



Pro gradu -tutkielma
Meteorologia

**UUSIEN PIENHIUKKASTEN MUODOSTUMINEN JA KASVU SEKÄ
HIUKKASTEN LUKUMÄÄRÄKOKOJAKAUMASSA HAVAITTAVAT
KUTISTUMISTAPAHTUMAT LÄNTISESSÄ SAUDI-ARABIASSA**

Simo Hakala
013882697

2018

Ohjaajat: FT Pauli Paasonen, FT Ville Vakkari, FT Heikki Lihavainen

Tarkastajat: prof. Markku Kulmala, prof. Veli-Matti Kerminen

HELSINGIN YLIOPISTO
FYSIKAN LAITOS

PL 64 (Gustaf Hällströmin katu 2)
00014 Helsingin yliopisto



HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

MATEMAATTIS-LUONNONTIETEELLINEN TIEDEKUNTA
MATEMATISK-NATURVETENSKAPLIGA FAKULTETEN
FACULTY OF SCIENCE

Tiedekunta – Fakultet – Faculty Matemaattis-luonnontieteellinen		Koulutusohjelma – Utbildningsprogram – Degree programme Fysikaaliset tieteet	
Tekijä – Författare – Author Simo Hakala			
Työn nimi – Arbetets titel – Title Uusien pienhiukkasten muodostuminen ja kasvu sekä hiukkasten lukumääräkokojakaumassa havaittavat kutistumistapahtumat läntisessä Saudi-Arabiassa			
Työn laji – Arbetets art – Level Pro gradu		Aika – Datum – Month and year Toukokuu 2018	Sivumäärä – Sidoantal – Number of pages 69
Tiivistelmä – Referat – Abstract			
<p>Ilmakehän aerosolihiukkasilla on merkittäviä vaikutuksia ilmastoon ja ihmisten terveyteen. Suuri osa näistä aerosolihiukkasista on peräisin uusien pienhiukkasten muodostumistapahtumista eli NPF-tapahtumista (New Particle Formation). NPF-tapahtumissa ilmakehän höyryistä muodostuu pienhiukkasia, jotka alkavat kasvaa. Tämä tutkielma käsittelee läntisessä Saudi-Arabiassa tehdyissä aerosolimittauksissa havaittuja NPF-tapahtumia. Tarkoituksena on määrittää NPF-tapahtumien yleisyys sekä näiden voimakkuutta ja siten ilmasto- ja terveysvaikutuksellista potentiaalia kuvaavat muodostumis- ja kasvunopeudet. Lisäksi erityisen mielenkiinnon kohteena ovat nk. kutistumistapahtumat, joissa NPF-tapahtumissa syntyneiden hiukkasten moodin keskimääräisen halkaisijan havaitaan pienenevän kasvuvaiheen jälkeen.</p> <p>NPF-tapahtumien tunnistaminen sekä muodostumis- ja kasvunopeuksien määrittäminen perustuivat aerosolihiukkasten lukumääräkokojakaumamittausten analysointiin. Muodostumisnopeudet laskettiin vuomenetelmällä ja kasvunopeudet seuraamalla automaattisesta moodisovitusalgoritmista saatujen halkaisijoiden aikakehitystä. NPF-tapahtumien tunnistaminen perustui lukumääräkokojakaumien visuaaliseen tarkasteluun. NPF-tapahtumien piirteisiin vaikuttavia tekijöitä selvitettiin lähinnä käytettävissä olevien meteorologisten suureiden mittausten sekä dispersiomallilla laskettujen ilmassojen lähdealueiden avulla.</p> <p>Lukumääräkokojakaumamittausten analysointi osoitti, että NPF-tapahtumat ovat tarkastellulla mittauspaijalla hyvin yleisiä ja voimakkaita. NPF-päivien esiintymistiheys oli 73 % luokitelluista päivistä (454 kpl) ja keskimääräiset muodostumis- ja kasvunopeudet olivat $13,5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (J_{7nm}) ja $8,2 \text{ nm h}^{-1}$ (GR_{7-12nm}). 76 %:ssa NPF-tapahtumista havaittiin lisäksi kutistumistapahtuma. Kutistumistapahtumien esiintymistiheys sekä muodostumis- ja kasvunopeudet olivat hieman suurempia kesäkuukausina, kun taas NPF-tapahtumien yleisyydellä ei ollut selkeää vuodenaikaisvaihtelua.</p> <p>NPF-tapahtumat ja niiden voimakkuus ovat mitä todennäköisimmin riippuvaisia rannikon puolelta kulkeutuvista antropogeenisistä päästöistä. Tähän viittaa erityisesti se, että pienhiukkasten muodostumista ei havaittu lainkaan sisämaasta peräisin olevissa ilmassoissa. Kutistumistapahtumat eivät vaikuttaneet olevan yhteydessä hiukkasten haihtumista lisääviin tekijöihin (lämpötilan kasvu, ilmassojen sekoittuminen). Ilmassojen lähdealueiden ja antropogeenisten päästöjen horisontaalisen jakauman tarkastelu viittasivat puolestaan näennäiseen kutistumisprosessiin. Tässä moodin halkaisijan pieneneminen aiheutuisi haihtumisen sijaan heikommista NPF-tapahtumista peräisin olevien, ja siten vähemmän kasvaneiden hiukkasten havaitsemisesta.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords aerosolihiukkaset, uusien pienhiukkasten muodostuminen, kokojakauma, aerosolien kutistuminen			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	1
2. MITTALAITTEET JA MENETELMÄT	5
2.1 Mittauspaikka	5
2.2 DMPS	6
2.3 Uusien pienhiukkasten muodostumistapahtumien luokittelu	8
2.4 Kasvunopeuksien määrittäminen	10
2.5 Muodostumisnopeuksien määrittäminen	12
2.6 Tiivistymisnielu	14
2.7 FLEXPART	15
3. TULOKSET	17
3.1 Pienhiukkasten muodostumistapahtumien esiintymistiheys ja siihen vaikuttavat tekijät	17
3.2 Pienhiukkasten muodostumistapahtumien tyypilliset piirteet	26
3.3 Muodostumis- ja kasvunopeudet	30
3.4 Kutistumistapahtumat	39
3.4.1 Taustaa	39
3.4.2 Havaittuun kutistumiseen liittyvät tekijät	41
3.4.3 Esimerkkitapauksia	51
4. YHTEENVETO	58
KIRJALLISUUSLUETTELO	61
TÄYDENTÄVÄ MATERIAALI	

1. JOHDANTO

Aerosolilla tarkoitetaan systeemiä, joka koostuu kaasusta ja siinä leijailevista nestemäisistä tai kiinteistä hiukkasista (Hinds 1999). Useimmiten havaittavia aerosoleja ovat näin ollen esimerkiksi ilmassa leijailevat pilvet, sumu, pöly, savu ja vaikkapa suurkaupungeissa näkyvyyttä selvästi rajoittava savusumu. Näkyvyyden lisäksi aerosolihiuksilla on todettu olevan myös kauaskantoisempia, ilmastoa pääasiassa viilentäviä (Stocker et al. 2013) ja terveydelle haitaksi olevia (Brunekreef ja Holgate 2002; Lelieveld et al. 2015), vaikutuksia. Ilmatoon aerosolihiuksat vaikuttavat sekä suoraan sirottamalla ja absorboimalla auringonsäteilyä (Charlson et al. 1991) että epäsuorasti toimimalla pilvipisaroiden tiivistymisytiminä. Pilvivuorovaikutus perustuu muutoksiin pilvien eliniässä ja albedossa pilvipisaroiden lukumääräkokojakauman funktiona (Ramanathan et al. 2001). Hallitustenvälisen ilmastonmuutospaneelin (IPCC; Intergovernmental Panel on Climate Change) uusimman julkaisun mukaan aerosolien vaikutus maapallon säteilytaseeseen on merkittävin yksittäinen tekijä, joka rajoittaa ymmärrystämme tulevista ja menneistä ilmastomuutoksista (Stocker et al. 2013).

Ilmakehän aerosolihiuksat eroavat toisistaan niin syntyvän ja koon kuin koostumuksensakin perusteella. Syntyvän perusteella hiukkasat voidaan jaotella primäärisiin ja sekundäärisiin hiukkasiin (Seinfeld ja Pandis 2006). Primääriset hiukkasat päätyvät ilmakehään suoraan kiinteässä tai nestemäisessä faasissa, kun taas sekundääriset hiukkasat muodostuvat ilmakehän höyryjen nukleoitumisen ja kasvun seurauksena. Nukleaatiossa syntyvien molekyyliklustereiden arvellaan olevan noin 1 nm:n kokoisia (Kulmala et al. 2004a; Kulmala et al. 2013). Ilmaston kannalta aktiivisia hiukkasista tulee kuitenkin vasta kun ne ovat kasvaneet tiivistyvien höyryjen ja toisiinsa törmäilyn vaikutuksesta niin suuriksi (> 50–100 nm), että ne voivat toimia pilvipisaroiden tiivistymisytiminä (CCN; Cloud Condensation Nuclei). Suurimpiin aerosolihiuksasiin lukeutuvat puolestaan kymmenien tai jopa satojen mikrometrien kokoiset pilvipisarot.

Sekundääristen hiukkasten muodostumista tapahtuu maailmanlaajuisesti (Kulmala et al. 2004b) ja Merikanto et al. (2009) esittämien arvioiden mukaan noin puolet alailmakehän CCN:stä on sekundääristä alkuperää. Ilmiön merkittävydestä

huolimatta sekundääristen hiukkasten muodostumiseen ja kasvuun liittyviä mekanismeja ja yhdisteitä ei edelleenkään tunneta tarkkaan. Ilmakehässä havaittuja muodostumis- ja kasvunopeuksia on vuosien saatossa pyritty selittämään esimerkiksi mekanismeilla, joissa vesihöyry ja rikkihappo (Mirabel ja Katz 1974; Kulmala ja Laaksonen 1990) tai vesihöyry, rikkihappo ja ammoniakki (Korhonen et al. 1999; Kulmala et al. 2000) nukleoituvat ja tämän seurauksena syntyvä termodynaamisesti stabiili molekyyliklusteri lähtee kasvamaan samojen höyryjen tiivistyessä sen pinnalle. Myös hiukkasten muodostumista ja kasvua ionien pariutuessa ja varattujen hiukkasten vetäessä puoleensa sähköisesti vuorovaikuttavia kaasumolekyylejä on ehdotettu sekundääristen pienhiukkasten muodostumista ajavaksi mekanismiksi (Yu ja Turco 2000).

Vasta viime aikoina mittalaitetekniikka on kehittynyt siten, että hiukkasmuodostumisen ensiaskeleita 1 nm:n kokoalueella (Vanhanen et al. 2011), ja massaspektrometrian avulla jopa molekyylyltasolla (Junninen et al. 2010; Jokinen et al. 2012), voidaan tarkastella puhtaasti havaintojen perusteella. Tämän seurauksena edellä mainittujen muodostumis- ja kasvumekanismien on laboratorionkokeissa todettu olevan yksinään riittämättömiä selittämään uusien pienhiukkasten muodostumistapahtumiin liittyviä havaintoja tyypillisissä rajakerroksen olosuhteissa (Kirkby et al. 2011). Binäärinen vesihöyryn ja rikkihapon välinen nukleaatio on merkittävää ainoastaan hyvin kylmissä olosuhteissa, kuten esimerkiksi troposfäärin yläosissa (Ehrhart et al. 2016). Tertiäärinen vesihöyryn, rikkihapon ja ammoniakkin välinen nukleaatio puolestaan johtaa huomattaviin muodostumisnopeuksiin binääristä nukleaatiota helpommin, ammoniakkin rikkihappoklustereita stabiloivan vaikutuksen vuoksi, mutta tämänkin mekanismin kohdalla havaintoja voitaisiin selittää ainoastaan hyvin kylmissä tai saastuneissa ympäristöissä, joissa sekä rikkihapon että ammoniakkin pitoisuudet ovat korkeat (Kürten et al. 2016). Sen sijaan vesihöyryn, rikkihapon ja dimetyyliamiinin välisissä nukleaatiokokeissa mitatut pienhiukkasten muodostumisnopeudet vastaavat luonnossakin mitattuja arvoja tyypillisissä rajakerroksen lämpötila- ja rikkihappo-olosuhteissa (Almeida et al. 2013; Kürten et al. 2014). Riittävät amiinien pitoisuudet rajoittuvat kuitenkin niiden lähdealueiden ympäristöön amiinien lyhyen eliniän vuoksi, jolloin vähäsaasteisilla alueilla havaitut uusien pienhiukkasten muodostumistapahtumat jäävät edelleen selittämättä.

Joillakin rannikkoalueilla pienhiukkasten muodostuminen on mahdollisesti jodi-yhdisteiden ajamaa (Sipilä et al. 2016), kun taas metsäympäristöissä hiukkasten nukleaatiota ja kasvua tehostavat mitä todennäköisimmin luonnollisista lähteistä peräisin olevien haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC; Volatile Organic Compounds) pitkälle hapettuneet, ja siten hyvin alhaisen kyllästyshöyrinpaineen, omaavat yhdisteet (Kulmala et al. 1998; Paasonen et al. 2010; Schobesberger et al. 2013; Ehn et al. 2014; Riccobono et al. 2014). Tällaisten ELVOC-yhdisteiden (Extremely Low Volatility Organic Compounds) läsnäolo on oleellista etenkin aivan hiukkasmuodostumisen alkuvaiheessa, jossa tiivistyvän yhdisteen kyllästyshöyrinpaineen tulee olla Kelvinin-yhtälön mukaisesti hyvin alhainen hiukkasen (molekyylilusterin) pienen koon vuoksi. Hiukkasten kasvaessa yhä korkeamman haihtuvuuden omaavat kaasumaiset yhdisteet (LVOC; Low Volatility Organic Compounds, SVOC; Semi-Volatile Organic Compounds) voivat tiivistyä hiukkasfaasiin Kelvinin-vaikutuksen pienentyessä (Tröstl et al. 2016).

Alhaisen höyrinpaineen omaavien yhdisteiden tiivistymisen lisäksi aerosolihiukkaset kasvavat mitä todennäköisimmin myös heterogeenisten reaktioiden seurauksena, joissa kaasufaasin yhdisteet reagoivat hiukkasfaasin kanssa muodostaen esimerkiksi käytännössä haihtumattomia oligomeereja hiukkasfaasiin (Wang et al. 2010). Luonnollisten lähteiden ohella hiukkasten kasvuun osallistuvien orgaanisten yhdisteiden päästöjä aiheutuu myös antropogeenisistä lähteistä, ja useimmat uusien pienhiukkasten kasvuun ja koostumukseen keskittyvistä tutkimuksista viittaavatkin orgaanisten yhdisteiden merkittävään rooliin niin metsä- kuin kaupunkiympäristöissä (Paasonen et al. 2010; Vakkari et al. 2015). On huomattavaa, ettei edellä mainittujen yhdisteiden (ammoniakki, dimetyyliamiini, jodi-, ioni- ja orgaaniset yhdisteet) osallistuminen uusien pienhiukkasten muodostumiseen ja kasvuun ole toisiaan poissulkevaa, vaan erilaiset yhdisteet voivat vaikuttaa prosessin eri vaiheissa yhdisteen ominaisuuksista ja pitoisuudesta sekä ympäristön olosuhteista riippuen.

Aerosolihiukkasten lukumääräkokojakauman mittaukset ovat jo vuosia olleet suuren mielenkiinnon kohteena ja mittauksia on tehty arktisista alueista tropiikkiin ja megapoleista kaukana ihmisen vaikutuksista oleviin syrjäseutuihin (Kulmala ja Kerminen 2008). Yhtäjaksoiset, pidempiaikaiset (yli vuoden kestävät) mittaukset ovat kuitenkin edelleen melko harvinaisia ja ne keskittyvät pitkälti Eurooppaan ja

keskileveysasteille (Nieminen et al. 2018). Pidempiaikaiset mittaukset ovat tärkeitä, sillä niiden avulla voidaan tarkastella uusien pienhiukkasten muodostumistapahtumiin liittyvää vuodenaikaisvaihtelua sekä saada luotettavia arvioita muodostumistapahtumien esiintymistiheydestä ja keskimääräisistä ominaisuuksista.

Viime aikoina aerosolien muodostumista ja kasvua käsittelevissä tutkimuksissa mielenkiintoa on herättänyt myös nk. kutistumisilmiö, jossa lukumääräkokojakaumissa uusien pienhiukkasten muodostumisessa syntyneen moodin keskimääräinen halkaisija alkaa pienentyä kasvuvaiheen jälkeen. Tällaisia kutistumistapahtumia on havaittu etenkin subtrooppisella (Yao et al. 2010; Backman et al. 2012; Cusack et al. 2013; Young et al. 2013; Zhang et al. 2016; Alonso-Blanco et al. 2017), mutta myös lauhkealla ilmastovyöhykkeellä (Skrabalova 2015; Salma et al. 2016). Tyypillisesti kutistumistapahtumien arvellaan johtuvan suhteellisen korkean kyllästyshöyrynpaineen omaavien yhdisteiden haihtumisesta ympäristön olosuhteiden muuttuessa tätä prosessia suosivaksi. Moodin keskimääräisen halkaisijan pieneneminen voi kuitenkin tapahtua myös ilman aerosolihiukkasten haihtumista, jos mittauspaikalle alkaa kulkeutua edellisiä vähemmän kasvaneita hiukkasia (Kivekäs et al. 2016). Konkreettinen näyttö kutistumistapahtumien selittämiseksi on edelleen melko vähäistä ja ilmiön kokonaisvaltaisempaa ymmärrystä rajoittaa mittalaitteellisten puutteiden lisäksi kutistumistapahtumien harvinaisuus.

Tässä työssä tarkastellaan läntisessä Saudi-Arabiassa sijaitsevassa Hada Al Shamin kaupungissa tehtyjä aerosolien lukumääräkokojakaumamittauksia helmikuusta 2013 maaliskuuhun 2015. Kyseisellä paikalla samanaikaisesti tehdyistä mittauksista on julkaistu kaksi artikkelia, jotka kuvailevat aerosolien massa- ja lukumääräpitoisuuksia (Lihavainen et al. 2016) sekä optisia ominaisuuksia (Lihavainen et al. 2017). Tämä työ keskittyy uusien pienhiukkasten muodostumistapahtumien tunnistamiseen ja luokitteluun sekä näihin liittyvien kasvu- ja muodostumisnopeuksien määrittämiseen lukumääräkokojakaumamittausten perusteella. Muodostumistapahtumien yleisyyteen sekä kasvu- ja muodostumisnopeuksiin vaikuttavia tekijöitä pyritään selvittämään lähinnä käytettävissä olevien meteorologisten suureiden mittausten sekä dispersiomallilla (Stohl et al. 2005) laskettujen ilmassojen lähdealueiden avulla. Lisäksi erityisenä tavoitteena on lisätä Hada Al Shamissa poikkeuksellisen yleiseksi osoittautuvien kutistumistapahtumien tuntemusta.

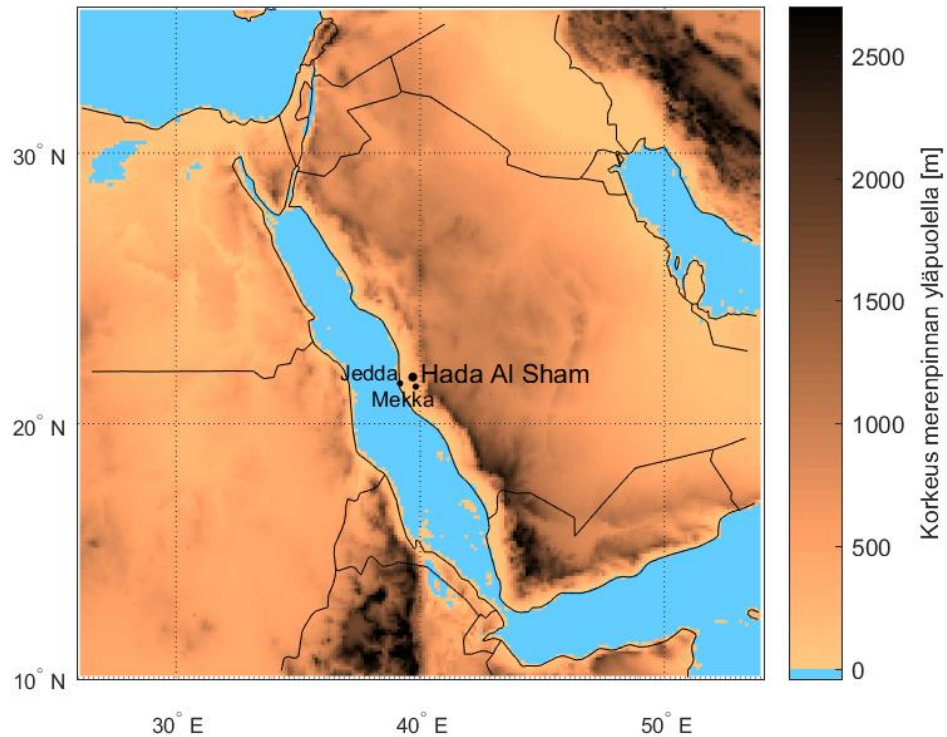
2. MITTALAITTEET JA MENETELMÄT

2.1 Mittauspaikka

Hada Al Sham (21,802 °N, 39,729 °E) on pieni kaupunki läntisessä Saudi-Arabiassa (Kuva 2.1.1). Kaupungin välittömässä läheisyydessä ei ole merkittäviä antropogeenisiä päästölähteitä ja paikkaa voi kuvailla maaseutumaiseksi. Alueella vallitsee kuiva aavikkoilmasto, mistä johtuen kasvillisuus ja siten myös biogeeniset emissiot ovat vähäisiä. Harvaanasutut aavikkomaiset alueet jatkuvat pitkälle sisämaahan pohjoisesta kaakkoon ulottuvalla sektorilla, mittauspaikasta itään katsottuna. Sen sijaan läntisellä sektorilla, Punaisen meren rannikkoalueella, asutusta, liikennettä ja teollisuutta on huomattavasti enemmän. Noin 60 km:n päässä Hada Al Shamista länteen sijaitsee Saudi-Arabian toiseksi suurin kaupunki Jedda. Jeddän alueella on useita huomattavia päästöjen lähteitä kuten öljynjalostamo, suolaveden puhdistamo sekä sähköntuotantolaitos. Alueella sijaitsee myös lentokenttä ja satama, joiden liikennettä vilkastuttaa kasvavan teollisuuden lisäksi etenkin pyhiinvaelluspaikkana tunnettu Mekka, joka sijaitsee noin 40 km Hada Al Shamista etelään. Tiheästi asuttua rannikkoseutua ja harvaanasuttua sisämaata erottaa Punaisen meren rannikon suuntaisesti kulkeva vuoristo. Hada Al Sham sijaitsee kyseisen vuoriston läntisten rinteiden kupeessa, lukeutuen siten topografian perusteella rannikkoseutuun.

Mittaukset tehtiin King Abdulazizin yliopiston maataloustieteiden tutkimuslaitoksella, pääasiassa vuosina 2013 ja 2014. Mittalaitteet sijaitsivat hiekkaiselle aukiolle pystytetyssä kontissa, josta lähimpiin puihin ja rakennelmiin oli noin 100 m:n matka. Kontin sisällä lämpötila pidettiin tasaisena noin 25 °C:ssa. Mittalaitteisiin päätyvän näyteilman sisääntuloaukot sijaitsivat 4–4,5 m:n korkeudessa ja näyteilman virtausnopeus oli 16,7 l/min. Tässä tutkielmassa käsitellään enimmäkseen DMPS:llä (Differential Mobility Particle Sizer) ja Vaisala WXT sääasemalla tehtyjä mittauksia, joista ensimmäinen mittaa halkaisijaltaan alle 850 nm:n kokoisten aerosolihiukkasten lukumääräkokojakaumaa ja jälkimmäinen meteorologisia suureita (lämpötila, ilmanpaine, suhteellinen kosteus, sateen intensiteetti ja kertymä sekä tuulen suunta ja nopeus). Pölyn vaikutuksien tarkastelussa hyödynnettiin lisäksi 0,5–10 µm:n kokoisten hiukkasten lukumääräkokojakaumaa mittaavasta APS:stä (Aerodynamic

Particle Sizer) saatua dataa sekä alle 10 μm :n kokoisten hiukkasten massan (PM_{10}) mittauksia. DMPS:ään johtavassa näytelinjassa käytettiin PM_{10} -rajausta ja ilman vesihöyrypitoisuutta kontrolloitiin diffuusiokuivaimen avulla. Usein uusien pienhiukkasten muodostumistapahtumia tutkittaessa käytettyjä reaktiivisten kaasujen (O_3 , SO_2 , NO_x) tai auringonsäteilyn mittauksia ei tehty.



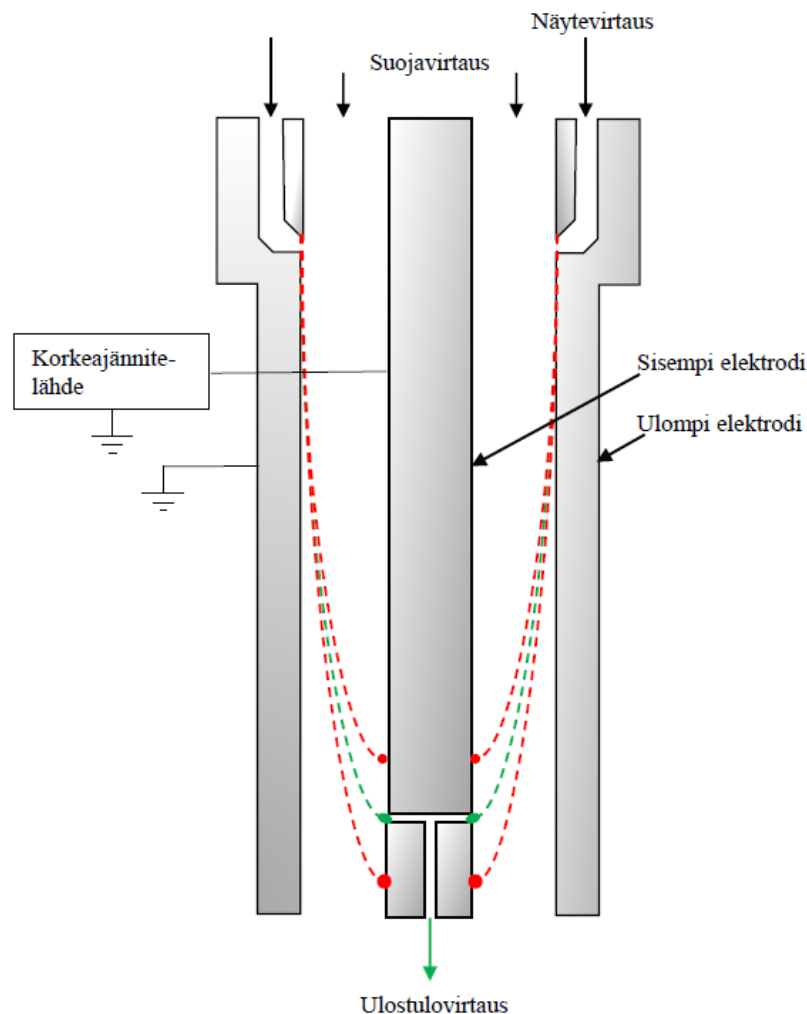
***Kuva 2.1.1.** Hada Al Shamin ja sen läheisyydessä sijaitsevien suurkaupunkien sijainti sekä alueen topografia. Kartan värityksessä käytetty topografinen aineisto on saatu GMTED2010-datasta (Global Multi-resolution Terrain Elevation Data 2010; Danielson ja Gesch 2011).*

2.2 DMPS

Aerosolihiukkasten lukumääräkokojakaumaa 7–850 nm:n liikkuvuushalkaisijavälillä mitattiin Twin-DMPS:llä (Aalto et al. 2001) 28.8.2012–16.2.2015 välisenä aikana, datan kattavuuden ollessa 64 %. DMPS on sähköisen liikkuvuuden perusteella hiukkasia luokittelevasta DMA:sta (Differential Mobility Analyzer) ja hiukkasten lukumäärää laskevasta CPC:stä (Condensation Particle Counter) koostuva mittaussysteemi. Twin-DMPS:ssä lukumääräkokojakaumaa mittaavia DMA-CPC-yhdistelmiä on rinnakkain kaksi, joista toinen mittaa liikkuvuushalkaisijaltaan

pienempiä (< 20 nm) ja toinen suurempia hiukkasia. Näin tekemällä mahdollistetaan laajemman kokovälin mittaaminen suuremmalla tarkkuudella.

DMA koostuu kahdesta sisäkkäisestä sylinterin muotoisesta elektrodista, joiden välille tuotetaan sähkökenttä (Kuva 2.2.1). Aerosolihiukkasia sisältävä näyteilma (näytevirtaus) johdetaan näiden elektrodien välille ja ohjataan hiukkasista puhdistetun ilman (suojavirtaus) avulla lähelle ulompaa elektrodia. Nyt bipolaarisella diffuusiovaraajalla tunnettuun varausjakaumaan saatetut hiukkaset alkavat liikkua kohti sisempää elektrodia sähkökentän voimakkuudesta ja hiukkasten sähköisestä liikkuvuudesta määräytyvällä kiihtyvyydellä. Tällöin erilaisen sähköisen liikkuvuuden omaavien hiukkasten DMA:ssa kulkema matka voidaan laskea, kun virtausnopeudet ja DMA:n mitat tunnetaan, ja tietyn sähköisen liikkuvuuden omaavat hiukkaset voidaan siten kerätä sisemmässä elektrodissa olevan pienen raon kautta. Nämä hiukkaset johdetaan ulostulovirtauksen mukana CPC:hen, jossa ne altistetaan butanolin suhteen ylikylläiselle ilmalle, minkä seurauksena ne kasvavat butanolin tiivistyessä niiden pinnalle. Hiukkaset kasvatetaan niin suuriksi, että ne voidaan havaita ja laskea optisesti. Aerosolihiukkasten kokoa kuvaavat liikkuvuushalkaisijat saadaan laskettua sähköisestä liikkuvuudesta Stokesin lain avulla. Hiukkasten kokojakauman mittausta tapahtuu puolestaan muuttamalla DMA:n elektrodien välisen sähkökentän voimakkuutta, jolloin kullakin sähkökentän voimakkuudella ainoastaan tietyn kokoiset hiukkaset päätyvät CPC:hen laskettaviksi. Jatkossa aerosolihiukkasten halkaisijoista, tai yleisemmin koosta, puhuttaessa viitataan juurikin DMPS:n mittaamiin liikkuvuushalkaisijoihin.



Kuva 2.2.1. Havainnollistava esitys DMA:n rakenteesta ja toimintaperiaatteesta.

2.3 Uusien pienhiukkasten muodostumistapahtumien luokittelu

Uusien pienhiukkasten muodostumiseen johtavia syitä on mielekästä tutkia vertaamalla ympäristöllisiä olosuhteita sellaisten päivien välillä, joina uusien pienhiukkasten muodostumista (NPF; New Particle Formation) esiintyy ja joina sitä ei esiinny. Sama pätee myös erilaisia piirteitä omaavien NPF-päivien välillä. Tästä syystä jokainen päivä, jolta DMPS-data oli saatavilla, luokiteltiin joko: 1) NPF-päiväksi, 2) ei-NPF-päiväksi tai 3) määrittelemättömäksi. Luokittelun pohjana käytettiin Dal Maso et al. (2005) esittämiä kriteerejä, jotka perustuvat aerosolihiukkasten lukumääräkokojakauman visuaaliseen tarkasteluun. Näiden kriteerien mukaan NPF-päiviksi luokitellaan sellaiset päivät, joina nukleaatiomoodiin (hiukkasten halkaisija < 25 nm) ilmestyy selkeästi uusi kasvava hiukkasmoodi, joka säilyy useiden tuntien ajan. Jos päivänä ilmenee uusi hiukkasmoodi, joka ei kuitenkaan täytä kaikkia edellä

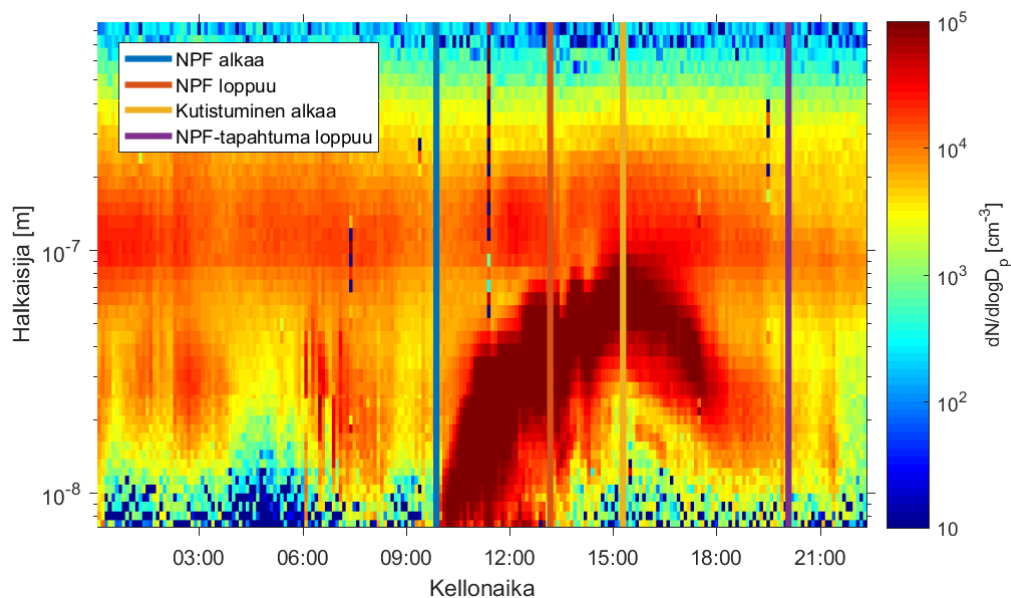
mainittuja ehtoja, luokitellaan päivä määrittelemättömäksi. Tämän lisäksi päivät, joina uusien pienhiukkasten moodin halkaisijan tai lukumäärän aikakehitys oli hyvin heittelehtivää tai katkonaista, luokiteltiin määrittelemättömiksi NPF-luokan yhdenmukaistamiseksi. Ainoastaan päivät, joina uusien pienhiukkasten muodostumista ei selkeästikään tapahdu, luokiteltiin ei-NPF-päiviksi.

Perinteisestä luokittelusta poiketen NPF-päivät jaoteltiin lisäksi sen perusteella, havaitaanko kyseisenä päivänä niin kutsuttua kutistumistapahtumaa vai ei. Tässä kutistumistapahtumalla viitataan tilanteeseen, jossa uusien pienhiukkasten muodostumisessa syntyneen moodin keskimääräinen halkaisija selkeästi pienentyy kasvuvaiheen jälkeen (kts. Kuva 2.3.1). Tämän kriteerin perusteella jaotelluista NPF-päivistä käytetään nimityksiä 'kutistuva' ja 'ei-kutistuva' (NPF-) päivä. 'Kutistumis'-sanan käytöllä ei ole tarkoitus ottaa kantaa moodin keskimääräisen halkaisijan pienenemisen taustalla olevaan ilmiöön, oli se sitten hiukkasten varsinainen kutistuminen tai ainoastaan vähemmän kasvaneiden hiukkasten havaitsemiseminen. Päivien luokittelussa painotettiin kaikkien vaiheiden (muodostuminen, kasvu ja kutistuminen) läsnäoloa sekä moodin jatkuvuutta koko tapahtuman ajan. Esimerkiksi päivät, joina havaittiin ainoastaan uusi pienenevä hiukkasmoodi, luokiteltiin määrittelemättömiksi.

NPF-tapahtumien luokittelussa huomioitiin lisäksi koko, josta mittauspaiikalla havaittu uusien hiukkasten moodi alkaa. Tällä luokittelulla eroteltiin sellaiset päivät, joina uusien hiukkasten moodia voidaan selvästi seurata DMPS:n pienimmistä kokoluokista asti, sellaisista päivistä, joina moodi alkaa tätä suuremmista kokoluokista (mutta kuitenkin nukleatiomoodista). Tämän tarkoituksena on tehdä jako sen perusteella, onko uusien pienhiukkasten muodostumista tapahtunut mittauspaiikalla tai sen välittömässä läheisyydessä vai ei. Jos itse mittauspaiikka kuuluu alueeseen, jolla uusien pienhiukkasten muodostumista on kyseisenä päivänä tapahtunut, tulisi tässä syntyneen hiukkasmoodin olla seurattavissa heti DMPS:n pienimmistä kokoluokista (~ 7 nm) asti, hiukkasmuodostumisen alkaessa jo noin 1–2 nm:n kokoisista hiukkasista.

NPF-tapahtumien tyypillisen etenemisen tarkastelemiseksi pienimmistä kokoluokista alkaville NPF-tapahtumille määritettiin ajat jolloin: 1) uusien pienhiukkasten muodostumisen alku havaitaan DMPS:n pienimmissä kokoluokissa, 2) uusien

pienhiukkasten muodostuminen loppuu, 3) NPF-tapahtumassa syntyneen moodin halkaisija alkaa pienentyä ja 4) NPF-tapahtumassa syntyneeseen hiukkasmoodiin liittyvät lukumääräpitoisuudet tippuvat huomattavasti, eikä moodi siten ole enää selkeästi erotettavissa 'tausta-aerosolien' lukumääräkokojakaumasta. Näihin ajankohtiin viitataan NPF:n alkuna ja loppuna, kutistumisen alkuna sekä NPF-tapahtuman loppuna. Ajankohdat määritettiin visuaalisesti DMPS-mittauksista saatujen lukumääräkokojakaumien perusteella (Kuva 2.3.1). NPF-tapahtuman loppuajankohdat määritettiin ainoastaan tapauksille, joissa loppu havaittiin samana päivänä kuin NPF:n alku.



Kuva 2.3.1. DMPS:n mittaama hiukkasten lukumääräkokojakauma Hada Al Shamissa 3. helmikuuta 2014. NPF-tapahtuman kulkua kuvaavat ajankohdat (NPF:n alku ja loppu, kutistumisen alku ja NPF-tapahtuman loppu) on merkitty kuvaan pystysuorilla viivoilla. Kellonaika on paikallista aikaa (UTC+3).

2.4 Kasvunopeuksien määrittäminen

Uusien pienhiukkasten muodostumis- ja kasvunopeudet ovat merkittäviä suureita sekundääristä hiukkasmuodostumista kuvailtaessa (Kulmala et al. 2012). Ne tarjoavat tietoa hiukkasten muodostumisprosessin voimakkuudesta ja sitä kautta prosessiin vaikuttavista ympäröivistä tekijöistä, kuten esimerkiksi tiivistyvien höyryjen pitoisuuksista. Vastamuodostuneiden hiukkasten kasvunopeudella on kriittinen rooli niiden todennäköisyydessä selvitä ilmastollisesti aktiivisiin kokoluokkiin, sillä liian

hitaasti kasvavat hiukkaset poistuvat koaguloituessaan ilmakehässä jatkuvasti läsnä olevien suurempien hiukkasten kanssa (Kuang et al. 2009).

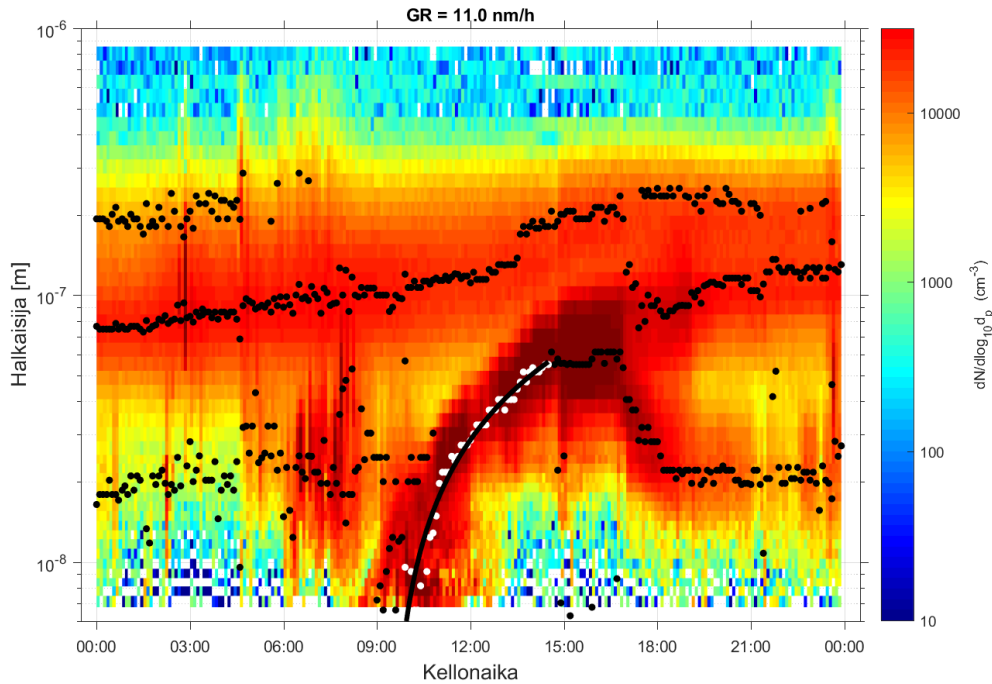
Kasvunopeuden määrittämiseksi tulee selvittää hiukkasten halkaisijan muutos ajan funktiona. Tämä yksinkertaiselta vaikuttava tehtävä on kuitenkin jokseenkin monitulkintainen, sillä lukumääräkokojakaumassa esiintyy sekä mittalaitteista että ympäristöllisistä tekijöistä aiheutuvaa epäsäännöllistä vaihtelua, mikä hankaloittaa kasvavan hiukkasmoodin seuraamista. Tästä syystä hiukkasten keskimääräisen kasvunopeuden määrittämiseksi lukumääräkokojakaumaa tulee tulkita yksinkertaistetusti. Tyypillisesti tämä tapahtuu tekemällä jokin kasvavan moodin hiukkasten lukumäärää kuvaava sovitus, joko ajan tai halkaisijan funktiona, ja seuraamalla tämän sovituksen aikakehitystä. Ajan funktiona tietyn kokoisten hiukkasten lukumäärään voidaan usein sovittaa normaalijakauma ja kasvunopeus saadaan määritettyä seuraamalla eri kokoluokkiin sovitettujen normaalijakaumien huippujen ajankohtia (Lehtinen ja Kulmala 2003). Tässä työssä kasvunopeudet määritettiin hetkellisiin lukumääräkokojakaumiin tehtyjen log-normaalien sovitusantamien geometristen keskihalkaisijoiden aikakehitystä seuraamalla. Sovitusten tekemiseen käytettiin Hussein et al. (2005) kehittämää automaattista algoritmia, joka analysoi mitatun lukumääräkokojakauman, sovittaa siihen 2–3 log-normaaliamoodia ja palauttaa sovituksen parametrit (geometriset keskihalkaisijat, geometriset keskihajonnat, sekä moodien hiukkasten lukumääräpitoisuudet). Uuden aika-askeleen sovitusta tehdessä menetelmä huomioi aiemman sovituksen parametrit, painottaen siten kasvun määrityksen kannalta oleellisia jatkuvia rakenteita.

Käytännössä kasvunopeuksien määrittäminen tapahtui piirtämällä sovituksista saadut geometriset keskihalkaisijat samaan kuvaan hiukkasten lukumääräkokojakauman kanssa, valitsemalla visuaalisesti uusien pienhiukkasten muodostumisesta syntyneen moodin pisteet ja sovittamalla näihin pisteisiin suora (Kuva 2.4.1). Nyt kasvunopeus GR (Growth Rate) kokovälillä Δd_m saadaan sovitetun suoran kulmakertoimena:

$$GR_{\Delta d_m} = \frac{\Delta d_m}{\Delta t} \quad (1)$$

missä Δd_m on geometrisen keskihalkaisijan muutos ja Δt muutokseen kulunut aika. Tässä työssä esitettävät kasvunopeudet pyrittiin määrittämään siten, että ne kuvaisivat pienimpien kokoluokkien ($\Delta d_m = 7 - 12 \text{ nm}$) hiukkasten kasvua. Tämän takia

kasvunopeudet määritettiin ainoastaan päiville, joissa NPF-tapahtumassa syntyneiden hiukkasten moodi oli seurattavissa pienimmistä kokoluokista asti ja moodin lukumääräkokojakauman käyttäytyminen oli riittävän selkeää luotettavan kasvunopeusarvion saamiseksi. Tässä työssä käytetyllä menetelmällä määritetyt kasvunopeudet sisältävät kuitenkin aina subjektiivisen elementin, sillä tulokset ovat riippuvaisia pisteistä, jotka valitaan edustamaan uusien pienhiukkasten muodostumisesta syntyvää moodia ja sen kasvua.



Kuva 2.4.1. DMPS:n mittaama hiukkasten lukumääräkokojakauma Hada Al Shamissa 3. maaliskuuta 2013 ja automaattisella sovitusalgoritmilla (Hussein et al. 2005) saadut moodien geometriset keskihalkaisijat (mustat pisteet). Valkoiset pisteet on valittu edustamaan uusien pienhiukkasten muodostumisesta syntyneen moodin kasvua ja kasvunopeus (GR) saadaan näihin pisteisiin sovitetun suoran (huomaa logaritminen pystyakseli) kulmakertoimena.

2.5 Muodostumisnopeuksien määrittäminen

Kokoa d_p olevien hiukkasten muodostumisnopeus J_{d_p} voidaan määrittää kaavalla (Kulmala et al. 2004b):

$$J_{d_p} = \frac{dN_{\Delta d_p}}{dt} + F_{coag,\Delta d_p} + F_{growth,\Delta d_p} \quad (2)$$

missä $dN_{\Delta d_p}/dt$ on kokovälillä Δd_p havaittujen hiukkasten lukumäärän muutos, kun

taas $F_{coag,\Delta d_p}$ ja $F_{growth,\Delta d_p}$ kuvaavat kokoväliltä Δd_p suurempiin kokoluokkiin poistuvia hiukkasia koagulaation ja kasvun takia. Näin ollen muodostumisnopeudella tarkoitetaan siis tietyille kokovälille päätyvien hiukkasten vuota, joka saadaan pitoisuuden muutoksen ja häviötermien summana.

Pitoisuuden muutokset saadaan määritettyä suoraan mittauksista (Dal Maso et al. 2005). Koagulaatiosta aiheutuva hävikki puolestaan lasketaan hiukkasten lukumääräkokojakaumasta riippuvan koagulaationielun $CoagS_{\Delta d_p}$ ja hiukkaspitoisuuden tulona:

$$F_{coag,\Delta d_p} = CoagS_{\Delta d_p} N_{\Delta d_p} \quad (3)$$

Koagulaationielu kuvaa tahtia, jolla suuremmat hiukkaset keräävät tietyn kokoisia hiukkasia näiden välillä tapahtuvan törmäilyn ja toisiinsa tarrautumisen seurauksena. Hiukkasten väliset törmäykset voivat aiheutua poikkeavista asettumisnopeuksista, turbulenssista, sähköisistä vuorovaikutuksista tai Brownin liikkeestä. Tarkasteltaessa alle mikrometrin kokoisien hiukkasten koagulaatiota tyypillisissä rajakerroksen olosuhteissa, näistä jälkimmäinen mekanismi on ylivoimaisesti merkittävin, ja usein ainoastaan se otetaan huomioon koagulaationielua määritettäessä. Kokoa d_p olevien hiukkasten Brownin liikkeestä aiheutuva koagulaationielu lasketaan lukumääräkokojakaumaa integroimalla (Kulmala et al. 2001):

$$CoagS_{d_p} = \int K(d_p, d'_p) n(d'_p) dd'_p = \sum_{d_{p,i}=d_p}^{d_{p,max}} K(d_p, d'_{p,i}) N_{d'_{p,i}} \quad (4)$$

missä d_p on koaguloituvien hiukkasten halkaisija, jonka arvona käytetään kokovälin Δd_p geometrista keskihalkaisijaa, $n(d'_p)$ on hiukkasten lukumäärä halkaisijaa d'_p kohden ja $K(d_p, d'_p)$ on koagulaatiokerroin (Fuchs 1964; Seinfeld ja Pandis 1998), joka kuvaa todennäköisyyttä, jolla kokoa d_p ja d'_p olevat hiukkaset törmäävät. Tämä kerroin on verrannollinen hiukkasten pinta-aloihin ja se saa suurempia arvoja koaguloituvien hiukkasten kokoeron kasvaessa. Näistä syistä sekä nukleaatiomoodin hiukkasten koagulaationielu, että seuraavassa kappaleessa esiteltävä tiivistymisnielu määräytyvät pitkälti useiden kymmenien ja satojen nanometrien kokoisten, Aitken- ja akkumulaatiomoodien hiukkasten pitoisuuksista. Koagulaatio- ja tiivistymisnielut määritettiin DMPS-datan perusteella, jolloin suurimmat näihin vaikuttavat hiukkaset ($d_{p,max}$) olivat noin 850 nm:n (DMPS:n yläraja) kokoisia.

Kaavan (2) viimeinen termi on auki kirjoitettuna:

$$F_{growth,\Delta d_p} = \frac{GR_{\Delta d_p}}{\Delta d_p} N_{\Delta d_p} \quad (5)$$

missä $GR_{\Delta d_p}$ on nyt hiukkasmoodin kasvunopeus kokovälillä Δd_p , jonka määrittäminen käytiin läpi kappaleessa 2.4. Tässä työssä muodostumisnopeudet määritettiin 7 nm:n kokoisille hiukkasille käyttäen kokoväliä $\Delta d_p = 7 - 12 \text{ nm}$. Muodostumis- ja kasvunopeuksien määrittäminen tehtiin ainoastaan päiville, joihin uusien hiukkasten moodia voitiin seurata selvästi aina pienimmistä kokoluokista asti.

2.6 Tiivistymisnielu

Tiivistymisnielu CS (Condensation Sink) kuvaa aerosolipopulaation kykyä poistaa tiivistyviä höyryjä ilmakehästä. Käsite on analoginen koagulaationielulle, jonka määrittäminen esitettiin kaavalla (4), mutta nyt tietyn kokoisten aerosolihiukkasten hävikin sijaan tarkastellaan tahtia, jolla höyryt tiivistyvät aerosolien pinnoille. Koagulaationielun tavoin tiivistymisnielu lasketaan integroimalla aerosolien lukumääräkokojakauman yli (Kulmala et al. 2001):

$$CS = 2\pi D \int d_p \beta_m(d_p) n(d_p) dd_p = 2\pi D \sum_{d_{p,i}=d_{p,min}}^{d_{p,max}} \beta_m(d_{p,i}) d_{p,i} N_i \quad (6)$$

missä D on tiivistyvän höyryn diffuusiokerroin ja β_m on Knudsenin luvusta riippuva siirtymäalueen korjauskerroin (Fuchs ja Sutugin 1970). Tiivistymisnielun laskennassa tiivistyviä höyryjä edustaa diffuusiokertoimen ja kyllästyshöyrinpaineen osalta rikkihappo. Käytännössä tämä tarkoittaa sitä, että kyllästyshöyrinpaineen oletettiin olevan hyvin alhainen, jolloin tiivistyminen tapahtuu jokaisen kaasumolekyylin ja aerosolihiukkasen välisen törmäyksen yhteydessä. Koagulaatio- ja tiivistymisnielun laskennassa aerosolihiukkasten kokojakaumalle tehtiin hygroskooppisen kasvun korjaus (Laakso et al. 2004), sillä DMPS mittaa hiukkasten kokoa kuivissa olosuhteissa, jolloin mitattu kokojakauma poikkeaa aerosolien todellisesta kokojakaumasta. Koska tässä tapauksessa myös ympäristön olosuhteet mittaustaikalla olivat tyypillisesti kuumat ja kuivat, on kyseisen korjauksen vaikutus kuitenkin pieni.

2.7 FLEXPART

FLEXPART (FLEXible PARTicle dispersion model) on Lagrangelaisessa koordinaatistossa operoiva hiukkasdispersiomalli (Stohl et al. 2005). Dispersiomalleja käytetään tyypillisesti esimerkiksi tutkittaessa saasteiden leviämistä ilmakehässä tai selvittäessä jollekin paikalle saapuvien ilmamassojen historiaa. Laskennassa malli vapauttaa suuren määrän virtuaalisia hiukkasia (infinitesimaalisen pieniä ilmapaketteja) ja laskee näiden liikeratoja, simuloiden siten ilmakehässä esiintyvien kaasujen tai hiukkasten kulkeutumista, laskeumaa ja hajaantumista vallitsevien sääolosuhteiden vaikutuksesta. Laskennan voi suorittaa joko ajassa eteen- tai taaksepäin käyttötarkoituksesta riippuen. Lagrangelaisen mallin etuja Eulerilaisen verrattuna ovat numeerisen diffuusion puute sekä laskennallisesta hilasta riippumaton, periaatteessa mielivaltaisen korkea resoluutio.

Tätä tutkielmaa varten mallia (FLEXPART versio 9.02) ajettiin ajassa taaksepäin, sillä tarkoituksena on selvittää eri vuorokaudenaikoina ja NPF-tapahtumien eri vaiheiden yhteydessä mittauspaikalle saapuvien ilmamassojen reittejä sekä mahdollisia pienhiukkasten muodostumiseen vaikuttavia lähdealueita. Laskennassa käytetty meteorologinen aineisto oli ECMWF:n (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts) operatiivinen ennuste 0,15 asteen horisontaalisella- ja 1 tunnin aikaresoluutiolla. Datassa olevien korkeustasojen määrä oli 91 ennen päiväystä 25.6.2013 ja tämän jälkeen 137. Kokonaisuudessaan laskenta tehtiin ajanjaksolle, joka ulottui helmikuusta 2013 toukokuuhun 2014.

Mallissa uusi virtuaalisten hiukkasten päästö tapahtui aina tunnin välein ja jokaisen päästön hiukkasia seurattiin vähintään 72 tuntia ajassa taaksepäin, paitsi jos ne ylittivät mallihilan (0–45 °N, 15–70 °E, resoluutio: 0,05 °). Jokaisessa simuloidussa päästössä vapautuvien virtuaalisten hiukkasten lukumäärä oli 50 000 ja ne jaettiin tasaisesti 0–100 m:n korkeudelle mittauspaikan yläpuolelle. Yleisesti ottaen hiukkasten liikkeit määräytyvät mallia ajassa taaksepäin ajettaessa yhtälöstä:

$$\mathbf{X}(t - \Delta t) = \mathbf{X}(t) - \mathbf{v}(\mathbf{X}, t)\Delta t \quad (7)$$

missä \mathbf{X} on hiukkasen paikkavektori, t on aika, Δt mallissa käytetty aika-askel ja $\mathbf{v} = \bar{\mathbf{v}} + \mathbf{v}_t + \mathbf{v}_m$ on tuulivektori, joka koostuu hilaskaalan tuulesta $\bar{\mathbf{v}}$ sekä stokastisista turbulentsien ja mesoskaalan tuulten fluktuaatioista \mathbf{v}_t ja \mathbf{v}_m (Stohl et al. 2005).

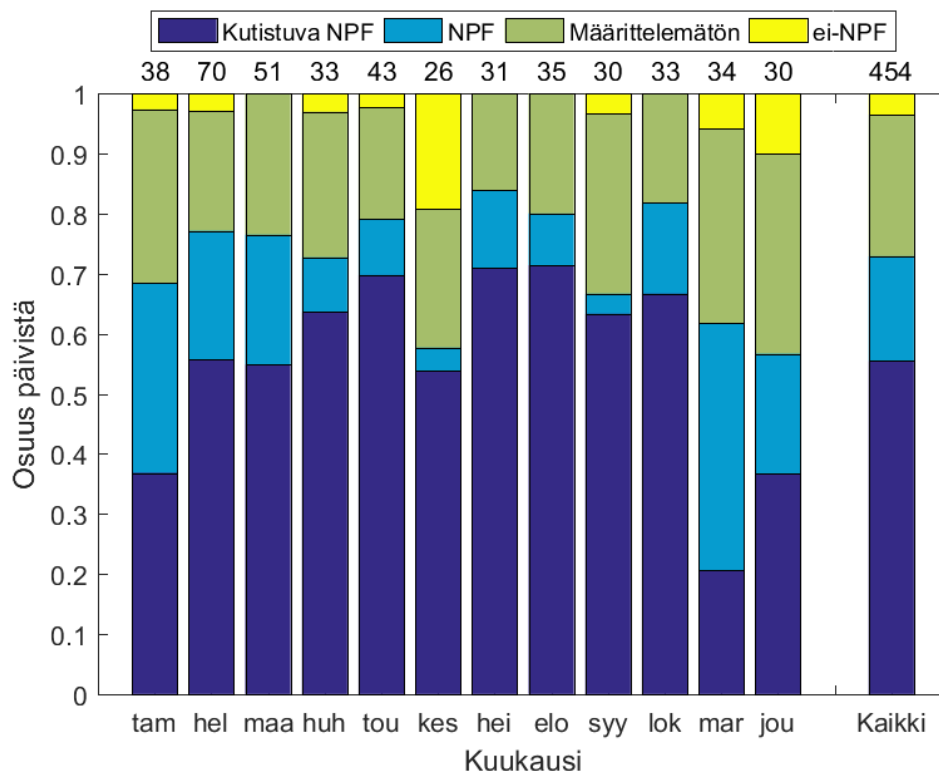
Tuulikomponenteista ainoastaan hilaskaalan tuuli saadaan suoraan meteorologisesta aineistosta, kun taas turbulenttisen ja mesoskaalan tuulten fluktuaatioiden ratkaisut perustuvat parametrisointeihin. Laskennassa käytetty aika-askel oli 10 min, mutta turbulenssin tarkemman kuvauksen aikaansaamiseksi mallin asetuksissa sallittiin pienemmän, mallin sisäisesti määräytyvän, aika-askeleen käyttö turbulenttisten tuulikomponenttien määrittämisessä. Myös kostean konvektion parametrisointi oli käytössä malliajon laadun parantamiseksi. Laskennassa ei sen sijaan huomioitu hiukkasten märkä- tai kuivalaskeumaa, sillä tässä yhteydessä tehdyn trajektorianalyysin tarkoituksena ei ole tarkastella hiukkasten pitoisuuksia tai niiden muutoksia, vaan mittauspaikalle saapuvien ilmassojen reittejä.

Mallista saatavat tulokset tallennettiin aina tunnin välein ja tämän tutkielman kannalta oleellisesti ne sisältävät: 1) kentän, jonka arvot ovat verrannollisia yhteenlaskettuun aikaan, jonka virtuaaliset hiukkaset ovat viettäneet kunkin mallihilapisteen yllä viimeisen tunnin aikana sekä 2) keskimääräisen trajektorin pisteen, joka määritetään hiukkasten tallennushetken aikaisista sijainneista klusterianalyysillä (Seibert ja Frank 2004). Näistä jälkimmäisiä yhdistämällä voidaan muodostaa nk. perinteinen taaksepäin laskettu trajektori, joka kuvastaa virtuaalisten hiukkasten päästön ajanhetkellä päästöpisteeseen saapuvien ilmassojen keskimääräistä reittiä. Ensimmäisen avulla saadaan puolestaan tarkempi kuvaus siitä, minkälaisen alueen kanssa tarkastelupisteessä havaittavat ilmassat ovat olleet vuorovaikutuksessa ennen mittauspaikalle saapumista. Kyseisestä kentästä käytetään toisinaan (ja myös tässä tutkielmassa) nimitystä emissioherkkyys, sillä etenkin rajoituttaessa maan pinnan läheisyyteen, tällaisen tarkastelun avulla voidaan arvioida minkä alueiden emissioihin mittauspaikalla vallitsevat olosuhteet reagoivat herkimmin. Tässä tutkielmassa esitettävät emissioherkkydet on laskettu 0–100 m maan pinnan yläpuolella olevalle kerrokselle. Lisäksi tutkielmassa käytetään ECMWF:n operatiivisesta ennusteesta saatua rajakerroksen korkeutta, jonka määrittäminen perustuu kriittisen bulk-Richardsonin luvun laskemiseen (Troen ja Mahrt 1986; Seidel et al. 2012)*.

*Ensimmäisessä viitteessä on kuvailtu luvun laskemiseksi käytetty menetelmä ennen päiväystä 25.6.2013 ja toisessa tämän päiväyksen jälkeen käytetty menetelmä.

3. TULOKSET

3.1 Pienhiukkasten muodostumistapahtumien esiintymistiheys ja siihen vaikuttavat tekijät



Kuva 3.1.1. Pienhiukkasten muodostumistapahtumien luokittelun tulokset osuuksina luokitelluista päivistä, erikseen jokaiselle kuukaudelle ja kaikille 454:lle luokitellulle päivälle. Luokiteltujen päivien lukumäärät on esitetty pylväiden yläpuolella. Osa kuukausista sisältää dataa useammalta vuodelta, kun taas joillekin kuukausille dataa oli ainoastaan yhdeltä vuodelta (kesä-, heinä-, syys- ja joulukuu).

NPF-tapahtumien luokittelusta saadut tulokset on esitetty kuvassa 3.1.1. Tarkastelemalla luokittelusta saatua kokonaisjakamaa huomataan, että lähes kolme neljäsosaa (73 %) 454:stä luokitellusta päivästä on ollut NPF-päiviä. Näistä NPF-päivistä, joihin siinä esiintyy huomattavaa uusien pienhiukkasten muodostumista ja kasvua, noin kolmessa neljäsosassa (76 %) nähdään lisäksi kutistumistapahtuma kasvuvaiheen jälkeen. Näin ollen selkeä vähemmistö Hada Al Shamin NPF-tapahtumista on muissa ympäristöissä tyypillisesti havaittujen tapahtumien kaltaisia, joissa uusien hiukkasten muodostumista seuraa enimmäkseen moodin monotoninen

kasvu. NPF-luokan ulkopuolelle jääneistä päivistä selvästi suurin osa on puolestaan nk. määrittelemättömiä päiviä, joina viitteitä uusien pienhiukkasten muodostumisesta saattaa esiintyä, mutta joiden piirteet ovat kuitenkin liian epäselkeitä NPF-luokkaan. Päiviä, joina sekundääristä hiukkasmuodostumista ei ollut lainkaan havaittavissa, oli ainoastaan vajaat 4 % kaikista luokitelluista päivistä.

Kuukausikohtaisista osuuksista nähdään, että NPF-tapahtumien esiintymistiheys on korkea ympäri vuoden. Selvää vuodenaikaisvaihtelua ei ole havaittavissa, vaikkakin talvikuukausina (etenkin marras-joulukuussa) NPF-tapahtumien osuus oli jonkin verran keskimääräistä alhaisempi. Tämä viittaa siihen, että kyseisellä mittauspaikalla NPF-tapahtumia ei rajoita mikään merkittävän vuodenaikaisvaihtelun omaava tekijä. Huomattavin poikkeama NPF-päivien osuuksissa löytyy kesäkuulta, jolloin ei-NPF-päiviä esiintyi epätavallisen paljon (19 % luokitelluista päivistä). Tässä kuussa luokiteltujen päivien määrä oli myös tavallista alhaisempi, minkä seurauksena pienhiukkasten muodostumista vailla olevien päivien osuus korostuu. Kutistumiseen johtavien NPF-päivien kohdalla riippuvuus vuodenaikasta on puolestaan nähtävissä, kutistumistapahtumien ollessa yleisempiä kesä- kuin talvikuukausina. Marraskuussa ainoastaan joka kolmatta NPF-tapahtumaa seurasi kutistuminen, kun taas kaikkina muina kuukausina kutistuvien tapahtumien osuus oli vähintään puolet. Useiden kuukausien kohdalla kutistumistapahtumien osuus NPF-päivistä on hyvinkin korkea, kuten esimerkiksi syyskuussa, jossa vain yksi 20:stä NPF-päivästä ei osoittanut kutistumista.

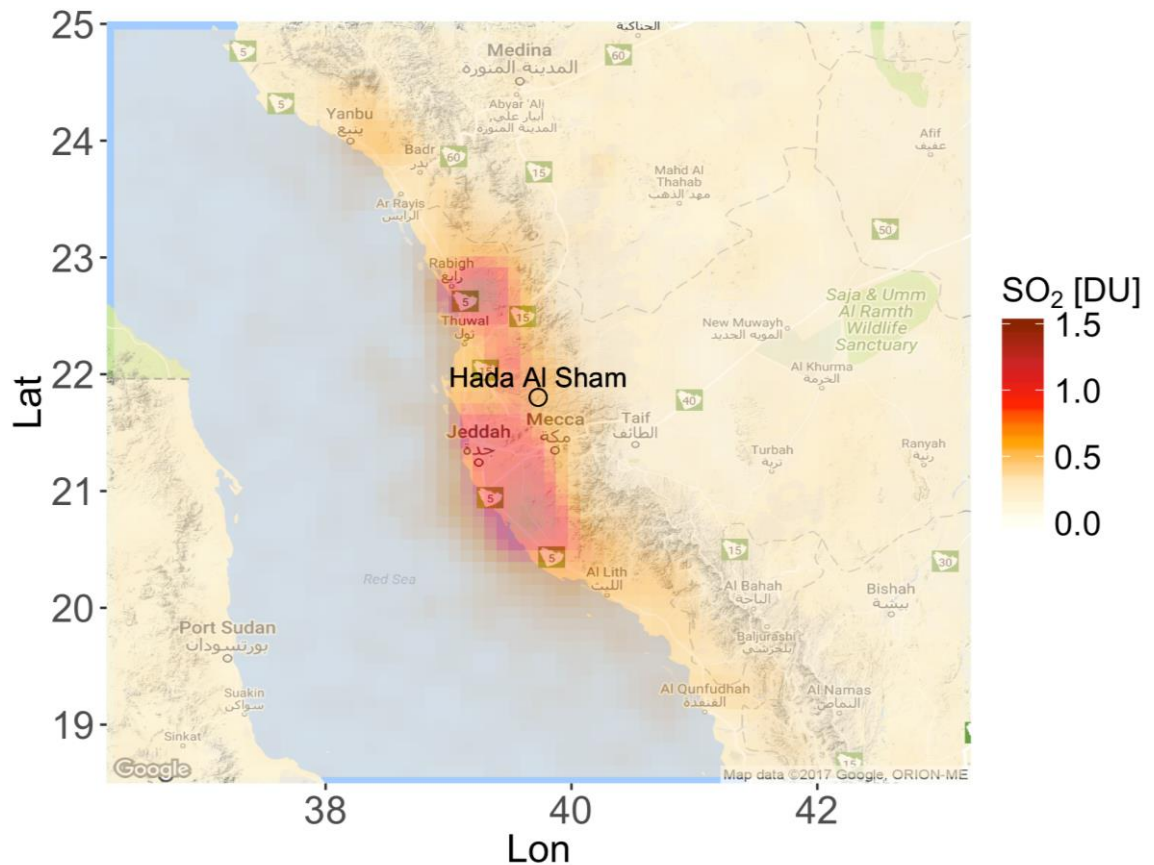
Edellä esitetty NPF-tapahtumien esiintymistiheys lukeutuu korkeimpien kirjallisuudessa esitettyjen ja pidempiaikaisista mittauksista saatujen NPF-esiintymistiheyksien joukkoon. Nieminen et al. (2018) vertailee 36:lla ympäri maailmaa sijaitsevalla paikalla tehtyjä, vähintään täyden vuoden kattavia pienhiukkasten lukumääräkokojakaumamittauksia ja ilmoittaa NPF-tapahtumien olleen yleisimpiä Etelä-Afrikassa, jossa NPF-tapahtumien osuuksien vuosikeskiarvot kolmelta eri mittauspaikalta olivat 69, 70 ja 77 % luokitelluista päivistä (laskettu keskiarvoina eri vuodenaajoille esitetystä osuuksista). Tällöin Hada Al Shamissa saatu NPF-tiheys (73 %) sijoittuisi tässä vertailussa toiseksi.

Korkea NPF-tiheys on suora indikaattori suotuisista olosuhteista uusien pienhiukkasten muodostumiselle ja kasvulle. Kysymys kuulukin: mitkä ovat ne tälle paikalle ominaiset tekijät, jotka mahdollistavat näinkin korkean NPF-tiheyden? Merkittävimpiä tekijöitä ovat mitä todennäköisimmin korkea auringon säteilyn intensiteetti sekä hyvin tyypillisesti vallitsevat pilvettömät olosuhteet, jotka ovat seurausta sijainnista melko pysyvän korkeapaineen alueella Kravun kääntöpiirin tuntumassa. NPF-tapahtumien ja auringon säteilyn välinen yhteys liittyy ilmakehän fotokemiaan; uusien pienhiukkasten muodostumisen ja kasvun kannalta yleisesti tärkeimpinä pidettyjä yhdisteitä ovat rikkihappo ja pitkälle hapettuneet orgaaniset yhdisteet (Paasonen et al. 2010; Riccobono et al. 2014), joiden tuotto ilmakehässä tapahtuu hapetusreaktioiden kautta. Näissä reaktioissa hapettimina toimivien otsonin ja hydroksyyliiradikaalien tuotanto on puolestaan riippuvainen auringon säteilyn voimakkuudesta. Pilvisyyden vaikutusta NPF-päivien yleisyyteen Hyytiälän SMEAR II –mittausasemalla (Hari ja Kulmala 2005) tutkineet Baranizadeh et al. (2014) ja Dada et al. (2017) näyttivät NPF-päivien osuuden kasvavan likimain 0 %:sta yli 50 %:iin siirryttäessä täysin pilvisistä olosuhteista pilvettämiin. Yksittäisten kuukausien kohdalla NPF-päivien osuus pilvettömissä olosuhteissa nousi yli 70 %:iin, mikä osoittaa ettei Hada Al Shamissa saatu NPF-tiheys ole tavattoman korkea säteilyolosuhteet huomioiden.

Voimakas auringonsäteily ei kuitenkaan yksinään riitä laukaisemaan uusien pienhiukkasten muodostumista ja kasvua, jollei kaasuja joista nukleatioon ja kasvuun osallistuvat yhdisteet muodostuvat, ole saatavilla. Useimmilla paikoilla tärkeimpänä nukleatiota ajavana yhdisteenä pidetään rikkihappoa (H_2SO_4), jonka muodostuminen ilmakehässä tapahtuu rikkidioksidin (SO_2) hapetusreaktion kautta. Rikkidioksidin päästöjä aiheutuu etenkin liikenteestä ja teollisuudesta, joissa käytetään fossiilisia polttoaineita. Itse Hada Al Shamissa merkittäviä SO_2 :n lähteitä ei ole, mutta noin 50 km:n säteellä etelässä ja lännessä sijaitsevien Mekan ja Jeddän suurkaupunkialueilla näitä on puolestaan runsaasti. Hada Al Shamin SO_2 -pitoisuuksista ei ole saatavilla suoraa tietoa, sillä kaasumittauksia ei tehty tämän tutkimusprojektin yhteydessä. Pitoisuuksia voidaan tästä huolimatta arvioida satelliittimittausten avulla.

Kuvassa 3.1.2 on esitetty SO_2 :n keskimääräinen pitoisuus Hada Al Shamin ympäristössä NPF-päivien ajalta. Vaikka satelliittimittauksista saadut pitoisuudet

kuvaavat koko pystykolumnin SO₂:n määrää, ovat arvot oletettavasti verrannollisia tässä tapauksessa oleellisiin rajakerroksen pitoisuuksiin, merkittävimpien SO₂-lähteiden sijaitessa maan pinnalla. Kuvasta 3.1.2 nähdään, että SO₂-pitoisuudet ovat hyvin korkeat Hada Al Shamia ympäröivällä rannikkoseudulla, kuten tunnettujen päästölähteiden perusteella voisi olettaa. Mitatut arvot lähentelevät maailman mittakaavassakin SO₂:n suhteen saastuneimmilta alueilta saatuja tuloksia (Krotkov et al. 2016), jolloin myös rikkihapon pitoisuudet ovat mitä todennäköisimmin hyvin suuria. Rikkidioksidin päästöjä Arabian niemimaalla lisäävät erityisesti laajamittainen öljy- ja maakaasuteollisuus, sekä länsimaihin verrattuna sallivammat säädökset rikkipäästöjen suhteen. Päästöjen horisontaalista leviämistä näyttäisi rajoittavan idässä rannan suuntaisesti kulkeva vuoristo, mikä mahdollisesti kasvattaa vuoriston länsipuolella, ja siten myös Hada Al Shamissa, vallitsevia SO₂-pitoisuuksia. Sisämaahan päin siirryttäessä pitoisuudet tippuvat nopeasti havaintorajan tienoille.

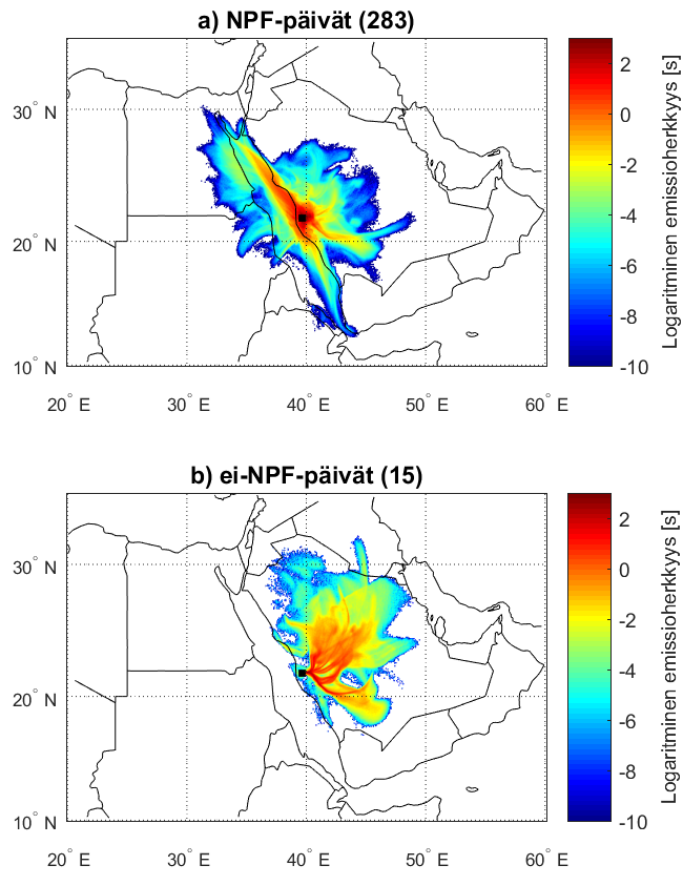


Kuva 3.1.2. Rikkidioksidin keskimääräinen pitoisuus Hada Al Shamian ympäristössä NPF-päivinä NASA:n Aura-satelliitin OMI-intstrumentilla (Ozone Monitoring Instrument; Levelt et al., 2006) mitattuna. Pitoisuudet on esitetty Dobsonin yksiköissä ($1 \text{ DU} = 2,69 \times 10^{16} \text{ molekyyliä cm}^{-2}$).

Edellisen perusteella olosuhteet uusien pienhiukkasten muodostumiselle NPF-päivinä vaikuttaisivat olevan suotuisat myös havaintojen valossa. Toki nyt tarkasteltiin ainoastaan SO₂:n pitoisuuksia ja siten epäsuorasti rikkihappoa, jonka on osoitettu olevan avainroolissa uusien pienhiukkasten muodostumisessa, mutta joka ei kuitenkaan yksinään kykene selittämään tyypillisesti havaittujen NPF-tapahtumien piirteitä. Rikkihapon lisäksi tarvitaan laboratoriokokeiden perusteella klustereita stabiloivia yhdisteitä kuten ammoniakkia (Kirkby et al. 2011) tai dimetyyliamiinia (Kürten et al. 2014), sekä mahdollisesti muita nukleatioon ja tiivistymiseen kykeneviä yhdisteitä kuten ELVOC:ja. Edellä mainituilla yhdisteillä, tai niiden esiasteilla, on kuitenkin rikkidioksidin tavoin merkittäviä antropogeenisiä lähteitä, jolloin niiden läsnäolo voidaan implisiittisesti olettaa, vaikkakin ilman kaasumittauksia ja tietoa hiukkasten koostumuksesta, tätä on mahdotonta osoittaa suoraan. Pienhiukkasten muodostumisnopeudet korreloivat kuitenkin usein voimakkaimmin rikkihapon pitoisuuksien kanssa, kun taas ainakin ammoniakkin kohdalla muodostumista tehostava vaikutus alkaa saturoitua jo suhteellisen alhaisilla pitoisuuksilla ($[\text{NH}_3] > 100$ p.p.t.v; Kirkby et al., 2011) tyypillisiin ilmakehän pitoisuuksiin verrattuna. Näin ollen rikkihapon määrää, tai vaihtoehtoisesti auringonsäteilyn ja SO₂:n yhteisvaikutusta, voitaneen pitää tärkeimpänä mittarina NPF-tapahtumien todennäköisyyttä arvioitaessa. SO₂:n ja pilvisyyden yhdistelmää on käytetty onnistuneesti NPF-tapahtumien ennustamiseen esimerkiksi Hyytiälässä (Nieminen et al. 2015). Edellä mainittujen tekijöiden lisäksi kyseisessä ennusteessa otetaan huomioon myös tiivistymis- ja koagulaationieluihin yhteydessä oleva alle 10 µm:n kokoisten hiukkasten massa (PM₁₀) sekä mittauspaikalle saapuvien ilmassojen historia. Tarkastellaan näitä tekijöitä seuraavaksi.

Kuvassa 3.1.3 vertaillaan mittauspaikalle saapuvien ilmassojen historiaa NPF- ja ei NPF-päivien välillä. Esitetyt emissioherkkyydet on laskettu FLEXPART-mallilla 24 tuntia ajassa taaksepäin alkaen ajanhetkestä, jolloin uusien pienhiukkasten muodostuminen on tyypillisesti meneillään NPF-päivinä (kello 10:00 paikallista aikaa). Tähän aikaan mittauspaikalle saapuvien ilmassojen lähdealueet poikkeavat toisistaan huomattavasti näiden tapausten välillä. NPF-päivinä (Kuva 3.1.3 a) Hada Al Shamissa havaittavat ilmassat ovat pääasiassa peräisin kapealta rannan suuntaisesti levittyvältä kaistaleelta, joka käsittää myös edellä tarkastellut merkittävimmät

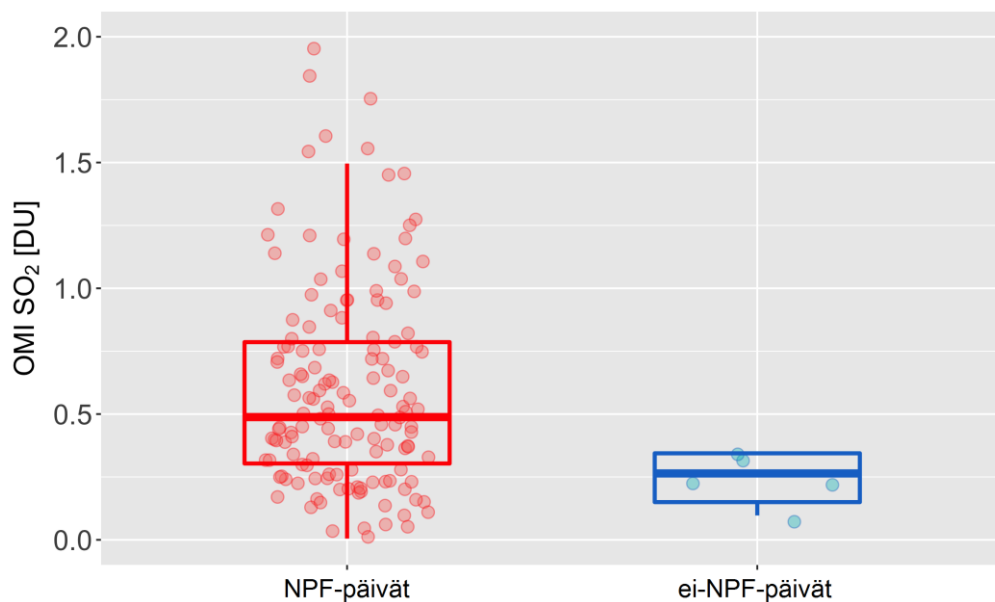
rikkidioksidin päästöalueet. Tämän kaltaisen lähdealueen muodostumista voidaan selittää usein vallitsevalla, Punaisen meren suuntaisesti puhaltavalla suuren mittakaavan tuulella, jonka kehittymiseen vaikuttaa ilmavirtausten tunneloituminen tämän jyrkkärantaisen merialueen yllä. Rannikkokaupunkien saastuttamien ilmassojen saapumista Hada Al Shamiin puolestaan edesauttaa pienemmässä mittakaavassa mereltä maalle puhaltava merituuli, jonka kehittyminen alkaa jo aamun tunteina.



Kuva 3.1.3. Hada Al Shamiin klo 10:00 paikallista aikaa saapuvien ilmassojen 24 tunnin keskiarvostettu emissioherkkyys **a)** NPF-päiville ja **b)** ei-NPF-päiville. Tässä emissioherkkyys on verrannollinen virtuaalisten hiukkasten kunkin hilapisteen yllä viettämään yhteenlaskettuun aikaan alle 100 metrin korkeudessa. Kello 10:00 on valittu edustamaa aikaa, jolloin uusien pienhiukkasten muodostuminen on käynnissä NPF-päivinä (kts. Kuva 3.2.1). Mittauspaikka (ja samalla piste jossa virtuaalisten hiukkasten päästö tapahtuu) on merkitty karttaan mustalla neliöllä.

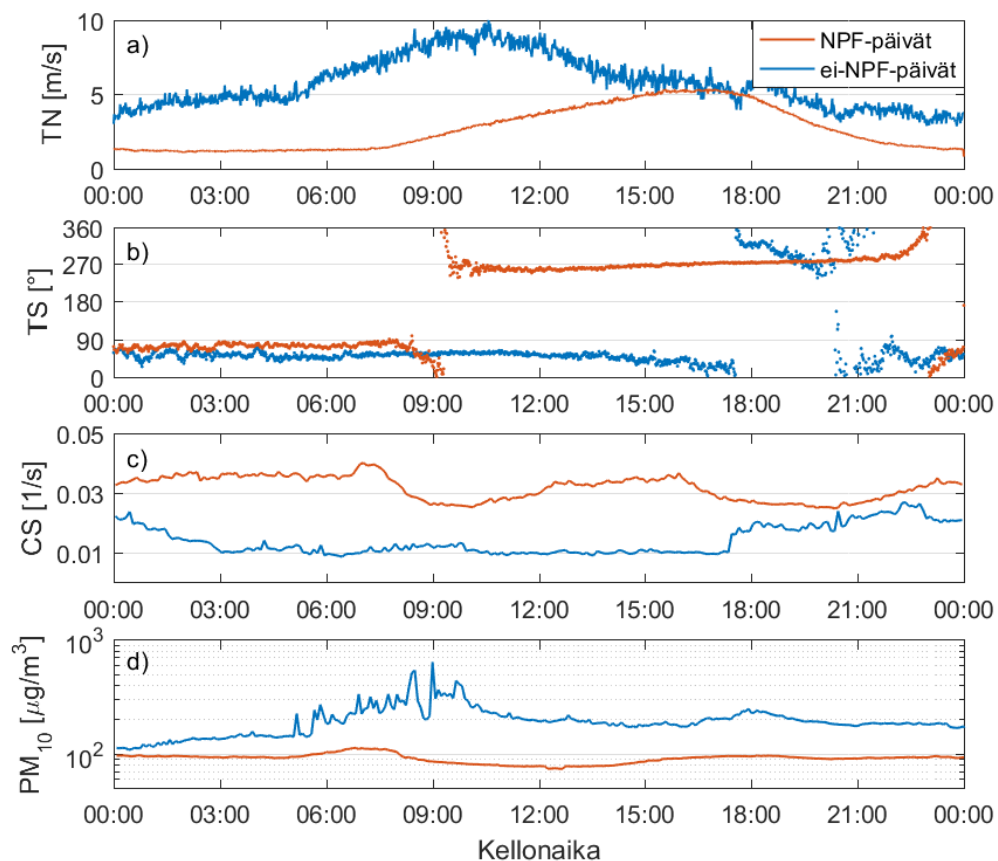
Ei-NPF-päivinä (Kuva 3.1.3 b) viitteitä merituulesta taikka Punaisen meren suuntaisesti puhaltavasta suuren mittakaavan tuulesta ei puolestaan ole. Kaikkina ei-

NPF-päivinä mittauspaikalle saapuvien ilmassojen lähdealueet osoittavat aluksi itään levittäytyen sitten laajemmalle alueelle sisämaahan. Sisämaassa asutus on harvaa ja antropogeenisten päästöjen lähteet vähäisiä, mikä nähdään myös keskimäärin alhaisempina SO₂-pitoisuuksina verrattaessa ei-NPF-päiviä NPF-päiviin (Kuva 3.1.4). Se että NPF-tapahtumia ei havaita ilmassojen ollessa peräisin sisämaasta, viittaa Hada Al Shamissa havaittavien NPF-tapahtumien riippuvuuteen rannikkoalueen kaupunkien päästöistä. NPF-päiviä havaitaan kuitenkin Kuvassa 3.1.4 esitettyjen tuloksien perusteella myös ei-NPF-päiviä alhaisemmilla SO₂-pitoisuuksilla, jolloin alhaisemmat pienhiukkasten muodostumiseen vaadittavien kaasujen pitoisuudet eivät välttämättä täysin selitä pienhiukkasten muodostumisen puutetta ei-NPF-päivinä. Näiden tuloksien yksityiskohtaisempaan spekulointiin lienee kuitenkin syytä suhtautua jonkinasteisella varauksella mm. ei-NPF-päivien alhaisen lukumäärän ja satelliittidataan liittyvän epävarmuuden vuoksi. Tämän lisäksi SO₂-pitoisuudet ovat keskimääräisiä arvoja koko vuorokauden ajalta 50 km:n säteellä mittauspaikasta, jolloin niiden ei voida ajatella edustavan juuri Hada Al Shamissa vallitsevia olosuhteita pienhiukkasmuodostuksen aikana.



Kuva 3.1.4. Rikkidioksidin keskimääräinen pitoisuus 50 km:n säteellä Hada Al Shamista NPF-päivinä ja ei-NPF-päivinä NASA:n Aura-satelliitin OMI-instrumentilla (Levelt et al. 2006) mitattuna. Pitoisuudet on esitetty Dobsonin yksiköissä ($1 \text{ DU} = 2,69 \times 10^{16} \text{ molekyyliä cm}^{-2}$).

Huomattavasti toisistaan poikkeavat tuuliolosuhteet NPF- ja ei-NPF-päivien välillä nähdään myös mittauspaikalla tehdyistä havainnoista (Kuva 3.1.5 a ja b). NPF-päivinä yöllä vallitseva heikko itäinen tuuli kääntyy aamulla, noin kello 8–10 välisenä aikana, läntiseksi alkaen samalla voimistua päivän edetessä kehittyvän merituulisolun vaikutuksesta. Tämä johtaa Hada Al Shamiin saapuvien ilmassaerien lähdealueiden siirtymiseen rannikolle, kuten edellä esitetystä emissioherkkyystarkastelusta nähtiin (Kuva 3.1.3).



Kuva 3.1.5. Keskimääräisen **a)** tuulen nopeuden ja **b)** suunnan sekä **c)** tiivistymisnieulun ja **d)** alle 10 μm :n kokoisten hiukkasten massan vuorokausivaihtelu Hada Al Shamissa NPF- ja ei-NPF-päivinä.

Ei-NPF-päivinä vastaavaa tuulen kääntymistä ei nähdä. Yön tunteina tuuli puhaltaa NPF-päivien tavoin idästä, mutta ei-NPF-päivinä itäinen tuuli on huomattavasti voimakkaampi. Tämä estää merituulikiertoliikkeen ja siihen liittyvän läntisen tuulen kehittymisen. Ei-NPF-päivinä voimakas itäinen tuuli nostattaa pölyä sisämaan aavikkomaisilta alueilta, mikä nähdään korkeina tuulen nopeuden kanssa kasvavina

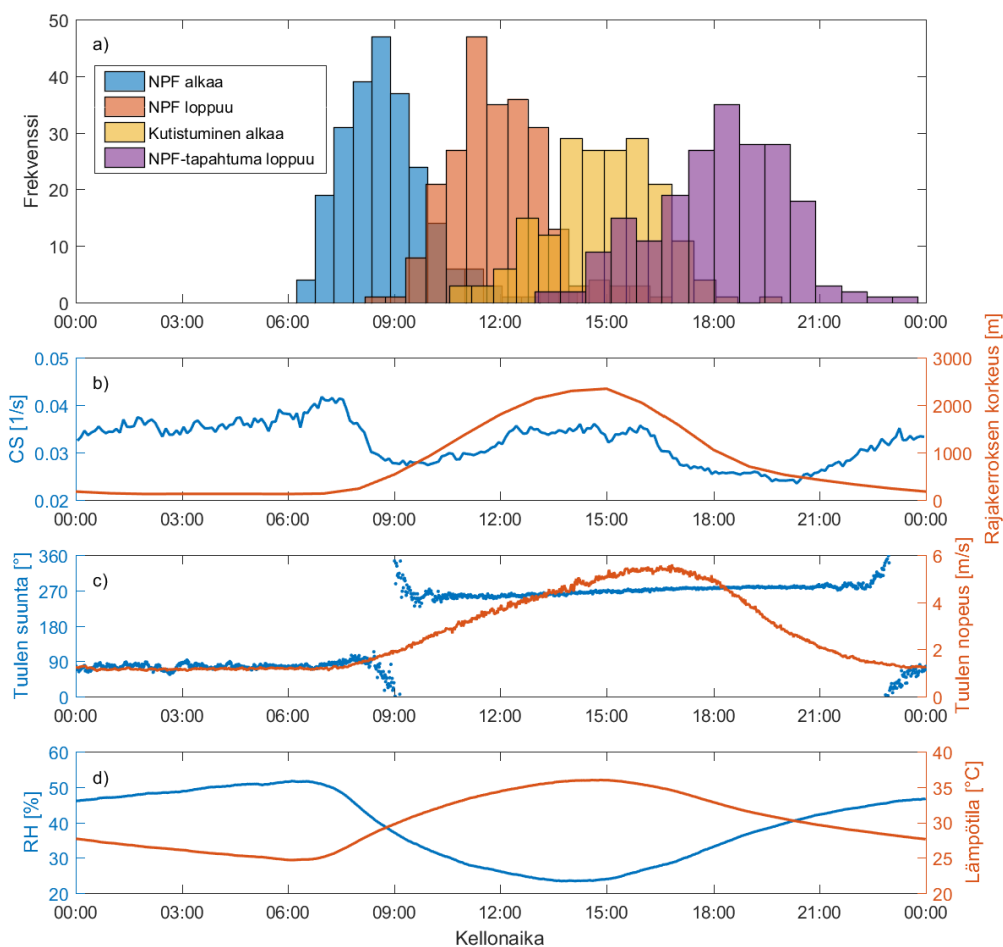
PM₁₀-pitoisuuksina (Kuva 3.1.5 d). Sekä tuulen nopeus että PM₁₀-pitoisuus saavat suurimmat arvonsa samaan aikaan kun uusien pienhiukkasten muodostuminen NPF-päivinä tyypillisesti alkaa (Kuva 3.2.1 a). Näin ollen on mahdollista, että tuulen nostattama pöly estää pienhiukkasten muodostumiselle vaadittavien yhdisteiden riittävän tuotannon rajoittamalla pinnan läheisyyteen pääsevän auringonsäteilyn määrää sekä toimimalla reaktiivisten kaasujen ja hapettimien nieluna (Hanisch ja Crowley 2003; Usher et al. 2003).

Korkeat PM₁₀-pitoisuudet eivät kuitenkaan näytä olevan yhteydessä tiivistymisnieluun, joka saa ei-NPF-päivinä NPF-päiviä selvästi alhaisempia arvoja (Kuva 3.1.5 c). Tämä on ymmärrettävää, sillä tässä esitetty tiivistymisnielu on laskettu DMPS-datasta, jonka mittaamien hiukkasten halkaisijan yläraja on 850 nm, kun taas PM₁₀-pitoisuuksia kasvattavien pölyhiukkasten koko on mikrometrien luokkaa. Tyypillisillä rajakerroksen aerosolien lukumääräkokojakaumilla valtaosa tiivistymisnieluun tiiviissä yhteydessä olevasta aerosolipopulaation pinta-alasta on kuitenkin peräisin alle mikrometrin kokoisista hiukkasista, jolloin DMPS-datasta laskettu tiivistymisnielu edustaa koko aerosolipopulaatiota hyvin. Korkeilla suurempien hiukkasten pitoisuuksilla tilanne voi tästä huolimatta olla toinen ja tämän huomioimiseksi 0.5–10 µm:n kokoisten hiukkasten vaikutusta tiivistymisnieluun arvioitiin erikseen käyttämällä APS:llä (Aerodynamic Particle Sizer) tehdyistä mittauksista saatua dataa. Kyseisten suurten hiukkasten vaikutus tiivistymisnieluun oli suurempi ei-NPF-päivinä kuin NPF-päivinä, mutta kuitenkin keskimäärin ainoastaan 10 %:n luokkaa (Kuva T1). Näin ollen tuulen nostattaman pölyn vaikutusta tiivistymisnieluun ei voitane pitää ei-NPF-päiviä selittävänä tekijänä. Pölyn vaikutusta auringonsäteilyyn ei tässä yhteydessä voitu tutkia säteilydatan puuttumisen vuoksi.

Viimeaikaisissa tutkimuksissa on nähty viitteitä myös siitä, että antropogeenisten päästöjen kanssa sekoittunut mineraalipöly voisi itse asiassa tehostaa uusien pienhiukkasten muodostumista (Nie et al. 2014; Xie et al. 2015). Tämän arvellaan perustuvan lisääntyneeseen sulfaattien ja hydroksyyliiradikaalien tuotantoon heterogeenisten reaktioiden kautta. Tässä tapauksessa korkeiden PM₁₀-pitoisuuksien ja ei-NPF-päivien välinen yhteys lähinnä korostaisi sisämaasta peräisin olevien ilmassojen puhtautta ja siten NPF-tapahtumien riippuvuutta rannikon puolelta kulkeutuvista päästöistä.

3.2 Pienhiukkasten muodostumistapahtumien tyypilliset piirteet

Kuvassa 3.2.1 a) on esitetty Hada Al Shamissa havaittujen NPF-tapahtumien kulkua kuvaavien ajankohtien (NPF:n alku ja loppu sekä kutistumisen alku ja NPF-tapahtuman loppu) frekvenssihistogrammit ja kuvassa 3.2.2 vastaavat ajankohdat on esitetty vuoden mittaiselle ajanjaksolle kesäkuusta 2013 kesäkuuhun 2014. Tarkastellaan seuraavaksi NPF-tapahtumien etenemiseen liittyviä tekijöitä näiden ajankohtien avulla.

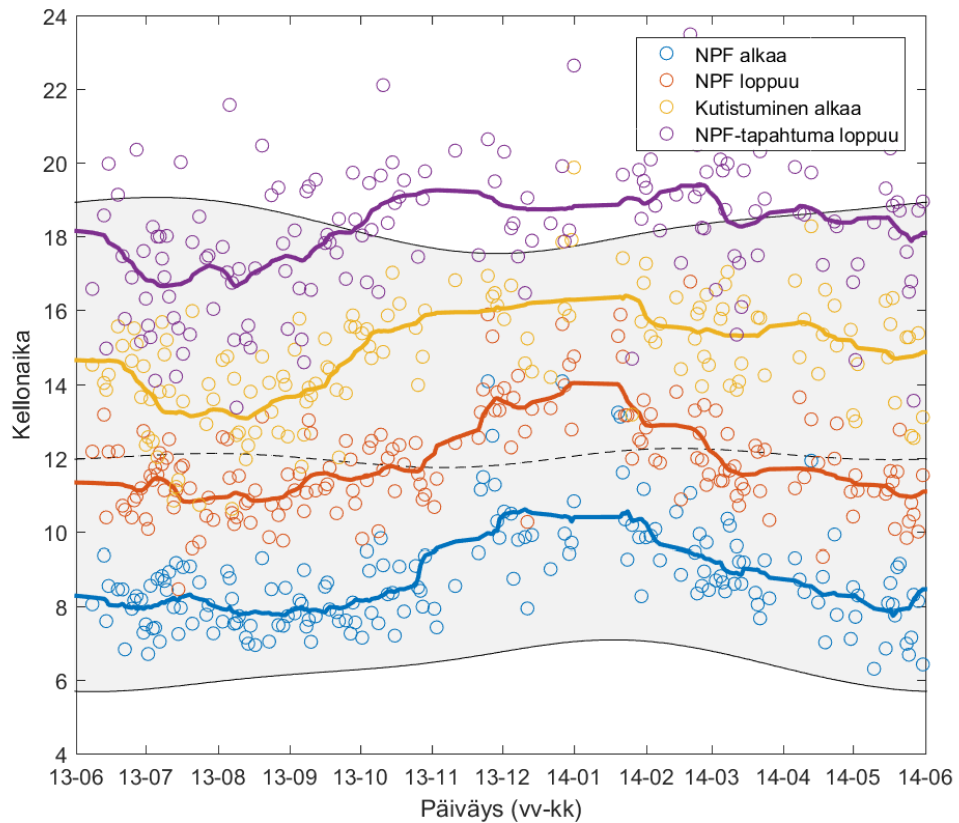


Kuva 3.2.1. a) Frekvenssihistogrammit Hada Al Shamissa havaittujen NPF-tapahtumien eri vaiheiden (NPF:n alku ja loppu sekä kutistumisen alku ja NPF-tapahtuman loppu) jakautumisesta vuorokaudenajan mukaan. NPF-päiville määritetyt keskimääräiset vuorokaudenaikaisvaihtelut b) tiivistymisnelulle ja rajakerroksen korkeudelle c) tuulen suunnalle ja nopeudelle sekä d) suhteelliselle kosteudelle ja lämpötilalle.

NPF-tapahtumien havaitaan tyypillisesti alkavan hieman ennen kello yhdeksää (Kuva 3.2.1 a). Vuositasolla NPF-tapahtumien alkamisen nähdään mukailevan auringonnousun ajankohtaa (Kuva 3.2.2). Tämä havainto korostaa fotokemian merkitystä uusien pienhiukkasten muodostumisessa, etenkin kun yhdenkään tapahtuman ei nähdä alkavan ennen auringonnousua.

NPF:n alkuajankohdat vaihtelevat kuitenkin melko paljon peräkkäistenkin päivien välillä. Osa tästä vaihtelusta selittyy toisistaan poikkeavilla kasvunopeuksilla. Tämä johtuu siitä, että alkuajankohdat on määritetty hetkestä, jona uusia pienhiukkasia havaitaan noin 7 nm:n kokoluokassa (mittauspaikalla olleen DMPS:n pienin kokoväli), vaikka sekundääristen pienhiukkasten muodostumisen tiedetään alkavan jo noin 1–2 nm:n kokoisista hiukkasista/molekyylilustereista (Kulmala et al. 2013). Näin ollen aika, joka vastamuodostuneilla hiukkasilla kestää kasvaa 7 nm:n kokoiseksi vaikuttaa tässä tapauksessa havaittuun alkamisaikaan. Joissain tapauksissa havainnot NPF-tapahtumien myöhäisemmistä alkuajankohdista aiheutuvat puolestaan tuulen myöhäisemmästä kääntymisestä rannikonpuoleiseksi (Kuva T2). Tämä tukee edellä esitettyä tulkintaa siitä, että Hada Al Shamissa havaitut NPF-tapahtumat ovat riippuvaisia rannikon suunnalta kantautuvista päästöistä. Tuulen kääntymisen ja NPF-tapahtuman alun välinen yhteys nähdään myös keskimääräisistä arvoista (Kuva 3.2.1 c), tuulen kääntymisen ajankohdan vastatessa melko tarkasti keskimääräistä NPF-tapahtumien alkuajankohtaa. Tuulen suunnassa tapahtuvan muutoksen lisäksi NPF:n alku on tyypillisesti yhteydessä tiivistymisnielussa havaittavaan pudotukseen, mikä johtunee rajakerroksen korkeuden kasvusta (Kuva 3.2.1 b).

Keskimäärin uusien pienhiukkasten muodostuminen jatkuu noin kolmen tunnin ajan, NPF:n loppuessa tyypillisesti noin kello 12. NPF:n lopun ajankohtaa voi selittää samoihin aikoihin kasvava tiivistymisnielu (Kuva 3.2.1 b), joka aiheutuu sekä NPF-tapahtumassa syntyneiden hiukkasten kasvusta suurempiin kokoluokkiin että usein samanaikaisesti kasvavasta akkumulaatiomoodista. Tiivistymisnielun ollessa korkeampi, pienhiukkasten muodostumiseen osallistuvat höyryt ja vastamuodostuneet pienhiukkaset itsessään päätyvät todennäköisemmin kasvattamaan jo olemassa olevia aerosoleja, jolloin uusista hiukkasista koostuvaa kasvavaa moodia ei enää synny.



Kuva 3.2.2. Hada Al Shamissa havaittujen NPF-tapahtumien vaiheet (NPF:n alku ja loppu sekä kutistumisen alku ja NPF-tapahtuman loppu) vuodenajan mukaan (merkitty värillisillä ympyröillä). Yhtenäiset värilliset viivat on saatu ottamalla 20:n pisteen liukuva keskiarvo kunkin NPF-tapahtumaan liittyvän vaiheen päiväkohtaisista ajanhetkistä. Mustien yhtenäisten viivojen väliin jäävä varjostettu alue kuvaa auringon nousun ja laskun välistä aikaa ja mustalla katkoviivalla on merkitty maksimisäteilyn ajankohta. Säteilyyn liittyvät ajankohdat on saatu laskennallisesti mittauspaikeksen leveyspiirin perusteella.

Useimpina NPF-päivinä hiukkasten kasvuvaihetta seuraa kutistumistapahtuma. Keskimäärin kutistuminen alkaa iltpäivällä noin kello 15, tyypillisesti noin 6 tuntia NPF:n alun jälkeen (Kuva 3.2.2). Sekä tuulen nopeus, rajakerroksen korkeus että lämpötila saavat maksimiavonsa likimain samoihin aikoihin, kun kutistumisen havaitaan tyypillisesti alkavan (Kuva 3.2.1 a, b, c ja d). Tämä voisi olla merkki siitä, että havaittu kutistuminen aiheutuu aerosolihiukkasten haihtumisesta, jonka laukaisee lämpötilan noustessa kasvava kyllästyshöyrynpaine sekä rajakerroksen korkeuden kasvaessa laimenevat tiivistyvien höyryjen pitoisuudet. Tiivistyvien höyryjen

pitoisuudet voivat laimeta tämän lisäksi myös voimistuvan tuulen aiheuttaman sekoittumisen ja auringon säteilymaksimin jälkeen vähenevän fotokemiallisen tuotannon vaikutuksesta.

Selvästi suurin osa (noin 85 %) Hada Al Shamissa havaituista NPF-tapahtumista loppuu saman päivän aikana, noin 3 tuntia kutistumisen, tai 9 tuntia NPF:n alun jälkeen (Kuva 3.2.2). Tässä yhteydessä NPF-tapahtuman loppu oli määritetty ajanhetkenä, jolloin NPF-tapahtumassa syntyneeseen hiukkasmoodiin liittyvät lukumääräpitoisuudet tippuvat huomattavasti, eikä moodi siten ole enää selkeästi erotettavissa 'tausta-aerosolien' lukumääräkokojakaumasta (Kuva 2.3.1). Yleisesti ottaen aerosolihiukkasten lukumääräpitoisuuksissa tapahtuvat odottamattomat ja nopeat muutokset voidaan usein yhdistää äkillisiin muutoksiin tuulen suunnassa ja siten ilmassojen lähdealueissa. Hada Al Shaminkin tapauksessa NPF-tapahtumien loppuminen olisi melko helposti ymmärrettävissä, jos ne liittyisivät tuulen kääntymiseen itäiseksi, sillä NPF-tapahtumia ei havaittu selkeästi sisämaasta peräisin olevissa ilmassoissa (Kuva 3.1.3). Kuvasta 3.2.1 (a ja c) kuitenkin nähdään, että NPF-tapahtumat loppuvat tyypillisesti jo huomattavasti ennen tuulen suunnassa tapahtuvaa muutosta, ja että tuulen suunta pysyy keskimäärin läntisenä koko NPF-tapahtuman ajan. Tämä viittaa melko vahvasti siihen, että uusien pienhiukkasten muodostumista tapahtuu ainoastaan rajoitetulla alueella, jolloin NPF:n alkuhetkinä tämän alueen ulkopuolella olleissa ilmassoissa ei enää havaita NPF-tapahtumassa syntyntä moodia, tai havaittu moodi on huomattavasti heikompi. Suuruusluokkarvio NPF-alueen (läntisestä) ulottuvuudesta saadaan kertomalla NPF-tapahtuman tyypillinen kesto keskimääräisellä tuulen nopeudella: $10 \text{ h} * 10 \frac{\text{km}}{\text{h}} = 100 \text{ km}$. Tämä on verrattavissa etäisyyteen Hada Al Shamista punaisen meren rannikolle, jossa myös keskimääräisen SO₂-pitoisuuden nähdään tippuvan nopeasti (Kuva 3.2.1). Näin ollen vaikuttaa siis siltä, että uusien pienhiukkasten muodostumista ei tapahdu voimakkaiden antropogeenisten päästöjen vaikutusalueen ulkopuolella.

Tämä tarjoaa myös toisen mahdollisen selityksen Hada Al Shamissa havaituille kutistumistapahtumille. On mielekäästä olettaa, ettei niiden alueiden välillä, joilla uusien pienhiukkasten muodostumista tapahtuu ja ei tapahdu, ole diskreettiä porrasmaista rajaa, vaan että siirryttäessä kauemmas korkeiden päästöjen alueelta, myös NPF-tapahtumaan liittyvät kasvu- ja muodostumisnopeudet pienenevät

vähitellen. Kun jatkuvasti heikkenevistä NPF-tapahtumista peräisin olevia hiukkasia havainnoidaan stationäärisestä mittauspaikasta, voivat ne muodostaa moodin, jonka keskimääräinen halkaisija (ja lukumääräpitoisuus) pienenee jatkuvasti, vaikka hiukkasten varsinaista kutistumista ei tapahtuisi lainkaan (Kivekäs et al. 2016). Sitä johtuuko moodin keskimääräisen halkaisijan pieneneminen hiukkasten varsinaisesta kutistumisesta vai mahdollisesti edellä kuvaillusta ilmiöstä, tarkastellaan yksityiskohtaisemmin kappaleessa 3.4.

3.3 Muodostumis- ja kasvunopeudet

NPF-tapahtumiin liittyvät muodostumis- ja kasvunopeudet vaihtelevat paljon erilaisten mittauspaikkojen välillä. Samallakin mittauspaikalla merkittäviä eroja voidaan havaita etenkin vuodenajan mukaan, mutta usein muodostumis- ja kasvunopeudet vaihtelevat huomattavasti myös päiväkohtaisella tasolla (Dal Maso et al. 2005; Yli-Juuti et al. 2011). Maailmanlaajuisesti saadut arviot NPF-tapahtumiin liittyvistä nukleaatiomoodin hiukkasten kasvunopeuksista ulottuvat alle yhdestä jopa satoihin nanometreihin tunnissa, mutta tavallisimmin ne ovat välillä 1–20 nm h⁻¹ (Kulmala et al. 2004b). Suurimpia muodostumis- ja kasvunopeuksia tavataan tyypillisesti kaupunkiympäristöissä voimakkaiden antropogeenisten päästöjen vaikutusalueilla, joissa sekä nukleoitumiseen että tiivistymiseen kykenevien höyryjen pitoisuudet ovat korkeat (Wang et al. 2017). Vastaavasti alhaisimpia muodostumis- ja kasvunopeuksia havaitaan syrjäisillä seuduilla tehdyistä mittauksista, äärimmäisenä esimerkkinä arktiset alueet, joissa niin luonnollisista lähteistä kuin ihmisen toiminnastakin peräisin olevat päästöt ovat vähäisiä. Alhaiset päästöt ja aerosolihiukkasten suhteen puhdas ympäristö samalla sekä aiheuttaa että mahdollistaa hiukkasten hitaan kasvun, sillä saastuneissa olosuhteissa hitaasti kasvavien hiukkasten kohtalo on todennäköisemmin koagulaatio jo olemassa olevien suurempien hiukkasten kanssa.

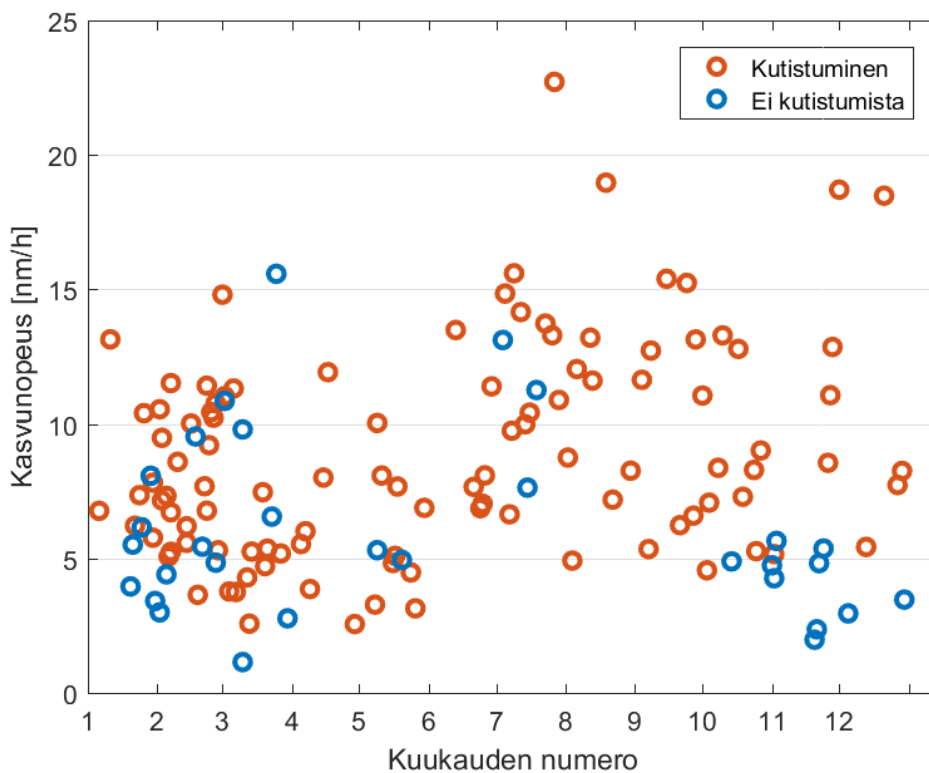
Hada Al Shamissa havaituille NPF-tapahtumille määritetyt kasvunopeudet on esitetty kuvassa 3.3.1. Kasvunopeudet vaihtelevat enimmäkseen välillä 2–17 nm h⁻¹, keskiarvon ollessa 8,2 nm h⁻¹. Kyseinen vaihteluväli vastaa myös monilta muilta mittauspaikoilta saatuja tuloksia, mutta suhteellisen korkea keskiarvo on tyypillisempi

saastuneille ympäristöille (Yli-Juuti et al. 2011). Kasvunopeuksissa on havaittavissa vuodenaikaisriippuvuus, niiden saadessa korkeampia arvoja kesällä kuin talvella. Tätä voi selittää kesäaikaan saatava voimakkaampi säteily ja siten tehokkaampi nukleatioon ja kasvuun osallistuvien yhdisteiden fotokemiallinen tuotanto. Toinen kyseistä vuodenaikaisvaihtelua selittävä tekijä voisi olla lämpötila, jonka on havaittu olevan yhteydessä 7–20 nm:n kokoisten hiukkasten kasvuun ainakin Hyytiälässä (Yli-Juuti et al. 2011). Kyseisessä tutkimuksessa lämpötilan ja kasvunopeuden välisen yhteyden pääteltiin johtuvan VOC-yhdisteiden, erityisesti monoterpeenien, biogeenisten päästöjen lämpötilariippuvuudesta. Hada Al Shamissakin lämpötilan ja kasvunopeuksien välillä havaitaan tilastollisesti merkittävä ($p < 0,05$) positiivinen korrelaatio (Kuva 3.3.2 a), mutta yhteys on kuitenkin melko heikko, mikä voisi viitata biogeenisten päästöjen vähäisempään rooliin hiukkasten kasvussa tällä paikalla. Toisaalta Hada Al Shamin kaltaisessa ympäristössä biogeenisten emissioiden lämpötilariippuvuus ei välttämättä ole yhtä vahva, vaan merkittävämpi tekijä voisi olla esimerkiksi suhteellinen kosteus, mutta RH:n ja kasvunopeuksien välillä havaittu korrelaatio ei ole juurikaan lämpötilan kanssa saatua merkittävämpi (Kuva 3.3.2 b). Suhteellisen kosteuden sijaan kasvunopeuksien havaittiin riippuvan voimakkaammin vesihöyryn absoluuttisesta pitoisuudesta korrelaatiokertoimen ja p-arvon ollessa 0,33 ja $7,5 \times 10^{-5}$ (kuva ei esitetä tässä).

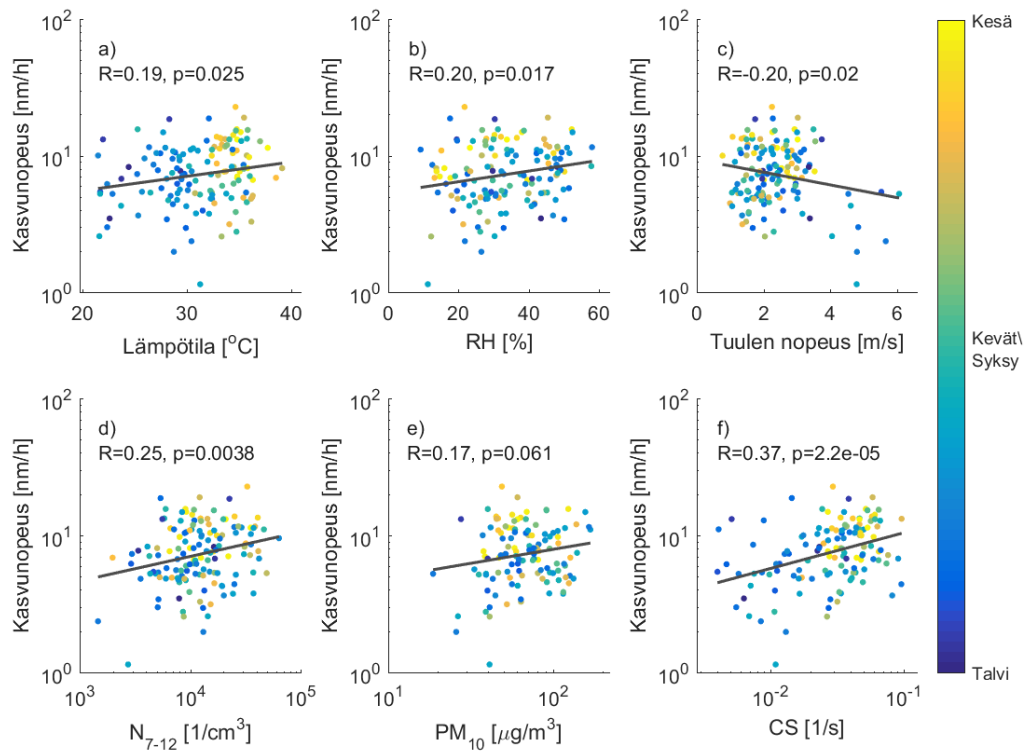
Tarkastelemalla kasvunopeuksia tuulen nopeuden ja PM_{10} :n funktiona pyrittiin selvittämään tuulen nostattaman pölyn vaikutusta hiukkasten kasvuun, mutta selkeitä merkkejä tällaisesta yhteydestä ei havaittu (Kuva 3.3.2 c ja e). Heikko positiivinen korrelaatio 7–12 nm:n kokoisten hiukkasten lukumäärän kanssa (Kuva 3.3.2 d) saattaa viitata nukleatiomoodin sisäisen itseiskoagulaation aiheuttamaan kasvuun, joka voi muodostua merkittäväksi korkeilla hiukkaspitoisuuksilla (Leppä et al. 2011). Tässä kasvu aiheutuu nukleatiomoodin hiukkasten törmäillessä toistensa kanssa, jolloin moodin hiukkaspitoisuus pienenee ja keskimääräinen halkaisija kasvaa ilman yksittäisten hiukkasten todellista kasvua. Todennäköisemmin hiukkasten pitoisuuden ja kasvun välinen yhteys liittyy kuitenkin hiukkasten muodostumista ja kasvua ajaviin yhteisiin tekijöihin.

Tarkastelluista suureista merkittävin korrelaatio saatiin tiivistymisnielun ja kasvunopeuden välillä (Kuva 3.3.2 f). Havaittu positiivinen korrelaatio on

mielenkiintoinen, sillä korkeilla CS:n arvoilla pienhiukkasia kasvattavien höyryjen pitoisuuksien tulisi olla keskimäärin alhaisempia, niiden tiivistyessä tehokkaammin jo olemassa olevien suurempien hiukkasten pinnoille. Tämä päätelmä pitää kuitenkin yleisesti ottaen paikkansa ainoastaan, jos CS ja tiivistymiseen kykenevien höyryjen, tai niiden esiasteiden, lähteet ovat toisistaan riippumattomia. Tässä tapauksessa näin ei mitä todennäköisimmin ole, vaan kasvavat CS:n arvot edustavat oletettavasti antropogeenisten päästöjen lisääntyvää vaikutusta, ja ovat samalla yhteydessä korkeampiin tiivistyvien höyryjen pitoisuuksiin, ainakin päästölähteiden läheisyydessä. Vastaava tilanne nähtiin edellä tarkasteltaessa NPF-päivien ja ei-NPF-päivien välisiä eroja, joissa sekä CS:n että SO₂-pitoisuuden havaittiin olevan korkeampia NPF-päivinä (Kuvat 3.1.5 c ja 3.1.4). NPF-päivinä Hada Al Shamiin saapuvien ilmassojen merkittävimmät lähdealueet voitiin myös yhdistää voimakkaan antropogeenisen toiminnan alaisiin seutuihin.



Kuva 3.3.1. Hada Al Shamissa havaittuihin NPF-tapahtumiin liittyvät 7–12 nm:n kokoisten hiukkasten kasvunopeudet vuodenajan funktiona kutistuville ja ei-kutistuville NPF-päiville.

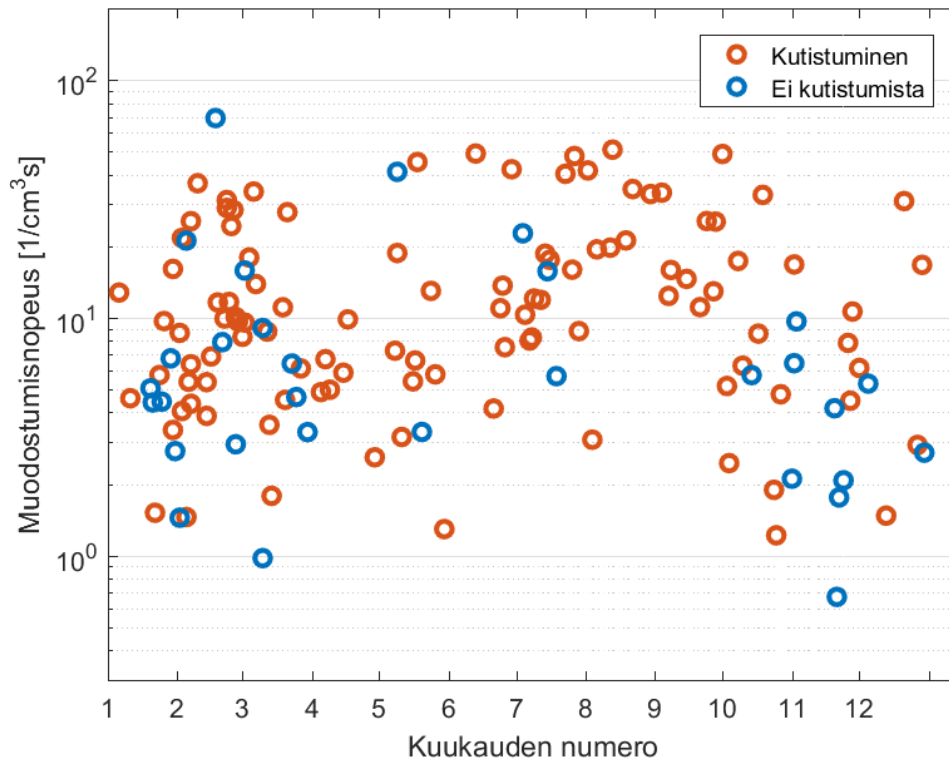


Kuva 3.3.2. Kasvunopeus **a)** lämpötilan, **b)** suhteellisen kosteuden, **c)** tuulen nopeuden, **d)** 7–12 nm:n kokoisten hiukkasten lukumäärän **e)** alle 10 μm :n kokoisten hiukkasten massan ja **f)** tiivistymisnielun funktiona. Mustat viivat ovat pienimmän neliösumman log-lineaarisia (**a**, **b** ja **c**) tai log-logaritmisia (**d**, **e** ja **f**) sovituksia. R :llä ja p :llä on merkitty näiden (log-lineaaristen tai log-logaritmistien) arvojen perusteella laskettuja korrelaatiokertoimia ja p -arvoja. Vaaka-akselilla esitettyjen suureiden arvot ovat keskiarvoja ajalta, jolloin uusien pienhiukkasten muodostumista havaittiin kyseisenä päivänä (NPF:n alusta NPF:n loppuun). Tiivistymisnielun kohdalla keskiarvostus tehtiin tunnille ennen NPF:n alkua, jottei itse NPF-tapahtumassa syntyneet hiukkaset vaikuttaisi laskettuun CS:n arvoon. Pisteet on väritytty vuodenajan mukaan siten, että kesäkuukausia edustaa keltaiset ja talvi-kuukausia siniset värit.

Kuvassa 3.3.1 kasvunopeudet on esitetty erikseen kutistuville ja ei-kutistuville NPF-päiville. Näiden tapausten välisten kasvunopeuksien vertailu on hankalaa ei-kutistuvien päivien epätasaisen jakautumisen, pienen määrän ja kasvunopeuksissa esiintyvän vuodenaikaisvaihtelun takia. Tästä huolimatta marras- ja tammikuun välisenä aikana, jolloin ei-kutistuvia NPF-päiviä esiintyy erityisen paljon, ei-kutistuviin NPF-päiviin liittyvät kasvunopeudet näyttävät olevan melko selvästi alhaisempia kuin kutistuvina NPF-päivinä. Tämä viittaisi siihen, että näiden tapausten

välillä vallitsevissa olosuhteissa on eroja jo NPF-tapahtumien alkuvaiheissa, joilta kasvunopeudet on määritetty, vaikka itse kutistuminen tapahtuu tyypillisesti vasta useita tunteja myöhemmin. Erot kutistuvien ja ei-kutistuvien NPF-päivien välillä eivät kuitenkaan näy yhtä selkeästi muodostumisnopeuksissa (Kuva 3.3.3), jolloin ei liene syytä olettaa, että esimerkiksi näihin tapauksiin liittyvät nukleaatiomekanismit poikkeaisivat toisistaan. Kasvunopeuksien korrelaatioita tarkasteltaessa alhaiset kasvunopeudet voitiin yhdistää alhaisempiin CS:n arvoihin, minkä spekulointiin johtuvan antropogeenisten päästöjen vähäisemmästä vaikutuksesta. Tämän perusteella voisi olla mahdollista, että kutistuvina NPF-päivinä hiukkasten nopeampaa kasvua ja itse kutistumistapahtumaa linkittäisi jokin antropogeenisistä päästölähteistä peräisin oleva SVOC-yhdiste, jonka tiivistymistä tapahtuisi merkittävässä määrin ainoastaan hyvin korkeilla pitoisuuksilla, ja joka voisi siten myös haihtua, jos pitoisuudet laskevat. Toisaalta kasvunopeuksien voi olettaa olevan suurempia, kun antropogeenisten päästöjen vaikutus on voimakkaampi myös ilman tällaisen 'linkittävän' yhdisteen läsnäoloa. Kasvunopeuksissa nähtyjen erojen todellinen merkittävyys on kuitenkin jokseenkin tulkinnanvaraista, jolloin mahdollisuutta siitä, että kutistuminen voisi aiheutua myös NPF-tapahtuman alkuvaiheisiin riippumattomista tekijöistä, ei tule tämän perusteella sulkea pois.

Kuvassa 3.3.3 on esitetty Hada Al Shamissa havaittuihin NPF-tapahtumiin liittyvät 7 nm:n kokoisten hiukkasten muodostumisnopeudet. Muodostumisnopeuksien vaihteluväli on noin $1\text{--}50\text{ cm}^{-3}\text{ s}^{-1}$ ja keskiarvo $13,5\text{ cm}^{-3}\text{ s}^{-1}$. Kulmala et al. (2004b) mukaan rajakerroksen alueellisiin NPF-tapahtumiin liittyvät 3 nm:n kokoisten hiukkasten muodostumisnopeudet vaihtelevat tyypillisesti välillä $0,01\text{--}10\text{ cm}^{-3}\text{ s}^{-1}$, mutta myös tätä korkeampia arvoja (suuruusluokkaa $100\text{ cm}^{-3}\text{ s}^{-1}$) mitataan usein etenkin urbaaneilla tai teollisuuden rikkidioksidipäästöjen kuormittamilla alueilla. Edellisissä kappaleissa esitetyt tulokset ovat viitanneet siihen, että Hada Al Shamissa havaittavat NPF-tapahtumat ovat tyypillisesti yhteydessä antropogeenisiin päästöihin, ja myös tässä esitetyt muodostumisnopeudet näyttäisivät sopivan tähän kuvaan. On huomattavaa, ettei 3 nm:n ja 7 nm:n kokoisille hiukkasille määritetyt muodostumisnopeudet ole suoraan verrattavissa keskenään hiukkasten lukumäärän pienentyessä suurempia kokoluokkia kohti koagulaation seurauksena. Näin ollen kuvassa 3.3.3 esitetyt muodostumisnopeudet olisivat suurempia, jos ne ekstrapoloitaisiin 3 nm:n kokoluokkaan.



Kuva 3.3.3. Hada Al Shamissa havaittuihin NPF-tapahtumiin liittyvät 7 nm:n kokoisten hiukkasten muodostumisnopeudet vuodenajan funktiona kutistuville ja ei-kutistuville NPF-päiville.

Muodostumisnopeuksissa havaittava vuodenaikaisvaihtelu on vastaava kuin kasvunopeuksienkin kohdalla, niiden saadessa korkeampia arvoja kesällä kuin talvella. Muodostumisnopeuksien tapauksessa lineaarinen korrelaatio lämpötilan kanssa ei ole tilastollisesti merkittävä (Kuva 3.3.4 a), mutta muodostumisnopeuksien maksimiarvo näyttää kuitenkin kasvavan lämpötilan funktiona. Havaittu vuodenaikaisvaihtelu viittaa nukleatioon ja kasvuun osallistuvien höyryjen korkeampiin pitoisuuksiin kesällä, sillä jos höyryjen pitoisuudet pysyvät muuttumattomina, tulisi sekä muodostumis- että kasvunopeuksien olla alhaisempia lämpiminä kesäkuukausina, jolloin kyseisten höyryjen haihtuvuus on suurempi. Korkeampia nukleoituvien ja tiivistyvien höyryjen pitoisuuksia voisi selittää kesäaikaan ilmaston tarpeen mukaan lisääntyvästä energiankulutuksesta (George 2014) aiheutuvat päästöt sekä voimakkaamman auringonsäteilyn tehostama fotokemia.

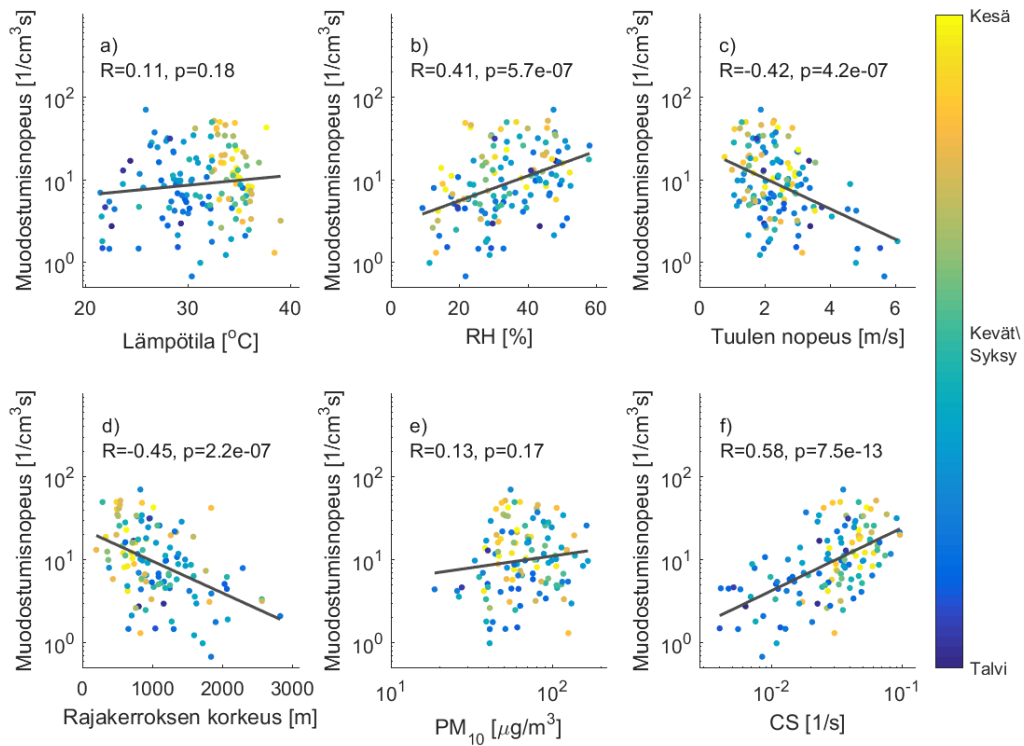
Vuodenaikaisvaihtelua näyttäisi selittävän myös kesäkuukausina NPF-tapahtumien aikaan vallitseva matalampi rajakerros (3.3.4 d). Tällöin korkeampiin höyrypitoisuuksiin ja muodostumisnopeuksiin voisi vaikuttaa myös maan pinnan läheisyydestä peräisin olevien emissioiden leviäminen pienempään tilavuuteen. Mielenkiintoista on se, että matalat rajakerroksen korkeudet saadaan nimenomaan kesä- eikä talvikuukausina. Tässä tulee kuitenkin muistaa, että kyseiset arvot on laskettu NPF:n alun ja lopun väliseltä ajalta, joka vaihtelee vuodenajan mukaan riippuen auringon nousuajasta (Kuva 3.2.2). Kuvan 3.2.2 perusteella on selvää, että NPF-tapahtumat alkavat kesäkuukausina keskimäärin talvikuukausia aikaisemmin absoluuttisessa mielessä, mutta edellisen perusteella kesäkuukausien NPF-tapahtumat alkavat aikaisemmin myös suhteessa rajakerroksen kehitykseen. Tätä havainnollistaa melko hyvin se, että kesäkuukausina hiukkasten muodostuminen tapahtuu tyypillisesti aamupäivän aikana, kun taas talvikuukausina se voi jatkua huomattavasti keskipäivän jälkeenkin, jolloin on ymmärrettävää, että rajakerros on usein kesäkuukausina NPF-tapahtuman alun aikana matalampi. Matalan rajakerroksen lisäksi korkeampia muodostumisnopeuksia näyttäisi suosivan myös tilanteet, joissa tuulen nopeus on heikko (Kuva 3.3.4 c), jolloin emissioiden turbulenttinen diffuusio ja sitä kautta pitoisuuksien laimeneminen on oletettavasti vähäisempää.

Kuvasta 3.3.4 b nähdään, että muodostumisnopeus korreloi positiivisesti suhteellisen kosteuden kanssa. Kyseinen riippuvuus ei vaikuttaisi olevan yhteydessä vuodenaikaisvaihteluun, sillä sekä korkeita että matalia RH:n arvoja saadaan kaikkina vuodenaikoina. Muodostumisnopeuksien kasvu suhteellisen kosteuden funktiona vastaa laboratoriotutkimuksista saatuja tuloksia etenkin binääriselle vesihöyryn ja rikkihapon väliselle nukleaatiolle (Duplissy et al. 2016), jossa kyseinen riippuvuus perustuu vesihöyryn rikkihappoklustereita stabiloivaan vaikutukseen (Vaida 2011). Toisaalta, todennäköisemmin rajakerroksen olosuhteissa merkittävässä tertiäärisissä nukleaatiomekanismeissa ($\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{NH}_3$ ja $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{SO}_4-\text{DMA}$) suhteellisen kosteuden vaikutus on selvästi heikompi klusteristabilisaation perustuessa voimakkaampaan happo-emäspariutumiseen. Kuitenkin myös näissä tapauksissa laboratorioskokeista saadut tulokset viittaavat muodostumisnopeuksien kasvuun RH:n funktiona (Almeida et al. 2013; Kürten et al. 2016). Hada Al Shamissa korkeammat RH:n arvot voivat olla myös merkki mittauspaikalle saapuvien ilmassojen rannikollisesta alkuperästä. Tässä tapauksessa korkeammat RH:n arvot voisivat olla

samalla yhteydessä rannikolla sijaitsevien kaupunki- ja teollisuusalueiden päästöihin, ja tätä kautta korkeampiin muodostumisnopeuksiin.

Kasvunopeuksien tavoin, myös muodostumisnopeuksille voimakas korrelaatio saadaan CS:n kanssa (Kuva 3.3.4 f). Tämän jokseenkin ristiriitaisen riippuvuuden spekulointiin kasvunopeuksien tapauksessa aiheutuvan antropogeenisten päästöjen ja CS:n välisestä yhteydestä, ja myös muodostumisnopeuksien kohdalla tulkinta on sama. Kasvunopeuksien tapauksessa korrelaatio CS:n kanssa voi periaatteessa aiheutua ainakin osittain moodien välisestä koagulaatiosta, jossa nukleaatiomoodin keskimääräinen halkaisija kasvaa pienimpien hiukkasten koaguloituessa kaikkein tehokkaimmin jo olemassa olevien suurempien hiukkasten kanssa (Leppä et al. 2011). Muodostumisnopeuksien kohdalla vastaavaa positiivista korrelaatiota aiheuttavaa yhteyttä ei pitäisi olla, mikä vahvistaa CS:n ja muodostumisnopeuden välisen korrelaation merkittävyyttä.

Kappaleen 3.1 lopussa spekulointiin PM_{10} :een yhteydessä olevan mineraalipölyn mahdollisia vaikutuksia NPF-tapahtumiin, ja todettiin, että mineraalipölyllä voi olla sekä NPF-tapahtumia heikentäviä (kasvava koagulaatio- ja tiivistymisnielu sekä vähenevä säteily) että voimistavia (lisääntyvä sulfaattien ja hydroksyyliiradikaalien tuotanto heterogeenisten reaktioiden kautta) vaikutuksia. Voimistava vaikutus on havaittu nimenomaan tilanteissa, joissa pöly on sekoittunut antropogeenisten päästöjen kanssa (Nie et al. 2014). Tämä vaikuttaisi vastaavan Hada Al Shamissa tyypillisesti NPF-päivien aikaan vallitsevaa tilannetta hyvin, mutta tästä huolimatta korrelaatiota PM_{10} :n ja kasvu- tai muodostumisnopeuksien välillä ei löydetty (Kuvat 3.3.2 e ja 3.3.4 e). Tämä viittaa siihen, että joko 1) sekä heikentävä että voimistava vaikutus ovat tällä mittauspaikalla käytännössä merkityksettömiä tai 2) vaikutukset ovat merkittävyydeltään likimain vastaavia, jolloin PM_{10} :stä aiheutuvaa nettovaikutusta ei havaita. Nie et al. (2014) esittämässä tapauksessa tapahtumasarjan aikaskaala on kuitenkin huomattavasti pidempi, sekä pölyn että antropogeenisten päästöjen lähteiden sijaitessa kauempana mittauspaikasta, jolloin tilanteet eivät ole täysin vertailukelpoisia.



Kuva 3.3.4. Muodostumisnopeus ($d_p = 7 \text{ nm}$) **a)** lämpötilan, **b)** suhteellisen kosteuden, **c)** rajakerroksen korkeuden, **d)** 7–12 nm:n kokoisten hiukkasten lukumäärän **e)** alle 10 μm :n kokoisten hiukkasten massan ja **f)** tiivistymisnielun funktiona. Mustat viivat ovat pienimmän neliösumman log-lineaarisia (a, b, c ja d) tai log-logaritmisia (e ja f) sovituksia. R:llä ja p:llä on merkitty näiden (log-lineaaristen tai log-logaritmistien) arvojen perusteella laskettuja korrelaatiokertoimia ja p-arvoja. Vaaka-akselilla esitettyjen suureiden arvot ovat keskiarvoja ajalta, jolloin uusien pienhiukkasten muodostumista havaittiin pienimmässä kokoluokissa kyseisenä päivänä (NPF:n alusta NPF:n loppuun). Tiivistymisnielun kohdalla keskiarvostus tehtiin tunnille ennen NPF:n alkua, jottei itse NPF-tapahtumassa syntyneet hiukkaset vaikuttaisi laskettuun CS:n arvoon. Pisteet on väritytty vuodenajan mukaan siten, että kesäkuukausia edustaa keltaiset ja talvikuukausia siniset värit. Rajakerroksen korkeus on saatu ECMWF:n operatiivisesta ennusteesta.

3.4 Kutistumistapahtumat

3.4.1 Taustaa

Kappaleessa 3.2 spekuloiitiin lyhyesti mahdollisia syitä Hada Al Shamissa mitatuissa hiukkasten lukumääräkokojakaumissa usein havaitulle ilmiölle, jossa NPF-tapahtumissa syntyneiden hiukkasten moodin keskimääräinen halkaisija pienenee. Näistä ensimmäinen oli hiukkasten haihtuminen kyllästyshöyrynpaineen kasvun ja tiivistyvien höyryjen pitoisuuksien laskun seurauksena. Tässä kyllästyshöyrynpaineen kasvu aiheutuisi lämpötilan noususta ja pitoisuuksien lasku tuulen aiheuttamasta sekoittumisesta ja voimakkaasta rajakerroksen kasvusta. Kutistumistapahtumat alkavat lähes poikkeuksetta auringon säteilymaksimin ajankohdan jälkeen (Kuva 3.2.2), jolloin tiivistyvien höyryjen pitoisuudet (ja niiden hapetusaste) voisivat laskea myös vähenevän fotokemiallisen tuotannon seurauksena. Toinen havaittujen hiukkasten keskimääräisen halkaisijan pienenemistä mahdollisesti selittävä mekanismi oli puolestaan näennäinen kutistuminen, joka aiheutuisi siitä, että kutistumistapahtuman alkuhetken jälkeen mittauspaikalla alettaisiin havaita jatkuvasti hitaammin, ja siten havaintohetkellä edellisiä vähemmän, kasvaneita hiukkasia. Tätä voitiin perustella sillä, että uusien pienhiukkasten muodostumista vaikuttaa tapahtuvan ainoastaan rajoitetulla, antropogeenisistä päästöistä riippuvaisella alueella, jolloin tämän alueen reunoille tultaessa NPF-tapahtumiin liittyvien muodostumis- ja kasvunopeuksien voitaisiin olettaa heikkenevän merkittävästi. Tällöin hiukkasten heikkenevä kasvu aiheuttaisi mittauspaikalla havaittavan kutistumisilmiön ja heikkenevä muodostuminen lopulta koko NPF-tapahtumaan liittyvän hiukkasmoodin katoamisen.

NPF-tapahtumissa syntyneiden hiukkasten havaittua kutistumista käsitteleviä artikkeleita on julkaistu useita (Yao et al. 2010; Backman et al. 2012; Cusack et al. 2013; Young et al. 2013; Skrabalova 2015; Salma et al. 2016; Zhang et al. 2016; Alonso-Blanco et al. 2017). Suurin osa näistä havainnoista on tehty subtrooppisessa tai välimerellisessä ilmastossa. Tämän lisäksi monissa artikkeleissa kutistumistapahtumia havaitaan yksinomaan kevät- ja kesäkuukausina. Lähinnä näistä syistä useat artikkeleista spekuloiivatkin kutistumisen aiheutuvan korkeassa lämpötilassa tapahtuvasta hiukkasten haihtumisesta. Haihtuvien yhdisteiden arvellaan olevan antropogeenisistä tai biogeenisistä lähteistä peräisin olevia SVOC:ja sekä

ammoniumnitraattia, jonka on näytetty haihtuvan merkittävässä määrin jo suhteellisen alhaisissa lämpötiloissa (Hong et al. 2017). Kyseinen tulkinta ei ole ristiriidassa myöskään tässä tutkielmassa saadun kutistumistapahtumien vuodenaikaisjakauman kanssa (Kuva 3.1.1), jonka perusteella kutistumistapahtumien nähdään olevan yleisempiä lämpiminä kuukausina. Hada Al Shamissa lämpötilat ovat verrattain korkeat myöskin talvella, jolloin tämän puolesta olisi ymmärrettävää, etteivät havaitut kutistumistapahtumat rajoitu tällä mittauspaikalla ainoastaan kesäkuukausille.

Kutistumista on kuitenkin havaittu lämpötilan kannalta myös hyvin erilaisissa olosuhteissa, sillä esimerkiksi Salma et al. (2016) kirjoittaa kutistumistapahtumasta päivänä, jona mediaanilämpötila oli -2.2 °C. Tällaisissa olosuhteissa kutistumisen on vaikea kuvitella johtuvan hiukkasten haihtumisesta, minkä seurauksena Salma et al. (2016) ehdottaakin tässä tapauksessa havaintojen selittämiseksi ilmassan kulkeutumisen aikana tapahtuneita muutoksia muodostumis- ja kasvunopeuksissa. Lyhyillä välimatkoilla tällaisia merkittäviä muutoksia lienee helpointa selittää antropogeenisten päästöjen epätasaisella jakautumisella. Antropogeenisten päästöjen (vähintäänkin ajoittainen) voimakas vaikutus on myöskin tekijä, joka yhdistää kaikkia edellä mainituissa, kutistumista käsittelevissä artikkeleissa tarkasteltuja mittauspaikkoja.

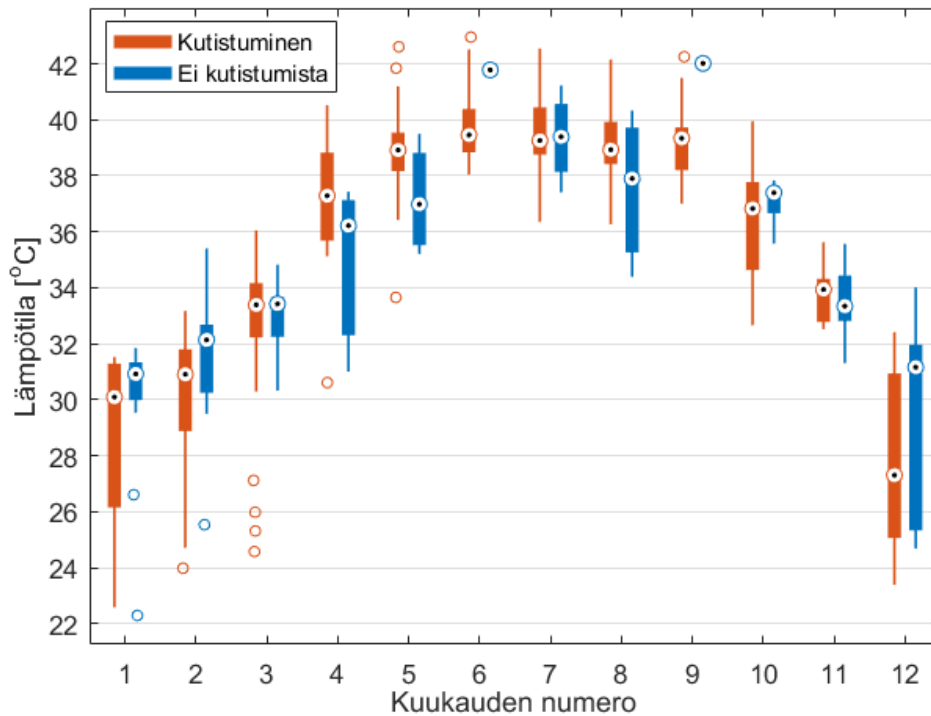
Esimerkiksi Cusack et al. (2013) kirjoittaa noin 40 km Barcelonasta koilliseen sijaitsevalta mittauspaikalta tehdyistä havainnoista, jossa alueellisten saasteiden vaikutus ylittää mittauspaikalle vain ajoittain. Kyseisessä artikkelissa kutistumistapahtumien mainitaan alkavan samanaikaisesti, kun mustan hiilen pitoisuus kääntyy laskuun, mikä viestii antropogeenisten päästöjen vaikutuksen vähenemisestä. Artikkelissa pitoisuuksien vähenemisen arvellaan kuitenkin johtuvan ilmassojen poikkeavan historian sijaan jonkinlaisesta laimenemisprosessista, jonka aiheuttajaa ei sen tarkemmin spekuloida. Oletus alkuperältään vastaavanlaisen ilmassan laimenemisestä jonkin ulkoisen prosessin seurauksena johtaa siihen, että havaitun kutistumisen tulkitaan johtuvan aerosolihiukkasten haihtumisesta, jonka laukaisee samaisen laimenemisprosessin seurauksena vähenevät tiivistyvien höyryjen pitoisuudet. Jos pitoisuuksien vähenemisen tulkittaisiin sen sijaan johtuvan jo alkuperältään poikkeavista ilmassoista, voitaisiin kutistuminen puolestaan selittää hitaammin kasvaneiden hiukkasten havaitsemisena. Periaatteessa näissä molemmissa

tulkinnoissa kutistuvan hiukkasmoodin aiheuttaja on pohjimmiltaan sama: tiivistymisen väheneminen tiivistyvien höyryjen pitoisuuksien vähentyessä. Toisessa tulkinnassa tiivistyvien höyryjen pitoisuuksien vähenemisellä on kuitenkin huomattavasti dramaattisemmat seuraukset tiivistymisen heikentyessä niin paljon, että se johtaa haihtumiseen.

Aiemmissä kutistumista käsittelevissä artikkeleissa analysoidut kutistumistapaukset rajoittuvat lukumäärältään melko pieneen otokseen. Useissa artikkeleissa kutistumistapahtumia on havaittu ainoastaan muutama ja niiden esiintymistiheys on luokkaa 1 tapahtuma kuukaudessa. Hada Al Shamissa kutistumistapahtumat ovat puolestaan huomattavasti tätä yleisempiä, keskimääräisen esiintymistiheyden ollessa noin 55 % kaikista analysoiduista päivistä. Tämän perustella on selvää, että Hada Al Shamissa vallitsevat olosuhteet ovat erityisen suotuisat kutistumistapahtumien muodostumiselle. Mitä nämä suotuisat piirteet sitten ovat?

3.4.2 Havaittuun kutistumiseen liittyvät tekijät

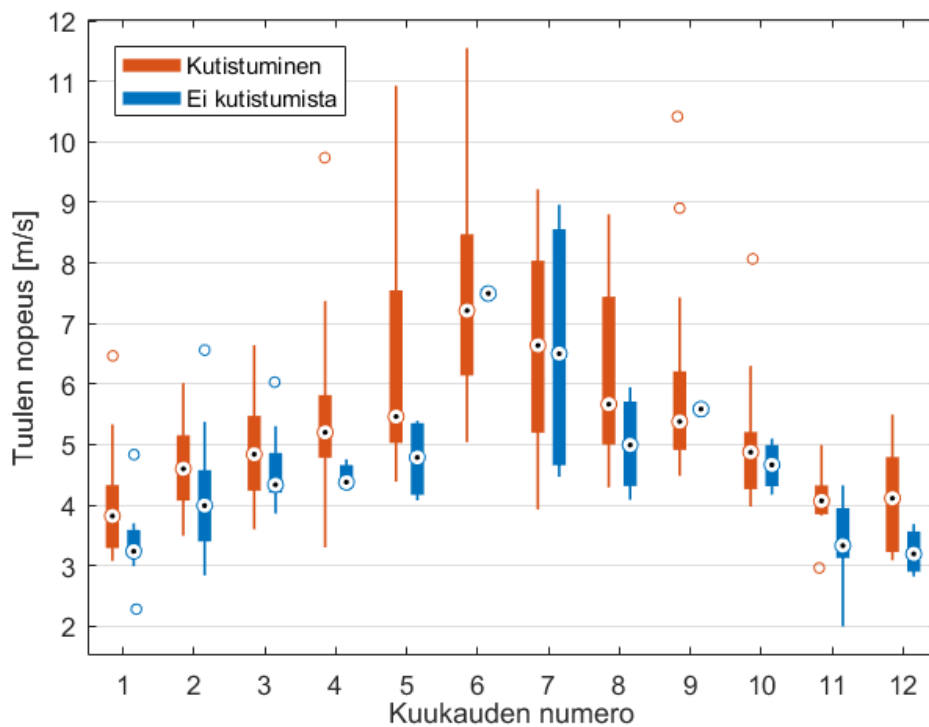
Lämpötila on helppo nostaa esille selittämään Hada Al Shamissa havaittujen kutistumistapahtumien yleisyyttä muihin mittauspaikkoihin verrattuna. Hada Al Shamissa lämpötila kohoaa tyypillisesti muita havaintopaikkoja korkeammalle ja lämpötilaan huomattavasti vaikuttavat sääilmiöt, kuten esimerkiksi pilvisuus, ovat harvinaisempia. Hada Al Shamissa kutistumistapahtumat ovat kuitenkin selvästi muita mittauspaikkoja yleisempiä myös talvikuukausina, jolloin lämpötila ei ole ainakaan merkittävästi korkeampi kuin esimerkiksi subtropiikissa kesäkuukausina. Kuvassa 3.4.2.1 on verrattu Hada Al Shamissa mitattuja lämpötiloja kuukausikohtaisesti kutistuvien ja ei-kutistuvien NPF-päivien välillä. Kuvasta nähdään, ettei näiden tapausten välisissä keskilämpötiloissa ole merkittäviä systemaattisia eroja, ja että kutistumistapahtumia havaitaan usein myös päivinä, joina lämpötila on ollut huomattavasti alhaisempi kuin päivinä, joina kutistumista ei ole tapahtunut (etenkin tammi-helmikuu). Tämä ei tarkoita, etteikö lämpötilalla olisi mitään tekemistä kutistumistapahtumien kanssa, mutta ainakaan Hada Al Shamissa se ei vaikuta olevan merkittävä kutistumista kontrolloiva tai rajoittava tekijä. Näin ollen lämpötilalla ei myöskään voitane selittää Hada Al Shamissa havaittujen kutistumistapahtumien vuodenaikaisvaihtelua tai niiden yleisyyttä verrattuna muihin havaintopaikkoihin.



Kuva 3.4.2.1. Hada Al Shamissa kello 12–18 väliseltä ajalta määritettyjen keskimääräisten lämpötilojen kuukausikohtainen jakautuminen kutistuvina ja ei-kutistuvina päivinä. Kyseinen aikaväli on valittu edustamaan kutistumistapahtumien alkuaikajankohdtaa. Mustat pisteet kuvaavat havaintojen mediaaniarvoja ja laatikot havaintojen ala- ja yläneljänneksen välistä aluetta. Laatikoista jatkuvat viivat ulottuvat pienimpiin ja suurimpiin arvoihin, joita ei pidetty muista havainnoista poikkeavina, kun taas ympyrät kuvaavat muiden havaintojen jakaumasta merkittävästi poikkeavia arvoja (etäisyys laatikon ala- tai yläreunasta suurempi kuin 1,5 kertaa ala- ja yläneljänneksen välinen etäisyys).

Lämpötilan lisäksi toinen tekijä, johon kutistumista käsittelevät artikkelit viittaavat usein havaitun tapahtuman selittämiseksi, on kutistumistapahtuman aikana voimistunut tuulen nopeus. Kuvassa 3.4.2.2 on verrattu tuulen nopeuksia kutistuvina ja ei-kutistuvina NPF-päivinä vastaavalla tavalla kuin edellä lämpötilojen tapauksessa. Nyt kutistuvien ja ei-kutistuvien päivien välillä nähdään selkeitä eroja, joiden merkittävyys voidaan todeta myös tilastollisesti (Taulukko T1). Kutistuvina NPF-päivinä kuukausikohtaiset tuulen nopeuden mediaanit ovat ei-kutistuvia päiviä suurempia kaikkina kuukausina, paitsi kesä- ja syyskuussa, joina ei-kutistuvia NPF-

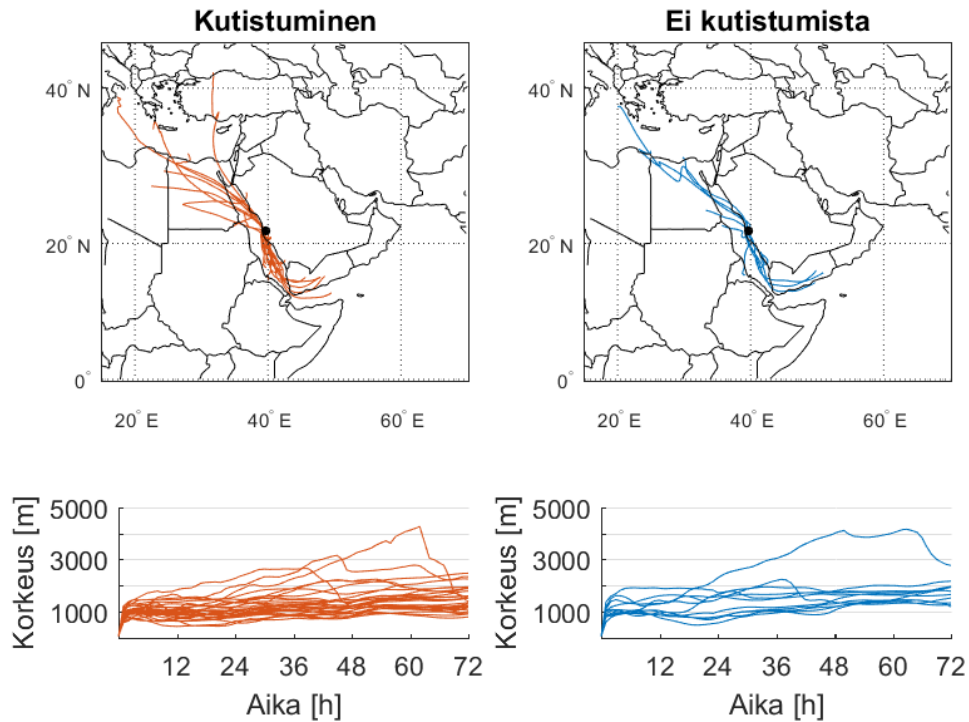
tapahtumia havaittiin ainoastaan yksi kumpanakin. Ehkä vielä selkeämpi ero nähdään ääriarvoja tarkastelemalla: kuukausikohtaisesti suurimmat, ja vuoden ympäri noin yli 5,5–6 m/s olevat tuulen nopeudet havaitaan lähes poikkeuksetta kutistuvina NPF-päivinä, kun taas ei-kutistuvat päivät keskittyvät pitkälti alhaisemmille tuulen nopeuksille. Kutistumistapahtumia havaitaan kuitenkin myös tuulen nopeuksien ollessa alhaisia, jolloin tuulen nopeus yksinään ei tee selvärajaista jakoa näiden tapausten välillä. Tästä huolimatta voimakkaat tuulennopeudet näyttäisivät suosivan kutistumistapahtumien muodostumista ja tuulennopeuden vuodenaikaisvaihtelu voi selittää myös kutistumistapahtumien esiintymistiheydessä havaittua vuodenaikaisvaihtelua, voimakkaimpien tuulennopeuksien vallitessa kesäkuukausina.



Kuva 3.4.2.2. Hada Al Shamissa kello 12–18 väliseltä ajalta määritettyjen keskimääräisten tuulen nopeuksien kuukausikohtainen jakautuminen kutistuvina ja ei-kutistuvina päivinä. Kyseinen aikaväli on valittu edustamaan kutistumistapahtumien alkuajankohtaa. Arvojen jakautumista kuvaavien merkkien selitykset löytyvät kuvasta 3.4.2.1.

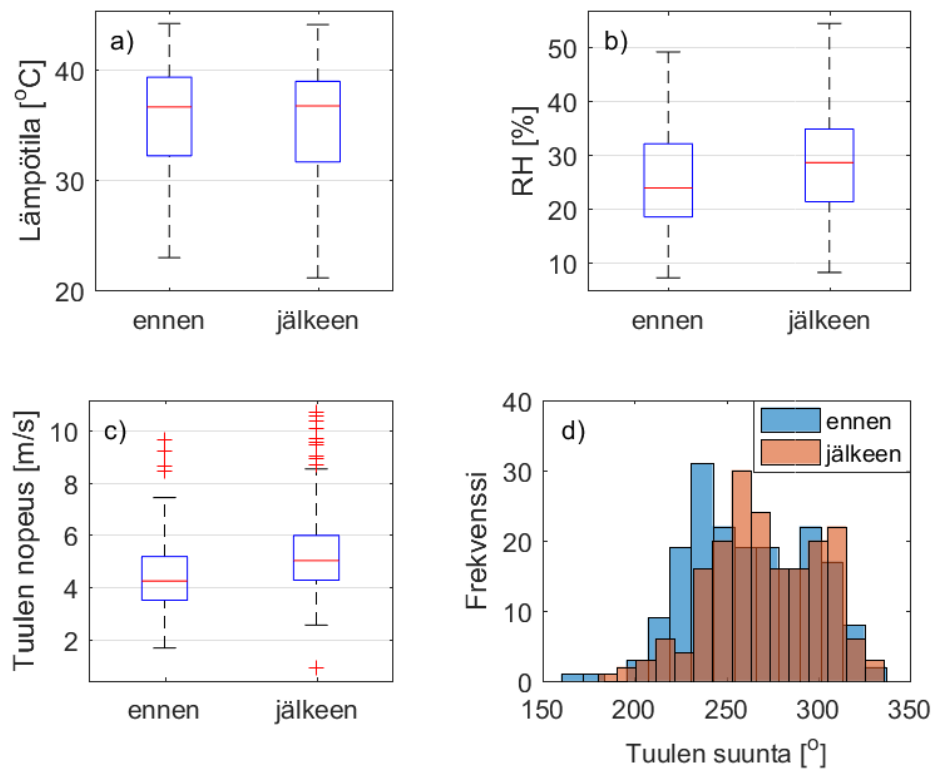
Kutistumista käsittelevissä artikkeleissa tuulen nopeuden kasvun ja kutistumistapahtumien välinen yhteys selitetään tyypillisesti sillä, että tuulen nopeuden kasvu lisää ilmakehän sekoittumista, jonka seurauksena tiivistyvien

höyryjen pitoisuudet laimenevat ja hiukkaset alkavat haihtua. Ilmasta käsin tehdyt mittaukset ovat osoittaneet, että uusien pienhiukkasten muodostumistapahtumat etenevät tyypillisesti melko samanlaisina koko rajakerroksen läpi, ainakin boreaalaisella alueella (Väänänen et al. 2016). Tällaisessa tilanteessa lisääntyvällä sekoittumisella ei pitäisi olla merkittäviä vaikutuksia havaittuun aerosolien lukumääräkokojakaumaan, jollei sekoittuminen tapahdu pääasiassa rajakerroksen ulkopuolisen ilman kanssa. Tällaisen sekoittumis- ja laimenemisprosessin voisi olettaa näkyvän rajakerroksen korkeuden kasvuna, mutta verrattaessa ECMWF:n operatiivisesta ennusteesta saatuja rajakerroksen korkeuksia kutistuvina ja ei-kutistuvina NPF-päivinä, ei merkittäviä eroja havaittu (Kuva T3). NPF-tapahtumien pystysuuntaisesta homogeenisuudesta Hada Al Shamissa ei kuitenkaan ole suoraa näyttöä, jolloin on mahdollista, että laimenemista tapahtuisi myös rajakerroksen sisäisen sekoittumisen voimistuessa. Viitteitä tästä etsittiin tarkastelemalla taaksepäin laskettuja trajektoreja, ja erityisesti niiden korkeuksia, kutistuvina ja ei-kutistuvina NPF-päivinä ajanhetkeltä, jolloin kutistuminen on tyypillisesti meneillään (Kuva 3.4.2.3). Näiden tapausten välisten trajektorien kulkemat reitit olivat kuitenkin pitkälti toisiaan vastaavia niin pysty- kuin vaakasuunnassakin, jolloin kutistuminen ei vaikuttaisi aiheutuvan esimerkiksi lisääntyneen sekoittumisen seurauksena korkeammalta rajakerroksesta saapuvista ilmamassoista. Trajektorien horisontaalinen vastaavuus pitkällä aikavälillä (72 h) viittaa lisäksi siihen, etteivät kutistumistapahtumat, tai kääntäen ei-kutistuvat NPF-tapahtumat, ole riippuvaisia ilmamassojen edellisten päivien historiasta, kuten esimerkiksi jostain kaukaisemmasta lähdealueesta.



Kuva 3.4.2.3. Ajanhetkeltä 17:00 72 h ajassa taaksepäin lasketut trajektorit ja niiden korkeudet kutistuville (vasemmalla) ja ei-kutistuville NPF-päiville (oikealla) helmimaaliskuussa. Klo 17 valittiin edustamaan aikaa, jolloin kutistuminen on tyypillisesti meneillään niinä päivinä, joina sitä esiintyy. Kuukausikohtainen rajausta tehtiin kutistumistapahtumien yleisyyden vuodenaikaisvaihtelusta johtuvan vaikutuksen poistamiseksi. Juuri helmi- ja maaliskuun välinen aika valittiin siksi, että näiden kuukausien ajalta ei-kutistuvia NPF-päiviä oli riittävän monta tapausten välisen vertailun kannalta. Trajektorien korkeudet on esitetty metreinä maan pinnan yläpuolella.

Kuvassa 3.4.2.4 vertaillaan keskimääräisiä meteorologisia olosuhteita kutistuvina NPF-päivinä ennen kutistumistapahtuman alkua ja sen jälkeen. Kuvasta nähdään, ettei kutistumisvaiheeseen liity keskimäärin kovinkaan suuria muutoksia tarkastelluissa suureissa. Lämpötila pysyy hyvinkin tarkalleen samana (Kuva 3.4.2.4 a), mikä tarkoittaa sitä, että kutistuminen alkaa tyypillisesti samoihin aikoihin, kun lämpötila saa maksimiarvonsa. Vaikka lämpötilassa ei juurikaan havaittu muutosta, nähdään suhteellisen kosteuden saavan jokseenkin suurempia arvoja kutistumisen alun jälkeen (Kuva 3.4.2.4 b). Tämä voi viitata merituulirintaman tuomien kosteampien ilmassa saapumiseen mittauspaikalle.



Kuva 3.4.2.4. Keskimääräinen *a)* lämpötila, *b)* suhteellinen kosteus, *c)* tuulen nopeus ja *d)* tuulen suunta 2 tuntia havaittua kutistumistapahtuman alkua ennen ja sen jälkeen kaikille kutistuville NPF-päiville.

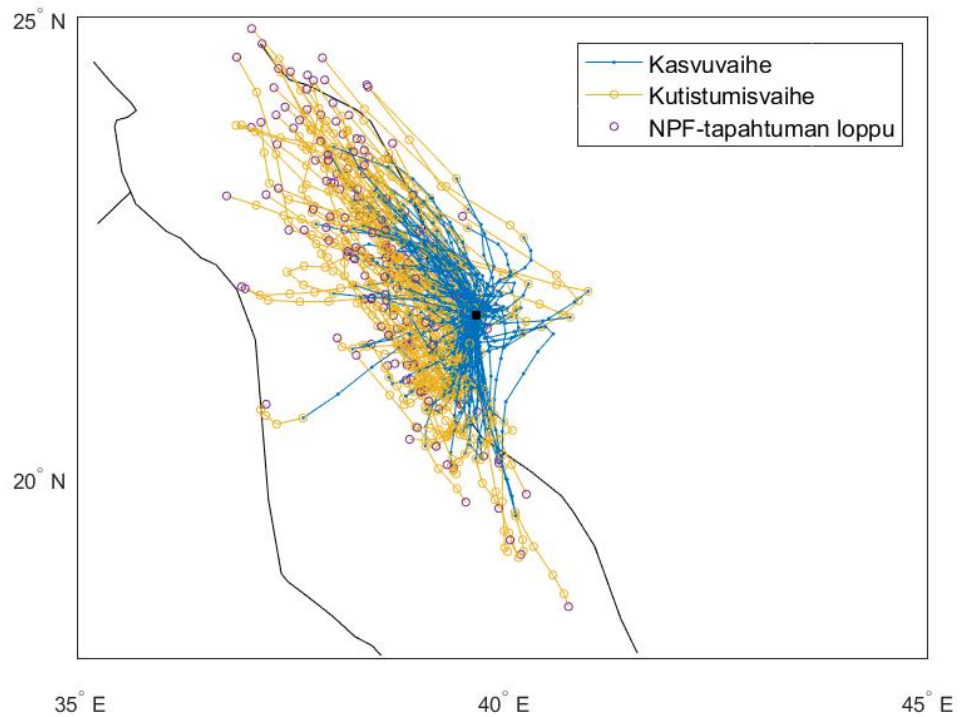
Sen lisäksi, että kutistumistapahtumien nähtiin olevan yleisempiä päivänaikaisten tuulen nopeuksien ollessa suurempia (Kuva 3.4.2.2), nähdään tuulen nopeuksien voimistuvan myös NPF-tapahtumien edetessä kasvuvaiheesta kutistumisvaiheeseen (Kuva 3.4.2.4 c). Rajakerroksen korkeuksia ja trajektorien reittejä tarkastelemalla kutistuvina NPF-päivinä havaittuja korkeampia tuulen nopeuksia ei kuitenkaan voitu yhdistää lisääntyneeseen sekoittumiseen ei-kutistuviin NPF-päiviin verrattuna. Vastaavanlaiseen tulkintaan päädytään myös vertaamalla rajakerroksen ja mittauspaikalle saapuvien trajektorien korkeuksia ennen kutistumisen alkua ja sen jälkeen. Vaikka tuulen nopeus tyypillisesti voimistuukin kutistumisvaiheeseen tultaessa, on rajakerroksen korkeus kääntynyt jo laskuun, ja ilmeisesti tästä johtuen myöskin mittauspaikalle saapuvien trajektorien korkeus (tuntia ennen niiden saapumista) on kutistumisvaiheessa alhaisempi (Kuva T4.). Lisääntyneen sekoittumisen sijaan tämä viittaisi ilmakehässä tapahtuvan pystysuuntaisen sekoittumisen vähenemiseen. Tämän lisäksi myöskään horisontaalisessa suunnassa

tapahtuvasta sekoittumisesta tai merkittävästi toisistaan poikkeavien ilmassojen saapumisesta viestiviä piirteitä ei nähdä, tuulen suunnan jakauman pysytellessä melko samanlaisena kasvu- ja kutistumisvaiheiden aikana (Kuva 3.4.2.4 d).

Tuulen nopeuksien ja kutistumistapahtumien välinen yhteys voi siten liittyä sekoittumis- ja laimenemisprosessien sijaan ilmassojen kulkeutumiseen paikallisessa mittakaavassa. Aiemmin on keskusteltu prosessista, jossa hiukkasten kutistuminen voisi olla näennäistä, johtuen vähemmän kasvaneiden hiukkasten havaitsemisesta mittauspaikalla. Tällöin oletuksena on se, että niin kauan, kun mittauspaikalla havaittavat ilmassat ovat NPF-tapahtuman alkuhetken ja niiden havaitsemishetken välillä sijainneet korkeiden antropogeenisten päästöjen vaikutusalueella, havaitaan mittauspaikalla nk. normaali NPF-tapahtuman kulku, jossa hiukkaset kasvavat jatkuvasti. Päivän edetessä ilmassojen NPF-tapahtuman alun aikainen etäisyys mittauspaikasta kasvaa, ja kun mittauspaikalla havaitaan ilmassoja, joissa hiukkasten muodostuminen on tapahtunut korkeiden päästöalueiden ulkopuolella, voisi nyt havaittava hiukkasmoodi olla heikompi ja vähemmän kasvanut. Tämä näkyisi lukumääräkokojakaumassa moodin heikkenemisenä ja siihen liittyvän keskimääräisen halkaisijan pienenemisenä. Korkeammilla tuulen nopeuksilla ilmassojen NPF-tapahtuman alun aikainen etäisyys mittauspaikasta kasvaa nopeammin, jolloin on todennäköisempää, että päivän aikana havaittavat ilmassat olisivat peräisin voimakkaiden antropogeenisten päästöjen vaikutusalueen ulkopuolelta.

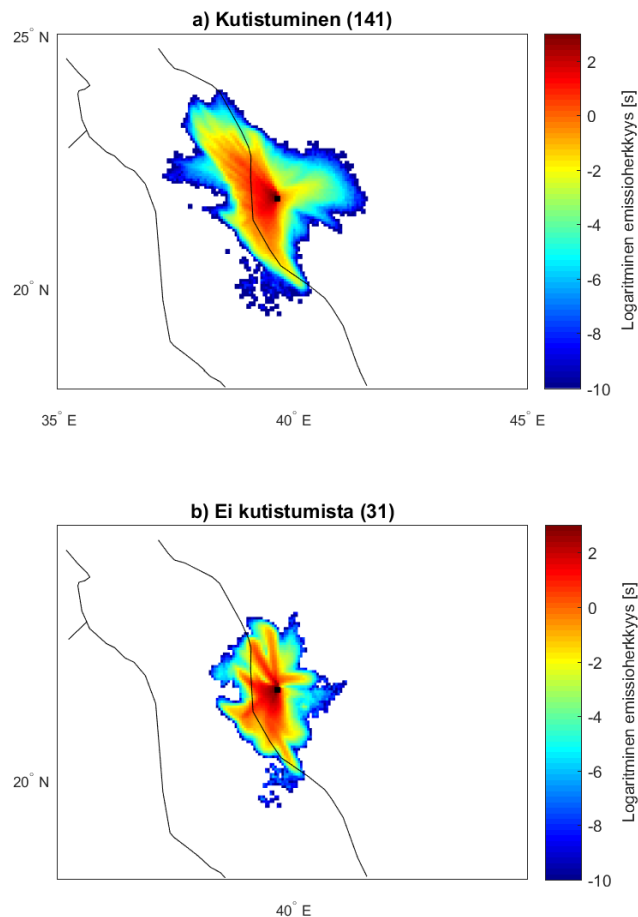
Edellisessä kappaleessa kuvailtua prosessia on havainnollistettu kuvassa 3.4.2.5. NPF-tapahtuman kasvuvaiheessa mittauspaikalle saapuvien ilmassojen sijainnit kyseisen päivän NPF-tapahtuman alkuaanhetkellä on merkitty kuvaan sinisellä ja kutistumisvaiheessa saapuvien ilmassojen sijainnit keltaisella. Vertaamalla kasvuvaihetta kuvaavaa aluetta kuvassa 3.1.2 esitetyn SO₂-pitoisuuden keskimääräisen alueellisen jakauman kanssa, havaitaan että korkeiden SO₂-pitoisuuksien alue, joka oletettavasti kuvastaa myös muiden hiukkasten muodostumisen ja kasvun kannalta merkittävien antropogeenisten päästöjen vaikutusaluetta, vastaa melko hyvin aluetta, jolta jatkuvasti kasvavat hiukkaset ovat peräisin. Alueiden yhteneväisyyttä korostaa jatkuvaa kasvua kuvaavan alueen ulottuminen pidemmälle Hada Al Shamista etelän, sekä pohjoisen ja luoteen välisen

sektorin suuntaan, kun taas lännessä, jossa SO₂-pitoisuudet tippuvat lyhyemmällä välimatkalla, myöskin hiukkasten kutistuminen näyttäisi alkavan aikaisemmin. Tämän perusteella vaikuttaa siltä, että antropogeenisten päästöjen alueellisesta jakaumasta riippuvat kasvunopeudet, ja tästä aiheutuva näennäinen kutistuminen, voisi mahdollisesti selittää Hada Al Shamissa havaittuja kutistumistapahtumia.



Kuva 3.4.2.5. NPF-tapahtuman aikana Hada Al Shamissa (musta piste) havaittavien ilmassojen sijainnit kyseisen päivän NPF-tapahtuman alkuaikahetkellä, kaikille kutistuville NPF-päiville: otetaan esimerkiksi päivä, jona NPF-tapahtuman havaitaan alkavan klo 9. Tällöin yhtä NPF-tapahtumaa kuvaavan yhtenäisen viivan ensimmäinen piste saadaan määrittämällä klo 10 mittauspaikalle saapuvan trajektorin sijainti tuntia aiemmin. Toinen piste saadaan vastaavasti määrittämällä klo 11 paikalle saapuvan trajektorin sijainti 2 tuntia sitten jne. NPF-tapahtuman kasvuvaiheessa mittauspaikalle saapuvien ilmassojen sijainnit kyseisen päivän NPF-tapahtuman alkuaikahetkellä on merkitty kuvaan sinisellä ja kutistumisvaiheessa saapuvien ilmassojen sijainnit keltaisella. Liljat pisteet merkitsevät NPF-tapahtuman loppua, eli tässä kontekstissa paikkaa/aluetta, jossa uusien pienhiukkasten muodostumista ei kyseisenä päivänä ole enää tapahtunut.

Kuvassa 3.4.2.6 on esitetty klo 16 lasketut 6 tunnin emissioherkkyydet kutistuville ja ei-kutistuville NPF-päiville. Tämä kuvaa likimain sitä aluetta, jonka kanssa tyypillisenä kutistumisen ajankohtana mittauspaikalla havaittavat hiukkaset ovat olleet vuorovaikutuksessa niiden muodostumisesta alkaen. Kuvasta nähdään, että ei-kutistuvina NPF-päivinä hiukkasten muodostuminen ja kasvu on tapahtunut pitkälti korkeiden antropogeenisten päästöjen vaikutusalueella, erityisesti lännen ja etelän välisellä sektorilla. Kutistuvina päivinä vuorovaikutusalue on suurempi, etenkin lännen ja luoteen välisen sektorin sekä idän suuntaan, jossa SO₂-pitoisuudet tippuvat nopeasti. Tämä vastaa tilannetta, jota voisi olettaa näennäisen kutistumisen perusteella, sillä nyt kutistumista ei havaita, kun hiukkaset ovat muodostuneet korkeiden päästöjen alueella.



Kuva 3.4.2.6. Klo 16 lasketut 6 tunnin emissioherkkyydet kutistuville ja ei-kutistuville NPF-päiville. Klo 16 edustaa aikaa, jolloin hiukkasten kutistuminen on tyypillisesti meneillään kutistuvina NPF-päivinä ja laskennan loppuaika (klo 10) edustaa ajanhetkeä, jolloin uusien pienhiukkasten muodostuminen on meneillään.

Näennäistä kutistumisprosessia vastaan voi argumentoida sillä, että voimakkaimpien antropogeenisten päästöjen vaikutusalueen ulkopuolella syntyneiden hiukkasten tulisi kuitenkin kasvaa vähintään saman kokoiseksi kuin alueen sisäpuolellakin muodostuneiden hiukkasten, sillä ulkopuolella syntyneet hiukkaset kulkeutuvat Hada Al Shamiin mitä todennäköisemmin samaisten päästöalueiden yli ja tämän lisäksi niillä on ollut aikaa kasvaa myös tätä ennen. Jotta näennäinen kutistumisprosessi voisi toteutua tästä huolimatta, tulisi voimakkaiden antropogeenisten päästöjen vaikutusalueen ulkopuolella syntyneiden hiukkasten kasvaa päästöjen kuormittamalla alueella merkittävästi vähemmän kuin mitä sen sisäpuolella syntyneet hiukkaset ovat kasvaneet. Tämä on mahdollista, jos hiukkasten kasvunopeudet pienenevät antropogeenisten päästöjen vaikutusalueella päivän edetessä. Kasvunopeuksien pienenemistä voi aiheuttaa kaikki samat ilmiöt, joista on keskusteltu hiukkasten mahdollisen haihtumisen yhteydessä. Näitä ovat lämpötilan noustessa kasvava kyllästyshöyrynpaine, rajakerroksen korkeuden kasvaessa laimenevat tiivistyvien höyryjen pitoisuudet sekä auringon säteilymaksimin jälkeen vähenevä fotokemiallinen aktiivisuus. Kaikilla näillä on mitä todennäköisimmin hiukkasten kasvua hidastava vaikutus, mutta haihtumisen tapauksessa näiden ilmiöiden tulisi olla niin voimakkaita, ettei hiukkasten kasvunopeudet ainoastaan pienene, vaan ne kääntyvät negatiivisiksi.

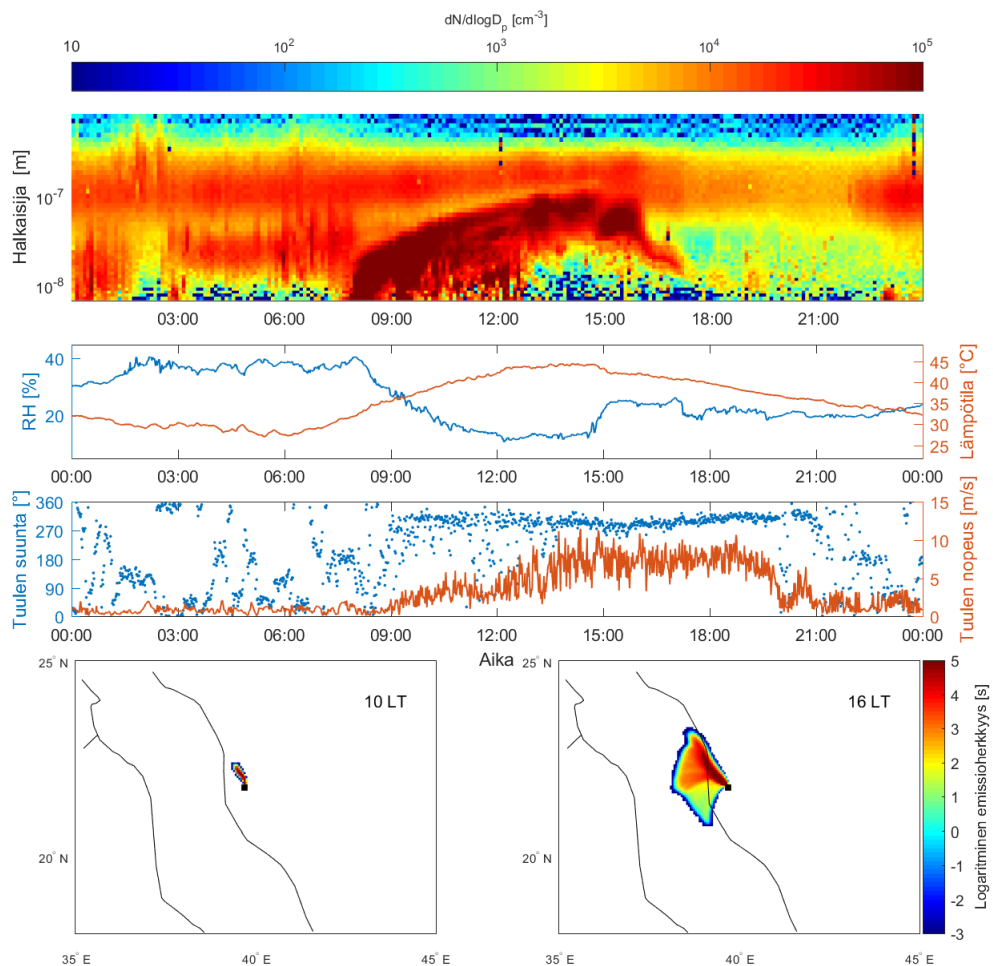
Päivän edetessä pienenevät kasvunopeudet ovat siis käytännössä vaatimus molemmille kutistumismekanismeille, mutta näennäisen kutistumisen tapauksessa kasvunopeuksissa tapahtuvien muutosten ei tarvitse olla yhtä suuria. Tämän perusteella näennäisen kutistumisen voisi ajatella olevan näistä prosesseista todennäköisempi, sillä sen vaatimat ehdot täyttyvät helpommin. Myöskin päivän aikana kasvavat tuulen nopeudet tukisivat näennäisen kutistumistapahtuman muodostumista, sillä tällöin myöhemmin Hada Al Shamiin saapuvat ilmamassat kulkevat voimakkaiden antropogeenisten päästöjen vaikutusalueen yli nopeammin, jolloin näiden ilmamassojen mukana kulkeutuvilla hiukkasilla olisi vähemmän aikaa kasvaa voimakkaamman kasvun ympäristössä.

Lyhyellä välimatkalla tapahtuvien kasvunopeusmuutoksien mahdollistama näennäinen kutistuminen voisi selittää myös Hada Al Shamissa havaittujen kutistumistapahtumien yleisyyden muihin mittauspaikkoihin verrattuna. Hada Al Shamissa NPF-tapahtumat näyttävät olevan voimakkaasti riippuvaisia antropogeenisistä päästöistä, oletettavasti etenkin siksi, että luonnollisista lähteistä peräisin olevat emissiot ovat kyseisessä ympäristössä hyvin vähäisiä. Muilla urbaaneillakin mittauspaikoilla rikkaampi kasvillisuus on usein huomattavasti lähempänä, jolloin NPF-tapahtumissa syntyneiden hiukkasten kasvuun voi vaikuttaa merkittävässä määrin myös biogeenisten VOC-yhdisteiden hapetustuotteet antropogeenisten päästöjen lisäksi (Guo et al. 2012; Huang et al. 2016). Tällaisilla mittauspaikoilla siirtymä mahdollisesti antropogeenisten päästöjen dominoimasta (paikallisesta) hiukkasmuodostumisesta enimmäkseen biogeenisten päästöjen kontrolloimiin (laajamittaisempiin) NPF-tapahtumiin voisi tapahtua ilman merkittäviä muutoksia lukumääräkokojakaumassa. Esimerkiksi Huang et al. (2016) vertaa metsä- ja suurkaupunkialueelta peräisin olevissa ilmassaoloissa havaittuja NPF-tapahtumia ja ainakin tässä tapauksessa osoittautuu, että näihin liittyvät kasvunopeudet ovat toisiaan vastaavia huomattavasti poikkeavista lähdealueista huolimatta. Tällöin biogeenisten päästöjen ympäröimillä paikoilla havaitut kutistumistapahtumat voisivat olla huomattavasti spesifimpien kulkeutumisreittien summa, jolloin niiden toteutumisen todennäköisyys olisi myöskin pieni. Tämä ei suoraan selittäisi miksi muilla mittauspaikoilla kutistustapahtumia havaitaan tyypillisesti kesäaikaan, mutta esimerkiksi Hyytiälässä, jossa biogeeniset päästöt ovat merkittävässä roolissa NPF-tapahtumien kannalta, NPF-tapahtumat ovat harvinaisia keskikesällä. Vastaava ilmiö voisi lisätä kontrastia antropogeenisen ja biogeenisen hiukkasmuodostumisen välillä kyseisenä vuodenaikana myös muilla mittauspaikoilla.

3.4.3 Esimerkkitapauksia

Tarkastellaan vielä lopuksi muutamia esimerkkitapauksia Hada Al Shamissa havaituista NPF-tapahtumista niihin liittyvien piirteiden havainnollistamiseksi. Kuvassa 3.4.3.1 on esitetty voimakas NPF-tapahtuma, jossa syntyneen hiukkasmoodin nähdään alkavan kutistua iltapäivällä. NPF-tapahtuma alkaa aikaisin aamulla noin klo 7.30. Tapahtuman alun nähdään olevan riippumaton noin klo 9:stä eteenpäin havaittavasta merituulesta, jonka seurauksena tuuli alkaa voimistua ja kääntyä

läntiseksi/luoteiseksi. Tämä tarkoittaa sitä, että uusien hiukkasten muodostumiselle vaadittavien höyryjen pitoisuudet olivat mittauspaikalla merkittävät jo ennen merituulen aiheuttamaa kulkeutumista, jolloin rannikkoalueilta peräisin olevat päästöt oletettavasti levittäytyvät laajemmalle sisämaahan myös heikkotuulisten öiden aikana. Tähän viittaa myös klo 10 laskettu 6 tunnin emissioherkkyys.



Kuva 3.4.3.1. Hiukkasten lukumääräkokojakauma, suhteellinen kosteus, lämpötila, tuulen suunta ja nopeus sekä klo 10 ja 16 lasketut 6 tunnin emissioherkkydet Hada Al Shamissa 30. kesäkuuta 2013.

Päivän edetessä NPF-tapahtumassa syntyneet hiukkaset kasvavat useiden kymmenien nanometriä kokoisiksi samalla, kun lämpötila ja tuulen nopeus kasvavat, suhteellinen kosteus pienenee ja tuulen suunta pysyttelee likimain samana. Hieman klo 14 jälkeen NPF-tapahtumassa syntyneiden hiukkasten keskimääräinen halkaisija alkaa kuitenkin pienentyä. Kutistumistapahtuman havaitaan alkavan samaan aikaan, kun suhteellinen kosteus kasvaa äkillisesti, lämpötila laskee hieman, tuulen nopeus saavuttaa

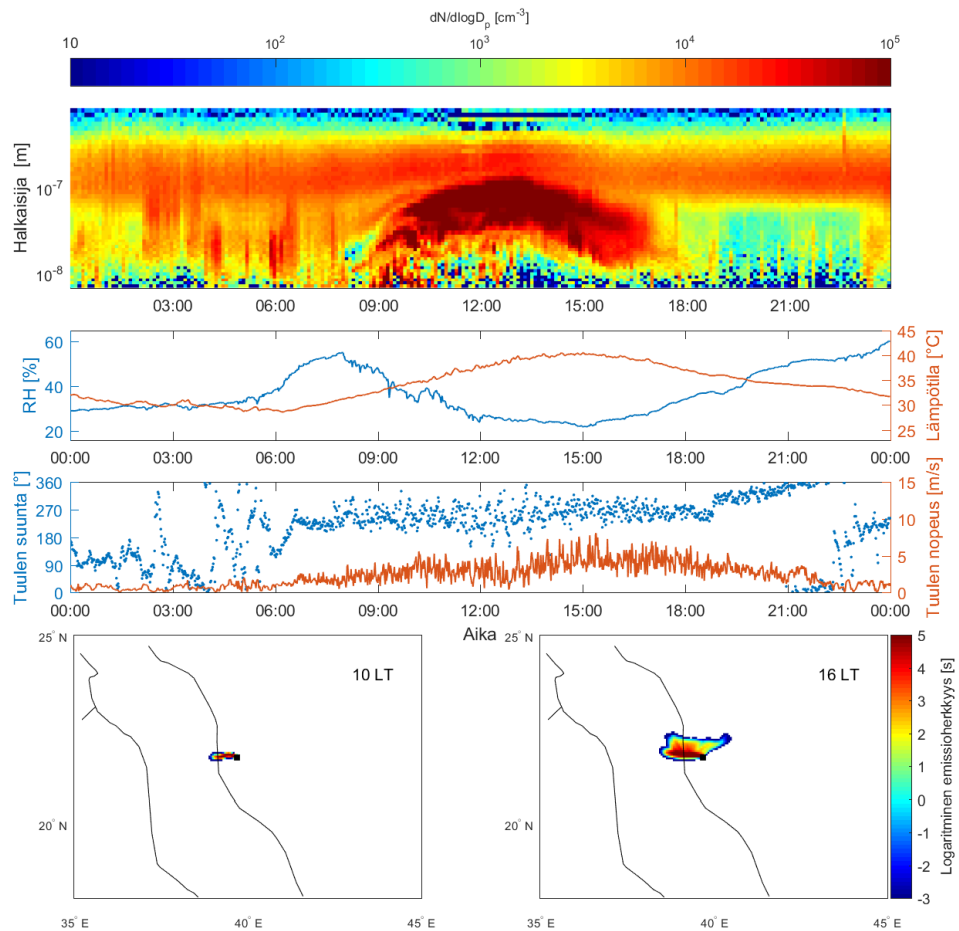
maksiminsa ja tuulen suunnassa tapahtuva hetkittäinen heittelehtiminen vähenee. Nämä piirteet indikoivat merituulirintaman, ja sen myötä viileämpien ja kosteampien ilmassojen saapumisesta mittauspaikalle. Tällöin havaittava kutistumistapahtuma voisi johtua hiukkasten haihtumisesta, jonka aiheuttaa puhtaan merellisen ilman sekoittuminen mantereisen ilman kanssa. Ilmassojen sekoittumiseen viittaa myös akkumulaatiomoodin hiukkaspitoisuuksien laimeneminen sekä klo 16 lasketun emissioherkkyyden levittäytyminen melko laajalle alueelle.

Puhtaamman ilman sekoittuessa tapahtuvan pitoisuuksien laimenemisen lisäksi myös ilman kosteudessa tapahtuvilla muutoksilla voi olla sellaisia vaikutuksia aerosolihiukkasten koostumukseen ja rakenteeseen, jotka voisivat edesauttaa tai aiheuttaa niiden haihtumista tai kutistumista. Viimeaikaiset tutkimukset ovat osoittaneet, että RH:n ollessa alhainen biogeeniset sekundääriset aerosolihiukkaset voivat koostua merkittävässä määrin oligomerisaatiotuotteista, minkä seurauksena niiden haihtuvuus on huomattavasti alhaisempi kuin mitä voisi olettaa kaasufaasin yhdisteiden perusteella (kts. esim. Wilson et al. 2015 ja sen sisältämät viittaukset). Tällaisessa tilanteessa RH:n äkillinen kasvu voisi periaatteessa saada aikaan oligomerisaatiotuotteiden pilkkoutumista hydrolyysin seurauksena, jolloin pienemmät korkeamman kyllästyshöyrynpaineen omaavat tuotteet voisivat alkaa haihtua.

Suhteellisen kosteuden kasvun ja hiukkasten kutistumisen välinen yhteys voisi liittyä myös aivan toisenlaiseen mekanismiin. Uusien pienhiukkasten muodostumista diiodimetaanista tutkineet Jimenez et al. (2003) ilmoittivat kuivissa olosuhteissa tehdyissä nukleaatiokokeissa muodostuneiden hiukkasten kutistuvan, kun ne altistettiin korkeammalle RH:lle. Tässä kutistumisen arveltiin johtuvan haihtumisen sijaan hiukkasten rakenteellisesta muutoksesta, jossa kuivissa olosuhteissa syntyneiden hiukkasten harvat, agglomeraattimaiset rakenteet järjestäytyvät RH:n kasvaessa tiheämmiksi, kuten voi kuvitella tapahtuvan esimerkiksi vettyvälle lumihiutaleelle. Jodiperäistä nukleaatiota on havaittu joillakin rannikkoseuduilla (Sipilä et al. 2016), mutta siihen liittyvä tutkimus ja tieto ilmiön laajamittaisemmasta merkityksestä on melko vähäistä. Hiukkasten koostumuksesta kertovan datan puutteesta johtuen sekä edellisessä että tässä kappaleessa kuvailtujen mekanismien merkitys Hada Al Shamissa havaittujen kutistumistapahtumien kannalta on kuitenkin hyvin spekulatiivinen. Esimerkiksi tietoa oligomerisaatiotuotteiden läsnäolosta

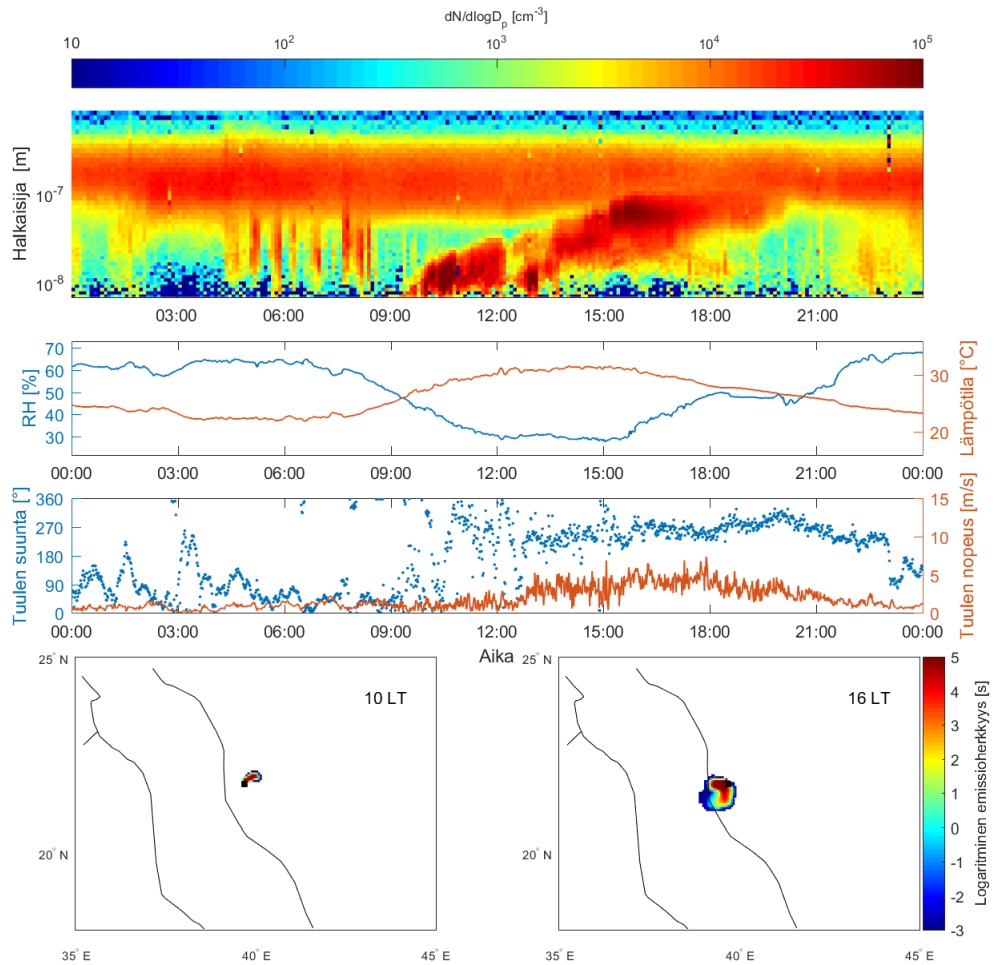
todennäköisesti antropogeenisten päästöjen dominoimassa hiukkasmuodostumisessa ei ole ja toisaalta, jos antropogeenisten päästöjen rooli on arvellun kaltainen, ei jodiperäiseen nukleatioon liittyvillä prosesseilla ole luultavimmin merkitystä.

Kuvassa 3.4.3.2 on esitetty toinen esimerkkitapaus kutistuvasta NPF-päivästä. Kyseisenä päivänä läntinen tuuli ja sen mukana kulkeutuvat kosteammat ilmamassat havaitaan mittauspaikalla jo noin klo 7:stä alkaen. Mahdollisesti aamun tuulisuuteen liittyen NPF-tapahtuman alkuvaiheissa havaittavat hiukkaspitoisuudet ovat nyt alhaisempia ja niissä nähdään huomattavasti enemmän satunnaisen oloista vaihtelua edelliseen esimerkkiin verrattuna. Edellisen esimerkin tapauksessa hiukkasten kutistumisajankohdan nähtiin olevan yhteydessä ilmamassoissa tapahtuvaan muutokseen, mikä havaittiin erityisesti suhteellisen kosteuden äkillisenä kasvuna. Nyt kutistuminen alkaa edellistä tapausta aikaisemmin noin klo 13, eikä merkkejä toisistaan poikkeavista ilmamassoista ole nähtävissä. RH:n äkillisen kasvun ja lämpötilan pienenemisen sijaan RH on nyt tasaisessa laskussa ja lämpötila nousussa kutistumisen alkaessa. Tuulen nopeuden havaitaan kasvavan hieman, mutta tuulen suunnassa ei ole merkittäviä muutoksia ja klo 16 laskettu emissioherkkyys näyttää mittauspaikalla havaittavien ilmamassojen olevan peräisin kapealta länteen suuntautavalta kaistaleelta. Edellä esiteltyjä kutistumistapauksia yhdistää kuitenkin se, että kutistumisen aikaiset 6 tunnin emissioherkkydet viittaavat tähän aikaan havaittavien ilmamassojen sijainneen antropogeenisten päästöalueiden ulkopuolella NPF-tapahtuman alkuhetkillä. Tällöin kauempaa peräisin olevien hiukkasten vähäisempi kasvu ja tästä aiheutuva näennäinen kutistuminen voisi selittää molempia esimerkkitapauksia.



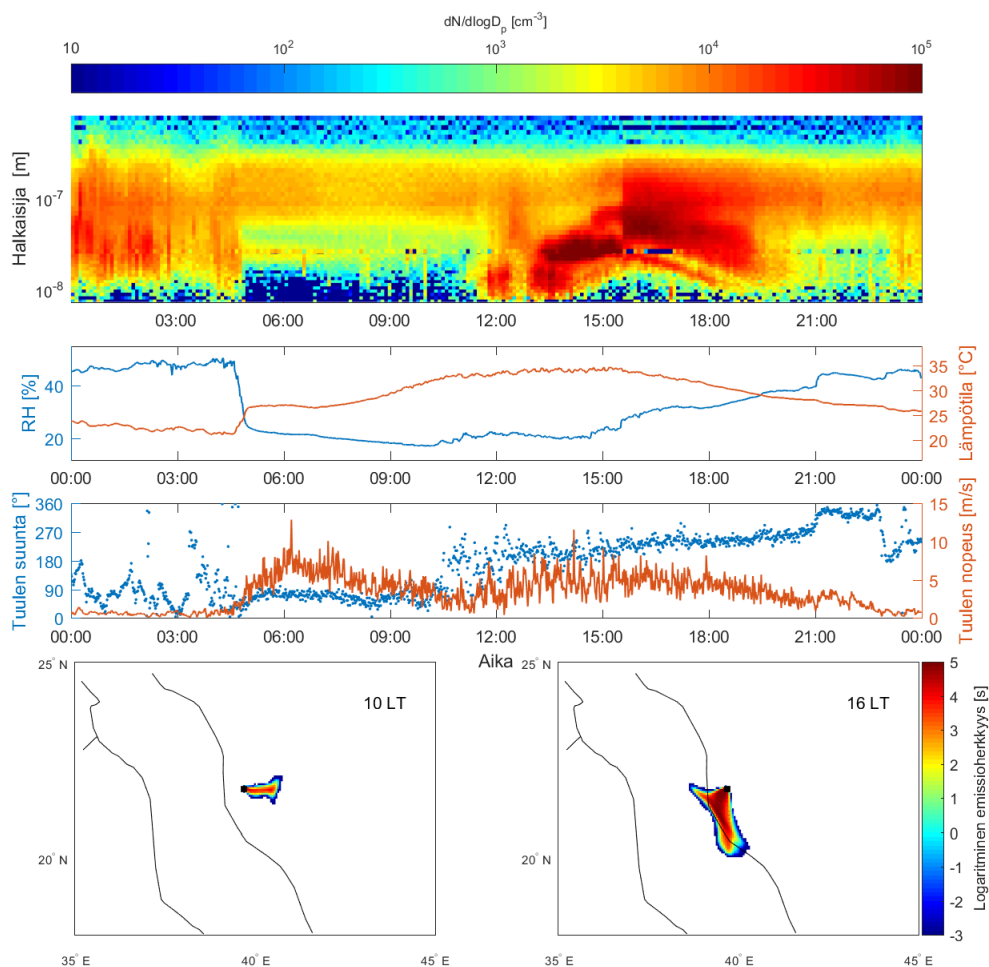
Kuva 3.4.3.2. Hiukkasten lukumääräkokojakauma, suhteellinen kosteus, lämpötila, tuulen suunta ja nopeus sekä klo 10 ja 16 lasketut 6 tunnin emissioherkkydet Hada Al Shamissa 18. elokuuta 2013.

Tarkastellaan seuraavaksi esimerkkitapausta ei-kutistuvasta NPF-päivästä, joka on esitetty kuvassa 3.4.3.3. Ensimmäisen esimerkkitapausten tavoin uusien pienhiukkasten muodostuminen alkaa kyseisenä päivänä heikkotuulisissa olosuhteissa ennen merituulen kehittymistä. Merituulen synty nähdään selkeästi vasta noin klo 12–13 välisenä aikana ja kyseiseen jaksoon liittyy myös hiukkasten lukumääräkokojakaumassa nähtäviä muutoksia. Merituulen myöhäisen kehittymisen seurauksena mittauspaikalla havaittavien ilmassojen lähdealueet pysyttelevät pitkään mittauspaikan läheisyydessä, mikä nähdään klo 16 lasketusta 6 tunnin emissioherkkydestä. Nyt vielä klo 16 havaittavat hiukkaset ovat ilmeisesti viettäneet (lähes) koko elinikensä voimakkaiden antropogeenisten päästöjen vaikutusalueella, mikä voisi selittää miksei kutistumista tässä tapauksessa havaita. Kutistumisen sijaan kasvun nähdään kuitenkin hidastuvan/loppuvan myöhään iltapäivällä, mikä voisi viestiä päivän mittaan vähenevästä kasvusta antropogeenisten päästöjen alueella.



Kuva 3.4.3.3. Hiukkasten lukumääräkokojakauma, suhteellinen kosteus, lämpötila, tuulen suunta ja nopeus sekä klo 10 ja 16 lasketut 6 tunnin emissioherkkyudet Hada Al Shamissa 24. tammikuuta 2014.

23. maaliskuuta 2014 tehdyissä mittauksissa (kuva 3.4.3.4) nähdään useita Hada Al Shamissa havaittuihin NPF-tapahtumiin ja siten myös tämän tutkielman tuloksiin liittyviä tekijöitä. Keskiyöstä noin klo 4:30 asti tuuli on hyvin heikkoa, jolloin mahdollisista paikallisista lähteistä ja rannikon seudulta peräisin olevat päästöt kerääntyvän mittaustaikalla, mikä nähdään oletettavasti primääristen Aitken-moodin ($25 \text{ nm} < d_p < 100 \text{ nm}$) hiukkasten runsaana pitoisuutena. NPF-tapahtumien alkaessa tällaisissa olosuhteissa niihin liittyvät muodostumisnopeudet ovat tyypillisesti suuret, mikä nähtiin sekä ensimmäisen esimerkin tapauksessa että yleisemmin muodostumisnopeuksien negatiivisena korrelaationa tuulen nopeuden ja positiivisena korrelaationa tiivistymisnielun kanssa (kuva 3.3.4).



Kuva 3.4.3.4. Hiukkasten lukumääräkokojakauma, suhteellinen kosteus, lämpötila, tuulen suunta ja nopeus sekä klo 10 ja 16 lasketut 6 tunnin emissioherkkydet Hada Al Shamissa 23. maaliskuuta 2014.

Nyt kyseiset olosuhteet eivät kuitenkaan jatku NPF-tapahtuman alkuun asti, vaan tyypillisestä tilanteesta poiketen ennen läntisen merituulen tuulen kehitystä mittauspaikalla havaitaan melko voimakas itäinen tuuli, joka tuo lämpimämpää ja kuivempaa ilmaa sisämaasta. Sisämaasta peräisin oleviin ilmassoihin liittyvät aerosolipitoisuudet ovat vähäisiä, mikä nähdään hyvin alhaisina nukleaatio- ja Aitkenmoodien hiukkasten lukumäärinä klo 4:30–10:30 välisenä aikana. Kun vastaavanlaiset itäiset tuulet jatkuivat Hada Al Shamissa koko päivän, ei uusien pienhiukkasten muodostumista havaittu lainkaan (Kuva 3.1.5 b). Tämä tulkittiin melko selkeänä indikaattorina NPF-tapahtumien riippuvuudesta rannikon puolella sijaitsevien kaupunkien ja teollisuusalueiden päästöistä.

Edellä mainittua johtopäätöstä tukee myös tässä tarkasteltava esimerkkitapaus. Puolen päivän tienoilla itäinen tuuli alkaa hellittää merituulen voimistuessa ja samanaikaisesti mittauspaikalla nähdään nyt uusien pienhiukkasten muodostumistapahtumassa syntynyt moodi. Moodin havaitaan kasvavan runsaan kolmen tunnin ajan, minkä jälkeen se alkaa kutistua noin klo 16. Kutistumisen alkaessa sekä lämpötila että tuulen nopeus ovat tässä tapauksessa kääntyneet jo melko tasaiseen laskuun, jolloin haihtumisen kannalta otollisimman kutistumisajankohdan voisi ajatella olleen nyt havaittua ajankohtaa aikaisemmin. Näennäisen kutistumisen tapauksessa kutistumisen myöhäistä ajankohtaa voisi puolestaan selittää tuulen myöhäinen kääntyminen läntiseksi. Toisaalta klo 16 lasketun emissioherkkyyden perusteella ei ole selvää, että nyt havaittavat ilmamassat olisivat huomattavissa määrin peräisin antropogeenisten päästöjen vaikutusalueen ulkopuolelta. Antropogeenisten päästöjen alueellisen jakauman ei kuitenkaan voida olettaa olevan päivittäisellä tasolla keskimääräistä jakaumaa vastaava, etenkin kun kyseisen päivän tuuliolosuhteet ovat olleet merkittävästi keskimääräisestä poikkeavat. Lisäksi kyseisen päivän kohdalla klo 16 kutistuminen on vasta alkamaisillaan, jolloin itse kutistumisvaiheessa ilmamassojen NPF-tapahtuman alun aikaisten lähdealueiden voi olettaa ulottuvan laajemmalle.

4. YHTEENVETO

Hada Al Shamissa mitattujen aerosolien lukumääräkokojakaumien analysointi osoitti, että uusien pienhiukkasten muodostumistapahtumat ovat hyvin yleisiä kyseisellä mittauspaikalla NPF-päivien osuuden ollessa 73 % luokitelluista päivistä. Korkea NPF-tiheys johtuu todennäköisesti rannikon puoleisista kaupungeista ja teollisuusalueista kantautuvista päästöistä, tyypillisesti vallitsevista pilvettömistä olosuhteista sekä korkeasta auringon säteilyn intensiteetistä, jotka yhdessä mahdollistavat pienhiukkasten muodostumiselle ja kasvulle vaadittavien yhdisteiden, erityisesti rikkihapon, runsaan tuotannon. Ei-NPF-päivien osuus oli ainoastaan 6 % ja näiden näytettiin aiheutuvan merituulikiertoliikkeen synnyn estävistä itäisistä tuulista, jotka toivat mittauspaikalle alle 1 μm :n kokoisten pienhiukkasten suhteen puhdasta ilmaa sisämaan aavikkomaisilta alueilta.

NPF-tapahtumiin liittyvät keskimääriset muodostumis- ja kasvunopeudet olivat $13,5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ($J_{7\text{nm}}$) ja $8,2 \text{ nm h}^{-1}$ ($GR_{7-12\text{nm}}$). Nämä arvot vastaavat tyypillisesti urbaaneilta mittauspaikoilta saatuja tuloksia. Sekä kasvu- että muodostumisnopeudet saivat jonkin verran korkeampia arvoja kesä- kuin talvikuukausina, mikä johtuu todennäköisesti kesäaikaan kasvavasta energiantuotannosta aiheutuvista päästöistä sekä voimakkaamman auringon säteilyn vaikutuksista fotokemiallisten reaktioiden nopeuteen. Muodostumisnopeuksien havaittiin saavan korkeampia arvoja tyynissä tilanteissa, joissa sekä tuulen nopeus että rajakerroksen korkeus olivat alhaisia ja suhteellinen kosteus korkea. Tällaisten olosuhteiden vallitessa antropogeeniset päästöt todennäköisesti levittäytyvät ja kasaantuvat koko rannikkoseudun alueelle, johon myös Hada Al Sham kuuluu. Kasvunopeuksien kohdalla korrelaatiot meteorologisten suureiden kanssa olivat heikompia. Sekä muodostumis- että kasvunopeudet riippuivat voimakkaimmin tiivistymisnielusta saaden suurempia arvoja korkeammilla CS:n arvoilla. Tämä jokseenkin ristiriitainen yhteys liittyy todennäköisesti CS:ään merkittävästi vaikuttavien suurempien primääristen hiukkasten sekä sekundääriseen hiukkasmuodostumiseen osallistuvien kaasujen yhteisiin antropogeenisiin lähteisiin.

Suurin osa Hada Al Shamissa havaituista NPF-tapahtumissa syntyneistä hiukkasmoodaista alkoi kutistua kasvuvaiheen jälkeen kutistuvien NPF-päivien osuuden ollessa 76 % kaikista NPF-päivistä. Vastaavanlaisia kutistumistapahtumia on havaittu myös useilla muilla mittauspaikoilla, mutta Hada Al Shamissa kutistumistapahtumien esiintymistiheys on poikkeuksellisen korkea. Kutistumistapahtumien todettiin olevan yleisempiä kesällä ja keskimäärin kutistuminen alkoi iltapäivällä samoihin aikoihin, kun lämpötila, tuulen nopeus ja rajakerroksen korkeus olivat lähellä päivänäkaisiä maksimiarvojaan.

Kutistumistapahtumia tarkasteltiin sekä hiukkasten haihtumisen että ajan edetessä vähemmän kasvaneiden hiukkasten havaitsemisesta johtuvan näennäisen kutistumisen kannalta. Kutistumistapahtumien esiintymistiheyden vuodenaikaisvaihtelu sekä tyypillinen alkuajankohta sopivat jokseenkin yhteen haihtumisen kanssa, jota voisi aiheuttaa lämpötilan kasvaessa kasvava kyllästyshöyrynpaine, voimistuvan tuulen ja kasvavan rajakerroksen aiheuttaman sekoittuminen sekä auringon säteilymaksimin jälkeen vähenevä, tiivistymiseen kykenevien yhdisteiden fotokemiallinen tuotanto. Vertailemalla kutistuvia ja ei-kutistuvia NPF-päiviä, sekä kutistumista edeltäviä ja sen

aikaisia olosuhteita keskenään, ei lämpötiloissa taikka ilmakehän sekoittumiseen viittaavissa piirteissä kuitenkaan havaittu merkittäviä eroja. Tämän lisäksi esimerkkitapauksia tarkastelemalla nähtiin, ettei kutistumisen ajankohta vaikuta liittyvän mihinkään tiettyyn vaiheeseen meteorologisten suureiden aikakehityksessä.

Ilmamassojen lähdealueiden ja antropogeenisten päästöjen horisontaalisen jakauman tarkastelu viittasivat puolestaan siihen, että haihtumisen sijaan näennäinen kutistuminen saattaisi selittää Hada Al Shamissa havaittuja kutistumistapahtumia. Hada Al Shamissa vallitsevat olosuhteet vaikuttavat yleisesti ottaen suotuisilta näennäisten kutistumistapahtumien muodostumiselle, NPF-tapahtumiin yhteydessä olevien päästöjen horisontaalisen heterogeenisuuden vuoksi. Tämä voisi myöskin selittää kyseisellä mittauspaikalla havaittujen kutistumistapahtumien korkean esiintymistiheyden muihin mittauspaikkoihin verrattuna. Vaikka näennäinen kutistuminen vaikuttaa tässä tutkielmassa saatujen tuloksien perusteella todennäköisemmältä kutistumistapahtumia selittävältä prosessilta, tarvittaisiin konkreettisempien johtopäätösten tekemiseen merkittäviä lisämittauksia esimerkiksi kaasujen pitoisuuksista ja hiukkasten koostumuksesta. Myös toisella lähistöllä sijaitsevalla paikalla samanaikaisesti tehdyt mittaukset voisivat olla tässä tapauksessa erityisen hyödyllisiä. Kutistumistapahtumien todellisen syyn määrittäminen olisi tärkeää jo esimerkiksi siitä syystä, että haihtumisen tapauksessa NPF-tapahtumien ilmastollinen merkitys olisi pienempi, kun vähemmän hiukkasia päätyy ilmastollisesti merkittävään kokoon.

Tässä tutkielmassa saadut tulokset korostavat antropogeenisten päästöjen ja auringonsäteilyn vaikutuksia uusien pienhiukkasten muodostumiseen. Teollisuus- ja suurkaupunkialueilta kulkeutuvien päästöjen seurauksena NPF-tapahtumat olivat hyvin yleisiä ja voimakkaita Hada Al Shamissa, kymmenien kilometrien päässä itse päästölähteistä. Käytettävissä olevien mittausten avulla kutistumistapahtumien aiheuttajaa ei onnistuttu määrittämään varmuudella, mutta tässä esitettyjen tuloksien perusteella näennäistä kutistumista tulisi jatkossa pitää varteenotettavana mekanismina kutistumistapahtumia käsittelevissä tutkimuksissa.

KIRJALLISUUSLUETTELO

Aalto, P., K. Hameri, E. Becker, R. Weber, J. Salm, J. M. Makela, C. Hoell, C. D. O'Dowd, H. Karlsson, H. C. Hansson, M. Vakeva, I. K. Koponen, G. Buzorius ja M. Kulmala, 2001: Physical characterization of aerosol particles during nucleation events. *Tellus B*, **53**, 344-358.

Almeida, J., S. Schobesberger, A. Kurten, I. K. Ortega, O. Kupiainen-Maatta, A. P. Praplan, A. Adamov, A. Amorim, F. Bianchi, M. Breitenlechner, A. David, J. Dommen, N. M. Donahue, A. Downard, E. Dunne, J. Duplissy, S. Ehrhart, R. C. Flagan, A. Franchin, R. Guida, J. Hakala, A. Hansel, M. Heinritzi, H. Henschel, T. Jokinen, H. Junninen, M. Kajos, J. Kangasluoma, H. Keskinen, A. Kupc, T. Kurten, A. N. Kvashin, A. Laaksonen, K. Lehtipalo, M. Leiminger, J. Leppa, V. Loukonen, V. Makhmutov, S. Mathot, M. J. McGrath, T. Nieminen, T. Olenius, A. Onnela, T. Petaja, F. Riccobono, I. Riipinen, M. Rissanen, L. Rondo, T. Ruuskanen, F. D. Santos, N. Sarnela, S. Schallhart, R. Schnitzhofer, J. H. Seinfeld, M. Simon, M. Sipila, Y. Stozhkov, F. Stratmann, A. Tome, J. Trostl, G. Tsagkogeorgas, P. Vaattovaara, Y. Viisanen, A. Virtanen, A. Vrtala, P. E. Wagner, E. Weingartner, H. Wex, C. Williamson, D. Wimmer, P. L. Ye, T. Yli-Juuti, K. S. Carslaw, M. Kulmala, J. Curtius, U. Baltensperger, D. R. Worsnop, H. Vehkamäki ja J. Kirkby, 2013: Molecular understanding of sulphuric acid-amine particle nucleation in the atmosphere. *Nature*, **502**, 359-+.

Alonso-Blanco, E., F. J. Gómez-Moreno, L. Núñez, M. Pujadas, M. Cusack ja B. Artíñano, 2017: Aerosol particle shrinkage event phenomenology in a South European suburban area during 2009–2015. *Atmospheric Environment*, **160**, 154-164.

Backman, J., L. V. Rizzo, J. Hakala, T. Nieminen, H. E. Manninen, F. Morais, P. P. Aalto, E. Siivola, S. Carbone, R. Hillamo, P. Artaxo, A. Virkkula, T. Petäjä ja M. Kulmala, 2012: On the diurnal cycle of urban aerosols, black carbon and the occurrence of new particle formation events in springtime São Paulo, Brazil. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **12**, 11733-11751.

Baranzadeh, E., A. Arola, A. Hamed, T. Nieminen, S. Mikkonen, A. Virtanen, M. Kulmala, K. Lehtinen ja A. Laaksonen, 2014: The effect of cloudiness on new-particle formation: investigation of radiation levels. *Boreal Environ Res*, **19**, 343-354.

Brunekreef, B. ja S. Holgate, 2002: Air pollution and health. *Lancet*, **360**, 1233-1242.

Charlson, R. J., J. Langner, H. Rodhe, C. B. Leovy ja S. G. Warren, 1991: Perturbation of the Northern-Hemisphere Radiative Balance by Backscattering from Anthropogenic Sulfate Aerosols. *Tellus A*, **43**, 152-163.

Cusack, M., A. Alastuey ja X. Querol, 2013: Case studies of new particle formation and evaporation processes in the western Mediterranean regional background. *Atmospheric Environment*, **81**, 651-659.

Dada, L., P. Paasonen, T. Nieminen, S. B. Mazon, J. Kontkanen, O. Perakyla, K. Lehtipalo, T. Hussein, T. Petaja, V. M. Kerminen, J. Back ja M. Kulmala, 2017: Long-term analysis of clear-sky new particle formation events and nonevents in Hyytiälä.

Atmospheric Chemistry and Physics, **17**, 6227-6241.

Dal Maso, M., M. Kulmala, I. Riipinen, R. Wagner, T. Hussein, P. P. Aalto ja K. E. J. Lehtinen, 2005: Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland. *Boreal Environ Res*, **10**, 323-336.

Danielson, J. J. ja D. B. Gesch, 2011: Global multi-resolution terrain elevation data 2010 (GMTED2010). *U.S. Geological Survey Open-File Report*, **1073**.

Duplissy, J., J. Merikanto, A. Franchin, G. Tsagkogeorgas, J. Kangasluoma, D. Wimmer, H. Vuollekoski, S. Schobesberger, K. Lehtipalo, R. C. Flagan, D. Brus, N. M. Donahue, H. Vehkamäki, J. Almeida, A. Amorim, P. Barmet, F. Bianchi, M. Breitenlechner, E. M. Dunne, R. Guida, H. Henschel, H. Junninen, J. Kirkby, A. Kurten, A. Kupc, A. Maattanen, V. Makhmutov, S. Mathot, T. Nieminen, A. Onnela, A. P. Praplan, F. Riccobono, L. Rondo, G. Steiner, A. Tome, H. Walther, U. Baltensperger, K. S. Carslaw, J. Dommen, A. Hansel, T. Petaja, M. Sipila, F. Stratmann, A. Vrtala, P. E. Wagner, D. R. Worsnop, J. Curtius ja M. Kulmala, 2016: Effect of ions on sulfuric acid-water binary particle formation: 2. Experimental data and comparison with QC-normalized classical nucleation theory. *J Geophys Res-Atmos*, **121**, 1752-1775.

Ehn, M., J. A. Thornton, E. Kleist, M. Sipila, H. Junninen, I. Pullinen, M. Springer, F. Rubach, R. Tillmann, B. Lee, F. Lopez-Hilfiker, S. Andres, I. H. Acir, M. Rissanen, T. Jokinen, S. Schobesberger, J. Kangasluoma, J. Kontkanen, T. Nieminen, T. Kurten, L. B. Nielsen, S. Jorgensen, H. G. Kjaergaard, M. Canagaratna, M. Dal Maso, T. Berndt, T. Petaja, A. Wahner, V. M. Kerminen, M. Kulmala, D. R. Worsnop, J. Wildt ja T. F. Mentel, 2014: A large source of low-volatility secondary organic aerosol. *Nature*, **506**, 476-+.

Ehrhart, S., L. Ickes, J. Almeida, A. Amorim, P. Barmet, F. Bianchi, J. Dommen, E. M. Dunne, J. Duplissy, A. Franchin, J. Kangasluoma, J. Kirkby, A. Kurten, A. Kupc, K. Lehtipalo, T. Nieminen, F. Riccobono, L. Rondo, S. Schobesberger, G. Steiner, A. Tome, D. Wimmer, U. Baltensperger, P. E. Wagner ja J. Curtius, 2016: Comparison of the SAWNUC model with CLOUD measurements of sulphuric acid-water nucleation. *J Geophys Res-Atmos*, **121**, 12401-12414.

Fuchs, N. A., 1964: *The mechanics of aerosols*. Rev. and enl. ed. Pergamon Press, Oxford, 408 pp.

Fuchs, N. A. ja A. G. Sutugin, 1970: *Highly dispersed aerosols*. Ann Arbour Science Publishers, Ann Arbour, London.

George, R.: Saudi Arabia uses largest amount of crude oil for power generation since 2010. [Available online at <https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=18111>.]

Guo, H., D. W. Wang, K. Cheung, Z. H. Ling, C. K. Chan ja X. H. Yao, 2012: Observation of aerosol size distribution and new particle formation at a mountain site in subtropical Hong Kong. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **12**, 9923-9939.

Hanisch, F. ja J. N. Crowley, 2003: Ozone decomposition on Saharan dust: an experimental investigation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **3**, 119-130.

Hari, P. ja M. Kulmala, 2005: Station for measuring ecosystem-atmosphere relations (SMEAR II). *Boreal Environ Res*, **10**, 315-322.

Hinds, W. C., 1999: *Aerosol technology : properties, behavior, and measurement of airborne particles*. 2nd ed. Wiley, New York, 483 pp.

Hong, J., M. Aijala, S. A. K. Hame, L. Q. Hao, J. Duplissy, L. M. Heikkinen, W. Nie, J. Mikkilä, M. Kulmala, N. L. Prisle, A. Virtanen, M. Ehn, P. Paasonen, D. R. Worsnop, I. Riipinen, T. Petaja ja V. M. Kerminen, 2017: Estimates of the organic aerosol volatility in a boreal forest using two independent methods. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **17**, 4387-4399.

Huang, X., L. X. Zhou, A. J. Ding, X. M. Qi, W. Nie, M. H. Wang, X. G. Chi, T. Petaja, V. M. Kerminen, P. Roldin, A. Rusanen, M. Kulmala ja M. Boy, 2016: Comprehensive modelling study on observed new particle formation at the SORPES station in Nanjing, China. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **16**, 2477-2492.

Hussein, T., M. Dal Maso, T. Petaja, I. K. Koponen, P. Paatero, P. P. Aalto, K. Hameri ja M. Kulmala, 2005: Evaluation of an automatic algorithm for fitting the particle number size distributions. *Boreal Environ Res*, **10**, 337-355.

Jimenez, J. L., R. Bahreini, D. R. Cocker, H. Zhuang, V. Varutbangkul, R. C. Flagan, J. H. Seinfeld, C. D. O'Dowd ja T. Hoffmann, 2003: New particle formation from photooxidation of diiodomethane (CH₂I₂) (vol 108, Art no 4318, 2003). *J Geophys Res-Atmos*, **108**.

Jokinen, T., M. Sipilä, H. Junninen, M. Ehn, G. Lonn, J. Hakala, T. Petaja, R. L. Mauldin, M. Kulmala ja D. R. Worsnop, 2012: Atmospheric sulphuric acid and neutral cluster measurements using CI-API-TOF. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **12**, 4117-4125.

Junninen, H., M. Ehn, T. Petaja, L. Luosujärvi, T. Kotiaho, R. Kostianen, U. Rohner, M. Gonin, K. Fuhrer, M. Kulmala ja D. R. Worsnop, 2010: A high-resolution mass spectrometer to measure atmospheric ion composition. *Atmos Meas Tech*, **3**, 1039-1053.

Kirkby, J., J. Curtius, J. Almeida, E. Dunne, J. Duplissy, S. Ehrhart, A. Franchin, S. Gagne, L. Ickes, A. Kurten, A. Kupc, A. Metzger, F. Riccobono, L. Rondo, S. Schobesberger, G. Tsagkogeorgas, D. Wimmer, A. Amorim, F. Bianchi, M. Breitenlechner, A. David, J. Dommen, A. Downard, M. Ehn, R. C. Flagan, S. Haider, A. Hansel, D. Hauser, W. Jud, H. Junninen, F. Kreissl, A. Kvashin, A. Laaksonen, K. Lehtipalo, J. Lima, E. R. Lovejoy, V. Makhmutov, S. Mathot, J. Mikkilä, P. Minginette, S. Mogo, T. Nieminen, A. Onnela, P. Pereira, T. Petaja, R. Schnitzhofer, J. H. Seinfeld, M. Sipilä, Y. Stozhkov, F. Stratmann, A. Tome, J. Vanhanen, Y. Viisanen, A. Vrtala, P. E. Wagner, H. Walther, E. Weingartner, H. Wex, P. M. Winkler, K. S. Carslaw, D. R. Worsnop, U. Baltensperger ja M. Kulmala, 2011: Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol

nucleation. *Nature*, **476**, 429-U477.

Kivekäs, N., J. Carpman, P. Roldin, J. Leppa, E. O'Connor, A. Kristensson ja E. Asmi, 2016: Coupling an aerosol box model with one-dimensional flow: a tool for understanding observations of new particle formation events. *Tellus B*, **68**.

Korhonen, P., M. Kulmala, A. Laaksonen, Y. Viisanen, R. McGraw ja J. H. Seinfeld, 1999: Ternary nucleation of H₂SO₄, NH₃, and H₂O in the atmosphere. *J Geophys Res-Atmos*, **104**, 26349-26353.

Krotkov, N. A., C. A. McLinden, C. Li, L. N. Lamsal, E. A. Celarier, S. V. Marchenko, W. H. Swartz, E. J. Bucsela, J. Joiner, B. N. Duncan, K. F. Boersma, J. P. Veefkind, P. F. Levelt, V. E. Fioletov, R. R. Dickerson, H. He, Z. F. Lu ja D. G. Streets, 2016: Aura OMI observations of regional SO₂ and NO₂ pollution changes from 2005 to 2015. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **16**, 4605-4629.

Kuang, C., P. H. McMurry ja A. V. McCormick, 2009: Determination of cloud condensation nuclei production from measured new particle formation events. *Geophys Res Lett*, **36**.

Kulmala, M. ja A. Laaksonen, 1990: Binary Nucleation of Water Sulfuric-Acid System - Comparison of Classical-Theories with Different H₂SO₄ Saturation Vapor-Pressures. *J Chem Phys*, **93**, 696-701.

Kulmala, M., A. Toivonen, J. M. Makela ja A. Laaksonen, 1998: Analysis of the growth of nucleation mode particles observed in Boreal forest. *Tellus B*, **50**, 449-462.

Kulmala, M., P. Korhonen, A. Laaksonen, Y. Viisanen, R. McGraw ja J. H. Seinfeld, 2000: Ternary nucleation of H₂SO₄, NH₃ and H₂O. *Aip Conf Proc*, **534**, 111-114.

Kulmala, M., M. Dal Maso, J. M. Makela, L. Pirjola, M. Vakeva, P. Aalto, P. Miiikkulainen, K. Hameri ja C. D. O'Dowd, 2001: On the formation, growth and composition of nucleation mode particles. *Tellus B*, **53**, 479-490.

Kulmala, M., V. M. Kerminen, T. Anttila, A. Laaksonen ja C. D. O'Dowd, 2004a: Organic aerosol formation via sulphate cluster activation. *J Geophys Res-Atmos*, **109**.

Kulmala, M., H. Vehkamäki, T. Petaja, M. Dal Maso, A. Lauri, V. M. Kerminen, W. Birmili ja P. H. McMurry, 2004b: Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *J Aerosol Sci*, **35**, 143-176.

Kulmala, M. ja V. M. Kerminen, 2008: On the formation and growth of atmospheric nanoparticles. *Atmospheric Research*, **90**, 132-150.

Kulmala, M., T. Petäjä, T. Nieminen, M. Sipilä, H. E. Manninen, K. Lehtipalo, M. Dal Maso, P. P. Aalto, H. Junninen, P. Paasonen, I. Riipinen, K. E. J. Lehtinen, A. Laaksonen ja V.-M. Kerminen, 2012: Measurement of the nucleation of atmospheric aerosol particles. *Nat. Protocols*, **7**, 1651-1667.

Kulmala, M., J. Kontkanen, H. Junninen, K. Lehtipalo, H. E. Manninen, T. Nieminen,

T. Petaja, M. Sipila, S. Schobesberger, P. Rantala, A. Franchin, T. Jokinen, E. Jarvinen, M. Aijala, J. Kangasluoma, J. Hakala, P. P. Aalto, P. Paasonen, J. Mikkila, J. Vanhanen, J. Aalto, H. Hakola, U. Makkonen, T. Ruuskanen, R. L. Mauldin, J. Duplissy, H. Vehkamäki, J. Back, A. Kortelainen, I. Riipinen, T. Kurten, M. V. Johnston, J. N. Smith, M. Ehn, T. F. Mentel, K. E. J. Lehtinen, A. Laaksonen, V. M. Kerminen ja D. R. Worsnop, 2013: Direct Observations of Atmospheric Aerosol Nucleation. *Science*, **339**, 943-946.

Kürten, A., T. Jokinen, M. Simon, M. Sipila, N. Sarnela, H. Junninen, A. Adamov, J. Almeida, A. Amorim, F. Bianchi, M. Breitenlechner, J. Dommen, N. M. Donahue, J. Duplissy, S. Ehrhart, R. C. Flagan, A. Franchin, J. Hakala, A. Hansel, M. Heinritzi, M. Hutterli, J. Kangasluoma, J. Kirkby, A. Laaksonen, K. Lehtipalo, M. Leiminger, V. Makhmutov, S. Mathot, A. Onnela, T. Petaja, A. P. Praplan, F. Riccobono, M. P. Rissanen, L. Rondo, S. Schobesberger, J. H. Seinfeld, G. Steiner, A. Tome, J. Trostl, P. M. Winkler, C. Williamson, D. Wimmer, P. L. Ye, U. Baltensperger, K. S. Carslaw, M. Kulmala, D. R. Worsnop ja J. Curtius, 2014: Neutral molecular cluster formation of sulfuric acid-dimethylamine observed in real time under atmospheric conditions. *P Natl Acad Sci USA*, **111**, 15019-15024.

Kürten, A., F. Bianchi, J. Almeida, O. Kupiainen-Maatta, E. M. Dunne, J. Duplissy, C. Williamson, P. Barmet, M. Breitenlechner, J. Dommen, N. M. Donahue, R. C. Flagan, A. Franchin, H. Gordon, J. Hakala, A. Hansel, M. Heinritzi, L. Ickes, T. Jokinen, J. Kangasluoma, J. Kim, J. Kirkby, A. Kupc, K. Lehtipalo, M. Leiminger, V. Makhmutov, A. Onnela, I. K. Ortega, T. Petaja, A. P. Praplan, F. Riccobono, M. P. Rissanen, L. Rondo, R. Schnitzhofer, S. Schobesberger, J. N. Smith, G. Steiner, Y. Stozhkov, A. Tome, J. Trostl, G. Tsagkogeorgas, P. E. Wagner, D. Wimmer, P. L. Ye, U. Baltensperger, K. Carslaw, M. Kulmala ja J. Curtius, 2016: Experimental particle formation rates spanning tropospheric sulfuric acid and ammonia abundances, ion production rates, and temperatures. *J Geophys Res-Atmos*, **121**, 12377-12400.

Laakso, L., T. Petaja, K. E. J. Lehtinen, M. Kulmala, J. Paatero, U. Horrak, H. Tammet ja J. Joutsensaari, 2004: Ion production rate in a boreal forest based on ion, particle and radiation measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **4**, 1933-1943.

Lehtinen, K. E. J. ja M. Kulmala, 2003: A model for particle formation and growth in the atmosphere with molecular resolution in size. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **3**, 251-257.

Lelieveld, J., J. S. Evans, M. Fnais, D. Giannadaki ja A. Pozzer, 2015: The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature*, **525**, 367-+.

Leppä, J., T. Anttila, V. M. Kerminen, M. Kulmala ja K. E. J. Lehtinen, 2011: Atmospheric new particle formation: real and apparent growth of neutral and charged particles. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **11**, 4939-4955.

Levelt, P. F., G. H. J. Van den Oord, M. R. Dobber, A. Malkki, H. Visser, J. de Vries, P. Stammes, J. O. V. Lundell ja H. Saari, 2006: The Ozone Monitoring Instrument. *Ieee T Geosci Remote*, **44**, 1093-1101.

Lihavainen, H., M. A. Alghamdi, A. P. Hyvarinen, T. Hussein, V. Aaltonen, A. S. Abdelmaksoud, H. Al-Jeelani, M. Almazroui, F. M. Almeahmadi, F. M. Al Zawad, J. Hakala, M. Khoder, K. Neitola, T. Petaja, I. I. Shabbaj ja K. Hameri, 2016: Aerosols physical properties at Hada Al Sham, western Saudi Arabia. *Atmospheric Environment*, **135**, 109-117.

Lihavainen, H., M. A. Alghamdi, A. P. Hyvarinen, T. Hussein, K. Neitola, M. Khoder, A. S. Abdelmaksoud, H. Al-Jeelani, I. I. Shabbaj ja F. M. Almeahmadi, 2017: Aerosol optical properties at rural background area in Western Saudi Arabia. *Atmospheric Research*, **197**, 370-378.

Merikanto, J., D. V. Spracklen, G. W. Mann, S. J. Pickering ja K. S. Carslaw, 2009: Impact of nucleation on global CCN. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9**, 8601-8616.

Mirabel, P. ja J. L. Katz, 1974: Binary Homogeneous Nucleation as a Mechanism for Formation of Aerosols. *J Chem Phys*, **60**, 1138-1144.

Nie, W., A. J. Ding, T. Wang, V. M. Kerminen, C. George, L. K. Xue, W. X. Wang, Q. Z. Zhang, T. Petaja, X. M. Qi, X. M. Gao, X. F. Wang, X. Q. Yang, C. B. Fu ja M. Kulmala, 2014: Polluted dust promotes new particle formation and growth. *Sci Rep-Uk*, **4**.

Nieminen, T., T. Yli-Juuti, H. E. Manninen, T. Petaja, V. M. Kerminen ja M. Kulmala, 2015: Technical note: New particle formation event forecasts during PEGASOS-Zeppelin Northern mission 2013 in Hyytiälä, Finland. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **15**, 12385-12396.

Nieminen, T., V. M. Kerminen, T. Petäjä, P. P. Aalto, M. Arshinov, E. Asmi, U. Baltensperger, D. C. S. Beddows, J. P. Beukes, D. Collins, A. Ding, R. M. Harrison, B. Henzing, R. Hooda, M. Hu, U. Hörrak, N. Kivekäs, K. Komsaare, R. Krejci, A. Kristensson, L. Laakso, A. Laaksonen, W. R. Leitch, H. Lihavainen, N. Mihalopoulos, Z. Németh, W. Nie, C. O'Dowd, I. Salma, K. Sellegri, B. Svenningsson, E. Swietlicki, P. Tunved, V. Ulevicius, V. Vakkari, M. Vana, A. Wiedensohler, Z. Wu, A. Virtanen ja M. Kulmala, 2018: Global analysis of continental boundary layer new particle formation based on long-term measurements. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **2018**, 1-34.

Paasonen, P., T. Nieminen, E. Asmi, H. E. Manninen, T. Petaja, C. Plass-Dulmer, H. Flentje, W. Birmili, A. Wiedensohler, U. Horrak, A. Metzger, A. Hamed, A. Laaksonen, M. C. Facchini, V. M. Kerminen ja M. Kulmala, 2010: On the roles of sulphuric acid and low-volatility organic vapours in the initial steps of atmospheric new particle formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**, 11223-11242.

Ramanathan, V., P. J. Crutzen, J. T. Kiehl ja D. Rosenfeld, 2001: Atmosphere - Aerosols, climate, and the hydrological cycle. *Science*, **294**, 2119-2124.

Riccobono, F., S. Schobesberger, C. E. Scott, J. Dommen, I. K. Ortega, L. Rondo, J. Almeida, A. Amorim, F. Bianchi, M. Breitenlechner, A. David, A. Downard, E. M. Dunne, J. Duplissy, S. Ehrhart, R. C. Flagan, A. Franchin, A. Hansel, H. Junninen, M.

Kajos, H. Keskinen, A. Kupc, A. Kurten, A. N. Kvashin, A. Laaksonen, K. Lehtipalo, V. Makhmutov, S. Mathot, T. Nieminen, A. Onnela, T. Petaja, A. P. Praplan, F. D. Santos, S. Schallhart, J. H. Seinfeld, M. Sipila, D. V. Spracklen, Y. Stozhkov, F. Stratmann, A. Tome, G. Tsagkogeorgas, P. Vaattovaara, Y. Viisanen, A. Vrtala, P. E. Wagner, E. Weingartner, H. Wex, D. Wimmer, K. S. Carslaw, J. Curtius, N. M. Donahue, J. Kirkby, M. Kulmala, D. R. Worsnop ja U. Baltensperger, 2014: Oxidation Products of Biogenic Emissions Contribute to Nucleation of Atmospheric Particles. *Science*, **344**, 717-721.

Salma, I., Z. Németh, T. Weidinger, B. Kovács ja G. Kristóf, 2016: Measurement, growth types and shrinkage of newly formed aerosol particles at an urban research platform. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **16**, 7837-7851.

Schobesberger, S., H. Junninen, F. Bianchi, G. Lonn, M. Ehn, K. Lehtipalo, J. Dommen, S. Ehrhart, I. K. Ortega, A. Franchin, T. Nieminen, F. Riccobono, M. Hutterli, J. Duplissy, J. Almeida, A. Amorim, M. Breitenlechner, A. J. Downard, E. M. Dunne, R. C. Flagan, M. Kajos, H. Keskinen, J. Kirkby, A. Kupc, A. Kurten, T. Kurten, A. Laaksonen, S. Mathot, A. Onnela, A. P. Praplan, L. Rondo, F. D. Santos, S. Schallhart, R. Schnitzhofer, M. Sipila, A. Tome, G. Tsagkogeorgas, H. Vehkamäki, D. Wimmer, U. Baltensperger, K. S. Carslaw, J. Curtius, A. Hansel, T. Petaja, M. Kulmala, N. M. Donahue ja D. R. Worsnop, 2013: Molecular understanding of atmospheric particle formation from sulfuric acid and large oxidized organic molecules. *P Natl Acad Sci USA*, **110**, 17223-17228.

Seibert, P. ja A. Frank, 2004: Source-receptor matrix calculation with a Lagrangian particle dispersion model in backward mode. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **4**, 51-63.

Seidel, D. J., Y. H. Zhang, A. Beljaars, J. C. Golaz, A. R. Jacobson ja B. Medeiros, 2012: Climatology of the planetary boundary layer over the continental United States and Europe. *J Geophys Res-Atmos*, **117**.

Seinfeld, J. H. ja S. N. Pandis, 1998: *Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change*. Wiley, New York, 1326 pp.

Seinfeld, J. H. ja S. N. Pandis, 2006: *Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change*. 2nd ed. Wiley, Hoboken, 1203 pp.

Sipilä, M., N. Sarnela, T. Jokinen, H. Henschel, H. Junninen, J. Kontkanen, S. Richters, J. Kangasluoma, A. Franchin, O. Perakyla, M. P. Rissanen, M. Ehn, H. Vehkamäki, T. Kurten, T. Berndt, T. Petaja, D. Worsnop, D. Ceburnis, V. M. Kerminen, M. Kulmala ja C. O'Dowd, 2016: Molecular-scale evidence of aerosol particle formation via sequential addition of HIO₃. *Nature*, **537**, 532-534.

Skrabalova, L., 2015: Shrinkage of Newly Formed Particles in an Urban Environment. *Aerosol and Air Quality Research*, **15**.

Stocker, T. F., D. Qin, G.-K. Plattner, L. V. Alexander, S. K. Allen, N. L. Bindoff, F.-M. Bréon, J. A. Church, U. Cubasch, S. Emori, P. Forster, P. Friedlingstein, N. Gillett, J. M. Gregory, D. L. Hartmann, E. Jansen, B. Kirtman, R. Knutti, K. Krishna Kumar,

P. Lemke, J. Marotzke, V. Masson-Delmotte, G. A. Meehl, I. I. Mokhov, S. Piao, V. Ramaswamy, D. Randall, M. Rhein, M. Rojas, C. Sabine, D. Shindell, L. D. Talley, D. G. Vaughan ja S.-P. Xie, 2013: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

Stohl, A., C. Forster, A. Frank, P. Seibert ja G. Wotawa, 2005: Technical note: The Lagrangian particle dispersion model FLEXPART version 6.2. *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 2461-2474.

Troen, I. ja L. Mahrt, 1986: A Simple-Model of the Atmospheric Boundary-Layer - Sensitivity to Surface Evaporation. *Bound-Lay Meteorol*, **37**, 129-148.

Tröstl, J., W. K. Chuang, H. Gordon, M. Heinritzi, C. Yan, U. Molteni, L. Ahlm, C. Frege, F. Bianchi, R. Wagner, M. Simon, K. Lehtipalo, C. Williamson, J. S. Craven, J. Duplissy, A. Adamov, J. Almeida, A. K. Bernhammer, M. Breitenlechner, S. Brilke, A. Dias, S. Ehrhart, R. C. Flagan, A. Franchin, C. Fuchs, R. Guida, M. Gysel, A. Hansel, C. R. Hoyle, T. Jokinen, H. Junninen, J. Kangasluoma, H. Keskinen, J. Kim, M. Krapf, A. Kurten, A. Laaksonen, M. Lawler, M. Leiminger, S. Mathot, O. Mohler, T. Nieminen, A. Onnela, T. Petaja, F. M. Piel, P. Miettinen, M. P. Rissanen, L. Rondo, N. Sarnela, S. Schobesberger, K. Sengupta, M. Sipila, J. N. Smith, G. Steiner, A. Tome, A. Virtanen, A. C. Wagner, E. Weingartner, D. Wimmer, P. M. Winkler, P. Ye, K. S. Carslaw, J. Curtius, J. Dommen, J. Kirkby, M. Kulmala, I. Riipinen, D. R. Worsnop, N. M. Donahue ja U. Baltensperger, 2016: The role of low-volatility organic compounds in initial particle growth in the atmosphere. *Nature*, **533**, 527-531.

Usher, C. R., A. E. Michel ja V. H. Grassian, 2003: Reactions on mineral dust. *Chem Rev*, **103**, 4883-4939.

Vaida, V., 2011: Perspective: Water cluster mediated atmospheric chemistry. *J Chem Phys*, **135**.

Vakkari, V., P. Tiitta, K. Jaars, P. Croteau, J. P. Beukes, M. Josipovic, V. M. Kerminen, M. Kulmala, A. D. Venter, P. G. van Zyl, D. R. Worsnop ja L. Laakso, 2015: Reevaluating the contribution of sulfuric acid and the origin of organic compounds in atmospheric nanoparticle growth. *Geophys Res Lett*, **42**, 10486-10493.

Wang, L., A. F. Khalizov, J. Zheng, W. Xu, Y. Ma, V. Lal ja R. Y. Zhang, 2010: Atmospheric nanoparticles formed from heterogeneous reactions of organics. *Nat Geosci*, **3**, 238-242.

Wang, Z. B., Z. J. Wu, D. L. Yue, D. J. Shang, S. Guo, J. Y. Sun, A. J. Ding, L. Wang, J. K. Jiang, H. Guo, J. Gao, H. C. Cheung, L. Morawska, M. Keywood ja M. Hu, 2017: New particle formation in China: Current knowledge and further directions. *Sci Total Environ*, **577**, 258-266.

Vanhanen, J., J. Mikkila, K. Lehtipalo, M. Sipila, H. E. Manninen, E. Siivola, T. Petaja ja M. Kulmala, 2011: Particle Size Magnifier for Nano-CN Detection. *Aerosol Science and Technology*, **45**, 533-542.

Wilson, J., D. Imre, J. Beranek, M. Shrivastava ja A. Zelenyuk, 2015: Evaporation Kinetics of Laboratory-Generated Secondary Organic Aerosols at Elevated Relative Humidity. *Environ Sci Technol*, **49**, 243-249.

Väänänen, R., R. Krejci, H. E. Manninen, A. Manninen, J. Lampilahti, S. Buenrostro Mazon, T. Nieminen, T. Yli-Juuti, J. Kontkanen, A. Asmi, P. P. Aalto, P. Keronen, T. Pohja, E. O'Connor, V. M. Kerminen, T. Petäjä ja M. Kulmala, 2016: Vertical and horizontal variation of aerosol number size distribution in the boreal environment. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **2016**, 1-43.

Xie, Y. N., A. J. Ding, W. Nie, H. T. Mao, X. M. Qi, X. Huang, Z. Xu, V. M. Kerminen, T. Petaja, X. G. Chi, A. Virkkula, M. Boy, L. K. Xue, J. Guo, J. N. Sun, X. Q. Yang, M. Kulmala ja C. B. Fu, 2015: Enhanced sulfate formation by nitrogen dioxide: Implications from in situ observations at the SORPES station. *J Geophys Res-Atmos*, **120**, 12679-12694.

Yao, X., M. Y. Choi, N. T. Lau, A. P. S. Lau, C. K. Chan ja M. Fang, 2010: Growth and Shrinkage of New Particles in the Atmosphere in Hong Kong. *Aerosol Science and Technology*, **44**, 639-650.

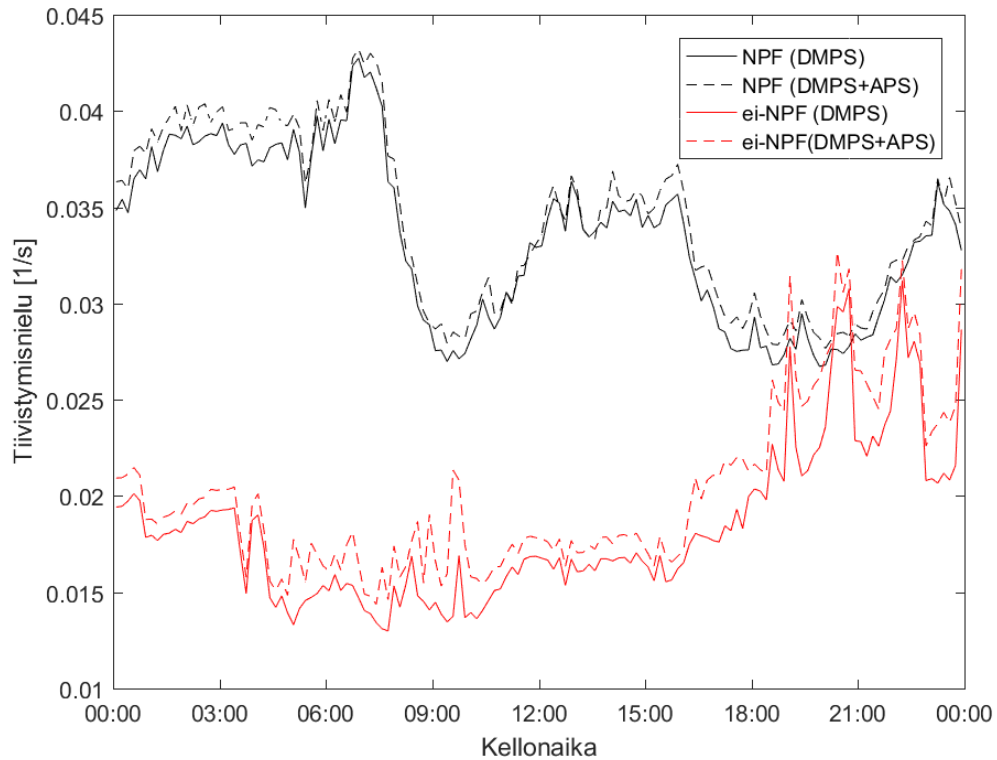
Yli-Juuti, T., T. Nieminen, A. Hirsikko, P. P. Aalto, E. Asmi, U. Horrak, H. E. Manninen, J. Patokoski, M. Dal Maso, T. Petaja, J. Rinne, M. Kulmala ja I. Riipinen, 2011: Growth rates of nucleation mode particles in Hyytiälä during 2003-2009: variation with particle size, season, data analysis method and ambient conditions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **11**, 12865-12886.

Young, L. H., S. H. Lee, V. P. Kanawade, T. C. Hsiao, Y. L. Lee, B. F. Hwang, Y. J. Liou, H. T. Hsu ja P. J. Tsai, 2013: New particle growth and shrinkage observed in subtropical environments. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **13**, 547-564.

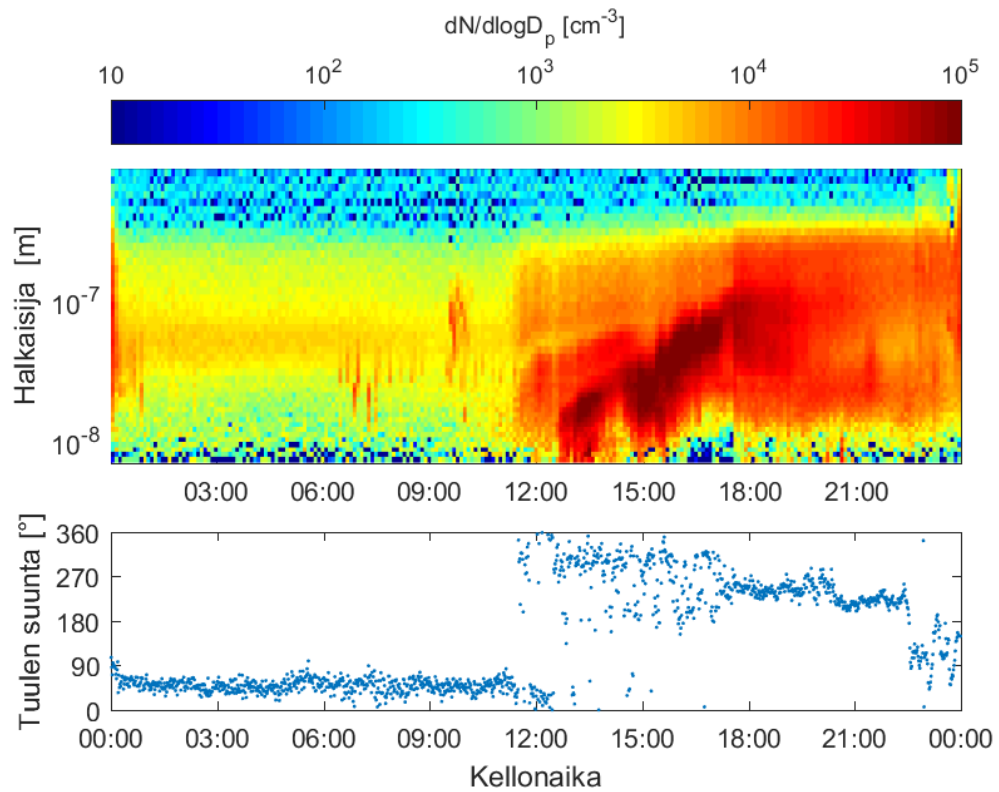
Yu, F. Q. ja R. P. Turco, 2000: Ultrafine aerosol formation via ion-mediated nucleation. *Geophys Res Lett*, **27**, 883-886.

Zhang, J., Z. Chen, Y. Lu, H. Gui, J. Liu, J. Wang, T. Yu ja Y. Cheng, 2016: Observations of New Particle Formation, Subsequent Growth and Shrinkage during Summertime in Beijing. *Aerosol and Air Quality Research*, **16**, 1591-1602.

TÄYDENTÄVÄ MATERIAALI



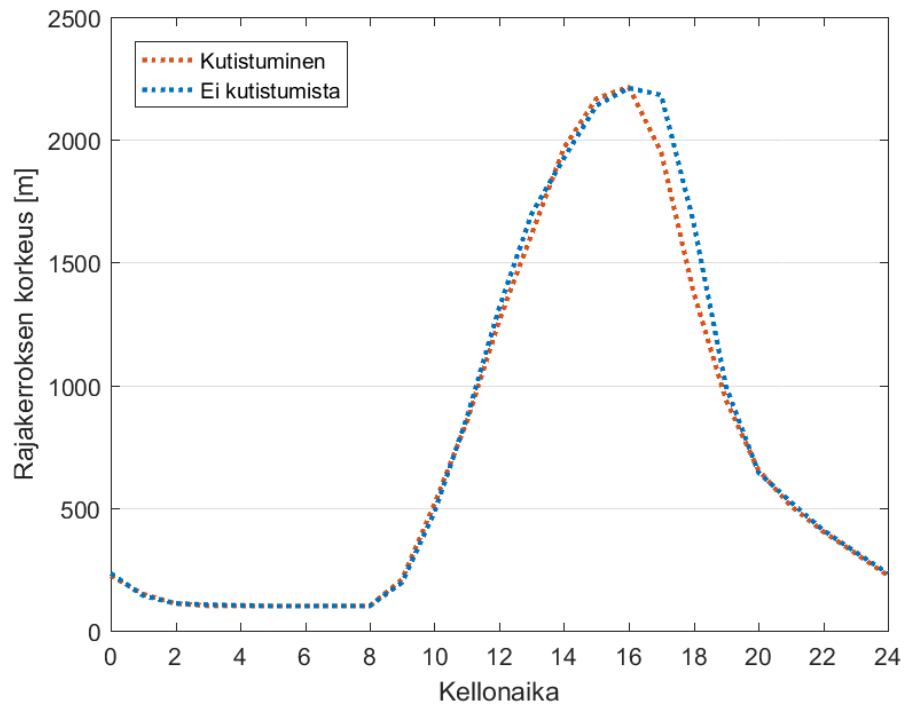
Kuva T1. Tiivistymisnielel NPF- (musta) ja ei-NPF-päivinä (punainen). Yhtenäisellä viivalla esitetyssä datassa tiivistymisnielel on laskettu ainoastaan DMPS-dataa käyttäen, kun taas katkoviivalla esitetyssä datassa laskennassa on huomioitu APS:n mittaamien suurempien hiukkasten vaikutus. Tiivistymisnielel laskettiin suoraan APS-datan kokojakaumasta käyttämättä DMPS:n ja APS:n mittaamien halkaisijoiden yhdistävää muunnoskerrointa. Aalto et al. (2001) mainitsee parhaan yhteensopivuuden DMPS:n ja APS:n halkaisijoiden välillä, kun APS:n halkaisijat jaetaan hiukkasten arvioidun tiheyden neliöjuurella (artikkelin tapauksessa $\sqrt{1,9}$:llä). Näin tekemällä APS:stä laskettu CS olisi vieläkin pienempi. Tämä muunnos koski toki Hyttiälässä tehtyjä mittauksia ja erilaisten hiukkasten kohdalla myöskin muunnoskerroimet ovat oletettavasti erilaiset.



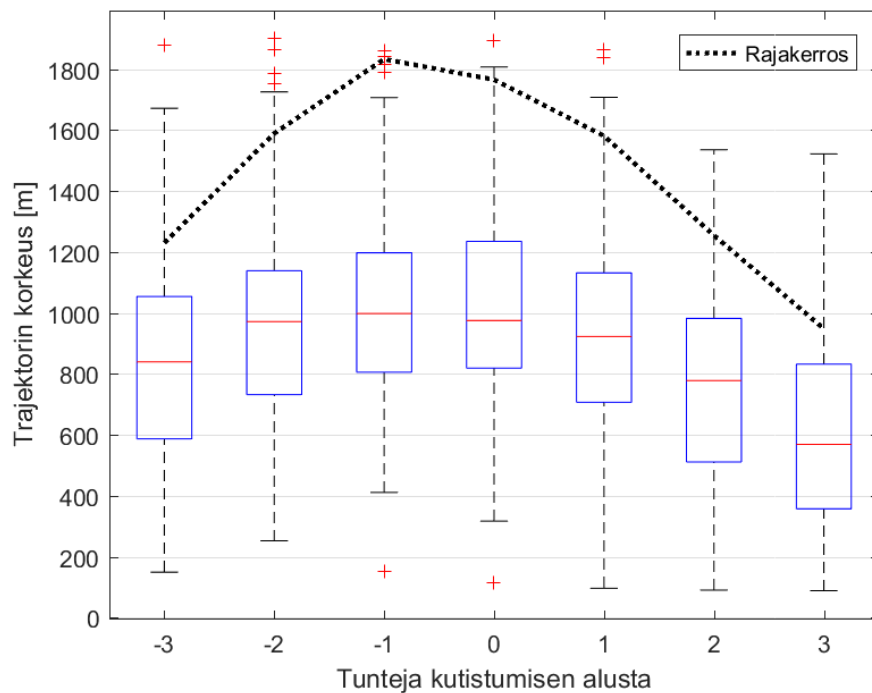
Kuva T2. Esimerkkitapaus tilanteesta, jossa NPF-tapahtuman myöhäinen alkuajankohta selittyy tuulen myöhäisellä kääntymisellä (Hada Al Sham, 5. helmikuuta 2013).

Taulukko T1. Mann–Whitneyn U-testillä saadut tulokset lämpötilojen ja tuulen nopeuksien jakaumien (mediaanien) poikkeavuudesta kutistuvien ja ei-kutistuvien päivien välillä, erikseen kesä- (huhti-syyskuu) ja talvikuukausille (loka-maaliskuu). Lämpötilojen kohdalla mediaaneissa ei havaittu tilastollisesti merkittäviä eroja (p -arvo $> 0,05$) suuntaan tai toiseen (kaksipuolinen testi). Sen sijaan tuulen nopeuksien nähdään olevan suurempia (yksipuolinen testi) kutistuvina kuin ei-kutistuvina NPF-päivinä tilastollisesti merkittäväällä tasolla (p -arvo $< 0,05$).

p-arvo	Lämpötila		Tuulen nopeus	
	Talvi	Kesä	Talvi	Kesä
	0,36	0,18	8,1E-08	9,9E-03



Kuva T3. ECMWF:n operatiivisesta ennusteesta saadun rajakerroksen korkeuden mediaani kutistuvina ja ei-kutistuvina NPF-päivinä.



Kuva T4. 1 tunti ajassa taaksepäin laskettujen trajektorien korkeus (laatikot) sekä rajakerroksen korkeus (musta katkoviiva) 3 tunnille kutistumisen alkuaikajankohtaa ennen ja jälkeen kutistuvina NPF-päivinä.