



Pro gradu -tutkielma
Fysiikka

Ilmastomallin kyky ennustaa pienhiukkaspitoisuuksia ja eroavaisuuksien selittävät tekijät

Maija Peltola

10.8.2018

Ohjaajat: FT, Dos. Pauli Paasonen
Tutk. prof. Risto Makkonen
Tarkastajat: Prof. Markku Kulmala
Prof. Veli-Matti Kerminen

HELSINGIN YLIOPISTO
MATEMAATTIS-LUONNONTIETEELLINEN TIEDEKUNTA

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 Fysiikka	
Tekijä – Författare – Author Maija Peltola			
Työn nimi – Arbetets titel – Title Ilmastomallin kyky ennustaa pienhiukkaspitoisuuksia ja eroavaisuuksien selittävät tekijät			
Työn laji – Arbetets art – Level Pro gradu -tutkielma	Aika – Datum – Month and year Elokuu 2018	Sivumäärä – Sidoantal – Number of pages 68 s.	
Tiivistelmä – Referat – Abstract <p>Tässä työssä tutkitaan, kuinka hyvin ilmastomalli ennustaa pienhiukkasten lukumääräpitoisuuksia ja etsitään syitä pitoisuuksien väärinarvioinnille. Työ on toteutettu vertailemalla aerosoli-ilmastomalli ECHAM-HAM:lla mallinnettuja hiukkaspitoisuuksia 31 eri paikassa ympäri maailmaa mitattuihin hiukkaspitoisuuksiin. Mallista on hyödynnetty kolmea eri versiota, jotka poikkeavat toisistaan siinä, miten aerosolihiukkasten kokojakaumaa ja antropogeenisiä päästöjä kuvataan. Lukumääräpitoisuuksien eroja on tarkasteltu eri kokoluokissa ja eri vuodenaikoina. Työssä on keskitytty erityisesti hiukkasiin, joiden halkaisijat ovat yli 50 tai 100 nm, sillä nämä ovat ilmaston kannalta erityisen mielenkiintoisia kokoja. Lisäksi työssä on tutkittu hiukkasten kemiallisen koostumuksen ja antropogeenisten päästöjen vaikutusta päästöjen ennustamiseen. Hyytiälän mittausasemalle on tehty työssä myös tarkempi analyysi, jossa yhtä malliajoista vertaillaan hiukkasten mitattuun kemialliseen koostumukseen ja hiukkasten halkaisijoitteen kasvunopeuksiin.</p> <p>Työssä havaittiin, että mallin kyky arvioida hiukkaspitoisuuksia riippuu paljon käytetystä malliajosta. Käytettäessä hiukkasten kokojakauman kuvaamiseen sektionaalista SALSA-modulia pitoisuuksia yliarvioidaan usein, mutta pitoisuudet olivat keskimäärin lähempänä mittauksia kuin muilla malliajoilla. Modaalisella M7-modulilla hiukkaspitoisuuksia aliarvioitiin lähes kaikille paikoille selvästi. Aliarviointi oli pahinta syrjäisille pohjoisille paikoille. Sekä tästä että kemiallisen koostumuksen vertailusta voidaan päätellä, että antropogeeniset päästöt dominoivat mallissa hiukkaspitoisuuksia liikaa syrjäisillä mittauspaikoilla eikä biogeenisistä lähteistä tulevia uusia hiukkasia muodostu ja kasva yhtä paljon kuin todellisuudessa. Talvisaikaan pitoisuuksien aliarviointia selittää myös se, että mallin antropogeeniset päästöt ovat vakioita ympäri vuoden eikä esimerkiksi lämmityspäästöjen nousua talvella huomioida. Vertailtaessa kaikkien paikkojen lukumääräbiaksia antropogeenisiin päästöihin nähtiin, että pitoisuuksia aliarvioidaan enemmän silloin, kun antropogeeniset päästöt ovat matalia ja yliarvioidaan enemmän silloin, kun antropogeeniset päästöt ovat korkeita. Tämä vahvistaa havaintoa siitä, että antropogeeniset päästöt dominoivat hiukkaspitoisuuksia liikaa. Toinen mielenkiintoinen asia, joka tässä tarkastelussa havaittiin, on se, että kun antropogeenisten haihtuvien orgaanisten yhdisteiden päästöt ovat korkeita suhteessa mustan hiilen päästöihin, hiukkaspitoisuuksia aliarvioidaan enemmän kuin jos näiden päästöjen suhde on matala. Näiden yhdisteiden huomiotta jättäminen hiukkasmuodostuksessa saattaa siis olla yksi pitoisuuksien aliarviontia selittävä tekijä.</p> <p>Tulevaisuudessa analyysiä olisi hyvä jatkaa muun muassa tekemällä tarkempi analyysi Hyytiälän lisäksi myös muille mittauspaikoille. Samalla tarkemmassa analyysissä kannattaisi hyödyntää kaikkia malliajoja. Jotta analyysi voidaan tehdä tarkemmalla tasolla, malli- ja mittausdataa pitäisi olla saatavilla samoilta vuosilta. Vertailun hyödyn maksimoimiseksi käytettyjen mittauspaikkojen pitäisi edustaa ympäristöään hyvin ja hiukkasten kokojakaumaa kannattaisi mitata mahdollisimman laajalla kokovälillä vähintään vuoden ajan. Malleja puolestaan pitäisi ajaa mukautetulla meteorologialla vuosille, joilta mittausdataa on saatavilla.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Aerosolihiukkaset, ilmastomallinnus			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			

Sisällysluettelo

1	Johdanto	1
2	Teoria	3
2.1	Primääriset hiukkaspäästöt	3
2.2	Sekundäärisen aerosolin muodostuminen	4
2.2.1	Hiukkasia muodostavien höyryjen lähteet ja kemia	4
2.2.2	Uusien hiukkasten muodostuminen ilmakehässä	5
2.2.3	Hiukkasten kasvu höyryjen tiivistymisellä	6
2.3	Hiukkasten lukumäärää vähentävät prosessit	7
2.4	Meteorologisten olosuhteiden vaikutus hiukkaspitoisuuksiin	8
2.5	Ilmastomallien rajoitteet	8
3	Menetelmät	9
3.1	Mittausasemat	9
3.2	Mittaukset	14
3.3	Antropogeenisten päästöjen arviointi	16
3.4	Aerosoli-ilmastomallin toiminta ja päästöjen mallintaminen	16
3.4.1	Aerosolihiukkasten kuvaaminen mallissa	17
3.4.2	Antropogeenisten hiukkaspäästöjen kuvaaminen mallissa	19
3.5	Mallin vertaaminen mittauksiin	19
4	Tulokset	20
4.1	Mallin kyky ennustaa hiukkaspitoisuuksia	20
4.1.1	Vuodenajan vaikutus	23
4.1.2	Kokoluokan vaikutus	26
4.2	Meteorologian vaikutus	28
4.3	Hiukkasten kemiallinen koostumus mallissa	34
4.4	Vertailu mitattuihin suureisiin Hyytiälälle	38
4.4.1	Hiukkaspitoisuudet	38
4.4.2	Lämpötilan vaikutus	40
4.4.3	Kemiallinen koostumus	42
4.4.4	Kasvunopeusvertailu	49
4.5	Antropogeenisten päästöjen vaikutus hiukkasbiakseen	52
4.5.1	Päästöjen ja niiden suhteen vaikutus hiukkasten lukumääräbiakseen	53
4.5.2	Päästöjen vaikutus eri kokoluokkissa	56
4.5.3	Päästöjen lähteiden vaikutus	57
5	Yhteenveto ja johtopäätökset	59

1 Johdanto

Ilmakehän pienhiukkaset tappavat vuosittain yli neljä miljoonaa ihmistä (Cohen et al. 2017). Vakavien terveysvaikutusten lisäksi nämä aerosolihiukkasiksiin kutsutut pienhiukkaset vaikuttavat ilmastoon ja niiden ilmastovaikutukset ovatkin tällä hetkellä suurin yksittäinen epävarmuustekijä ilmasto-ennustettaessa (Stocker et al. 2013). Muuttuvan ilmaston ennustamiseksi on siis tärkeää saada lisää tietoa siitä, miten aerosolihiukkaset vuorovaikuttavat ilmaston kanssa. Samalla on muistettava, että hiukkasten terveysvaikutusten takia paineet vähentää ihmisten tuottamien pienhiukkasten määriä ovat selvät. Jos vain hiukkaspäästöt vähentyvät, mutta kasvihuonekaasujen päästöt kasvavat, ilmaston lämpeneminen kuitenkin kiihtyy entisestään (Arneeth et al. 2009). On siis oltava varovainen siinä, miten ihmisen päästöjä rajoitetaan ja huomioitava päästöjen vaikutus samanaikaisesti sekä ilmanlaatuun että ilmastoon.

Aerosolihiukkasten ilmastovaikutukset ovat monimutkaisia ja riippuvat useista tekijöistä. Tyypillisesti hiukkasten ilmastovaikutukset jaetaan kahteen luokkaan: suoriin ja epäsuoriin vaikutuksiin. Suorilla vaikutuksilla viitataan hiukkasten kykyyn heijastaa ja absorboida säteilyä. Suurin osa aerosolihiukkasista on optisilta ominaisuuksiltaan sellaisia, että ne heijastavat auringonvaloa ja siten viilentävät ilmasto-olosuhteita. Poikkeuksen tähän tekee kuitenkin valo tehokkaasti absorboiva musta hiili, jonka on arvioitu olevan hiilidioksidin jälkeen toiseksi merkittävin ihmisten tuottama ilmasto-olosuhteita lämmittävä päästö (Bond et al. 2013).

Hiukkasten epäsuoralla ilmastovaikutuksella viitataan hiukkasten kykyyn toimia pilvien tiivistymisytiminä (cloud condensation nuclei, CCN) ja jäänukleaatioytiminä (ice nuclei, IN). Toimimalla pilvien tiivistymisytiminä aerosolihiukkaset voivat vaikuttaa pilvien optisiin ominaisuuksiin sekä siihen, millaisissa olosuhteissa pilviä muodostuu ja kuinka pitkään pilvet elävät ja kuinka todennäköisesti ne satavat (Stocker et al. 2013). Pilvet puolestaan ovat merkittävässä osassa maan säteilytasapainossa ja voivat olosuhteista riippuen sekä viilentää että lämmittää ilmasto-olosuhteita. Hiukkasten kykyyn toimia CCN:nä vaikuttaa sekä hiukkasten koko että sen kemiallinen koostumus. Vaikka joissain erikoistilanteissa myös alle 50 nm hiukkaset voivat vaikuttaa pilvien kehitykseen (esim. Fan et al. 2018) ja olla siten ilmaston kannalta mielenkiintoisia, tärkeämpiä ovat yli 50 ja 100 nm hiukkaset. Olosuhteista riippuen nämä ovat kokoja, joilla hiukkaset voivat tyypillisesti aktivoitua pilvipisaroiden tiivistymisytimiksi (Kerminen et al. 2012).

Suoran ja epäsuoran vaikutuksen lisäksi aerosolit vaikuttavat ilmastoon muuttamalla maanpinnan heijastavuutta. Jos esimerkiksi lumen tai jään päälle asettuu valoa absorboivia aerosolihiukkasia, pinta ei enää pysty heijastamaan valoa yhtä tehokkaasti kuin puhtaana. Tällä on lämmittävä vaikutus ilmastoon, sillä tällöin suurempi osa Auringon säteilyenergiasta imeytyy lumeen tai jäähän ja se sulaa nopeammin paljastaen altaan lisää valoa absorboivaa maata tai vettä (esim. Z. Wang et al. 2011).

Ilmaston kannalta on siis olennaista osata mallintaa aerosolihiukkasten käyttäytymistä mahdollisimman tarkasti. Mutta miksi niiden mallintaminen on niin monimutkaista, että kyseessä on yksi suurimmista epävarmuuksista ilmasto-ennustettaessa? Ensinnäkin, hiukkasten koko voi vaihdella useita kertaluokkia nanometreistä satoihin mikrometreihin. Toiseksi, hiukkasten pitoisuuksia ja kokojakaumaa muokkaavat lukemattomat eri lähteet ja prosessit. Hiukkasten kemiallinen koostumus on siis myös hyvin vaihtelevaa ja hiukkasista onkin löydetty kymmeniä tuhansia eri kemiallisia yhdisteitä (esim. Y. Li et al. 2016). Tämä tarkoittaa, että kaikkia aerosolihiukkasiin liittyviä prosesseja ei vielä täysin tunneta ja vaikka tunnettaisiinkin, niiden tarkka kuvaaminen ilmastomallissa olisi laskennallisesti mahdotonta. Malleissa on siis tehtävä paljon yksinkertaistuksia.

Jotta tiedettäisiin paremmin, mitä kaikkea malleissa on huomioitava, käydään seuraavaksi lyhyesti läpi hiukkasten tyypillisiä lähteitä. Hiukkasia voi tulla ilmakehään sekä luonnollisista prosesseista että ihmisen toiminnan seurauksena. Muodostumistapansa perusteella hiukkaset voidaan jakaa myös primäärisiin ja sekundäärisiin hiukkasiin. Primääriset hiukkaset tulevat lähteestään suoraan ilmakehään. Primäärisiä hiukkasia voivat olla esimerkiksi tuulen ilmaan nos-

tama hiekkapöly ja merisuola sekä epäpuhtaan palamisen seurauksena syntyvät nokihiukkaset. Sekundääristä aerosolia on puolestaan ilmakehässä kaasuista muodostuva aerosoli. Sekundääristä aerosolia voi muodostua joko jo ilmakehässä olevien primäärysten tai sekundäärysten hiukkasten pinnalle tai sitten ilmakehässä voi muodostua kokonaan uusia hiukkasia. Uusien hiukkasten muodostumista voi tapahtua esimerkiksi, kun ilmakehässä olevat haihtuvat orgaaniset yhdisteet (volatile organic compound, VOC) hapettuvat ja alkavat muodostaa molekyyliklustereita, jotka voivat kasvaa isompiin kokoihin, kun niihin tiivistyy höyryjä. Hiukkasten muodostuminen ilmakehässä on hyvin yleistä ja sitä havaitaan monissa erilaisissa ympäristöissä ympäri maailmaa (Kulmala et al. 2004; Nieminen et al. 2018). Kyseessä on yleensä alueellinen ilmiö, jota havaitaan satojen kilometrien alueella (Hussein et al. 2009). Mallinnustutkimuksissa on havaittu, että uusien hiukkasten muodostuminen ja kasvu ilmakehän höyryistä voi tuottaa jopa yli puolet CCN-kokoisista hiukkasista (Merikanto et al. 2009; Gordon et al. 2017). Hiukkasia muodostavien höyryjen lähteet voivat olla sekä luonnollisia että ihmisen aiheuttamia, eli antropogeenisiä. Höyryjen lähteet vaihtelevat paljon ympäristöstä riippuen, eikä kaikkia hiukkasmuodostukseen vaikuttavia höyryjä ja prosesseja tunneta vielä täysin.

Koska aerosoleihin vaikuttavat prosessit ovat monimutkaisia ja osittain tuntemattomia, ilmastomalleissa joudutaan välillä tekemään karkeitakin yksinkertaistuksia. Koska yksinkertaistukset ovat välttämättömiä, on mielenkiintoista tutkia, kuinka pahasti malleissa tehtävät yksinkertaistukset vääristävät mallin tuloksia. Tässä työssä tutkitaan, kuinka hyvin aerosoliilmastomalli ECHAM-HAM ennustaa aerosolihiukkasten lukumääräpitoisuuksia vertaamalla mallin pitoisuuksia ympäri maailmaa mittattuihin hiukkaspitoisuuksiin. Pitoisuuksien eroja tarkastellaan eri kokoluokissa ja eri vuodenaikoina. Työssä keskitytään halkaisijaltaan yli 50 ja 100 nm kokoihin hiukkasiin, sillä, kuten aikaisemmin todettiin, nämä ovat ilmaston kannalta merkittävimpiä kokoja. Lisäksi tutkitaan hiukkasten kemiallisen koostumuksen, hiukkasten halkaisijoiden kasvunopeuksien ja antropogeenisten päästöjen vaikutusta siihen kuinka hyvin hiukkaspitoisuuksia ennustetaan ja pyritään löytämään mallin suurimpia heikkouksia. Tiedetään, että tässä työssä käytetty malli ei huomio kaikkia mahdollisia aerosolien muodostumiseen ja kokojakaumaan vaikuttavia prosesseja, kuten hiukkasfaasin kemiallisia reaktioita, nitraattiaerosoleja ja antropogeenisten höyryjen vaikutusta sekundääriseen aerosolin muodostumiseen. Vertailemalla sitä, kuinka hyvin hiukkaspitoisuudet vastaavat totuutta, eri suureisiin, voidaan saada kuva siitä, kuinka suuria väärinarviointeja eri puuttuvat prosessit aiheuttavat.

Eri muuttujien vaikutuksen tarkastelun lisäksi työssä hyödynnetään kolmea eri mallikonfiguraatioita, sillä näin päästään käsiksi siihen, miten erilaiset yksinkertaistukset vaikuttavat mallin tuloksiin. Mallikonfiguraatiot eroavat toisistaan siinä, miten ihmisen aiheuttamia hiukkaspäästöjä ja hiukkasten kokojakaumaa kuvataan. Hiukkasten kokojakauman kuvaaminen on erityisen tärkeää, sillä uusien hiukkasten muodostuminen ja kasvu nostaa hiukkasten lukumääräpitoisuuksia merkittävästi ja se miten kokojakaumaa kuvataan, vaikuttaa siihen, kuinka tarkasti näitä prosesseja voidaan kuvata. Ihmisten aiheuttamien päästöjen esittämisen vaikutus puolestaan on tärkeä tietää, jotta tulevaisuudessa tiedettäisiin tarkemmin, miten päästöjen säätely vaikuttaa ilmastoon ja ilmanlaatuun. Esimerkiksi Leen et al. (2013) mukaan ilmastomalleissa päästöjen kuvantamien on saastuneilla alueilla suurin epävarmuustekijä, mutta syrjäisillä alueilla aerosoliprosessien epävarmuudet ovat merkittävämpiä.

Tämän työn tavoitteena on tutkia, kuinka hyvin ilmastomallit ennustavat ilmaston kannalta olennaisen kokoisten pienhiukkasten pitoisuuksia. Lisäksi halutaan löytää syitä pitoisuuksien väärinarvioinnille, jotta mallia voitaisiin tulevaisuudessa parantaa. Jos saadaan selville, mitkä prosessit aiheuttavat hiukkaspitoisuuksien väärinarviointia, voidaan löytää uusia keinoja hillitä sekä ilmastonmuutosta että ilmanlaatuongelmia.

2 Teoria

Tässä kappaleessa käydään läpi aerosolihiukkasten tyypillisimmät lähteet sekä hiukkasten pitoisuuksiin ja kokojakaumaan vaikuttavat prosessit. Ensin tarkastellaan primääristen hiukkasten lähteitä ja sitten hiukkasten muodostumista ilmakehässä ja hiukkasten kokojakaumaa muokkavia prosesseja. Sitten annetaan perustietoja sääolosuhteiden vaikutuksesta hiukkaspitoisuuksiin. Lopuksi keskustellaan ilmastomallien rajoitteista, eli siitä, kuinka hyvin mallin voidaan olettaa ennustavan hiukkasten lukumääräpitoisuuksia.

Ennen kuin mennään syvemmälle tähän kappaleeseen, on hyvä olla selvillä aerosolihiukkasten kokoluokista käytetyistä termeistä, sillä niitä käytetään työn tekstissä paljon. Aerosolihiukkaset voidaan jakaa kokonsa puolesta viiteen eri moodiin. Kaikkein pienimmät, alle 3 nm hiukkaset kuuluvat klusterimoodiin, sillä tässä kokoluokassa on yleensä kyse molekyyliklustereista. Nukleaatiomoodissa olevat hiukkaset (halkaisijat 3–25 nm) ovat nimensä mukaisesti yleensä muodostuneet ilmakehässä höyryistä nukleaatiolla. Aitken- ja akkumulaatiomoodissa (halkaisijat 25–100 nm ja 100–1000 nm) on sekä nukleaatiomoodista höyryjen tiivistymisellä kasvaneita hiukkasia, että suoraan ilmakehään hiukkasina tulleita primäärisiä hiukkasia. Tätä suuremmat hiukkaset ovat karkeita hiukkasia. Huomaa, että työssä hyödynnettyssä ilmastomallissa nukleaatiomoodin ja Aitken-moodin raja on 10 nm, eli hieman matalampi kuin mitä tekstissä käytetään.

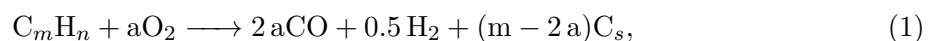
2.1 Primääriset hiukkaspäästöt

Primäärisiin hiukkasiin lasketaan tässä työssä suoraan lähteestään hiukkasfaasissa tulevat hiukkaset, sekä hiukkaset, jotka muodostuvat höyryistä välittömästi, kun höyryt pääsevät sekoittumaan ilmakehään. Tämä lähestymistapa on valittu, koska näin oon päätetty myös työssä hyödynnetyn mallin hiukkaspäästöissä (Paasonen et al. 2016). Primäärisiä hiukkasia voi tulla ilmakehään monista hyvin erilaisista lähteistä. Luonnollisesti primäärisiä hiukkasia syntyy esimerkiksi, kun tuuli nostattaa maasta pölyä ja merestä merisuolahiukkasia. Lisäksi kasvillisuudesta tulee ilmaan siitepölyhiukkasia, maastopaloista nokea ja tulivuoren purkauksista sulfaatteja. Ihmisen toiminta aiheuttaa primäärisiä päästöjä esimerkiksi kotitalouksien, liikenteen ja teollisuuden polttoprosesseissa. Lisäksi päästöjä aiheutuu muunmuassa maanviljelystä ja jätteiden käsittelystä. Ihmisten päästöjen mukana tulee ilmakehään muun muassa mustaa ja orgaanista hilttä, sulfaatteja, ammoniakkia sekä amiineja.

Hiekkapölyn päästöjä voidaan kuvata malleissa tuulen nopeuden ja hydrologisten parametrien funktiona (Stier et al. 2005). Myös primääriset merisuolapäästöt riippuvat ilmastomalleissa usein pelkästä tuulenopeudesta, joskin joissain tutkimuksissa on osoitettu, että myös meriveden lämpötilalla ja kemiallisella koostumuksella on vaikutus merisuolapäästöihin (Salter et al. 2015; Forestieri et al. 2018).

Musta hiili on ilmaston kannalta yksi merkittävimmistä ihmisen tuottamista päästöistä (Bond et al. 2013) ja urbaaneissa ympäristöissä musta hiili voi selittää merkittävän osan hiukkasten lukumääräpitoisuuksista (esim. Reche et al. 2011). On siis perusteltua käydä tarkemmin läpi mustan hiilen ominaisuuksia ja lähteitä. Nimensä mukaisesti musta hiili koostuu lähinnä hiilestä ja se absorboi näkyvää valoa tehokkaammin kuin mikään muu ilmakehässä yleisesti esiintyvä aine. Sen hiukkaset muodostuvat tyypillisesti 20–30 nm hiukkasista, jotka takertuvat toisiinsa muodostaen ketjuja (Seinfeld ja Pandis 2016). Lisäksi mustaa hiiltä luonnehtii sen kyky säilyttää muotonsa hyvin korkeissa lämpötiloissa (~4000 K) eikä se liukene veteen tai orgaanisiin liuottimiin (Seinfeld ja Pandis 2016). Merkittäviä mustan hiilen lähteitä ovat dieselmoottorit, teollisuus, pienpoltto ja avopoltto (Seinfeld ja Pandis 2016).

Jos poltetaan hiilivedyistä C_mH_n koostuvaa nestemäistä tai kaasumaista polttoainetta, palamistuotteet riippuvat saatavilla olevan hapen määrästä. Reaktiota voidaan kuvata yhtälöllä



missä C_s on syntyvää nokea, joka koostuu mustasta ja orgaanisesta hiilestä (Seinfeld ja Pandis 2016). Yhtälöstä nähdään, että jos saatavilla olevaa happea ja polttoaineen hiiltä on lukumäärällisesti yhtä paljon, nokea ei synny teoriassa ollenkaan ja kaikki hiili menee hiilimonoksidin tuottoon. Jos taas happea on vähän suhteessa hiileen ($C/O > 1$), ylimääräisestä hiilestä syntyy nokea. Jos puolestaan $C/O < 1$, ylimääräinen happi hapettaa hiilimonoksidista hiilidioksidia. Käytännössä nokea kuitenkin muodostuu jonkin verran, vaikka C/O :n arvo olisi 1, sillä palamisreaktioissa syntyy yleensä sekä hiilimonoksidia että hiilidioksidia jo matalilla hapen määrillä, mikä tarkoittaa, että happea sitotuu hiilidioksiidiin eikä sitä riitä kaiken hiilen hapettamiseen (Seinfeld ja Pandis 2016). Tämä tarkoittaa, että palamisen tuotteena syntyy tyypillisesti sekä hiilimonoksidia ja hiilidioksidia että orgaanista ja mustaa hiiltä. Useissa kenttätutkimuksissa onkin havaittu selviä positiivisia korrelaatioita mitatun BC:n ja CO:n välillä (ks. esim. Latha ja Badarinath 2004 ja heidän viitteensä). Noen sisältämän mustan hiilen ja orgaanisen hiilen suhde riippuu päästöjen lähteestä (ks. esim. Goetz et al. 2018).

2.2 Sekundäärinen aerosolin muodostuminen

Vaikka primääriset päästöt ovat tärkeitä, vähintään yhtä tärkeää on hiukkasten muodostuminen höyryistä ilmakehässä. Tässä osiossa kerrotaan ensin sekundääristä aerosolia muodostavista kemiallisista yhdisteistä ja sitten selitetään tarkemmin, miten uusia hiukkasia muodostuu ja miten olemassa olevat hiukkaset kasvavat.

2.2.1 Hiukkasia muodostavien höyryjen lähteet ja kemia

Vaikka rikkihapolla, ammoniakilla ja amiineilla on roolinsa hiukkasten muodostuksessa ja kasvussa ilmakehässä (ks. esim. Kirkby et al. 2011; Almeida et al. 2013), viime vuosina tutkimus on keskittynyt enemmän orgaanisten haihtuvien yhdisteiden (volatile organic compound, VOC) rooliin (esim. Tröstl et al. 2016; Rose et al. 2018). Tämän takia tässä osiossa keskitytään pääasiallisesti VOC:ihin.

Yleisiä VOC:eja ovat esimerkiksi kasvillisuudesta tulevat biogeeniset VOC:t (BVOC), kuten monoterpeenit ($C_{10}H_{16}$), isopreeni (C_5H_8) ja seskviterpeenit ($C_{15}H_{24}$) sekä ihmisten toiminnasta tulevat antropogeeniset VOC:t (AVOC). BVOC:ien määrä riippuu esimerkiksi ilman lämpötilasta ja muista stressitekijöistä, kuten hyönteisistä sekä kasvillisuuden tyypistä. Mallissa biogeenisten päästöjen kuvaamiseen voidaan käyttää esimerkiksi MEGAN-mallia (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature, A. Guenther et al. 1995; A. Guenther et al. 2006), joka huomioi valon, lämpötilan ja ekosysteemin tyypin vaikutuksen.

Sekä monoterpeenien että isopreenin merkittävin lähde on trooppiset lehtimetsät (esim. Sindelarova et al. 2014). Monoterpeenit, kuten α - ja β -pineenit ja Δ^3 -kareeni, dominoivat lisäksi esimerkiksi mäntyjen VOC-päästöjä (Tarvainen et al. 2005) ja ovat siten merkittävässä osassa BVOC-budjettia havumetsäalueilla. Seskviterpeenit reagoivat nopeasti etenkin otsonin kanssa ja ovat siksi eliniältään lyhyitä (esim. Richters et al. 2015). Niistä on monoterpeenejä ja isopreeniä vähemmän tutkimusta eikä niitä olla huomioitu tässä työssä käyetyissä malliajoissa.

VOC:t ovat merkittävässä roolissa ilmakehän kemiassa. Kun ne reagoivat erilaisten hapettimien, kuten OH-radikaalin, otsonin ja typen radikaalien kanssa, ne paitsi muokkaavat hapettimien pitoisuuksia, mutta myös muuttavat omaa haihtuvuuttaan. Hapettuminen voi laskea VOC:n haihtuvuutta, mikä tarkoittaa, että VOC voi todennäköisemmin osallistua hiukkasten muodostumiseen ja kasvuun. Jos VOC:n haihtuvuus laskee tarpeeksi, siitä tulee erittäin matalan haihtuvuuden VOC (extremely low-volatility organic compound, ELVOC), mikä tarkoittaa, että höyry tiivistyy hyvin helposti ja voi osallistua uusien hiukkasten muodostumiseen. Myös korkeamman haihtuvuuden omaavilla höyryillä on osansa sekundäärinen aerosolin muodostumisessa, kuten Kappaleessa 2.2.3 selitetään. Puoli haihtuvia orgaanisia yhdisteitä (SVOC) voi syntyä sekä hapetuksen tuotteena, että tulla ilmakehään esimerkiksi antropogeenisistä lähteistä.

Esimerkiksi dieselin poltosta syntyvät orgaaniset hiukkaspäästöt haihtuvat osittain tullessaan ilmakehään ja haihtumistuotteet ovat SVOC:eja (Robinson et al. 2007).

Kelly et al. (2018) vertailivat eri VOC-lähteiden osuuksia sekundäärisen orgaanisen aerosolin tuottoon ilmastomallissa. Heidän mukaansa monoterpeenit ja isopreeni tuottivat kumpikin lähes 20 Tg sekundääristä aerosolia vuodessa, kun taas biomassan polttolla ja AVOC:eilla tuotot olivat 9,5 ja 24,6 Tg vuodessa. Antropogeenisiä ja biomassan poltosta syntyviä VOC:eja ei huomioida tässä työssä käytetyssä mallissa, joten on todennäköistä, että etenkin AVOC:ien huomiotta jättäminen aiheuttaa mallissa virheitä.

Tässä yhteydessä on hyvä mainita myös typen oksidit ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$). Ne vaikuttavat epälineaarisesti sekundäärisen aerosolin muodostumiseen (esim. Shrivastava et al. 2017 ja heidän viitteensä) ja voivat kertoa alueella vallitsevista päästölähteistä. Yli puolet NO_x :eista tulee ilmakehään fossiilisten polttoaineiden poltosta teollisuudessa (Stocker et al. 2013). Muita antropogeenisiä lähteitä ovat maatalous ja biomassan ja -polttoaineiden poltto. Reilu viidesosa NO_x :eista tulee ilmakehään luonnolisista lähteistä, kuten maaperässä tapahtuvista biologisista reaktioista ja salamoista. NO_x :ien vaikutusta aerosolihiukkasiin ei olla huomioitu tässä työssä hyödynnetyissä malliajoissa, joten NO_x -päästöjen määrä voi linkittyä aerosolihiukkasten lukumääräpitoisuuksien biaksiin.

Työssä hyödynnetty malli ei huomioi myöskään muista lähteistä muodostuvaa nitraattiaerosolia. Se, kuinka suuria arviointivirheitä tämä aiheuttaa, riippuu todennäköisesti mittaustapaista. Esimerkiksi Hyytiälässä ammonium ja nitraatit muodostavat vain noin 10 % hiukkasten massasta, mutta paikoissa, joissa esimerkiksi liikenteen päästöt ja maanviljely ovat merkittävämmässä asemassa, nitraattiaerosolin huomioimatta jättäminen aiheuttaa todennäköisesti suuremman virheen. Esimerkiksi Italian San Pietro Capofiumessa on mitattu, että hiukkasten massasta 39 % on nitraatteja ja 18 % on ammoniumia (Saarikoski et al. 2012).

2.2.2 Uusien hiukkasten muodostuminen ilmakehässä

Tässä osiossa käydään lyhyesti läpi, miten ilmakehän kaasuista voi muodostua uusia hiukkasia. Uusien hiukkasten muodostumisen alkuvaiheista puhutaan usein nukleaationa. Nukleaatiolla tarkoitetaan tässä työssä nestemäisen tai kiinteän hiukkasklusterin muodostumista kaasusta ilmakehässä. Nukleaatioon voi osallistua kerralla yksi tai useampia aineita ja sitä voi tapahtua sekä toisen aineen pinnalla että ilman vierasta pintaa. Jos nukleaatioon osallistuu useampia kuin yhtä kemiallista yhdistettä, puhutaan heteromolekulaarisesta nukleaatiosta, kun taas vain yhden aineen nukleaatiota sanotaan homomolekulaariseksi. Jotta vain yhden aineen nukleaatiota tapahtuisi, nukleoituvan höyryn on oltava ylikylläistä. Tällöin hiukkasklustereiden muodostuminen on energeettisesti suotuisaa. Jos höyry on tarpeeksi kylläistä, hiukkasklusterit voivat kasvaa niin suuriksi, että ne ylittävät kriittisen koon, jonka jälkeen ne alkavat kasvaa nopeasti. Jos höyry ei ole tarpeeksi kylläistä, hiukkasklusterit eivät pääse kasvamaan yli tietyn koon. Jos nukleaatioon osallistuu useampia kemillisiä yhdisteitä, yksittäisen yhdisteen ei tarvitse olla ylikylläistä, kunhan nukleaatioon osallistuvien yhdisteiden liuos on. (Seinfeld ja Pandis 2016)

Ensimmäinen tutkittu ilmakehän nukleaatiomekanismi oli rikkihapon ja veden binäärinen nukleaatio (Doyle 1961; Seinfeld ja Pandis 2016). Rikkihapon pitoisuudet eivät kuitenkaan ole tarpeeksi korkeita, jotta tämä selittäisi ilmakehän rajakerroksessa havaittavan nukleaation (Kirkby et al. 2011). Siksi tutkimus on keskittynyt nykyään enemmän muiden kaasujen, kuten VOC:ien rooliin nukleaatioissa. Esimerkiksi α -pineeni voi hapettua otsonilla nopeasti muodostaen ELVOC:ia, joka voi selittää merkittävän osan havumetsäalueella havaittavasta hiukkasmuodostuksesta (Ehn et al. 2014). Seinfeldin ja Pandisin (2016) mukaan mahdollisia nukleaatiomekanismeja ovat pelkkien orgaanisten yhdisteiden nukleaatio sekä tertiäriset nukleaatioprosessit joissa on rikkihapon ja veden lisäksi joko ammoniakkaa, amiineja tai orgaanisia aineita. Lisäksi ionit voivat vaikuttaa kaikkiin näihin prosesseihin, sillä sähköstaattinen vuorovaikutus ionin ja tiivistyvän molekyylin välillä pienentää klusterin muodostumiseen tarvittavaa energiaa.

Ilmastomalleissa nukleaatiota on kuvattu esimerkiksi binäärisellä rikihappo-vesi nukleaatiolla, rikkihapon ja orgaanisten yhdisteiden heterogeenisellä nukleaatiolla ja aktivointityyppisellä nukleaatiolla, jossa nukleoituvien hiukkasten määrää arvioidaan kertomalla joko rikkihapon tai sekä rikkihapon että orgaanisten höyryjen pitoisuus vakiokertoimella (Makkonen et al. 2012).

2.2.3 Hiukkasten kasvu höyryjen tiivistymisellä

Tämän työn kannalta on olennaista tuntea, miten hiukkaset kasvavat, kun niihin tiivistyy höyryjä, sillä tämä on yksi merkittävimmistä hiukkasten kokojaukaumaa muokkaavista prosesseista. Sen lisäksi, että höyryjen tiivistyminen kasvattaa nukleaatiolla syntyneitä hiukkasia ilmaston kannalta olennaisiin kokoihin, tiivistyminen muokkaa primäärisiä hiukkasia. Kun primäärisiin hiukkasiin tiivistyy höyryjä, niiden koko ja kemiallinen koostumus muuttuvat. Esimerkiksi mustaan hiileen tämä voi vaikuttaa niin, että tiivistyneet höyryt toimivat eräänlaisena linssinä ja lisäävät hiukkasen kykyä absorboida valoa entisestään (esim. Cappa et al. 2012).

Tiivistymistä tapahtuu, jos tiivistyvän höyryn paine p_i on suurempi kuin höyryn tasapainopaine $p_{eq,i}$ ja näiden paineiden ero ajaa tiivistymistä. Vastaavasti, jos $p_i < p_{eq,i}$, höyryä haihtuu hiukkasten pinnalta ja ne kutistuvat. Jos hiukkaset koostuvat vain yhdestä komponentista, hiukkasen halkaisijan D_p kasvua ajassa t tiivistymisen seurauksena voidaan kuvata yhtälöllä

$$I_D(D_p, t) = \frac{dD_p}{dt} = \frac{4D_i M_i}{RT D_p \rho_p} f(K_n, \alpha)(p_i - p_{eq,i}), \quad (2)$$

missä D_i on tiivistyvän höyryn diffuusiokerroin, M_i on höyryn molekyylipaino, ρ_p on hiukkasen tiheys, R on kaasuvakio, T on lämpötila ja $f(K_n, \alpha)$ on korjaustekijä, joka huomioi yhtälön epäjatkuvuuden ja höyryn tarttumistodennäköisyyden (Seinfeld ja Pandis 2016). Kun tiedetään, kuinka yhden hiukkasen halkaisija muuttuu tiivistymisen seurauksena, voidaan johtaa hiukkasten lukumäärän n muutos kullakin hiukkasen halkaisijalla (Seinfeld ja Pandis 2016):

$$\frac{\partial n_D(D_p, t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial D_p} [I_D(D_p, t) = 0 n_D(D_p, t)]. \quad (3)$$

Yllä kuvattua tiivistymistä voidaan kutsua diffuusiorajoitteiseksi, sillä siinä oletetaan, että tiivistyvien höyryjen haihtuvuus on hyvin matala, eli ne pysyvät hiukkasfaasissa tiivistyttyään siihen ja näin kasvua rajoittaa vain höyryn diffuusionopeus. Jos tarkastellaankin puolihaihtuvaa höyryä (semivolatile organic compound, SVOC), höyryn haihtuvuus on korkeampi ja se jakautuu hiukkas- ja kaasufaasien välille. Tällöin tasapaino hiukkas- ja kaasufaasien välillä oletetaan saavutettavan nopeasti ja kasvua rajoittaa hiukkasten tilavuus (esim. X. Zhang et al. 2012).

Hiukkasten tiivistymiskasvua kuvattaessa on kuitenkin huomioitava myös muita ilmiöitä. Kasvu voi nimittäin riippua höyryjen haihtuvuuden lisäksi myös hiukkasten koosta ainakin kahdella eri tavalla. Nukleaatiomoodin hiukkasille on näytetty, että jos hiukkanen on pieni, eli sen pinta on kaareva, höyry tiivistyy hitaammin kuin isomman hiukkasen verrattaen tasaiselle pinnalle (Tröstl et al. 2016). Tätä kutsutaan Kelvin-efektiksi ja käytännössä se tarkoittaa, että nukleaatiomoodissa hiukkaset voivat kasvaa sitä nopeammin mitä suurempia ne ovat. Kelvin-efektin vaikutus hiippuu suuremmissa kokoluokissa, mutta myös Aitken-moodissa voidaan havaita hiukkasen halkaisijan vaikutus kasvunopeuteen. Tällöin kyse on kuitenkin hiukkasfaasin kemiallisten reaktioiden vaikutuksesta. Ne ovat merkittäviä, jos SVOC:t reagoivat hiukkasfaasissa ja muuntuvat epähaihtuviksi (ks. esim. Shiraiwa et al. 2013; Apsokardu ja Johnston 2018; Paasonen et al. 2018). Kun muistetaan, että SVOC:ien tiivistymistä rajoittaa tilavuus, tämä tarkoittaa, että isommat hiukkaset voivat kasvaa SVOC:ien tiivistymisellä nopeammin kuin pienemmät. Tätä ei olla yleensä huomioitu malleissa, mikä johtaa todennäköisesti hiukkasten tiivistymiskasvun aliarviointiin.

Yleinen tapa tutkia hiukkasten tiivistymiskasvua on määrittää mitatusta hiukkasten kokojakaumasta hiukkas moodin halkaisijan kasvunopeus (esim. Kulmala et al. 2012; Nieminen et al.

2018). Tätä kasvunopeutta voidaan sitten verrata esimerkiksi eri tiivistyvien höyryjen pitoisuuksiin ja näin voidaan etsiä tekijöitä, jotka ajavat hiukkasten kasvua oikeassa ilmakehässä. Tähän mennessä on havaittu, että esimerkiksi Hyytiälässä monoterpeenien hapettumisnopeus selittää hiukkasten kasvua parhaiten (Paasonen et al. 2018). Nieminen et al. (2018) ovat laske-neet hiukkasten kasvunopeudet nukleaatiomoodin hiukkasille 36 eri paikalle ympäri maailman. Heidän tuloksistaan nähdään, että uusien hiukkasten muodostumista ja kasvua havaitaan lähes kaikissa tarkastelluissa paikoissa ympäri vuoden. Hiukkasmuodostuminen oli keskimäärin yleisempää kesällä kuin talvella, mikä voi kertoa biogeenisten lähteiden merkityksestä. He havaitsivat myös, että paikoissa, joissa ihmisten päästöt ovat merkittäviä, hiukkasia muodostuu keskimäärin nopeammin kuin syrjäisissä paikoissa. Tästä voidaan päätellä, että hiukkasmuodostus on globaalisti tärkeä ilmiö, mutta hiukkasten muodostukseen vaikuttavat tekijät kuten tiivistyvien höyryjen pitoisuudet ja lähteet vaihtelevat todennäköisesti paikasta ja vuodenajasta riippuen.

Tiivistymisetä puhuttaessa yksi tärkeä käsite on tiivistymisnielu (condensation sink, CS), joka kertoo hiukkaspopulaation kyvystä toimia tiivistyvän höyryn nieluna. Sen oletetaan myös vaikuttavan olennaisesti hiukkasten kasvuun ja muodostumiseen. Määritelmän mukaan CS on

$$CS = 2\pi D \int D_p \beta_m(D_p) n(D_p) dD_p, \quad (4)$$

missä D on tiivistyvän höyryn diffuusiokerroin, D_p on hiukkasen halkaisija, β_m on Fuchs ja Sutuginin korjauskerroin ja n on hiukkasten lukumäärä (Dal Maso et al. 2005). CS kertoo, kuinka monta rikkihappomolekyyliä olemassa olevaan hiukkaspopulaatioon törmäisi aikayksikössä ja se kuvaa käytännössä hiukkasten pinta-alaa. Tämä tarkoittaa, että yleensä CS:n suuruutta dominoivat akkumulaatiomoodin hiukkaset.

Yleisesti on ajateltu, että CS kertoo, kuinka paljon höyryjä olemassa olevaan hiukkaspopulaatioon tiivistyy. Tämä tarkoittaisi, että korkeilla CS:n arvoilla tiivistyvät höyryt tiivistyisivät tehokkaasti olemassa oleviin suuriin hiukkasiin eikä uusia hiukkasia pääsisi muodostumaan. Toisaalta on havaittu, että hyvin saastuneissa ympäristöissä perinteinen CS ei rajoita hiukkasten pitoisuuksia yhtä tehokkaasti kuin oletettaisiin (Kulmala et al. 2017). Myös, kun vertailtiin CS:n vaikutusta hiukkasten kasvunopeuksiin havumetsäalueella, havaittiin, että CS ei hidasta hiukkasten kasvua alle 100 nm kokoluokissa vaan päinvastoin korkeammilla CS:n arvoilla havaittiin korkeampia kasvunopeuksia (Paasonen et al. 2018). Olemassaolevan hiukkaspopulaation vaikutus uusien hiukkasten muodostumiseen ja kasvuun ei siis aina ole oletetun mukainen ja tämä on yksi tekijä, joka saattaa aiheuttaa mallissa hiukkaspitoisuuksien aliarviointia.

2.3 Hiukkasten lukumäärää vähentävät prosessit

Etenkin nukleaatiomoodissa merkittävä hiukkasten lukumääräpitoisuutta vähentävä prosessi on koagulaatio. Koagulaatiolla viitataan siihen, kuinka hiukkaset törmäilevät ja takertuvat toisiinsa. Törmäily johtuu siitä, että hiukkaset liikkuvat suhteessa toisiinsa joko painovoiman, ilmavirtausten tai Brownin liikkeen ansiosta. Tehokkainta koagulaatio on silloin, kun pienet nukleaatiomoodin hiukkaset liikkuvat Brownin liikkeellä ja takertuvat suurempiin verrattaen paikallaan pysyviin hiukkasiin (Seinfeld ja Pandis 2016). Tämä tarkoittaa, että jos suurten yli 100 nm kokoisten hiukkasten pitoisuus on korkea, pienemmät hiukkaset törmäilevät niihin usein, mikä laskee pienten hiukkasten todennäköisyyksiä selvitä ilmaston kannalta olennaisiin kokoihin.

Hiukkasten elämä ilmakehässä tulee tiensä päähän, kun ne poistuvat siitä kuiva- ja märkädepositiolla. Kuivadepositiolla viitataan siihen, kuinka hiukkaset kulkeutuvat joko painovoiman tai tuulen ansiosta jollekin pinnalle ja tarttuvat siihen. Märkädepositiolla taas viitataan siihen, kuinka sade poistaa hiukkasia ilmakehästä. Tämä voi tapahtua niin, että hiukkanen aktivoituu pilvipisaran ytimeksi ja kun pilvipisara on tarpeeksi suuri, pisara putoaa maahan vieden hiukkasen mukanaan. Myös hiukkaset, jotka osuvat sadepisaran tielle sen pudotessa maahan ovat märkädeposition uhreja.

2.4 Meteorologisten olosuhteiden vaikutus hiukkaspitoisuuksiin

Kun tarkastellaan aerosolihiukkasten pitoisuuksia, on hyvä tietää myös miten meteorologiset olosuhteet voivat vaikuttaa hiukkasten kokojakaumaan. Esimerkiksi lämpötila kertoo paljon sekä meteorologisista olosuhteista, että kasvillisuuden tuottamien VOC-päästöjen määrästä. Kun lämpötila on korkea, biogeenisiä päästöjä on enemmän ja sää on tyypillisesti aurinkoisempaa, mikä vaikuttaa ilmakehässä tapahtuviin kemiallisiin reaktioihin. Esimerkiksi Hyytiälälle on havaittu, että hiukkasten kasvunopeudet korreloivat positiivisesti lämpötilan kanssa ja monoterpeenien hapettumisreaktiot selittävät todennäköisesti tätä lämpötilariippuvuutta (Yli-Juuti et al. 2011; Paasonen et al. 2018). Korkeammilla lämpötiloilla on lisäksi todennäköisempää, että ilmassa on ikääntyneempää ja esimerkiksi sade on epätodennäköisempää kuin matalilla lämpötiloilla. Esimerkiksi Scott et al. (2018) ovat havainneet, että sekä meteorologiset olosuhteet että biogeeniset päästöt voivat nostaa hiukkaspitoisuuksia korkeilla lämpötiloilla. Heidän mukaansa meteorologian vaikutus hiukkasten lämpötilakytkökseen on suurempi kuin BVOC-päästöjen lämpötilariippuvuuden.

Myös rajakerros vaikuttaa paljon hiukkaspitoisuuksiin lähellä maanpintaa. Rajakerroksella tarkoitetaan ilmakehän alinta hyvin sekoittuvaa osaa. Määritelmänsä mukaan rajakerros on troposfäärin alin osa, joka on yhteydessä maanpintaan ja vastaa muutoksiin sen aiheuttamassa pakotteessa korkeintaan tunnin sisään (Stull 2012). Käytännössä rajakerroksen korkeus siis määrittelee, kuinka korkeaan ilmakerrokseen maanpinnalta tulevat päästöt sekoittuvat. Pienimmillään rajakerroksen korkeus voi olla sadan metrin luokkaa, kun taas kesällä se voi olla jopa yli kolme kilometriä. Rajakerros on tyypillisesti korkeimmillaan iltapäivällä kun Aurinko lämmittää maanpintaa ja siten maata lähinnä olevaa ilmaa, joka lähtee sekoittumaan ylöspäin. Aurinkoisena ja kesäisenä päivänä aerosolihiukkasten pitoisuudet laimenevat siis parhaiten, kun taas yöllä ja talvella hiukkaspitoisuudet voivat nousta korkeiksi, koska hiukkaset eivät pääse sekoittumaan ilmakehään ja jäävät lähelle lähteitään.

Myös pilvisuus voi vaikuttaa aerosolihiukkasten määrään monella eri tavalla. Esimerkiksi Suomessa on havaittu, että uusien hiukkasten muodostumista havaitaan vähemmän pilvisellä säällä (Dada et al. 2017). Myös pilviprosessointi voi vaikuttaa hiukkasten kokojakaumaan kasvattamalla hiukkasia Aitken-moodista akkumulaatiomoodiin (esim. Hoppel et al. 1986; Hoyle et al. 2016) ja tuottamalla vesifaasin kemiallisissa reaktioissa esimerkiksi sulfaattiaerosolia (esim. Hoyle et al. 2016).

2.5 Ilmastomallien rajoitteet

Koska ilmakehä on hyvin monimutkainen ja ilmastomallin resoluutio on karkea, tämän työn tuloksia tarkasteltaessa on hyvä muistaa, että ei ole realistista olettaa, että malli ennustaisi pitoisuudet täysin oikein. Schutgens et al. (2017) tutki, kuinka hyvin pistemäiset havainnot, joita tässäkin työssä käytetään, voisivat vastata niin sanotusti täydellisen mallin tuloksia. Heidän tuloksistaan nähdään, että esimerkiksi kaupunkialueilla mitatut mustan hiilen pitoisuudet ovat useita kymmeniä prosentteja korkeampia kuin malli ennustaisi paikalle, koska kaupunkialue ei edusta koko mallin ruutua. Myös maanpinnan korkeuserot vuoristoilla alueilla alueilla voivat aiheuttaa yhtä suuria virheitä. Schutgens et al. (2017) tarkastelivat myös sitä, kuinka datan keskiarvoistaminen vaikuttaa tuloksien vastaavuuteen. Esimerkiksi Hyytiälälle havaittiin, että jos mustan hiilen arvot keskiarvoistettiin päivän sijaan puolelle vuodelle, virhe pieneni 13,1 %:sta -0,3 %:iin. Aiemmin mainittuihin paikallisten päästöjen ja orografian ongelmiin keskiarvoistaminen ei kuitenkaan auttanut vastaavasti. Esimerkiksi yli 2000 m korkealle Mont Cimonelle virheet olivat 50 % luokkaa sekä päivittäis- että puolen vuoden keskiarvojen tasolla.

Tässä työssä ei olla yritetty erotella mittausdatasta pois paikallisten päästöjen vaikutusta pitoisuuksiin, mutta toisaalta, jos aseman sijainti on alueellisesti edustava, niiden ei pitäisi olla merkittäviä vuoden mediaanitasolla, jota käytetään suurimmassa osassa tätä analyysiä. On huomioitava myös, että mittaukset ovat usein läheltä maanpintaa ja mallin pitoisuudet ovat

keskiarvo lähinnä maanpintaa olevasta kerroksesta. Jos mietitään tämän työn tulosten maailmanlaajuista merkittävyyttä, on muistettava, että suurin osa tässä työssä käytettävistä mittaustuksista on pohjoiselta pallonpuoliskolta ja ihmisen vaikutuksen alaisilta paikoilta, eli analyysi ei ole globaalisti edustava.

3 Menetelmät

Tässä kappaleessa kuvaillaan ensin työssä käytetyt mittauspaikat ja mittaukset. Sitten kuvataan lyhyesti, millainen työssä hyödynnetty aerosoli-ilmastomalli on ja millaisia asetuksia mallissa on käytetty. Viimeiseksi kerrotaan, kuinka mallia ja mittauksia verrataan tässä työssä toisiinsa.

3.1 Mittausasemat

Koska erilaisissa ympäristöissä dominoivat erilaiset hiukkaslähteet ja prosessit, käytämme tässä työssä mittausdataa 31 eri paikalta ympäri maailmaa. Ympäristöt vaihtelevat Suomen Lapista Kiinan suurkaupunkeihin ja Keski-Euroopan teollisuusalueilta eteläafrikkalaiselle luonnonsuojelualueelle. Analyysistä on jätetty pois suurin osa korkealla sijaitsevista mittauspaikoista, sillä vuoristoisilla alueilla globaalin mallin ei voidakaan olettaa ennustavan hiukkaspitoisuuksia oikein (Schutgens et al. 2017). Kooste työssä käytetyistä mittauspaikoista on Taulukossa 1. Taulukko kertoo mittausasemille käytetyt lyhenteet, paikassa mitatun kokojakauman kokorajat, tässä työssä käytetyn mittausajan ja malliajot, joihin mittauksia vertaillaan. Paikkojen lyhenteet ovat soveltuvilta osin samat, joita Nieminen et al. (2018) käyttivät. Jotta paikkojen sijaintien hahmottaminen olisi helpompaa, ne on merkitty myös karttaan Taulukon 1 järjestysnumeroilla Kuvassa 1. Tässä työssä käytetään malliajoista pääasiallisesti vuotta 2010, joten on muistettava, että mikäli jonkin paikan mittausvuosi poikkeaa tästä, mallin ja mittausten data on eri vuosilta, mikä tarkoittaa, että erilaiset meteorologiset olosuhteet ja eri päästöjen vaihtelu saattavat aiheuttaa eroja mallin ja mittausten välille.

Jotta tulosten tulkinta olisi helpompaa, eikä jokaista mittauspaikkaa tarvitsisi käsitellä tuoksisissa erikseen, mittauspaikat on jaettu luokkiin paikoille mallinnettujen mustan hiilen päästöjen perusteella. Luokittelu on päätetty tehdä mustan hiilen päästöjen perusteella, koska näin luokille saadaan kvantitatiiviset rajat ja mustan hiilen päästöt vaikuttavat merkittävästi hiukkasten lukumääräpitoisuuksiin. Jos mustan hiilen päästöt ovat alueella alhaisia, on todennäköistä, että alueen hiukkaspitoisuudet ovat matalia ja biogeenisillä ja sekundäärisillä hiukkasilla on merkittävä osuus hiukkasten lukumääräpitoisuuksissa. Jos taas mustan hiilen päästöt ovat korkeita, on todennäköistä, että myös hiukkasten lukumääräpitoisuudet ovat korkeita ja antropogeeniset päästöt dominoivat hiukkaspitoisuuksia. Mustan hiilen päästöt antavat siis myös viitteitä siitä, mitkä prosessit alueella ovat merkittäviä. Kun tuloksia tarkastellaan BC-päästöjen perusteella ryhmitettyinä, voidaan nähdä selvemmin, miten malli suorituu erilaisten prosessien dominoidessa.

Päästöjen arviointiin on käytetty GAINS-mallin vuoden 2010 päästöjä. Malli ja päästöjen arviointi mittauspaikoille selitetään tarkemmin kappaleessa 3.3. Luokkien mustan hiilen päästöjen rajat on tiivistetty Taulukkoon 2. Ensimmäiset kaksi luokkaa ovat paikoille, joissa mustan hiilen päästöt ovat matalat (M). Niissä mustan hiilen päästöt ovat ensimmäiselle, kaikista syrjäisimmälle, luokalle alle 0,01 kt/yr (kuvissa kaikkein vaalein harmaa, lyhenne tässä työssä M1) ja toiselle 0,01–0,1 kt/yr välillä (tummempi vaalean harmaa, lyhenne M2). Seuraavat kaksi luokkaa ovat paikoille, joissa päästöt ovat kohtuulliset (K). Niissä ihmisen aiheuttamat päästöt ovat hyvin merkittävässä osassa, mutta päästöjen pitoisuudet ovat kohtuullisella tasolla. Ensimmäisen kohtuullisen luokan päästöraja on tässä työssä 0,1–0,2 kt/yr (vaaleampi keskiharmaa, K1) ja toisen 0,2–0,3 kt/yr välillä (tummempi keskiharmaa, K2). Myös saastuneemmille paikoille (S), joissa mustan hiilen päästöt ovat korkeat on kaksi luokkaa. Näistä ensimmäisiin lasketaan tässä paikat, joiden päästöt ovat 0,3–1 kt/yr (vaaleampi tummanharmaa, S1) ja toisiin paikat,

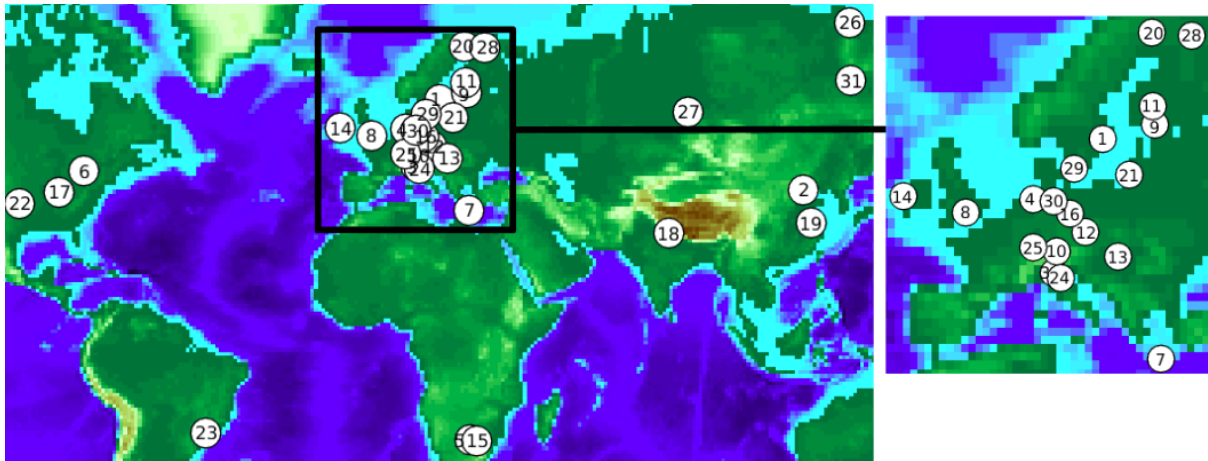
Taulukko 1: Taulukossa on yhteenvedo työssä käytetyistä mittauspaikoista, sekä paikoista käytetyt lyhenteet, paikkojen koordinaatit ja kokoluokka, jolla hiukkasten kokojakauma on mitattu. Lisäksi kerrotaan mittausaika ja saatavilla olleet malliajot. GAINS:lla viitataan tässä sekä M7-että SALSA-ajoihin, joissa on käytetty GAINS:n päästöjä.

Paikka	Koordinaatit	d_p (nm)	Mittausaika	Mallit
1. Aspverten (ASP)	58.80 N 17.40 E	10–400	2013	Kaikki
2. Bosco Fontana (BFN)	45.20 N 10.74 E	6–800	6–7/2012	M7A
3. Peking (BEI)	39.90 N 116.40 E	3–2500	3/2004–2/2005	GAINS
4. Bösel (BOS)	53.00 N 7.94 E	10–800	2010	Kaikki
5. Botsalano (BOT)	25.52 S 25.42 E	10–840	8/2006–7/2007	Kaikki
6. Egbert (EGB)	44.23 N 79.78 W	10–400	5/2007–4/2008	M7A
7. Finokalia (FKL)	35.20 N 25.40 E	9–895	6/2008–4/2009	Kaikki
8. Harwell (HRW)	51.60 N 1.30 W	12–437	2006	Kaikki
9. Helsinki (HEL)	60.12 N 24.57 E	3–1000	2010	M7A
10. Hohenpeissenberg (HPB)	47.48 N 11.07 E	13–900	2008	Kaikki
11. Hyytiälä (HYY)	61.85 N 24.28 E	3–1000	2010(-2014)	Kaikki
12. Kosetice (KOS)	49.57 N 15.08 E	10–900	2010	Kaikki
13. K-Pusztá (KPZ)	46.96 N 19.55 E	10–1000	2007	Kaikki
14. Mace Head (MHD)	53.32 N 9.88 W	8–467	2007	Kaikki
15. Marikana (MAR)	25.70 S 27.50 E	12–840	2008	Kaikki
16. Melpitz (MPZ)	51.53 N 12.94 E	3–800	2008	Kaikki
17. Morgan-Monroe SF (MSF)	39.32 N 86.41 W	6–523	1/2008–11/2008	M7A
18. Mukteshwar (MUK)	29.47 S 79.64 E	7–578	2008	Kaikki
19. Nanjing (NAN)	32.03 N 118.46 E	6–800	2012	GAINS
20. Pallas (PAL)	68.00 N 24.10 E	7–500	2010	Kaikki
21. Preila (PRL)	55.40 N 21.00 E	8,55–877	2010	Kaikki
22. Southern Great Plains (SGP)	36.60 N 97.48 W	12–737	2011	Kaikki
23. Sao Paulo (SPL)	23.55 S 46.63 W	6–800	10/2010–9/2011	GAINS
24. San Pietro Capofume (SPC)	44.65 N 11.62 E	3–630	2012	Kaikki
25. Schauinsland (SCH)	47.91 N 7.91 E	5–630	2010	Kaikki
26. Tiksi (TKS)	71.58 N 128.92 E	7–500	2012	GAINS
27. Tomsk (TMK)	56.50 N 85.10 E	3–180	2013	Kaikki
28. Vavihill (VHL)	56.04 N 13.52 E	8–517	2008	Kaikki
29. Värriö (VÄR)	67.75 N 29.62 E	3–857	2010	Kaikki
30. Waldhof (WLD)	52.80 N 10.76 E	3–1000	2010	Kaikki
31. Yakutsk (YAK)	62.15 N 129.37 E	20–485	4/2009–8/2009	M7A

joiden päästöt ovat yli 1 kt/yr (kaikkein tummin harmaa, S2).

Taulukko 2: Mittauspaikat on jaoteltu luokkiin paikan alueelle mallinnettujen mustan hiilen päästöjen perusteella. Tämä taulukko tiivistää eri luokkien lyhenteet, niiden rajat ja luokkiin kuuluvien mittauspaikkojen lyhenteet.

Luokka	BC-päästörajat (kt/yr)	Luokkaan kuuluvat paikat
M1	alle 0,01	MHD, PAL, TKS, VÄR
M2	0,01–0,1	ASP, FKL, HYY, PRL, SGP, VHL, WLD, YAK
K1	0,1–0,2	BOS, HRW, HEL, HPB, KOS, MPZ, MSF, TMK
K2	0,2–0,3	BFN, KPZ, SPC, SCH
S1	0,3–1	BOT, EGB, MAR, MUK
S2	yli 1	BEI, NAN, SPL



Kuva 1: Työssä käytettyjen mittausasemien sijainti on helpommin hahmotettavissa kartalla.

Seuraavaksi käydään läpi tarkemmin käytettyjen mittauspaikkojen piirteet edeten matalapäästöisistä paikoista saastuneempiin paikkoihin. Asemat, joiden ominaisuudet poikkeavat selvästi muista asemista kuvaillaan tarkemmin, jotta tulosten tulkinta olisi helpompaa.

Kaikkein matalapäästöisimpiin paikkoihin (luokka M1) kuuluvat tässä analyysissä Macehead, Pallas, Tiksi ja Väriö. Näistä Väriö ja Pallas sijaitsevat Suomen Lapissa ja niissä kokonaishiukkaspitoisuudet ovat matalia. Väriö on tunturimaastossa mäntymetsän keskellä ja siellä on havaittavissa Kuolan niemimaalta kulkeutuvan rikkihapon vaikutus uusien hiukkasten muodostumisessa ja kasvussa ja siten hiukkasten pitoisuuksissa eri kokoluokissa (Kyrö et al. 2014). Pallaksen mittausasema on tunturin päällä ja vuonna 2003 se on ollut 100 m puurajan yläpuolella (Hatakka et al. 2003). Lähialueella on mänty-, kuusi- ja koivumetsää eikä mitään merkittäviä paikallisia tai alueellisia päästölähteitä. Alueen hiukkaspitoisuudet riippuvat hiukkasmuodostuksesta etenkin keväällä ja vaihtelevat yleisesti ilmansuunnasta riippuen ollen matalampia, kun ilmassa tulee lännestä Pohjois-Atlantilta ja korkeampia, kun ilmassat tulevat idästä Kuolan niemimaalta.

Tiksin mittausasema (Uttal et al. 2013; E. Asmi et al. 2016; Nieminen et al. 2018) on lähellä Jäämeren rantaa hieman pohjoisempana kuin Väriö ja Pallas. Asema on selvästi puurajan pohjoispuolella, joten kasvillisuus aseman ympäristössä on matalaa tundrakasvillisuutta. Uttalin et al. (2013) mukaan Tiksissä voidaan sen otollisen sijainnin ansioista havaita paitsi Venäjän myös Pohjois-Amerikan, Euroopan ja Keski-Aasian päästölähteiden vaikutteita ilmassan suunnasta riippuen. E. Asmin et al. (2016) mukaan hiukkaspitoisuuksien vaihteluihin vaikuttavat monet paikalliset prosessit. Talvella ja keväällä havaitaan korkeita akkumulaatiomoodin ja karkeiden hiukkasten pitoisuuksia arktisen sumun (arctic haze, arktisten alueitten meteorologinen ilmiö, jossa saasteet kertyvät lähelle maanpintaa, eivätkä pääse leviämään) takia, kun taas keväällä ja kesällä havaitaan hiukkasmuodostuksen vaikutus. Hiukkasmuodostusta ajaviksi tekijöiksi arvioitiin antropogeeniset päästöt keväällä ja biogeeniset päästöt kesällä. Kuten Dall'Osto et al. (2018) ovat huomauttaneet, arktista sumua ei ole toistaiseksi esitetty malleissa erityisen hyvin, joten on todennäköistä, että ilmiö aiheuttaa pitoisuuksien aliarviointia malleissa.

Macehead puolestaan sijaitsee Irlannissa Atlantin rannalla (O'Connor et al. 2008; O'Dowd et al. 2014). Se on siis huomattavasti etelämpänä kuin muut tämän luokan paikat ja poikkeaa muista paikoista myös sillä, että aseman hiukkaspitoisuudet muodostuvat pääosin merestä lähtöisin olevista luonnollisista primäärisistä ja sekundäärisistä hiukkasista.

Toiseksi matalapäästöisimpään luokkaan (M2) kuuluvat Aspvreten, Finokalia, Hyytiälä, Preila, Southern Great Plains, Vavihill, Waldhof ja Yakutsk. Näistä asemista Hyytiälä (Hari ja Kulmala 2005) on tämän analyysin kannalta merkittävin, koska sieltä on saatavilla hiukkasten kokojakauman lisäksi lukuisia muita mitattuja suureita, joiden avulla voidaan tutkia

tarkemmin, mistä erot mallinettujen ja mitattujen hiukkaspitoisuuksien välillä johtuvat. Hyytiälä on havumetsän keskellä ja metsän päästämien höyryjen vaikutus Hyytiälässä mitattuihin hiukkasiin onkin merkittävä (esim. Yli-Juuti et al. 2011; Paasonen et al. 2018). Hyytiälässä on mitattu aerosolihiukkasten kokojakaumaa jatkuvasti vuodesta 1996 lähtien. Tässä työssä käytetään Hyytiälälle vuosivertailuihin vuotta 2010 ja tarkempaan vertailuun vuosia 2010–2014.

Samankaltaisia asemia ovat Ruotsin Aspvreten ja Vavihill (Tunved et al. 2003). Aspvretenin asema sijaitsee sekametsäisellä maaseutualueella 2 km päässä Itämeren rannasta ja noin 70 km päässä Tukholmasta. Aseman lähellä on vain vähän asutusta ja antropogeenisten lähteiden merkitys on pieni. Vavihillin (Kristensson et al. 2008) aseman lähellä ei ole paikallisia lähteitä, mutta alle 50 km säteellä on kolme yli 100 000 asukkaan kaupunkia. Siellä hiukkasten pitoisuudet eri kokoluokissa riippuvat selvästi asemalle tulevan ilmamassan suunnasta, sillä aseman eteläpuolella on selvästi enemmän antropogeenisiä lähteitä kuin sen pohjois- ja länsipuolilla. Asemaa ympäröivä alue on lehtimetsää ja ruohikkoa (Tunved et al. 2003).

Yakutskin mittauspaiikka (Ohta et al. 2008) on alle puoli astetta pohjoisemmalla kuin Hyytiälä, mutta se on huomattavasti idempänä Siperian keskellä. Alueen hallitseva kasvillisuus on lehtikuusimetsää ja paikka edustaa Itä-Siperian laajoja metsäalueita (Paasonen et al. 2013).

Waldhofin asema kuuluu Saksan GUAN verkkoon (Birmili et al. 2009). A. Asmin et al. (2011) mukaan tämä suuren metsän keskellä oleva asema edustaa hyvin syrjäistä pohjoissaksalaista tausta-alueita, jossa antropogeenisten päästöjen vaikutus on pientä.

Noin 150 km säteellä Southern Great Plainsin asemasta on useita suuria kaupunkeja, mutta itse aseman lähistöllä on lähinnä maanviljelyä ja ruohotasankoa (Parworth et al. 2015). Massa-pitoisuuksia tarkasteltaessa alueen hiukkasten on havaittu olevan talvea lukuunottamatta enimmäkseen orgaanisia (Parworth et al. 2015). Orgaanista massaa kerryttävät keväällä biomassan poltto ja kesällä todennäköisesti biogeeniset isopreeniemissiot. Talvella kylmät lämpötilat ja antropogeeniset lähteet nostavat ammoniumnitraattien pitoisuuksia.

Preila (Pauraitė et al. 2015) on Liettuan rannikolla sijaitseva tausta-asema ja sitä lähimmät kaupungit sijaitsevat 40 ja 90 km etäisyydellä. Myös Finokaliassa (Mihalopoulos et al. 1997; Kalivitis et al. 2018) on etäisyyttä suuriin asutuskeskuksiin, mutta se poikkeaa muista syrjäisistä paikoista siinä, että se on huomattavasti niitä etelämpänä ja saarella Välimeren keskellä. Finokaliassa merkittävää on myös hiekkapölyn, merisuolan ja saasteiden kaukokulkeuman vaikutus: yli 2 μm hiukkasten massaa dominoivatkin hiekkapöly ja merisuola, kun taas pienempien hiukkasten massaa dominoivat sulfaatit ja orgaaninen aine (Lelieveld et al. 2002). Pidemmän aikasarjan (vuodet 2008–2015) analyysin mukaan Finokaliassa havaitaan hiukkasmuodostusta 29 % päivistä (Kalivitis et al. 2018) ja lasketut kasvunopeudet ovat laskeneet, kun SO_2 -pitoisuudet ovat pienentyneet. Hiukkasmuodostus on siis yksi merkittävästä alueen hiukkaspitoisuuksiin vaikuttavista tekijöistä ja rikkidioksidin pitoisuudet vaikuttavat todennäköisesti CCN-kokoisiksi kasvavien hiukkasten pitoisuuksiin.

Seuraavaksi käydään läpi paikat, joissa päästöt ovat kohtuullisia. Ensimmäiseen kohtuullisten päästöjen luokkaan (K1) lasketaan Bösel, Harwell, Helsinki, Hohenpeissenberg, Kosetice, Melpitz, Morgan Monroe State Forest ja Tomsk. Näistä Bösel, Hohenpeissenberg ja Melpitz kuuluvat Saksan GUAN-verkkoon (Birmili et al. 2009). Bösel on Lounais-Saksassa 100 km päässä merestä ja sen ympäristössä on maanviljelyä, karjankasvatusta ja ihmisasutusta. Hohenpeissenbergin observatorio (Birmili et al. 2003) puolestaan on Etelä-Saksassa pienen vuoren huipulla 980 m korkeudella merenpinnasta ja 300 m korkeampana kuin ympäröivä maaseutualue. Aseman ympäristössä on havupuu- ja pyökkimetsää sekä maanviljelyä ja lähin suuri kaupunki on 60 km päässä. Itäisestä Saksasta löytyy Melpitzin asema (Hamed et al. 2010), joka on samannimisen kylän läheisyydessä. Aseman ympäristö on ruohotasankoa ja lähietäisyydellä on lähinnä maanviljelyä ja metsää, mutta alueellisella tasolla antropogeeniset päästöt ovat merkittäviä ja lähin suurehko kaupunki on 46 km päässä. Myös Tsekin Kosetice (Zikova ja Zdimal 2013) on samankaltainen keskieurooppalainen tausta-asema, jonka ympäristössä on lähinnä maanviljelysalaa ja metsää.

Loput K1-luokkaan kuuluvat asemat ovat Keski-Euroopan ulkopuolella ja poikkeavat toisistaan ympäristöiltään. Helsingin Kumpulän SMEAR III -mittausaseman (Hussein et al. 2008) lähellä on useita erilaisia ympäristöjä. Yhdellä puolella asemaa on asutusta, toisella puutarha-alue ja kolmannella vilkas tie. Vaikka asema voitaisiin luokitella kaupunkiasemaksi, Helsinki on verrattain pieni kaupunki ja Suomi verrattain harvaan asuttua aluetta, joten ihmisen päästöt ja hiukkaspitoisuudet ovat selvästi matalampia kuin monissa suuremmissa kaupungeissa. Harwell taas on tausta-asema Etelä-Englannissa (Charron et al. 2007). Itse aseman seutu on aukeaa aluetta, jolla on vähän peltoja, mutta alle 10 km säteellä on vilkas moottoritie ja kiivihiilitä käyttävä voimalaitos ja ilmamassaa voi kulkeutua myös 100 km päässä sijaitsevalta Suur-Lontoon alueelta. Yhdysvaltojen keskilännessä sijaitsevan Morgan-Monroe State Forestin mittausaseman alueella ei Pryorin et al. (2010) mukaan ole suuria antropogeenisiä lähteitä vaan ympäristössä on lähinnä lehtometsää. Tästä huolimatta ilmansaasteiden pitoisuudet ovat korkeita, sillä rikkidioksidin ja ammoniakkin pitoisuudet ovat hyvin korkeita ja näistä voi nukeoitua uusia hiukkasia. Tomskin Fonovaya-observatorio sijaitsee 70 km länteen Tomskin kaupungista (Matvienko et al. 2015; Nieminen et al. 2018). Se on joen rannan lähellä ja sen ympäristössä on seka- ja havumetsää (Nieminen et al. 2018).

Toiseen kohtuullisten päästöjen luokkaan (K2) kuuluvat Bosco Fontana, K-Pusztta, San Pietro Capofiume ja Schauinsland. Näistä Bosco Fontana ja San Pietro Capofiume ovat Italian saastuneessa Po-laaksossa, joka on tiheästi asuttua aluetta, jossa on paljon maataloutta ja teollisuutta (Hamed et al. 2007). San Pietro Capofiumen (Hamed et al. 2007) mittausasema on harvaan asutulla alueella ja sen itäpuolella on aukeaa aluetta merelle asti, mutta muissa ilmansuunnissa on raskaasti asutettua aluetta. Hamed et al. (2007) havaitsivat alueella yli kolmasosana päivästä hiukkasmuodostusta ja kasvu- ja muodostumisnopeudet olivat korkeahkoja, joten hiukkasmuodostus vaikuttanee hiukkasten lukumääräpitoisuuksiin alueella merkittävästi. Bosco Fontana on noin 100 km San Pietro Capofiumesta koilliseen. Se on tammi- ja pyökkimetsän keskellä ja lähitöllä on maanviljelyä ja joitain teitä (Schallhart et al. 2016). Sieltä mittausdataa on vain kahdelta kesäkuukaudelta, joten sitä käytetään vertailussa vain kesälle.

Schauinsland ja K-pusztta ovat myös Euroopassa, mutta joitain asteita Bosco Fontanaa ja San Pietro Capofiumea pohjoisempana. Schauinsland kuuluu myös Saksan GUAN-verkkoon (Birmili et al. 2009). Se sijaitsee vuorenharjanteella 1210 m korkeudessa, joten A. Asmin et al. (2011) mukaan sen ilmamassan hiukkaspitoisuudet riippuvat vahvasti rajakerroksen korkeudesta. Aseman alapuolella on saastunut laakso, jonka ilma sekoittuu asemalle päivisin, mutta yöaikaan ja talvisin asema on usein rajakerroksen yläpuolella. Unkarin K-pusztta (Salma et al. 2016) sijaitsee metsäaukealla 71 km päässä Budapestista ja sen ympäristö on sekametsää, joten asema kuvaa maaseudun tausta-alueetta.

Ensimmäiseen saastuneeseen luokkaan S1 kuuluvat Botsalano, Egbert, Marikana ja Mukteshwar. Näistä Botsalano ja Marikana ovat Etelä-Afrikassa. Marikanan asema (Venter et al. 2012) sijaitsee asuinalueella keskellä aluetta, jolla on paljon kaivostoimintaa. Venterin et al. (2012) kuvauksen mukaan alueella on suoraan kaivostoiminnasta ja metallin käsittelystä tulevien päästöjen lisäksi tuulen kujettamaa pölyä ja päästöjä kotitalouksien hiilen ja puun poltosta sekä paljon liikennettä ja jonkin verran maanviljelyä. Halkaisijaltaan alle 10 μm kokoisten hiukkasten massan päästöjen merkittävimmäksi lähteeksi alueella he arvioivat kotitalouksien pienpoltosta tulevat hiukkaset. Botsalano (L. Laakso et al. 2008; Vakkari et al. 2011) puolestaan on luonnonsuojelualueella noin 175 km Marikanan länsipuolella. Vaikka asema on GAINS:n päästöjen perusteella tehdyn luokituksen mukaan samassa ympäristöluokassa kuin Marikana, sen ilma on huomattavasti puhtaampaa. Itäisillä tuulilla antropogeenisten päästöjen kulkeuman merkitys on kuitenkin huomattava. Laakson et al. (2008) mukaan antropogeenisistä lähteistä merkittävimpiä ovat alueella biomassan poltto ja teollisuus, kun taas liikenteen rooli on pieni toisin kuin Marikanassa. Samassa tutkimuksessa havaittiin hiukkasmuodostusta yli 90 % päivästä, joten myös se on alueella merkittävä hiukkaslähde. Koska kyseessä on luonnonsuojelualue ja lähellä on merkittäviä päästöjä, on oletettavissa, että ilmastomallilla voi olla huonon paikallisen

resoluution takia ongelmia hiukkaspitoisuuksien ennustamisen kanssa.

Mukteshwarin mittausasema (Hyvärinen et al. 2009; Neitola et al. 2011) poikkeaa muista asemista, sillä se on Intiassa Himalajan vuorilla 2180 m korkeudella ja syrjässä paikallisilta päätlähteiltä lähimpien kaupunkien ollessa vähintään 20 km etäisyydellä. Vaikka mittausaseman sijainti on syrjäinen, siellä havaitaan ilmansuunnasta riippumatta ruskeaa hiiltä ja talvisin lisäksi paikallisista lähteistä kuten ruoanlaitosta ja lämmityksestä tulevaa mustaa hiiltä (Hyvärinen et al. 2009). Hyvärisen et al. (2009) mitaamat kuukauden keskiarvohiukkaspitoisuudet olivat Mukteshwarissa suurimmillaankin alle 5000 cm^{-3} . 350 km päässä Mukteswarista suurkaupunki Delhissä kokonaishiukkaspitoisuuden tuntikeskiarvon maksimiksi on mitattu yhdessä tutkimuksessa 216000 cm^{-3} (Mönkkönen et al. 2004). Tämä on kaksi kertaluokkaa Mukteshwarin pitoisuuksia korkeampi arvo, mistä voidaan päätellä, että mallin paikallinen resoluutio saattaa aiheuttaa pitoisuuksien yliarviointia Mukteshwarille.

Kanadan Egbertin mittaukset (Slowik et al. 2010) on tehty maaseudulla, alueella, jossa on lähinnä metsää ja maanviljelyä. Se on tässä työssä kuitenkin saastuneissa asemissa, koska alle 100 km säteellä on paljon tiheästi asutettua aluetta. Aseman hiukkaspopulaatioon vaikuttaa vahvasti ilmansuunta: jos tuulee etelästä, alueelle saapuu paljon antropogeenisiä päästöjä 70 km päässä sijaitsevasta Toronton suurkaupungista kun taas aseman pohjoispuolella on enimmäkseen havumetsää ja kauempaa kaivostoimintaa.

Kaikkein saastuneimman luokan S2 paikkoja ovat Kiinan Nanjing ja Peking sekä Brasilian Sao Paulo. Paikoista kaikkein saastunein on Peking (Wu et al. 2007), jonka mittausasema sijaitsee Pekingin yliopiston alueella. Wehnerin et al. (2004) mukaan sekä liikenteen että kotitalouksien lämmityksen ja ruoanlaiton päästöt ovat alueella merkittäviä, mutta yksikään näistä lähteistä ei dominoi yli muiden. Asemalla havaittiin hiukkasmuodostusta 40 % päivistä ja hiukkasten pitoisuuksiin ja kokojakaumaan vaikuttivat muun muassa ilmamassan suunta ja meteorologiset tekijät (Wu et al. 2007).

Myös Nanjing on kiinalainen suurkaupunki, jonka 20 km kaupungin ydinkeskustasta sijaitsevalla mittausasemalla kokonaishiukkaspitoisuudet ovat samaa luokkaa Pekingin kanssa (Qi et al. 2015). Siellä hiukkasmuodostusta on havaittu keskimäärin 44 % päivistä ja talvea lukuunottamatta hiukkasmuodostuspäivät olivat yleisempiä kuin muualla Kiinassa on havaittu (Qi et al. 2015). Alueen hiukkaspitoisuuksissa voidaan havaita ajasta riippuen monsuunikauden, fossiilisten polttoaineiden polton, hiekkapölyn kulkeutumisen, biomassan polton ja biogeenisten lähteiden vaikutuksia (Ding et al. 2016; Xausa et al. 2018). Meteorologisten olosuhteiden, kuten aurinkoisuuden vaihtelun johdosta eri mittausvuosien välillä voi olla merkittäviä eroja ainakin hiukkasmuodostuspäivien yleisyydessä (Qi et al. 2015), mikä tarkoittaa, että se, että tässä työssä käytetään mittauksille ja mallille eri vuotta voi aiheuttaa eroja hiukkaspitoisuuksiin.

Sao Paulo (Backman et al. 2012) on tämän tutkimuksen ainoa asema Etelä-Amerikasta ja vaikka kyseessä on 20 miljoonan ihmisen suurkaupunki, jossa suurin osa päästöistä tulee liikenteestä, keskimääräiset hiukkaspitoisuudet jäävät puoleen Pekingin pitoisuuksista. Backmanin et al. (2012) mukaan yksi aseman erityispiirteistä on se, että sen runsas autokanta käyttää polttoaineena usein bioetanolia, joka tuottaa vähemmän mustaa hiiltä kuin bensa tai diesel, mutta enemmän lyhytketjuisia hiilivetyjä. Näistä lyhytketjuisista hiilivedyistä voi muodostua SOA:aa hitaammin kuin bensiinin poltosta syntyvistä päästöistä. Toinen aseman erityispiirre on paikallisen meteorologian vaikutus saasteiden leviämiseen. Alueella on nimittäin havaittavissa kaupunkisaarrekeilmiötä aurinkoisissa olosuhteissa. Ilmiö nostaa kaupunkialueen lämpötilaa ja muuttaa tuuliolosuhteita, mikä voi nostaa ilmansaasteiden pitoisuuksia.

3.2 Mittaukset

Tässä työssä käytetään jokaiselta työssä mukana olevalta paikalta mitattua hiukkasten kokojakaumaa, josta lasketaan hiukkasten pitoisuus halutussa kokoluokassa. Kokojakaumat on mitattu liikkuvuusanalysointorilla (Differential/Scanning Mobility Particle Sizer, DMPS/SMPS) (esim. P. Aalto et al. 2001). DMPS:ssä hiukkaset varataan ensin esimerkiksi radioaktiivisella lähteellä

lä tuotetuilla ioneilla niin, että ne noudattavat tunnettua varausjakaumaa. Kun hiukkaset on varattu, ne voidaan jakaa eri kokoluokkiin sen perusteella, miten ne liikkuvat sähkökentässä. Tämä voidaan tehdä differentiaalisella liikkuvuusanalysointilaitteella (Differential Mobility Analyser, DMA). Tämän jälkeen kunkin kokoluokan hiukkaset lasketaan kondensaatiohiukkaslaskurilla (Condensation Particle Counter, CPC). Se toimii kasvattamalla hiukkaset havaittavaan kokoon tiivistämällä niiden pintaan esimerkiksi butanolia ja laskemalla ne sitten optisesti. Kun yhdistetään eri kokoluokissa havaittavien hiukkasten lukumäärät, saadaan hiukkasten kokojakauma. Kokojakaumien kokorajat vaihtelevat mittalaitteesta ja paikasta riippuen, joten yhteenvedo kokorajoista löytyy Taulukosta 1.

Hiukkasten kokojakaumaa voidaan hyödyntää sekä hiukkasten lukumääräpitoisuuksien laskussa, että hiukkasten muodostumis- ja kasvunopeuksien laskemisessa. Tämän työn pääpainopiste on hiukkasten lukumääräpitoisuuksissa. Hiukkasten lukumääräpitoisuudet saadaan laskettua kokojakaumasta summaamalla kokojakaumasta halutun kokovälin pitoisuudet. Tässä työssä keskitytään erityisesti yli 50 ja 100 nm kokoisten hiukkasten lukumääräpitoisuuksiin (N50 ja N100), jotka on määritetty laskemalla yhteen kaikki yli tämän kokoisten hiukkasten pitoisuudet. Tässä on huomioitava, että mitattujen kokojakaumien ylärajat vaihtelevat, mikä voi aiheuttaa sen, että mitattuja pitoisuuksia aliarvioidaan joillekin paikoille. Esimerkiksi, jos kokojakauman mittaaminen loppuu 500 nm kokoon ja tätä suuremmissa ko'issa olisivat merkittäviä hiukkaspitoisuuksia, kokojakaumasta lasketut N50- ja N100-pitoisuudet olisivat pienempiä kuin todellisuudessa. Käytännössä tämän ei pitäisi aiheuttaa suuria virheitä, sillä mallin vuoden keskiarvoja tarkasteltaessa N500 on suurimmillaankin vain prosentin luokkaa N100:sta. Tomskille kokojakauma loppuu kuitenkin jo 180 nm kokoon, mikä voi aiheuttaa ongelmia. Jos tarkastellaan mallidataa, havaitaan, että M7A:lla N200 on 20% N100:sta ja M7G:llä ja SALSA:lla vastaavasti 43 % ja 14 %. Etenkin M7G:llä kokojakauman mittaamisen loppuminen jo 180 nm kokoon voi siis aiheuttaa useiden kymmenien prosenttien eroja.

Jotta päästäisiin paremmin käsiksi hiukkasten lukumääräbiaksi aiheuttaviin ilmiöihin, Hyytiälälle kokojakaumadataa käytetään myös hiukkasten kasvunopeuksien laskemiseen. Yleinen tapa määrittää mittauksista kuinka nopeasti hiukkaset kasvavat, on sovittaa mitattuun kokojakaumaan lognormaali moodi ja määrittää kuinka nopeasti tämän moodin keskikoko kasvaa ajassa (esim. Kulmala et al. 2012; Nieminen et al. 2018). Tyypillisesti kasvunopeus on määritetty vain nukleaatiomoodin hiukkasille ja vain päiville, jotka on määritetty uusien hiukkasten muodostumispäiviksi. Tässä työssä käytetään kuitenkin kaikille kokoluokille automaattisesti määritettyjä kasvunopeuksia (Paasonen et al. 2018), sillä näin saadaan laajempi kuva hiukkasten kasvusta. Automaattinen metodi määrittää ensin kaikkien hiukkasmoodien halkaisijat ja etsii sitten kullekin moodille ajanhetket, jolloin moodi kasvaa tarpeeksi monotonisesti. Näiden ajanjaksojen kasvunopeudet saadaan hiukkasmoodien keskiahkaisijoihin sovitettua suoraa kulmakertoimista.

Tässä työssä on päätetty valita tarkasteltavaksi Aitken-moodin kasvunopeudet, koska niitä on saatavilla enemmän kuin nukleaatiomoodin kasvunopeuksia ja Aitken-moodin hiukkasten kasvua on tutkittu vähemmän kuin nukleaatiomoodin hiukkasten. Lisäksi Paasonen et al. (2018) tulosten perusteella on oletettavissa, että Aitken-moodissa hiukkasfaasin kemialliset reaktiot nostavat kasvunopeuksia nukleaatiomoodin nopeuksiin verrattuna. Hiukkasfaasin kemiaa ei olla yleensä huomioitu mallissa, mikä voisi siis johtaa hiukkasten kasvunopeuksien aliarviointiin ja tämä voisi osaltaan selittää hiukkasten lukumääräpitoisuuksien aliarviointia Aitken- ja akkumulaatiomodeissa. Aitken-moodin kasvunopeuksista on tehty tätä työtä varten aikasarja. Se on tehty valitsemalla kasvunopeudet, jotka on määritetty hiukkasille, joiden halkaisijat ovat 25–100 nm välillä ja laskemalla jokaiselle tunnille sen aikana havaittujen kasvunopeuksien keskiarvo. Jatkossa olisi mielenkiintoista vertailla malliin myös nukleaatio- ja akkumulaatiomoodien kasvunopeuksia, sillä eri kokoluokissa saattavat vaikuttaa eri prosessit.

Hyytiälästä on helposti saatavilla hiukkaspitoisuuksien lisäksi satoja muita mitattuja suureita. Tässä työssä käytetään Hyytiälässä mitattua lämpötilaa, mustan hiilen pitoisuuksia ja hiukkasten kemiallista koostumusta. Työssä käytetty lämpötiladata on vapaasti saatavilla osoittees-

ta <https://avaa.tdata.fi/web/smart> (viimeksi käyty 6.8.2018). Työssä hyödynnetyt mustan hiilen pitoisuudet on mitattu etalometrillä. Pitoisuudet on laskettu 880 nm aallonpituudella mitatusta absorptiokertoimesta kertomalla absorptiokerroin massa-absorptiokertoimella 4,78. Laskuissa on hyödynnetty Arnott et al. 2005 kehittämää korjausta. Luoma (2017) on selittänyt Hyytiälän mustan hiilen mittaukset ja datan käsittelyssä tarvittavat laskut tarkemmin.

Muu tässä työssä käytetty hiukkasten kemiallisesta koostumuksesta kertova data on mitattu ACSM:llä (Aerosol Chemical Speciation Monitor, Aerosolien kemiallisen koostumuksen monitori, Ng et al. 2011). Mittauksista Hyytiälässä on kertonut tarkemmin Heikkinen (2015). Tätä dataa oli saatavilla vuosille 2012–2014. Koska mallista saadaan orgaanisen hiilen pitoisuus (OC) ja mittauksista orgaaninen massa (OM), on mittauksien OM muutettu OC:ksi jakamalla kertoimella 1,4, koska se on yleisimmin käytetty arvo ja sitä myös Xausa et al. (2018) käyttivät mallissa. Kirjallisuudessa OM/OC arviot vaihtelevat 1,2–2 välillä Seinfeld ja Pandis 2016 ja Turpin ja Lim 2001 mukaan sopiva arvo syrjäisille paikoille voisi olla 2.1 ± 0.2 , eli on mahdollista, että 1,4 on Hyytiälälle liian pieni kerroin.

3.3 Antropogeenisten päästöjen arviointi

Koska suurimmalta osalta asemista ei ollut saatavilla muuta mitattua dataa kuin hiukkasten kokojakaumat, tätä työtä on täydennetty hyödyntämällä mallinnettuja antropogeenisiä päästöjä. Näin voidaan päästä tarkemmin sen jäljille, miten eri antropogeeniset päästöt vaikuttavat siihen, kuinka hyvin malli ennustaa hiukkaspitoisuuksia. Tähän tarkoitukseen työssä hyödynnetään GAINS-mallin (Greenhouse Gas–Air Pollution Interactions and Synergies, Amann et al. 2011) antropogeenisiä päästöjä. Käytetty GAINS-data on saatavilla osoitteesta iiasa.ac.at/web/home/research/researchPrograms/air/ECLIPSEv5a.html (käytetty 27.9.2017) viiden vuoden välein vuosille 1990–2030 sekä vuosille 2040 ja 2050. Päästöt annetaan yhtenä vakiona per päästö ja päästölähde jokaiselle vuodelle eikä päästöjen vuodenaikaisvaihteluita siis huomioida. Tässä työssä on käytetty vuoden 2010 päästöjä baseline-skanaariolla.

GAINS:sta saadaan päästöt seuraaville aineille: musta hiili (BC), metaani (CH_4), hiilimonoksidi (CO), ammoni (NH₃), typen oksidit (NO_x), orgaaninen hiili (OC), orgaaninen massa (OM), halkaisijaltaan alle 10 ja 2,5 µm kokoisten hiukkasten massat (PM10 ja PM2.5), rikkidioksidi (SO₂) ja haihtuvat orgaaniset yhdisteet (VOC). Kaikki päästöt on eroteltu eri lähteiden mukaan. Mahdollisia lähteitä ovat päästöistä riippuen maatalous, kotitaloudet, energian tuotanto, teollisuus, liikenne, jätteet ja jätteiden poltto sekä VOC:ien tapauksessa liuottimet. Mallin paikallinen resoluutio on 0,5° ja tässä työssä jokaiselle mittauspaikalle lasketaan päästöt ottamalla keskiarvo neljän mittauspaikkaa lähinnä olevan ruudun arvosta.

3.4 Aerosoli-ilmastomallin toiminta ja päästöjen mallintaminen

Kaikki tässä työssä hyödynnetyt mallinnukset on tehty ECHAM-HAM-aerosoli-ilmastomallilla (ks. Stier et al. 2005; K. Zhang et al. 2012), mutta mallista käytetään kolmea eri ajoa, jotka poikkeavat toisistaan asetuksiltaan. Asetusten muutokset vaikuttavat siihen, miten aerosolien mikrofysikaalista käyttäytymistä kuvataan ja millaisia mallin käyttämät antropogeeniset hiukkaspäästöt ovat. Mallinnusta ei olla tehty tässä työssä tai juuri tätä työtä varten, vaan tämän työn tarkoituksena on ainoastaan vertailla mallin dataa mittauksiin ja pyrkiä löytämään syitä mallin ja mittauksien eroavaisuuksille.

Kaksi ensimmäistä malliajota on toteutettu käyttäen mallista versiota ECHAM5.5-HAM2, jossa aerosolien käyttäytymistä kuvataan seitsemällä log-normaalilla moodilla (M7, Vignati et al. 2004). Ensimmäisessä malliajossa (Sporre In preparation, 2018) käytetään niin kutsuttuja AeroCom-päästöjä (tähän ajoon viitataan myöhemmin lyhenteellä M7A) ja toisessa (Xausa et al. 2018) osittain GAINS:n hiukkaspäästöjä (tähän ajoon viitataan myöhemmin lyhenteellä M7G). AeroComin GAINS:n erot selitetään tarkemmin Kappaleessa 3.4.2. Kolmannessa malliajossa (Xausa In preparation, 2019) on käytetty myös GAINS:n päästöjä, mutta M7:n sijaan

hiukkasten kokojakaumaa kuvataan sektionaalisella SALSA-mallilla ja käytetty malliversio on ECHAM6-HAMMOZ-SALSA (Kokkola et al. 2018; Schultz et al. 2018). Tähän malliajioon viitataan myöhemmin lyhenteellä SALSA. M7:n ja SALSA:n erot on selitetty tarkemmin kappaleessa 3.4.1. Erona kahden ensimmäisen ja kolmannen mallin välillä on myös se, että kahdessa ensimmäisessä ajossa mallissa BVOC-päästöt riippuvat jatkuvasti lämpötilasta, kun taas kolmannessa ajossa käytetään teknisten ongelmien johdosta jokaiselle kuukaudelle biogeenisille päästöille yhtä keskiarvolukua.

M7A-ajon dataa oli käytettävissä sopeutetulla meteorologialla vuosille 2010–2015, M7G:n puolestaan vain vuodelle 2010 ja SALSA:n vuosille 2010–2014. Koska mittauksia ei ole monilta paikoilta saatavilla näiltä vuosilta, käsittelemme dataa kaikille paikoille vain kuukausi- ja vuosikeskiarvojen tasolla. Esimerkiksi Hyytiälälle mittausdataa on kuitenkin käytettävissä kaikille mallin vuosille, joten Hyytiälälle suoritetaan tarkempi vertailu, jossa käytetään useamman vuoden dataa.

Mallissa ilmakehä on jaettu 192×96 -kokoiseen gaussiseen ruudukkoon, mikä vastaa päiväntasaajalla noin 200×200 km ruutukokoa (Xausa et al. 2018). Korkeussuunnassa mallissa on 31 kerrosta. Mallin aika-askel on 12 minuuttia ja tässä työssä hyödynnetty data oli tallennettu M7-ajoille tunnin ja SALSA:lle kahden tunnin aikaresoluutiolla.

Biogeenisten päästöjen esittämiseen käytetään tässä työssä MEGAN2-mallia (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature, ks. A. Guenther et al. 2006). Se ottaa huomioon muun muassa kasvillisuuden vaihtelut, valoisuuden ja lämpötilan. Makkonen et al. (2012) ovat selittäneet tarkemmin mallissa tehtävät oletukset biogeenisten sekudääristen hiukkasten muodostumisesta ja kasvusta.

3.4.1 Aerosolihiukkasten kuvaaminen mallissa

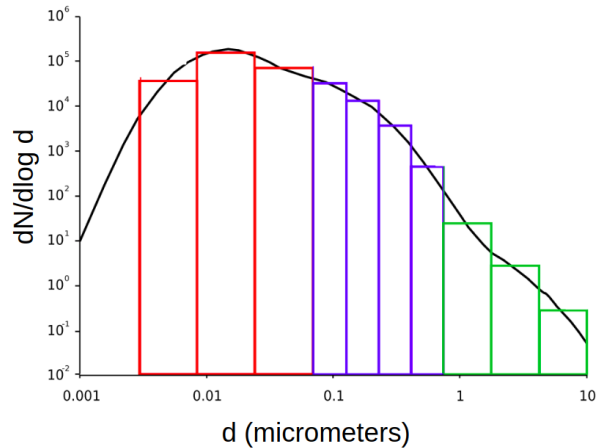
Tässä osiossa selittää, miten aerolihiukkasten kokojakaumaa ja kokojakauman muutoksia kuvataan eri malliajoissa. Lisäksi selitetään miten mallin datasta on lasketty tässä työssä käytetyt suureet.

Koska yksittäisten hiukkasten kuvaaminen globaalissa mallissa olisi laskennallisesti aivan liian raskasta, aerosolien kokojakauma esitetään tyypillisesti lognormaalien moodien avulla (Stier et al. 2005). Tätä lähestymistapaa on käytetty kahdessa ensimmäisessä malliajossa. M7 (Vignati et al. 2004) kuvaa aerosolijakauman käyttäytymistä seitsemän lognormaalien moodin avulla. Liukeneville ja sekoittuneille hiukkasille on neljän moodia: nukleatio-, Aitken-, ja akkumulatiomoodit ja karkea moodi. Veteen liukenemattomille hiukkasille moodit ovat muuten samat, mutta nukleatiomoodi puuttuu. Hiukkasten koko kokojakaumaa esitetään näiden seitsemän moodin superpositiolla (Stier et al. 2005):

$$n(\ln r) = \sum_{i=1}^7 \frac{N_i}{\sqrt{2\pi} \ln \sigma_i} \exp\left(\frac{(\ln r - \ln \bar{r}_i)^2}{2 \ln^2 \sigma_i}\right), \quad (5)$$

missä n on hiukkasten lukumäärä, r niiden säde ja keskihajonta σ on 2 karkealle moodille ja 1,59 muille moodeille. Malli antaa jokaisen moodin säteen r ja kyseisen moodin hiukkasten lukumääräpitoisuuden n kilogrammassa ilmaa. Hyödyntäen tietoa jakauman muodosta, tästä voidaan laskea tietyn kokoisten hiukkasten pitoisuus kuutiokeskimetrissä. Ilman tiheydeksi on oletettu hiukkasten lukumääräpitoisuuksia laskettaessa $1,255 \text{ kg m}^{-3}$. Tämä pätee standardiolosuhteissa, eikä todennäköisesti vaihtelee maanpinnan tasolla merkittävän paljoa.

Tämän analyysin olennaisimmat muuttujat ovat hiukkasten lukumääräpitoisuudet yli 50 ja 100 nm ko'issa, eli lyhyemmin N50 ja N100. Kun tiedetään kunkin moodin hiukkasten keskimääräinen säde mallissa, voidaan jakauman avulla laskea, kuinka suuri osa moodin hiukkasista kuuluu tiettyyn kokoluokkaan, eli on esimerkiksi halkaisijaltaan suurempia kuin 50 tai 100 nm. Koska M7:ssä hiukkasten kokojakauma määräytyy moodien superpositiolla, on kaikki moodit huomioitava pitoisuuksia laskiessa. Kun jakauman perusteella tiedetään, kuinka suuri



Kuva 2: Kuva havainnollistaa SALSA:n kokojakauman esitystä yleisesti. Värit viittavat eri kemiallisiin koostumuksiin. Muokattu lähteestä Bergman et al. (2012).

osuus kunkin moodin hiukkasista kuuluu tiettyyn kokoluokkaan, tämä voidaan kertoa moodin lukumääräpitoisuudella, jolloin saadaan tietyn kokoisten hiukkasten pitoisuus tietyssä moodissa. Summaamalla kaikki moodit saadaan haluttu hiukkaspitoisuus.

Hiukkasten kokojakauman kehitykseen vaikuttavat mallissa koagulaatio, kondensaatio, nukleatio ja veden tiivistyminen. Hiukkaset voivat koostua hiekkapölystä, sulfaateista ja merisuolasta sekä mustasta ja orgaanisesta hiilestä.

M7 on laskennallisesti tehokas, mutta se ei aina kuvaa hiukkasjakaumaa tarpeeksi realistisesti. Tämän takia hiukkasten kokojakauman kuvaamiseen on kehitetty myös muita tapoja. SALSA (Sectional Aerosol module for Large Scale Applications, sektionaalinen aerosolimoduli ison skaalan aplikaatioihin, Kokkola et al. 2008) on toinen tässä työssä käytettävä aerosolihukkasten mikrofysikaalista käyttäytymistä kuvaava moduli. Siinä hiukkasten kokojakaumaa kuvataan lohkoilla moodien sijasta kuten Kuvassa 2 havainnollistetaan. Tässä työssä kokojakaumaa kuvataan SALSA:lla 17 lohkoilla, joista kymmenen on liukenevia ja seitsemän epäliukenevia. Alle 50 nm lohkoissa hiukkaset voivat koostua vain sulfaateista, orgaanisesta hiilestä ja vedestä, kun taas suuremmissa kokoluokissa myös mustasta hiilestä, pölystä ja merisuolasta. Bergman et al. (2012) implementoivat SALSA:n ECHAM5-HAMiin ja totesivat, että SALSA:n merkittävin etu on se, että se kuvaa hiukkasten kokojakaumaa joustavammin ja on siten M7:ää parempi pilvipisaroiden aktivointia tai uusien hiukkasten muodostumista kuvattaessa.

SALSA-ajolle hiukkasten lukumääräpitoisuudet on laskettu summaamalla pitoisuudet lohkoissa, jotka ovat halutussa kokovälissä ja lisäämällä tähän vielä haluttu prosenttiosuus pitoisuudesta lohkoista, jonka sisään haluttu kokoraja osuu. Jos halutaan esimerkiksi yli 100 nm kokoisten hiukkasten pitoisuus, summataan hiukkaspitoisuudet lohkoista, joissa on vain yli 100 nm hiukkasia sekä 96 % lohkoista, jonka kokorajat ovat 96,7 nm ja 187 nm.

Hiukkasten kokojakauman lisäksi tässä analyysissä hyödynnetään tietoa hiukkasten kemiallisesta koostumuksesta ja siitä, kuinka nopeasti hiukkaset kasvavat, kun niihin tiivistyy orgaanista höyryä. Kemiallista koostumusta ja hiukkasten kasvua tarkasteltiin pääasiassa M7A-malliajolle, koska tältä malliajolta oli saatavilla eniten muuttujia. Kuten todettu, hiukkasten massa koostuu mallissa mustasta hiilestä, orgaanisesta hiilestä, sulfaateista, merisuolasta ja hiekkapölystä. Näiden massat on annettu jokaiselle moodille erikseen. Tässä työssä hiukkasten kemiallista koostumusta tarkastellaan laskemalla jokaiselle eri aineelle erikseen sen massojen summa eri moodeista. Näin on tehty riippumatta siitä, mitä hiukkaskokoja tarkastellaan, sillä mittauksista saatava kemiallinen koostumus on saatavilla vain kaikille hiukkasille yhteensä eikä eroteltuna kokoluokkiin.

Mallista ei saada suoraan mittauksiin verrattavissa olevaa kasvunopeutta, mutta kasvuno-

peus voidaan arvioida hiukkasiin tiivistyvän höyryn massavuosta. Hiukkaset kasvavat mallissa orgaanisilla höyryillä ja rikkihapolla, mutta tässä työssä tarkastellaan vain orgaanisten höyryjen aiheuttamaa kasvunopeutta, sillä rikkihapon massavuota eri kokoluokkiin ei ollut suoraan saatavilla mallista. Tämä ei toivottavasti aiheuta suuria virheitä, sillä on oletettavissa, että orgaaniset höyryt dominoivat hiukkasten kasvua käytetyssä kokoluokassa, eli Aitken-moodissa.

M7A-malliajon muuttujista on saatavilla orgaanisten höyryjen tiivistymismopeus olemassa oleviin moodeihin. Tässä työssä käytetään tiivistymisnopeutta liukenevaan Aitken-moodiin ja hyödynnetään tietoa saman moodin hiukkasten säteestä ja lukumäärästä. Kun tiedetään, kuinka paljon höyryä tiivistyy kuutiometriin ilmaa ja tiedetään tässä tilavuudessa olevien hiukkasten määrä ja koko, voidaan laskea, kuinka nopeasti hiukkasten halkaisijat kasvavat.

Massan M muutos ajan t suhteen on tilavuuden V muutos kerrottuna tiivistyvän höyryn tiheydellä

$$\frac{dM}{dt} = \rho \frac{dV}{dt}, \quad (6)$$

missä tiivistyvän höyryn tiheys ρ on hiukkasfaasissa 2 g cm^{-3} . Tilavuuden muutos puolestaan voidaan ilmaista hiukkasen säteen avulla

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi r^2 \frac{dr}{dt}. \quad (7)$$

Tästä saadaan ratkaistua säteen muutokseksi

$$\frac{dr}{dt} = \frac{dM}{dt} \frac{1}{\rho 4\pi r^2}. \quad (8)$$

Halkaisijan d_p kasvunopeus saadaan kertomalla tämä kahdella. Tätä arvoa voidaan sitten verrata mittauksista laskettuun halkaisijan kasvunopeuteen.

3.4.2 Antropogeenisten hiukaspäästöjen kuvaaminen mallissa

Tässä osiossa kuvaillaan lyhyesti AeroCom- ja GAINS-hiukaspäästöjen erot. Ensimmäisessä malliajossa (M7A) käytetään antropogeenisten hiukaspäästöjen arvioinnissa pelkästään AeroComia (Textor et al. 2007) vuoden 2000 päästöillä. Siinä hiukaspäästöt määritetään muuttamalla mustan hiilen, orgaanisen hiilen ja sulfaattien massapäästöt hiukaspäästöiksi. Xausan et al. (2018) mukaan tämä tehdään muuntamalla mustan ja orgaanisen hiilen massapäästöt Aitken-moodin hiukkasiksi kun taas SO_4 :n massa jaetaan Aitken-, akkumulaatio- ja karkean moodin välille. Lukumäärät lasketaan yksinkertaisesti jakamalla eri aineiden massapäästöt yhden hiukkasen massalla. Yhden hiukkasen massa puolestaan riippuu aineen tiheydestä ja koosta.

Kahdessa jälkimmäisessä malliajossa osa hiukaspäästöistä tulee GAINS-mallista (Greenhouse Gas–Air Pollution Interactions and Synergies, Amann et al. 2011). Paasonen et al. (2016) tekivät GAINS:n päästöille kertoimet, joilla saadaan hiukkasten lukumääräpäästöt, jotka ottavat huomioon päästöjen lähteet. Xausa et al. (2018) yhdistivät nämä päästöt ECHAM-HAM:iin. GAINS:n hiukkasten lukumääräpäästöjä käytetään tässä kokovälillä 10–1000 nm (Xausa et al. 2018). Ne on saatavilla vain lukumääräpäästöinä, eikä hiukkasten kemiallista koostumusta ole määritelty GAINS:n datassa, joten lukumäärien jakautuminen eri kemialisiin koostumuksiin on määritelty AeroCom-datan perusteella. Xausan et al. (2018) mukaan GAINS:n päästöjä käytettäessä akkumulaatiomoodin hiukkasten määrät ovat selvästi korkeampia kuin AeroComia käytettäessä, mikä puolestaan laskee pienempien hiukkasten määrää. GAINS:n päästöt on määritelty vuodelle 2010, mikä kannattaa muistaa tuloksia tarkasteltaessa, sillä päästöjen suuruus voi vaihdella jonkin verran vuodesta riippuen.

3.5 Mallin vertaaminen mittauksiin

Kaikille asemille käsiteltävästä datasta on otettu ensin vuoden mediaaniarvo. Käyttämällä mediaaniarvoa päästään eroon korkeiden yksittäisten piikkien vaikutuksesta. Lisäksi keskiarvoistaminen pienentää, ainakin alueellisesti edestavien asemien tapauksessa, paikallisista ilmiöistä

johtuvaa virhettä (Schutgens et al. 2017). Mallin tuloksia vertaillaan tässä työssä mittauksiin jakamalla mallista saatu arvo vastaavalla mittauksista saadulla arvolla. Tästä käytetään tekstissä nimitystä bias. Jos puhutaan yliarvioinnista, tarkoitetaan, että mallin arvo on korkeampi kuin mittausten ja vastaavasti aliarviointi tarkoittaa sitä, että mallin arvo on mittauksia pienempi.

Kappaleissa 4.3 ja 4.4 tarkastellaan lämpötilan vaikutusta valittuihin suureisiin värittämällä kuvaajien pisteitä lämpötilalla. Jotta päällekkäiset pisteet eivät sekoittaisi kuvan tulkintaa, data on keskiarvoistettu niin, että se on jaettu logaritmiseen ruudukkoon ja jokaisen ruudun sisällä olevien pisteiden datasta on otettu keskiarvo. Näin pisteen väristä, eli tietyillä x- ja y-akselin arvoilla havaittujen pisteiden keskilämpötilasta voidaan päätellä jotain datan lämpötilatrendeistä. Pisteiden koko on suoraan verrannollinen pisteiden määrän 10-kantaiseen logaritmiin.

4 Tulokset

Tässä kappaleessa vertaillaan ensin kuinka hyvin eri malliajot ennustavat hiukkasten lukumääräpitoisuuksia yleisesti vuoden mediaaniarvojen tasolla ja tarkastellaan, vaikuttaako vuodenaika tuloksiin. Sitten tarkastellaan lukumääräbiaksia eri kokoluokissa.

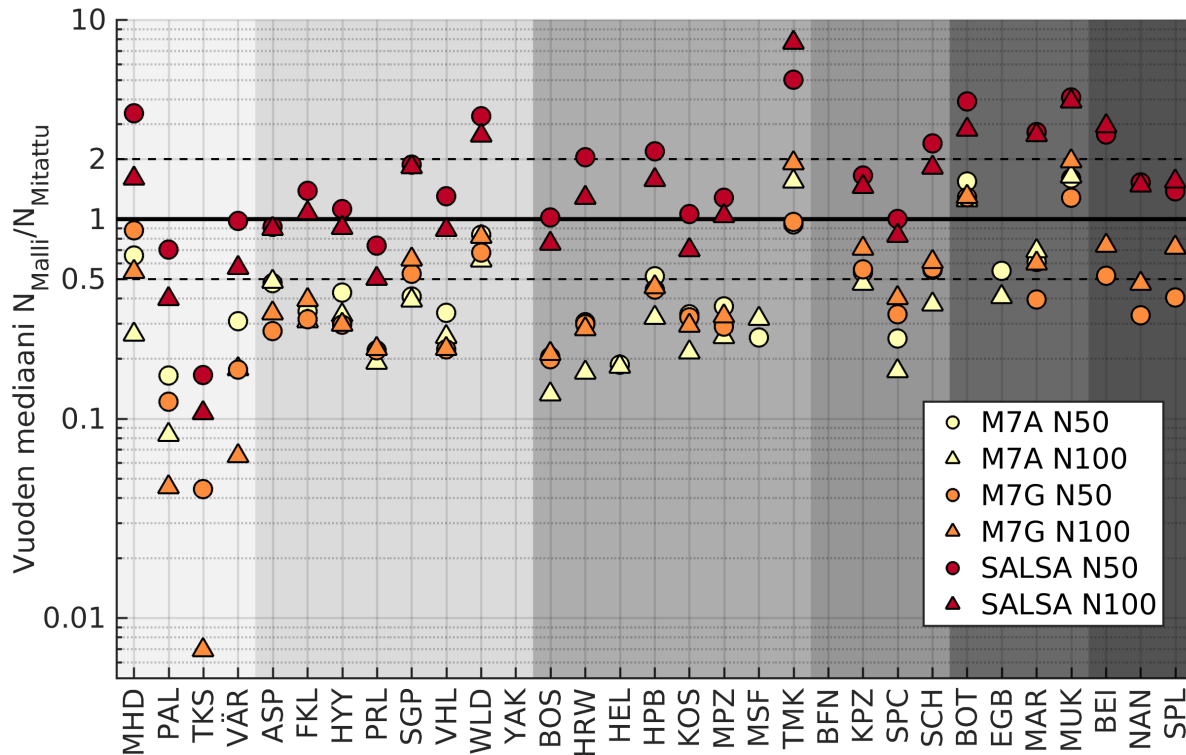
Jotta saataisiin lisää tietoa siitä, miten malli ja mittaukset eroavat, seuraavaksi selvitetään, selittääkö lämpötila hiukkasbiaksia ja millaiseksi malli ennustaa hiukkasten kemiallisen koostumuksen. Hyytiälälle mallin kemiallista koostumusta verrataan mitattuun kemialliseen koostumukseen, koska tämä data oli helposti saatavilla. Hyytiälälle tehdään myös vertailu siitä, kuinka hyvin malli ennustaa hiukkasten orgaanista kasvua.

Koska muille paikoille ei ollut saatavilla muuta mitattua dataa kuin hiukkasten kokojakaumat, käytämme myös mallinnettua antropogeenisiä päästöjä yhtenä tapana selvittää syitä hiukkasten biaksille.

4.1 Mallin kyky ennustaa hiukkaspitoisuuksia

Mallin ennustamat hiukkaspitoisuudet riippuvat selvästi käytetystä mallikonfiguraatiosta (Kuva 3). Kun aerosolien käyttäytymistä kuvataan M7:llä, hiukkaspitoisuuksia aliarvioidaan suurimmalle osalle paikoista, kun taas SALSA:aa käytettäessä pitoisuuksia yliarvioidaan. M7A:lla N100:aa aliarvioidaan 22 paikalle ja N50:tä 23 paikalle 25:stä. M7G:llä N100:aa aliarvioidaan 23 paikalle ja N50:tä 24 paikalle 26:stä. SALSA:lla taas N100:aa yliarvioidaan 20 paikalle ja N50:tä 16 paikalle 26:stä. SALSA on kuitenkin keskimäärin lähimpänä todellisia pitoisuuksia. Tämä voidaan osoittaa laskemalla, kuinka paljon eri malliajosten biakset ovat keskimäärin kaikille paikoille. Se voidaan tehdä ottamalla jokaiselle paikalle lukumääräbiaksesta \log_{10} -arvo ja katsomalla mikä näiden arvojen itseisarvojen keskiarvo on. M7A:lla se on N50:lle 0,40 ja N100:lle 0,51, M7G:llä taas N50:lle 0,45 ja N100:lle 0,49 ja SALSA:lla sekä N50:lle että N100:lle noin 0,28. Tässä 0,5 tarkoittaa siis, että pitoisuudet on yli- tai aliarvioitu keskimäärin yli kolminkertaisesti ($10^{0,5} \approx 3,2$), kun taas 0,3 tarkoittaa alle kaksinkertaista väärinarviointia. SALSA:lla tulokset ovat siis keskimäärin kertoimen kaksi sisällä mittauksista, kun taas M7A:lla N100:aa väärinarvioidaan keskimäärin yli kertoimella kolme. Näitä lukuja tarkastellessa havaitaan, että M7:ää käytettäessä N100:aa väärinarvioidaan selvästi enemmän kuin N50:tä, mutta SALSA:aa käytettäessä N50:n ja N100:n välillä ei juuri ole eroa. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että SALSA kuvaa kokojakaumaa M7:ää joustavammin eikä sillä ole ongelmia hiukkasten siirtämisessä moodista toiseen toisin kuin M7:llä (esim. Bergman et al. 2012).

Kuvaa 3 tarkastellessa voidaan havaita myös, että analyysisissä on kolme paikkaa, jotka poikkeavat muista siinä, että niille N100-pitoisuutta yliarvioidaan kaikilla malliajoilla. Botsalanon ja Mukteshwarin tapauksessa yliarvioinnit johtuvat todennäköisesti mallin paikallisesta resoluutiosta. Molemmat paikat sijaitsevat syrjäisillä alueilla, mutta niiden lähistöllä on merkittäviä päästölähteitä, joiden päästöt eivät käytännössä ole mittauspaikoilla niin merkittäviä kuin malli arvioi. Tomskin tapauksessa puolestaan on muistettava, että siellä kokojakauman mit-



Kuva 3: Mallinnetut vuoden mediaani N50- ja N100-arvot jaettuna mitatuilla arvoilla vaihtelevat paljon riippuen paikasta ja malliajosta.

taus loppuu jo 180 nm halkaisijaan, eli mittauksista määritetyt N50- ja N100-pitoisuudet on todennäköisesti aliarvioitu.

Pohditaan vielä tarkemmin, miten eri malliajot suoriutuvat eri ympäristöissä lähtien liikkeelle vähäpäästöisimmistä paikoista. M7:ää käytettäessä hiukkaspitoisuuksien aliarviointi on kaikkein selvintä pohjoisissa vähäpäästöisissä paikoissa, joissa hiukkaspitoisuudet ovat matalia (Pallas, Tiksi ja Värriö). Pallaskelle ja Värriölle aliarviointi on M7G:llä selvempää kuin AeroComia käytettäessä. Tämä johtuu oletettavasti siitä, että GAINS:n päästöissä akkumulatiomoodin hiukkasten pitoisuudet ovat korkeampia kuin AeroComilla. Nämä hiukkaset toimivat nieluna biogeenisille höyryille ja estävät uusien hiukkasten muodostumista ja kasvua yli 50 nm kokoihin, mikä johtaa pitoisuuksien aliarviointiin. Tätä hypoteesia tukee myös se, että SALSA:lla mallinnetut hiukkaspitoisuudet ovat selvästi lähempänä mitattuja arvoja ja SALSA-ajossa käytetään samoja antropogeenisiä päästöjä kuin M7G-ajossa, mutta hiukkasten kasvun kuvaaminen on oletettavasti tehokkaampaa. Tiksilä lukumääräpitoisuuksien aliarviointi on tämän analyysin paikoista kaikkein rajuinta, mikä voisi selittyä osittain esimerkiksi mittausten aikana esintyneellä arktisella sumulla. E. Asmin et al. (2016) mukaan Tiksissä pitoisuudet voivat talvella ja keväällä olla hyvinkin korkeita maanpinnan tasolla, koska arktisen sumun ilmiö kerryttää päästöjä maan lähelle. Malli ei todennäköisesti osaa mallintaa arktista sumua tarpeeksi tehokkaasti, joten ilmiö johtaa pitoisuuksien aliarviointiin. Macehead poikkeaa muista luokan M1 paikoista sekä tulostensa että ympäristönsä puolesta. Sille kaikki arvot paitsi M7A:n N100 ja SALSA:n N50 ovat kertoimen kaksi sisällä mittauksista. Macehead sijaitsee rannikolla ja huomattavasti etelämpänä kuin muut luokan S1 paikat, joten siellä meri ja antropogeeniset lähteet ovat merkittävämmässä roolissa kuin muissa saman luokan paikoissa.

Luokassa M2 pitoisuudet on yleisesti ottaen arvioitu paremmin kuin M1-luokassa. M7-ajot aliarvioivat M2-luokassa kaikkia pitoisuuksia, mutta M7A:n ja M7G:n välillä ei ole yhtä suuria eroja kuin puhtaammissa paikoissa. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että tässä luokassa sekä antropogeeniset päästöt että hiukkasten pitoisuudet ovat korkeampia kuin M1-luokassa. Tämä

tarkoittaa, että hiukkasista suurempi osa on primäärisiä akkumulaatiomoodin hiukkasia, eikä N50:n ja N100:n välillä ole niin suuria eroja. SALSA:lla pitoisuuksia sekä ali- että yliarvioidaan, mutta Waldhofia lukuunottamatta pitoisuudet ovat kertoimen kaksi sisällä mittauksista, eli malli suoriutuu hyvin. Waldhofin pitoisuuksien yliarviointi selittyy todennäköisesti mallin resoluutiolla, sillä asemakuvauksen perusteella aseman sijainti on syrjäinen, mutta parin sadan kilometrin etäisyydellä on useita suuria kaupunkeja eikä mallin paikallinen resoluutio riitä erottamaan mittauspaiikkaa näistä kaupungeista.

Luokan K1 asemille antropogeeniset päästöt vaikuttavat pitoisuuksiin jonkin verran, mutta eivät todennäköisesti dominoi niitä täysin. Tomskia lukuunottamatta kaikille tämän luokan asemille aliarvioidaan pitoisuuksia M7-ajoilla selvästi, kun taas SALSA suoriutuu verrattaen hyvin. Tomskin tapauksessa on muistettava, että siellä kokojakauman mittaus loppuu jo 180 nm halkaisijaan, eli mittauksista määritetyt N50- ja N100-pitoisuudet on todennäköisesti aliarvioitu, mikä johtaa siihen, että malli näennäisesti yliarvioi pitoisuuksia. Suurimmalle osalle tämän luokan asemista (BOS, HRW, HPB, KOS, MPZ) havaitaan, että N50- ja N100-biakset ovat M7G-ajossa lähempänä toisiaan kuin M7A- ja SALSA-ajoissa. Tämä johtuu oletettavasti siitä, että GAINS:n päästöissä akkumulaatiomoodin hiukkasten pitoisuudet ovat korkeampia kuin AeroComilla. Näin antropogeeniset päästöt näkyvät sekä N50- että N100-pitoisuuksissa eivätkä vain N50-pitoisuuksissa toisin AeroComissa, jossa mustan ja orgaanisen hiilen primääriset päästöt menevät Aitken-moodiin.

K2-luokan asemille havaitaan myös, että M7-ajot aliarvioivat pitoisuuksia, kun taas SALSA:lla suurinta osaa pitoisuuksista yliarvioidaan. K1-luokkaan verrattuna SALSA:n N50- ja N100-biakset ovat lähempänä toisiaan, mikä kertoo todennäköisesti siitä, että primääriset antropogeeniset hiukkaset ovat tässä luokassa merkittävämmässä osassa kuin sekundääriset hiukkaset.

Kaikissa saastuneissa paikoissa nähdään, että SALSA yliarvioi pitoisuuksia. Pahimmat yliarvioinnit havaitaan paikoille, joissa myös M7-ajot yliarvioivat pitoisuuksia, eli Botsalanolle ja Mukteshwarille. Kuten aikaisemmin todettiin, niiden tapauksissa yliarvioinnit johtuvat todennäköisesti mallin paikallisesta resoluutiosta. Molemmat paikat sijaitsevat syrjäisillä alueilla, mutta niiden lähistöllä on merkittäviä päästölähteitä, joiden päästöt eivät käytännössä ole mittauspaikoilla niin merkittäviä kuin malli arvioi. Vaikka Marikana on vain 200 km päässä Botsalanosta, siellä pitoisuuksia aliarvioidaan M7-ajoilla. Ero Botsalanoon verrattuna selittyy sillä, että Marikana on lähempänä merkittäviä antropogeenisiä päästölähteitä.

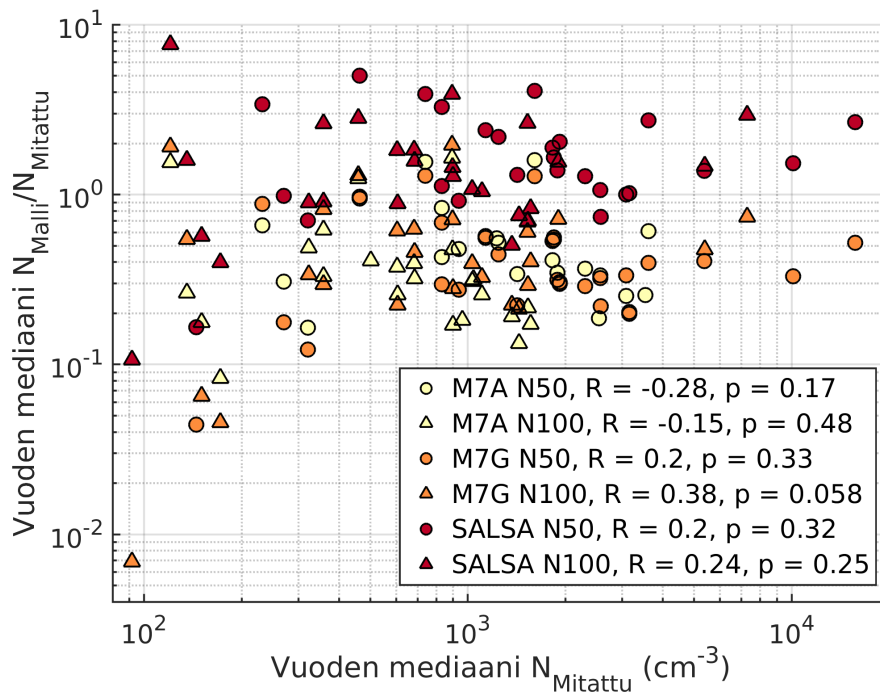
Saastuneissa paikoissa, joissa M7G aliarvoi pitoisuuksia, N50:tä aliarvioidaan enemmän kiun N100:aa. Tämä tarkoittaa todennäköisesti, että sekundäärisesti muodostuneiden hiukkasten tai pitoisuuksia aliarvioidaan. Toisaalta tämä voisi tarkoittaa myös, että alle 100 nm kokoisten hiukkasten primäärisiä päästöjä aliarvioidaan, mutta se, että SALSA:lla N50- ja N100-biakset ovat lähellä toisiaan ei tue tätä hypoteesia.

Yksi SALSA:n tuloksia tarkasteltaessa muistettava asia on se, että sille biogeeniset päästöt ovat kuukausikeskiarvoja eivätkä riipu suoraan lämpötilasta. Tällä voi olla monenlaisia vaikutuksia. Toisaalta oikeassa ilmakehässä myös hapettimien määrä riippuu lämpötilasta ja säteilystä, mutta toisaalta esimerkiksi Paasonen et al. (2018) ovat havainneet, että Hyytiälässä eri hapettimet dominoivat eri aikoihin, jolloin hiukkasten kasvussa ei havaita selvää vuorokauden-aikaissykliä. Toisaalta mallissa käytetään hapettimille kuukausikeskiarvoja, eli jos biogeeniset päästöt ovat myös vakiot, höyryjen suhde hapettimiin säilyy joka kuukausi vakiona. Jos puolestaan biogeeniset päästöt vaihtelevat, höyryjen ja hapettimien suhteet vaihtelevat.

Biogeenisten päästöjen vakioistamisella saattaa olla vaikutuksia myös meteorologian kannalta. Päivällä, kun lämpötilat ovat korkeampia, myös rajakerros on yleensä korkeampi. Tämä tarkoittaa, että hiukkaset jakautuvat suurempaan tilavuuteen ilmaa, jolloin niiden pitoisuudet ja siten myös tiivistymisnielu ovat pienempiä. Jos tiivistymisnielu estää uusien hiukkasten muodostumista kuten usein oletetaan, tämä tarkoittaisi, että kun tiivistyviä höyryjä on normaalia enemmän kylmillä lämpötiloilla, kun rajakerros on matala ja normaalia vähemmän suurilla

lämpötiloilla, kun rajakerros on korkea, uusien hiukkasten muodostumista ja pienten hiukkasten kasvua tapahtuisi vähemmän. Toisaalta kylmillä lämpötiloilla myös sateet ovat yleisempiä kuin korkeammilla lämpötiloilla ja tällöin märkädepositio pienentää hiukkaspitoisuuksia. On siis vaikeaa päätellä, miten biogeenisten päästöjen vakioistaminen vaikuttaa eri ympäristöissä käytännössä, mutta voitane olettaa, että ainakin vuosikeskiarvojen tasolla vaikutus on todennäköisesti pieni.

Biaksia tarkastellessa olisi hyvä huomioida se, että suhteellinen bias saattaa hämätä, kun pitoisuudet vaihtelevat monia kertaluokkia. Kuten Kuvasta 4 nähdään, pienillä mitatuilla hiukkaspitoisuuksilla havaitaan enemmän poikkeavia arvoja. Jos pitoisuudet ovat alle 100 cm^{-3} luokkaa, kuten N100-pitoisuus on Tiksilä, jo pienet heitot saattavat aiheuttaa suuren suhteellisen biasin.



Kuva 4: Pahimmat hiukkaspitoisuuden väärinarvioinnit havaitaan pienillä hiukkaspitoisuuden arvoilla.

4.1.1 Vuodenajan vaikutus

Koska meteorologiset olosuhteet ja kasvillisuuden tila voivat vaihdella merkittävästi vuodenajasta riippuen, dataa kannattaa tarkastella erikseen kesä- ja talvikuukausille. Oletettavasti talvella antropogeeniset päästöt ovat merkittävämmässä osassa kuin biogeeniset päästöt, joten biasten eroista eri vuodenajoille voidaan päätellä jotain eri lähteiden merkittävydestä eri paikoille. Kesäkuukausiksi lasketaan tässä työssä pohjoisella pallonpuoliskolla kesä-, heinä- ja elokuu ja eteläisellä joului-, tammi- ja helmikuu. Talvikuukaudet ovat vastaavasti pohjoisella pallonpuoliskolla joului-, tammi- ja helmikuu ja eteläisellä pallonpuoliskolla kesä-, heinä- ja elokuu.

Kuvasta 5 nähdään, että kesällä pitoisuuksia arvioidaan keskimäärin paremmin kuin talvella kaikilla malliajoilla. Erot kesän ja talven välillä ovat suurimpia syrjäisissä pohjoisissa paikoissa (Pallas, Tiksi ja Väriö). Tähän voi olla useita syitä. Ensinnäkin on muistettava, että hiukkaspitoisuudet ovat näissä paikoissa matalia, mikä voi korostaa biasta. Toisekseen kaikki paikat sijaitsevat alueella, jossa lämpötilaero kesän ja talven välillä on hyvin merkittävä. Mallissa antropogeeniset päästöt ovat samat ympäri vuoden, vaikka käytännössä monissa paikoissa ainakin lämmityksestä aiheutuvat päästöt ovat selvästi korkeampia talvella. Tämä tarkoittaa, että mallin päästöt ovat talvella liian pieniä, mikä johtaa hiukkaspitoisuuksien aliarviointiin etenkin

paikoissa, joissa lämmityksen tarve on merkittävä. Tämän lisäksi kesän ja talven välille eroja aiheuttaa se, että kesällä, kun lämpötilat ovat korkeampia, myös biogeeniset päästöt ja niiden muodostamien hiukkasten pitoisuudet ovat korkeampia.

M7A:lla suurimmalle osalle paikoista havaitaan myös, että mallinnettu N50 on talvella lähempänä mittauksia kuin N100 (Kuva 5a). Tämä voisi tarkoittaa, että Aitken-moodissa on hiukkasia, joiden kuuluisi olla isompia. Koska kyseessä on talvi, on kyseessä todennäköisesti jonkin antropogeenisen lähteen vaikutuksesta. Voi olla esimerkiksi, että AeroComin antropogeeniset päästöt tulevat liian pieneen kokoluokkaan tai sitten hiukkaset kasvavat ilmakehässä enemmän kuin malli olettaa. Myös Mann et al. (2014) ovat havainneet samansuuntaisia tuloksia. He vertailivat, miten eri mallit ennustavat hiukkaspitoisuuksia ja huomasivat, että talvella akkumulaatiomoodin hiukkaspitoisuuksia aliarvioidaan, kun taas Aitken-moodin pitoisuuksia yliarvioidaan. Heidän mukaansa tämä johtuu joko siitä, että hiukkasten lukumäärälähteet on väärin arvioitu tai hiukkasten kasvua aliarvioidaan.

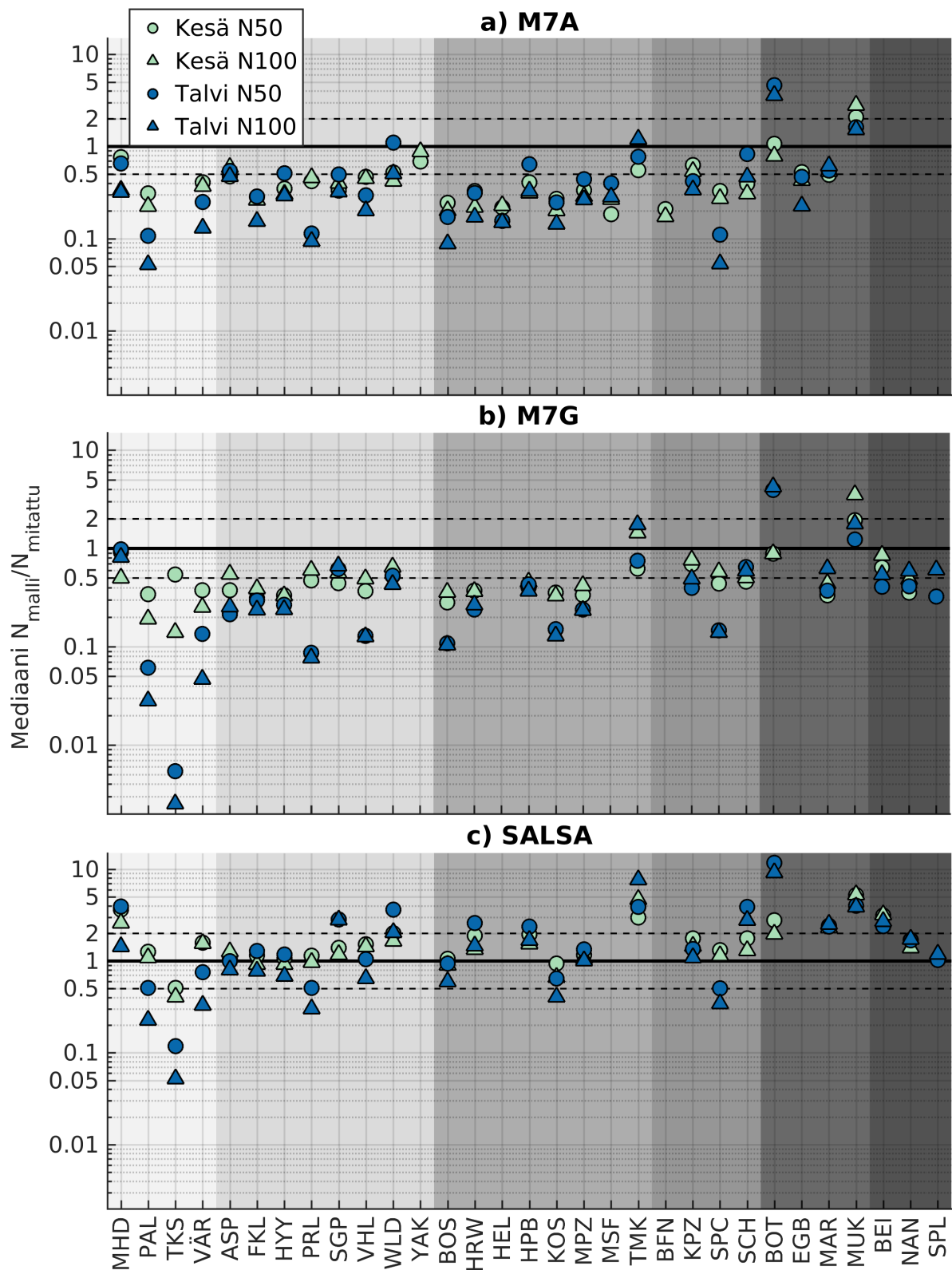
Koska Yakutskille ja Bosco Fontanalle on dataa vain kesältä, ne näyivät vain kesäarvoina tässä kuvassa. Yakutskille havaitaan, että pitoisuuksia aliarvioidaan, mutta vain lievästi. Etenkin N50 on hyvin lähellä todellista arvoa. Bosco Fontanalle pitoisuuksia aliarvioidaan myös ja se on selvempää kuin San Pietro Capofiumen asemalle, mikä on yllättävää, koska asemat ovat samalla seudulla. Toisaalta Kuvan 38 perusteella ainakin GAINS ennustaa Bosco Fontanan alueelle enemmän päästöjä ja erityisesti ammonian osuus on suurempi kuin San Pietro Capofiumelle. Voi siis olla, että Bosco Fontanan lähistöllä antropogeeniset päästöt ovat korkeampia kuin San Pietro Capofiumen kohdalla ja hiukkaspitoisuuksien merkittävämpi aliarviointi on tekemisissä tämän kanssa.

Myös M7:ää ja GAINS:ia käytettäessä pitoisuuksien aliarviointi on kesällä puhtaammille paikoille vähäisempää kuin talvella (Kuva 5b). Huomattavan suuri ero kesän ja talven välillä havaitaan Tikissä. Se, että pitoisuuksia aliarvioidaan Tikissä juuri talvella niin pahasti, tukee hypoteesia siitä, että selvästi mallia korkeampien mitattujen pitoisuuksien takana on Tiksin kohdalla ainakin osittain arktinen sumu. Toinen syy sille, että pitoisuuksia aliarvioidaan Tikissä juuri talvella on todennäköisesti se, että mallin päästöissä ei olla otettu huomioon lämpötilan vaikutusta kotitalouksien lämmittämisestä tuleviin päästöihin ja Tiksi on analyysin paikoista kylmin. Esimerkiksi Stohl et al. (2013) ovat havainneet, että arktisilla alueilla lämpötilan huomioivien päivittäisten päästöjen käyttö vuosikeskiarvon sijaan voi nostaa mustan hiilen pitoisuuksia tammikuussa jopa 150 %.

Urbaaneissa ympäristöissä erot talven ja kesän välillä ovat M7G:llä pienempiä kuin syrjäisissä paikoissa, mikä oli oletettavissa vallitsevien päästöjen perusteella. Saastuneissa paikoissa antropogeeniset päästöt ovat todennäköisesti korkeita ympäri vuoden, eikä biogeenisten päästöjen vaihtelusta tai pelkän lämmityksen päästöistä synny merkittäviä eroja kesän ja talven välille.

Myös SALSA:lla havaitaan, että kesälle pitoisuuksia mallinnetaan usein paremmin kuin talvelle tai koko vuodelle (Kuva 5c). Syrjäisille paikoille nähdään, että ero N50:n ja N100:n välillä on kesällä pienempi kuin talvella. Talvella kahdeksalle näistä 11 paikasta N100:aa aliarvioidaan ja väärin arviointi on merkittävämpää kuin N50:lle. Tästä voisi tulkita, että 50-100 mn välissä olevien hiukkasten pitäisi joko tulla malliin suurempina tai kasvaa ilmakehässä enemmän kuin malli ennustaa. Voi siis olla, että antropogeenisiä päästöjä pitäisi olla enemmän yli 100 nm hiukkasille tai, että esimerkiksi antropogeeniset VOC:t kasvattavat hiukkasia reaali maailmassa, mitä malli ei huomioi. Myös pilviprosessointi kasvattaa hiukkasia usein juuri noin 100 nm yli, joten jos malli ei huomioi tätä oikein, sekin voi olla yksi syy yli 100 nm hiukkasten aliarviointiin verrattuna yli 50 nm hiukkasiin talvella.

Lisää tietoa pitoisuuserojen syistä voitaisiin saada, jos tarkasteltaisiin hiukkasten kokojakauksia tarkemmin eri vuodenaikoina. Näin nähtäisiin, miten esimerkiksi kesällä suuremmat biogeeniset päästöt muuttavat hiukkasten kokojakaumaa verrattuna talveen. Muita asioita, joita voitaisiin tarkastella tässä yhteydessä ovat esimerkiksi hiukkasten liukenevuus ja vuorokaudenajan



Kuva 5: Jos tarkastellaan erikseen hiukaspitoisuusbiaksia kesällä ja talvella, nähdään, että vuodenajan merkittävyys riippuu mallista.

vaikutus tuloksiin. Vuorokaudenajan vaikutusta voisi olla mielenkiintoista tarkistella, koska todellisuudessa sekä rajakerroksen korkeus että eri höyryjen ja hapettimien pitoisuudet ovat hyvin erilaisia yö- ja päiväsaikaan. Hiukkasten liukenevuus taas on saatavilla mallin datasta. Esimer-

kiksi Hyytiälälle on havaittavissa selvästi, että kesällä suurin osa (80%) yli 50 nm hiukkasista on liukenevia, kun taas talvella vain pieni osa (20%) hiukkasista on liukenevia. Tämä johtuu siitä, että kesällä Hyytiälässä muodostuu huomattavasti enemmän biogeenisistä lähteistä tulevaa sekundääristä aerosolia. Vertailemalla hiukkasten liukenevuuksia eri paikoissa eri vuodenaikoina voitaisiin päätellä jotain siitä, kuinka suureen osaan hiukkasista on tiivistynyt liukenevia höyryjä ja kuinka merkittävässä osassa sekundäärinen aerosoli on. Toisaalta liukenevuutta ei ole saatavilla mittauksista, joten olisi mahdotonta arvioida, onko malli oikeassa.

4.1.2 Kokoluokan vaikutus

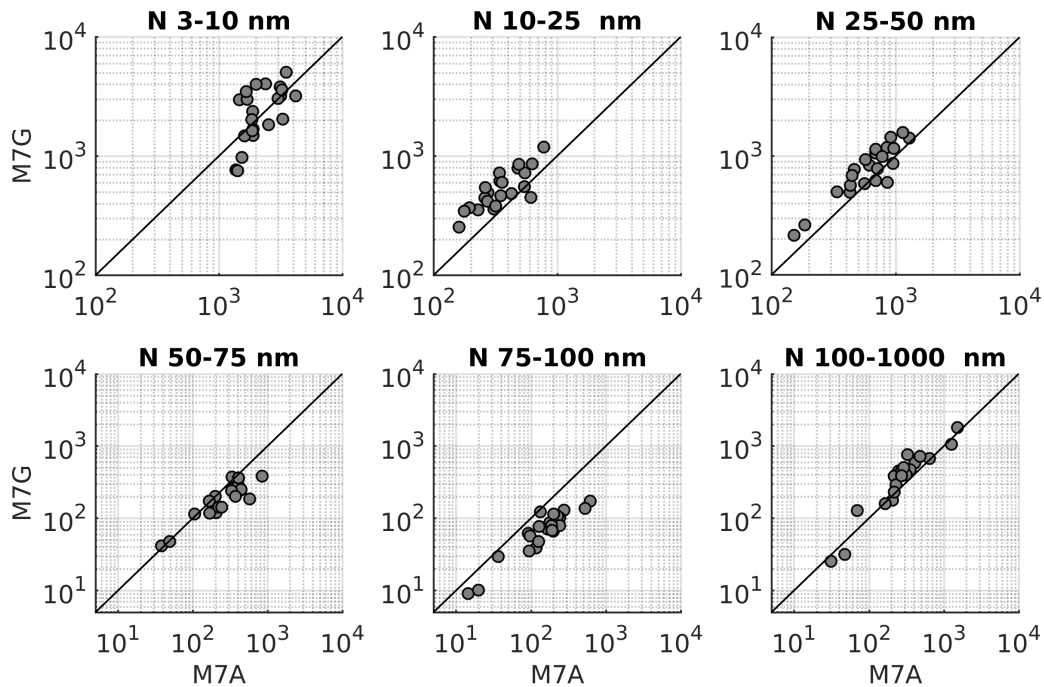
Koska tähän mennessä on havaittu selviä eroja N50:n ja N100:n biasten välillä, seuraavaksi tarkastellaan tarkemmin hiukaspitoisuuksien eroja eri kokoluokissa. Tässä keskitytään tarkastelemaan hiukkasten lukumääräpitoisuuksia eri kokoväleissä, koska näin eri paikkojen ja malliajojen kvantitatiivisempi vertailu on helpompaa kuin piirrettyjä kokojakaumia vertailemalla. Jos analyysiä haluaisi jatkaa pidemmälle, kokojakaumia ja niiden käyttäytymistä kannattaisi tarkastella vielä tarkemmin esimerkiksi piirtämällä kokojakauman muutokset päivän aikana eri malleilla. Jos tätä verrattaisiin muihin suureisiin, kuten sään kehittymiseen, näin saataisiin tarkempi kuva siitä, miten mallin prosessit vaikuttavat hiukkasjakaumaan kokonaisuutena ja miten hyvin ne vastaavat todellisuutta.

Tarkastellaan ensin, miten eri malliajot poikkeavat toisistaan vertailemalla eri paikkojen hiukaspitoisuuksien osuuksia eri kokoluokissa vuosikeskiarvojen tasolla. Kuvasta 6 nähdään miten AeroComin vaihtaminen GAINS:n päästöihin muuttaa eri lukumääräpitoisuuksia eri kokoluokissa, kun molemmille malleille käytetään M7:ää. Alle 10 nm kokoluokassa emissioinventaarion vaihto ei tuota mitään selvää trendiä, mutta 10–50 nm välillä lukumääräpitoisuudet ovat GAINS:lla lähes kaikille paikoille suurempia kuin AeroComilla kun taas AeroCom ennustaa suurempia pitoisuuksia 50–100 nm kokoluokissa. Xausan et al. (2018) mukaan GAINS:ia käytettäessä akkumulaatiomoodin hiukkasten päästöt ovat korkeampia kuin AeroComia käytettäessä. Tämä näkyy myös Kuvan 6 viimeisessä paneelissa siinä, että lukumääräpitoisuudet 100–1000 nm kokoluokassa ovat GAINS:lla suurimmalle osalle paikoista korkeampia kuin AeroComilla. Kuten Xausa et al. (2018) totesivat, tämä vaikuttaa hiukkasten kokojakaumaan todennäköisesti niin, että suuremmat primääriset päästöt akkumulaatiomoodissa toimivat nieluksi hiukkasille kasvattaville ja muodostaville höyryille ja vähentävät siten uusien CCN-kokoisten hiukkasten muodostumista. Tämä on todennäköisesti selitys mallien välisille eroille pitoisuuksissa 10–100 nm kokoluokissa. Kun akkumulaatiomoodin hiukkaset vievät hiukkasia kasvattavia höyryjä, muodostuneet hiukkaset eivät ehdi kasvaa GAINS:ia käytettäessä yli 50 nm kokoihin, jolloin GAINS:lla nähdään enemmän hiukkasia alle 50 nm ko'issa ja AeroComilla 50–100 nm ko'issa.

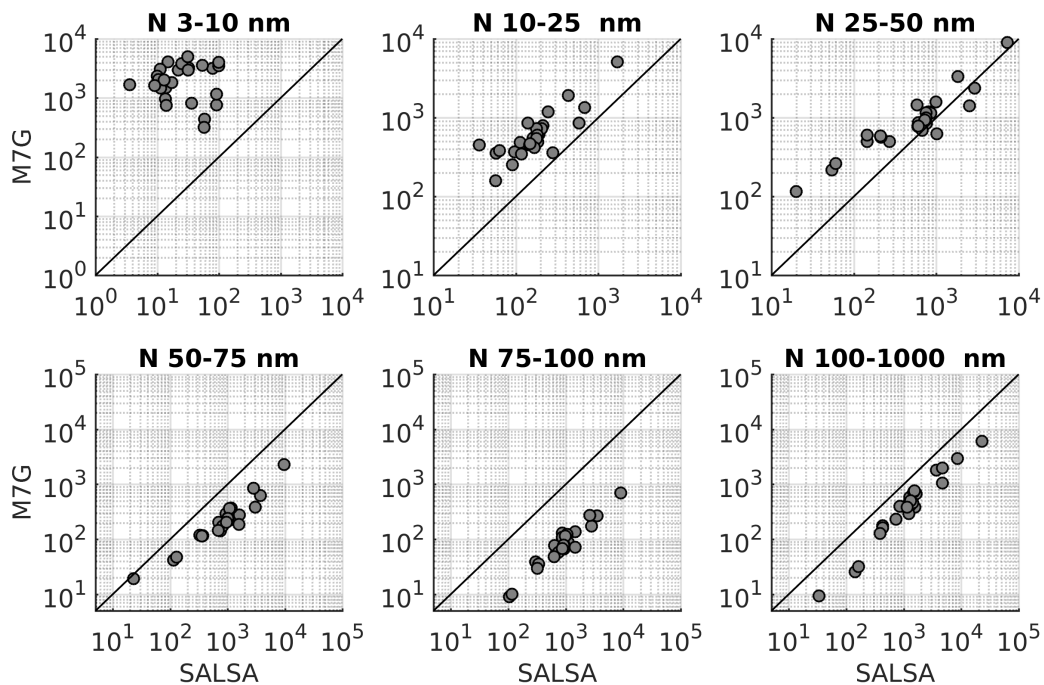
Kuvasta 7 nähdään, että kun käytetään GAINS:n emissioita, M7:n ja SALSA:n välillä on merkittäviä eroja. M7:ssä nukleaatiomoodin hiukkasten pitoisuudet ovat selkeästi SALSA:aa korkeampia, kun taas SALSA:lla hiukkasten osuus on suurempi yli 50 nm kokoluokissa. Koska malleissa käytetään samoja päästöjä, todennäköinen syy tälle on se, että SALSA kasvattaa hiukkasia tehokkaammin suurempiin kokoluokkiin.

Jotta päästäisiin selville siitä, mikä malli kuvaa parhaiten todellisuutta, seuraavaksi vertailaan mallin pitoisuuksia eri kokoluokissa mitattuihin pitoisuuksiin. Tässä jätetään tarkastelusta pois alle 10 nm hiukkaset, koska mitatun kokojakauman koon alaraja vaihtelee, ja osassa paikoista mittaukset alkavat vasta 10 nm:stä. Kun tarkastellaan lukumääräbiaksia eri kokoluokissa (Kuva 8), havaitaan, että SALSA aliarvioi nukleaatiomoodin pitoisuuksia lähes kaikille paikoille. Myös M7A:lla nukleaatiomoodin pitoisuuksia aliarvioidaan usein, muttei yhtä usein kuin SALSA:lla. M7G:llä puolestaan nähdään, että syrjäisissä paikoissa pitoisuuksia yliarvioidaan, kun taas saastuneemmissa paikoissa niitä aliarvioidaan monille paikoille.

Aitken-moodin ensimmäisessä kokoluokassa (25–50 nm) pitoisuudet ovat keskimäärin lähimpänä totuutta, kun taas suuremmilla kokoluokilla havaitaan enemmän eroavaisuuksia. Myös

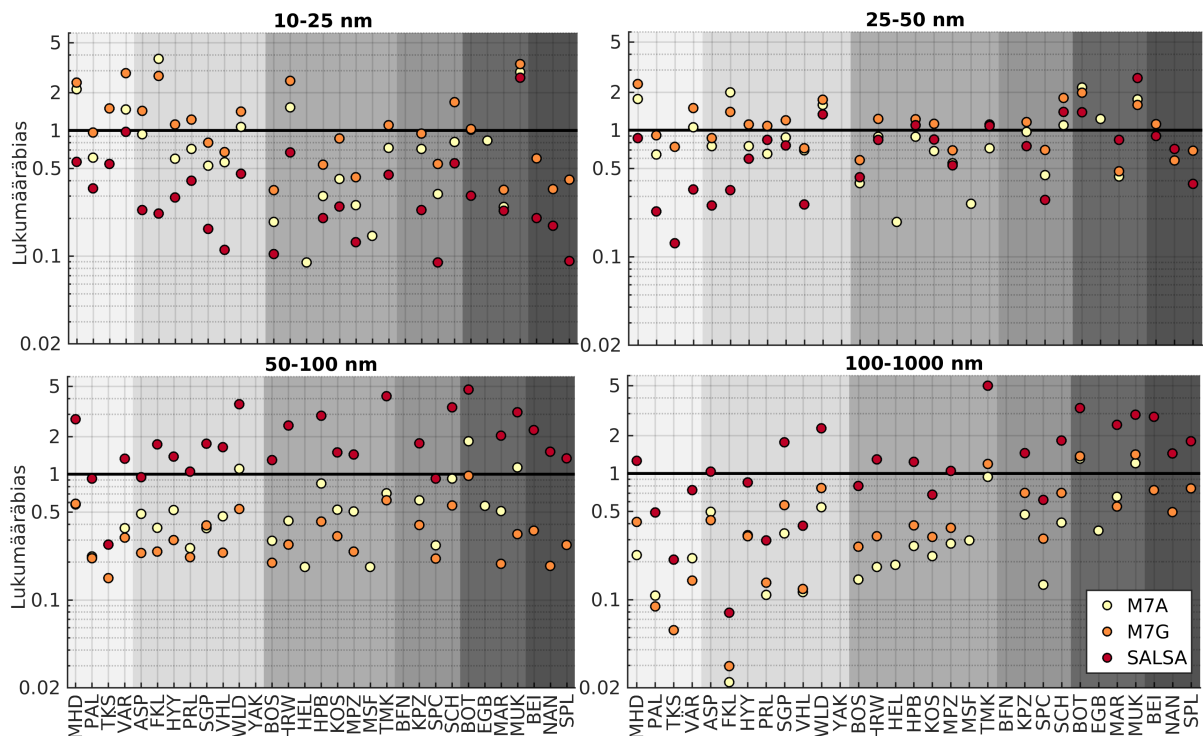


Kuva 6: Kun vertaillaan hiukkasten keskimääräisiä lukumääräpitoisuuksia eri kokoluokissa M7A:lla ja M7G:llä mallinnettuna, nähdään, että GAINS:n päästöjä käytettäessä hiukkasia on enemmän 10-50 nm kokoluokissa ja vähemmän 75-100 nm luokassa. Viivat kuvaavat 1:1-suhdetta. Huomaa, että ylä ja alapaneeleissa on eri skaalat.



Kuva 7: Jos vertaillaan lukumääräpitoisuuksia eri kokoluokilla M7:ää ja SALSA:aa käytettäessä, havaitaan, että SALSA ennustaa pienempiä pitoisuuksia nukleaatiomoodin hiukkasille ja korkeampia pitoisuuksia yli 50 nm kokoisille hiukkasille.

mallien väliset erot ovat 25–50 nm luokassa pienempiä. Eniten mallit poikkeavat tässä kokoluokassa monissa vähäpäästöisissä paikoissa, joissa SALSA:lla pitoisuuksia aliarvioidaan selvästi pahemmin kuin M7-ajoilla. 50–100 nm hiukkasten biaksissa nähdään merkittävä ero SALSA:n ja M7:n mallinnusten välillä. SALSA yliarvioi pitoisuuksia lähes kaikille kokoluokille kun taas M7-ajot aliarvioivat pitoisuuksia. Aliarviointi on GAINS:n päästöjä käytettäessä selvempää kuin AeroComia käytettäessä. Akkumulaatiomoodissa SALSA aliarvioi pitoisuuksia selvästi joillekin matalapäästöisille paikoille ja yliarvioi niitä lähes kaikille saastuneille paikoille. M7-ajot puolestaan aliarvioivat pitoisuuksia kaikille paikoille Tomskia, Botsalanoa ja Mukteshwaria lukuunottamatta ja aliarviointi on selvintä M7A:lla. Se, että M7 aliarvioi pitoisuuksia suuremmissa kokoluokissa on odotettavissa, koska se ei ole erityisen tehokas kasvattamaan hiukkasia suurempiin kokoluokkiin. Tämä näkyy myös siinä, että M7-ajoilla aliarviointi on merkittäväntä matalapäästöisissä paikoissa. Puhtaissa paikoissa biogeeninen kasvu nostaa N100-hiukkaspitoisuuksia merkittävästi, joten aikaisempien kuvien perusteella oli oletettavissa, että tiivistymiskasvun puutteellinen kuvaaminen M7:ssä johtaa N100:n aliarviointiin puhtaissa ympäristöissä. Se, että SALSA:lla pitoisuuksia yliarvioidaan yli 50 nm ko'issa, mutta aliarvioidaan pienemmissä ko'issa voisi tarkoittaa esimerkiksi, että hiukkasten kasvu on SALSA:ssa jopa liian nopeaa. Syitä tähän on vaikea arvioida tuntematta mallia paremmin.



Kuva 8: Eri hiukkaskokoluokkien pitoisuuksien biakset eri malleissa vuoden keskiarvotasolla.

Koska pelkästään hiukkaspitoisuuksia vertailemalla ei päästä käsiksi siihen, mikä biakseen aiheuttaa, seuraavissa alikappaleissa tarkastellaan eri tekijöiden vaikutusta hiukkasbiakseen.

4.2 Meteorologian vaikutus

Meteorologia vaikuttaa paljon siihen, miten päästöt leviävät ilmakehässä ja kuinka paljon niitä poistuu kuiva- ja märkädeposition kautta. Lisäksi lämpötila vaikuttaa biogeenisten höyryjen päästöihin ja siten sekundääriseen aerosolin muodostumiseen. Koska antropogeeniset päästöt on oletettu mallissa vakioiksi ympäri vuoden, meteorologia ajaa hiukkaspitoisuuden muutoksia malliss hyvin pitkälti. Tässä osiossa keskitytään tarkastelemaan, miten lämpötila vaikuttaa

hiukkaspitoisuuksiin, sillä lämpötila kertoo sekä meteorologisista olosuhteista että biogeenisistä päästöistä.

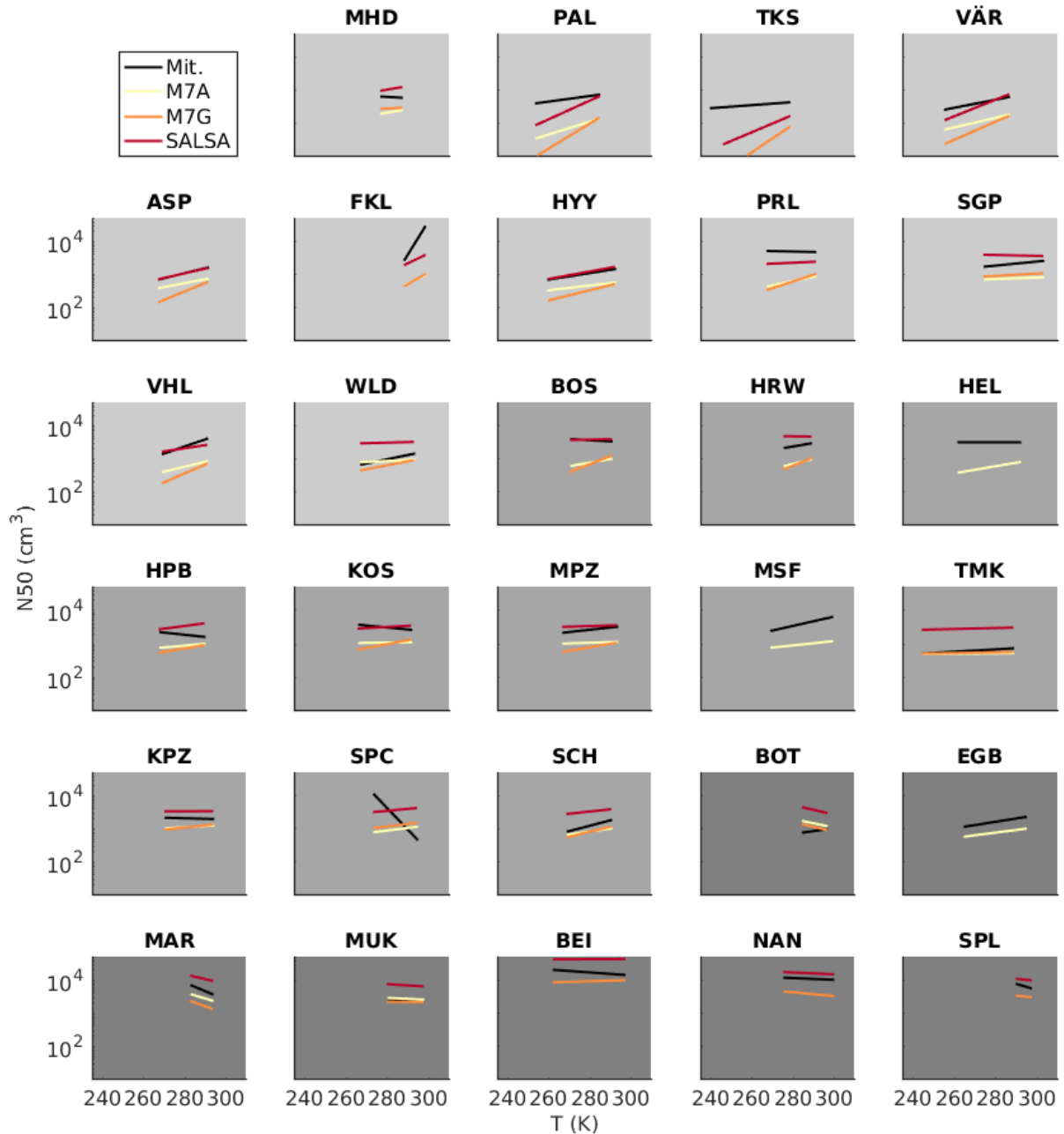
Kuvasta 9 nähdään mallien ja mittausten hiukkaspitoisuuden lämpötilariippuvuus eri paikoissa. Kuva on tehty laskemalla jokaiselle paikalle kuukausikeskiarvot lämpötilasta ja N50-hiukkaspitoisuudesta ja sovittamalla suora näihin keskiarvoihin. Lämpötilana on käytetty mallin lämpötilaa, koska mitattua lämpötilaa ei ollut saatavilla kaikille paikoille. Tämä on myös syy sille, miksi tässä vertaillaan lämpötilariippuvuuksia vain kuukausikeskiarvojen tasolla. Monien paikkojen mittaukset ovat eri vuodelta kuin mille malli on ajettu, joten kun mitattua lämpötiladataa ei ole saatavilla oikealta ajalta, ei tarkempaa analyysiä voida tehdä. Kuukausikeskiarvot eivät todennäköisesti vaihtele kovin paljoa eri vuosien välillä, joten niitä voidaan käyttää karkeana arviona. Toisaalta on muistettava myös, että SALSA:aa käytettäessä biogeeniset päästöt ovat kuukausivakioita, joten korkeamman aikaresoluution tarkastelu toisi eroja eri mallinnuksiin tätä kautta ja vaikeuttaisi tulosten tulkintaa.

Suurimmalle osalle paikoista lämpötilariippuvuudet ovat samansuuntaisia malleille ja mittauksille hiukkaspitoisuuksien eroista huolimatta, mutta osalle paikoista riippuvuudet ovat jopa erimerkkisiä. Jotta lämpötilariippuvuuksia olisi helpompi vertailla kuin Kuvasta 9, on Kuvassa 10 piirretty samaan kuvaan mittauksista ja eri malleista otetuilla arvoilla saadut kulmakertoimet. Finokalian mitattu kulmakerroin on rajautunut kuvasta pois, koska se oli niin selvästi muita korkeampi ($2548 \text{ cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$). Tällä on todennäköisesti jotain tekemistä Finokalian aseman erikoisten ominaisuuksien kanssa. Voi olla esimerkiksi, että korkeilla lämpötiloilla ilmamassat ovat tietystä suunnasta ja alueelle kulkeutuu korkeita pitoisuuksia hiukkasia muualta. Yksi tällainen mahdollisuus olisi esimerkiksi Saharasta kulkeutuva hiekkapöly.

Yleisellä tasolla Kuvasta 10 nähdään, että paikoille, joissa antropogeeniset emissiot ovat matalia, hiukkaspitoisuuden lämpötilariippuvuus on yleensä positiivinen, kun taas saastuneemissa paikoissa havaitaan myös jyrkkiä negatiivisia kulmakertoimia. Positiivinen lämpötilariippuvuus voi kertoa sekä siitä, että korkeammilla lämpötiloilla biogeenisistä höyryistä muodostuu enemmän hiukkasia että siitä, että korkeammilla lämpötiloilla ilmamassa on usein ikääntyneempää eikä hiukkasia poistu märkädepositiolla yhtä usein kuin matalilla lämpötiloilla. Negatiivista riippuvuutta puolestaan voi selittää se, että korkeammilla lämpötiloilla rajakerroksen korkeus on usein korkeampi, eli hiukkaspitoisuudet laimenevat, kun ilma sekoittuu paremmin. Mittauksissa negatiivista riippuvuutta voi aiheuttaa myös se, että talvella antropogeeniset päästöt ovat korkeampia kuin kesällä paikoissa, joissa lämmityksestä aiheutuvat päästöt ovat talvella korkeampia.

Jos keskitytään mallien ja mittausten välisiin eroihin, nähdään esimerkiksi, että Aspventenille, Finokalialle, Vavihilille, Waldhoffille, Melpitzille, Morgan Monroe State Forestille ja Egbertille kaikki kulmakertoimet ovat positiivisia, mutta mittauksissa lämpötilariippuvuus on jyrkempi kuin malleissa. Yksi mahdollinen selitys sille, että lämpötilariippuvuutta aliarvioidaan malleissa on se, että biogeenisistä höyryistä muodostuvien hiukkasten määrää aliarvioidaan. Tämä olisi oletettavaa esimerkiksi Paasosen et al. (2018) tulosten perusteella. He havaitsivat, että Hyytiälässä hiukkaset kasvavat Aitken-moodissa nopeammin kuin nukleatiomoodissa todennäköisesti hiukkasfaasin kemian seurauksena ja että, olemassa olevat hiukkaset eivät rajoita uusien hiukkasten kasvua yhtä tehokkaasti kuin aikaisemmin on oletettu. Näitä asioita ei olla huomioitu mallissa, mikä voi johtaa hiukkaspitoisuuksien aliarviointiin erityisesti korkeammilla lämpötiloilla. Kaikkein selvintä kulmakerrointen aliarviointi on Finokalian jälkeen Vavihilille ja Morgan-Monroe State Forestille. Molemmat ovat lehtimetsäisillä alueilla ja niiden lähistöllä on myös antropogeenisiä lähteitä. Tästä voidaan päätellä, että aliarviointi liittyy todennäköisesti biogeenisten päästöjen muodostamien hiukkasten aliarviointiin. Toisaalta väärinarviointi voisi liittyä myös siihen, miten biogeeniset ja antropogeeniset päästöt vuorovaikuttavat.

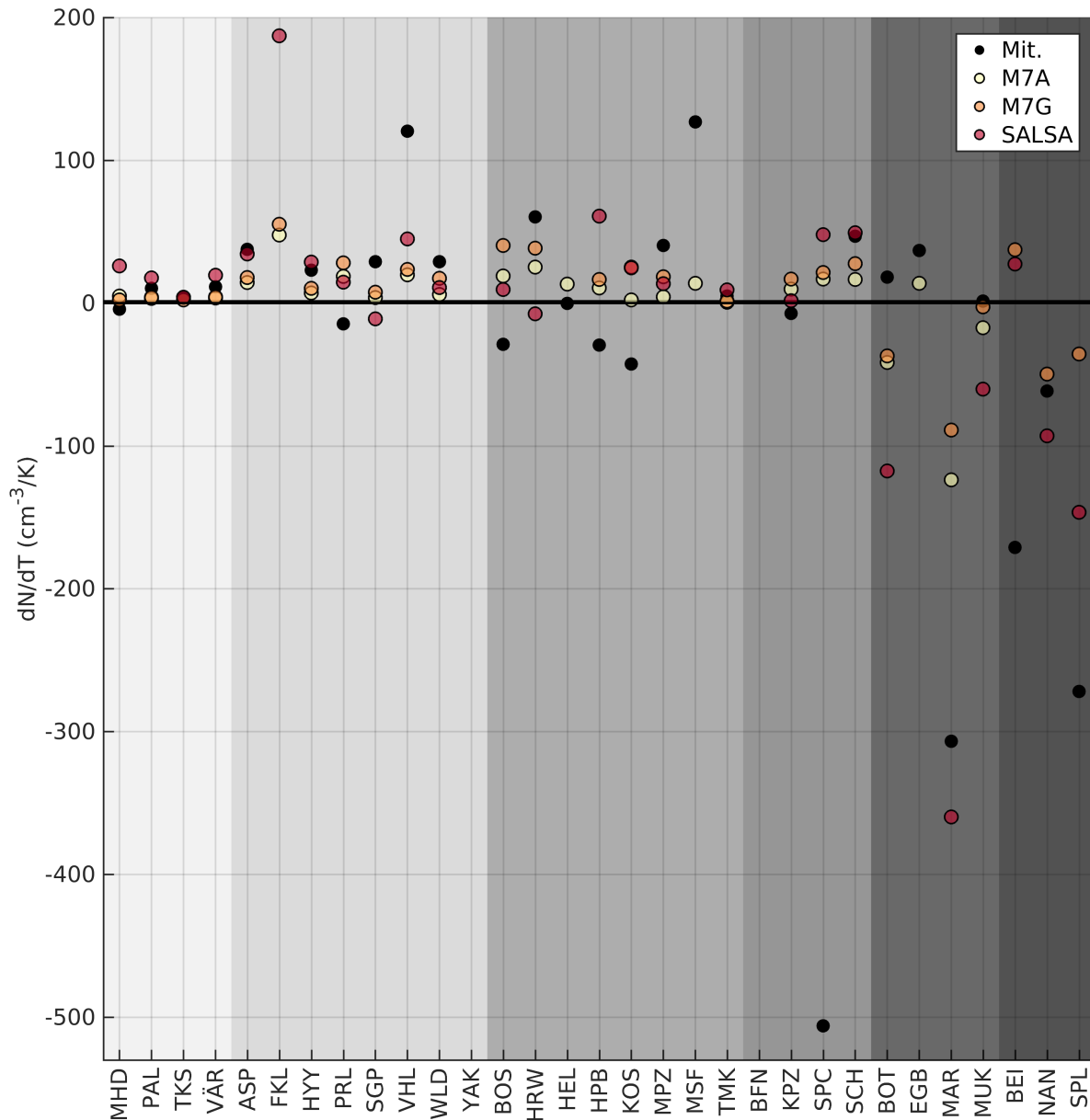
Maceheadissä, Preilassa, Böselissä, Hohenpeissenbergissä, Koseticessä, K-pusztassa, San Pietro Capofiumessa ja Pekingissä mittausten kulmakerroin on negatiivinen ja mallien kertoimet ovat positiivisia. Yksi mahdollinen selitys tälle on se, että mallissa ei olla huomioitu sitä, että



Kuva 9: N50-hiukkaspitoisuuden lämpötilariippuvuus vaihtelee paljon riippuen malliajosta ja mittausspaikasta.

kylmillä lämpötiloilla antropogeeniset päästöt ovat todennäköisesti korkeampia kuin lämpimillä. Toinen mahdollinen selitys on se, että päästöjen sekoittumista rajakerrokseen ei olla kuvattu oikein.

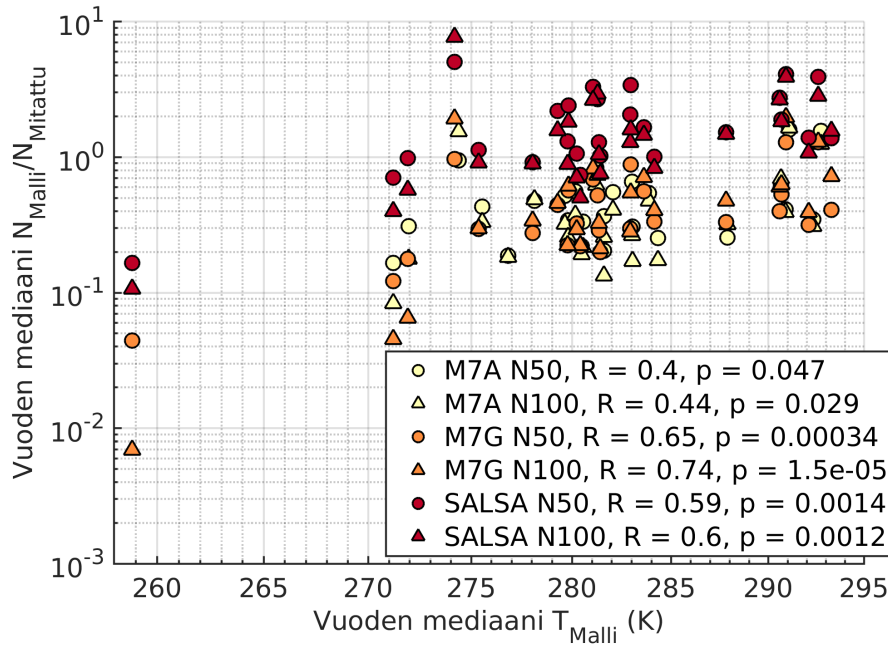
Sao Paulossa kaikki kulmakertoimet ovat negatiivisia, mutta niiden välillä on selviä eroja. Siellä on ympäri vuoden niin lämmintä, että antropogeenisten päästöjen vaihtelu lämpötilan mukana tuskin selittää negatiivista lämpötilariippuvuutta, eli syyt löytyvät todennäköisemmin meteorologisista olosuhteista. Toisaalta kyseessä on hyvin suuri kaupunki, jossa kaupunkisaarrekilmiö on merkittävä, joten on todennäköistä, että todelliset lämpötilat ovat mallin alueelle ennustamia lämpötiloja korkeampia. Tämä tarkoittaa, että mittattujen hiukkaspitoisuuksien lämpötilariippuvuus voisi olla erilainen, jos käytettäisiin mitattua lämpötilaa, eli mallin lämpötilan käyttö saattaa vääristää tuloksia keskimääräistä enemmän. Lisäksi saarrekkeen luomat



Kuva 10: Hiukkaspitoisuuden lämpötilariippuvuus on erilainen eri paikoille ja eri malliajoille. Finokalian mitattauksiin sovitettu arvo on kuvan ulkopuolella, koska se oli niin selvästi muita arvo korkeampi ($2548 \text{ cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$)

paikalliset meteorologiset olosuhteet vaikuttavat hiukkaspitoisuuksiin eikä tätä voida ennustaa globaalin mallin reoslutiolla.

Jos vertaillaan lähellä toisiaan sijaitsevia Botsalanoa ja Marikanaa, nähdään, että niiden tulokset eroavat toisistaan selvästi. Botsalanolle mitattu kulmakerroin on positiivinen, mutta mallinnetut kulmakertoimet ovat negatiivisia, ja Marikanalle kaikki kulmakertoimet ovat negatiivisia ja eri mallien ja mittausten välillä on selviä eroja. Botsalanossa M7-ajot ovat SALSA:aa lähempänä mittauksia kun taas Marikanassa SALSA on lähimpänä mittauksia. Se, että Botsalanolle mitattu kulmakerroin on positiivinen, mutta mallien kulmakertoimet ovat negatiivisia, kertoo todennäköisesti siitä, että siellä antropogeenisten päästöjen vaikutusta on mallin resoluution takia yliarvioitu ja todellisuudessa biogeeniset lähteet ovat merkittävämpiä. Marikana on Botsalanoa urbaanimpi ympäristö, joten siellä antropogeeniset päästöt dominoivat todennäköisesti hiukkaspitoisuuksia. Siellä negatiivinen lämpötilariippuvuus selittyy todennäköisesti



Kuva 11: Vuoden mediaani N50- ja N100-biokset korreloivat kaikilla malliajoilla lämpötilan kanssa, jos kaikki paikat ovat mukana kuvassa.

ainakin rajakerroksen korkeuden vaikutuksella. Yksi syy negatiivisiin kulmakertoimiin voisi Marikanan ja Botsalanon tapauksessa olla myös ilmansuunnan vaihtelu. Jos ilmansuunnista, joista tulee keskimäärin lämpimämpää ilmaa, tulee puhtaampaa ilmaa, tämäkin voisi selittää negatiivisia kulmakertoimia.

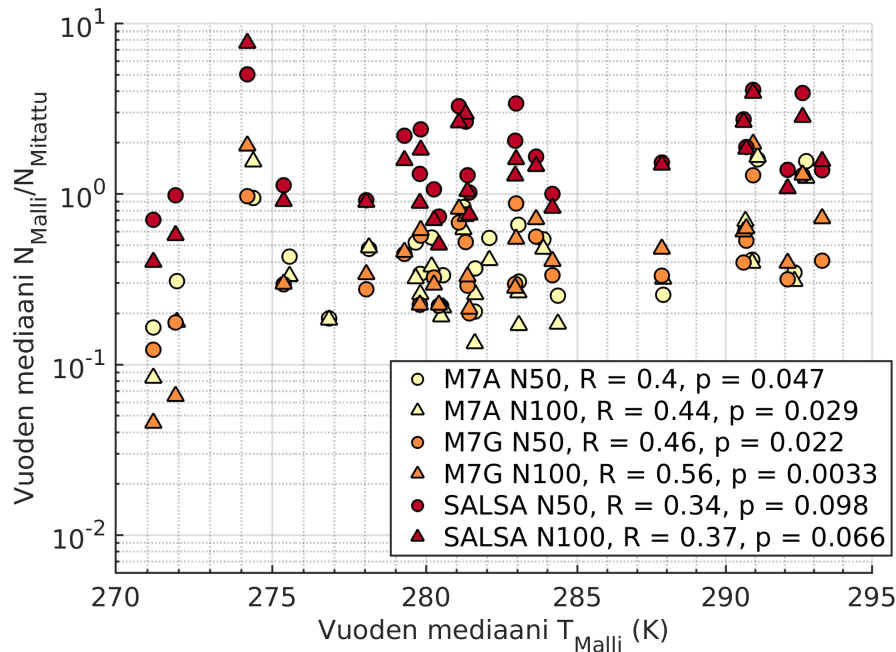
SALSA:lla lämpötilariippuvuus on usein jyrkempää kuin muilla malliajoilla (16 paikassa 26 paikasta). Matalapäästöisissä paikoissa tämä kertoo todennäköisesti siitä, että SALSA kasvattaa hiukkasia biogeenisillä höyryillä yli 50 nm kokoihin paremmin kuin M7. Saastuneemissa paikoissa hiukaspitoisuudet ovat SALSA:lla selvästi korkeampia kuin mittauksissa ja muissa malleissa (Kuva 9), joten lineaarisen asteikon käyttäminen kulmakertoimien laskussa voi dramatisoida tuloksia. Jyrkät negatiiviset kulmakertoimet kaupunkiympäristöissä kertovat todennäköisesti rajakerroksen vaikutuksesta.

Toisaalta on muistettava, että myös asemille tyypilliset säät vaihtelevat. Esimerkiksi pohjoismaissa on tyypillistä, että kun lämpötilat ovat kylmempiä, sade on yleisempää kuin korkeilla lämpötiloilla. Tämä johtaa siihen, että kylmillä lämpötiloilla on todennäköisempää, että märkädepositio pienentää hiukaspitoisuuksia. Tämä voi siis olla yksi selittävä tekijä positiivisten kulmakertoimien takana. Näin ei kuitenkaan välttämättä ole kaikissa paikoissa.

Toinen tapa tarkastella lämpötilan vaikutusta hiukkasbiaksiin on yhdistää kaikkien paikkojen hiukkasbiasten mediaanit samaan kuvaan ja tarkastella, miten hiukkasbiaksi riippuu lämpötilasta yleisemmällä tasolla. Kuvassa 11 on kaikkien paikkojen N50- ja N100-arvojen vuoden mediaanien biokset mallinnetun lämpötilan funktiona. Kuvasta nähdään, että yksi pisteistä poikkeaa selvästi muista sekä hiukkasbiaksensa, että lämpötilansa puolesta. Kyseessä on Tiksi, jonka pitoisuuksien merkittävä aliarviointi huomattiin jo aiemmin. Siellä pitoisuuksien jyrkkä aliarviointi johtuu todennäköisesti paikallisista ilmiöistä. Koska näin selvä poikkeavuus vääristää tuloksia, seuraavista kuvista Tiksi jätetään pois.

Ilman Tiksiä (Kuva 12) nähdäänkin, että hiukkasbiaksen korrelaatiot lämpötilan kanssa heikkenevät eivätkä ne ole SALSA-ajolla enää tilastollisesti merkittäviä. M7-ajoilla korrelaatio on voimakkaampaa N100-biaksen kuin N50-biaksen kanssa. Yksi mahdollinen syy tälle on se, että biogeenisistä lähteistä muodostuvia yli 100 nm hiukkasia aliarvioidaan kylmissä paikoissa ja antropogeenisistä lähteistä tulevia hiukkasia yliarvioidaan saastuneissa ympäristöissä. Sel-

vimmät pitoisuuksien aliarvioinnit havaitaan M7G-ajolla kylmissä paikoissa (Pallas ja Värriö). Kuten todettu, tämä kertoo todennäköisesti biogeenisten päästöjen muodostamien hiukkasten aliarvioinnista ja antropogeenisten päästöjen aliarvioinnista talvella. Kolmanneksi kylmimmälle paikalle, eli Tomskille pitoisuuksia yliarvioidaan, mutta tämä johtuu todennäköisesti mittausten rajallisuudesta, kuten osiossa 4.1 todettiin.



Kuva 12: Vuoden mediaani N50- ja N100-biasten korrelaatiot lämpötilan kanssa heikkenevät, jos Tiksi poistetaan analyysistä.

Jotta saataisiin lisää tietoa siitä, miten lämpötila vaikuttaa hiukkaspitoisuuksiin, kannattaisi tarkastella lämpötilan vaikutusta lyhyemmällä ajanjaksolla. Tarkastelemalla lämpötilariippuvuutta kesällä käyttäen dataa korkeammalla aikaresoluutiolla, nähtäisiin paremmin, kuinka hyvin lämpötilariippuvaisten biogeenisten päästöjen tuottama sekundäärinen aerosoli on huomioitu mallissa. Jos mitattua lämpötiladataa olisi saatavilla laajemmin, voitaisiin myös vertailla, selittääkö mallin lämpötilabias hiukkaslukumäärän biasta. Käytännössä lämpötilabiaksen pitäisi olla pieni paikoille, joilta dataa on vuodelta 2010, koska malli on ajettu sen vuoden meteorologiaa mukailleen, mutta käytännössä esimerkiksi kaupunkisaarrekeilmö voi poikkeuttaa paikallisia lämpötiloja. Tulevaisuudessa lämpötilatarkastelu olisi parempi tehdä käyttämällä suureiden anomaliaita. Tämä takooitaa, että sekä lämpötiloja että hiukkaspitoisuuksia verrattaisiin pidemmän aikasarjan keskiarvoihin. Näin nähtäisiin, poikkeuttavatko normaalista poikkeavat lämpötilat myös hiukkaspitoisuuksia.

Yksi tapa erottaa karkeasti biogeenisten höyryjen ja päästöjen kerääntymisen vaikutus voisi olla tarkastella, miten hiukkasten kemiallinen koostumus muuttuu lämpötila kasvaessa. Jos orgaanisen aerosolin massaosuus olisi suurempi korkeilla lämpötiloilla kuin kylmillä, korkeilla lämpötiloilla havaittavat korkeammat hiukkaspitoisuudet johtuisivat ainakin osittain biogeenisten höyryjen tuottamista hiukkasista. Jos taas kemiallinen koostumus säilyisi samana, kyse olisi todennäköisesti enemmän siitä, että hiukkaspitoisuudet ovat kertyneet lämpimissä ja vähäsaateisissa olosuhteissa ilmakehään.

Myös muut meteorologiset tekijät kuin lämpötila vaikuttavat hiukkaspitoisuuksiin. Esimerkiksi rajakerroksen korkeus vaikuttaa päästöjen sekoittumiseen, sateisuus vaikuttaa hiukkasten poistumiseen ilmakehästä ja pilvet muokkaavat aerosolien kokojakaumaa ja säteilyn määrää. Myös rajakerroksen korkeuden vaikutusta hiukkasten lukumääräbiakseen tarkasteltiin hieman, mutta se on jätetty pois tästä työstä, sillä mallista saatava rajakerroksen korkeus ei vastaa klas-

sista rajakerrosta eikä kerro suoraan hiukkasten leviämiskorkeudesta. Jos rajakerroksen korkeuden vaikutusta mallissa haluttaisiin tarkastella, se olisi laskettava vertailemalla hiukkasten pitoisuuksia mallin eri korkeustasoilla ja katsomalla, millä tasolla pitoisuudet putoavat selvästi. Tätä olisi mielenkiintoista verrata mitattuun rajakerroksen korkeuteen, sillä erot päästöjen sekoittumiskorkeudessa voisivat selittää hiukkaspitoisuuksien eroja. Tarkastelemalla rajakerroksen korkeutta voitaisiin myös vahvistaa tässä osiossa aikaisemmin esitetty oletus siitä, että joidenkin paikkojen hiukkaspitoisuuden negatiivinen lämpötilakorrelaatio johtuu todennäköisesti siitä, että rajakerros on yleensä korkeampi korkeammilla lämpötiloilla.

Myös pilvien ja sateisuuden erot ja näiden prosessien vaikutusten puutteellinen mallintaminen voisivat selittää osan eroista. Esimerkiksi Lee et al. (2013) nostavat aerosolien deposition ja pilviprosessoinnin tuottaman sulfaattiaerosolin suurimpien epävarmuuksien listalle CCN-pitoisuutta mallinettaessa syrjäisissä ympäristöissä. Pilvisyyden vaikutusta voitaisiin tarkastella esimerkiksi pilvien pohjien korkeudesta saatavilla olevan datan tai säteilydatan perusteella. Voitaisiin myös tarkastella, ovatko hiukkasbiakset suurempia pilvisissä vai pilvettömissä olosuhteissa ja miten erilaisten pilvien esiintyminen vaikuttaa biakseen.

4.3 Hiukkasten kemiallinen koostumus mallissa

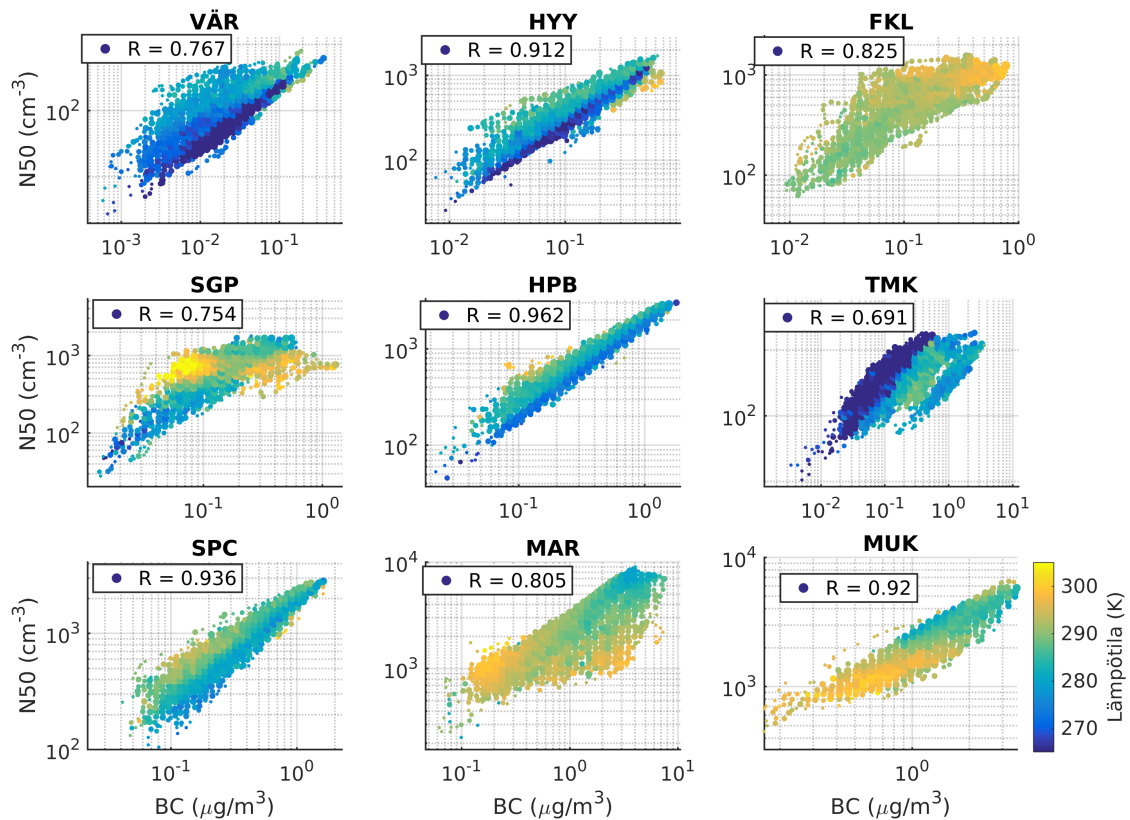
Tässä osiossa tarkastellaan, mistä hiukkasten massa koostuu mallissa ja miten hyvin eri aineiden massat korreloivat hiukkaspitoisuuksien kanssa. Tämä on mielenkiintoista, koska näin voidaan päätellä, mitkä päästöt missäkin paikassa dominoivat hiukkaspitoisuutta. Osio keskittyy M7A-malliajon dataan, koska siitä oli saatavilla eniten muuttujia. Tulevaisuudessa vastaava tarkkailu olisi hyvä tehdä myös muille malliajoille, koska näin saataisiin lisää tietoa siitä, miten mallien eri prosessit vaikuttavat hiukkasten koostumukseen. Tämän osion kuviin on kuvien luettavuuden parantamiseksi valittu vain yhdeksän paikkaa. Ne on valittu niin, että jokainen paikka edustaa erilaista ympäristöä. Värrö on syrjäinen pohjoinen paikka luokasta M1, Hyytiälä ja Southern Great Plains edustavat syrjäisiä tausta-asemia (luokka M2), Hohenpeissenbeg ja Tomsk luokkaa K1, San Pietro Capofume luokkaa K2 ja Marikana ja Mukteshwar puolestaan erilaisia ympäristöjä luokassa S1. Myös Finokalia on valittu tähän mukaan, koska se sijaitsee saarella ja sen hiukkasten pitoisuudet ja koostumuksen vaihtelevat riippuen ilmansuunnasta hyvin eri tavalla kuin muissa paikoissa.

Kuvasta 13 nähdään, että N50-pitoisuudet korreloivat kaikissa paikoissa mustan hiilen pitoisuuden kanssa positiivisesti. Tämä ei ole yllättävää, sillä musta hiili tulee M7A-malliin Aitkenmoodin hiukkasina ja sen päästöt näkyvät kaikilla vähääkään ihmisen vaikutuksen alaisilla paikoilla. Yllättävää on kuitenkin se, miten korkeaa korrelaatio on etenkin Hyytiälässä, Hohenpeissenbergissä ja San Pietro Capofiumessa. Niille korrelaatiokertoimet ovat yli 0,9 ja lämpötila nostaa hiukkaspitoisuuksia vain jonkin verran. Ainakin Hohenpeissenbergille ja San Pietro Capofiumelle nähdään, että lämpötilan hiukkaspitoisuuksia nostava vaikutus on suurempi pienillä BC-pitoisuuksilla. Tämä voisi tarkoittaa, että suurilla BC-pitoisuuksilla antropogeenisten hiukkasten tuottama nielu syö tiivistyviä höyryjä ja vähentää näin uusien hiukkasten muodostumusta ja kasvua. Toisaalta pienillä BC-pitoisuuksilla lämpötilat voivat olla korkeampia, koska korkeilla lämpötiloilla rajakerros on usein korkeampi ja BC-päästöt ovat laimentuneet. Tämä on yksi syy siihen, että korkeilla lämpötiloilla esiintyy enemmän pieniä BC-pitoisuuksia. Mallista on siis vaikeaa erottaa suoria syy-seuraus-suhteita, koska kaikki vaikuttaa kaikkeen.

Kuva 13 kertoo myös muita mielenkiintoisia asioita. Lämpimissä ja jokseenkin saastuneissa olosuhteissa Marikanassa ja Mukteshwarissa pienemmät hiukkaspitoisuudet havaitaan korkeammilla lämpötiloilla, mikä tukee aikaisempaa oletusta siitä, että rajakerroksen korkeus on linkittynyt vahvasti päästöjen pitoisuuteen ainakin Marikanassa.

Southern Great Plainsin lämpötilakäyttäytyminen vaikuttaa hyvin erikoiselta verrattuna muihin paikkoihin. Siellä korkeilla lämpötiloilla hiukkaspitoisuudet eivät näytä riippuvan BC-pitoisuuksista, vaikka viileämmillä lämpötiloilla korrelaatio on selvä. Tämä kertoo siitä, että lämpimissä ilmassoissa hiukkaspitoisuuksia määrittää jokin muu lähde kuin mustan hiilen

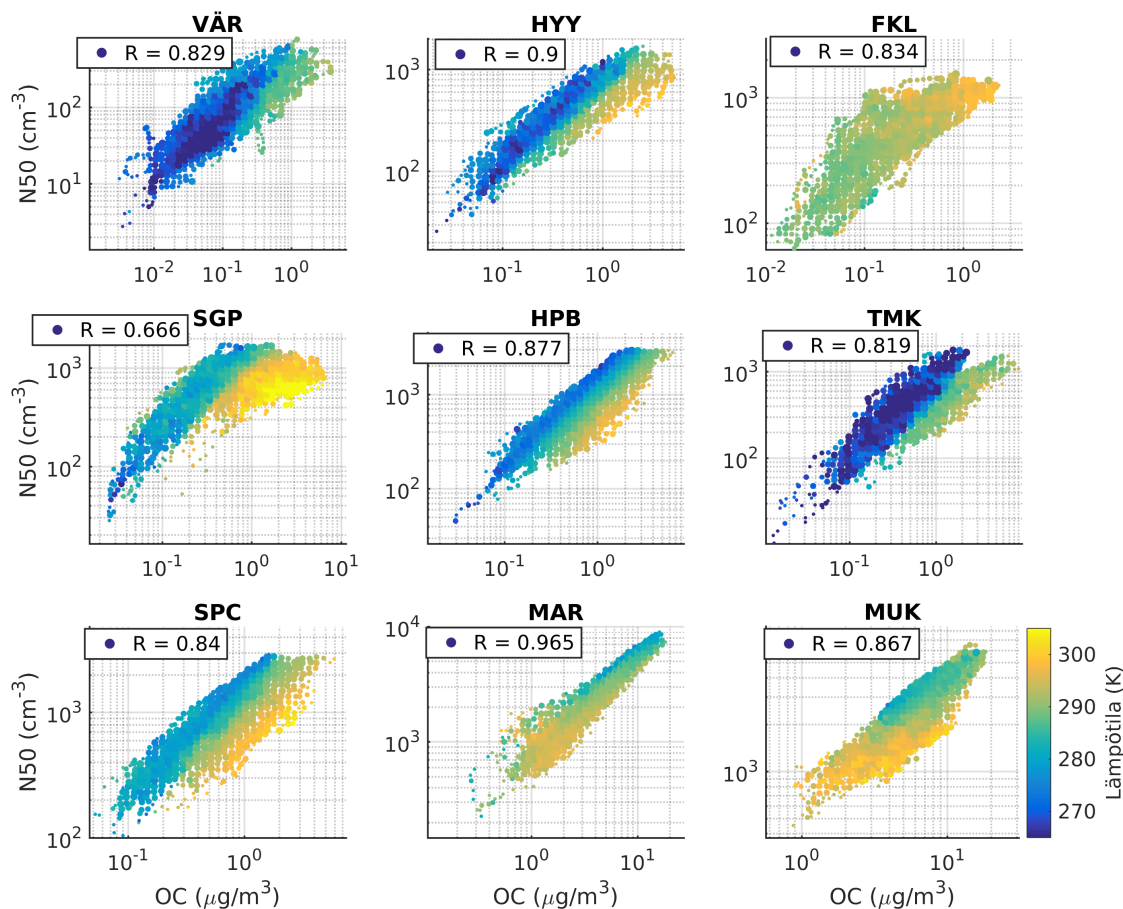
päästöt. Myös Tomskin käyttäytyminen poikkeaa muista asemista. Siellä lämpötilat ovat yleisesti matalia ja lämpötilan nousu laskee hiukaspitoisuuksia, mutta nostaa mustan hiilen pitoisuuksia. Tämä voisi kertoa ilmassa ikääntymisestä. Finokaliassa puolestaan lämpötilat ovat yleisesti korkeampia ja korkeilla lämpötiloilla hiukkasten pitoisuudet ovat korkeita ja BC-riippuvuus vaikuttaa loivenevan.



Kuva 13: N50-lukumääräpitoisuus korreloi positiivisesti mustan hiilen (BC) massan kanssa esimerkkipaikoilla.

Kun vertaillaan hiukaspitoisuuksia orgaanisen hiilen massaan (Kuva 14), nähdään, että N50 ja OC korreloivat myös positiivisesti toistensa kanssa. Toisin kuin BC:lle, OC:n massa kasvaa suurimmalle osalle paikoista lämpötilan funktiona, kuten oli oletettavissa biogeenisten päästöjen vaikutuksen takia. Hiukkasten lukumäärät eivät kuitenkaan kasva vastaavasti. M7A:ssa ongelmana on siis todennäköisesti se, että orgaaniset höyryt tiivistyvät olemassa oleviin yli 100 nm hiukkasiin sen sijaan, että ne muodostaisivat uusia hiukkasia ja kasvattaisivat näitä uusia hiukkasia ilmastorelevantteihin kokoihin. Jälleen poikkeuksina tähän lämpötilakäyttäytymiseen ovat Marikana ja Mukteshwar, joille sekä orgaanisen hiilen että hiukkasten pitoisuudet vaikuttavat laskevan lämpötilan funktiona. Tämä voi kertoa rajakerroksen korkeuden vaikutuksesta tai siitä, että tietystä suunnasta tuleva ilmassa on lämpimämpää ja tulee vähäpäästöisemältä alueelta. Southern Great Plainsille nähdään, että korkeilla lämpötiloilla OC:n pitoisuudet ovat korkeita, eli todennäköisesti lämpimillä säillä siellä sekundäärinen orgaanisen aerosolin muodostuminen on merkittävässä osassa.

Sulfaattipitoisuuksien suhdetta hiukaspitoisuuksiin tarkasteltaessa nähdään, että korrelaatiot ovat heikompia kuin OC:lle ja BC:lle (Kuva 15). Yksi näitä tuloksia tarkasteltaessa muistettava asia on se, että M7A-mallissa primääriset orgaanisen ja mustan hiilen päästöt menevät vain Aitken moodiin, kun taas sulfaattipäästöt tiivistyvät kaikkiin moodeihin. Ei siis ole yllättävää, että BC ja OC selittävät mallissa juuri N50-pitoisuutta niin paljon paremmin kuin sulfaa-

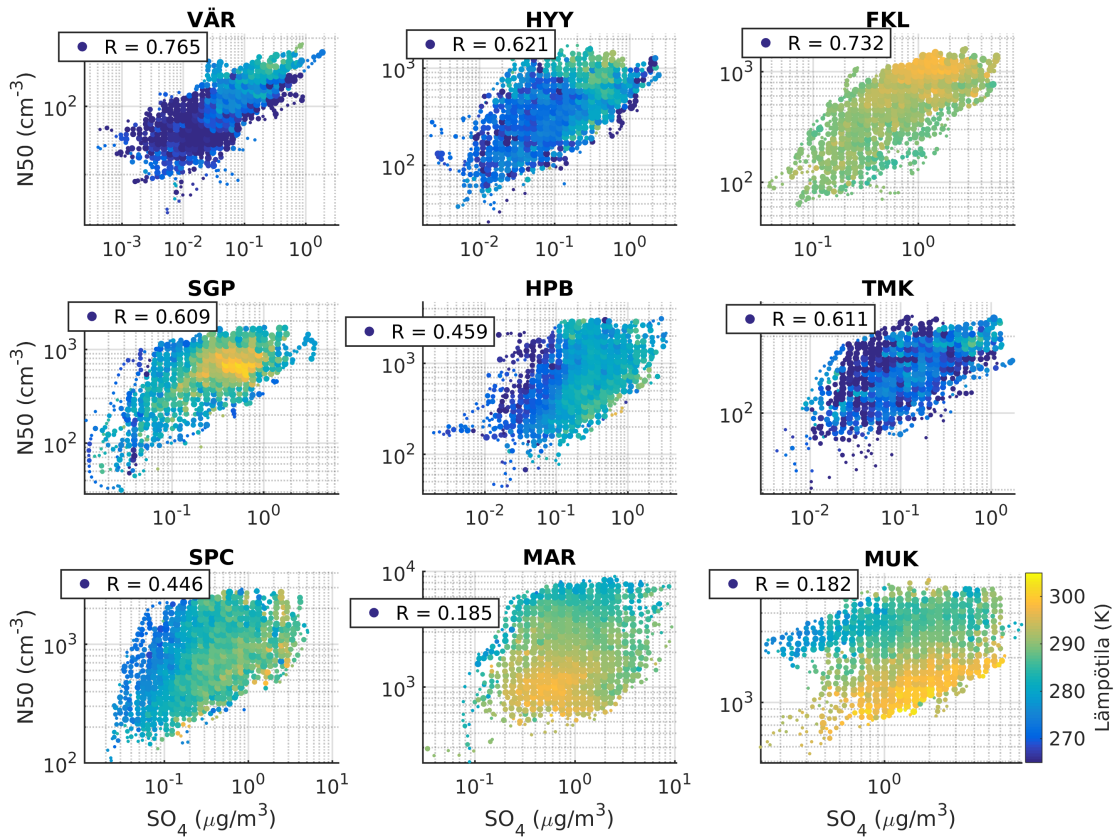


Kuva 14: N50-lukumääräpitoisuus korreloi positiivisesti myös orgaanisen hiilen (OC) massan kanssa esimerkkipaikoilla.

tit. Myös sulfaattipitoisuuksien suhteen Marikanan ja Mukteshwarin käyttäytyminen poikkeaa muista paikoista. Vaikuttaisi siltä, että näissä paikoissa vakiosulfaattipäästöillä lämpötilan laskeminen nostaa hiukkaspitoisuuksia. Tässä on huomattava, että ainakin GAINS:n mukana molempien paikkojen ennustetut antropogeeniset SO_2 -päästöt ovat korkeita (yli 1 kt/yr, ks. Kuva 38), eli sulfaattipäästöt ovat todennäköisesti näillä alueilla merkittävässä osassa. Tästä voitaisiin tulkita esimerkiksi, että vaihtelut SO_4 -pitoisuudessa riippuvat asemalle saapuvan ilman suunnasta ja siitä, kuinka hiukkaset leviävät ilmakehään vertikaalisesti. Myös Southern Great Plainsin ja Tomskin SO_2 -päästöt ovat korkeita ja Kuvan 15 perusteella voitaisiin päätellä, että siellä ne vaikuttavat hiukkaspitoisuuksiin merkittävästi.

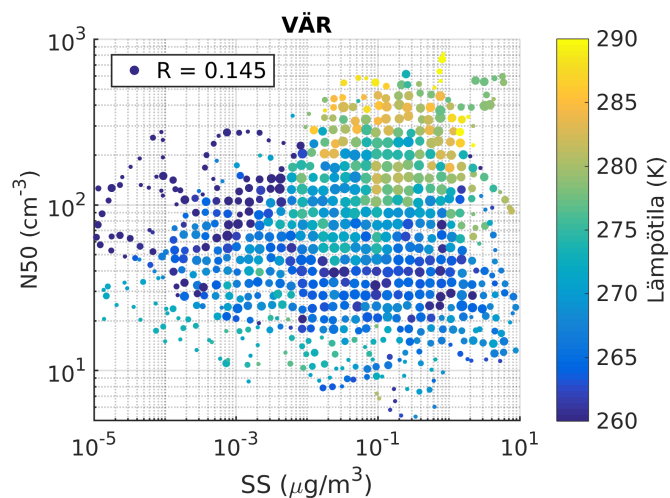
Myös Värriölle hiukkaspitoisuuden korrelaatio SO_4 -massan kanssa on selvä, vaikka paikalliset SO_2 -päästöt ovat pieniä. Kyrö et al. (2014) ovat toisaalta havainneet, että Kuolan niemimaalta kulkeutuvan SO_2 :n pitoisuudet vaikuttavat selvästi uusien hiukkasten muodostumiseen Värriössä. Sitä, että hiukkaspitoisuuden korrelaatio SO_4 :n kanssa on Värriölle muita tämän vertailun paikkoja korkeampi, selittää todennäköisesti myös se, että Värriössä muut hiukkaslähteet ovat niin pieniä.

Mallissa hiukkasten massa voi olla myös merisuolaa tai hiekkapölyä. Tässä analyysissä käytetyt mittauspaiikat sijaitsevat pääosin sisämaassa, joten merisuolan osuudet hiukkasista ovat suurimmalle osalle paikoista pieniä. Tästä syystä merisuolan vaikutuksesta näytetään vain yksi esimerkkikuva. Kuvassa 16 näkyy hiukkaspitoisuus merisuolan massan funktiona Värriölle. Kuvasta nähdään, että suhteessa korkeammat merisuola pitoisuudet kertovat todennäköises-



Kuva 15: Sulfaattipitoisuudet (SO_4) eivät selitä N50-hiukaspitoisuuksia yhtä hyvin kuin mustan ja orgaanisen hiilen pitoisuudet.

ti enemmän ilmassa suunnasta kuin hiukkasten koostumuksesta. Jos tuuli on pohjoisesta, Väriin saapuu puhdasta ilmaa, jossa hiukaspitoisuudet pysyvät kylmillä lämpötiloilla matalina. Jos lämpötilat ovat korkeampia ja ilmassa on puhdasta, on puolestaan todennäköistä, että Väriin syntyy uusia hiukkasia biogeenisistä päästöistä, mikä puolestaan nostaa hiukaspitoisuuksia.



Kuva 16: Merisuolan (SS) määrä kertoo Väriin tapauksessa ilmassa suunnasta.

Myös merisuolan mallintamiseen liittyy monia epävarmuuksia, jotka voisivat meren lähellä selittää hiukkaspitoisuuksien biaksia. Esimerkiksi meren lämpötila vaikuttaa primäärisin hiukkaspitoisuuksiin, mitä ei olla huomioitu monissa malleissa (Salter et al. 2015). Merisuolan vaikutusta voitaisiin jatkossa tarkastella tarkemmin lähempänä merenrantaa sijaitseville paikoille, eli Maceheadille, Tiksilille, Finokialialle, Preilalle, ja Helsingille. Toisin kuin Värriön esimerkissä yllä tehtiin, tässä tarkastelussa kannattaisi kuitenkin käyttää merisuolan kokonaisuuden sijasta vain sen massaa pienemmissä kokoluokissa, esimerkiksi alle yhdessä μm :ssä, koska muuten massaa dominoivat karkeat suola- ja hiukkaset, jotka eivät juuri kerro hiukkaspitoisuuksista.

Kuten mainittu, hiukkaset voivat mallissa koostua myös pölystä. Hiekkapölyn vaikutuksen tarkempi tarkastelu jätetään tämän työn ulkopuolelle, mutta todettakoon, että suurimmalle osalle paikoista korrelaatiot pölyn massan ja hiukkaspitoisuuden välillä olivat pieniä.

4.4 Vertailu mitattuihin suureisiin Hyytiälälle

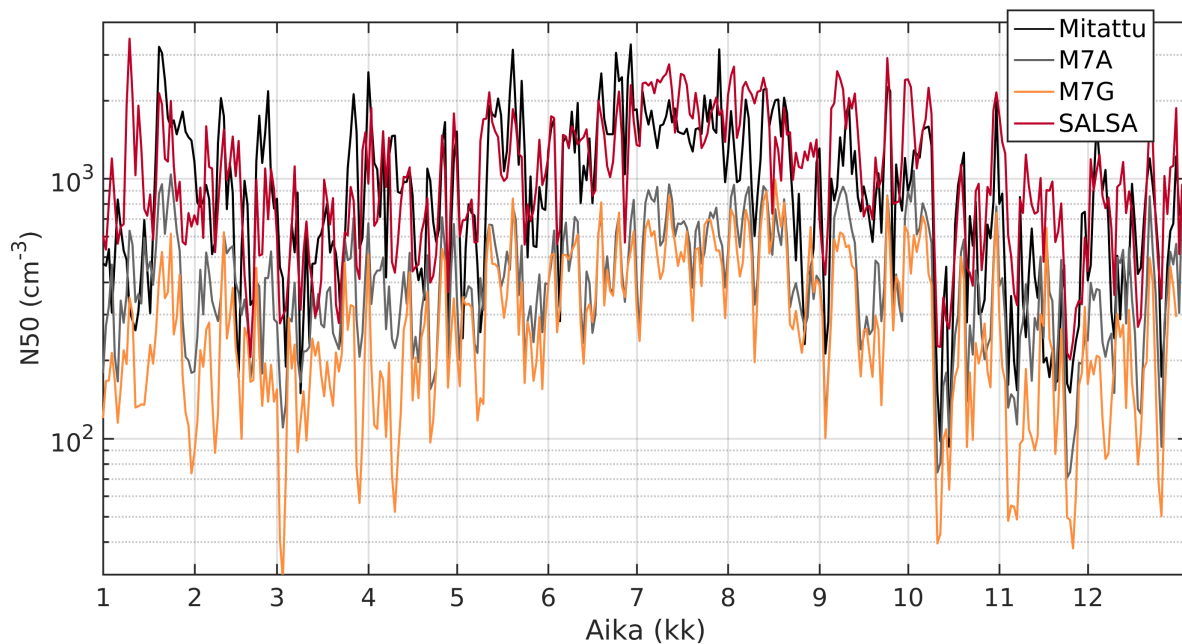
Koska pelkästään vertailemalla mallin hiukkaspitoisuuksia mallin kemialliseen koostumukseen tai vertailemalla pitoisuuksia vuoden mediaanitasolla on vaikea päästä käsiksi hiukkaspitoisuuksien väärintarkastelun perimmäisiin syihin, tässä osiossa vertaillaan mallin eri muuttujia mitattuihin muuttujiin Hyytiälässä. Hyytiälä on valittu tämän esimerkkivertailun kohteeksi, koska sieltä oli saatavilla eniten dataa. Suurimmalle osalle muista paikoista dataa ei ole saatavilla yhtä hyvin ja vaikka dataa olisikin ollut saatavilla, analyysistä olisi tullut helposti tähän työhön liian laaja, jos oltaisiin lähdetty tarkastelemaan kaikkia paikkoja yhtä tarkasti.

Tämä osio aloitetaan tarkastelemalla hiukkaspitoisuuksien aikasarjoja eri malliajoilla. Sitten keskitytään tarkastelemaan pelkkää M7A-ajoa. Ensin katsotaan, miten lämpötila vaikuttaa N50-pitoisuuden biakseen ja sitten edetään tarkastelemaan mallinnetun mustan hiilen, orgaanisen hiilen ja sulfaattien pitoisuuksien vastaavuutta mittauksien kanssa. Samalla yritetään selvittää, selittävätkö eri aineiden massojen biakset hiukkaskokumäärän biasta. Lopuksi tarkastellaan myös, miten hyvin malli ennustaa Aitken-moodin hiukkasten kasvua. Hyytiälälle on mitattu myös lukuisia suureita, jotka eivät mahtuneet mukaan tähän analyysiin. Tulevaisuudessa mielenkiintoista voisi olla esimerkiksi verrata monoterpeenien pitoisuuksia tai eri kaasujen, kuten SO_2 :n pitoisuuksia malliin.

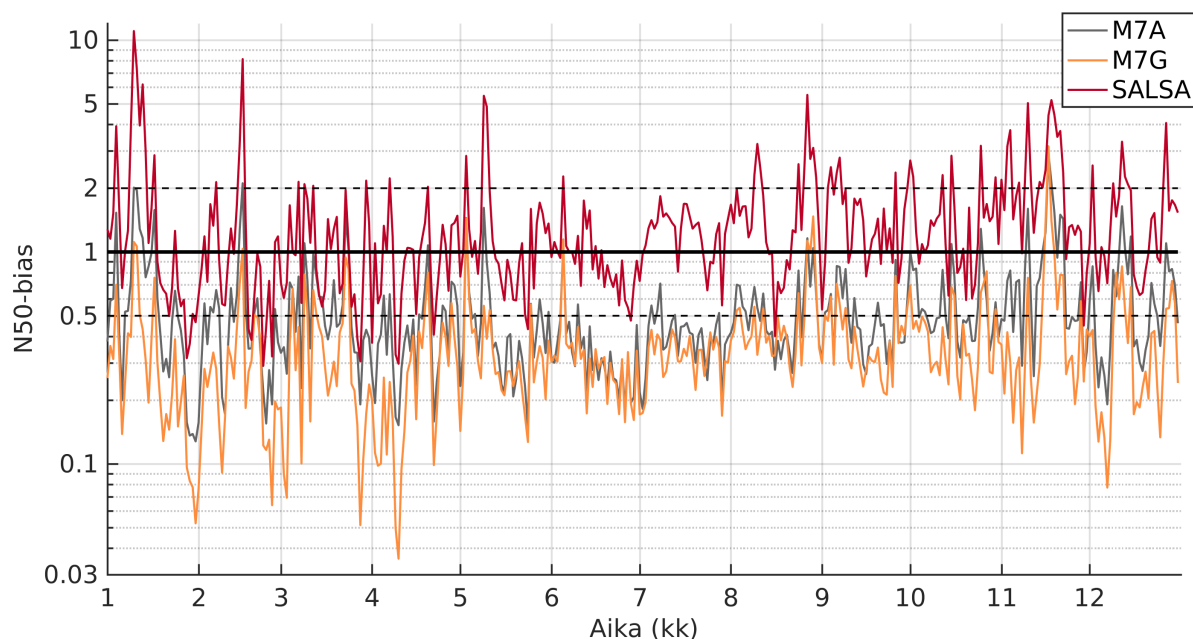
4.4.1 Hiukkaspitoisuudet

Aloitetaan tarkempi vertailu mittauksiin tarkastelemalla, miten hiukkaspitoisuuksien aikasarjat käyttäytyvät eri malleissa ja mittauksissa. Kuvasta 17 nähdään, että päivittäiskeskisarvoja tarkasteltaessa N50-hiukkaspitoisuuksien muutosten suunnat seuraavat kaikilla malleilla hyvin mittauksia, vaikka pitoisuuksissa on eroja. Tämä tarkoittaa, että yleiset sään muutokset tuskin ovat hiukkaskokumäärän takana, kuten niiden ei mukautetulla meteorologialla pitäisikään olla. Jos tarkastellaan biasten aikasarjaa (Kuva 18), nähdään selvemmin, että SALSA:lla pitoisuudet pysyvät suurimman osan ajasta kertoimen kaksi sisällä mittauksista, kun taas M7-malliajoissa pitoisuuksia aliarvioidaan systemaattisesti. Aliarviointi on suurimmat osan ajasta hillitympää M7A:lla ja pahimmat aliarviointit havaitaan M7G:llä keväällä. Se, että aliarviointi on M7G:llä selvintä juuri keväällä viittaa jälleen biogeenisestä lähteistä syntyvien hiukkasten aliarviointiin. Kesällä ja alkusyksystä M7-malliajot ovat puolestaan hyvin lähellä toisiaan. SALSA:n pahimmat aliarviointit havaitaan tammikuussa, ja tällöin M7G-suoritus on hyvin.

Jos tarkastellaankin N50-biaksen sijasta N100-pitoisuuksien biaksia (Kuva 19), huomataan, että SALSA suoriutuu edelleen parhaiten ja M7-ajot aliarvioivat pitoisuuksia edelleen selvästi etenkin keväällä ja talvella. Nyt erot M7A:n ja M7G:n välillä ovat kuitenkin hieman pienempiä. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että N100:lle primääristen antropogeenisten lähteiden osuus hiukkaspitoisuuksiin on merkittävämpi kuin N50:lle, eli M7G-ajon ongelmat hiukkasten kasvattamisessa eivät näy niin selvästi.

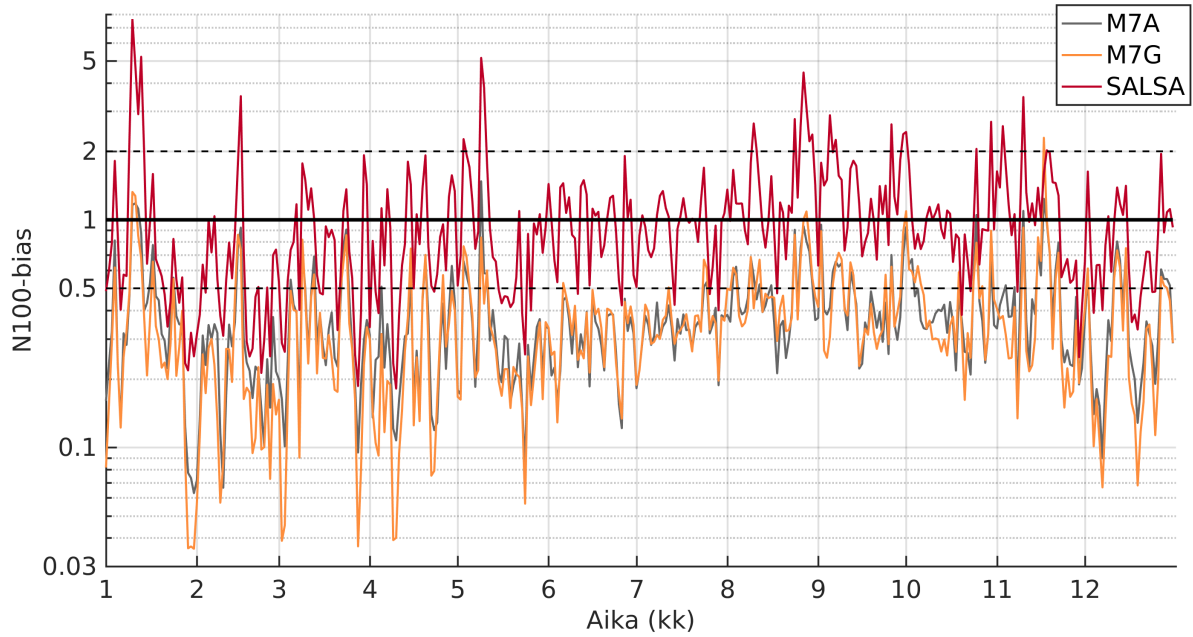


Kuva 17: N50:n päivittäiskeskisarvojen aikasarjasta nähdään, että mallit ennustavat pitoisuuksien yleisiä vaihteluita kohtuullisen hyvin, vaikka itse arvoissa on eroja.



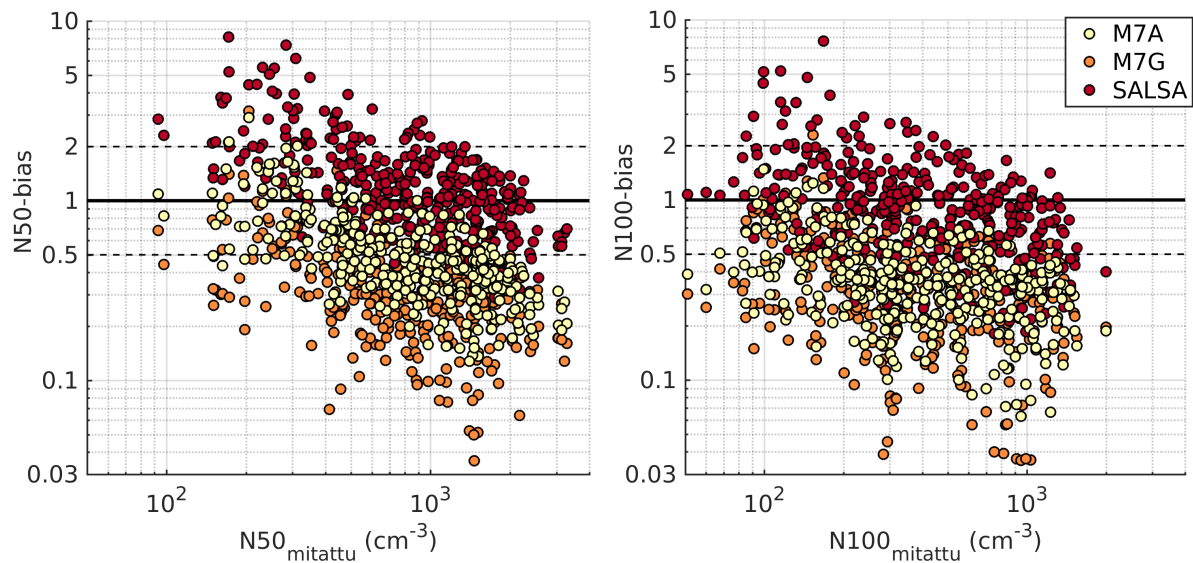
Kuva 18: N50:n biaksen päivittäiskeskisarvojen aikasarjasta nähdään, että SALSA ennustaa pitoisuuksia parhaiten ja M7G huonoiten.

Tässä tarkastelussa olisi hyvä huomioida pitoisuuksien vaihtelu. Jos hiukkaspitoisuudet ovat pieniä, mallin virheet korostuvat verrattuna suuriin pitoisuuksiin. Esimerkiksi, jos hiukkasten mitattu pitoisuus olisi 100 ja mallin pitoisuus olisi 200, mallin arvo olisi kaksinkertainen, mutta jos mitattu pitoisuus olisi 1000 ja mallin 1100, mallin arvo olisi vain 10 % korkeampi. Pienillä pitoisuuksilla mittausten suhteelliset virheet siis korostuvat. Kuvasta 20 nähdään kuitenkin, että mallit eivät käyttäydy näin. SALSA:lla pienillä pitoisuuksien arvoilla yliarvioidaan molempia pitoisuuksia enemmän, mutta aliarviointia pienillä pitoisuuksilla ei havaita. Kun mitatut



Kuva 19: N100:n biaksen päivittäiskeskisarvojen aikasarjasta nähdään, että SALSA:lla mallinetaan pitoisuuksia parhaiten.

pitoisuudet kasvavat, SALSA:n pitoisuudet ovat lähellä mitattuja pitoisuuksia, mutta M7:llä pitoisuuksia aliarvioidaan.

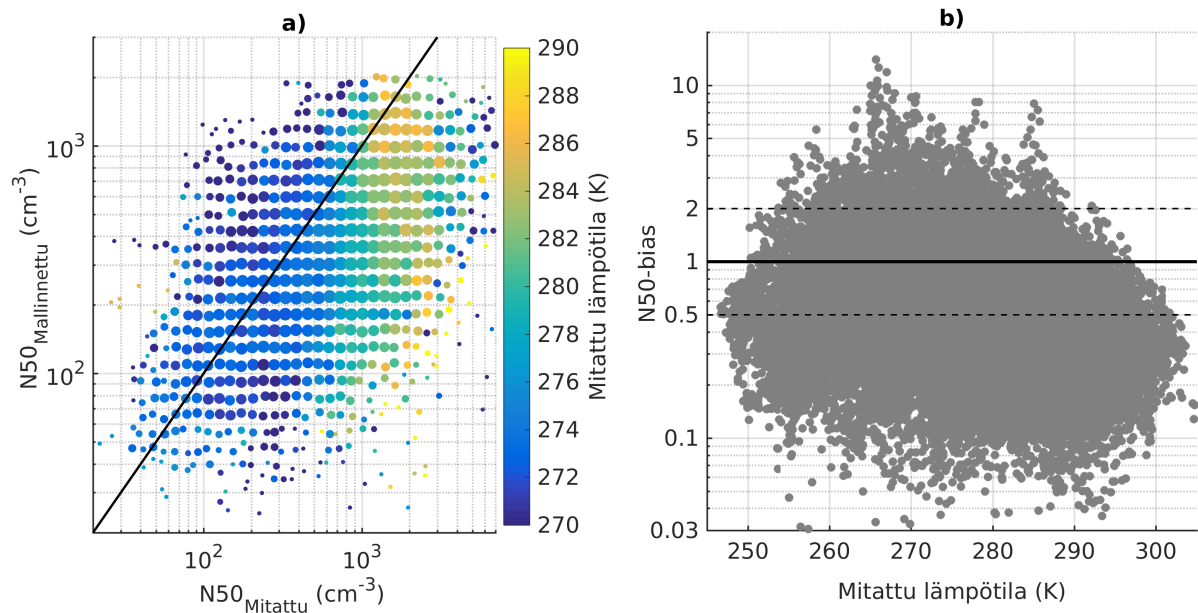


Kuva 20: Jos tarkastellaan N50- ja N100-biaksen päivittäiskeskisarvoja mitattujen pitoisuuksien funktiona, havaitaan, että SALSA:lla pitoisuuksia yliarvioidaan kun ne ovat pieniä ja M7:llä pitoisuuksia aliarvioidaan erityisesti silloin, kun ne ovat suuria.

4.4.2 Lämpötilan vaikutus

Kuten Kappaleessa 4.2 pohdittiin, lämpötila voi osaltaan selittää hiukkasbiasta. Tarkastellaan tarkempaan esimerkkinä, miten hiukkasbias käyttäytyy lämpötilan funktiona tunnin aikaresoluutiolla, kun käytetään M7A-malliajoa dataa vuosilta 2010-2014. Kuvasta 21 nähdään, miten

N50-hiukkaspitoisuudet ja niiden bias käyttäytyy eri lämpötiloilla. Kuva 21a kertoo, että korkeilla lämpötiloilla mitatut hiukkaspitoisuudet ovat korkeampia, mutta mallinnetut hiukkaspitoisuudet eivät nouse vastaavasti. Tämä kertoo todennäköisesti jälleen kerran siitä, että M7A ei osaa mallintaa biogeenistä lähteistä tulevaa sekundääristä aerosolia oikein. Erikoista kuvassa 21a on se, että kaikkein korkeimmat mitatut hiukkaspitoisuudet havaitaan kun lämpötila on kylmä ja jopa pakkasen puolella. Näin kylmillä lämpötiloilla rajakerros on todennäköisesti matala ja antropogeeniset päästöt korkeita, jolloin päästöjä on voinut kertyä maan lähelle, mikä voisi selittää korkeat hiukkaspitoisuudet. Malli ei kuitenkaan osaa ottaa tätä huomioon, todenäköisesti johtuen siitä, että lämpötilan vaikutusta antropogeenisiin päästöihin ei olla huomioitu.



Kuva 21: a) Mallinnettu N50 korreloi mitatun N50:n kanssa ($R = 0,57$), mutta mallin ja mitausten lämpötilakäyttäytymiset poikkeavat toisistaan. Musta viiva on 1:1-suhde. b) Hyytiälässä hiukkaspitoisuuksia aliarvioidaan eniten korkeilla lämpötiloilla ja yliarvioidaan eniten lämpötilan ollessa 265-275 K välillä ($R = -0,22$).

Myös Kuvasta 21b nähdään selvästi, että hiukkasia aliarvioidaan eniten korkeilla lämpötiloilla, mikä tukee edelleen hypoteesia siitä, että korkeilla lämpötiloilla biogeenistä lähteistä muodostuvia hiukkasia ei huomioida mallissa tarpeeksi hyvin. Toisaalta pitoisuuksia aliarvioidaan myös hyvin matalilla lämpötiloilla, eli biogeenistä hiukkasista muodostuvat hiukkaset eivät voi selittää kaikkea aliarviointia. Aliarviointiin täytyy siis olla myös muita syitä, kuten antropogeenisten päästöjen aliarviointi tai meteorologisten olosuhteiden väärinarviointi. Kylmillä lämpötiloilla yksi todennäköinen syy pitoisuuksien aliarviointiin on se, että lämmityksestä johtuvia päästöjä aliarvioidaan.

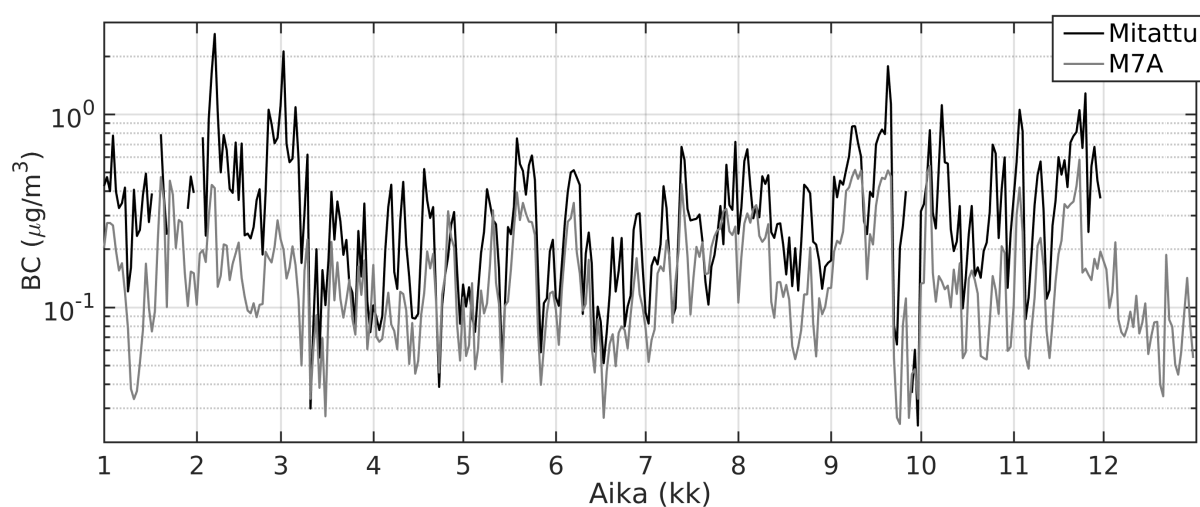
Pahimmat pitoisuuksien yliarvioinnit nähdään lämpötilan ollessa 265-280 K välillä. On vaikea arvioida, mistä tämä johtuu, mutta yksi mahdollinen tekijä voisi olla epävarmuudet sääolosuhteissa, sillä näillä lämpötiloilla sää on Suomessa usein pilvistä ja epävakaata.

Toisaalta näitä kuvia analysoitaessa on muistettava että Hyytiälässä hiukkaspitoisuudet ovat usein korkeampia korkeammilla lämpötiloilla ja kuten juuri näytettiin, M7A aliarvioi pitoisuuksia etenkin korkeilla pitoisuuksilla. Vastaavasti selvimmät yliarvioinnit havaittiin matalilla hiukkaspitoisuuksilla. Jos haluttaisiin päästä paremmin käsiksi bioksen lämpötilariippuvuuteen, voitaisiin esimerkiksi piirtää bias lämpötilan funktiona vain tietyllä hiukkaspitoisuusvälillä.

4.4.3 Kemiallinen koostumus

Jotta päästäisiin paremmin käsiksi siihen, miten eri prosessit vaikuttavat siihen, kuinka hyvin hiukkaspitoisuuksia arvioidaan mallissa, tässä osiossa tarkastellaan, kuinka hyvin M7A-malliajo ennustaa hiukkasten kemiallista koostumusta Hyytiälälle. Lisäksi tutkitaan, selittääkö jonkin tietyn komponentin väärinarviointi hiukkasten lukumääräbiasta. Osiossa vertaillaan, kuinka hyvin mustan hiilen, orgaanisen hiilen ja sulfaattien pitoisuudet on ennustettu ja käydään läpi näiden vaikutukset hiukkaspitoisuuden biakseen.

Aloitetaan kemiallisen koostumuksen vertailu mustalla hiilellä. Koska vuodelta 2014 oli saatavilla eniten mustan hiilen dataa, tarkastellaan esimerkkinä mustan hiilen päivittäiskeskiarvojen aikasarjan käyttäytymistä sinä vuonna (Kuva 22). Kuvasta nähdään, että mustan hiilen pitoisuuden vaihtelut on yleisesti oikein arvioitu mallissa, eli malli osaa arvioida suurimman osan ajasta hyvin ilmamassan vaihtelusta johtuvat muutokset pitoisuudessa. Pitoisuuksia kuitenkin aliarvioidaan suurin osa ajasta.



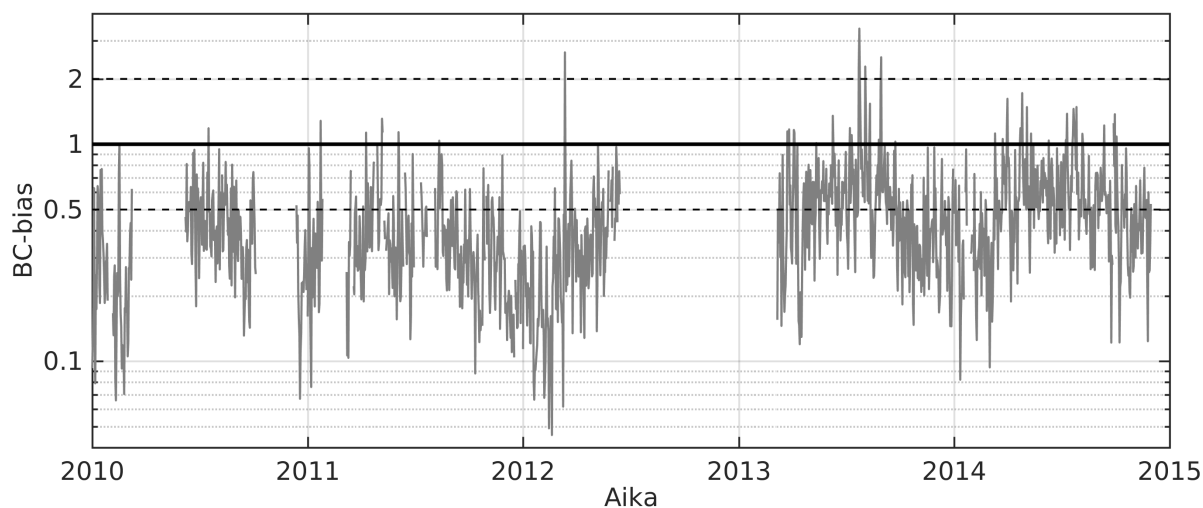
Kuva 22: Mustan hiilen (BC) päivittäiskeskiarvojen aikasarja mittauksista ja M7A-mallista vuodelle 2014.

Kuvasta 23 nähdään, että pitoisuuksien aliarviointi on yleisempää ja merkittävämpää talvella. Todennäköisin selitys tälle on se, että malli ei huomioi antropogeenisten päästöjen vuodenaikavaihtelua, vaikka esimerkiksi Suomessa on todennäköisesti talvella enemmän kotitalouksien lämmityksestä aiheutuvia mustan hiilen päästöjä. Vastaavasti kesinä 2013 ja 2014 pitoisuuksia yliarvioidaan jonkin verran, mikä voi myös selittyä sillä, että BC-päästöjen vuodenaikavaihtelua ei olla huomioitu mallissa.

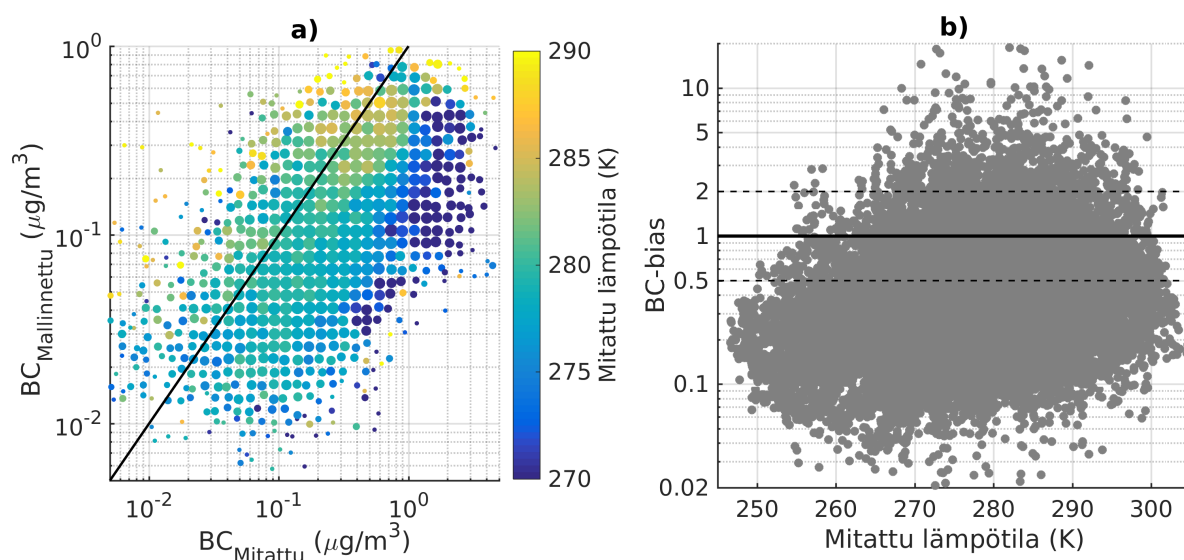
Samansuunataisia viitteitä nähdään, kun tarkastellaan mallinnettua mustaa hiiltä mitatun mustan hiilen funktiona lämpötilalla väritettynä (Kuva 24a). Nyt nähdään, että kaikkein kylmimmillä lämpötiloilla mitatut mustan hiilen pitoisuudet ovat verrattaen korkeita ja malli aliarvioi pitoisuuksia selvästi. Keskimäärin korkeammilla lämpötiloilla mustan hiilen pitoisuudet on mallinnettu paremmin.

Vaikka kylmällä lämpötiloilla aliarvioidaan mustan hiilen pitoisuuksia selvästi, pitoisuuksia aliarvioidaan usein myös korkeammilla lämpötiloilla ja BC-biaksen korrelaatio lämpötilan kanssa on matala ($R = 0,24$, Kuva 24b). Korrelaatio on kuitenkin positiivinen ja kylmällä lämpötiloilla havaitaan enemmän pitoisuuksien aliarviointia kuten aikaisempien kuvien pohjalta olisi voinut olettaa. Selvimmät BC:n pitoisuuksien yliarvioinnit havaitaan, kun lämpötilat ovat yli 270 K. Tämä voi johtua jälleen joko siitä, että mustan hiilen päästöt ovat mallissa vakiot ympäri vuoden tai sitten erot voivat olla tekemisissä meteorologisten olosuhteiden kanssa.

Tarkastellaan seuraavaksi, pystytäänkö mustalla hiilellä selittämään hiukkaspitoisuuden bias-



Kuva 23: Mustan hiilen biaksen aikasarja Hyytiälälle viidelle vuodelle näyttää, että pitoisuuksia aliarvioidaan etenkin talvisin.

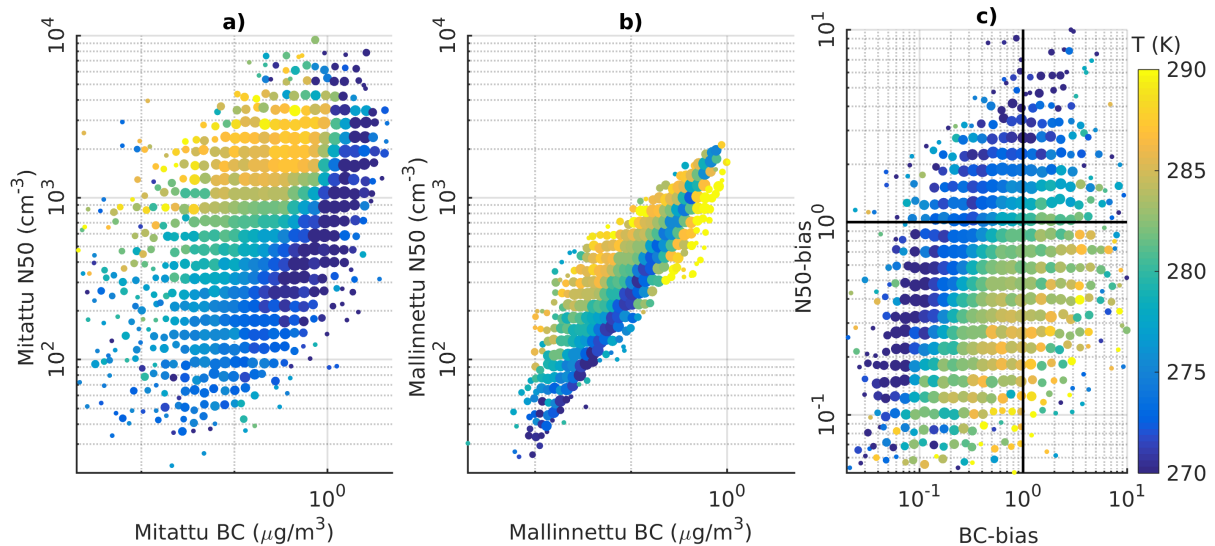


Kuva 24: a) Mallinnetut ja mitatut mustan hiilen pitoisuudet korreloivat toistensa kanssa positiivisesti ($R = 0,60$) Pitoisuuksia aliarvioidaan erityisesti kylmillä lämpötiloilla ja pitoisuuksien ollessa matalia. Musta viiva on 1:1-suhde. b) Kaikkien kylmimmillä lämpötiloilla mustan hiilen pitoisuuksia vain aliarvioidaan kun taas yli 255 K lämpötiloilla pitoisuuksissa havaitaan sekä ali- että yliarviointia ($R = 0,24$).

ta. Kuvasta 25 nähdään selvästi, että todellisuudessa hiukkaspitoisuudet eivät riipu mustan hiilen pitoisuuksista yhtä vahvasti kuin mallissa. Vaikka sekä mallissa että mittauksissa havaitaan korkeimmat hiukkaspitoisuudet lämpimissä olosuhteissa, mitatussa datassa lämpötila nostaa hiukkaspitoisuuksia hyvin selvästi riippumatta mustan hiilen pitoisuuksista. Tämä viittaa jälleen siihen, että malli ei huomioi lämpimissä olosuhteissa biogeenisistä höyryistä muodostuvia hiukkasia tarpeeksi hyvin.

Urbaaneille tausta-ase mille on havaittu, että mustan hiilen pitoisuus korreloi hiukkaspitoisuuden kanssa ruuhka-aikaan, mutta keskipäivällä korrelaatio häviää, koska primääriset päästöt laimenevat ilmakehän sekoittuessa ja valokemian tehostama nukleatio tuottaa uusia hiukkasia (Reche et al. 2011). Samanlaisista ilmiöistä on todennäköisesti kyseessä myös Hyytiälän tapauksessa.

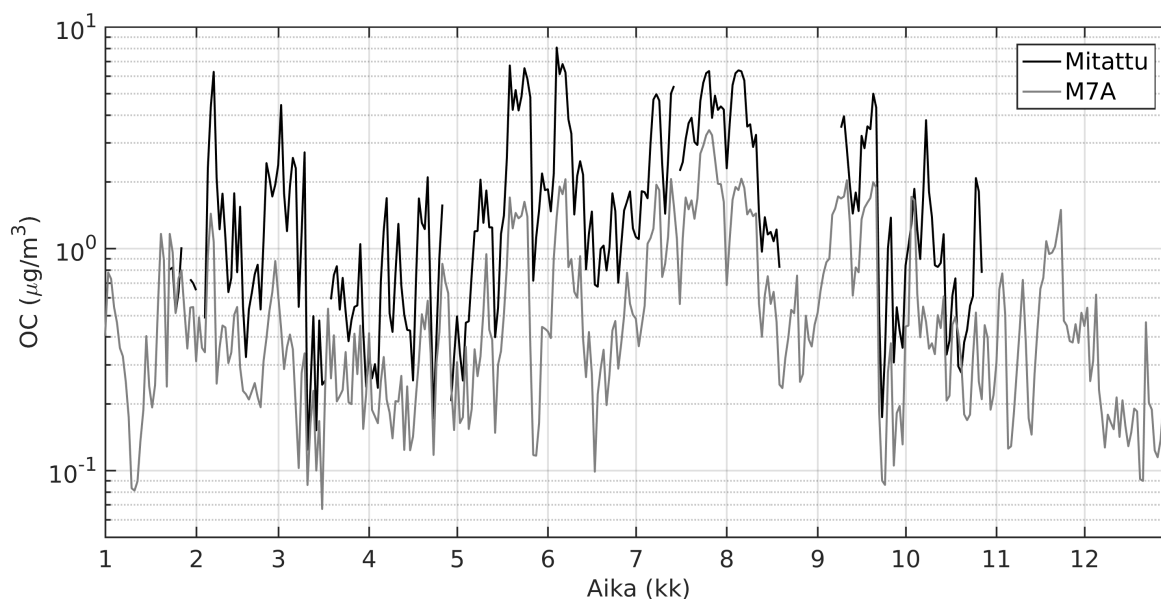
Kun tarkastellaan hiukaspitoisuuden biasta mustan hiilen biaksen funktiona (Kuvan 25 viimeinen paneeli), nähdäänkin, että hiukaspitoisuuksia aliarvioidaan etenkin korkeilla lämpötiloilla. Myös mustan hiilen bias selittää osan N50-biaksesta: jos mustan hiilen pitoisuutta aliarvioidaan, yleensä myös hiukaspitoisuuksia aliarvioidaan ja jos mustaa hiiltä yliarvioidaan kylmillä lämpötiloilla, myös hiukaspitoisuutta yliarvioidaan. Yksi mielenkiintoinen havainto on se, että kylmillä lämpötiloilla on useita pisteitä, joilla mustaa hiiltä aliarvioidaan, mutta hiukaspitoisuuksia yliarvioidaan. Mallissa on siis liian vähän mustaa hiiltä, mutta silti liikaa hiukasia. Koska lämpötilat ovat matalia, kyse voisi olla esimerkiksi meteorologisista olosuhteista, mutta on vaikeaa sanoa tarkasti, mistä tämä johtuu.



Kuva 25: Mustan hiili korreloi ja N50:n kanssa mallissa (b-paneeli, $R = 0,91$) selvästi paremmin kuin mittauksissa (a-paneeli, $R = 0,54$). N50:n ja BC:n biaksissa nähdään selvä lämpötilatrendi (c-paneeli).

Siirrytään seuraavaksi orgaaniseen hiileen. Kuten mustalle hiilelle, malli osaa ennustaa orgaanisen hiilen pitoisuuden muutosten suunnat enimmäkseen oikein (Kuva 26), mutta pitoisuuksia aliarvioidaan suurin osa ajasta (Kuva 27). Myös tämän työn aikaisemmissa kappaleissa on todettu, että biogeenisten höyryjen muodostamien hiukkasten pitoisuuksia todennäköisesti aliarvioidaan. Tämä selittäisi myös orgaanisen hiilen aliarviointia. Se, että aliarviointi on selkeintä kevät- ja kesäaikaan, ei myöskään ole yllättävää, sillä näinä vuodenaikoina biogeeniset päästöt ovat korkeimmillaan.

Toisaalta orgaanisen massan pitoisuudet ovat sekä mallissa että mittauksissa korkeampia korkeammilla lämpötiloilla (Kuva 28a), eikä pelkkä lämpötila tunnu selittävän orgaanisen hiilen massan biasta (Kuva 28b). Tämä viittaa siihen, että kyse ei ole pelkästään biogeenisten päästöjen tuottaman sekundäärisen aerosolin aliarvioinnista. Aliarviointi voisi johtua myös biogeenisten päästöjen aliarvioinnista tai antropogeenisten orgaanisten päästöjen väärinarvioinnista. Yksi tapa erottaa, aliarvioidaanko mallissa sitä, miten hiukasia muodostuu orgaanisesta hiilestä vai sitä, kuinka paljon biogeenisiä orgaanisia höyryjä on saatavilla, olisi vertailla myös mitattuja ja mallinnettuja monoterpeenipitoisuuksia. Antropogeenisistä lähteistä taas voi tulla primäärisiä orgaanisia hiukasia, joiden pitoisuuksia saatetaan aliarvioida. Lisäksi antropogeenisistä lähteistä tulee orgaanisia höyryjä, joiden vaikutusta hiukaspitoisuuksiin ei olla huomioitu tässä mallissa. Se, että orgaanista massaa aliarvioidaan myös talvella ja kylmillä lämpötiloilla, kun biogeeniset päästöt ovat pieniä, viittaa siihen, että myös antropogeenisiä orgaanisen aineen lähteitä aliarvioidaan mallissa. Yksi asia, joka todennäköisesti lisää orgaanisen massan aliarviointia mallissa on se, että jos hiukkasten muodostumista ja kasvua aliarvioidaan, hiukkasten



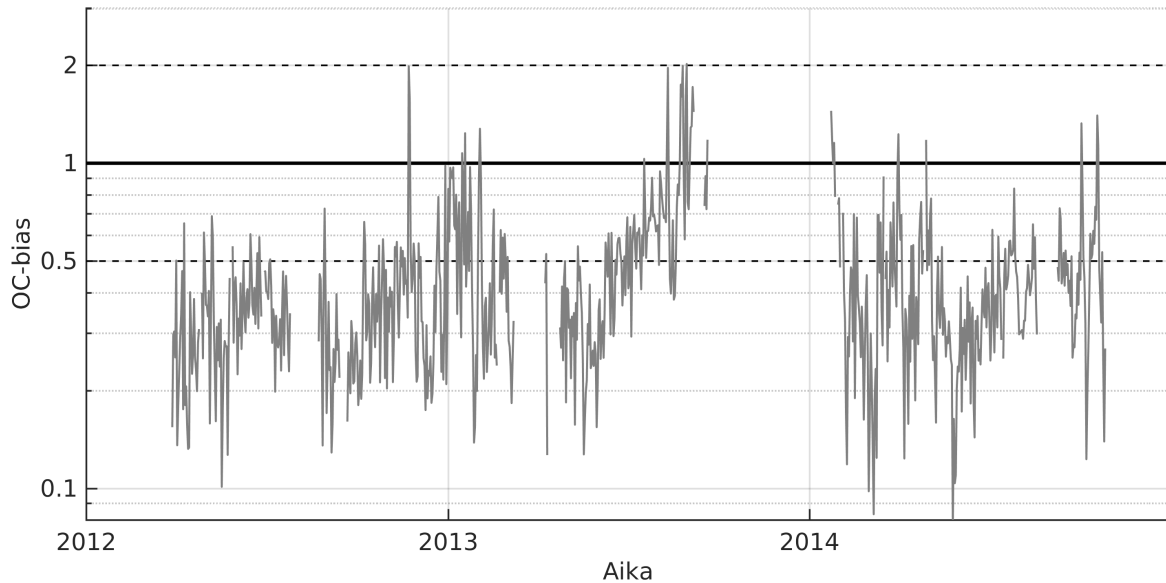
Kuva 26: Orgaanisen hiilen mitattu ja mallinnettu aikasarja M7A-mallilla vuonna 2014 näyttää, että pitoisuuksien muutokset ovat yleensä samansuuntaisia, vaikka pitoisuuksissa onkin eroa.

pinta-ala on pienempi ja tällöin orgaanisilla höyryillä on vähemmän pintaa, johon tiivistyy.

Selvitetään seuraavaksi, miten orgaanisen hiilen biakset vaikuttavat hiukkasten lukumääräpitoisuuksien biaksiin. Kuvasta 29 on selvää, että mitatussa datassa lämpötila nostaa sekä hiukkaspitoisuuksia että OC:n massaa, mutta mallissa lämpötila tuntuu vaikuttavan vain orgaaniseen hiileen. Tästä voidaan päätellä, että vaikka mallissa muodostuu enemmän orgaanista massaa korkeilla lämpötiloilla, siitä ei mallissa muodostu uusia hiukkasia yhtä tehokkaasti kuin todellisudessa vaan orgaaniset höyryt tiivistyvät olemassa olevaan hiukkaspopulaatioon. Tämä ei ole täysin yllättävää, sillä Hyytiälälle on havaittu, että olemassa olevat hiukkaset eivät hidasta nukleaatio- ja Aitken-moodin hiukkasten kasvua toisin kuin voitaisiin olettaa (Paasonen et al. 2018), mutta mallissa tätä ei vielä huomioida. Lisäksi M7 ei ole erityisen tehokas siirtämään hiukkasia moodista toiseen, mikä vaikeuttaa myös uusien hiukkasten kasvua yli 50 nm kokoihin. Paasonen et al. (2018) tulosten perusteella olisi myös oletettavissa, että hiukkaset kasvavat todellisuudessa Aitken-moodissa nopeammin kuin mallissa, koska mallissa ei olla huomioitu hiukkasfaasin kemian vaikutusta kasvunopeuksiin. Jos kasvunopeuksia aliarvoidaan, hiukkasten mahdollisuudet selvitä yli 50 nm kokoihin laskevat ja on todennäköistä, että N50 pitoisuuksia aliarvoidaan. Kasvunopeuksiin palataan vielä tarkemmin Kappaleessa 4.4.4.

Myös tarkasteltaessa N50-biasta OC-biaksen funktiona (Kuva 29c), nähdään, että hiukaspitoisuuksia aliarvioidaan erityisesti korkeilla lämpötiloilla. Kuvasta on jälleen selvää, että orgaanisen hiilen massaa aliarvioidaan suurin osa ajasta ja pahimmat aliarvioinnit tapahtuvat korkeilla lämpötiloilla. Kuvassa näkyy selvä lämpötilagradiendi niin, että suuremmat hiukaspitoisuuksien aliarvioinnit havaitaan korkeilla lämpötiloilla kun taas matalilla lämpötiloilla aliarviointi on lievempää tai pitoisuuksia yliarvioidaan. Tästä voidaan päätellä, että alle 270 K ja yli 285 K lämpötiloilla hiukkasbiaksia aiheuttavat todennäköisesti eri prosessit. Kun hiukaspitoisuuksia yliarvioidaan, lämpötilat ovat matalia ja orgaanista hiiltä sekä ali- että yliarvioidaan. Kuten vastaavassa tapauksessa mustalle hielle, on vaikea sanoa, mikä aiheuttaa hiukaspitoisuuksien yliarvioinnin, mutta yhtenä epäilytynä ovat meteorologiset olosuhteet.

Sulfaattipitoisuuksia tarkasteltaessa nähdään jälleen, että vaikka pitoisuuksien vaihtelut ovat oikean suuntaisia suurimman osan ajasta, pitoisuuksia aliarvioidaan suurin osa ajasta (Kuva 30). Lisäksi nähdään, että mitauksissa pitoisuuksien vaihtelut eivät ole yhtä suuria kuin mallissa. Jos tarkastellaan SO₄:n biaksen aikasarjaa (Kuva 31), havaitaan, että erityisen pahalta aliarviointi



Kuva 27: Orgaanisen hiilen biaksen aikasarja Hyytiälälle näyttää, että sen pitoisuuksia aliarvioidaan lähes koko ajan.

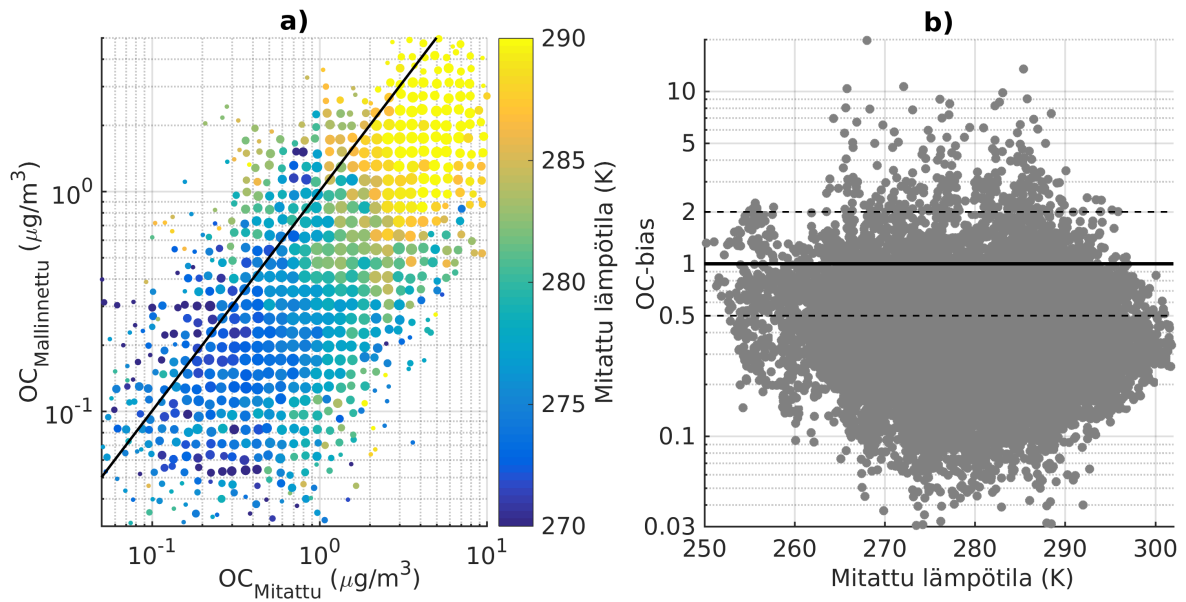
vaikuttaa talvisaikaan.

SO₄:n pitoisuudet mallista ja ACSM-mittauksista korreloivat (Kuva 32a), mutta pitoisuuksia aliarvioidaan etenkin kylmillä lämpötiloilla. Jos vertaillaankin SO₄:n osuutta kokonaismassasta mallissa ja mittauksissa (Kuva 32b), nähdään, että korrelaatio heikkenee selvästi ja lämpötila vaikuttaa mittauksissa ja mallissa eri tavalla. Mitatussa datassa SO₄:n massaosuus kasvaa selvästi lämpötilan madaltuessa. Mallissa ei havaita yhtä selvää lämpötilatrendiä ja kylmillä lämpötiloilla havaitaan sekä matalia että korkeita SO₄:n massaosuuksia. Myös SO₄-biaksen tarkastelu lämpötilan funktiona (Kuva 32c) korostaa sitä, että SO₄:n massaa aliarvioidaan pahiten matalilla lämpötiloilla.

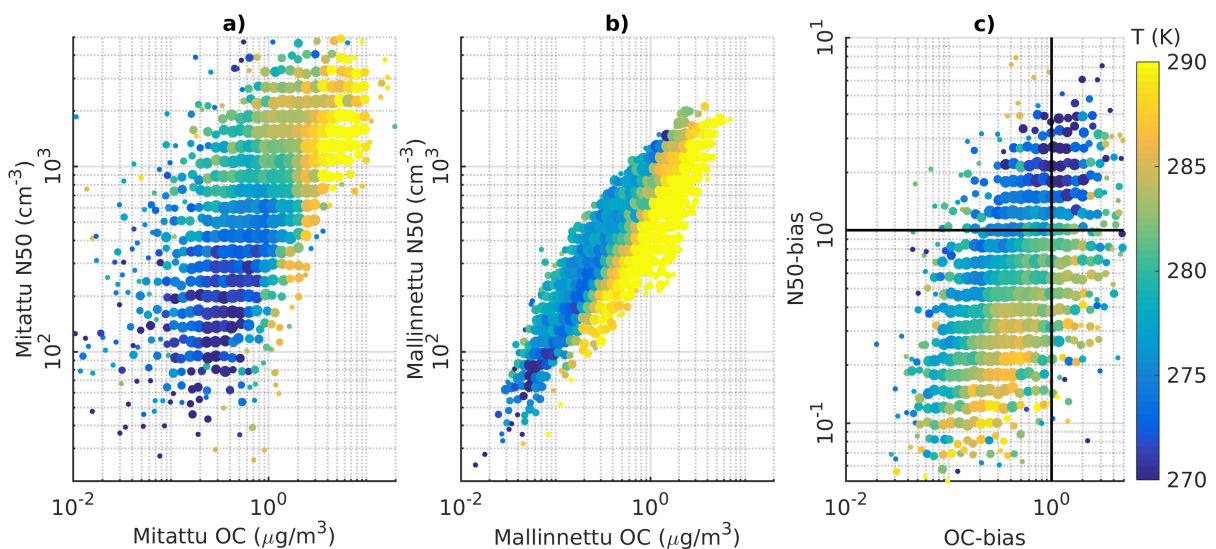
Yksi syy sille, että SO₄:n massaosuudet kasvavat lämpötilan pienentyessä on se, että korkeammilla lämpötiloilla biogeenisistä höyryistä muodostuvan orgaanisen massan osuus kasvaa. Se, että sekä SO₄:n massaa että massaosuutta aliarvioidaan mallissa pahiten kylmillä lämpötiloilla, kertoo kuitenkin todennäköisesti myös muista asioista. Yksi todennäköinen syy sulfaattien aliarvioimiselle erityisesti viileillä lämpötiloilla voi olla se, että pilviprosessoinnissa tuotettuja sulfaatteja ei huomioida mallissa oikein. Kuten kappaleessa 4.2 mainittiin, ainakin yhdessä mallinnustutkimuksessa (L. A. Lee et al. 2013) pilviprosessin tuotama sulfaattiaerosoli on nostettu yhdeksi suurimmista epävarmuuksista aerosolien mallintamisessa syrjäisillä paikoilla.

Katsotaan vielä, selittääkö SO₄:n väärinarviointi hiukkasten lukumääräpitoisuuksien biasta. Kuvan 33 perusteella voidaan päätellä, että mittauksissa hiukkaspitoisuus ei korreloi SO₄:n massan kanssa yhtä selvästi kuin mallissa. Sen sijaan hiukkaspitoisuus vaikuttaa kasvavan mittauksissa enemmän lämpötilan funktiona. Mittauksista nähdään myös, että korkeimmat SO₄:n arvot havaitaan kylmillä lämpötiloilla, kun hiukkaspitoisuudet ovat matalahkoja. Mallissa puolestaan SO₄:n massa on suurempi korkeilla lämpötiloilla eikä hiukkaspitoisuudessa havaita yhtä selvää lämpötilan vaikutusta kuin mittauksissa.

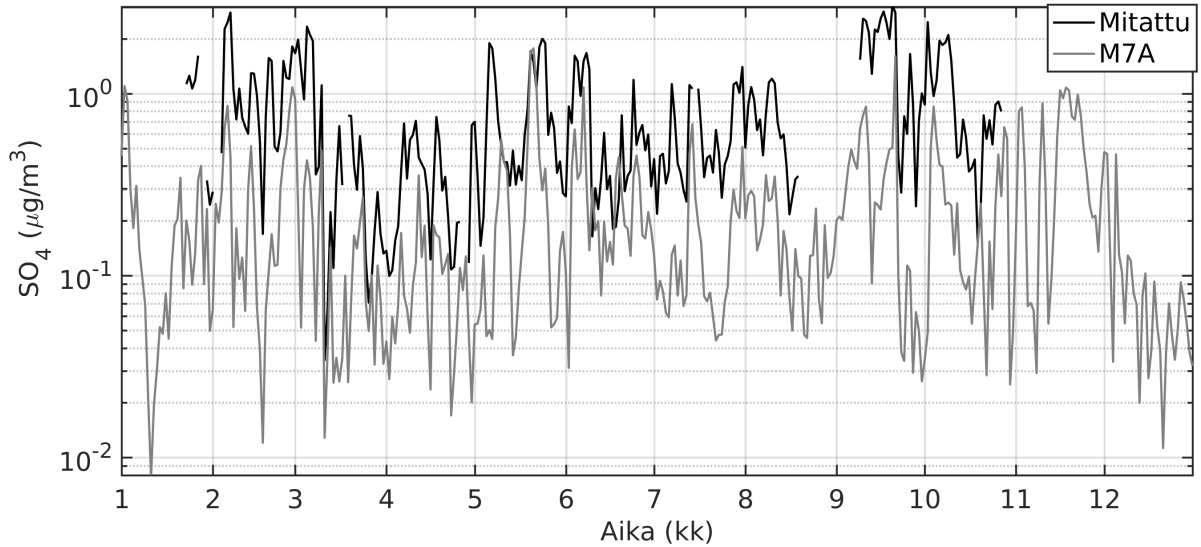
Biasten suhteesta kertova kuva muistuttaa lämpötilakäyttäytymiseltään vastaavaa kuvaa orgaaniselle hielle, mutta tässä tapauksessa biakset eivät juuri korreloi ellei dataa käsitellä lämpötilabineissa. Jälleen hiukkaspitoisuuksia aliarvioidaan erityisesti korkeilla lämpötiloilla. Tämä viittaa jälleen sekundääristen hiukkasten määrän aliarviointiin. Hyytiälässä on havaittu, että 20 nm kokoluokassa sulfaatit voivat selittää alle puolet hiukkasten kasvusta (Pennington et al. 2013), joten ei voida olettaa sulfaattien selittävän koko hiukkasbiasta, mutta osan ne voivat



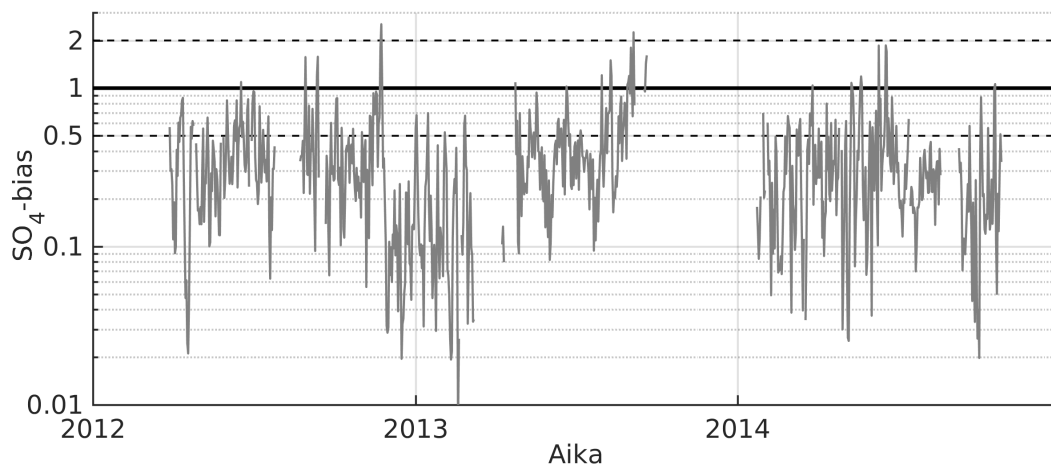
Kuva 28: a) Mallinnettu orgaaninen hiili korreloi mitatun orgaanisen hiilen pitoisuuden kanssa ($R = 0,69$), mutta sitä aliarvioidaan suurin osa ajasta. Musta viiva on 1:1-suhde. b) Mallinnetun ja mitatun OC:n suhde ei juuri korreloi lämpötilan kanssa ($R = -0,04$).



Kuva 29: Orgaanisen hiilen ja N50:n suhde mittauksissa (a) ja mallissa (b) sekä näiden biasten suhde (c) näyttävät, että malli ei osaa arvioida orgaanisesta hiilestä muodostuvien hiukkasten pitoisuuksia oikein.



Kuva 30: SO_4 :n mallinnettujen ja mitattujen pitoisuuksien päivittäiskeskisarvojen aikasarjat vuodelle 2014 näyttävät, että vaikka pitoisuuden muutokset ovat yleensä oikean suuntaisia, pitoisuuksia aliarvioidaan suurin osa ajasta.



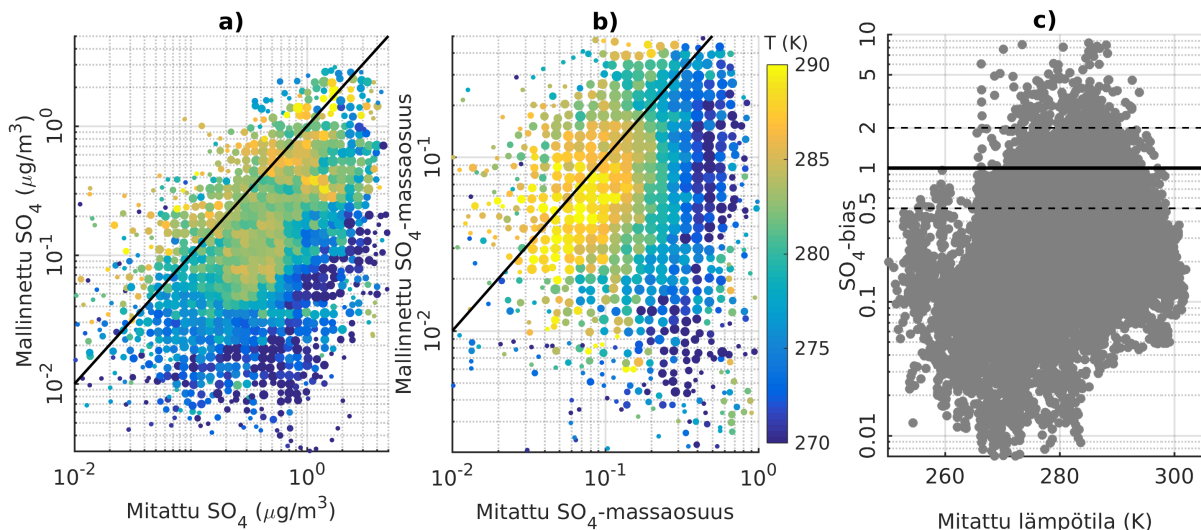
Kuva 31: SO_4 :n biaksen aikasarja näyttää, että pitoisuuksia aliarvioidaan etenkin talvella.

selittää.

Hiukkaspitoisuuksia yliarvioidaan etenkin kylmillä lämpötiloilla kun sulfaatteja aliarvioidaan. Voidaan spekuloida tämän johtuvan esimerkiksi siitä, että tällaisina aikoina olisi matalia pilviä, mikä voisi nostaa sulfaattipitoisuuksia, mutta toisaalta pienentää hiukkaspitoisuuksia, koska hiukkasten pitoisuudet laskevat, kun ne törmäilevät pilvipisaroihin. Toisaalta pilvisellä säällä hiukkaspitoisuuksia voi vähentää myös se, että pilvisyys vähentää uusien hiukkasten muodostumista, kuten Dada et al. (2017) on havainneet.

Sulfaattien yhteydessä voitaisiin tarkastella myös, onko SO_2 -pitoisuus ennustettu Hyytiälälle oikein. Näin voitaisiin päästä paremmin käsiksi siihen, johtuuko SO_4 :n väärinarviointi SO_2 -päästöjen väärinarvioinnista vai aerosoliprosessien väärinarvioinnista. Tämä jätetään kuitenkin tämän työn ulkopuolelle.

Vaikka tässä tarkastelussa käytettiin vain Hyytiälän dataa, tulevaisuudessa olisi hyvä vertailla myös, kuinka hyvin kemiallisen koostumuksen bias selittää hiukkasbiasta muille paikoille. Aerosolien massaspektrometreistä olisi saatavilla dataa monesta eri paikasta ainakin maail-



Kuva 32: a) Mitattu ja mallinnettu SO₄ korreloivat positiivisesti ($R = 0,48$). b) Jos käytetään massojen sijaan SO₄-massojen osuuksia kokonaismassasta korrelaatio heikkenee ($R = 0,15$). c) SO₄:ää aliarvoidaan eniten kylmillä lämpötiloilla ($R = 0,33$).

manlaajuisen AMS-verkon kautta (<https://sites.google.com/site/amsglobaldatabase/>). Myös mustaa hiiltä on mitattu useissa eri paikoissa (ks. esim. Zanatta et al. 2016). Jatkossa tämä analyysi kannattaisi tehdä myös muille malliajoille, sillä näin voitaisiin saada lisää tietoa siitä, mikä aiheuttaa ajojen välisiä eroja.

4.4.4 Kasvunopeusvertailu

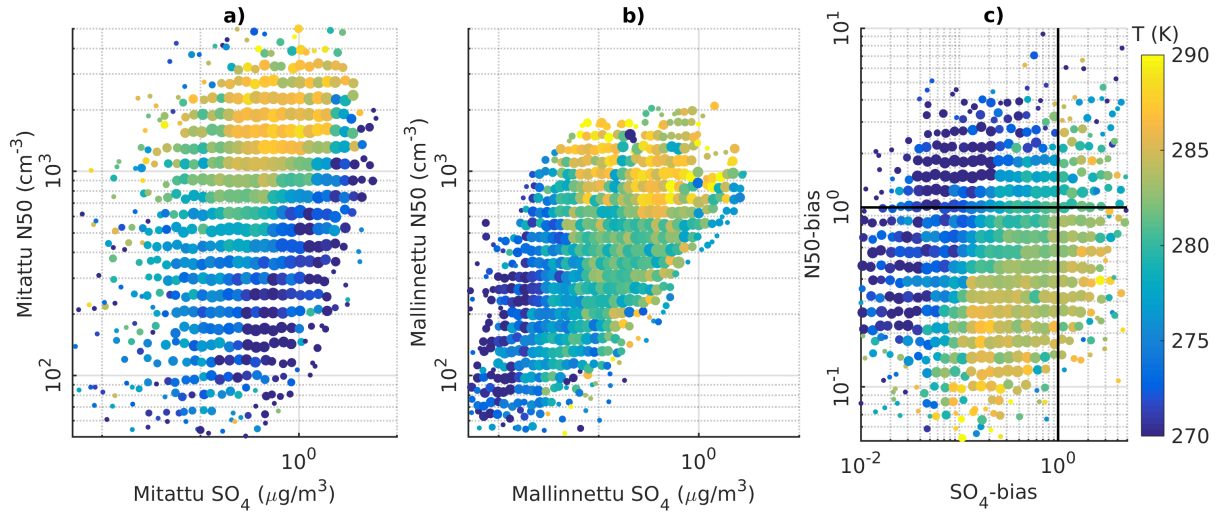
Kuten orgaanisen hiilen vaikutusta hiukkasbiaksiin tarkasteltaessa todettiin, yksi mahdollinen syy hiukkaspitoisuuksien aliarvioinnille on hiukkasten kasvunopeuksien aliarviointi. Kuvasta 34a nähdään, että kasvunopeuksia aliarvioidaan erityisesti kylmillä lämpötiloilla. Yksi selitys tälle on se, että mallista käytetään vain orgaanista kasvunopeutta ja kylmissä olosuhteissa myös sulfaattien osuus kasvuun on todennäköisesti merkittävä. Jatkossa olisi siis tässä vertailussa hyvä, jos mallista olisi saatavilla myös sulfaattien aiheuttama kasvu.

Oletetaan kuitenkin, että Aitken-moodissa orgaanisten aineiden pitäisi dominoida kasvua ja selvitetään, voidaanko kasvunopeuksilla selittää hiukkasten lukumääräbiaksia. Kuva 34b näyttää N50-biaksen mittauksista määritetyn kasvunopeuden funktiona. Kuvasta nähdään, että korkeilla lämpötiloilla, kun hiukkaspitoisuuksia aliarvioidaan entien, mittauksista määritetyt kasvunopeudet ovat korkeita. Tämä tukee väitettä siitä, että hiukkaspitoisuuksien aliarviointi korkeilla lämpötiloilla voi liittyä sekundäärisen orgaanisen aerosolin muodostumisen väärinarviointiin.

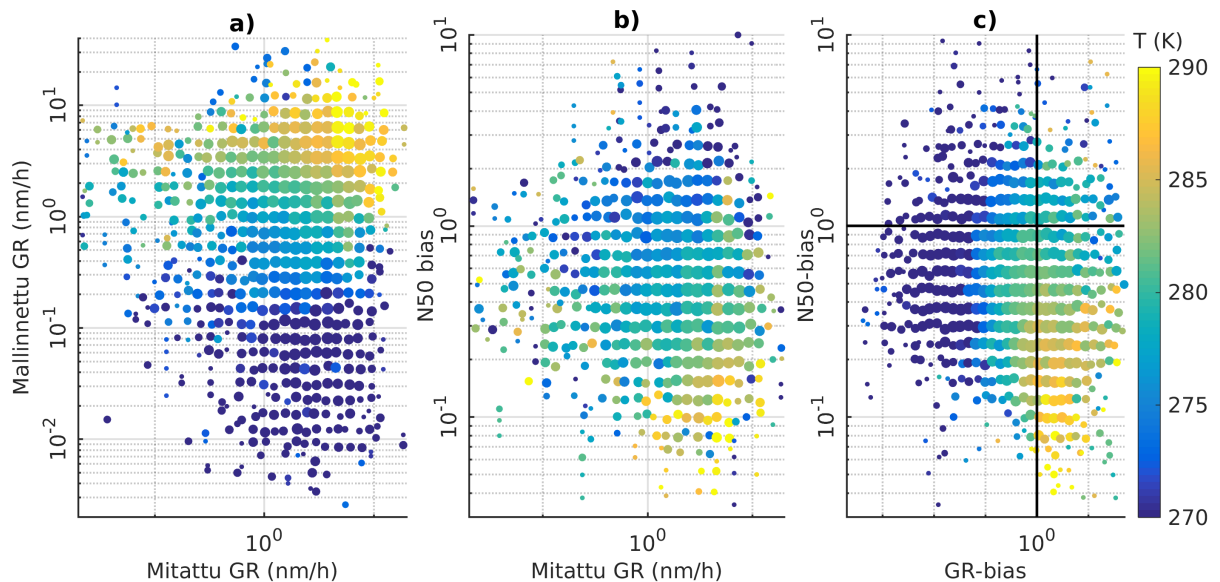
Jos verrataan kasvunopeuden biasta N50-lukumääräbiakseen (Kuva 34c), havaitaan, että kasvunopeuksia aliarvioidaan suurin osa ajasta, mutta korkeilla lämpötiloilla, kun hiukkaspitoisuuksia aliarvioidaan, havaitaan myös yliarviointia. Kasvunopeuden bias ei siis välttämättä selitä pitoisuuseroja suoraan. Syy sekundäärisen orgaanisen aerosolin aliarviointiin on siis tuskin pelkästään hiukkasten kasvussa.

Nopeuksia aliarvioidaan eniten kylmillä lämpötiloilla, mutta tällöin hiukkaspitoisuudet ovat suhteessa oikeampia. Kylmillä lämpötiloilla on todennäköisempää, että myös sulfaatit osallistuvat kasvuun, eivätkä orgaaniset höyryt olekaan enää niin suuressa osassa. Kasvunopeuksien näennäisestä aliarvioinnista kylmillä lämpötiloilla ei siis voida vetää suoraa johtopäätöksiä niin kauan kuin mallista lasketut kasvunopeudet eivät huomioi sulfaattien aiheuttamaa kasvua.

Jotta saataisiin lisää tietoa kasvunopeuden vaikutuksista, tarkastellaan vielä kasvunopeuden ja kemiallisen koostumuksen yhteyttä. Aloitetaan tarkastelu mustasta hiilestä. Vaikka musta hii-



Kuva 33: N50-pitoisuus SO_4 :n massan funktiona on käyttäytyy eri tavalla mittauksissa (a) ja mallissa (b). c) N50:n ja SO_4 :n biasten suhde ei korreloi, mutta siinä nähdään selvä lämpötilatrendi.



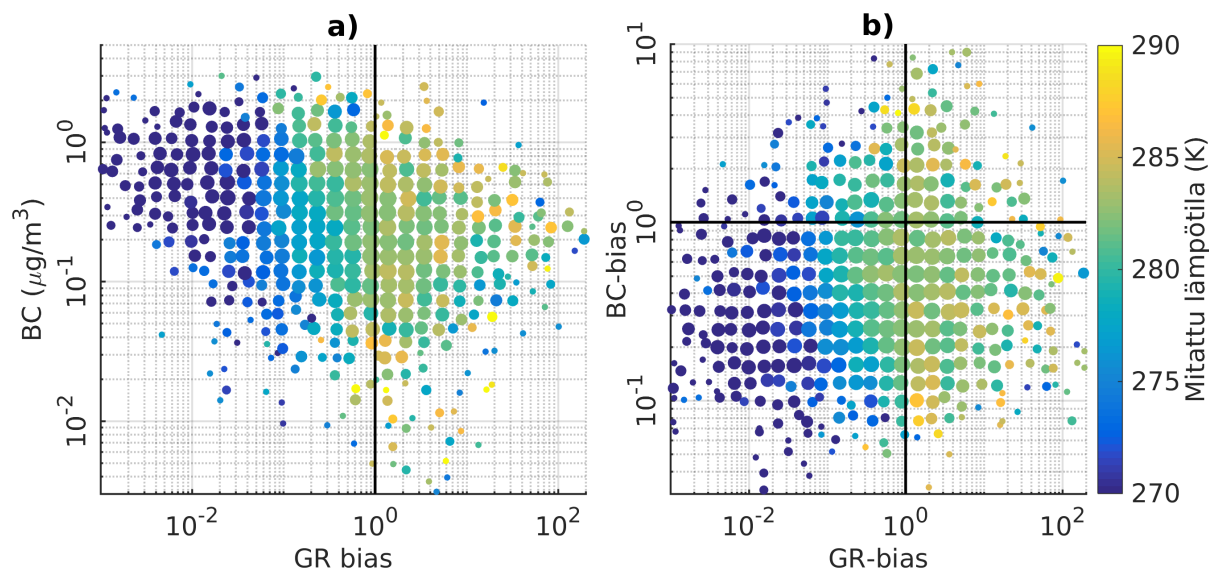
Kuva 34: a) Mallinnettu orgaaninen kasvunopeus pienenee lämpötilan laskiessa, mutta mitatulla kasvunopeudella ei nähdä samaa. b) Kasvunopeus ei suoraan selitä N50-pitoisuutta. c) Sekä kasvunopeuksia että N50-pitoisuuksia aliarvioidaan kylmillä lämpötiloilla.

li ei suoraan liitykään hiukkasten kasvuun, mutta hiili kertoo primääristen hiukkasten pitoisuuksista ja tuloksissa havaittiin aikaisemmin, että hiukkaspitoisuudet riippuvat mallissa mustasta hiilestä enemmän kuin todellisuudessa. Voitaisiin siis olettaa, että mustan hiilen pitoisuudet rajoittavat kasvua enemmän kuin niiden kuuluisi.

Kuva 35a näyttää, että kasvunopeuksia aliarvioidaan silloin, kun mustan hiilen pitoisuudet ovat korkeita ja kun mustan hiilen pitoisuudet ovat matalia, kasvunopeuksia arvioidaan suhteellisen hyvin. Tämä sopisi yhteen sen hypoteesin kanssa, että primääriset hiukkaset rajoittavat uusien hiukkasten kasvua liikaa. Toisaalta pahimmat kasvunopeuksien aliarviointit havaitaan jälleen kylmillä lämpötiloilla, jolloin sulfaattien osuudet kasvunopeuksista ovat todennäköisesti merkittäviä. Niin kauan kuin mallin kasvunopeuden laskussa ei huomioida sulfaatteja, tästä

kuvasta ei siis voida vetää suuria johtopäätöksiä.

Kuvan 35b mukaan sekä kasvunopeuksia että mustan hiilen pitoisuuksia aliarvioidaan eniten matalilla lämpötiloilla. Kuten aiemmin todettu, mustan hiilen päästöjen aliarviointi johtuu todennäköisesti siitä, että malli ei huomioi antropogeenisten päästöjen vuodenaikaisvaihtelua. Korkeammilla lämpötiloilla biaksissa ei havaita yhtä selviä lämpötilatrendejä.



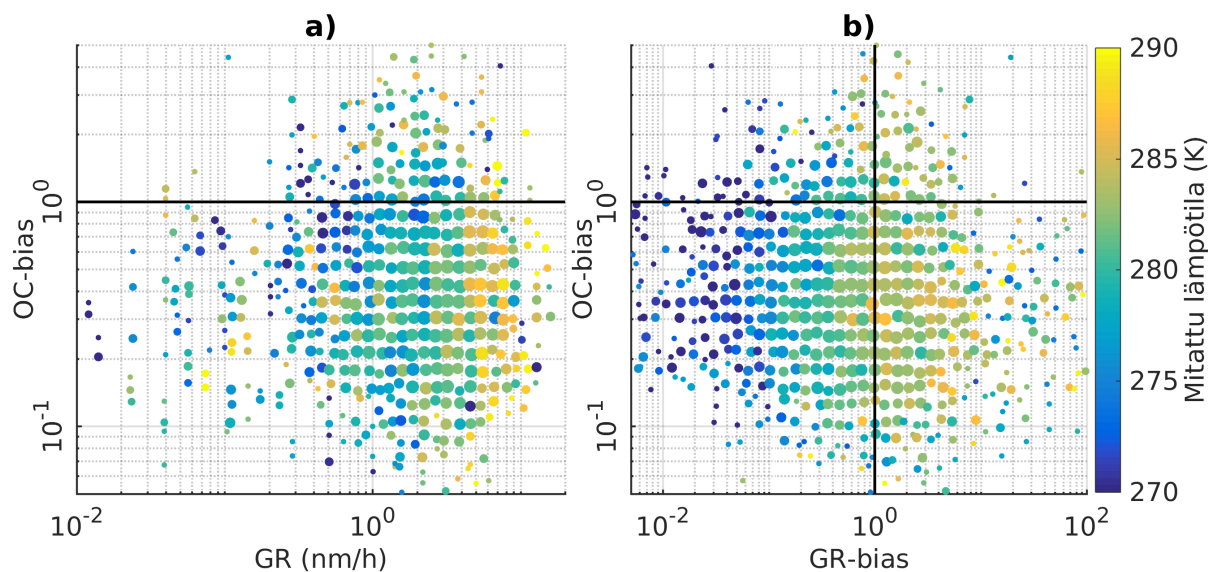
Kuva 35: a) Kasvunopeuksia aliarvioidaan eniten korkeilla mustan hiilen pitoisuuksilla ja matalilla lämpötiloilla. b) Sekä kasvunopeuksia että mustan hiilen pitoisuuksia aliarvioidaan eniten kylmillä lämpötiloilla.

Orgaaninen hiili selittää todennäköisesti ison osan hiukkasten kasvusta. Kun vertaillaan orgaanisen hiilen massan biasta kasvunopeuteen (Kuva 36a), ei kuitenkaan nähdä mitään selvää korrelaatiota. Suurimmat kasvunopeudet havaitaan korkeilla lämpötiloilla, kun orgaanista hiiltä aliarvioidaan jonkin verran. Jos vaihdetaan kasvunopeuden tilalle kasvunopeuden bias (Kuva 36b), ei taaskaan nähdä selvää korrelaatiota, mutta kasvunopeusbiaksen lämpötila riippuvuus on jälleen ilmeinen. Se, että myös orgaanista massaa aliarvioidaan suuri osa siitä ajasta, kun kasvunopeuksia aliarvioidaan, antaa viitteitä siitä, että orgaanista kasvua aliarvioidaan, vaikka tätä ei voida mallin kasvunopeuden puutteellisuuden takia sanoa varmasti.

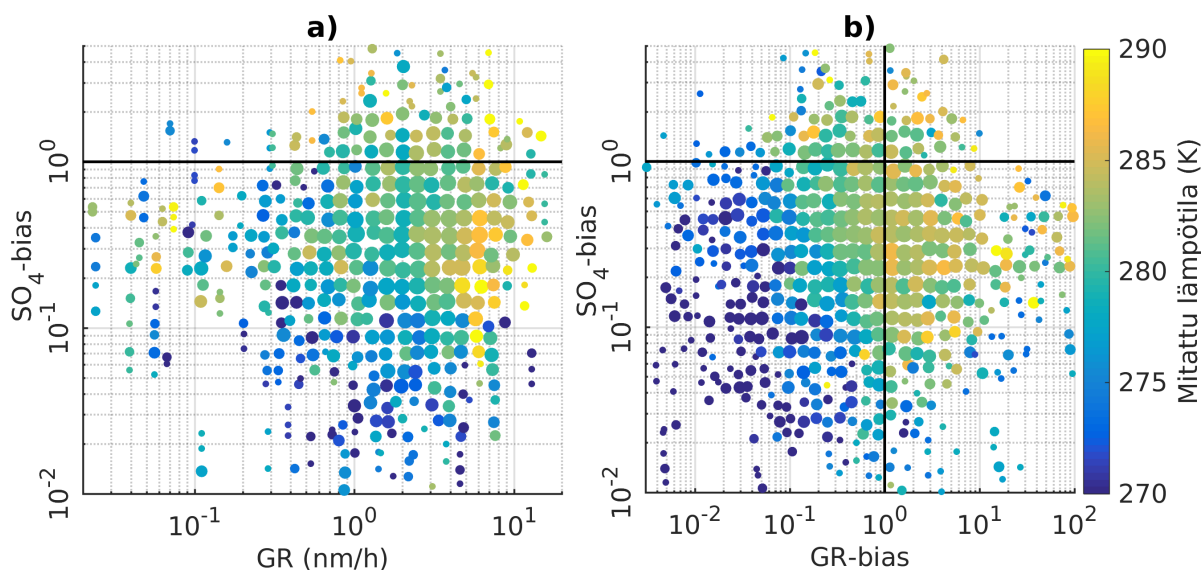
Vastaavasti myöskään SO_4 -bias ei korreloi selvästi kasvunopeuden tai sen biaksen kanssa (Kuva 37). GR-biasta ja SO_4 -biasta tarkasteltaessa havaitaan, että molempia aliarvioidaan erityisesti kylmillä lämpötiloilla. Tämä voisi tukea aikaisempaa spekulatiota siitä, että kylmillä lämpötiloilla muodostuu enemmän sulfaattiaerosolia ja toisaalta kylmillä lämpötiloilla sulfaattien osuus kasvuun on suurempi kuin lämpimillä.

Tulevaisuudessa kasvunopeusanalyysi voitaisiin tehdä samaan tapaan myös muille paikoille, sillä kasvunopeudet ovat laskettavissa samasta datasta kuin hiukkapitoisuudet. Paikoille, joista hiukkasten kokojakaumadataa ei ole saatavilla samalta vuodelta kuin mallidata on, analyysi voitaisiin tehdä käyttämällä nopeuksien keskiarvoja tai mediaaneja samaan tapaan kuin hiukkaspitoisuuksille tehtiin. Eri paikoissa tiivistymiskasvua dominoivat todennäköisesti eri höyryt, joten vertailemalla kasvunopeuksia eri ympäristöissä nähtäisiin, aiheuttaako esimerkiksi antropogeenisten VOC:ien huomioimatta jättäminen kasvunopeuksien aliarviointia. Myös kasvunopeuksien tarkasteleminen eri vuodenaikoina voisi olla hyödyllistä, sillä eri vuodenaikoina dominoivat todennäköisesti eri prosessit.

Kasvunopeusanalyysiä voitaisiin laajentaa myös vertailemalla eri moodien kasvunopeuksia. Kuten Paasonen et al. (2018) havaitsivat, eri moodien kasvunopeudet käyttäytyvät eri tavoin. Vertailemalla eri mittauspaikkojen ja eri kokoluokkien kasvunopeuksia malliin voitaisiin saada



Kuva 36: a) Kasvunopeus (GR) ei vaikuta orgaanisen hiilen (OC) biakseen merkittävästi. b) Myöskään kasvunopeuden biakseen ja OC:n biakseen välillä ei havaita merkittävää korrelaatiota.



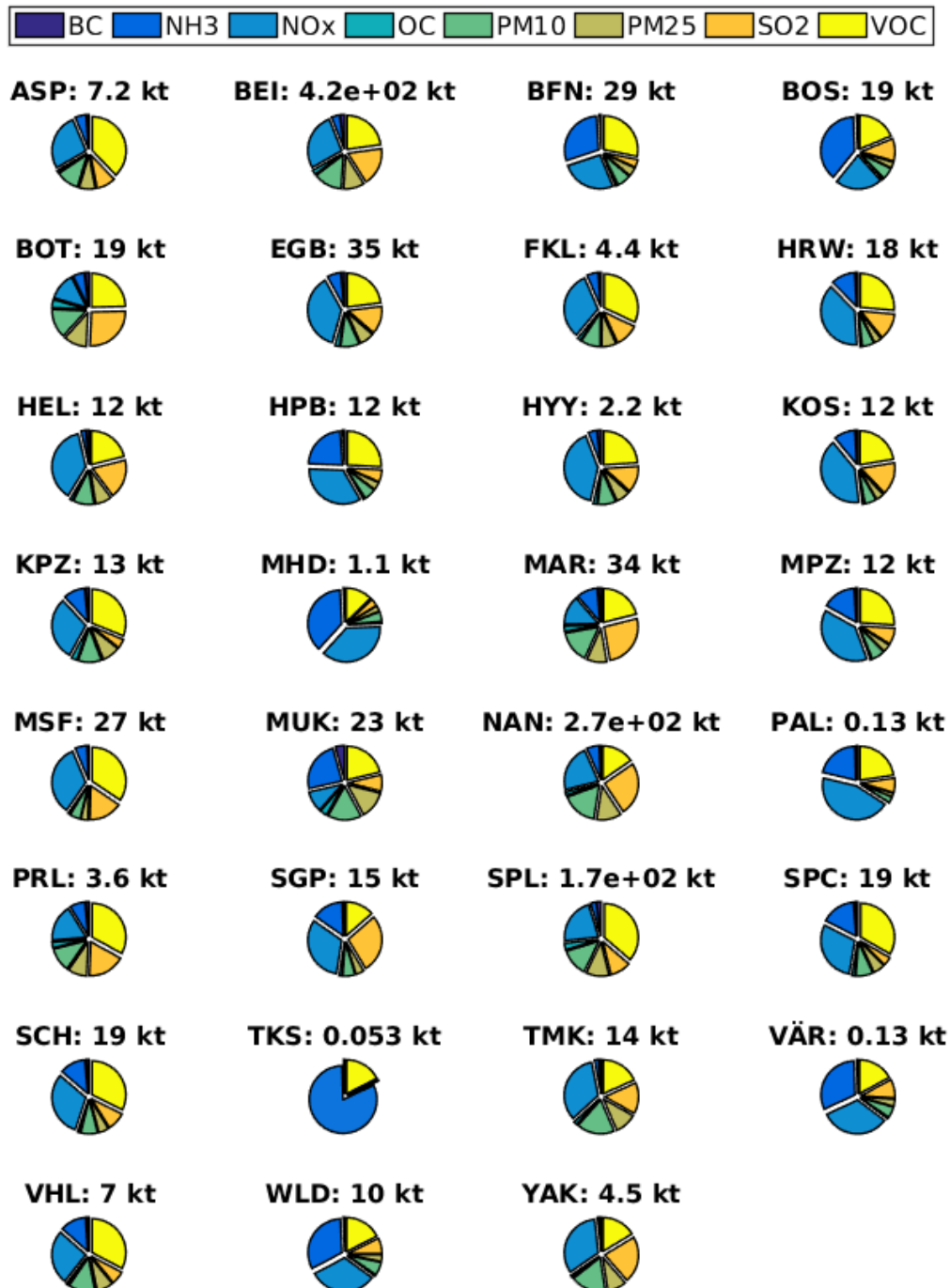
Kuva 37: a) SO_4 -bias ei korreloi selvästi kasvunopeuden kanssa. b) SO_4 -biasta ja GR-biasta tarkasteltaessa nähdään, että molempia suuria aliarvioidaan kaikkein selvimmän matalilla lämpötiloilla.

lisää tietoa hiukkasten kokojakaumaa muokkaavista prosesseista. Jotta analyysi olisi hyödyllinen, mallista täytyisi kuitenkin laskea myös sulfaattien tiivistymisen aiheuttama kasvunopeus, sillä ilman sitä tulosten tulkinta on haasteellista.

4.5 Antropogeenisten päästöjen vaikutus hiukkasbiakseen

Koska muilta paikoilta ei ole saatavilla mitattua dataa yhtä laajasti kuin Hyytiälästä, seuraavaksi tarkastellaan karkeammalla tasolla, miten alueelliset GAINS:lla mallinnetut antropogeeniset päästöt vaikuttavat hiukkasbiaksiin. GAINS arvioi antropogeeniset päästöt erikseen kullekin paikalle, mutta päästöt ovat vakioita ympäri vuoden. Kuva 38 tiivistää eri paikkojen tämän analyysin kannalta oleelliset antropogeeniset päästöt. Siitä nähdään, että päästöt ja niiden

osuudet vaihtelevat hyvin paljon paikasta riippuen. Tämän osion analyysi toteutetaan vertailemalla hiukkaspitoisuuksien vuosimediaanin biasta eri paikoissa kyseisten paikkojen eri päästöihin. Ensin tarkastellaan eri päästöjen vaikutusta N50- ja N100-biaksiin ja sitten päästöjen suhteen, hiukkasten kokoluokan ja päästöjen lähteen vaikutusta tuloksiin.



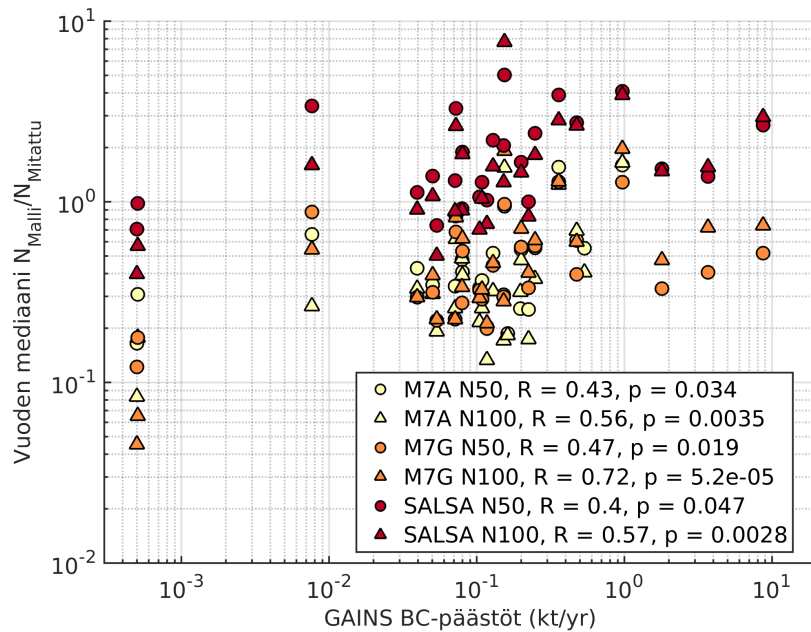
Kuva 38: Kuva tiivistää työssä käytetyt GAINS-mallista saatavat antropogeeniset päästöt. Ot-sikko kertoo paikan lyhenteen lisäksi piirakassa esitetettyjen päästöjen summan.

4.5.1 Päästöjen ja niiden suhteen vaikutus hiukkasten lukumääräbiakseen

Aloitetaan vertailemalla päästöjen määrän ja eri päästöjen suhteiden vaikutusta N50- ja N100-pitoisuuksien vuoden mediaaniarvojen biaksiin. Koska Bosco Fontanasta ja Yakustkista on

dataa vain kesältä, ne jätetään pois tästä analyysistä. Lisäksi Tiksin hiukkasbias on muista niin poikkeava todennäköisesti paikallisten ilmiöiden takia, että se vääristäisi tuloksia, kuten Kappaleessa 4.2 todettiin, joten sekin jätetään tästä tarkastelusta pois.

Koska mustan hiilen päästöt selittävät monessa paikassa ison osan hiukkaspitoisuuksista, tarkastellaan ensimmäisenä mustan hiilen päästöjen vaikutusta hiukkasbiakseen (Kuva 39). Korrelaatio hiukkasten N50- ja N100-lukumääräbiasten ja BC-päästöjen kanssa on kaikille paikoille positiivinen. Tämä kertoo, että paikoissa, joissa antropogeeniset BC-päästöt ovat matalia, hiukkaspitoisuuksia aliarvioidaan eniten, kun taas paikoissa, joissa päästöt ovat korkeita, pitoisuuksia yliarvioidaan enemmän.



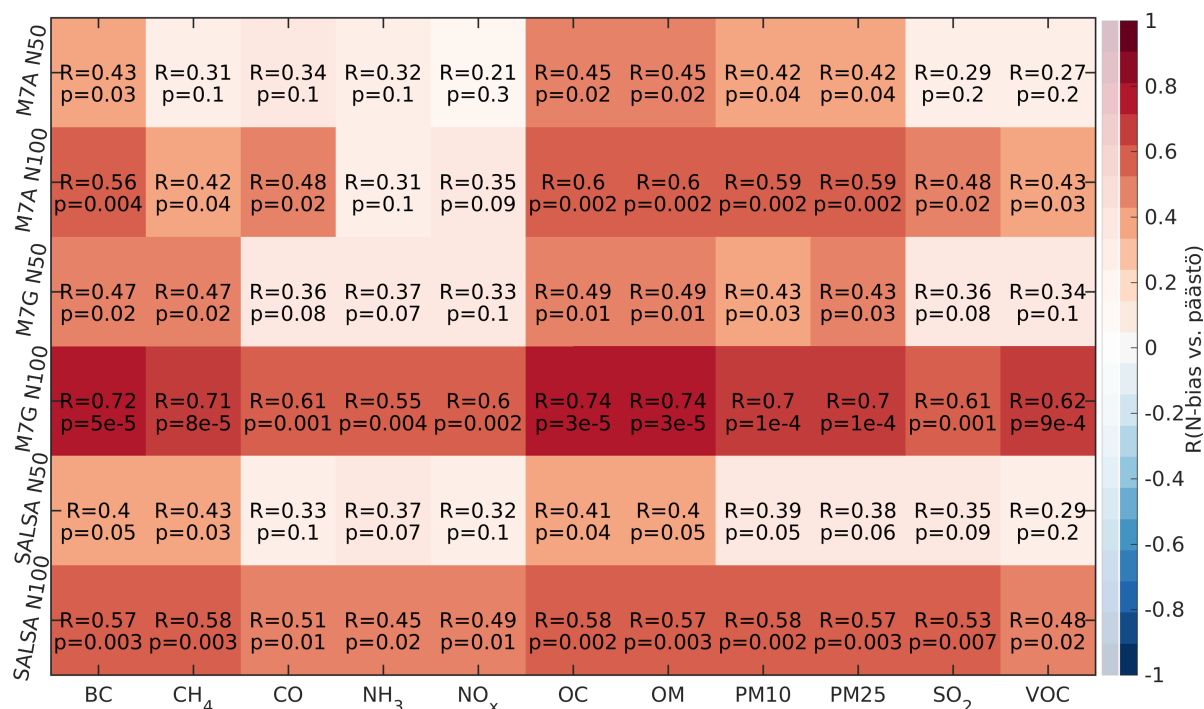
Kuva 39: Mustan hiilen emissiot korreloivat positiivisesti lukumääräpitoisuuden biakseen kanssa.

Jotta eri päästöjen vaikutusta olisi helpompaa vertailla, niiden korrelaatiokertoimet on tiivistetty Kuvan 40 taulukkoon, jossa taulukon ruutujen värit indikoivat korrelaation voimakkuutta ja tilastollisesti epämerkittävät ($p > 0,05$) korrelaatiot on merkitty läpikuultavina, jotta ne eivät sekoittaisi tulosten tulkintaa. Kun mallissa hyödynnetään GAINS:n päästöjä, N100-bias korreloi positiivisesti kaikkien antropogeenisten päästöjen kanssa. Tämä osoittaa, että antropogeeniset päästöt korreloivat selvästi toistensa kanssa ja että GAINS:n päästöjä käytettäessä antropogeeniset päästöt vaikuttavat N100-pitoisuuksiin voimakkaasti. Korrelaatiot ovat voimakkaampia M7G-ajolle kuin SALSA-ajolle, mikä kertoo jälleen siitä, että M7:ää käytettäessä antropogeeniset päästöt hallitsevat hiukkaspitoisuuksia. M7G:ssä akkumulaatiomoodin hiukkasten päästöt ovat korkeampia kuin M7A-ajossa ja toimivat nieluna hiukkasia muodostaville höyryille. SALSA puolestaan on tehokkaampi uusien hiukkasten kasvattamisessa, jolloin tämä ongelma ei ole niin suuri kuin M7G-ajossa.

Vähiten tilastollisesti merkittäviä korrelaatioita havaitaan M7A-ajon N50-biakselille, mutta sekin korreloi positiivisesti BC:n lisäksi orgaanisen hiilen (OC), orgaanisen massan (OM) ja PM-päästöjen kanssa. Nämä kaikki kertovat primääristen hiukkasbiakseen suuruudesta, joten korrelaatiot eivät ole yllättäviä.

Se, että pitoisuuksia aliarvioidaan eniten juuri silloin, kun antropogeeniset päästöt ovat matalia, sopii yhteen Kappaleessa 4.4 Hyytiälälle havaittujen tulosten kanssa. Jos biogeenisten höyryjen muodostamien hiukkasten määrää aliarvioidaan, ei ole yllättävää, että syrjäisissä metsän ympäröimissä paikoissa, joissa biogeenisistä lähteistä tulevien hiukkasten osuus hiukkasbiakseen on iso, hiukkasbiakseen aliarvioidaan eniten. Lisäksi päästöt ovat matalimpia

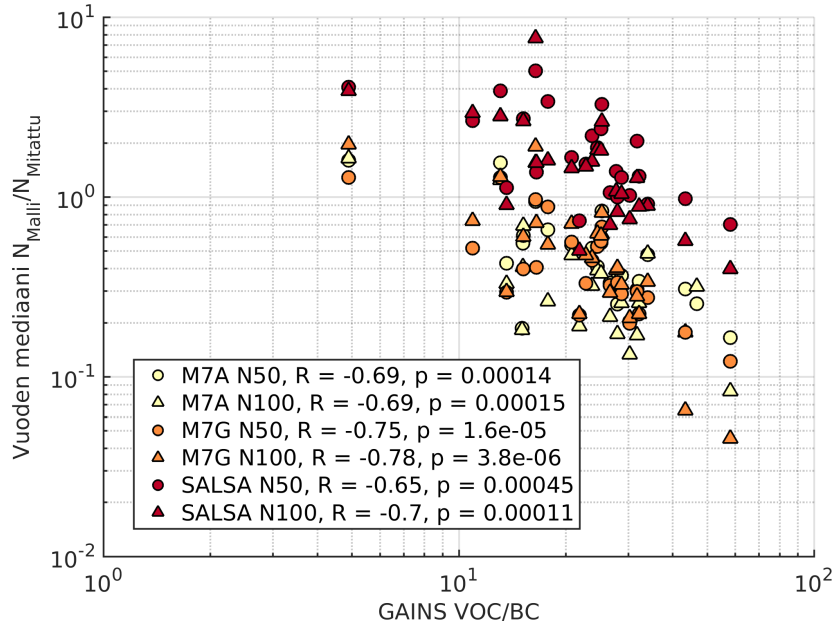
Väriössä ja Pallaksela, joissa antropogeenisten päästöjen vuodenaikaisvaihtelun huomiotta jättäminen aiheuttaa todennäköisesti osan biaksesta, eli myös antropogeenisiä päästöjä saatetaan aliarvioida näille paikoille. Toisaalta on muistettava, että kun hiukkaspitoisuudet ovat pieniä, on biakseen oletettavissa enemmän hajontaa, eli suhteelliset biakset korostuvat.



Kuva 40: Eri mallien N50:n ja N100:n biasten korrelaatiokertoimet (R) GAINS:n päästöjen kanssa. Väri kertoo korrelaation voimakkuudesta ja tilastollisesti epämerkittävät pisteet ovat läpikuultavia.

Vaikka lukumääräpitoisuuksien biakset korreloivat lähes kaikkien päästöjen kanssa, eikä Kuva 40 voida tehdä mullistavia johtopäätöksiä, tarkastellaan kuitenkin vielä, miten päästöjen suhteet vaikuttavat hiukkasbiakseen. Koska musta hiili selittää monille paikoille mallissa hiukkaspitoisuutta niin hyvin, valitaan se muuttujaksi, joihin muita päästöjä verrataan. Käytetään ensin esimerkkinä VOC/BC-suhdetta (Kuva 41). Nyt nähdään, että kaikki korrelaatiot ovat tilastollisesti merkittävästi negatiivisia. Tämä ei ole yllättävää, kun muistetaan, että kaikki biakset korreloivat BC-pitoisuudet kanssa positiivisesti. Kyse ei kuitenkaan ole pelkästään siitä, että biakset korreloivat negatiivisesti 1/BC:n kanssa, sillä VOC/BC-suhteen korrelaatiokertoimet ovat korkeampia kuin 1/BC:n (Kuva 42). Se, että korrelaatio on selvintä VOC-päästöjen kanssa, voi kertoa siitä, että antropogeenisistä VOC-päästöistä syntyvän sekundäärisen aerosolin huomiotta jättäminen aiheuttaa mallissa osan hiukkaspitoisuuksien aliarvioinnista. Tätä väitettä tukisi se, että esimerkiksi Kelly et al. (2018) ovat havainneet, että antropogeeniset VOC:t voivat selittää jopa kolmasosan SOA:n tuotosta.

Kuvaan 42 on kerätty myös muiden päästöjen käyttäytyminen N-biasten kanssa, kun ne on jaettu BC:n päästöillä. Siitä nähdään, että korrelaatiot ovat negatiivisia lähes kaikille biaksille myös CO/BC:n ja NO_x/BC:n kanssa, mutta nyt korrelaatiokertoimet ovat 1/BC:tä voimakkaampia vain M7A-ajolla ja M7G-ajon N50:lla sekä CO/BC:n tapauksessa M7G-ajon N100:lla ja SALSAN N50:lla. CO:n vaikutus hiukkaspitoisuuteen ei ole suoraviivainen, mutta toisaalta CO vaikuttaa ilmakehän kemiaan ja koska sekä CO:ta että BC:tä syntyy epätäydellisissä palamisprosesseissa, niiden pitoisuudet korreloivat usein kenttätutkimuksissa (kts. Latha ja Badarinath 2004 ja heidän viittensä). Tämä viittaa siihen, että CO:n ja VOC:ien suhteiden kanssa havaitut negatiiviset korrelaatiot voivat kertoa jotain myös päästöjen lähteistä. Sekä VOC:t



Kuva 41: Kun antropogeenisten VOC:ien osuus suhteessa mustaan hiileen (BC) kasvaa, hiukkasten pitoisuuksia aliarvioidaan enemmän.

että CO ja NO_x liittyvät usein palamisprosesseihin, kuten liikenteen päästöihin. Tämä voisi tarkoittaa esimerkiksi, että jotain tiettyä lähdettä, jossa VOC:ien, CO:n ja NO_x:ien päästöt ovat korkeita suhteessa mustan hiilen päästöihin aliarvioidaan. Yksi mahdollinen hiukkaspitoisuuksien aliarviointia aiheuttava tekijä on myös biomassan poltosta aiheutuvien VOC-päästöjen huomiotta jättäminen mallissa. Kellyn et al. (2018) mukaan biomassan poltosta tulevien höyryjen muodostaman sekundäärisen aerosolin osuus kaikkien VOC:ien muodostamasta aerosolista on yli kymmenesosan.

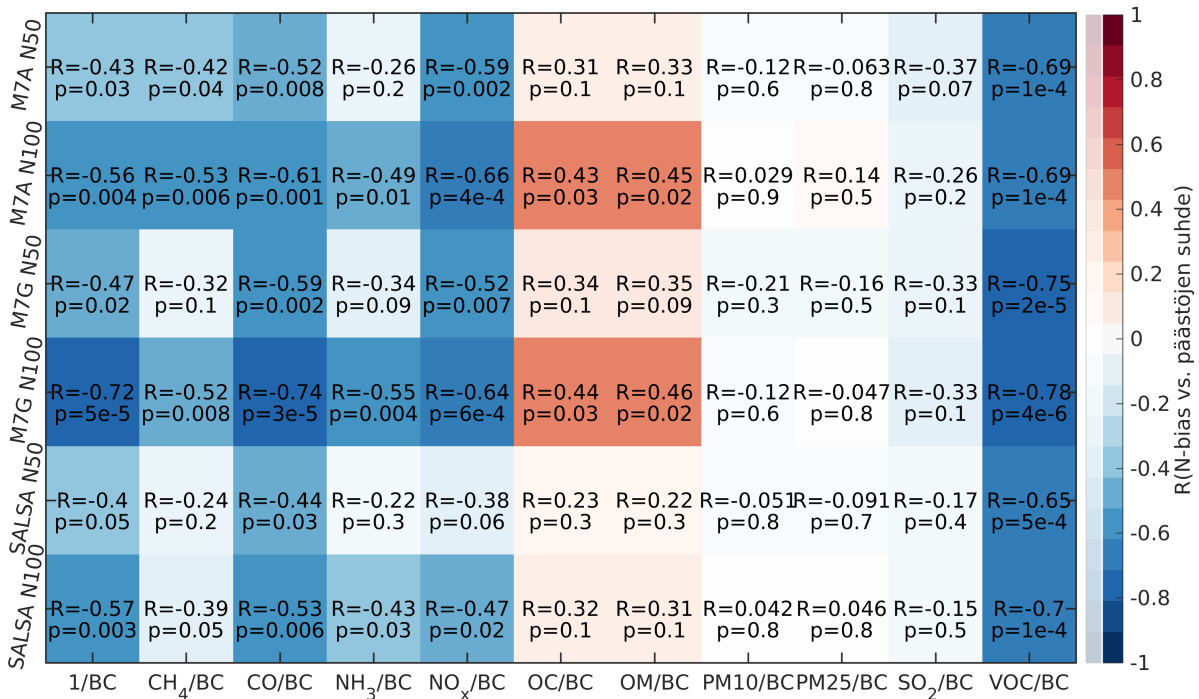
NO_x:n tapauksessa kyse voi olla myös siitä, että malli ei huomioi sitä, miten NO_x:n pitoisuudet vaikuttavat sekundäärisen aerosolin muodostumiseen. Jos esimerkiksi korkeilla NO_x-pitoisuuksilla syntyisi enemmän nitraattiaerosolia, tämä voisi johtaa hiukkaspitoisuuksien aliarviointiin korkeilla NO_x-päästöillä. Esimerkiksi Kiinassa on havaittu, että NO_x voi kasvattaa sulfaattiaerosolin ja PM:n määrää (Cheng et al. 2016), mitä ei olla huomioitu mallissa.

Kuvasta 42 nousee esiin myös se, että OC/BC:lle ja OM/BC:lle havaitaan M7-ajoilla N100-biakselle positiivisia korrelaatioita. Tämä johtuu siitä, että Värriössä ja Pallaskella näiden molempien päästöt ovat hyvin alhaisia, jolloin niiden päästöt ovat vain noin 10% BC-päästöistä, kun taas muille paikoille orgaanisten päästöjen ja mustan hiilen suhde on yhden kertaluokkaa. Värriö ja Pallas siis vääristävät korrelaatiokertoimia.

4.5.2 Päästöjen vaikutus eri kokoluokissa

Koska eri päästöt vaikuttavat eri kokoluokkiin ja koska päästöt vaikuttavat hiukkasten kokoja-kauman käyttäytymiseen, tarkastellaan paremmin päästöjen vaikutusta eri kokoluokissa. Kuvasta 43 erottuu, että M7G:llä nukleaatiomoodin hiukkaspitoisuuksien bias korreloi negatiivisesti lähes kaikkien päästöjen kanssa (tilastollisesti merkittävä kaikille paitsi OC:lle ja OM:lle). Tämä kertoo todennäköisesti siitä, että M7G:llä korkeammat antropogeeniset päästöt rajoittavat uusien hiukkasten muodostumista, jolloin nukleaatiomoodin hiukkaspitoisuuksia aliarvioidaan etenkin korkeapäästöisissä paikoissa.

Kaikista kokoluokista eniten positiivisia korrelaatioita havaitaan kaikilla malleilla 100-1000 nm kokoluokassa. Tässä kokoluokassa on paljon primäärisiä päästöjä etenkin GAINS:n päästöjä käytävissä malleissa. Tämä kertonee jälleen lähinnä siitä, että kun antropogeeniset pääs-



Kuva 42: Eri mallien N50:n ja N100:n biasten korrelaatiokertoimet (R) eri GAINS:n päästöjen kanssa. Väri kertoo korrelaation voimakkuudesta ja tilastollisesti epämerkittävät pisteet ovat läpikuultavia.

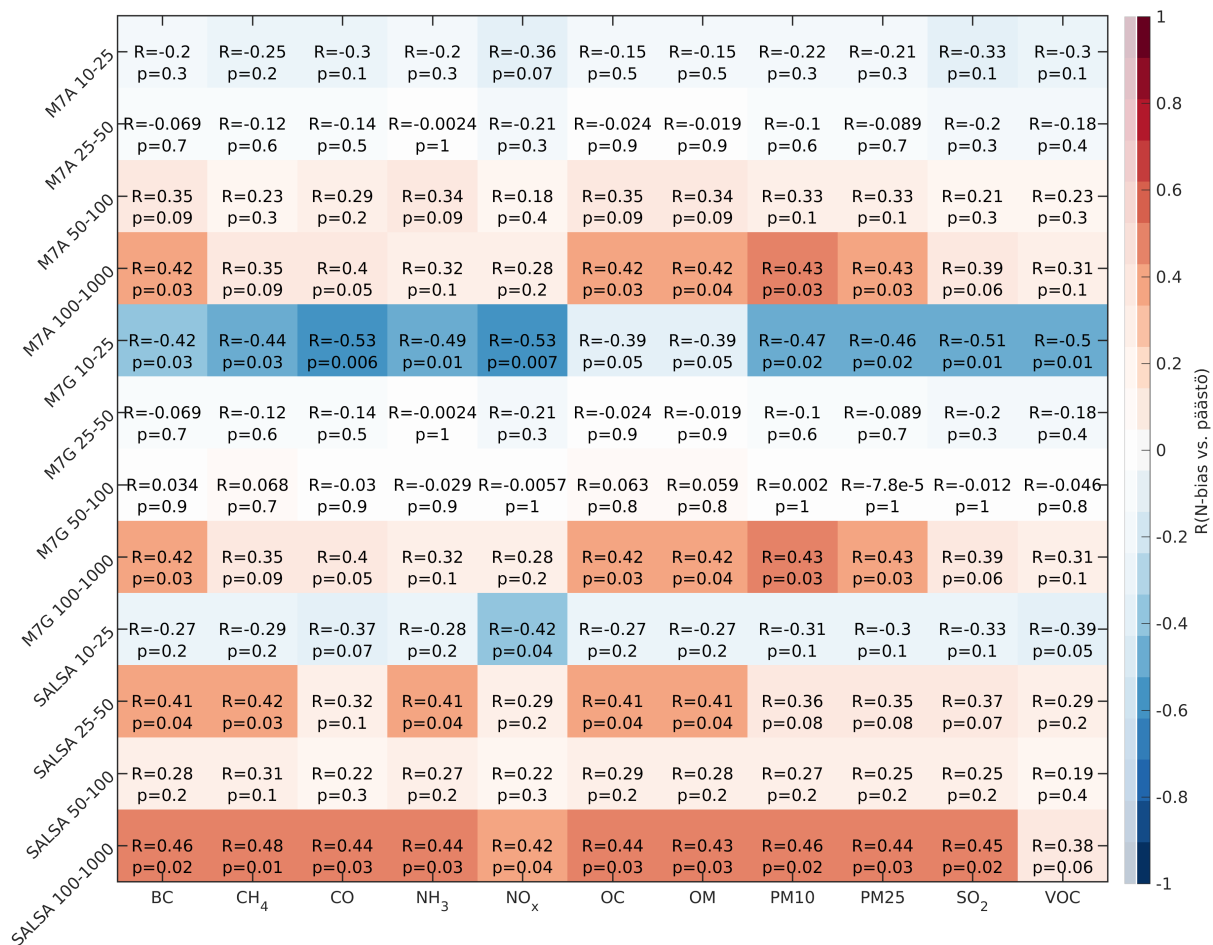
töt ovat korkeampia, hiukkaspitoisuudet ovat mallissa korkeampia ja hiukkaspitoisuuksia joko aliarvioidaan, kun päästöt ovat matalat tai yliarvioidaan, kun päästöt ovat korkeat.

Jos vertaillaan eri päästöjen suhdetta mustaan hiileen eri kokoluokkien lukumääräpitoisuuksien biaksiin, tilastollisesti merkittäviä korrelaatioita on vähemmän (Kuva 44). Merkittäviä korrelaatioita nähdään edelleen 1/BC:llä, CO/BC:llä, NO_x/BC:llä ja VOC/BC:llä. Voimakkaimmat negatiiviset korrelaatiot havaitaan jälleen VOC/BC:llä, mutta nyt kuvasta erottuu, että nukleatiomoodissa korrelaatiot eivät ole merkittäviä ja M7G-ajolla vain havaitaan merkittävää korrelaatiota vain yli 100 nm ko'oissa. VOC-päästöjen vaikutus on siis suurempi yli 100 nm ko'oissa, mikä saattaisi viitata eri päästölähteiden vaikutukseen.

4.5.3 Päästöjen lähteiden vaikutus

Koska mustan hiilen hiukkaset ovat erilaisia lähteestä riippuen, eri mustan hiilen lähteiden päästöjen vaikutus hiukkasbiakseen voi olla erilainen. Samoin eri lähteistä tulevat VOC:t voivat poiketa toisistaan kemialliselta koostumukseltaan, joten teoriassa myös eri VOC:ien päästölähteet voisivat vaikuttaa hiukkasbiakseen eri tavoin. Lisäksi, kuten Kappaleessa 4.5.1 todettiin, jonkin tietyn lähteen, kuten liikenteen päästöjen, puutteellinen kuvaaminen on yksi mahdollinen pitoisuuksien aliarviointia selittävä tekijä ja ongelmia voi hyvin olla myös muiden lähteiden kanssa.

Vertaillaan esimerkkinä liikenteestä, teollisuudesta, kotitalouksista, energian tuotannosta, jätteiden poltosta ja jättestä tulevien päästöjen vaikutusta kokonaispäästöjen vaikutukseen. Kuvasta 45 nähdään, että yksittäisten lähteitten korrelaatiot N100-biaksen kanssa ovat heikompia kuin kokonaispäästöjen. Mikään tässä käytetyistä esimerkkilähteistä ei siis selitä hiukkasbiakssia paremmin kuin kokonaispäästöt. Eri lähteiden ja mallien välillä havaitaan kuitenkin joitain eroja. Jätteisiin liittyvät päästöt eivät ole millään mallilla merkittäviä, mutta liikenteen ja teollisuuden päästöt korreloivat kaikilla malleilla N100-biaksen kanssa. Lisäksi M7A:n N100 korreloi kotitalouksien ja energian tuotannon päästöjen kanssa ja N50 energian tuotannon päästöjen



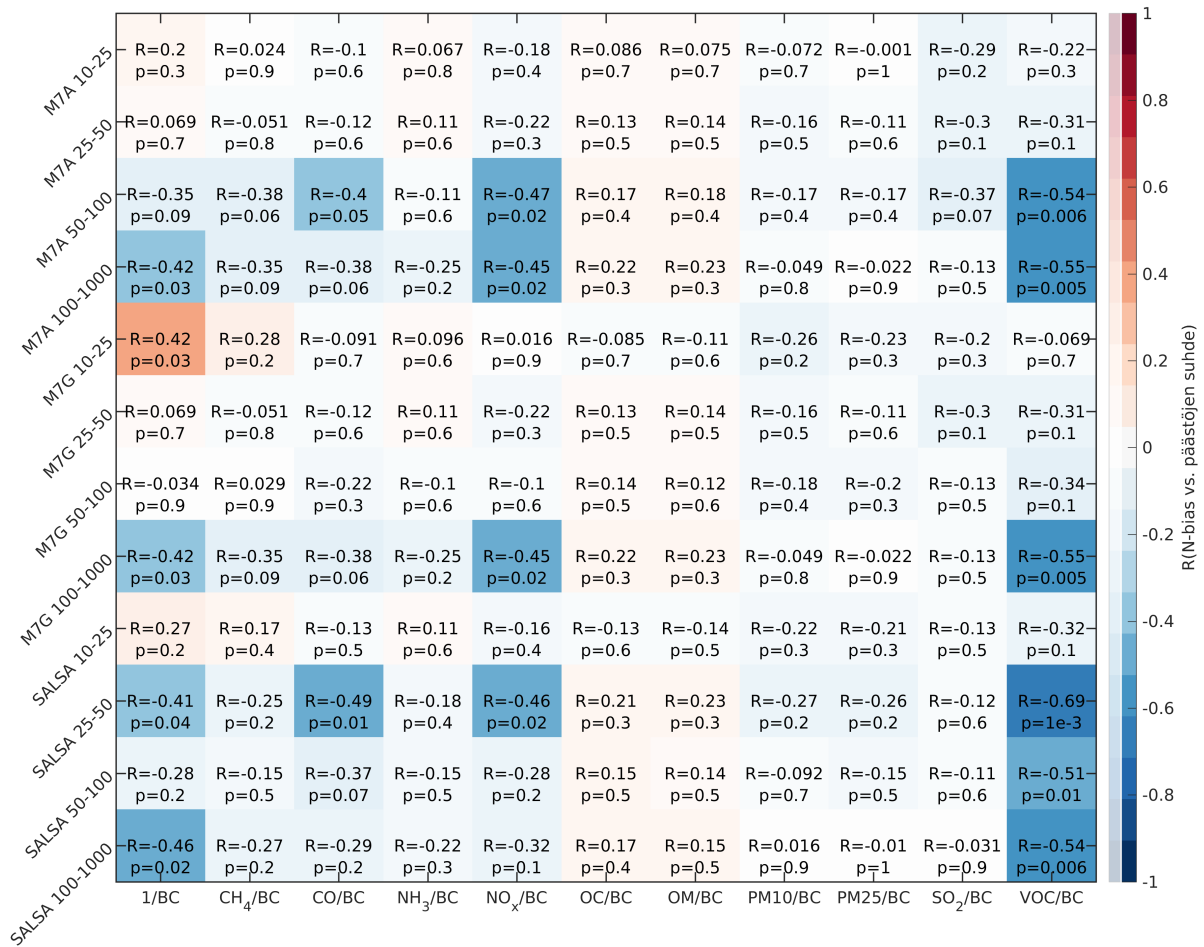
Kuva 43: Eri päästöjen vaikutus eri kokoluokkien pitoisuuksien biaksiin.

kanssa.

Eri VOC-lähteiden päästöjä tarkasteltaessa (Kuva 46) puolestaan havaitaan, että liikenteen päästöjen korrelaatiot ovat suurinpiirtein yhtä hyviä kuin kokonaispäästöjen korrelaatiot. Tämän lisäksi positiivisia korrelaatioita havaitaan energien tuotannon kanssa M7G:n ja SALSA:n N100-biasten kanssa. Tämä tarkoittaa, että liikenteen päästöt ovat hiukasten lukumääräpäästöissä todennäköisesti tärkeässä osassa.

Jos vertaillaan vielä VOC/BC-suhdetta (Kuva 47), useilla päästölähteillä havaitaan negatiivisia korrelaatioita. Minkään yksittäisen lähteen kertoimet ei kuitenkaan ole suurempia kuin kokonaispäästöjen. Eniten tilastollisesti merkittäviä negatiivisia korrelaatioita havaitaan teollisuuden päästöjen kanssa ja toiseksi eniten kotitalouksien päästöjen kanssa. Yllättävää kyllä, nyt liikenteen päästöt korreloivat vain M7G:n N100-biaksen kanssa.

Vertailemalla hiukasten lukumääräpitoisuuksia nähtiin siis, miten erilaiset antropogeeniset päästöt vaikuttavat hiukkaspitoisuuksiin ja saatiin jonkin verran tietoa siitä, mitkä tekijät saattavat olla hiukkaspitoisuuksien biasten takana. Erityisesti nousivat esiin biasten korrelaatiot mustan hiilen kanssa ja negatiiviset korrelaatiot CO/BC-, NO_x/BC- ja VOC/BC-suhteiden kanssa. Tämä kertoo siitä, että mustan hiilen osuus hiukkaspitoisuuksiin on merkittävä, mutta sen rooli saattaa olla liioiteltu mallissa. CO-, NO_x- ja VOC-päästöillä on yhteisiä lähteitä, kuten liikenne, joten voi olla, että negatiivinen korrelaatio selittyy sillä, että jotain päästölähdettä aliarvoidaan. Toisaalta mallissa ei olla huomioitu nitraattiaerosolia ja antropogeenisten VOC:ien muodostamaa sekundääristä aerosolia, eli voi olla, että niiden huomioitta jättäminen aiheuttaa hiukkaspitoisuuksien aliarvointia.



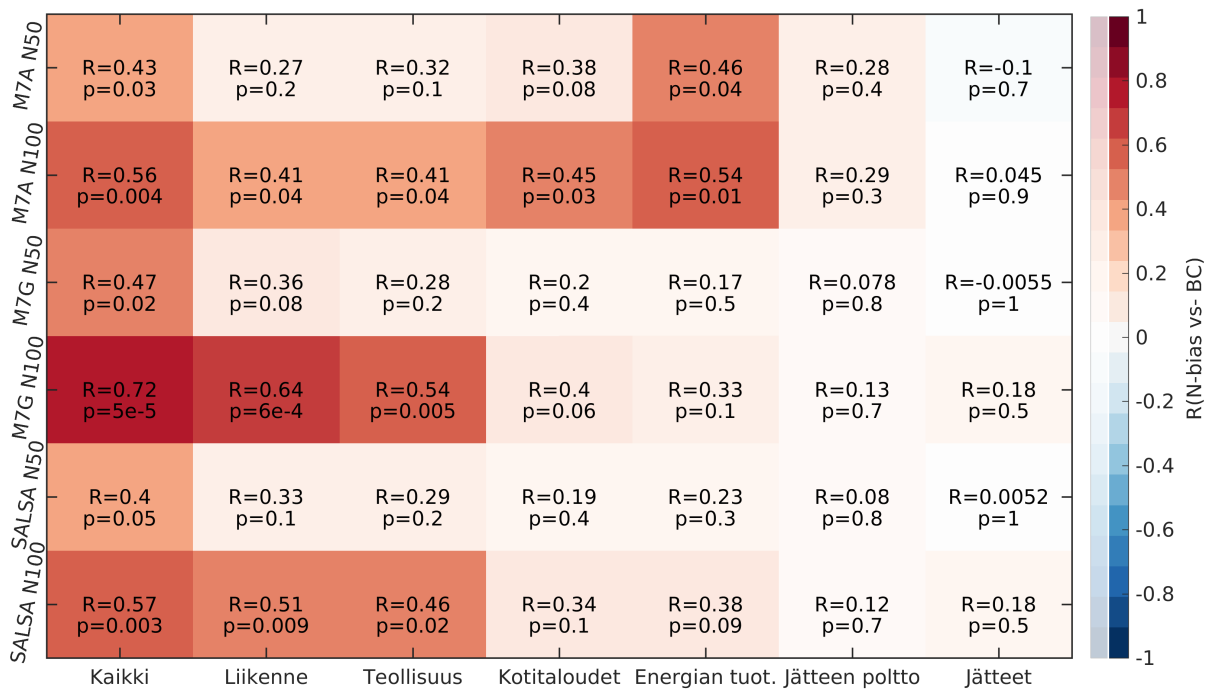
Kuva 44: Eri päästöjen suhde BC-päästöihin vaikuttaa eri kokoluokkien pitoisuuksien biaksiin.

Yksi ongelma tämän analyysiteknikan kanssa on se, että antropogeenisistä päästöistä on saatavilla vain yksi arvo vuotta kohden ja sekin vain viiden vuoden välein. Tämä johtaa siihen, että datapisteitä on varsin vähän ja yksittäiset poikkeavat pisteet vääristävät tuloksia helposti. Jos malli- ja mittausdataa olisi saatavilla pidemmältä aikajaksolta, tässä analyysissä käytettävän datan määrää voitaisiin lisätä käyttämällä useamman vuoden biaksia ja niitä vastaavien vuosien päästöjä.

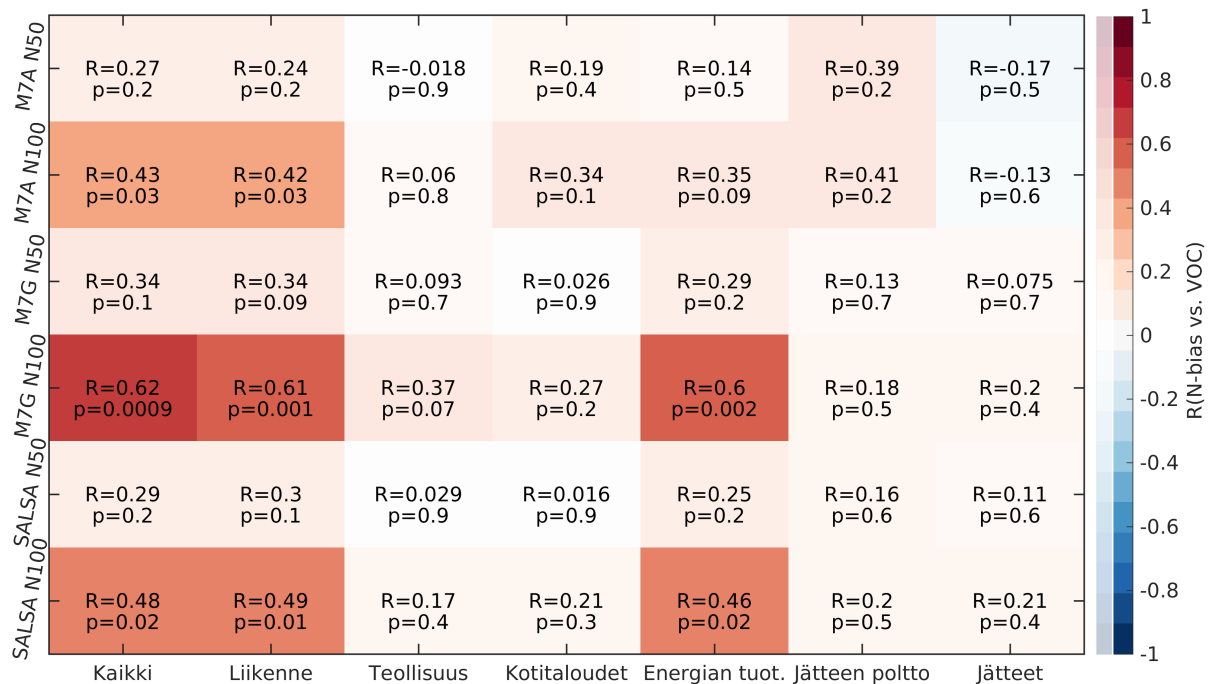
Toisaalta tässä analyysissä olisi huomioitava myös se, että mittausdata on monissa paikoissa eri vuodelta kuin malli- ja päästödata. Jos joko päästöt, meteorologiset olosuhteet tai molemmat vaihtelevat paljon vuodesta toiseen, mallit väärintarvoivat tuloksia väkisin. Se, että datasta käytetään vain mediaaniarvoja poistaa todennäköisesti suurimman osan ongelmista väärän vuoden meteorologian käytössä. Jos haluttaisiin lisää tietoa siitä, kuinka paljon ongelmia väärän vuoden meteorologian ja päästöjen käyttäminen aiheuttaa tuloksiin, paikoilla, joista on saatavilla mittausdataa useammalta vuodelta, voitaisiin vertailla, miten biakset muuttuvat, jos käytetty mittausvuosi vaihdetaan. Lisäksi voitaisiin tarkistella, kuinka paljon GAINS:n eri vuosille ennustamat päästöt vaihtelevat eri paikoille.

5 Yhteenveto ja johtopäätökset

Tässä työssä tarkasteltiin, kuinka hyvin aerosoli-ilmastomalli ECHAM-HAM ennustaa pienhiukkasten lukumääräpitoisuuksia verrattuna mittauksiin 31 paikassa ympäri maailman. Työssä käytettiin mallista kolmea eri versiota, jotka poikkesivat toisistaan siinä, miten aerosolien koko-

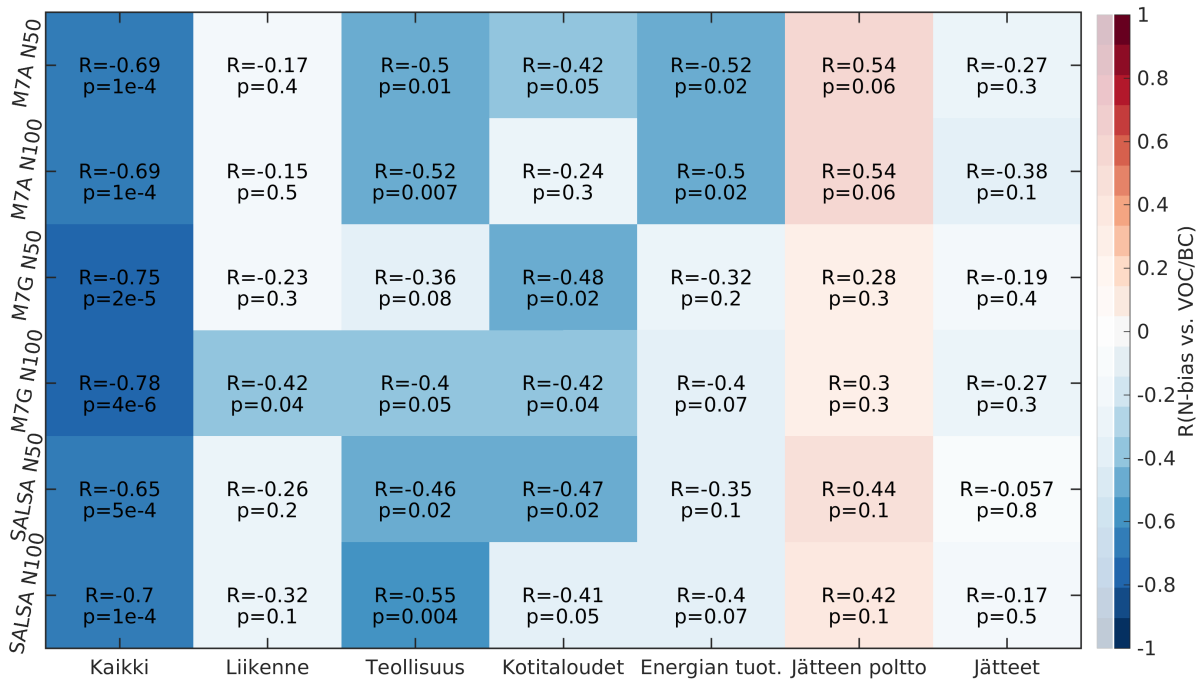


Kuva 45: Eri lähteistä tulevat mustan hiilen päästöt voivat olla eri kokoluokissa ja eri lähteiden merkitys päästöille vaihtelee.



Kuva 46: Päästöjen lähde vaikuttaa lukumääräbiaksen korrelaation VOC-päästöjen kanssa.

jaukamaa kuvataan ja siinä, miten ihmisen aiheuttamia hiukkaspäästöjä kuvataan. Tuloksista on selvää, että eri malliajojen välillä on merkittäviä eroja. Käytettäessä aerosolien kuvaamiseen modaalista M7-modulia, pitoisuuksia aliarvioitiin lähes kaikille paikoille riippumatta käytetystä antropogeenisten päästöjen kuvaustavasta. Kuvattaessa aerosolien kokojakaumaa sektionaalisella SALSA-modulilla, pitoisuudet olivat suurimmalle osalle paikoista hieman yliarvioituja, mutta ne olivat keskimäärin lähempänä mittauksia kuin M7:llä. Tuloksista havaittiin myös, että N50



Kuva 47: Lukumääräbiaksen korrelaatiot VOC-päästöjen ja BC:n suhteen kanssa vaihtelevat päästölähteestä riippuen.

oli usein paremmin mallinnettu kuin N100.

Työssä tarkasteltiin myös hiukkasten kemiallisen koostumuksen vaikutusta hiukaspitoisuuksiin, kun mallissa käytettiin M7:ää kokojakauman kuvaamiseen ja perinteisempiä AeroCom-päästöjä. Tällöin nähtiin, että etenkin Euroopassa musta hiili dominoi N50-hiukaspitoisuuksia. Myös orgaaninen hiili korreloi positiivisesti hiukaspitoisuuden kanssa, mutta sen lämpötilakäyttäytyminen ei vastannut odotuksia. Monille paikoille nähtiin, että lämpötila nosti orgaanisen massan pitoisuutta, mutta hiukaspitoisuus ei noussut lämpötilan funktiona vastaavasti. Kun näitä tuloksia verrattiin Hyytiälässä tehtyihin mittauksiin, nähtiin, että todellisuudessa musta hiili ei dominoi hiukaspitoisuuksia lainkaan yhtä selvästi kuin mallissa. Tuloksista on selvää, että mallilla on ongelmia orgaanisesta hiilestä koostuvien hiukkasten lukumääräpitoisuuksien kanssa etenkin korkeilla lämpötiloilla. Vaikka orgaanista hiiltä on sekä mallissa että mittauksissa enemmän korkeilla lämpötiloilla, hiukkasten lukumääräpitoisuudet eivät nouse lämpötilan noustessa mallissa läheskään yhtä paljoa kuin niiden pitäisi. Yksi mahdollisen syy tälle on se, että hiukkasten orgaanista kasvua aliarvioidaan. Tämän vuoksi Hyytiälälle tehtiin myös kasvunopeusvertailu. Koska mallista oli helposti saatavilla vain orgaanisten höyryjen aiheuttama kasvu, eikä sulfaattien aiheuttamaa kasvua, kasvunopeusvertailusta ei voitu kuitenkaan vetää suoria johtopäätöksiä.

Kun vertailtiin mallinnettua mustan hiilen pitoisuuksia Hyytiälän mittauksiin, nähtiin, että mustan hiilen pitoisuuksia aliarvioidaan etenkin kylmillä lämpötiloilla. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että malli ei huomioi sitä, että kylmillä lämpötiloilla esimerkiksi lämmityksestä johtuvat päästöt ovat korkeampia kuin kesällä. Tämä on yksi todennäköinen syy myös sille, että pohjoisia syrjäisiä paikkoja tarkasteltaessa nähtiin, että talvella hiukaspitoisuuksia aliarvioidaan enemmän kuin kesällä. Kun tarkasteltiin, kuinka hyvin mallin sulfaattipitoisuudet vastaavat Hyytiälässä mitattuja pitoisuuksia, nähtiin, että sulfaattipitoisuuksia aliarvioidaan etenkin kylmillä lämpötiloilla. Tämä voisi olla tekemisissä pilviprosessoinnin puutteellisen mallintamisen kanssa.

Tässä työssä tarkasteltiin vain M7A-ajosta saatavaa kemiallista koostumusta, mutta jatkossa olisi hyvä vertailla myös muiden malliajojen hiukaspitoisuuksien suhdetta kemiallisen

koostumuksen. Näin voitaisiin saada enemmän tietoa siitä, mikä aiheuttaa hiukaspitoisuuksien erot eri mallien välillä. Samalla olisi mielenkiintoista vertailla mallin kemiallista koostumusta myös muissa paikoissa mitattuihin kemiallisiin koostumuksiin. Näin päästäisiin tarkemmin käsiin siihen, mitkä tekijät aiheuttavat hiukaspitoisuuksien väärinarviointia eri ympäristöissä. Kun analyysiä jatketaan pidemmälle, myös kasvunopeusvertailun voisi tehdä muille paikoille, sillä kasvunopeudet on laskettavissa samasta datasta kuin hiukaspitoisuudetkin. Tiedetään, että uusien hiukkasten muodostumista ja kasvua havaitaan kaikissa mitauspaikoissa, mutta hiukkasia muodostavat ja kasvattavat höyryt ovat erilaisia eri ympäristöissä. Laajempi kasvunopeusvertailu voisi paljastaa jotain siitä, kuinka hyvin eri hiukkasia kasvattavat höyryt on mallinnettu. Se kertoisi esimerkiksi siitä, kuinka merkittävän hiukkasvajeen antropogeenisten höyryjen huomiotta jättäminen hiukkasten muodostuksessa tekee.

Kun selvitettiin tarkemmin hiukkasbiasten syitä globaalilla tasolla vertaamalla hiukaspitoisuusbiastia eri antropogeenisten päästöjen määrään, havaittiin, että hiukaspitoisuuksia aliarvioidaan erityisesti silloin, kun antropogeeniset päästöt ovat pieniä. Tämä viittaa jälleen siihen, että erityisesti biogeenisten hiukkaslähteiden mallintamisessa on puutteita. Antropogeenisistä päästöistä musta ja orgaaninen hiili korreloivat positiivisesti kaikkien hiukkasbiasten kanssa. Tämä ei ole yllättävää, sillä molemmat vaikuttavat suoraan hiukaspitoisuuksiin. Toisaalta tämä vahvistaa Hyytiälälle tehtyä havaintoa siitä, että musta hiili dominoi hiukaspitoisuuksia enemmän kuin sen pitäisi. Mielenkiintoisempaa antropogeenisten päästöjen vertailussa oli se, että tarkasteltaessa muiden päästöjen suhdetta mustan hiilen päästöihin, VOC/BC korreloi kaikilla malleilla hiukkasbiastian kanssa parhaimminkin kuin 1/BC. Tämä voi vihjata, että antropogeenisten VOC:ien huomioimatta jättäminen hiukkasmuodostuksessa aiheuttaa merkittävää hiukaspitoisuuksien aliarviointia. Toisaalta tämä havainto voi olla myös tekemisissä päästöjen lähteiden kanssa.

Kun tämän työn analyysiä jatkossa laajennetaan, on hyvä muistaa analyysin olennaisimmat rajoitteet. Jotta tässä työssä vain Hyytiälälle tehty tarkempi analyysi voitaisiin toteuttaa myös muille paikoille, mittaus- ja mallidataa pitäisi olla saatavilla samoilta vuosilta. Jos dataa tarkastellaan korkeammalla aikaresoluutiolla paikallisten meteorologisten olosuhteiden merkitys korostuu. Lisäksi korostuu se, kuinka hyvin asema edustaa ympäristöään. Tämä johtuu siitä, että paikalliset ilmiöt voivat vaikuttaa paljon hiukkasten pitoisuuksiin, mutta keskiarvoistaminen pienentää virhettä. Yksi tämän analyysin tulosten tulkintaa vaikeuttanut asia on se, että yhdessä malliajoista biogeenisiä päästöjä oli kuvattu eri tavalla kuin kahdessa muussa ajossa. Tulevaisuudessa vastaavia tilanteita kannattaisi välttää.

Tämä työ osoitti, että vertailemalla ennustettuja hiukkasten lukumääräpitoisuuksia mittauksiin, voidaan saada paljon tärkeää tietoa siitä, miten ilmastomalleja voitaisiin tulevaisuudessa parantaa. Tässä työssä tutkittiin ensimmäistä kertaa globaalinen aerosoli-ilmasto-malli ECHAM-HAM:n kykyä ennustaa hiukaspitoisuuksia tässä laajuudessa niin, että samalla vertailtiin sekä eri tapoja mallintaa hiukkasten mikrofysikaalista käyttäytymistä että antropogeenisiä päästöjä. Lisäksi poikkeavuuksien syitä etsittiin monella eri tavalla ja tulokset antoivat paljon ideoita jatkoanalyysille. Tulevaisuudessa tässä työssä käytetystä metodista voi olla paljon hyötyä eri malliajojen vertailussa. Sen avulla nähdään, miten mallin prosessit vaikuttavat hiukkasten lukumääräpitoisuuksiin erilaisissa ympäristöissä. Lisäksi voidaan arvioida millainen malli vastaa totuutta parhaiten ja arvioida, mikä aiheuttaa virheitä mallissa.

Tehty työ on tärkeä, sillä se antoi monia vinkkejä siihen, miten ilmastomalli ECHAM-HAM:ia voitaisiin parantaa jatkossa. Työ avaa useita ovia jatkotutkimukselle ja tulevaisuudessa tätä analyysiä voidaan käyttää pienentämään ilmastomallien epäluotettavuutta. Tunnistamalla, kuinka suuria epävarmuuksia erilaiset mallissa tehdyt yksinkertaistukset aiheuttavat hiukaspitoisuuksiin, voidaan kohdistaa mallin tulevat parannukset tehokkaammin. Työn tulokset voivat auttaa paitsi tulevaisuuden ilmaston paremmassa mallintamisessa, myös ilmanlaadun parantamisessa.

Viitteet

- Aalto, P. et al. (2001). "Physical characterization of aerosol particles during nucleation events." *Tellus* 53B, s. 344–358.
- Almeida, J. et al. (2013). "Molecular understanding of sulphuric acid–amine particle nucleation in the atmosphere". *Nature* 502.7471, s. 359.
- Amann, M. et al. (2011). "Cost-effective control of air quality and greenhouse gases in Europe: Modeling and policy applications". *Environmental Modelling & Software* 26.12, s. 1489–1501.
- Apsokardu, M. J. ja Johnston, M. V. (2018). "Nanoparticle growth by particle-phase chemistry". *Atmospheric Chemistry and Physics* 18.3, s. 1895–1907. DOI: 10.5194/acp-18-1895-2018. URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/18/1895/2018/>.
- Arneth, A. et al. (2009). "Clean the air, heat the planet?" *Science* 326.5953, s. 672–673.
- Arnott, W. P. et al. (2005). "Towards aerosol light-absorption measurements with a 7-wavelength aethalometer: Evaluation with a photoacoustic instrument and 3-wavelength nephelometer". *Aerosol Science and Technology* 39.1, s. 17–29.
- Asmi, A. et al. (2011). "Number size distributions and seasonality of submicron particles in Europe 2008–2009". *Atmospheric Chemistry and Physics* 11.11, s. 5505–5538. DOI: 10.5194/acp-11-5505-2011.
- Asmi, E. et al. (2016). "Aerosol size distribution seasonal characteristics measured in Tiksi, Russian Arctic". *Atmospheric Chemistry and Physics* 16.3, s. 1271–1287.
- Backman, J. et al. (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* 12.23, s. 11733–11751.
- Bergman, T. et al. (2012). "Evaluation of the sectional aerosol microphysics module SALSA implementation in ECHAM5-HAM aerosol-climate model". *Geoscientific Model Development* 5.3, s. 845–868.
- Birmili, W. et al. (2003). "The Hohenpeissenberg aerosol formation experiment (HAFEX): a long-term study including size-resolved aerosol, H₂SO₄, OH, and monoterpenes measurements". *Atmospheric Chemistry and Physics* 3.2, s. 361–376.
- Birmili, W. et al. (2009). "Atmospheric aerosol measurements in the German ultrafine aerosol network (GUAN)". *Gefahrst. Reinhalt. L* 69, s. 137–145.
- Bond, T. C. et al. (2013). "Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment". *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 118.11, s. 5380–5552.
- Cappa, C. D. et al. (2012). "Radiative absorption enhancements due to the mixing state of atmospheric black carbon". *Science* 337.6098, s. 1078–1081.
- Charron, A. et al. (2007). "Factors influencing new particle formation at the rural site, Harwell, United Kingdom". *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112.D14.
- Cheng, Y. et al. (2016). "Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China". *Science advances* 2.12, e1601530.
- Cohen, A. J. et al. (2017). "Estimates and 25-year trends of the global burden of disease attributable to ambient air pollution: an analysis of data from the Global Burden of Diseases Study 2015". *The Lancet* 389.10082, s. 1907–1918.
- Dada, L. et al. (2017). "Long-term analysis of clear-sky new particle formation events and nonevents in Hyytiälä". *Atmospheric Chemistry and Physics* 17.10, s. 6227–6241.
- Dal Maso, M. et al. (2005). "Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland". *Boreal Environment Research* 10.5, s. 323.
- Dall'Osto, M. et al. (2018). "Apportioning aerosol natural and anthropogenic sources through simultaneous aerosol size distributions and chemical composition in the European high Arctic". *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 2018, s. 1–46. DOI: 10.5194/acp-2018-447.

- Ding, A. et al. (2016). "Long-term observation of air pollution-weather/climate interactions at the SORPES station: a review and outlook". *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 10.5, s. 15.
- Doyle, G. J. (1961). "Self-nucleation in the sulfuric acid-water system". *The Journal of Chemical Physics* 35.3, s. 795–799.
- Ehn, M. et al. (2014). "A large source of low-volatility secondary organic aerosol". *Nature* 506.7489, s. 476.
- Fan, J. et al. (2018). "Substantial convection and precipitation enhancements by ultrafine aerosol particles". *Science* 359.6374, s. 411–418.
- Forestieri, S. et al. (2018). "Temperature and Composition Dependence of Sea Spray Aerosol Production". *Geophysical Research Letters*.
- Goetz, J. D. et al. (2018). "Speciated On-line PM₁ from South Asian Combustion Sources: Part I, Fuel-based Emission Factors and Size Distributions". *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 2018, s. 1–37. DOI: 10.5194/acp-2018-369.
- Gordon, H. et al. (2017). "Causes and importance of new particle formation in the present-day and pre-industrial atmospheres". *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*.
- Guenther, A. et al. (1995). "A global model of natural volatile organic compound emissions". *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 100.D5, s. 8873–8892.
- Guenther, A. et al. (2006). "Estimates of global terrestrial isoprene emissions using MEGAN (Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature)". *Atmospheric Chemistry and Physics* 6.11, s. 3181–3210.
- Hamed, A. et al. (2007). "Nucleation and growth of new particles in Po Valley, Italy". *Atmospheric Chemistry and Physics* 7.2, s. 355–376.
- Hamed, A. et al. (2010). "Changes in the production rate of secondary aerosol particles in Central Europe in view of decreasing SO₂ emissions between 1996 and 2006". *Atmospheric Chemistry and Physics* 10.3, s. 1071–1091.
- Hari, P. ja Kulmala, M. (2005). "Station for Measuring Ecosystem–Atmosphere Relations (SMEAR II)". *Boreal Environment Research* 10.5.
- Hatakka, J. et al. (2003). "Overview of the atmospheric research activities and results at Pallas GAW station". *Boreal Environment Research* 8.4, s. 365–384.
- Heikkinen, L. M. (2015). "Aerosolihiukkasten kemiallisen koostumuksen vuodenaikaisvaihtelu pohjoisessa havumetsässä". Tutkielma. Helsingin Yliopisto. URL: <http://urn.fi/URN:NBN:fi-fe2017112251148>.
- Hoppel, W. et al. (1986). "Effect of nonprecipitating clouds on the aerosol size distribution in the marine boundary layer". *Geophysical Research Letters* 13.2, s. 125–128.
- Hoyle, C. R. et al. (2016). "Aqueous phase oxidation of sulphur dioxide by ozone in cloud droplets". *Atmospheric Chemistry and Physics* 16.3, s. 1693–1712.
- Hussein, T. et al. (2008). "Observation of regional new particle formation in the urban atmosphere". *Tellus B* 60.4, s. 509–521.
- Hussein, T. et al. (2009). "Time span and spatial scale of regional new particle formation events over Finland and Southern Sweden." *Atmospheric Chemistry & Physics* 9.14.
- Hyvärinen, A.-P. et al. (2009). "Continuous measurements of optical properties of atmospheric aerosols in Mukteshwar, northern India". *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 114.D8.
- Kalivitis, N. et al. (2018). "Formation and growth of atmospheric nanoparticles in the eastern Mediterranean: Results from long-term measurements and process simulations". *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 2018, s. 1–38. DOI: 10.5194/acp-2018-229.
- Kelly, J. M. et al. (2018). "The impact of biogenic, anthropogenic, and biomass burning volatile organic compound emissions on regional and seasonal variations in secondary organic aerosol". *Atmospheric Chemistry and Physics* 18.10, s. 7393–7422. DOI: 10.5194/acp-18-7393-2018. URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/18/7393/2018/>.

- Kerminen, V.-M. et al. (2012). "Cloud condensation nuclei production associated with atmospheric nucleation: a synthesis based on existing literature and new results". *Atmospheric Chemistry and Physics* 12.24, s. 12037–12059.
- Kirkby, J. et al. (2011). "Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation". *Nature* 476.7361, s. 429.
- Kokkola, H. et al. (2008). "SALSA—a Sectional Aerosol module for Large Scale Applications". *Atmospheric Chemistry and Physics* 8.9, s. 2469–2483.
- Kokkola, H. et al. (2018). "SALSA2.0: The sectional aerosol module of the aerosol-chemistry-climate model ECHAM6.3.0-HAM2.3-MOZ1.0". *Geoscientific Model Development Discussions* 2018, s. 1–43. DOI: 10.5194/gmd-2018-47.
- Kristensson, A. et al. (2008). "Characterization of new particle formation events at a background site in Southern Sweden: relation to air mass history". *Tellus B* 60.3, s. 330–344.
- Kulmala, M. et al. (2012). "Measurement of the nucleation of atmospheric aerosol particles". *Nature protocols* 7.9, s. 1651.
- Kulmala, M. et al. (2004). "Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations". *Journal of Aerosol Science* 35.2, s. 143–176.
- Kulmala, M. et al. (2017). "Atmospheric gas-to-particle conversion: why NPF events are observed in megacities?" *Faraday discussions* 200, s. 271–288.
- Kyrö, E.-M. et al. (2014). "Trends in new particle formation in eastern Lapland, Finland: effect of decreasing sulfur emissions from Kola Peninsula". *Atmospheric Chemistry and Physics* 14.9, s. 4383–4396.
- Laakso, L. et al. (2008). "Basic characteristics of atmospheric particles, trace gases and meteorology in a relatively clean Southern African Savannah environment". *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 8.2, s. 6313–6353.
- Latha, K. M. ja Badarinath, K. (2004). "Correlation between black carbon aerosols, carbon monoxide and tropospheric ozone over a tropical urban site". *Atmospheric research* 71.4, s. 265–274.
- Lee, L. A. et al. (2013). "The magnitude and causes of uncertainty in global model simulations of cloud condensation nuclei". *Atmospheric Chemistry and Physics* 13.17, s. 8879–8914. DOI: 10.5194/acp-13-8879-2013. URL: <https://www.atmos-chem-phys.net/13/8879/2013/>.
- Lelieveld, J. et al. (2002). "Global air pollution crossroads over the Mediterranean". *Science* 298.5594, s. 794–799.
- Li, Y. et al. (2016). "Molecular corridors and parameterizations of volatility in the chemical evolution of organic aerosols". *Atmospheric Chemistry and Physics* 16.5, s. 3327–3344. DOI: 10.5194/acp-16-3327-2016.
- Luoma, K. (2017). "Aerosolihiukkasten optiset ominaisuudet ja in-situ optinen sulkeuma Hyytiälässä". Tutkielma. Helsingin Yliopisto. URL: <http://urn.fi/URN:NBN:fi-fe2017112252431>.
- Makkonen, R. et al. (2012). "BVOC-aerosol-climate interactions in the global aerosol-climate model ECHAM5. 5-HAM2". *Atmospheric Chemistry and Physics* 12.21, s. 10077–10096.
- Mann, G. W. et al. (2014). "Intercomparison and evaluation of global aerosol microphysical properties among AeroCom models of a range of complexity". *Atmospheric Chemistry and Physics* 14.9, s. 4679–4713. DOI: 10.5194/acp-14-4679-2014.
- Matvienko, G. G. et al. (2015). "Complex experiment on studying the microphysical, chemical, and optical properties of aerosol particles and estimating the contribution of atmospheric aerosol-to-earth radiation budget".
- Merikanto, J. et al. (2009). "Impact of nucleation on global CCN". *Atmospheric Chemistry and Physics* 9.21, s. 8601–8616.
- Mönkkönen, P. et al. (2004). "Relationship and variations of aerosol number and PM10 mass concentrations in a highly polluted urban environment—New Delhi, India". *Atmospheric Environment* 38.3, s. 425–433.

- Mihalopoulos, N. et al. (1997). "Tropospheric aerosol ionic composition in the Eastern Mediterranean region". *Tellus B* 49.3, s. 314–326.
- Neitola, K. et al. (2011). "New particle formation infrequently observed in Himalayan foothills—why?" *Atmospheric Chemistry and Physics* 11.16, s. 8447–8458.
- Ng, N. L. et al. (2011). "An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for routine monitoring of the composition and mass concentrations of ambient aerosol". *Aerosol Science and Technology* 45.7, s. 780–794.
- Nieminen, T. et al. (2018). "Global analysis of continental boundary layer new particle formation based on long-term measurements". *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 2018, s. 1–34. DOI: 10.5194/acp-2018-304.
- O'Connor, T. et al. (2008). "Highlights of fifty years of atmospheric aerosol research at Mace Head". *Atmospheric Research* 90.2-4, s. 338–355.
- O'Dowd, C. et al. (2014). "Do anthropogenic, continental or coastal aerosol sources impact on a marine aerosol signature at Mace Head?" *Atmospheric Chemistry & Physics* 14.19.
- Ohta, T. et al. (2008). "Interannual variation of water balance and summer evapotranspiration in an eastern Siberian larch forest over a 7-year period (1998–2006)". *Agricultural and Forest Meteorology* 148.12, s. 1941–1953.
- Paasonen, P. et al. (2013). "Warming-induced increase in aerosol number concentration likely to moderate climate change". *Nature Geoscience* 6.6, s. 438–442.
- Paasonen, P. et al. (2016). "Continental anthropogenic primary particle number emissions". *Atmospheric Chemistry and Physics* 16.11, s. 6823–6840.
- Paasonen, P. et al. (2018). "Comprehensive analysis of particle growth rates from nucleation mode to cloud condensation nuclei in Boreal forest". *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 2018, s. 1–28. DOI: 10.5194/acp-2018-169.
- Parworth, C. et al. (2015). "Long-term measurements of submicrometer aerosol chemistry at the Southern Great Plains (SGP) using an Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM)". *Atmospheric Environment* 106, s. 43–55.
- Pauraitė, J. et al. (2015). "Spatial and temporal analysis of organic and black carbon mass concentrations in Lithuania". *Atmosphere* 6.8, s. 1229–1242.
- Pennington, M. R. et al. (2013). "Identification and quantification of particle growth channels during new particle formation". *Atmospheric Chemistry and Physics* 13.20, s. 10215–10225. DOI: 10.5194/acp-13-10215-2013.
- Pryor, S. et al. (2010). "New particle formation in the Midwestern USA: Event characteristics, meteorological context and vertical profiles". *Atmospheric Environment* 44.35, s. 4413–4425.
- Qi, X. M. et al. (2015). "Aerosol size distribution and new particle formation in the western Yangtze River Delta of China: 2 years of measurements at the SORPES station". *Atmospheric Chemistry and Physics* 15.21, s. 12445–12464. DOI: 10.5194/acp-15-12445-2015.
- Reche, C. et al. (2011). "New considerations for PM, Black Carbon and particle number concentration for air quality monitoring across different European cities". *Atmospheric Chemistry and Physics* 11.13, s. 6207–6227. DOI: 10.5194/acp-11-6207-2011.
- Richters, S. et al. (2015). "Gas-phase rate coefficients of the reaction of ozone with four sesquiterpenes at 295 ± 2 K". *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.17, s. 11658–11669.
- Robinson, A. L. et al. (2007). "Rethinking organic aerosols: Semivolatile emissions and photochemical aging". *Science* 315.5816, s. 1259–1262.
- Rose, C. et al. (2018). "Observations of biogenic ion-induced cluster formation in the atmosphere". *Science advances* 4.4, eaar5218.
- Saarikoski, S. et al. (2012). "Chemical characterization of springtime submicrometer aerosol in Po Valley, Italy". *Atmospheric Chemistry and Physics* 12.18, s. 8401–8421. DOI: 10.5194/acp-12-8401-2012.
- Salma, I. et al. (2016). "Regional effect on urban atmospheric nucleation". *Atmospheric Chemistry and Physics* 16.14, s. 8715–8728.

- Salter, M. E. et al. (2015). "An empirically derived inorganic sea spray source function incorporating sea surface temperature". *Atmospheric Chemistry and Physics* 15.19, s. 11047–11066.
- Schallhart, S. et al. (2016). "Characterization of total ecosystem-scale biogenic VOC exchange at a Mediterranean oak–hornbeam forest". *Atmospheric Chemistry and Physics* 16.11, s. 7171–7194. DOI: 10.5194/acp-16-7171-2016.
- Schultz, M. G. et al. (2018). "The chemistry–climate model ECHAM6.3-HAM2.3-MOZ1.0". *Geoscientific Model Development* 11.5, s. 1695–1723. DOI: 10.5194/gmd-11-1695-2018.
- Schutgens, N. et al. (2017). "On the spatio-temporal representativeness of observations". *Atmospheric Chemistry and Physics* 17.16, s. 9761.
- Scott, C. et al. (2018). "Substantial large-scale feedbacks between natural aerosols and climate". *Nature Geoscience* 11.1, s. 44.
- Seinfeld, J. H. ja Pandis, S. N. (2016). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons.
- Shiraiwa, M. et al. (2013). "Size distribution dynamics reveal particle-phase chemistry in organic aerosol formation". *Proceedings of the National Academy of Sciences* 110.29, s. 11746–11750.
- Shrivastava, M. et al. (2017). "Recent advances in understanding secondary organic aerosol: Implications for global climate forcing". *Reviews of Geophysics*.
- Sindelarova, K. et al. (2014). "Global data set of biogenic VOC emissions calculated by the MEGAN model over the last 30 years". *Atmospheric Chemistry and Physics* 14.17, s. 9317–9341.
- Slowik, J. et al. (2010). "Characterization of a large biogenic secondary organic aerosol event from eastern Canadian forests". *Atmospheric Chemistry and Physics* 10.6, s. 2825–2845.
- Sporre, M. e. a. (In preparation, 2018).
- Stier, P. et al. (2005). "The aerosol-climate model ECHAM5-HAM". *Atmospheric Chemistry and Physics* 5.4, s. 1125–1156.
- Stocker, T. F. et al. (2013). "Climate change 2013: the physical science basis. Intergovernmental panel on climate change, working group I contribution to the IPCC fifth assessment report (AR5)". *New York*.
- Stohl, A. et al. (2013). "Black carbon in the Arctic: the underestimated role of gas flaring and residential combustion emissions". *Atmospheric Chemistry and Physics* 13.17, s. 8833–8855. DOI: 10.5194/acp-13-8833-2013.
- Stull, R. B. (2012). *An introduction to boundary layer meteorology*. Vol. 13. Springer Science & Business Media.
- Tarvainen, V. et al. (2005). "Temperature and light dependence of the VOC emissions of Scots pine". *Atmospheric Chemistry and Physics* 5.4, s. 989–998.
- Textor, C. et al. (2007). "The effect of harmonized emissions on aerosol properties in global models – an AeroCom experiment". *Atmospheric Chemistry and Physics* 7.17, s. 4489–4501. DOI: 10.5194/acp-7-4489-2007.
- Tröstl, J. et al. (2016). "The role of low-volatility organic compounds in initial particle growth in the atmosphere". *Nature* 533.7604, s. 527.
- Tunved, P. et al. (2003). "One year boundary layer aerosol size distribution data from five nordic background stations". *Atmospheric Chemistry and Physics* 3.6, s. 2183–2205.
- Turpin, B. J. ja Lim, H.-J. (2001). "Species contributions to PM_{2.5} mass concentrations: Revisiting common assumptions for estimating organic mass". *Aerosol Science & Technology* 35.1, s. 602–610.
- Uttal, T. et al. (2013). "The Tiksi International Hydrometeorological Observatory-An Arctic Members Partnership". *WMO Bull.* 62.1, s. 22–26.
- Vakkari, V. et al. (2011). "New particle formation events in semi-clean South African savannah". *Atmospheric Chemistry and Physics* 11.7, s. 3333–3346.

- Venter, A. D. et al. (2012). "An air quality assessment in the industrialised western Bushveld Igneous Complex, South Africa". *South African Journal of Science* 108.9-10, s. 1–10.
- Vignati, E. et al. (2004). "M7: An efficient size-resolved aerosol microphysics module for large-scale aerosol transport models". *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 109.D22.
- Wang, Z. et al. (2011). "Radiative forcing and climate response due to black carbon in snow and ice". *Advances in Atmospheric Sciences* 28.6, s. 1336–1344.
- Wehner, B. et al. (2004). "Variability of the aerosol number size distribution in Beijing, China: New particle formation, dust storms, and high continental background". *Geophysical Research Letters* 31.22.
- Wu, Z. et al. (2007). "New particle formation in Beijing, China: Statistical analysis of a 1-year data set". *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 112.D9.
- Xausa, F. (In preparation, 2019).
- Xausa, F. et al. (2018). "Advancing global aerosol simulations with size-segregated anthropogenic particle number emissions". *Atmospheric Chemistry and Physics* 18.13, s. 10039–10054. DOI: 10.5194/acp-18-10039-2018.
- Yli-Juuti, T. et al. (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* 11.24, s. 12865–12886.
- Zanatta, M. et al. (2016). "A European aerosol phenomenology-5: Climatology of black carbon optical properties at 9 regional background sites across Europe". *Atmospheric Environment* 145, s. 346–364.
- Zhang, K. et al. (2012). "The global aerosol-climate model ECHAM-HAM, version 2: sensitivity to improvements in process representations". *Atmospheric Chemistry and Physics* 12.19, s. 8911–8949.
- Zhang, X. et al. (2012). "Diffusion-limited versus quasi-equilibrium aerosol growth". *Aerosol Science and Technology* 46.8, s. 874–885.
- Zikova, N. ja Zdimal, V. (2013). "Long-term measurement of aerosol number size distributions at rural background station Košetice". *Aerosol Air Qual. Res* 13, s. 1464–1474.