



Pro Gradu -tutkielma  
Meteorologia

# **Aerosolihiukkasten kemiallisen koostumuksen vuodenaikaisvaihtelu pohjoisessa havumetsässä**

Liine M. Heikkinen  
2015

Ohjaajat: FM Mikko Äijälä, FT Mikael Ehn  
Tarkastajat: Prof. Timo Vesala, FT Mikael Ehn

HELSINGIN YLIOPISTO  
FYSIKAN LAITOS

PL 64 (Gustaf Hällströmin katu 2)  
00014 Helsingin yliopisto

## HELSINGIN YLIOPISTO – HELSINGFORS UNIVERSITET – UNIVERSITY OF HELSINKI

|  |  |                                   |   |
|--|--|-----------------------------------|---|
| Tiedekunta/Osasto – Fakultet/Sektion – Faculty/Section   |  | Laitos – Institution – Department |   |
| Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta/Ilmakehätieteiden osasto  |  | Fysiikan laitos                   |   |
| Tekijä – Författare – Author   |  |                                   |   |
| Liine Maria Heikkinen  |  |                                   |   |
| Työn nimi – Arbetets titel – Title   |  |                                   |   |
| Aerosolihiukkasten kemiallisen koostumuksen vuodenaikaisvaihtelu pohjoisessa havumetsässä  |  |                                   |   |
| Oppiaine – Läroämne – Subject  |  |                                   |   |
| Meteorologia   |  |                                   |   |
| Työn laji – Arbetets art – Level   |  | Aika – Datum – Month and year     | Sivumäärä – Sidoantal – Number of pages |
| Pro Gradu -tutkielma   |  | 11/2015                           | 67                                      |
| Tiivistelmä – Referat – Abstract   |  |                                   |   |
| <p>Ilmakehän pienhiukkaset, eli aerosolihiukkaset, vaikuttavat maapallon säteilypakotteeseen riippuen hiukkasen kemiallisesta koostumuksesta. Kemiallinen koostumus ohjaa yli 50 nanometrinen hiukkasten taipumusta joko sirottaa tai absorboida auringonsäteilyä. Toisaalta hiukkaset voivat myös osallistua pilvenmuodostukseen, jos ne ovat koostumukseltaan kyllin hapettuneita ja siksi pystyvät sitomaan ympärilleen vesimolekyylejä. Ilman aerosolihiukkasia maapallo olisi varmasti paljon lämpimämpi, sillä sekä suora säteilyn sirottaminen että epäsuora sirottaminen pilvien kautta ovat tärkeitä ilmakehän viilennysmekanismeja.</p> <p>Auringonsäteilyn määrä ja siten pintalämpötilat ohjaavat ilmakehän pienhiukkasten pitoisuuksia ihmisten ja luonnon kautta. Hiukkasten primäärilähteitä ja lähtöaineita on valtava kirjo, joka luo laajan hiukkasten fysiokemiallisten ominaisuuksien kokoelman. Tässä työssä esitellään tutkimus aerosolihiukkasten kemiallisen koostumuksen vuodenaikaisvaihtelusta SMEAR II -asemalla, Etelä-Suomessa, jossa lämpötilan vuodenaikaisvaihtelu on suurta. Työhön liittyvissä mittauksissa hyödynnettiin massaspektrometriaa ja <i>in situ</i> -suodatinmittauksia. Aerosolikemiamittaukset kuuluvat SMEAR II -aseman rutiinimittauksiin, ja niitä on tehty jatkuvasti vuodesta 2012 lähtien. Tässä tutkielmassa analysoinnin kohteena ovat vuoden 2014 neljä termistä vuodenaikaa, jotka sijoittuivat tarkemmin ajanjaksolle 23.1. - 27.10.2014. Tutkimuksen analyysimenetelmät todettiin hyödyllisiksi ja niitä sovelletaan tulevaisuudessa koko nelivuotisen aikasarjan (2012 - 2015) analyysiin.</p> <p>Työssä todettiin aerosolihiukkasten koostuvan kesällä pääasiassa luontoperäisistä orgaanisista yhdisteistä (~ 77 %) ja talvella enimmäkseen epäorgaanisista yhdisteistä (~ 54 %), jotka olivat kaukokulkeumaa kaupungeista. Sulfaatti dominoi tasaisesti epäorgaanista massaa vuodenaikasta riippumatta. Ilmakehän hapetuskapasiteetti heijastui kesällä orgaanisen aerosolin haihtuvuustasoon madaltaen sitä huomattavasti. Kesällä puolihaihtuvalla orgaanisella aerosolilla ja nitraatilla oli selkeä vuorokausisykli, jossa valtaosa massasta oli hiukkasfaasissa yöllä ja katosi kaasufaasiin keskipäivällä. Vastaavanlaista käyttäytymistä ei orgaanisilla aerosolityypeillä ollut havaittavissa talvella, mikä johtui toisaalta kylmemmistä lämpötiloista ja toisaalta myös orgaanisen aerosolin erilaisesta koostumuksesta. Epäorgaanisten yhdisteiden vuorokausisykliä tulkinta oli haastavaa, johtuen kaukokulkeuman ajallisten vaihteluiden runsaudesta, joka tulevaisuuden laajemmassa analyysissä saadaan minimoitua.</p> |  |                                   |   |
| Avainsanat – Nyckelord – Keywords  |  |                                   |   |
| Aerosolin kemiallinen koostumus, vuodenaikaisvaihtelu, vuorokausisyklit, orgaaninen aerosoli, kaukokulkeuma, havumetsä, PMF, ACSM, OC/EC   |  |                                   |   |
| Säilytyspaikka – Förvaringsställe – Where deposited  |  |                                   |   |
| Kumpulan tiedekirjasto   |  |                                   |   |
| Muita tietoja – övriga uppgifter – Additional information  |  |                                   |   |
| 11   |  |                                   |   |

# Sisältö

|   |           |
|---|-----------|
| <b>Alkusanat</b>  | <b>1</b>  |
| <b>1 Johdanto</b>                                       | <b>2</b>  |
| <b>2 Teoria</b>   | <b>4</b>  |
| 2.1 Ilmakehän aerosolien ilmastovaikutukset . . . . .   | 4         |
| 2.2 Aerosolihiukkasten kemiallinen koostumus . . . . .  | 5         |
| 2.2.1 Orgaaninen aerosoli . . . . .                     | 5         |
| 2.2.2 Epäorgaaninen aerosoli . . . . .                  | 6         |
| <b>3 Mittaukset ja menetelmät</b>                       | <b>11</b> |
| 3.1 Mittauspaikka . . . . .                             | 11        |
| 3.2 Mittalaitteet . . . . .                             | 13        |
| 3.2.1 ACSM . . . . .                                    | 13        |
| 3.2.2 OC/EC -analysointilaitteisto . . . . .            | 16        |
| 3.3 Data-analyysi . . . . .                             | 17        |
| 3.3.1 Organonitraatit . . . . .                         | 18        |
| 3.3.2 PMF-analyysi orgaaniselle aerosolille . . . . .   | 18        |
| 3.3.3 Korrelaatioanalyysi . . . . .                     | 19        |
| <b>4 Tulokset ja pohdinta</b>                           | <b>22</b> |
| 4.1 Vuodenajat . . . . .                                | 22        |
| 4.2 Suhteelliset osuudet . . . . .                      | 27        |
| 4.3 Absoluuttisten pitoisuudet . . . . .                | 30        |
| 4.4 Orgaaninen aerosoli . . . . .                       | 31        |
| 4.4.1 Talvi . . . . .                                   | 31        |
| 4.4.2 Kevät . . . . .                                   | 32        |
| 4.4.3 Kesä . . . . .                                    | 34        |
| 4.4.4 Syksy . . . . .                                   | 35        |
| 4.5 Epäorgaaninen aerosoli . . . . .                    | 39        |
| 4.5.1 Rikkihapon tiivistyminen hiukkasfaasiin . . . . . | 42        |
| 4.5.2 Organonitraatit . . . . .                         | 44        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 4.5.3    | NH <sub>4</sub> neutralointi ja aerosolin happamuus . . . . . | 45        |
| 4.6      | Korrelaatioanalyysi . . . . .                                 | 49        |
| 4.7      | Tulosten yhteenveto . . . . .                                 | 55        |
| <b>5</b> | <b>Johtopäätökset</b>   | <b>59</b> |

# Alkusanat

Haluan kiittää Mikko Äijälää ja Mikael Ehniä gradun ohjauksesta. Pidin erityisesti siitä, että minun sopi tulla höpöttämään asiani aina silloin, kun ne päällimmäisenä olivat mielessä. Toivottavasti ovet ovat teillä jatkossakin auki. Haluan toki myös kiittää Timo Vesalaa gradun tarkastamisesta kiireellisellä aikataululla ja kaikkia niitä, jotka ovat mahdollistaneet työskentelyni täällä ilmakehätieteiden osastolla. Kiitokset vielä Henna Hoville pohjoista havumetsävyöhykettä esittävstä karttakuvasta.

# Luku 1

## Johdanto

Aerosolit ovat kiinteitä tai nestemäisiä hiukkasia kantajakaasussa (Hinds, 1999). Niillä on laajalti vaikutuksia niin ihmisterveyteen (Pope III ja Dockery, 2006), näkyvyyteen (Hyslop, 2009) kuin ilmastoonkin (Boucher et al., 2013). Aerosolihiukkaset voivat päätyä ilmakehään primäärisesti, eli suoraan aerosolifaasissa tai syntyä ilmakehässä sekundäärisesti ilmakehän hivenkaasuista. Hiukkasten kemiallinen koostumus vaihtelee laajalti riippuen niiden syntyperästä. Aerosolihiukkaset käsittävät laajan orgaanisten ja epäorgaanisten hiukkasten kirjon, jossa niiden fysiokemialliset ominaisuudet vaihtelevat runsaasti.

Kemiallinen koostumus ohjaa erityisesti aerosolien vaikutusta maapallon säteilypakotteeseen. Tummat hiukkaset, kuten alkuainehiili, sitovat säteilyä lämmittäen maapalloa. Toisaalta vaaleat hiukkaset, kuten suolakiteet, sirottavat säteilyä tehokkaasti takaisin avaruuteen. Sirottaminen voi tapahtua myös epäsuorasti pilvien kautta. Harvoin tulemme ajatelleeksi, että jokaisen pilvipisaran alkupisteenä on yli 50 nanometrin kokoinen hygroskooppinen aerosolihiukkanen. Nämä aerosolihiukkaset mahdollistavat pilvien olemassaolon maapallolla. Hygroskooppisuus kuvaa hiukkasen kykyä sitoa ympärilleen vettä. Tämä ominaisuus riippuu aerosolin kemiallisesta koostumuksesta: esimerkiksi hydrofobiset hiilivedyt hylkivät vettä ja hydrofiliset suolayhdisteet sitovat sitä tehokkaasti.

Auringonsäteilyn määrä ja siten ulkoilman lämpötila ohjaavat sekä luonnon, että ihmisten käyttäytymistä. Pohjoisilla leveysasteilla säteilyn määrä vaihtelee laajalti riippuen vuodenajasta, minkä vuoksi lämpötilan vuodenaikaisvaihtelu on suurta. Erityisesti kesällä myös lämpötilan vuorokausivaihtelu on suurta. Pohjoisella havumetsävyöhykkeellä on havaittavissa kesällä suuria pitoisuuksia haihtuvia orgaanisia höyryjä (eng. volatile organic compounds, VOC), joiden emissiot ovat pitkälti lämpötilan säätelemiä (Tarvainen et al., 2005; Lappalainen et al., 2009). VOC:it toimivat hapettuessaan orgaanisen aerosolin (OA) lähtöaineina ja osallistuvat sen kasvuprosesseihin kohti ilmastollisesti merkittäviä kokoluokkia (Ehn et al., 2014; Jokinen et al., 2015). Talven kylmyys toisaalta nostattaa ihmisten asuinrakennusten lämmitystarvetta. Lämmitysprosesseissa vapautuu useita eri-

laisia aerosolihiukkasten lähtöaineita tai esimerkiksi primääristä alkuainehiiltä.

Aerosolihiukkasten primäärilähteet ja lähtöaineet vaihtelevat laajalti vuodenaikojen funktiona, erityisesti pohjoisilla leveysasteilla, missä lämpötilaerot kesän ja talven välillä ovat suuret. Tässä tutkielman tavoite oli selvittää lämpötilan vaikutusta aerosolihiukkasten sisältämien kemiallisten lajien suhteellisiin ja absoluuttisiin pitoisuuksiin sekä vuodenaikojen että vuorokauden funktiona Hyytiälässä, Etelä-Suomessa. Tutkielman toinen tarkoitus on kartoittaa erilaisten analysointityökalujen toimivuutta kemiallisen koostumuksen vuodenaikaisvaihtelun analyysissä. Toimivia työkaluja voitaisiin soveltaa jatkossa laajemman, vastaavanlaisen analyysin yhteydessä.

# Luku 2

## Teoria

### 2.1 Ilmakehän aerosolien ilmastovaikutukset

Aerosolihiukkaset voivat päätyä ilmakehään suoraan, eli primäärisistä lähteistä. Primäärisiä aerosolihiukkasia ovat esimerkiksi merivedestä roiskuneet suolakiteet tai hiekkamyrskyjen seurauksena ilmassa leijailevat tomuhiukkaset. Primääristen aerosolihiukkasten lisäksi ilmakehässä muodostuu aerosolihiukkasia ilman hivenkaasuista tiivistymällä (Kulmala et al., 2004). Näiden sekundääristen aerosolihiukkasten uskotaan kattavan valtaosan ilmakehän pienhiukkasista (Merikanto et al., 2009).

Sekundäärinen hiukkasmuodostus alkaa molekyyli ryppään muodostuksella, jossa muutamat kaasumolekyylit tarttuvat yhteen muodostaen ryppään, jonka halkaisija on noin 1 - 2 nm (Kulmala, 2003). Pienet molekyyli ryppäät katoavat helposti niiden törmätessä ja yhdistyessä suurempiin hiukkasiin tai deponoitumalla. Ryppäät voivat koostua tiedetysti ainakin rikkihaposta ( $H_2SO_4$ ) (Sipilä et al., 2010) (katso kappale 2.2.2.1), vedestä, orgaanisista yhdisteistä (Ehn et al., 2014) (katso kappale 2.2.1), ammoniakista (Kirkby et al., 2011) ja amiineista (Almeida et al., 2013). Pienhiukkasten saavuttaessa noin 50 nanometrin halkaisijan, ne voivat alkaa sirottaa valoa tai toimia tiivistymisytiminä pilvipisaraille (eng. cloud condensation nuclei, CCN).

Riippuen aerosolin kemiallisesta koostumuksesta (ja täten myös väristä) hiukkaset voivat joko sirottaa tai absorboida säteilyä. Tummat hiukkaset, jotka sisältävät esimerkiksi alkuainehiiltä (katso kappale 2.2.2.4) absorboivat säteilyä ja vaaleat hiukkaset, kuten suolakiteet (katso kappale 2.2.2.2) heijastavat sitä. Myös pilvet heijastavat säteilyä ja viilentävät siten ilmastoa. Pilvipisaran tiivistymisydin on suurikokoinen, hygroskooppinen aerosolihiukkanen. Hygroskooppisuus kuvaa hiukkasen kykyä sitoa vettä silloin, kun suhteellinen kosteus on alle sadan prosentin.



Hiukkasen hygroskooppisuus on sidonnainen hiukkasen kemialliseen koostumukseen. Tavallisesti hiukkaset ovat sekoituksia orgaanisista ja epäorgaanisista komponenteista. Koska orgaaninen komponentti kattaa valtavan kirjon erilaisia yhdistetyyppejä on myös luonnollista, että hygroskooppisuus vaihtelee tälle komponentille paljon. Epäorgaaniset suolat, joita ilmakehän aerosolit sisältävät tavallisesti paljon, ovat hyvin hygroskooppisia. Mitä hygroskooppisempi halkaisijaltaan yli 50 nm kokoinen hiukkanen on, sitä todennäköisemmin se kasvaa pilvipisaraksi ja osallistuu pilvenmuodostukseen sopivissa olosuhteissa, yleensä ylempänä ilmakehässä.

## 2.2 Aerosolihiukkasten kemiallinen koostumus

### 2.2.1 Orgaaninen aerosoli

Orgaaninen aerosoli (eng. organic aerosol, OA) koostuu sekä urbaaneilla, että etäisillä alueilla laajasta orgaanisten yhdisteiden kirjosta (Hahn, 1980; Rogge et al., 1993). Orgaaninen aerosoli voi kattaa jopa 90 % pienhiukkasten massasta (Zhang et al., 2007b; Murphy et al., 2006). Sen primäärisiä lähteitä ovat muun muassa fossiiliset polttoaineet (teollisuus ja liikenne), puunpoltto (tulisijat ja metsäpalot) ja ruoanvalmistus (Rogge et al., 1991). Tavallisesti primäärinen OA (POA) jaetaan lähteidensä mukaan biomassan poltto-aerosoliin (eng. biomass burning OA, BBOA), ruoanvalmistusaerosoliin (eng. cooking OA, COA) sekä hiilivetytyyppiseen orgaaniseen aerosoliin (hydrocarbon -like OA, HOA), joista viimeisimmän pääasiallinen lähde on liikenne (Lanz et al., 2007; Crippa et al., 2014).

Suuret, hapettuneet, orgaaniset molekyylit sekundääristen orgaanisten aerosolihiukkasten (SOA) muodostukseen. Ne saavat alkunsa pienistä, helposti haihtuvista, orgaanisista molekyyleistä (eng. volatile organic compound, VOC). VOC:eja vapautuu niin ihmisperäistä, kuin luonnollisistakin lähtiestä. Käytännössä VOC:eiksi luokitellaan kaikki kaasufaasin orgaaniset höyryt lukuun ottamatta häkää (CO) ja hiilidioksidia (CO<sub>2</sub>) (Seinfeld ja Pandis, 2006). Luontoperäisiä VOC:eja (eng. biogenic VOC, B-VOC) vapautuu muun muassa kasvillisuudesta. Näitä höyryjä ovat muun muassa isopreeni ja lukuisat erilaiset monoterpeenit (esimerkiksi  $\alpha$ -pineeni,  $\beta$ -pineeni ja  $\Delta^3$ -kareeni), joiden lähteitä ovat erityisesti metsät ja pensaikot (Guenther et al., 1995). Lämpötila ja säteily säätelevät VOC-emissioiden suuruutta (Tarvainen et al., 2005; Lappalainen et al., 2009). Ihmisperäisiä VOC:eja (eng. anthropogenic VOCs, A-VOC) vapautuu muun muassa teollisuudesta ja liikenteestä. A-VOC:it ovat yleensä aromaattisia hiilivetyjä (kuten bentseeni ja tolueeni) tai tyydyttyneitä hiilivetyjä (kuten propaani).

VOC:it hapettuvat ilmakehässä niiden reagoidessa muun muassa hydroksyyli-radikaalin (OH<sup>•</sup>), nitraattiradikaalin (NO<sub>3</sub>), otsonin (O<sub>3</sub>) ja peroksidiradikaalin (RO<sub>2</sub>) kanssa. Hapet-

tumisen seurauksena haihtuvien orgaanisten yhdisteiden höyrynpaine laskee ja ne muuttuvat vähemmän haihtuviksi yhdisteiksi. Lukuisien hapetusreaktioiden seurauksena VOC:it voivat saavuttaa tilan, jossa niiden haihtumiskyky on äärimmäisen heikko, jolloin niitä voidaan kutsua erityisen huonosti haihtuviksi orgaanisiksi yhdisteiksi (eng. extremely low volatile organic compounds, ELVOC). ELVOC:it ovat tärkeitä yhdisteitä sekä pienhiukkasmuodostuksessa, että aerosolin kasvuprosesseissa kohti ilmastollisesti merkittäviä orgaanisen aerosolin kokoluokkia (Ehn et al., 2014; Jokinen et al., 2015).

Muodostunut tuore aerosoli hapettuu ilmakehässä sen eliniän aikana (Jimenez et al., 2009). Hapettuminen pienentää hiukkasen haihtuvuutta, joka tarkoittaa tiivistymiskyvyn kasvua, eli höyrynpaineen alenemista. Orgaanista aerosolia, joilla tiivistymiskyky on heikompi, kutsutaan puolihaihtuvaksi, hapettuneeksi orgaaniseksi aerosoliksi (eng. semi-volatile oxygenated OA, SV-OOA) ja voimakkaan tiivistymiskyvystä orgaanista aerosolia kutsutaan huonosti haihtuvaksi, hapettuneeksi orgaaniseksi aerosoliksi (eng. low-volatile oxygenated OA, LV-OOA). Koska LV-OOA on hapettuneempaa kuin SV-OOA, on ensin mainitulla suurempi hiilen ja hapen suhde (O:C -suhde). O:C -suhteen ja hygroskooppisuuden välillä on selkeä yhteys (Jimenez et al., 2009; Massoli et al., 2010). Mitä suurempi suhde on, sitä hygroskooppisempaa OA on. Hygroskooppisuus on tärkeä tekijä pilvipisaroiden tiivistymisytimien muodostuksessa (katso kappale 2.1). LV-OOA on täten erityisen tärkeä lähtöaine pilvenmuodostusprosesseissa.

Toisin kuin HOA, COA ja BBOA eivät SV-OOA/LV-OOA -luokitukset kerro orgaanisen aerosolin lähdeperäisyydestä. Pitkän ikänsä vuoksi LV-OOA on usein kaukokulkeumaa, johon on sekoittunut SOA:n ja POA:n hapetustuotteita. LV-OOA korreloi tavallisesti hyvin sulfaatin kanssa, jonka höyrynpaine on myös matala. Puolihaihtuvan luonteensa vuoksi SV-OOA korreloi yleensä hyvin ammoniumnitraatin -ja kloridin kanssa, jotka ovat nekin puolihaihtuvia.

## 2.2.2 Epäorgaaninen aerosoli

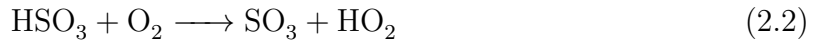
Epäorgaanisen aerosolin kemiallinen koostumus on hyvin tunnettu. Yleisimmät hiukkasfaasin epäorgaaniset ionit ovat sulfaatti, nitraatti, ammonium ja kloridi. Nämä ovat peräisin rikki-, typpi- ja suolahaposta sekä ammoniakista. Ne neutraloituvat ilmakehässä ja esiintyvät usein ammoniumsulfaattina, -nitraattina -ja kloridina (Seinfeld ja Pandis, 2006).

### 2.2.2.1 Ilmakehän rikki- ja typpihappo

Rikki- ja typpihappo ovat keskeisiä epäorgaanisen aerosolin lähtöaineita. Siksi niiden syntyprosessit ja lähtöaineet on hyvä esitellä tämän tutkielman puitteissa. Kloridien osuus aerosolihiukkasten massasta on tavallisesti sisämaassa hyvin pieni, joten ilmakehän suo-

lahapon syntymekanismeihin ei perehdytä.

Ilmakehän rikkihappo syntyy pääosin seuraavalla tavalla:



Yllä olevien reaktioyhtälöiden perusteella rikkihapon tuotto riippuu OH-radikaalin ja rikkidioksidin ( $\text{SO}_2$ ) pitoisuuksista. OH-radikaalin pitoisuus riippuu auringonsäteilystä. Rikkidioksidia päätyy ilmakehään luonnollisesti tulivuorenpurkauksista. Ihmisperäinen  $\text{SO}_2$  on peräisin erilaisista teollisuusprosesseista, joissa rikkiä tai rikkipitoista materiaalia, kuten kivihiihtä tai öljyä, poltetaan. Rikkidioksidin pitoisuus mantereiden yllä ilmakehässä vaihtelee noin 20 ppt<sub>v</sub>:stä yli 1ppb<sub>v</sub>:hen (Seinfeld ja Pandis, 2006).

Päiväsaikaan typpihappoa syntyy, kun typpidioksidi ( $\text{NO}_2$ ) reagoi OH-radikaalin kanssa seuraavasti:



Typpihappoa syntyy jonkin verran myös yöllä, kun otsoni hapettaa typpidioksidin typpitrioksidiksi, joka reagoi edelleen typpidioksidin kanssa muodostaen dityppipentaoksidia ( $\text{N}_2\text{O}_5$ ).  $\text{N}_2\text{O}_5$  muodostaa viimein typpihappoa reagoidessaan veden kanssa (Wallace ja Hobbs, 2006).

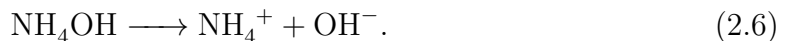
Typen oksideja ( $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ ) vapautuu ilmakehään suoraan erilaisten polttoprosessien, kuten fossiilisten polttoaineiden käytöstä. Typpidioksidia muodostuu typpimonoksidin (NO) hapetusreaktioissa. Sen muita lähtöaineita ovat ilokaasu ( $\text{N}_2\text{O}$ ), ilmakehän molekyyläärinen typpi ( $\text{N}_2$ ) ja ammoniakki ( $\text{NH}_3$ ). Ilokaasua vapautuu ilmakehään lähes täysin luonnollisista lähteistä, kuten maaperän bakteeritoiminnan seurauksena. Ammoniakin päälähteitä ovat maatalous (eläinten jätteet, synteettiset lannoitteet, versot), luonto (villieläinten jätteet, maaperä, meret) ja biomassan poltto. Maataloutta lukuunottamatta, muut ihmisperäiset lähteet ovat marginaalisen pieniä. Ilmakehän  $\text{N}_2$  on rakenteeltaan hyvin stabiili, sillä typpiatomien välissä on kovalenttinen kolmoissidos. Ainoastaan voimakas salamointi voi purkaa tämän sidoksen, joka mahdollistaa typpimonoksidin synnyn tätä kautta (Seinfeld ja Pandis, 2006). Tyypilliset  $\text{NO}_x$ -pitoisuudet rajakerroksessa ovat 0.02 - 1000 ppb<sub>v</sub>:tä. Suurimmat pitoisuudet ovat kaupunkiympäristössä ja pienimmät

merellä (Seinfeld ja Pandis, 2006).

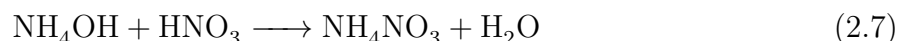
### 2.2.2.2 Suola-aerosolit ja aerosolin happamuus

Ilmakehässä esiintyy useita eri suoloja. Suolamolekyylit ovat usein liittyneet yhteen kiteiksi muodostaen aerosolihiukkasia. Näitä päätyy ilmakehään suoraan pääasiassa merivedestä (primäärinen aerosoli). Yleisin merisuola on natriumkloridi (NaCl), jota meriperäinen suola-aerosoli suurimmaksi osaksi onkin (Blanchard, 1983; Moldanová ja Ljungström, 2001). Muita merisuoloja ovat esimerkiksi kalsium- ja magnesiumkloridit. Merisuola-aerosolit reagoivat herkästi ilmakehän happojen kanssa (Keene ja Savoie, 1998). Näitä happoja ovat muun muassa rikkihappo ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), typpihappo ( $\text{HNO}_3$ ). Reaktiotuotteina syntyy muun muassa natrium- ja kalsiumnitraattia ( $\text{NaNO}_3$  ja  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) tai vastaavasti natrium- ja kalsiumsulfaattia ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ja  $\text{CaSO}_4$ ). Näitä suoloja sisältäviä aerosoleja tavataan kuitenkin vain harvoin runsaissa määrin kaukana merellisistä alueista.

Ammoniumnitraatti ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) ja ammoniumsulfaatti ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) ovat yleisiä aerosolihiukkasten suoloja kaikkialla maailmassa. Ammoniumioneja ( $\text{NH}_4^+$ ) syntyy, kun ammoniakki reagoi veden kanssa:



Kun ammonium reagoi typpihapon kanssa muodostuu ammoniumnitraattia ja ammoniumin reagoiessa sulfaatin kanssa muodostuu ammoniumsulfaattia:



Edelliset reaktiot ovat neutraloitumisreaktioita, joissa happo ja emäs reagoiessaan muodostavat suolaa ja vettä. Jos oletetaan, että muita suoloja ei aerosolifaasissa muodostu, voimme päätellä aerosolin happamuutta neutraloituneen ammoniumin massasta. Epäorgaanisen aerosolin täydelliseen neutraloitumiseen tarvittavan ammoniumin massa voidaan laskea seuraavalla kaavalla (Zhang et al., 2007a):

$$\text{NH}_4^+_{\text{ennustettu}} = 18 \times \left( \frac{\text{SO}_4^{2-}}{96} \times 2 + \frac{\text{NO}_3^-}{62} + \frac{\text{Cl}^-}{35.45} \right), \quad (2.9)$$

jossa  $\text{NH}_4^+_{\text{ennustettu}}$  on täydelliseen neutraloitumiseen tarvittavan ammoniumin määrä yksikössä  $\mu\text{gm}^{-3}$ .  $\text{SO}_4^{2-}$  mitattu aerosolin sulfaattipitoisuus,  $\text{NO}_3^-$  nitraattipitoisuus ja  $\text{Cl}^-$

kloridipitoisuus yksikössä  $\mu\text{gm}^{-3}$ .

Aerosolin happamuutta voidaan tällöin arvioida mitatun aerosolin ammoniumpitoisuuden ja kaavalla (2.9) lasketun ennustetun ammoniumpitoisuuden suhteesta, eli  $\text{NH}_4^+_{\text{mitattu}} / \text{NH}_4^+_{\text{ennustettu}}$  -suhteesta. Zhang et al. määrittelee neutraloiduksi ajanjaksoiksi jaksot, jolloin suhde on yksi ja happamiksi jaksot, jolloin suhde on alle 0.75. Happamissa olosuhteissa nitraattien ja kloridien konsentraatiot ovat hiukkasfaasissa pienet, jolloin aerosoli sisältää lähinnä ammoniumsulfaattia ja ammoniumbisulfaattia ( $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ ) tai rikkihappoa.

Happamuutta arvioitaessa kaavan (2.9) avulla on muistettava hiukkasfaasin organonitraattien -, sulfaattien (Farmer et al., 2010) ja sekä orgaanisten happojen olemassaolo, jota kaava ei ota huomioon. Suhteen antamat happamuusarviot eivät täten välttämättä ole paikkaansapitävä alueilla, joissa organonitraattien -, sulfaattien tai orgaanisten happojen pitoisuudet ovat suuria. Myös muut yhdisteet, kuten natriumin, kaliumin tai kalsiumin muodostamat suolat, vaikuttavat aerosolin happamuuteen. Kuitenkin niiden pitoisuudet alle  $1 \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_1$ ) kokoluokassa ovat hyvin pieniä (Rogula-Kozłowska ja Klejnowski, 2013), joten ne eivät vaikuta merkittävästi yllä esitetyn kaavan toimivuuteen. Poikkeuksena ovat yllä kuvailut merelliset aerosolit tai biomassan polttoepisodit (Ovadnevaite et al., 2012; Reche et al., 2012).

### 2.2.2.3 Organonitraatit

SOA:n tiedetään sisältävän orgaanista nitraattia (Fry et al., 2009; Ng et al., 2008). Organonitraatit (eng. organonitrates, ON) syntyvät ilmakehässä VOC:ien fotokemiallisten reaktioiden (OH-radikaali, päiväsaika) tai yöllisten hapetusreaktioiden ( $\text{NO}_3$ -radikaali) tuotteina. Myös otsoni osallistuu organonitraattien muodostukseen.

Ilmakehässä muodostuneilla organonitraateilla on hapetusreaktioiden päätteeksi tarpeeksi matala höyrynpaine kondensoituaakseen hiukkasfaasiin, eli muodostaakseen SOA:a. Isopreenin ja monoterpeenien reaktiot nitraattiradikaalien kanssa on arveltu olevan merkittävä SOA:n lähde (Fry et al., 2009; Ng et al., 2008).

### 2.2.2.4 Alkuainehiili

Alkuainehiili (eng. elementary carbon, EC) vaikuttaa maapallon säteilytaseeseen positiivisesti, sillä se absorboi säteilyä värinsä vuoksi. EC:tä vapautuu ilmakehään noki-aerosolissa lähinnä ihmisen toiminnan seurauksena: fossiilisten polttoaineiden sekä biomassan poltossa. Jossain määrin sitä vapautuu myös luonnollisissa metsäpaloissa. Nokea vapautuu hiiliyhdisteiden epätäydellisessä palamisessa. Sen suurimmat päästölähteet ovat diesel-ajoneuvot ( $2.1 - 3.4 \text{ gC/kg}_{\text{polttoaine}}$ ) ja puunpoltto tulisijoissa ( $0.4 - 1.3 \text{ gC/kg}_{\text{polttoaine}}$ )

(Muhlbaier ja Williams, 1982; Dasch ja Cadle, 1989). Yksikkö  $\text{gC}/\text{kg}_{\text{polttoaine}}$  tarkoittaa grammaa hiiltä yhtä polttoainekiloa kohden.

Alkuainehiilen pitoisuudet maaseuduilla vaihtelevat yleensä  $0.2 \mu\text{gm}^{-3}$  ja  $2.0 \mu\text{gm}^{-3}$  välillä, kun taas kaupunkiympäristössä pitoisuudet vaihtelevat  $1.5 - 20 \mu\text{gm}^{-3}$  välillä. Asutuksesta kaukana olevilla merialueilla EC-pitoisuudet ovat vain noin  $5 - 20 \text{ngm}^{-3}$  (Clarke, 1989).

# Luku 3

## Mittaukset ja menetelmät

Aerosolihiukkasten kemiallisen koostumuksen vuodenaikaisvaihtelua tutkittiin etelä-suomalaisessa havumetsässä (katso kappale 3.1), jossa koostumusmittauksia on tehty maaliskuusta 2012 lähtien. Mitatut kemialliset lajit ovat orgaaniset yhdisteet (Org), sulfaattit ( $\text{SO}_4$ ), nitraatit ( $\text{NO}_3$ ), ammoniumyhdisteet ( $\text{NH}_4$ ), kloridit (Chl) ja alkuainehiili (EC). Eri kemiallisten lajien kontribuutiota pienhiukkasten kokonaismassakonsentraatioon, kemiallisten lajien absoluuttisia pitoisuuksia, vuorokausisyklejä, orgaanisen aerosolin evoluutiota ja korrelaationalyysiä tutkittiin vuoden 2014 termisinä vuodenaikoina. Termien talvi, kevät, kesä ja syksy sijoittuivat aikajaksolle 23.1. - 27.10.2014. Vuodenaikojen alku- ja loppupäivämäärät on esitetty taulukossa (3.1).

Taulukko 3.1: Termiset vuodenaajat vuonna 2014.

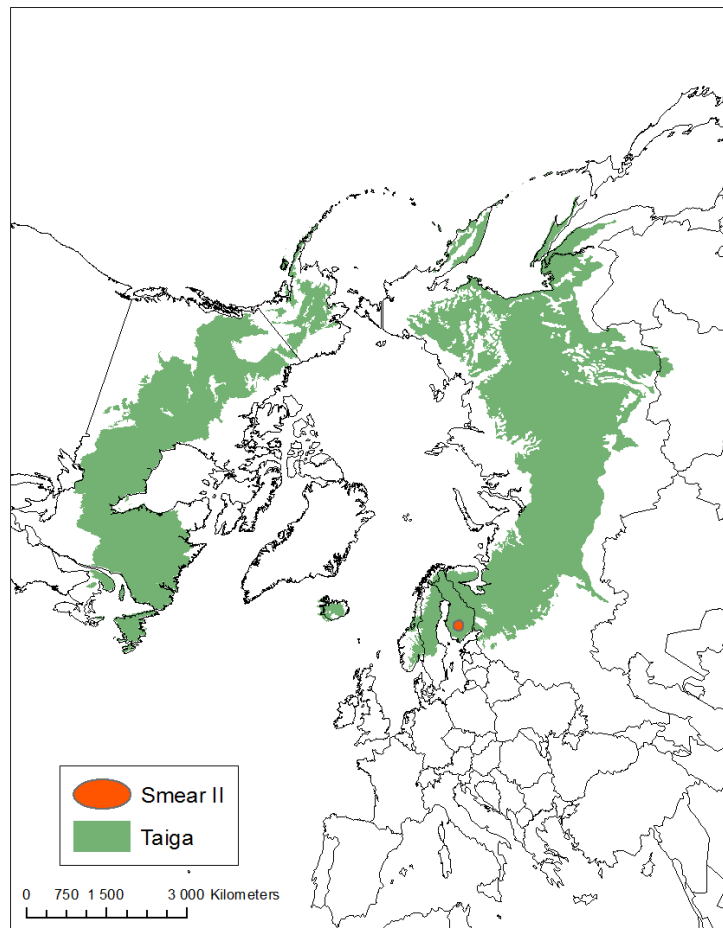
| Talvi         | Kevät         | Kesä         | Syksy          |
|---------------|---------------|--------------|----------------|
| 23.1. - 21.3. | 22.3. - 16.5. | 17.5. -19.9. | 20.9. - 27.10. |

### 3.1 Mittauspaikka

Ekosysteemin ja ilmakehän vuorovaikutuksia mitataan Hyytiälässä, SMEAR II asemalla (eng. Station Measuring Ecosystem Atmosphere Relationships) (Hari ja Kulmala, 2005). Hyytiälä sijaitsee Juupajoella, Etelä-Suomessa lukeutuen samalla osaksi pohjoista havumetsävyöhykettä (kuva 3.1). Asema on 181 metriä merenpinnan yläpuolella ja siellä mitataan lukuisten eri suureiden voita, varastoja tai konsentraatioita ilmakehä - maaekosysteemi jatkumossa. Ilmakehän ja maanpinnan kytkymekanismia (eng. coupling mechanisms) ovat energiavuot, liikemäärä, vesi, hiilidioksidi, ilmakehän hivenkaasut sekä ilmakehän pienhiukkaset, joista aseman päämääränä on lisätä tietämystä. Ymmärryksen lisääminen kytky -ja takaisinkytkymekanismeista ilmakehä – kasvillisuus – maaperä –kokonaisuudessa johtaa tilanteeseen, jossa tapahtuvien muutoksien seurauksia on helpompi ymmärtää ja

ennustaa. Tämän opinnäytetyön datat ovat peräisin aseman pienhiukkasmittauksista.

SMEAR II –asema sijaitsee noin 60 kilometriä Tampereelta koilliseen ja sen koordinaatit ovat  $61^{\circ}51' N$ ,  $24^{\circ}17' E$  (kuva 3.1). Tampereen asukasluku on noin 200 000 ja suurimmat hiukkaspitoisuudet yleensä havaitaankin lounaistuulen yhteydessä. Aseman lähin kylä on Korkeakoski, joka sijaitsee Hyytiälästä noin 10 kilometriä kaakkoon. Siellä sijaitsee myös Korkeakosken sahat, joiden puunkäsittelyssä vapautuvia VOC-emissioita on mitattu Hyytiälässä erityisesti tuulensuunnan vaihdella välillä  $120 - 140^{\circ}$  (Liao et al., 2011). Puun prosessoinnissa ilmakehään vapautuvat VOC:it ovat oletettavasti hyvin samanlaisia kuin ne mitä, Hyytiälän metsän puut (enimmäkseen mäntyä, *Pinus Sylvestris*) luonnollisesti emittoivat. Täten oletettavaa on myös, että sahan pienhiukkaset ovat koostumukseltaan samanlaisia luontoperäisen SOA:n (eng. biogenic SOA, B-SOA) kanssa.

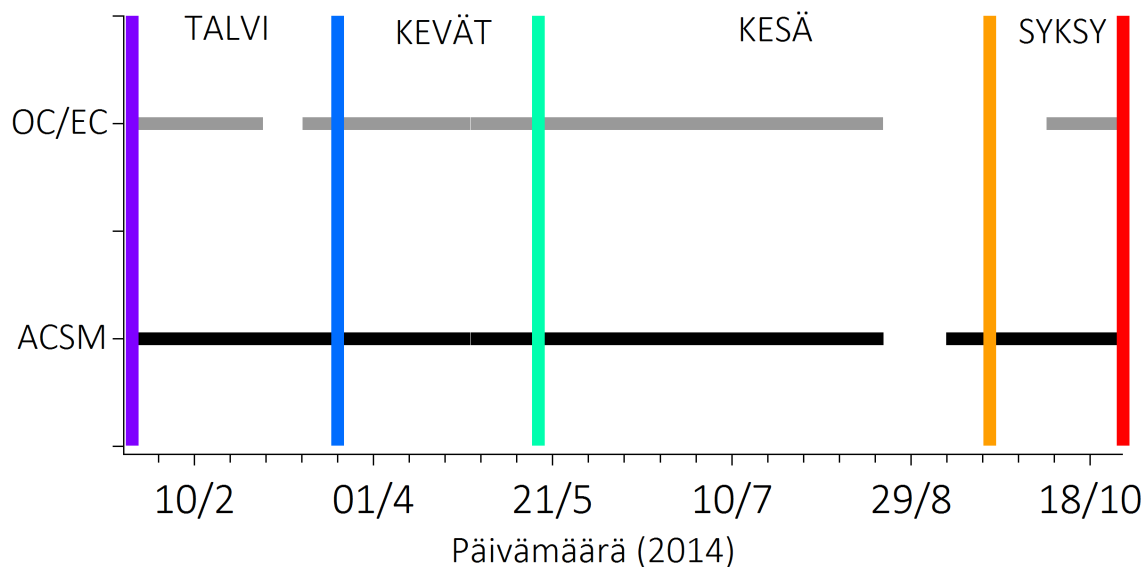


Kuva 3.1: Pohjoinen havumetsävyöhyke eli Taiga. SMEAR II -aseman sijainti on esitetty punaisella ympyrällä. Kuvan tekijä: Henna Hovi, julkaistu tekijän luvalla.



## 3.2 Mittalaitteet

Aerosolihiukkasten kemiallista koostumusta mitataan SMEAR II asemalla *aerosolihiukkasten kemiallista koostumusta mittaavalla monitorilla*, ACSM:llä (eng. Aerosol Chemical Speciation Monitor) (Ng et al., 2011) ja *orgaaninen hiili / alkuainehiili analysaattorilla*, eli OC/EC-analysaattorilla (eng. OC/EC analyzer) (Turpin et al., 1990). Nämä mittalaitteet ovat sijoitettuina samaan mittauskonttiin SMEAR II -asemalla ja niiden imuaukot ovat noin neljän metrin korkeudessa. Tässä luvussa käydään läpi näiden mittalaitteiden toimintaperiaatteet kevyesti. Tarkemmat kuvaukset laitteista ja niiden kalibrointikuvauksista voi lukea aiheita koskevasta kirjallisuudesta. Alla esitetyssä kuvassa (3.2) esitetään mittalaitteista saatavan datan kattavuus mittausjaksolla. ACSM-mittauksissa näkyi myös oma työnjälkeni. Sen sijaan OC/EC -mittaukset olivat muiden tutkijoiden ylläpitämiä. Sekä ACSM että OC/EC aikasarjojen prosessoinnit suoritin itse tutkielmaa varten.



Kuva 3.2: ACSM-datan (Org, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub> ja Chl) ja OC/EC-datan (EC) saatavuus vuonna 2014. Harmaa jana esittää EC-dataa. Katkot janaassa kertovat mittauskatkoista. Musta jana edustaa ACSM-dattaa. EC-data on interpoloitu samaan aikaleimaan ACSM:n kanssa. Värikkäät pystypalkit esittävät vuodenajan vaihtumista. Myös vuodenajat on kirjattu palkkien välille.

### 3.2.1 ACSM

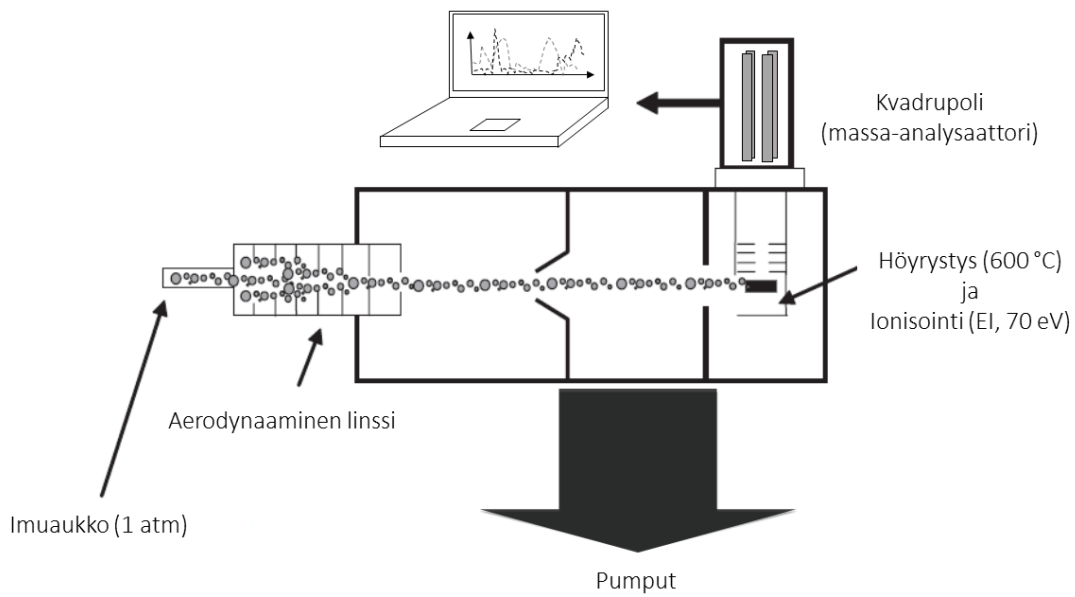
ACSM (kuva 3.3) on kaupallinen aerosolimassaspektrometri, joita valmistaa yhdysvaltalaisyhtiö Aerodyne Inc. ACSM hyödyntää suureksi osaksi samaa teknologiaa, kuin aerosolimassaspektrometri, AMS (eng. Aerosol Mass Spectrometer, (Jayne et al., 2000)), mutta on sopivampi pitkäaikaisempiin, jatkuviin mittauksiin.

Mittausprosessi on seuraava: näyteilma imetään sisään imuaukosta, PM<sub>2.5</sub> esi-impaktorin

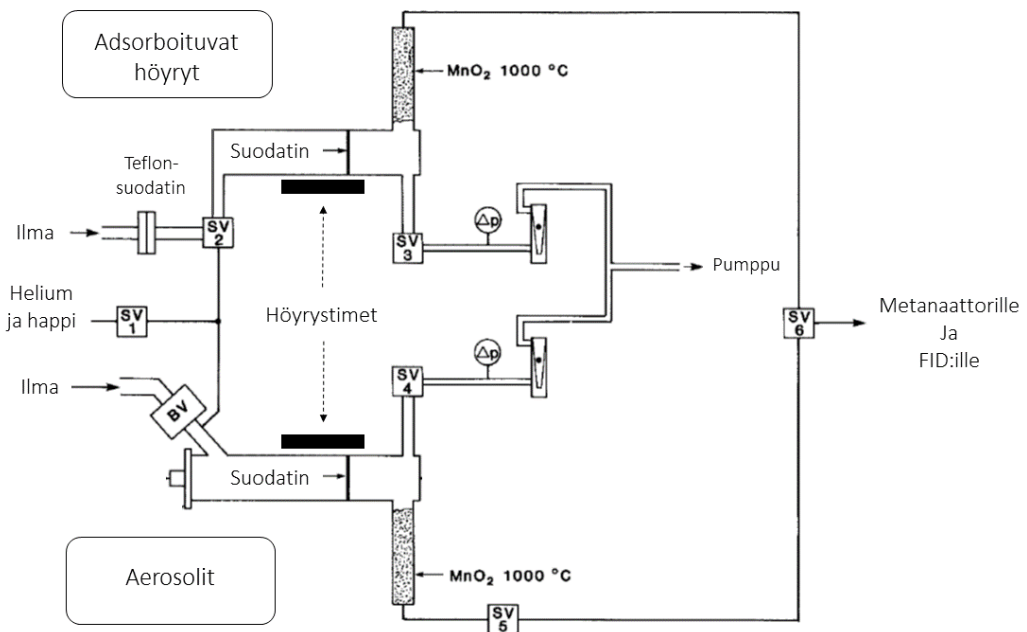
kautta kriittisen aukon läpi aerodynaamiselle linssille (Liu et al., 1995a; Liu et al., 1995b). Linssi läpäisee aerodynaamiselta säteeltään noin 40 – 600 nanometrinen kokoisia hiukkasia ( $\sim \text{PM}_{10}$ ). Linssin tarkoituksena on keskittää hiukkassuihkua. Se johdattaa hiukkaset tyhjiötilassa sijaitsevalle kuumalle pinnalle (uuni), jossa hiukkaset höyrystetään 600 celsiusasteisessa. Höyrystyneet molekyylit ionisoidaan elektroni-ionisaatiolla (eng. electron impact ionization, EI, 70 eV) volframilankaa hehkuttamalla. EI luokitellaan kovaksi ionisointimetodiksi, sillä se pilkkoo molekyylit palasiksi (eng. fragmentation).

Höyrystys- ja ionisointialueelta ionit ohajataan sähköisesti kvadrupolin läpi. Kvadrupoli on massa-analysointilaitteisto, joka päästää lävitseen vain sellaisia ioneja, joilla on tietty massa-varaussuhde ( $m/z$  -suhde). Suhde määrätään muuttamalla kvadrupolin sisässä kulkevia jännitteitä. Valittujen ionien signaali vahvistetaan elektronimonistinputkessa (eng. secondary electron multiplier, SEM) ja vahvistettu ionivirta luetaan ilmaisimella. Ilmaisimenä on Faradayn kuppi. ACSM:n kvadrupoli skannaa massa-varaussuhteet väliltä 10 – 150 Th. Jos oletamme kunkin ionin olevan yhdesti varautunut, voidaan massa-varaussuhteita ajatella atomimassalukuina ( $a.m.u.$ ). Nämä ionisignaalit muutetaan massakonsentraatioksi pääasiassa käyttämällä ACSM:n ionisaatiotehokkuuskalibroinnissa saatua ionivirran vastetta tietylle nitraattimassalle. Kaava sisältää muitakin kalibraatioista saatavia parametrejä, joista voi lukea tarkemmin kirjallisuudesta (Ng et al., 2011). ACSM:n mittaaman massakonsentraation yksikkönä käytetään  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

ACSM antaa noin puolessa tunnissa kattavan kuvan aerosolien kemiallisesta koostumuksesta. Sen mittaamiin kemiallisiin lajeihin kuuluvat orgaaniset yhdisteet (Org), sulfaattit ( $\text{SO}_4$ ), nitraatit ( $\text{NO}_3$ ), ammoniumyhdisteet ( $\text{NH}_4$ ) ja kloridit (Chl). Jako näihin lajeihin tehdään pilkekirjaston (eng. fragmentation table) avulla. Kirjasto perustuu laboratoriomittauksiin ja kertoo esimerkiksi sen, millaisiksi palasiksi esimerkiksi jokin suuri orgaaninen molekyyli tyypillisesti pilkkoutuu.



Kuva 3.3: ACSM:n kaaviokuva ((Ng et al., 2011) (muokattu)). Kuvassa esitetään imuaukon, aerodynaamisen linssin, höyrytys- ja ionisointialueen ja kvadrupolin sijainnit. Pumppuja mittalaitteessa on kolme ja ne luovat laitteensisäisen tyhjiötilan. ACSM antaa kattavan kuvan  $\sim$  PM<sub>1</sub> hiukkasten kemiallisesta koostumuksesta noin puolessa tunnissa.



Kuva 3.4: OC/EC-analysaattorin kaaviokuva ((Turpin et al., 1990) (muokattu)). Kuvassa esitetään mittalaitteen rakenne yksinkertaistettuna, jossa eroteltuna ovat aerosoli -ja höyrypuoli.

### 3.2.2 OC/EC -analysaattori

Koska ACSM antaa kattavan kuvan vain 600 celsiusasteessa höyrystyvistä molekyyleistä, eli sillä voidaan saada informaatiota mustan hiilen pitoisuuksista, jonka höyrystymislämpötila on useita tuhansia celsiusasteita. Mustan hiilen määritelmä on pitkälti sidonnainen sen mittaustapaan. Tässä tutkielmassa siitä puhutaan alkuainehiilenä (eng. elemental carbon, EC). Alkuainehiiltä, orgaanisen hiilen (eng. organic carbon, OC) ohella, mitataan OC/EC-analysaattorilla (kuva 3.4), joita valmistaa yhdysvaltalainen Sunset Laboratory. OC/EC-analysaattorilla kerätään aerosoli filterille ja analysoidaan näytteen koostumus samalla, 90 minuutissa.

Analysaattori voidaan jakaa aerosoli- ja höyryosaan. Aerosolipuolella aerosolinäyte imetään PM<sub>2.5</sub> esi-impaktorin kautta kvartsikuitusuodattimelle. Höyrypuolella näyteilma kulkee ensin teflon-suodattimen läpi (2.0  $\mu\text{m}$  reikäkoko), jossa näyteilmasta poistetaan hiukkaset. Teflon-suodattimen jälkeen sijoitetulle kvartsikuitusuodattimelle adsorboituvat ne orgaaniset höyryt, jotka höyrystyvät aerosolinäytteestä mittausprosessin aikana. Tällä tavalla kvantifioidaan höyrystymisestä johtuva mittausvirhe (artifakti). Näytteen analysointiprosessin ajaksi sekä aerosoli- että höyrypuoli eristetään ulkoilmasta venttiileillä.

Analysointivaihe aloitetaan putsaamalla systeemi heliumilla. Orgaaniset höyryt analysoidaan lämmittäen ne nopeasti 650 celsiusasteeseen, jolloin ne haihtuvat ja hapettuvat lopulta hiilidioksidiksi 1000 celsiusasteisella MnO<sub>2</sub> alustalla. Hiilidioksidi pelkistetään metaaniksi 500 °C nikkelisellä metanaattorilla ja CH<sub>4</sub> mitataan liekki-ionisaatio-ilmaisimella (eng. flame ionization detector, FID).

Seuraavassa vaiheessa analysoidaan aerosolinäyte, jossa kaasufaasi puhdistetaan orgaanisista höyryistä nopean lämmityksen (650 °C) ja heliumin avulla. Samalla höyrystetään hiukkasfaasissa oleva OC, jonka määrä mitataan FID:illä muodostuneen metaanin kautta. EC:n kvantifiointissa lämpötila lasketaan 350 celsiusasteeseen ja näyteilman koostumus vaihdetaan sisältämään 2% O<sub>2</sub> ja 90 % He, jonka seurauksena EC hapettuu. Tämän jälkeen lämpötilaa nostetaan askeleittain aina 750 °C asti, jolloin EC hapettuu täysin (hiilidioksidiksi). CO<sub>2</sub> pelkistetään jälleen metanaattorin avulla metaaniksi ja niin EC-pitoisuus kvantifioidaan FID-ilmaisimella. Lopulliset pitoisuudet ovat yksikössä  $\mu\text{gCm}^{-3}$ , joka tarkoittaa mikrogrammaa hiiltä kuutiometrissä ilmaa.

### 3.3 Data-analyysi

Tässä tutkielmassa ei perehdytä ACSM -ja OC/EC -datan raakakäsittelyyn, sillä käsittelyn kuvailu vaatisi myös tarkemmat laitekuvaukset (Ng et al., 2011; Turpin et al., 1990). Käsitelty -ja laatu tarkastettu data jaettiin termisiin vuodenaikoihin (taulukko 3.1). Nimensä mukaisesti vuodenaikajaottelu tehtiin lämpötilan funktiona. Termisen talven aikana vuorokauden keskilämpötila on pysyvästi alle 0°C. Terminen kevät tulee loogisesti talven jälkeen, jolloin keskilämpötila pysyttelee 0 ja 10°C välillä. Kesällä lämpötila on yli 10°C ja syksyllä lämpötila on kevään kaltaisesti välillä 0 - 10 °C. Kevään ja syksyn ero on keskilämpötilan trendi, joka keväällä on luonnollisesti nouseva ja syksyllä laskeva.

Selvitin vuodenaikojen keskilämpötilat, sademäärät sekä tuulen suunnan ja nopeuden. Lämpötilamittaukset ovat peräisin ACSM -ja OC/EC -mittauskontin läheisyydestä. Keväällä, kesällä ja talvella lämpötiladata on peräisin 4.2 metrin korkeudesta. Syksyllä data on 8.4 metristä johtuen sen paremmasta kattavuudesta ajanjaksolla. Sademittaukset ovat maanpinnalta, nekin mittauskontin läheisyydessä. Sademittaukset eivät ole kovin edustavat silloin, kun sade oli räntää tai lunta. Myös tuulidata (suunta ja nopeus) saatiin mittauskontin läheisyydestä, 8.4 metristä. Vuodenaikojen luonnehdinnassa käytetty data oli keskiarvoistettu tunnin aikaresoluutioon aritmeettisesti. Meteorologinen data saatiin AVAA-SMEAR -sivustolta (<http://avaa.tdata.fi/web/smart>, sivua käytetty: 26.10.2015 klo 16:00).

Vuodenaikajaottelun jälkeen tutkin eri kemiallisten lajien kontribuutiota pienhiukkas-ten ( $\sim PM_{10}$ ) kokonaismassaan laskemalla vuodenaikakohtaiset aritmeettiset keskiarvot jokaiselle kemialliselle lajille ja laskemalla lajin prosentuaalinen osuus kokonaismassakonsentraatiosta, eli lajien massakonsentraation summasta. Tutkin myös lajien absoluuttisten pitoisuuksien vuodenaikaisvaihtelua laskemalla aritmeettiset keskiarvot ja keskihajonnan lajikohtaisesti jokaiselle vuodenaikalle, sekä kuukausikohtaisesti.

Tutkin kemiallisten lajien vuorokausisyklejä vuodenaikakohtaisesti. Syklit laskin jakamalla vuodenaikojen datat 12 koriin paikallisen kellonajan perusteella, jonka jälkeen laskin kellonakohtaiset aritmeettiset keskiarvot jokaiselle lajille. Tuloksena sain jokaisen kemiallisen lajin vuorokausisyklin kahden tunnin aikaresoluutiolla. Tutkielmassa arvioin myös keskipäivällä hiukkasfaasiin kondensoituvan rikkihapon massaa ( $H_2SO_4$ ). Tähän approksimaatioon tarvittavat laskutoimitukset on esitetty tulos-osiossa (kappale 4.5.1) hyvin yksityiskohtaisesti.

Ammoniumin neutralointilaskelman avulla pohdin myös aerosolin happamuutta (katso kappale 2.2.2.2 ja kaava 2.9).  $NH_4^+$  laskin käyttämällä kahdeksan tunnin liuku-

vaa keskiarvoa  $\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_3$  ja Chl-massakonsentraatioista. Myös  $\text{NH}_4^+_{\text{ennustettu}} : \text{NH}_4^+_{\text{mitattu}}$  -suhdelaskelmat tein vuodenaikakohtaisesti.

Tarkempaa analyysiä tein myös nitraattien kemiallisen koostumuksen (katso menetelmä kappaleesta 3.3.1), orgaanisen aerosolin haihtuvuuden ja kemiallisen koostumuksen vuodenaikaisvaihtelusta (katso menetelmä kappaleesta 3.3.2) sekä kemiallisten lajien välisistä korrelaatioista (katso menetelmä kappaleesta 3.3.3).

### 3.3.1 Organonitraatit

Aerosolimassaspektrometridasta on melko yksinkertaista saada kvalitatiivinen arvio organonitraattien määrästä. ACSM:ssä käytettävien höyrystys- ja ionisointimenetelmien vuoksi sekä epäorgaaninen nitraatti (suolat) että organonitraatit pilkkoutuvat  $\text{NO}^+$  ja  $\text{NO}_2^+$  ioneiksi. Tutkimusten mukaan näiden ionien suhde ( $\text{NO}^+ : \text{NO}_2^+$ -suhde eli  $\text{NO}_x^+$ -suhde) on epäorgaaniselle ammoniumnitraatille välillä [2,3] (Fry et al., 2009; Bruns et al., 2010).

Bruns et al. (2010) raportoi isopreenin ja nitraattiradikaalin ON-reaktiotuotteelle kammiossa  $\text{NO}_x^+$  -suhdetta  $\sim 5$  ja  $\text{NO}_3$  -radikaali + monoterpeenit kammiokokeessaan he mittasivat  $\text{NO}_x^+$ -suhteita välillä [10, 15]. Fry et al. (2009) raportoi  $\text{NO}_3$ -radikaalin ja  $\beta$ -pineenin reaktiotuotteelle  $\text{NO}_x^+$ -suhteen  $\sim 10$ .

$\text{NO}_x^+$ -suhde laskettiin termisille vuodenaajoille 2014, 16 tunnin liukuvalla keskiarvolla ja analysoitiin kvalitatiivisesti organonitraattien esiintymistä vuodenaikojen funktiona. Suhteen voidaan olettaa olevan riippumaton ACSM:n höyrystimen lämpötilasta ( $T_v \sim 600^\circ\text{C}$ ) (Farmer et al., 2010).

### 3.3.2 PMF-analyysi orgaaniselle aerosolille

Positiivinen matriisien faktorianalyysi, PMF, (Paatero ja Tapper, 1994) on tehokas työkalu, jonka avulla saadaan jaettua mittausdata erilaisiin ryhmiin (faktoreihin) iteratiivisesti käyttäen pienimmän neliösumman menetelmää (PNS-menetelmä). PMF-analyysiä on tehty jo pitkään ympäristötieteelliselle datalle ja myöhemmin myös hiukkaspitoisuus - datalle (eng. particulate matter, PM) (Chueinta et al., 2000; Viana et al., 2008). Analyysin tarkoitus oli selvittää filtereille kerätystä PM-datasta lähinnä epäorgaanisten ionien, hivenaineiden ja merisuolan lähteitä.

Tämän innoittamana Lanz et al. (2007) lähti tekemään AMS-datasta saadulle orgaaniselle aerosolille vastaanlaista analyysiä. AMS-datan PMF-analyysissä orgaaniset massa-vaussuhteet voidaan jakaa usein osittain eri faktoreihin. Faktorien massaspektrit (profilit) pysyvät vakioina, eli niiden sisältämien m/z -suhteiden väliset suhteelliset signaalivoimak-

kuudet eivät muutu (esimerkiksi  $[m/z\ 44\ \text{Th}] / [m/z\ 43\ \text{Th}] = \text{vakio}$ ). Faktorien aikasarjat ovat vaihtelevia riippuen profiilin kokonaissignaalista.

PMF on bilineaarinen malli, jossa alkuarvomatriisiin oletetaan koostuvan lineaarisesta kombinaatioista eri faktoreita, joilla kaikilla on vakioprofiilit. Faktorien kontribuutio vaihtelee datasetissä seuraavasti:

$$x_{i,j} = \sum_p g_{i,p} \times f_{p,j} + e_{i,j}, \quad (3.1)$$

missä  $i$  ja  $j$  -alaindeksit viittaavat matriisin riveihin ja sarakkeisiin ja  $p$  on faktorien lukumäärä ratkaisussa.  $x_{i,j}$  on matriisin  $X$  (dimensio  $i \times j$ ) elementti,  $g_{i,p}$  matriisin  $G$  (dimensio  $i \times p$ ),  $f_{p,j}$  matriisin  $F$  (dimensio  $p \times j$ ) ja  $e_{i,j}$  matriisin  $E$  (dimensio  $i \times j$ ). Massaspektrometridataa käsiteltäessä matriisi  $X$  esittää mitattua massaspektriä (MS) ja aikasarjaa (TS), jossa kolumnit ovat massa-varaussuhteita ja jokainen rivi esittää yhden  $m/z$ :n aikasarjaa. Matriisissa  $G$  sarakkeet esittävät mallifaktorien aikasarjoja ja matriisissa  $F$  rivit ovat faktorien profileita, eli massaspektrejä.  $G$  ja  $F$  ovat kumpikin arvoiltaan positiivisia. PMF-malli ei vaadi mitään alkutietoja matriiseista  $G$  ja  $F$ , vaan se etsii matemaattisesti parhaat ratkaisut iteratiivisesti käyttäen pienimmän neliösumman menetelmää. PNS-menetelmän tarkoituksena on minimoida niin kutsuttu Q-funktio:

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left( \frac{e_{i,j}}{\sigma_{i,j}} \right)^2, \quad (3.2)$$

jossa  $e_{i,j}$  on residuaalimatriisin ( $E$ ) elementti ja  $\sigma_{i,j}$  mittausmatriisin ( $X$ )  $x_{i,j}$  elementille arvioitu virhe. Q-funktion minimoinnissa kyse on painotetun residuaalin minimoinnista.

Tämän tutkielman PMF-ajot suoritin Canonaco et al. (2013) ohjelmoiman graafisen käyttöliittymän, SoFi:n (eng. Source Finder), kautta, joka on toteutettu Igor Pro Wavemetrics Inc. laskentaohjelmalla. Tein PMF-analyysin tehtiin jokaiselle termisen vuodenajan orgaaniselle aerosolille erikseen. Faktoriin tein aerosolin haihtuvuuden perusteella SV-OOA:han ja LV-OOA:han, joiden massaspektrien vaihtelevuutta myös analysoitiin. Faktorianalyysin tuloksia vertasin myös Ng et al. (2010b) (kuva 3.5) LV-OOA ja SV-OOA -faktoreihin ja laskin korrelaatiot referenssin ja PMF-mallitulosten välille.

### 3.3.3 Korrelaatioanalyysi

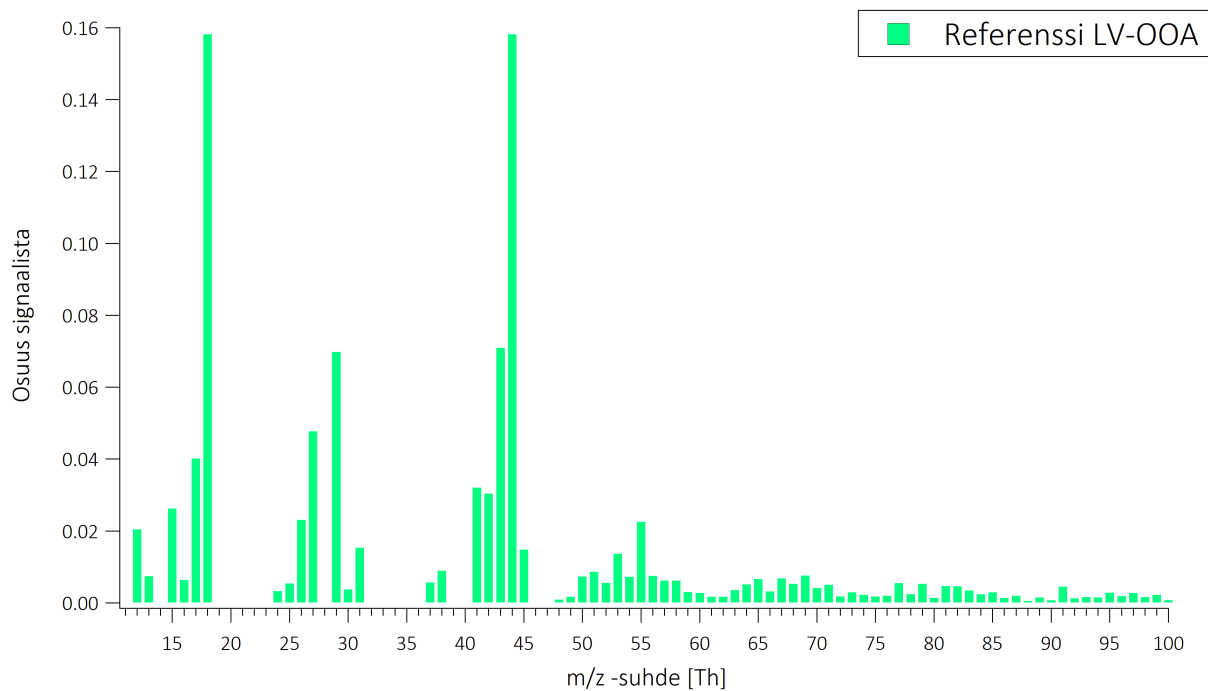
Pearsonin korrelaatiokerroin ( $r$ ) on yleisesti käytetty tunnusluku, erityisesti luonnontieteissä, kuvaamaan suureiden lineaarisia riippuvuuksia. Tässä tutkielmassa laskettiin Pearsonin korrelaatiokertoimen neliöt kaikille kemiallisille lajeille keskenään. Lisäksi laskettiin korrelaatiot typen oksidien ( $\text{NO}_x$ ) ja hiilimonoksidin kanssa. Näiden kivenkaasu-

jen datat ovat peräisin AVAA-SMEAR -sivustolta (<http://avaa.tdata.fi/web/smart>, sivua käytetty: 9.10.2015 klo 21:00). Kaasumittaukset tehtiin 4.2 metrin korkeudessa SMEAR II -asemalla.

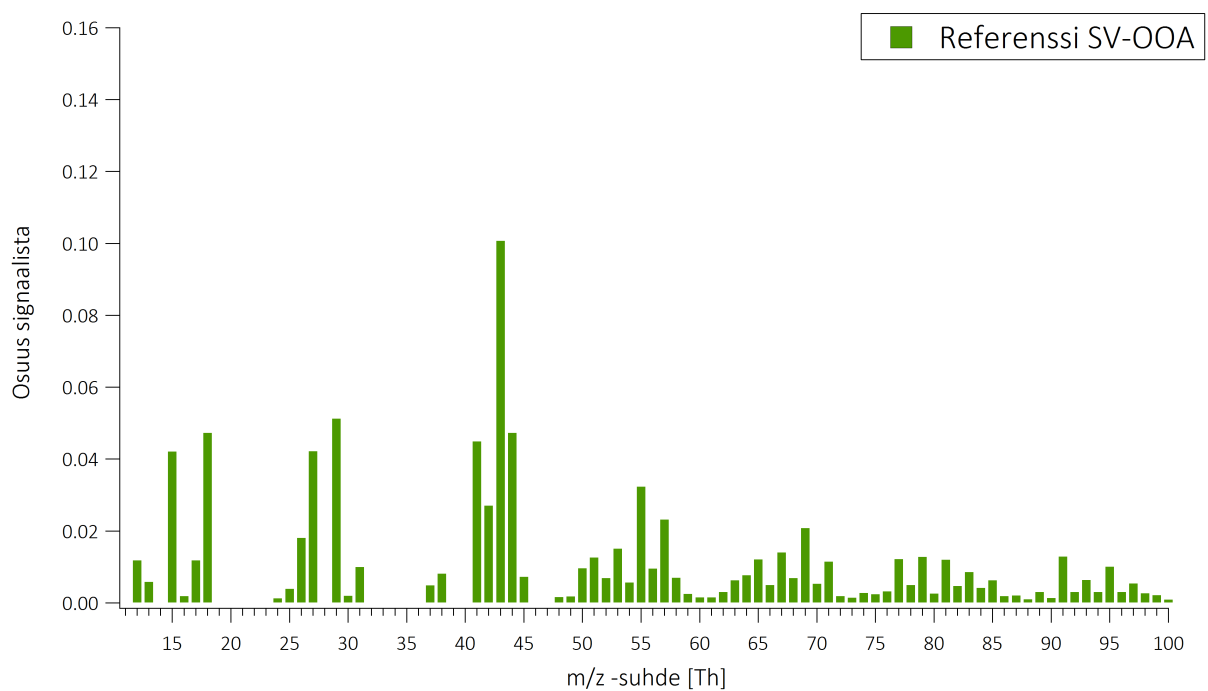
Erityisesti korrelaatiokertoimien luottamusvälejä laskiessa on huomioitava aikasarjoissa esiintyvä autokorrelaatio. Autokorrelaatio viittaa siihen, että peräkkäisten mittauspisteiden välinen korrelaatio ei ole nolla ( $\text{corr}(x(t), x(t+1)) \neq 0$ ). Tämä toteutuu esimerkiksi silloin, kun mittaamme hetkellä  $t$  suuria massakonsentraatioita, eivätkä ne hetkellä  $t+1$  ole riippumattomia hetkestä  $t$ . Aikasarjojen autokorrelaatio kasvattaa korrelaatiokertoimen luottamusvälejä. Tämän vuoksi laskettiin uudet luottamusvälit, jossa autokorrelaation vaikutus huomioitiin.

Korrelaatiokertoimet suureiden välille laskettiin MATLAB:in *corrcoef*-funktiolla, joka palauttaa Pearsonin korrelaatiokertoimen ohella myös P-arvon. P-arvo testaa nollahypoteesia suureiden väliselle riippuvuudelle. Nollahypoteesin oletuksena on, ettei suureiden välillä ole yhteyttä. Jos  $P < 0.05$  on korrelaatio ( $r$ ) tilastollisesti merkittävä. Ilmakehämitauksille P-arvot ovat usein hieman optimistisia, sillä P-arvolaskelman oletuksena on datapisteiden riippumattomuus. Autokorrelaatio aiheuttaa P-arvojen pienenemistä, joka viittaa tilastollisesti merkittävästä suureiden välisestä riippuvuudesta, vaikka sitä tosiasiaassa ei välttämättä ole. Tässä työssä korjasin autokorrelaation vaikutuksen  $r$ :n luottamusväleihin tilastollista analyysiä käyttäen.





(a) LV-OOA



(b) SV-OOA

Kuva 3.5: Referenssi-LV-OOA:n ja -SV-OOA:n massaspektit. Profiilit ovat keskiarvoja 15 eri SV-OOA:sta ja LV-OOA:sta kaupunkiseuduilla (Ng et al., 2010b).

# Luku 4

## Tulokset ja pohdinta

Tutkielman tulosisio alkaa vuodenaikojen luonnehdinnalla (kappale 4.1), jota seuraavat tutkielman tulokset. Tulokset on jaettu viiden otsikon alle, joita ovat 1) Suhteelliset osuudet (kappale 4.2), 2) Absoluuttiset pitoisuudet (kappale 4.3), 3) Orgaaninen aerosoli (kappale 4.4), 4) Epäorgaaninen aerosoli (kappale 4.5) ja 5) Korrelaatioanalyysi (kappale 4.6). Nämä kappaleet sisältävät tarkan selonteon erilaisista tunnusluvuista, jotka toimivat perusteluina johtopäätöksille. Tuloksien viimeinen kappale on Tulosten yhteenveto (kappale 4.7), joka sisältää koottuna tärkeimmät tulosision huomiot ja toimii kaaviokuvineen (kuvat ?? ja ??) helposti tukena johtopäätöksille.

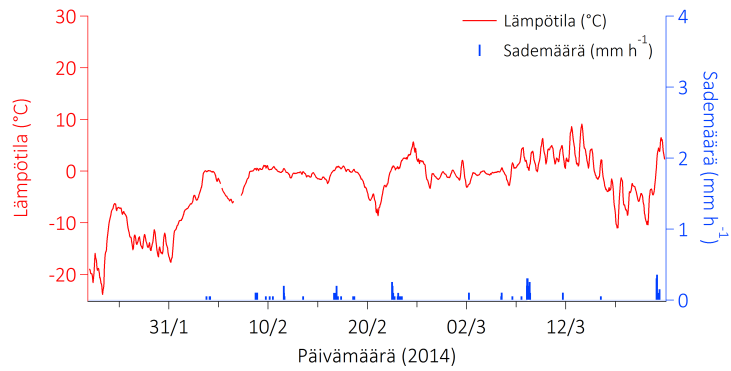
### 4.1 Vuodenajat

Tässä kappaleessa raportoidaan erinäisten meteorologisten suureiden keskimääräiset lukemat sekä visualisoidaan niiden vaihteluvälejä kuvissa (4.1 ja 4.2). Tarkastelun alla ovat lämpötila, sademäärä, tuulen suunta ja nopeus. Lämpötila vaikuttaa voimakkaasti VOC-päästöihin ja siten luontoperäiseen SOA-muodostukseen (kappale 2.2.1). Toisaalta lämpötilan viiletessä ihmisperäinen aerosolituotto kasvaa (kappale 2.2.2). Sade puhdistaa usein ilmakehää, märkälaskeuman kautta. Jos ilmansaasteita on runsaasti voidaan tavata haposateita. Tuulen suunta vaikuttaa mitattuihin hiukkaspitoisuuksiin hyvin paljon. Esimerkiksi Tampereelta tai etelästä tuullessa Hyytiälässä tavataan usein kohonneita pienhiukkaspitoisuuksia kun taas pohjoistuulen aikana hiukkaspitoisuudet saattavat tipua lähelle nollaa (kappale 3.1). Tuulen nopeudella ei ole välttämättä suoraa vaikutusta hiukkaspitoisuuksiin. Sen suuruus on raportoitu tässä osiossa, sillä se on perinteinen osa tuuliruisuja.

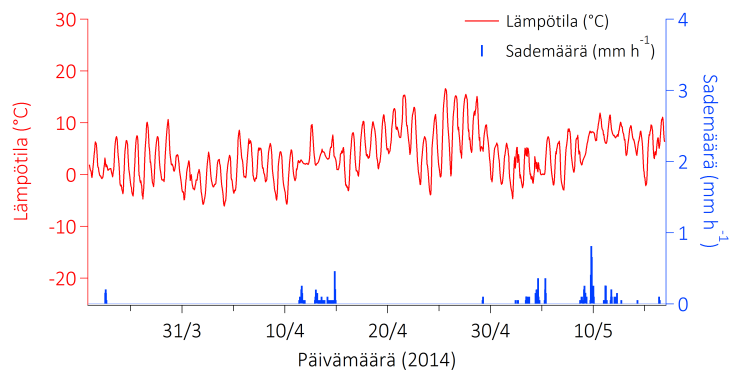
Lämpötilan ja sademäärän aikasarjat talvelle on esitetty kuvassa (4.1a) ja tuuliruisu kuvassa (4.2a). Talven (23.1. - 21.3.2014) keskilämpötila on  $-2.8 \pm 5.8^{\circ}\text{C}$  (aritmeettinen keskiarvo  $\pm$  keskihajonta) ja sademäärä  $0.04 \pm 0.03 \text{ mmh}^{-1}$ . Matalimmat lämpötilat on mitattu tammikuussa, jakson alussa. Sademäärää tarkasteltaessa on huomioita-

va, ettei mittaustapa ole tarkka lumi- ja räntäsateelle. Tuulen suunta talvella vaihtelee pääasiassa 125 - 225 asteen välillä ja tuulen nopeuden keskiarvo on  $0.8 \pm 0.4 \text{ ms}^{-1}$ . Kevättä (22.3. - 16.5.2014) edustavat meteotologiset perussuureet on esitetty kuvissa (4.1b ja 4.2b). Keväällä keskilämpötila on  $3.8 \pm 0.4^\circ\text{C}$  ja sademäärä  $0.01 \pm 0.05 \text{ mmh}^{-1}$ . Tuulen suunta vaihtelee laajemmin kuin talvella. Vaihteluväli on 40 - 290 astetta. Tuulen nopeus on keskimäärin  $0.6 \pm 0.3 \text{ ms}^{-1}$ . Kesän (17.5. - 19.9.2014) perussuureet on esitetty kuvissa (4.1c ja 4.2c). Kesällä keskilämpötila on jo  $14.7 \pm 5.5^\circ\text{C}$ , keskiarvo sademäärälle on  $0.02 \pm 0.14 \text{ mmh}^{-1}$ . Tuulen suunta vaihtelee välillä 45 - 250 astetta melko tasaisesti. Tuulen nopeus on keskimäärin  $0.5 \pm 0.3 \text{ ms}^{-1}$ . Lämpötilan ja sademäärän aikasarjat syksyille (20.9. - 27.10.2014) on esitetty kuvassa (4.1d) ja tuuliruusu kuvassa (4.2d). Tällöin lämpötila on noin  $7.3 \pm 3.5^\circ\text{C}$ , sademäärä  $0.02 \pm 0.10 \text{ mmh}^{-1}$  ja tuulen nopeus  $0.7 \pm 0.3 \text{ ms}^{-1}$ . Tuulen suunta on todennäköisimmin kaakosta, mutta vaihtelee melko samalla välillä kuin kesälläkin.

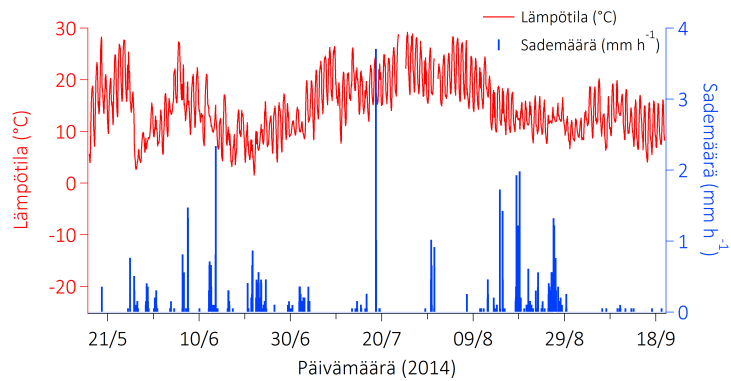
Talvella alhaisimmat lämpötilalukemat mitattiin tammikuussa ja kesällä lämpimintä oli heinäkuussa. Kevät oli huomattavasti viileämpi kuin syksy, vaikka ajanjaksot sijoittuvatkin määritelmänsä mukaan samalle lämpötilavälille. Talvella satoi enemmän kuin muina vuodenaikoina, mutta kesällä sademäärän keskihajonta oli ylivoimaisesti suurin, kertoen voimakkaista sadekuuroista. Tuulen suunnat olivat keväällä, kesällä ja syksyllä melko vertailukelpoisia vaihdellen runsaasti itä - etelä - länsi - akselilla. Talvella tuuli spesifimmin kaakosta. Pohjoistuulta ei esiintynyt pitkäkestoisesti minään vuodenaikana.



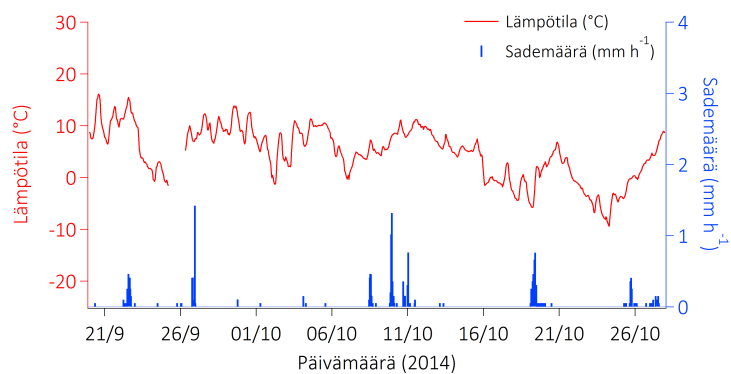
(a) Talvi



(b) Kevät

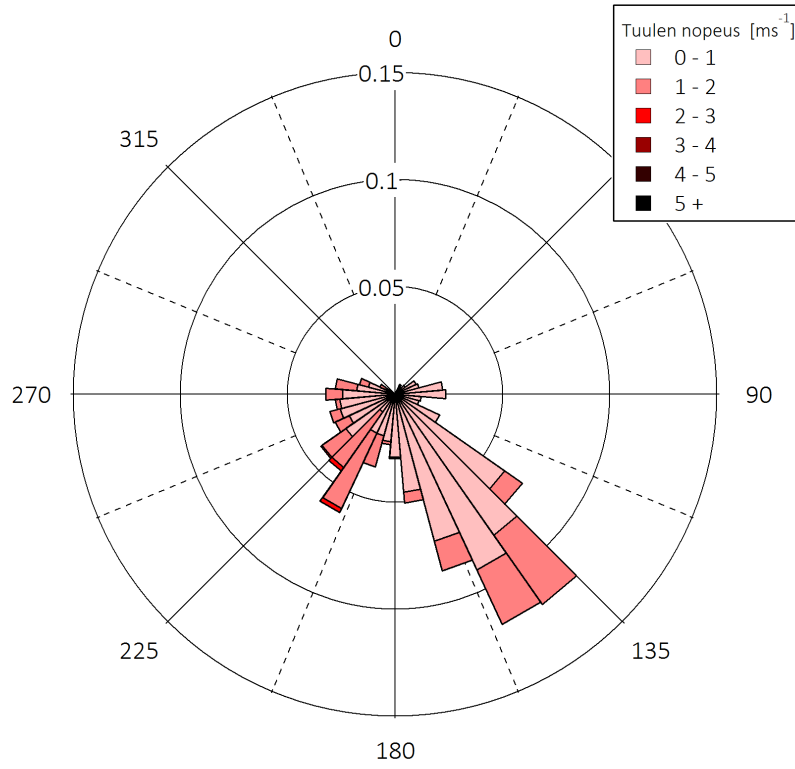


(c) Kesä

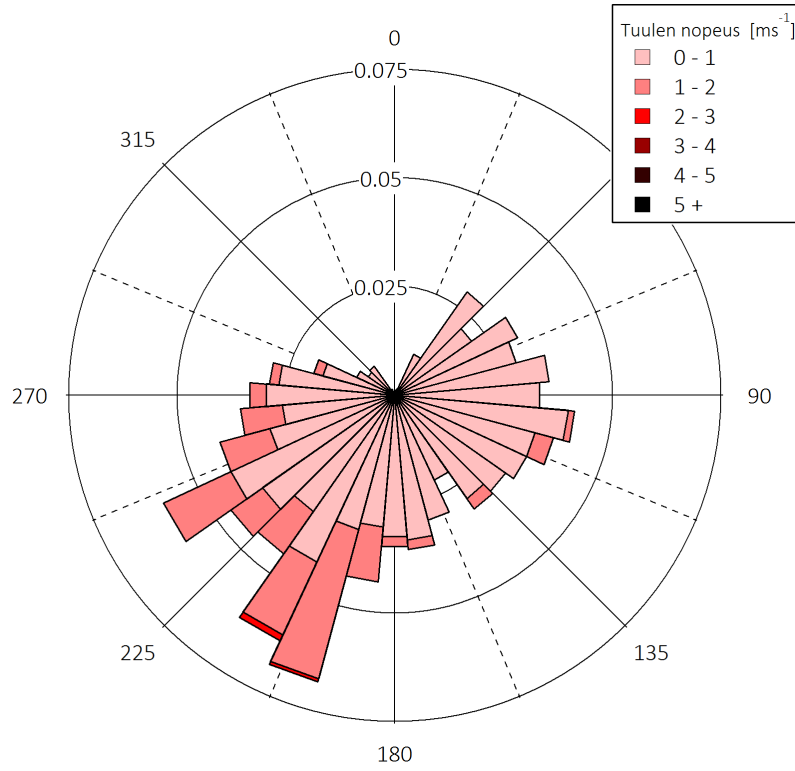


(d) Syksy

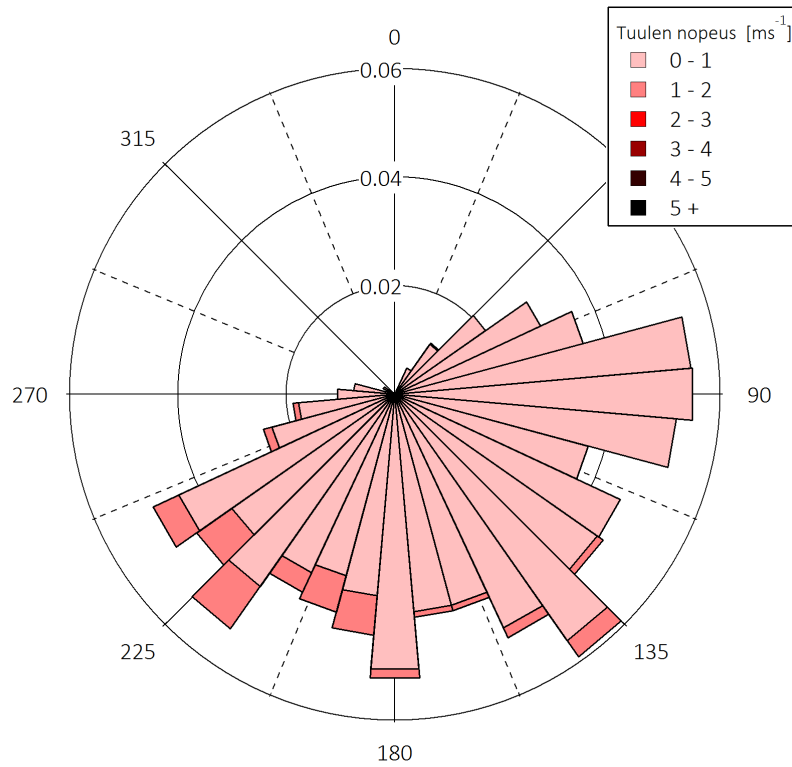
Kuva 4.1: Lämpötilan ( $^{\circ}\text{C}$ ) ja sademäärän ( $\text{mm h}^{-1}$ ) aikasarjat termisille vuodenajoille 2014. Vasen y-akseli (punainen) edustaa lämpötilaa ja oikea (sininen) y-akseli sademäärää. Sademittausta ei ole optimaalinen lumi- ja räntäsateelle. Talvella, keväällä ja kesällä lämpötiladata on mitattu 4.7 metrin korkeudelta. Syksyn mittaukset ovat 8.4 metristä johtuen sen paremmasta ajallisesta kattavuudesta.



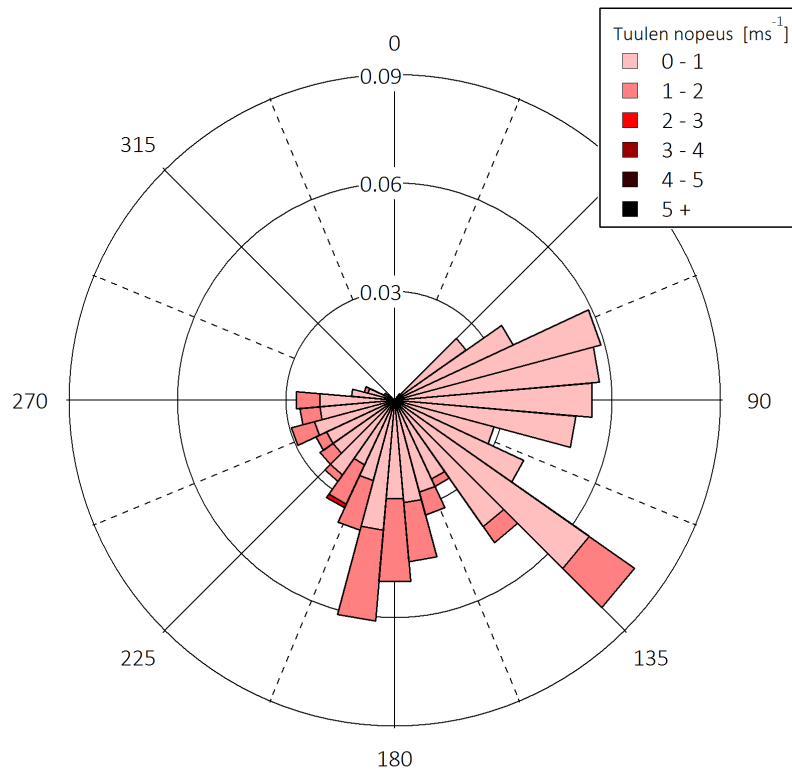
(a) Talvi



(b) Kevät



(c) Kesä



(d) Syksy

Kuva 4.2: Tuuliruusut termisille vuodenaajoille, 2014. Tuulensuunnat on jaettu 10 asteen koreihin. Värikoodi kuvaa tuulen nopeutta yksikössä  $\text{ms}^{-1}$ . Suuntakorin pituus kuvaa tuulensuunnan todennäköisyyttä asteikolla  $[0, 1]$ . Todennäköisyysslukemat eivät ole samassa skaalassa. Tuulen suunta- ja nopeusmittaukset on tehty 8.4 metrin korkeudella.

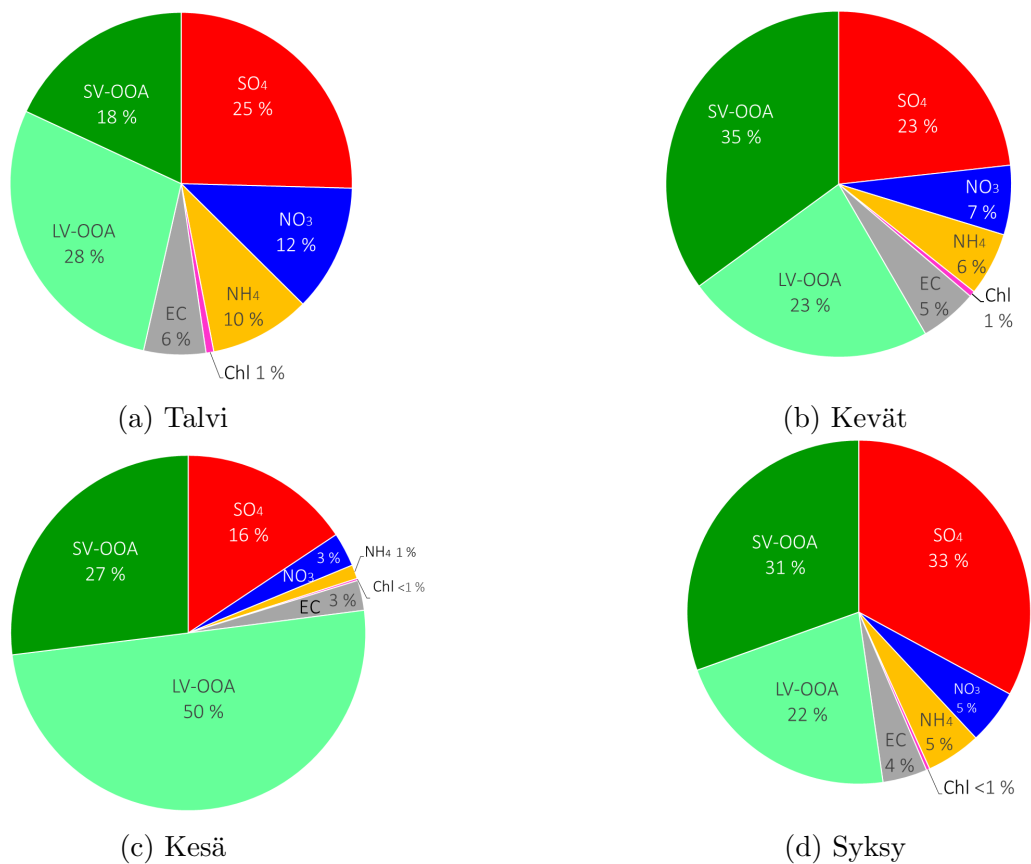
## 4.2 Suhteelliset osuudet

Kemiallisten lajien kontribuutio aerosolihiukkasten kokonaismassapitoisuuteen on esitetty kuvassa (4.3). Punainen pinta-ala kuvaa sulfaattien massapitoisuutta, sininen nitraattien, oranssi ammoniumin, violetti kloridien, harmaa alkuainehiilen ja vihreän sävyt kuvaavat orgaanisten yhdisteiden massakonsentraatiota. Vihreä on jaettu PMF:än avulla SV-OOA:han ja LV-OOA:han. Näiden tarkemmat kuvaukset ovat kappaleessa (4.4), jossa on käyty myös läpi niiden vuodenaikaisvaihtelua. Tässä kappaleessa käsitellään vain niiden summaa (Org).

Kesällä aerosolin kemiallista koostumusta dominoivat orgaaniset yhdisteet (77%), keväällä niitä on 58 % ja syksyllä 52 %. Talvella epäorgaanisten yhdisteiden osuus kokonaismassakonsentraatiosta oli hieman suurempi kuin orgaanisten (orgaanisten osuus enää 46 %). Sulfaattia oli eniten epäorgaanisista lajeista, vuodenajasta riippumatta. Sen osuus vaihteli 16 - 33 %, ja suurin osuus mitattiin syksyllä. Nitraattia oli toiseksi eniten, 3 - 11 %, joista talvella mitattiin suurin osuus. Ammoniumia oli 1 - 10 %. Sitäkin mitattiin talvella eniten, johtuen mitä luultavimmin kohonneista ammoniumnitraatti -ja sulfaattipitoisuuksista. Myös alkuainehiilen osuus oli suurin talvella. Sen osuus kokonaismassasta vaihteli 3 - 7 % välillä. Klorideja oli 0 - 1 % vuodenajasta riippumatta. Orgaanisten yhdisteiden dominointi erityisesti kesällä johtuu mitä luultavimmin Hyytiälän metsän luontoperäisestä aktiivisuudesta, eli B-VOC päästöistä. VOC-pitoisuuksien ollessa kesällä suuret, niitä hapettuu myös todennäköisimmin enemmän ELVOC:eiksi, jotka osallistuvat aktiivisesti aerosolihiukkasten kasvuun ja muodostukseen (Ehn et al., 2014). Epäorgaanisten yhdisteiden osuuden kasvu talvella kytkeytyy luultavasti kasvaneeseen rakennusten lämmitystarpeeseen. Erityisesti mittausjakson alkuosalla ilman lämpötila oli noin -20 °C paikkeilla (kuva 4.1a).

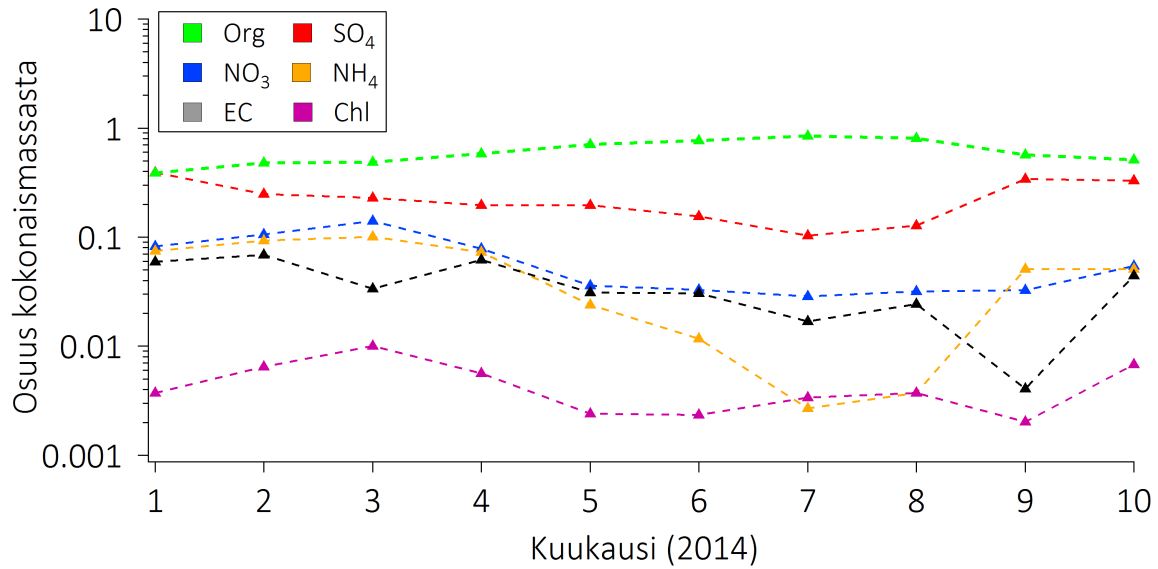
Suhteellisten osuuksien kuukausikeskiarvot on esitetty aikasarjana kuvassa (4.4a). Orgaanisten yhdisteiden osuus oli lähes jokaisena kuukautena suurin. Vain tammikuussa (tammikuu käsittää vain kuun viimeisen viikon, taulukko 3.1) sen osuus kokonaismassakonsentraatiosta oli aika lailla samaa luokkaa sulfaatin kanssa. Myös orgaanisten osuuden kasvu kesäkuukausilla on selvästi havaittavissa kuvasta, vaikka y-akselin logaritminen asteikko suosii pienempien kontribuutioiden visualisointia. Sulfaattien osuus kokonaismassapitoisuudesta oli suurin talvikuukausina ja pienin heinäkuussa, kun myös ilman keskilämpötila oli korkein (kuva 4.1c). Tällöin orgaanisten yhdisteiden absoluuttinen pitoisuus oli kasvanut niin suureksi, että muiden lajien osuudet kokonaismassasta pienenevät. Syyskuussa sulfaattien osuus kokonaismassasta lähti nousuun kohti talven lukemia. Nitraattien osuudet olivat suurimmat maaliskuussa. Tällöin havaittiin myös ammoniumin ja kloridien osuuksissa kohoumat. Ammoniumin suhteellinen osuus oli pienin

heinä-elokuussa. Tämä johtui luultavimmin vähentyneestä sulfaatin ja täten myös ammoniumsulfaatin suhteellisesta määrästä. Kloridien osuus kokonaismassasta oli hyvin pieni jokaisena kuukautena. Suurimmat kontribuutiot kokonaismassaan klorideilla havaittiin maaliskuussa ja lokakuussa. Pienimmät osuudet olivat touko-kesäkuussa sekä syyskuussa. Alkuainehiilen osuus kokonaismassakonsentraatiosta oli suurempi talvikuukausina kuin kesäkuukausina. Pienin kontribuutio havaittiin syyskuussa. Syyskuun EC:n aikasarja ei kuitenkaan ollut ajallisesti kovin edustava, sillä dataa on hyvin vähän (kuva 3.2).

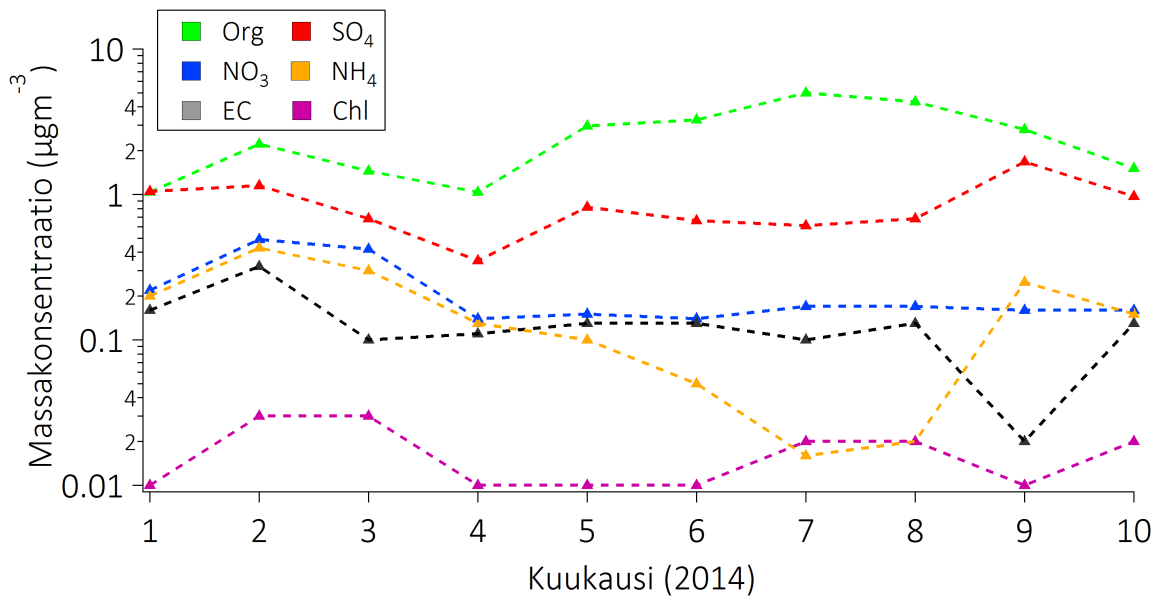


Kuva 4.3: Kemiallisten lajien kontribuutiot aerosolihiukkasten kokonaismassaan eri vuodenaikoina. Vihreällä on esitetty orgaaniset yhdisteet (Org eli SV-OOA ja LV-OOA), punaisella sulfaattit (SO<sub>4</sub>), sinisellä nitraatit (NO<sub>3</sub>), oranssilla ammoniumyhdisteet (NH<sub>4</sub>), violetilla kloridit (Chl) ja harmaalla alkuainehiili (EC).





(a) Suhteelliset osuudet



(b) Absoluuttiset pitoisuudet

Kuva 4.4: Orgaanisten yhdisteiden (Org, vihreä), sulfaattien (SO<sub>4</sub>, punainen), nitraattien (NO<sub>3</sub>, sininen), ammoniumyhdisteiden (NH<sub>4</sub>, oranssi), alkuainehiilen (EC, harmaa) ja kloridien (Chl, violetti) kuukausikeskiarvojen aikasarjat vuonna 2014. X-akselilla on kuukausi. a) Y-akseli kuvaa kemiallisen lajin osuutta kokonaismassapitoisuudesta (0..1) logaritmisella asteikolla b) Y-akseli kuvaa kemiallisen lajin massapitoisuutta yksikössä  $\mu\text{g m}^{-3}$ . EC-dataa ei ole saatavissa lähes koko syyskuulle.

### 4.3 Absoluuttisten pitoisuudet

Kokonaismassakonsentraatiot (Tot) olivat suurimmat kesällä ( $5.5 \pm 3.6 \mu\text{gm}^{-3}$ ), sitten talvella ( $4.1 \pm 3.7 \mu\text{gm}^{-3}$ ) ja syksyllä ( $3.1 \pm 2.7 \mu\text{gm}^{-3}$ ). Keväällä mitattiin pienemmät pitoisuudet ( $1.9 \pm 1.3 \mu\text{gm}^{-3}$ ), minkä syy ei tuuliriuksella ainakaan selviä (kuva 4.2b). Todennäköisin selitys on, että keväälle ei sattunut yhtä runsaspitoisia saaste-episodeja, kuin muille vuodenaajoille, jotka nostattaisivat vuodenaajan kokonaismassapitoisuutta. Kemiallisten lajien aikasarjoja tarkastellaan tarkemmin kappaleissa (4.4 ja 4.5).

Orgaanisten yhdisteiden massapitoisuus oli suurin kesällä ( $4.2 \pm 3.1 \mu\text{gm}^{-3}$ ). Toiseksi suurimmat pitoisuudet mitattiin talvella ( $1.9 \pm 1.8 \mu\text{gm}^{-3}$ ). Keväällä ja syksyllä orgaanisten yhdisteiden pitoisuudet olivat pienimmät. Niiden, kuten myös muiden lajien keskimääräiset pitoisuudet keskihajontoineen eri vuodenaikoina, on luettavissa taulukosta (4.1). Sulfaatteja mitattiin eniten talvella ja syksyllä ja sitten kesällä, vaikka sulfaattien osuus kokonaismassakonsentraatiosta oli kesällä pienin. Sulfaattien massapitoisuudet olivat kesällä ja syksyllä lähes samat kuin talvella. Vain keväällä pitoisuudet olivat hyvin alhaiset, mikä johtui luultaavasti saaste-episodien vähäisestä määrästä. Sulfaattien absoluuttisten arvojen vuodenaikaisvaihtelu ei ole yhtä suurta, kuin mitä piirakkafraafit antavat ymmärtää. Muiden kemiallisten lajien ei havaittu olevan kesällä suurempipitoisia kuin muina vuodenaikoina. Myös nitraattien, ammoniumin, kloridien ja alkuainehiilen pitoisuudet ovat talvella suurimmat. Tämä nostattaa talvella mitatun vuodenaikaiskokonaismassapitoisuuden toiseksi suurimmaksi.

Kuukausikeskiarvot eri kemiallisten lajien massapitoisuuksista on esitetty kuvassa (4.4b). Talvikuukausien suurimmat pitoisuudet mitattiin helmikuussa. Helmi-maaliskuussa erityisesti nitraatit, ammonium ja kloridit käyttäytyivät samalla trendillä. Sulfaattien pienimmät pitoisuudet havaittiin huhtikuussa, jonka jälkeen touko-elokuuhun asti pitoisuudet pysyivät melko vakaina. Syyskuussa sulfaattipitoisuuksien kuukausikeskiarvo oli korkein. Tällöin oli myös havaittavissa ammoniumin massapitoisuudessa suuri nousu. Kesällä ammoniumin pitoisuudet olivat pienimmät. Kloridien massapitoisuus oli hieman koholla heinä-elokuussa. Alkuainehiilellä massapitoisuus oli vuodenaikojen funktiona melko tasainen lukuun ottamatta helmikuun kohoumaa ja syyskuun laskua. Jälkimmäinen luultavasti johtuu vähäisestä datasta. Orgaanisten massapitoisuuksien nousu kesäkuukausina on helposti havaittavissa kuvasta (4.4b).

Taulukko 4.1: Absoluuttiset kemiallisten lajien pitoisuudet (aritmeettinen keskiarvo  $\pm$  keskihajonta) yksikössä  $\mu\text{gm}^{-3}$ . Org tarkoittaa orgaanisia yhdisteitä,  $\text{SO}_4$  sulfaattia,  $\text{NO}_3$  nitraattia,  $\text{NH}_4$  ammoniumyhdisteitä, Chl klorideja, EC alkuainehiiltä ja Tot kokonaismassakonsentraatiota.

| $(\mu\text{gm}^{-3})$ | TALVI           | KEVÄT           | KESÄ            | SYKSY           | VUOSI           |
|-----------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| [Org]                 | $1.9 \pm 1.8$   | $1.1 \pm 0.9$   | $4.2 \pm 3.1$   | $1.6 \pm 1.7$   | $2.7 \pm 2.7$   |
| [ $\text{SO}_4$ ]     | $1.0 \pm 0.8$   | $0.4 \pm 0.4$   | $0.9 \pm 0.8$   | $1.0 \pm 0.8$   | $0.8 \pm 0.8$   |
| [ $\text{NO}_3$ ]     | $0.5 \pm 0.9$   | $0.1 \pm 0.1$   | $0.2 \pm 0.1$   | $0.2 \pm 0.2$   | $0.2 \pm 0.4$   |
| [ $\text{NH}_4$ ]     | $0.4 \pm 0.5$   | $0.1 \pm 0.2$   | $0.1 \pm 0.3$   | $0.2 \pm 0.3$   | $0.2 \pm 0.3$   |
| [Chl]                 | $0.03 \pm 0.05$ | $0.01 \pm 0.02$ | $0.01 \pm 0.02$ | $0.01 \pm 0.03$ | $0.02 \pm 0.03$ |
| [EC]                  | $0.3 \pm 0.2$   | $0.1 \pm 0.1$   | $0.1 \pm 0.2$   | $0.1 \pm 0.1$   | $0.1 \pm 0.2$   |
| [Tot]                 | $3.7 \pm 3.3$   | $1.9 \pm 1.3$   | $5.3 \pm 3.7$   | $2.7 \pm 2.4$   | $3.9 \pm 3.4$   |

## 4.4 Orgaaninen aerosoli

### 4.4.1 Talvi

Talven PMF-tulokset jaettiin kahteen faktoriin: LV-OOA sekä SV-OOA. PMF mallinsi orgaanista massaa erinomaisesti: mitatun orgaanisen (Org) sekä mallinnettujen orgaanisten summan (LV-OOA + SV-OOA) välisen Pearsonin korrelaatiokerroimen neliö ( $r^2$ ) oli 1.00.

LV-OOA oli hapettuneempaa kuin SV-OOA. Tämä päätelmä voidaan tehdä  $[\text{m/z } 44 \text{ Th}] / [\text{m/z } 43 \text{ Th}]$  -suhteesta, joka kasvaa orgaanisen aerosolin iän, eli hapetusasteen funktiona (Ng et al., 2010a).  $\text{m/z } 44 \text{ Th}$  on signaali  $\text{CO}_2^+$  -ionista, joka pilkkoutuu todennäköisesti karboksyylihapoista (Duplissy et al., 2011).  $\text{m/z } 43 \text{ Th}$  -signaali on taas peräisin joko  $\text{C}_3\text{H}_7^+$  -ionista (alkyyliyhdyttimet) tai  $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$  -ionista (orgaanisten hapottomista hapetus tuotteista). Talvella LV-OOA:n  $\text{m/z } 44 \text{ Th}$  oli signaaliltaan huomattavasti korkea ja vastaavasti  $\text{m/z } 43 \text{ Th}$ :n signaali melko pieni, mikä täten viestitti suuresta  $[\text{m/z } 44 \text{ Th}] / [\text{m/z } 43 \text{ Th}]$  -suhteesta ja LV-OOA:n hapettuneisuudesta. SV-OOA:lla  $\text{m/z } 44 \text{ Th}$  signaali ja  $\text{m/z } 43 \text{ Th}$  signaali olivat lähes yhtä suuret, jolloin  $[\text{m/z } 44 \text{ Th}] / [\text{m/z } 43 \text{ Th}]$  -suhde ei ollut yhtä suuri kuin LV-OOA:lla luokitellen SV-OOA:n vähemmän hapettuneeksi. Näitä faktoreita verrattiin kirjallisuuden LV-OOA ja SV-OOA faktoreihin (Ng et al., 2010b) (kuva 3.5). LV-OOA:n ja referenssi-LV-OOA:n välinen  $r^2$  oli 0.96 ja SV-OOA:n ja referenssi-SV-OOA:n välinen  $r^2$  on 0.03. Datapisteet asettuivat melko hyvin 1:1 -janalle.

SV-OOA:n massaspektrissä oli merkkejä primäärisestä orgaanisesta aerosolista (POA),

jotka selittävät heikon korrelaation referenssi-SV-OOA:n kanssa. POA koostuu liikenteestä vapautuvasta hiilivetytyyppisestä orgaanisesta aerosolista (HOA) ja biomassan poltosta vapautuvasta aerosolista (BBOA). HOA:n tunnusmerkkejä ovat kohonneet alifaattisten hiilivetyjen signaalit, muun muassa  $m/z$  27, 41, 43, 55, 57, 69 ja 71 Th (Canagaratna et al., 2004). BBOA:n profiili riippuu vahvasti puutyypistä ja palamisolosuhteista (Grieshop et al., 2009; Heringa et al., 2011). Yleisesti sen profiilissa kuitenkin esiintyy  $m/z$  29, 60 ja 73 Th. Yllämainittuja signaaleita oli nähtävissä SV-OOA:n profiilissa (4.7a). POA:n merkit SV-OOA:n profiilissa viittasivat siihen, että talvella aseman lähiympäristössä on ihmisperäisiä aerosolin lähteitä liikenteestä tai biomassan poltosta. Ne eivät olleet kovinkaan hapettuneita eivätkä kyllin voimakkaita signaaleiltaan, joten PMF-analyysi sisällytti ne mieluiten SV-OOA-faktoriin, eikä niitä saatu eristettyä omaksi faktorikseen.

Yleisesti LV-OOA ja SV-OOA olivat aikasarjoiltaan melko samanlaisia, mutta ajoittain poikkesivat toisistaan merkittävästi, mikä kertoo niillä olevan eri lähteitä. Mallinnettu LV-OOA-pitoisuus ajanjaksolla oli  $1.1 \pm 1.1 \mu\text{gm}^{-3}$  ja SV-OOA-pitoisuus  $0.7 \pm 0.7 \mu\text{gm}^{-3}$ . Hapettuneemman aerosolin (LV-OOA) konsentraatio oli siis suurempi kuin tuoreamman orgaanisen aerosolityypin (SV-OOA). Tämä johtui siitä, että paikallisesti ei muodostunut kovinkaan paljoa aerosoleja. Talvisin metsän VOC-päästöt ovat minimaaliset.

Faktoreilla ei ollut kovin selkeää vuorokausisykliä. Konsentraatiot olivat päivällä korkeammat kuin yöllä ja kummankin vuorokausisykli sisälsi bimodaalista käyttäytymistä. LV-OOA:n ensimmäinen konsentraatioiden kohouma oli noin klo 2 - 6 ja toinen noin klo 10 - 17. SV-OOA:n ensimmäinen piikki on klo 5 - 9 ja toinen 17 - 18. Tämä käyttäytyminen ei kuitenkaan ollut niin selkeää, että siitä pystyisi suoraan vetämään johtopäätöksiä. On otettava huomioon, että kyseinen ajanjakso on vain 56 vuorokautta, jossa lyhytkestoisillakin saaste-episodeilla on suurehko vaikutus.

#### 4.4.2 Kevät

Kevään faktorijako tapahtui jälleen hapetusasteen perusteella faktoreihin LV-OOA ja SV-OOA. Keväällä mallitulokset eivät olleet aivan yhtä erinomainen kuin talvella, mutta kuitenkin hyvä. Pearsonin korrelaatiokerroin ( $r^2$ ) mallinnettujen orgaanisten massan summan (LV-OOA + SV-OOA) välillä oli 0.90. PMF on lineaarinen malli, jolloin  $r^2$  ollessa 0.90 malli selittää kahdella faktorilla 90 % orgaanisesta massasta. Jäljelle jäänyttä 10 % ei pysty ACSM-datasta helposti erottamaan omiksi faktoreikseen. Tämä johtuu luultavasti mittalaitteen matalasta signaalin ja kohinan välisestä suhteesta. LV-OOA:n lineaarisen korrelaatiokertoimen neliö ( $r^2$ ) referenssinä käytetyn LV-OOA:n kanssa oli 0.73 ja SV-OOA:n ja referenssi-SV-OOA:n välillä  $r^2$  oli 0.60. Talveen nähden parempi SV-OOA:n ja referenssi-SV-OOA:n välinen korrelaatio selittynee lisääntyneellä B-SOA:n tuotolla.

SV-OOA oli melko hapettunutta, sillä signaali  $m/z$  44 Th:ssa oli suurempi kuin signaali  $m/z$  43 Th:ssa. Sen spektri oli hyvin luontoperäinen (Allan et al., 2006), sillä merkkejä HOA:sta tai BBOA:sta ei näkynyt. Tämä voi selittää heikontunutta korrelaatiota referenssispektriin, sillä sen aineisto ei ole peräisin pohjoisesta havumetsästä, vaan kaupunkiympäristöstä, ja sisältää enemmän ihmisperäisiä signaaleita. Kevät sisälsi myös, lähes poikkeuksellisen vähän, runsaspitoisia saaste-episodeja. LV-OOA oli samankaltainen kuin talvella. Myös korrelaatio referenssin kanssa oli lähes samaa tasoa.

Mallinnettu LV-OOA:n pitoisuus keväällä oli  $0.4 \pm 0.4 \mu\text{gm}^{-3}$  ja SV-OOA:n  $0.6 \pm 0.6 \mu\text{gm}^{-3}$ . SV-OOA:n konsentraatio oli suurempi kuin hapettuneemman LV-OOA:n. SV-OOA:n aikasarjassa näkyi muutamia erittäin teräviä piikkejä, jotka eivät ole yhtä selkeitä LV-OOA:n aikasarjassa. Nämä olivat mitä todennäköisimmin peräisin Korkeakosken sahojen (katso kappale 3.1) puunprosessoinnista ja nämä nostavat SV-OOA:n pitoisuuksia. Myös metsän VOC-pitoisuudet ovat keväisin suuria, mikä tehostaa paikallista SOA-muodostusta. Toisaalta on muistettava, että LV-OOA kasvaa myös VOC-pitoisuuksien funktiona, fotokemiallisten prosessien hapettaessa SV-OOA:ta.

SV-OOA:lla oli selkä vuorokausisykli. Se sai pienimmät arvonsa iltapäivällä ja suurimmat arvonsa aikaisin aamulla. Auringon noustessa SV-OOA:n pitoisuudet lähtivät laskuun, mikä johtui sen puolihaihtuvasta luonteesta. Puolihaihtuvat orgaaniset yhdisteet siirtyvät hiukkasfaasista takaisin kaasufaasiin lämpötilan ajamina, sillä niiden höyrynpaine ei ole tarpeeksi matala. LV-OOA sisälsi erityisen matalan höyrynpaineen omaavia molekyylejä. Sillä ei näyttänyt olevan minkäänlaista vuorokausisykliä, sillä lämpötilaero ei ole tarpeeksi korkea näiden yhdisteiden faasitransitioon.

Suuret yölliset SV-OOA:n pitoisuudet voisivat toisaalta viitata myös rajakerroksen yölliseen matalampaan korkeuteen. Yöllä residuaalikerroksen alapuolelle usein muodostuu stabiili, yöllinen rajakerros, jossa säteilyjäähdytymisen takia syntynyt pintainversio määrää rajakerroksen korkeuden. Yöllisen rajakerroksen sisällä emittoidut ilmansaastepitoisuudet laimenevat huomattavasti aamun koittaessa, kun rajakerros kohoaa ja sekoittuu. Se voi antaa vaikutelman, jossa päästöt olisivat suurempia yöllä kuin päivällä. Ilmiö voidaan huomata myös VOC-pitoisuuksissa, jotka näyttävät yöllä suurempia konsentraatioita kuin päivällä, vaikka emissiot todellisuudessa ovat päivällä suuremmat. Tapauksissa, joissa päästöjen suuruus halutaan kvantifioida, ja mitattavan suureen lähde sijaitsee yöllisessä stabiilissa rajakerroksessa, on usein järkevää normalisoida päästöjen suuruus rajakerroksen korkeudella. Jos lähde on etäällä ja haluamme kvantifioida kaukokulkeuman suuruutta ei normalisointia tarvitse suorittaa, tällöin voimme olettaa pitoisuuksien olevan yöllä samat kuin päivälläkin, jos kyseessä on hiukkanen/molekyyli, jonka olomuoto on stabi-

ili tai se ei käy läpi aerosolidynamiikan prosesseja. Luultavasti rajakerroksella on pientä vaikutusta orgaanisen aerosolin vuorokausisykliin, kun esimerkiksi nitraattiradikaalin hapetustuotteet kasvattavat orgaanisen aerosolin pitoisuuksia Rajakerroksen korkeudella normalisoduttua kaasu-hiukkasfaasitransition suuruus ei välttämättä näytä yhtä suurelta. Tämän tutkiminen on kuitenkin tulevaisuuden haasteita eikä sisälly tätä spekulointia lukuun ottamatta tähän tutkielmaan.

### 4.4.3 Kesä

Kesällä LV-OOA korreloi referenssi-LV-OOA:n kanssa erittäin hyvin, kuin edellisinä vuodenaikoinakin,  $r^2 = 0.95$ . SV-OOA:n ja referenssi-SV-OOA:n välinen korrelaatio oli  $r^2 = 0.81$ . Kesän PMF-mallinnustulos oli erinomainen: Pearsonin korrelaatiokerroin ( $r^2$ ) mitattujen mallinnettujen orgaanisten yhdisteiden massan summan (LV-OOA + SV-OOA) välillä on 0.95.

SV-OOA ei ollut enää yhtä hapettunutta kuin keväällä, sillä signaali m/z 43 Th:ssa oli suurempi kuin signaali m/z 44 Th:ssa. SV-OOA:n spektri oli hyvin luontoperäinen, sillä merkkejä HOA:sta tai BBOA:sta ei näkynyt. LV-OOA:n spektri oli samankaltainen kuin talvella ja keväällä.

Mallinnettu LV-OOA:n pitoisuus kesällä oli  $2.6 \pm 1.8 \mu\text{gm}^{-3}$  ja SV-OOA:n  $1.4 \pm 1.2 \mu\text{gm}^{-3}$ . LV-OOA:n konsentraatio oli suurempi kuin SV-OOA:n. Tämä luultavasti johtuu hapetusreaktioiden tehostumisesta kesällä, kun UV-valoa ja siten OH-radikaaleja on enemmän saatavilla. SV-OOA:n hapettuessa sen sisältämien yhdisteiden höyrynpaine laskee, jolloin se muuttuu LV-OOA:ksi. Kesällä VOC-pitoisuudet ovat suurimmillaan, mikä tarjoaa paljon lähtöaineita SOA-muodostusta varten.

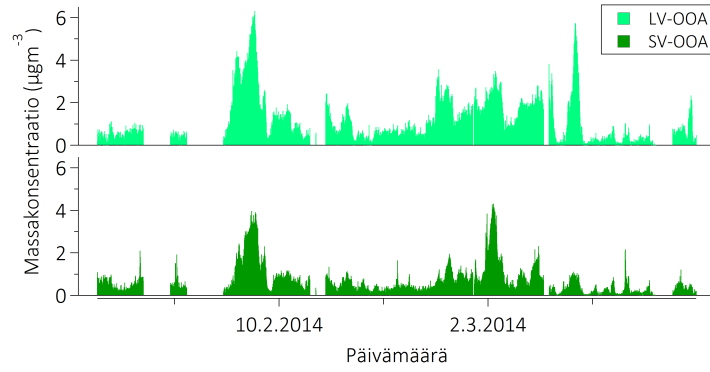
Kesällä vuorokausisyklit olivat samantyyppiset kummallakin faktorilla. Noin klo 7 aamulla sekä LV-OOA:n että SV-OOA:n pitoisuudet lähtivät laskuun ja klo 17 ne lähtivät jälleen nousuun. SV-OOA:lla pitoisuudet olivat aamuyöllä noin  $1.8 \mu\text{gm}^{-3}$  ja iltapäivällä  $1.0 \mu\text{gm}^{-3}$ . Täten yöllä massakonsentraatio oli noin  $0.8 \mu\text{gm}^{-3}$  suurempi kuin iltapäivällä. LV-OOA:lla tämä erotus oli  $0.7 \mu\text{gm}^{-3}$ . Vuorokausivaihtelu oli SV-OOA:lla hieman voimakkaampaa, mikä johtuu sen suuremmasta haihtuvuudesta. Kesällä rajakerroksen korkeus voi vaihdella hyvinkin paljon, jolloin sillä saattaa olla vaikutusta vuorokausivaihtelun trendeihin, erityisesti LV-OOA:n vuorokausisykli saattaa tulla selitetyksi pelkästään rajakerroksen korkeudella (katso kappaleen 4.4.2 loppuosa).

#### 4.4.4 Syksy

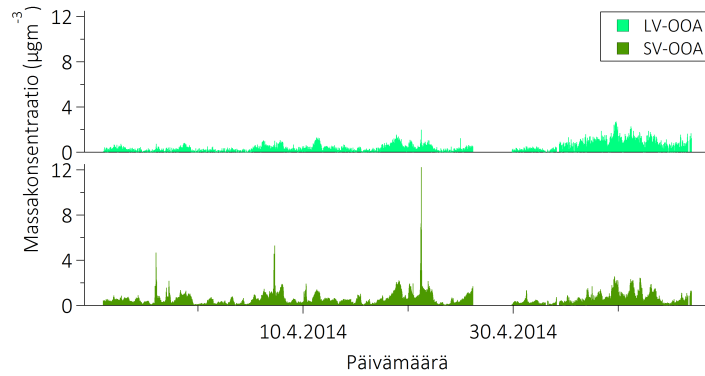
PMF-mallinnustulos oli heikoin syksyille näistä neljästä vuodenajasta, mutta kuitenkin hyvä. Pearsonin korrelaatiokerroin ( $r^2$ ) mallinnettujen orgaanisten summan (LV-OOA + SV-OOA) välillä oli 0.8, mikä tarkoitti mallin jättävän 20 % massasta selittämättä. SV-OOA:n ja referenssi-SV-OOA:n välinen korrelaatio oli ( $r^2$ ) 0.87. LV-OOA:n ja referenssi-LV-OOA:n välillä korrelaatio oli 0.73.

SV-OOA muistutti pitkälti kevään SV-OOA-spektriä. Signaali m/z 43 Th:ssa on suurempi kuin signaali m/z 44 Th:ssa. LV-OOA:ssa oli näkyvissä merkkejä HOA:sta ja BBOA:sta, sillä erottavissa on selvät signaalit m/z 57 Th:ssa ja 60 Th:ssa. Tämä oli merkki ihmisperäisen aerosolin lisääntymisestä. Kuitenkaan lähiseudulla ihmisperäisyyden merkkejä ei näkynyt, sillä SV-OOA:n spektri oli hyvin puhtaasti biogeeninen, sillä se sisälsi vain vähän tunnettuja POA-merkkejä.

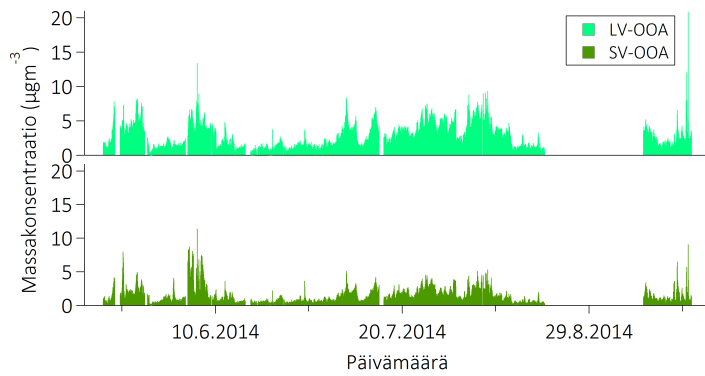
Mallinnettu LV-OOA:n pitoisuus syksyllä oli  $0.5 \pm 0.7 \mu\text{gm}^{-3}$  ja SV-OOA:n  $0.7 \pm 0.6 \mu\text{gm}^{-3}$ . LV-OOA:n konsentraatio oli pienempi kuin SV-OOA:n, kuten keväälläkin. Tämä voi johtua paikallisesta SOA-muodostuksesta ja sen heikentyneestä hapettumisesta vähentyneen auringonsäteilyn vuoksi. SV-OOA:n vuorokausisykli ei ollut yhtä selkeä kuin kesällä. Erotus aamuyön suurimpien pitoisuuksien ja iltapäivän minimin välillä oli enää noin  $0.40 \mu\text{gm}^{-3}$ . Kesällä tämä erotus oli kaksinkertainen. Syynä voi olla fotokemiallisten reaktioiden väheneminen sekä mahdolliset rajakerroksen korkeuserojen vaihtelut, joista on keskusteltu kevään ja kesän yhteydessä.



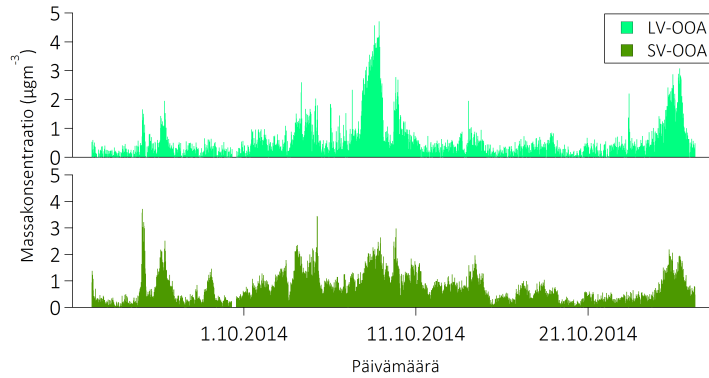
(a) Talvi



(b) Kevät



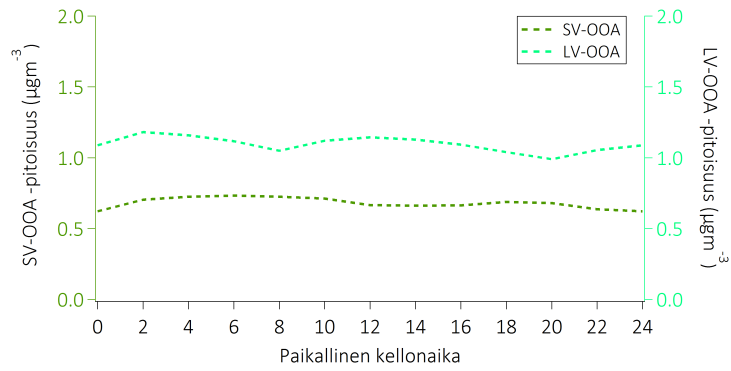
(c) Kesä



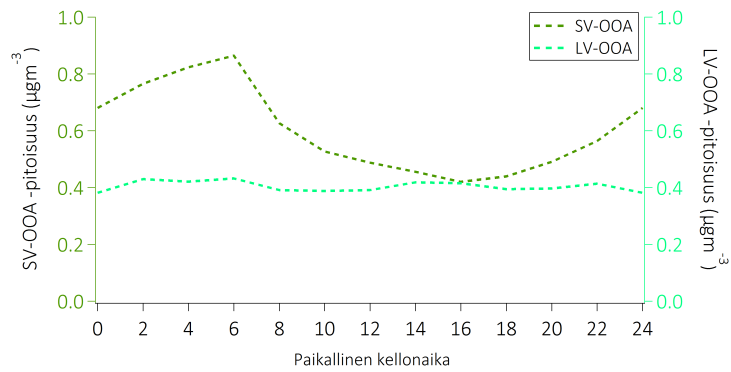
(d) Syksy

Kuva 4.5: LV-OOA:n (vaalean vihreä) ja SV-OOA:n (tumman vihreä) aikasarjat eri vuodenaikoina, vuonna 2014. Y-akselilla on massakonsentraatio yksikössä  $\mu\text{g m}^{-3}$ . X-akselilla on päivämäärä. Kuvien y-akselit ovat eri skaalassa.

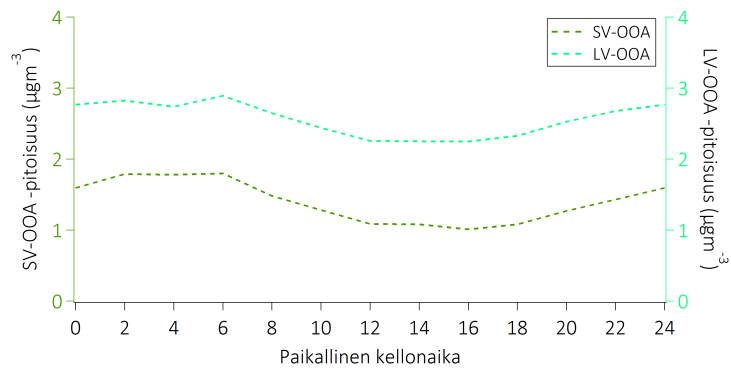




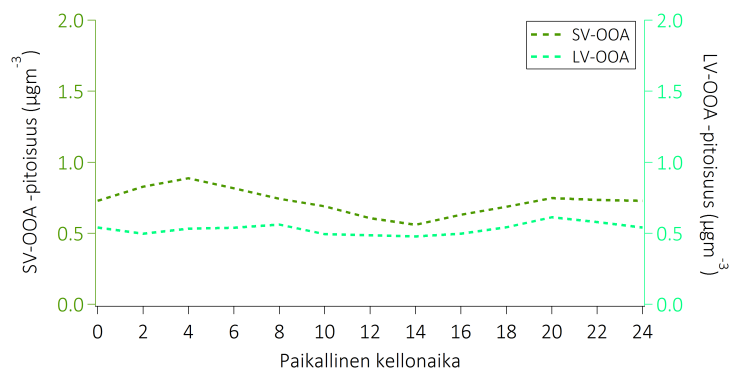
(a) Talvi



(b) Kevät

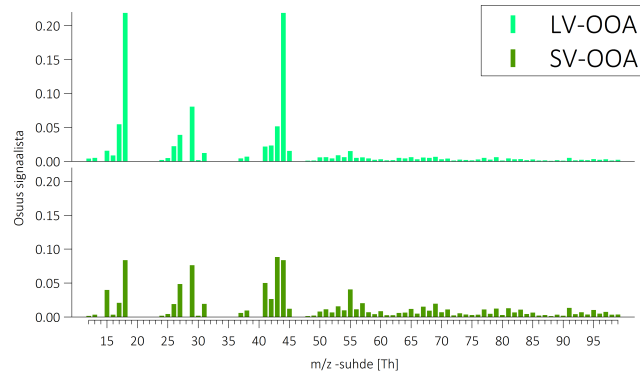


(c) Kesä

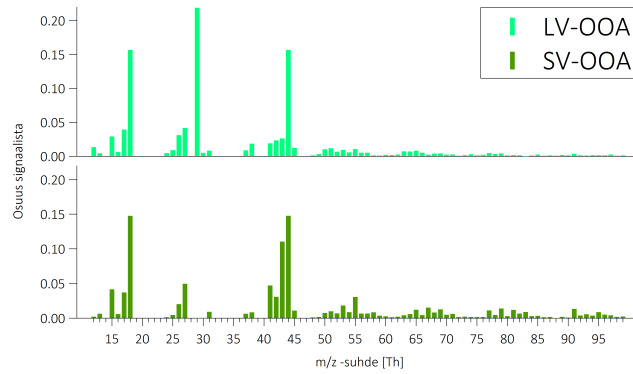


(d) Syksy

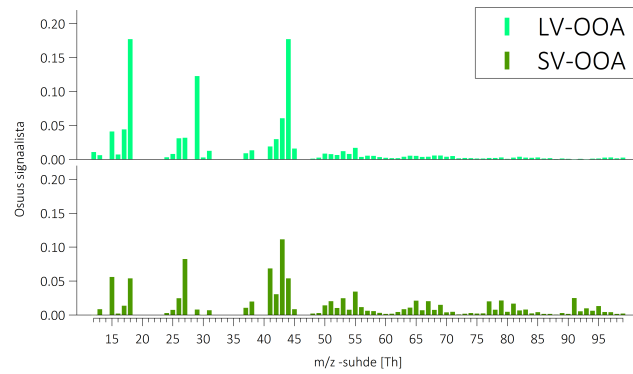
Kuva 4.6: LV-OOA:n ja SV-OOA:n vuorokausisyklot eri vuodenaikoina, vuonna 2014. Vasemmalla y-akselilla SV-OOA:n massakonsentraatio yksikössä  $\mu\text{g m}^{-3}$  ja oikealla LV-OOA -pitoisuus samassa yksikössä. X-akselilla on paikallinen kellonaika. Kuvien a - d y-akselit ovat eri skaalassa, jotta syklien trendit saadaan paremmin näkyviin.



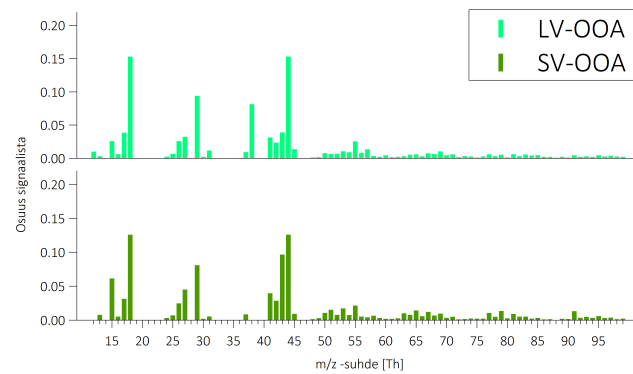
(a) Talvi



(b) Kevät



(c) Kesä



(d) Syksy

Kuva 4.7: LV-OOA:n (vaalean vihreä) ja SV-OOA:n (tumman vihreä) massaspektrit eri vuodenaikoina, vuonna 2014. X-akselilla ovat massa-varaussuhteet ( $m/z$  -suhteet) yksikössä (Th) ja y-akselilla osuus kokonaissignaalista.

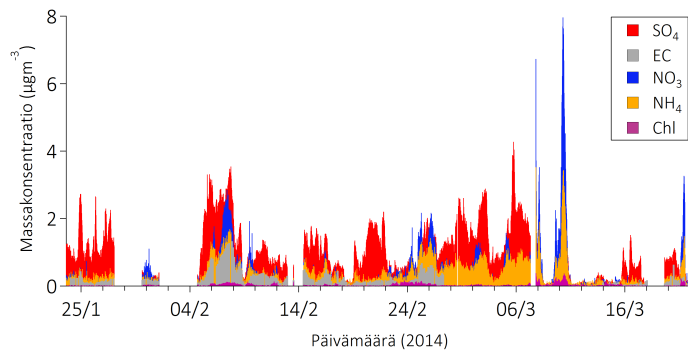
## 4.5 Epäorgaaninen aerosoli

Hyytiälässä mitattu epäorgaaninen aerosoli on pitkälti kaukokulkeumaa, sillä metsä itsessään sisältää hyvin vähän epäorgaanisen aerosolin lähtöaineita tai primäärilähteitä, lukuun ottamatta lähiliikennettä ja mittausaseman ylläpitoa. Tarkastellessa epäorgaanisten lajien aikasarjoja (kuva 4.8), huomataan mittausjakson sisältävän monia vaihtelevia saaste-episodeja, joiden käyttäytymisestä on vaikea ihmissilmällä erottaa toistuvia kuvioita. Myös vuorokausisykliin (kuva 4.9) tulkinta on haastavaa kaukokulkeuman vuoksi, sillä ne satunnaisuudellaan ja suurilla massapitoisuuksillaan peittävät todellisia syklejä. Yksittäiset saaste-episodit vaikuttavat sykliin laajalti ja jokin selvästi erottuva piikki saattaa oikeasti edustaa esimerkiksi Tampereen aamuruuhkan ja Venäjän metsäpalon summaa. Saaste-episodit vaikuttavat voimakkaasti tuntikeskiarvoihin, sillä tällöin massapitoisuudet saattavat olla jopa kymmenkertaisia taustapitoisuuteen nähden.

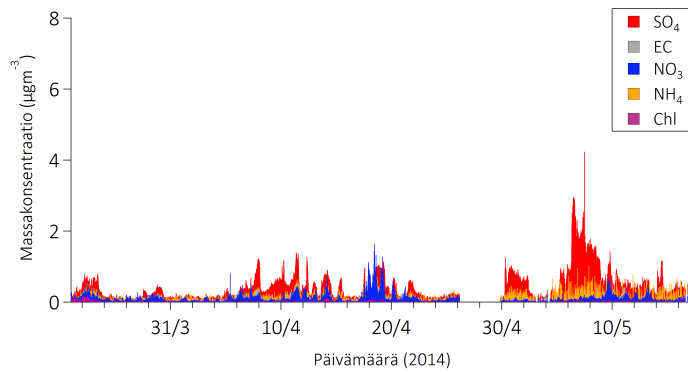
Sulfaatilla oli havaittavissa hivenen kohonneita lukemia päiväsaikaan keväällä, kesällä ja syksyllä. Tämä voi johtua rikkihapon kondensoitumisesta kaasufaasista hiukkasfaasiin. Täydellistä varmuutta tähän hypoteesiin ei tämän tutkielman puitteissa voida saada, johtuen vähäisestä datasta ja sen suuresta vaihtelevuudesta (katso kuva 4.10). Arvio kondensoituvan rikkihapon määrästä on laskettu kappaleessa (4.5.1). Kesällä sulfaatin massapitoisuus näyttää kohoavan noin  $0.1 \mu\text{gm}^{-3}$  aamulla noin kuudessa tunnissa.

Nitraateilla vuorokausikäyttäytyminen oli epäorgaanisista yhdisteistä selkeintä. Nitraattien pitoisuudet olivat suurimmat yöllä ja pienimmät päivällä johtuen sen puolihaihtuvuudesta. Talvella sykli oli voimakkain sekä absoluuttisessa että suhteellisessa mielessä. Tällöin havaittiin myös suurimmat nitraattipitoisuudet, jotka ilmenivät lopputalvena runsaina nitraattipiikkeinä. Nitraattipiikkien alkuperä on mysteeri. Ne saattavat liittyä lumen sulamiseen ja typen oksidien muodostukseen maaperän emittoimista lähtöaineista. Lämpiminä vuodenaikoina, jolloin nitraattipitoisuudet livat pienempiä, oli havaittavissa heikompa puolihahtuvalle aerosolille tyypillistä vuorokausikäyttäytymistä korkeammasta lämpötilasta huolimatta. Tämä voi olla seurausta nitraattien erilaisesta sitoutumisesta kesällä ja talvella (ammoniumnitraatti vs orgaaninen nitraatti). Kvalitatiivinen analyysi organonitraattien vuodenaikaisvaihtelusta on esitetty kappaleessa (4.5.2).

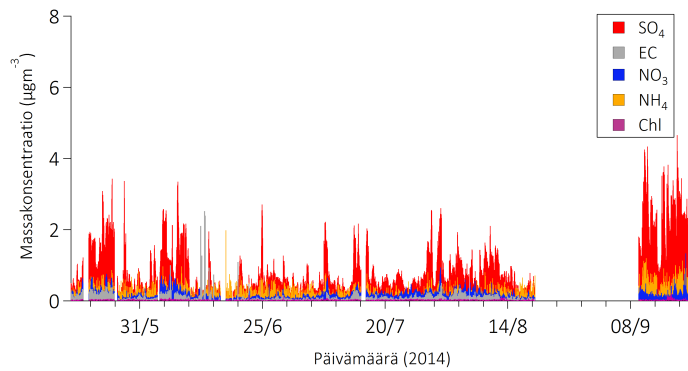
Ammoniumin vuorokausisykli asettui suunnilleen nitraatin ja sulfaatin syklien välimuotoon. Sen syklin liiallinen tulkinta on haastavaa, sillä ammoniumin pitoisuudet olivat usein havaitsemisrajan alapuolella (eng. detection limit,  $DL_{NH_4} = 0.284 \mu\text{gm}^{-3}$ , (Ng et al., 2011)). Ammonium sitoutuu tunnetusti yhteen sulfaatin ja nitraatin kanssa muodostaen ammoniumsulfaattia ja ammoniumnitraattia. Aerosolifaasissa neutraloidun ammoniumin määrää pystytään arvioimaan kaavalla (2.9). Tulkinta tämän happamuusarvion



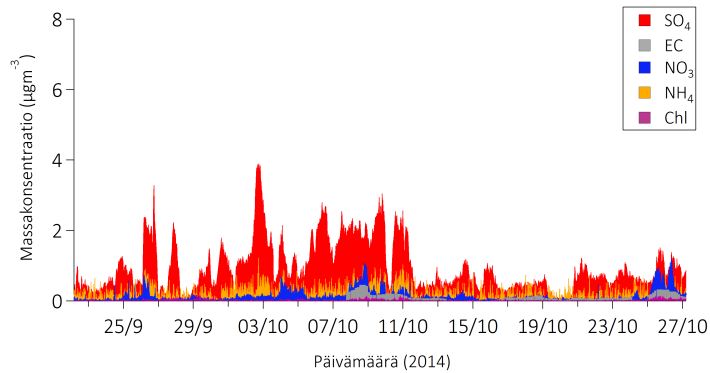
(a) Talvi



(b) Kevät

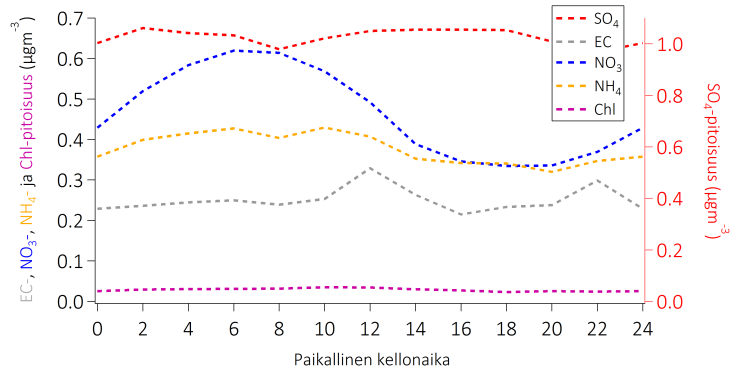


(c) Kesä

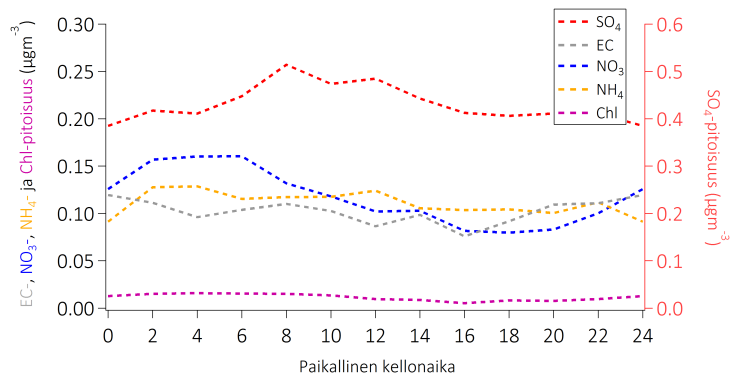


(d) Syksy

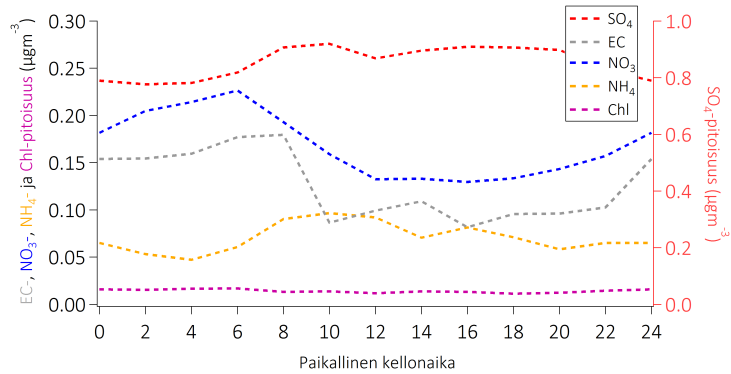
Kuva 4.8: Epäorgaanisten yhdisteiden aikasarjat eri vuodenaikoina, vuonna 2014. Y-akselilla on kunkin kemiallisen lajin massapitoisuus yksikössä  $\mu\text{gm}^{-3}$  ja x-akselilla on päivämäärä.



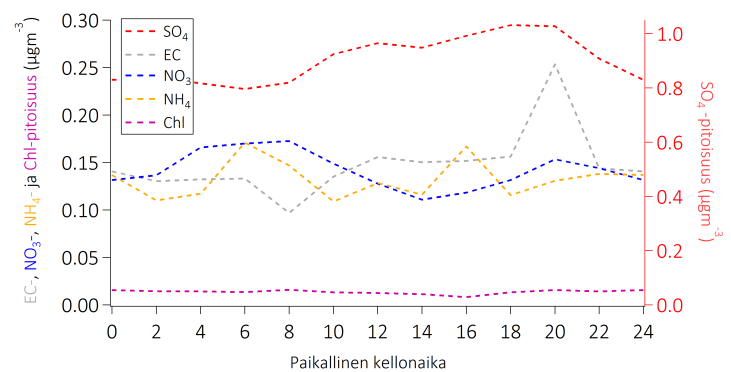
(a) Talvi



(b) Kevät



(c) Kesä



(d) Syksy

Kuva 4.9: Epäorgaanisten yhdisteiden vuorokausisyklot eri vuodenaikoina, vuonna 2014. Vasemmalta y-akselilla on alkuainehiilen (EC, harmaa), nitraatin ( $\text{NO}_3$ , sininen), ammoniumin ( $\text{NH}_4$ , oranssi) ja kloridin (Chl, violetti) massapitoisuus yksikössä  $\mu\text{gm}^{-3}$  ja oikealla y-akselilla sulfaatin ( $\text{SO}_4$ , punainen) massapitoisuus samassa yksikössä. X-akselilla on paikallinen kellonaika. Y-akselit eivät ole eri vuodenaikoilla samassa skaalassa, jotta syklien trendit tulevat paremmin näkyviin.

toimivuudesta Hyytiälässä on esitetty kappaleessa (4.5.3), jossa esitetyt laskelmat, yhdessä organonitraattiarvion ja korrelaatioanalyysin (katso kappale 4.6) kanssa, antavat varmuutta arvioihin ammoniumnitraattien -ja sulfaattien sekä organonitraattien esiintymisen vuodenaikaisvaihteluista Hyytiälässä.

Alkuainehiilellä ei näkynyt kovin selvää vuorokausisykliä. Sen datan ajallinen kattavuus oli myös kemiallisista lajeista heikoin (katso kuva 3.2). Alkuainehiilellä on melko monia lähteitä. Sitä vapautuu lähes aina epätäydellisen palamisen yhteydessä. Paikallisia lähteitä Hyytiälässä ovat lähinnä vähäinen liikenne, tutkimusaseman keittiö ja aseman puusaunat. Näiden vaikutusta ei ole selkeästi havaittavissa EC:n vuorokausikäyttäytymisistä eri vuodenaikoina. Vuorokausisyklien tarkastelussa saadaan tasoitettua saaste-episodioiden vaikutusta, jos mittausdataa on erittäin paljon. Koska Hyytiälässä tehdään kemiamittauksia jatkuvasti, on tulevaisuudessa mahdollista tehdä tarkempi analyysi epäorgaanisten lajien vuorokausisykleistä, joissa luultavasti myös paikalliset lähteet erottuvat paremmin.

#### 4.5.1 Rikkihapon tiivistyminen hiukkasfaasiin

Kuten aiemmin kuvailtu, sulfaatin pitoisuudet olivat hieman suuremmat päivällä suuremmat kuin yöllä etenkin keväällä, kesällä ja syksyllä (on kuitenkin otettava huomioon syklin todella suuri vaihteluväli, joka on esitetty kuvassa 4.10). Tässä kappaleessa arvioidaan kuinka paljon rikkihappoa voisi kesällä keskimäärin kondensoitua hiukkasfaasiin noin kuudessa tunnissa. Rikkihappoa muodostuu muun muassa SO<sub>2</sub> ja UV-säteilyn reaktioissa (katso kappale 2.2.2.1) (Petäjä et al., 2009). Koska rikkihapolla on alhainen höyrynpaine ( $p_{sat} = 0.001$  mmHg, 20 °C lämpötilassa), sen voisi olettaa tiivistyvän nopeasti hiukkasfaasiin. Kondensoituvan rikkihapon määrää voidaan arvioida seuraavalla kaavalla:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{kond.}} = CS \times [\text{H}_2\text{SO}_4], \quad (4.1)$$

jossa  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{kond.}}$  on hiukkasiin kondensoituvan rikkihapon pitoisuus,  $CS$  on rikkihapon tiivistymishäviö yksikössä  $\text{s}^{-1}$  (Kulmala et al., 2001) ja  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  on ilmakehän rikkihappopitoisuus. Tavallisesti rikkihappopitoisuus annetaan yksikössä  $\text{cm}^{-3}$ .

Arvioidaan ilmakehän rikkihappopitoisuudeksi ( $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ ) noin  $10^6 \text{ cm}^{-3}$  (Petäjä et al., 2009) ja tiivistymishäviöksi noin ( $CS$ )  $0.006 \text{ s}^{-1}$  (Dal Maso et al., 2005). Tällöin yhdessä sekunnissa tiivistyvän rikkihapon pitoisuus on:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{kond.}} = 0.006 \text{ s}^{-1} \times 10^6 \text{ cm}^{-3} = 6000 \text{ s}^{-1} \times \text{cm}^{-3}. \quad (4.2)$$

Kuudessa tunnissa rikkihappoa kondensoituu:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{kond.}}^{6\text{h}} = 6000 \text{ s}^{-1} \times \text{cm}^{-3} \times 6 \times 3600 \text{ s} = 129.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}. \quad (4.3)$$

Tulos voidaan muuttaa yksikköön  $\mu\text{gm}^{-3}$  seuraavalla kaavalla:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{kond.}}^{6\text{h}} = 129.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-3} = 129.6 \times 10^{12} \text{ m}^{-3} \times \frac{[\text{M}]}{[\text{N}_A]} \mu\text{g}, \quad (4.4)$$

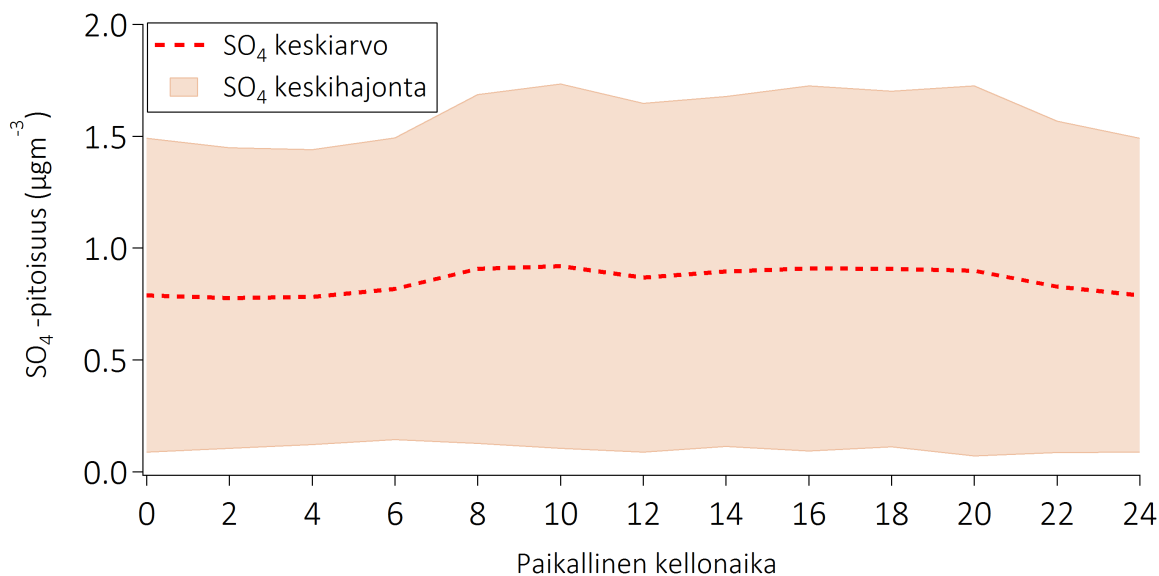
jossa M on rikkihapon moolimassa yksikössä  $\mu\text{g/mol}$  ( $M \approx 98 \times 10^6 \mu\text{g/mol}$ ) ja  $N_A$  on Avogadron vakio ( $N_A = 6.022 \times 10^{23} 1/\text{mol}$ ). Sijoittamalla nämä edelliseen yhtälöön, saadaan 19 tunnissa kondensoituvan rikkihapon massakonsentraatioksi:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{kond.}}^{6\text{h}} = 129.6 \times 10^{12} \text{ m}^{-3} \times \frac{98 \times 10^6 \mu\text{g/mol}}{6.022 \times 10^{23} 1/\text{mol}} = 0.02109 \dots \mu\text{gm}^{-3} \quad (4.5)$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{kond.}}^{6\text{h}} \approx 0.02 \mu\text{gm}^{-3}. \quad (4.6)$$

Kesällä sulfaatin vuorokausisyklistä voisi optimisisimmalla arviolla sanoa pitoisuuksien kohoavan aamulla, noin kuudessa tunnissa  $0.1 \mu\text{gm}^{-3}$ . Yllä laskettu, tässä ajassa kondensoituvan rikkihapon massapitoisuus ( $0.02 \mu\text{gm}^{-3}$ ) ei pysty selittämään kaikkea tästä noususta, jos rikkihappopitoisuus ja tiivistymishäviö ovat todellakin olleet lähellä ylläolevissa laskelmissa käytettyjä approksimaatioita ( $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 10^6 \text{ cm}^{-3}$  ja  $CS = 0.006 \text{ s}^{-1}$ ). Dal Maso et al. (2005) esittää Hyytiälään kesälle  $CS$ -maksimia  $0.0081 \text{ s}^{-1}$  ja Petäjä et al. (2009)  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ -maksimia  $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$ . Näillä lukuarvoilla  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{kond.}}^{6\text{h}} \approx 0.06 \mu\text{gm}^{-3}$ , joka on lähempänä mahdollisesti havaittua  $0.1 \mu\text{gm}^{-3}$  sulfaattipitoisuuden nousua.

On kuitenkin muistettava, että kuvassa (4.9c) on esitetty rikkihapon keskimääräinen vuorokausisykli. Sama muistutus pätee myös muille kemiallisille lajeille, mutta tässä tutkielmasa on vältetty analysoimasta tarkkaan sykeliä, joiden vaihteluväli on suuri ja muuttavat siten laajalti syklin suuruutta. Sulfaatin vuorokausisykli keskihajontoineen on esitetty kuvassa (4.10). Yllä laskettu kuudessa tunnissa kondensoituvan rikkihapon määrä ( $[\text{H}_2\text{SO}_4]_{\text{kond.}}^{6\text{h}} = 0.02 \mu\text{gm}^{-3}$ ) sisältyy selvästi kuvan (4.9c) hajonta-alueen sisälle. Tarkempaa tutkimusta aiheesta tehtäessä olisi hyvä laskea  $CS$  tapauskohtaisesti ja laskea rikkihapon tarkka konsentraatio Petäjä et al. (2009) esittämällä tavalla ja vertailtava laskutoimitusta rikkihapon todellista vuorokausisykliä vasten, joka saadaan käyttämällä laajempaa aikasarjaa. Tällöin saaste-episodien ajallista vaikutusta saadaan tasoitettua ja paikalliset ilmiöt, kuten rikkihapon kondensoituminen, tulevat paremmin näkyviin.



Kuva 4.10: Sulfaatin ( $\text{SO}_4$ ) keskimääräinen vuorokausisykli (katkoviiva) ja syklin keskihajonta (varjostettu alue) kesällä 2014. Y-akselilla on sulfaatin massakonsentraatio yksikössä  $\mu\text{gm}^{-3}$  ja x-akselilla paikallinen kellonaika.

## 4.5.2 Organonitraatit

Nitraatit voidaan jakaa orgaaniseen ja epäorgaaniseen nitraattiin (katso kappaleet 2.2.2.3, 3.3.1). Hyytiälässä epäorgaaninen nitraatti tarkoittaa ammoniumnitraattia ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Havumetsäalueilla on mitattu erityisesti päiväsaikaan kaasufaasissa runsaita määriä raskaita (ELVOC,  $m/z \approx 300$  Th +) organonitraatteja (Sarnela et al., 2015). Nämä päätyvät hiukkasfaasiin noin 10 minuutissa. Nitraattiradikaalin ja VOC:ien ON-tuoton on arvioitu olevan merkittävä biogeenisen SOA:n lähde (Fry et al., 2009; Ng et al., 2008).

Organonitraattien läsnäoloa voidaan arvioida  $\text{NO}_x^+$ -suhteesta (katso kappale 3.3.1). Kuten kappaleessa 3.3.1 kuvailtu, kammionmittausten perusteella nitraattiradikaalin ja monoterpeenien  $\text{NO}_x^+$ -suhde on välillä [10, 15]. Tämän voisi olettaa pätevän myös Hyytiälässä (katso kappaleet 2.2.1 ja 3.1).

Hao et al. (2014) erottelivat HR-AMS:ista (DeCarlo et al., 2006; Canagaratna et al., 2007) saamansa nitraattisignaalin PMF:n avulla epäorgaaniseen ja orgaaniseen nitraattiin kvantitatiivisesti. Mittaukset tehtiin Kuopiossa, Puijon tornissa, jota ympäröi laajalti havumetsä. Organonitraattifaktorin  $\text{NO}_x^+$ -suhde oli 10.4, eli konsistentti yllä raportoidun laboratoriomittauksen kanssa. Vastaavankaltainen PMF-analyysi jää tulevaisuuden haasteeksi ja tässä vaiheessa tyydyn tarkastelemaan pelkkää  $\text{NO}_x^+$ -suhdetta.

Vuodenaikakohtaiset  $\text{NO}_x^+$ -suhteet on esitetty taulukossa (4.2). Talvella suhde on pienin:  $4.3 \pm 2.9$ . Keväällä suhde on  $6.0 \pm 3.1$ , kesällä  $6.7 \pm 2.8$  ja syksyllä  $5.9 \pm 4.1$ . Luke-



mat kasvavat sekä lämpötilan että aerosolin orgaanisten yhdisteiden massakonsentraation funktiona.  $\text{NO}_x^+$ -suhteen vaihtelu vuodenajan kuluessa on esitetty mustalla janalla kuvassa (4.11, 16 tunnin liukuva keskiavoistus).

Talvella, jolloin  $\text{NO}_x^+$  -suhde oli pienin, aerosolit eniten ammoniumnitraattia. Kuvasta (4.11) nähdään, että suhde pysyttelee pitkiä jaksoja alle neljässä. Talvella suhde oli lähinnä koholla vain niinä hetkinä, kun nitraattipitoisuudet (kuva 4.11) ovat alhaiset, mikä viittäisi tausta-aerosolin sisältävän orgaanista nitraattia. Talven loppupuoliskolla, maaliskuun puolella välissä,  $\text{NO}_x^+$  -suhde oli välillä [8,12], kun taas nitraattipitoisuus oli  $< 0.5 \mu\text{gm}^{-3}$ .

Keväällä, jolloin  $\text{NO}_x^+$ -suhde oli huomattavasti suurempi kuin talvella, ei havaittu yhtä alhaisia suhdelukuja kuin talvella. Muutamia selkeitä puhtaasti organonitraattijaksoja ( $\text{NO}_x^+ > 10$ ) oli havaittavissa kevään aikasarjasta, esimerkiksi 14.5.2014, mutta merkittävää kasvua itse nitraattipitoisuuksissa ei tällöin näy, kuten talvellakaan. Ainoastaan satunnaiset hyvin lyhytkestoiset piikit saattavat nostattaa suhdetta selkeästi. Esimerkki tällaisesta tilanteesta keväällä on nitraattipiikki 5.4.2014. Vaikuttaa siltä, että keväällä tausta-aerosolin organonitraattipitoisuudet kasvoivat.

Kesällä havaittiin ajoittain hyvinkin runsasta organonitraattien lisääntymistä myös hetkellisesti satunnaisten piikkien kohdalla. Samankaltainen käyttäytyminen jatkui myös syksyllä. ON-lähde luultavimmin sijaitsee lähimaastossa, sillä piikit ovat hyvin teräviä. Koska suurempia organonitraattipiikkejä ei vuoden aikana esiinny, ja suuriin  $\text{NO}_x^+$ -suhdelukuihin päästään pienien  $\text{NO}_3$  -pitoisuuden vallitessa, voidaan arvella organonitraattien lähteitä olleen lähistöllä joka puolella. Niiden pitoisuus oli hieman koholla Hyytiälän tausta-aerosolissa ja se nousi lämpötilan funktiona saavuttaen maksiminsa kesällä.

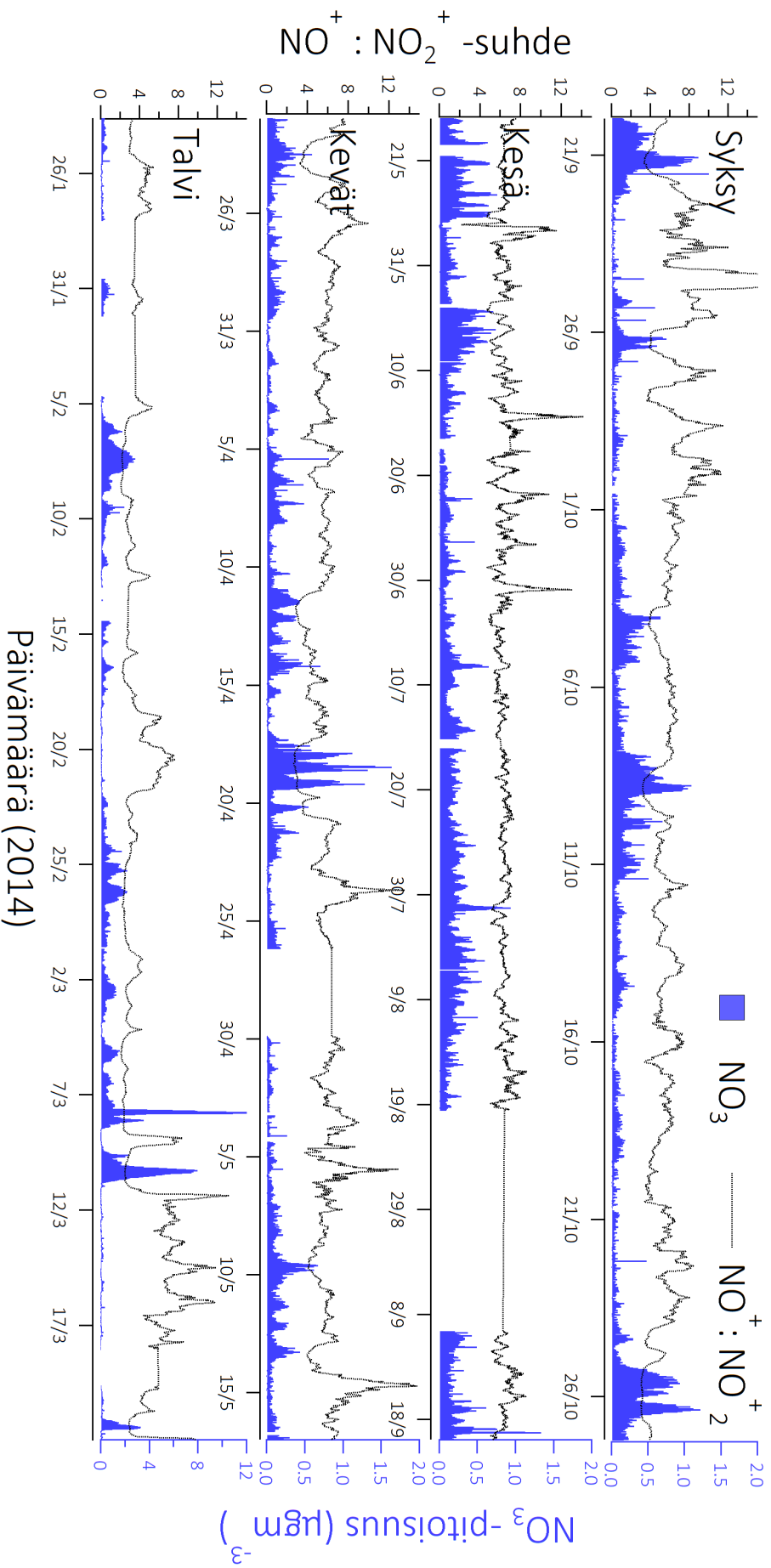
Taulukko 4.2:  $\text{NO}^+/\text{NO}_2^+$  -suhde ja sen keskihajonta eri vuodenaikoina.

|                               | TALVI         | KEVÄT         | KESÄ          | SYKSY         |
|-------------------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| $\text{NO}^+ : \text{NO}_2^+$ | $4.3 \pm 2.9$ | $6.0 \pm 3.1$ | $6.7 \pm 2.8$ | $5.9 \pm 4.1$ |

### 4.5.3 $\text{NH}_4$ neutralointi ja aerosolin happamuus

Ammonium esiintyy Hyytiälässä yhdessä sulfaatin tai nitraatin kanssa (kloridien pitoisuus  $\sim$  olematon) ammoniumsulfaattina ja ammoniumnitraattina.

$\text{NH}_{4\text{mitattu}}^+/\text{NH}_{4\text{ennustettu}}^+$  -suhteet (katso kappale 2.2.2.2 ja kaava 2.9) eri vuodenaajoille on esitetty taulukossa (4.3) ja kuvassa (4.12). Zhang et al. (2007a) esittämän määritelmän



Kuva 4.11: Organonitraatit vs epäorgaaninen nitraatti. Vasemmalla y-akselilla on NO<sub>x</sub><sup>+</sup>-suhde ja oikealla y-akselilla mitattu nitraattien massakonsentraatio yksikössä µg m<sup>-3</sup>. X-akselit edustavat kunkin vuodenaajan päivämääriä. NO<sub>x</sub><sup>+</sup>-suhteen ollessa noin 2 - 3, kyseessä on epäorgaanista ammoniumnitraattia. Suhteen ollessa >10 aerosoli sisältää organonitraatteja. Kuvan lukiijan on hyvä huomata, että nitraattien massakonsentraation akseli on talvella eri skaalassa kuin muina vuodenaikoina.

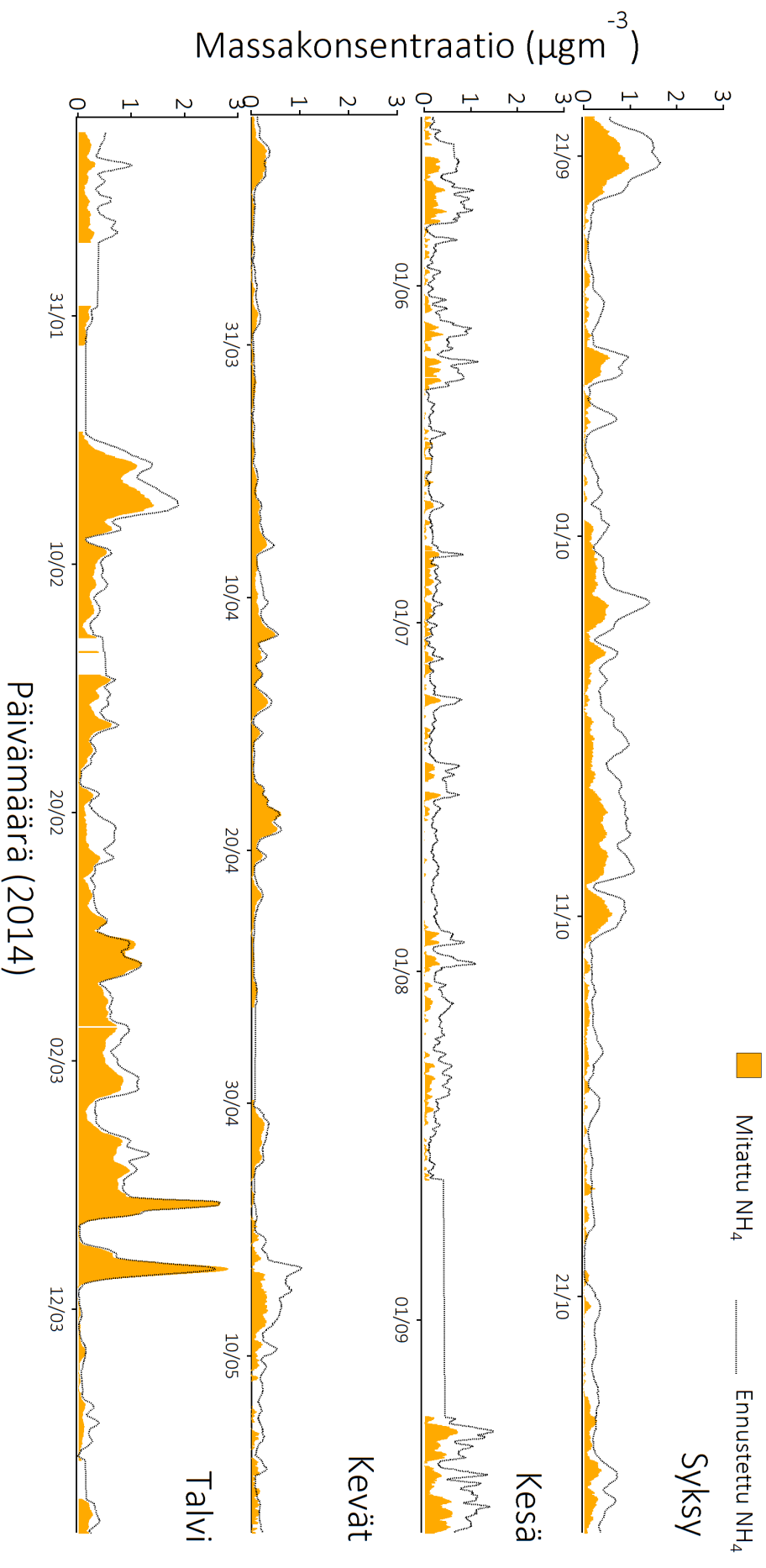
mukaan happamia jaksoja ovat ne, jolloin suhde on noin 0.75. Tämä käsittäisi jokaisen vuodenajan Hyytiälässä: talvella suhde oli  $0.64 \pm 0.31$ , keväällä  $0.58 \pm 0.35$ , kesällä  $0.068 \pm 0.42$  ja syksyllä  $0.32 \pm 0.60$ . Edellisessä kappaleessa (kappale 4.5.2) todettiin, että organonitraatteja esiintyy Hyytiälässä kaikkina vuodenaikoina. On muistettava, että  $\text{NH}_{4\text{ennustettu}}^+$ -suuretta laskiessa ei huomioida, että kationit (tässä: sulfaatti-ionit, nitraatti-ionit) voisivat sitoutua myös orgaanisten molekyylien kanssa muodostaen organonitraatteja -tai sulfaatteja. Tällaisissa tapauksissa aerosolin happamuutta helposti yliarvioidaan. Toisaalta suuretta laskiessa ei myöskään oteta huomioon orgaanisten happojen vaikutusta aerosolin happamuuteen. Hyytiälän orgaanisen aerosolin massasta arviolta 45 - 51 % koostuu orgaanisista hapoista (Yatavelli et al., 2015).

$\text{NH}_{4\text{mitattu}}^+/\text{NH}_{4\text{ennustettu}}^+$ -suhteen avulla voidaan ennustaa organonitraattien olemassaoloa. Esimerkiksi talvisilla jaksoilla, jolloin organonitraatteja oli vähemmän (kuva 4.11) ja ammoniumnitraattia runsaasti ( $\text{NO}^+ : \text{NO}_2^+ \approx 2$ ), on  $\text{NH}_{4\text{mitattu}}^+/\text{NH}_{4\text{ennustettu}}^+$ -suhde ajoittain lähellä 1:1, jolloin aerosoli on neutraalia (kuva 4.11). Kun ammoniumnitraattia oli vähemmän ( $\text{NO}^+ : \text{NO}_2^+$ -suhde on suuri),  $\text{NH}_{4\text{mitattu}}^+/\text{NH}_{4\text{ennustettu}}^+$ -suhde laskee huomattavasti. Näinä hetkinä  $\text{NO}^+ : \text{NO}_2^+$ -suhde on kuitenkin koholla merkinä organonitraateista, joka lisää epävarmuutta happamuustulkinnassa. Jos laskemme vuodenaikakohtaiset keskiarvon ja keskihajonnan summat taulukon (4.3) perusteella, huomaamme, että talvella, keväällä ja syksyllä lukemat ovat lähellä ykköstä, kun taas kesällä se jää noin 0.5 paikkeille.

Aerosolihiukkasten happamuuden arviointia hankaloittavat seuraavat tuntemattomat seikat: tarkka organonitraattien -ja sulfaattien massakonsentraatio, orgaanisten happojen pitoisuus ja pitoisuuden vuodenaikaisvaihtelu. Aerosolin happamuusarviota tehtäessä ei sovi unohtaa, että myös mittalaitteen ionisointitehokkuus (Allan et al., 2004) vaihtelee eri kemiallisille lajeille. Ionisaatiotehokkuuskalibrointi on yksi ACSM:n rutiinikalibroinneista. Jos kalibrointi-arvot ovat pielessä, kemiallisten lajien tarkka kvantitatiivinen mittaustulos on myös epätarkka. Toinen mittausten tarkkuuteen vaikuttava tekijä on pilketaulukon todennäköisyys. Kuten kappaleessa (3.2.1) kuvailtu, taulukko erottelee tietyn m/z -piikin kokonaissignaalin eri lajeihin. Jos jaottelu on tehty väärin voimme havaita jonkin lajin ylitai aliarviointia. Runsaiden epävarmuuksien vuoksi menetelmä ei ole sopiva pidemmälle menevään analyysiin Hyytiälän ympäristössä.

Taulukko 4.3:  $\text{NH}_{4\text{mitattu}}^+/\text{NH}_{4\text{ennustettu}}^+$ -suhde ja sen keskihajonta eri vuodenaikoina.

|  | TALVI           | KEVÄT           | KESÄ            | SYKSY           |
|--|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\text{NH}_{4\text{mitattu}}^+ : \text{NH}_{4\text{ennustettu}}^+$ | $0.64 \pm 0.31$ | $0.58 \pm 0.35$ | $0.07 \pm 0.42$ | $0.32 \pm 0.60$ |



Kuva 4.12: Mitatun ammoniumin (oranssi) ja ennustetun ammoniumin (musta jana) aikasarjat kaikille vuodenajoille vuonna 2014. Ennustetun ammoniumin massakonsentraatio on laskettu yhtälön (2.9) avulla. Y-akselilla ovat massakonsentraatiot yksikössä  $\mu\text{gm}^{-3}$  ja x-akselilla on aika. Ennustettu ammonium kuvaa ammoniumpitoisuutta, joka neutraloisi kalken aerosolin sisältämän sulfaatin, nitraatin ja kloridin.

## 4.6 Korrelaatioanalyysi

Kemiallisten lajien (LV-OOA, SV-OOA, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>, Chl, EC) sekä typen oksidien (NO<sub>x</sub>) ja hiilimonoksidin (CO) väliset korrelaatiot (Pearsonin korrelaatiokerroin,  $r$ ) ja korrelaatiokertoimien luottamusvälit on esitetty taulukoissa (4.5 – 4.8). Esitetyille korrelaatioille P-arvo oli aina pienempi kuin 0.05, mikä kertoi nollahypoteesin pätemättömyydestä. Tässä kappaleessa korrelaatioita vertaillen käytetyt adjektiivit on määritelty taulukossa (4.4).

Taulukko 4.4: Pearsonin korrelaatiokerroimen ( $r$ ) luokittelu.

| Arvosana    | $r$ :n vaihteluväli |
|-------------|---------------------|
| Erinomainen | 0.80 - 1.00         |
| Hyvä        | 0.60 - 0.80         |
| Tyydyttävä  | 0.40 - 0.60         |
| Kohtalainen | 0.20 - 0.40         |

Kuten kappaleessa (4.5) epäiltiin, vaikuttaa todellakin siltä, että sulfaatti ja ammonium esiintyisivät ammoniumsulfaattina. Sulfaatin ja ammoniumin välinen korrelaatiokerroin on talvella hyvä, kesällä ja syksyllä tyydyttävä ja keväällä kohtalainen. Keväällä havaittu heikompi korrelaatio johtunee vähemmästä sulfaatin ja toisaalta suhteellisesti suuremmasta nitraatin määrästä. Keväällä runsaita saaste-episodeja ei havaittu. Erityisesti kesän tyydyttävä korrelaatio saattaa poissulkea epäilyksiä merkittävistä organosulfaattipitoisuuksista. Nitraatti puolestaan korreloi ammoniumin kanssa hyvin niinä aikoina, kun se esiintyy ammoniumnitraattina (katso kuvasta 4.11): talvella nitraatin ja ammoniumin välinen korrelaatio on erinomainen, mutta kesällä heikko ( $r < 0.20$ ). Muiden yhdistetyyppien korrelaatioita ammoniumin kanssa ei juuri pystytty laskemaan korkeiden P-arvojen vuoksi. Ammoniumin signaali oli kesällä usein alle sen havaitsemirajan, mikä vaikeuttaa datan analysointia.

EC, NO<sub>x</sub> ja CO ovat merkkiaineita ihmisperäisestä aktiivisuudesta. EC korreloi talvella kaikkien korrelaatiomatriisissa esitettyjen yhdistetyyppien kanssa vähintään tyydyttävästi, NO<sub>x</sub> korreloi tyydyttävästi ja kohtalaisesti ja CO laajemmin hyvän ja kohtalaisen välillä. Nämä korrelaatiotutkimuksen tulokset tukevat väitettä siitä, että talvella mitattu aerosoli olisi kaukokulkeumaa. Kesällä nämä merkkiaineet eivät enää korreloineet yhtä selkeästi kaiken kanssa ja nämä korrelaatiot olivat yleisestikin heikompia. Tämä johtunee kesän luontoperäisten emissioiden lisääntymisestä ja niiden riippumattomuudesta kaukokulkeumasta. Keväällä ja syksyllä korrelaatiokerroimet olivat kesän ja talven välimaastossa. Kaukokulkeumaa oli täten merkittävässä määrin havaittavissa talvella ja vähiten kesällä. SV-OOA:n massaspektristä erottuneet merkit liikenne -ja biomassanpolttopäästöistä erottuivat myös korrelaatioanalyysissä, kun SV-OOA korreloi talvella tyy-

dyttävästi NO<sub>x</sub>:in kanssa paremmin kuin LV-OOA.

Taulukko 4.5: Korrelaatiomatriisi, talvi. Riippuvuussubteet eri kemiallisten lajien välillä. SO<sub>4</sub> tarkoittaa sulfaatteja, NO<sub>3</sub> nitraatteja, NH<sub>4</sub> ammoniumyhdisteitä, Chl klorideja, SV tarkoittaa tässä puolihahtuvaa orgaanista aerosolia (SV-OOA), LV huonosti haihtuvaa orgaanista aerosolia (LV-OOA) ja EC alkuainehiiltä. Lajien välisten korrelaatioiden lisäksi mukana ovat typen oksidit (NO<sub>x</sub>) ja häkä (CO). Taulukon korrelaatiolukemat ovat Pearsonin korrelaatiokertoimia.

|                 | SO <sub>4</sub> | NO <sub>3</sub> | NH <sub>4</sub> | Chl         | EC          | NO <sub>x</sub> | CO          | LV-OOA      | SV-OOA      |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------|-------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|
| SO <sub>4</sub> | 1.00 ± 0.00     | 0.37 ± 0.12     | 0.64 ± 0.08     | 0.12 ± 0.10 | 0.64 ± 0.37 | 0.38 ± 0.11     | 0.28 ± 0.11 | 0.71 ± 0.09 | 0.59 ± 0.11 |
| NO <sub>3</sub> | 0.37 ± 0.12     | 1.00 ± 0.00     | 0.88 ± 0.03     | 0.76 ± 0.05 | 0.75 ± 0.21 | 0.26 ± 0.11     | 0.17 ± 0.10 | 0.74 ± 0.07 | 0.39 ± 0.12 |
| NH <sub>4</sub> | 0.64 ± 0.08     | 0.88 ± 0.03     | 1.00 ± 0.00     | 0.63 ± 0.07 | 0.77 ± 0.19 | 0.30 ± 0.01     | 0.25 ± 0.10 | 0.86 ± 0.04 | 0.51 ± 0.10 |
| Chl             | 0.12 ± 0.12     | 0.76 ± 0.05     | 0.63 ± 0.07     | 1.00 ± 0.00 | 0.43 ± 0.33 | 0.09 ± 0.10     | 0.02 ± 0.05 | 0.52 ± 0.09 | 0.17 ± 0.07 |
| EC              | 0.64 ± 0.37     | 0.75 ± 0.21     | 0.77 ± 0.19     | 0.43 ± 0.33 | 1.00 ± 0.00 | 0.59 ± 0.28     | 0.74 ± 0.17 | 0.91 ± 0.12 | 0.86 ± 0.16 |
| NO <sub>x</sub> | 0.38 ± 0.11     | 0.26 ± 0.11     | 0.30 ± 0.01     | 0.09 ± 0.10 | 0.59 ± 0.28 | 1.00 ± 0.00     | 0.23 ± 0.10 | 0.34 ± 0.12 | 0.55 ± 0.09 |
| CO              | 0.28 ± 0.11     | 0.17 ± 0.10     | 0.25 ± 0.10     | 0.02 ± 0.05 | 0.74 ± 0.17 | 0.23 ± 0.10     | 1.00 ± 0.00 | 0.63 ± 0.07 | 0.64 ± 0.07 |
| LV-OOA          | 0.71 ± 0.09     | 0.74 ± 0.07     | 0.86 ± 0.04     | 0.52 ± 0.09 | 0.91 ± 0.12 | 0.34 ± 0.12     | 0.63 ± 0.07 | 1.00 ± 0.00 | 0.71 ± 0.03 |
| SV-OOA          | 0.59 ± 0.11     | 0.39 ± 0.12     | 0.51 ± 0.10     | 0.17 ± 0.07 | 0.86 ± 0.16 | 0.55 ± 0.09     | 0.64 ± 0.07 | 0.71 ± 0.03 | 1.00 ± 0.00 |

Taulukko 4.6: Korrelaatiomatriisi, kevät. Riippuvuussuhteet eri kemiallisten lajien välillä. SO<sub>4</sub> tarkoittaa sulfaatteja, NO<sub>3</sub> nitraatteja, NH<sub>4</sub> ammoniumyhdisteitä, Chl klorideja, SV tarkoittaa tässä puolihahtuvaa organista aerosolia (SV-OOA), LV huonosti hahtuvaa organista aerosolia (LV-OOA) ja EC alkuainehiltä. Lajien välisten korrelaatioiden lisäksi mukana ovat tyypin oksidit (NO<sub>x</sub>) ja häikä (CO). Taulukon korrelaatiolukemat ovat Pearsonin korrelaatiokertoimia.

|                 | SO <sub>4</sub> | NO <sub>3</sub> | NH <sub>4</sub> | Chl         | EC          | NO <sub>x</sub> | CO          | LV-OOA      | SV-OOA      |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------|-------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|
| SO <sub>4</sub> | 1.00 ± 0.00     | 0.21 ± 0.07     | 0.32 ± 0.04     | 0.07 ± 0.05 | 0.30 ± 0.20 | 0.09 ± 0.07     |             | 0.42 ± 0.05 | 0.17 ± 0.06 |
| NO <sub>3</sub> | 0.22 ± 0.07     | 1.00 ± 0.00     | 0.40 ± 0.03     | 0.34 ± 0.04 | 0.61 ± 0.11 | 0.40 ± 0.05     |             | 0.42 ± 0.05 | 0.49 ± 0.09 |
| NH <sub>4</sub> | 0.32 ± 0.04     | 0.40 ± 0.03     | 1.00 ± 0.00     | 0.17 ± 0.04 | 0.35 ± 0.09 | 0.17 ± 0.04     |             | 0.14 ± 0.04 | 0.13 ± 0.04 |
| Chl             | 0.07 ± 0.05     | 0.34 ± 0.04     | 0.17 ± 0.04     | 1.00 ± 0.00 | 0.17 ± 0.05 | 0.16 ± 0.05     |             | 0.03 ± 0.05 | 0.11 ± 0.04 |
| EC              | 0.30 ± 0.20     | 0.61 ± 0.11     | 0.35 ± 0.09     | 0.17 ± 0.13 | 1.00 ± 0.00 | 0.51 ± 0.11     |             | 0.64 ± 0.09 | 0.63 ± 0.09 |
| NO <sub>x</sub> | 0.09 ± 0.07     | 0.40 ± 0.05     | 0.17 ± 0.04     | 0.16 ± 0.05 | 0.51 ± 0.11 | 1.00 ± 0.00     |             | 0.26 ± 0.05 | 0.35 ± 0.04 |
| CO              |                 | 0.54 ± 0.05     | 0.26 ± 0.04     | 0.23 ± 0.05 | 0.67 ± 0.12 | 0.51 ± 0.05     | 1.00 ± 0.00 | 0.32 ± 0.06 | 0.43 ± 0.05 |
| LV-OOA          | 0.42 ± 0.05     | 0.42 ± 0.05     | 0.14 ± 0.04     | 0.03 ± 0.05 | 0.64 ± 0.09 | 0.26 ± 0.05     | 0.32 ± 0.06 | 1.00 ± 0.00 | 0.49 ± 0.02 |
| SV-OOA          | 0.17 ± 0.06     | 0.49 ± 0.04     | 0.13 ± 0.04     | 0.11 ± 0.04 | 0.63 ± 0.09 | 0.35 ± 0.04     | 0.43 ± 0.05 | 0.49 ± 0.04 | 1.00 ± 0.00 |



Taulukko 4.7: Korrelaatiomatriisi, kesä. Riippuvuussuhteet eri kemiallisten lajien välillä. SO<sub>4</sub> tarkoittaa sulfaatteja, NO<sub>3</sub> nitraatteja, NH<sub>4</sub> ammoniumyhdisteitä, Chl klorideja, SV tarkoittaa tässä puolihahtuvaa orgaanista aerosolia (SV-OOA), LV huonosti haihtuvaa orgaanista aerosolia (LV-OOA) ja EC alkuainehiiltä. Lajien välisten korrelaatioiden lisäksi mukana ovat typen oksidit (NO<sub>x</sub>) ja häkä (CO). Taulukon korrelaatiolukemat ovat Pearsonin korrelaatiokertoimia.

|                 | SO <sub>4</sub> | NO <sub>3</sub> | NH <sub>4</sub> | Chl         | EC          | NO <sub>x</sub> | CO          | LV-OOA      | SV-OOA      |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------|-------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|
| SO <sub>4</sub> | 1.00 ± 0.00     | 0.38 ± 0.05     | 0.48 ± 0.03     | 0.20 ± 0.03 | 0.22 ± 0.12 | 0.19 ± 0.05     | 0.46 ± 0.09 | 0.29 ± 0.06 | 0.18 ± 0.06 |
| NO <sub>3</sub> | 0.38 ± 0.05     | 1.00 ± 0.00     | 0.13 ± 0.03     | 0.38 ± 0.02 | 0.34 ± 0.09 | 0.52 ± 0.04     | 0.66 ± 0.04 | 0.81 ± 0.02 | 0.83 ± 0.02 |
| NH <sub>4</sub> | 0.48 ± 0.02     | 0.13 ± 0.03     | 1.00 ± 0.00     |             |             |                 | 0.06 ± 0.04 |             |             |
| Chl             | 0.20 ± 0.03     | 0.38 ± 0.02     |                 | 1.00 ± 0.00 | 0.30 ± 0.03 | 0.30 ± 0.03     | 0.31 ± 0.03 | 0.38 ± 0.02 | 0.38 ± 0.02 |
| EC              | 0.22 ± 0.12     | 0.34 ± 0.09     |                 | 0.09 ± 0.07 | 1.00 ± 0.00 | 0.18 ± 0.08     | 0.25 ± 0.13 | 0.28 ± 0.16 | 0.26 ± 0.10 |
| NO <sub>x</sub> | 0.19 ± 0.05     | 0.52 ± 0.04     |                 | 0.30 ± 0.03 | 0.18 ± 0.08 | 1.00 ± 0.00     | 0.49 ± 0.03 | 0.45 ± 0.04 | 0.39 ± 0.05 |
| CO              | 0.46 ± 0.09     | 0.66 ± 0.04     | 0.06 ± 0.04     | 0.31 ± 0.03 | 0.25 ± 0.13 | 0.49 ± 0.03     | 1.00 ± 0.00 | 0.72 ± 0.04 | 0.60 ± 0.05 |
| LV-OOA          | 0.29 ± 0.06     | 0.81 ± 0.02     |                 | 0.38 ± 0.02 | 0.28 ± 0.10 | 0.45 ± 0.04     | 0.72 ± 0.04 | 1.00 ± 0.00 | 0.79 ± 0.02 |
| SV-OOA          | 0.18 ± 0.06     | 0.83 ± 0.02     |                 | 0.38 ± 0.02 | 0.26 ± 0.10 | 0.39 ± 0.05     | 0.61 ± 0.05 | 0.79 ± 0.03 | 1.00 ± 0.00 |

Taulukko 4.8: Korrelaatiomatriisi, syksy. Riippuvuussuhteet eri kemiallisten lajien välillä. SO<sub>4</sub> tarkoittaa sulfaatteja, NO<sub>3</sub> nitraatteja, NH<sub>4</sub> ammoniumyhdisteitä, Chl klorideja, SV tarkoittaa tässä puolihaittuvaa organista aerosolia (SV-OOA), LV huonosti haittuvaa organista aerosolia (LV-OOA) ja EC alkuainehiiltä. Lajien välisten korrelaatioiden lisäksi mukana ovat typen oksidit (NO<sub>x</sub>) ja häkä (CO). Taulukon korrelaatiolukemat ovat Pearsonin korrelaatiokertoimia.

|                 | SO <sub>4</sub> | NO <sub>3</sub> | NH <sub>4</sub> | Chl         | EC          | NO <sub>x</sub> | CO          | LV-OOA      | SV-OOA      |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------|-------------|-----------------|-------------|-------------|-------------|
| SO <sub>4</sub> | 1.00 ±0.00      | 0.37 ±0.09      | 0.42 ±0.04      | 0.21 ±0.05  | 0.69 ± 0.08 | 0.25 ±0.10      |             | 0.48 ±0.07  | 0.39 ± 0.09 |
| NO <sub>3</sub> | 0.37 ± 0.09     | 1.00 ±0.00      | 0.32 ± 0.04     | 0.49 ± 0.04 | 0.88 ± 0.03 | 0.44 ± 0.08     |             | 0.81 ± 0.04 | 0.72 ± 0.04 |
| NH <sub>4</sub> | 0.42 ±0.04      | 0.32 ± 0.04     | 1.00±0.00       | 0.16 ± 0.04 | 0.34 ± 0.13 | 0.22 ± 0.06     |             | 0.28 ± 0.04 | 0.34 ± 0.04 |
| Chl             | 0.21 ± 0.05     | 0.49 ± 0.04     | 0.16 ± 0.04     | 1.00 ±0.00  | 0.56 ± 0.10 | 0.09 ± 0.07     |             | 0.38 ± 0.04 | 0.32 ± 0.04 |
| EC              | 0.69 ± 0.08     | 0.88 ± 0.03     | 0.34 ±0.13      | 0.56 ± 0.10 | 1.00 ±0.00  | 0.62 ± 0.09     |             | 0.91 ± 0.03 | 0.81 ± 0.05 |
| NO <sub>x</sub> | 0.25 ± 0.10     | 0.44 ± 0.08     | 0.22 ± 0.06     | 0.09 ± 0.07 | 0.62 ± 0.09 | 1.00 ±0.00      |             | 0.47 ± 0.08 | 0.48 ± 0.07 |
| CO              |                 | 0.27 ± 0.10     | 0.08 ± 0.05     |             |             | 0.33 ± 0.09     | 1.00 ±0.00  | 0.25 ± 0.09 | 0.47 ± 0.07 |
| LV-OOA          | 0.48 ± 0.07     | 0.81 ± 0.04     | 0.28 ± 0.04     | 0.38 ± 0.04 | 0.91 ± 0.03 | 0.47 ± 0.08     | 0.25 ± 0.09 | 1.00 ±0.00  | 0.59 ± 0.08 |
| SV-OOA          | 0.39 ± 0.09     | 0.72 ± 0.05     | 0.34 ± 0.04     | 0.32 ± 0.04 | 0.81 ± 0.05 | 0.48 ± 0.07     | 0.47 ± 0.08 | 0.59 ± 0.05 | 1.00 ±0.00  |

## 4.7 Tulosten yhteenveto

Lämpötilan ja säteilyn määrä ohjaavat sekä luonnon että ihmisten B-VOC, A-VOC ja POA sekä hivenkaasujen emissioita (kuva 4.13). Kesällä orgaanista aerosolia oli paljon - jopa 77 % kokonaismassasta ( $[OA] = 4.2 \pm 3.1 \mu\text{gm}^{-3}$ ). Luontoperäiset emissiot, esimerkiksi metsistä, lisäävät SOA:n tuottoa lämpiminä vuodenaikoina. Hyytiälässä mitatun SOA:n (LV-OOA:n ja SV-OOA:n) massaspektrit olivat kesällä ja keväällä selvästi luontoperäisiä (Allan et al., 2006). Lämpiminä vuodenaikoina tehostuneet ilmakehän hapetusreaktiot edistävät orgaanisen aerosolin haihtuvuuden laskua kohti LV-OOA:ta. Sen osuus aerosolihiukkasten ( $\sim \text{PM}_1$ ) kokonaismassakonsentraatiosta oli kesällä 50 % ( $[LV\text{-OOA}]_{\text{PMF}} = 2.6 \pm 1.8 \mu\text{gm}^{-3}$ ), kun taas SV-OOA:n osuus oli vain 27 % ( $[SV\text{-OOA}]_{\text{PMF}} = 1.4 \pm 1.2 \mu\text{gm}^{-3}$ ). Keväällä ja syksyllä OA:n suhteellinen osuus kokonaismassapitoisuudesta, kuten myös absoluuttiset pitoisuudet, olivat pienempiä kuin kesällä. Näinä vuodenaikoina hapetus ei ole yhtä tehokasta kuin kesällä, sillä auringonsäteilyn määrä on vähäisempi. Tämä selittää, miksi keväälle ja syksyille PMF-mallinnetut SV-OOA:n pitoisuudet olivat suuremmat kuin LV-OOA:n.

Korkeamman lämpötilan olosuhteissa aerosolin hapetusasteen tulee olla suurempi, jotta se voi pysyä hiukkasfaasissa. Erityisesti kesällä SV-OOA:n vuorokausisyklillä oli suuri amplitudi, kun yölliset SV-OOA:n massakonsentraatiot olivat suuremmat kuin päivällä (ero =  $\sim 0.8 \mu\text{gm}^{-3}$ ). Korkea keskipäivän lämpötila ajoi osan SV-OOA:sta kaasufaasiin. Rajakerroksen vaikutusta amplitudin voimakkuuteen ei tutkittu tämän tutkielman puitteissa. Sen voidaan olettaa olevan pienempi, kuin haihtumisen vaikutus, johtuen aerosolihiukkasten tasaisesta sekoittumisesta rajakerrokseen ja hiukkasten melko vähäisestä yöllisestä kasvusta stabiilissa rajakerroksessa. Rajakerroksen vaste kesäisiin lämpötiloihin voi kuitenkin selittää LV-OOA:lla havaittua kesäistä vuorokausisykiä. Tämä motivoi myös ehdottomasti jatkotutkimusta rajakerroksen vaikutuksen kvantifioinnista vuorokausisykliä voimakkuuteen.

Talvella SV-OOA:lla ei ollut selkeää vuorokausisykliä. Tämä selittyi kylmällä lämpötilalla, jonka vallitessa SV-OOA:n massaa ei enää ajautunut kaasufaasiin. SV-OOA oli myös talvella massaspektrin perusteella hapettuneempaa kuin kesällä, mikä myös osittain selitti vuorokausisyklin poissaoloa. Massaspektristä havaittiin talvella myös merkkejä ihmisperäisestä aktiivisuudesta. Merkit olivat viitteitä HOA:sta ja BBOA:sta (POA), jotka luultavimmin olivat melko paikallisista lähteistä ja sekoittuivat PMF-analyysissä SV-OOA-faktoriin, niiden selittäessä orgaanisen aerosolin massasta vain pienen osan. HOA -ja BBOA -merkkien vuoksi talvinen SV-OOA korreloi erityisesti typen oksidien kanssa Pearsonin korrelaatiokertoimella  $r = 0.55 \pm 0.09$  ja hiilimonoksidin kanssa kertoimella  $r = 0.64 \pm 0.07$ . Nämä POA-tyypit voitaisiin yrittää eristää SV-OOA:n

massaspektristä tulevaisuudessa käyttämällä kehittyneempää PMF-variaatiota (ME-2 - tekniikka (Canonaco et al., 2013)), jossa pakotetaan PMF-malli tarjoamaan HOA/B-BOA -referenssiprofiilia vastaavan ratkaisun. Tällöin voisimme parhaassa tapauksessa myös kvantifioida luontoperäisen SOA:n määrän talvella.

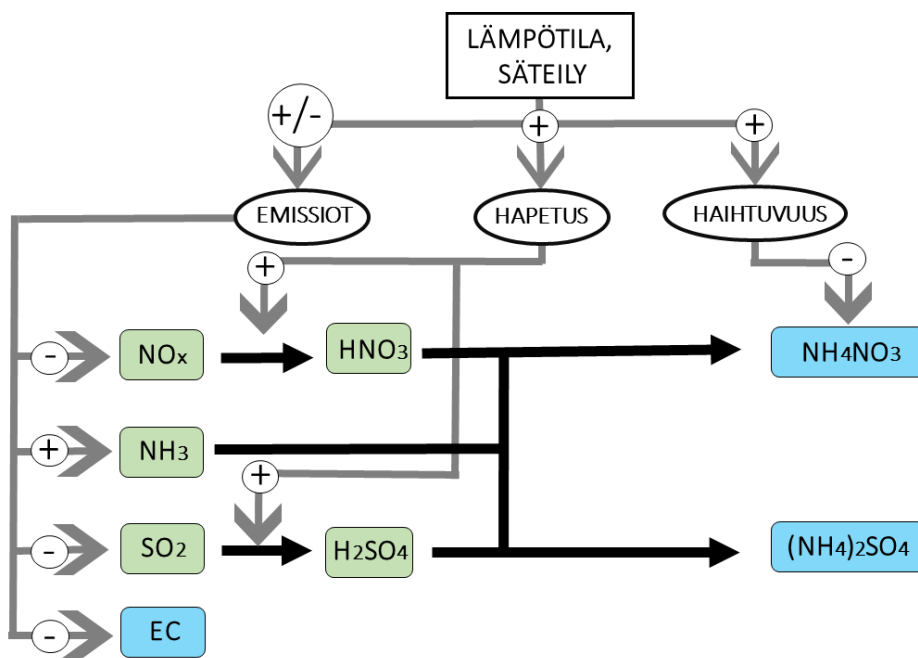
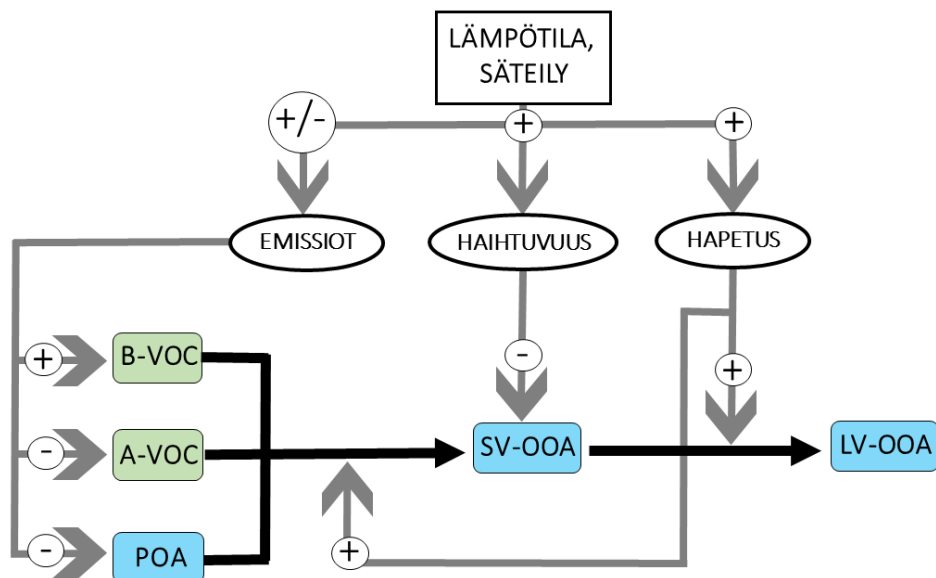
Talvella mitattu orgaaninen aerosoli kattoi 46 % aerosolihiukkasten kokonaismassasta ( $[OA] = 1.9 \pm 1.8 \mu\text{gm}^{-3}$ ), josta 18 % oli SV-OOA:ta ( $[SV-OOA]_{\text{PMF}} = 0.7 \pm 0.7 \mu\text{gm}^{-3}$ ) ja 28 % LV-OOA:ta ( $[LV-OOA]_{\text{PMF}} = 1.1 \pm 1.1 \mu\text{gm}^{-3}$ ). Suurempi LV-OOA:n määrä selittyi aerosolihiukkasten vähäisellä paikallisella muodostuksella: mitattu OA oli pääosin pitkäikäistä kaukokulkeumaa ja siksi myös hapettunutta. Vahvistusta kaukokulkeumasta toi korrelaatioanalyysi alkuainehiilen kanssa, sillä EC:n lähteitä Hyytiälässä ei juurikaan ole (tutkimusaseman ja lähiliikenteen vähäisiä päästöjä lukuun ottamatta). Molempien OOA-tyyppien korrelaatiokerroimet EC:n kanssa olivat suuret ( $r_{LV-OOA, EC} = 0.91 \pm 0.12$ ,  $(r_{SV-OOA, EC} = 0.86 \pm 0.16)$ ).

Lämpötila vaikutti myös epäorgaanisen aerosolin vuodenaikavaihteluun, lähinnä lisäämällä epäorgaanisen kaukokulkeuman massaa. Hyytiälässä mitattu epäorgaaninen aerosoli koostui pääasiassa sulfaateista (16 - 33 % kokonaismassapitoisuudesta). Erotus sulfaatin massapitoisuuden vuosikeskiarvon ( $[SO_4] = 0.8 \pm 0.8 \mu\text{gm}^{-3}$  ja talven pitoisuuksien välillä oli vain  $0.2 \mu\text{gm}^{-3}$ ). Nousu selittyisi kotitalouksien lämmitysprosesseilla. Sulfaatin keskimääräisesessä vuorokausisyklissä oli havaittavissa päiväsaikaista kohoumaa, mutta sen todellisuutta tulisi tarkastella pidempien aikasarjojen avulla, jotta saaste-episodien vaikutus tasoittuisi. Rikkihapon tiivistyminen keskipäivällä hiukkasfaasiin, voisi kasvattaa sulfaattien päiväsaikaan mitattuja konsentraatioita, mutta arvioitu määrä kondensoituvan  $H_2SO_4$ :n massa on hyvin pieni. Sulfaattien voidaan olettaa esiintyvän aerosolifaasissa ammoniumsulfaattina. Pearsonin korrelaatiokerroin sulfaattien ja ammoniumin välillä vaihteli välillä 0.32 - 0.64, saaden suurimman arvon talvella, jolloin ammoniumia ja sulfaattia oli runsaimmin. Ammoniumsulfaatti oli pääosin kaukokulkeumaa, jonka taustapitoisuus oli teollisuuden vuoksi melko korkealla. Sitä havaittiin eniten talvella (10 %,  $[NH_4] = 0.4 \pm 0.5 \mu\text{gm}^{-3}$ ) ja vähiten kesällä (1 %,  $0.1 \pm 0.3 \mu\text{gm}^{-3}$ ).

Epäorgaanisista yhdisteistä selkein vuorokausisykli oli havaittavissa nitraateilla. Nitraatit ovat puolihaihtuvia yhdistetyyppejä, jonka vuorokausisykli oli sykliltään selkeä jokaisena vuodenaikana, mutta amplitudi vaihteli nitraattimassan funktiona. Nitraattien vuorokausisyklit muistuttivat pitkälti SV-OOA:n sykliä, mikä vastasi kirjallisuuden hypoteesia aiheesta. Nitraatteja esiintyi talvella eniten (12 %,  $[NO_3] = 0.5 \pm 0.9 \mu\text{gm}^{-3}$ ), jolloin ne esiintyivät ammoniumnitraattina ( $NO_x^+ = 4.3 \pm 2.9$ ,  $r_{NO_3, NH_4} = 0.88 \pm 0.03$ ). Kesällä nitraattipitoisuudet olivat erittäin pienet (3 %,  $[NO_3] = 0.1 \pm 0.3 \mu\text{gm}^{-3}$ ) ja  $NO_x^+$ -suhde oli  $6.7 \pm 2.8$ . Tällöin oli myös havaittavissa merkkejä organonitraateista, kun  $NO_x^+$ -suhde

oli ajoittain jopa hyvin lähellä arvioita puhtaista monoterpeenien ja nitraattiradikaalin reaktiotuotteista ( $\text{NO}_x^+$ <sub>kirjallisuus</sub>  $\sim$  [10 - 15] vs.  $\text{NO}_x^+$ <sub>mitattu,MAX</sub>  $\sim$  14). Happamuusarvioita mitatun ja ennustetun ammoniumin määrästä oli hankala suorittaa jaksoille, joilla  $\text{NO}_x^+$ -suhde oli suuri. Tulevaisuudessa organonitraattien määrää voisi kvantitatiivisesti pyrkiä laskemaan PMF:n avulla, kuten Hao et al. (2014). Samankaltaista tutkimusta voitaisiin tällöin myös tehdä organosulfaateista, joiden olemassaolosta Hyytiälässä ei ole AMS/ACSM-datasta ainakaan raportoitu.

Sulfaatin ohella myös muiden epäorgaanisten kemillisten lajien, eli alkuainehiilen ja kloridien ja ammoniumin, vuorokausisykliä tulkinta oli usein hankalaa joko niiden pienien pitoisuuksien vuoksi (Chl,  $\text{NH}_4$  erityisesti kesällä) tai syystä, että ne olivat usein kaukokulkeuma (EC). Näitä muita lajeja esiintyi myös eniten talvella niin suhteellisesti kuin absoluuttisestikin verrattuna muihin vuodenaikoihin. EC-pitoisuuksien talvinen kasvu johtunee lähinnä lisääntyneistä polttoprosesseista lämmityksen yhteydessä ja ne olivat mittausjaksolla keskimäärin  $0.1 \pm 0.3 \mu\text{gm}^{-3}$  ja talvella  $0.3 \pm 0.2 \mu\text{gm}^{-3}$  (6 % kokonaismassapitoisuudesta). Kloridien pitoisuudet olivat marginaalisen pienet.



Kuva 4.13: **Ylempi:** Yksinkertaistettu kaaviokuva lämpötilan ja säteilyn vaikutuksesta VOC-, POA-, SV-OOA -ja LV-OOA -pitoisuuksiin. Kaasufaasissa olevat yhdisteet on värikoodattu vihreällä ja hiukkasmaan aerosolit sinisellä. Ovaalilla kehystetyt prosessit ovat seurausta lämpötilan kohoamisesta ja säteilyn lisääntymisestä. Lämpötilan laskiessa ja säteilyn vähetessä kaaviokuva toimii vastakkaismerkkisillä vasteilla. Lukijan on hyvä pitää mielessä, että kuva on lähes äärimmilleen pelkistetty, eikä siinä ole huomioitu muun muassa rajakerroksen vasteita. **Alempi:** Yksinkertaistettu kaaviokuva lämpötilan ja säteilyn määrän vaikutuksesta epäorgaanisen aerosolin lähtöaineisiin ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ) ja primäärisesti emittoituun alkuaineihiileen (EC) sekä lähtöaineiden hapetukseen ja aerosolin haihtuvuuteen. Kaasufaasissa olevat molekyylit ovat vihreällä alustalla ja aerosolit sinisellä. Ovaalilla kehystetyt prosessit ovat seurausta lämpötilan kohoamisesta ja säteilyn lisääntymisestä. Lämpötilan laskiessa ja säteilyn vähetessä kaaviokuva toimii vastakkaismerkkisillä vasteilla. Lukijan on hyvä pitää mielessä, että kuva on lähes äärimmilleen pelkistetty, eikä siinä ole huomioitu muun muassa rajakerroksen vasteita.

# Luku 5

## Johtopäätökset

Aerosolihiukkasten kemiallisella koostumuksella on ilmastovaikutuksia, minkä motivoimana tässä työssä tutkittiin koostumuksen vuodenaikaisvaihtelua. Tutkimus sijoittui pohjoisille leveysasteille, Hyytiälään, Etelä-Suomeen, jossa lämpötilan vuodenaikaisvaihtelu on voimakasta. Aerosolihiukkasten kemiallista koostumusta mitattiin ACSM:llä ja OC/EC analyysatorilla. Niiden, noin neljän vuoden mittaisesta, yhteisestä aikasarjasta valittiin analysoitavaksi noin vuoden mittainen jakso. Työssä keskityttiin kemiallisen koostumuksen vuodenaikais- ja vuorokausisykleihin sekä hieman pidemmälle menevään analyysiin aerosolin fyysikemiallisista ominaisuuksista.

Lämpötila ja säteilyn määrä vaikuttavat aerosolien ja hivenkaasujen emissioihin, hapetukseen ja haihtuvuuteen. Lämpiminä vuodenaikoina luontoperäiset emissiot kasvavat ja tehostuneen valokemian vuoksi lisäävät luontoperäisen sekundäärisen orgaanisen aerosolin tuottoa. Ilmakehän voimakkaat hapetusreaktiot edistävät myös aerosolien kehitystä puolihaihtuvasta orgaanisesta aerosolista kohti sen haihtumattomampaa muotoa. Näiden vahvistuneiden prosessien vuoksi orgaaniset yhdisteet muodostivat suurimman osan aerosolihiukkasten kokonaismassapitoisuudesta, joka kesällä yletti jopa 77 prosenttiin. Siitä suurin osa oli pitkälle hapettunutta orgaanista aerosolia eli LV-OOA:ta. Myös ACSM:stä saatavan massaspektrin tulkinta viittasi orgaanisen aerosolin luontoperäisyyteen.

Koska kesällä lämpötilan vuorokausivaihtelu on suurta, havaitsimme puolihaihtuvilla yhdistetyypeillä, kuten nitraateilla ja SV-OOA:lla, selkeän vuorokausisyklin: merkittävä osa massasta oli yöllä aerosolifaasissa ja päivällä kaasufaasissa. Haihtuvuuden lisäksi osasyklistä selittynee rajakerroksen vaihtelevilla korkeuksilla. Tätä vaikutusta ei tutkittu tämän tutkielman puitteissa.

Talvella lämpötilan vuorokausivaihtelu on pientä, mikä vaikutti erityisesti puolihaihtuvan orgaanisen aerosolin vuorokausikäyttäytymiseen heikentäen sitä. Myös orgaanisen aerosolin lähteet olivat talvella erilaiset kuin kesällä: SV-OOA:n massaspektrin tulkinta

viittasi ihmisperäisiin lähteisiin. Ihmisperäisten primäärilähteiden kasvua kuvasi myös erityisesti polttoprosesseista (esimerkiksi puun poltto kotitalouksissa) vapautuvan alkuainehiilen määrän kolminkertaistuminen.

Epäorgaanisen aerosolin paikalliset lähteet ovat Hyytiälässä vähäisiä. Havaittu epäorgaaninen aerosoli oli useimmiten kaukokulkeumaa ja haihtumattoman luonteensa (paitsi  $\text{NO}_3$ ) vuoksi, epäorgaanisilla yhdisteillä ei usein havaittu vuorokausisykliä. Hyytiälässä mitatusta epäorgaanisista yhdisteistä merkittävin oli sulfaatti, jota havaittiin suunnilleen yhtä suuria pitoisuuksia vuodenajasta riippumatta. Talvella sen suhteellinen osuus oli suurempi vähäisemmän orgaanisen aerosolin massapitoisuuden vuoksi. Sulfaatin lähteet ovat pitkälti teollisuudessa ja fossiilisten polttoaineiden käytössä. Täten sulfaattiemissioiden vuodenaikaisvaihtelu oli vähäistä.

Ammoniumin aikasarja korreloi selkeästi sulfaatin ja nitraatin kanssa, erityisesti talvella, viitaten ammoniumnitraatin -ja sulfaatin muodostukseen. Kesällä puolestaan, nitraatin massaspektrissä esiintyi viitteitä siitä, että osa nitraatista olisi ammoniumnitraatin sijaan orgaanista. Orgaanisen nitraatin olemuksesta ja lähteistä ei ole paljoa tietoa, joten organonitraatit sopisivat erinomaisesti jatkotutkimusaiheeksi.

Tässä tutkimuksessa käytetyt massaspektrin analyysimenetelmät, kuten ionien suhdelluvut ja PMF-analyysi, vaikuttavat lupaavilta työkaluilta aerosolihiukkasten fysikaalisten ja kemiallisten ominaisuuksien kartoituksessa. Jatkossa onkin tarkoituksena laajentaa tutkimuksessa käytettyjä menetelmiä koko nelivuotisen ACSM -ja OC/EC -datan tulintaan. Entistä pidempi aikasarja antaisi vielä tarkemman kuvan tyypillisestä aerosolien kemiallisesta koostumuksesta ja sen vuodenaikaisvaihtelusta Hyytiälässä, sillä tällöin kaukokulkeuman ajallisen vaihtelun vaikutusta saataisiin tasoitettua. Kuitenkin jo tämän tutkielman tulokset tarjoavat arvokasta tietoa aerosolihiukkasten kemiallisesta koostumuksesta pohjoisella havumetsävyöhykkeellä. Tulosten perusteella on mahdollista lisätä ymmärrystä aerosoli -ja pilvenmuodostusprosesseista vuodenaikojen funktiona.



# Kirjallisuus

- Allan, James D, Alice E Delia, Hugh Coe, Keith N Bower, M Rami Alfarra, Jose L Jimenez, Ann M Middlebrook, Frank Drewnick, Timothy B Onasch, Manjula R Canagaratna et al. (2004): "A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data", *Journal of Aerosol Science* **35.7**, 909–922.
- Allan, James D, M Rami Alfarra, Keith N Bower, Hugh Coe, John T Jayne, Douglas R Worsnop, Pasi P Aalto, Markku Kulmala, Tuulia Hyötyläinen, Fabrizia Cavalli et al. (2006): "Size and composition measurements of background aerosol and new particle growth in a Finnish forest during QUEST 2 using an Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer", *Atmospheric Chemistry and Physics* **6.2**, 315–327.
- Almeida, João, Siegfried Schobesberger, Andreas Kürten, Ismael K Ortega, Oona Kupiainen-Määttä, Arnaud P Praplan, Alexey Adamov, Antonio Amorim, Federico Bianchi, Martin Breitenlechner et al. (2013): "Molecular understanding of sulphuric acid-amine particle nucleation in the atmosphere", *Nature* **502.7471**, 359–363.
- Blanchard, Duncan C (1983): "The production, distribution, and bacterial enrichment of the sea-salt aerosol", teoksessa: *Air-Sea exchange of gases and particles*, Springer, s. 407–454.
- Boucher, O, D Randall, P Artaxo, C Bretherton, G Feingold, P Forster, V-M Kerminen, Y Kondo, H Liao, U Lohmann et al. (2013): "Clouds and aerosols", teoksessa: *Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, Cambridge University Press, s. 571–657.
- Bruns, EA, V Perraud, A Zelenyuk, MJ Ezell, SN Johnson, Y Yu, D Imre, BJ Finlayson-Pitts ja ML Alexander (2010): "Comparison of FTIR and particle mass spectrometry for the measurement of particulate organic nitrates.", *Environmental science & technology* **44.3**, 1056–1061.
- Canagaratna, MR, JT Jayne, JL Jimenez, JD Allan, MR Alfarra, Qi Zhang, TB Onasch, F Drewnick, H Coe, A Middlebrook et al. (2007): "Chemical and microphysical characterization of ambient aerosols with the aerodyne aerosol mass spectrometer", *Mass Spectrometry Reviews* **26.2**, 185–222.

- Canagaratna, Manjula R, John T Jayne, David A Ghertner, Scott Herndon, Quan Shi, Jose L Jimenez, Philip J Silva, Paul Williams, Thomas Lanni, Frank Drewnick et al. (2004): "Chase studies of particulate emissions from in-use New York City vehicles", *Aerosol Science and Technology* **38.6**, 555–573.
- Canonaco, F, M Crippa, JG Slowik, U Baltensperger ja ASH Prévôt (2013): "SoFi, an IGOR-based interface for the efficient use of the generalized multilinear engine (ME-2) for the source apportionment: ME-2 application to aerosol mass spectrometer data", *Atmospheric Measurement Techniques* **6.12**, 3649–3661.
- Chueinta, Wanna, Philip K Hopke ja Pentti Paatero (2000): "Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization", *Atmospheric Environment* **34.20**, 3319–3329.
- Clarke, Antony D (1989): "Aerosol light absorption by soot in remote environments", *Aerosol science and technology* **10.1**, 161–171.
- Crippa, M, F Canonaco, VA Lanz, M Äijälä, JD Allan, S Carbone, G Capes, D Ceburnis, M Dall'Osto, DA Day et al. (2014): "Organic aerosol components derived from 25 AMS data sets across Europe using a consistent ME-2 based source apportionment approach", *Atmospheric chemistry and physics* **14.12**, 6159–6176.
- Dal Maso, Miikka, Markku Kulmala, Ilona Riipinen, Robert Wagner, Tareq Hussein, Pasi P Aalto ja Kari EJ Lehtinen (2005): "Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland", *Boreal Environment Research* **10.5**, 323.
- Dasch, Jean Muhlbaier ja Steven H Cadle (1989): "Atmospheric carbon particles in the Detroit urban area: Wintertime sources and sinks", *Aerosol science and technology* **10.2**, 236–248.
- DeCarlo, Peter F, Joel R Kimmel, Achim Trimborn, Megan J Northway, John T Jayne, Allison C Aiken, Marc Gonin, Katrin Fuhrer, Thomas Horvath, Kenneth S Docherty et al. (2006): "Field-deployable, high-resolution, time-of-flight aerosol mass spectrometer", *Analytical chemistry* **78.24**, 8281–8289.
- Duplissy, Jonathan, Peter F DeCarlo, Josef Dommen, M Rami Alfarra, Axel Metzger, Iakovos Barmapadimos, André SH Prevot, Ernest Weingartner, Torsten Tritscher, Martin Gysel et al. (2011): "Relating hygroscopicity and composition of organic aerosol particulate matter", *Atmospheric Chemistry and Physics* **11.3**, 1155–1165.
- Ehn, Mikael, Joel A Thornton, Einhard Kleist, Mikko Sipilä, Heikki Junninen, Iida Pullinen, Monika Springer, Florian Rubach, Ralf Tillmann, Ben Lee et al. (2014): "A large source of low-volatility secondary organic aerosol", *Nature* **506.7489**, 476–479.
- Farmer, DK, A Matsunaga, KS Docherty, JD Surratt, JH Seinfeld, PJ Ziemann ja JL Jimenez (2010): "Response of an aerosol mass spectrometer to organonitrates and organosulfates and implications for atmospheric chemistry", *Proceedings of the National Academy of Sciences* **107.15**, 6670–6675.

- Fry, JL, A Kiendler-Scharr, AW Rollins, PJ Wooldridge, SS Brown, H Fuchs, W Dubé, A Mensah, M dal Maso, R Tillmann et al. (2009): "Organic nitrate and secondary organic aerosol yield from NO<sub>3</sub> oxidation of  $\beta$ -pinene evaluated using a gas-phase kinetics/aerosol partitioning model", *Atmospheric Chemistry and Physics* **9.4**, 1431–1449.
- Grieshop, AP, NM Donahue ja AL Robinson (2009): "Laboratory investigation of photochemical oxidation of organic aerosol from wood fires 2: analysis of aerosol mass spectrometer data", *Atmospheric Chemistry and Physics* **9.6**, 2227–2240.
- Guenther, Alex, C Nicholas Hewitt, David Erickson, Ray Fall, Chris Geron, Tom Graedel, Peter Harley, Lee Klinger, Manuel Lerdau, WA McKay et al. (1995): "A global model of natural volatile organic compound emissions", *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)* **100.D5**, 8873–8892.
- Hahn, Jürgen (1980): "ORGANIC CONSTITUENTS OF NATURAL AEROSOLS\*", *Annals of the New York Academy of Sciences* **338.1**, 359–376.
- Hao, LQ, A Kortelainen, S Romakkaniemi, H Portin, A Jaatinen, A Leskinen, M Komppula, P Miettinen, D Sueper, A Pajunoja et al. (2014): "Atmospheric submicron aerosol composition and particulate organic nitrate formation in a boreal forestland–urban mixed region", *Atmospheric Chemistry and Physics* **14.24**, 13483–13495.
- Hari, Pertti ja Markku Kulmala (2005): "Station for measuring ecosystem-atmosphere relations", *Boreal Environ. Res* **10.5**, 315–322.
- Heringa, MF, PF DeCarlo, R Chirico, T Tritscher, J Dommen, E Weingartner, R Richter, G Wehrle, ASH Prévôt ja U Baltensperger (2011): "Investigations of primary and secondary particulate matter of different wood combustion appliances with a high-resolution time-of-flight aerosol mass spectrometer", *Atmospheric Chemistry and Physics* **11.12**, 5945–5957.
- Hinds, William C (1999): *Aerosol Technology, J.*
- Hyslop, Nicole Pauly (2009): "Impaired visibility: the air pollution people see", *Atmospheric Environment* **43.1**, 182–195.
- Jayne, John T, Danna C Leard, Xuefeng Zhang, Paul Davidovits, Kenneth A Smith, Charles E Kolb ja Douglas R Worsnop (2000): "Development of an aerosol mass spectrometer for size and composition analysis of submicron particles", *Aerosol Science & Technology* **33.1-2**, 49–70.
- Jimenez, JL, MR Canagaratna, NM Donahue, ASH Prevot, Q Zhang, JH Kroll, PF DeCarlo, JD Allan, H Coe, NL Ng et al. (2009): "Evolution of organic aerosols in the atmosphere", *Science* **326**.5959, 1525–1529.
- Jokinen, Tuija, Torsten Berndt, Risto Makkonen, Veli-Matti Kerminen, Heikki Junninen, Pauli Paasonen, Frank Stratmann, Hartmut Herrmann, Alex B Guenther, Douglas R Worsnop et al. (2015): "Production of extremely low volatile organic compounds from

- biogenic emissions: Measured yields and atmospheric implications”, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 201423977.
- Keene, William C ja Dennis L Savoie (1998): ”The pH of deliquesced sea-salt aerosol in polluted marine air”, *Geophysical Research Letters* **25.12**, 2181–2184.
- Kirkby, Jasper, Joachim Curtius, João Almeida, Eimear Dunne, Jonathan Duplissy, Sebastian Ehrhart, Alessandro Franchin, Stéphanie Gagné, Luisa Ickes, Andreas Kürten et al. (2011): ”Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation”, *Nature* **476.7361**, 429–433.
- Kulmala, Markku (2003): ”How particles nucleate and grow”, *Science* **302.5647**, 1000–1001.
- Kulmala, Markku, Hanna Vehkamäki, Tuukka Petäjä, Miikka Dal Maso, Antti Lauri, V-M Kerminen, Wolfram Birmili ja Peter H McMurry (2004): ”Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations”, *Journal of Aerosol Science* **35.2**, 143–176.
- Kulmala, Maso, M Maso, JM Mäkelä, L Pirjola, M Väkevä, P Aalto, P Miikkulainen, K Hämeri ja CD O’ Dowd (2001): ”On the formation, growth and composition of nucleation mode particles”, *Tellus B* **53.4**, 479–490.
- Lanz, VA, MR Alfarra, Urs Baltensperger, B Buchmann, C Hueglin ja ASH Prévôt (2007): ”Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra”, *Atmospheric Chemistry and Physics* **7.6**, 1503–1522.
- Lappalainen, HK, S Sevanto, J Bäck, TM Ruuskanen, P Kolari, R Taipale, J Rinne, M Kulmala ja P Hari (2009): ”Day-time concentrations of biogenic volatile organic compounds in a boreal forest canopy and their relation to environmental and biological factors”, *Atmospheric Chemistry and Physics* **9.15**, 5447–5459.
- Liao, Li, Miikka Dal Maso, Risto Taipale, Janne Rinne, Mikael Ehn, Heikki Junninen, Mikko Äijälä, Tuomo Nieminen, Pavel Alekseychik, Mira Hulkkonen et al. (2011): ”Monoterpene pollution episodes in a forest environment: indication of anthropogenic origin and association with aerosol particles”, *Boreal environment research* **16.4**, 288–303.
- Liu, Peng, Paul J Ziemann, David B Kittelson ja Peter H McMurry (1995a): ”Generating particle beams of controlled dimensions and divergence: I. Theory of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions”, *Aerosol Science and Technology* **22.3**, 293–313.
- (1995b): ”Generating particle beams of controlled dimensions and divergence: II. Experimental evaluation of particle motion in aerodynamic lenses and nozzle expansions”, *Aerosol Science and Technology* **22.3**, 314–324.
- Massoli, P, AT Lambe, AT Ahern, LR Williams, M Ehn, J Mikkilä, MR Canagaratna, WH Brune, TB Onasch, JT Jayne et al. (2010): ”Relationship between aerosol oxidation

- level and hygroscopic properties of laboratory generated secondary organic aerosol (SOA) particles”, *Geophysical Research Letters* **37**.24.
- Merikanto, J, DV Spracklen, GW Mann, SJ Pickering ja KS Carslaw (2009): ”Impact of nucleation on global CCN”, *Atmospheric Chemistry and Physics* **9**.21, 8601–8616.
- Moldanová, Jana ja Evert Ljungström (2001): ”Sea-salt aerosol chemistry in coastal areas: A model study”, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)* **106**.D1, 1271–1296.
- Muhlbaier, JL ja RL Williams (1982): ”Fireplaces, furnaces and vehicles as emission sources of particulate carbon”, teoksessa: *Particulate Carbon*, Springer, s. 185–205.
- Murphy, DM, DJ Cziczo, KD Froyd, PK Hudson, BM Matthew, AM Middlebrook, Richard E Peltier, A Sullivan, DS Thomson ja RJ Weber (2006): ”Single-particle mass spectrometry of tropospheric aerosol particles”, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)* **111**.D23.
- Ng, NL, AJ Kwan, JD Surratt, AWH Chan, PS Chhabra, A Sorooshian, HOT Pye, JD Crouse, PO Wennberg, RC Flagan et al. (2008): ”Secondary organic aerosol (SOA) formation from reaction of isoprene with nitrate radicals (NO<sub>3</sub>)”, *Atmospheric Chemistry and Physics* **8**.14, 4117–4140.
- Ng, NL, MR Canagaratna, Qi Zhang, JL Jimenez, J Tian, IM Ulbrich, JH Kroll, KS Docherty, PS Chhabra, R Bahreini et al. (2010a): ”Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry”, *Atmospheric Chemistry and Physics* **10**.10, 4625–4641.
- Ng, NL, MR Canagaratna, JL Jimenez, Q Zhang, IM Ulbrich ja DR Worsnop (2010b): ”Real-time methods for estimating organic component mass concentrations from aerosol mass spectrometer data”, *Environmental science & technology* **45**.3, 910–916.
- Ng, Nga L, Scott C Herndon, Achim Trimborn, Manjula R Canagaratna, PL Croteau, Timothy B Onasch, Donna Sueper, Douglas R Worsnop, Qi Zhang, YL Sun et al. (2011): ”An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for routine monitoring of the composition and mass concentrations of ambient aerosol”, *Aerosol Science and Technology* **45**.7, 780–794.
- Ovadnevaite, Jurgita, Darius Ceburnis, Manjula Canagaratna, Harald Berresheim, Jakub Bialek, Giovanni Martucci, Douglas R Worsnop ja Colin O’Dowd (2012): ”On the effect of wind speed on submicron sea salt mass concentrations and source fluxes”, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres (1984–2012)* **117**.D16.
- Paatero, Pentti ja Unto Tapper (1994): ”Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values”, *Environmetrics* **5**.2, 111–126.
- Petäjä, T, RL Mauldin Iii, E Kosciuch, J McGrath, T Nieminen, P Paasonen, M Boy, A Adamov, T Kotiaho ja M Kulmala (2009): ”Sulfuric acid and OH concentrations in a boreal forest site”, *Atmospheric Chemistry and Physics* **9**.19, 7435–7448.

- Pope III, C Arden ja Douglas W Dockery (2006): "Health effects of fine particulate air pollution: lines that connect", *Journal of the air & waste management association* **56.6**, 709–742.
- Reche, C, M Viana, F Amato, A Alastuey, T Moreno, R Hillamo, K Teinilä, K Saarnio, R Seco, J Peñuelas et al. (2012): "Biomass burning contributions to urban aerosols in a coastal Mediterranean City", *Science of the Total Environment* **427**, 175–190.
- Rogge, Wolfgang F, Lynn M Hildemann, Monica A Mazurek, Glen R Cass ja Bernd RT Simoneit (1991): "Sources of fine organic aerosol. 1. Charbroilers and meat cooking operations", *Environmental Science & Technology* **25.6**, 1112–1125.
- Rogge, Wolfgang F, Monica A Mazurek, Lynn M Hildemann, Glen R Cass ja Bernd RT Simoneit (1993): "Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation", *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* **27.8**, 1309–1330.
- Rogula-Kozłowska, Wioletta ja Krzysztof Klejnowski (2013): "Submicrometer aerosol in rural and urban backgrounds in southern Poland: primary and secondary components of PM1", *Bulletin of environmental contamination and toxicology* **90.1**, 103–109.
- Sarnela, Nina, Tuija Jokinen, Tuomo Nieminen, Katrianne Lehtipalo, Heikki Junninen, Juha Kangasluoma, Jani Hakala, Risto Taipale, Siegfried Schobesberger, Mikko Sipilä et al. (2015): "Sulphuric acid and aerosol particle production in the vicinity of an oil refinery", *Atmospheric Environment* **119**, 156–166.
- Seinfeld, John H ja Spyros N Pandis (2006): *Atmospheric chemistry and physics. Hoboken*.
- Sipilä, Mikko, Torsten Berndt, Tuukka Petäjä, David Brus, Joonas Vanhanen, Frank Stratmann, Johanna Patokoski, Roy L Mauldin, Antti-Pekka Hyvärinen, Heikki Lihavainen et al. (2010): "The role of sulfuric acid in atmospheric nucleation", *Science* **327**.5970, 1243–1246.
- Tarvainen, V, H Hakola, H Hellén, J Bäck, P Hari ja M Kulmala (2005): "Temperature and light dependence of the VOC emissions of Scots pine", *Atmospheric Chemistry and Physics* **5.4**, 989–998.
- Turpin, BJ, RA Cary ja JJ Huntzicker (1990): "An in situ, time-resolved analyzer for aerosol organic and elemental carbon", *Aerosol Science and Technology* **12.1**, 161–171.
- Viana, M, TAJ Kuhlbusch, X Querol, A Alastuey, RM Harrison, PK Hopke, W Winiwarter, M Vallius, S Szidat, ASH Prevot et al. (2008): "Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results", *Journal of Aerosol Science* **39.10**, 827–849.
- Wallace, John M ja Peter V Hobbs (2006): *Atmospheric science: an introductory survey*, vol. 92, Academic press.
- Yatawelli, Reddy LN, Claudia Mohr, Harald Stark, Douglas A Day, Samantha L Thompson, Felipe D Lopez-Hilfiker, Pedro Campuzano-Jost, Brett B Palm, Alexander L Vogel, Thorsten Hoffmann et al. (2015): "Estimating the contribution of organic acids to

northern hemispheric continental organic aerosol”, *Geophysical Research Letters* **42**.14, 6084–6090.

Zhang, Qi, Jose L Jimenez, Douglas R Worsnop ja Manjula Canagaratna (2007a): ”A case study of urban particle acidity and its influence on secondary organic aerosol”, *Environmental science & technology* **41**.9, 3213–3219.

Zhang, Qi, JL Jimenez, MR Canagaratna, JD Allan, H Coe, I Ulbrich, MR Alfarra, A Takami, AM Middlebrook, YL Sun et al. (2007b): ”Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes”, *Geophysical Research Letters* **34**.13.