φίλτρο έχει ως αποτέλεσμα πολλαπλή σκέδαση. Η ίδια αρχή έχει χρησιμοποιηθεί στις ΗΠΑ για τη μέτρηση του συντελεστή θολότητας (COH).

Μια σχετική συσκευή χειρός γνωστή ως οθόνη αερολύματος άμεσης ανάγνωσης (DRAM) χρησιμοποιείται για τη μέτρηση των συγκεντρώσεων σωματιδίων στο περιβάλλον και στο χώρο εργασίας. Το κλάσμα PM_{10} επιλέγεται από ένα ρεύμα εισόδου που έχει ρυθμό ροής 2 L min^{-1} και περνά σε ένα οπτικό κελί. Το εγγύς υπέρυθρο φως διασκορπίζεται προς τα εμπρός από το δείγμα και στη συνέχεια το διασκορπισμένο σήμα μετατρέπεται σε συγκέντρωση μάζας μέσω ενός παράγοντα βαθμονόμησης. Δεν παρέχονται πληροφορίες σχετικά με την κατανομή μεγέθους. Η συσκευή είναι χρήσιμη για γρήγορους ημι-ποσοτικούς προσδιορισμούς ή αξιολόγηση των αλλαγών, αλλά ο συντελεστής βαθμονόμησης ποικίλλει ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του αερολύματος.

5. Επιμερισμός πηγών με μοντέλα υποδοχής

Η κατανομή των πηγών αέριων σωματιδίων (SA¹⁰), όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 2, είναι στην ουσία ο προσδιορισμός των πηγών ατμοσφαιρικής ρύπανσης καθώς και η ποσοτικοποίηση της συνεισφοράς τους. Η μείωση της ρύπανσης στην πηγή της αποτελεί μία από τις πρωταρχικές αρχές της θεματικής στρατηγικής για την ατμοσφαιρική ρύπανση (TSAP, οδηγία 2008/50/EK, προσόμιμο). Στόχος του επιμερισμού πηγών είναι η άντληση αξιόπιστων και ποσοτικών πληροφοριών σχετικά με τις πηγές ρύπανσης, που είναι απαραίτητες για την εφαρμογή των οδηγιών ποιότητας του αέρα (AQD: Dir. 2008/50/EC και Dir. 2004/107/EC). Αυτό μπορεί να επιτευχθεί κυρίως με την χρήση δύο ειδών μοντέλων, μοντέλα με γνώμονα τις πηγές και μοντέλα με γνώμονα τους υποδοχείς. Στο κεφάλαιο αυτό θα γίνει εκτενής αναφορά στα μοντέλα υποδοχής και στον τρόπο λειτουργίας τους.

5.1 Εισαγωγή στον επιμερισμό πηγών με μοντέλα υποδοχής

Τα μοντέλα υποδοχέων (RM¹¹) κατανέμουν τη μετρούμενη μάζα ενός ατμοσφαιρικού ρύπου σε μια υπό εξέταση τοποθεσία στις πηγές εκπομπής του με την επίλυση μιας εξίσωσης ισοζυγίου μάζας. Επιπρόσθετα, έχουν το πλεονέκτημα ότι παρέχουν πληροφορίες που προέρχονται από μετρήσεις σε πραγματικές συνθήκες, συμπεριλαμβανομένων εκτιμήσεων σφάλματος. Τα RM χρησιμοποιούνται εκτενώς για την ποσοτικοποίηση της συνεισφοράς των πηγών σε τοπική και περιφερειακή κλίμακα σε όλο τον κόσμο. Την τελευταία δεκαετία, η μελέτη και εφαρμογή τους αυξάνεται σταθερά, αναπτύσσοντας συνεχώς βελτιωμένες μεθόδους που έχουν ως στόχο την ανάλυση της πηγής και την αύξηση ακρίβειας ποσοτικοποίησης της συνεισφοράς της (Belis et al., 2013).

Τα πιο ευρέως διαδεδομένα μοντέλα υποδοχής των τελευταίων χρόνων είναι το Χημικό ισοζύγιο μάζας (CMB) και η παραγοντοποίηση θετικής μήτρας (PMF). Το μοντέλο CMB είναι ένα μοντέλο «ελαχίστων τετραγώνων» το οποίο εκτιμά τη συνεισφορά των πηγών με βάση τη χημική σύνθεση των εκπομπών (δακτυλικά αποτυπώματα) και τη

¹⁰ Source Apportionment

¹¹ Receptor Models

συγκέντρωση των ρύπων. Το μοντέλο PMF βασίζεται σε ανάλυση παραγόντων σταθμισμένων με μέτρο σφάλματος, το οποίο βασίζεται σε μετρήσεις ρύπων.

Λόγω της πολυπλοκότητας και του επιπέδου δυσκολίας των μελετών κατανομής πηγών, είναι βασικό τα τελικά αποτελέσματα να υιοθετούν μόνο μεθοδολογίες που πληρούν τα πρότυπα ποιότητας και να συνάδουν με τους στόχους της εκάστοτε μελέτης. Έχει αποδειχθεί ότι τα RM παρέχουν ποσοτικές εκτιμήσεις των συνεισφορών ανά κατηγορία πηγής με σφάλμα το πολύ 50% (Karagulian et al., 2012). Όλες οι μεθοδολογίες για τον εντοπισμό πηγών έχουν πλεονεκτήματα και περιορισμούς. Λαμβάνοντας υπόψη ότι οι RM παρέχουν ανεξάρτητες εκτιμήσεις των συνεισφορών των πηγών σε μια δεδομένη τοποθεσία, μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για την επικύρωση άλλων μεθοδολογιών, όπως απογραφές εκπομπών και στα μοντέλα ποιότητας του αέρα.

Τα μοντέλα υποδοχέα (RM) επικεντρώνονται στις ιδιότητες του περιβάλλοντος στο σημείο πρόσκρουσης, σε αντίθεση με τα μοντέλα διασποράς που είναι προσανατολισμένα στην πηγή και τα οποία λαμβάνουν υπόψη τη μεταφορά, την αραίωση και άλλες διεργασίες που λαμβάνουν χώρα μεταξύ της πηγής και του σημείου δειγματοληψίας ή υποδοχέα (Εξίσωση 6).

Κύρια χαρακτηριστικά των μοντέλων υποδοχέων (RMs) είναι:

- ✓ *Χρησιμοποιούν τις μετρούμενες συγκεντρώσεις στον υποδοχέα (θέση δειγματοληψίας)*
- ✓ *Βασίζονται στην αρχή του χημικού ισοζυγίου μάζας*
- ✓ *Βασίζονται στην επίλυση πολυγραμμικών εξισώσεων*
- ✓ *Στο πρώτο βήμα δε λαμβάνουν υπόψη φυσικές και χημικές διεργασίες, εκτός από τα εξελιγμένα υβριδικά μοντέλα που μπορούν να επεξεργαστούν πρόσθετες πληροφορίες για τον περιορισμό του σφάλματος*
- ✓ *Δεν εξαρτώνται από απογραφές εκπομπών, αλλά κάποια από αυτά απαιτούν προφίλ πηγών (δακτυλικά αποτυπώματα)*
- ✓ *Δεν απαιτούν πολύπλοκους μετεωρολογικούς και χημικούς επεξεργαστές*
- ✓ *Απαιτούν χαμηλή υπολογιστική ένταση*

- ✓ Η εφαρμογή τους με αντιδραστικά είδη γίνεται ανακριβής και απαιτεί διορθώσεις
- ✓ Χρησιμοποιούνται κυρίως για σωματίδια (PM) και σπάνια για υδρογονάνθρακες και ανόργανα αέρια
- ✓ Κατάλληλα για αστικές και περιφερειακές κλίμακες

Η θεμελιώδης αρχή της μοντελοποίησης υποδοχέα είναι ότι μπορεί να υποθεθεί η διατήρηση της μάζας μεταξύ της πηγής εκπομπών και της περιοχής μελέτης και ότι είναι εφικτό να χρησιμοποιηθεί μια ανάλυση ισοζυγίου μάζας για τον εντοπισμό και την κατανομή των πηγών ατμοσφαιρικών ρύπων.

Τα μοντέλα υποδοχής προσδιορίζουν τις πηγές έχοντας ως βασική αρχή την ακόλουθη εξίσωση ισοζυγίου μάζας:

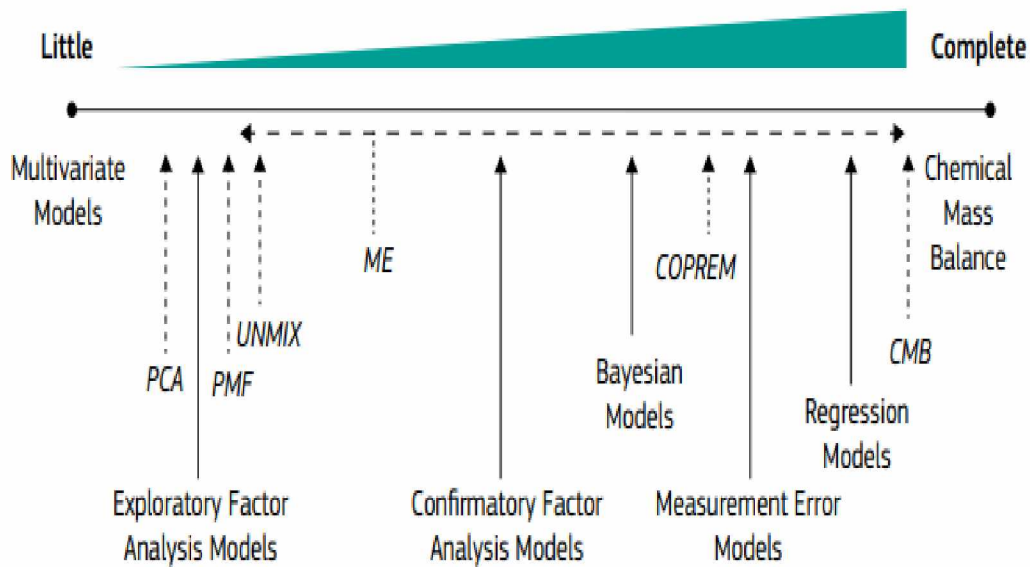
$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (6)$$

όπου x_{ij} είναι η συγκέντρωση του j -οστού είδους(ρύπου) στο i -οστό δείγμα(υποδοχέας), g_{ik} η συνεισφορά της k -οστής πηγής στο i -οστό δείγμα, f_{kj} η συγκέντρωση του j -οστού είδους στην k -οστή πηγή και e_{ij} είναι ο όρος του υπολοίπου (δηλαδή η διαφορά μεταξύ της μετρούμενης και της προσαρμοσμένης τιμής).

Για να βρεθεί η λύση, απαιτείται ένα σύνολο δεδομένων με αρκετά μεγάλο όγκο που αποτελείται από χημικά συστατικά (όπως συγκεντρώσεις στοιχείων) που συλλέγονται από έναν αριθμό μετρήσεων (δειγμάτων). Όσο μεγαλύτερος είναι ο πίνακας δεδομένων, τόσο μεγαλύτερες είναι οι πιθανότητες το μοντέλο να εντοπίσει διακριτούς παράγοντες που μπορούν να προσδιοριστούν ως πηγές.

Εάν ο αριθμός και η φύση (προφίλ σύνθεσης/ αποτυπώματα) των πηγών στην περιοχή μελέτης είναι γνωστά (f_{kj}), τότε ο μόνος άγνωστος όρος της εξίσωσης (6) είναι η συνεισφορά μάζας κάθε πηγής σε κάθε δείγμα, g_{ik} . Η επίλυση της εξίσωσης ισοζυγίου μάζας με αυτόν τον τρόπο προτάθηκε για πρώτη φορά από τους Winchester και Nifong

(1971) και από τους Miller et al. (1972). Ο πιο συνήθης τρόπος επίλυσης είναι η προσέγγιση «ελαχίστων τετραγώνων» που σήμερα αναφέρεται γενικά ως μοντέλο χημικού ισοζυγίου μάζας (CMB) (Watson, 1979, 1984). Έκτοτε, έχουν αναπτυχθεί πολλά μοντέλα και μεθοδολογίες που εξακολουθούν να βρίσκονται σε συνεχή εξέλιξη. Τα μοντέλα υποδοχής έχουν παραδοσιακά ταξινομηθεί σε εκείνα που χρησιμοποιούν αυστηρά πληροφορίες σχετικά με τα προφίλ πηγών (που περιγράφονται παραπάνω) και σε εκείνα που δε χρησιμοποιούν καμία εκ των προτέρων πληροφορία σχετικά με τα χημικά προφίλ των πηγών (μέθοδοι ανάλυσης παραγόντων). Οι κύριοι τύποι μοντέλων υποδοχής αναφέρονται στο σχήμα 10 και στον πίνακα 6.

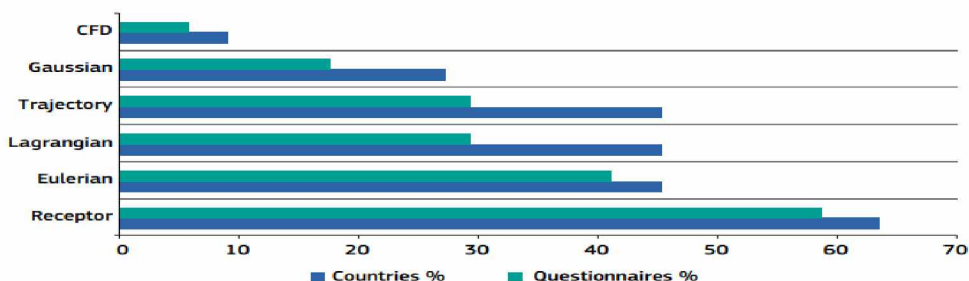


Σχήμα 10: Πληροφορίες και μετρήσεις που απαιτούνται για κάθε Μοντέλο Υποδοχής πριν τη χρήση του για εκτίμηση πηγών ρύπανσης (Viana et.al., 2008)

Πίνακας 6: Τύποι Μοντέλων Υποδοχής (προσαρμογή από Beliset et al., 2013).

ΤΥΠΟΣ ΜΟΝΤΕΛΟΥ	ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ ΜΟΝΤΕΛΩΝ
Ερευνητικές μέθοδοι	Παράγοντας εμπλουτισμού, μέθοδος ιχνηθέτη, σταδιακή προσέγγιση
Χημικό Ισοζύγιο Μάζας	EPA CMB 8.2
Μοντέλα βασισμένα σε ιδιοδιανύσματα	PCA, UNMIX
Ανάλυση παραγόντων χωρίς περιορισμούς	FA, APCFA
Παραγοντοποίηση θετικών μήτρας	PMF2, EPA PMF v3
Υβριδικά μοντέλα με βάση την τροχιά	CPF, PSCF
Υβριδικά διευρυμένα μοντέλα	PMF solved with ME-2, COPREM ¹²

Στις ΗΠΑ, τα μοντέλα υποδοχής(RM) αναγνωρίζονται επίσημα και προωθούνται ως εργαλεία για τη διαχείριση της ποιότητας του αέρα (US-EPA SCRAM). Τα RM χρησιμοποιούνται επίσης εκτενώς στην Ευρώπη, αν και η έλλειψη κοινής προσέγγισης και τεκμηριωμένων επιδόσεων περιορίζει την εφαρμογή τους στην πολιτική για την ποιότητα του αέρα. Σύμφωνα με έρευνες σχετικά με τον τύπο και τη συχνότητα χρήσης μοντέλων επιπερισμού πηγών που χρησιμοποιούνται στην Ευρώπη (Fragkou et al., 2012), παρατηρήθηκε ότι η χρήση των μοντέλων Gauss κυμάνθηκε από 20% , ενώ για τα μοντέλα υποδοχής έως και 60% (Σχήμα 11). Τα μοντέλα Lagrange (π.χ. μοντέλα διασποράς σωματιδίων Lagrange) και τα μοντέλα τροχιάς(Trajectory) χρησιμοποιήθηκαν σπάνια και πάντα συμπληρωματικά προς άλλα μοντέλα.

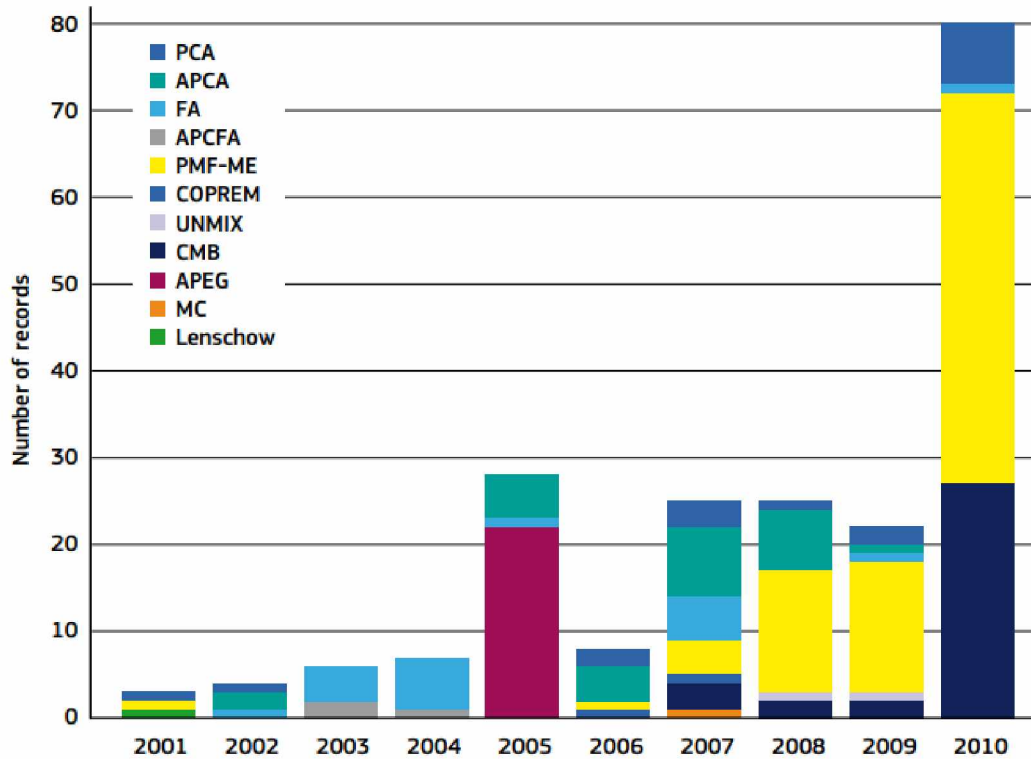


Σχήμα 11: Ποσοστό τύπων μοντέλων που χρησιμοποιούνται για επιμερισμό πηγών από διάφορες χώρες της Ε.Ε.

¹² CMB-χημικό ισοζύγιο μάζας PCA-ανάλυση κύριων συνιστωσών FA-ανάλυση παραγόντων APCFA-απόλυτη ανάλυση παραγόντων κύριων συνιστωσών PMF-παραγοντοποίηση θετικής μήτρας ME- πολυγραμμική μηχανή CPF- συνάρτηση πιθανότητας υπό όρους PSCF- συνάρτηση συνεισφοράς δυνητικής πηγής COPREM- μοντέλο περιορισμένου φυσικού υποδοχέα

Μια μελέτη των Viana et al. πραγματοποίησε μια επισκόπηση των μελετών για τον προσδιορισμό πηγών στην Ευρώπη, συγκεντρώνοντας δεδομένα για 71 μελέτες (βλ. πίνακα 1, σελίδα 831 του Viana et al., 2008) με βάση ένα ερωτηματολόγιο και υπάρχουσες δημοσιεύσεις. Σύμφωνα με τη μελέτη αυτή, η PCA ήταν το πιο συχνά χρησιμοποιούμενο μοντέλο μέχρι το 2005 (30% των περιπτώσεων), ακολουθούμενη από την "προσέγγιση Lenschow" ή την προσέγγιση των αυξημένων συγκεντρώσεων (11%) και την ανάλυση της αντίστροφης τροχιάς (11%). Από το 2006 και μετά παρατηρήθηκε αύξηση της χρήσης του PMF (13%) και της ανάλυσης ισοζυγίου μάζας των χημικών συστατικών CMB (19%). Τα PM₁₀ ήταν η πιο δημοφιλής μέτρηση ρύπων (46%), ακολουθούμενη από τα PM_{2,5} (33%) και το χονδρόκοκκο κλάσμα (PM_{2,5-10} - 9%). Η πλειονότητα των μελετών διεξήχθη σε αστικές περιοχές (53% των μελετών), ενώ οι βιομηχανικές περιοχές και οι περιοχές δίπλα σε δρόμους αντιπροσώπευαν το 11% και το 20% των μελετών, αντίστοιχα. Συνολικά, παρατηρήθηκε καλή χωρική κάλυψη των μελετών επιμερισμού πηγών στην Ευρώπη, ιδίως όσον αφορά τις βόρειες, νοτιοανατολικές και νοτιοδυτικές περιοχές.

Μια έρευνα σχετικά με τη χρήση μοντέλων υποδοχής (RM) για τον προσδιορισμό των πηγών αιωρούμενων σωματιδίων (PM) στην Ευρώπη μεταξύ 2001 και 2010, η οποία περιελάμβανε 79 μελέτες και 243 καταγεγραμμένες αναφορές (Karagulian and Belis, 2012), διαπίστωσε μια δραματική αύξηση του αριθμού των επιστημονικών δημοσιεύσεων για το θέμα αυτό κατά την τελευταία δεκαετία και έναν αυξανόμενο αριθμό έτοιμων προς χρήση μοντέλων (Σχήμα 12). Ο υψηλότερος ρυθμός αύξησης του αριθμού των μελετών συμπίπτει με την έναρξη ισχύος της οριακής τιμής για τα PM₁₀ (1999/30/EK) και της επιζητούμενης τιμής για τα PM_{2,5}. Περίπου το 60% των μελετών διεξήχθησαν σε αστικές περιοχές, το 16% σε περιοχές προσανατολισμένες στην πηγή (περιοχές που επηρεάζονται κυρίως από μία μόνο πηγή) και το 15% σε αγροτικές περιοχές. Σε αντίθεση με την τάση που παρατηρήθηκε μεταξύ 1987 και 2005, η πλειονότητα των μελετών που πραγματοποιήθηκε την περίοδο 2001-2010 ήταν με τη χρήση μοντέλων θετικής παραγοντοποίησης μήτρας (PMF) και χημικού ισοζυγίου μάζας (CMB) (Σχήμα 12). Οι περισσότερες μελέτες πραγματοποιήθηκαν στην Ισπανία, Γαλλία, την Ιταλία και το Ηνωμένο Βασίλειο.



Σχήμα 12: Διαχρονική τάση των μελετών RM στην Ευρώπη μεταξύ 2001 και 2010 (Karagulian & Belis, 2012)

Μια λεπτομερής μετέπειτα ανάλυση των διαθέσιμων δεδομένων από προηγούμενες μελέτες παρουσιάζεται σε ανασκόπηση πρόσφατων μελετών επιμερισμού πηγών έως το 2012 (Belis et al., 2013). Προκειμένου να συγκριθούν όλα τα αποτελέσματα επιμερισμού πηγών και να προκύψουν χρήσιμα συμπεράσματα, οι πηγές χωρίστηκαν σε έξι μεγάλες κατηγορίες που καλύπτουν τις πιο συχνά παρατηρούμενες στις επιμέρους μελέτες: Θαλάσσιο/οδικό αλάτι, σκόνη φλοιού/ορυκτών, δευτερογενές ανόργανο αεροζόλ (SIA), κυκλοφορία, σημειακές πηγές και καύση βιομάζας. Επιπλέον, η οικιακή θέρμανση με καύση άνθρακα (ή υποκατάστατων άνθρακα) αποδείχθηκε ότι αποτελεί σημαντική πηγή ρύπανσης PM σε πολλές περιοχές των νέων κρατών μελών της Ε.Ε. Η οικιακή καύση άνθρακα σε μικρές σόμπες και λέβητες αποδείχθηκε επίσης ότι αποτελεί κύρια πηγή PM₁₀ σε ορισμένες περιοχές της Ευρώπης (Junninen et al., 2009). Τα κυριότερα αποτελέσματα της προαναφερθείσας ανασκόπησης δείχνουν ότι ο τομέας των μοντέλων υποδοχής αναπτύσσεται με ταχείς ρυθμούς, με τη θετική παραγοντοποίηση μητρών (PMF) και το χημικό ισοζύγιο μάζας (CMB) (τα οποία είναι τα πιο συχνά

χρησιμοποιούμενα μοντέλα) να εξελίσσονται με καλύτερη διαχείριση του σφάλματος. Η ανασκόπηση δείχνει ότι, εκτός από την ορυκτή σκόνη και το θαλάσσιο/οδικό αλάτι, τα PM₁₀ και τα PM_{2,5} προέρχονται από τις ίδιες πηγές. Η δευτερογενής ρύπανση που προέρχεται από τη μετατροπή αερίων σε σωματίδια είναι η κύρια πηγή PM και σωματιδιακού οργανικού άνθρακα. Επομένως, για να μειωθεί η συγκέντρωση αυτών των ρύπων είναι απαραίτητο να μειωθούν οι πηγές δευτερογενούς ανόργανου αερολύματος(SIA) που προέρχονται κυρίως από τις εκπομπές της κυκλοφορίας και τη γεωργία. Οι πρωτογενείς εκπομπές από την κυκλοφορία και την καύση βιομάζας έχουν επίσης εντοπιστεί ως αιτίες υπερβάσεων των τιμών σωματιδίων, ειδικά κατά τους ψυχρότερους μήνες. Η ανασκόπηση υπογραμμίζει την ανάγκη για ανάπτυξη μακροχρόνιας βάσης δεδομένων PM και τον προσδιορισμό των αποτυπωμάτων των πηγών για την περαιτέρω βελτίωση των μελετών αναγνώρισής τους.

5.2 Προεργασία και ζητήματα μοντέλων υποδοχής

Μια καλή μελέτη κατανομής των πηγών απαιτεί προσεκτική προετοιμασία. Η βιβλιογραφική έρευνα πρέπει να επικεντρώνεται τόσο σε επιστημονικές δημοσιεύσεις όσο και σε αναφορές που εκδίδονται ή χρηματοδοτούνται από επίσημους φορείς σχετικούς με την περιβαλλοντική παρακολούθηση, που αφορούν:

- ✓ *Λεπτομερές απογραφές εκπομπών κατάλληλες για τη μελέτη (τουλάχιστον σε επίπεδο δήμου ή πόλης)*
- ✓ *Τοπικά προφίλ πηγών*
- ✓ *Χρονοδιάγραμμα με διαφορετικές χρονικές αναλύσεις (ημερήσιοι, ετήσιοι μέσοι όροι) και ημερήσια προφίλ των επιπέδων ρύπων καθώς και των υπερβάσεων των νομικών ορίων*
- ✓ *Χωρική κατανομή των ρύπων, εστίες*
- ✓ *Μετεωρολογία σε τοπική και συνοπτική κλίμακα*
- ✓ *Προϋπάρχουσες μελέτες κατανομής πηγών*

Το βήμα αυτό είναι απαραίτητο για την κατανόηση της μορφής και του αριθμού των πηγών αλλά και των παραγόντων που επηρεάζουν τη διασπορά των ρύπων (π.χ. μεταφορά) καθώς και τη μετατροπή τους (π.χ. διεργασίες μετατροπής αερίων σε σωματίδια). Στον πίνακα 7 παρουσιάζονται οι πιο συνήθεις πηγές PM.

Πίνακας 7: Συνήθεις πηγές σωματιδίων (PM) στον ατμοσφαιρικό αέρα.

1. Θαλασσινό αλάτι	7. Βιομηχανικές εκπομπές
2. Φλοιός της Γης	8. Δευτερογενές Θεϊκό Αμμώνιο
3. Οδική σκόνη	9. Δευτερογενές Νιτρικό Αμμώνιο
4. Καυσαέρια Βενζινοκίνητων Οχημάτων	10. Καύση Βιομάζας/Ξυλείας
5. Καυσαέρια Πετρελαιοκίνητων Οχημάτων	11. Θαλάσσιες Μεταφορές
6. Σταθμοί Ηλεκτροπαραγωγής	12. Δευτερογενές Οργανικό Αεροζόλ

5.2.1 Ανάλυση μορφολογίας περιβάλλοντος

Εκτός από την καλή εννοιολογική κατανόηση των πηγών στην περιοχή μελέτης, είναι σημαντικό να κατανοήσουμε τη φυσική υπόσταση του συστήματος. Η τοπογραφία, φυσική ή τεχνητή, επηρεάζει σημαντικά τις τοπικές αλληλεπιδράσεις πηγής - υποδοχέα (Chow et al., 2007; Belis et al., 2008), και η έλλειψη κατανόησης του φυσικού περιβάλλοντος μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα ερμηνείας και κατανόησης των αποτελεσμάτων καταμερισμού πηγών. Τα κύρια χαρακτηριστικά μορφολογίας του περιβάλλοντος που θα πρέπει να προσδιοριστούν και να ενσωματωθούν στο σχεδιασμό και την εκτέλεση ενός έργου, καθώς και στην ανάλυση των δεδομένων είναι τα εξής:

- ✓ *Εδαφος βουνού/κοιλιάδας:* Τα εμπόδια παρεμποδίζουν την κατεύθυνση των ροών του ανέμου. Οι άνθρωποι ζουν γενικά σε περιοχές με χαμηλό υψόμετρο και έτσι συχνά καταλαμβάνουν κοιλάδες που περιβάλλονται από εμπόδια (λόφους ή βουνά) τα οποία περιορίζουν τις κατευθύνσεις του ανέμου εντός της κοιλάδας. Τα βουνά μπορούν να προκαλέσουν ανέμους κατά τη διάρκεια της ημέρας προς τα πάνω και κατά τη διάρκεια της νύχτας προς τα κάτω.
- ✓ *Ψηλά κτίρια:* Τα ψηλά κτίρια δημιουργούν αστικά φαράγγια δρόμων ή εμποδίζουν συγκεκριμένες κατευθύνσεις ανέμου, έτσι ώστε οι τοπικές μετεωρολογικές μετρήσεις να μεροληπτούν από τις πραγματικές κατευθύνσεις του ανέμου.

- ✓ *Υδάτινα σώματα*: Τα υδάτινα σώματα επηρεάζουν επίσης τη ροή του αέρα τοπικά (π.χ. η επιρροή των ανέμων ξηράς - θάλασσας). Έτσι, η κατανόηση της γεωγραφίας καθώς και της φυσικής και ανθρωπογενούς τοπογραφίας θα είναι σημαντική για την κατανόηση των σχέσεων πηγής/υποδοχέα για μια δεδομένη τοποθεσία.
- ✓ *Τοπικά συμπλέγματα πηγών (ομαδοποιημένες πηγές)*: Οι πηγές μπορεί να περιέχονται σε μια βιομηχανική περιοχή που είναι καλά οριοθετημένη και/ή απομονωμένη από άλλες σημαντικές πηγές. Στην περίπτωση των σύνθετων πηγών, οι εκπεμπόμενοι ρύποι προέρχονται από την ίδια περίπου τοποθεσία και, εάν τα χρονικά πρότυπα των εκπομπών είναι παρόμοια από πολλαπλές πηγές, οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν τη συνδιακύμανση των μετρούμενων χημικών ειδών για τον προσδιορισμό συγκεκριμένων τύπων πηγών θα μπερδεύουν από την ταυτόχρονη μεταβολή των επιπτώσεων των εκπομπών από διαφορετικές πηγές στο χώρο του υποδοχέα.
- ✓ *Απομονωμένες τοπικές πηγές*: Οι απομονωμένες πηγές μπορούν να δώσουν τη δυνατότητα να διενεργηθούν τοπικές δειγματοληψίες σε περιοχές που είναι γνωστό ότι επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκεκριμένη πηγή και έτσι να προκύψει μια αξιόπιστη ένδειξη των χαρακτηριστικών της πηγής αυτής. Για κάθε πηγή, είναι σημαντικό να κατανοηθεί η φύση των δραστηριοτήτων που διεξάγονται στην περιοχή και, συνεπώς, ποια υλικά είναι πιθανό να απελευθερωθούν στο περιβάλλον.
- ✓ *Κυκλοφορία οχημάτων*: Τα συστήματα συγκοινωνίας αποτελούν πηγές σωματιδίων και άλλων ρύπων. Τα οχήματα με κινητήρες συνδυασμένης λειτουργίας παράγουν σαφώς σημαντικές εκπομπές από τα καυσαέρια, από τη φθορά των ελαστικών και των φρένων, την αναμόχλευση της σκόνης του δρόμου και άλλα συναφή υλικά. Τα ηλεκτροδοτούμενα συστήματα, όπως τα τραμ, τα τρένα και τα ηλεκτρικά λεωφορεία, παράγουν επίσης εκπομπές σωματιδίων από την τριβή και φθορά των καλωδίων που παραλαμβάνουν την ηλεκτρική ενέργεια από τα καλώδια και τη μεταφέρουν στο κινούμενο όχημα. Μπορεί επίσης να υπάρξει απόσπαση από τους χαλύβδινους τροχούς που κυλούν και σταματούν πάνω στις χαλύβδινες ράγες. Η θέση των αυτοκινητόδρομων και άλλων συστημάτων μεταφοράς, η φύση των οχημάτων που κινούνται κοντά στον δειγματολήπτη, το μοτίβο λειτουργίας τους (ταχύτητα αυτοκινητόδρομου, στάση και

κίνηση, κ.λπ.) και οι επικρατούσες κατευθύνσεις του ανέμου μπορούν να επηρεάσουν τις μετρήσεις στο σημείο υποδοχής.

✓ *Κύριες κατευθύνσεις ανέμου:* Οι επικρατούσες κατευθύνσεις του ανέμου καθορίζουν την πιθανότητα μεταφοράς των εκπεμπόμενων υλικών στο σημείο μέτρησης. Πηγές με χαμηλές πιθανότητες κατεύθυνσης του ανέμου είναι απίθανο να έχουν μεγάλη συνεισφορά ρύπων σε μια περιοχή (κατά μακροπρόθεσμο μέσο όρο), ακόμη και αν η εκπομπή του συγκεκριμένου, υπό μελέτη, ρύπου είναι σημαντική.

✓ *Μακρινές πηγές:* Αν και οι πρωτογενείς εκπομπές αραιώνονται με την πάροδο του χρόνου και της απόστασης, οι δευτερογενείς ρύποι, π.χ. εκείνοι που παράγονται από διαδικασίες μετατροπής αερίων σε σωματίδια, μπορούν να αυξήσουν τις συγκεντρώσεις σε σχετικά μεγάλες αποστάσεις, ιδίως για είδη όπως τα δευτερογενή θειικά και τα δευτερογενή οργανικά αερολύματα που χρειάζονται χρόνο για να σχηματιστούν στην ατμόσφαιρα.

5.2.2 Τρόπος σχεδίασης της μελέτης

Οι μελέτες κατανομής των πηγών πρέπει να σχεδιάζονται εκ των προτέρων σύμφωνα με:

- ✓ *μια προκαταρκτική αξιολόγηση*
- ✓ *τους στόχους της μελέτης*
- ✓ *τους διαθέσιμους πόρους (κεφάλαια, δεξιότητες προσωπικού, χρόνος)*
- ✓ *το μοντέλο και το λογισμικό που θα χρησιμοποιηθεί*
- ✓ *την πηγή δεδομένων εισόδου (εάν είναι ήδη διαθέσιμα ή εάν θα χρειαστεί συλλογή δεδομένων)*
- ✓ *τα απαιτούμενα προσόντα του χειριστή και τις ανάγκες επαγγελματικής του κατάρτισης*

Ο κατάλληλος σχεδιασμός της μελέτης μειώνει τον κίνδυνο συλλογής άχρηστων και λανθασμένων πληροφοριών για την εκτέλεσή του (Kim Oanh et al. 2009; Johnson et al. 2011; Watson et al. 2002 και Watson et al., 2008). Η υιοθέτηση ενός συστήματος διαχείρισης ποιότητας (QMS) για το έργο θα μπορούσε να είναι χρήσιμη στον προσδιορισμό και στην τεκμηρίωση των διαδικασιών, των αρμοδιοτήτων και των προθεσμιών (π.χ. ISO 9001:2008).

Η επιλογή του τύπου του μοντέλου από νωρίς στη διαδικασία σχεδιασμού είναι επίσης σημαντική, καθώς το είδος των πληροφοριών που πρέπει να συλλεχθούν εξαρτάται από τις μεταβλητές εισόδου του μοντέλου:

- ✓ Ένα μοντέλο χημικού ισοζυγίου μάζας (CMB) απαιτεί τοπικά προφίλ πηγών ως δεδομένα εισόδου
- ✓ Η ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA) δεν απαιτεί προφίλ πηγών ως είσοδο, αλλά απαιτεί πολύ καλή γνώση της περιοχής μελέτης προκειμένου να είναι δυνατή η πρόβλεψη των παραγόντων εξόδου ως προς τις κατηγορίες πηγών
- ✓ Η παραγοντοποίηση θετικών πινάκων (PMF) και τα μοντέλα CMB χρειάζονται εκτίμηση σφάλματος για κάθε είσοδο δεδομένων
- ✓ Τα προηγμένα μοντέλα επεξεργάζονται επίσης άλλους τύπους δεδομένων: π.χ. μετεωρολογικές μεταβλητές, τροχιά, ημέρα της εβδομάδας, κατανομή μεγέθους.

Η επιλογή του μοντέλου θα πρέπει να λαμβάνει υπόψη το γεγονός ότι η εκτέλεση περισσότερων μοντέλων στο ίδιο σύνολο δεδομένων μπορεί να επικυρώσει τα αποτελέσματά τους καθιστώντας τα πολύ πιο αξιόπιστα. Αυτό βέβαια μπορεί να χρειαστεί πρόσθετο χρόνο και περισσότερες δεξιότητες.

Εάν τα δεδομένα εισόδου για το επιλεγμένο μοντέλο δεν είναι διαθέσιμα (όπως συμβαίνει σχεδόν πάντα), είναι απαραίτητο να προγραμματιστεί δραστηριότητα στην εξεταζόμενη περιοχή προκειμένου να συγκεντρωθούν πληροφορίες σχετικά με τη συγκέντρωση των ρύπων που μας ενδιαφέρουν και τα χημικά προφίλ των τοπικών πηγών. Ενδέχεται επίσης να χρειαστεί να συλλεχθούν μετεωρολογικά δεδομένα, σε περίπτωση που αυτού του είδους οι πληροφορίες δεν είναι διαθέσιμες κοντά στην περιοχή μελέτης.

5.2.3 Επιλογή τοποθεσίας μελέτης και εκτίμηση ελάχιστου αριθμού δειγμάτων

Για την κατανομή των πηγών, οι περιοχές που αντιπροσωπεύουν καλύτερα το σύνολο των πηγών σε μια δεδομένη περιοχή είναι προτιμότερες από τις περιοχές που επηρεάζονται επί το πλείστον από συγκεκριμένες πηγές. Για τον καθορισμό του αριθμού και της θέσης των πηγών, είναι απαραίτητο να μελετηθεί η συνεισφορά εκπομπών κάθε πηγής, οι ροές των ανέμων και τα τυπικά πρότυπα διάχυσης (κόντρα στον άνεμο, προς

τον άνεμο των κύριων πηγών). Σύμφωνα με τους Kim Oanh et al. (2009), απαιτούνται πολλές τοποθεσίες δειγματοληψίας για την αντιπροσώπευση των διαφορετικών επιμέρους τμημάτων μιας πόλης.

Το ύψος, η θερμοκρασία, η πλευστότητα και η χρονική μεταβολή των εκπομπών είναι σημαντικές πληροφορίες για τις σημειακές πηγές. Πρόσθετες πληροφορίες για την αξιολόγηση της κατανομής των ρύπων μπορούν να ληφθούν από τις βασικές μετεωρολογικές παραμέτρους και τα επίπεδα των πρωτογενών αέριων ρύπων (Kim Oanh et al., 2009).

Η αντιπροσωπευτικότητα των θέσεων παρακολούθησης και η ετερογένεια των περιοχών μελέτης μπορούν να ελεγχθούν με τη χρήση γεωστατιστικών μεθόδων. Οι τεχνικές αυτές αξιολογούν τη σχέση μεταξύ της διαφοράς των συγκεντρώσεων και της απόστασης μεταξύ διαφορετικών περιοχών με την προσαρμογή συναρτήσεων γνωστών ως «variograms» (Clark & Harper, 2002; Kim et al., 2005; Hwang et al., 2008; Lagudu et al., 2011 ; Kumar et al., 2012).

Προκειμένου να ληφθούν εκτιμήσεις των συνεισφορών των πηγών σε μια περιοχή, χρησιμοποιείται συνήθως συνδυασμός πολλαπλών περιοχών με τα ίδια ή διαφορετικά χαρακτηριστικά. Στην αυξητική προσέγγιση ή προσέγγιση «Lenschow», οι διαφορές στις συνεισφορές από την κυκλοφορία, το αστικό υπόβαθρο, το αγροτικό ή περιφερειακό υπόβαθρο χρησιμοποιούνται για την εκτίμηση των πηγών. Μια πιο σύνθετη επιλογή είναι ο συνδυασμός ανεξάρτητων εκτιμήσεων της συνεισφοράς των πηγών για διαφορετικές τοποθεσίες (Larsen et al., 2012).

Από μαθηματική άποψη, η CMB μπορεί να εκτελεστεί με ένα μόνο δείγμα. Στην πράξη, απαιτούνται πολλά δείγματα για να ληφθούν αποτελέσματα αντιπροσωπευτικά της ποικιλίας των συνθηκών στην περιοχή μελέτης, συμπεριλαμβανομένης της μεταβλητότητας των πηγών με την πάροδο του χρόνου. Αντίθετα, οι τεχνικές πολλαπλών μεταβλητών (multi-variate) λειτουργούν σωστά μόνο με μεγάλο αριθμό δειγμάτων ως είσοδο. Για παράδειγμα το μοντέλο PMF v3, σύμφωνα με τον οδηγό χρήσης EPA (Norris et al., 2008), χρησιμοποιείται συχνά σε ειδικά σύνολα δεδομένων PM_{2.5} με πάνω από 100 δείγματα. Οι Brown & Hafner (2005) συνιστούν τουλάχιστον 100 δείγματα δεδομένων

ανά 24ωρο από τουλάχιστον 20 είδη. Οι Johnson et al. (2001) υποστηρίζουν ότι απαιτούνται τουλάχιστον 50 χημικά χαρακτηρισμένα δείγματα περιβάλλοντος για την εκτέλεση πολυμεταβλητών μοντέλων. Σύμφωνα με τους Henry et al. (1984), ο ελάχιστος αριθμός δειγμάτων (N) που απαιτούνται, είναι εκείνος που δίνει λόγο μεταξύ βαθμών ελευθερίας (D) και αριθμού μεταβλητών (V) μεγαλύτερο από 60, ενώ ο βέλτιστος είναι εκείνος που οδηγεί σε τιμές άνω του 100, σύμφωνα με την εξίσωση 7:

$$D/V = N - (V/2 - 1.5) \quad (7)$$

Από την άλλη πλευρά, οι Thurston και Spengler (1985) προτείνουν ότι ο αριθμός των δειγμάτων πρέπει να υπερβαίνει τον αριθμό των μεταβλητών τουλάχιστον κατά τρεις φορές.

Στην πράξη, ο ελάχιστος αριθμός δειγμάτων που απαιτείται για την ανίχνευση των λανθανουσών μεταβλητών δεν μπορεί να καθοριστεί εκ των προτέρων, καθώς εξαρτάται από την ποσότητα των πληροφοριών που περιέχονται στο σύνολο των δεδομένων. Εάν η σχετική συνεισφορά των πηγών ήταν η ίδια σε όλα τα δείγματα, η ανάλυση νέων δειγμάτων δε θα προσέθετε καμία νέα πληροφορία στο μοντέλο. Επομένως, θα πρέπει να υπάρχουν αρκετά δείγματα για να καταγραφεί η μεταβλητότητα των πηγών, συμπεριλαμβανομένων δειγμάτων στα οποία ορισμένες πηγές απουσιάζουν ή είναι αμελητέες.

5.2.4 Υπολογισμός Σφάλματος Δεδομένων Εισόδου

Η εκτίμηση της αβεβαιότητας των μετρήσεων είναι μια κοινή πρακτική, η οποία εκτελείται τακτικά σύμφωνα με διεθνή κριτήρια που καθορίζονται από πρότυπα και εφαρμόζονται σε μεθόδους αναφοράς. Στην αναλυτική χημεία, η αβεβαιότητα εκτιμάται τόσο ως τυπική απόκλιση επαναλαμβανόμενων παρατηρήσεων όσο και μετά από σύγκριση με υλικά αναφοράς.

Στην κατανομή των πηγών, η αναλυτική αβεβαιότητα είναι σημαντική, καθώς τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα μοντέλα, όπως το PMF και το CMB, απαιτούν την

αβεβαιότητα των συγκεντρώσεων των ρύπων ως δεδομένα εισόδου για την εύρεση της λύσης και της αβεβαιότητας της εξόδου.

Στην ανάλυση PMF, η εκτίμηση της αβεβαιότητας είναι ιδιαίτερα κρίσιμη επειδή κάθε είσοδος σταθμίζεται ανάλογα με την αβεβαιότητά της. Παρόλο που η εκτίμηση της αναλυτικής αβεβαιότητας είναι ένα σημαντικό βήμα της μοντελοποίησης υποδοχέα, πρέπει να σημειωθεί ότι αποτελεί μόνο ένα στοιχείο της συνολικής αβεβαιότητας των δεδομένων εισόδου που απαιτείται από τα μοντέλα υποδοχέα (Polissar et al., 1998). Άλλες συνεισφορές στη συνολική αβεβαιότητα περιλαμβάνουν την αβεβαιότητα του ρυθμού ροής, την αβεβαιότητα μεταξύ των δειγματοληπτών και άλλες ακαθόριστες αιτίες.

Μερικές φορές η απόδοση των αβεβαιοτήτων μπορεί να επιτευχθεί με μια διαδικασία δοκιμής και λάθους που αποσκοπεί στην επίτευξη της καλύτερης προσαρμογής του μοντέλου, η οποία αξιολογείται με τη χρήση τιμών Q, διαγραμμάτων διασποράς, κατανομής των υπολειμμάτων και αποτελεσμάτων από πολλαπλές παλινδρομήσεις (Polissar et al., 2001).

Η αναλυτική αβεβαιότητα μπορεί να εκτιμηθεί με τη γραμμική παλινδρόμηση που περιγράφεται στην εξίσωση (8), όπου σ_a είναι η αβεβαιότητα της αναλυτικής διαδικασίας, m είναι η μάζα που αναλύεται και σ_0 και α είναι παράμετροι προσαρμογής (Anttila et al., 1995):

$$\sigma_a^2 = \sigma_0^2 + (con)^2 \quad (8)$$

Το CMB χρησιμοποιεί προφίλ πηγών ως δεδομένα εισόδου με σχετική εκτίμηση αβεβαιότητας. Όταν τα προφίλ των πηγών είναι πολύ πανομοιότυπα, η CMB μπορεί να μην είναι σε θέση να βρει λύση. Προκειμένου να αποφευχθούν τέτοια προβλήματα, οι πηγές με παρόμοια χημική σύνθεση είτε συνδυάζονται σε κατηγορίες πηγών/σύνθετα προφίλ είτε μόνο το ένα προφίλ ενσωματώνεται στην ανάλυση ενώ το άλλο παραβλέπεται. Η αβεβαιότητα του σύνθετου προκύπτει από την αναγωγή της αβεβαιότητας των συνδυασμένων μεμονωμένων προφίλ (Watson, 2004). Ωστόσο, αυτό

μπορεί να μη λάβει πλήρως υπόψη την ποικιλία παρόμοιων πηγών στην περιοχή μελέτης καθώς και τη μεταβλητότητά τους με την πάροδο του χρόνου.

5.3 Το μοντέλο CMB

Το μοντέλο CMB βασίζεται στην αρχή της διατήρησης της μάζας μεταξύ της πηγής και της τοποθεσίας δέκτη που εξετάζεται. Επιτρέπει την έκφραση της συγκέντρωσης των ειδών i στη θέση υποδοχέα C_i (σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$) όπως παρουσιάζεται στην εξίσωση 9, η οποία απαιτεί σχετικά λίγες παρατηρήσεις να είναι αξιόπιστες.

$$C_i = \sum_{j=1}^P a_{ij} S_j, i = 1, 2, \dots, n \quad (9)$$

όπου C_i είναι η συγκέντρωση των ειδών που μετρήθηκε στη θέση του υποδοχέα σε $\mu\text{g}/\text{m}^3$,

a_{ij} είναι το κλάσμα μάζας των ειδών i στο προφίλ της πηγής j (%),

n είναι ο αριθμός των ειδών,

S_j είναι η συγκέντρωση μάζας στη θέση υποδοχέα όλων των ειδών που αποδίδονται στην πηγή j ($\mu\text{g}/\text{m}^3$). Το S_j είναι η συμβολή μιας πηγής στη θέση του υποδοχέα, η οποία θα μπορούσε να προσδιοριστεί μέσω της εφαρμογής του μοντέλου CMB.

Επομένως, ο περιορισμός της χρήσης ενός τέτοιου μοντέλου είναι η ανάγκη να γνωρίζουμε επακριβώς τα προφίλ των πηγών εκπομπών. Ο αριθμός των επιλεγμένων χημικών ειδών για την περιγραφή του προφίλ των πηγών πρέπει να είναι μεγαλύτερος από τον αριθμό των πηγών. Η αποτελεσματική λύση ελαχιστοποίησης των τετραγώνων σταθμισμένης διακύμανσης (Watson et al., 1984) χρησιμοποιείται συχνότερα για τη λήψη εκτιμήσεων συνεισφοράς πηγής (S_j), όπως εφαρμόζεται με το λογισμικό CMB8 (Watson et al., 1998).

Το μοντέλο υποδοχέα CMB εκφράζει συγκεντρώσεις διαφορετικών χημικών ειδών που μετρώνται σε ένα σημείο παρακολούθησης (ή «υποδοχέας») ως ένα γραμμικό άθροισμα

προϊόντων με αφθονία προφίλ πηγής και εκτιμήσεις συνεισφοράς πηγής. Οι ποικιλίες προφίλ πηγής είναι ο λόγος της μάζας μιας χημικής ουσίας προς τη μάζα εκπομπών από κάθε τύπο πηγής που μπορεί να συνεισφέρει. Τα προφίλ μετρώνται σε δείγματα από αυτές τις πηγές κατά καιρούς και σε μέρη που πιστεύεται ότι αντιπροσωπεύουν συνθέσεις εκπομπών ενώ γίνονται μετρήσεις υποδοχέων. Σε αυτές τις δοκιμές αναζητούνται διαφορές στα καύσιμα και τις συνθήκες λειτουργίας, έτσι ώστε να μπορούν να προσδιοριστούν οι μέσοι όροι και οι τυπικές αποκλίσεις των χημικών ποικιλιών.

Η στοιχειακή σύνθεση των πηγών, ειδικά τα μέταλλα, κάποτε χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό, αλλά ένας μεγάλος αριθμός πηγών που παράγουν σωματιδιακή ύλη δεν έχουν εκπομπές που περιέχουν μόνο στοιχειακά συστατικά αλλά εκπέμπουν μεγάλες ποσότητες οργανικών ενώσεων και στοιχειακού άνθρακα (Schauer et al., 1996).

Μια άλλη πτυχή της εργασίας κατανομής πηγής που είναι προσανατολισμένη στον υποδοχέα είναι ο προσδιορισμός και ο ποσοτικός προσδιορισμός των οργανικών ενώσεων ιχνηθέτη που συλλέγονται στη θέση υποδοχέα. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι Schauer και Cass (2000) έχουν αναπτύξει μοντέλα μοριακού δείκτη CMB, τα οποία απαιτούν μετρήσεις οργανικών ιχνηθετών που έχουν μοναδική σχέση με συγκεκριμένες πηγές ατμοσφαιρικών λεπτών σωματιδίων. Αυτοί οι οργανικοί ιχνηθέτες έχουν ταυτοποιηθεί για πηγές όπως καπνός από ξύλο, κινητές πηγές, σκόνη δρόμου και καύση βιομάζας, καθώς και για δευτερογενή οργανικό σχηματισμό αερολύματος (Schauer and Cass, 2000). Ένα μειονέκτημα με την κατανομή πηγών CMB είναι η απαίτηση εκ των προτέρων γνώσης των προφίλ πηγών. Όταν εφαρμόζεται το μοντέλο CMB, υποθέτει ότι η σύνθεση όλων των πηγών είναι καλά καθορισμένη και γνωστή. Αυτή η τεχνική είναι ιδανική όταν οι αλλαγές μεταξύ της πηγής και του υποδοχέα είναι ελάχιστες, αν και αυτό μόλις συμβαίνει σε πραγματικές ατμοσφαιρικές συνθήκες, οι περιορισμοί μπορεί να προσθέσουν υψηλό επίπεδο αβεβαιότητας. Για τον λόγο αυτό, τίθενται πάντα ερωτήματα για μοντέλα CMB σχετικά με την ακρίβεια των προφίλ πηγής και τη δυνατότητα ποσοτικού προσδιορισμού σφαλμάτων που σχετίζονται με τη χρήση αυτών των προφίλ πηγής, που ενδέχεται να μην είναι αντιπροσωπευτικά του συνόλου των πηγών που επηρεάζουν τις τοποθεσίες των υποδοχέων. Οπότε, το σημαντικότερο ζήτημα που

αντιμετωπίζεται γενικά στη μοντελοποίηση CMB είναι η επιλογή των προφίλ πηγής που αντιπροσωπεύουν καλύτερα τους ρύπους που συλλέγονται στο σημείο υποδοχής.

Η επιλογή αντιπροσωπευτικών προφίλ πηγής βασίζεται σε μεγάλο βαθμό από δύο παραδοχές:

- ✓ *Οι συνολικές εκπομπές από μια δεδομένη κατηγορία πηγών να αντιπροσωπεύονται καλά από ένα μέσο προφίλ πηγής με γνωστές αναλογίες a_{ij} .*
- ✓ *Όλες οι κύριες πρωτογενείς πηγές ειδών να περιλαμβάνονται στο μοντέλο.*

Επί του παρόντος, υπάρχει καταχωρημένος μεγάλος αριθμός προφίλ και σύνθετων προφίλ κύριων πρωτογενών πηγών (π.χ. περισσότερα από 50 προφίλ για τις κυκλοφοριακές εκπομπές και περισσότερα από 40 προφίλ για τον καπνό βιομάζας). Η σύγκριση αυτών των προφίλ αποκαλύπτει σημαντικές διαφοροποιήσεις στις εκπομπές ανάλογα με τον τύπο του καυσίμου και τις συνθήκες καύσης, καθιστώντας την επιλογή μεταξύ αυτών των προφίλ πολύ περίπλοκη. Οι Subramanian et.al (2007) δείχνουν ότι τα ήδη γνωστά προφίλ μπορεί να μην αντικατοπτρίζουν πάντα τις ιδιότητες μιας συγκεκριμένης πηγής σε μια δεδομένη περιοχή μελέτης.

Για να επιτευχθεί η ανάλυση και η επικύρωση της CMB, πρέπει να ακολουθηθεί ένας αριθμός βημάτων. Αρχικά, για κάθε πηγή πρέπει να επιλεγούν διάφορα προφίλ και συνδυαστικά προφίλ με βάση την ιδιαιτερότητα της περιοχής μελέτης (π.χ. λιμάνι, βιομηχανίες, καύση ξύλου ή άνθρακα, επικράτηση πετρελαιοκίνητων αυτοκινήτων κ.λπ.) και τις συγκεντρώσεις των ειδών στο σημείο υποδοχής. Η κατασκευή σύνθετων προφίλ από τα διαθέσιμα δεδομένα (Sheesley et al., 2007; Favez et al., 2010) ή η ανάπτυξη νέων προφίλ πηγών μέσω μετρήσεων στον πεδίο, για παράδειγμα πειράματα σε σήραγγες (Phuleria et al., 2006; El Haddad et al. 2009) και ανοικτές φωτιές (Lee et al., 2005), είναι επίσης συνήθεις πρακτικές που εφαρμόζονται για την καλύτερη αναπαράσταση των εκπομπών στην περιοχή μελέτης.

Επιπλέον, το μοντέλο εκτελείται επανειλημμένα, περιλαμβάνοντας διαφορετικούς συνδυασμούς των επιλεγμένων προφίλ. Με βάση την ποιότητα των λύσεων CMB, μπορούν να επιλεγούν οι καλύτεροι συνδυασμοί. Μπορεί να εκτιμηθεί η ευαισθησία των αποτελεσμάτων στην επιλογή των προφίλ και των σχετικών αβεβαιοτήτων. Ως έλεγχος

ποιότητας του υπολογισμού της CMB, τα στατιστικά μέτρα απόδοσης περιλαμβάνουν τη χρήση του R-square (στόχος είναι να λάβει τιμές από 0,8 - 1,0), του Chi-square (στόχος 0 - 4,0) και του λόγου των ειδών που υπολογίζονται προς τα μετρούμενα (στόχος $0,5 < C/M < 2$), ως δείκτες της καλής προσαρμογής (Watson et al., 1998).

Εάν οι λύσεις CMB δεν πληρούν αυτά τα κριτήρια, αυτό θα σήμαινε ότι μία από τις δύο προαναφερθείσες παραδοχές παραβιάζεται (δηλαδή μη αντιπροσωπευτικά ή ελλείποντα προφίλ).

Το CMB παρέχει επίσης τις αβεβαιότητες των εκτιμήσεων της συνεισφοράς των πηγών, διαδίδοντας τις εκτιμήσεις αβεβαιότητας των δεδομένων των υποδοχέων και των προφίλ των πηγών (που εισάγονται ως δεδομένα εισόδου από τον χειριστή) μέσω των υπολογισμών ελαχίστων τετραγώνων αποτελεσματικής διακύμανσης. Τα μεγέθη τους είναι συνάρτηση των αβεβαιοτήτων στα δεδομένα εισόδου και του βαθμού επαναληπτικότητας (δηλαδή του βαθμού ομοιότητας) μεταξύ των προφίλ πηγών.

Ακόμα, η CMB εφαρμόζεται συχνά στο ανθρακούχο συστατικό των PM και, εάν τα αποτελέσματα συνδυαστούν με εκείνα άλλων αναλύσεων χρησιμοποιώντας μια απλή προσέγγιση ισοζυγίου μάζας, αυτό μπορεί να αποτελέσει έναν πολύτιμο έλεγχο της ποιότητας των δεδομένων (Yin et al., 2010). Ένας περαιτέρω χρήσιμος έλεγχος είναι κατά πόσον η συγκέντρωση του οργανικού άνθρακα που δεν λαμβάνεται υπόψη σε ένα μοντέλο CMB και θεωρείται ότι είναι δευτερογενούς προέλευσης μπορεί να συγκριθεί με ανεξάρτητες εκτιμήσεις του δευτερογενούς οργανικού άνθρακα που προκύπτουν με τη χρήση της μεθόδου στοιχειακού ιχνηθέτη άνθρακα, όπως αναφέρεται από τους Yin et al. (2010).

Το κύριο πλεονέκτημα του μοντέλου CMB είναι ότι, σε αντίθεση με άλλα στατιστικά μοντέλα υποδοχής (για παράδειγμα PMF), δεν απαιτεί ένα μεγάλο σύνολο δεδομένων και θεωρητικά η εξίσωση (9) μπορεί να επιλυθεί για ένα μεμονωμένο δείγμα. Επιπλέον, σε αντίθεση με τις τεχνικές ανάλυσης παραγόντων, το αποτέλεσμα του CMB δεν απαιτεί πρόσθετο προσδιορισμό των πηγών/παραγόντων που συμβάλλουν, καθώς τα προφίλ επιλέγονται εκ των προτέρων για καλά καθορισμένες πηγές.

5.4 Το μοντέλο PMF

Η παραγοντοποίηση θετικής μήτρας (PMF) είναι μια μέθοδος ανάλυσης παραγόντων που χρησιμοποιεί περιορισμούς μη αρνητικότητας για την ανάλυση περιβαλλοντικών δεδομένων και σχετικών εκτιμήσεων σφάλματος. Το PMF επιλύει τις εξισώσεις ισορροπίας μάζας για κάθε παρατήρηση x_{ij} που έγινε για το j είδος την πρώτη ημέρα. Το μοντέλο υποθέτει προφίλ παραγόντων f_{kj} που αποτελούνται από τα είδη j στον παράγοντα k , και συνεισφορές παράγοντα g_{ik} που αποτελούνται από τον παράγοντα k την πρώτη ημέρα. Μαθηματικά, η εξίσωση ισορροπίας μάζας (εξίσωση 10) έχει ως εξής:

$$X_{ij} = \sum_{k=1}^P g_{ik} f_{ik} + e_{ij} \quad (10)$$

όπου e_{ij} είναι η υπολειμματική συγκέντρωση για κάθε παρατήρηση.

Το μοντέλο απαιτεί δεδομένα για όλες τις τιμές συγκέντρωσης και αβεβαιότητας για όλα τα είδη j και i ημέρες. Η παραγοντοποίηση θετικής μήτρας (PMF) δεν απαιτεί προφίλ πηγής ως είσοδο μοντέλου, αλλά απαιτεί γνώση προφίλ για τον προσδιορισμό της σχέσης παραγόντων που προέρχονται από το μοντέλο με πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Παρόλο που το PMF δεν χρησιμοποιεί προφίλ προέλευσης ως δεδομένα εισόδου, είναι αναληθές ότι τα προφίλ προέλευσης δεν είναι απαραίτητα για αυτά τα μοντέλα. Το μοντέλο PMF παράγει παράγοντες προέλευσης που πρέπει να συσχετίζονται με μετρημένα προφίλ πηγής για να επιτυγχάνεται αξιόπιστο αποτέλεσμα κατανομής πηγής.

Η ανάλυση κατανομής πηγής PMF απαιτεί την παραδοχή του αριθμού των σημαντικών παραγόντων που επηρεάζουν τα δεδομένα που παρακολουθούνται. Επειδή η στιβαρή ανάλυση PMF χρησιμοποιεί συνήθως τουλάχιστον 60 - 200 απαιτούμενα σύνολα παρατηρήσεων, το μοντέλο συνήθως οδηγείται από ιχνοστοιχεία, μετρήσεις EC / OC και δευτερογενή ανόργανα ιόντα, τα οποία είναι λιγότερο συγκεκριμένα από τους μοριακούς δείκτες που περιλαμβάνονται στη μελέτη κατανομής πηγών CMB (Jaekels et al., 2007). Πρόσφατα, οι Pekney et al. (2006) ενίσχυσαν την ανάλυσή τους συμπεριλαμβάνοντας οργανικούς δείκτες στο μοντέλο PMF.

Μερικές οργανικές ενώσεις έχει αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματικοί δείκτες πηγής, συμπεριλαμβανομένων των hopanes για τα καυσαέρια οχημάτων και της levoglucosan για την καύση των φυτών. Όταν αυτοί οι δείκτες εφαρμόστηκαν σε μοντέλο PMF για τον εντοπισμό των πηγών του PM_{2.5} στο Πίτσμπουργκ, ο πρωταρχικός παράγοντας OC / EC μπόρεσε να χωριστεί σε δύο παράγοντες: ο ένας σχετιζόμενος με τα καυσαέρια των οχημάτων και τη σκόνη του δρόμου και ο άλλος σχετιζόμενος με το κάψιμο βιομάζας και ξύλου, το μαγείρεμα και τα φυτικά στοιχεία. Αυτοί οι δύο παράγοντες συνήθως δεν μπορούν να διαχωριστούν με βάση μόνο στοιχειακές, ιονικές και θερμικές μετρήσεις κλάσματος C.

Δύο κοινά προγράμματα επιλύουν το πρόβλημα PMF που περιγράφεται παραπάνω: PMF2 (Paatero, 2010) και η πλατφόρμα multiline engine (ME) (Paatero, 1999) που χρησιμοποιείται στο εργαλείο PMF v3 της EPA.

Είναι γνωστό ότι η παραγοντική ανάλυση μπορεί να δώσει έναν αριθμό πιθανών λύσεων, όλες μαθηματικά σωστές. Η επιλογή της καλύτερης λύσης στην ανάλυση PMF (π.χ. ο αριθμός των παραγόντων που αντιπροσωπεύουν καλύτερα την υπό μελέτη πραγματική περίπτωση) πρέπει να υποστηρίζεται από ποσοτικούς δείκτες (Hopke, 2000; Reff et al., 2007).

5.4.1 Τιμή Q

Η τιμή Q είναι μια παράμετρος καλής προσαρμογής, η αξιολόγηση της οποίας μπορεί να δώσει χρήσιμες ενδείξεις όταν οι αβεβαιότητες των δεδομένων είναι καλά καθορισμένες. Η θεωρητική τιμή Q είναι περίπου ίση με τον αριθμό των βαθμών ελευθερίας ή με τον συνολικό αριθμό των καλά καθορισμένων σημείων δεδομένων στον πίνακα δεδομένων εισόδου μείον τον συνολικό αριθμό των προσαρμοσμένων στοιχείων του παράγοντα. Εάν τα σφάλματα εκτιμηθούν σωστά, μπορεί να διαπιστωθεί ότι η προσαρμογή κάθε καλού σημείου συνεισφέρει μια τιμή περίπου ίση με 1 στην τιμή Q. Οι συνεισφορές που προκύπτουν από την προσαρμογή των υποβαθμισμένων αδύναμων τιμών είναι συνήθως τόσο μικρές που μπορούν να αγνοηθούν.

Η θεωρητική τιμή Q μπορεί να προσεγγιστεί από τον χρήστη ως $nm - p(n + m)$, όπου n είναι ο αριθμός των ειδών, m είναι ο αριθμός των δειγμάτων στο σύνολο δεδομένων και

p είναι ο αριθμός των παραγόντων που προσαρμόζονται από το μοντέλο (Paatero and Hopke, 2009).

Είναι χρήσιμο να εξετάσουμε τις αλλαγές στην τιμή Q καθώς υπολογίζονται πρόσθετοι παράγοντες. Αφού συμπεριληφθεί ένας κατάλληλος αριθμός παραγόντων στην προσαρμογή, οι πρόσθετοι παράγοντες δε θα οδηγήσουν σε περαιτέρω σημαντική βελτίωση της τιμής Q .

Πρέπει να σημειωθεί ότι το απόλυτο επίπεδο των τιμών Q εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις υποτιθέμενες αβεβαιότητες. Συνήθως, δεν συνιστάται η αλλαγή των αβεβαιοτήτων μόνο και μόνο για να πλησιάσουμε τη θεωρητική τιμή Q (Brown and Hafner, 2005). Ωστόσο, οι διαφορές των τιμών Q που προκύπτουν με διαφορετικούς αριθμούς παραγόντων αποτελούν χρήσιμους δείκτες ακόμη και με προσαρμοσμένες αβεβαιότητες. Εάν η εισαγωγή ενός άλλου παράγοντα μειώνει την τιμή Q μόνο κατά τον αριθμό των πρόσθετων στοιχείων του παράγοντα, τότε ο εισαγόμενος παράγοντας θα πρέπει να απορριφθεί.

Χρήσιμες πληροφορίες μπορούν να ανακτηθούν με την αντιστοίχιση της θεωρητικής τιμής Q με τις τιμές $Q(\text{true})$ και $Q(\text{robust})$, οι οποίες εξάγονται από κάθε εκτέλεση του EPA - PMF. Η $Q(\text{robust})$ υπολογίζεται αποκλείοντας τις ακραίες τιμές και η $Q(\text{true})$ περιλαμβάνει όλα τα σημεία. Οι λύσεις στις οποίες η $Q(\text{true})$ είναι 1,5 φορές μεγαλύτερη από την $Q(\text{robust})$ μπορεί να υποδηλώνουν ότι το μοντέλο μοντελοποιεί ασυνεπώς τα δεδομένα. Οι ακραίες τιμές μπορεί να το προκαλούν αυτό και θα πρέπει να υποβαθμιστούν από τον χρήστη ώστε να έχουν μικρότερη επιρροή στο μοντέλο (Brown and Hafner; 2005- Paatero, 2010).

Μια καλή προσαρμογή των δεδομένων χαρακτηρίζεται από τιμές για τα $Q(\text{robust})$ και $Q(\text{true})$ που είναι κοντά στη θεωρητική τιμή Q που υπολογίζει ο χρήστης (Brown and Hafner, 2005).

5.4.2 Εξέταση των παραμέτρων IM και IS

Οι παράμετροι του μέγιστου μέσου όρου μεμονωμένων στηλών και της μέγιστης τυπικής απόκλισης μεμονωμένων στηλών μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό του αριθμού των παραγόντων σε ένα PMF. Όταν ο αριθμός των

παραγόντων αυξάνεται σε μια κρίσιμη τιμή, οι τιμές IM και IS μειώνονται δραματικά (Lee et al., 1999).

5.4.3 Εξέταση πολλαπλών λύσεων

Είναι απαραίτητο να εκτελείται η ανάλυση του PMF τουλάχιστον 7 φορές (συνήθως 20) για να είναι βέβαιο ότι λαμβάνεται η ίδια λύση. Μία ένδειξη που υποδεικνύει ότι έχει παρθεί σωστός αριθμός παραγόντων είναι όταν δε λαμβάνονται πολλαπλές λύσεις ή όταν λαμβάνεται το πολύ μία εναλλακτική λύση. Όταν λαμβάνονται πολλές λύσεις, τότε έχουν ληφθεί περισσότεροι ή λιγότεροι παράγοντες από το βέλτιστο αριθμό τους.

5.4.4 Συμπέρασμα

Αν και αυτά τα μοντέλα υποδοχών χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερο από ερευνητές και ρυθμιστές, υπήρξαν πολύ περιορισμένες μελέτες για την επικύρωσή τους και την αξιολόγηση της αβεβαιότητας των υπολογισμών τους. Οι Jaeckels et al. (2007) συνέκριναν άμεσα τη χρήση μοριακών δεικτών σε CMB και PMF για περίοδο δύο ετών στο St. Louis Midwest Supersite και απέκτησαν πληροφορίες σχετικά με τις αβεβαιότητες αυτών των εφαρμογών κατανομής πηγών. Στο πλαίσιο των στόχων της κατανομής πηγών, τα δύο μοντέλα συμφωνούν αρκετά καλά και παρέχουν μια σημαντική βάση δεδομένων για την καλύτερη αξιολόγηση της ακρίβειας και των προκαταλήψεων των μοντέλων κατανομής πηγών. Επομένως, είναι απαραίτητο να υλοποιηθούν προσπάθειες σύγκρισης μεταξύ των μοντέλων υποδοχής, για την καλύτερη κατανόηση των τύπων πηγών και των συνεισφορών τους, στις συγκεντρώσεις PM που μετρούνται στο σημείο του υποδοχέα.

5.5 Η μέθοδος PCA

Ένα συχνά χρησιμοποιούμενο μοντέλο υποδοχέα πολλαπλών παραμέτρων είναι η ανάλυση κύριων συστατικών (Principal Component Analysis). Έχει εφαρμοστεί με επιτυχία για τον εντοπισμό πηγών σε διάφορες μελέτες (Lu et al., 2011; Eder et al., 2014). Το PCA είναι μια στατιστική τεχνική που μετατρέπει το αρχικό σύνολο αλληλοσυσχετιζόμενων μεταβλητών σε ένα νέο σύνολο ανεξάρτητων κύριων στοιχείων. Δεδομένου ότι το PCA μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μείωση των μεταβλητών, ο αριθμός των βασικών συστατικών που έχουν εξαχθεί είναι συνήθως μικρότερος από αυτόν των αρχικών μεταβλητών. Με άλλα λόγια, το PCA βρίσκει γραμμικούς

συνδυασμούς μεταβλητών που περιγράφουν σημαντικές τάσεις σε ένα σύνολο δεδομένων. Μαθηματικά, το PCA βασίζεται στην αποσύνθεση της ιδιοτιμής της συνδιακύμανσης ή του πίνακα συσχέτισης.

Στην εφαρμογή PCA, υποτίθεται ότι αρκετοί ατμοσφαιρικοί ρύποι μετρήθηκαν σε θέση υποδοχέα για μεγάλα χρονικά διαστήματα. Τα αποτελέσματα στη συνέχεια σχηματίζουν ένα σύνολο δεδομένων πολλαπλών παραμέτρων που περιέχει συγκεντρώσεις πολλών ρύπων σε διάφορες μετρήσεις περιβάλλοντος. Το PCA απλώς υποδηλώνει ότι οι συγκεντρώσεις ρύπων στο περιβάλλον περιλαμβάνουν δακτυλικά αποτυπώματα πηγών, από τις οποίες αυτά εκπέμπονται και μπορούν να εξαχθούν από το σύνολο δεδομένων (Seinfeld and Pandis, 1998). Η εφαρμογή αυτής της μεθόδου για την ερμηνεία των σύνθετων βάσεων δεδομένων επιτρέπει την κατανόηση της ποιότητας του αέρα στην περιοχή μελέτης, ειδικά για την ανάπτυξη κατάλληλων σχεδίων για τη διαχείριση προγραμμάτων παρακολούθησης ποιότητας του αέρα και των στρατηγικών ελέγχου της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

Ωστόσο, η κατανομή των πηγών των ατμοσφαιρικών ρύπων χρησιμοποιώντας μια απλή μαθηματική ανάλυση αντιμετωπίζει διάφορες προκλήσεις. Ένα σημαντικό μειονέκτημα του PCA είναι ότι δεν είναι ένας τρόπος ποσοτικής εκτίμησης των συνεισφορών πηγής στις συγκεντρώσεις ρύπων του περιβάλλοντος.

5.6 Η μέθοδος Unmix

Το μοντέλο υποδοχέα Unmix ή αλλιώς μοντέλο υποδοχέα N-διάστατης ανίχνευσης ακμών κατατάσσεται στα μοντέλα υποδοχέων πολλαπλών παραμέτρων. Ένα μοντέλο υποδοχέα πολλών παραμέτρων εφαρμόζεται σε ένα σύνολο δεδομένων σύνθεσης ποιότητας αέρα και χρησιμοποιώντας μόνο αυτά τα δεδομένα επιδιώκει να προσδιορίσει τον αριθμό, τη σύνθεση και την κατανομή των πηγών της ατμοσφαιρικής ρύπανσης.

5.6.1 Βασικό θεωρητικό υπόβαθρο

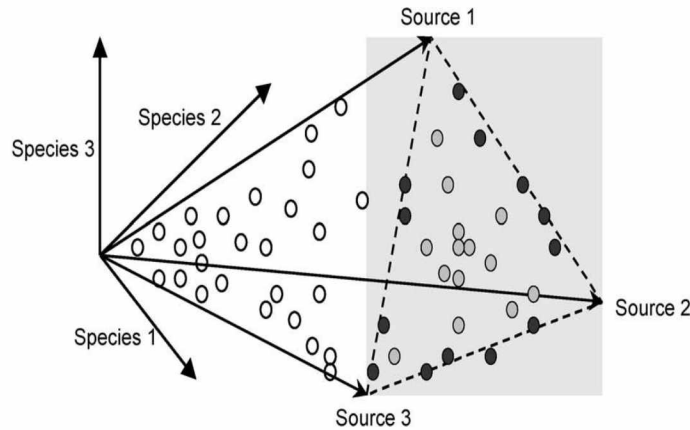
Έστω C_{ij} , $i = 1, \dots, m$, $j = 1, \dots, n$, να είναι μετρήσεις των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων σε μια θέση δειγματοληψίας m ειδών για n αριθμό δειγματοληψιών. Για αυστηρά χημικά είδη, δηλαδή εκείνα που δεν υφίστανται αντιδράσεις στην ατμόσφαιρα, εφαρμόζεται η αρχή διατήρησης μάζας. Για κάθε ένα από τα n δείγματα, η παρατηρούμενη

συγκέντρωση είδους i είναι το άθροισμα των ποσοτήτων από κάθε πηγή. Έστω N πηγές και το κλάσμα μάζας του είδους i στην πηγή k είναι a_{ik} . Τότε, το ισοζύγιο μάζας για το είδος i μπορεί να γραφτεί σύμφωνα με την εξίσωση 11:

$$C_{i,j} = \sum_{k=1}^N a_{i,k} S_{k,j} \quad i = 1, \dots, m, \quad j = 1, \dots, n \quad (11)$$

Στην εξίσωση αυτή, C_{ij} είναι η παρατηρούμενη συγκέντρωση του είδους i στο δείγμα j , και S_{kj} είναι η συνολική ποσότητα σωματιδιακής μάζας από την πηγή k στο δείγμα j . Σε έρευνες ποιότητας αέρα, οι μονάδες του C_{ij} είναι συνήθως μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο. Έτσι, δεδομένου ότι το a_{ik} είναι ένας αδιάστατος συντελεστής μάζας, οι μονάδες του S_k είναι επίσης μικρογραμμάρια ανά κυβικό μέτρο. Η εξίσωση (11) αποτελεί τη βάση όλων των μοντέλων υποδοχής. Το C_{ij} και το a_{ik} υπόκεινται σε τυχαίο σφάλμα. Παρακάτω παρουσιάζονται οι λεπτομερείς μέθοδοι που εφαρμόζονται στο πολυδιάστατο μοντέλο υποδοχέα Unmix. Η σημαντικότερη από αυτές είναι ένας αλγόριθμος για την εύρεση των ακμών σε σύνολα σημείων που βρίσκονται σε ένα χώρο αυθαίρετης διάστασης. Η εργασία του Henry (1997) δείχνει γιατί αυτές οι ακμές είναι απαραίτητες για την εύρεση των εμπλεκόμενων πηγών. Το Σχήμα 13 απεικονίζει την ουσιαστική γεωμετρία των πολυμεταβλητών μοντέλων υποδοχέων για τρεις πηγές που εκπέμπουν 3 είδη ρύπων, την πιο πολύπλοκη περίπτωση που μπορεί να γίνει κατανοητή σε γράφημα. Τα διανύσματα των πηγών απεικονίζονται στην κατεύθυνση των συνθέσεών τους και οι ανοικτοί κύκλοι είναι τα παρατηρούμενα δεδομένα. Οι περιορισμοί μη αρνητικότητας των δεδομένων και των συνθέσεων της πηγής δεσμεύουν τα διανύσματα και τα δεδομένα να βρίσκονται στο πρώτο τεταρτημόριο. Επιπλέον, η μη αρνητικότητα των συνεισφορών των πηγών απαιτεί όλοι οι ανοικτοί κύκλοι να βρίσκονται εντός της περιοχής που οριοθετείται από τα διανύσματα των πηγών. Αυτό γίνεται ευκολότερα αντιληπτό με την προβολή των δεδομένων και των διανυσμάτων πηγής από την αφετηρία σε ένα επίπεδο. Στο διάγραμμα τα διανύσματα πηγής είναι οι κορυφές ενός τριγώνου και τα προβαλλόμενα σημεία δεδομένων είναι οι γεμάτοι κύκλοι. Η λύση του προβλήματος μοντελοποίησης πολυμεταβλητών υποδοχέων μπορεί τώρα να θεωρηθεί ως η εύρεση τριών σημείων που αντιπροσωπεύουν τις συνθέσεις πηγών και σχηματίζουν ένα τρίγωνο που περικλείει τα σημεία δεδομένων που βρίσκονται στο πρώτο τεταρτημόριο, εξασφαλίζοντας έτσι την τήρηση των περιορισμών μη αρνητικότητας.

Ωστόσο, υπάρχουν σαφώς άπειρα σύνολα τριών σημείων που θα ικανοποιούν τους περιορισμούς μη αρνητικότητας. Δε γνωρίζουμε ποια από αυτά αντιπροσωπεύουν πραγματικές πηγές. Προφανώς, απαιτούνται περισσότερες παραδοχές και πληροφορίες για κάτι τέτοιο.



Σχήμα 13: Γεωμετρία πολυδιάστατων δεδομένων με τρεις πηγές. Οι ανοιχτές κουκκίδες είναι τα ακατέργαστα δεδομένα. Οι γκριζες κουκκίδες είναι τα ακατέργαστα δεδομένα που προβάλλονται σε ένα επίπεδο και οι συμπαγείς μαύρες κουκκίδες είναι τα προβαλλόμενα σημεία στα οποία λείπει μία πηγή (σημεία ακμής).

Υπό ορισμένες συνθήκες, τα ίδια τα δεδομένα μπορούν να παρέχουν τις απαραίτητες πρόσθετες πληροφορίες. Για παράδειγμα, οι μαύροι κύκλοι στο Σχήμα 13 έχουν όλοι την ιδιαίτερη ιδιότητα να βρίσκονται πάνω ή κοντά στη γραμμή που συνδέει δύο πηγές που σχηματίζουν την άκρη του τριγώνου. Αυτό σημαίνει ότι μία από τις πηγές έλειπε ή η συνεισφορά της ήταν μικρή στα σημεία αυτά. Τα σημεία αυτά ορίζουν τις ακμές του τριγώνου και η τομή των ακμών δίνει τις κορυφές, οι οποίες δίνουν τη σύνθεση των πηγών. Με αυτόν τον τρόπο, οι πηγές μπορούν να εντοπιστούν εάν υπάρχουν κάποια σημεία στα οποία δε συνεισφέρει καθόλου μία από τις πηγές. Στην περίπτωση τριών πηγών, είναι εύκολο να εκτιμηθεί η θέση των ακμών με το μάτι. Ωστόσο, απαιτείται ένας αλγόριθμος για την εύρεση ακμών για την εξάλειψη της υποκειμενικότητας και τη συνεκτίμηση των σφαλμάτων στα δεδομένα. Στην περίπτωση τεσσάρων ή περισσότερων πηγών, ο αλγόριθμος εύρεσης ακμών είναι απολύτως απαραίτητος, καθώς είναι αδύνατο να οπτικοποιηθούν τα δεδομένα.

Η μέθοδος Unmix χρησιμοποιεί τις ακμές υψηλότερης διάστασης στα δεδομένα για να ορίσει τους πρόσθετους περιορισμούς που απαιτούνται για την εύρεση μιας μοναδικής λύσης στο πρόβλημα του πολυμεταβλητού μοντέλου υποδοχέα. Έτσι, διαφέρει αρκετά από το πολυμεταβλητό μοντέλο υποδοχέα Source Apportionment by Factors with Explicit Restrictions (SAFER) που περιγράφηκε σε προηγούμενες εργασίες των Kim και Henry (Henry et al., 1990; Kim et al., 1999; Kim et al., 2000). Η προσέγγιση SAFER βασίζεται σε πρόσθετους περιορισμούς που παρέχει ο χρήστης με βάση των εκ των προτέρων γνώσεων και παραδοχών. Ωστόσο, η χρήση των ακμών στα διαγράμματα διασποράς των δεδομένων αποτέλεσε την έμπνευση για τις μεθόδους που παρουσιάζονται στην παρούσα εργασία.

Ακολουθεί μια αναλυτική παρουσίαση της διατύπωσης του προβλήματος με τη χρήση του singular value decom - position (SVD), της μεθόδου που χρησιμοποιείται από το Unmix για την εύρεση ακμών σε ένα χώρο N διαστάσεων, και με ποιον τρόπο αυτές χρησιμοποιούνται για τον υπολογισμό των συνθέσεων και των συνεισφορών των πηγών. Τέλος, επεξεργάζεται λεπτομερώς ένα απλό παράδειγμα τριών πηγών.

5.6.2 Περιγραφή του προβλήματος

Έστω ότι τα δεδομένα είναι οργανωμένα σε έναν πίνακα C διαστάσεων $n \times m$, έτσι ώστε κάθε γραμμή να αντιπροσωπεύει τις παρατηρούμενες συγκεντρώσεις διάφορων ειδών σε ένα δείγμα ή μια χρονική περίοδο. Έτσι, υπάρχουν n χρονικές περιόδους και m είδη με το m να είναι συνήθως πολύ μικρότερο από το n . Το Unmix αρχίζει με την SVD (ανάλυση μοναδιαίας τιμής) του πίνακα δεδομένων C :

$$C = UDV^T \quad (12)$$

Ο D είναι διαγώνιος πίνακας διαστάσεων $n \times m$ και οι U , V είναι ορθογώνιοι πίνακες διαστάσεων $n \times n$ και $m \times m$ αντίστοιχα (όπου V^T είναι ο ανάστροφος του πίνακα V). Παραδοσιακά, οι στήλες των U και V και τα στοιχεία του D ταξινομούνται με τη σειρά μείωσης των μοναδιαίων τιμών. Ο σκοπός της SVD είναι να μειώσει το χώρο δεδομένων από m σε N , όπου N είναι ο αριθμός των πηγών που παρήγαγαν τα δεδομένα. Ο αριθμός των πηγών N εκτιμάται με τον αλγόριθμο Numfact (Henry, et al., 1999). Ο αριθμός των παραγόντων είναι ο αριθμός των συνιστωσών με τουλάχιστον διπλάσια πραγματική

μέτρηση από το σφάλμα. Μόλις υπολογιστεί ο αριθμός N , οι πρώτες N στήλες των πινάκων U και V και οι πρώτες N γραμμές και στήλες του πίνακα D που σχετίζονται με τις N μεγαλύτερες μοναδιαίες τιμές διατηρούνται.

Τότε, ο D_N είναι ένας διαγώνιος πίνακας $N \times N$ ενώ οι U_N και V_N είναι $n \times N$ και $m \times N$ πίνακες, αντίστοιχα.

$$C = U_N D_N V_N^T + \varepsilon$$

$$C = U_N D_N V_N^T \quad (13)$$

Εδώ, το ε αντιπροσωπεύει τον όρο σφάλματος που αποτελείται από όλη τη μεταβλητότητα του C , χωρίς να ληφθούν υπόψη οι πρώτες N κύριες συνιστώσες. Η SVD συνδέεται στενά με ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA). Απλά γράφοντας το γινόμενο UD στην εξίσωση ως ενιαίο πίνακα δίνει την ανάλυση των κύριων συνιστωσών του πίνακα C . Πράγματι, η ορολογία της PCA και της παραγοντικής ανάλυσης χρησιμοποιούνται συχνά στη SVD και οι στήλες του πίνακα V αναφέρονται ως συνιστώσες ή παράγοντες. Η παραπάνω αποσύνθεση μοναδικών τιμών είναι μια μαθηματική αφαίρεση που μπορεί να υπολογιστεί για οποιονδήποτε πίνακα πραγματικών ή μιγαδικών αριθμών. Ωστόσο, όπως δίνεται στην εξίσωση (11), τα δεδομένα που αφορούν την παρούσα εργασία υποτίθεται ότι υπακούουν σε ένα φυσικό μοντέλο, όπου το C μπορεί να γραφτεί ως γινόμενο του S , του πίνακα της συνεισφοράς της πηγής με διαστάσεις $n \times N$ και του ανάστροφου του πίνακα A με διαστάσεις $m \times N$ με έναν όρο σφάλματος.

$$C = SA^T + \varepsilon \quad (14)$$

Αυτή είναι η τυπική διατύπωση του μοντέλου υποδοχέα χημικού ισοζυγίου μάζας και όλων των παραδοχών που έχουν ληφθεί μέχρι τώρα (Henry, et al., 1984), εκτός από το γεγονός ότι η μέθοδος CMB υποθέτει ότι ο πίνακας σύνθεσης της πηγής A είναι γνωστός. Το πρόβλημα είναι με ποιον τρόπο θα εκτιμηθούν τα S και A από και U_N και V_N .

5.6.3 Κανονικοποίηση του προβλήματος

Εάν ληφθεί η SVD του πίνακα ακατέργαστων δεδομένων, οι πρώτες συνιστώσες θα κυριαρχούνται από τα είδη με τη μεγαλύτερη ισχύ και τα είδη με μικρή ισχύ μπορεί να μη ληφθούν υπόψη. Στην παραγοντική ανάλυση και στην PCA, η συνήθης πρακτική είναι να μετασχηματίζεται κάθε είδος σε μέση τιμή 0 και διακύμανση 1 αφαιρώντας το μέσο όρο και διαιρώντας με την τυπική του απόκλιση πριν την ανάλυση των ιδιοδιανυσμάτων. Αυτός ο τύπος μετασχηματισμού, ωστόσο, δεν μπορεί να αναιρεθεί, δηλαδή δεν υπάρχει τρόπος να συσχετιστεί το SVD των μετασχηματισμένων δεδομένων με τις πραγματικές συνιστώσες και συνεισφορές των πηγών. Από την εξίσωση (12), είναι σαφές πώς ένας πολλαπλασιαστικός παράγοντας που εφαρμόζεται σε κάθε είδος πριν από τη μέθοδο SVD μπορεί να αναιρεθεί. Έστω M να είναι ένας διαγώνιος πίνακας διαστάσεων $m \times m$ με ξεχωριστή κανονικοποιημένη σταθερά για κάθε είδος που βρίσκεται στη διαγώνιο. Τότε, τα ακατέργαστα δεδομένα μπορούν να ανακτηθούν από την SVD των κανονικοποιημένων δεδομένων C' ως εξής:

$$\begin{aligned}C' &= CM = UDV^T \\C &= M^{-1}UDV^T\end{aligned}\quad (15)$$

Ωστόσο, δεν υπάρχει τρόπος να ανακτηθούν τα αρχικά δεδομένα από τα δεδομένα που προέκυψαν από τη μέθοδο SVD που έχουν κεντραριστεί με αφαίρεση των μέσων όρων. Έτσι, το Unmix δεν κεντράρει τα δεδομένα, ωστόσο, κανονικοποιεί με βάση τους μέσους όρους έτσι ώστε όλα τα είδη να βρίσκονται στην ίδια κλίμακα, δηλαδή τα κανονικοποιημένα είδη να έχουν όλα μέσο όρο 1. Ο πίνακας κανονικοποίησης M για το Unmix έχει τον αντίστροφο της μέσης τιμής των ειδών στη διαγώνιο. Από αυτό το σημείο και στο εξής, η SVD των κανονικοποιημένων δεδομένων χρησιμοποιώντας μόνο τις πρώτες N συνιστώσες, προκύπτει ως εξής:

$$C'_N = U_N D_N V_N^T \quad (16)$$

Αν πάρει κανείς τον μετασχηματισμό και των δύο μελών της εξίσωσης (16), τότε μπορεί να δει ότι κάθε σημείο δεδομένων μπορεί να θεωρηθεί ως ένα σημείο στον N -διάστατο χώρο που καλύπτεται από τις στήλες του πίνακα V με τις συντεταγμένες των σημείων αυτών να δίνονται από τις γραμμές του πίνακα $U_N D_N$. Σε αυτόν τον χώρο, τα δεδομένα

είναι όλοι οι κυρτοί γραμμικοί συνδυασμοί των (κανονικοποιημένων) διανυσμάτων σύνθεσης πηγής. Τέλος, ο (κανονικοποιημένος) χώρος δεδομένων μπορεί να μειωθεί κατά μία ακόμη διάσταση προβάλλοντας όλα τα σημεία από την αρχή στο υπερεπίπεδο που ορίζεται από τη συνθήκη ότι $x_1 \equiv 1$, όπου x_1 είναι ο πρώτος άξονας συντεταγμένων, που αντιστοιχεί στο ιδιοδιάνυσμα με τη μεγαλύτερη ιδιοτιμή.

Το τελικό αποτέλεσμα είναι ότι τα κανονικοποιημένα και προβαλλόμενα δεδομένα βρίσκονται σε έναν χώρο $(N - 1)$ διαστάσεων. Εάν οι απόλυτες τιμές είναι d_1, \dots, d_N , τότε οι συντεταγμένες των δεδομένων δίνονται από τη σχέση:

$$\left(\frac{d_2 u_{i2}}{d_1 u_{i1}}, \frac{d_3 u_{i3}}{d_1 u_{i1}}, \dots, \frac{d_N u_{iN}}{d_1 u_{i1}} \right), \quad i = 1, \dots, n \quad (17)$$

Στο χώρο αυτό, η προϋπόθεση ότι το είδος i είναι μεγαλύτερο ή ίσο του 0 δίνεται από τη σχέση:

$$-\frac{v_{i2}}{v_{i1}} x_2 - \frac{v_{i3}}{v_{i1}} x_3 - \dots - \frac{v_{iN}}{v_{i1}} x_N \leq 1 \quad i = 1, \dots, m \quad (18)$$

Αυτό οδηγεί στην απαίτηση ότι εάν οι συνιστώσες και οι συνεισφορές των πηγών είναι όλες μη αρνητικές, τότε, τα σημεία που αντιπροσωπεύουν τη συνιστώσα των πηγών βρίσκονται εντός της κυρτής περιοχής που ορίζεται από τη σχέση (18) και σχηματίζουν ένα $(N - 1)$ διάστατο simplex¹³ που περιέχει τα σημεία δεδομένων (Henry & Kim, 1990). Το $(N - 1)$ διάστατο simplex είναι η γενίκευση ενός τριγώνου, δηλαδή η κυρτή περιοχή που οριοθετείται από N υπερεπίπεδα που δε συμπίπτουν ή δεν είναι παράλληλα.

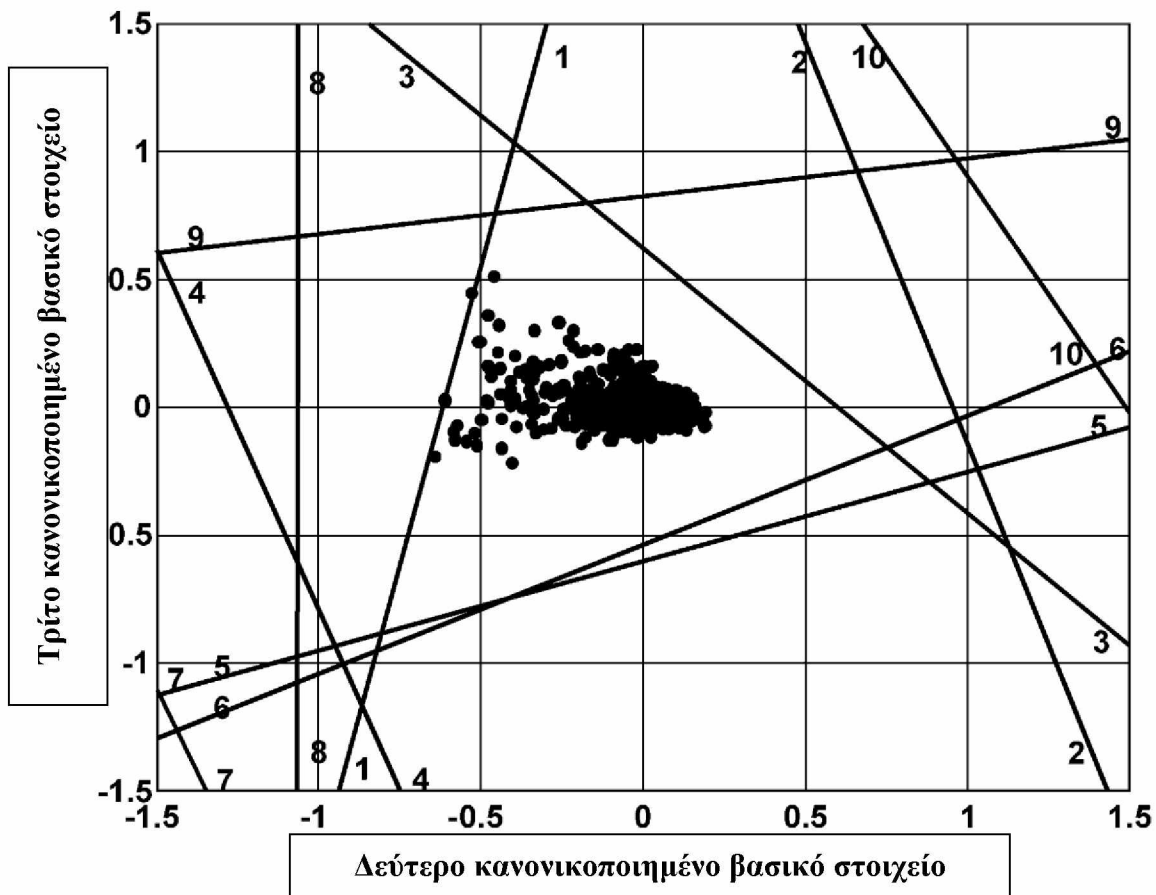
Οι παραπάνω κανονικοποιήσεις γίνονται προτού βρεθούν από τον αλγόριθμο ανίχνευσης ακμών οι συνεισφορές και οι συνιστώσες των πηγών. Μόλις το Unmix προσδιορίσει τις συνιστώσες και τις συνεισφορές των πηγών, αυτές μπορούν να κανονικοποιηθούν σε ένα από τα είδη. Γενικά, η κανονικοποίηση ως προς τη συνολική μάζα (εάν είναι διαθέσιμη) είναι η καλύτερη, δεδομένου ότι οι συνιστώσες των πηγών είναι τότε κλάσματα μάζας και οι συνεισφορές των πηγών είναι συγκεντρώσεις.

¹³ Είναι ένας μαθηματικός χώρος όπου κάθε σημείο αντιπροσωπεύει μια κατανομή πιθανότητας μεταξύ ενός πεπερασμένου αριθμού αμοιβαία αποκλειόμενων γεγονότων

5.6.4 Εύρεση ακμών σε σύνολα σημείων σε ένα χώρο αυθαίρετων διαστάσεων

Σύμφωνα με τον Henry (1997), το Unmix απαιτεί να υπάρχουν επαρκή σημεία, στα οποία μία πηγή να έχει μηδενική συνεισφορά, ώστε να οριστεί μια ακμή (πιο σωστά, ένα υπερεπίπεδο) στον $(N - 1)$ διάστατο χώρο που περιγράφηκε παραπάνω. Εάν ισχύει αυτή η συνθήκη, τότε, το Unmix βρίσκει τις ακμές και τις χρησιμοποιεί για να υπολογίσει τις κορυφές του simplex, οι οποίες στη συνέχεια μετατρέπονται ξανά σε συνιστώσες και συνεισφορές πηγών. Το υπόλοιπο αυτής της ενότητας περιγράφει έναν αλγόριθμο εύρεσης ακμών που λειτουργεί σε χώρο αυθαίρετων διαστάσεων. Οι βασικές ιδέες παρουσιάζονται μέσω ενός τρισδιάστατου παραδείγματος που χρησιμοποιεί προσομοιωμένα δεδομένα. Στο Σχήμα 14 παρουσιάζεται μια γραφική παράσταση 400 προσομοιωμένων σημείων – δεδομένων για 9 είδη με τρεις πηγές στον κανονικοποιημένο χώρο που χρησιμοποιείται από το Unmix.

Οι συντεταγμένες των σημείων – δεδομένων υπολογίστηκαν με την εξίσωση (17). Οι γραμμές στο σχήμα αντιπροσωπεύουν την ισότητα στις συνθήκες της εξίσωσης (18) και επισημαίνονται σε κάθε άκρο με τον αριθμό του αντίστοιχου είδους. Οποιαδήποτε τρία σημεία που σχηματίζουν τρίγωνο που περικλείει σημεία δεδομένων και που βρίσκονται μέσα στο κυρτό περίβλημα που ορίζεται από τις γραμμές, θα δίνουν μη αρνητικές συνιστώσες και συνεισφορές πηγών (Henry & Kim, 1990). Προφανώς, υπάρχει άπειρος αριθμός συνόλων τριών σημείων που πληρούν αυτές τις συνθήκες. Συνεπώς, υπάρχει άπειρος αριθμός συνιστωσών πηγών και αντίστοιχων συνεισφορών που είναι μη αρνητικές. Επιπλέον, δεδομένου ότι όλες αυτές οι άπειρες λύσεις προκύπτουν από τις τρεις πρώτες συνιστώσες, όλες θα ελαχιστοποιήσουν το μέσο τετραγωνικό σφάλμα του μοντέλου, δηλαδή ένας αλγόριθμος ελαχίστων τετραγώνων από μόνος του δεν μπορεί να διακρίνει μια πιθανή λύση από μια άλλη (Henry, 1987).

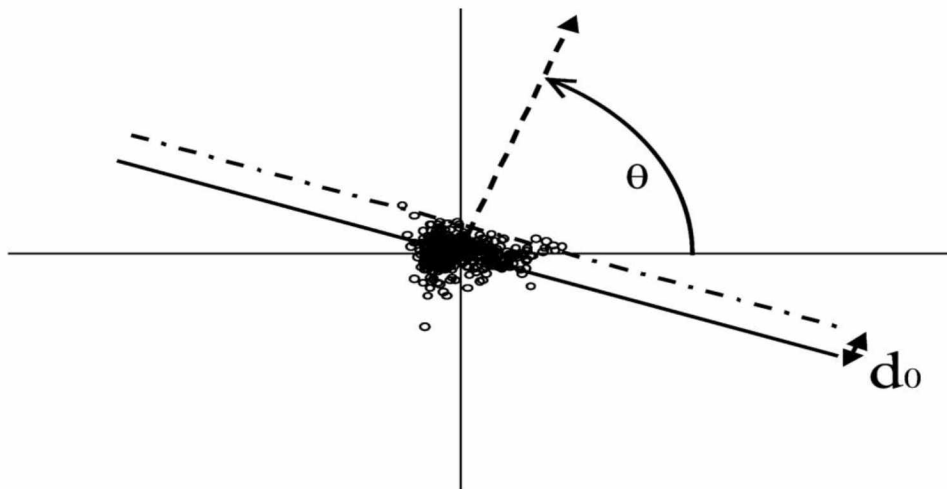


Σχήμα 14: Διάγραμμα προσομοιωμένων δεδομένων με τρεις πηγές στον κανονικοποιημένο χώρο που χρησιμοποιείται από το Unmix. Οι γραμμές βρίσκονται εκεί όπου ένα είδος = 0. Οι αριθμοί στο τέλος των γραμμών προσδιορίζουν το είδος.

Ένας τρόπος για να αφήσουμε τα δεδομένα να επιλύσουν αυτή την απροσδιοριστία είναι να αναζητήσουμε ακμές που σχηματίζονται από σημεία στα οποία η συνεισφορά μιας πηγής είναι 0 ή μικρή σε σύγκριση με τις άλλες πηγές. Εάν στο Σχήμα 14 μπορούν να βρεθούν τρεις τέτοιες ακμές, τότε, οι κορυφές του τριγώνου που σχηματίζεται από αυτές ορίζουν τις αναζητούμενες συνιστώσες πηγών. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 15, μια ακμή χαρακτηρίζεται από την κατεύθυνση της κάθετης στην ακμή και την απόσταση της ακμής από μια ευθεία που διέρχεται από την αρχή και είναι παράλληλη με την ακμή.

Έτσι, το πρόβλημα της εύρεσης των ακμών μπορεί να διαιρεθεί σε δύο μέρη, πρώτα να βρεθεί μια ευθεία μέσω της αρχής παράλληλη προς την ακμή, όπου αυτό δίνει την κατεύθυνση της κάθετης προς την ακμή. Δεύτερον, πρέπει να υπολογιστεί η απόσταση

αυτής της γραμμής από την εκτιμώμενη θέση της ακμής. Το πρώτο βήμα, η εύρεση μιας γραμμής από την αρχή παράλληλης προς την ακμή περιγράφεται στη συνέχεια. Εν συντομία, μια συνάρτηση της κατεύθυνσης της κάθετης γραμμής που διέρχεται από την αρχή έχει τοπικά μέγιστα στην κατεύθυνση των ακμών.



Σχήμα 15: Μια ακμή μπορεί να παραμετροποιηθεί, όπου θ : η διεύθυνση του μοναδιαίου διανύσματος στην ακμή, και d_0 : η απόσταση της ακμής από μια παράλληλη ως προς αυτή γραμμή, η οποία διέρχεται από την αρχή των αξόνων.

Στο Unmix, εάν υπάρχουν N πηγές, τότε οι ακμές βρίσκονται από τα σημεία που προβάλλονται σε έναν χώρο $(N - 1)$ διαστάσεων, όπως περιγράφεται στην εξίσωση (17). Έστω $k = N - 1$. Επιπλέον, λαμβάνεται υπόψη η παραδοχή ότι υπάρχουν n σημεία με τις συντεταγμένες του i -οστού σημείου να δίνονται από το διάνυσμα στήλης $(p_{1i}, p_{2i}, \dots, p_{ki})^T$. Μια γραμμή που διέρχεται από την αρχή των αξόνων σε δύο διαστάσεις (ή γενικότερα ένα υπερεπίπεδο σε k διαστάσεις) μπορεί να οριστεί από την κατεύθυνση ενός μοναδιαίου διανύσματος κάθετου στην γραμμή (ή στο υπερεπίπεδο) όπως φαίνεται στο Σχήμα 15. Το διάνυσμα αυτό περιγράφεται πιο φυσικά σε σφαιρικές συντεταγμένες. Σε k διαστάσεις, απαιτούνται $k - 1$ γωνίες για να περιγραφεί το μοναδιαίο κανονικό διάνυσμα. Έστω ότι αυτές είναι θ_i , $i = 1, \dots, k-1$, όπου το εύρος των πρώτων $k - 2$ γωνιών είναι $[0, \pi]$ και το εύρος της τελευταίας γωνίας είναι $[0, 2\pi)$, δηλαδή το εύρος περιλαμβάνει το 0 αλλά όχι το 2π . Οι συντεταγμένες του κάθετου μοναδιαίου διανύσματος η δίνονται από την ακόλουθη εξίσωση (Mardia, 1979):

$$\eta_i = \cos \theta_i \prod_{j=0}^{i-1} \sin \theta_j, \quad i = 1, \dots, k \quad (19)$$

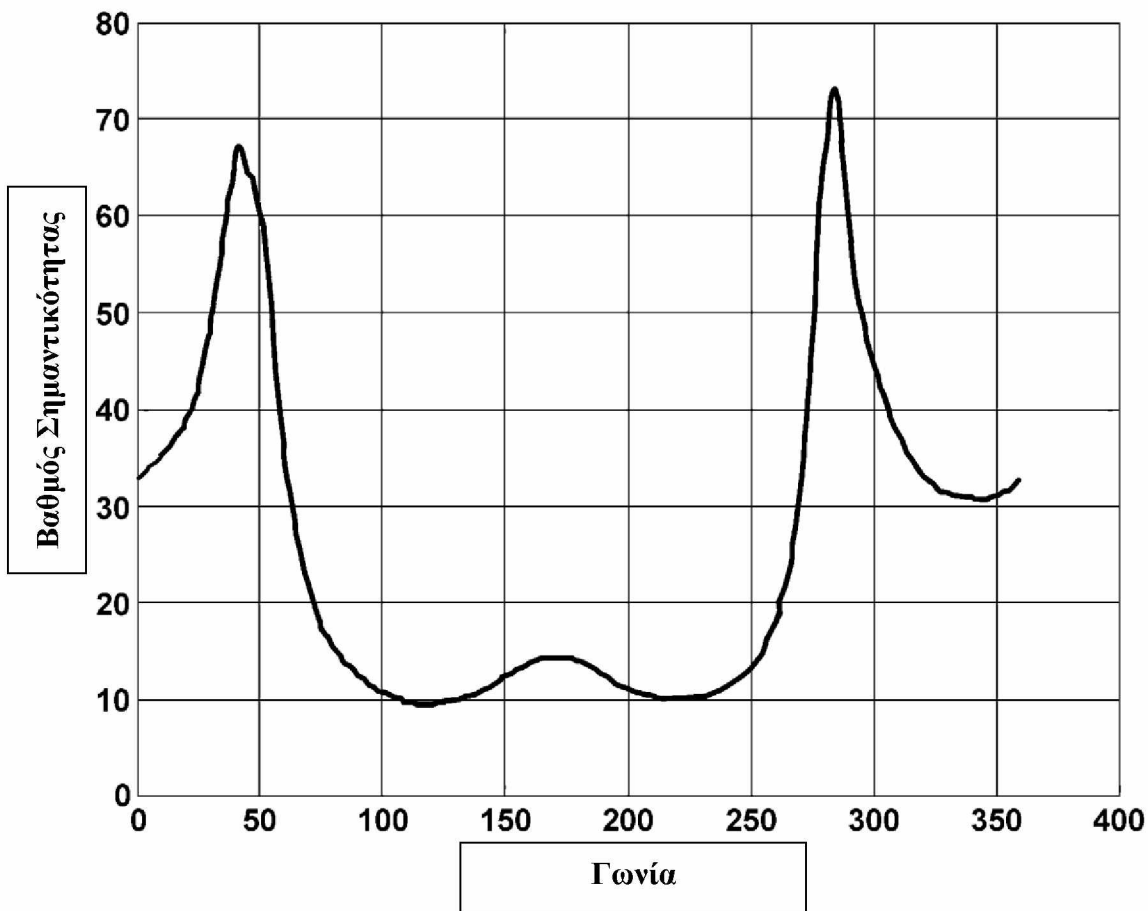
όπου εξ ορισμού $\sin \theta_0 = \cos \theta_N = 1$. Έτσι, σε δύο διαστάσεις, μια απλή γωνία θ μεταξύ 0 και 2π θα δίνει το απαιτούμενο μοναδιαίο κάθετο διάνυσμα $\eta = (\cos \theta, \sin \theta)^T$. Σε οποιαδήποτε διάσταση, οι προσημειωμένες αποστάσεις των σημείων από τη γραμμή (ή υπερεπίπεδο) που είναι κάθετη στο η δίνονται από την εξής σχέση:

$$\delta_i = \sum_{j=1}^k \eta_j p_{ji}, \quad i = 1, \dots, n \quad (20)$$

Το επόμενο βήμα είναι να ταξινομηθούν αυτές οι αποστάσεις ξεκινώντας από τη μικρότερη τιμή και καταλήγοντας σε αυτή με τυπική απόκλιση 25% της μικρότερης τιμής, δηλαδή, οι ταξινομημένες αποστάσεις θα είναι $\delta^{(1)}, \dots, \delta^{(Q)}$, όπου Q ισούται με $0,25n$ στρογγυλοποιημένο στο μικρότερο ακέραιο αριθμό. Η συνάρτηση $F(\theta)$ ορίζεται ως:

$$F(\theta) = 1/\text{Var}(\delta^{(1)}, \dots, \delta^{(Q)})^{1/2} \quad (21)$$

Η συνάρτηση αυτή ονομάζεται συντελεστής αξίας της ακμής. Για τα δεδομένα του Σχήματος 14, δίνεται στο Σχήμα 16 ως συνάρτηση του θ . Τα τοπικά μέγιστα στο Σχήμα 16 δίνουν τις γωνίες των κάθετων στις ακμές δεδομένων. Παρατηρείται ότι στο Σχήμα 16 δύο από τις κορυφές είναι πολύ μεγαλύτερες από την κεντρική κορυφή. Όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής αξίας, τόσο καλύτερη είναι η ακμή που σχηματίζεται από τα δεδομένα. Έτσι, το Σχήμα 16 όχι μόνο καθορίζει την κατεύθυνση των κάθετων προς τις 3 ακμές, αλλά δείχνει επίσης ότι δύο από τις ακμές είναι αρκετά ισχυρές ενώ η μία είναι μάλλον αδύναμη, γεγονός που φαίνεται στο Σχήμα 14. Όλα αυτά γενικεύονται εύκολα σε k διαστάσεις και οι γωνίες που ελαχιστοποιούν την $F(\theta_1, \dots, \theta_{k-1})$ ορίζουν την κάθετη σε ένα υπερεπίπεδο που διέρχεται από την αρχή των αξόνων και είναι παράλληλη με μια ακμή στα δεδομένα.



Σχήμα 16. Γραφική παράσταση της συνάρτησης του βαθμού σημαντικότητας για τα δεδομένα του Σχήματος 14.

Ο πραγματικός αλγόριθμος για την ελαχιστοποίηση του $F(\theta_1, \dots, \theta_{k-1})$ χρησιμοποιεί μια σταθμισμένη διακύμανση. Οι σταθμίσεις επιλέγονται για να μειωθεί η επίδραση των σημείων με μικρά φορτία ρύπων στην πρώτη κύρια συνιστώσα. Το φορτίο ρύπων στην πρώτη συνιστώσα είναι ανάλογο με τα αθροίσματα των γραμμών των κανονικοποιημένων δεδομένων. Έτσι, τα δείγματα με χαμηλές συγκεντρώσεις θα έχουν συνήθως μικρά φορτία. Αυτά τα δείγματα έχουν συνήθως μεγάλα σφάλματα. Στην εξίσωση (17), αυτές τα φορτία είναι τα u_{i1} που εμφανίζονται στον παρονομαστή, οπότε εάν αυτά είναι μικρά, τότε, η διαίρεση με αυτά θα μεγεθύνει τα σφάλματα στα προβαλλόμενα σημεία. Για να μειωθεί αυτό το φαινόμενο, η διακύμανση στην εξίσωση (21) υπολογίζεται έτσι ώστε τα σημεία με το μικρότερο 15% των φορτίων στην πρώτη κύρια συνιστώσα να έχουν φορτίο που ξεκινάει από το 0 για τη μικρότερη τιμή και νζ

αυξάνονται γραμμικά έως το 1. Ο αριθμός 15% είναι κάπως αυθαίρετος, αλλά φαίνεται να λειτουργεί καλά. Γραμμές (ή υπερεπίπεδα) που διέρχονται από την αρχή των αξόνων και είναι παράλληλες με τις ακμές βρίσκονται με την παραπάνω μέθοδο. Το επόμενο βήμα είναι να βρεθεί η μία συγκεκριμένη ευθεία παράλληλη σε αυτές που βρέθηκαν που να ταιριάζει καλύτερα με τα δεδομένα. Εάν δεν υπήρχαν σφάλματα στα δεδομένα, θα μπορούσε κάποιος να βρει την παράλληλη γραμμή που διέρχεται από τα σημεία - δεδομένα με τη μεγαλύτερη απόσταση από την ευθεία που διέρχεται από την αρχή. Ωστόσο, εάν υπάρχει σφάλμα, μερικά από τα σημεία θα βρίσκονται πιθανώς σε λάθος πλευρά της ακμής. Η εύρεση της ακμής με την παρουσία σφάλματος γίνεται με ένα παραμετρικό στατιστικό μοντέλο των αποστάσεων των σημείων από την ευθεία που διέρχεται από την αρχή και είναι παράλληλη με την ακμή.

Υποτίθεται ότι οι αποστάσεις των σημείων από την ευθεία που διέρχεται από την αρχή παράλληλα προς την ακμή μπορεί να μοντελοποιηθεί ως τυχαία μεταβλητή δ , η οποία είναι το άθροισμα των d_0 που είναι η απόσταση από την ακμή, μιας τυχαίας μεταβλητής $U(0, a)$ ομοιόμορφα κατανομημένη στο κλειστό διάστημα $[0, a]$ και ενός όρου σφάλματος που αντιπροσωπεύεται από μια τυχαία μεταβλητή $N(0, \sigma)$, κανονικά κατανομημένη με μέση τιμή 0 και τυπική απόκλιση σ , δηλαδή:

$$\delta(d_0, a, \sigma) = d_0 + U(0, a) + N(0, \sigma) \quad (22)$$

Η εξίσωση (22) αντιπροσωπεύει ένα εξιδανικευμένο μοντέλο των αποστάσεων των σημείων από μια ακμή. Στο Unmix, το μοντέλο αυτό θεωρείται ότι ισχύει τοπικά για το 25% των σημείων που βρίσκονται πλησιέστερα στην ακμή. Το ποσοστό του 25% επιλέχθηκε μετά από εξέταση των ακμών των σημείων, τα οποία είναι ομοιόμορφα κατανομημένα σε απλοποιήσεις υψηλότερων διαστάσεων. Για διαστάσεις έως και 9, το 25% των πλησιέστερων σημείων μοντελοποιήθηκε καλά από την Εξίσωση (22). Γενικότερα, η Εξίσωση (22) μπορεί να θεωρηθεί ως ο ορισμός μιας ακμής. Η παράμετρος d_0 αντιπροσωπεύει την απόσταση της ακμής από μια γραμμή (ή υπερεπίπεδο) παρόλο που η αρχή είναι παράλληλη με την ακμή όπως στο Σχήμα 15.

Η παράμετρος a μοντελοποιεί την πυκνότητα των σημείων κοντά στην ακμή και όσο μικρότερη είναι η τιμή του a , τόσο υψηλότερη είναι η πυκνότητα των σημείων κοντά

στην ακμή. Τέλος, το σ δίνει το ποσό σφάλματος στα σημεία. Όπως φαίνεται στη συνέχεια, ο λόγος a/σ είναι πραγματικά η πιο σημαντική παράμετρος για τον χαρακτηρισμό μιας ακμής. Η πυκνότητα πιθανότητας $g(x-d_0, a, \sigma)$ και η αθροιστική συνάρτηση κατανομής πιθανότητας $G(x-d_0, a, \sigma)$ της τυχαίας μεταβλητής d δίνονται από τις ακόλουθες σχέσεις:

$$g(x - d_0, a, \sigma) = \frac{1}{a} \left[F \left(\frac{x - d_0}{\sigma} \right) - F \left(\frac{x - d_0}{\sigma} - \frac{a}{\sigma} \right) \right]$$

$$G \left(\frac{x - d_0}{\sigma}, \frac{a}{\sigma} \right) = \frac{\sigma}{a} \left[\mathcal{F} \left(\frac{x - d_0}{\sigma} \right) - \mathcal{F} \left(\frac{x - d_0}{\sigma} - \frac{a}{\sigma} \right) \right]$$

Όπου

$$z(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp \left(-\frac{1}{2} x^2 \right)$$

$$F(x) = \int_{-\infty}^x z(y) dy \quad (23)$$

$$\mathcal{F}(x) = \int_{-\infty}^x F(y) dy = xF(x) + z(x)$$

Το πρόβλημα είναι η εκτίμηση των παραμέτρων d_0 , a και σ από τις παρατηρούμενες αποστάσεις. Με κλασικό τρόπο, αμερόληπτες εκτιμήσεις των παραμέτρων d_0 , a και σ μπορούν να βρεθούν με τη χρήση αυτών των τύπων και την αρχή μέγιστων πιθανοτήτων. Αυτή είναι μία πολύ χρονοβόρα διαδικασία, και απλούστερες και ταχύτερες εκτιμήσεις των παραμέτρων που είναι ελαφρώς μεροληπτικές χρησιμοποιούνται στην πραγματικότητα από την Unmix. Έστω $f(x)$ η εμπειρική αθροιστική συνάρτηση κατανομής των αποστάσεων, τότε, οι εκτιμήσεις των παραμέτρων d_0 , a και σ δίνονται ως εξής:

$$a' = 20(f^{-1}(0.25) - f^{-1}(0.20))$$

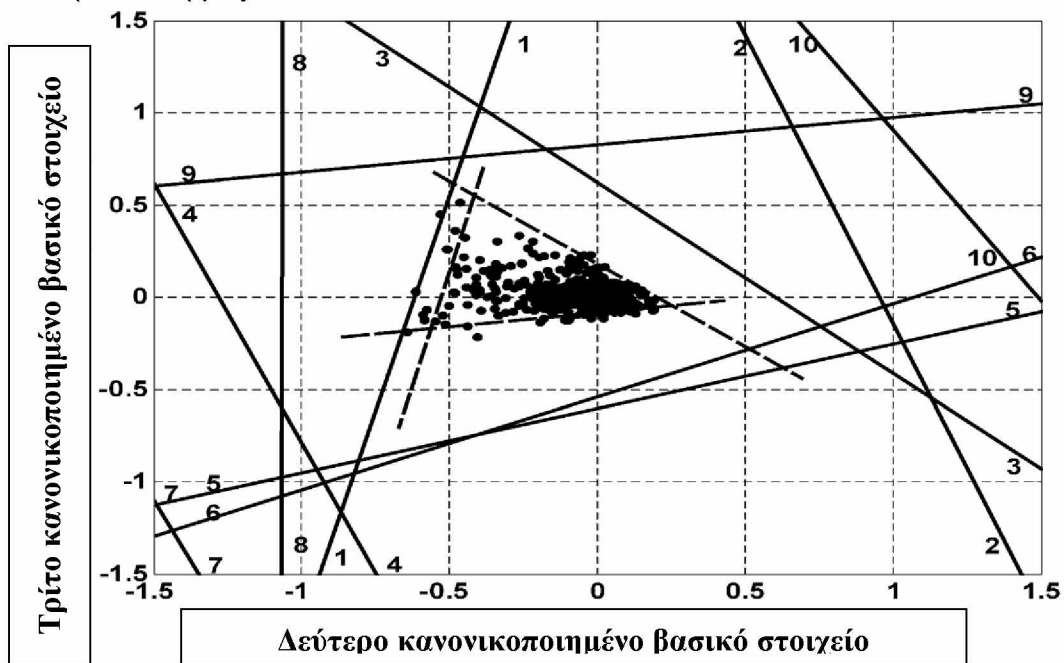
$$d'_0 = f^{-1}(0.20) - 0.2a'$$

$$\sigma' = \sqrt{2\pi} f(d'_0) a' \quad (24)$$

Στην πράξη, αυτοί οι τύποι συγκρίνονται καλά με τις άμεσες εκτιμήσεις των μέγιστων πιθανοτήτων και παρουσιάζουν ελάχιστη μεροληψία. Στην πραγματικότητα, το Unmix απαιτεί μόνο d_0 , το οποίο ορίζει ακριβώς πού βρίσκεται η άκρη, αλλά είναι απαραίτητο να εκτιμηθούν άλλες παράμετροι για να βρεθεί το d_0 . Οι παραπάνω υπολογισμοί

εξαρτώνται μόνο από τις αποστάσεις των σημείων από την ευθεία (ή υπερεπίπεδο) που διέρχεται από την αρχή των αξόνων και είναι παράλληλη με την ακμή, και συνεπώς είναι οι ίδιοι είτε για 2 διαστάσεις είτε για N διαστάσεις.

Η εφαρμογή αυτών των μεθόδων στα δεδομένα του Σχήματος 14 δίνει τις τρεις ακμές που φαίνονται στο Σχήμα 17. Εξαιτίας των επιπτώσεων των σφαλμάτων, ορισμένα από τα σημεία βρίσκονται εκτός των ακμών. Αξίζει να επισημανθεί ότι η αδύναμη ακμή, η οποία είναι παράλληλη προς τη γραμμή με την ένδειξη 1, δεν είναι πραγματική. Το είδος 1 είναι ιχνηλάτης (έχει μόνο μία πηγή) και επομένως η γραμμή με την ένδειξη 1 είναι η πραγματική ακμή. Προφανώς, είναι σημαντικό και χρήσιμο να γνωρίζουμε αν ένα είδος είναι ιχνηλάτης. Ωστόσο, ο αλγόριθμος εύρεσης ακμών που δίνεται παραπάνω, βρίσκει μια ακμή που είναι παράλληλη με την πραγματική ακμή, ακόμη κι αν έχουμε λίγα μόνο σημεία στη διάθεσή μας.



Σχήμα 17: Οι σύντομες διακεκομμένες γραμμές είναι οι ακμές των δεδομένων που βρέθηκαν από τον αλγόριθμο *Unmix*.

Παρακάτω παρουσιάζεται ο πίνακας 8 των πραγματικών συνιστωσών πηγών καθώς και των μέσων τιμών των δεδομένων μαζί με τα σφάλματα.

Πίνακας 8: Πραγματικές συνιστώσες πηγών που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των προσομοιωμένων δεδομένων και μέσες τιμές των δεδομένων, συμπεριλαμβανομένων των σφαλμάτων

	Πηγή 1	Πηγή 2	Πηγή 3	Μέση τιμή
<i>VOC1</i>	0.1067	0	0	21.3152
<i>VOC2</i>	0.1135	0.1348	0.15	48.5921
<i>VOC3</i>	0.1148	0.0752	0.216	44.0249
<i>VOC4</i>	0.1234	0.077	0.0172	30.0738
<i>VOC5</i>	0.0187	0.0476	0.0124	7.2803
<i>VOC6</i>	0.05	0.1471	0.0409	21.0724
<i>VOC7</i>	0.1026	0.0736	0.0237	26.5865
<i>VOC8</i>	0.1294	0.0397	0.0208	30.1062
<i>VOC9</i>	0.0938	0.0135	0.0421	23.6039
<i>Σύνολο</i>	200	48.34	99.99	348.1426

Η παραπάνω μέθοδος περιγράφει πλήρως τον αλγόριθμο που χρησιμοποιείται από το Uhmix για την εύρεση ακμών στα δεδομένα. Αυτές οι ακμές χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για τον υπολογισμό των κορυφών, οι οποίες χρησιμοποιούνται για να προκύψουν οι συνιστώσες και οι συνεισφορές των πηγών, όπως φαίνεται παρακάτω.

5.6.5 Υπολογισμός συνεισφορών και συνιστωσών πηγών

Εάν ο αριθμός των πηγών στο μοντέλο είναι N , τότε, οι N ακμές που βρέθηκαν με τις παραπάνω μεθόδους δίνονται από τη σχέση:

$$f_{i2}x_2 + \dots + f_{iN}x_N = 1, i = 1, \dots, N \quad (25)$$

Οι μεταβλητές x_2, \dots, x_N βρίσκονται στον $(N - 1)$ διάστατο χώρο των κανονικοποιημένων κύριων συνιστωσών που περιγράφονται στην προηγούμενη ενότητα. Πρόκειται για N εξισώσεις με $N-1$ αγνώστους. Οι κορυφές της simplex δίνονται από τη λύση των N υποσυνόλων αυτών των εξισώσεων που λαμβάνονται $N-1$ κάθε φορά. Έστω ότι οι

κορυφές αυτές δίνονται από $(x_{2i}, \dots, x_{Ni})^T$, $i = 1, \dots, N$. Επειδή αυτές τα σημεία βρίσκονται στο υπερεπίπεδο που ορίζεται από το $x_1 \equiv 1$, οι συντεταγμένες των κορυφών στον αρχικό χώρο V είναι $p_i = (1, x_{2i}, \dots, x_{Ni})^T$, $i = 1, \dots, N$. Έστω P ένας $N \times N$ πίνακας με αυτά τα σημεία ως στήλες, τότε, οι συνιστώσες πηγών (μέχρι μια πολλαπλασιαστική σταθερά) δίνονται από την εξίσωση:

$$\tilde{A} = MV_N P \quad (26)$$

όπου V_N δίνεται στην εξίσωση (16) και M είναι ο διαγώνιος πίνακας $m \times m$ με τους μέσους όρους των ειδών στη διαγώνιο. Στη συνέχεια, υπολογίζονται οι πολλαπλασιαστικές σταθερές που απαιτούνται για τον πολλαπλασιασμό της εξίσωσης (26), έτσι ώστε τα αθροίσματα των γραμμών του πίνακα των εκτιμώμενων συνιστωσών πηγών να είναι μια προσαρμογή ελάχιστων τετραγώνων στη μέση τιμή των ειδών. Το σταθερό διάνυσμα w διαστάσεων $N \times 1$ δίνεται από τον τύπο ελάχιστων τετραγώνων:

$$w = (\tilde{A}^T \tilde{A})^{-1} \tilde{A}^T \text{diag}(M) \quad (27)$$

όπου $\text{diag}(M)$ είναι το διάνυσμα των μέσων όρων των ειδών, δηλαδή, η διαγώνιος του M . Οι τελικές συνιστώσες πηγών δίνονται από τη σχέση:

$$\hat{A} = \tilde{A}W = MV_N PW \quad (28)$$

όπου W είναι ένας διαγώνιος πίνακας $N \times N$ με το διάνυσμα w στη διαγώνιο. Οι εκτιμώμενες συνιστώσες και συνεισφορές πηγών μπορούν στη συνέχεια να κανονικοποιηθούν στη συνολική μάζα, για να προκύψει η συνήθης εκδοχή του κλάσματος μάζας των συνιστωσών των πηγών. Οι συνιστώσες πηγών εκτιμώνται ως εξής:

$$\hat{S} = U_N D_N P^{-1} W^{-1} \quad (29)$$

Η εξίσωση αυτή προκύπτει ως εξής. Από το μοντέλο χημικού ισοζυγίου μάζας (Εξίσωση 14) και τις Εξισώσεις (26) - (28), έχουμε:

$$C_N = \hat{S}\hat{A}^T = \hat{S}(MV_N PW)^T = \hat{S}WPV_N^T M \quad (30)$$

$$C_N M^{-1} = C'_N = \hat{S}WPV_N^T$$

Αλλά, από την εξίσωση (16) ισχύει: $C'_N = U_N D_N V_N^T$.

Αντικαθιστώντας στην Εξίσωση (30) και λύνοντας ως προς \hat{S} προκύπτει το αποτέλεσμα της Εξίσωσης (29).

5.6.6 Παράδειγμα

Το μοντέλο Unmix περιλαμβάνει ένα σύνολο προσομοιωμένων δεδομένων το οποίο χρησιμοποιείται ως παράδειγμα στο Εγχειρίδιο Χρήστη του Unmix (Henry, 1999).

Πίνακας 9: Μοναδικές τιμές και εκτιμώμενος λόγος πραγματικής μέτρησης προς σφάλμα για τα προσομοιωμένα δεδομένα

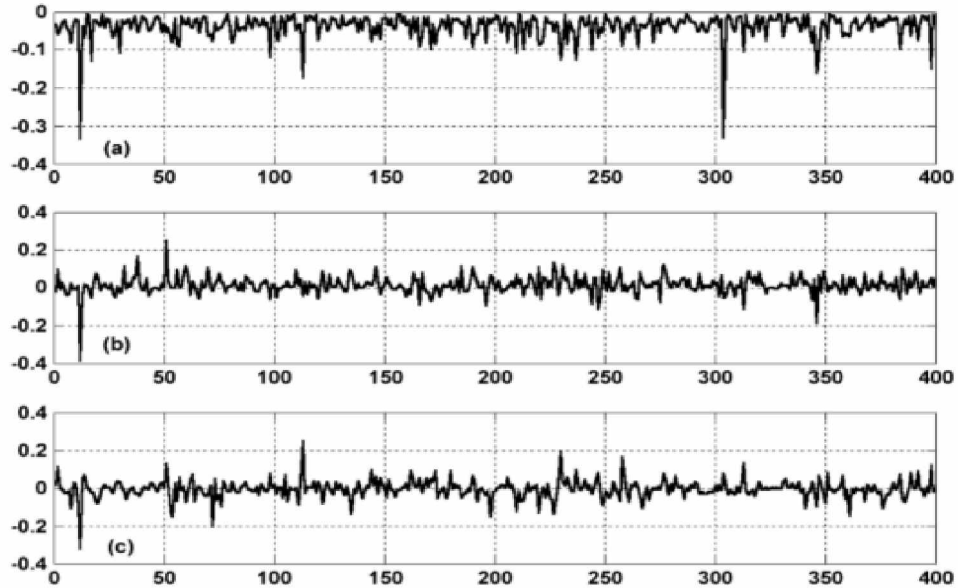
Συστατικό	Μοναδικές τιμές	Πραγματική Μέτρηση/Σφάλμα
1	86.2402	710.7458
2	9.5508	12.6817
3	5.3674	5.4175
4	2.9367	1.2459
5	2.1457	0.6671
6	2.0079	0.4806
7	1.918	0.3674
8	1.7919	0.3452
9	1.7388	0.3213
10	1.6884	0.5446

Πίνακας 10: Οι τρεις πρώτες κύριες συνιστώσες των κανονικοποιημένων υπάρχοντων δεδομένων και οι συντελεστές των γραμμών στις οποίες κάθε είδος είναι 0 όπως στην εξίσωση (18).

	v_1	v_2	v_3	$-v_2/v_1$	$-v_3/v_1$
1	-0.3402	-0.5502	0.1175	-1.61728	0.345385
2	-0.3012	0.3153	0.1008	1.046813	0.334661
3	-0.3013	0.5021	0.4846	1.666445	1.608364
4	-0.3288	-0.2565	-0.0915	-0.78011	-0.27828
5	-0.3074	0.1782	-0.511	0.579701	-1.66233
6	-0.2993	0.279	-0.5527	0.932175	-1.84664
7	-0.3239	-0.1676	-0.0654	-0.51744	-0.20191
8	-0.3321	-0.3111	0.0005	-0.93677	0.001506
9	-0.3188	-0.0574	0.3869	-0.18005	1.213614
10	-0.3062	0.2055	0.1108	0.67113	0.361855

Τα δεδομένα αποτελούνται από 400 παρατηρήσεις 10 πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) που παράγονται από τις πραγματικές συνιστώσες πηγών που δίνονται στον Πίνακα 8, πολλαπλασιασμένες με τις συνεισφορές των πηγών. Τέλος, στα προσομοιωμένα δεδομένα παρατηρείται απόκλιση της τάξεως 8% λόγω σφάλματος κανονικοποίησης. Το δεδομένα κανονικοποιήθηκαν έτσι ώστε όλα τα είδη να έχουν μέσο όρο 1. Οι μοναδιαίες τιμές των κανονικοποιημένων δεδομένων δίνονται στον Πίνακα 9, μαζί με τον λόγο πραγματικής μέτρησης προς το σφάλμα ο οποίος υπολογίστηκε από το Umix για κάθε κύρια συνιστώσα. Μόνο οι πρώτες τρεις έχουν τιμές μεγαλύτερες από 2 και συνεπώς μόνο οι πρώτες τρεις συνιστώσες θα χρησιμοποιηθούν. Χρησιμοποιώντας την Εξίσωση (16), οι τιμές του D_3 είναι οι τρεις πρώτες μοναδιαίες τιμές του Πίνακα 9. Οι τιμές των αντίστοιχων συνιστωσών είναι η στήλη V_3 και βρίσκονται στον Πίνακα 10. Οι αντίστοιχες τιμές του πίνακα U_3 φαίνονται στο Σχήμα 18. Τα σημεία που

υπολογίζονται από τον U_3 με την εξίσωση (17) είναι αυτά που απεικονίζονται στο Σχήμα 14.



Σχήμα 18: Τιμές των τριών πρώτων στηλών του πίνακα U_3 : (a) στήλη 1, (b) στήλη 2, (c) στήλη 3

Το Unmix βρίσκει τρεις ακμές που αντιστοιχούν στις τρεις κορυφές του Σχήματος 16. Αυτές απεικονίζονται στο Σχήμα 17. Ωστόσο, η μία ακμή που είναι παράλληλη προς τη γραμμή με την ένδειξη 1 είναι μια αδύναμη ακμή, καθώς έχει χαμηλό δείκτη σημαντικότητας και υποστηρίζεται μόνο από τη διασπορά των σημείων. Στην πραγματικότητα, αυτή η ακμή δε θα χρησιμοποιηθεί για την εύρεση σε υπολογισμούς. Η VOC1 θεωρείται ότι είναι ιχνηλάτης για μία από τις πηγές, που σημαίνει ότι οι άλλες δύο εκπομπές των πηγών δεν περιέχουν VOC1. Σε αυτή την περίπτωση, η γραμμή με την ένδειξη 1, η οποία αντιπροσωπεύει όλα τα σημεία στα οποία η VOC1 είναι 0, πρέπει να είναι ακμή. Οι ακόλουθοι υπολογισμοί χρησιμοποιούν τις δύο ισχυρές ακμές των δεδομένων και τις ακμές που ορίζονται από τη γραμμή για την VOC1. Οι εξισώσεις αυτών των ακμών είναι οι εξής:

$$\begin{aligned}
-1.6173x_1 + 0.3454x_2 &= 1 \\
2.0010x_1 - 10.5228x_2 &= 1 \quad (31) \\
5.5502x_1 + 5.9086x_2 &= 1
\end{aligned}$$

Λύνοντας αυτές τις εξισώσεις ανά δύο κάθε φορά, προκύπτουν τρεις κορυφές $(0,2340, 0,0505)^T$, $(0,4849, 0,6248)^T$ και $(0,6657, 0,2216)^T$, και συνεπώς το P στην εξίσωση (26) δίνεται από:

$$P = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 0.2340 & -0.4849 & -0.6657 \\ -0.0505 & 0.6248 & -0.2216 \end{bmatrix} \quad (32)$$

Χρησιμοποιώντας αυτό μαζί με τη στήλη V_3 από τον Πίνακα 10 και τις μέσες τιμές από τον Πίνακα 8, οι εξισώσεις (26) - (28) δίνουν την τελική εκτίμηση των συνιστωσών των πηγών, η οποία φαίνεται στον Πίνακα 11. Οι αβεβαιότητες στον Πίνακα 11 υπολογίζονται από το Unmix με τη χρήση μιας διαδικασίας bootstrap¹⁴ πραγματοποιώντας 100 δειγματοληψίες δεδομένων. Η τελευταία στήλη του Πίνακα 11 δείχνει ότι η απόκλιση των υπολογισμένων συνιστωσών πηγής από την πραγματική είναι πάντοτε μικρότερη από το διπλάσιο της εκτιμώμενης αβεβαιότητας.

Πίνακας 11: Συνιστώσες Πηγών και αβεβαιότητες υπολογισμένες από το Unmix

	Προσέγγιση	1r	(Υπολογισμένη - Πραγματική)/ r
<i>Πηγή 1</i>			
VOC1	0.1103	0.0066	0.545
VOC2	0.1115	0.004	-0.500
VOC3	0.1102	0.009	-0.511
VOC4	0.1259	0.007	0.357
VOC5	0.019	0.0009	0.333

¹⁴ Μία τεχνική φόρτωσης ενός προγράμματος σε έναν υπολογιστή μέσω λίγων αρχικών οδηγιών που επιτρέπουν την εισαγωγή του υπόλοιπου προγράμματος από μια συσκευή εισόδου.

VOC6	0.0473	0.003	-0.900
VOC7	0.1042	0.0049	0.327
VOC8	0.1328	0.0073	0.466
VOC9	0.0905	0.0043	-0.767
Σύνολο	192.7451	15.3198	-0.474
<i>Πηγή 2</i>			
VOC1	0	0	
VOC2	0.1469	0.0183	0.661
VOC3	0.1004	0.0197	1.279
VOC4	0.0671	0.0129	-0.767
VOC5	0.0443	0.0057	-0.579
VOC6	0.1402	0.0167	-0.413
VOC7	0.0643	0.0098	-0.949
VOC8	0.0465	0.009	0.755
VOC9	0.0099	0.0061	-0.590
Σύνολο	49.9011	10.6721	0.146
<i>Πηγή 3</i>			
VOC1	0	0	
VOC2	0.1443	0.0072	-0.792
VOC3	0.2218	0.0121	0.479
VOC4	0.0255	0.0063	1.317

VOC5	0.014	0.0016	1.000
VOC6	0.0469	0.0049	1.22
VOC7	0.0323	0.0051	1.686
VOC8	0.0231	0.0041	0.561
VOC9	0.0531	0.0076	1.447
Σύνολο	103.1738	12.9718	0.245

Οι συνεισφορές των πηγών υπολογίζονται από την Εξίσωση (29). Όπως είναι αναμενόμενο, η μικρότερη πηγή παρουσιάζει τη μεγαλύτερη απόκλιση μεταξύ των πραγματικών και των υπολογισμένων συνεισφορών των πηγών με το r^2 να είναι 0,910. Η τιμή r^2 για τη μεγαλύτερη πηγή είναι 0,996 και για τη μεσαία πηγή είναι 0,946. Με τόσο υψηλές τιμές r^2 , δεν υπάρχει λόγος να παρουσιάσουμε τα διαγράμματα των πραγματικών έναντι των υπολογισμένων συνεισφορών των πηγών.

5.6.7 Συζήτηση

Η επιτυχία του Unmix στο απλό παράδειγμα με τα προσομοιωμένα δεδομένα που παρατίθεται παραπάνω είναι ενθαρρυντική, αλλά δεν αποδεικνύει ότι το Unmix θα είναι επιτυχές όταν εφαρμόζεται σε δεδομένα του πραγματικού κόσμου. Ωστόσο, το Unmix απέδειξε την ικανότητά του να χειρίζεται πολλούς τύπους δεδομένων συνιστωσών. Μια πρόιμη έκδοση του Unmix εφαρμόστηκε σε δεδομένα VOC από μια τοποθεσία κοντά στο κανάλι πλοίων του Χιούστον (Henry, Spiegelman, Collins & Park, 1997). Το Unmix έχει εφαρμοστεί σε δεδομένα συνιστωσών σωματιδίων (ρύπους), τα οποία συλλέχθηκαν κοντά σε μια μεγάλη ενιαία πηγή (Willis & Ellenson, 2001) και σε ένα μεγάλο σύνολο δεδομένων συνιστωσών σωματιδίων (ρύπων) που συλλέχθηκαν σε αστική περιοχή (Lewis, Norris & Henry, 2001).

Ο αλγόριθμος εύρεσης ακμών που αναπτύχθηκε από το Unmix είναι εντελώς γενικός και μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε σύνολο σημείων σε χώρο αυθαίρετης διάστασης. Ο ίδιος ο Unmix μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιοδήποτε πρόβλημα στο οποίο τα

δεδομένα είναι ένα κυρτός συνδυασμός υποκείμενων παραγόντων. Ο μόνος περιορισμός είναι ότι τα δεδομένα πρέπει να είναι αυστηρά θετικά. Ωστόσο, οποιαδήποτε δεδομένα μπορούν να προσαρμοστούν σε αυτή τη συνθήκη, προσθέτοντας απλώς την ίδια σταθερά στο σύνολο των δεδομένων. Με αυτόν τον τρόπο, το Unmix μπορεί να εφαρμοστεί στην αποσυμπύεση φασμάτων και σε άλλα κλασικά χημειομετρικά προβλήματα. Η ανάλυση πολυφασματικών παρατηρήσεων απομακρυσμένης ανίχνευσης είναι μια άλλη πιθανή εφαρμογή εκτός από την ποιότητα του αέρα.

Το Unmix είναι διαθέσιμο σε δύο πακέτα. Η έκδοση 2.3 του Unmix για Windows κυκλοφόρησε από το U.S. Environmental Protection Agency και είναι διαθέσιμη κατόπιν ζήτησης. Η τελευταία έκδοση θα τρέχει σε οποιαδήποτε πλατφόρμα που τρέχει το Matlab, συμπεριλαμβανομένων του Linux και άλλων εκδόσεων του Unix.

6. Αποτελέσματα επιμερισμού πηγών αιωρούμενων σωματιδίων

6.1 Εισαγωγή

Ο επιμερισμός πηγών αέριων ρύπων καθώς και η καταμέτρησή τους αποτελούν βασικό κομμάτι της ανάπτυξης σχεδίων ελέγχου της ποιότητας του αέρα. Αυτά τα σχέδια υλοποιούνται μέσω διατάξεων και άλλων μέτρων, όπως οι επιδοτήσεις για τους ελέγχους. Επιπροσθέτως, οι μεταβαλλόμενες οικονομικές συνθήκες ενδέχεται επίσης να επηρεάσουν τις εκπομπές πηγών πρόδρομων ειδών σωματιδίων, όπως οξείδια του αζώτου (NO_x) και διοξείδιο του θείου (SO_2), τα οποία θα σχηματίσουν νιτρικά και θειικά σωματίδια διαμέσου της ατμοσφαιρικής οξείδωσης. Για παράδειγμα, το χαμηλό κόστος φυσικού αερίου εκτόπισε σημαντική ποσότητα άνθρακα στις Ηνωμένες Πολιτείες που χρησιμοποιούνταν για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Πρόσφατες συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων υποδηλώνουν ότι η οικονομία αλλά και η πολιτική έχουν επιφέρει βελτίωση της ποιότητας του αέρα (Squizzato. et al., 2018a). Ο επιμερισμός πηγών μπορεί να συμβάλλει στον καθορισμό του εάν και κατά πόσον η εφαρμογή πολιτικής και/ή οι οικονομικοί παράγοντες έχουν όντως αλλάξει το σύνολο των πηγών που συνεισφέρουν στη ρύπανση που μετρήθηκε (Squizzato. et al., 2018b). Οι συγκεντρώσεις αιωρούμενων σωματιδίων (PM) που προκύπτουν ανά πηγή δύναται στην συνέχεια να χρησιμοποιηθούν σε μελέτες σχετικά με τις συνέπειές τους στην υγεία καθώς και στον προσδιορισμό εκείνων των πηγών που σχετίζονται με τις περισσότερο δυσμενείς επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό (Rich et al., 2019; Croft et al., 2020; Horke et al., 2020). Η πλειοψηφία των μελετών επιμερισμού πηγών αφορούν τα σωματίδια $\text{PM}_{2.5}$ (σωματίδια με διάμετρο $\leq 2,5 \mu\text{m}$) και PM_{10} (σωματίδια με διάμετρο $\leq 10 \mu\text{m}$).

Οι μετρήσεις εκπομπών αιωρούμενων σωματιδίων δεν έχουν πραγματοποιηθεί εκτενώς στην Ευρώπη. Ως εκ τούτου, λήφθηκαν υπόψη δεδομένα περιβάλλοντος με τη χρήση μεθόδων όπως η παραγοντοποίηση θετικής μήτρας (PMF) (<https://source-apportionment.jrc.ec.europa.eu/Specieurope/index.aspx>). Με πρωτοβουλία του Συλλογικού Κέντρου Ερευνών της Ευρωπαϊκής Ένωσης στην Ίσπρα, έχουν εκπονηθεί υποδείξεις για τον τρόπο διεξαγωγής μελετών επιμερισμού πηγών (Belis. et al., 2019;

Thunis. et al., 2020) και για παρόμοιες μελέτες (Hopke. et al., 2006; Belis. et al., 2015; Belis. et al., 2020) για την επιβεβαίωση αυτών των μεθόδων σε όλη την Ευρώπη.

Στην Κίνα, τα προφίλ των πηγών που μετρήθηκαν από το 1987 έως το 2017 είναι διαθέσιμα στη διεύθυνση <https://doi.org/10.5194/acp-19-3223-2019>. Επιπλέον, τα χαρακτηριστικά πηγής κατατέθηκαν στο αποθετήριο δεδομένων Mendeley και μπορούν να ληφθούν από τη διεύθυνση <https://data.mendeley.com/datasets/x8dfshjt9j/2>. Το 2013, το σχέδιο δράσης για την πρόληψη και τον έλεγχο της ατμοσφαιρικής ρύπανσης δημοσιεύθηκε από το Κρατικό Συμβούλιο της Κίνας στο πλαίσιο της εφαρμογής του 13ου πενταετούς σχεδίου. Από το 2013, υπήρξαν μια σειρά ερευνητικών πρωτοβουλιών για τη βελτίωση της ποιότητας του αέρα μέσω της αποτελεσματικότερης χρήσης του καταμερισμού των πηγών, συμπεριλαμβανομένης της εκ νέου απαίτησης να διεξαχθούν μελέτες καταμερισμού σε 35 μεγαλουπόλεις. Μέσω των εθνικών βασικών ερευνητικών προγραμμάτων και των σχετικών καθοδηγητικών εγγράφων, έχουν ολοκληρωθεί καταμερισμοί σε N=40 πόλεις. Ωστόσο, δεν έχει δημοσιευθεί όλη αυτή η εργασία στην επιστημονική βιβλιογραφία και μπορεί να δημοσιευθεί σύντομα, καθώς θα διατίθενται περισσότερα δεδομένα, δεδομένων των συνεχιζόμενων προσπαθειών για την επαναρρύθμιση της σωματιδιακής ρύπανσης στην Κίνα και την τεκμηρίωση των συνεπαγόμενων αλλαγών στις συγκεντρώσεις και τις συνεισφορές των πηγών.

Εργαλεία όπως η παραγοντοποίηση θετικών μητρών (PMF), το χημικό ισοζύγιο μάζας (CMB) και το Unmix έχουν γίνει άμεσα διαθέσιμα. Αυτές οι μέθοδοι έχουν χρησιμοποιηθεί εκτενώς σε διάφορες μελέτες και εξετάστηκαν από τον Hopke (2016). Μπορούν να μεταφορτωθούν από τον ιστότοπο της U.S. EPA και να χρησιμοποιηθούν χωρίς κόστος (<https://www3.epa.gov/scram001/receptorindex.htm>). Είναι διαθέσιμες συλλογές χαρακτηριστικών πηγών για τις Ηνωμένες Πολιτείες, την Ευρώπη και την Κίνα. Τα μετρούμενα προφίλ των ΗΠΑ συγκεντρώνονται στη βάση δεδομένων Speciate (<https://www.epa.gov/air-emissions-modeling/speciate>). Η PMF και οι συναφείς μέθοδοι μη αρνητικών ελάχιστων τετραγώνων έχουν γίνει οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μέθοδοι λόγω της περιορισμένης διαθεσιμότητας ενημερωμένων, τοπικά σχετικών προφίλ πηγών στο μεγαλύτερο μέρος του κόσμου.

Δεδομένης της ανάγκης για τέτοιες μελέτες και των πόρων για τη διεξαγωγή τους, έχει αυξηθεί ο αριθμός των μελετών κατανομής πηγών σε όλο τον κόσμο. Οι Karagulian et.al. (2015) συγκέντρωσαν και εξέτασαν όλες τις μελέτες καταμερισμού πηγών που δημοσιεύθηκαν έως τον Αύγουστο του 2014. Σημαντικές προσπάθειες έχουν επίσης καταβληθεί για τη διενέργεια επιμερισμού πηγών σε όλες τις μεγάλες πόλεις της Κίνας, αρχής γενομένης από το 2013, με ένα αρχικό εκπαιδευτικό εργαστήριο που πραγματοποιήθηκε το 2014 (<https://cleanairasia.org/node12387/>) και ακολούθησαν αρκετές άλλες για τις τοπικές αρχές. Έτσι, έχουν γίνει πολλές μελέτες σε όλη την Ευρώπη και την Κίνα, εκτός από τις συνεχιζόμενες εργασίες στη Βόρεια Αμερική, που πραγματοποιήθηκαν τα τελευταία 5 χρόνια. Ξεκινούν επίσης περισσότερες προσπάθειες σε άλλες χώρες για να αξιοποιήσουν τις εφαρμογές πηγών για την υποστήριξη των προσπαθειών τους για τη διαχείριση της ποιότητας του αέρα. Για την υποστήριξη αυτών των προσπαθειών, έχει αναπτυχθεί μια νέα βάση δεδομένων με τα έγγραφα που αναφέρουν κατανομές πηγών PM με βάση τα δεδομένα σύνθεσης που έχουν δημοσιευθεί από το τελευταίο τρίμηνο του 2014. Τα αποτελέσματα στα λογιστικά φύλλα που παρέχονται στα αρχεία συμπληρωματικού υλικού συγκεντρώθηκαν, αναθεωρήθηκαν και ανακτήθηκαν για την παρούσα εργασία. Παρουσιάζονται η προσέγγιση και τα συνοπτικά αποτελέσματα που περιγράφουν τις τρέχουσες γνωστές κατανομές των PM_{2.5} και PM₁₀ από όλο τον κόσμο με τη χρήση μοντέλων υποδοχής και πεπερασμένων δεδομένων σύστασης των PM του περιβάλλοντος.

6.2 Μέθοδοι

Για την έναρξη της εργασίας, πραγματοποιήθηκαν αναζητήσεις στο Web of Science, SCOPUS και Google Scholar με τις λέξεις-κλειδιά: source apportionment, chemical mass balance, positive matrix factorization, particulate matter, PM_{2.5}, PM₁₀, and ambient PM. Στη συνέχεια, κάθε περίπτωση εξετάστηκε για να διαπιστωθεί τι καταμερίστηκε και αν παρείχε ποσοτικά αποτελέσματα στα οποία οι συγκεντρώσεις των PM αντιστοιχούσαν σε συγκεκριμένους τύπους πηγών. Κατά την αξιολόγηση αυτή, διαπιστώθηκε ότι πολλές από τις δημοσιευμένες έρευνες δεν παρείχαν πάντα σημαντικές λεπτομέρειες της μελέτης τους. Τα στοιχεία που συνήθως παραλείπονταν περιλάμβαναν τις μέσες μετρούμενες τιμές για την παράμετρο που επιμεριζόταν, τις συγκεκριμένες τοποθεσίες των θέσεων

δειγματοληψίας, την πραγματική περίοδο της εκστρατείας δειγματοληψίας περιβάλλοντος, τον συνολικό αριθμό δειγμάτων και τις λεπτομέρειες της εφαρμογής των μεθόδων επιμερισμού. Για παράδειγμα, οι Brown et al. (2015) παρέχουν χρήσιμες οδηγίες σχετικά με το τι πρέπει να αναφέρεται για κάθε ανάλυση PMF. Σε πολλές περιπτώσεις, οι επιμερισμοί παρασχέθηκαν μόνο ως γραφήματα πίτας ή ραβδογράμματα χωρίς πίνακα με τις συνεισφορές μάζας ή % των αναγνωρισμένων πηγών. Σε ορισμένες περιπτώσεις, οι τιμές εκτιμήθηκαν με ψηφιοποίηση των γραφημάτων με τη χρήση του Un-Scan-It (V7).

6.3 Αποτελέσματα και συζήτηση

6.3.1 Πεδίο εφαρμογής της μελέτης

Ο Πίνακας 12 παρουσιάζει συνοπτικούς αριθμούς για τα αναγνωρισμένα αρχεία καταγραφής των πηγών και τον αριθμό των συγκεκριμένων πηγών που εντοπίστηκαν για τα PM_{2.5} και PM₁₀. Οι τοποθεσίες στις οποίες συλλέχθηκαν δείγματα εμφανίζονται στο Σχήμα 19. Στον Πίνακα 12 ο κατάλογος των διάφορων πηγών διευρύνθηκε από αυτόν των Karagulian et al. (2015), δεδομένου ότι σε πιο πρόσφατες έρευνες έχουν αναφερθεί πιο λεπτομερείς αποτυπώσεις πηγών. Προστέθηκαν σχόλια για να αποσαφηνιστεί ποιες ήταν οι συγκεκριμένες κατανομές για μεμονωμένες δημοσιεύσεις.

Πίνακας 12: Σύνοψη επιμερισμού πηγών σωματιδίων

	PM	Βαρέα Μέταλλα	Υδατοδιαλυτά Είδη	Ανθρακούχα Είδη
<i>Δεδομένα</i>				
Αρ. Δημοσιεύσεων	414	20	11	25
Αρ. Χωρών	58	2	2	7
Αρ. Τιμών PM ₁₀	243	4	1	8
Αρ. Τιμών PM _{2.5}	564	25	14	40
Αρ. Τιμών OC	–	–	–	37
Αρ. Τιμών EC	–	–	–	17
<i>Είδος Πηγής – PM_{2.5}</i>				

Θεικό άλας	300	0	0	1
Νιτρικό Ανιόν	282	1	1	1
Μίξη SIA	186	21	6	–
Δευτερείον οργανικό	–	–	–	9
Φυτικά Υπολείμματα	–	–	–	25
Θαλασσινό αλάτι	240	23	3	–
Σκόνη	510	22	14	23
Κυκλοφορία	507	21	2	50
Πετρέλαιο	0	0	0	27
Βιομηχανία	272	0	7	0
Καύση Βιομάζας	384	0	9	38
Καύση άνθρακα	363	1	5	28
Σπιτικό μαγείρεμα	–	–	–	7
Άλλα (απροσδιόριστα-ανθρώπινος παράγοντας)	332	0	2	25
Είδος Πηγής – PM₁₀				
Θεικό άλας	116	0	0	0
Νιτρικό Ανιόν	102	0	0	0
Μίξη SIA	43	2	1	–
Θαλασσινό αλάτι	157	2	0	0
Σκόνη	182	2	1	2
Κυκλοφορία	183	0	0	2
Πετρέλαιο	106	1	1	4
Βιομηχανία	116	1	1	-
Καύση Βιομάζας	112	0	0	2
Καύση άνθρακα	101	0	0	3
Λοιπά (απροσδιόριστα-ανθρώπινος παράγοντας)	119	–	–	0

Εκτός από την κατανομή της μάζας των PM, επιπρόσθετα αποτελέσματα έχουν προκύψει για τα βαρέα (τοξικά) μέταλλα, τα υδροδιαλυτά είδη και τα ανθρακούχα είδη. Στην περίπτωση των βαρέων μετάλλων και των υδροδιαλυτών ειδών, ορισμένες από τις έρευνες επιχειρούν να κατανεύμουν τη μάζα των PM ακόμη και αν λείπουν τα είδη, όπως το ανθρακούχο συστατικό, και αντιπροσωπεύουν ένα σημαντικό κλάσμα της μάζας των PM. Σε γενικές γραμμές, οι αναλύσεις των ανθρακούχων ειδών (οργανικός άνθρακας (OC) ή/και στοιχειακός άνθρακας (EC)) καταλόγιζαν μόνο τον OC ή/και τον EC και δεν ανέφεραν αναλογίες των συγκεντρώσεων μάζας των PM. Ένα υψηλότερο κλάσμα αυτών των επαναπροσδιορισμών σε σύγκριση με τις κατανομές των PM δεν ανέφερε τις μέσες τιμές των μετρούμενων συγκεντρώσεων OC ή EC.

Συνολικά, συμπεριλήφθηκαν 741 κατανομές PM από 414 δημοσιευμένες δημοσιεύσεις που κάλυπταν 401 διαφορετικές τοποθεσίες, 28 κατανομές μετάλλων σε 19 δημοσιεύσεις από 13 τοποθεσίες, 18 κατανομές υδροδιαλυτών ειδών σε 13 δημοσιεύσεις από 14 τοποθεσίες και 32 δημοσιεύσεις που ανέφεραν 70 κατανομές ανθρακούχων ειδών σε 42 τοποθεσίες. Οι δημοσιεύσεις αναφέρουν κατανομές που παρέχουν πληροφορίες για 1 έως 9 κατηγορίες πηγών. Στο Σχήμα 20 παρουσιάζονται οι κατανομές του αριθμού των αναλυόμενων πηγών για τα PM_{2,5} και τα PM₁₀. Κατά τη διάρκεια της περιόδου από το 2015 έως το 2019, ήταν διαθέσιμες περισσότερες αναφορές για τα PM_{2,5} από ό,τι για τα PM₁₀. Υπήρχαν δύο κορυφές στην κατανομή των PM_{2,5} με τις κατηγορίες πηγών 5 να έχουν τον μεγαλύτερο αριθμό αναφορών, αλλά σημαντικός αριθμός εγγράφων ανέφερε τύπους πηγών 6 έως 9. Πολλές από αυτές τις έρευνες ήταν μικρότερης διάρκειας και με προφανώς πιο περιορισμένο αριθμό δειγμάτων, με αποτέλεσμα να αναλύονται λιγότεροι τύποι πηγών. Για τα PM₁₀, ο αριθμός των αναφερόμενων τύπων πηγών αυξανόταν μέχρι τις 7 και μειωνόταν απότομα στις 8 και 9 πηγές.

Δεν πραγματοποιήθηκαν αξιολογήσεις της ποιότητας, όπως έγινε σε προηγούμενες έρευνες (Karagulian et al., 2015). Συμπεριλήφθηκαν όλες οι έρευνες που δημοσιεύθηκαν σε περιοδικά με κριτές. Είναι πολύ δύσκολο να αξιολογηθούν πραγματικά αυτές οι έρευνες, δεδομένης της συχνής έλλειψης βασικών λεπτομερειών, όπως ο αριθμός των δειγμάτων ή οι λεπτομέρειες της εφαρμογής της μεθόδου ή των μεθόδων καταμερισμού των πηγών. Υπάρχουν πολλές μελέτες που κάλυψαν μόνο σύντομες περιόδους με

σχετικά λίγα δείγματα και παρόλα αυτά χρησιμοποίησαν μεθόδους ανάλυσης παραγόντων όπως η PMF. Δεδομένου ότι τέτοιες μέθοδοι εξαρτώνται από την ύπαρξη σημείων "ακμής" (Henry, 2003) για να είναι σε θέση να αναλύσουν τις πηγές, οι μελέτες αυτές αναφέρουν γενικά μόνο λίγους τύπους πηγών και συχνά με μικτά αρχεία σύνθεσης. Ακόμη, εμφανίζονται μελέτες που χρησιμοποιούν μεθόδους βασισμένες σε ιδιοδιανύσματα, όπως η ανάλυση κύριων συνιστωσών (PCA) χωρίς επακόλουθη ανάλυση πολυγραμμικής παλινδρόμησης (MLR). Η PCA κατανέμει τη διακύμανση, συνήθως μετά την αφαίρεση των μέσων τιμών από την τιμή των μετρούμενων δεδομένων, και συνεπώς, δεν παρέχει ποσοτική κατανομή της μάζας. Πολλές από τις έρευνες με PCA χρησιμοποίησαν το ακατάλληλο κριτήριο της ιδιοτιμής N1 για τον αριθμό των διατηρούμενων παραγόντων, ενώ θα έπρεπε να χρησιμοποιήσουν τον αριθμό των παραγόντων που συνεισφέρουν στη συνολική διακύμανση N1 μετά την περιστροφή (Hopke, 1982). Ακόμα και με μια πολυγραμμική παλινδρόμηση ή μια μη κανονικοποιημένη λύση όπως στην ανάλυση κύριων συνιστωσών (APCA), οι αναλύσεις ιδιοδιανυσμάτων είναι ακατάλληλα εργαλεία για ετεροσκεδαστικά δεδομένα, όπως οι συγκεντρώσεις ειδών στα αιωρούμενα σωματίδια, δεδομένου ότι μια ανάλυση ιδιοδιανυσμάτων είναι στην πραγματικότητα μια μη σταθμισμένη προσαρμογή ελάχιστων τετραγώνων (Lawson and Hanson, 1974; Malinowski, 2002).

Αρκετά περιοδικά έχουν πλέον δηλώσει ότι δε θα εξετάζουν πλέον τα χειρόγραφα που χρησιμοποιούν την PCA ως κύρια προσέγγιση για την κατανομή των πηγών (Hopke, 2015; Hopke and Jaffe, 2020). Υπήρχαν 539 αναφερόμενα αποτελέσματα PMF. Ωστόσο, σε πολλές από τις δημοσιεύσεις, έλειπαν σημαντικές λεπτομέρειες των αναλύσεων PMF, συμπεριλαμβανομένης της μεθόδου για την εκτίμηση των αβεβαιοτήτων των σημείων δεδομένων, των κριτηρίων για την επιλογή του αριθμού των παραγόντων που θα διατηρηθούν, και για τις πιο πρόσφατες δημοσιεύσεις, η μη αναφορά των αποτελεσμάτων των αναλύσεων εκτόπισης (DISP), boot-strap (BS) και συνδυασμένων (BS-DISP), όπως προτείνεται από τους Brown et al. (2015).

Για τις περισσότερες από τις 89 μελέτες CMB, τα τοπικά, τρέχοντα προφίλ δεν μετρήθηκαν και βασίστηκαν σε υπάρχουσες θεματικές πηγές. Σε αυτές τις προσεγγίσεις, είναι δυνατόν να επιτευχθεί καλή προσαρμογή στα δεδομένα με λανθασμένα προφίλ και

έτσι να εκτιμηθούν λανθασμένες συνεισφορές πηγών. Οι Subramanian et al. (2006) παρέχουν μια πολύ χρήσιμη ανάλυση αυτού του προβλήματος στην εκτίμηση της συνεισφοράς των μηχανοκίνητων οχημάτων σε OC (οργανικό άνθρακα) και PM_{2.5} στο Pittsburgh. Έτσι, η προσπάθεια απόδοσης δεικτών ποιότητας στις δημοσιεύσεις θα περιείχε σημαντικές ποσότητες υποκειμενικών κρίσεων.



Σχήμα 19: Χάρτης που δείχνει τις τοποθεσίες των θέσεων δειγματοληψίας για τα PM_{2.5} (μπλε σημεία), τα PM₁₀ (κόκκινα σημεία) και τα συνδυασμένα PM_{2.5}/PM₁₀ (μοβ σημεία) που αναφέρονται στις δημοσιεύσεις που προσδιορίστηκαν για την κατανομή.

6.3.2 Τύποι πηγών

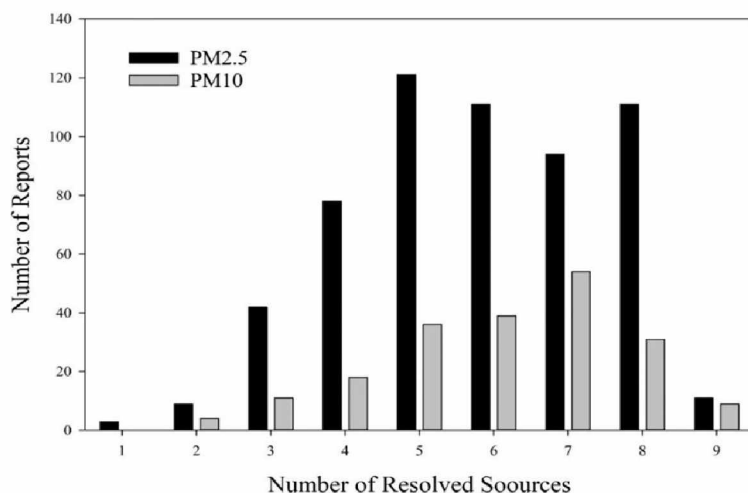
6.3.2. (α) Δευτερογενή ανόργανα είδη

Αναφέρθηκαν 3 τύποι ανόργανων πηγών: θειικά, νιτρικά και μικτά δευτερογενή ανόργανα αερολύματα (SIA). Τα θειικά και τα νιτρικά στα PM προκύπτουν συνήθως από την οξείδωση του SO₂ και του NO₂, αντίστοιχα. Οι εκπομπές SO₂ προέρχονται από την καύση ορυκτών καυσίμων που περιέχουν θείο, όπως ο άνθρακας και το υπολειμματικό πετρέλαιο, τα οποία συνήθως καίγονται σε συστήματα καύσης μεγαλύτερης κλίμακας, όπως οι σταθμοί ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα και οι ναυτικές μηχανές ντίζελ.

Ωστόσο, μπορεί να υπάρξει εκπομπή SO_3 προς σχηματισμό πρωτογενών θεικών αλάτων σε ναυτικές μηχανές ντίζελ (Agrawal et al., 2010) και οικιακή καύση άνθρακα (Dai et al., 2019).

Το NO_2 σχηματίζεται από NO που εκπέμπεται από την καύση αερίου, υγρών καυσίμων και άνθρακα σε υψηλές θερμοκρασίες. Τόσο το NO_2 όσο και το SO_2 μπορούν να οξειδωθούν ομοιογενώς από ρίζες υδροξυλίου και ετερογενώς σε σταγονίδια και στις επιφάνειες των σωματιδίων (Seinfeld and Pandis, 2016). Σε γενικές γραμμές, με επαρκή δεδομένα, θα πρέπει να είναι δυνατός ο διαχωρισμός των νιτρικών από τα θειικά, καθώς τα νιτρικά τείνουν να κυριαρχούν το χειμώνα, όταν οι θερμοκρασίες είναι χαμηλότερες ευνοώντας το σχηματισμό του νιτρικού αμμωνίου. Τα θειικά συνήθως κορυφώνονται το καλοκαίρι, όταν η αυξημένη φωτοχημική δραστηριότητα επιτρέπει τον πιο ομοιογενή σχηματισμό θεικών από το εκπεμπόμενο SO_2 . Έτσι, οι σύντομες εκστρατείες δειγματοληψίας ενδέχεται να μην παρέχουν επαρκώς διαφορετικά μείγματα που να επιτρέπουν την ανάλυση των θεικών και νιτρικών και, ως εκ τούτου, αναφέρεται μικτή SIA.

Σε ορισμένες περιπτώσεις, διαπιστώθηκε ότι υπήρχε δευτερογενής οργανικός άνθρακας (SOC) που σχετιζόταν με αυτούς τους τύπους πηγών. Δεδομένου ότι η οξειδωτική χημεία οδηγεί στο σχηματισμό SIA και SOC και τα σωματίδια SIA αντιπροσωπεύουν ένα σημαντικό ποσό της επιφάνειας του αερολύματος του περιβάλλοντος, η συμπύκνωση του SOC στα σωματίδια SIA θα εξηγούσε τη συνδιακύμανσή τους και την απόδοση της μάζας του SOC στους τύπους σωματιδίων SIA. Πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι μπορεί να υπάρχουν εκπομπές πρωτογενών θεικών αλάτων από οποιεσδήποτε πηγές καύσης, όπως οι κινητήρες ντίζελ που καίνε πετρέλαιο με υψηλή περιεκτικότητα σε θείο (Cordtz et al., 2013) και η καύση άνθρακα σε χαμηλή θερμοκρασία (Dai et al., 2019). Τα θειικά άλατα μπορεί να μην εμφανίζονται σαφώς στο προφίλ "diesel", καθώς οι διακυμάνσεις των θεικών αλάτων μπορούν να υποκαθίστανται πλήρως από τον παράγοντα "θειικά άλατα". Ωστόσο, η σχέση με τις πρωτογενείς εκπομπές μπορεί να παρατηρηθεί στα διαγράμματα g-space (Kim and Hopke, 2008; Pandolfi et al., 2020) και προστίθεται στη συνολική επίπτωση της πρωτογενούς πηγής.



Σχήμα 20: Ιστόγραμμα του αριθμού των εργασιών που αναφέρουν δεδομένο αριθμό αναλυόμενων κατηγοριών πηγών.

6.3.2. (β) Σκόνη

Αυτή η γενική ονομασία για τα υλικά που προέρχονται από τον φλοιό της Γης περιλαμβάνει τόσο τη φυσική σκόνη του εδάφους και της ερήμου που αιωρείται στην ατμόσφαιρα από τους ανέμους όσο και την ανακυκλούμενη σκόνη που προέρχεται κυρίως από την κυκλοφορία. Η ανασταλμένη σκόνη των δρόμων χαρακτηρίζεται γενικά από πρόσθετα μέταλλα που προκύπτουν από τη φθορά των φρένων (π.χ. Cu, Sb, Si, Fe), τη φθορά των ελαστικών (Zn) και τις εκπομπές καυσαερίων από καμένο λιπαντικό λάδι (Ca, Ba, Zn).

6.3.2. (γ) Θαλασσινό αλάτι

Το θαλασσινό αλάτι χαρακτηρίζεται από την παρουσία νατρίου και μπορεί να αναφέρεται τόσο ως φρέσκο θαλασσινό αλάτι με σημαντική συγκέντρωση χλωριόντων στο περιεχόμενό του ή/και ως παλαιωμένο θαλασσινό αλάτι με το χλώριο εκτοπισμένο από θειικά ή/και νιτρικά ιόντα. Έτσι, σε ορισμένες περιπτώσεις, το θαλασσινό αλάτι αντιπροσωπεύει το άθροισμα νοπών και παλαιών σωματιδίων, με τα παλαιά σωματίδια να αποτελούν συνδυασμό φυσικών και ανθρωπογενών εκπομπών.

6.3.2. (δ) Κυκλοφορία

Οι εκπομπές των μηχανοκίνητων οχημάτων μπορεί να περιλαμβάνουν τόσο τις εκπομπές καυσαερίων όσο και τις μη καυσαερίων από οχήματα με ανάφλεξη με σπινθήρα(βενζίνη) και ανάφλεξη με συμπίεση(diesel). Στις περισσότερες περιπτώσεις, εντοπίστηκε μια

ενιαία συνδυασμένη πηγή κυκλοφορίας ή οχημάτων. Σε ορισμένες περιπτώσεις, τα καυσαέρια και τα μη καυσαέρια αναφέρθηκαν χωριστά, ενώ σε άλλες, κατανεμήθηκαν τα βενζινοκίνητα και πετρελαιοκίνητα οχήματα και η οδική σκόνη, αν και δεν αναφέρθηκαν όλες οι χωριστές κατανομές.

6.3.2. (ε) Βιομηχανία

Η βιομηχανία είναι μια ευρεία κατηγορία που περιλαμβάνει τόσο συγκεκριμένες βιομηχανίες, όπως μια γειτονική χαλυβουργία της οποίας οι εκπομπές χαρακτηρίζονται και προσδιορίζονται πολλαπλοί τύποι πηγών, όσο και μια γενική "βιομηχανία" που αποτελείται τυπικά από μεταλλικά στοιχεία των οποίων η προέλευση δεν είναι καλά γνωστή.

6.3.2. (στ) Καύση βιομάζας

Αυτή η κατηγορία περιλαμβάνει επίσης πολλαπλές πηγές, συμπεριλαμβανομένης της καύσης στη γεωργία και της οικιακής θέρμανσης/μαγειρέματος με χρήση ξύλου ή άλλης βιομάζας(υπολείμματα καλλιέργειών, κοπριά κ.λπ.). Η πηγή χαρακτηριζόταν συνήθως από την παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων καλίου και μερικές φορές συμπληρωνόταν με λεβογλυκοζάνη ή άλλους μοριακούς δείκτες. Σε ορισμένες περιοχές, τόσο η βιομάζα όσο και ο άνθρακας καίγονται για θέρμανση/μαγείρεμα, και συνυπάρχουν επαρκώς ώστε να είναι αδιαχώριστα. Εάν το κυρίαρχο ή διακριτικό είδος στη σύσταση είναι το κάλιο, η συνεισφορά αποδίδεται στην κατηγορία καύσης βιομάζας.

6.3.2. (ζ) Καύση άνθρακα/πετρελαίου

Ορισμένες εκθέσεις παρέχουν μόνο μια πηγή «ορυκτών καυσίμων», ενώ άλλες προσδιορίζουν «άνθρακα» ή «βαρύ πετρέλαιο». Η καύση άνθρακα μπορεί να προκληθεί από πολλαπλές διεργασίες.

Μπορεί να υπάρχει καύση άνθρακα σε υψηλές θερμοκρασίες σε σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα ή σε άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες όπου κονιορτοποιημένος άνθρακας εγχέεται στον λέβητα. Πολλές από αυτές τις πηγές διαθέτουν ελέγχους σωματιδίων, έτσι ώστε οι κύριες εκπομπές να είναι SO₂ και NO_x, αν και έχουν γίνει σημαντικές προσπάθειες για την προσθήκη ή τη βελτίωση των ελέγχων

των αερίων ρύπων στους σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα, όπως συνέβη στην Κίνα (Zheng et al., 2018).

Σε πολλές πόλεις, οι τοπικές μονάδες οικιακής θέρμανσης καίνε κονιοποιημένο άνθρακα σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά χωρίς ελέγχους με αποτέλεσμα να εκπέμπονται τόσο σωματιδιακοί όσο και αέριοι ρύποι, αλλά ελάχιστα ή καθόλου πρωτογενή θειικά άλατα. Τα προϊόντα από αυτόν τον τύπο καύσης άνθρακα εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη φύση του άνθρακα. Για παράδειγμα, στο Πεκίνο, ο άνθρακας έχει πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε χλώριο και το χλώριο στα σωματίδια είναι το είδος - δείκτης (Yu et al., 2013).

Τέλος, υπάρχει η οικιακή καύση άνθρακα για θέρμανση/μαγείρεμα, στην οποία καίγεται τεμαχισμένος άνθρακας ή μπρικέτες. Τα μεγάλα κομμάτια στερεού καυσίμου καίγονται λιγότερο αποτελεσματικά από τον κονιοποιημένο άνθρακα και κατά την εκκίνηση και την καύση φάσεων του κύκλου καύσης, εκπέμπονται μεγάλες ποσότητες πρωτογενούς θειικού άλατος (Dai et al., 2019) και οξειδωμένου πρωτογενούς οργανικού άνθρακα (Li et al., 2019a). Συνεπώς, η κατανόηση της φύσης των τοπικών πηγών είναι σημαντική για τον ορθό προσδιορισμό των κατηγοριών των πηγών που προκύπτουν από μεθόδους ανάλυσης παραγόντων όπως η PMF.

Το "βαρύ πετρέλαιο" αναφέρεται γενικότερα ως «υπόλειμματικό πετρέλαιο», «πετρέλαιο Νο.6» ή «πετρέλαιο Bunker-C». Το υλικό αυτό είναι το υπόλειμμα που απομένει μετά την κλασματική απόσταξη που χρησιμοποιείται για την παροχή υγρών καυσίμων (υγραέριο, βενζίνη, κηροζίνη, πετρέλαιο Νο2/ντίζελ). Περιέχει τα στερεά υλικά που αιωρούνταν στο αργό πετρέλαιο, συμπεριλαμβανομένων των πορφυρινών που είναι εμπλουτισμένες σε νικέλιο και βανάδιο, καθώς και σημαντικές ποσότητες θείου.

Έτσι, το πετρέλαιο Νο6 έχει μια χαρακτηριστική υπογραφή Ni/V, αν και η αναλογία αυτή ποικίλλει ανάλογα με την προέλευση του αργού πετρελαίου. Χρησιμοποιείται κυρίως ως καύσιμο σε κινητήρες ντίζελ και αποτελεί σημαντική πηγή θείου σε μεγάλα λιμάνια. Ωστόσο, η συνεισφορά των θειικών αλάτων συχνά συνυπολογίζεται από τον παράγοντα θειικής μοίρας, όπως προαναφέρθηκε, και η συνεισφορά του μπορεί να εκτιμηθεί με τη χρήση γραφημάτων «g-space» (Kim & Hopke, 2008).

Οι εκπομπές θαλάσσιου ντίζελ έχουν μειωθεί μέσω κανονισμών που απαιτούν καθαρότερα καύσιμα εντός των χωρικών υδάτων της τοποθεσίας του λιμένα. Ωστόσο, μετά την 1η Ιανουαρίου 2020, ο κανονισμός IMO 2020 (<https://www.imo.org/en/MediaCentre/HotTopics/Pages/Sulphur-2020.aspx>) απαιτεί από όλα τα πλοία να χρησιμοποιούν καύσιμα που περιέχουν θείο b 0,5%, από το προηγούμενο παγκόσμιο όριο του 3,5%. Τα πλοία μπορούν να συμμορφωθούν με τον εξοπλισμό τους με καθαριστές SO₂ ή με τη χρήση καυσίμων χαμηλής περιεκτικότητας σε θείο κατά την έλευση των πλοίων στο λιμάνι. Ωστόσο, μπορεί να συνεχίσουν να υπάρχουν σημαντικές εκπομπές όσο τα πλοία βρίσκονται σε διεθνή ύδατα.

6.3.2. (η) Λοιπά

Δεν είναι πάντοτε δυνατό να αποδοθεί όλη η μετρούμενη μάζα στις εκ νέου αναλυόμενες πηγές είτε στις αναλύσεις PMF είτε στις αναλύσεις CMB. Έτσι, η μη υπολογιζόμενη μάζα είναι η διαφορά μεταξύ της μέσης μετρούμενης μάζας και του αθροίσματος των μέσων συνεισφορών των καθορισμένων πηγών. Σε πολλές εκθέσεις, η κατηγορία «Λοιπά» χρησιμοποιείται για την αναφορά αυτής της μη κατανεμημένης μάζας. Ωστόσο, σε άλλες περιπτώσεις, αναφέρθηκαν τύποι πηγών που δεν εμπίπτουν στις καθορισμένες κατηγορίες, όπως «δευτερογενής οργανικός άνθρακας» ή «σκόνη οικοδομών».

6.4 Μέταλλα, υδροδιαλυτά και ανθρακούχα

Πολλά από τα έγγραφα για τα «μέταλλα» περιλαμβάνουν εκτιμήσεις κινδύνου για την υγεία με βάση τις τυποποιημένες σχέσεις έκθεσης - κινδύνου (EPA, 1989) για καρκινογόνα και μη καρκινογόνα τελικά σημεία. Οι εκθέσεις αυτές δε συνδυάστηκαν με τις αναλογίες των PM, δεδομένης της περιορισμένης κάλυψης των ειδών και, σε πολλές περιπτώσεις, της έλλειψης ποσοτικής μέτρησης των PM. Ωστόσο, παρέχουν πρόσθετες πληροφορίες για τους ερευνητές που μελετούν επίσης αυτά τα πιο περιορισμένα προβλήματα κατανομής.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, υπάρχει αναφορά του κλάσματος του δευτερογενούς οργανικού αερολύματος ή του άνθρακα, αλλά δεν παρέχεται ο επιμερισμός του SOA/SOC σε βιογενείς ή ανθρωπογενείς πηγές. Υπάρχουν ειδικοί δείκτες για το SOA

(π.χ. Kleindienst et al., 2007; Fu et al., 2016) αλλά δεν έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως. Καθώς το δευτερογενές ανόργανο κλάσμα των PM_{2.5} συνεχίζει να μειώνεται με την αύξηση των ελέγχων στις αρχικές πηγές τους, θα πρέπει να δοθεί μεγαλύτερη έμφαση στην πλήρη κατανομή του ανθρακούχου κλάσματος των PM_{2.5}, ώστε να υπάρξει επαρκής κατανόηση των πηγών μάζας τους που θα επιτρέψει τη διαμόρφωση κατάλληλων στρατηγικών ελέγχου.

6.4.1 Περιφερειακές μέσες συνεισφορές για τις ειδικές κατηγορίες πηγών

Για κάθε τύπο πηγής υπολογίστηκαν περιφερειακές ή ειδικές για κάθε χώρα μέσες τιμές. Αυτοί οι σταθμισμένοι πληθυσμιακά μέσοι όροι υπολογίστηκαν ακολουθώντας μια παρόμοια προσέγγιση όπως στην Karagulian et al. (2015). Η εξίσωση για τους υπολογισμούς αυτούς έχει ως εξής:

$$S_i = \frac{\sum_{j=1}^n CPOP_j \times s_{ji}}{\sum_{j=1}^n CPOP_j} \quad (33)$$

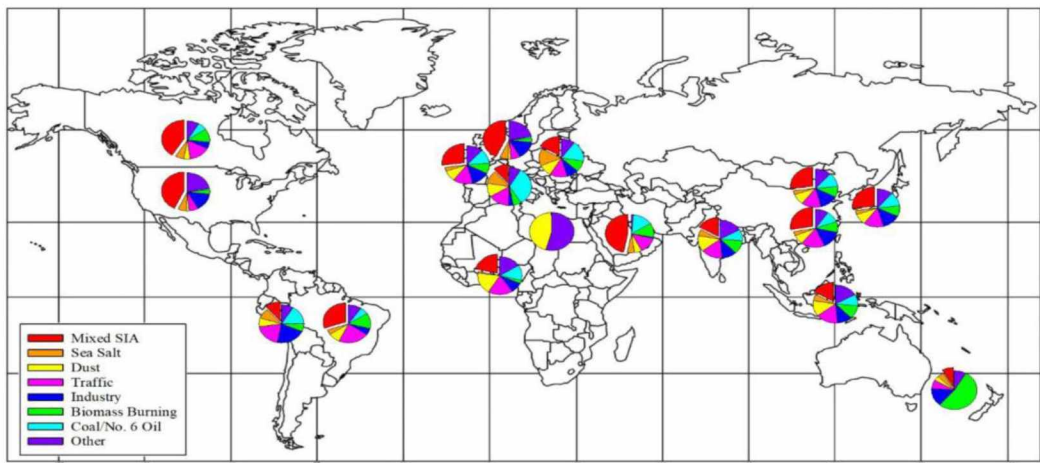
όπου S_i είναι η σταθμισμένη ως προς τον πληθυσμό μέση κλασματική συνεισφορά της πηγής i , $CPOP_j$ είναι ο πληθυσμός της πόλης για τη μελέτη j , και s_{ji} είναι η κλασματική αναλογική συνεισφορά της πηγής i στα PM_{2.5} ή PM₁₀ για τη μελέτη j .

Εάν το άθροισμα των επιμερισμών των κατηγοριών πηγής δεν ήταν 100%, η διαφορά αποδόθηκε στην κατηγορία "Λοιπά".

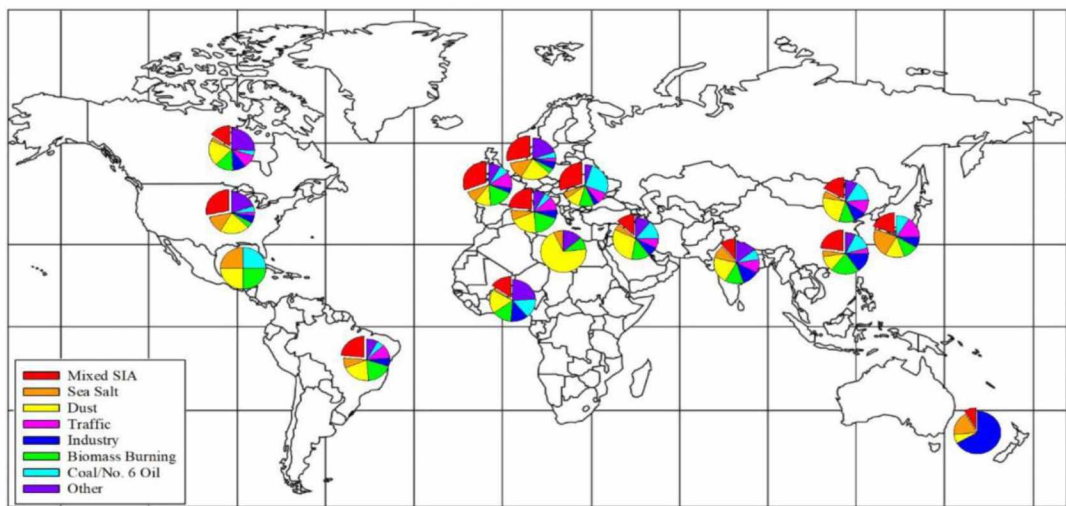
Τα αποτελέσματα για τα PM_{2.5} παρουσιάζονται στο Σχήμα 21 και τα αποτελέσματα για τα PM₁₀ στο Σχήμα 22. Οι αριθμητικές τιμές παρατίθενται στον πίνακα 13. Στις παρούσες αναλύσεις, υπάρχουν πολύ περισσότερες αναφορές κατανομής των PM_{2.5} σε σύγκριση με τα αποτελέσματα των PM₁₀ και πολύ λίγες όπου και τα δύο κλάσματα μεγέθους συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν στην ίδια θέση. Έτσι, τα αποτελέσματα για τα δύο κλάσματα μεγέθους δεν είναι άμεσα συγκρίσιμα, δεδομένου ότι δεν αντιπροσωπεύουν άμεσα τις ίδιες συγκεκριμένες τοποθεσίες, μεθόδους ανάλυσης και πληρότητα των δεδομένων

Τα δευτερογενή ανόργανα είδη συνδυάστηκαν σε μία ενιαία κατηγορία με τη λήψη του αθροίσματος των θεικών και νιτρικών και την εκτέλεση του σταθμισμένου μέσου όρου

πληθυσμού με την κατηγορία μικτών SIA. Είναι δύσκολο να συγκριθούν αυτά τα στοιχεία άμεσα με εκείνα των Karagulian et al. (2015), καθώς οι κατηγορίες τους μειώθηκαν στις κατηγορίες «Κυκλοφορία», «Βιομηχανία», «Οικιακή θέρμανση», «Φυσικές πηγές» (σκόνη και θαλασσίνο αλάτι) και «Λοιπά». Έτσι, σημαντικοί τύποι πηγών, όπως οι μικτές SIA που είναι γενικά περιφερειακής προέλευσης, αναμείχθηκαν σε πιο τοπικούς τύπους πηγών.



Σχήμα 21: Χάρτης που δείχνει τη μέση περιφερειακή ή εθνική κατανομή των πηγών για τα $PM_{2,5}$.



Σχήμα 22: Χάρτης που δείχνει τη μέση περιφερειακή ή εθνική κατανομή των πηγών για τα PM_{10} .

Βιομηχανία (%)	Κυκλοφορία (%)	Σκόνη (%)	Θαλασσινό αλάτι (%)	Μίξη SIA (%)	PM2,5 (μg/m³)	Αναφορές	Πηγή
21,5	10,4	5,1	7,0	11,5	15,8	4	Αυστραλία & Ν. Ζηλανδία
						4	Κεντρική Αμερική & Καραϊβική
8,9	17,6	7,2	6,8	42,3	27,5	27	Ανατολική Ασία – χωρίς Κίνα
15,9	23,8	18,5	27,1	31,5	24,7	20	Ανατολική Ευρώπη
		20,0	0,2	0,0	25	4	Β. Αφρική
6,7	18,6	5,4	7,5	26,8	8,5	23	Β. Αμερική - Καναδάς
17,8	8,0	2,4	7,2	46,2	11,0	148	Β. Αμερική - ΗΠΑ
8,5	50,4	18,8	10,2	25,0	14,9	8	Β. Ευρώπη
32,5	23,5	3,8		17,1	22,4	7	Ν. Αμερική - Βραζιλία
38,6	35,5	13,5	16,0	20,1	35,1	4	Ν. Αμερική - Υπόλοιπο
15,4	23,0	19,1	7,8	23,9	24,8	14	Ν.Α. Ασία
6,4	25,2	9,8	4,8	34,3	102,5	46	Ν. Ασία
5,9	26,6	19,8	19,5	19,1	20,4	86	Ν. Ευρώπη
8,7	17,9	18,4	1,4	21,3	50,7	10	Δ. Αφρική
1,0	14,9	6,0	5,6	51,8	46,7	12	Δ. Ασία(M49)
17,7	19,2	12,3	4,5	36,0	15,6	60	Δ. Ευρώπη (M49)
16,8	19,3	8,9	4,1	31,0	100,9	205	Β. Κίνα
16,8	19,3	8,9	4,1	31,0	50,3	41	Ν. Κίνα

Πίνακας 13: Κλασματικές κατανομές ανά παρακείμενα περιολή ή χώρα.

Κυκλοφορία (%)	Σκόνη (%)	Θαλασσινό αλάτι (%)	Μίξη SIA (%)	PM10(μg/m ³)	Λοιπά (%)	Καύση άνθρακα ή πετρελαίου No.6(%)	Καύση Βιομάζας (%)
	5,0	13,0	6,0	20,5	12,0		75,1
1,0	1,0	1,0		35,4			
8,0	44,0		0,0	40,5	11,9	14,5	10,1
17,2	16,7	8,0	48,5	13,8	18,5	32,4	17,8
6,0	44,1	4,5		56,0	24,0		
3,0	58,0			16,2	10,1	7,9	13,8
15,8	24,3	3,3	18,6	18,4	26,0	1,4	4,4
4,9	24,6	15,6	32,7	28,9	4,1	11,1	15,4
38,4	25,3	14,0	17,9	42,5	17,9	4,4	22,4
23,0	28,0		21,0	51,9	15,7	29,2	12,2
				92,8	23,9	13,8	16,3
21,4	33,5	16,5	17,5	190,0	10,8	7,1	14,9
20,9	22,2	8,9	26,2	32,3	14,5	56,4	10,7
20,0	26,9	2,2	22,2	220,2	15,7	13,0	2,8
16,6	37,3	6,2	16,7	85,3	1,5	15,9	13,5
19,8	13,0	10,1	35,3	30,6	15,2	16,1	12,0
14,6	30,5	6,9	22,3	164,6	10,5	10,9	10,3
25,6	15,2	6,0	28,9	110,0	10,5	10,9	10,3

Λοιπά (%)	Καύση άνθρακα ή πετρελαίου Νο.6 (%)	Καύση Βιομάζας (%)	Βιομηχανία (%)
			48,0
	1,0		
23,0	25,0		
8,1	41,7	14,0	5,9
8,7			
7,0	14,0	17,0	
31,4	4,9	12,3	11,2
22,8	5,6	3,3	6,6
		7,6	11,1
23,0			4,9
23,2	12,9	17,0	19,8
8,7	5,7	11,8	7,4
35,0	22,1		17,9
13,8	18,0	9,4	9,3
9,5	7,8	14,4	4,5
11,0	20,2	14,3	12,1
9,0	17,3	5,9	19,0

Τα θειικά άλατα συνεχίζουν να αποτελούν κυρίαρχο μέρος της κατηγορίας «μίξη SIA PM_{2.5}» των χωρών με μεγάλες οικονομίες, όπως η Βόρεια Αμερική, η Ευρώπη, η ηπειρωτική Κίνα και άλλες χώρες της Ανατολικής Ασίας, συμπεριλαμβανομένης της Δημοκρατίας της Κορέας και της Ιαπωνίας.

Η καύση άνθρακα παραμένει σημαντική κατηγορία στην ανατολική και νότια Ευρώπη και την Κίνα. Σε αυτές τις περιοχές, έχουν γίνει προσπάθειες να μειωθεί η έκταση της καύσης άνθρακα για να μειθούν τόσο οι αέριοι ρύποι όσο και οι εκπομπές αερίων του θερμοκηπίου. Ωστόσο, πολλοί από τους αναφερόμενους καταμερισμούς βασίζονται σε δείγματα που συλλέχθηκαν το 2000. Έτσι, τα αποτελέσματα αυτά δεν αναπαριστούν πλήρως τις αλλαγές στις συγκεντρώσεις θεικών και νιτρικών αλάτων που έχουν παρατηρηθεί στις ανατολικές ΗΠΑ (Squizzato et al., 2018a), στην Κίνα (Zhang et al., 2018) και στην Ευρώπη (Li et al., 2017).

Υπήρξαν αυξήσεις στα θειικά άλατα στη Νότια Ασία, την Κεντρική Ασία, τη Βόρεια Αφρική και τη Μέση Ανατολή, την Ανατολική και Νότια Υποσαχάρια Αφρική, τις Άνδεις της Νότιας Αμερικής και την Ωκεανία και σχετικά σταθερές συγκεντρώσεις θειικών αλάτων σε άλλα μέρη του πλανήτη (Li et al., 2017). Έτσι, στις περιοχές όπου έχουν καταβληθεί ενεργές προσπάθειες για τη μείωση των εκπομπών SO₂ παρατηρήθηκαν μειώσεις, αν και δεν αντανακλώνται πάντοτε στα αποτελέσματα της εκτίμησης της πηγής που αναφέρονται εδώ.

Τα νιτρικά μειώθηκαν επίσης στις Ηνωμένες Πολιτείες, αν και όχι τόσο γρήγορα όσο τα θειικά (Squizzato et al., 2018a). Ωστόσο, στην πεδιάδα της Βόρειας Κίνας, η μείωση κατά 31,8% των εκπομπών NO_x από το 2010 έως το 2017 μείωσε τα νιτρικά άλατα στην επιφάνεια μόνο κατά 0,2% και μάλιστα αύξησε τα νιτρικά σε ορισμένες μολυσμένες περιοχές (Fu et al., 2020). Και στις δύο περιπτώσεις, η αυξημένη διαθεσιμότητα οξειδωτικών ουσιών, όπως η ρίζα υδροξυλίου, που προέκυψε από τη μείωση άλλων ρύπων, όπως το SO₂, οδήγησε στη βραδύτερη ή καθόλου μείωση των νιτρικών.

Παρόμοιες περιορισμένες μειώσεις των νιτρικών παρατηρούνται στην Ευρώπη (Li et al., 2017). Μπορεί να προβλεφθεί ότι στις μελλοντικές κατανομές θα παρατηρηθούν περαιτέρω μειώσεις στις συγκεντρώσεις SIA, αλλά με το ενδεχόμενο αυξημένης συγκέντρωσης δευτερογενούς οργανικού αερολύματος, η προέλευση του οποίου μπορεί να εξακριβωθεί μόνο με εκτενέστερο χημικό χαρακτηρισμό και σχετική δαπάνη.

Οι υπόλοιπες κατανομές είναι αναμενόμενες όσον αφορά τη σκόνη που κυριαρχεί στις πηγές PM στη Βόρεια Αφρική, αν και υπάρχουν μόνο 3 αποτελέσματα από την Τυνησία και ένα από την Αλγερία. Τα αποτελέσματα για την Αυστραλία και τη Νέα Ζηλανδία αντιπροσωπεύουν μόνο 4 αναφορές. Οι 2 από τις 3 από την Αυστραλία προέρχονται από αγροτικές περιοχές (Cape Grim και Snowy Mountains), οπότε οι αναλογίες εξαρτώνται από τις δύο αστικές τοποθεσίες, Nelson, Νέα Ζηλανδία και Muswellbrook, Αυστραλία.

Η Κεντρική Αμερική και η Καραϊβική αντιπροσωπεύουν επίσης μόνο 4 αναφορές, εκ των οποίων οι 3 είναι από το Μοντερέυ του Μεξικού και η άλλη από την Κούβα. Δέκα από τις 14 αναφορές PM_{2.5} της Νοτιοανατολικής Ασίας προέρχονται από τη Μαλαισία και οι υπόλοιπες 4 από γενικά αγροτικές τοποθεσίες στις Φιλιππίνες. Ορισμένες περιοχές έχουν τιμές μόνο για το ένα ή το άλλο εύρος μεγέθους PM, εξαιτίας των δημοσιευμένων

αναφορών που μπόρεσαν να βρεθούν. Για παράδειγμα, δεν υπάρχουν εκθέσεις για τα PM_{10} από τη νοτιοανατολική Ασία και μελέτες για τα $PM_{2,5}$ στην Κεντρική Αμερική ή την Καραϊβική. Έτσι, υπάρχουν διαφορές στα μοτίβα των κυκλικών διαγραμμάτων μεταξύ των δύο χαρτών.

Η εστίαση των μελετών κατανομής παραμένει στις χώρες με υψηλότερο εισόδημα, όπως στη Βόρεια Αμερική, την Ευρώπη και την Ανατολική Ασία. Δεν υπήρξαν αναφορές από την Κεντρική Ασία, τη Νότια Αφρική, το μεγαλύτερο μέρος της Κεντρικής και Νότιας Αμερικής και τη Νοτιοανατολική Ασία, παρόλο που πολλές από αυτές τις περιοχές έχουν σημαντικά προβλήματα ποιότητας του αέρα με σωματίδια που θα μπορούσαν να ωφεληθούν από τις πληροφορίες για την κατανομή των πηγών. Η έλλειψη συνεπών, μακροπρόθεσμων προγραμμάτων δειγματοληψίας και αναλύσεων αποκλείει λεπτομερείς αναλύσεις τάσεων, εκτός από τις Ηνωμένες Πολιτείες, όπου υπάρχουν εξειδικευμένα δεδομένα από το 2001 (Solomon et al., 2014) και τη νότια και νοτιοανατολική Ασία, όπου έχουν συλλεχθεί δεδομένα στο πλαίσιο μιας σειράς έργων του IAEA (Hopke et al., 2008; Atanacio et al., 2016).

7. Συμπεράσματα – Βελτιώσεις

7.1 Προοπτικές

Επί του παρόντος, οι προσεγγίσεις ελάχιστων τετραγώνων για τον επιμερισμό των πηγών είναι σχετικά ολοκληρωμένες. Εκτός από τις EPA-PMF και EPA-CMB, τα μη αρνητικά περιορισμένα εναλλασσόμενα ελάχιστα τετράγωνα (Tauler et al., 1993) και τα μη αρνητικά ελάχιστα τετράγωνα (Lee and Seung, 1999; Camp, 2019) μπορούν να ληφθούν υπόψη και να χρησιμοποιηθούν ελεύθερα.

Είναι σημαντικό για τα άτομα που χρησιμοποιούν αυτές τις μεθόδους να αφιερώσουν χρόνο για να διαβάσουν προσεκτικά τη βιβλιογραφία, ώστε να κατανοήσουν την υποκείμενη βάση αυτών των μεθόδων. Διατριβές όπως των Henry (2003) και Paatero et al. (2014) αποτελούν ουσιώδη βιβλιογραφία που πρέπει να μελετηθεί πριν από την εφαρμογή μεθόδων ανάλυσης παραγόντων. Έτσι, μερικές από τις σημαντικότερες βελτιώσεις που μπορούν να γίνουν σε μελλοντικές μελέτες θα είναι η βελτίωση των δεδομένων εισόδου για τις αναλύσεις.

Ένα ζήτημα σε κάθε μελέτη του ατμοσφαιρικού αερολύματος είναι η ποιότητα της δειγματοληψίας και των μετρήσεων. Πολύ λίγες μελέτες αναφέρουν τη χρήση προτύπων αναφοράς για την εξακρίβωση της ποιότητας των αναλυτικών τους διαδικασιών. Προς το παρόν, υπάρχουν πολύ περιορισμένα πρότυπα υλικά αναφοράς που είναι διαθέσιμα για την επικύρωση των αναλυτικών μεθόδων για οποιοδήποτε από τα είδη που εξετάζονται. Το Εθνικό Ινστιτούτο Προτύπων και Τεχνολογίας των ΗΠΑ (NIST) διαθέτει μερικά σχετικά υλικά, συμπεριλαμβανομένου του SRM 2783, το οποίο παρέχει αποθέσεις PM_{2.5} σε πολυκαρβονικό φίλτρο. Το SRM 2783 περιέχει πιστοποιημένα στοιχεία (Na, Mg, Al, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Sb και Pb) και στοιχεία αναφοράς (Si και S).

Ωστόσο, οι περισσότερες δειγματοληψίες για στοιχειακές αναλύσεις με χρήση XRF συλλέγουν τα δείγματα σε φίλτρα Teflon. Οι Yatkin et al. (2018) έχουν περιγράψει μια προσέγγιση για την παραγωγή δειγμάτων αναφοράς πολλαπλών στοιχείων, αλλά επί του παρόντος δεν υπάρχει παραγωγή και πιστοποίηση αυτών των υλικών αναφοράς. Οι

Schantz et.al. (2016) αναφέρουν εκ νέου την ανάπτυξη από το NIST 2 νέων υλικών αναφοράς λεπτών σωματιδίων, SRM 2786 Fine Particulate Matter (b4 μm) και SRM 2787 Fine Particulate Matter (b10 μm), τα οποία παρέχονται σε φιάλες σκόνης. Όμως, τα πρότυπα αυτά δε θα παρέχουν δοκιμή εξαγωγής των ειδών ενδιαφέροντος από τα σωματίδια σε ένα υλικό φίλτρο. Συνεπώς, απαιτούνται πρόσθετα πιστοποιημένα υλικά αναφοράς για την παροχή ρεαλιστικών και αποτελεσματικών δοκιμών των αναλυτικών μεθόδων που εφαρμόζονται για τον χαρακτηρισμό των συλλεχθέντων δειγμάτων PM και για την παροχή δεδομένων εισόδου στις μελέτες κατανομής των πηγών.

Μια βελτίωση στις κατανομές πηγών που μπορεί εύκολα να γίνει με τη χρήση κοινώς διαθέσιμων δεδομένων είναι η προσθήκη αέριων ρύπων στα δεδομένα εισόδου. Είδη όπως το CO και τα NOx θα συνυπάρχουν με τα σωματιδιακά είδη, ιδίως εκείνα που σχετίζονται με τις εκπομπές τοπικών πηγών. Το CO είναι τυπικά υψηλότερο στις εκπομπές με ανάφλεξη με σπινθήρα, ενώ τα NOx είναι πιο κυρίαρχο στις εκπομπές των κινητήρων ντίζελ. Τα αέρια είχαν αρχικά ενσωματωθεί στις αναλύσεις CMB από τους Marmur et al. (2005).

Οι Emami και Horke (2017) έδειξαν ότι η προσθήκη αερίων σε ένα τυπικό σύνολο δεδομένων PMF παρέχει πρόσθετη ανάλυση πηγών και μειώνει την ασάφεια περιστροφής. Οι Li et.al. (2019b) παρείχαν καλύτερη ανάλυση των PM_{2.5} στο Πεκίνο με την προσθήκη αερίων, θερμικών κλασμάτων OC/EC IMPROVE και υδροδιαλυτών OC και HULIS. Έτσι, η προσθήκη πρόσθετων ειδών στο σύνολο δεδομένων μπορεί να προσθέσει στην ποιότητα του καταμερισμού των πηγών.

Ένας άλλος τρόπος για την ενσωμάτωση πρόσθετων πληροφοριών στην ανάλυση είναι η χρήση δεδομένων πολλαπλών τοποθεσιών. Ανάλογα με τις τοποθεσίες των θέσεων δειγματοληψίας και τα σημεία των πηγών σε σχέση με τη διεύθυνση του ανέμου, μπορεί να υπάρχουν δείγματα από μια θέση που επηρεάζονται από μια πηγή η οποία δεν παρέχει καμία επίδραση σε μια άλλη θέση που διαχωρίζεται από την κατεύθυνση της ροής της πηγής. Οι Kara et al. (2015) κατάφεραν να επιλύσουν έναν αριθμό συγκεκριμένων πηγών χρησιμοποιώντας ένα δίκτυο θέσεων δειγματοληψίας. Έτσι, ο συνδυασμός δεδομένων από πολλαπλές τοποθεσίες μπορεί ενδεχομένως να βελτιώσει την ανάλυση πηγών και να μειώσει την ασάφεια της ροής.

Για όλες τις μεθόδους, η αύξηση της χρονικής ανάλυσης των μεθόδων θα ήταν πολύ χρήσιμη. Όπως προαναφέρθηκε, η ύπαρξη σημείων ακμής είναι απαραίτητη για την ανάλυση παραγόντων. Τα σημεία ακμής υπάρχουν επειδή η συνεισφορά μιας πηγής είναι μηδενική. Ωστόσο, τότε σταματούν οι εκπομπές της κυκλοφορίας στα μεγάλα αστικά κέντρα;

Ωριαία δεδομένα μπορούν να ληφθούν από online όργανα όπως επί τόπου (in situ) αναλυτές XRF, OC/EC και χρωματογραφικούς αναλυτές ιόντων, ή από ένα όργανο παρακολούθησης χημικής εξειδίκευσης αερολυμάτων (ASCM) και ένα αιθαλόμετρο πολλαπλού μήκους κύματος. Στη συνέχεια, είναι δυνατή η μέτρηση ελάχιστων εκπομπών από την κυκλοφορία τις πρώτες ώρες της ημέρας. Τα φωτοχημικά παραγόμενα PM κορυφώνονται νωρίς το απόγευμα. Αυτή η πρόσθετη χρονική ανάλυση παρέχει πρόσθετη ανάλυση και ακρίβεια στις κατανομές. Τα δεδομένα από όργανα διαφορετικής χρονικής ανάλυσης μπορούν να συνδυαστούν (Srivastava et al., 2019), αν και όχι με το επί του παρόντος ελεύθερα διαθέσιμο λογισμικό.

Επιπλέον, αυτές οι μέθοδοι παρέχουν 168 ωριαία δείγματα ανά εβδομάδα, οπότε ακόμη και οι βραχυπρόθεσμες εκστρατείες δειγματοληψίας παρέχουν έναν λογικό αριθμό δειγμάτων, αν και δεν παρέχουν αποτελέσματα εποχικών ή μακροπρόθεσμων τάσεων. Ωστόσο, αυτές οι μέθοδοι αναπτύσσονται τώρα σε σταθμούς μακροχρόνιας παρακολούθησης και οι έρευνες που χρησιμοποιούν τέτοια δεδομένα θα πρέπει να αυξηθούν μελλοντικά.

Καθώς πολλές χώρες μειώνουν τις εκπομπές SO₂ και NO_x και η συγκέντρωση των δευτερογενών ανόργανων σωματιδίων που σχηματίζονται στη συνέχεια μειώνεται, η προέλευση των ανθρακούχων συστατικών των σωματιδίων γίνεται όλο και πιο σημαντική. Έχουν επίσης σημειωθεί βελτιώσεις στα in situ (επί τόπου) συστήματα για τα οργανογενή συστατικά στα PM (Williams et al., 2006). Τα δεδομένα αυτά παρέχουν αυξημένη ανάλυση των πηγών, συμπεριλαμβανομένων των ατμοσφαιρικών διεργασιών που οδηγούν στο σχηματισμό δευτερογενούς οργανικού αερολύματος.

Υπάρχουν πιθανές μεθοδολογικές προσεγγίσεις που μπορούν να βελτιώσουν την κατανομή των πηγών. Υπάρχουν πλέον αρκετές μελέτες που χρησιμοποιούν προσεγγίσεις Bayesian (Balachandran et al., 2013; Park et al., 2019). Τα μοντέλα

Bayesian υποθέτουν ότι οι συνεισφορές και τα προφίλ των πηγών ποικίλλουν πιθανολογικά. Τα Μπεϋζιανά μοντέλα ενσωματώνουν την υπάρχουσα γνώση για κάθε μία από αυτές τις παραμέτρους με την ανάθεση μιας «εκ των προτέρων» κατανομής πιθανότητας που αντανακλά την τρέχουσα κατάσταση γνώσης της παραμέτρου. Μπορεί να υπάρχουν κάποιες πληροφορίες για τα χαρακτηριστικά παρόμοιες με αυτές που χρησιμοποιούνται στις αναλύσεις CMB, αλλά πολύ λίγα είναι γνωστά για τις κατανομές που διέπουν τις μετρούμενες τιμές των χαρακτηριστικών, δεδομένου ότι δεν έχουν γίνει επαρκείς μετρήσεις σε καμία πηγή ανά πάσα στιγμή. Είναι σαφές ότι πολύ λίγα είναι γνωστά εκ των προτέρων σχετικά με τις συνεισφορές και, συνεπώς, ο καθορισμός των εκ των προτέρων κατανομών είναι προβληματικός.

7.2 Συστάσεις

Για να βελτιωθεί η ποιότητα των δεδομένων που χρησιμοποιούνται για την κατανομή των πηγών, απαιτούνται βελτιώσεις στη δειγματοληψία και τις αναλύσεις. Υπάρχει μεγάλη ποικιλία χρησιμοποιούμενων δειγματοληπτών, οι περισσότεροι από τους οποίους έχουν χαρακτηριστεί καλά στη βιβλιογραφία και κάποιοι άλλοι όχι. Τα συστήματα δειγματοληψίας πρέπει να περιγράφονται πλήρως είτε στις εκθέσεις είτε μέσω παραπομπών. Οι αναλύσεις πρέπει να αξιολογούνται τακτικά με τη χρήση τυποποιημένων υλικών αναφοράς. Προς το παρόν δεν υπάρχουν πολλά διαθέσιμα πρότυπα και αυτά που είναι διαθέσιμα μπορεί να είναι πολύ ακριβά για να τα αγοράσουν ορισμένα προγράμματα.

Οι Yatkin et al. (2018) παρείχαν μια μέθοδο για την κατασκευή φίλτρων αναφοράς XRF που έχουν αξιολογηθεί από τους Hyslop et al. (2019). Ωστόσο, αυτά τα φίλτρα παράγονται με τη χρήση τεχνολογιών αερολυμάτων που δε διαθέτουν τα τυπικά αναλυτικά εργαστήρια. Έτσι, η παραγωγή τέτοιων φίλτρων αναφοράς από τρίτους θα αποτελούσε μια χρήσιμη προσθήκη σε αυτά τα θέματα υλικών αναφοράς που εκδίδουν οι εθνικοί οργανισμοί προτύπων. Θα πρέπει επίσης να γίνει χρήση στερεών υλικών αναφοράς, όπως η τέφρα άνθρακα του NIST ή ορισμένα από τα υλικά αναφοράς του IAEA, στη διασφάλιση ποιότητας/πιστοποίησης των μεθόδων διάλυσης που χρησιμοποιούνται για την προετοιμασία δειγμάτων για αναλύσεις με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα/φασματομετρία μάζας (ICP/MS). Σε κάθε έκθεση θα πρέπει να

παρέχονται τουλάχιστον περιλήψεις των δεδομένων QA/QC ως μέρος του συμπληρωματικού υλικού.

Η αυξημένη χρήση ημισυνεχούς, επί τόπου (in – situ) οργάνων ενθαρρύνεται ιδιαίτερα. Αν και τα όργανα αυτά είναι ακριβά, η διαθεσιμότητα ωριαίων δεδομένων παρέχει μια πολύ πιο ισχυρή βάση δεδομένων από την οποία μπορεί να γίνει επιμερισμός των πηγών. Προηγούμενες εργασίες είχαν δείξει πώς τα δεδομένα που συλλέγονται σε διαφορετικές βάσεις μπορούν να συνδυαστούν για να παράγουν πιο λεπτομερείς και πιθανώς πιο ακριβείς κατανομές (Zhou et al., 2004; Ogulei et al., 2005; Srivastava et al., 2019). Τέτοιες μετρήσεις θα παρέχουν επίσης συνεχή δεδομένα που θα είναι πιο χρήσιμα για την αξιολόγηση μοντέλων μεταφοράς χημικών ουσιών και επιδημιολογικών μελετών.

Για να καταστούν οι αναφερόμενες κατανομές πηγών πιο χρήσιμες σε άλλους ερευνητές και υπεύθυνους χάραξης πολιτικής, συνιστάται στους συγγραφείς, αναθεωρητές και συντάκτες να διασφαλίζουν προσεκτικά ότι όλα τα δυνητικά στοιχεία κατανομής πηγών περιέχουν τις ακόλουθες πληροφορίες:

- ✓ *Συντεταγμένες της θέσης δειγματοληψίας (γεωγραφικό μήκος και πλάτος)*
- ✓ *Ημερομηνίες έναρξης και λήξης της εκστρατείας δειγματοληψίας και συνολικός αριθμός συλλεχθέντων δειγμάτων*
- ✓ *Μέση τιμή της (των) μεταβλητής(-ών) που αποδόθηκε(-αν) - Εάν υπάρχουν πολλαπλές τοποθεσίες και/ή πολλαπλές αποδόσεις, τα αποτελέσματα θα παρέχονται ανά τοποθεσία και/ή μεταβλητή ανά μεταβλητή.*
- ✓ *Πλήρεις λεπτομέρειες των υπολογισμών κατανομής*
- Για CMB, πρέπει να δοθούν τα δεδομένα, από πού προέρχονται, τη βάση για την επιλογή τους και τα διαγνωστικά παλινδρόμησης που σχετίζονται με τον πίνακα δεδομένων.
- Για το PMF, πρέπει να είναι γνωστή η διαδικασία για τις εκτιμήσεις σφαλμάτων, την επιλογή του αριθμού των παραγόντων και το σκεπτικό για την επιλογή αυτή, καθώς και τα αποτελέσματα των αναλύσεων σφαλμάτων, όπως περιγράφονται από τους Brown et al. (2015).

- Για το Unmix, πρέπει να παρέχεται η επιλογή των αριθμών δεδομένων, τα δεδομένα και των σχετικών λεπτομερειών.
- ✓ *Πίνακας που αναφέρει τις μέσες τιμές κατανομής*
- Ένα διάγραμμα πίτας ή ραβδόγραμμα μπορεί να μπει στην εργασία, αλλά χρειάζεται απαραίτητα ένας πίνακας με τις αριθμητικές τιμές στο αρχείο συμπληρωματικού υλικού.
- Οι μέσες τιμές για κάθε τοποθεσία πρέπει να αναφερθούν και οι μέσες τιμές για πολλαπλές τοποθεσίες μπορούν να συμπεριληφθούν στο κύριο κείμενο, αλλά να υπάρχει πίνακας με τις τιμές ανά τοποθεσία στο αρχείο συμπληρωματικού υλικού, ώστε να μπορεί να αξιολογηθεί η χωρική μεταβλητότητα των συνεισφορών των πηγών.
- Είναι προτιμότερο να αναφέρονται τόσο η συνεισφορά μάζας όσο και η ποσοστιαία (%) συνεισφορά, ακόμη και αν οι συνεισφορές μάζας μπορούν να υπολογιστούν από τις μέσες συνεισφορές μάζας και τις ποσοστιαίες συνεισφορές.

Η πιο ομοιόμορφη αναφορά των λεπτομερειών των μελετών επιμερισμού των πηγών και των αποτελεσμάτων τους θα τις καταστήσει πολύ πιο χρήσιμες για αναθεώρηση, αξιολόγηση και ενσωμάτωση σε μελλοντικές εργασίες που επιδιώκουν να εξετάσουν τις αλλαγές στις συγκεντρώσεις και τις συνεισφορές των πηγών με την πάροδο του χρόνου και του χώρου ή να παράσχουν ένα πλαίσιο για άλλες μελέτες, όπως οι αξιολογήσεις της ανθρώπινης ή οικολογικής υγείας με βάση ευρύτερες παραμέτρους όπως τα PM_{2.5}, τα PM₁₀ ή τα υδροδιαλυτά είδη. Θα τις καταστήσει επίσης πιο αξιόπιστες για τους διαχειριστές της ποιότητας του αέρα, οι οποίοι θα χρησιμοποιούν τα αποτελέσματα της κατανομής για την ανάπτυξη σχεδίων διαχείρισης της ποιότητας του αέρα.

Βιβλιογραφία

- Agrawal, H., Malloy, Q., Welch, W.A., Miller, J.W., Cocker, D.R. (2008a). In-use gaseous and particulate matter emissions from a modern oceangoing container vessel. *Atmos. Environ.* *42*, 5504–5510.
- Agrawal, H., Welch, W. A., Henningsen, S., Miller, J. W., Cocker III, D. R. (2010). Emissions from main propulsion engine on container ship at sea. *J. Geophys. Res.*, *115*, D23205.
- Agrawal, H., Welch, W. A., Miller, J. W., Cocker, D. R. (2008b). Emission measurements from a crude oil tanker at sea. *Environ. Sci. Technol.*, *42*, 7098–7103.
- Atanacio, A., Cohen, D., Begum, B., Ni, B., Pandit, G., Sahu, S., Santoso, M., Lestiani, D., Lim, J., Abdul Rahman, S., Elias, M., Shagjamba, D., Markwitz, A., Waheed, S., Siddique, N., Pabroa, P.C., Santos, F., Seneviratne, M., Handagiripathira, L., Karydas, A. (2016). The APAD and ASFID: long-term fine and coarse ambient particulate matter and source fingerprint databases for the Asia-Pacific Region. *Air Quality and Climate Change*, *50*, 41–49.
- Balachandran, S., Chang, H. H., Pachon, J. E., Holmes, H. A., Mulholland, J. A., Russell, A. G. (2013). Bayesian-based ensemble source apportionment of PM_{2.5}. *Environ. Sci. Technol.*, *47*, 13511–13518.
- Belis C. A., Karagulian F., Larsen B. R., Hopke P. K. (2013). Critical review and meta-analysis of ambient particulate matter source apportionment using receptor models in Europe. *Atmospheric Environment*, *69*, 94-108.
- Belis, C. A., Karagulian, F., Amato, F., Almeida, M., Artaxo, P., Beddows, D. C. S., Bernardoni, V., Bove, M. C., Carbone, S., Cesari, D., Contini, D., Cuccia, E., Diapouli, E., Eleftheriadis, K., Favez, O., El Haddad, I., Harrison, R.M., Hellebust, S., Hovorka, J., Jang, E., Jorquera, H., Kammermeier, T., Karl, M., Lucarelli, F., Mooibroek, D., Nava, S., Nøjgaard, J.K., Paatero, P., Pandolfi, M., Perrone, M.G., Petit, J. E., Pietrodangelo, A., Pokornóá, P., Prati, P., Prevot, A.S.H., Quass, U., Querol, X., Saraga, D., Sciare, J., Sfetsos, A., Valli, G., Vecchi, R., Vestenius, M., Yubero, E., Hopke, P.K. (2015). A new

methodology to assess the performance and uncertainty of source apportionment models II: the results of two European intercomparison exercises. *Atmos. Environ.*, 123 (Part A), 240–250.

Belis, C. A., Larsen, B., Amato, F., El Haddad, I., Favez, O., Harrison, R., Hopke, P., Nava, S., Paatero, P., Prevot, A., Quass, U., Vecchi, R., Viana, M. (2014). *European guide on air pollution source apportionment with receptor models*. JRC Reference Report, EUR 26080 EN. ISBN: 978-92-79-32513-7.

Belis, C.A., Favez, O., Mircea, M., Diapouli, E., Manousakas, M. I., Vratolis, S., Gilardoni, S., Paglione, M., Decesari, S., Mocnik, G., Mooibroek, D., Salvador, P., Takahama, S., Vecchi, R., Paatero, P. (2019). *European Guide on Air Pollution Source Apportionment With Receptor Models - Revised Version 2019*. EUR 29816 EN. Publications Office of the European Union, Luxembourg 978-92-76-09001-4.

Belis, C.A., Pernigotti, D., Pirovano, G., Favez, O., Jaffrezo, J.L., Kuenen, J., Denier van Der Gon, H., Reizer, M., Riffault, V., Alleman, L.Y., Almeida, M., Amato, F., Angyal, A., Argyropoulos, G., Bande, S., Beslic, I., Besombes, J.-L., Bove, M.C., Brotto, P., Calori, G., Cesari, D., Colombi, C., Contini, D., De Gennaro, G., Di Gilio, A., Diapouli, E., El Haddad, I., Elbern, H., Eleftheriadis, K., Ferreira, J., Vivanco, M.G., Gilardoni, S., Golly, B., Hellebust, S., Hopke, P.K., Izadmanesh, Y., Jorquera, H., Krajsek, K., Kranenburg, R., Lazzeri, P., Lenartz, F., Lucarelli, F., Maciejewska, K., Manders, A., Manousakas, M., Masiol, M., Mircea, M., Mooibroek, D., Nava, S., Oliveira, D., Paglione, M., Pandolfi, M., Perrone, M., Petralia, E., Pietrodangelo, A., Pillon, S., Pokorna, P., Prati, P., Salameh, D., Samara, C., Samek, L., Saraga, D., Sauvage, S., Schaap, M., Scotto, F., Sega, K., Siour, G., Tauler, R., Valli, G., Vecchi, R., Venturini, E., Vestenius, M., Waked, A., Yubero, E. (2020). Evaluation of receptor and chemical transport models for PM₁₀ source apportionment. *Atmos. Environ.*, X 5, 100053.

Brimblecombe, P. (1996). *Air Composition & Chemistry*. Cambridge University Press: Cambridge.

- Brown, S. G., Eberly, S., Paatero, P., Norris, G. A. (2015). 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, 626–635.
- Camp Jr., C. H. (2019). pyMCR: a python library for multivariate curve resolution analysis with alternating regression (MCR-AR). *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 124, 124018.
- Cao, J. J., Chow, J. C., Lee, Frank S. C., Watson, J. G. (2013). Evolution of PM_{2.5} Measurements and Standards in the U.S. and Future Perspectives for China. *Aerosol and Air Quality Research*, 13, 1197-1211.
- Cheung, K., Daher, N., Kam, W., Shafer, M. M., Ning, Z., Schauer, J. J. (2011). Spatial and temporal variation of chemical composition and mass closure of ambient coarse particulate matter (PM_{10-2.5}) in the Los Angeles area. *Atmos. Environ.*, 45, 2651-62.
- Chin, M., Ginoux, P., Kinne, S., Torres, O., Holben, B. N., Duncan, B. N., Martin, R. V., Logan, J. A., Higurashi, A., Nakajima, T. (2002). Tropospheric aerosol optical thickness from the GOCART model and comparisons with satellite and sunphotometer measurements. *J. Atmos. Sci.*, 59, 461- 483.
- Chow, J. C., Chen, L. W. A., Watson, J. G., Lowenthal, D. H., Magliano, K. A., Turkiewicz, K., Lehrman, D. E. (2006). PM_{2.5} chemical composition and spatiotemporal variability during the California regional PM₁₀/PM_{2.5} air quality study (CRPAQS). *Journal of Geophysical Research*, 111, D10S04.
- Cordtz, R., Schramm, J., Rabe, R. (2013). Investigating SO₃ formation from the combustion of heavy fuel oil in a four-stroke medium-speed test engine. *Energy Fuel*, 27 (10), 6279–6286.
- Croft, D. P., Zhang, W., Lin, S., Thurston, S. W., Hopke, P. K., van Wijngaarden, E., Squizzato, S., Masiol, M., Utell, M.J., Rich, D.Q. (2020). The associations between source specific particulate matter and of respiratory infections in New York state adults. *Environ. Sci. Technol.*, 54, 975–984.

- Dai, Q., Bi, X., Song, W., Li, T., Liu, B., Ding, J., Xua, J., Song, C., Yang, N., Schulze, B.C., Zhang, Y., Feng, Y., Hopke, P.K. (2019). Residential coal combustion as a source of primary sul- fate in Xi'an, China. *Atmos. Environ.*, 196, 66–76.
- Dunker, A. M., Yarwood, G., Ortmann, J. P., Wilson, G. M. (2002). Comparison of source apportionment and source sensitivity of ozone in a three-dimensional air quality model. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 2953-2964.
- Eder, B., Bash, J., Foley, K., Pleim, J. (2014). Incorporating principal component analysis into air quality model evaluation. *Atmos. Environ.*, 82, 307-315.
- Emami, F., Hopke, P.K. (2017). Effect of adding variables on rotational ambiguity in positive matrix factorization solutions. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 162, 198–202.
- European Parliament and of the Council of 15 December, (2004). *Arsenic, cadmium, mercury, nickel and polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air*.
- European Parliament and of the Council of 21 May, (2008). *Ambient air quality and cleaner air for Europe*.
- Fragkou, E., Douros I., Moussiopoulos N., Belis C. A. (2012). Current Trends in the use of Models for Source Apportionment of Air Pollutants in Europe. *International Journal of Environment and Pollution*, 50 (1-4), 363-375.
- Fu, P., Aggarwal, S.G., Chen, J., Li, J., Sun, Y., Wang, Z., Chen, H., Liao, H., Ding, A., Umarji, G.S., Patil, R.S., Chen, Q., Kawamura, K. (2016). Molecular markers of secondary organic aerosol in Mumbai, India. *Environ. Sci. Technol.*, 50, 4659–4667.
- Fu, X., Wang, T., Gao, J., Wang, P., Liu, Y., Wang, S., Zhao, B., Xue, L. (2020). Persistent heavy winter nitrate pollution driven by increased photochemical oxidants in northern China. *Environ. Sci. Technol.*, 54, 3881–3889.
- Henry, R. C. (1987). Current factor analysis receptor models are illposed. *Atmos. Environ.*, 21, 1815–1820.
- Henry, R. C. (1997). History and fundamentals of multivariate air quality receptor models, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 37–42.

- Henry, R. C. (2003). Multivariate receptor modeling by N-dimensional edge detection. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 65, 179–189.
- Henry, R. C., Kim, B. M. (1990). Extension of self-modeling curve resolution to mixtures of more than three components: Part 1. Finding the basic feasible region, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 8, 205–216.
- Henry, R. C., Lewis, C. W., Hopke, P. K., Williamson, H. J. (1984). Review of receptor model fundamentals. *Atmos. Environ.*, 18, 1507–1517.
- Henry, R. C., Park, E. S., Spiegelman, C. H. (1999). Comparing a new algorithm with the classic methods for estimating the number of factors. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 48, 91–97.
- Henry, R. C., Spiegelman, C., Collins, J. F., Park, E. (1997). Reported emissions of volatile organic compounds are not consistent with observations. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 94, 6596–6599.
- Henry, R. C. (1999). *Unmix Users' Manual*. Available with the Unmix package, which requires Matlab 6.x, from rhenry@usc.edu.
- Hopke, P. K. (1991). An introduction to receptor modelling. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 10, 21-43.
- Hopke, P. K. (2010). The application of receptor modeling to air quality data. *Pollution Atmospherique, Special Issue*, 91-109.
- Hopke, P. K. (2015). *It is time to drop principal components analysis as a «receptor model»*. *J. Atmos. Chem.*, 72, 127–128.
- Hopke, P. K. (2016). Review of receptor modeling methods for source apportionment. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 66, 237–259.
- Hopke, P. K., (1982). Comments on «Trace element concentrations in summer aerosols at rural sites in New York state and their possible sources and seasonal variations in the composition of ambient sulfate containing aerosols in the New York area» by P. Parekh

and L. Husain and «Seasonal variations in the composition of ambient sulfurcontaining aerosols» by R. Tanner and B. Leaderer. *Atmospheric Environ.*, 16, 1279–1280.

Hopke, P. K., Cohen, D. D., Begum, B. A., Biswas, S. K., Ni, B., Pandit, G. G., Santoso, M., Chung, Y. S., Davy, P., Markwitz, A., Waheed, S., Siddique, N., Santos, F. L., Pabroa, P.C.B., Seneviratne, M.C.S., Wimolwattanapun, W., Bunprapob, S., Vuong, T. B., Duy Hien, P., Markowicz, A. (2008). Urban air quality in the Asian region. *Sci. Total Environ.*, 404, 103–112.

Hopke, P. K., Croft, D., Zhang, W., Lin, S., Masiol, M., Squizzato, S., Thurston, S.W., van Wijngaarden, E., Utell, M. J., Rich, D. Q. (2020). Changes in the hospitalizations and emergency department visits for respiratory diseases to source-specific PM_{2.5} in New York state from 2005 to 2016. *Environ. Res.*, 181, 108912.

Hopke, P. K., Ito, K., Mar, T., Christensen, W. F., Eatough, D. J., Henry, R. C., et al. (2006). Pm source apportionment and health effects: 1 Intercomparison of source apportionment results. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.*, 16, 275–286.

Hopke, P. K., Jaffe, D. A. (2020). Ending the use of obsolete data analysis methods. *Aerosol Air Qual. Res.*, 20, 688–689.

Hyslop, N. P., Trzepla, K., Yatkin, S., White, W. H., Ancelet, T., Davy, P., Butler, O., Gerboles, M., Kohl, S., McWilliams, A., Saucedo, L., Van Der Haar, M., Jonkers, A. (2019). An inter-laboratory evaluation of new multi-element reference materials for atmospheric particulate matter measurements. *Aerosol Sci. Technol.*, 53, 771–782.

IMPROVE. (2000). *Spatial and seasonal patterns and temporal variability of haze and its constituents in the United States*. Report III.

Jaekels, J. M., Bae, M. S., Schauer, J. J. (2007). Positive Matrix Factorization (PMF) analysis of molecular marker measurements to quantify the sources of organic aerosols. *Environ. Sci. Technol.*, 41 (16), 5763-5769.

Junninen, H., Mønster, J., Rey, M., Cancelinha, J., Douglas, K., Duane, M., Forcina, V., Müller, A., Lagler, F., Marelli, L., Borowiak, A., Niedzialek, J., Paradiz, B., Mira-Salama, D.,

- Jimenez, J., Hansen, U., Astorga, C., Stanczyk, K., Viana, M., Querol, X., Duvall, R. M., Norris, G. A., Tsakovski, S., Wählín, P., Horak, J., Larsen, B. R. (2009). Quantifying the impact of residential heating on the urban air quality in a typical European coal combustion region. *Environmental Science and Technology*, 43, 7964-7970.
- Kallos, G., Astitha, M., Katsafados, P., Spyrou, C. (2007). Long-range transport of anthropogenically and naturally produced particulate matter in the Mediterranean and North Atlantic: current state of knowledge. *Journal of Applied Meteorology and Climatology*, 46, 1230-1251.
- Kara, M., Hopke, P. K., Dumanoglu, Y., Altioek, H., Elbir, T., Odabasi, M., Bayram, A. (2015). Characterization of PM using multiple site data in a heavily industrialized region of Turkey. *Aerosol Air Qual. Res.*, 15, 11–27.
- Karagulian, F., Belis C. A. (2012). Enhancing Source Apportionment with receptor models to Foster the Air Quality Directive Implementation. *International Journal of Environmental Pollution*, 50, 190-199.
- Karagulian, F., Belis C. A., Borowiak, A. (2012). *Results of the European Intercomparison exercise for receptor models 2011-2012*. Part I. JRC Scientific and Policy Reports. Report EUR 25727 EN. ISBN 978-92-79-28130-3.
- Karagulian, F., Belis, C. A., Dora, C. F. C., Prüss-Ustün, A. M., Bonjour, S., Adair-Rohani, H., Amann, M. (2015). Contributions to cities' ambient particulate matter (PM): a systematic review of local source contributions at global level. *Atmos. Environ.*, 120, 475–483.
- Kim, B. M., Henry, R. C. (2000). Application of the SAFER model to Los Angeles PM10 data. *Atmos. Environ.*, 34, 1747–1759.
- Kim, B. M., Henry, R. C. (2000). Extension of self-modeling curve resolution to mixtures of more than three components: Part 3. Atmospheric aerosol data simulation studies. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 52, 145–154.
- Kim, B. M., Henry, R. C. (1999). Extension of self-modeling curve resolution to mixtures of more than three components: Part 2. Finding the complete solution, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 49, 67– 77.

- Kim, E., Hopke, P. K. (2008). Source characterization of ambient fine particles at multiple sites in the Seattle area. *Atmos. Environ.*, *42*, 6047–6056.
- Kim, K. H., Kabir, E., Kabir, S. (2015). A review on the human health impact of airborne particulate matter. *Environ. Int.*, *74*, 136-143.
- Kiss, G., Gelencser, A., Hoffer, A., Krivacsy, Z., Meszaros, E., Molnar, A., and Varga, B. (2000). Chemical characterisation of water soluble organic compounds in tropospheric fine aerosol. *Proc. Conf. on Nucleation and Atmospheric Aerosols*, 761-764.
- Kleeman, M. J., Cass, G. R. (2001). A 3D Eulerian source-oriented model for an externally mixed aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, *35*, 4834-4848.
- Kleindienst, T. E., Jaoui, M., Lewandowski, M., Offenber, J. H., Lewis, C. W., Bhave, P. V., Edney, E. O. (2007). Estimates of the contributions of biogenic and anthropogenic hydrocarbons to secondary organic aerosol at a southeastern US location. *Atmos. Environ.*, *41*, 8288–8300.
- Lawson, C. L., Hanson, R. J. (1974). *Solving Least Squares Problems*. Society for Industrial and Applied Mathematics. Prentice-Hall, Englewood Cliff, NY.
- Lee, D. D., Seung, H. S. (1999). Learning the parts of objects by non-negative matrix factorization. *Nature*, *401*, 788–791.
- Lestaria, P., Oskouie, A. K., Noll, K. E. (2003). Size distribution and dry deposition of particulate mass, sulfate and nitrate in an urban area. *Atmos. Environ.*, *37*, 2507-2516.
- Lewis, C. W., Norris, G., Henry, R. C., Connors, T. L. (2001). Source apportionment of Phoenix PM_{2.5} aerosol by Unmix. *J. Air Waste Manage. Assoc.* (in press).
- Lewis, C. W., Henry, R. C., Shreffler, J. H. (1998). An exploratory look at hydrocarbon data from the photochemical assessment monitoring stations network. *J. Air Waste Manage. Assoc.* *48*, 71– 76.
- Li, C., Martin, R.V., van Donkelaar, A., Boys, B. L., Hammer, M. S., Xu, J. W., Marais, E. A., Reff, A., Strum, M., Ridley, D. A., Crippa, M., Brauer, M., Zhang, Q. (2017). Trends in

chemical composition of global and regional population-weighted fine particulate matter estimated for 25 years. *Environ Sci Technol*, 51, 11185–11195.

Li, X., Han, J., Hopke, P. K., Hu, J., Shu, Q., Chang, Q., Ying, Q. (2019b). Quantifying primary and secondary humic-like substances in urban aerosol based on emission source characterization and a source-oriented air quality model. *Atmos. Chem. Phys.*, 19, 2327–2341.

Li, X., Yang, K., Han, J., Ying, Q., Hopke, P. K. (2019a). Sources of humic-like substances (HULIS) in PM_{2.5} in Beijing: receptor modeling approach. *Sci. Total Environ.*, 671, 765–775.

Lu, W. Z., He, H. D., Dong, L. Y. (2011). Performance assessment of air quality monitoring networks using principal component analysis and cluster analysis. *Build Environ.*, 46, 577-583.

Malinowski, E. R. (2002). *Factor Analysis in Chemistry*. 3rd edition. John Wiley & Sons, Inc: NY.

Mardia, K. V., Kent, J. T., Bibby, J. M. (1979). *Multivariate Analysis*. Academic Press: London, pp. 425–426.

Marmur, A., Unal, A., Mulholland, J. A., Russell, A. G. (2005). Optimization based source apportionment of PM_{2.5} incorporating gas-to-particle ratios. *Environ. Sci. Technol.*, 39, 3245–3254.

Meng, Z., Seinfeld, J. H. (1994). On the source of the sub micrometer droplet mode of urban and regional aerosols. *Aerosol. Sci. Technol.*, 20, 253-265.

Miller, M. S., Friedlander S. K., and Hidy G. M. (1972). A Chemical Element Balance for the Pasadena Aerosol. *Journal of Colloid and Interface Science*, 39 (1), 165-176.

Mohapatra, K., Biswal, S. K. (2014). Effect of particulate matter (PM) on plants, climate, ecosystem and human health. *Int. J. Adv. Technol. Eng. Sci.*, 2, 118-129.

- Ogulei, D., Hopke, P. K., Zhou, L., Paatero, P., Park, S. S., Ondov, J. M. (2005). Receptor modeling for multiple time resolved species: the Baltimore supersite. *Atmos. Environ.*, *39*, 3751–3762.
- Paatero, P., Eberly, S., Brown, S. G., Norris, G. A. (2014). Methods for estimating uncertainty in factor analytic solutions. *Atmos. Meas. Tech.*, *7*, 781–797.
- Pandolfi, M., Mooibroek, D., Hopke, P., van Pinxteren, D., Querol, X., Herrmann, H., Alastuey, A., Favez, O., Hüglin, C., Perdrix, E., Riffault, V., Sauvage, S., Van der Swaluw, E., Tarasova, O., Colette, A. (2020). Long-range and local air pollution: what can we learn from chemical speciation of particulate matter at paired sites? *Atmos. Chem. Phys.*, *20*, 409–429.
- Park, E. S., Hopke, P. K., Kim, I., Tan, S., Spiegelman, C.H. (2019). Bayesian spatial multivariate receptor modeling for multisite multipollutant data. *Technometrics*, *60*, 306–318.
- Pathak, R. K., Wu, W. S., Wang, T. (2009). Summertime PM_{2.5} ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere. *Atmos. Chem. Phys.*, *9*, 1711-1722.
- Pekney, N. J., Davidson, C. I., Robinson, A., Zhou, L. M., Hopke, P. K., Eatough, D. J., Rogge, W. F. (2006). Major Source Categories for PM_{2.5} in Pittsburgh Using PMF and UNMIX. *Aerosol Sci. Technol.*, *40*, 910-924.
- Pope, C. A., Dockery, D. W. (2006). Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, *56*, 709-742.
- Pope, III C. A., Burnett, R. T., Thun, M. J. (2002). Lung cancer, cardiopulmonary mortality and long term exposure to fine particulate air pollution. *J. Amer. Med. Assoc.*, *287*, 1132-1141.
- Rich, D. Q., Zhang, W., Shao, L., Squizzato, S., Thurston, S. W., Van Wijngaarden, E., Croft, D., Masiol, M., Hopke, P. K. (2019). Triggering of cardiovascular hospital admissions by

- source-specific fine particle concentrations in urban centers of New York State. *Environ. Int.*, 126, 387–394.
- Roberts, G. C., Andreae, M. O., Zhou, J., Artaxo, P. (2001). Cloud condensation nuclei in the Amazon Basin: “Marine” conditions over a continent. *Geophys. Res. Lett.*, 28(14), 2807-2810.
- Robinson, A. L., Donahue, N. M., Shrivastava, M. K., Weitkamp, E. A., Sage, A. M., Grieshop, A. P., Lane, T. E., Pierce, J. R., Pandis, S. N. (2007). Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging. *Science*, 315, 1259-1262.
- Robinson, A. L., Subramanian, R., Donahue, N. M., Bernardo-Bricker, A., Rogge, W. F. (2006). Source apportionment of molecular markers and organic aerosol. 2. Biomass smoke. *Environ. Sci. Technol.*, 40, 7811-7819.
- Saxena, P., Hildemann L. M. (1996). Water-organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds. *J. Atmos. Chem.*, 24, 57-109.
- Schantz, M. M., Cleveland, D., Heckert, N. A., Kucklick, J. R., Leigh, S. D., et al. (2016). Development of two fine particulate matter standard reference materials (b4 μm and b10 μm) for the determination of organic and inorganic constituents. *Anal. Bioanal. Chem.*, 408, 4257–4266.
- Schauer, J. J., Cass, G. R. (2000). Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 1821-1832.
- Schauer, J. J., Fraser, M. P., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. (2002). Source reconciliation of atmospheric gas-phase and particle-phase pollutants during a severe photochemical smog episode. *Environ. Sci. Technol.*, 36, 3806-3814.
- Schauer, J. J., Rogge, W. F., Hildemann, L. M., Mazurek, M. A., Cass, G. R., Simoneit, B. R. T. (1996). Source apportionment of airborne particulate matter using organic compounds as tracers. *Atmos. Environ.*, 30, 3837-3855.

- Schulz, H., Harder, V., Ibaldo-Mulli, A., Khandoga, A., Koenig, W., Krombach, F., Radekewicz, R., Stampfl, A., Thorand, B., Peters, A. (2005). Cardiovascular effects of fine and ultrafine particles. *J. Aerosol Med.*, 18, 1-22.
- Seinfeld, J. H., Erdakos, G. B., Asher, W. E., Pankow, J. F. (2001). Modeling the formation of secondary organic aerosol (SOA). The predicted effects of relative humidity on aerosol formation in the alpha-pinene/, beta-pinene/, sabinene/, delta 3-carene/, and cyclohexane/ozone systems. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1806-1817.
- Seinfeld, J. H., Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric chemistry and physics from air pollution to climate change*. John Wiley, Sons, Inc., New York.
- Seinfeld, J. H., Pandis, S. N. (2016). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 3rd ed. John Wiley & Sons, Hoboken, NJ.
- Shah, A. S. V., Langrish, J. P., Nair, H., McAllister, D. A., Hunter, A. L., Donaldson, K. (2013). Global association of air pollution and heart failure: a systematic review and meta-analysis. *The Lancet*, 382, 1039-1048.
- Simoneit, B. R. T., Schauer, J. J., Nolte, C. G., Oros, D. R., Elias, V. O., Fraser, M. P., Rogge, W. F., Cass, G. R. (1999). Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmos. Environ.*, 33, 173-182.
- Solomon, P. A., Crumpler, D., Flanagan, J. B., Jayanty, R. K. M., Rickman, E. E., McDade, C. E. (2014). US national PM_{2.5} chemical speciation monitoring networks—CSN and IMPROVE: description of networks. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 64, 1410–1438.
- Squizzato, S., Masiol, M., Rich, D. Q., Hopke, P. K. (2018a). PM_{2.5} and gaseous pollutants in New York State during 2005–2016: spatial variability, temporal trends, and economic influences. *Atmos. Environ.*, 183, 209–224.
- Squizzato, S., Masiol, M., Rich, D. Q., Hopke, P. K. (2018b). A long-term source apportionment of PM_{2.5} in New York State during 2005–2016. *Atmos. Environ.*, 192, 35–47.
- Srivastava, D., Favez, O., Petit, J. E., Zhang, Y., Sofowote, U. M., Hopke, P. K., Bonnaire, N., Perraudin, E., Gros, V., Villenave, E., Albinet, A. (2019). Speciation of organic fractions

does matter for aerosol source apportionment. Part 3: combining off-line and on-line measurements. *Sci. Total Environ.*, 690, 944–955.

Subramanian, R., Donahue, N. M., Bernardo-Bricker, A., Rogge, W. F., Robinson, A. L. (2006). Contribution of motor vehicle emissions to organic carbon and fine particle mass in Pittsburgh, Pennsylvania: effects of varying source profiles and seasonal trends in ambient marker concentrations. *Atmos. Environ.*, 40, 8002–8019.

Tauler, R., Kowalski, B., Fleming, S. (1993). Multivariate curve resolution applied to spectral data from multiple runs of an industrial process. *Anal. Chem.*, 65, 2040–2047.

Thunis, P., Clappier, A., Pirovano, G., Pisoni, E., Guerreiro, C., Monteiro, A., Dupont, H. (2020). *Source apportionment to support air quality management practices: a fitness-for-purposes guide*.

Tiwari, S., Srivastava, A. K., Chate, D. M., Safai, P. D., Bisht, D. S., Srivastava, M. K., Beig, G. (2014). Impacts of the high loadings of primary and secondary aerosols on light extinction at Delhi during wintertime. *Atmos. Environ.*, 92, 60–68.

U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), (1989). *Risk assessment guidance for superfund volume I: human health evaluation manual (part A)*.

Viana M., Kuhlbusch T. A. J., Querol X., Alastuey A., Harrison R. M., Hopke P. K., Winiwarter W., Vallius M., Szidat S., Prévôt A. S. H., Hueglin C., Bloemen H., Wählén P., Vecchi R., Miranda A. I., Kasper-Giebl A., Maenhaut W., Hitzenberger R. (2008). Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Aerosol Science*, 39, 827–849.

Watson J. G., Chen L. W. A., Chow J. C., Doraiswamy P., Lowenthal D. H., (2008). Source Apportionment: Findings from the U.S. Supersites Program. *Journal of the Air and Water Management Association*, 58, 265–288.

Watson, J. G. (1979). *Chemical element balance receptor model methodology for assessing the sources of fine and total suspended particulate matter in Portland, Oregon*. Oregon Graduate Center. PhD Thesis.

- Watson, J. G. (1984). Overview of Receptor Model Principles. *Air Pollution Control Association Journal*, 34 (6).
- Watson, J. G., Robinson, N. F., Lewis, C. W., Coulter, C. T., Chow, J. C., Fujita, E. M., Conner, T. L., and Pace, T. G. (1998). *CMB applications and validation protocol for PM_{2.5} and VOCs*, prepared for U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC by Desert Research Institute, Reno, NV.
- Williams, B. J., Goldstein, A. H., Kreisberg, N. M., Hering, S. V. (2006). An in-situ instrument for speciated organic composition of atmospheric aerosols: thermal desorption aerosol GC/MSFID (TAG). *Aerosol Sci. Technol.*, 40, 627–638.
- Willis, R. D., Ellenson, W. D., Conner, T. L. (2001). Monitoring and source apportionment of particulate matter near a large phosphorous production facility. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 51, 1142– 1166.
- Winchester, J. W., Nifong G. D. (1971). Water Pollution in Lake Michigan by Trace Elements from Pollution Aerosol Fallout. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1 (1), 50-64.
- World Health Organization (WHO), (2013). Health effects of particulate matter. Policy implications for countries in eastern Europe, Caucasus and central Asia. Copenhagen: WHO Regional Office for Europe.
- Xiao, S., Wang, Q. Y., Cao, J. J., Huang, R. J., Chen, W. D., Han, Y. M., Xu, H. M., Liu, S. X., Zhou, Y. Q., Wang, P., Zhang, J. Q., Zhan, C. L. (2014). Long-term trends in visibility and impacts of aerosol composition on visibility impairment in Baoji, China. *Atmos. Res.*, 149, 88-95.
- Yang, H. H., Cheng, S. K., Hsieh, L. T. (2004). Characterization of nitrate particulate dry deposition by vacuum-deposited thin film reaction method. *Atmos. Environ.*, 38, 1785-1793.
- Yatkin, S., Trzepla, K., White, W. H., Hyslop, N. P. (2018). Generation of multi-element reference materials on PTFE filters mimicking ambient aerosol characteristics. *Atmos. Environ.*, 189, 41–49.

- Yu, L., Wang, G., Zhang, R., Zhang, L., Song, Y., Wu, B., Li, X., An, K., Chu, J. (2013). Characterization and source apportionment of PM_{2.5} in an urban environment in Beijing. *Aerosol Air Qual. Res.*, *13*, 574–583.
- Zhao, Y. L., Gao, Y. (2008). Mass size distributions of water-soluble inorganic and organic ions in size segregated aerosols over metropolitan Newark in the US east coast. *Atmos. Environ.*, *42*, 4063- 4078.
- Zheng, B., Tong, D., Li, M., Liu, F., Hong, C., Geng, G., Li, H., Li, X., Peng, L., Qi, J., Yan, L., Zhang, Y., Zhao, H., Zheng, Y., He, K., Zhang, Q. (2018). Trends in China's anthropogenic emissions since 2010 as the consequence of clean air actions. *Atmos. Chem. Phys.* *18*, 14095–14111.
- Zhou, L., Hopke, P. K., Paatero, P., Ondov, J. M., Pancras, J. P., Pekney, N. J., Davidson, C. I. (2004). Advanced factor analysis for multiple time resolution aerosol composition data. *Atmos. Environ.*, *38*, 4909–4920.