

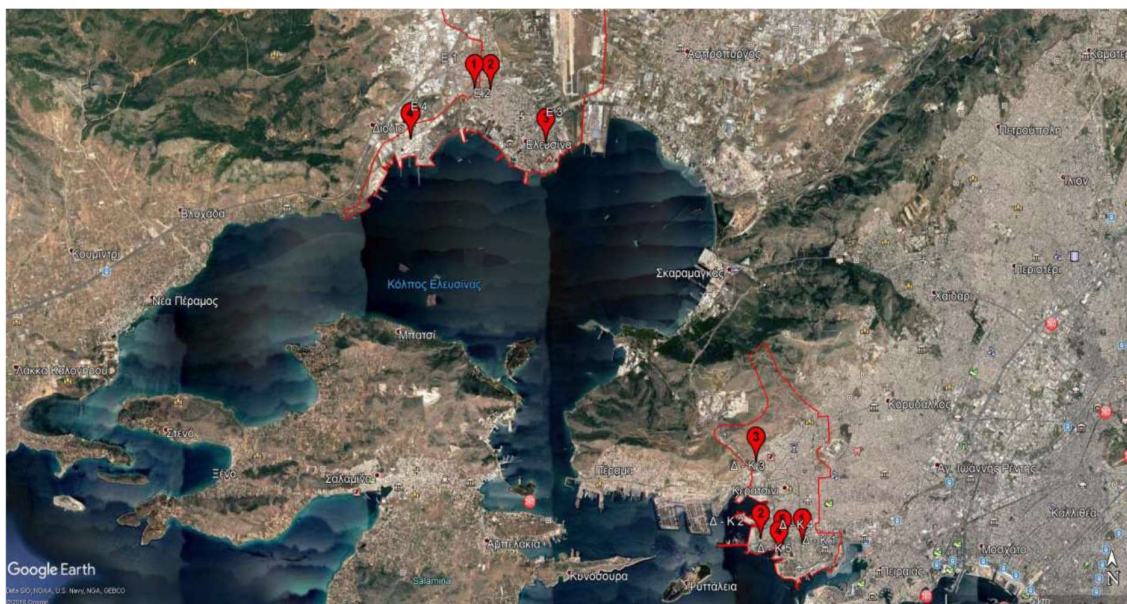


ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ  
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΛΕΓΧΟΥ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

## ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟ ΕΡΓΟ

# ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΔΥΣΟΣΜΙΑΣ ΣΤΟΥΣ ΔΗΜΟΥΣ ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ & ΚΕΡΑΤΣΙΝΙΟΥ-ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ

## ΤΕΛΙΚΗ ΕΚΘΕΣΗ



ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ, Σεπτέμβριος 2020

## Περιεχόμενα

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	3
1.1. Οσμές .....	3
1.2. Μέθοδοι προσδιορισμού των οσμών .....	3
1.3. Επιδράσεις των SVOCs στην υγεία - Νομοθεσία.....	4
1.4. Η διεθνής έρευνα σχετικά με τη δυσσομία.....	4
1.5. Αντικείμενο της παρούσας έρευνας.....	5
2. ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟ ΕΡΓΟ «ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ ΜΕ ΕΚΠΟΝΗΣΗ ΕΞΕΙΔΙΚΕΥΜΕΝΩΝ ΧΗΜΙΚΩΝ ΑΝΑΛΥΣΕΩΝ ΚΑΙ ΧΡΗΣΗ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΩΝ ΕΡΓΑΛΕΙΩΝ ΠΡΟΣΟΜΟΙΩΣΗΣ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ ΡΥΠΩΝ ΚΑΙ ΣΥΝΕΙΣΦΟΡΑΣ ΠΗΓΩΝ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΣΤΗΝ ΕΥΡΥΤΕΡΗ ΠΕΡΙΟΧΗ ΤΩΝ ΔΗΜΩΝ ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ- ΚΕΡΑΤΣΙΝΙΟΥ ΚΑΙ ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ».....	7
2.1. Βασικά στοιχεία του ερευνητικού έργου .....	7
2.2. Σύνοψη αποτελεσμάτων μετρήσεων.....	10
2.3. Αξιολόγηση αποτελεσμάτων .....	15
2.3.1. Συγκεντρώσεις.....	15
2.3.1.1. Θειούχες VOCs (SVOCs) .....	15
2.3.1.2. Μη θειούχες VOCs .....	15
2.3.2. Σύγκριση με όρια ποιότητας ατμοσφαιρικού αέρα .....	16
2.3.3. Σύγκριση με το κατώφλι οσμής των VOCs.....	16
2.3.4. Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα .....	17
2.3.5. Συσχέτιση των συγκεντρώσεων με τα επεισόδια δυσσομίας .....	20
2.3.6. Συσχέτιση των συγκεντρώσεων με τη διεύθυνση του ανέμου .....	21
2.3.7. Πηγές των VOCs.....	21
2.3.8. Χωρικός προσδιορισμός των πηγών .....	22
3. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ VOCs ΤΟΥ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟΥ ΕΡΕΥΝΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ & ΒΙΩΣΙΜΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΤΟΥ ΕΘΝΙΚΟΥ ΑΣΤΕΡΟΣΚΟΠΕΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ (ΙΕΠΒΑ/ΕΑΑ).....	23
3.1. Στοιχεία μετρήσεων .....	23
3.2. Σύνοψη μετρήσεων .....	23
3.3. Αξιολόγηση μετρήσεων .....	23
4. ΤΕΛΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ .....	25
Βιβλιογραφία .....	26

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

### 1.1. Οσμές

Κατά τη διάρκεια των δύο τελευταίων δεκαετιών έχει αυξηθεί το ενδιαφέρον για τον προσδιορισμό δύσοσμων ουσιών στην ατμόσφαιρα, καθώς η γειτνίαση με βιομηχανικές εγκαταστάσεις (δυλιστήρια, εργοστάσια πετροχημικών, ανακύκλωσης πλαστικών, ποτοποιίες, κ.ά. ), καθώς και εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και χωματερές στερεών απορριμμάτων, οδηγεί συχνά σε παράπονα των κατοίκων για κακή ποιότητα του αέρα ή ακόμη και για επιδράσεις στην υγεία (αναπνευστικά συμπτώματα και δευτερογενείς επιδράσεις όπως ναυτία, πονοκέφαλος, αϋπνία, δυσφορία και ψυχολογικό στρες).

Γενικά οι «οσμές» περιλαμβάνουν >500 πτητικές χημικές ενώσεις, ανόργανες όπως υδρόθειο και αμμωνία, κυρίως όμως πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs) διαφόρων κατηγοριών, όπως:

- Θειούχες ενώσεις (μερκαπτάνες, σουλφίδια, κ.ά.)
- Αζωτούχες ενώσεις (αμίνες & αρωματικές ετεροκυκλικές οργανικές ενώσεις όπως ινδόλιο, σκατόλιο)
- Αρωματικές ενώσεις (τολουόλιο, ξυλόλια, φαινόλες)
- Καρβονυλικές ενώσεις (αλδεύδες, κετόνες)
- Οργανικά οξέα/πτητικά λιπαρά οξέα
- Χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες

Η κατηγορία των VOCs που προκαλεί τα περισσότερα προβλήματα δυσοσμίας είναι οι θειούχες πτητικές οργανικές ενώσεις (SVOCs) επειδή χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα έντονη, διαπεραστική ή/και αποκρουστική οσμή που γίνεται αισθητή στην όσφρηση ήδη από πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις.

SVOCs εκλύονται στην ατμόσφαιρα τόσο από φυσικές πηγές (από την αποσύνθεση πρωτεϊνών και την αερόβια αναγωγή των θεικών στα επιφανειακά νερά και εδάφη), όσο και από ανθρωπογενείς πηγές (δυλιστήρια πετρελαίου και βιομηχανίες πετροχημικών, βιομηχανίες χαρτοπολτού, εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων και ιλύος, χώροι απόθεσης ιλύος, κ.ά.). Επιπλέον, ορισμένες από αυτές τις ενώσεις χρησιμοποιούνται ως οσμηροί ιχνηθέτες στο υγραέριο LPG (π.χ. ethyl mercaptan) ή στο φυσικό αέριο (π.χ. tetrahydrothiophene).

Καθώς σχεδόν καμία οσμηρή χημική ένωση δεν μπορεί να θεωρηθεί ως «δείκτης», ο εντοπισμός της προέλευσης ενός επεισοδίου δυσοσμίας δεν είναι εύκολος, ιδιαίτερα αν στην ευρύτερη περιοχή λειτουργούν πολλές πηγές εκπομπής.

### 1.2. Μέθοδοι προσδιορισμού των οσμών

Τα 10 εκατ. οσμηροί νευρώνες του ανθρώπου μπορούν να αντιληφθούν (ανιχνεύσουν) περίπου 4000 διαφορετικές οσμές. Ωστόσο, ο μέσος άνθρωπος μπορεί να ταυτοποιήσει, δηλ. να κατονομάσει σωστά, λιγότερες από πέντε κοινές οσμές. Επιπλέον, δεν μπορεί να εντοπίσει διαφορές στην οσμή που προκαλούνται από μικρές διαφορές στη συγκέντρωση των οσμηρών ενώσεων (συνήθως χρειάζεται μία αύξηση 30-60%).

Για τις ενώσεις με έντονη οσμή έχουν καθοριστεί από ολφρακτομετρικές έρευνες τιμές κατωφλίου οσμής (Threshold Odor Values, TOV), δηλ. οι ελάχιστες συγκεντρώσεις οι οποίες μπορούν να γίνουν αντιληπτές με την όσφρηση. Λόγω των διαφορετικών πρωτοκόλλων που εφαρμόζονται από διάφορους ερευνητές, οι βιβλιογραφικές τιμές TOV ακόμη και για την ίδια ένωση παρουσιάζουν μεγάλες διακυμάνσεις. Όλες οι ανηγμένες ενώσεις του θείου (υδρόθειο και θειούχες VOCs) χαρακτηρίζονται από πολύ χαμηλές τιμές TOV, ιδιαίτερα οι μερκαπτάνες.

Ο προσδιορισμός των οσμών μπορεί να γίνει με τρεις βασικές τεχνικές: την ολφρακτομετρία (με πάνελ εκπαιδευμένων αποτιμητών), χημικά (με αέρια χρωματογραφία με ανιχνευτή μάζας, GC/MS) και τον συνδυασμό των δύο προηγούμενων τεχνικών.

Ωστόσο, η αντίληψη μίας οσμής είναι σε μεγάλο βαθμό υποκειμενική, οι οσφρητικές αποκρίσεις διαφορετικών ατόμων διαφέρουν μεταξύ τους και υπάρχουν δυσκολίες στο να συνδυαστούν με συγκεκριμένες χημικές ενώσεις λόγω συνεργιστικών ή καλυπτικών (masking) επιδράσεων (Byliński et al., 2017). Αντίθετα, αν και το κατώφλι οσμής ορισμένων οσμηρών ενώσεων μπορεί να είναι χαμηλότερο από τα όρια χημικής ανίχνευσης (Gebicki et al., 2016), οι χημικές μέθοδοι βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε περιβαλλοντικές έρευνες καθώς παρέχουν τη δυνατότητα για ακριβή, ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλών οσμηρών ενώσεων και την ταυτοποίηση άγνωστων συστατικών.

### **1.3. Επιδράσεις των SVOCs στην υγεία - Νομοθεσία**

Οι μερκαπτάνες και οι άλλες οργανικές ενώσεις του θείου (π.χ. σουλφίδια) είναι ιδιαίτερα δύσοσμες, αλλά δεν συγκαταλέγονται στις τοξικές ή καρκινογόνες χημικές ενώσεις. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις, μπορούν να προκαλέσουν αναπνευστικά συμπτώματα και δευτερογενείς επιδράσεις (ναυτία, πονοκέφαλο, αυπνία, δυσφορία και ψυχολογικό στρες), ενώ σε υψηλές συγκεντρώσεις, μπορούν να προκαλέσουν ρινικό ερεθισμό και να επιδεινώσουν τα συμπτώματα σε άτομα με αναπνευστικό πρόβλημα ή άσθμα.

Οι μερκαπτάνες και οι άλλες οργανικές ενώσεις του θείου δεν συγκαταλέγονται στους αέριους ρύπους για τους οποίους έχουν θεσπιστεί όρια ποιότητας του αέρα για την προστασία της δημόσιας υγείας. Όρια υπάρχουν μόνο για ορισμένες μερκαπτάνες που πιθανόν εκλύονται στον αέρα εργασιακών χώρων. Σύμφωνα με την Ελληνική νομοθεσία, οι οριακές τιμές έκθεσης κατά την εργασία σε methyl mercaptan και ethyl mercaptan είναι  $1 \text{ mg/m}^3$  και  $25 \text{ mg/m}^3$ , αντίστοιχα, και εκφράζουν τις συγκεντρώσεις στις οποίες μπορεί να εκτίθεται ένας εργαζόμενος για 8 ώρες την ημέρα για 5 ημέρες την εβδομάδα χωρίς να αναμένεται βλάβη στην υγεία του.

### **1.4. Η διεθνής έρευνα σχετικά με τη δυσοσμία**

Σύμφωνα με τη διεθνή βιβλιογραφία, η πλειονότητα των σχετικών ερευνών συνδέει τη δυσοσμία που παρατηρείται σε πολλές περιοχές με την έκλυση δύσοσμων χημικών ενώσεων από διαδικασίες όπως παραγωγή, επεξεργασία και διάθεση της ιλύος των βιολογικών καθαρισμών (Gallego et al., 2012; Ras et al., 2008; Liu et al., 2012; Deng et al., 2009; Fisher et al., 2018), μεταφόρτωση και απόθεση στερεών αστικών απορριμμάτων (Saral

et al., 2009; Yue et al., 2014; Zhao et al., 2015), διωλιστήρια πετρελαίου και εργοστάσια πετροχημικών (Cetin et al., 2003; Jafarinejad Sh., 2016; Nunes et al., 2005; Susaya et al., 2011; Wei et al., 2014).

Τα διωλιστήρια πετρελαίου, ειδικότερα, δεν εμφανίζουν συνεχή προβλήματα δυσοσμίας και τα περισσότερα παράπονα των περίοικων οφείλονται σε σποραδικές αστοχίες κατά τη λειτουργία του εργοστασίου (CONCAWE, 1975; EA, 2009). Η δυσοσμία των διωλιστηρίων οφείλεται κυρίως σε ανηγμένες ενώσεις του θείου ( $H_2S$ , mercaptans και sulfides) και διάφορες υποκατηγορίες πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs), όπως ακόρεστες C5/C6 ενώσεις, αρωματικοί υδρογονάνθρακες Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylene (BTEX), φαινόλες, κ.ά. (Persson et al., 1987). Άλλες εκπομπές διωλιστηρίων αποτελούν το carbon disulphide ( $CS_2$ ), το carbonyl sulphide (COS) και η  $NH_3$  (EA, 2009). Είναι γνωστό ότι οι οργανικές ενώσεις του θείου που περιέχονται στο πετρέλαιο παρουσιάζουν διαφορετική δραστηριότητα στη διαδικασία της hydrotreatment που εφαρμόζεται στα διωλιστήρια για τη μείωση της συγκέντρωσης του θείου στα καύσιμα (Afanas'ev et al., 2017; Lyarina et al., 2010). Επιπλέον, οσμηρές VOCs εκλύονται στον αέρα από τις μονάδες αποθήκευσης και φορτοεκφόρτωσης, τα συστήματα διαχωρισμού πετρελαίου/νερού, ή ως διάχυτες εκπομπές από φλάντζες, βαλβίδες, καλύμματα και αποχετεύσεις, καθώς και από τις μονάδες επεξεργασίας των αποβλήτων (EA, 2009; Wei et al., 2014).

Οι πρώτες μετρήσεις θειούχων πτητικών οργανικών ενώσεων (SVOCs) στην Ελλάδα πραγματοποιήθηκαν σε περιαστική περιοχή περίπου 70 km από την Αθήνα, κοντά σε βιομηχανική ζώνη με διωλιστήριο πετρελαίου (Motor Oil). Οι SVOCs που ανιχνεύθηκαν ήταν methyl mercaptan, carbon disulfide και carbonyl sulfide. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις methyl mercaptan βρέθηκαν το καλοκαίρι στο σημείο που ήταν πιο κοντά στο διωλιστήριο (Vassilakos et al., 2002), ενώ οι υψηλότερες συγκεντρώσεις carbon disulfide και carbonyl sulfide μετρήθηκαν μέσα στο ανενεργό ηφαίστειο στο Σουσάκι, περίπου 2 km από το διωλιστήριο (Vassilakos et al., 2005).

Πρόσφατα, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις πολλών SVOCs σε τρία σημεία της Δυτ. Θεσσαλονίκης, στον δήμο Κορδελιού-Ευόσμου, τα οποία βρίσκονται σε πολύ κοντινή απόσταση από το διωλιστήριο των ΕΛΠΕ (<1 km) και σε δραστηριότητες σχετικές με την παραγωγή, εμφιάλωση και διακίνηση LPG. Ανιχνεύθηκαν 8 μερκαπτάνες, 5 θειοφαίνια, και 7 σουλφίδια σε συγκεντρώσεις αυξημένες κατά τη διάρκεια επεισοδίων δυσοσμίας που κατήγγειλαν οι κάτοικοι της περιοχής, ενώ, επιπλέον, οι συγκεντρώσεις ορισμένων μερκαπτανών βρέθηκαν να υπερβαίνουν κατά πολύ το κατώφλι οσμής. Η πηγή προέλευσης των μερκαπτανών εντοπίστηκε στην περιοχή του διωλιστηρίου με πιο πιθανές επί μέρους δραστηριότητες την επεξεργασία των παραγόμενων υγρών αποβλήτων και την ξήρανση της ελαιώδους ιλύος (Besis et al., 2019 & 2020).

### **1.5. Αντικείμενο της παρούσας έρευνας**

Αντικείμενο της παρούσας έρευνας, η οποία ανατέθηκε από το Εθνικό Κέντρο Περιβάλλοντος και Αειφόρου Ανάπτυξης (Ε.Κ.Π.Α.Α.) στο Εργαστήριο Ελέγχου Ρύπανσης Περιβάλλοντος του Τμήματος Χημείας του Α.Π.Θ. με την εκπόνηση του ερευνητικού προγράμματος «ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΥΦΙΣΤΑΜΕΝΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΔΥΣΟΣΜΙΑΣ ΣΤΟΥΣ

ΔΗΜΟΥΣ ΕΛΕΥΣΙΝΑΣ & ΚΕΡΑΤΣΙΝΙΟΥ-ΔΡΑΠΕΤΣΩΝΑΣ», είναι η επισκόπηση και αξιολόγηση των υφιστάμενων μετρήσεων οσμηρών πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) που έχουν διεξαχθεί στο πλαίσιο πρόσφατων και παλαιότερων ερευνών στην ευρύτερη περιοχή της Δυτικής Αττικής.

Για τον σκοπό αυτό, η ερευνητική ομάδα του ΑΠΘ συγκέντρωσε και αξιολόγησε όλες τις μετρήσεις VOCs που αναφέρονται στη συγκεκριμένη περιοχή, ειδικότερα των μετρήσεων που έχουν διεξαχθεί στο πλαίσιο του ερευνητικού έργου που υλοποίησε το ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» με τίτλο «Παρακολούθηση ποιότητας ατμόσφαιρας με εκπόνηση εξειδικευμένων χημικών αναλύσεων και χρήση υπολογιστικών εργαλείων προσομοίωσης διασποράς ρύπων και συνεισφοράς πηγών ρύπανσης στην ευρύτερη περιοχή των Δήμων Δραπετσώνας-Κερατσινίου και Ελευσίνας» (Φορέας χρηματοδότησης: Περιφέρεια Αττικής), καθώς και των μετρήσεων VOCs που διεξήγαγε το Εθνικό Αστεροσκοπείο Αθηνών (Ινστιτούτο Ερευνών Περιβάλλοντος & Βιώσιμης Ανάπτυξης, ΙΕΠΒΑ) για λογαριασμό του Δήμου Κερατσινίου-Δραπετσώνας στον οικείο Οικίσκο Μέτρησης Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης.

Με βάση τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την αξιολόγηση των ευρημάτων των δύο ερευνών, έγινε εκτίμηση των πιθανών πηγών δυσοσμίας και προτάσεις για προσδιορισμό των διάχυτων εκπομπών VOCs από όλες τις βιομηχανικές και συναφείς εγκαταστάσεις που δραστηριοποιούνται στις εν λόγω περιοχές.

## 2.

Ερευνητικό έργο «Παρακολούθηση ποιότητας ατμόσφαιρας με εκπόνηση εξειδικευμένων χημικών αναλύσεων και χρήση υπολογιστικών εργαλείων προσομοίωσης διασποράς ρύπων και συνεισφοράς πηγών ρύπανσης στην ευρύτερη περιοχή των Δήμων Δραπετσώνας-Κερατσινίου και Ελευσίνας»  
Φορέας υλοποίησης: ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ»

### Παραδοτέο 3

Δειγματοληψίες αέρα στα επιλεγμένα σημεία και χημικές αναλύσεις δειγμάτων –  
Τελική Έκθεση αποτελεσμάτων των χημικών αναλύσεων

### Παραδοτέο 4

Αποτελέσματα εκτίμησης συνεισφοράς πηγών στην ποιότητα αέρα των υπό μελέτη περιοχών

## 2.1. ΒΑΣΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΤΟΥ ΕΡΕΥΝΗΤΙΚΟΥ ΕΡΓΟΥ

### *Σημεία δειγματοληψίας*

Διεξήχθησαν μετρήσεις Πτητικών Οργανικών Ενώσεων (VOCs) σε 5 σημεία στην περιοχή του δήμου Δραπετσώνας-Κερατσινίου (ΔΚ1-ΔΚ5) και σε 4 σημεία στην περιοχή του δήμου Ελευσίνας (Ε1-Ε4). Τα σημεία ΔΚ4, ΔΚ5 και Ε4 επιλέχθηκαν επιπλέον των αρχικών 3 σημείων ανά δήμο επειδή, όπως διαπιστώθηκε κατά τη διάρκεια υλοποίησης του έργου, εμφάνιζαν τακτικά έντονες οσμές και για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε δειγματοληψία για ανίχνευση πτητικών οργανικών ενώσεων (VOCs) τις ημέρες με έντονη οσμή.

Τα σημεία δειγματοληψίας απεικονίζονται στην Εικόνα 2.1.

### *Ενώσεις – στόχοι*

Οι ενώσεις που προσδιορίστηκαν περιλάμβαναν

- 11 μη-θειούχες VOCs: τα αρωματικά ΒΤΧ (Benzene, Toluene, m-Xylene, p-Xylene, o-Xylene), 1,2,4 Trimethylbenzene, Isopropylbenzene και Styrene, και τους υδρογονάνθρακες Cyclohexane, Octane και Nonane), καθώς και
- 20 θειούχες VOCs (SVOCs): 8 μερκαπτάνες, 7 σουλφίδια/δισουλφίδια και 5 θειοφαίνια.

### *Μέθοδος δειγματοληψίας & χημικής ανάλυσης*

Η συλλογή των δειγμάτων μη-θειούχων VOCs και SVOCs γινόταν στο πεδίο με ειδικά σωληνάρια δειγματοληψίας (sorbent tubes) πληρωμένα με κατάλληλο προσροφητικό υλικό.

Η διάρκεια δειγματοληψίας των μη-θειούχων VOCs ήταν 1h με δειγματολήπτες χαμηλής ροής (100 mL/min) σύμφωνα με το πρότυπο ISO 16017-1:2001. Για τη δειγματοληψία SVOCs, η ροή ήταν 50 mL/min και ο συνολικός όγκος αέρα 3 L.

Η ανάλυση των δειγμάτων για τις μη-θειούχες VOCs γινόταν στο ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» με σύστημα θερμικής εκρόφησης – αέριας χρωματογραφίας –ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (TDS-GC/FID), ενώ των SVOCs γινόταν στο Εργαστήριο Ελέγχου

Ρύπανσης Περιβάλλοντος του Α.Π.Θ. με σύστημα θερμικής εκρόφησης – αέριας χρωματογραφίας –ανιχνευτή μάζας (TD-GC/MS).

### ***Αριθμός δειγμάτων***

Συνολικά, συλλέχθηκαν και αναλύθηκαν 597 δείγματα για μη-θειούχες VOCs και 138 δείγματα για SVOCs.

### ***Διάρκεια δειγματοληψιών***

Η δειγματοληπτική περίοδος διήρκεσε από Φεβρουάριο 2019 έως Οκτώβριο 2019.

### ***Μετεωρολογικές συνθήκες***

Σύμφωνα με την Έκθεση, κατά τη διάρκεια της δειγματοληπτικής περιόδου, στον Δήμο Κερατσινίου-Δραπετσώνας, η θερμοκρασία κυμάνθηκε από 10 έως 32 °C και η σχετική υγρασία από 24 έως 79 %. Επικρατέστερη διεύθυνση ανέμου ήταν η βορειοδυτική (NW) και η ταχύτητα του ανέμου κυμάνθηκε από 0.62 έως 3.72 m/sec.

Αντίστοιχα, στην περιοχή της Ελευσίνας, η θερμοκρασία κυμάνθηκε από 5 έως 31 °C και η σχετική υγρασία από 42 έως 88 %. Η επικρατέστερη διεύθυνση ανέμου ήταν η δυτική-βορειοδυτική (WNV) και η ταχύτητα του ανέμου κυμάνθηκε από 0.70 έως 4.07 m/sec.

### ***Προσδιορισμός των ημερών με οσμή***

Ο τρόπος προσδιορισμού των ημερών με οσμή περιλάμβανε: α) φυσική παρουσία μελών του εργαστηρίου στην περιοχή για τη λήψη δειγμάτων, β) συμπλήρωση ημερολογίου με σχόλια για την παρουσία οσμών από τους διευθυντές των σχολείων που είχαν οριστεί ως σημεία δειγματοληψίας, γ) ειδοποίηση από προσωπικό του δήμου ή της περιφέρειας που βρίσκονταν στις υπό μελέτη περιοχές.

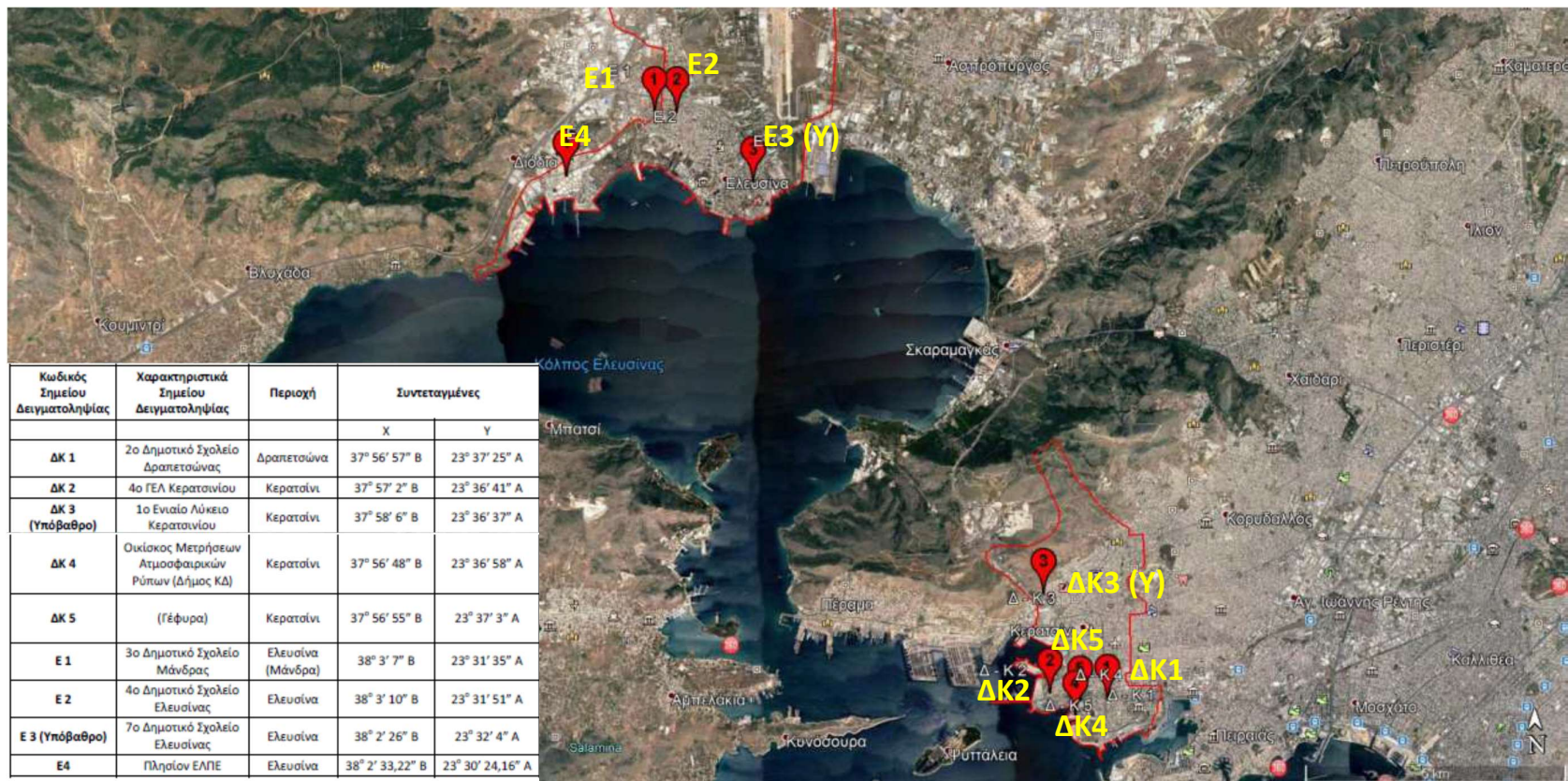
### ***Προσδιορισμός των χαρακτηριστικών και της συνεισφοράς των πηγών***

Η ταυτοποίηση και ποσοτικοποίηση της συνεισφοράς των πηγών VOCs έγινε με το στατιστικό μοντέλο αποδέκτη PMF (Positive Matrix Factorization). Στο μοντέλο (EPA PMFv.5) εισήχθησαν τα αποτελέσματα μετρήσεων όλων των VOCs από τα 5 σημεία δειγματοληψίας στον Δήμο Δραπετσώνας-Κερατσινίου (ΔΚ1-ΔΚ5) και από 3 σημεία δειγματοληψίας στον Δήμο Ελευσίνας (Ε1, Ε2, Ε4).

Οι συνεισφορές των πηγών εκφράζονται ως συνολική συγκέντρωση VOCs (θειούχων και μη).

Ο χωρικός προσδιορισμός των πηγών επιχειρήθηκε στη συνέχεια από τη συσχέτιση της συνεισφοράς κάθε παράγοντα (πηγής) που προέκυψε από το μοντέλο PMF με το προφίλ του ανέμου (διεύθυνση και ταχύτητα). Τα αποτελέσματα απεικονίσθηκαν χρωματικά με πολικά διαγράμματα.





Εικόνα 2.1: Χωρική απεικόνιση των σημείων δειγματοληψίας VOCs στις περιοχές Δραπετσώνα-Κερατσίνι και Ελευσίνα.

## **2.2. ΣΥΝΟΨΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ**

Οι μέσες, ελάχιστες και μέγιστες τιμές της συγκέντρωσης των ενώσεων που ανιχνεύθηκαν παρουσιάζονται στους Πίνακες 2.1 - 2.4.

**Πίνακας 2.1.** Συγκεντρώσεις θειούχων πτητικών οργανικών ενώσεων (SVOCs) στην περιοχή Δραπετσώνα-Κερατσίνι (μg/m<sup>3</sup>)

	ΔΚ1 N=28				ΔΚ2 N=24				ΔΚ3 (Υ) N=9				ΔΚ4 N=26			ΔΚ5 N=18				
	Mean	SD	Min	Max	Mean	SD	Min	Max	Mean	SD	Min	Max	Mean	SD	Min	Max	Mean	SD	Min	Max
Carbonyl sulfide	0.388	0.453	0.009	1.767	0.287	0.328	0.030	1.429	0.500	0.556	0.115	1.751	0.953	0.727	0.045	2.543	0.349	0.485	0.035	1.538
Methyl mercaptan	0.009	0.006	0.004	0.030	0.007	0.004	0.002	0.015	0.011	0.009	0.003	0.031	0.015	0.012	0.004	0.045	0.008	0.004	0.004	0.014
Ethyl mercaptan	0.040	0.041	0.004	0.155	0.029	0.024	0.004	0.085	0.027	0.020	0.009	0.055	0.081	0.112	0.011	0.529	0.096	0.168	0.008	0.647
Dimethyl sulfide	0.013	0.009	0.002	0.034	0.014	0.010	0.003	0.051	0.015	0.006	0.007	0.024	0.018	0.013	0.003	0.059	0.014	0.014	0.002	0.061
Carbon disulfide	0.079	0.126	0.023	0.541	0.040	0.048	0.023	0.232	0.077	0.084	0.023	0.193	0.144	0.178	0.023	0.775	0.041	0.033	0.023	0.116
2-Propyl mercaptan	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
tert-Butylmercaptan	0.161	0.217	0.005	0.917	0.096	0.109	0.005	0.416	0.119	0.072	0.027	0.266	0.492	0.723	0.005	2.684	0.161	0.235	0.005	0.935
1-propyl mercaptan	0.116	0.130	0.014	0.687	0.110	0.078	0.016	0.382	0.118	0.068	0.047	0.266	0.205	0.216	0.038	0.872	0.168	0.328	0.008	1.319
Ethyl methyl sulfide	0.030	ND	0.030	0.030	0.037	ND	0.037	0.037	ND	ND	ND	ND	0.107	0.158	0.010	0.343	0.046	ND	0.046	0.046
sec-butyl mercaptan	0.520	0.540	0.097	1.840	0.514	0.688	0.103	3.075	0.611	0.900	0.109	2.421	4.282	5.876	0.216	25.14	0.687	0.660	0.116	2.438
Thiophene	0.007	0.010	0.000	0.037	0.012	0.013	0.002	0.036	0.003	0.003	0.000	0.010	0.009	0.008	0.002	0.026	0.013	0.019	0.001	0.052
isobutyl mercaptan	0.002	0.002	0.001	0.004	0.002	0.001	0.001	0.003	0.002	ND	0.002	0.002	0.005	0.003	0.002	0.008	0.004	ND	0.004	0.004
n-Butyl mercaptan	0.054	0.079	0.005	0.365	0.033	0.022	0.005	0.189	0.049	0.046	0.010	0.150	0.346	0.354	0.016	1.458	0.154	0.143	0.007	0.523
Dimethyl disulfide	0.012	0.012	0.002	0.041	0.009	0.004	0.004	0.016	0.011	0.007	0.003	0.025	0.011	0.008	0.001	0.027	0.010	0.007	0.003	0.026
2-methyl-thiophene	0.017	0.015	0.004	0.051	0.048	0.107	0.006	0.313	0.019	0.011	0.008	0.033	0.042	0.047	0.003	0.149	0.049	0.052	0.001	0.130
3-methyl-thiophene	0.004	0.003	0.001	0.009	0.004	0.004	0.001	0.014	0.005	0.003	0.003	0.009	0.002	0.001	0.001	0.003	0.003	0.002	0.001	0.004
Tetrahydrothiophene	0.001	0.000	0.001	0.001	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.001	ND	0.001	0.001	0.003	0.002	0.002	0.004
Diethyl disulfide	0.001	0.000	0.001	0.001	0.001	0.001	0.000	0.003	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001	0.001	0.000	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002
3-Methylbenzothiophene	0.011	ND	0.011	0.011	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	0.008	0.002	0.007	0.009	0.004	ND	0.004	0.004
Diphenyl sulfide	0.011	0.015	0.001	0.065	0.008	0.006	0.002	0.022	0.019	0.025	0.002	0.053	0.006	0.007	0.001	0.033	0.005	0.002	0.002	0.008
<b>Σ7mercaptans</b>	<b>0.702</b>	<b>0.682</b>	<b>0.088</b>	<b>2.767</b>	<b>0.669</b>	<b>0.781</b>	<b>0.056</b>	<b>3.649</b>	<b>0.716</b>	<b>0.795</b>	<b>0.162</b>	<b>2.776</b>	<b>5.380</b>	<b>6.305</b>	<b>0.420</b>	<b>26.153</b>	<b>1.138</b>	<b>0.891</b>	<b>0.296</b>	<b>3.251</b>
<b>Σ5thiophenes</b>	<b>0.014</b>	<b>0.013</b>	<b>0.005</b>	<b>0.052</b>	<b>0.010</b>	<b>0.011</b>	<b>0.005</b>	<b>0.058</b>	<b>0.014</b>	<b>0.013</b>	<b>0.005</b>	<b>0.045</b>	<b>0.021</b>	<b>0.032</b>	<b>0.005</b>	<b>0.161</b>	<b>0.022</b>	<b>0.035</b>	<b>0.005</b>	<b>0.138</b>
<b>Σ7sulfides</b>	<b>0.438</b>	<b>0.530</b>	<b>0.016</b>	<b>2.061</b>	<b>0.345</b>	<b>0.368</b>	<b>0.045</b>	<b>1.710</b>	<b>0.590</b>	<b>0.631</b>	<b>0.146</b>	<b>2.011</b>	<b>1.127</b>	<b>0.827</b>	<b>0.095</b>	<b>3.046</b>	<b>0.327</b>	<b>0.481</b>	<b>0.003</b>	<b>1.731</b>

Υ: σημείο υποβάθρου

**Πίνακας 2.2.** Συγκεντρώσεις θειούχων πτητικών οργανικών ενώσεων (SVOCs) στην περιοχή της Ελευσίνας (μg/m<sup>3</sup>)

	E1 N=11				E2 N=8				E3 (Y) N=3				E4 N=8			
	Mean	SD	Min	Max	Mean	SD	Min	Max	Mean	SD	Min	Max	Mean	SD	Min	Max
Carbonyl sulfide	0.151	0.045	0.072	0.227	0.228	0.108	0.065	0.330	0.197	0.202	0.072	0.430	0.212	0.196	0.029	0.560
Methyl mercaptan	0.010	0.012	0.004	0.040	0.008	0.005	0.003	0.015	0.005	ND	0.005	0.005	0.016	0.010	0.005	0.034
Ethyl mercaptan	0.015	0.007	0.008	0.027	0.076	0.137	0.007	0.354	0.019	0.008	0.013	0.028	0.020	0.014	0.007	0.040
Dimethyl sulfide	0.010	0.005	0.001	0.019	0.015	0.007	0.007	0.023	0.015	0.014	0.006	0.031	0.019	0.005	0.010	0.024
Carbon disulfide	0.023	ND	0.023	0.023	0.023	0.000	0.023	0.023	0.023	0.000	0.023	0.023	0.030	0.016	0.023	0.059
2-Propyl mercaptan	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
tert-Butylmercaptan	0.052	0.031	0.005	0.087	0.121	0.101	0.005	0.243	0.061	ND	0.061	0.061	0.726	0.478	0.177	1.712
1-propyl mercaptan	0.072	0.033	0.034	0.132	0.081	0.033	0.029	0.141	0.039	0.013	0.024	0.048	0.078	0.025	0.045	0.121
Ethyl methyl sulfide	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
sec-butyl mercaptan	0.250	0.233	0.048	0.740	0.478	0.414	0.144	1.223	0.475	ND	0.475	0.475	2.147	3.563	0.361	10.847
Thiophene	0.002	ND	0.002	0.002	0.004	0.002	0.002	0.006	0.003	ND	0.003	0.003	0.009	0.002	0.006	0.012
isobutyl mercaptan	ND	ND	ND	ND	0.001	ND	0.001	0.001	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
n-Butyl mercaptan	0.042	0.035	0.005	0.107	0.189	0.275	0.004	0.724	0.013	ND	0.013	0.013	0.559	0.463	0.172	1.383
Dimethyl disulfide	0.009	0.007	0.002	0.019	0.021	0.012	0.009	0.032	0.008	0.000	0.008	0.008	0.097	0.093	0.015	0.231
2-methyl-thiophene	0.018	0.014	0.009	0.038	0.001	ND	0.001	0.001	0.021	ND	0.021	0.021	0.026	0.024	0.006	0.052
3-methyl-thiophene	0.006	0.004	0.003	0.011	0.004	0.004	0.002	0.009	ND	ND	ND	ND	0.097	ND	0.097	0.097
Tetrahydrothiophene	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
Diethyl disulfide	0.001	0.000	0.001	0.001	ND	ND	ND	ND	0.001	ND	0.001	0.001	ND	ND	ND	ND
3-Methylbenzothiophene	ND	ND	ND	ND	0.004	ND	0.004	0.004	ND	ND	ND	ND	0.004	ND	0.004	0.004
Diphenyl sulfide	0.010	0.010	0.003	0.031	0.017	0.014	0.005	0.035	0.007	0.008	0.002	0.013	0.034	0.056	0.006	0.117
<b>Σ7mercaptans</b>	<b>0.292</b>	<b>0.242</b>	<b>0.044</b>	<b>0.887</b>	<b>0.741</b>	<b>0.572</b>	<b>0.092</b>	<b>1.620</b>	<b>0.242</b>	<b>0.271</b>	<b>0.060</b>	<b>0.554</b>	<b>3.457</b>	<b>3.520</b>	<b>1.607</b>	<b>12.070</b>
<b>Σ5thiophenes</b>	<b>0.011</b>	<b>0.010</b>	<b>0.005</b>	<b>0.038</b>	<b>0.006</b>	<b>0.003</b>	<b>0.005</b>	<b>0.013</b>	<b>0.011</b>	<b>0.011</b>	<b>0.005</b>	<b>0.024</b>	<b>0.002</b>	<b>0.044</b>	<b>0.004</b>	<b>0.130</b>
<b>Σ7sulfides</b>	<b>0.164</b>	<b>0.082</b>	<b>0.005</b>	<b>0.263</b>	<b>0.234</b>	<b>0.155</b>	<b>0.052</b>	<b>0.413</b>	<b>0.230</b>	<b>0.239</b>	<b>0.079</b>	<b>0.506</b>	<b>0.336</b>	<b>0.237</b>	<b>0.089</b>	<b>0.718</b>

Y: σημείο υποβάθρου

**Πίνακας 2.3.** Συγκεντρώσεις μη-θειούχων πτητικών οργανικών ενώσεων στην περιοχή Δραπετσώνα-Κερατσίνι ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

	$\Delta\text{K1}$ N=78				$\Delta\text{K2}$ N=73				$\Delta\text{K3 (Y)}$ N=59				$\Delta\text{K4}$ N=37				$\Delta\text{K5}$ N=20			
	Mean	SD	Min	Max	Mean	SD	Min	Max	Mean	SD	Min	Max	Mean	SD	Min	Max	Mean	SD	Min	Max
Benzene	3.15	3.90	0.25	16.7	2.04	2.79	0.09	18.6	1.96	3.30	0.18	22.8	36.4	28.9	0.64	101	12.7	15.9	2.18	76.7
Toluene	5.81	5.13	1.38	24.1	4.03	3.76	1.20	23.7	3.16	2.39	1.12	15.3	20.9	17.8	2.59	63.8	13.2	7.44	2.00	29.9
Octane	1.57	0.63	0.50	4.74	1.33	0.33	0.97	3.32	1.39	0.58	1.05	5.32	8.42	6.40	1.19	22.6	3.92	2.49	1.40	12.7
m-Xylene	4.33	3.19	0.85	14.0	3.98	3.50	1.39	20.4	3.38	2.85	1.25	16.8	10.9	8.67	1.56	31.7	9.96	5.81	1.47	27.5
p-Xylene	4.62	3.37	1.75	15.7	4.26	3.49	1.46	20.0	3.52	2.64	1.46	13.9	9.88	6.57	2.30	27.3	10.1	5.75	1.64	24.9
o-Xylene	10.0	8.57	1.10	40.0	8.64	7.94	2.04	47.0	6.88	6.42	1.18	36.7	19.5	14.3	2.35	55.5	23.7	14.0	3.58	63.6
1,2,4 Trimethylbenzene	2.43	0.62	0.39	5.50	2.32	0.45	1.87	4.49	2.27	0.33	1.87	3.27	4.35	4.66	1.99	27.7	2.96	0.80	1.94	4.73
Cyclohexane	8.22	7.26	0.38	32.6	7.88	8.54	0.34	58.9	7.37	10.5	0.32	71.7	38.1	44.3	1.47	240	21.3	13.4	2.48	61.3
Nonane	0.96	0.46	0.22	2.29	0.82	0.50	0.18	3.36	0.85	0.41	0.30	2.22	1.71	0.65	0.45	3.22	1.02	0.51	0.30	2.29
Isopropylbenzene	0.31	0.13	0.05	0.77	0.27	0.11	0.05	0.65	0.27	0.20	0.04	1.52	0.64	0.41	0.16	1.73	0.53	0.25	0.16	1.10
Styrene	0.15	0.12	0.03	0.63	0.13	0.11	0.05	0.63	0.20	0.30	0.04	2.01	1.02	0.90	0.06	3.20	0.57	0.38	0.09	1.54

Υ: σημείο υποβάθρου

**Πίνακας 2.4.** Συγκεντρώσεις μη-θειούχων πτητικών οργανικών ενώσεων στην περιοχή της Ελευσίνας ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

	E1 N=123				E2 N=115				E3 (Y) N=84				E4 N=8			
	Mean	SD	Min	Max	Mean	SD	Min	Max	Mean	SD	Min	Max	Mean	SD	Min	Max
Benzene	1.50	2.11	0.05	15.3	1.50	2.46	0.07	15.5	1.15	1.59	0.09	10.6	29.8	20.9	5.26	58.7
Toluene	3.78	4.79	0.28	47.3	3.87	4.69	0.23	35.4	3.04	4.07	0.20	29.0	22.6	18.4	3.94	54.5
Octane	1.43	0.67	1.02	6.12	1.42	0.64	0.97	5.66	1.30	0.28	0.80	2.57	21.8	22.0	2.80	58.2
m-Xylene	3.63	2.71	0.19	17.1	3.12	3.34	0.11	33.3	2.48	2.45	0.13	17.7	29.5	24.3	5.88	74.8
p-Xylene	2.96	2.39	0.01	14.2	2.87	3.35	0.01	31.3	2.45	2.70	0.01	17.9	31.5	13.2	4.39	43.0
o-Xylene	7.53	6.02	1.07	33.1	8.48	10.9	1.82	84.7	6.59	6.54	0.51	39.5	35.0	26.4	9.72	84.7
1,2,4 Trimethylbenzene	2.35	0.52	1.86	4.38	2.31	0.57	1.89	6.06	2.23	0.43	0.27	3.89	5.03	2.55	2.74	9.40
Cyclohexane	7.52	8.61	0.00	43.5	7.48	10.5	0.26	75.7	6.56	7.49	0.40	40.2	23.9	16.6	7.64	51.4
Nonane	0.76	0.42	0.20	2.22	0.79	0.43	0.22	2.40	0.77	0.44	0.20	3.10	2.41	1.17	1.44	4.07
Isopropylbenzene	0.29	0.17	0.05	0.89	0.30	0.17	0.07	1.14	0.31	0.14	0.05	0.86	1.27	0.62	0.70	2.29
Styrene	0.19	0.19	0.04	0.93	0.18	0.20	0.03	1.33	0.16	0.12	0.04	0.62	2.48	2.26	0.91	6.95

Y: σημείο υποβάθρου

## 2.3. ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### 2.3.1. Συγκεντρώσεις

#### 2.3.1.1. Θειούχες VOCs (SVOCs)

##### *Δραπετσώνα-Κερατσίνι*

- Οι συγκεντρώσεις των μερκαπτανών παρουσίασαν μεγάλες διαφοροποιήσεις μεταξύ των σημείων. Η υψηλότερη μέση τιμή ολικής συγκέντρωσης μερκαπτανών ( $\Sigma 7$ mercaptans) παρατηρήθηκε στο σημείο ΔΚ4 ( $5.38 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), ενώ στα υπόλοιπα σημεία οι συγκεντρώσεις ήταν χαμηλότερες: ΔΚ5 ( $1.14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), ΔΚ3 ( $0.71 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), ΔΚ1 ( $0.70 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) και ΔΚ2 ( $0.67 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).
- Η υψηλότερη μέση τιμή ολικής συγκέντρωσης σουλφιδίων ( $\Sigma 7$ sulfides) βρέθηκε επίσης στο ΔΚ4 ( $1.13 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), ενώ ακολουθούν με αρκετά χαμηλότερες τιμές τα σημεία ΔΚ3 ( $0.59 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), ΔΚ1 ( $0.44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), ΔΚ2 ( $0.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) και ΔΚ5 ( $0.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).
- Η υψηλότερη μέση τιμή ολικής συγκέντρωσης θειοφαινίων ( $\Sigma 5$ thiophenes) παρατηρήθηκε στα σημεία ΔΚ4 και ΔΚ5 ( $0.02 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), και ακολουθούν τα υπόλοιπα σημεία με τιμές περίπου  $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$  και μικρές διαφοροποιήσεις μεταξύ τους.

##### *Ελευσίνα*

- Η υψηλότερη μέση τιμή ολικής συγκέντρωσης μερκαπτανών ( $\Sigma 7$ mercaptans) παρατηρήθηκε στο σημείο Ε4 ( $3.46 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), ενώ τα υπόλοιπα σημεία έδωσαν πολύ χαμηλότερες τιμές μεταξύ  $0.24 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Ε3) και  $0.74 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (Ε2).
- Οι συγκεντρώσεις των σουλφιδίων δεν παρουσίασαν μεγάλες διαφοροποιήσεις μεταξύ των σημείων. Η υψηλότερη μέση τιμή ολικής συγκέντρωσης σουλφιδίων ( $\Sigma 7$ sulfides) παρατηρήθηκε στο Ε4 ( $0.33 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), ενώ τα υπόλοιπα σημεία έδωσαν ελαφρώς χαμηλότερες τιμές ( $0.16$ - $0.23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).
- Οι συγκεντρώσεις των θειοφαινίων, επίσης, δεν παρουσίασαν μεγάλες διαφοροποιήσεις μεταξύ των σημείων. Η υψηλότερη μέση τιμή ολικής συγκέντρωσης  $\Sigma 5$ thiophenes παρατηρήθηκε στα σημεία Ε1 & Ε3 ( $0.01 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), ενώ η μικρότερη ( $0.002 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) βρέθηκε στο σημείο Ε4.

#### 2.3.1.2. Μη-θειούχες VOCs

##### *Δραπετσώνα-Κερατσίνι*

Οι υψηλότερες μέσες τιμές των μη-θειούχων VOCs, ειδικότερα του Benzene και του Toluene, παρατηρήθηκαν στο σημείο ΔΚ4, ενώ ακολουθούσε το ΔΚ5 με 2-3 φορές

χαμηλότερες τιμές. Οι μικρότερες τιμές Benzene και Toluene παρατηρήθηκαν στο σημείο υποβάθρου ΔΚ3.

### ***Ελευσίνα***

Οι υψηλότερες μέσες τιμές συγκέντρωσης για όλες τις μη θειούχες VOCs παρατηρήθηκαν στο σημείο Ε4, ενώ οι μικρότερες σημειώθηκαν στο σημείο υποβάθρου Ε3.

### **2.3.2. Σύγκριση με όρια ποιότητας ατμοσφαιρικού αέρα**

Παρότι οι θειούχες VOCs προκαλούν συχνά επεισόδια δυσοσμίας σε κατοικημένες περιοχές, δεν υπάρχουν θεσμοθετημένα όρια ποιότητας για τον ατμοσφαιρικό αέρα των περιοχών αυτών.

Από τις μη-θειούχες VOCs, θεσμοθετημένη οριακή τιμή<sup>[1]</sup> συγκέντρωσης υπάρχει μόνο για το βενζόλιο ( $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ως μέση ετήσια τιμή, ΦΕΚ 488/2011). Σύμφωνα με την Έκθεση, παρότι ο μικρός αριθμός των μετρήσεων VOCs που πραγματοποιήθηκαν στο πλαίσιο της έρευνας δεν επιτρέπει την άμεση σύγκριση της μέσης τιμής που βρέθηκε στις διάφορες θέσεις με την τιμή του ετήσιου ορίου, η συχνότητα εμφάνισης συγκεντρώσεων βενζολίου πάνω από την ετήσια οριακή τιμή ήταν 81% στο σημείο ΔΚ4, 75% στο σημείο ΔΚ5, 19% στο σημείο ΔΚ1, 11% στο ΔΚ3 και 8% στο ΔΚ2. Αντίστοιχα, στην περιοχή της Ελευσίνας, η συχνότητα εμφάνισης συγκεντρώσεων βενζολίου πάνω από την ετήσια οριακή τιμή ήταν 100% στο Ε4, ενώ στα υπόλοιπα σημεία ήταν πολύ μικρότερη [Ε2 (6%), Ε1 (4%), Ε3 (2%)].

### **2.3.3. Σύγκριση με το κατώφλι οσμής των VOCs**

Στον Πίνακα 2.5 δίνονται οι λόγοι πάνω από 1 των μέγιστων συγκεντρώσεων των θειούχων VOCs στα διάφορα σημεία δειγματοληψίας προς την αντίστοιχη τιμή κατωφλίου οσμής (TOV) της κάθε ένωσης.

Όπως προκύπτει, μόνον οι μερκαπτάνες παρουσιάζουν τιμές μεγαλύτερες των αντίστοιχων τιμών TOV, επομένως είναι οι ενώσεις που ευθύνονται κυρίως για τα επεισόδια δυσοσμίας, τόσο στην Δραπετσώνα-Κερατσίνι, όσο και στην Ελευσίνα. Οι μεγαλύτερες υπερβάσεις των τιμών TOV παρατηρούνται για την sec-butyl mercaptan στα σημεία ΔΚ4 (X229) και Ε4 (X98), καθώς και για την n-Butyl mercaptan στα σημεία ΔΚ4 (X146) και Ε4 (X138), όπου, σύμφωνα με την Έκθεση, όλα τα δείγματα ελήφθησαν σε ημέρες με δυσοσμία.

---

<sup>1</sup> Σύμφωνα με την παρ. 5 του άρθρου 2 της ΚΥΑ 14122/549/Ε.103/2011:

«5. «οριακή τιμή»: επίπεδο καθοριζόμενο βάσει επιστημονικών γνώσεων, με σκοπό να αποφεύγονται, να προλαμβάνονται ή να μειώνονται οι επιβλαβείς επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και/ή στο σύνολο του περιβάλλοντος, το οποίο πρέπει να επιτευχθεί εντός δεδομένης προθεσμίας χωρίς εν συνεχεία υπερβάσεις.»



Σε ό,τι αφορά στις μη θειούχες VOCs, αυτές χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλότερη τιμή κατωφλίου οσμής. Έτσι, ακόμη και η μέγιστη συγκέντρωση βενζολίου που καταγράφηκε στο σημείο ΔΚ4 ( $101 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) είναι πολύ μικρότερη από το κατώφλι οσμής της ένωσης αυτής ( $4500 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Κατά συνέπεια, δεν αναμένεται συνεισφορά των μη-θειούχων VOCs στη δυσοσμία που παρατηρείται στις περιοχές Δραπετσώνας-Κερατσινίου και Ελευσίνας. Ωστόσο, δεν είναι γνωστό το πώς μεταβάλλονται οι τιμές κατωφλίου οσμής των οσμηρών ουσιών όταν αυτές βρίσκονται σε μίγμα, καθώς μπορεί να υπάρχουν ανεξάρτητες, προσθετικές, συνεργιστικές ή εξουδετερωτικές δράσεις (Ruth, 1986).

#### **2.3.4. Σύγκριση με βιβλιογραφικά δεδομένα**

Στον Πίνακα 2.6 δίνονται οι συγκεντρώσεις θειούχων και μη θειούχων VOCs που βρέθηκαν στην Ελλάδα κοντά σε βιομηχανικές δραστηριότητες. Οι συγκεντρώσεις Methyl mercaptan, Carbonyl sulfide και Carbon disulfide είναι χαμηλότερες από παλαιότερες τιμές που βρέθηκαν κοντά σε βιομηχανικές δραστηριότητες στη Δυτ. Αττική ή στη Δυτ. Θεσσαλονίκη. Ωστόσο, η συνολική συγκέντρωση μερκαπτανών ( $\Sigma$ mercaptans) στα σημεία ΔΚ4 και Ε4 είναι υψηλότερη από ό,τι στη Δυτ. Θεσσαλονίκη όπου αναφέρονται πολύ συχνά επεισόδια δυσοσμίας. Στα σημεία αυτά και οι συγκεντρώσεις των αρωματικών υδρογονανθράκων είναι ιδιαίτερα αυξημένες.

**Πίνακας 2.5.** Λόγοι των μέγιστων συγκεντρώσεων των θειούχων VOCs προς την αντίστοιχη τιμή κατωφλίου οσμής TOV

	Carbonyl sulfide	Methyl mercaptan	Ethyl mercaptan	Dimethyl sulfide	Carbon disulfide	2-Propyl mercaptan	tert-Butylmercaptan	1-propyl mercaptan	Ethyl methyl sulfide	sec-butyl mercaptan	Thiophene	isobutyl mercaptan	n-Butyl mercaptan	Dimethyl disulfide	2-methyl-thiophene	3-methyl-thiophene	Tetrahydrothiophene	Diethyl disulfide	3-Methyl benzothiophene	Diphenyl sulfide	
ΔK1			7.8				8.3	3.4		17			37								
ΔK2			4.3				3.8	1.9		28			19								
ΔK3 (Y)			2.7				2.4	1.3		22			15								
ΔK4			26				24	4.4		<b>229</b>			<b>146</b>								
ΔK5			32				8.5	6.6		22			52								
E1			1.4							6.7			11								
E2			18				2.2			11			72								
E3 (Y)			1.4							4.3			1.3								
E4			2.0				15.6			<b>99</b>			<b>138</b>								
TOV* ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	140	0.14	0.02	7.62	650	0.2	0.11	0.2	7.62	0.11	1.93	0.03	0.01	11.56	1.93	1.93	2.24	10	1.93	7.62	

\*Nagata et al., 2003

**Πίνακας 2.6.** Συγκεντρώσεις θειούχων και μη θειούχων VOCs στην Ελλάδα σε σημεία κοντά σε βιομηχανικές δραστηριότητες (μg/m<sup>3</sup>)

	ΔΚ1	ΔΚ2	ΔΚ3	ΔΚ4	ΔΚ5	Ε1	Ε2	Ε3	Ε4	5 σημεία, κοντά στη βιομηχανική ζώνη, ~ 70 km από την Αθήνα <sup>α</sup>		3 σημεία στη Δ. Θες/νίκη (Ελευθέριο-Κορδελιό) <sup>β</sup>
										Αύγ. 2000	Νοέ. 2000	
Methyl mercaptan	0.009	0.007	0.011	0.015	0.008	0.010	0.008	0.005	0.016	1.57-2054	7.38-9.58	0.02-0.03
Carbonyl sulfide	0.34	0.29	0.50	0.95	0.35	0.15	0.23	0.20	0.21	1.79-2.38	2.46-5.36	17.6-25.2
Carbon disulfide	0.08	0.04	0.08	0.14	0.04	0.02	0.02	0.02	0.03	2.52-8.28	3.64-4.30	2.89-5.55
Benzene	3.15	2.04	1.96	<b>36.4</b>	12.7	1.50	1.50	1.15	<b>29.8</b>	0.22-2.36	0.10-2.60	1.40-1.75
Toluene	5.81	4.03	3.16	<b>20.9</b>	13.2	3.78	3.87	3.04	<b>22.6</b>	0.08-12.1	0.49-8.77	8.00-10.9
m+p- xylenes	8.95	8.24	6.90	<b>20.8</b>	20.0	6.59	5.99	4.93	<b>61.0</b>	0.14-5.34	0.14-3.15	2.00-2.73
o-xylene	10.0	8.64	6.88	<b>19.4</b>	23.7	7.53	8.48	6.59	<b>35.0</b>	0.07-2.32	0.09-1.72	0.96-1.44
Σ7mercaptans	0.70	0.67	0.71	<b>5.38</b>	1.14	0.29	0.74	0.24	<b>3.46</b>	-	-	1.35-1.54
Σ5thiophenes	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.01	0.006	0.01	0.002	-	-	0.09-0.15
Σ7sulfides	0.44	0.34	0.59	1.13	0.33	0.16	0.23	0.23	0.33	-	-	12.3-17.2

<sup>α</sup> Vassilakos et al., 2002

<sup>β</sup> Besis et al., 2020 (μέσες ετήσιες τιμές Μάιος 2018– Μάιος 2019)

### 2.3.5. Συσχέτιση των συγκεντρώσεων με τα επεισόδια δυσοσμίας

#### *Δραπετσώνα-Κερασίνη*

Σύμφωνα με την Έκθεση, κατά τη διάρκεια της δειγματοληπτικής περιόδου (Φεβρουάριος - Οκτώβριος 2019) εντοπίστηκαν 35 ημέρες με δυσοσμία στο ΔΚ4, 19 στο ΔΚ5, 10 στο ΔΚ1, 3 στο ΔΚ3 (σημείο υποβάθρου) και 2 στο ΔΚ2.

Όλες οι δειγματοληψίες SVOCs στα σημεία ΔΚ4 και ΔΚ5 πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια επεισοδίων οσμών. Στα σημεία ΔΚ1, ΔΚ2 και ΔΚ3 διεξήχθησαν μετρήσεις SVOCs και όταν δεν υπήρχε δυσοσμία, για συγκριτικούς λόγους. Η αναλογία δειγμάτων με επεισόδιο οσμής στο σύνολο των δειγμάτων SVOCs ήταν 10/28 στο ΔΚ1, 2/24 στο ΔΚ2 και 3/9 στο ΔΚ3, 26/26 στο ΔΚ4 και 18/18 στο ΔΚ5.

Όπως αναφέρεται στην Έκθεση, από το σύνολο των SVOCs, οι συγκεντρώσεις των Methyl-mercaptan, sec-butylmercaptan, n-Butylmercaptan, Dimethyl disulfide, 1-Propanethiol, 2-methyl-thiophene, Diethyl disulfide, Diphenylsulfide Carbonyl sulfide και Dimethyl sulfide, βρέθηκαν αυξημένες κατά τη διάρκεια των ημερών με δυσοσμία σε σχέση με τις αντίστοιχες που προέκυψαν τις μη ημέρες χωρίς δυσοσμία. Ιδιαίτερα για τις ενώσεις sec-butylmercaptan, methylmercaptan και 2-methyl-thiophene, οι διαφορές προέκυψαν στατιστικά σημαντικές.

Από τις μη-θειούχες VOCs, τα Benzene, Toluene, Xylenes, Cyclohexane, Nonane, Isopropylbenzene και Styrene, επίσης, βρέθηκαν σε αυξημένες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια των οσμηρών ημερών σε σχέση με τις αντίστοιχες που προέκυψαν τις μη οσμηρές ημέρες. Το γεγονός ότι τα BTX (Benzene, Toluene, Xylenes) ακολουθούν την αυξητική τάση των SVOCs τις ημέρες που παρατηρούνται έντονες δυσοσμίες υποδηλώνει πιθανή κοινή προέλευση αυτών.

#### *Ελευσίνα*

Σύμφωνα με την Έκθεση, κατά τη διάρκεια της δειγματοληπτικής περιόδου (Φεβρουάριος - Οκτώβριος 2019) εντοπίστηκαν και χαρακτηρίστηκαν λιγότερες, μόλις 11, ημέρες με δυσοσμία (8 στο E4, 2 στο E1, 1 στο E2, και 0 στο σημείο υποβάθρου E3). Η αναλογία δειγμάτων με επεισόδιο οσμής στο σύνολο των δειγμάτων SVOCs ήταν 2/11 στο E1, 1/8 στο E2, 0/3 στο E3 και 8/8 στο E4.

Όπως και στην Δραπετσώνα-Κερασίνη, οι συγκεντρώσεις όλων των SVOCs βρέθηκαν αυξημένες κατά τη διάρκεια των οσμηρών ημερών σε σχέση με τις αντίστοιχες που προέκυψαν τις μη οσμηρές ημέρες. Ιδιαίτερα για τις ενώσεις tert-Butylmercaptan, n-Butyl mercaptan, 3-methyl-thiophene, Diphenyl sulfide και sec-butyl mercaptan η διαφορά προέκυψε σημαντική.

Από τις μη-θειούχες VOCs, τα Benzene, Toluene, Xylenes, Isopropylbenzene και Styrene βρέθηκαν σε αυξημένες συγκεντρώσεις κατά τη διάρκεια των οσμηρών ημερών σε σχέση με τις αντίστοιχες που προέκυψαν τις μη οσμηρές ημέρες με διαφορές στατιστικά σημαντικές. Όσον αφορά στις συγκεντρώσεις του Cyclohexane και του Nonane, βρέθηκαν αυξημένες κατά τη διάρκεια των οσμηρών ημερών, χωρίς όμως η διαφορά να είναι στατιστικά σημαντική. Και εδώ, όπως και στο Κερασίνη, παρατηρήθηκαν αυξημένες

συγκεντρώσεις BTX (Benzene, Toluene, Xylenes) τις ημέρες με έντονες δυσοσμίες, γεγονός που υποδηλώνει πιθανή κοινή προέλευση με τις θειούχες οργανικές ενώσεις.

### 2.3.6. Συσχέτιση των συγκεντρώσεων με τη διεύθυνση του ανέμου

Σύμφωνα με την Έκθεση, στα σημεία ΔΚ4 και ΔΚ5, όπου όλα τα δείγματα ελήφθησαν με δυσοσμία, οι θειούχες ενώσεις συσχετίζονταν με ΒΔ και ΔΝΔ ανέμους, αντίστοιχα. Αντίθετα, στα σημεία ΔΚ1, ΔΚ2 και ΔΚ3, οι θειούχες ενώσεις βρέθηκαν να συσχετίζονται με διαφορετική διεύθυνση ανέμου στα δείγματα με δυσοσμία (ΔΝΔ στο ΔΚ1, ΝΝΑ στο ΔΚ2, Α στο ΔΚ3) από ό,τι στα δείγματα χωρίς δυσοσμία (τα τελευταία συσχετίζονταν σταθερά με ΒΔ ανέμους).

Επίσης, στο σημείο Ε4, όπου όλα τα δείγματα ελήφθησαν σε ημέρες με δυσοσμία, ο επικρατέστερος άνεμος ήταν από ΝΝΑ. Αντίστοιχα, στα σημεία Ε1 και Ε2, οι συγκεντρώσεις των θειούχων βρέθηκαν να συσχετίζονται με ΝΝΔ ανέμους, ενώ στις μη οσμηρές ημέρες η επικρατέστερη διεύθυνση του ανέμου και στα δύο σημεία ήταν από Δ.

### 2.3.7. Πηγές των VOCs

Σύμφωνα με την Έκθεση, η εφαρμογή του μοντέλου PMF στα δεδομένα των VOCs (οσμηρών και μη οσμηρών) ανέδειξε τέσσερις (4) παράγοντες (Factors), οι οποίοι αντιστοιχήθηκαν σε τέσσερις πηγές ή ομάδες πηγών:

1. Εκπομπές πλοίων / Δραστηριότητες λιμένα
2. Κίνηση οχημάτων (αυτοκίνητα, βαρέα οχήματα)
3. Βιομηχανικές δραστηριότητες εκπομπών οσμηρών ενώσεων (επεξεργασία πετρελαιοειδών, αποβλήτων)
4. Βιομηχανικές δραστηριότητες πετρελαιοειδών με εκπομπές μη οσμηρών ενώσεων

Το προφίλ της πηγής 1 είναι παρόμοιο στις δύο περιοχές (Δραπετσώνα-Κερατσίνι & Ελευσίνα) και χαρακτηρίζεται κυρίως από sulfides, thiophenes και 1,2,4-trimethyl benzene.

Το προφίλ της πηγής 3 είναι επίσης παρόμοιο στις δύο περιοχές και χαρακτηρίζεται σχεδόν αποκλειστικά από μερκαπτάνες (sec-butyl mercaptan & Σ7mercaptans).

Οι πηγές 2 και 4 χαρακτηρίζονται από υδρογονάνθρακες και τα προφίλ τους παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις μεταξύ των δύο περιοχών, π.χ. το προφίλ της πηγής 2 στην Δραπετσώνα-Κερατσίνι χαρακτηρίζεται κυρίως από benzene, toluene, xylenes και isopropylbenzene, ενώ στην Ελευσίνα από nonane, styrene, isopropylbenzene και 1,2,4-trimethyl benzene. Αντίστοιχα, το προφίλ της πηγής 4 στην Δραπετσώνα-Κερατσίνι χαρακτηρίζεται κυρίως από cyclohexane, styrene και octane, ενώ στην Ελευσίνα από benzene, toluene, xylenes και cyclohexane. Αυτό θα πρέπει να αποδοθεί στο γεγονός ότι οι υδρογονάνθρακες εκπέμπονται από ένα μεγάλο πλήθος ανθρωπογενών πηγών, τόσο ως προϊόντα καύσης ορυκτών καυσίμων, όσο και λόγω εξάτμισης.

### 2.3.8. Χωρικός προσδιορισμός των πηγών

Όπως προέκυψε από την ανάλυση PMF, οι πηγές/ομάδες πηγών που μπορεί να συνδέονται με τα επεισόδια δυσοσμίας είναι οι 3 και 1 που χαρακτηρίζονται από θειούχες VOCs (μερκαπτάνες και σουλφίδια, αντίστοιχα).

Με βάση τα πολικά διαγράμματα των πηγών 3 και 1 προκύπτουν τα εξής:

#### *Δραπετσώνα-Κερασίσι*

Η πηγή 3 “*Βιομηχανικές δραστηριότητες εκπομπών οσμηρών ενώσεων*” βρέθηκε να έχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά συνολικών VOCs (μέχρι και  $>10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) στο σημείο ΔΚ4 όταν επικρατούν ΒΒΑ άνεμοι με χαμηλές ταχύτητες (1.5-2.5 m/s) υποδεικνύοντας τη θέση της πηγής σε μικρή απόσταση στα βόρεια του ΔΚ4. Η πηγή αυτή επηρεάζει σε μικρότερο βαθμό ( $\sim 1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) το σημείο ΔΚ5 με ανέμους από τον Ν τομέα με ταχύτητα  $\sim 5 \text{ m/s}$ .

Στην ίδια περιοχή, η πηγή 1 “*Εκπομπές πλοίων / Δραστηριότητες λιμένα*” βρέθηκε να έχει τη μεγαλύτερη συνεισφορά συνολικών VOCs (μέχρι και  $>4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) στο σημείο ΔΚ4 κυρίως με ΒΔ ανέμους χαμηλής ταχύτητας (1.5-3.2 m/s) και δευτερευόντως με Ν και ΝΑ ανέμους ταχύτητας 2-3 m/s. Η πηγή αυτή (περιοχές διέλευσης και ελλιμενισμού των πλοίων) επηρεάζει σε πολύ μικρότερο βαθμό ( $\sim 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) τα σημεία ΔΚ5 και ΔΚ3 με ΝΝΑ ανέμους ταχύτητας 1.6 m/s.

#### *Ελευσίνα*

Η πηγή 3 “*Βιομηχανικές δραστηριότητες εκπομπών οσμηρών ενώσεων*” βρέθηκε να έχει περίπου ίδια συνεισφορά συνολικών VOCs ( $\sim 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) στο σημείο Ε4 (πλησίον ΕΛΠΕ) με πολύ ασθενείς ανέμους ΒΑ ( $<1 \text{ m/s}$ ) και ΝΔ (1.2 m/s), όπως και στο σημείο Ε1 με ΝΔ ανέμους (2-2.5 m/s).

Στην ίδια περιοχή, η πηγή 1 “*Εκπομπές πλοίων / Δραστηριότητες λιμένα*” βρέθηκε να έχει περίπου ίδια συνεισφορά συνολικών VOCs ( $\sim 2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) στα σημεία Ε4 και Ε1 με ΝΑ ανέμους πολύ χαμηλής ταχύτητας ( $<0.7 \text{ m/s}$ ).

### 3.

#### ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ VOCs ΤΟΥ ΙΝΣΤΙΤΟΥΤΟΥ ΕΡΕΥΝΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ & ΒΙΩΣΙΜΗΣ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΤΟΥ ΕΘΝΙΚΟΥ ΑΣΤΕΡΟΣΚΟΠΕΙΟΥ ΑΘΗΝΩΝ (ΙΕΠΒΑ/ΕΑΑ)

##### 3.1. Στοιχεία μετρήσεων

**Θέση μετρήσεων:** Οικίσκος Μέτρησης Ατμοσφαιρικών Ρύπων του Δήμου Κερατσινίου-Δραπετσώνας στον Πολυχώρο Λιπασμάτων (σημείο ΔΚ4 της έρευνας του Δημόκριτου) από 1/1/2019 μέχρι 31/1/2019.

**Τύπος μετρήσεων:** Online ωριαίες μετρήσεις VOCs με αυτόματο αναλυτή αirmoVOC C6-C12 A21022 εφοδιασμένο με αναλυτική στήλη MXT 30 CE, film thickness 1µm, d: 0.28 mm, l:30m και ανιχνευτή FID.

**Ενώσεις-στόχοι:** Μετρήθηκαν μόνον μη-θειούχες VOCs, κυρίως αρωματικοί υδρογονάνθρακες Benzene, Toluene, Ethylbenzene, m/p-Xylene και o-Xylene (BTEX) και εξάνιο.

##### 3.2. Σύνοψη μετρήσεων

Οι τιμές των ωριαίων συγκεντρώσεων VOCs συνοψίζονται στον Πίνακα 3.1.

**Πίνακας 3.1.** Ωριαίες συγκεντρώσεις VOCs στον Οικίσκο Μέτρησης Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης του Δήμου Κερατσινίου-Δραπετσώνας (ΔΚ4) από 1/1/19 μέχρι 31/1/19 (µg/m<sup>3</sup>)

	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m, p-Xylenes	o-Xylene	n-Hexane
Μέση τιμή	8.5	9.3	1.7	4.7	1.6	18.4
Διάμεση τιμή	1.8	3.2	0.9	2.4	0.9	2.4
Ελάχιστη τιμή	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3
Μέγιστη τιμή	322	334	37.0	103	31.0	355

##### 3.3. Αξιολόγηση μετρήσεων

Από τις ενώσεις που μετρήθηκαν, ενδιαφέρον από πλευράς προστασίας της υγείας παρουσιάζει το βενζόλιο του οποίου η μέση ετήσια συγκέντρωση (8.5 µg/m<sup>3</sup>) υπερβαίνει την ετήσια οριακή τιμή (5 µg/m<sup>3</sup> ως μέση ετήσια τιμή, ΦΕΚ 488/2011). Αξίζει να σημειωθεί ότι σύμφωνα με την Ετήσια Έκθεση Ποιότητας της Ατμόσφαιρας του ΥΠΕΝ για το 2019, η μέση ετήσια συγκέντρωση βενζολίου δεν παρουσίασε υπέρβαση της οριακής τιμής στους Σταθμούς του ΕΔΠΑΡ όπου μετράται, ενώ και οι μέγιστες ωριαίες τιμές βενζολίου που

καταγράφηκαν στους Σταθμούς αυτούς ήταν πολύ χαμηλότερες από αυτές που καταγράφηκαν στον Οικίσκο του Δήμου Κερατσινίου (Πίνακας 3.2).

Επίσης, ενώ στους Σταθμούς του ΕΔΠΑΡ το βενζόλιο παρουσιάζει υψηλότερες τιμές κατά τους χειμερινούς μήνες και ελάχιστες κατά τους θερινούς, στη θέση του Οικίσκου η εποχική διακύμανση του βενζολίου ήταν ακριβώς αντίθετη με υψηλότερες τιμές κατά τη θερινή περίοδο (Αύγουστο).

**Πίνακας 3.2.** Ωριαίες τιμές βενζολίου στους Σταθμούς Μέτρησης Ατμοσφαιρικής Ρύπανσης του ΕΔΠΑΡ για το 2019 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

	<b>Πατησίων</b>	<b>Πειραιάς-1</b>	<b>Ελευσίνα</b>	<b>Νέα Σμύρνη</b>
Μέση τιμή*	4.9	3	0.6	2
Μέγιστη τιμή	36.4	22.9	9.5	19
Διάμεση τιμή	3.3	2.3	0.4	0.8
% Πληρότητα	48	98	41	30
Περίοδος κάλυψης	8 μήνες (ΙΑΝ, ΦΕΒ, ΜΑΡ, ΑΥΓ, ΣΕΠ, ΟΚΤ, ΝΟΕ, ΔΕΚ)	12 μήνες (ΙΑΝ-ΔΕΚ)	5 μήνες (ΑΥΓ, ΣΕΠ, ΟΚΤ, ΝΟΕ, ΔΕΚ)	5 μήνες (ΑΥΓ, ΣΕΠ, ΟΚΤ, ΝΟΕ, ΔΕΚ)
Μέγιστη μηνιαία τιμή	6.9 (ΜΑΡ)	4.0 (ΦΕΒ)	0.9 (ΔΕΚ)	3.6 (ΟΚΤ)
Ελάχιστη μηνιαία τιμή	1.6 (ΑΥΓ)	2.0 (ΑΥΓ)	0.2 (ΑΥΓ)	0.3 (ΑΥΓ)

\* Οι μέσες τιμές υπολογίστηκαν κατά προσέγγιση από διάγραμμα που δίνεται στην Έκθεση του ΥΠΕΝ

Με βάση τα παραπάνω, προκύπτει ότι πιθανότατα το σημείο όπου βρίσκεται ο Οικίσκος του Δήμου Κερατσινίου επηρεάζεται από κάποια πηγή εκπομπής βενζολίου που δεν σχετίζεται τόσο με την κυκλοφορία αυτοκινήτων ή την καύση βιομάζας, όπως στους σταθμούς του ΕΔΠΑΡ, όσο με διάχυτες εκπομπές από βιομηχανικές και άλλες δραστηριότητες με αντικείμενο την επεξεργασία, αποθήκευση, διακίνηση πετρελαίου και προϊόντων του.

Επισημαίνεται ότι ο Οικίσκος βρίσκεται ακριβώς δίπλα στις εγκαταστάσεις της Oil One, όπου γίνεται επεξεργασία θαλάσσιου έρματος (δηλ. διαχωρισμός των μιγμάτων υπολείμματος πετρελαίου και νερού που προκύπτουν από τη λειτουργία των πλοίων που προσεγγίζουν το λιμάνι του Πειραιά).



#### 4. ΤΕΛΙΚΗ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Από την αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της έρευνας του ΕΚΕΦΕ «ΔΗΜΟΚΡΙΤΟΣ» σχετικά με την παρουσία και προέλευση οσμηρών και μη-οσμηρών VOCs στις περιοχές Δραπετσώνα-Κερατσίνι (ΔΚ1-ΔΚ5) και Ελευσίνα (Ε1-Ε4), προκύπτουν τα παρακάτω συμπεράσματα:

- Και στις δύο περιοχές ανιχνεύθηκαν οσμηρές θειούχες πτητικές οργανικές ενώσεις (SVOCs) όλων των κατηγοριών (7 μερκαπτάνες, 7 σουλφίδια και 5 θειοφαίνια). Οι υψηλότερες αθροιστικές συγκεντρώσεις των Σ<sub>7</sub>mercaptans, Σ<sub>7</sub>sulfides και Σ<sub>5</sub>thiophenes βρέθηκαν στο σημείο ΔΚ4 και ακολούθως στο Ε4.
- Οι συγκεντρώσεις των SVOCs ήταν σημαντικά υψηλότερες τις ημέρες εμφάνισης των οσμών σε σχέση με τις αντίστοιχες που προέκυψαν τις μη οσμηρές ημέρες.
- Ειδικά οι συγκεντρώσεις των μερκαπτανών, τόσο στην Δραπετσώνα-Κερατσίνι, όσο και στην Ελευσίνα, ήταν πάνω από το αντίστοιχο κατώφλι οσμής, κατά συνέπεια μπορούν να δικαιολογήσουν τις αναφορές για δυσσομία. Οι μεγαλύτερες υπερβάσεις των τιμών κατωφλίου οσμής παρατηρήθηκαν για την sec-Butyl mercaptan και για την n-Butyl mercaptan στα σημεία ΔΚ4 και Ε4.
- Οι συγκεντρώσεις των περισσότερων Από τις 11 μη θειούχες πτητικές οργανικές ενώσεις που προσδιορίστηκαν, τα Benzene και Cyclohexane βρέθηκαν ελαφρώς υψηλότερα στο ΔΚ4 από ότι στο Ε4, ωστόσο οι περισσότερες (m-, p-, o-Xylenes, Octane, Nonane, Isopropylbenzene, Styrene) ήταν υψηλότερες στο σημείο Ε4. Παρότι οι συγκεντρώσεις των μη θειούχων πτητικών οργανικών ενώσεων ήταν πολύ κάτω από το αντίστοιχο κατώφλι οσμής, παρατηρήθηκε αυξητική τάση σε ημέρες με έντονη δυσσομία γεγονός που υποδηλώνει ως ένα βαθμό πιθανή κοινή προέλευση θειούχων και μη θειούχων ενώσεων.
- Η συσχέτιση με τα χωρικά και μετεωρολογικά δεδομένα κάθε σημείου δειγματοληψίας υπέδειξε δύο βιομηχανικές δραστηριότητες που μπορεί να επηρεάζουν με SVOCs τις γύρω περιοχές: την επεξεργασία θαλάσσιου έρματος στις εγκαταστάσεις της Oil One στην Δραπετσώνα-Κερατσίνι και το διυλιστήριο των ΕΛΠΕ στην Ελευσίνα.
- Μία τρίτη πιθανή πηγή SVOCs με σχετικά μικρότερη επίδραση και στις δύο περιοχές φαίνεται να είναι οι περιοχές ελλιμενισμού των πλοίων.
- Οι online μετρήσεις 6 μη θειούχων VOCs στο σημείο ΔΚ4 για όλο το 2019 έδειξαν υψηλές συγκεντρώσεις βενζολίου (μέση ετήσια τιμή πάνω από το νομοθετημένο όριο ποιότητας του ατμοσφαιρικού αέρα), οι οποίες ήταν μεγαλύτερες τον Αύγουστο, γεγονός που ενισχύει τα παραπάνω για διάχυτες εκπομπές από τις παρακείμενες εγκαταστάσεις της Oil One.

Για την επιβεβαίωση των παραπάνω εκτιμήσεων, αλλά και τον εντοπισμό άλλων πιθανών πηγών εκπομπής SVOCs, κρίνεται σκόπιμο να διενεργηθούν μετρήσεις διάχυτων εκπομπών στον περιβάλλοντα αέρα όλων των βιομηχανικών και συναφών εγκαταστάσεων που δραστηριοποιούνται στις περιοχές των Δήμων Ελευσίνας και Δραπετσώνας-Κερατσίνι με βάση το αντικείμενο της κάθε εγκατάστασης και τη θέση της σε σχέση με κοντινές οικιστικές περιοχές.

## Βιβλιογραφία

- Afanas'ev I. P., Gorshkova T. A., Arystanbekova S. A., Lapina M. S., Volynskii A. B., 2017. Determination of Individual Sulfur-Containing Compounds in Gas Condensate and Petrol by Gas Chromatography. *Journal of Analytical Chemistry* 72(10), 1095–1101.
- Besis A., Latsios I., Papakosta E., Simeonidis Th., Kouras A., Voliotis A., Samara C., 2020. Spatiotemporal variation of odor-active VOCs in Thessaloniki, Greece: implications for impacts from industrial activities. *Environmental Science and Pollution Research* <https://doi.org/10.1007/s11356-020-08573-y>.
- Bylinski H., Kolasinska P., Dymerski T., Gebicki J., Namiesnik J., 2016. Determination of odour concentration by TD-GC3GC–TOF-MS and field olfactometry techniques. *Environ Monit Assess* 188, 32.
- Borrás E., Tortajada-Genaro L.A., Muñoz A., 2016. Determination of reduced sulfur compounds in air samples for the monitoring of malodor caused by landfills. *Talanta* 148, 472–47.
- Capelli L., Sironi S., Del Rosso R., Ce'ntola P., Grande M., 2008. A comparative and critical evaluation of odour assessment methods on a landfill site. *Atmospheric Environment* 42, 7050–7058.
- CONCAWE, 1975. The Identification and Measurement of Refinery Odours. Report Nr. 8/75.
- EA, 2009. Environment Agency: Gasification, Liquefaction and Refining Installations (EPR 1.02). [www.environment-agency.gov.uk](http://www.environment-agency.gov.uk).
- Jafarnejad Sh., 2016. Odours emission and control in the petroleum refinery: A review. *Current Science Perspectives* 2(3) 78-82.
- Fang J.J., Yang N., Cen D.Y., Shao L.M., He P.J., 2012. Odor compounds from different sources of landfill: characterization and source identification. *Waste Management* 32:1401–1410.
- Feng J., Gao S., Fu Q., Chen X., Chen X., Han D., Cheng J., 2019. Indirect source apportionment of methyl mercaptan using CMB and PMF models: a case study near a refining and petrochemical plant. *Environ Sci Pollut Res* 26:24305–24312.
- Fisher R.M., Barczak R.J., “Mel” Suffet I.H., Hayes J.E., Stuetz R.M., 2018. Framework for the use of odour wheels to manage odours throughout wastewater biosolids processing. *Science of the Total Environment* 634, 214–223.
- Gallego E., Roca F.J., Perales J.F., Sánchez G., Esplugas P., 2012. Characterization and determination of the odorous charge in the indoor air of a waste treatment facility through the evaluation of volatile organic compounds (VOCs) using TD–GC/MS. *Waste Management* 32, 2469–2481.
- Gallego E., Roca F.J., Perales J.F., Guardino X., Gadea E., Garrote P., 2016. Impact of formaldehyde and VOCs from waste treatment plants upon the ambient air nearby an urban area (Spain). *Science of the Total Environment* 568, 369–380.
- Gebicki J., Byliński H., Namieśnik J., 2016. Measurement techniques for assessing the olfactory impact of municipal sewage treatment plants. *Environ Monit Assess* 188: 32.
- Gostelow P., Parsons S.A., Stuetzm R.M., 2001. Odour measurements for sewage treatment works. *Wat. Res.* 35(3), 579–597.

- Islam B., 2015. Petroleum sludge, its treatment and disposal: a review. *Int. J. Chem. Sci.* 13(4), 1584–1602.
- Jafarinejad Sh., 2016. Odours emission and control in the petroleum refinery: A review. *Current Science Perspectives* 2(3) 78-82.
- Jeon E.-Ch., Son H.-K., Sa J.-H., 2009. Emission Characteristics and Factors of Selected Odorous Compounds at a Wastewater Treatment Plant. *Sensors* 9, 311-326.
- Kalabokas P.D., Hatzaiianestis J., Bartzis J.G., Papagiannakopoulos P., 2001. Atmospheric concentrations of saturated and aromatic hydrocarbons around a Greek oil refinery. *Atmospheric Environment* 35, 2545–2555.
- Kim K.-H., Jeon E.-Ch., Choi Y.-J., Koo Y.-S., 2006. The emission characteristics and the related malodor intensities of gaseous reduced sulfur compounds (RSC) in a large industrial complex. *Atmospheric Environment* 40, 4478–4490.
- Kim H., Lee H., Choi E., Choi I., Shin T., Im H., Ahn S., 2014. Characterization of odor emission from alternating aerobic and anoxic activated sludge systems using real-time total reduced sulfur analyzer. *Chemosphere* 117, 394–401.
- Lewkowska P., Cieślik B., Dymerski T., Konieczka P., Namieśnik J., 2016. Characteristics of odors emitted from municipal wastewater treatment plant and methods for their identification and deodorization techniques. *Environmental Research* 151, 573–586.
- Lyapinaa N.K., Marchenkob G.N., Parfenovaa M.A., Galkina E.G., Nugumanova R.M., Grishina R.E., 2010. Organic Sulfur Compounds in Petroleum of the Arkhangel'sko–Tanaiskoe Field. *Petroleum Chemistry* 50(1), 31–41.
- Mo Z., Shao M., Lu S., Qu H., Zhou M., Sun J., Gou B., 2015. Process specific emission characteristics of volatile organic compounds (VOCs) from petrochemical facilities in the Yangtze River Delta, China. *Science of the Total Environment* 533:422–431.
- Moreno A.I., Arnaiz N., Font R., Carratala A., 2014. Chemical characterization of emissions from a municipal solid waste treatment plant. *Waste Management* 34, 2393–2399.
- Nagata Y (2012) Measurement of odor threshold value Review of Measurement of threshold value by triangle odor bag method *Bull. Jap. Env. Sanit. Cent.* No. 17. 1990 paper. *Journal of Japan Association on Odor Environment* 43:401–407.
- Nunes L.S.S., Tavares T.M., Dippel J., Jaeschke W., 2005. Measurements of atmospheric concentrations of reduced sulphur compounds in the All Saints Bay Area in Bahia, Brazil. *J Atmos Chem* 50, 79–100.
- Persson P.-E., Skog S., Hasenson B., 1987. Community Odours in the Vicinity of a Petrochemical Industrial Complex *JAPCA* 37:1418-1420.
- Ras M.R., Borrull F., Marce R.M., 2008. Determination of volatile organic sulfur compounds in the air at sewage management areas by thermal desorption and gas chromatography–mass spectrometry. *Talanta* 74, 562–569.
- Rodriguez-Navas C., Forteza R., Cerda V., 2012. Use of thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry (TD–GC–MS) on identification of odorant emission focus by volatile organic compounds characterisation. *Chemosphere* 89, 1426–1436.
- Saral A., Demir S., Yildiz S., 2009. Assessment of odorous VOCs released from a main MSW landfill site in Istanbul–Turkey via a modelling approach. *Journal of Hazardous Materials* 168, 338–345.

- Susaya J., Kim K.-H., Phan N.-Th., Kim J.-Ch., 2011. Assessment of reduced sulfur compounds in ambient air as malodor components in an urban area. *Atmospheric Environment* 45, 3381-3390.
- Talaiekhosani A., Bagheri M., Goli A., Khoozani M.R.T., 2016. An overview of principles of odor production, emission, and control methods in wastewater collection and treatment systems. *Journal of Environmental Management* 170, 186-206.
- Wei W., Cheng Sh., Li G., Wang G., Wang H., 2014. Characteristics of volatile organic compounds (VOCs) emitted from a petroleum refinery in Beijing, China. *Atmospheric Environment* 89, 358-366.
- Wu Ch., Liu J., Zhao P., Li W., Yan L., Piringer M., Schauburger G., 2017. Evaluation of the chemical composition and correlation between the calculated and measured odour concentration of odorous gases from a landfill in Beijing, China. *Atmospheric Environment* 164, 337-347.
- Vassilakos C., Papadopoulos A., Lahaniati M., Bartzis J., Papagiannakopoulos P., 2002. Measurements of sulfur pollutants and VOC concentrations in the atmosphere of a suburban area in Greece. *Fresenius Environmental Bulletin* 11(8), 516-521.
- Yue D., Han B., Sun Y., Yang T., 2014. Sulfide emissions from different areas of a municipal solid waste landfill in China. *Waste Management* 34, 1041-1044.