



Pro Gradu
Fysiikka

**Particle Size Magnifier-hiukkaslaskurin havaintotehokkuus ja
herkkyys laitteen supersaturaatiotasolle sekä yleisimmille
meteorologisille suureille**

Juha Sulo
2018

Ohjaajat: Pauli Paasonen
Jenni Kontkanen
Juha Kangasluoma
Tarkastajat: Markku Kulmala
Tuukka Petäjä

HELSINGIN YLIOPISTO
FYSIKAN LAITOS



HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI

MATEMAATTIS-LUONNONTIETEELLINEN TIEDEKUNTA
MATEMATISK-NATURVETENSKAPLIGA FAKULTETEN
FACULTY OF SCIENCE

Tiedekunta – Fakultet – Faculty Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta		Koulutusohjelma – Utbildningsprogram – Degree programme Fysikaalisten tieteiden koulutusohjelma	
Tekijä – Författare – Author Juha Sulo			
Työn nimi – Arbetets titel – Title Particle Size Magnifier-hiukkaslaskurin havaintotehokkuus ja herkkyys laitteen supersaturaatiotasolle sekä yleisimmille meteorologisille suureille			
Työn laji – Arbetets art – Level Pro Gradu	Aika – Datum – Month and year Lokakuu 2018	Sivumäärä – Sidoantal – Number of pages 56	
Tiivistelmä – Referat – Abstract Hiukkasten aktivointitodennäköisyys PSM:n sisällä riippuu laitteessa käytettävän kasvattavan fluidin supersaturaatiotasosta siten, että suuremmalla supersaturaatiotasolla saadaan aktivoitua enemmän ja pienempiä hiukkasia. Lisäksi meteorologiset suureet voivat vaikuttaa PSM:n toimintaan. Tämän tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää Particle Size Magnifier-mittalaitteen (PSM) herkkyyttä sen asetuksille ja meteorologisille suureille sekä etsiä pienhiukkasmuodostukseen kontribuoivia syitä. Mittausten tarkkuuden kannalta on tärkeää ymmärtää millä PSM:n asetuksilla saadaan mitattua mahdollisimman tarkasti ilmakehän pienhiukkasia kokovälillä 1-3 nanometriä. Tutkimus suoritettiin vertaamalla PSM:n signaalia sekä taustaa eri meteorologisiin suureisiin, hiukkasmittauksiin sekä CI-API-ToF:lla suoritettuihin höyrymittauksiin. Mittaukset suoritettiin vuosina 2014-2016 SMEAR II- asemalla Hyytiälässä. PSM:n asetuksia säädettiin vuosittain, joten pyrittiin määrittämään optimaaliset asetukset signaali-kohinasuhteen sekä signaalin voimakkuuden kannalta. PSM:n supersaturaation sekä signaalin amplitudin havaittiin laskevan vuosittain ja vastaavasti signaalikohinasuhde parani supersaturaation tason laskiessa. Vuonna 2014 PSM havaitsi selvän päiväsyklin sekä alle 2 nm että 2-3,5 nm hiukkasissa ja päiväsyklin havainnointi vaikeutui sitä seuraavina vuosina. Vuonna 2014 oli myös vahvimmat korrelaatiot CI-API-ToF:n mittaamien höyryjen kanssa. Kemiallisista yhdisteistä parhaiten PSM:n signaalin kanssa korreloi rikkihappo, ja korrelaatio kaikkien höyryjen kanssa heikkeni supersaturaation heiketessä. PSM:n mittaamalla hiukkaspitoisuuksilla oli myös selkeä korrelaatio lämpötilan ja vesihöyryn pitoisuuden kanssa, mutta tämä saattaa johtua orgaanisten höyryjen vahvasta lämpötilariippuvuudesta. Tuloksista voidaan nähdä, että PSM:n voidaan pitää ainakin tasolla 20-30 hiukkasta per kuutiometri signaalikohinasuhdetta tai havaintoherkkyyttä merkittävästi vaarantamatta.			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords PSM, Pienhiukkasmuodostus, Pienhiukkasmittaukset, Ilmakehän aerosolihiukkaset			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			

Sisältö

1 Johdanto	2
2 Teoria	5
3 Teoria	5
3.1 Aerosolidynamiikka	5
3.1.1 Nukleaatio	5
3.1.2 Koagulaatio	7
3.1.3 Tiivistyminen	8
3.1.4 Aerosolien kokojakauma	9
4 Materiaalit ja metodit	11
4.1 Mittaukset	11
4.2 Particle Size Magnifier	12
4.2.1 PSM:n rakenne	12
4.2.2 PSM:n toiminta	14
4.2.3 PSM:n kalibrointi	16
4.2.4 Mittaaminen	18
4.3 PSM:n datainvertio	19
4.4 CI-APi-ToF	22
4.5 CI-APi-ToF-data	25
4.6 Neutral cluster and Air Ion Spectrometer	26
4.7 Analyysitekniikat	26
5 Tulokset	28
5.1 PSM:n taustapitoisuus	28
5.2 PSM:n mittaamien hiukkasten ja CI-APi-ToF:n mittaamien höyryjen päiväsykli .	32
5.3 PSM ja NAIS	34
5.4 Vertailu höyrypitoisuuksiin	36
5.4.1 Heteromolekylaarinen nukleaatio	41
5.5 PSM:n herkkyys yleisimmille meteorologisille suureille	42
5.6 PSM:n, ELVOC monomeerien ja lämpötilan korrelaatioiden keskinäinen vertailu	47
6 Johtopäätökset	48

1 Johdanto

Maapallon ilmakehä koostuu hapen ja typen lisäksi monista muistakin kaasuista ja höyryistä sekä pienistä aerosolihiukkasista. Aerosolihiukkanen määritellään kaasussa leijuvaksi kiinteäksi tai nestemäiseksi hiukkaseksi. Nämä aerosolihiukkaset, eli pienhiukkaset, vaikuttavat huomattavalla tavalla sekä ilmastoon että ihmisten elämään. Alailmakehässä aerosolit haittaavat ihmisten elämää monin tavoin. Suuret hiukkaspitoisuudet heikentävät näkyvyyttä, mikä aiheuttaa pahimmillaan vaaratilanteita liikenteessä ja huonontaa ihmisten viihtyvyyttä (Charlson, 1969). Lisäksi altistumisen pienhiukkasille on osoitettu aiheuttavan hengityselinsairauksia, keuhkosityöpää, verisuonisairauksia ja jopa sydänkohtauksia (Laumbach et al., 2012). Pienhiukkasten onkin arvioitu olevan yksi suurimmista terveyden riskitekijöistä maailmassa ja laskevan elinajanodotetta erityisesti saastuneilla alueilla merkittävästi (Lelieveld et al., 2015). Aerosolit vaikuttavat myös ilmastoon eri tavoin. Aerosolit muokkaavat maapallon säteilybudjettia sekä suoraan (ARI, Aerosol-Radiation Interactions) että epäsuorasti (ACI, Aerosol-Cloud Interactions). (Hinds, 1999) Aerosolit heijastavat ja absorboivat auringon säteilyä ja tätä kutsutaan aerosolien suoraksi vaikutukseksi maapallon säteilybudjettiin. Lisäksi ne vaikuttavat epäsuorasti säteilytasapainoon toimimalla pilvipisaroiden muodostumisytiminä ja muodostamalla pilviä (IPCC, 2013). Aerosolien pitoisuuden muutos muokkaa myös pilvien rakennetta ja elinikää, vaikuttaen epäsuorasti ilmastoon. Aerosolien vaikutuksen arvioidaan olevan ilmastoa viilentävä, mutta tähän liittyvät epävarmuustekijät ovat ilmastotutkimuksen ja ilmastomallien suurimpia kysymysmerkkejä, joihin etsitään yhä vastauksia (IPCC, 2013).

Aerosolihiukkasten lukumäärä ja kokojakauma vaihtelee paikasta ja ympäristöstä riippuen. Napa-alueilla ilma on erittäin puhdasta ja ilmassa voi olla vain muutama hiukkanen kuutiosenttimetrissä (Held et al., 2011), kun taas Kiinan suurkaupungeissa saatetaan mitata useita satoja tuhansia hiukkasia kuutiosenttimetrillä (Kulmala et al., 2016). Aerosolien koot vaihtelevat suurista, halkaisijaltaan kymmenien tai satojen mikrometrien kokoista hiukkasista pieniin, halkaisijaltaan vain muutaman nanometrinen kokoihin hiukkasiin. (Hinds, 1999) Näin pienissä hiukkasissa on usein vain muutama molekyyli ja ne alkavat olla kokoluokaltaan jo lähellä suuria kaasumolekyylejä. Koon lisäksi myös aerosolien kemiallinen koostumus vaihtelee riippuen niiden lähteestä: polttomoottorista tai kivihiihivoimalasta tulevat aerosolit ovat kemiallisesti hyvin erilaisia verrattuna esimerkiksi havumetsistä tuleviin luonnollisiin aerosoleihin.

Aerosolien lähteet ovat moninaiset ja ne jaetaan yleensä biogeenisiin ja antropogeenisiin eli

luonnollisiin ja ihmisperäisiin lähteisiin. Lisäksi aerosolit jaetaan yleisesti myös primäärisiin ja sekundäärisiin. Primääriset aerosolit pääsevät ilmakehään suoraan kiinteinä nestemäisinä hiukkasina, kun taas sekundääriset aerosolit muodostuvat ilmassa kaasuhiukkasmuuntumalla. Tämä ilmakehän pienhiukkasmuodostus alkaa pienten, vakaiden hiukkasytimien muodostumisella, jonka jälkeen nämä vakaat ytimet kasvavat suuremmiksi tiivistymisen seurauksena (Laaksonen et al., 1995). Hiukkasten kasvaessa halkaisijaltaan yli 50-100 nm suuriksi ne voivat lisäksi toimia pilvipisaroiden tiivistymisytiminä ja muodostaa pilviä (IPCC, 2013). Pienhiukkasmuodostuksen on arvioitu olevan suurin lukumääräpitoisuuteen vaikuttava yksittäinen prosessi ilmakehän aerosolituotannossa, ja se tuottaa myös huomattavan suurin määriä pilviytimiä (Kulmala et al., 2004a). Tämän prosessin ymmärtäminen onkin erityisen tärkeää aerosolien ilmasto- ja terveysvaikutuksien ymmärtämisessä. Pienhiukkasmuodostusta ilmakehässä on tutkittu viime vuosina ja vuosikymmeninä paljon, mutta sen tarkkaa mekanismia ei ole saatu tyydyttävästi selvitettyä. Ionien välittämää hiukkasmuodostusta (Yu & Turco, 2001) on silloin tällöin ehdotettu mekanismiksi, joka on vastuussa suuresta osasta hiukkasmuodostusta ilmakehässä. Ionien välittämän hiukkasmuodostuksen tutkimusta ajoi erityisesti varattujen hiukkasten mittaamisen helppous. Ionit eivät kuitenkaan pysty yksin selittämään havaittavan suuruisia hiukkaspitoisuuksia (Laakso et al., 2004; Iida et al., 2006) vaan nykytiedon mukaan erilaiset neutraalit muodostumisreitit todennäköisesti dominoivat ilmakehän hiukkasmuodostusta, ja viime vuosina onkin panostettu paljon sekä neutraalien hiukkasmuodostusmallien kehitykseen että neutraalien hiukkasytimien mittaamiseen (Kürten et al., 2014).

Ilmakehän eri höyryjen vaikutus pienhiukkasten muodostumiseen ja kasvuun on ollut yksi ilmakehätieteiden kuumimpia tutkimuksen aiheita viime vuosina. Rikkihapon rooli tärkeänä kasvun vaikuttajana on tiedetty jo jonkin aikaa (Weber et al., 1995; Kuang et al., 2008; Paasonen et al., 2010), mutta viime vuosina erityisesti orgaanisten yhdisteiden vaikutus on noussut kirjallisuudessa rikkihapon ja vesihöyryn rinnalle tärkeäksi yhdisteeksi (Riipinen et al., 2012; Kirkby et al., 2016; Kulmala et al., 1998). Herkästi tiivistyvät orgaaniset yhdisteet vaikuttavat olevan merkittävä osa hiukkasmuodostusta, ainakin havumetsävyöhykkeellä (Ehn et al., 2014). Tämän lisäksi on näyttöä siitä, että ammoniakki- ja amiiniyhdisteet saattavat toimia vakauttavina yhdisteinä hiukkasmuodostuksessa ja täten ne tehostavat hiukkasten kasvua suurempiin kokoluokkiin (Paasonen et al., 2012; Almeida et al., 2013; Kirkby et al., 2011; Glasoe et al., 2014; Petäjä et al., 2011). Kontrolloiduissa laboratorio-olosuhteissa on saavutettu kiinnostavia ja selventäviä tuloksia pienhiukkasmuodostuksen kemiasta (Kirkby et al., 2011; Lehtipalo et al., 2016), mutta kentällä suoritetut mittaukset eivät ole vielä onnistuneet suurelta osin näitä tu-

loksia toistamaan. Tämä johtuu todennäköisesti ilmakehän eri prosessien monimutkaisuudesta ja suuresta määrästä erilaisia nukleoituvia yhdisteitä joita ilmakehästä löytyy. Lisäksi muun muassa ilmamassojen sekoittuminen voi vaikeuttaa mittaamista kentällä.

Eräs suurimmista haasteista pienhiukkasmuodostuksen ymmärtämisessä on ollut pienimpien hiukkasten mittaamisen vaikeus. Pitkään jonkinlaisena alarajana pysyi 3 nm halkaisija, jota pienempiä hiukkasia ei pystytty mittaamaan ilman että ne olivat valmiiksi varattuja (Liu et al. 2006; Hermann et al. 2007). Tämän vuoksi neutraalien hiukkasten mittaaminen niistä kokoluokista joissa kaasumolekyylit muodostavat ensimmäiset vakaat ytimet oli mahdotonta. Viime vuosina mittalaitteiden kehitys on kuitenkin laskenut tätä alarajaa ja nyt on mahdollista hiukkaslaskureita käyttäen mitata jopa halkaisijaltaan vain 1 nm kokoisia hiukkasia (Vanhanen et al., 2011). Tämä on erityisen tärkeää neutraalien hiukkasmuodostusreittien tutkimisessa. Tämä kehitys on osunut samaan aikaan jatkuvatoimisten massaspektrometrioiden kehityksen kanssa, joiden avulla on nyt mahdollista mitata ilmakehän hivenkaasuja jatkuvasti ja seurata täten ilmakehän eri kaasujen konsentraatioiden muutoksia hyvin suurella aikaresoluutiolla (Junninen et al., 2010). Tällä tavalla pystytään erityisesti mittaamaan erittäin herkästi tiivistyvien orgaanisten höyryjen ja rikkihapon käyttäytymistä ilmakehässä. (Jokinen et al., 2012) Korkean aikaresoluution ansiosta on myös mahdollista havaita äkillisiä muutoksia kuten saastepeikkoja tai hyvin paikallisia häiriöitä.

Stabiilien hiukkasytimien oletetaan muodostuvan noin 1.5-2 nm (Kulmala et al., 2013) kokoluokassa, ja suuret kaasumolekyylit ovat tyypillisesti samaa kokoluokkaa tai hieman pienempiä. Viimeaikainen kehitys sallii siis viimein tarkan ja samanaikaisen korkean resoluution mittaukset sekä ilmakehän kaasufaasin höyryistä, joiden oletetaan osallistuvan hiukkasmuodostukseen, että pienimmistä vakaista hiukkasista. Luotettavilla kenttämittauksilla on mahdollista selvittää mitkä kaasut ovat tärkeitä hiukkasmuodostuksen alussa ja hiukkasten kasvussa. Tähän kuitenkin tarvitaan ensisijaisesti tarkkoja mittauksia ja ymmärrystä mittalaitteiden toiminnasta, rajoitteista ja siitä mitä ne mitatessaan todella havaitsevat.

Pienten hiukkasten pitoisuuksia on aiemmin mitattu Particle Size Magnifier-hiukkaslaskurilla sekä ilmakehässä (Kontkanen et al., 2017, 2016) että laboratoriossa (Kangasluoma et al., 2014, 2016b, 2016a). Tulokset viittaavat halkaisijaltaan alle 3 nm hiukkasten pitoisuuksien olevan pitkälti riippuvaisia saatavilla olevien tiivistyvien höyryjen pitoisuuksista. Lisäksi hiukkasten kasvu ja niiden muodostuminen vaikuttavat olevan kaksi erillistä prosessia (Kontkanen et al., 2017). Laboratoriomittauksissa on havaittu hiukkasten havaintotehokkuuden riippuvan niiden kemiallisesta koostumuksesta ja varauksesta (Kangasluoma et al., 2016a).

Tämän pro gradu-työn tarkoituksena on tutkia 1 — 3 nmm hiukkasten pitoisuutta, joka mitattiin Particle Size Magnifier-hiukkaslaskurilla (Vanhanen et al., 2011), ja miten tämä pitoisuus muuttuu laitteen asetuksia muutettaessa ja meteorologisten suureiden vaikutuksesta. Lisäksi pyritään selvittämään eri asetuksilla mitattujen hiukkasten pitoisuuden yhteyttä ilmakehän höyryihin, joiden tiedetään osallistuvan pienhiukkasmuodostukseen, ja meteorologisiin tekijöihin, jotka vaikuttavat hiukkasmuodostukseen ja mittaukseen. Tämän saavuttaaksemme analysoimme kenttämittauksista saatua dataa jotka on mitattu PSM:n eri asetuksilla ja pyrimme havainnoimaan näiden eri asetusten eroja, vahvuuksia ja heikkouksia.

2 Teoria

3 Teoria

3.1 Aerosolidynamiikka

Aerosolidynamiikka kuvaa aerosolipopulaation lukumäärän, massan, ja kokojakauman muutoksia ja siihen kuuluvat nukleaatio, koagulaatio ja depositio. Aerosolien dynamiikkaan vaikuttavat olemassa oleva aerosolien kokojakauma, aerosolien kemiallinen koostumus ja systeemin termodynaamiset ominaisuudet.

3.1.1 Nukleaatio

Nukleaatio on prosessi, jossa ympäröivästä faasista erottuu paikallisesti erilainen termodynaaminen faasi. Ilmakehätieteessä se on yleisesti prosessi, jossa ilmakehän ympäröivistä höyryistä muodostuu stabiileja nestemäisiä tai kiinteitä klustereita, jotka todennäköisemmin kasvavat kuin haihtuvat takaisin kaasuiksi. Nukleatioon liittyy kiinteästi energiavalli, joka hiukkasen on yllitettävä jotta se voi stabiloitua ja kasvaa suurempiin kokoluokkiin (Vehkamäki & Riipinen, 2012). Viimeisten tutkimusten mukaan voi kuitenkin olla, että tätä energiavallia ei välttämättä ole vaan hiukkasmuodostus tapahtuu molekyylien tai klusterien törmätessä ilman tarvetta tietylle määrälle vapaata energiaa (Zhang et al., 2012). Perinteinen nukleaatio voidaan kuitenkin jakaa homogeeniseen ja heterogeeniseen nukleatioon. Homogeeninen nukleaatio tapahtuu supersaturoidussa kaasufaasissa (Seinfeld & Pandis, 2006). Kaasun supersaturaatio voidaan määrittää sen osapaineen ja sen kaasun saturaatiopaineen suhteen eli saturaatiosuhteen avulla:

$$S = \frac{p}{p^{sat}(T)} \quad (1)$$

missä p on kaasun osapaine ja $p^{sat}(T)$ on kaasun saturaatiopaine lämpötilassa T . Kaasu on supersaturoitunutta, jos $S > 1$. Supersaturoituneessa höyryssä on niin paljon kaasumolekyylejä, että ne muodostavat törmäillessään suurempia ytimiä, jotka kasvavat. Vastaavasti näiden molekyylien keskinäiset vuorovaikutukset pyrkivät hajottamaan näitä pieniä klustereita, ja vain riittävän suuri määrä molekyyliä yhdessä voi lopulta lopullisesti voittaa nämä keskinäiset vuorovaikutukset ja siten stabiloi hiukkasklusterin (Seinfeld & Pandis, 2006). Mitä suurempi supersaturaatio kaasussa on, sitä enemmän kaasussa on törmäyksiä ja kasautumia, jotka saattavat kasvaa riittävän nopeasti stabiloituakseen ennen haihtumista takaisin erillisiksi kaasumolekyyleiksi. On todettava, että molekyylylasolla haihtumisesta puhuminen on hieman hankalaa. Haihtuminen määritellään tässä prosessina, jossa yksittäinen kaasumolekyyli ei enää ole klusterissa toisten kaasumolekyylien kanssa vaan sen dynamiikkaa voidaan kuvata taas yksittäisenä molekyylinä, koska sen vuorovaikutus muiden klusterissa olevien kaasumolekyylien kanssa lähenee nollaa. Homogeeninen homomolekyläärinen nukleaatio on mahdollista, mutta yleisesti ottaen epätodennäköistä ilmakehässä sen vaatiman korkean supersaturaatiotason vuoksi. Useamman komponentin homogeeninen nukleaatio on kuitenkin huomattavasti helpommin tapahtuva prosessi, eikä se välttämättä vaadi yhdenkään komponentin supersaturaation olevan yli 1. Yksi mahdollinen reitti on rikkihapon ja orgaanisen molekyylin binäärinen nukleaatio. (Metzger et al., 2010) Homogeeninen nukleaatio on myös otettava huomioon suoritettaessa mittauksia, jotka tarvitsevat suuren supersaturaation, kuten esimerkiksi hiukkaslaskureita käytettäessä. Jos laitteen sisällä käytetään liian suurta supersaturaatiota, muodostuu laitteessa käytettävistä fluideista homogeenisen nukleaation kautta aerosolihiukkasia jotka vääristävät mittaustulosta. (Vanhanen et al., 2011)

Heterogeeninen nukleaatio tarkoittaa prosessia, jossa höyryt nukleoituvat jollekin jo olemassa olevalle pinnalle. Tämä prosessi voi tapahtua huomattavasti alemmilla supersaturaatiotasoilla kuin homogeeninen nukleaatio, minkä vuoksi heterogeeninen nukleaatio on todennäköisempää ilmakehässä. (Määttä et al., 2007). Tästä hyvä esimerkki on ionien välittämä nukleaatio, joka oli yksi ensimmäisiä ehdotettuja muodostumisreittejä ilmakehän hiukkasmuodostukselle (Yu & Turco, 2001). Ionien välittämässä nukleaatiossa tiivistyminen tapahtuu ionin ympärille, jolloin tiivistyvien kaasujen ja ionin välinen elektrostaattinen energia laskee stabiilin klusterin syntymiseksi tarvittavaa energiaa. Tämä on myös todennettu laboratoriokokeissa (Franchin et al., 2015).

Nukleaation kannalta tärkeitä kaasuja ovat kaasut, jotka eivät haihdu helposti, kuten rikkihappo, pitkälle hapettuneet orgaaniset yhdisteet ja kaasut jotka edesauttavat heikosti haihtuvien

yhdisteiden syntyä kuten ammoniakki, dimetyyliamiini sekä vesi, joka muodostaa klustereita vetysidoksien avulla (Kulmala et al., 2014). Nämä kaasut mahdollistavat niin sanotut neutraalit muodostumisväylät, kuten rikkihappo-vesi binäärisen nukleaation. Rikkihapon pitoisuuden on todettu korreloivan hyvin pienhiukkasten muodostumisnopeuden kanssa sekä laboratoriossa (Boulaud, Madelaine, Vigla, & Bricard, 1977; Berndt, Böge, & Stratmann, 2006; Young et al., 2008) että kenttämittauksissa (Weber et al., 1996; Kulmala et al., 2004b). Nykyisen tiedon valossa nukleaatio vaikuttaa kuitenkin olevan huomattavan monimutkainen prosessi, ja binäärinen nukleaatio ei vaikuta tuottavan havaittua määrää hiukkasia suhteessa rikkihapon pitoisuuteen ilmakehässä (Kirkby et al., 2011).

Pienhiukkasten muodostumisnopeus kuvaa uusien hiukkasten muodostumisnopeutta. Tyypillisesti muodostumisnopeus ilmaistaan muodossa $\#/cm^3$ s eli kuinka monta hiukkasta muodostuu per sekunti per kuutiosenttimetri. Emäksien kuten ammoniakkin ja dimetyyliamiinin on havaittu olevan hyviä stabiloimaan syntyviä pienimpiä hiukkasklustereita (Lehtipalo et al., 2016), mutta näiden mittaaminen ilmakehästä on edelleen vaikeaa. Toinen huomattava uusi tutkimusala on ollut erittäin heikosti haihtuvat orgaaniset yhdisteet (Extremely Low Volatile Organic Compound, ELVOC), joiden on esitetty joko yksin tai yhdessä rikkihapon kanssa kasvattavan nukleaationopeuksia ja vastaavan paremmin ilmakehässä havaittavia muodostumisnopeuksia (Tröstl et al., 2016; Ehn et al., 2014).

3.1.2 Koagulaatio

Hiukkaset liikkuvat ilmakehässä Brownin liikkeen vaikutuksesta (Seinfeld & Pandis, 2006). Tämä lämpöliikkeen vaikutuksesta johtuva sattumanvarainen liike saa aikaan törmäyksiä, joissa on mahdollista että kaksi törmäävää aerosolihiukkasta koaguloituu eli muodostavat yhden suuremman hiukkasen van der Waalsin vuorovaikutuksen vuoksi. Koagulaation todennäköisyys on sitä suurempi mitä suurempi hiukkasten kokoero on. Tämä johtuu siitä, että pienemmät hiukkaset liikkuvat nopeasti ja osuvat helpommin suurin hiukkasiin, joilla on suuri vuorovaikutusala ja pieni nopeus. Kaksi suurta hiukkasta eivät koaguloitu helposti, koska molemmat liikkuvat hitaasti, kun taas kaksi pientä hiukkasta eivät koaguloitu helposti keskenään niiden pienten vuorovaikutusalojen vuoksi. On todettava että myös muita koagulaatityyppisiä on olemassa kuin terminen koagulaatio, sillä koagulaatio voi tapahtua myös sähköisten voimien tai painovoiman vaikutuksesta (Seinfeld & Pandis, 2006). Terminen koagulaatio on kuitenkin dominoiva prosessi ilmakehässä, jossa pienhiukkasten dynamiikka määräytyy pitkälti juuri Brownin liikkeen vaikutuksesta. Koagulaatiossa hiukkasten kokojakauma muuttuu siten että suurempia hiukkasia tulee

enemmän, ja hiukkasten lukumäärä pienenee, mutta hiukkasten kokonaismassa pysyy samana (Hinds, 1999).

3.1.3 Tiivistyminen

Tiivistyminen on prosessi, joka muuttaa hiukkasten kokojakaumaa kaasujen tiivistyessä hiukkasten pinnalle ja kasvattaessa niitä. Tiivistyminen muistuttaa tässä määrin nukleaatiota, mutta tiivistymisessä ei synny uusia hiukkasia vaan tiivistyminen tapahtuu jo olemassa olevien ytimien ympärille. Kaasujen tiivistyminen hiukkasten pinnalle johtuu siitä, että kaasun tasapainohöyrinpaine hiukkasen pinnalla on eri kuin saman kaasun osapaine. Tämän vuoksi kaasu pyrkii tiivistymään hiukkasen pinnalle vähemmän energieettiseen tilaan. Tiivistyminen ja haihtuminen ovat jatkuvasti tapahtuvia kilpailevia prosesseja, ja kasvun tapahtuessa tiivistymällä tämä tarkoittaakin sitä, että tiivistyminen on haihtumista voimakkaampi prosessi, ei sitä että haihtumista ei tapahtuisi. Tiivistymisen ja haihtumisen suhdetta voidaan kuvata Kelvinin yhtälöllä (Thomson, William , 1871),

$$\ln(S) = \ln \frac{p}{p_{sat}} = \frac{2\gamma V_m}{rRT}, \quad (2)$$

missä p on kaasun osapaine kaarevalla pinnalla, p_{sat} kaasun tasapainohöyrinpaine tasopinnalla, γ nesteen pintajännitys, V_m nesteen moolitilavuus, r hiukkasen säde, R kaasuvakio ja T lämpötila. Tasapainotilanteessa paineiden suhde on 1 ja tiivistymistä ja haihtumista tapahtuu täsmälleen yhtä paljon. Kelvinin yhtälö kuvaa siis dynamiikkaa kaasun ja hiukkasen rajapinnassa. Kaasun tasapainohöyrinpaine hiukkasen pinnalla on eri hiukkasen pyöreän muodon vuoksi. Pienempien hiukkasten suuremman kaarevuuden vuoksi kaasujen haihtumisnopeus on suurempi. Pienemmille hiukkasille vaaditaan siis suurempi supersaturaatio tai muuten molekyylit pyrkivät haihtumaan hiukkasen pinnasta kaasufaasiin niin nopeasti ettei kasvua tapahdu.

Myös eri kemiallisten aineiden yhdistelmät muokkaavat liuoksen haihtuvuutta ja myös tämä on otettava huomioon tarkasteltaessa kondensaatiota ilmakehässä. Köhlerin yhtälö yhdistää Kelvinin yhtälöön Raoultin lain, joka toteaa kunkin kaasun tasapainohöyrinpaineen olevan suoraan verrannollinen sen mooliosuuteen ja kyseisen aineen höyrinpaineeseen puhtaana (Köhler, 1936). Köhlerin yhtälö voidaan esittää muodossa

$$\ln(S) = \ln \left(\frac{p_w(D_p)}{p^0} \right) = \frac{4M_w\sigma_w}{RT\rho_w D_p} - \frac{6n_s M_w}{\pi\rho_w D_p^3}, \quad (3)$$

missä p_w on pisaran höyrinpaine, p^0 on vastaava höyrinpaine tasaisella pinnalla, σ_w on

pisaran pintajännitys, ρ_w on puhtaan veden tiheys, n_s on liuenneen aineen ainemäärä, M_w on veden moolimassa, ja D_p on pilvipisaran halkaisija.

Köhlerin yhtälö kuvaa pilvipisaroiden muodostumista, joten sen pohjalta on kehitetty analoginen yhtälö kuvaamaan 1-3 nm hiukkasten aktivaatiota ja niiden kasvua orgaanisten höyryjen tiivistymisen kautta. Tätä yhtälöä kutsutaan nano-Köhler - teoriaksi (Kulmala et al., 2004b). Teorian avulla voidaan esittää tasapainotilan saturaatiosuhde muodossa

$$S_{org} = x_{org} a_{org} \exp\left(\frac{4\sigma_{org} m_{org}}{k_B T \rho_{org} d_p}\right), \quad (4)$$

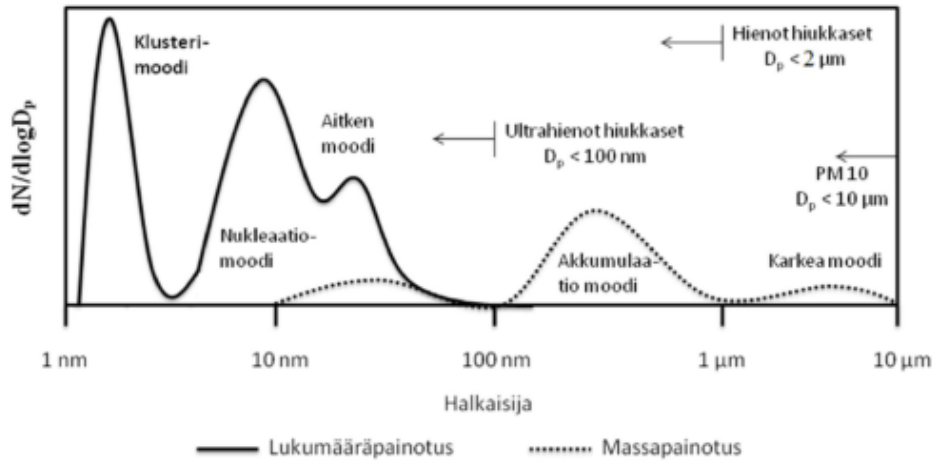
missä x_{org} on orgaanisen höyryn mooliosuus hiukkasfaasissa, a_{org} on aktivoitumiskerroin, σ_{org} on pintajännitys, m_{org} on molekyylin massa, ρ_{org} on nestefaasin tiheys, d_p klusterin halkaisin, k_B Boltzmannin vakio ja T lämpötila.

3.1.4 Aerosolien kokojakauma

Aerosolien kokojakauma ilmakehässä ei ole tasainen. Kokojakauma riippuu sekä paikasta että ajasta, ja se vaihtelee vuorokaudenajan sekä vuodenajan mukaan (Hinds, 1999). Yleisesti ottaen aerosolit voidaan jakaa moodeihin riippuen niiden koosta. Tyypillinen jakauma on esitetty Kuvassa 1. Kaasufaasin hiukkaset muodostavat jatkuvasti lyhytikäisiä klustereita, jotka muodostavat klusterimoodin. Suurin osa klustereista ei kuitenkaan kasva tästä suuremmiksi vaan ne hajoavat takaisin yksittäisiksi molekyyleiksi tai koaguloituvat suurempiin hiukkasiin. Klusterien keskimääräinen elinikä on hyvin lyhyt, mutta koska niitä muodostuu suuria määriä jatkuvasti, osa pääsee kasvamaan niin suuriksi, että ne stabiloituvat. Pienimmät stabiilit hiukkaset kuuluvat nukleaatiomoodiin, johon kuuluvat hiukkaset ovat halkaisijaltaan pienempiä kuin 25 nm. Nukleaatio-moodin hiukkaset syntyvät tyypillisesti nukleaation seurauksena höyrymolekyyleistä. Nukleaatiomoodin hiukkasten lukumääräkonsentraatio on yleensä suurin ja sen massakonsentraatio pienin niistä moodeista, joissa on stabiileja hiukkasia. Niiden elinaika on yleensä pieni, minuuteista tunteihin tai korkeintaan muutama päivä. Nukleaatiomoodin hiukkasten suurimmat nielut ovat koagulaatio suurempiin hiukkasiin tai toisiinsa sekä kasvu ulos moodista suurempiin moodeihin. (Seinfeld & Pandis, 2006) Niiden dynamiikkaa ohjaa pääsääntöisesti Brownin liike. Suuremmat, 25-100 nm hiukkaset kuuluvat Aitkenmoodiin. Aitken-moodin hiukkaset käyttäytyvät samalla tavoin kuin nukleaatio-moodin hiukkaset ja niiden nielut ovatkin samat ja niiden dynamiikkaa dominoi myös Brownin liike, tiivistyminen ja depositio. Aitken-moodin hiukkasia syntyy sekä primäärisesti päästöinä esimerkiksi polttoprosesseista ja sekundäärisesti kondensaation kautta nukleaatio-moodin hiukkasista

(Seinfeld & Pandis, 2006). Tästä suuremmat, halkaisijaltaan $0,1 \mu\text{m}$ — $1\mu\text{m}$ hiukkaset kuu-
luvat akkumulaatio-moodiin. Akkumulaatio-moodin hiukkasten suurimmat lähteet ovat kasvu
pienemmistä kokoluokista tiivistymällä. Lisäksi akkumulaatio-moodin hiukkasista noin puolet
emittoidaan primäärisesti esimerkiksi polttomoottoreiden palamisreaktioiden reaktiotuotteina
sekä teollisuuden päästöinä. (IPCC, 2013) Akkumulaatio-moodin hiukkaset toimivat myös pil-
vien tiivistymisytiminä ja ne vaikuttavat tällä tavalla pilviprosesseihin. Akkumulaatio-moodin
häviöt ovat pienet, sillä hiukkaset alkavat olla liian suuria koagulaatioon mutta toisaalta ne
eivät depositionkaan vuoksi poistu tehokkaasti. Tämän vuoksi ne voivatkin pysyä ilmakehässä
jopa useita viikkoja ennen poistumistaan, usein sateen mukana märkädeposition kautta. (Hinds,
1999) Tätä suuremmat hiukkaset lasketaan karkeaan moodiin. Karkean moodin hiukkaset py-
syvät tyypillisesti ilmakehässä vain jonkin aikaa, sillä ne vajoavat painovoiman vuoksi tyypil-
lisesti maan pinnalle. Näitä hiukkasia muodostuu pääasiassa primäärisesti, esimerkiksi hiekan
pölytessä aavikolla tuulessa, merestä nousevina suolakiteinä tai primäärisinä aerosoleina kasvil-
lisuudesta, esim. siitepölynä. Suurimmat aerosolihiukkaset voivat olla noin 100 nm - $2,5\mu\text{m}$, sillä
tätä suuremmat hiukkaset eivät pysy ilmakehässä riittävän pitkään jotta niitä voitaisiin pitää
hiukkasina, vaan ne vajoavat nopeasti painovoiman vuoksi maan pinnalle.

Aerosolien kokojakauma esitetään yleensä kahdella eri tavalla, jotka tuottavat huomatta-
van erinäköiset jakaumat. Lukumääräkokojakaumassa voidaan nähdä tyypillisesti klusteri-,
nukleaatio- ja Aitken-moodit, ja akkumulaatiomoodi. klusterimoodi dominoi tavallisesti lu-
kumääräpitoisuutta. Massajakauma näyttää täysin päinvastaiselta, sillä lukumäärällisesti
pienemmät akkumulaatiomoodi ja karkea moodi dominoivat massajakaumaa. Kuvassa 1 on
esimerkki tyypillisistä ilmakehän aerosolien massa- ja lukumääräjakaumista.



Kuva 1: Aerosolien tyypilliset massa-, ja lukumääräjakaumat ilmakehässä. Ilmakehän massajakaumaa dominoivat akkumulaatiomoodin hiukkaset ja karkeat hiukkaset, kun taas lukumääräjakaumaa dominoivat klusteri-, nukleaatio-, Aitken- ja akkumulaatiomoodin hiukkaset. (Hinds, 1999, muokattu; Kulmala, In Prep.)

4 Materiaalit ja metodit

4.1 Mittaukset

Tässä tutkielmassa kerätty data on kerätty vuosien 2014-2016 aikana SMEAR II (Station for Measurement of Ecosystem-Atmosphere Relations (Hari & Kulmala, 2005)) -asemalla. Tarkemmat ajankohdat joilta mittausdataa oli käytettävissä on esitetty Taulukossa 1. SMEAR II on jatkuvatoiminen mittausasema, jonka laitteet mittaavat ilmakehän ominaisuuksia ympärivuorokautisesti jo vuodesta 1995. Asema sijaitsee Hyytiälässä (61°51'0"N, 24°17'0"E, 181 m merenpinnan yläpuolella), Etelä-Suomessa Pirkanmaalla. Asemaa ympäröi 66-vuotias (vuonna 2018) havumetsä, erityisesti pohjoisessa ja koillisessa. Lähin asutuskeskus on Korkeakosken kylä noin 7 kilometrin päässä, ja lähimmät suurimmat kaupungit ovat Tampere lounaassa noin 60 kilometrin päässä (228 173 asukasta 31.12.2016) sekä Jyväskylä noin 100 kilometriä koilliseen (138 780 asukasta 31.12.2016). Hyytiälä luokitellaan maaseudun taustamittauspaikaksi, koska sen lähellä ei ole suuria kaupunkia, minkä vuoksi antropogeenisistä lähteistä tulevien hiukkasten pitoisuudet ovat Hyytiälässä tyypillisesti pienet. SMEAR II-asemalla mitataan jatkuvatoimisesti useita meteorologisia suureita kuten lämpötilaa, ilman suhteellista kosteutta, auringon säteilynvoimakkuutta, tuulen nopeutta sekä suuntaa, sekä

Taulukko 1: Eri lähteistä saatujen aikasarjojen tarkat mittausjaksot.

Datan lähde	Aikajakso
PSM	6.4.2014 - 30.5.2014, 7.5.2015 - 5.7.-2016
CI-APi-ToF	6.4.2014 - 30.6.2014, 8.9.2014-25.11.2014, 1.4.2015-30.6.2015, 24.3.2016-5.7.2016
NAIS	7.4.2014 - 31.12.2016
Meteorologiset suureet	1.1.2014 - 31.12.2016

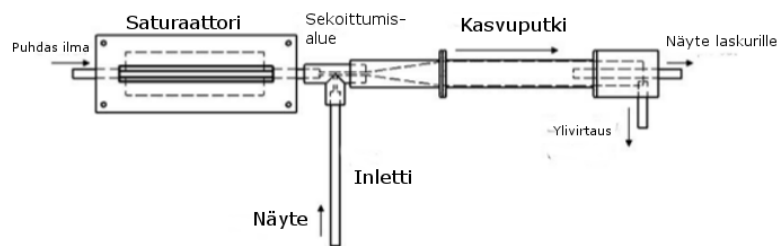
sademäärää. Aerosolien kokojakaamaa mitataan jatkuvatoimisesti pienimmistä halkaisijaltaan 1-3 nm hiukkasista aina mikrometrin kokoluokkaan asti. Ilmakehän höyryjen pitoisuuksia ja aerosolien kemiallista identiteettiä mitataan massaspektrometreillä. Asemalla mitataan myös useita ilmakehän kaasuja kuten hiilidioksidia (CO_2), hiilimonoksidia (CO), vesihöyryä (H_2O), rikkidioksidia (SO_2), typen oksideja (NO_x), otsonia (O_3) sekä niiden voita ilmakehässä. Tämän lisäksi asemalla mitataan kattavasti erilaisia biosfäärin suureita kuten maaperän lämpötilaa, vesipitoisuutta ja lämpövuota.

4.2 Particle Size Magnifier

Particle Size Magnifier, eli PSM, on toiminnaltaan kondensaatiohiukkaslaskuri (Condensation Particle Counter, CPC (McMurry, 2000)). Tässä tutkimuksessa käytettiin Airmodus A10-mallia (Vanhanen et al., 2011).

4.2.1 PSM:n rakenne

Kaavio PSM:n pääkomponenteista on Kuvassa 2.



Kuva 2: PSM:n pääkomponentit esitettynä kaaviokuvana. Kaaviossa ei ole esitetty hiukkaslaskuria, johon näyte johdetaan kasvuputkesta. (Vanhanen, 2011, muokattu)

Puhdasta ilmaa tuodaan laitteeseen vasemmalta ja se tuodaan saturaattoriin, jossa ilma saturoidaan käytettävällä kasvattavalla fluidilla, tässä tapauksessa dietyleeniglykolilla (DEG) (Vanhanen et al., 2011). Kelvinin yhtälön perusteella hiukkasten kasvattamiseen käytettävällä fluidilla on oltava suuri pintajännitys ja pieni höyrynpaine. Tällä tavalla voidaan välttää kasvatavan fluidin homogeeninen homomolekyläärinen nukleaatio vaadittavilla supersaturaatiotasolla ja kasvattaa vain laitteeseen tulevia aerosoleja heterogeenisen nukleaation kautta. Tutkimusten perusteella parhaita kandidaatteja tähän ovat dietyleeniglykoli ja oleiinihappo (Iida et al., 2009). Saturaattori on alumiinikotelossa oleva ruostumattomasta teräksestä sintraamalla valmistettu putki, johon johdetaan DEG:tä täyttöpullosta. Saturaattoria pystytään myös lämmittämään haluttuun lämpötilaan, jonka avulla DEG:n absoluuttista määrää kaasufaasissa saadaan kasvatettua. Sintratun putken huokosten koko on valittu niin, että DEG ei pääse putkeen nestemäisenä vaan ainoastaan kaasuna. Sintrauksen ansiosta DEG täyttää saturaattoriputken täysin hydrostaattisen paineen avulla. Tämä vähentää energiankulutusta sillä erillisiä pumppuja kasvatavan fluidin pumppaamiseen ei tarvita. DEG:n saturaatiosuhteen voidaan olettaa olevan käytännössä yksi putkessa (Vanhanen et al., 2011).

Supersaturaatio syntyy nyt kun lämmitettyä DEG:llä saturoitua höyryä sekoitetaan viileään näyteilmaan (sample flow) joka tuodaan tuloaukosta laitteeseen. Sekoitusalue on valmistettu antistaattisesta muovista, jonka tarkoituksena on estää ionien menetys sekoituskammiossa (Vanhanen et al., 2011). Lisäksi muovin heikko lämmönjohtavuus estää lämmönvaihtoa lämpimän saturaattorin ja viileän inletin välillä. Kasvusektio (growth section) on putki, jonka alussa on kartiomainen osuus, jonka aikana putken halkaisija kasvaa. Loput kasvusektiosta on tavallista putkea. Tässä osassa hiukkaset kasvavat noin 90 nm kokoon (Vanhanen et al., 2011). Kasvusektiosta aerosolit johdetaan putkella tavalliselle CPC:lle. Hiukkaslaskurina voidaan periaatteessa käyttää mitä tahansa hiukkaslaskuria, joka kasvattaa hiukkaset optisesti havaittaviksi. Yleensä nämä CPC:t käyttävät butanolia kasvattavana fluidina. Kaupallisessa PSM:ssä (Airmodus A10) hiukkaslaskuri on integroitu PSM:ään. Hiukkaset lasketaan optisesti siten, että hiukkasen kulkiessa laserin editse se havaitaan ja lasketaan siitä siroavan valon avulla. Lisäksi jotkin hiukkaslaskurit käyttävät suuren tarkkuuden kameroita ja tietokoneohjelmia hiukkasten laskemiseen. (Park, Oh, & Park, 2011)

Inletistä tulevaa massavirtausta kontrolloidaan tyypillisesti massavirtasäätimillä, joilla kontrolloidaan saturaattorivirtausta sekä ohivirtausta. Näiden erotus on inletin massavirtaus. Sekoitusosassa virtauksen oletetaan olevan turbulenti ja lämmönjohtumista ei tarvitse huomioida. PSM:n lämpötiloja mitataan sekä inletistä, saturaattorista, sekä kasvusektiosta termistoreiden

avulla (BetaTherm 1K2A1B). Saturaattorin, inletin ja kasvusektion lämpötilaa pystytään myös säätämään. Saturaattorin lämpötilaa kontrolloidaan lämpövastuksilla ja PID-säätimellä, inlettiä ja kasvusektiota Peltier-elementeillä ja PID-säätimellä. PID-säädin säätää haluttua suuretta vertaamalla mitatun arvon ja halutun arvon välistä eroa eli säätövirhettä ja korjaa säädettävää suuretta sen mukaan. Saturaattori pyritään pitämään yli 80 °C ja kasvusektio jäädytettynä alle 3 °C. Näitä asetuksia muuttamalla voidaan säätää PSM:n supersaturaatiota ja tätä kautta suoraan havaitsemistehokkuutta eri kokoluokilla. (Vanhanen et al., 2011)

4.2.2 PSM:n toiminta

PSM:n toiminta on kolmivaiheinen. Ensin aerosolit tuodaan supersaturoituun höyryyn, jolloin höyry kasvattaa hiukkasia tiivistymällä niiden pinnalle. Kun hiukkaset ovat kasvaneet riittävän suuriksi, ne voidaan havaita optisesti ja laskea (Stolzenburg & McMurry, 1991). Hiukkasten kasvattaminen optisesti havaittavaan kokoon riippuu supersaturaation tasosta. Saturaatiotaso määritellään kaavan 1 avulla. Supersaturaatio voidaan saavuttaa ainakin kolmella eri tavalla: adiabaattisella laajenemisella (Metnieks & Pollak, 1959), kuumentamisella ja jäädyttämällä (Sem, 2002), tai sekoittamalla kylmää ja kuumaa saturoitunutta höyryä (Mavliev, 2002). PSM:ssä supersaturaatio saavutetaan sekoittamalla kylmää ja kuumaa höyryä keskenään. Jos oletetaan, että sekoittuminen on nopeaa ja adiabaattista, voidaan määritellä sekoittuneen kaasun lämpötila ja höyryn määrä kaasussa (Vanhanen et al., 2011)

$$T_{mix} = \frac{C_{sat}T_{sat}Q_{sat} + C_aT_aQ_a}{C_{mix}Q_{mix}} \quad (5)$$

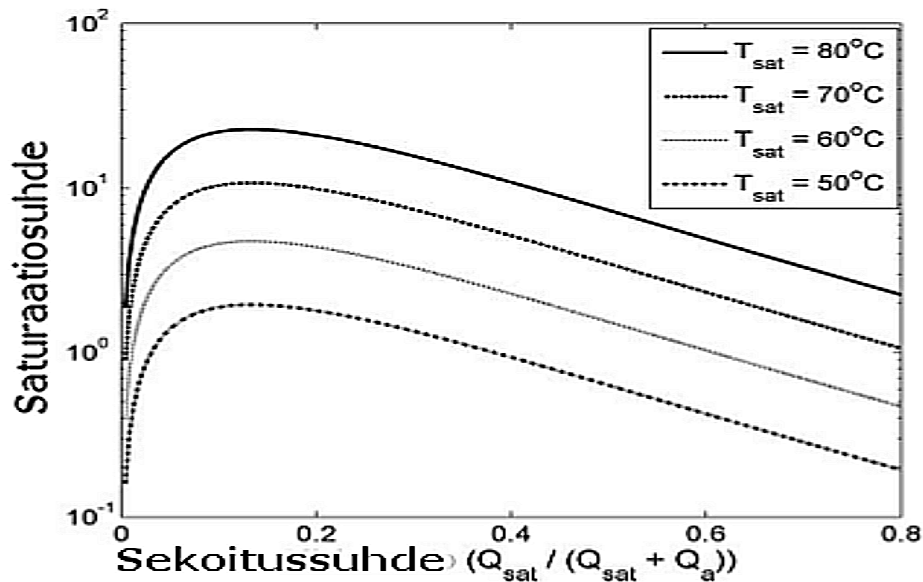
$$H_{mix} = \frac{Q_{sat}H_{sat}}{Q_{mix}}, \quad (6)$$

missä C on lämpökapasiteetti, Q on virtausnopeus, H on höyrypitoisuus, ja alaindeksit sat , a ja mix tarkoittavat saturoitunutta kuumaa höyryä, viileää aerosoleja sisältävää kaasua ja sekoitunutta kaasuseosta. Lisäksi höyrypitoisuus voidaan esittää höyrypaineen ja moolimassojen avulla.

$$H_0 = \frac{M_{DEG}}{M_{air}} \frac{p_{DEG}}{p_{atm} - p_{DEG}}, \quad (7)$$

missä M on moolimassa ja alaindeksit DEG , air ja atm viittaavat DEG:iin, ilmaan ja ilmakehään. DEG:ia käytetään PSM:ssä kasvattavana fluidina (Vanhanen et al., 2011).

Höyrypitoisuus ja lämpötila vaikuttavat molemmat supersaturaatioon. Tämä vaikutus ei kuitenkaan ole lineaarinen. Sekoitussuhteeksi määritellään $Q_{sat}/(Q_{sat} + Q_a)$, eli saturaatiovirtaus jaettuna kokonaisvirtauksella. Kuvassa 3 esitetään saturaatiosuhteen muutos sekoitussuhteen funktiona eri saturaatiohöyryn lämpötiloilla laskettuna yhtälöiden 1, 5 ja 6 avulla. Viileän aerosolipitoisen höyryn lämpötila pidetään vakiona. Saturaattorin lämpötilan laskeminen laskee saturaatiosuhdetta, koska silloin kylmän ja kuuman kaasun lämpötilaero on pienempi. Sekoitussuhteen vaikutus saturaatiosuhteeseen on monimutkaisempi. Sekoitussuhteen noustessa saturaatiosuhde nousee ensin jyrkästi, jonka jälkeen saturaatiosuhde alkaa laskea sekoitussuhteen noustessa yli 0.15 (Vanhanen et al., 2011). Lämpötilaa ja sekoitussuhdetta säätämällä voidaan siis vaikuttaa saavutettavaan supersaturaatioon ja tätä kautta aktivoitavien hiukkasten kokoon.



Kuva 3: Saturaatiosuhde sekoitussuhteen funktiona eri saturaattorin lämpötiloissa. (Vanhanen et al., 2011)

Mentäessä pieniin kokoluokkiin Kelvinin yhtälö ei enää riitä kuvaamaan aerosolien välisiä vuorovaikutuksia vaan on otettava huomioon heterogeeninen nukleatioteoria, erityisesti mentäessä alle 10 nm hiukkasiin, joita myös PSM havaitsee. Heterogeenistä nukleatioteoriaa tukevat myös mittaustulokset (Winkler et al., 2008), joten sitä on käytettävä arvioimaan aktiivoinnin alarajaa pienissä kokoluokissa. Kemialliset ominaisuudet vaikuttavat myös hiukkasten aktivointitodennäköisyyteen PSM:ssä. Laboratoriomittausten perusteella voidaan arvioida että samalla supersaturaatiolla on mahdollista aktivoida 0.5 nm pienempiä inorgaanisia hiukkasia

verrattuna orgaanisiin hiukkasiin (Kangasluoma et al., 2014). Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että DEG, joka on polaarinen yhdiste, reagoi helpommin poolisten epäorgaanisten yhdisteiden kanssa kun taas orgaaniset yhdisteet ovat tyypillisesti poolittomia. (Kangasluoma et al., 2016a) Tämän lisäksi varautuneet hiukkaset voivat aktivoitua ionien kautta. Alaraja jossa 50% hiukkasista havaitaan laskee noin 0-0.50 nm kun käytetään varattuja hiukkasia neutraalien hiukkasien sijaan (Kangasluoma et al., 2016a).

4.2.3 PSM:n kalibrointi

Ennen käyttöä PSM on kalibroitava. Tämä tehdään samankaltaisella laitteistolla kuin Kangasluoma et al. (2013) käyttäen liikkuvuusstandardeja differentiaalimobilettianalysointorin (DMA) kalibrointiin (Ude & de la Mora, 2005). PSM kytketään rinnan elektrometrin kanssa mittaamaan hiukkaslähteestä tulevia hiukkasia. Ennen kuin hiukkaset tuodaan mitattavaksi elektrometrille ja PSM:lle, ohjataan hiukkaset DMA:n läpi. DMA:n avulla valitaan hiukkasia tietyltä liikkuvuusväliltä.

Liikkuvuusstandardit ovat varattuja molekyyliä, joilla on tunnettu sähköinen liikkuvuus. DMA on ensin kalibroitava, jotta PSM voidaan kalibroida. On tärkeää pystyä tarkasti valitsemaan oikean kokoisia hiukkasia, jotta PSM:n havaintotehokkuus voidaan määrittää eri kokoluokille. DMA kalibroidaan käyttäen esimerkiksi tetraheptyyliammoniumbromidia (THAB). Myös muita suoloja voidaan käyttää (Ude & de la Mora, 2005) Tärkeintä on, että suolan monomeerit ja dimeerit muodostavat selkeät ja riittävän terävät piikit kuten kuvassa 4, jolloin DMA:n jännite ja tunnettu sähköinen liikkuvuus voidaan liittää toisiinsa. Monomeeri on kemiallinen rakenne, joka koostuu yhdestä rakenteesta, esim. yksi molekyyli, ja dimeeri on kaksi kertaa toistuva kemiallinen rakenne, esim. kaksi toisiinsa liittyntä samaa molekyyliä. Monomeerien ja dimeerien liikkuvuuden suhteen avulla voidaan suoraan tarkistaa että näyte on sitä mitä pitäisi. Liikkuvuudesta voidaan vielä johtaa hiukkasen liikkuvuushalkaisija. Liikkuvuushalkaisija voidaan määrittää seuraavan kaavan avulla (Seinfeld & Pandis, 2006):

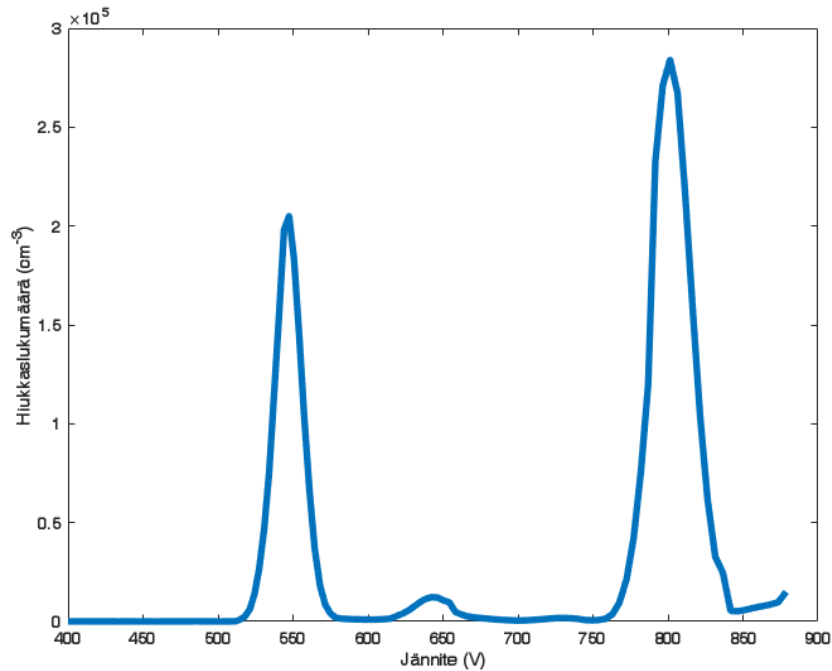
$$Z_p = \frac{neC_c(d_p)}{3\pi\eta d_p}, \quad (8)$$

missä η on väliaineen viskositeetti, e on alkeisvaraus, n on varauksen määrä ja C_c on Cunninghamin korjauskerroin. Jos liikkuvuudet ja muut muuttujat tunnetaan, voidaan liikkuvuushalkaisija laskea kaavasta joko numeerisesti tai esim. taulukoimalla liikkuvuuksia eri liikkuvuushalkaisijoiden arvoille. Kaava ei ratkea analyttisesti, sillä Cunninghamin korjauskerroin riippuu myös liikkuvuushalkaisijasta. Liikkuvuushalkaisija ei ole sama asia kuin hiukkasen fyysinen halkaisija,

sillä esimerkiksi varaus ja hiukkasen muoto vaikuttavat liikkuvuuteen. Lisäksi liikkuvuushalkaisija olettaa hiukkasen pallomaiseksi, mikä ei pidä paikkaansa kaikilla hiukkasilla (Seinfeld & Pandis, 2006). Erityisesti on huomioitava agglomeraatit, jotka muodostavat ketjumaisia rakenteita jolloin fyysinen halkaisija on vaikeasti määritettävissä.

Suolat saatiin aerosoleiksi elektrospray-tekniikan avulla (Ude & de la Mora, 2005). Metanoliin liuotetut herkästi höyrystyvät orgaaniset suolat laitettiin suljettuun astiaan jossa oli kapillaari-neula. Neulan toinen pää oli elektrospray-kammiossa. Näyte työnnettiin paineen avulla astiasta elektrospray-kammioon, jossa Coulombin potentiaali hajotti kammioon syntyneen pisaran. Paine saatiin aikaan käsin työnnettävällä ruiskulla. Jännitettä täytyy olla ainakin muutaman kilovoltin verran jotta pisara irtoaa neulan kärjestä sähkökentän ansiosta. Kun liuotin alkaa haihtua pisarasta, ylittää pisaran varaus/tilavuus-suhde Rayleigh:n rajan ja pisara hajoaa (Ude & de la Mora, 2005). Elektrospray-kammioon tuodaan lisäksi virtaus, joka kuljettaa syntyneet aerosolit DMA:lle. DMA:lla skannataan haluttu jänniteväli, jolla mitattavat hiukkaskoot ovat. Elektrometri mittaa hiukkaslukumäärät. Skannaamalla jännitevälin yli nähdään suolan monomeerit ja dimeerit tietyillä jännitteen arvoilla. Esimerkki DMA:n kalibroinnista THAB:lla on kuvassa 4. Tämän avulla pystytään vastaavasti ratkaisemaan mitä liikkuvuushalkaisijaa mikäkin jännitteen arvo vastaa.

Kun DMA on kalibroitu, voidaan PSM kalibroida. PSM:n kalibroinnin tarkoitus on määrittää laitteen havaintotehokkuus eri kokoluokissa. PSM kalibroidaan tekemällä mittauksia rinnan elektrometrin kanssa. Kalibroitavia hiukkasia tuotetaan kuumentamalla metallilankaa, yleensä volframi-lankaa, jolloin syntyy volframitrioksidia. Virtauksen jäähtyessä molekyylit nukleoituivat erikokoisiksi aerosolihiuksiksi. Hiukkaset johdetaan virtauksen mukana DMA:lle, josta valitaan tietty halkaisija. DMA:sta läpi tuleva virtaus jaetaan vielä kahtia PSM:lle ja elektrometrille. Jos vaikuttaa siltä, että kalibroinnissa käytettävä lanka ei tuota riittävästi hiukkasia, hiukkasmäärää voidaan kasvattaa laittamalla DMA:n eteen neutraloija, jonka avulla hiukkaset saadaan tunnettuun varausjakaumaan. Tällöin myös osa neutraaleista hiukkasista saadaan varattua ja niitä voidaan käyttää kalibroinnissa. Kalibroinnissa hiukkasvirtauksesta valitaan eri liikkuvuusalueita DMA:lle syötettävää jännitettä muuttamalla. Elektrometrin oletetaan havaitsevan kaikki hiukkaset jotka sille tulevassa virtauksessa on, joten vertaamalla PSM:n ja elektrometrin mittauksia voidaan määrittää PSM:n havaintotehokkuus kullakin hiukkaskoolla. Tämä tieto on tärkeää mittauksen jälkeisessä data-analyysissä, sillä sen avulla voidaan laskea eri kokoisten hiukkasten todelliset pitoisuudet kullakin välillä.



Kuva 4: Esimerkki DMA:n kalibroinnista THAB liikkuvuusstandardeilla. Skannatulla jännitevälillä nähdään selvästi THAB monomeeri- ja dimeeripiikit, joiden avulla DMA saadaan kalibroitua.

4.2.4 Mittaaminen

PSM mittaa jatkuvatoimisesti siihen syötettyä ilmaa neljän minuutin mittausykyssä. Mittausykylin aikana saturaattorin tilavuusvirtaus nousee 0,1 litrasta minuutissa 1 litraan minuutissa ja laskee takaisin 0,1 litraan minuutissa. Tämä tehdään sen vuoksi, että saturoituneen kaasun ja näytteen kaasun sekoitussuhdetta muuttamalla voidaan säätää PSM:n supersaturaatiotasoa. Supersaturaatiota voidaan säätää myös saturaattorin ja inletin lämpötilaa säätämällä, mutta lämpötilan säätäminen on huomattavan paljon hitaampaa kuin sekoitussuhteen muuttaminen. Saturaatiosuhteen kasvaessa yhä pienemmät hiukkaset aktivoituvat ja kasvavat. Tällä tavalla skannaamalla eri tilavuusvirtauksilla voidaan määrittää aerosolien kokojakauma näytteessä. Tietyin väliajoin mitataan PSM:n tausta, jolloin laite mittaa pelkästään puhdasta ilmaa ja laitteesta itsestään johtuvaa taustaa joka syntyy kun DEG nukleoituu homogeenisesti laitteen sisällä. Tämä on tarpeellista laitteen aiheuttaman virheen eliminoimiseksi data-analyyseissä.

4.3 PSM:n datainversio

Datainversio on metodi, jonka avulla voidaan määrittää mitatuista suureista halutut suureet ja ominaisuudet. Inversiota joudutaan tyypillisesti käyttämään lähes aina suoritettaessa jonkinlaisia mittauksia, sillä useimmiten ei pystytä suoraan mittamaan haluttua suuretta. Sen sijaan mitataan jotain toista suuretta joka voidaan liittää haluttuun suureeseen. Tämän jälkeen haluttu suure määritetään laskennallisesti mitatusta signaalista datainversion avulla. Datainversio-ongelma voidaan esittää muodossa

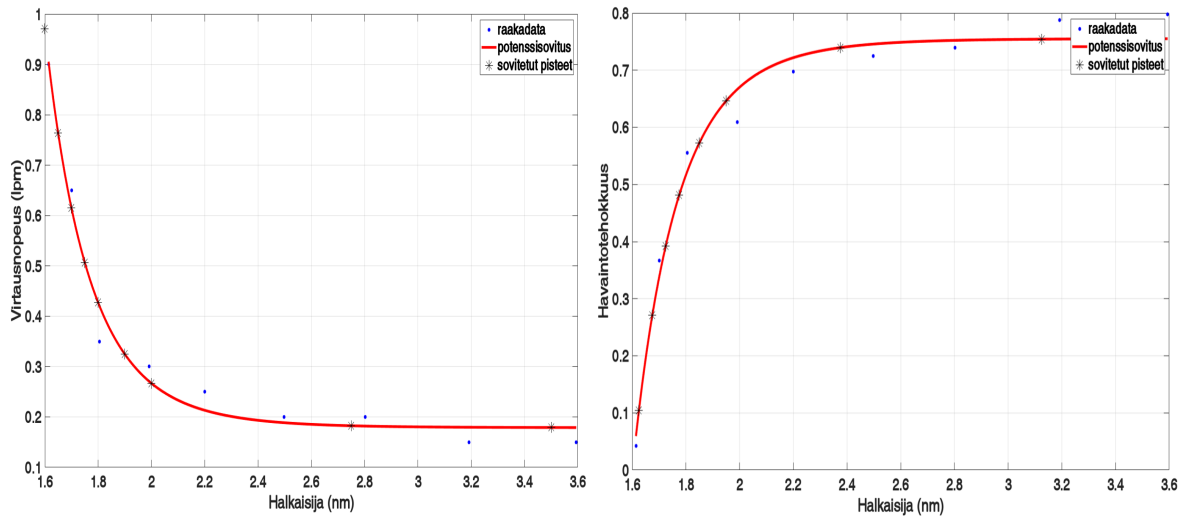
$$C_{mit} = \int K * C_{tosi} \quad (9)$$

,missä C_{mit} on mitattu signaali, K on kernelfunktio ja C_{tosi} on suure jota halutaan mitata. Kernelfunktio sisältää riippuvuudet mitatun signaalin ja todellisen suureen välillä. Inversio-ongelma voidaan ratkaista esimerkiksi pienimmän neliösumman inversiomenetelmällä.

PSM:n datainversion tarkoituksena on määrittää PSM:n mittaamasta pitoisuudesta ilma-kehän 1-3 nm kokoisten aerosolien hetkellinen pitoisuus ja kokojakauma kullakin ajan hetkellä. Inversion ensimmäinen askel on taustan poisto. Vuoden 2014 mittauksissa PSM ei vielä suorittanut automaattista taustanmittausta säännöllisin väliajoin. Tämän vuoksi taustanmittaukset tehtiin satunnaisesti ja taustan poisto täytyi tehdä käsin mittausjaksolle. Tämä tarkoittaa käytännössä sitä, että taustan oletettiin olevan vakio mittauspäivänä koska mittauspäivänä oli tyypillisesti vain yksi taustanmittaus. Mittauspisteistä vähennettiin siis yhden päivän aikana vakioarvo, joka oli taustamittauksen mediaani. Vuosien 2015 ja 2016 mittauksissa taustanmittaus oli automatisoitu ja inversiossa taustanmittaus ekstrapoloitiin taustanmittauksesta aina seuraavan taustanmittauksen alkuun, ja tämä ekstrapoloitu taustadata poistettiin sen jälkeen jokaisesta pisteestä.

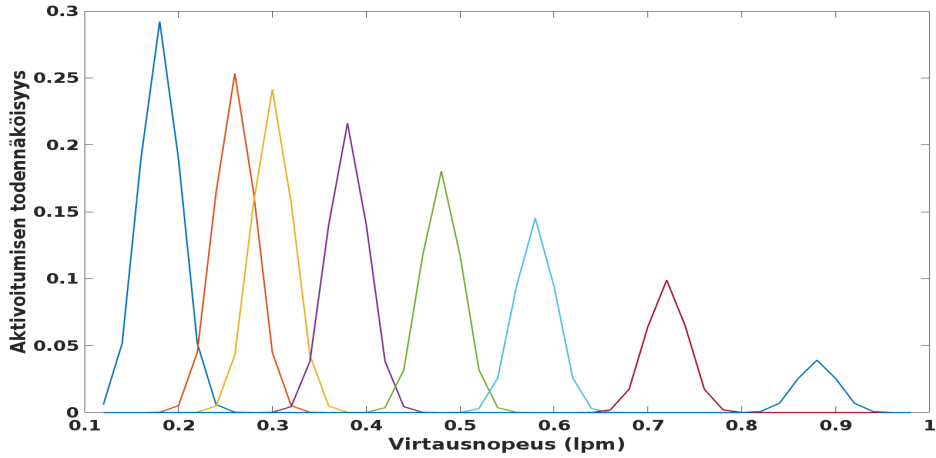
Kun tausta on poistettu, jaetaan mittausväli joko tilavuusvirtauksen tai hiukkasen halkaisijan perusteella haluttuihin kokoväleihin. Kalibroinnista saatujen tietojen perusteella interpoloidaan kullekin kokovälille havaintokerroin, joka korjaa signaalia PSM:n havaintotehokkuuden perusteella. Kokoluokat valitaan siten, että kokovälit ovat pienempiä PSM:n havaintotehokkuuden muuttuessa halkaisijan funktiona jyrkemmin. Havaintotehokkuus muuttuu jyrkimmin pienillä hiukkasen halkaisijan arvoilla. Kalibroitidataan sovitettu käyrä ja valittuja halkaisijoita vastaavat virtausnopeudet on esitetty Kuvassa 5.

PSM:n signaali keskiarvoistetaan mittaussyklin eli 4 minuutin aikaväleissä siten, että nousevan ja laskevan skannauksen aikana mitatut pisteet samalla virtausnopeudella keskiarvoistetaan. Tämä tehdään 0.02 litraa per minuutti (lpm) resoluutiolla. Sitten PSM:n mittaama kon-



Kuva 5: PSM:n halkaisija ja halkaisijaa vastaava virtausnopeus sekä halkaisijaa vastaava havaintotehokkuus.

sentraatio eri virtausnopeuksilla lasketaan lähtien pienimmästä virtausnopeudesta ja laskemalla seuraavaa virtausnopeutta vastaava hiukkaspitoisuus vähentämällä siitä yhden askeleen pienemmällä arvolla mitattu kokonaissignaali. Tämän jälkeen hiukkaskonsentraatiot voidaan invertoida käyttäen Gaussilaista inversiomenetelmää (Lehtipalo et al., 2014). Valittuihin kokoväleihin sovitetaan normaalijakauma, jolla pyritään arvioimaan todennäköisyyttä jolla hiukkaset aktivoituvat valitulla virtausnopeudella. Normaalijakauman huippu on aina kokovälin keskellä. Täten kokovälin kokonaissentraatio on mitattujen konsentraatioiden summa kerrottuna normaalijakaumasta saaduilla kertomilla. Analyysissä käytettiin kahdeksaa kokoväliä, joita vastaavat Gaussin käyrät on esitetty Kuvassa 6.



Kuva 6: PSM-dataan tehty Gaussiset sovitukset. Seitsemän kokoluokkaa valittiin siten, että ne peittävät koko virtausvälin hyvin ja kuitenkin siten että sovitukset eivät mene liikaa toistensa päälle.

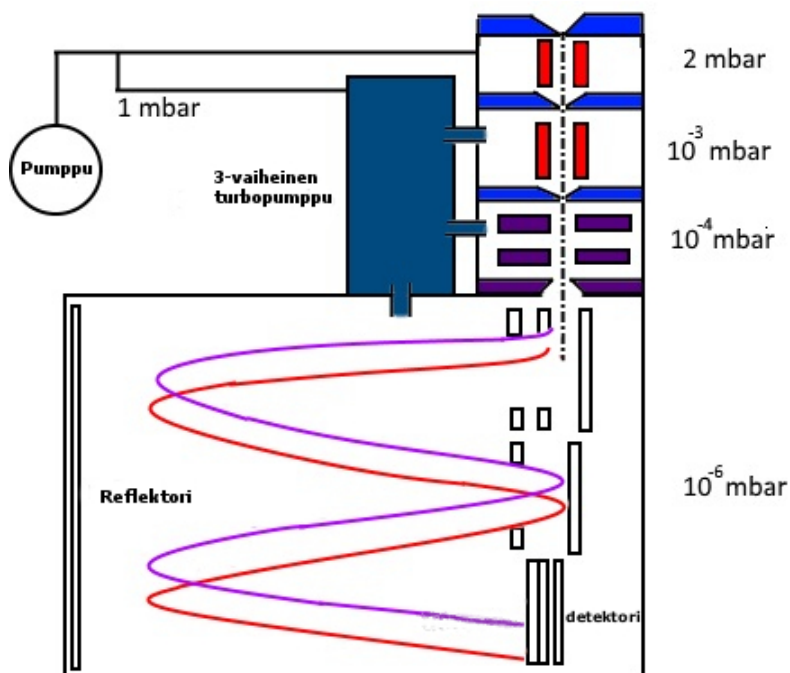
Kuvaajien korkeudessa ja leveydessä on pyritty ottamaan huomioon PSM:n havaintotehokkuus. Kokovälien todellinen konsentraatio voidaan nyt määrittää matriisi-inversiolla käyttäen kaavaa

$$C_{\text{meas}}(f_{\text{sat}}) = \int_0^{\infty} P(d_p)C_{\text{true}}(d_p)dd_p = \sum K(f_{\text{sat}})C_{\text{true}}(d_p), \quad (10)$$

missä C_{meas} on mitattu konsentraatio tietyllä saturaattorin virtausnopeudella (f_{sat}), P on todennäköisyys että tietyn kokoinen hiukkanen d_p valitulla saturaattorin virtausnopeudella, C_{true} on tietynkokoisten hiukkasten todellinen konsentraatio ilmakehässä ja K on sovitettu kernel eli tässä tapauksessa sovitettu Gaussin normaalijakauma (Lehtipalo et al., 2014). Vuoden 2014 datalle suoritettiin lisäksi diffuusiokorjaus, jossa korjattiin invertoituja pitoisuuksia ottamalla huomioon PSM:n putkien pintoihin diffusoituneet hiukkaset. Vuosina 2015 ja 2016 diffusiohäviöiden oletettiin olevan niin pieniä että diffuusiokorjausta ei tarvittu. Tämä johtui siitä, että PSM:ään tuloaukkoon lisättiin ns. core sampling probe, jonka avulla näyte saatiin keskitettyä putken keskelle, pois reunoista joissa diffusiohäviöt ovat suurimmat. (Kangasluoma et al., 2016b) Viimeisenä data keskiarvoistettiin kymmenen minuutin aikaresoluutioon.

4.4 CI-APi-ToF

Chemical Ionization - Atmospheric Pressure interface - Time of Flight mass spectrometer (CI-APi-ToF), on jatkuvatoiminen massaspektrometri, jolla voidaan mitata ilmakehän kaasujen pitoisuuksia (Jokinen et al., 2012). CI-APi-ToF mahdollistaa neutraalien molekyylien ja molekyyliklusterien kemiallisen koostumuksen mittaamisen ionisoimalla näytteen inletissä ennen sen syöttöä massaspektrometriin.



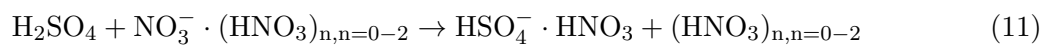
Kuva 7: CI-APi-ToF:n runko esitettynä ilman CI-inlettiä Junninen et al., (2010) pohjalta kuvattuna.

CI-APi-ToF koostuu kolmesta osasta; kemiallisesti ionisoivasta inletistä (Chemical Ionization- inlet, CI), tyhjiöpumppujärjestelmästä (Atmospheric Pressure interface, APi) ja lentoajan analysaattorista (Time-of-Flight, ToF). Laitteen rakenne ilman inlettiä on esitetty Kuvassa 7.

CI-inletin rakenne on verrattain yksinkertainen. Tuloaukko on ruostumattomasta teräksestä valmistettu halkaisijaltaan 1,9 cm paksu putki, jonka läpi näyte, kenttäoloissa tyypillisesti ilma, viedään läpi tilavuusvirtauksella 10 lpm (Jokinen et al., 2012). Tuloaukossa kulkee näytteen ympärillä suojavirtaus, jossa on typpihappoa sekoitettuna puhtaaseen ilmaan. Suojavirtauksessa typpihappo ionisoidaan alfasäteilyn avulla, joka saadaan radioaktiivisesta 10 MBq Amerikium-

241-lähteestä. Tämä muodostaa nitraatti-ioneja, joita käytetään näytteen ionisointiin. Suojavirtauksen tilavuusvirtaus on 20 lpm, ja se yhdistetään näytevirtaukseen inletin reaktioputkessa. Reaktioputkessa on sähkökenttä, joka ohjaa nitraatti-ionit näytteeseen, jossa se ionisoi näytteen molekyylit. Vuorovaikutusaika näytteen ja nitraatti-ionien välillä on noin 200 millisekuntia. Tämän jälkeen virtaus ohjataan kohti tyhjiökammioita ja massaspektrometriä. (Jokinen et al., 2012)

Kaasumolekyylien ionisointi saadaan aikaan protoninsiirtoreaktiolla (Chemical Ionisation) (Jokinen et al., 2012). Nitraatti-ioni tai sen klusteri ($\text{NO}_3^- \cdot (\text{HNO}_3)_n$) törmää esimerkiksi rikkihappomolekyylisiin ja muodostaa bisulfaatti-ioni - typpihappoklusterin:



Tässä reaktiossa protoni siirtyy klusterissa eri paikkaan, eli käytännöllisesti katsoen vety-ydin siirtyy rikkihaposta nitraatti-ionille, josta tulee typpihappoa. Protoninsiirtoreaktio on kuitenkin mahdollinen ainoastaan silloin, jos vastaanottavan ionin protoniaffiniteetti on suurempi kuin sen menettävän ionin protoniaffiniteetti. Typpihapon protoniaffiniteetti on suurempi kuin esimerkiksi rikkihapon, joka on yksi eniten tutkituista ilmakehän kaasuista hiukkasmuodostukseen liittyen, mutta suurinta osaa ilmakehän kaasuista ei ole mahdollista varata näin.

Näyte kulkee kolmen tyhjiökammion läpi, joten näytteen paine laskee vaiheittaisesti. Ensimmäinen ja toinen kammio sisältävät kumpikin kvadrupoli-ioniohjaimen, joilla ioneja ohjataan kammioiden läpi. Kolmannessa kammiossa on ionilinssi, joka kohdentaa ionit tarkasti ToF-kammion alkuun. Ensimmäinen tyhjiökammio pumpataan 2 millibarin (mbar) paineeseen scroll- eli kierukkapumpulla, jota käytetään taustapumpuna turbopumpulle, joka pumppaa muita kammioita. Toinen kammio pumpataan 10^{-3} mbar paineeseen ja viimeinen kammio on 10^{-4} mbar paineessa. ToF-kammio pumpataan 10^{-6} mbar paineeseen. Tilavuusvirtaus tyhjiökammioihin on noin 0,8 lpm, jota säätelee 300 μm :n kriittinen aukko (Junninen et al., 2010). Tyhjiö on lentoaikaan perustuvassa massaspektrometriassa välttämätön, sillä normaalissa ilmanpaineessa kaasun määrä olisi niin suuri, että lentävän ionin lentoradan dynamiikkaa dominoisivat törmäykset kaasumolekyylien kanssa. Paineen laskiessa osa syntyneistä klustereista hajoaa kun osa höyrystyy tai fragmentoituu.

ToF-kammio toimii mittaamalla hiukkasen lentomatkan tunnettua reittiä pitkin. Hiukkaset ohjataan sähkökentän avulla detektorille. Hiukkasen rata voi seurata kahta eri reittiä. V-moodissa hiukkanen lentää ensin reflektoriin, josta se kääntyy ja päättyy monikanavadetektorille. W-moodissa hiukkaset lentävät reflektorilta ensin peiliin, joka kääntää ne toisen kerran reflektoriin.

rille, ja siitä monikanavadetektorille. Pidempi rata tarjoaa suuremman erotustarkkuuden, mutta matkan kasvaessa yhä suurempi osa ioneista päätyy divergoiville radoille ja ne eivät päädy detektorille asti. Tämä tarkoittaa siis sitä, että suuremman erotuskyvyn lisäksi W -moodissa herkkyys on pienempi. (Junninen et al., 2010)

Tyhjiössä varatun hiukkasen nopeus sähkökentässä riippuu vain sen massasta ja varauksesta, joten sen massa voidaan määrittää. Hiukkasen potentiaalienergia riippuu sen varauksesta ja sähkökentän voimakkuudesta, ja tämä potentiaalienergia muuttuu liike-energiaksi. Tämä voidaan ilmaista seuraavasti,

$$qU = E_p = E_k = \frac{1}{2}mv^2 \quad (12)$$

missä q on hiukkasen varaus, U sähkökentän potentiaaliero eli jännite, E_p hiukkasen potentiaalienergia alussa, E_k hiukkasen kineettinen energia, m sen massa ja v sen nopeus. Kiihdytyksen jälkeen hiukkasen nopeus on vakio, joten jos oletetaan kiihdytyksen olevan nopea, voidaan hiukkasen nopeus ratkaista tietämällä sen kulkema matka ja matka-aika. Sijoittamalla matka-aika t ja matka d_{dist} yhtälöön 12 saadaan nyt

$$qU = \frac{1}{2}m \left(\frac{d_{dist}}{t} \right)^2 \quad (13)$$

ja tästä voidaan ratkaista matka-aika

$$t = \frac{d_{dist}}{\sqrt{2U}} \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (14)$$

mikä osoittaa selvästi, että hiukkasen matka-aika riippuu sen massan ja varauksen suhteen neliöjuuresta. Loput muuttujat ovat laitteeseen liittyviä asetuksia ja niistä voidaan muodostaa vakio k joka riippuu laitteen asetuksista.

$$t = k \sqrt{\frac{m}{q}} \quad (15)$$

CI-API-ToF:lla pystytään jatkuvatoimisesti mittaamaan ilmakehän ja sen aerosolien kemiallista koostumusta 2500 Thompsoniin asti (Junninen et al., 2010). Thompson kertoo massan ja varauksen suhteen ja sen kaava on

$$1\text{Th} = 1 \frac{\text{u}}{e} = 1 \frac{\text{Da}}{e} = 1,036426 \times 10^{-8} \text{kgC}^{-1}, \quad (16)$$

missä u on atomimassayksikkö ja Da Dalton. Jos oletetaan kaasumolekyylien olevan tasaisesti yksinkertaisesti varautuneita, Thompson kertoo käytännössä hiukkasen massan. CI-APi-ToF:n massatarkkuus on yli 0.002 % ja sen resoluutio 3000 Th/Th.

4.5 CI-APi-ToF-data

CI-APi-ToF-data saatiin analyysiä varten valmiiksi laskettuna yksikkömassaresoluutioon. Junninen et al. (2010) esittävät metodin tähän. Massakalibrointi suoritettiin nitraatti-ionilla ja sen dimeerillä sekä trimeerillä, sillä varaaaja-ioneina ne dominoivat mitattavaa spektriä jatkuvasti. Massakalibraation jälkeen signaali normaalisoiitiin varaaaja-ionien määrällä, jotta voitiin eliminoida nitraatti-ionien vaihtelun aiheuttama signaalivirhe. Tämän jälkeen valittiin viimeaikaisten tutkimusten perusteella (Kulmala et al., 2013; Ehn et al., 2014) nukleaation kannalta tärkeitä havaittuja yhdisteitä. Yksittäisen tutkittavan yhdisteen signaaliin laskettiin mukaan tunnetut piikit ja tämän lisäksi korrelaatioanalyysin avulla valittiin rikkihapon tapauksessa yli 0.98 korrelaatiokertoimen saavat piikit ja muiden osalta yli 0.9 korrelaatiokertoimen saavat piikit koko mittausajalta. Tällä tavalla pyrittiin välttämään se, että signaali olisi pitkiä aikoja alle havaintorajan. Taulukossa 2 on esitetty valitut yhdisteet ja niiden massaluvut.

Taulukko 2: CI-APi-ToF:sta valitut kemialliset ryhmät ja valitut massaluvut.

Ryhmä	Massaluvut (amu)
Rikkihappo	97,160,195
ELVOC Monomeerit	340, 298, 308, 310
ELVOC Dimeerit	538, 555, 570, 586, 602
Organonitratit	339, 297, 327, 339

CI-APi-ToF-datasta poistettiin käsin aikajaksot, joiden katsottiin sisältävän paljon mittausvirhettä. Tyypillisesti mittausvirhe johtui laiteviasta, jonka vuoksi signaali käyttäytyi epätavallisesti. Selkeäksi mittausvirheeksi katsottiin aikajaksot joissa laitteen signaali näyttäytyy joko kohinana tai aikajaksot, jotka eroavat laitteen muusta signaalista epäjatkuvasti eli laitteen signaali kasvaa kahden mittauspisteen välillä usean kertaluokan verran. Tämän jälkeen signaali keskiarvoistettiin kymmenen minuutin aikaresoluutioon, jotta se saatiin samaan aikaresoluutioon kuin PSM-data. CI-APi-ToF data ajettiin lisäksi juoksevan mediaanifiltterin (5 pistettä) läpi kohinan vähentämiseksi.

4.6 Neutral cluster and Air Ion Spectrometer

Neutral cluster and Air Ion Spectrometer (NAIS (Manninen et al., 2016)) mittaa ionien kokojakaumaa ja aerosoleiden kokonaiskonsentraatiota olettamalla tunnetun varausjakauman kun näyte on ensin varattu tunnetuissa olosuhteissa. NAIS:ssa on kaksi rinnan toimivaa analyysiyksikköä, joissa molemmissa on 21-kanavainen DMA ja näiden jälkeen 21 elektrometriä mittaamaan jokaisen kanavan konsentraatio. Toisen analysaattorin edessä on hiukkaset positiivisesti varaava esikäsitteijä, ja toisen edessä vastaasti ne negatiivisesti varaava yksikkö. Esikäsitteijää käytetään ainoastaan kun halutaan mitata hiukkasten kokonaiskonsentraatiota. Ilman esikäsitteijää NAIS havaitsee vain luonnostaan varatut hiukkaset, jotka ovat halkaisijaltaan 0,75 nm - 42 nm. kokonaiskonsentraatiota mitattaessa NAIS:n mittaama kokoväli on 2 nm:stä 42 nm:iin. (Mirme & Mirme, 2013) Tässä työssä käytetyt kokovälit ovat 0,7-2,25 nm ja 2,25-4 nm.

4.7 Analyysitekniikat

PSM:n herkkyys riippuu pääasiallisesti sen saturaatiosuhteesta, jota voidaan säätää sekä PSM:n saturaattorin virtausta että saturaattorin ja kasvuputken lämpötilaa säätämällä. Tyypillisesti PSM:n saturaatiosuhdetta säädetään lämpötilaa säätämällä, koska lämpötilan säädöt voidaan tehdä tarkemmin ja helpommin kuin virtauksien säätäminen. Saturaatiosuhteen kasvaessa yhä pienemmät hiukkaset aktivoituvat, mikä tarkoittaa että saturaattorin tilavuusvirtauksen kasvaessa PSM:n signaalin amplitudi kasvaa. Lisäksi myös mitattava taustapitoisuus kasvaa. Hyttiälässä suoritettujen mittausten aikana PSM:ää on eri vuosina käytetty erilaisin asetuksin, joten arvioidaksemme sen herkkyyttä eri asetuksilla täytyi meidän ensin määrittää PSM:n saturaatiotasot eri vuosina. Tämän vuoksi verrattiin erotusta $C_1 - C_{0,1}$, jossa C_1 on PSM:n mittaama invertoimaton konsentraatio saturaattorin virtausnopeudella 1 litra per minuutti (lpm) ja $C_{0,1}$ vastaavasti virtausnopeudella 0,1 lpm, saman mittaussyklin aikana samalle ajan hetkelle ekstrapoloituun taustan arvoon. Erotusta käytetään pelkän C_1 :sen sijaan, jotta voidaan tarkastella alle 3 nm kokoisten hiukkasten konsentraatioita. Supersaturaation kasvaessa myös taustan täytyisi kasvaa, joten erotusta verrataan mitattuun taustan konsentraatioon. Kun eri vuosina käytetyt supersaturaatiotasot, tai vähintäänkin tasojen suhteelliset erot on selvitetty, voidaan aloittaa asetusten vertailu.

Tutkimuksessa käytettiin useita eri analyysitekniikoita. Aikasarja-analyysillä pyrittiin pääasiallisesti analyysin alkuvaiheessa havaitsemaan datasta kohtia joissa mittausta oli selvästi jollakin tavalla viallinen. Tyypillisesti tämä havaittiin epäjatkuvuuskohtina. PSM:n kohdalla

Taulukko 3: Muut vertailussa käytetyt suureet ja mittalaitteet joilla ne on mitattu. Kaikki mittaukset suoritettiin Hyytiälässä 16,8 metrin korkeudella mittausmastossa.

Mitattu suure	Mittalaite
Kastepiste	General Eastern M4 jäähdytetty kastepiste-analysoaattori
Kokonaissäteily	Middleton SK08 pyranometri
Vesihöyryn pitoisuus	Li-Cor LI-840 infrapuna-analysoaattori
NO pitoisuus	TEI 42 CTL kemoluminesenssianalysoaattori
NO _x pitoisuus	TEI 42 CTL kemoluminesenssianalysoaattori
O ₃ pitoisuus	TEI 49 C ultravioletianalysoaattori
Suhteellinen kosteus (RH)	Li-CoR LI-840 infrapuna-analysoaattori & Pt100-analysoaattori
SO ₂ pitoisuus	TEI 43 CTL fluoresenssianalysoaattori
Lämpötila	Pt100-analysoaattori

myös taustan epäjatkuvuuskohdat jätettiin pois analyysistä. Epäjatkuvuuskohdassa pitoisuus muuttuu kahden datapisteen välissä useammalla kertaluokalla. Korrelaatioita etsittiin pääosin pistekaavioiden eli hajontakuvioiden avulla. Vertailtavat datat linjattiin aikavektoreidensa perusteella, jonka jälkeen ne saatiin esitettyä pistekaaviossa arvopareina. Lisäksi laskettiin datapareille Pearsonin korrelaatiokerroin, joka määritellään kaavalla

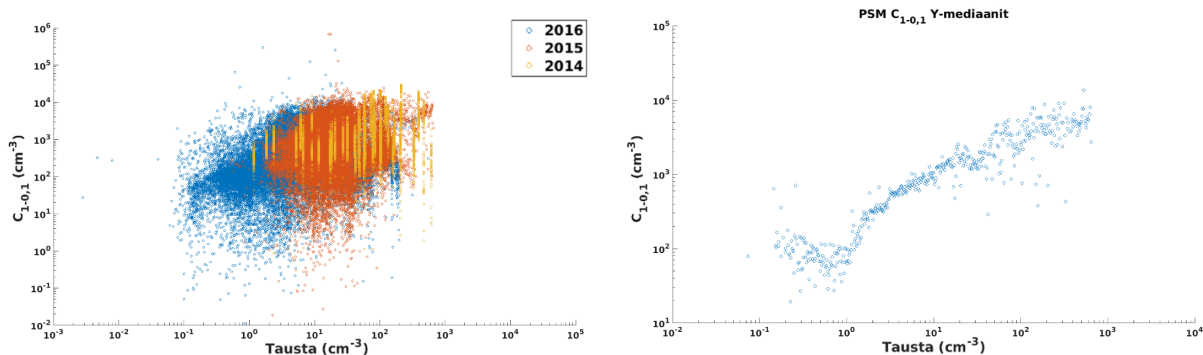
$$R_{X,Y} = \frac{\text{cov}(X, Y)}{\sigma_X \sigma_Y}, \quad (17)$$

missä cov on kahden datajoukon kovarianssi ja σ_X ja σ_Y ovat X:n ja Y:n keskihajonnat. PSM-dataa verrattiin erilaisiin CI-APi-ToF:illa mitattuihin höyryihin sekä NAIS:n mittaamiin hiukkaskonsentraatioihin.

Hiukkasten muodostumisnopeus voidaan parametrizoida kertomalla tiivistyvien kaasujen konsentraatiot keskenään (Paasonen et al., 2010). Tällöin oletetaan vakiotila ja että käytetyt höyryt osallistuvat nukleatioprosessiin. Muodostumisnopeus J lasketaan kaavalla

$$J = K_{\text{het}}[X]^a[Y]^b[Z]^c, \quad (18)$$

missä X, Y ja Z ovat eri höyryjen pitoisuuksia ja a, b ja c ovat kokonaislukuja jotka liittyvät nukleatioon tarvittavien molekyylien määrään. Analyysissä käytettiin lisäksi monia meteorologisia muuttujia. Muuttujat keskiarvoistettiin aina 10 minuutin resoluutioon. Tutkitut muuttujat ja niiden mittaamiseen käytetyt laitteet on listattu Taulukossa 3.



Kuva 8: PSM:n yhden mittaussyklin aikana mitattujen suurimmalla ja pienimmällä virtausnopeudella mitattujen signaalien erotus samalle ajan hetkelle ekstrapoloidun taustan funktiona. Vuonna 2014 taustamittaus tehtiin harvemmin ja manuaalisesti, minkä vuoksi tausta on käsitelty portaittain ekstrapoloinnin sijaan ja näkyy pystysuorina pistejoukkoina. Oikealla data on jaettu x-suunnassa joukkoihin ja näistä on otettu y-suuntainen mediaani.

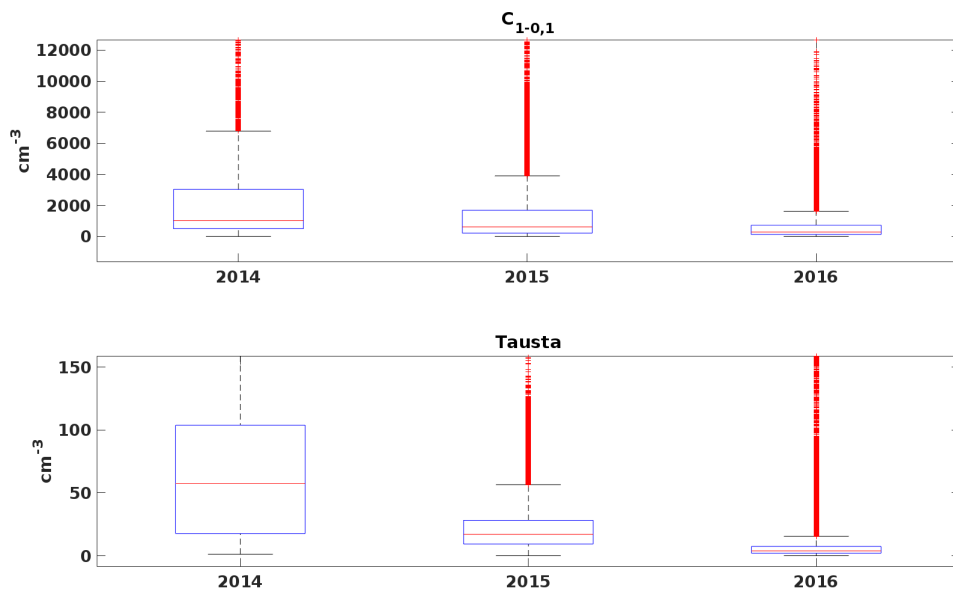
5 Tulokset

5.1 PSM:n taustapitoisuus

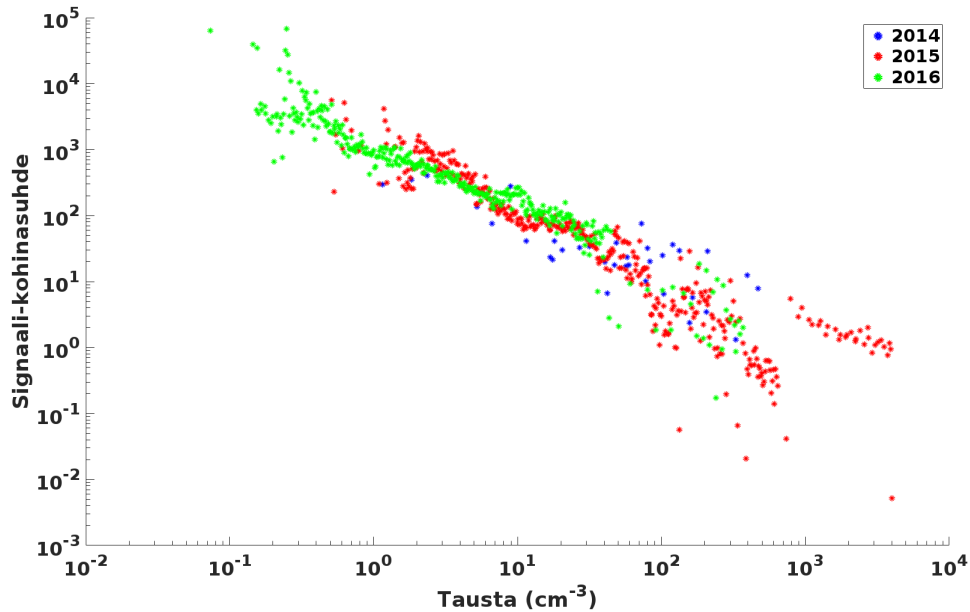
PSM:n suurimman ja pienimmän virtausnopeuden signaalien erotus yhden skannauksen aikana ja samaan pisteeseen ekstrapoloitu PSM:n tausta on esitetty Kuvassa 8.

Vuoden 2014 pisteet näkyvät erillisinä pystysuorina pistejoukkoina, sillä taustanmittaus suoritettiin kerran vuorokaudessa toisin kuin vuosina 2015-2016. PSM vaihdettiin vuoden 2015 alussa toiseen, vaikkakin identtiseen laitteeseen. Tämä voi aiheuttaa virhettä tarkasteltaessa PSM:n eroja eri vuosina. Kuvista 9 ja 10 nähdään signaalin ja taustan pieneneminen vuodesta toiseen. Vuonna 2014 signaalin mediaani oli 1033 \#/cm^3 ja taustan mediaani 57 \#/cm^3 , vuonna 2015 signaalin mediaani oli 616 \#/cm^3 ja taustan mediaani 17 \#/cm^3 ja vuonna 2016 signaalin mediaani oli 284 \#/cm^3 sekä taustan mediaani oli 4 \#/cm^3 . Tästä voidaan päätellä, että PSM:n supersaturaatio oli korkein vuonna 2014 ja laski seuraavina vuosina siten että vuonna 2015 supersaturaatiotaso oli pienempi kuin vuonna 2014 mutta suurempi kuin vuonna 2016. Tämä tarkoittaa myös sitä, että PSM aktivoi hiukkasia heikommin vuonna 2016 kuin vuonna 2015 ja 2014, koska supersaturaatiotaso liittyy suoraan hiukkasten aktivointitodennäköisyyteen. Vastaavasti PSM aktivoi hiukkasia heikommin vuonna 2015 kuin vuonna 2014.

Kuvasta 10 nähdään, että käytetyillä supersaturaatiotasolla signaalin ja taustan suhde pysyy verrattain samana eri vuosina. Signaalikohinasuhde on noin 10 taustan ollessa $200\text{-}300 \text{ \#/cm}^3$ ja

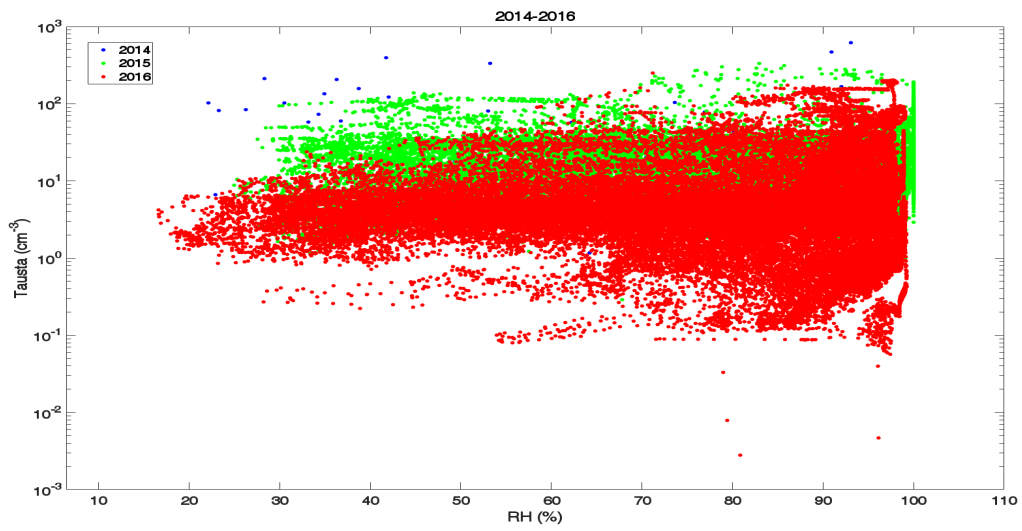


Kuva 9: 1 lpm - 0,1 lpm signaalin vuositasot ja taustan vuositasot vuosille 2014, 2015 ja 2016. Punainen viiva on mediaani, sinisen laatikon sisään jäävät pisteet ovat 25:n ja 75:n persentiilin välissä, harmaiden janojen välissä olevat pisteet ovat alle kolmen mediaanipoikkeaman päässä olevat arvot ja punaiset rastit ovat huomattavasti poikkeavia arvoja eli yli kolmen mediaanipoikkeaman päässä olevia arvoja.

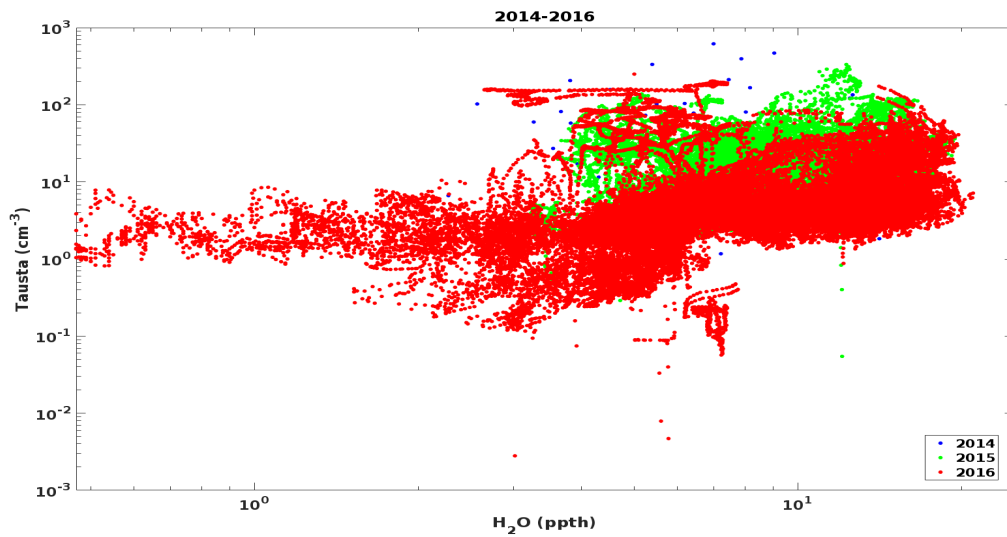


Kuva 10: Signaalin ja taustan suhde eri taustan arvoilla vuosina 2014-2016. Tausta on jaettu joukkoihin joista on otettu y-suuntainen mediaani.

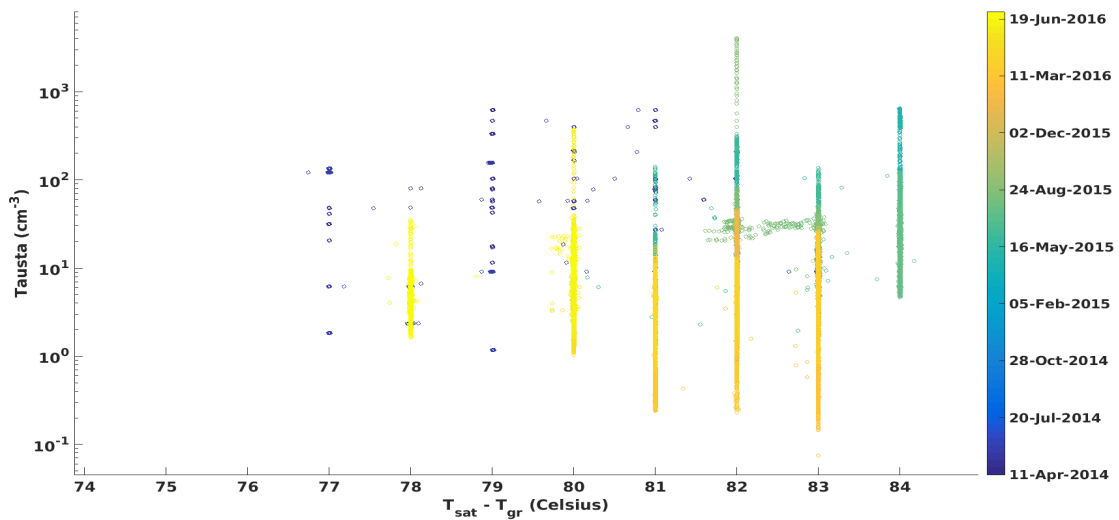
paranee pienemmillä taustan arvoilla. Tämän perusteella voidaan arvioida että supersaturaatio joka tuottaa mahdollisimman pienen taustan antaa parhaimman tuloksen mittaustehokkuuden suhteen. Lisäksi tutkittiin eri meteorologisten muuttujien vaikutusta PSM:n taustan arvoihin. Korkea suhteellinen kosteus nostaa absoluuttista kosteutta mittalaitteessa ja kasvattaa homogeenisen nukleation todennäköisyyttä, joten tutkittiin suhteellisen kosteuden sekä vesihöyryn pitoisuuden vaikutusta PSM:n taustaan. Kuvassa 11 nähdään että suhteellinen kosteus ei näytä vaikuttavan PSM:n taustaan, sillä tausta vaihtelee suuresti kaikilla RH:n arvoilla. Kuitenkin Kuvassa 12 nähdään, että tausta riippuu ilman absoluuttisen vesihöyrypitoisuuden arvosta. Riippuvuus on selkeä kun vesihöyryn pitoisuus ylittää 2 ppt. Lisäksi tutkittiin saturaattorin ja kasvusektion lämpötilaeron vaikutusta taustaan. Kuvan 13 perusteella tausta ei riipu voimakkaasti saturaattorin ja kasvuputken lämpötilaerosta, mutta korrelaation puute johtuu mahdollisesti siitä, että tausta riippuu myös vesihöyryn pitoisuudesta. Mitattaessa saturaattorin ja kasvusektion lämpötilaeroa säätämällä pyritään yleensä korjaamaan vesihöyryn pitoisuuden aiheuttamaan taustan kasvua. Täten vesihöyryn pitoisuuden aiheuttama varianssi taustan pitoisuudessa voi piilottaa taustan pitoisuuden riippuvuuden saturaattorin ja kasvuputken lämpötilaerosta.



Kuva 11: PSM:n taustan riippuvuus ilman suhteellisesta kosteudesta. Eri v



Kuva 12: PSM:n taustan riippuvuus ilman vesihöyryn pitoisuudesta. Eri v

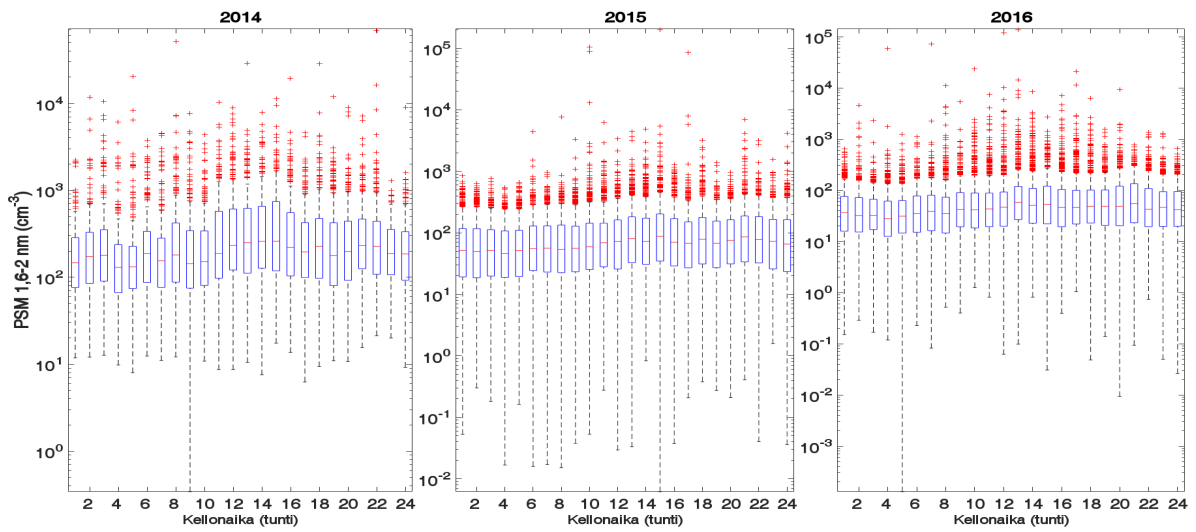


Kuva 13: PSM:n taustan riippuvuus saturaattorin ja kasvuputken lämpötilaerosta. Y-akseli on esitetty logaritmisena. Väritys kertoo ajankohdasta välillä huhtikuu 2014 - kesäkuu 2016

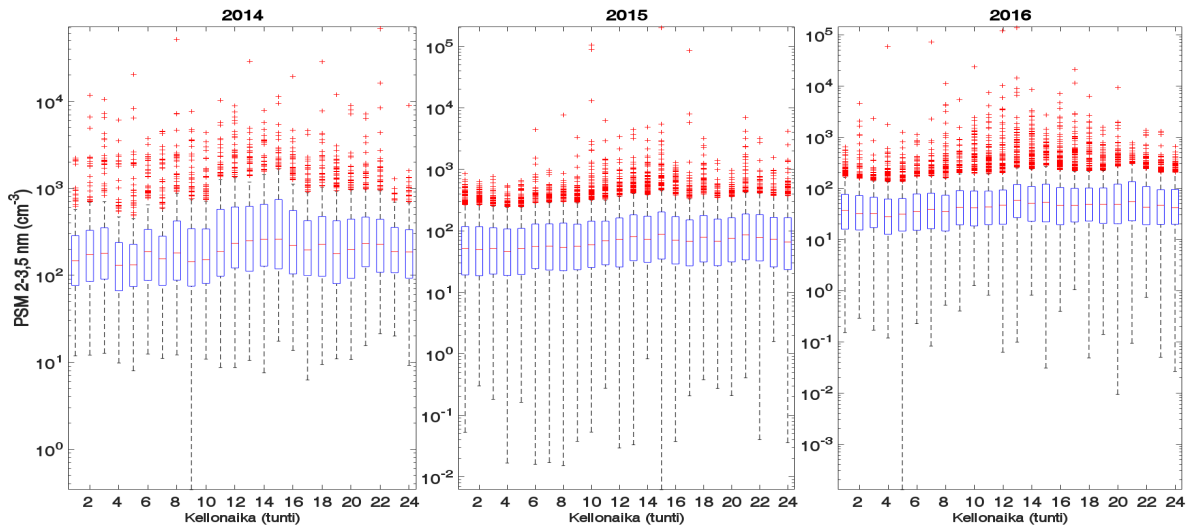
5.2 PSM:n mittaamien hiukkasten ja CI-API-ToF:n mittaamien höyryjen päiväsykli

Kuvassa 14 on esitetty PSM:n mittaamien 1,6 - 2 nm hiukkasten päiväsykli eri vuosina. PSM:n mittaamien hiukkasten päiväsyklit piirrettiin erikseen jokaiselle vuodelle, koska edellisen osion perusteella PSM:n asetusten tiedettiin muuttuneen ja haluttiin nähdä miten se vaikuttaa PSM:n mittaamien hiukkasten päiväsykliin. Päiväsyklit olivat hyvin samankaltaiset kaikille PSM:n kokoväleille jotka olivat alle 2 nm. Vuonna 2014 nähdään, että 1,6-2 nm hiukkasilla on selkeä maksimi kello 12-13, ja toinen maksimi klo 19-20. Vuonna 2015 mediaani saavuttaa maksiminsa kello 12 ja toisen maksimin kello 21 ja vuonna 2016 selkeä maksimi nähdään kello 19 ja pienempi paikallinen maksimi havaitaan kello 12. Päiväsyklin havaitseminen käy sitä vaikeammaksi, mitä pienempi PSM:n supersaturaatiotasoa on. PSM:n suuremmissa kokoluokissa 2-3,5 nm havaittiin samankaltainen trendi. Kuvassa 15 vuonna 2014 havaittiin mediaanin maksimi kello 14 ja toinen maksimi kello 20. Vuosina 2015 ja 2016 mediaani vaihteli tunnista tuntiin kohtalaisen paljon, mutta mediaanin maksimi havaittiin vuonna 2015 kello 21-22 ja vuonna 2016 kello 21 ja toinen mediaanin maksimi kello 12. Näiden havaintojen perusteella selkeimmät mittaukset havaitaan sellaisella PSM:n supersaturaatiotasolla, jolla taustaksi mitataan 50-100 hiukkasta/cm³.

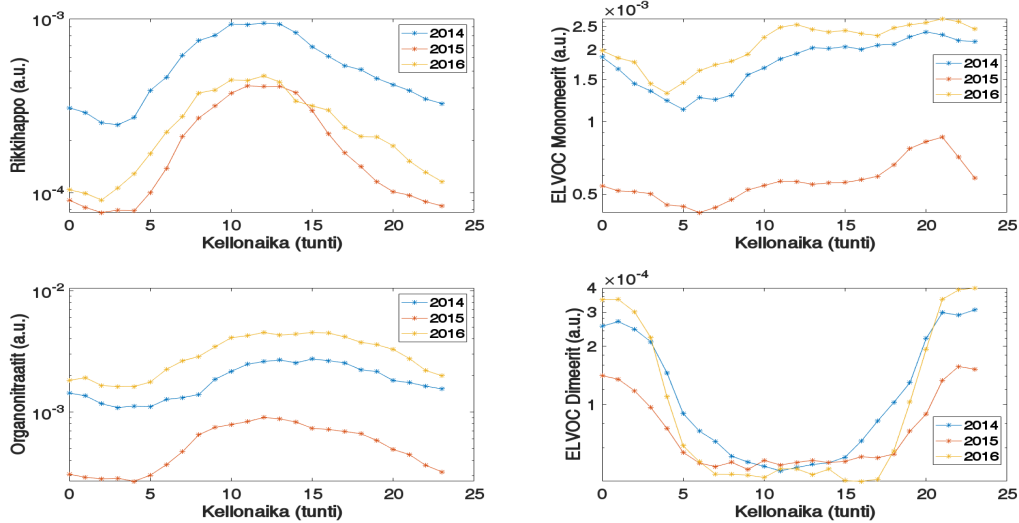
CI-API-ToF:n mittaamien höyryjen päiväsyklit on esitetty Kuvassa 16. Rikkihapon



Kuva 14: PSM:n päiväsykli kokovälillä 1,6 - 2 nm vuosina 2014, 2015 ja 2016. Kuvaajan tarkempi selitys on Kuvan 9 kuvatekstissä.



Kuva 15: PSM:n päiväsykli kokovälillä 2 - 3,5 nm vuosina 2014, 2015 ja 2016. Kuvaajan tarkempi selitys on Kuvan 9 kuvatekstissä.



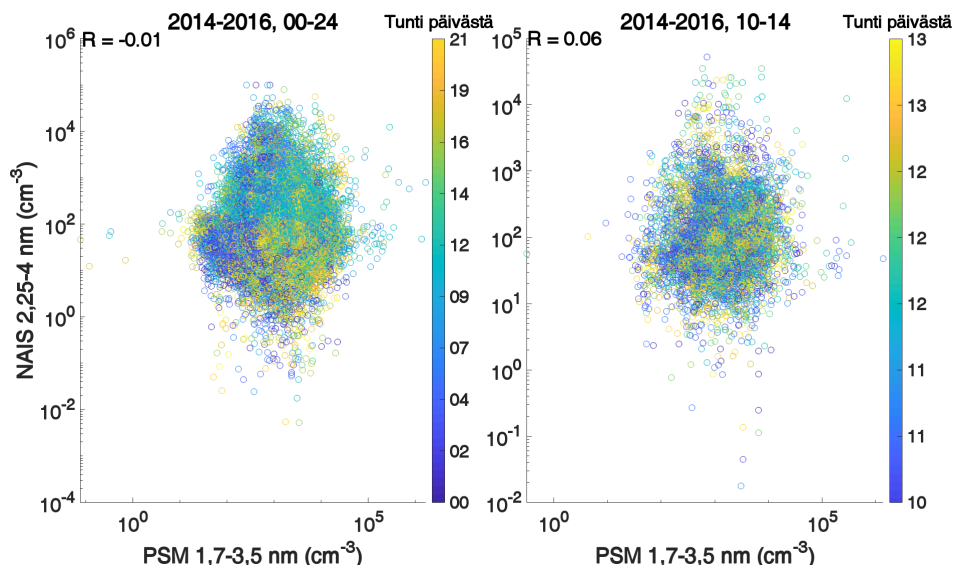
Kuva 16: Tarkasteltujen höyryjen päiväsyklit vuosina 2014, 2015 ja 2016. Tähdet kuvaavat höyryjen mediaanipitoisuutta jokaisen tunnin kohdalla. Vuodet on piirretty erikseen jokaiseen kuvaajaan.

päiväsykli näytti melko samanlaiselta vuodesta toiseen. Pitoisuuksissa oli eroja, mutta päivän sisäinen vaihtelu noudatteli samaa kaavaa. Pitoisuudet alkoivat kasvaa klo 2-4 jokaisena tarkasteltuna vuotena, ja mediaanin maksimi havaittiin jokaisena vuonna kello 12. ELVOC monomeerien päiväsykli pysyi myös samankaltaisena jokaisena tarkasteltuna vuotena. Mediaanin maksimi havaittiin jokaisena tarkasteltuna vuotena kello 21. Toinen maksimi havaittiin päivällä, vuonna 2014 kello 13, vuonna 2015 kello 11 ja vuonna 2016 kello 12. Vuoden 2016 päivämaksimi oli voimakkaampi kuin aiempina vuosina. ELVOC dimeerien päiväsykli oli lähes päinvastainen rikkihapon päiväsyklin kanssa, ja pysyi samanlaisena jokaisena tarkasteltuna vuonna. Mediaanin maksimi havaittiin vuonna 2014 kello 23, vuonna 2015 kello 23 ja vuonna 2016 kello 22. Organonitraattien päiväsykli pysyy myös kohtalaisen samanlaisena jokaisena tarkasteltuna vuotena. Mediaanin maksimi havaitaan jokaisena vuonna kello 12 ja toinen maksimi havaitaan kello 17. Vuonna 2016 myöhempi maksimi on yhtä suuri kuin päivämaksimi.

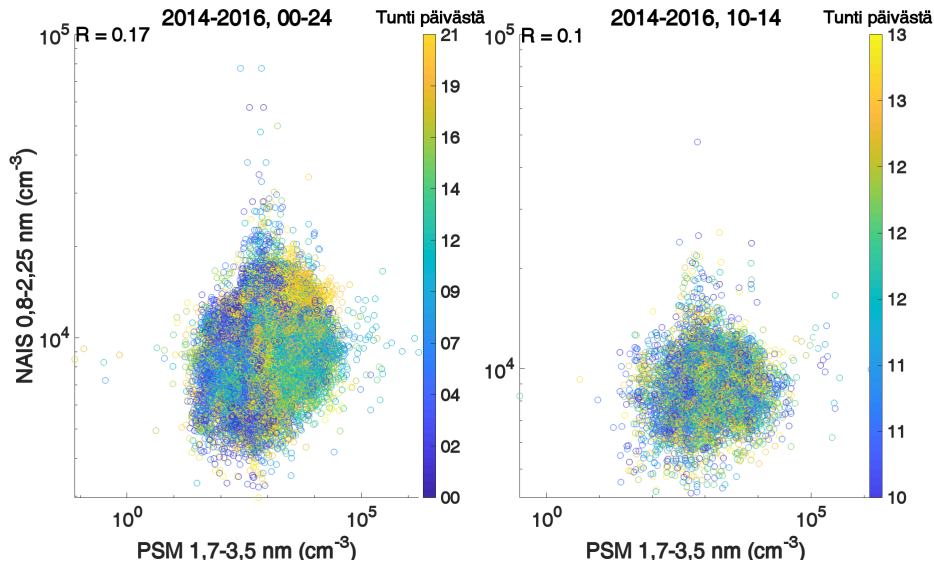
5.3 PSM ja NAIS

PSM:n eri kokovälejä verrattiin myös NAIS:n ionimittauksiin ja tulokset olivat samanlaiset kaikissa kokoluokissa. Tulokset on esitetty kuvissa 17 ja 18. Korrelaatio on käytännöllisesti katsoen

nolla, mikä näyttää viittaavan neutraalien muodostumisreittien tärkeyteen nukleaatioprosessissa tai ainakin siihen, että suurin osa PSM:n näkemistä hiukkasista on neutraaleita. PSM:n mittaustuloksia verrattiin sekä pieniin 0,8-2,25 nm ioneihin sekä keskikokoisiin 2,25-4 nm ioneihin. Verrattaessa keskikokoisiin NAIS:n mittaamaan hiukkasiin, hajonta on huomattavasti suurempaa, mikä saattaa johtua hiukkasten kasvuprosessin monimutkaisuudesta. Vertailu suoritettiin sekä koko vuorokauden mittauspisteillä vuosilta 2014-2016 sekä ainoastaan klo 10 ja klo 14 välillä jolloin hiukkasmuodostus yleisimmin tapahtuun. Tulokset olivat molemmissa tapauksissa samankaltaiset eikä korrelaatioita ollut havaittavissa.



Kuva 17: PSM:n kokovälin 1,7-3,5 nm vertailu NAIS:n keskikokoisiin ioneihin 2,25-4nm koko vuorokauden mittauspisteillä vuosilta 2014-2016. Vasemmanpuoleisessa kuvaajassa vertailu on suoritettu koko päivän arvoilla ja oikealla pelkästään aikavälillä 10-14.



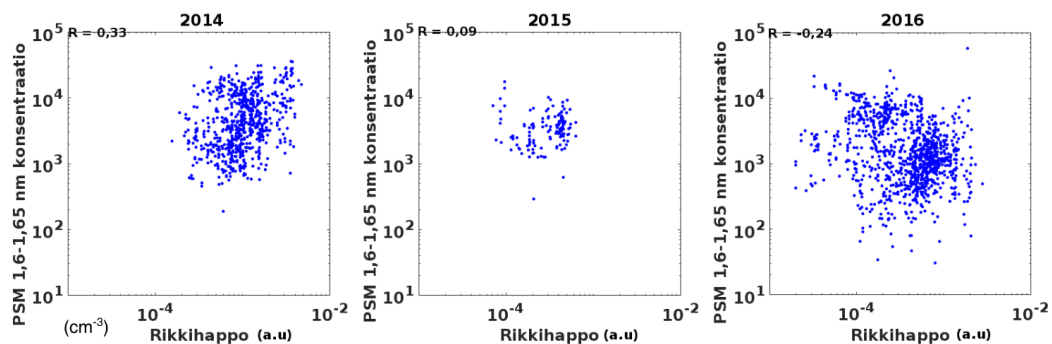
Kuva 18: PSM:n kokovälin 1,7-3,5 nm vertailu NAIS:n pieniin ioneihin 0,8-2,25 nm koko vuorokauden mittauspisteillä vuosilta 2014-2016. Vasemmanpuoleisessa kuvaajassa vertailu on suoritettu koko päivän arvoilla ja oikealla pelkästään aikavälillä 10-14.

5.4 Vertailu höyrypitoisuuksiin

PSM:llä mitattua pitoisuutta verrattiin erilaisiin ilmakehän höyryihin. Haluttiin tarkastella korreloiko jokin tietty höyry erityisen hyvin PSM:n mittaamien hiukkasten kanssa. Kuvassa 19 on vertailtu PSM:n signaalia pienimmällä kokoluokalla rikkihappopitoisuuden kanssa. Vuosi 2014 erottuu selvästi vahvimpana korrelaationa, vaikkakin korrelaatiokerroin 0,33 ei ole vielä kovin vahva. Vahvin korrelaatiokerroin 0,49 (Taulukko 4) nähdään kokoluokassa 2,75 — 3 nm. Vuonna 2014 korrelaatio pysyy kuitenkin tasaisesti positiivisena, kun taas vuosina 2015 (Taulukko 5) ja 2016 (Taulukko 6) korrelaatio vaihtelee suuresti kokoluokan mukaan.

Taulukoissa 4-6 on esitetty PSM:n hiukkaspitoisuudet eri kokoluokissa ja niihin verratut höyrypitoisuudet sekä näille lasketut Pearsonin korrelaatiokertoimet eri vuosina. Vertailussa käytettiin vuorokaudesta tunteja 10-14, jonka avulla pyrittiin minimoimaan vuorokausisyklin aiheuttama vaihtelu vertailussa.

Taulukoista 4-6 voidaan havaita, että vuonna 2014 on aina suuremmat korrelaatiokertoimet kuin sitä seuraavina vuosina. PSM:n herkkyyttä säädettiin pienemmälle vuodesta 2014 vuoteen 2016 ja valituista asetuksista riippuen voidaan havaita hyvin erilaisia korrelaatioita. Vuonna 2014 paras korrelaatiokerroin 0,49 havaitaan suurimmassa kokoluokassa rikkihapolla, kun taas pie-



Kuva 19: PSM:n pienin kokoluokka 1,6-1,65 nm verrattuna CI-API-ToF:lla mitattuihin rikkihapon pitoisuuksiin eri vuosina.

PSM:n ja CI-API-ToF:n välinen korrelaatiokerroin, Huhti-Kesäkuu 2014

	SA	ELVOC Monomeerit	Organonitratit	ELVOC Dimeerit	SA X OrgNO	ELVOC Mon X OrgNo	SA X ELVOC Mon	SA X ELVOC Dim	SA X ELVOC Mon ²	SA ² X ELVOC Mon	SA ² X ELVOC Dim	SA ² X OrgNO	SA ²	ELVOC Mon (280-450)	ELVOC Dim (451-622)
	0,33	0,37	0,40	0,43	0,37	0,39	0,42	0,49							
	0,46	0,32	0,21	0,13	0,03	0,10	0,07	0,12							
	0,37	0,26	0,06	0,00	-0,04	0,08	0,05	0,15							
	0,17	0,17	0,11	-0,03	-0,08	0,00	-0,01	0,04							
	0,40	0,36	0,26	0,23	0,17	0,25	0,26	0,35							
	0,42	0,30	0,14	0,05	-0,02	0,08	0,06	0,13							
Höyry	0,47	0,42	0,37	0,35	0,26	0,31	0,32	0,39							
	0,38	0,42	0,42	0,38	0,29	0,36	0,38	0,46							
	0,49	0,40	0,32	0,28	0,18	0,25	0,24	0,31							
	0,43	0,42	0,39	0,40	0,31	0,36	0,37	0,45							
	0,37	0,42	0,43	0,42	0,34	0,38	0,41	0,50							
	0,39	0,38	0,32	0,31	0,25	0,31	0,33	0,41							
	0,33	0,37	0,40	0,43	0,37	0,39	0,42	0,49							
	0,41	0,25	0,10	0,03	-0,05	0,07	0,03	0,12							
	0,29	0,20	0,10	-0,09	-0,16	-0,04	-0,04	0,03							

PSM kokoväli

Taulukko 4: PSM:n ja CI-API-ToF:n väliset korrelaatiot eri höyryillä ja kokoväleillä vuodelta 2014. Tummempi väri kertoo paremmasta positiivisesta korrelaatiosta. Vaaleansiniset arvot ovat tilastollisesti merkittäviä ($p < 0,05$).

nimmillä kokoluokilla ELVOC monomeerit tuottavat parhaan korrelaatiokertoimen 0,46. Tämä saattaa viitata siihen, että rikkihappo on merkittävä klusterien kasvulle. Vuonna 2015 rikkihappopitoisuuden korrelaatio on heikko, mutta ELVOC monomeerien pitoisuus korreloi yhä pienissä kokoluokissa. Suurissa kokoluokissa korrelaatiota ei havaita käytännössä minkään höyryn kans-

PSM:n ja CI-API-ToF:n välinen korrelaatiokerroin, Huhti-Kesäkuu 2015

	1,6-1,65 nm	1,65-1,7 nm	1,7-1,75 nm	1,75-1,8 nm	1,8-1,9 nm	1,9-2 nm	2-2,75 nm	2,75-3,5 nm
SA	0.09	0.14	0.08	-0.44	0.13	-0.20	0.04	0.05
ELVOC Monomeerit	0.49	0.34	0.38	-0.05	0.05	0.02	0.12	0.15
Organonitraatit	0.30	0.29	0.20	-0.17	0.02	0.10	-0.17	-0.05
ELVOC Dimeerit	0.15	0.22	0.11	-0.11	-0.04	0.15	-0.22	-0.11
SA X OrgNO	0.24	0.27	0.18	-0.33	0.09	-0.03	-0.11	-0.01
ELVOC Mon X OrgNo	0.42	0.34	0.31	-0.12	0.04	0.06	-0.03	0.04
SA X ELVOC Mon	0.37	0.31	0.30	-0.27	0.11	-0.09	0.10	0.13
SA X ELVOC Dim	0.17	0.27	0.15	-0.39	0.13	-0.11	-0.05	0.01
SA X ELVOC Mon ²	0.43	0.33	0.35	-0.19	0.09	-0.05	0.11	0.13
SA ² X ELVOC Mon	0.29	0.27	0.24	-0.35	0.12	-0.14	0.09	0.11
SA ² X ELVOC Dim	0.14	0.22	0.13	-0.41	0.13	-0.16	-0.01	0.04
SA ² X OrgNO	0.19	0.24	0.15	-0.38	0.10	-0.09	-0.06	0.01
SA ²	0.09	0.14	0.08	-0.44	0.13	-0.20	0.04	0.05
ELVOC Mon (260-450)	0.45	0.38	0.33	-0.05	0.05	0.12	-0.11	0.00
ELVOC Dim (451-622)	0.28	0.31	0.18	-0.04	0.03	0.18	-0.18	-0.07

PSM kokoväli

Taulukko 5: PSM:n ja CI-API-ToF:n väliset korrelaatiot eri höyryillä ja kokoväleillä vuodelta 2015. Tummempi väri kertoo paremmasta positiivisesta korrelaatiosta. Vaaleansiniset arvot ovat tilastollisesti merkittäviä ($p < 0.05$).

sa vuonna 2015. Huomionarvoista on myös rikkihapon antikorrelaatio kokovälillä 1,75 — 1,8 nm. Vuonna 2016 taas ainut korreloiva höyry on ELVOC dimeerit pienimmässä kokoluokassa 1,6 — 1,65 nm, muiden höyryjen korrelaatiokertoimien ollessa lähellä nollaa. Herkkyyden pienentämisellä vaikuttaa siis olevan havaittava vaikutus korrelaatiokertoimiin PSM:n mittaman pitoisuuden ja CI-API-ToF:n mittaamien pitoisuuksien välillä. Tämä johtuu mahdollisesti siitä, että herkkyyden pienetessä PSM ei aktivoi yhtä herkästi orgaanisia hiukkasia erityisesti pienillä kokoluokilla. Koska höyryjen päiväsyklin havaitaan pysyvän kohtalaisen samanlaisena vuosina 2014, 2015 ja 2016, voidaan vuosien 2015 ja 2016 eron ajatella johtuvan pääasiallisesti PSM:ään liittyvistä tekijöistä.

Rikkihappo korreloi PSM:n kaikkien kokoluokkien kanssa vuonna 2014 selvästi vahvimmin tutkituista höyryistä. Tämä nähdään selvästi Taulukosta 4, jossa tummimmat alueet ovat rikkihappo sekä yhdistelmät joissa on rikkihappoa mukana. Vuonna 2015 erottuu selkeästi yksi kokoluokka 1,75 — 1,8 nm, jossa rikkihappo vaikuttaa korreloivan selvän negatiivisesti PSM:n

PSM:n ja CI-API-ToF:n välinen korrelaatiokerroin, Huhti-Kesäkuu 2016

	1,6-1,65 nm	1,65-1,7 nm	1,7-1,75 nm	1,75-1,8 nm	1,8-1,9 nm	1,9-2 nm	2-2,75 nm	2,75-3,5 nm
SA	-0.25	0.04	0.13	0.18	0.04	0.03	0.03	0.18
ELVOC Monomeerit	-0.08	0.15	0.21	0.20	0.08	0.07	0.05	0.17
Organonitraatit	-0.07	0.06	0.09	0.10	-0.07	-0.02	-0.03	0.08
ELVOC Dimeerit	0.49	0.26	0.17	0.09	0.10	0.07	0.05	0.01
SA X OrgNO	-0.18	0.05	0.11	0.15	-0.01	-0.01	0.00	0.14
ELVOC Mon X OrgNo	-0.07	0.11	0.15	0.15	0.00	0.01	0.01	0.13
SA X ELVOC Mon	-0.18	0.08	0.17	0.20	0.05	0.04	0.03	0.18
SA X ELVOC Dim	0.08	0.17	0.20	0.19	0.09	0.06	0.05	0.15
SA X ELVOC Mon ²	-0.15	0.10	0.19	0.20	0.06	0.05	0.04	0.18
SA ² X ELVOC Mon	-0.21	0.07	0.16	0.19	0.05	0.03	0.03	0.18
SA ² X ELVOC Dim	-0.07	0.12	0.18	0.20	0.07	0.05	0.04	0.17
SA ² X OrgNO	-0.21	0.04	0.12	0.16	0.01	0.00	0.01	0.18
SA ²	-0.25	0.04	0.13	0.18	0.04	0.03	0.03	0.18
ELVOC Mon (260-450)	-0.04	0.11	0.12	0.14	-0.02	-0.02	0.00	0.07
ELVOC Dim (451-622)	0.41	0.26	0.17	0.11	0.06	0.06	0.06	0.09

PSM kokoväli

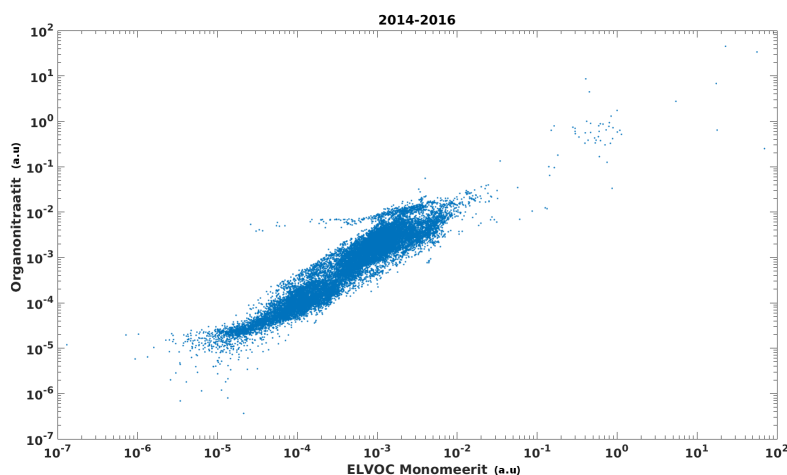
Taulukko 6: PSM:n ja CI-API-ToF:n väliset korrelaatiot eri höyryillä ja kokoväleillä vuodelta 2016. Tummempi väri kertoo paremmasta positiivisesta korrelaatiosta. Vaaleansiniset arvot ovat tilastollisesti merkittäviä ($p < 0.05$).

kanssa. Yleisempänä trendinä voidaan havaita että vuosien vaihtuessa ja vastaavasti supersaturaation laskiessa nähdään korrelaation heikkeneminen suurista kokoluokista alkaen. Vuonna 2016 rikkihapon korrelaatio PSM:n kanssa on lähellä nollaa kaikissa paitsi pienimmässä kokoluokassa jossa korrelaatio on negatiivinen. Tämän voidaan arvella johtuvan siitä, että rikkihapon tuottamat klusterit eivät aktivoitu yhtä tehokkaasti vuosina 2015 ja 2016 kun PSM:n herkkyttä on säädetty pienemmäksi kuin vuonna 2014 ja täten pitoisuuden muutoksia ei havaita yhtä tehokkaasti ja tarkasti.

ELVOC monomeerit ja dimeerit ovat erittäin herkästi tiivistyviä orgaanisia höyryjä, jotka helposti tiivistyvät hiukkasten pinnalle. Dimeerit käyttäytyvät eri tavalla kuin muut tarkastellut höyryt jokaisena vuonna. Organonitraatit korreloivat hyvin samalla tavalla kuin monomeerit ja vaikuttavat myös käyttäytyvän yleisesti hyvin samalla tavalla. Kuvassa 18 on esitetty CI-API-ToF:n mittaamat ELVOC monomeerit ja organonitraatit. Organonitraattien ja ELVOC monomeerien konsentraatioiden vaihtelu seuraa läheisesti toisiaan, mikä näkyy selkeästi myös

korrelaatioissa PSM:n kanssa. Orgaanisten höyryjen korrelaatio pysyi vuosina 2014 ja 2015 melko samanlaisena, siten että suurin korrelaatiokerroin oli pienien PSM:n kokovälien kanssa. Paras korrelaatiokerroin 0,49 havaittiin ELVOC monomeerien ja PSM:n kokovälin 1,6 — 1,65 nm vuonna 2014. Korrelaatiokerroin oli huonompi kuin 0,2 jokaisella orgaanisella höyryllä ja PSM:n kokoväleillä 1,75 — 1,8 nm ja suuremmat kokovälit. Vuonna 2016 ELVOC monomeerien ja organonitraattien korrelaatiokertoimet PSM:n kaikkien tarkasteltujen kokoluokkien kanssa ovat alle 0,21. ELVOC Dimeerien korrelaatiokerroin PSM:n kokoluokan 1,6 — 1,65 nm on vuona 2016 0,49, mikä on ELVOC Dimeerien suurin korrelaatio tarkastellulla ajanjaksolla.

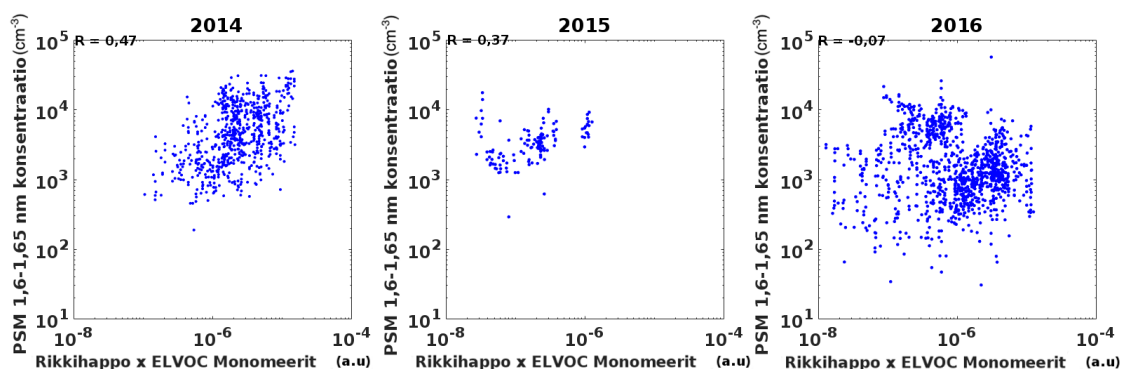
Dimeerien ja monomeerien korrelaatioita tarkasteltiin myös ottamalla kokonainen massalukualue eli laskemalla summa kaikista massoista tällä alueella. Tulokset olivat samankaltaisia, vaikkakin tyypillisesti korrelaatiokertoimet PSM:n eri kokoluokkien kanssa olivat tällä tavalla määriteltynä hieman paremmat vuosina 2015 ja 2016 kuin yksittäisten massapiikkien avulla laskettuna. Tämä näyttää viittaavan siihen että supersaturaatiotason laskiessa ei havaita kaikkia klustereita joita havaitaan korkeammalla supersaturaatiolla, tai että havaintotehokkuuden laskiessa signaali on heikompi kokonaisuudessaan. Tällöin korrelaation heikkeneminen on voimakkaampaa yksittäisille piikeille kuin koko massalukualueella, koska signaalien summaaminen tasoittaa signaalia jo valmiiksi.



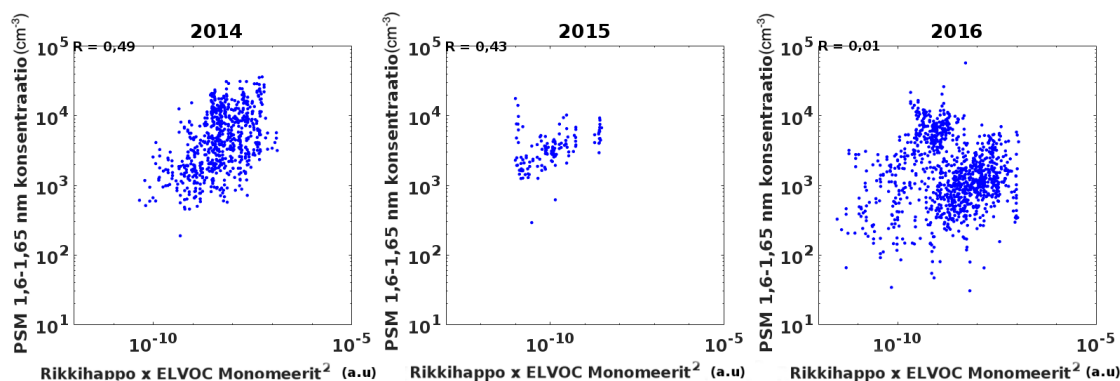
Kuva 18: CI-API-ToF:n mittaamien organonitraattien ja ELVOC monomeerien konsentraatioiden vertailu. Vertailussa on käytetty kaikkia saatavilla olevia datapisteitä vuosilta 2014-2016. Datapisteitä oli jokaiselta vuodelta ja ympäri vuorokauden.

5.4.1 Heteromolekylaarinen nukleaatio

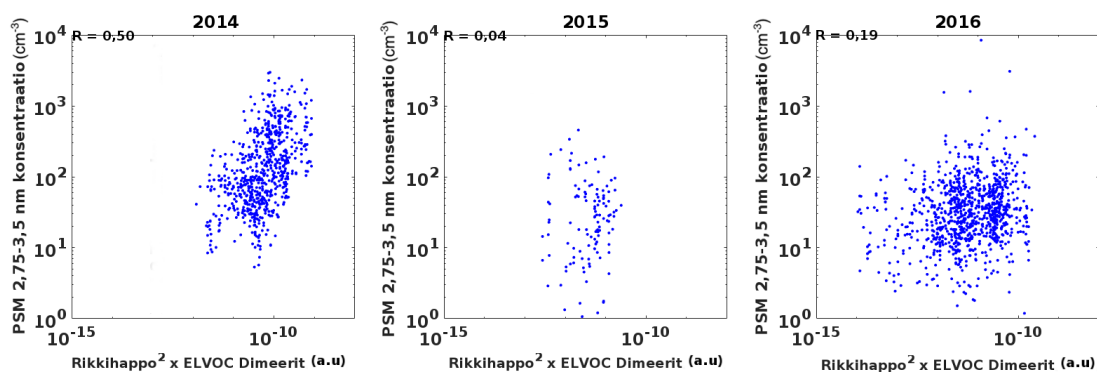
Sen lisäksi, että tutkittiin korrelaatiota eri höyryjen kanssa, tutkittiin myös korrelaatiota eri höyryjen pitoisuuksien tulojen kanssa. Tämä perustuu yhtälöön 17, jossa muodostumisnopeus parametrisoidaan höyryjen pitoisuuksien avulla. Yhdistelmällä ei tyypillisesti havaittu parempia korrelaatioita kuin yksittäisillä höyryillä. Joitain parannuksia korrelaatioon havaittiin, pääsääntöisesti vuonna 2014. Tällöin rikkihapon ja ELVOC monomeerien pitoisuuksien tulo, joko yhdellä (Kuva 19) tai kahdella monomeerillä (Kuva 20), osoittautui parhaimmaksi korrelaatioksi, vaikkakaan ei suurella erolla yksittäiseen ELVOC monomeeriin. Yhden ELVOC monomeerin ja rikkihapon tulo korrelaatiokerroin oli 0,47 ja kahdella ELVOC monomeerillä korrelaatiokerroin oli 0,49. Pelkän ELVOC monomeerin korrelaatiokerroin PSM:n 1,6 — 1,65 nm kokovälin kanssa oli 0,46. Suuremmilla kokoluokilla korrelaatio ELVOC monomeerien kanssa heikkenee ja klustereista rikkihapon ja ELVOC dimeerien yhdistelmät korostuvat, vaikkakaan eivät korreloi rikkihappoa paremmin. Paras korrelaatio rikkihapon ja ELVOC dimeerin yhdistelmästä oli kahden rikkihappomolekyylin ja dimeerin yhdistelmä korrelaatiokertoimella 0,5 (vuonna 2014) PSM:n kokovälin 2,75 — 3 nm, joka on esitetty Kuvassa 21.



Kuva 19: Rikkihapon ja ELVOC monomeerien pitoisuuksien tulo vertailu PSM:n kokoluokkaan 1,6 — 1,65 nm.



Kuva 20: Rikkihapon pitoisuuden ja ELVOC monomeerien pitoisuuden toisen potenssin tulo vertailu PSM:n kokoluokkaan 1,6 —1,65 nm.



Kuva 21: Rikkihapon pitoisuuden toisen potenssin ja ELVOC dimeerien pitoisuuden tulo PSM:n suurimpaan kokoluokkaan 2,75 — 3,5 nm.

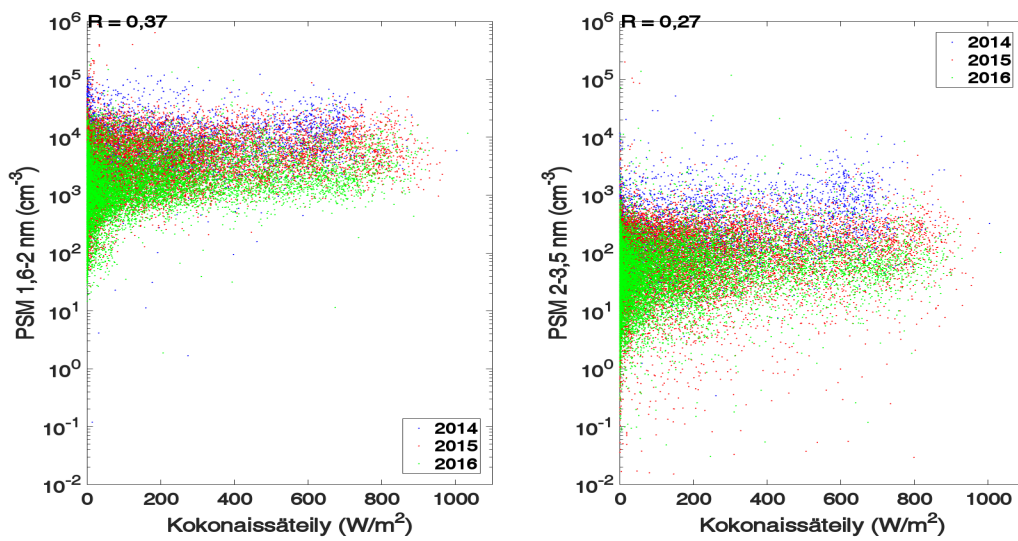
5.5 PSM:n herkkyys yleisimmille meteorologisille suureille

Lisäksi tutkittiin PSM:n eri kokoluokkien riippuvuutta yleisimmistä meteorologisista suureista. Kuvassa 22 on esitetty kokonaissäteilyn korrelaatio PSM:n mittaamiin yli tai alle 2 nm hiukkasiin. Suuria eroja ei nähdä kokoluokasta tai vuodesta riippumatta, vaan riippuvuus kokonaissäteilystä pysyy positiivisena, ja suuri osa korrelaatiosta selittyy päivän ja yön vaihtelulla. Pelkästään päiväaikaan tarkasteltuna korrelaatiokerroin on jokaisella PSM:n kokovälillä noin 0,2. Tulos viittaa siihen, että tiivistyvien höyryjen fotokemiallinen tuotanto on tärkeää. Kuvassa 23 on esitetty vuorostaan PSM:n korrelaatio vesihöyryn pitoisuuden kanssa. Pienemmässä kokoluokassa nähdään korrelaatio, mutta korrelaatio katoaa suuremmissa kokoluokissa. Tämä

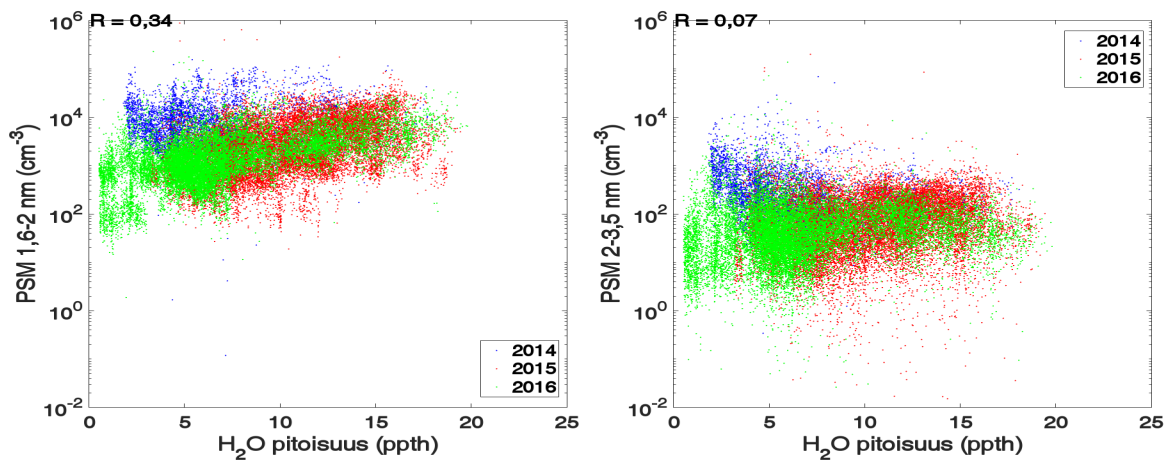
saattaa viitata siihen, että vesihöyryn pitoisuuden kasvaessa PSM:n havaintotehokkuus nousee hieman. Myös Kuva 12 viittaa samaan suuntaan.

Kuvassa 24 on esitetty PSM:n mittaamien hiukkasten korrelaatio lämpötilan kanssa. Korrelaatio 0,57 alle 2 nm hiukkasten kanssa on kohtalaisen vahva, ja tämä johtuu mahdollisesti orgaanisten höyryjen emissioiden ja lämpötilan korrelaatiosta. Tähän viittaa myös se, että sekä lämpötila että CI-APi-ToF:n mittaamat orgaaniset höyryt korreloivat parhaiten juuri PSM:n pienimmän kokovälin 1,6 — 1,65 nm kanssa. Kuvassa 25 on esitetty suhteellisen kosteuden vaikutus PSM:n signaaliin. Kaikkina vuosina nähdään negatiivinen korrelaatio, jossa suhteellisen kosteuden kasvu pienentää PSM:n mittaamaa konsentraatiota. Korrelaatiokertoimet ovat -0,41 — -0,39 siten, että negatiivisin korrelaatio on PSM:n mittaamien alle 2 nm hiukkasten kanssa. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että suhteellinen kosteus ja lämpötila antikorreloivat voimakkaasti.

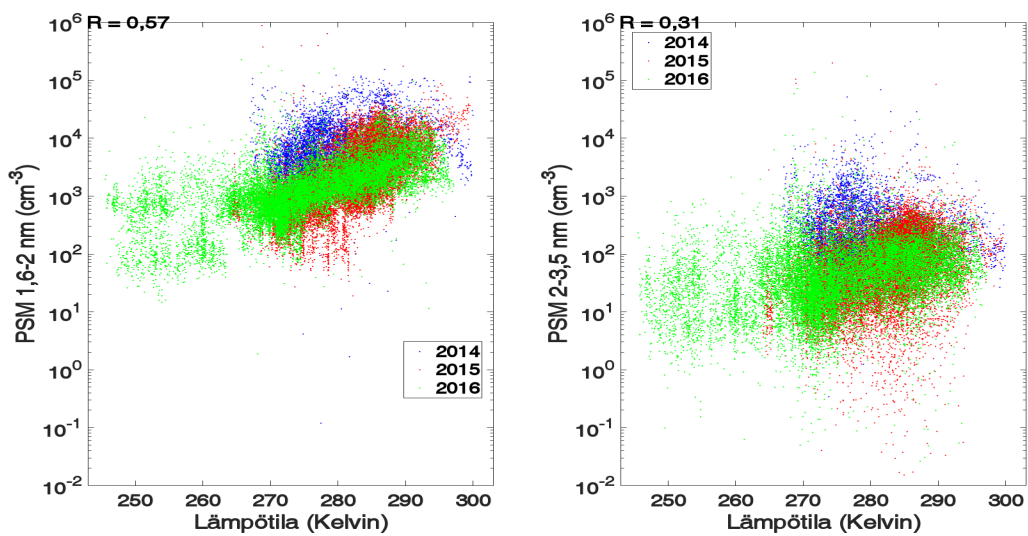
Myös otsonin vaikutusta PSM:n kokoväleihin tutkittiin, ja tulokset on esitetty Kuvassa 26. Otsonolyysi on yksi hapettumiskanava ilmakehässä, ja otsonin määrän saattaisi tätä kautta vaikuttaa hiukkaskonsentraatioihin. Otsonilla havaitaankin positiivinen korrelaatio PSM:n mittaamien hiukkaspitoisuuksien kanssa. Korrelaatiokerroin alle 2 nm hiukkasten pitoisuuden kanssa on noin 0,34 ja 2 — 3,5 nm hiukkasten kanssa 0,24. Korrelaatiokertoimien ero ei ole kuitenkaan kovin merkittävä. Molemmat korrelaatiokertoimet ovat kuitenkin suurempia kuin rikkihapon pitoisuuden korrelaatio useimpien PSM:n pitoisuuden kokoluokkien kanssa.



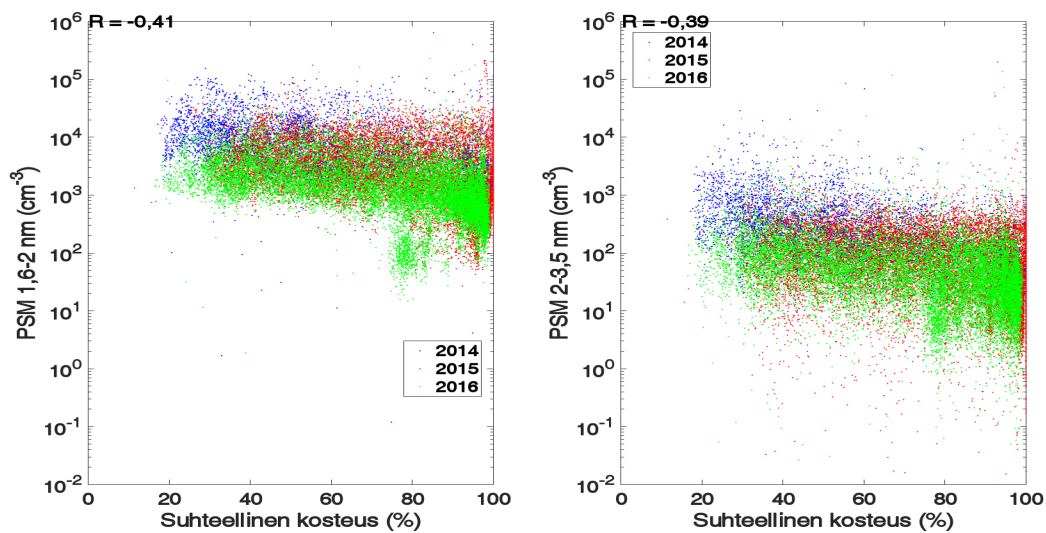
Kuva 22: Kokonaissäteilyn määrän korrelaatio PSM:n mitaaman hiukaspitoisuuden kanssa 1,6-2 nm ja 2-3,5 nm kokoväleille.



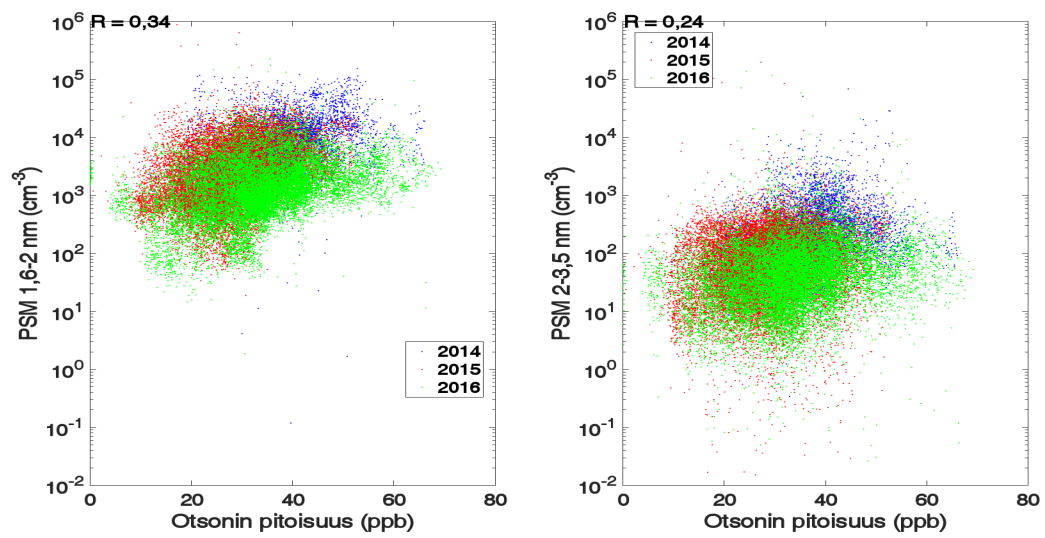
Kuva 23: Vesihöyryn pitoisuuden korrelaatio PSM:n mitaaman hiukaspitoisuuden kanssa 1,6-2 nm ja 2-3,5 nm kokoväleille.



Kuva 24: Lämpötilan korrelaatio PSM:n mitaaman hiukkaspiteisuuden kanssa 1,6-2 nm ja 2-3,5 nm kokoväleille.



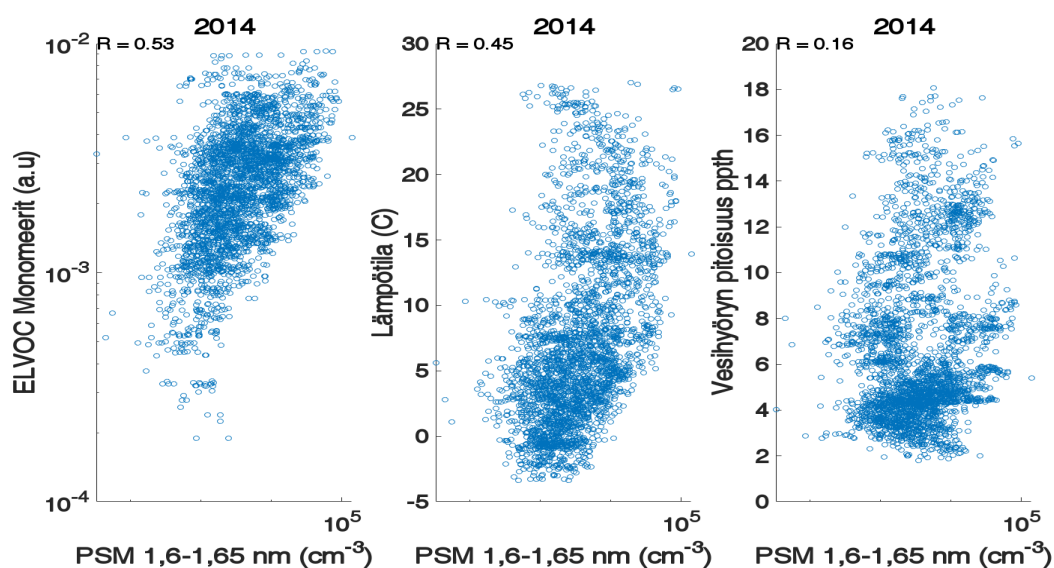
Kuva 25: Suhteellisen kosteuden korrelaatio PSM:n mitaaman hiukkaspiteisuuden kanssa 1,6-2 nm ja 2-3,5 nm kokoväleille.



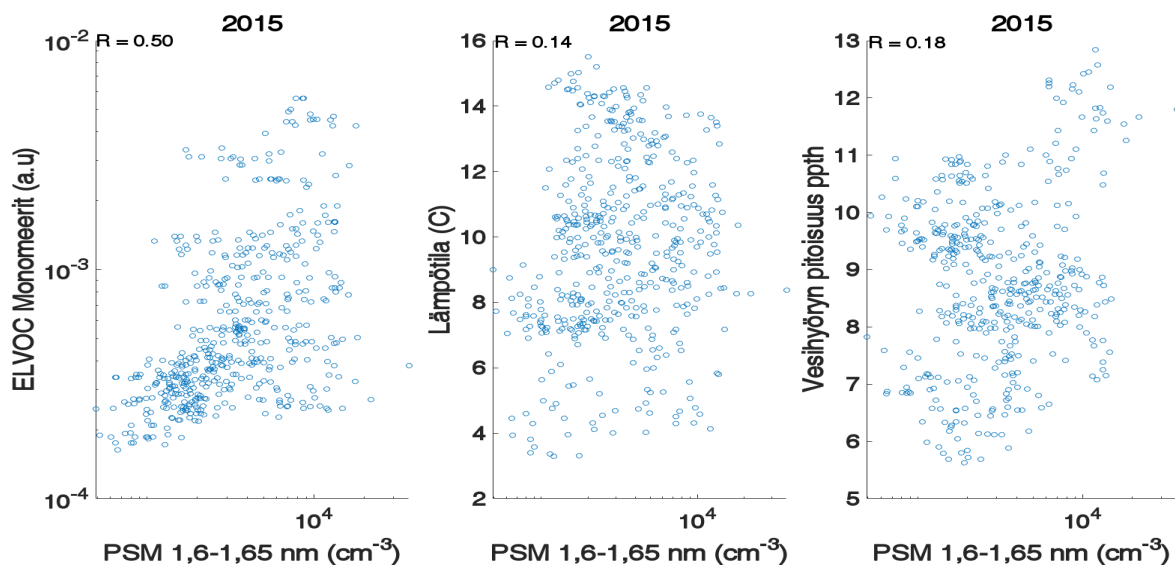
Kuva 26: Otsonin pitoisuuden korrelaatio PSM:n mittaaman hiukaspitoisuuden kanssa 1,6-2 nm ja 2-3,5 nm kokoväleille.

5.6 PSM:n, ELVOC monomeerien ja lämpötilan korrelaatioiden keskinäinen vertailu

Tutkittiin vielä erikseen sitä mahdollisuutta, että PSM:n mittaamien hiukkaspitoisuuksien riippuvuus ELVOC monomeerien pitoisuudesta voisi selittää PSM:n signaalin riippuvuuden lämpötilasta ja vesihöyryn pitoisuudesta. Koska kappaleessa 4.4 käsitelty kemiallinen vertailu sekä kappaleessa 4.5 käsitelty PSM:n hiukkaspitoisuuksien vertailu meteorologisten suureiden kanssa käyttävät eri pistejoukkoja, ei näissä kappaleissa saatuja korrelaatiokerroimia voida suoraan vertailla keskenään. Siksi haluttiin tarkastella kaikkien yllä mainittujen suureiden korrelaatioita PSM:n signaalin kanssa siten, että käytössä on täsmälleen sama pistejoukko. PSM:n kokovälillä 1,6 — 1,65 nm mittaaman hiukkaspitoisuuden vertailu ELVOC monomeerien pitoisuuden, lämpötilan ja vesihöyryn pitoisuuden kanssa vuosille 2014 ja 2015 on esitetty Kuvissa 27 ja 28. ELVOC monomeerien korrelaatiokerroin PSM:n kokovälillä 1,6 — 1,65 nm mittaaman pitoisuuden kanssa on 0,53 vuonna 2014 ja 0,5 vuonna 2015, parhaimmat kolmesta tarkastellusta suuresta. Tämä tarkoittaa sitä, että PSM:n signaalin korrelaatio lämpötilan ja vesihöyryn pitoisuuden kanssa voi selittyä korrelaatiolla orgaanisten höyryjen pitoisuuden kanssa. Jatkossa tätä väitettä täytyy tutkia tarkemmin esimerkiksi pääkomponenttianalyysin avulla.



Kuva 27: PSM:n kokovälillä 1,6-1,65 nm mittaaman hiukkaspitoisuuden korrelaatio ELVOC monomeerien, lämpötilan ja vesihöyryn pitoisuuden kanssa vuonna 2014.



Kuva 28: PSM:n kokovälillä 1,6-1,65 nm mitaaman hiukkaspitoisuuden korrelaatio ELVOC monomeerien, lämpötilan ja vesihöyryn pitoisuuden kanssa vuonna 2015.

6 Johtopäätökset

Tämän tutkielman tarkoituksena on ollut tarkastella PSM:n herkkyyttä 1-3 nm hiukkasten mittauksessa sekä tähän mittaukseen liittyviä epävarmuustekijöitä. On ensiarvoisen tärkeää tietää, PSM:n eri asetuksilla havaitaan ja kuinka alas PSM:n havaintorajaa voidaan viedä, sillä tällä voidaan vähentää PSM:n signaalin virherajoja sekä paremmin mitata ilmakehän pienimpiä aerosoleja.

PSM:n supersaturaatiotason lasku vaikuttaa selvästi havaittavien hiukkasten pitoisuuteen, mutta samalla lasku parantaa signaalikohinasuhdetta. PSM vaihdettiin vuoden 2014 ja 2015 vaihteessa identtiseen, mutta toiseen PSM-laitteeseen, mikä voi vaikuttaa osaltaan mittaustulosten erilaisuuteen vuosien 2014 ja 2015 sekä 2016 välillä. Toinen huomattava asia taustasta on sen selkeä riippuvuus absoluuttisesta kosteudesta, joka vaikuttaa viittaavaan suuremman kosteuden lievästi parantavan havaintotehokkuutta.

PSM:n vertailu eri höyryjen kanssa osoittaa laitteen kalibroinnin tärkeyden. Asetuksien muuttaminen näyttää vaikuttavan erityisesti PSM:n signaalin korrelaatioon rikkihapon kanssa. Vuonna 2014 rikkihappo korreloi huomattavan hyvin jokaisella kokovälillä muihin mitattuihin höyryihin verrattuna. Supersaturaatiotason pienentyessä rikkihapon korrelaatiomaksimi PSM:n signaalin kanssa siirtyy selvästi PSM:n pienimpiin kokoväleihin. Orgaanisten molekyylien

käyttäytyminen muuttuu vähemmän vuodesta 2014 vuoteen 2016 kuin rikkihapon tapauksessa. Supersaturaation tason pienentyessä vuodesta 2014 vuoteen 2015 orgaanisten höyryjen korrelaatio kuitenkin pysyy lähes samana tai jopa kasvaa, mikä viittaa mahdollisesti siihen että tämä supersaturaation lasku ei vielä vaikuta suuresti orgaanisia höyryjä sisältävien klustereiden havaitsemiseen. Supersaturaation tason pieneneminen vuoteen 2016 näyttää aiheuttavan sen, että korrelaatio PSM:n ja kaikkien mitattujen höyryjen välillä menee lähes nolnaan. Kemiallisen vertailun perusteella supersaturaation kannattaa olla tasolla, jossa havaittu tausta on jopa 50-100 hiukkasta/cm³.

Tässä tutkielmassa esitettyjen tulosten perusteella näyttää mahdolliselta että PSM:n supersaturaatiota voidaan pitää ainakin vuoden 2015 tasolla ilman että signaalikohinasuhde tai signaali heikkenee merkittävästi. Korkeilla supersaturaatiotasolla mittausta on kuitenkin syytä jatkuvasti tarkkailla erityisesti jos lähdetään nostamaan supersaturaatiota entisestään, sillä signaalikohinasuhde huononee suuremmilla supersaturaatiotasolla. Liian matalilla supersaturaatiotasolla taas on vaarana se, että laitteen havaintokyky alenee liikaa. Lisäksi vesihöyryn pitoisuuden muutokset voivat aiheuttaa virhettä myös signaaliin.

Edellä mainittujen tulosten perusteella PSM:n mittausten alarajaa saadaan laskettua lähelle 1,5 nm tai jopa alemmas PSM:n tarkkuutta suuresti vaarantamatta. Tätä kautta voidaan havaita pienempiä ilmakehän hiukkasia ja jopa kaasumolekyylejä ja erityisesti vertaamalla massaspektrometreihin voidaan saada selville pienimpien hiukkasten kemiallinen koostumus ja ymmärtää hiukkasmuodostuksen alkuvaiheita. On kuitenkin tärkeää ymmärtää mitä PSM mittaa. Hiukkasten kemiallisten erojen vuoksi niiden aktivointi on erilaista. Tämän vuoksi tietynkokoisia epäorgaanisia klustereita on helpompi havaita kuin samankokoisia orgaanisia klustereita ja mitaustulokset eivät välttämättä vastaa todellista tilannetta. Tämä voi vääristää tuloksia ja vaikeuttaa tulosten tulkintaa.

Lisäksi täytyy tietää mitä halutaan mitata. Supersaturaatiota kasvattamalla, sikäli kuin se on mahdollista ilman homogeenistä nukleatiota, voidaan jopa aktivoida kaasumolekyylejä. Emme kuitenkaan välttämättä halua aktivoida kaasumolekyylejä vaan mahdollisesti pelkästään suurempia klustereita. Tällä tavalla saadaan vertailtua muodostuneita hiukkasia ja muodostumiseen liittyviä kaasuja. Tämä raja on vaikea määrittää, sillä hiukkasten kemian vuoksi pelkällä supersaturaatiolla ei pystytä rajaamaan kaasumolekyylejä pois.

Viitteet

- Almeida, J., et al. (2013, oct). Molecular understanding of sulphuric acid–amine particle nucleation in the atmosphere. *Nature*, *502*, 359. Lainattu saatavilla <https://www.nature.com/articles/nature12663#supplementary-information> doi: <http://dx.doi.org/10.1038/nature12663> 10.1038/nature12663
- Berndt, T., Böge, O., & Stratmann, F. (2006). Formation of atmospheric h₂so₄/h₂o particles in the absence of organics: A laboratory study. *Geophysical Research Letters*, *33*(15), n/a–n/a. Lainattu saatavilla <http://dx.doi.org/10.1029/2006GL026660> (L15817) doi: 10.1029/2006GL026660
- Boulaud, D., Madelaine, G., Vigla, D., & Bricard, J. (1977). Experimental study on the nucleation of water vapor sulfuric acid binary system. *The Journal of Chemical Physics*, *66*(11), 4854–4860. doi: 10.1063/1.433823
- Charlson, R. J. (1969). Atmospheric visibility related to aerosol mass concentration: review. *Environmental Science & Technology*, *3*(10), 913–918. Lainattu saatavilla <http://dx.doi.org/10.1021/es60033a002> doi: 10.1021/es60033a002
- Ehn, M., et al. (2014). A large source of low-volatility secondary organic aerosol. *Nature*, *506*, 476. doi: <http://dx.doi.org/10.1038/nature13032> 10.1038/nature13032
- Franchin, A., et al. (2015). Experimental investigation of ion-ion recombination under atmospheric conditions. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *15*(13), 7203–7216. Lainattu saatavilla <http://www.atmos-chem-phys.net/15/7203/2015/> doi: 10.5194/acp-15-7203-2015
- Glase, W. A., et al. (2014). Sulfuric acid nucleation: An experimental study of the effect of seven bases. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, *120*(5), 1933–1950. Lainattu saatavilla <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/2014JD022730> doi: 10.1002/2014JD022730
- Hari, P., & Kulmala, M. (2005). Station for Measuring Ecosystem-Atmosphere Relations (SMEAR II). *Boreal Env. Res.*, *10*, 315–322.
- Held, A., et al. (2011). Near-surface profiles of aerosol number concentration and temperature over the arctic ocean. *Atmospheric Measurement Techniques*, *4*(8), 1603–1616. Lainattu saatavilla <http://www.atmos-meas-tech.net/4/1603/2011/> doi: 10.5194/amt-4-1603-2011
- Hinds, W. (1999). *Aerosol technology: Properties, behavior, and measurement of airborne particles, 2nd edition*. Wiley.
- Iida, K., et al. (2006). Contribution of ion-induced nucleation to new particle forma-

- tion: Methodology and its application to atmospheric observations in boulder, colorado. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(D23), n/a–n/a. Lainattu saatavilla <http://dx.doi.org/10.1029/2006JD007167> (D23201) doi: 10.1029/2006JD007167
- Iida, K., et al. (2009). Effect of Working Fluid on Sub-2 nm Particle Detection with a Laminar Flow Ultrafine Condensation Particle Counter. *Aerosol Science and Technology*, 43(1), 81–96. Lainattu saatavilla <http://dx.doi.org/10.1080/02786820802488194> doi: 10.1080/02786820802488194
- IPCC. (2013). *Climate change 2013: The physical science basis. contribution of working group i to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change* [Book]. Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA: Cambridge University Press. Lainattu saatavilla www.climatechange2013.org doi: 10.1017/CBO9781107415324
- Jokinen, T., et al. (2012). Atmospheric sulphuric acid and neutral cluster measurements using ci-api-tof. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(9), 4117–4125. Lainattu saatavilla <http://www.atmos-chem-phys.net/12/4117/2012/> doi: 10.5194/acp-12-4117-2012
- Junninen, H., et al. (2010). A high-resolution mass spectrometer to measure atmospheric ion composition. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3(4), 1039–1053. Lainattu saatavilla <http://www.atmos-meas-tech.net/3/1039/2010/> doi: 10.5194/amt-3-1039-2010
- Kangasluoma, J., et al. (2014). Sub-3 nm particle size and composition dependent response of a nano-cpc battery. *Atmospheric Measurement Techniques*, 7(3), 689–700. Lainattu saatavilla <http://www.atmos-meas-tech.net/7/689/2014/> doi: 10.5194/amt-7-689-2014
- Kangasluoma, J., et al. (2016a). Heterogeneous Nucleation onto Ions and Neutralized Ions: Insights into Sign-Preference. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(13), 7444–7450. Lainattu saatavilla <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01779> doi: 10.1021/acs.jpcc.6b01779
- Kangasluoma, J., et al. (2016b). Operation of the airmodus a11 nano condensation nucleus counter at various inlet pressures and various operation temperatures, and design of a new inlet system. *Atmospheric Measurement Techniques*, 9(7), 2977–2988. Lainattu saatavilla <https://www.atmos-meas-tech.net/9/2977/2016/> doi: 10.5194/amt-9-2977-2016
- Kirkby, J., et al. (2011, aug). Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation. *Nature*, 476(7361), 429–433. Lainattu saatavilla <http://www.nature.com/nature/journal/v476/n7361/abs/nature10343.html#supplementary-information> (10.1038/nature10343) doi: <http://dx.doi.org/10.1038/nature10343>
- Kirkby, J., et al. (2016). Ion-induced nucleation of pure biogenic particles. *Nature*, 533(7604),

- 521–526. doi: <http://dx.doi.org/10.1038/nature17953> 10.1038/nature17953
- Kontkanen, J., et al. (2016, 10). A global view on atmospheric concentrations of sub-3 nm particles measured with the Particle Size Magnifier. , 1–43.
- Kontkanen, J., et al. (2017). Measurements of sub-3 nm particles using a particle size magnifier in different environments: from clean mountain top to polluted megacities. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 17(3), 2163–2187. Lainattu saatavilla <http://www.atmos-chem-phys.net/17/2163/2017/> doi: 10.5194/acp-17-2163-2017
- Kuang, C., et al. (2008). Dependence of nucleation rates on sulfuric acid vapor concentration in diverse atmospheric locations. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 113(D10), n/a–n/a. Lainattu saatavilla <http://dx.doi.org/10.1029/2007JD009253> (D10209) doi: 10.1029/2007JD009253
- Kulmala, M., et al. (1998). Analysis of the growth of nucleation mode particles observed in Boreal forest. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 50(5), 449–462. Lainattu saatavilla <https://doi.org/10.3402/tellusb.v50i5.16229> doi: 10.3402/tellusb.v50i5.16229
- Kulmala, M., et al. (2004a). Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *Journal of Aerosol Science*, 35(2), 143–176. Lainattu saatavilla <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850203004373> doi: 10.1016/j.jaerosci.2003.10.003
- Kulmala, M., et al. (2004b). Organic aerosol formation via sulphate cluster activation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 109(D4). Lainattu saatavilla <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/2003JD003961> doi: 10.1029/2003JD003961
- Kulmala, M., et al. (2013). Direct Observations of Atmospheric Aerosol Nucleation. *Science*, 339(6122), 943–946. Lainattu saatavilla <http://science.sciencemag.org/content/339/6122/943> doi: 10.1126/science.1227385
- Kulmala, M., et al. (2014). Chemistry of atmospheric nucleation: On the recent advances on precursor characterization and atmospheric cluster composition in connection with atmospheric new particle formation. *Annual Review of Physical Chemistry*, 65(1), 21–37. Lainattu saatavilla <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040412-110014> (PMID: 24245904) doi: 10.1146/annurev-physchem-040412-110014
- Kulmala, M., et al. (2016). On the mode-segregated aerosol particle number concentration load: contributions of primary and secondary particles in hyytiälä and nanjing. *Boreal Env.*

Res.

- Kulmala, M., et al. (In prep.). An updated scheme for atmospheric aerosol number size distribution.
- Kürten, A., et al. (2014). Neutral molecular cluster formation of sulfuric acid–dimethylamine observed in real time under atmospheric conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(42), 15019–15024. Lainattu saatavilla <http://www.pnas.org/content/111/42/15019.abstract> doi: 10.1073/pnas.1404853111
- Köhler, H. (1936). The nucleus in and the growth of hygroscopic droplets. *Trans. Faraday Soc.*, 32, 1152–1161. Lainattu saatavilla <http://dx.doi.org/10.1039/TF9363201152> doi: 10.1039/TF9363201152
- Laakso, L., et al. (2004). Kinetic nucleation and ions in boreal forest particle formation events. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 4(9/10), 2353–2366. Lainattu saatavilla <http://www.atmos-chem-phys.net/4/2353/2004/> doi: 10.5194/acp-4-2353-2004
- Laaksonen, A., et al. (1995). Nucleation: measurements, theory, and atmospheric applications. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 46, 489–524.
- Laumbach, R., et al. (2012, may). Respiratory health effects of air pollution: Update on biomass smoke and traffic pollution. *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 129(1), 12–13. (doi: 10.1016/j.jaci.2011.11.022) doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jaci.2011.11.022>
- Lehtipalo, K., et al. (2014). Methods for determining particle size distribution and growth rates between 1 and 3 nm using the Particle Size Magnifier. *Boreal Env. Res.*, 19 (suppl. B), 215–236. Lainattu saatavilla <http://cds.cern.ch/record/1972006>
- Lehtipalo, K., et al. (2016, may). The effect of acid-base clustering and ions on the growth of atmospheric nano-particles. *Nature Communications*, 7, 11594. Lainattu saatavilla <http://www.nature.com/articles/ncomms11594#supplementary-information> doi: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms11594> 10.1038/ncomms11594
- Lelieveld, J., et al. (2015, sep). The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *Nature*, 525, 367. doi: <http://dx.doi.org/10.1038/nature15371> 10.1038/nature15371
- Manninen, H. E., et al. (2016). How to reliably detect molecular clusters and nucleation mode particles with neutral cluster and air ion spectrometer (nais). *Atmospheric Measurement Techniques*, 9(8), 3577–3605. Lainattu saatavilla <https://www.atmos-meas-tech.net/9/3577/2016/> doi: 10.5194/amt-9-3577-2016

- Mavliev, R. (2002). Turbulent mixing condensation nucleus counter. *Atmospheric Research*, 62(3), 303–314. Lainattu saatavilla <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169809502000169> doi: 10.1016/S0169-8095(02)00016-9
- McMurry, P. H. (2000). The History of Condensation Nucleus Counters. *Aerosol Science and Technology*, 33(4), 297–322. Lainattu saatavilla <http://dx.doi.org/10.1080/02786820050121512> doi: 10.1080/02786820050121512
- Metnieks, A. L., & Pollak, L. W. (1959). Introduction for use of photo-electric condensation nucleus counter. *Geophysical Bulletin*, 16.
- Metzger, A., et al. (2010). Evidence for the role of organics in aerosol particle formation under atmospheric conditions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(15), 6646–6651. Lainattu saatavilla <http://www.pnas.org/content/107/15/6646.abstract> doi: 10.1073/pnas.0911330107
- Mirme, S., & Mirme, A. (2013). The mathematical principles and design of the nais - a spectrometer for the measurement of cluster ion and nanometer aerosol size distributions. *Atmospheric Measurement Techniques*, 6(4), 1061–1071. Lainattu saatavilla <http://www.atmos-meas-tech.net/6/1061/2013/> doi: 10.5194/amt-6-1061-2013
- Määttänen, A., et al. (2007). Two-component heterogeneous nucleation kinetics and an application to mars. *The Journal of Chemical Physics*, 127(13), 134710. doi: 10.1063/1.2770737
- Paasonen, P., et al. (2010). On the roles of sulphuric acid and low-volatility organic vapours in the initial steps of atmospheric new particle formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(22), 11223–11242. Lainattu saatavilla <http://www.atmos-chem-phys.net/10/11223/2010/> doi: 10.5194/acp-10-11223-2010
- Paasonen, P., et al. (2012). On the formation of sulphuric acid - amine clusters in varying atmospheric conditions and its influence on atmospheric new particle formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 12(19), 9113–9133. doi: 10.5194/acp-12-9113-2012
- Park, M., Oh, J., & Park, K. (2011, 11. Jul). Development of a cloud condensation nuclei (CCN) counter using a laser and charge-coupled device (CCD) camera. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 5(3), 313. Lainattu saatavilla <https://doi.org/10.1007/s11783-011-0346-y> doi: 10.1007/s11783-011-0346-y
- Petäjä, T., et al. (2011, Jun). Experimental observation of strongly bound dimers of sulfuric acid: Application to nucleation in the atmosphere. *Phys. Rev. Lett.*, 106, 228302. Lainattu saatavilla <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.106.228302> doi:

10.1103/PhysRevLett.106.228302

- Riipinen, I., et al. (2012, jul). The contribution of organics to atmospheric nanoparticle growth. *Nature Geosci*, 5(7), 453–458. (10.1038/ngeo1499) doi: <http://dx.doi.org/10.1038/ngeo1499>
- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change* (2nd p.). John Wiley & Sons, New York.
- Sem, G. J. (2002). Design and performance characteristics of three continuous-flow condensation particle counters: a summary. *Atmospheric Research*, 62(3–4), 267–294. Lainattu saatavilla <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169809502000145> (Aerosol Number Concentration Measurement. International Workshop on Intercomparison of Condensation Nuclei and Aerosol Particle Counters) doi: 10.1016/S0169-8095(02)00014-5
- Stolzenburg, M. R., & McMurry, P. H. (1991). An Ultrafine Aerosol Condensation Nucleus Counter. *Aerosol Science and Technology*, 14(1), 48–65. Lainattu saatavilla <http://dx.doi.org/10.1080/02786829108959470> doi: 10.1080/02786829108959470
- Thomson, William . (1871). LX. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid. *Philosophical Magazine Series 4*, 42(282), 448–452. Lainattu saatavilla <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/14786447108640606> doi: 10.1080/14786447108640606
- Tröstl, J., et al. (2016, may). The role of low-volatility organic compounds in initial particle growth in the atmosphere. *Nature*, 533(7604), 527–531. doi: <http://dx.doi.org/10.1038/nature18271> 10.1038/nature18271
- Ude, S., & de la Mora, J. F. (2005). Molecular monodisperse mobility and mass standards from electrosprays of tetra-alkyl ammonium halides. *Journal of Aerosol Science*, 36(10), 1224–1237. Lainattu saatavilla <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021850205000510> doi: 10.1016/j.jaerosci.2005.02.009
- Vanhanen, J., et al. (2011). Particle Size Magnifier for Nano-CN Detection. *Aerosol Science and Technology*, 45(4), 533–542. Lainattu saatavilla <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786826.2010.547889> doi: 10.1080/02786826.2010.547889
- Vehkamäki, H., & Riipinen, I. (2012). Thermodynamics and kinetics of atmospheric aerosol particle formation and growth. *Chem. Soc. Rev.*, 41, 5160–5173. Lainattu saatavilla <http://dx.doi.org/10.1039/C2CS00002D> doi: 10.1039/C2CS00002D

- Weber, R. J., et al. (1995). Measurement of expected nucleation precursor species and 3–500-nm diameter particles at mauna loa observatory, hawaii. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 52(12), 2242–2257. doi: 10.1175/1520-0469(1995)052<2242:MOENPS>2.0.CO;2
- Weber, R. J., et al. (1996). Measured atmospheric new particle formation rates: implication for nucleation mechanisms. *Chemical Engineering Communications*, 151(1), 53–64. Lainattu saatavilla <http://dx.doi.org/10.1080/00986449608936541> doi: 10.1080/00986449608936541
- Winkler, P. M., et al. (2008). Heterogeneous Nucleation Experiments Bridging the Scale from Molecular Ion Clusters to Nanoparticles. *Science*, 319(5868), 1374–1377. Lainattu saatavilla <http://science.sciencemag.org/content/319/5868/1374> doi: 10.1126/science.1149034
- Young, L. H., et al. (2008). Laboratory studies of h₂so₄/h₂o binary homogeneous nucleation from the so₂+oh reaction: evaluation of the experimental setup and preliminary results. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(16), 4997–5016. Lainattu saatavilla <http://www.atmos-chem-phys.net/8/4997/2008/> doi: 10.5194/acp-8-4997-2008
- Yu, F., & Turco, R. P. (2001). From molecular clusters to nanoparticles: Role of ambient ionization in tropospheric aerosol formation. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 106(D5), 4797–4814. Lainattu saatavilla <http://dx.doi.org/10.1029/2000JD900539> doi: 10.1029/2000JD900539
- Zhang, R., et al. (2012). Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere. *Chemical Reviews*, 112(3), 1957–2011. Lainattu saatavilla <http://dx.doi.org/10.1021/cr2001756> (PMID: 22044487) doi: 10.1021/cr2001756