

Ukko-Ville Mäkinen

**AEROSOLIMASSASPEKTROMETRIAN
SOVELTAMINEN AJONEUVOJEN
JAHTAUSMITTAUKSISSA
TALVIOLOSUHTEISSA**

Kandidaatintyö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Tarkastaja: TkT Panu Karjalainen
Toukokuu 2023

TIIVISTELMÄ

Ukko-Ville Mäkinen: Aerosolimassaspektrometrian soveltaminen ajoneuvojen jahtausmittauksissa talviolosuhteissa
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Teknis-luonnontieteellinen tutkinto-ohjelma
Toukokuu 2023

Tämä kandidaatintyö käsittelee ajoneuvojen päästöjen analysointia aerosolimassaspektrometrian (AMS) avulla. Työssä myös luokitellaan päästöt orgaanisen aerosolin perusteella hyödyntäen positiivisen matriisin tekijöihin jakoa (PMF). Työssä vertaillaan sekundääristä ja primääristä aerosolipäästöä. Työssä tutkitaan polttoainekäyttöisen lisälämmittimen vaikutusta ajoneuvon kokonaispäästöön. Tämä kandidaatintyö pohjautuu talvella 2021 tehtyihin ajoneuvojen jahtausmittauksiin AHMA-hankkeessa. Tarkasteltavia ajoneuvoja oli kuusi, joista puolet olivat bensiinikäyttöisiä ja puolet dieselkäyttöisiä.

Työssä perehdytään liikenteen päästöaerosolin koostumukseen ja orgaanisen aerosolin yksityiskohtaisiin ominaisuuksiin. Lisäksi tarkastellaan mittauksien toteutusta ja käytettyjen laitteiden toimintaa keskittyen erityisesti aerosolimassaspektrometriin sekä PMF-analyysiin. Työssä havaitaan tuoreen päästöaerosolin koostuvan suurimmaksi osaksi orgaanisesta aineesta, mustasta hiilestä sekä sulfaateista. Hapetusvirtausreaktorilla ikäännytetty aerosoli lisää kokonaisuudessa noin 70 % ja lisää orgaanisen aerosolin osuutta aineen koostumuksessa.

PMF-analyysin avulla selvitettiin, että näyte koostui suurimmaksi osaksi hapettuneesta orgaanisesta aerosolista (OOA), joka on peräisin joko taustasta tai sekundäärisistä orgaanisista aerosoleista (SOA). Osa näytteestä oli hiilivedynkaltaista orgaanista aerosolia (HOA), joka on yleensä peräisin liikenteestä, ja osa biomassan poltosta syntyynyttä orgaanista aerosolia (BBOA). Tuoreessa päästössä oli vähemmän OOA:ta, kuin ikäännytyneessä päästössä ja taustan osuus oli suuri kaikilla mittauskerroilla. Ainoana poikkeamana olivat yhden auton mittaukset, jolloin HOA-tekijä oli todella suuri. Kyseessä ollut auto oli mitatuista vanhin, sillä oli eniten ajokilometrejä ja sen moottori oli suurin, joten tulos oli ymmärrettävä.

Tulosten perusteella AMS on toimiva laite päästön koostumuksen mittaamisessa, ja PMF-analyysi on kätevä työkalu päästön luokittelussa, erityisesti taustapitoisuuden määrittämisessä. Lisäksi huomattiin, että jahtausmittauksissa taustapitoisuudet ovat huomattavia. Tämä voi vaikeuttaa halutun yksittäisen ajoneuvon päästöjen määrän ja ominaisuuksien määrittämistä.

Tämä kandidaatintyö tarjoaa arvokasta tietoa liikenteen päästöjen koostumuksesta ja mittausmenetelmistä. Tutkimus on erityisen merkittävä ajoneuvojen todellisten päästöhaittojen ymmärtämisen kannalta ja voi auttaa kehittämään kattavampia menetelmiä todellisten päästöjen ominaisuuksien määrittämiseen, varsinkin yksittäisen päästölähteen erotteluun.

Avainsanat: AMS, PMF, Orgaaninen aerosoli, SOA, Lisälämmittimen päästöt

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

SISÄLLYSLUETTELO

| | | |
|-------|--|----|
| 1. | Johdanto | 1 |
| 2. | Pienhiukkaspäästöt. | 2 |
| 2.1 | Liikennepäästön koostumus ja orgaanisen aerosolin kompleksisuus. | 3 |
| 2.2 | Sekundäärinen orgaaninen aerosoli (SOA) | 4 |
| 3. | Mittaukset | 6 |
| 3.1 | Jahtausmittaus. | 7 |
| 3.2 | Mittauksissa käytetyt laitteet | 8 |
| 3.2.1 | Aerosolimassaspektrometri (AMS) | 9 |
| 3.2.2 | Sekundääristen aerosolien generointi | 12 |
| 4. | Data-analyysi | 13 |
| 4.1 | Aerosolimassaspektrometrin (AMS) datan analysointi | 13 |
| 4.2 | Positiivisen matriisin tekijöihin jako (PMF) | 15 |
| 4.2.1 | Ratkaisujen moniselitteisyys ja valitseminen | 16 |
| 4.2.2 | Datan analysointi PET-työkalulla | 17 |
| 5. | Tulokset | 19 |
| 5.1 | Koostumus | 19 |
| 5.2 | Orgaanisen aerosolin luokittelu | 21 |
| 6. | Yhteenveto | 25 |
| | Lähteet | 26 |

LYHENTEET JA MERKINNÄT

| | |
|--------|--|
| AE33 | Etalometri (AE33, Magee Scientific Inc.) |
| AMS | Aerosolimassaspektrometri (engl. Aerosol mass spectrometer) |
| AVOC | Antropogeeninen helposti haihtuva orgaaninen yhdiste |
| BBOA | Biomassan polttamisesta syntynyt orgaaninen aerosoli |
| BVOC | Biogeeninen helposti haihtuva orgaaninen yhdiste |
| ELPI | Elektroninen matalapaineimpaktori (Dekati Oy) (engl. Electrical low pressure impactor) |
| HOA | Hiilivedynkaltainen orgaaninen aerosoli |
| IE | Ionisaatiotehokkuus |
| OA | Orgaaninen aerosoli |
| OFR | Hapettava virtausreaktori (engl. Oxidizing flow reactor) |
| OOA | Hapettunut orgaaninen aerosoli |
| PET | PMF:n arviontityökalu (engl. PMF evaluation tool) |
| PMF | Positiivisen matriisin tekijöihin jako (engl. Positive matrix factorization) |
| POA | Primäärinen orgaaninen aerosoli |
| PToF | Hiukkasen lentoaika |
| Q-AMS | Kuadropoliaerosolimassaspektrometri (engl. Quadrupole aerosol mass spectrometer) |
| RIE | Suhteellinen ionisaatiotehokkuus |
| SNR | Signaali-kohina suhde |
| SOA | Sekundäärinen orgaaninen aerosoli |
| SP-AMS | Nokihiukkasaerosolimassaspektrometri (Aerodyne Inc.) (engl. Soot particle aerosol mass spectrometer) |
| TSAR | Tampereen yliopiston sekundäärinen aerosolireaktori (engl. Tampere secondary aerosol reactor) |
| VOC | Helposti haihtuva orgaaninen yhdiste (engl. Volatile organic compound) |

1. JOHDANTO

Ilmakehän pienhiukkasilla on merkittävä vaikutus ilmastoon. Aerosolit voivat toimia tiivistymisytiminä pilvenmuodostuksessa heijastaen säteilyä takaisin avaruuteen. (Forster et al. 2021) Aerosoleilla on myös negatiivisia terveysvaikutuksia, sillä ne aiheuttavat miljoonia ennenaikaisia kuolemia vuodessa (Lelieveld et al. 2015; Chowdhury et al. 2022). Paikalliset päästöt ovat merkittävässä roolissa näiden kuolemien aiheuttamisessa, sillä päästöt eivät kulkeudu kauas. (Seinfeld ja Pandis 2016).

Pohjoisissa maissa ajoneuvojen lämmitykseen käytetään talvella polttoainekäyttöisiä lisälämmittimiä. Näiden lisälämmittimien päästöjä ei ole vielä rajoitettu paljoa ja niiden tutkimus on vähäistä, joten uutta tietoa tarvitaan näiden päästöjen ymmärtämiseksi. (Karjalainen et al. 2021)

Näiden päästöjen tutkimisen apuvälineenä on aerosolimassaspektrometri (AMS), joka mittaa näytteen kemiallista koostumusta (Jayne et al. 2000). Koostumuksen mittaamisen lisäksi koostumuksen luokittelu on tärkeää päästölähteen perusteella. Positiivisen matriisin tekijöihin jako (PMF) on matemaattinen menetelmä, jota voidaan käyttää tähän käyttötarkoitukseen (Paatero ja Tapper 1994; Ulbrich et al. 2009).

Pienhiukkaspäästöt voidaan jakaa karkeasti kahteen luokkaan, primäärisiin orgaanisiin aerosoleihin (POA) ja sekundäärisiin orgaanisiin aerosoleihin (SOA). Primäärinen aerosoli muodostuu jo päästölähteessä ja sekundäärinen aerosoli taas muodostuu myöhemmin ilmakehässä. (Zhang et al. 2011) On tärkeää mitata myös sekundäärisiä orgaanisia aerosoleja eikä keskittyä ainoastaan primääripäästöön, koska merkittävä osuus ilmakehän aerosolimassasta koostuu SOA:sta (Fan et al. 2022).

Tämän kandidaatintyön tavoitteena on hyödyntää aerosolimassaspektrometriaa modernien ajoneuvojen reaaliaikaisessa jahtausmittauksessa tarkastellen sekä primääristä että sekundääristä päästöä. Tavoitteena on myös hyödyntää PMF-analyysiä liikenteen päästön erottamiseksi taustasta sekä arvioida näiden menetelmien toimivuutta päästömittauksessa.

Luvussa 2 esitellään pienhiukkaspäästöjen taustaa. Luvussa 3 esitellään tehdyt jahtausmittaukset, sekä niissä käytetyt laitteet keskittyen aerosolimassaspektrometriin. Data-analyysissä käytetyt menetelmät esitellään luvussa 4 keskittyen erityisesti positiivisen matriisin tekijöihin jakoon. Tulokset esitellään luvussa 5.

2. PIENHIUKKASPÄÄSTÖT

Pienhiukkaspäästöillä on suuri vaikutus ihmisen terveyteen. Pienhiukkaset, joiden halkaisija on alle 2.5 µm, aiheuttavat maailmanlaajuisesti 3,3–4,2 miljoonaa ennen aikaista kuolemaa vuodessa (Lelieveld et al. 2015; Chowdhury et al. 2022). Näistä kuolemista suurin osa tapahtuu Aasiassa, koska siellä on korkeat pienhiukkaspitoisuudet ja suuri väestötiheys (Lelieveld et al. 2015). Suuri osa ennen aikaisista kuolemista johtuu myös mustasta hiilestä. Chowdhury et al. (2022) esittävät, että noin 150 000:n vuotuisen kuoleman voidaan sanoa johtuvan mustasta hiilestä.

Musta hiili on hiilipohjaisen polttoaineen polttamisesta syntyvää hiilipitoista materiaalia. Se absorboi vahvasti näkyvää valoa lämmittäen ilmakehää. Musta hiili ei aina esiinny kuitenkaan itsenäisenä, vaan monesti mustasta hiilestä koostuvan hiukkasen kuorena voi olla esimerkiksi orgaanista materiaalia. (Seinfeld ja Pandis 2016)

Aerosolien terveysvaikutusten lisäksi niillä on mittava vaikutus ilmastonmuutokseen sekä pilvenmuodostukseen. Aerosolit toimivat tiivistymisytiminä edistämällä pilvipisaroiden syntymistä. Sekä aerosolit että pilvet heijastavat avaruudesta saapuvaa säteilyä vaikuttaen ilmakehän energiatasapainoon. (Forster et al. 2021)

Tässä kandidaatintyössä tutkitaan ajoneuvojen sekä polttoaineella toimivien lisälämmittimien päästöjä. Nämä päästöt eivät ole maailmanlaajuisella mittakaavalla kaikista merkittävimpiä, sillä ne kattavat vain noin 5 % pienhiukkasten aiheuttamista kuolemista. Kun tarkastellaan Saksaa, Iso-Britanniaa, sekä Yhdysvaltoja, ovat liikenteen pienhiukkaspäästöt paljon merkittävämmässä roolissa. Näissä maissa noin viidesosa kaikista pienhiukkasten aiheuttamista ennen aikaisista kuolemista johtuu liikenteen päästöistä. (Lelieveld et al. 2015)

Näiden kolmen maan ympäristö on samankaltainen kuin Suomessa, joten liikenteen päästöjen määrittäminen ja pienentäminen ovat erittäin tärkeässä asemassa. Pienhiukkasia esiintyy eniten alueilla, joilla päästöt ovat suurimpia (Seinfeld ja Pandis 2016), joten on tärkeää kehittää menetelmiä merkittävien paikallisten päästöjen pienentämiseksi.

Suomessa talvisin moottoreita usein esilämmitetään. Esilämmitykseen voidaan käyttää joko bensiini-, diesel- tai sähkökäyttöistä lisälämmittintä (Karjalainen et al. 2021). Usein autoa voidaan myös pitää joitakin minutteja tyhjäkäynnillä, jolloin auto lämpenee. Näistä vaihtoehdoista tehokkain on polttoaineella toimiva lisälämmitin. Sitä voidaan käyttää au-

ton sijainnista huolimatta, eikä se vaadi, että auton lähellä on sähköpistoke. (Karjalainen et al. 2021)

Polttoainekäyttöiset lisälämmittimet voivat myös kytkeytyä päälle ajon aikana, jotta auton moottoria ja sisätiloja saadaan lämmitettyä nopeammin. Aina ei voida edes manuaalisesti säätää, milloin lisälämmitin kytkeytyy päälle, vaan se tapahtuu automaattisesti. Lisälämmittimien päästöillä ei ole samanlaisia säädöksiä kuin ajoneuvojen moottoreiden päästöillä. Lisälämmittimillä on oma pakoputki, jolloin mahdolliset moottorin jälkikäsitellyt eivät vaikuta lisälämmittimen pakokaasuun. Tämän takia polttoainekäyttöisillä lisälämmittimillä voi olla suurikin vaikutus ilmanlaatuun. (Karjalainen et al. 2021; Oikarinen et al. 2022)

2.1 Liikennepäästön koostumus ja orgaanisen aerosolin kompleksisuus

Kuten aiemmin mainittiin, orgaanisista aerosoleista (OA) koostuvat päästöt voidaan jakaa karkeasti kahteen luokkaan, primäärisiin orgaanisiin aerosoleihin (POA) sekä sekundäärisiin orgaanisiin aerosoleihin (SOA). Primäärisiä aerosoleja muodostuu erilaisissa prosesseissa kuten fossiilisten polttoaineiden tai biomassan polttamisessa. (Zhang et al. 2011) Sekundäärinen aerosolin muodostumista tarkastellaan alaluvussa 2.2. Orgaaninen aerosoli koostuu tuhansista eri yhdisteistä ja OA:n luokittelu on todella haastavaa johtuen monista eri päästölähteistä, joissa OA:ta voi muodostua (Zhang et al. 2011). Orgaaniset aerosolit voivat myös muuttua elinaikansa aikana ikääntymisreaktioiden vaikutuksesta (Ulbrich et al. 2009).

Orgaanisen aerosolin luokitteluun on kehitetty työkaluksi aerosolimassaspektrometri (AMS) (Jayne et al. 2000), jota tarkastellaan tarkemmin alaluvussa 3.2.1. Tämän lisäksi on kehitetty matemaattinen malli, positiivisen matriisin tekijöihin jako (PMF) (Paatero ja Tapper 1994; Ulbrich et al. 2009), jota käsitellään lisää alaluvussa 4.2. Orgaanisen aerosolin luokittelua varten on kehitetty myös tietokanta (Ulbrich et al. 2023), johon on kerätty monista tieteellisistä julkaisuista erilaisia m/z -jakaumia eli massa/varaus-jakaumia.

Erilaisista mittauksista saatuja jakaumia on luokiteltu niiden alkuperän ja koostumuksen tunnistamiseksi. Tyypillisiä orgaanisen aerosolin luokkia on esitelty taulukossa 2.1. Monet OA-luokat voidaan vielä jakaa alaluokkiin, esimerkiksi yhdisteiden haihtuvuuden perusteella. Taulukosta 2.1 löytyvät pääluokat eivät siis ole läheskään ainoita orgaanisen aerosolin luokkia.

Tämän kandidaatintyön kannalta tärkeimpiä OA:n alaluokkia ovat HOA, OOA ja BBOA. HOA on yleisin peräisin liikenteen päästöistä, sillä HOA:lle ominainen m/z -jakauma muistuttaa paljon dieselmoottorin päästöä sekä tuoretta liikennepäästöä (Zhang et al. 2011). HOA-päästössä suurimman signaalin omaavia ioneja ovat pitkät hiilivetyketjut, kuten $C_5H_9^+$, $C_3H_7^+$ ja $C_4H_7^+$ (Saarikoski et al. 2023), mutta näitä ioneja on paljon muitakin. Saarikoski

| Orgaanisen aerosolin nimi | Lyhenne |
|--|---------|
| Hapettunut orgaaninen aerosoli | OOA |
| Hiilivedynkaltainen orgaaninen aerosoli | HOA |
| Biomassan polttamisesta syntynyt orgaaninen aerosoli | BBOA |

Taulukko 2.1. *Orgaanisen aerosolin luokittelu perustuen (Zhang et al. 2011; Ulbrich et al. 2009)*

et al. (2023) ovat myös esittäneet kahdelle eri HOA-luokalle m/z -jakaumat.

Hapettuneista orgaanisista aerosoleista (OOA) voidaan sanoa suurimman osan olevan sekundäärisiä orgaanisia aerosoleja (Zhang et al. 2011). Suurin osa signaalista OOA-massaspektrissä löytyy ioneilta, jotka liittyvät hiilidioksiidiin, esimerkiksi CO_2^+ ja CO^+ (Saarikoski et al. 2023).

Usein OOA jaetaan kahteen luokkaan sen haihtuvuuden perusteella. Esimerkiksi Saarikoski et al. (2023) ovat jakaneet sen SV-OOA:ksi ja LV-OOA:ksi, eli kohtalaisen haihtuvaan OOA:han ja vähän haihtuvaan OOA:han. Tämä luokittelu vaatisi kuitenkin paljon lisätietoa mittauksista ja tässä kandidaatintyössä tarkastelu tapahtuu OOA:n tasolla.

Biomassan polttamisesta syntyvien orgaanisten aerosolien merkki-ioneina toimivat m/z -lukujen 60 ja 73 ionit $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2^+$ ja $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2^+$ (Zhang et al. 2011). Suomessa talvella poltetaan paljon puuta, jolloin voidaan olettaa, että taustasignaalista löytyisi myös biomassan poltossa syntyneitä aerosoleja.

2.2 Sekundäärinen orgaaninen aerosoli (SOA)

Helposti haihtuvien orgaanisten yhdisteiden (VOC) oksidaatiosta muodostuvia heikosti haihtuvia kondensoituvia tuotteita kutsutaan nimellä sekundäärinen orgaaninen aerosoli (SOA). Ero siis primäärisen ja sekundäärisen aerosolin välillä on se, että primäärinen aerosoli muodostuu suoraan päästölähteestä ja sekundäärinen aerosoli muodostuu erilaisten reaktiomekanismien avulla ilmakehässä. (Seinfeld ja Pandis 2016)

VOC:t voivat olla peräisin antropogeenisistä lähteistä (AVOC) tai luonnollisista lähteistä (BVOC) (Kanakidou et al. 2005). On siis tärkeää pitää mielessä, että ihmisten aiheuttamat päästöt vaikuttavat SOA:n määrään merkittävästi.

Tärkeimmät ilmakehän hapettimet ovat hydroksyyli-radikaali (OH^\bullet), otsoni (O_3) ja nitraattiradikaali (NO_3^\bullet). VOC:n oksidaatio johtaa heikommin haihtuvan VOC:n muodostumiseen. Nämä heikosti haihtuvat orgaaniset yhdisteet todennäköisemmin kondensoituvat hiukkasmaasiin. SOA:n muodostuksessa tyypillisesti tapahtuu useita oksidaatioreaktioita ennen lopullisen SOA:n muodostumista. (Seinfeld ja Pandis 2016)

Tärkeänä osana SOA:n muodostumisprosessissa ovat reaktiomekanismit, joiden päät-

teeksi molekyylillä on korkea happipitoisuus. Lähes kaikissa VOC-autoksidaatiomekanismeissa on mukana peroksidiradikaali (RO_2). Peroksidiradikaali muodostuu, kun alkuperäinen hiiliradikaali reagoi ilmakehän molekulaarisen hapen kanssa siirtäen radikaalikeskuksen hapolle. Tämän jälkeen peroksidiradikaalin happiradikaali reagoi molekyylin muiden hiiliatomien kanssa ottamalla niiltä vedyn ja siirtäen radikaalikeskuksen hiilelle. Tämä hiiliradikaali reagoi molekulaarisen hapen kanssa samalla tavalla kuin aiemmin. Tätä kaksiosaista prosessia kutsutaan autoksidaatioksi, ja se jatkuu niin kauan kunnes radikaalikeskus ottaa vetyatomien molekyylin ulkopuolelta ja lopettaa prosessin. (Seinfeld ja Pandis 2016)

SOA muodostaa merkittävän osan ilmakehän aerosolimassasta. Jopa 60 % aerosolimassasta ja 20–80 % orgaanisesta pienhiukkasmassasta koostuu SOA:sta. (Fan et al. 2022) SOA:n muodostumisen ymmärtäminen on siis tärkeä osa ilmakehän ilmiöiden ymmärtämistä.

3. MITTAUKSET

Mittauksissa mitattiin kuuden eri henkilöauton päästöjä jahtaamalla niitä Tampereen yliopiston ATMo-Lab mobiililaboratoriolla (Rönkkö et al. 2017). Ajoneuvoista kolme oli bensiinikäyttöisiä ja kolme dieselikäyttöisiä. Ajoneuvoista löytyy tarkemmin tietoa taulukosta 3.1. Mittaukset suoritettiin helmikuussa 2021 Siilinjärvellä osana AHMA-hanketta. Autoilla ajettu reitti on esitetty kuvassa 3.1. Ajettu reitti oli 13,8 kilometriä pitkä ja se sisälsi useita eri ajotilanteita: ylämäkiä, alamäkiä, kiihdytyksiä, tasaista ajoa sekä keinotekoisia pysähdyksiä, jotka simuloivat liikennevaloja. Reitti ei ollut kovin ruuhkainen, jolloin muusta liikenteestä johtuvat päästöt saatiin minimoitua. Mobiililaboratorio tallensi sekunnin aikaresoluutiolla GPS-dataa, ja jahdattava auto tallensi itsestään sisäänasennettua diagnostiikkadataa (OBD).

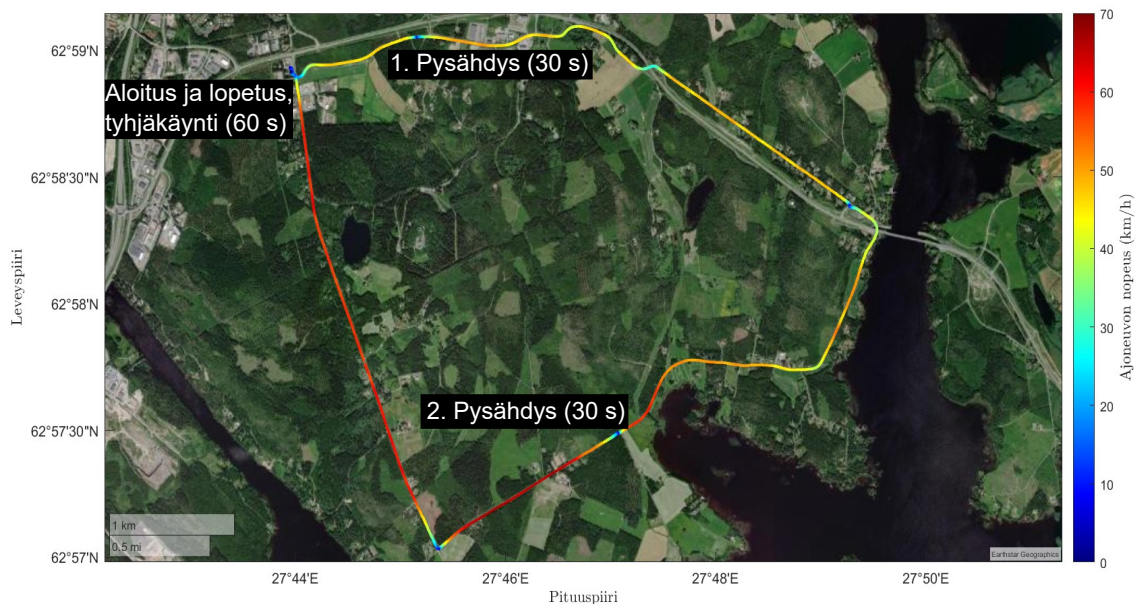
Mittausten aluksi autoa käytettiin tyhjäkäynnillä hetken aikaa, jonka jälkeen reitti ajettiin kahdesti. Reitti sisälsi kaksi ennaltamäärättyä pysähdystä. Mittaus päätettiin samaan paikkaan, josta se oli aloitettu. Mittauspöytäkirjaan merkittiin liikenteessä olevia muita autoja, jotka olisivat voineet olla mahdollisia päästölähteitä.

Mittausten aikana ulkolämpötila vaihteli -9°C :n ja -24°C :n välillä. Mitatuissa ajoneuvoissa oli osassa sähköllä toimiva lisälämmitin ja osassa polttoaineella toimiva lisälämmitin. Mitattuja ajokierroksia oli yhteensä 36, jonka lisäksi reitti ajettiin muutamaan kertaan taustapitoisuuden määrittämiseksi.

Polttoainekäyttöisten lisälämmittimien tutkimus on vielä harvinaista ja niistä on vähän tietoa. Karjalainen et al. (2021) ovat tutkineet, että suurin osa päästöstä syntyy lämmittimen

| Auto | Polttoaine | Vuosimalli | V_{moottori} (l) | Ajokilometrit (tkm) |
|-------------------|------------|------------|---------------------------|---------------------|
| Audi A6 | Diesel | 2008 | 3,0 | 236 |
| Seat Alhambra | Diesel | 2012 | 2,0 | 169 |
| VW Transporter | Diesel | 2019 | 1,9 | 78 |
| Ford Focus | Bensiini | 2018 | 1,0 | 78 |
| Skoda Octavia 1.0 | Bensiini | 2020 | 1,0 | 1 |
| Skoda Octavia 2.0 | Bensiini | 2019 | 2,0 | 21 |

Taulukko 3.1. Mittauksissa käytetyt henkilöautot. V_{moottori} tarkoittaa moottorin tilavuutta.



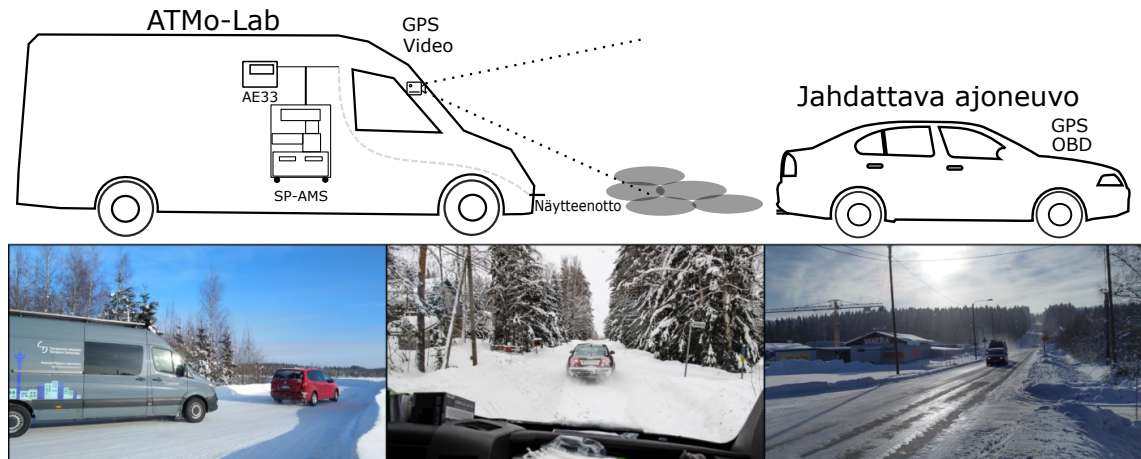
Kuva 3.1. Ajettu reitti sekä reitin aikana tapahtuneet pysähdykset. Reitti kuljettiin myötäpäivään.

käynnistyksen ja sammutuksen yhteydessä. Oikarinen et al. (2022) ovat mitanneet hiukkaslukumääriä ja kokojakaumia lisälämmittimistä sekä laskeneet näistä tiedoista myös päästökertoimia. Päästökertoimien perusteella voidaan sanoa, että lisälämmittimistä syntyvät päästöt ovat merkittäviä, joten tulisi harkita, kuinka ajoneuvoja lämmitetään talvisin. Toistaiseksi löytyy vain vähän tietoa siitä, millainen kemiallinen koostumus lisälämmittimien päästöillä on. Koostumuksen tutkiminen on tärkeä seuraava askel lisälämmittimien päästöjen ymmärtämisessä.

3.1 Jahtausmittaus

Jahtausmittauksen ideana on seurata edellä olevaa päästölähdettä mobiililaboratoriolla mitaten sekä edellä kulkevan päästölähteen päästöä että muutakin ilmassaa, joka kulkeutuu näytelaitteistoon. Näissä mittauksissa käytettiin Tampereen yliopiston ATMo-Lab-mobiililaboratoriota (Rönkkö et al. 2017). Järvinen et al. (2019) ovat mitanneet tällä samalla mobiililaboratoriolla linja-autojen päästöjä. Jahtausmittauksia on tehty muidenkin laboratorioden toimesta, esimerkiksi Canagaratna et al. (2004) ovat mitanneet aerosolimassaspektrometrillä New Yorkin kaupungin ajoneuvoja. Siinä tutkimuksessa käytetty auto kuitenkin eroaa kandidaatintyön mittauksissa käytetystä ajoneuvosta.

Mobiililaboratoriossa on monia näytelinjoja, mutta tässä mittauksessa näyte mitattiin etupuskurissa olevasta linjasta. Mittauksissa käytetty mobiililaboratorio on esitetty kuvassa 3.2. Tämä mobiililaboratorio on Mercedes-Benz Sprinter A3 319 BlueTEC pakettiauto, jonka matkustamossa on kahden etupenkin lisäksi kolmas paikka, jonka vieressä on pöy-



Kuva 3.2. Ylemmässä kuvassa on havainnoitu, kuinka jahtausmittaukset teoriassa toteutettiin. Alemmat kuvat on otettu mittauksissa ja niistä näkee, miltä jahtausmittaukset ovat näyttäneet käytännössä.

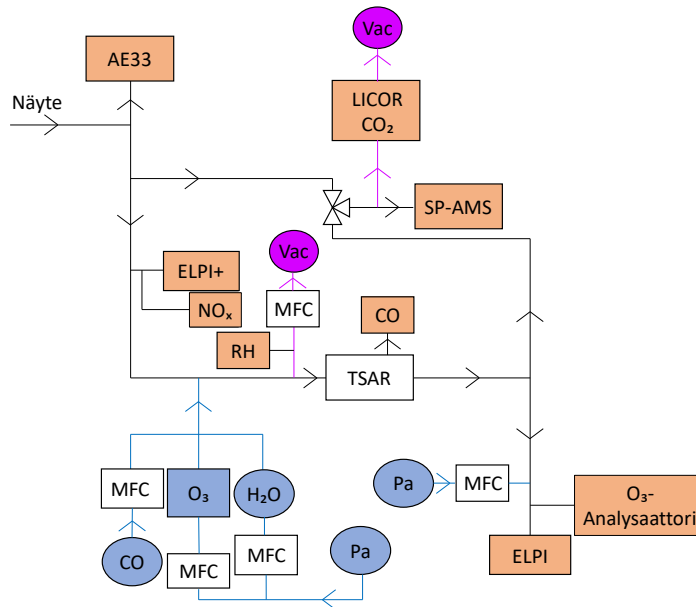
tä. Mittalaitteet saavat sähköä autoon asennetusta akkujärjestelmästä. Akkuja voidaan myös ladata invertterillä ajon aikana. Invertteri muuntaa moottorin tehosta saatua tasavirtaa vaihtovirraksi, jota mittauslaitteisto voi hyödyntää. (Järvinen et al. 2019)

Jahtausmittauksissa jahdattavan ajoneuvon päästösuihkuun vaikuttaa eniten ajoneuvon muoto sekä pakoputken sijainti, eikä niinkään ajoneuvon nopeus (Pirjola et al. 2004). Dataa analysoidessa on myös otettava huomioon taustasta johtuva signaali. Sitä varten tehdään taustamittauksia paikoissa, joissa mitatun näytteen ei pitäisi sisältää minkään erillisen päästölähteen päästöä. Tämä mitattu perustaso voidaan myöhemmin vähentää jahtausmittausten datasta.

3.2 Mittauksissa käytetyt laitteet

Mittauksissa käytettiin monia laitteita, ja kaikkien laitteiden dataa ei käytetä tämän kandidaatintutkielman analyyseissa. Kuvasta 3.3 nähdään käytetyt mittausjärjestelyt.

Ensimmäisenä näytelinjasta eroaa haara, jossa on Magee Scientificin kehittämä AE33-etalometri (Drinovec et al. 2015), joka mittaa mustaa hiiltä. Tämän laitteen mittaamaa mustaa hiiltä käytetään korvaamaan SP-AMS:n mittaama musta hiili, koska työssä ollaan kiinnostuneita yleisemmin käytetystä mustasta hiilestä, eikä taittavasta mustasta hiilestä, jota SP-AMS havaitsee. Etalometri mittaa optisesti näytettä kahdesta eri sisäänottopisteestä sekä yhdestä viitearvona käytettävästä pisteestä, johon ei tule näytettä. Tietyillä aallonpituuksilla muut aineet kuin musta hiili eivät absorboi säteilyä paljon, joten voidaan olettaa suurimman osan optisen instrumentin tunnistamasta säteilystä olevan peräisin mustasta hiilestä. Kun tietty kohta mittausrullasta on kerännyt tarpeeksi näytettä, rulla siirtyy eteenpäin. Laite tekee myös tiettyjä korjauksia mittausdatalle, jotta siitä saadaan eliminoitua virhelähteitä. (Drinovec et al. 2015)



Kuva 3.3. Havainnekuva mittausjärjestelystä. Tässä luvussa esiteltujen laitteiden lisäksi kuvasta löytyviä merkintöjä ovat: Pa eli paineilma, MFC eli massavirtasäädin, Vac eli vakuumininja, RH eli ilmastokasteuden mittari, O₃ eli otsonigeneraattori sekä monia eri kaasupulloja ja NO_x-mittari. Kuvaan on merkitty oranssilla mittalaitteet, sinisellä näytelinjaan lisättävät kaasut ja violetilla poistolinjat.

Etalometrin jälkeen linja haarautuu aerosolimassaspektrometrille (SP-AMS), sekä Tampereen yliopiston sekundääriselle aerosolireaktorille (TSAR). Ennen TSAR:ia linjassa on Dekatin ELPI+ (Järvinen et al. 2014), sekä Teledynen NO_x-mittari. Nämäkään laitteet eivät ole analyysin kannalta oleellisia. Tämän jälkeen linjassa on TSAR sekä kaikki sen vaatimat osat eli massavirtasäätimiä, otsonigeneraattori ja RH-mittari eli suhteellisen kosteuden mittari. TSAR:n jälkeen mitataan vielä CO₂- ja O₃-pitoisuudet ikääntymisen vaikutuksen määrittämiseksi. Tämän jälkeen linja vie taas aerosolimassaspektrometrille, sekä ELPI:lle (Keskinen et al. 1992), joka ei ole tämän analyysin kannalta tärkeä.

3.2.1 Aerosolimassaspektrometri (AMS)

Tämän analyysin kannalta tärkein mittauksissa käytetty laite on aerosolimassaspektrometri (AMS). AMS on Aerodynen tuottama laite, ja sitä ovat ensimmäisenä esitelleet Jayne et al. (2000). Tampereen yliopistolla on kuitenkin erilainen versio tästä laitteesta. Normaalin aerosolimassaspektrometrin ominaisuuksien lisäksi mittauksissa käytetystä massaspektrometrin löytyy lisäosa, joka soveltuu mustan hiilen ja tiettyjen metallien tunnistamiseen. Tämä laite on nimeltään nokihukkasaerosolimassaspektrometri (SP-AMS) (Onasch et al. 2012). Tässä laitteessa yhdistyy kahden eri laitteen ominaisuudet, jotka muodostavat uuden kokonaisuuden.

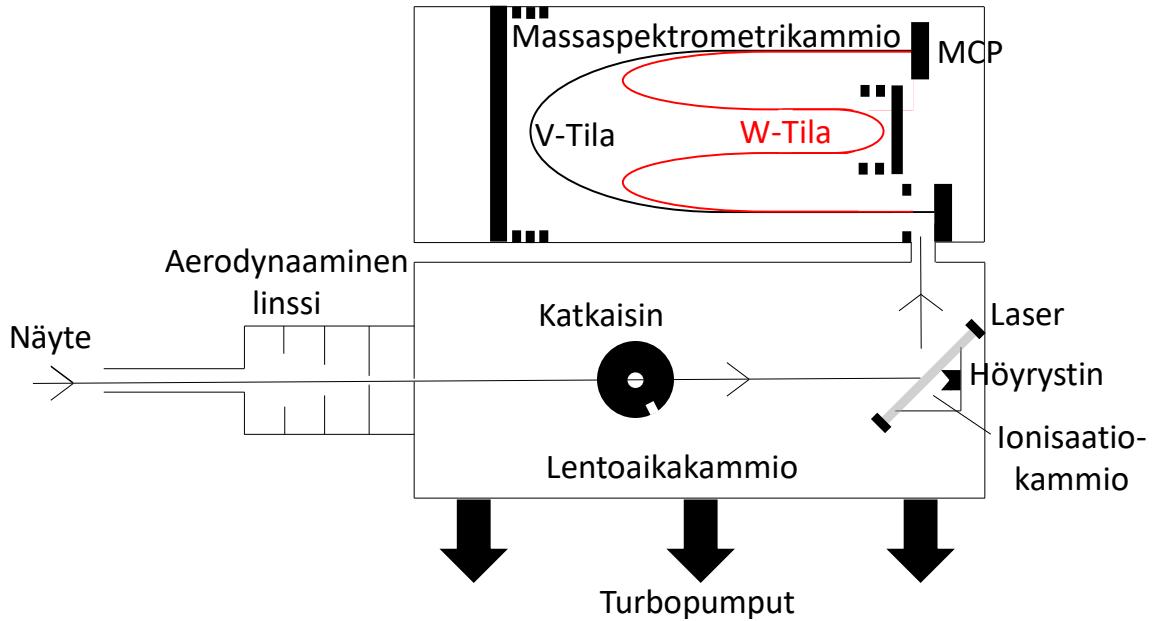
Hiukkaset menevät sisälle aerosolimassaspektrometriin ensin kriittisen aukon läpi, jon-

ka jälkeen ne kulkevat aerodynaamisen linssin (Liu et al. 1995) läpi, jossa hiukkassuihku keskittyy pieneksi. Ennen aerodynaamista linssiä systeemin paine on noin 2 torr, mutta aerodynaamisen linssin jälkeen systeemi pyritään pitämään lähes tyhjiössä turbopumpujen avulla, jolloin paine on luokkaa 10^{-5} torr (Jayne et al. 2000). Aerodynaamisen linssin läpäisytehokkuus on todella hyvä 70–500 nm:n kokoisille hiukkasille, mutta sillä voidaan havaita myös 30–70 nm:n sekä 500 nm:n–2,5 μm :n kokoisia hiukkasia (Jimenez et al. 2003). Aerodynaamisen linssin loppupuolella myös kaasufaasissa oleva näyte poistuu, ja samalla hiukkassuihku kiihdytetään. Tästä kiihdytyksestä erikokoiset hiukkaset saavat erisuuret nopeudet, joiden avulla voidaan myöhemmin määrittää hiukkasten kokojakauma. (Jayne et al. 2000)

Kun hiukkassuihku on läpäissyt aerodynaamisen linssin, on seuraavana hiukkasten kokojakauman määrittämisen vuoro. Kammiossa on pyörivä katkaisin, joka voi olla joko auki, kiinni tai lentoaikatilassa (PToF). Kun katkaisin on kiinni, sen ohi pääsevät vain kaasut sekä laitteen sisältä tulevat hiukkaset. Kun katkaisin on auki, pääsee laitteessa eteenpäin lisäksi hiukkassuihku. Lentoaikatilassa katkaisija pyörii yleensä noin 100 Hz:n taajuudella. Katkaisijassa on pieni reikä, jonka ansiosta tiedetään aina aika, jolloin hiukkaset ohittavat katkaisijan. Kun tiedetään tämä aika sekä matka, joka hiukkasten on kuljettava, voidaan hiukkasten nopeuden perusteella laskea hiukkasten kokojakauma. (Jayne et al. 2000) Tämä menetelmä antaa kokojakauman tyhjiön aerodynaamisen halkaisijan perusteella, joka eroaa normaalista aerodynaamisesta halkaisijasta. Ero on tärkeä, kun tarkastellaan eri laitteiden avulla mitattuja kokojakaumia. Tätä massaspektrometria voitaisiin käyttää myös ePToF-tilassa, jossa katkaisija kerää näytettä monen erikokoisen reiän läpi. Näin saataisiin korkean resoluution hiukkaskokojakauma, mutta sitä ei näissä mittauksissa kuitenkaan tarvittu.

Kun hiukkassuihku osuu lentoaikakammion päätyyn, kohtaa se seuraavaksi höyrystimen, joka on noin 600 °C:n lämpöinen pala volframia. Höyrystimellä hiukkaset hajoavat palasiksi, ja tämän jälkeen hiukkaset ionisoidaan 70 eV:n elektroni-ionisaatiolla. Kun tarpeeksi tarpeeksi ioneja on päätyynyt tähän pisteeseen, lähtevät ne pulsseina toiseen lentoaikakammioon, jossa niiden massat saadaan eroteltua. (Jayne et al. 2000) Volframista tehty höyrystin ei kuitenkaan pysty höyrystämään kaikkia siihen osuvia hiukkasia, jonka takia on kehitetty uudempi versio SP-AMS. Se tunnistaa myös nokihiukkasia sekä tiettyjä metalleja.

SP-AMS on muuten sama laite kuin AMS, mutta siihen on asennettu höyrystimen lisäksi laser. Tietyt aineet absorboivat sen aallonpituuden hajottaen aineen palasiksi. Tämän jälkeen aineen palaset voivat jatkaa samalla tavalla kuin höyrystimellä höyrystyneet aineet. Tämä laser perustuu yksittäisen hiukkasen nokivalomittariin (SP2) (Stephens et al. 2003; Schwarz et al. 2006). Hiukkanen voi sisältää myös muutakin kuin mustaa hiiltä. Sillä voi olla esimerkiksi kuori mustaa hiiltä ja kuoren alla jotain orgaanista ainetta. Tämä tulee ottaa huomioon tuloksia tarkastellessa. (Onasch et al. 2012) Tämän takia voi olla järkevää



Kuva 3.4. Aerosolimassaspektrometrin osat (DeCarlo et al. 2006; Jayne et al. 2000; Onasch et al. 2012)

tarkastella tilannetta, jossa laser on päällä, ja toista tilannetta, jossa laser on pois. Näin saadaan laskettua, kuinka suuri osa signaalista on oikeasti mustasta hiilestä. SP-AMS:n mustan hiilen tunnistus ei ole kuitenkaan parasta luokkaa, vaan usein SP-AMS:n mittaama musta hiili korvataan etalometrin (AE33) (Drinovec et al. 2015) mittaamalla mustalla hiilellä.

Jayne et al. (2000) ovat esitelleet AMS:n, jossa ionien tunnistus perustuu kuadrupolimassaspektrometriin (Q-AMS), mutta mittauksissa käytetty laite on erilainen. Mittauksissa käytetty laite on HR-ToF-AMS eli korkean resoluution lentoaika-aerosolimassaspektrometri. Tämän laitteen ovat esitelleet DeCarlo et al. (2006). Ero näiden versioiden välillä on resoluutiassa. Q-AMS pystyy tunnistamaan vain yksikkömassaresoluutiota, mutta HR-AMS pystyy tunnistamaan yksittäisiä ioneja jokaiselta massaluvulta. HR-AMS käyttää ionien tunnistamiseen niiden lentoaika. Laitetta voidaan käyttää joko V-tilassa tai W-tilassa. V-tilassa ionit kulkevat V:n muotoisen radan ja W-tilassa taas hieman pidemmän, W:n muotoisen radan. Nämä lentoradat on hahmoteltu kuvaan 3.4. W-tila antaa paremman resoluution huonommalla signaalilla (DeCarlo et al. 2006). Mittauksissa käytettiin V-tilaa hyvän signaalin varmistamiseksi. Signaali mitataan monikanavalevyllä (MCP), jossa signaali vahvistuu vielä (DeCarlo et al. 2006). Kuvassa 3.4 on esitetty havainnekuva SP-AMS:sta.

Aerosolimassaspektrometri on myös kalibroitu ennen mittauskampanjaa. Tämän kalibroinnin vaiheet ovat esittäneet Onasch et al. (2012). Laitteella on mitattu ammoniumnitraattia eri hiukkaskonsentraatioilla. Tulosten analysoinnissa on saatu laskettua ionisaatiotehokkuus (IE), jota on hyödynnetty tulosten virheen vähentämisessä. Koska käytössä

on SP-AMS, on laitteelle tehty myös samanlainen kalibrointi käyttäen mustaa hiiltä sisältävää liuosta. Tästä saadaan samalla tavalla laskettua suhteellinen ionisaatiotehokkuus (RIE), jonka avulla voidaan tarkemmin arvioida mustan hiilen osuutta näytteessä (Onasch et al. 2012).

3.2.2 Sekundääristen aerosolien generointi

Jotta voidaan tarkastella sekundäärisiä aerosoleja ilman, että niiden antaa kehittyä luonnostaan, on käytettävä hapettavaa virtausreaktoria (OFR). Tässä mittauskampanjassa käytettiin Tampereen yliopiston sekundääristä aerosolireaktoria, jonka ovat esitelleet Simonen et al. (2017). Luonnolliseen muodostumiseen verrattuna TSAR:n lyhyt viipymäaika mahdollistaa vaihtuvien olosuhteiden mittaamisen korkealla aikaresoluutiolla (Simonen et al. 2017). TSAR on myös todettu toimivaksi ajoneuvojen päästöjen mittauksessa juurikin sen nopean viipymäajan ansiosta (Simonen et al. 2017), juuri tämän takia laite soveltuu hyvin ajoneuvojen jahtausmittauksiin, joissa muutokset näytteessä ovat nopeita.

Havainnekuva sekundäärisestä aerosolireaktorista on löydettävissä Simonen et al. (2017, s.2). TSAR koostuu viipymäaikakammioista, hapetusreaktorista, otsonigeneraattorista sekä kolmesta massavirtasäätimestä (MFC) ja jatkoputkesta. Reaktorin ulkopuolella on ultraviolettivalonlämpölämpö, jotka muodostavat otsonista O^3 virittyneitä happiatomeita $O(^1D)$. Nämä atomit reagoivat vesimolekyylien kanssa muodostaen OH-radikaaleja. Näyte vietään reaktoriin reaktiossa tarvittavan otsonin kanssa. Ilmakehässä vietettyyn aikaan verrataan aikaa, jonka näyte on viettänyt OH-radikaalien kanssa. (Simonen et al. 2017) TSAR:n toiminta perustuu alaluvussa 2.2 esitettyyn teoriaan.

TSAR on myös todettu useaan kertaan toimivaksi, ja se on Tampereen yliopiston aerosolitutkimuksessa tärkeä laite. Esimerkiksi Simonen et al. (2019) ovat tutkineet erilaisten Euro 6 luokiteltujen ajoneuvojen primääristä sekä sekundääristä päästöä. Myös Kuittinen et al. (2021) ovat hyödyntäneet TSAR:ia, kun he mittasivat sekundääristä päästöä ajoneuvosta.

4. DATA-ANALYYSI

Tässä kappaleessa käydään mittausdatan käsittelyn vaiheet läpi ja kerrotaan korjauksista, joita dataan on tehty. Tässä kappaleessa esitellään myös positiivisen matriisin tekijöihin jako, joka on tärkeä työkalu aerosolimassaspektrometrin datan analyysissä.

4.1 Aerosolimassaspektrometrin (AMS) datan analysointi

AMS:n datankeräysohjelmisto kerää talteen, mitkä ionit saapuivat ilmaisimelle samaan aikaan. Tämän perusteella hakee tiedon taulukosta, josta löytyy tietoa siitä, millaisista ioneista tietyt aineet koostuvat. Taulukon avulla voidaan määrittää, mitä aineita ilmaisimelle on osunut. (Allan et al. 2004)

Aerosolimassaspektrometrin asetuksia muokataan ennen mittauksia, jotta mittauksen tilanteen kannalta saadaan kerättyä oleellisinta dataa. Aerosolimassaspektrometri laskee keskiarvon tietyltä ajalta MCP:hen osuneista ioneista. Yksi mahdollinen konfiguraatio on 10 sekuntia katkaisin auki, 10 sekuntia katkaisin kiinni ja 20 sekuntia katkaisin PToF-asenossa. Tällaisella konfiguraatiolla, AMS tallentaa datankeräyskorttiin yhden mittapisteen jokaista 40:ä sekuntia kohden.

Data analysoitiin Wavemetricsin Igor Pro 9 ohjelmalla. Tähän ohjelmaan on kaksi lisäosaa SQUIRREL ja PIKA, jotka toimivat data-analyysin alustana. Näistä kahdesta lisäosasta SQUIRREL on käytössä yksikkömassaresoluutiota analysoidessa ja PIKA on käytössä, kun halutaan analysoida korkean resoluution dataa. Data-analyysistä on kattava ohjeistus (Sueper 2023), jonka pääpiirteet käydään tässä työssä läpi. Data-analyysin apuna on tässä työssä käytetty myös Tampereen yliopiston aerosolifysiikan laboratorion omaa dokumentaatiota data-analyysistä.

Data-analyysin aluksi määritetään, mikä piikki vastaa mitäkin massa/varaus-lukua eli m/z -lukua. Kun on löydetty muutamia tiettyjä ioneja vastaavia m/z -lukuja, voidaan määrittää, mikä signaali vastaa mitäkin m/z -lukua. Tämän jälkeen valitaan, mikä osa datasta luetaan kohinaksi asettamalla perusviiva, jonka alapuolella oleva signaali luetaan kohinaksi. Tämän jälkeen päivitetään ohjelmaan kalibrointidatasta mitattu ionisaatiotehokkuus eli IE-arvo (Jayne et al. 2000) sekä tarkistetaan, että yksittäisen ionin voimakkuus on sama kuin mittauksissa merkitty arvo. Tämän jälkeen data ennakkoprosessoidaan auto-

maattisesti SQUIRREL:n toimesta. Ennakkoprosessoinnin jälkeen korjataan ilmavirtauksen vaihtelu. Tätä varten Allan et al. (2003) ovat kehittäneet ohjeistuksen. Tässä vaiheessa mittausdataa voidaan tarkastella yksikkömassaresoluutiolla. Mittausdatasta voidaan tässä vaiheessa myös tarkastella hiukkasten kokojakaumia yksikkömassaresoluutiolla, eikä kokojakaumien tarkastelua korkeammalla resoluutiolla yleensä tarvita. Tässä analyysissä ollaan kuitenkin kiinnostuneita korkeammasta resoluutiosta, joten analyysia jatketaan pidemmälle.

Ensimmäisenä luodaan valittujen ionien avulla sovite, Käyrä seuraa muunneltua Gaussin käyrää, joka on muotoa (DeCarlo et al. 2006)

$$P_i(t) = h e^{-\left(\frac{t-t_0}{\sigma}\right)^2} \cdot f\left(\frac{t-t_0}{\sigma}\right), \quad (4.1)$$

jossa $P_i(t)$ on huipun intensiteetti yhdelle ionille lentoajan t funktiona, h on huipun intensiteettiparametri, t_0 on lentoaika tietyille ionille m/z -kalibroinnin perusteella, σ on Gaussin huipun leveys ja $f((t-t_0)/\sigma)$ on funktio, joka ottaa huomioon muutokset täysin Gaussisen jakauman muodosta. (DeCarlo et al. 2006)

Huipun muodostuksen jälkeen, jokaiselle m/z -luvulle valitaan siihen kuuluvat ionit, kunhan signaalia on tarpeeksi. Tämä tapahtuu joko valitsemalla PIKA:sta löytyvästä valmiista listasta tai lisäämällä omia ioneja. Kun käyttäjä on valinnut ionit, jotka tietyllä m/z -luvulla todennäköisesti löytyvät, ohjelma laskee soviteen, jossa se on ottanut huomioon valitut ionit. Vertaamalla soviteen jäännöstä oikeaan dataan voidaan tarkastella ja huomata, ovatko valitut ionit sopivia, vai pitäisikö joitain ioneja lisätä tai poistaa. DeCarlo et al. (2006) ovat esittäneet esimerkin, jossa m/z -luvulle 81 on sovitettu ionit HSO_3^+ , $\text{C}_5\text{H}_5\text{O}^+$ ja C_6H_9^+ . Näiden ionien kokonaissovite vastaa mittausdataa hyvin, joten voidaan päätellä näytteestä löytyvän näitä ioneja (DeCarlo et al. 2006).

Kun kaikki ionit on saatu valittua, tehdään korjaus m/z -luvulla 29 tapahtuvaan virheeseen. Typen isotooppi NN^{15+} aiheuttaa suuren signaalin, mutta samalla m/z -luvulla sijaitsee myös ioni CHO^+ . Jotta saadaan tarkennettua, mikä osa signaalista on peräisin mistäkin, PIKA:ssa suoritetaan j15NN-korjaus. Korjaus antaa kertoimen, jolla kaasuista tulevaa signaalia tulee kertoa oikean pitoisuuden mittaamiseksi. (Sueper 2023) j15NN-korjauksen jälkeen ohjelmaan kirjataan kalibroitimittauksista saatu relatiivinen ionisaatiotehokkuus (RIE) (Onasch et al. 2012).

Viimeisenä suoritetaan CO_2 -korjaus. AMS mittaa CO_2 -dataa samasta linjasta kuin muutakin dataa. Tämä CO_2 -signaali voidaan vähentää mittausdatasta, jotta saadaan oikea CO_2 -pitoisuus selville. Korjausten jälkeen lasketaan H/C ja O/C suhteet, joiden laskemisen ovat esitelleet Aiken et al. (2007). Laskentaa ovat parantaneet myös Canagaratna et al. (2015). Viimeisenä parannetaan vielä massan mittauksen tarkkuutta kemiallisesta koostumuksesta riippuen. Tähän Middlebrook et al. (2012) ovat kehittäneet laskennallisia

| Lyhenne | Koko nimi | Sisältö |
|---------|-------------|--|
| Org | Orgaaninen | $C_x, C_xH_y, C_xH_yO_z, C_xH_yN_z, C_xH_yO_zN_\alpha$ |
| SO4 | Sulfaatit | S_xO_y |
| NO3 | Nitraatit | N_xO_y |
| NH4 | Ammonium | N_xH_y |
| Chl | Kloori | Cl_x |
| RBC | Musta hiili | C_x |

Taulukko 4.1. Ionien luokittelu. Alaindeksit x, y, z ja α kertovat, että atomia on yhdisteessä 1 tai enemmän.

menetelmiä.

Kaikkien näiden vaiheiden jälkeen tarkastellaan saatuja tuloksia ja mittausdatasta poistetaan pisteitä, jotka vaikuttavat ongelmallisilta. Esimerkiksi j15NN-korjausta joutuu joskus tarkastelemaan uudestaan tai CO₂-korjauksessa voi olla jotain pielessä. Myös positiivisen matriisin tekijöihin jaon aikana voi huomata, että jotkin pisteet ovat huonoja, jolloin ne joudutaan poistamaan.

PIKA luokittelee ioneja tiettyihin luokkiin datankäsittelyn helpottamiseksi. Nämä luokat on esitetty taulukossa 4.1. Jokainen luokka muodostuu monesta eri ionista ja useat myös hieman erilaisista ioneista.

4.2 Positiivisen matriisin tekijöihin jako (PMF)

Positiivisen matriisin tekijöihin jako (PMF) on työkalu, jota voidaan käyttää aerosolimassaspektrometrin datan luokitteluun sen alkuperän perusteella (Ulbrich et al. 2009). Tätä työkalua voidaan soveltaa myös muiden mittalaitteiden dataan, mutta tämän työn keskipisteenä on PMF:n soveltaminen aerosolimassaspektrometrillä kerättyyn orgaanisten yhdisteiden dataan.

PMF:n käyttö aerosolimassaspektrometrin datan analysoinnissa on yleistynyt viime vuosina huomattavasti, ja siitä on koko ajan tulossa tärkeämpi työkalu. Esimerkiksi Saarikoski et al. (2021) ovat tutkineet mustan hiilen lähteitä Helsingissä kahdella erilaisella alueella. Myös Marjanen et al. (2022) ovat hyödyntäneet PMF:ää kaasumoottorin päästöjen analyysin apuvälineenä.

Positiivisen matriisin tekijöihin jaon ovat esitelleet ensimmäisenä Paatero ja Tapper (1994). Ensimmäisen julkaisun jälkeen kuitenkin menetelmät ovat edenneet huomattavasti. Paatero (1997) on kehittänyt aikaisemmin julkaisemaansa menetelmää ja avaa tarkemmin matemaattista taustaa PMF:n takana.

Määritellään jäännösmatriisi \mathbf{E} mittapistematriisiin \mathbf{X}_{ij} ja mallimatriisin \mathbf{Y}_{ij} muuttujamatrii-

sien \mathbf{G} ja \mathbf{F} funktiona

$$\mathbf{E}_{ij} = \mathbf{X}_{ij} - \mathbf{Y}_{ij} = \mathbf{X}_{ij} - \sum_{h=1}^p \mathbf{G}_{ih} \mathbf{F}_{hj} \quad (i = 1, \dots, m, j = 1, \dots, n), \quad (4.2)$$

matriisit \mathbf{G} ja \mathbf{F} ovat vasen ja oikea tekijämatriisi, jotka ratkaistaan. (Paatero 1997) Määritellään kohdefunktio Q , jota minimoidaan, tekijöiden \mathbf{G} ja \mathbf{F} funktiona siten, että

$$Q(\mathbf{E}) = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{\mathbf{E}_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2, \quad (4.3)$$

jossa σ_{ij} ovat keskihajontoja mitatuista arvoista \mathbf{X}_{ij} . (Paatero 1997)

Positiivisen matriisin tekijöihin jaoksi kutsutaan sitä, kun minimoidaan $Q(\mathbf{E})$ suhteessa \mathbf{G} :hen ja \mathbf{F} :ään siten, että jotkin tai kaikki osat \mathbf{G} :stä ja \mathbf{F} :stä on rajoitettu ei-negatiivisiin arvoihin (Paatero 1997). Tässä analyysissä on käytetty tätä mallia kahdessa ulottuvuudessa, jolloin kyseessä on PMF2-algoritmi. Työssä käytetyn algoritmin on tehnyt P. Paatero. Tätä mallia voitaisiin soveltaa myös kolmessa ulottuvuudessa, jolloin kyseessä olisi vastaavasti PMF3-algoritmi (Paatero 1997).

Työssä käytettyä PMF2-algoritmia hyödynnettiin Igor Pro alustalle rakennetussa PMF:n arviointi työkalussa (PET), jonka ovat kehittäneet Ulbrich et al. (2009). Tämä työkalu auttaa tekemään analyysin vaiheita nopeammin ja erityisesti työkalut oikean ratkaisun valitsemiseen ovat helposti saatavilla.

4.2.1 Ratkaisujen moniselitteisyys ja valitseminen

PMF:n ratkaisut eivät ole välttämättä uniikkeja. Identtisen lopputuloksen antavia lineaarimuunnoksia eli rotaatioita tekijöiden aikasarjoista ja massaspektreistä voi löytyä siten, että

$$\mathbf{GF} = \mathbf{GTT}^{-1}\mathbf{F}, \quad (4.4)$$

jossa \mathbf{T} on muunnosmatriisi ja \mathbf{T}^{-1} on sen käänteismatriisi. Loputon määrä rotaatioita, jotka toteuttavat ei-negatiivisuuden rajoitteen voi olla olemassa. (Ulbrich et al. 2009)

Näiden rotaatioiden tarkastelun työkaluna on FPEAK-parametri. FPEAK:n avulla tarkastellaan ratkaisuja, joiden Q -arvo on hieman suurempi kuin algoritmin ratkaisema pienin Q -arvo. (Ulbrich et al. 2009)

PMF-ratkaisuiden epätarkkuuden tarkastelun apuna on myös SEED. Se tarkoittaa, että PMF-algoritmille annetaan monia eri alkuarvauksia, joista se aloittaa laskennan. (Ulbrich

et al. 2009)

PET-ohjelmassa käytetään automaattisesti SEED-työkalua. PET laskee myös FPEAK arvoja, joten rotaatioiden tarkastelu on helppoa. PET-ohjelmaan voidaan asettaa halutut FPEAK-arvot, jotka lasketaan. Nämä arvot ovat tyypillisesti välillä $[-1, 1]$.

Tekijöiden p , lukumäärän valitseminen on monimutkainen prosessi. Siihen on apuna PET-työkalussa kaavio, joka laskee Q/Q_{exp} arvon, jossa Q_{exp} on odotettu Q -arvo (Ulbrich et al. 2009). Ratkaisun valitsemisessa pyritään siihen, että $Q/Q_{exp} \approx 1$. Tämä ei kuitenkaan ole absoluuttinen ratkaisun hyvyyden mittari. Kun tekijöitä lisätään, Q -arvon odotetaan laskevan. Täytyy kuitenkin huomioida, että tekijöillä on oltava fysikaalinen merkitys, joka tekijöitä lisätessä häviää. (Ulbrich et al. 2009) Kun Q -arvo laskee paljon tekijän lisäyksellä, voidaan olettaa, että tekijä on todellinen. Valitessa tekijöiden määrää datankäsittelijän tehtävänä on määrittää, milloin tekijöiden lisäämisellä ei ole enää fysikaalisia perusteita.

Tässä analyysissä on käytetty data-matriisina orgaanisten yhdisteiden aikasarjoja, jotka on kuvailtu alaluvussa 4.1. PIKA-ohjelmasta voidaan suoraan laskea virhematriisi, jonka virhe lasketaan

$$\Delta(It_s) = \alpha \sqrt{It_s} \therefore \Delta I = \alpha \frac{\sqrt{I}}{\sqrt{t_s}}, \quad (4.5)$$

jossa I on signaali, t_s on aika, joka on käytetty tietyn m/z -kanavan mittaukseen ja α on tekijä, joka ottaa huomioon, että yksittäisen ionin signaali ei ole vakio, vaan se noudattaa Gaussista jakaumaa. (Allan et al. 2003) Nämä kaksi matriisia ovat PET-ohjelman lähtökohdat, joista PMF-analyysi aloitetaan.

4.2.2 Datan analysointi PET-työkalulla

Kun PET-ohjelmaan on syötetty orgaaninen matriisi ja sen virhematriisi, jokaiselle ionille annetaan minimivirhe, joka vastaa yhden ionin signaalia (Ulbrich et al. 2009). Minimivirheen laskemisen jälkeen vähennetään niiden ionien painoarvoa, jonka signaali-kohinasuhde (SNR) on 0,2:n ja 2:n välissä, sekä poistetaan ne ionit, joiden SNR-suhde on alle 0,2 (Paatero ja Hopke 2003).

Allan et al. (2004) ovat esitelleet taulukon, josta nähdään, kuinka mitatut signaalit muuttetaan ioneiksi. Tämän systeemin takia tiettyjen ionien signaaleja joudutaan vähentämään. m/z -luvun 44 signaali toistuu m/z -luvuilla 16,17 ja 18, jonka takia näiden m/z -lukujen signaalien painoarvoa kuuluu vähentää (Ulbrich et al. 2009). Tämäkin onnistuu automaattisesti PET-ohjelmassa.

Kun nämä korjaukset on tehty, käyttäjän täytyy valita, kuinka moneen tekijään asti ohjel-

man kuuluu suorittaa PMF-analyysi. Ensimmäisen kerran, kun analyysiä tehdään, on tyyppillistä laskea korkea määrä tekijöitä siten, että käytetään monia alkuarvauksia (Zhang et al. 2011). Kun tekijöitä on laskettu korkea lukumäärä, käyttäjän tulee tämän jälkeen päättää, montako tekijää datasta löytyy. Tähän on Q/Q_{exp} -arvojen tarkastelun lisäksi olemassa tietokanta (Ulbrich et al. 2009; Ulbrich et al. 2023), joka sisältää m/z -spektrejä tunnetuista tekijöistä, joita on aikaisemmissa tieteellisissä julkaisuissa tutkittu. Analysoija voi vertailla PMF analyysistä saamiaan spektrejä tietokannasta löytyviin spektreihin ja tulkita, onko niillä jokin fysikaalinen merkitys.

Joskus analyysi voi antaa tekijöitä, jotka koostuvat vain yhdestä tai kahdesta m/z -luvusta, jolloin niillä ei ole fysikaalista perustaa. Tällöin niiden virhematriisin virhettä on lisättävä, jolloin PMF-algoritmi painottaa niitä vähemmän. Tällainen virheiden lisääminen tuo analyysiin subjektiivisuutta, joten tulosten kanssa tulisi aina ilmoittaa, mitä muunnoksia mitausdatalle on tehty ja miksi (Ulbrich et al. 2009).

Kun tekijöiden määrä on päätetty ja ei-todelliset tekijät on poistettu, vuorossa on rotaatioiden tarkastelu. Tähän on työkaluna FPEAK-parametri, joka on selitetty alaluvussa 4.2.1. PET-ohjelma laskee automaattisesti FPEAK-arvot $[-1,0;-0,8;...0,8;1,0]$. Kun FPEAK-arvot on laskettu, niitä tulee tarkastella kuten Ulbrich et al. (2009) ovat kuvailleet.

Monen tekijän olemassaolon perusteena voi olla m/z -jakauman lisäksi muista laitteista tai AMS:sta mitattu aikasarja jotain tiettyä yhdistettä, joka liittyy vahvasti tietyn tyyppiseen päästöön (Ulbrich et al. 2009). Tässä analyysissä kuitenkin määritetään tekijöiden alkuperä vain m/z -jakaumien tietokannan avulla (Ulbrich et al. 2009; Ulbrich et al. 2023).

PMF-analyysia tehdessä usein huomataan, että mitausdatassa on joitakin pisteitä, jotka eivät ole syystä tai toisesta hyviä. Tällöin niitä voidaan joutua poistamaan, jotta analyysi saadaan vietyä loppuun siten, että näiden virheellisten pisteiden signaali ei vaikuta lopputulokseen.

5. TULOKSET

Tässä kappaleessa esitellään kandidaatintyössä analysoitu mittausdata ja pohditaan, mitä johtopäätöksiä tutkimuksesta voidaan tehdä.

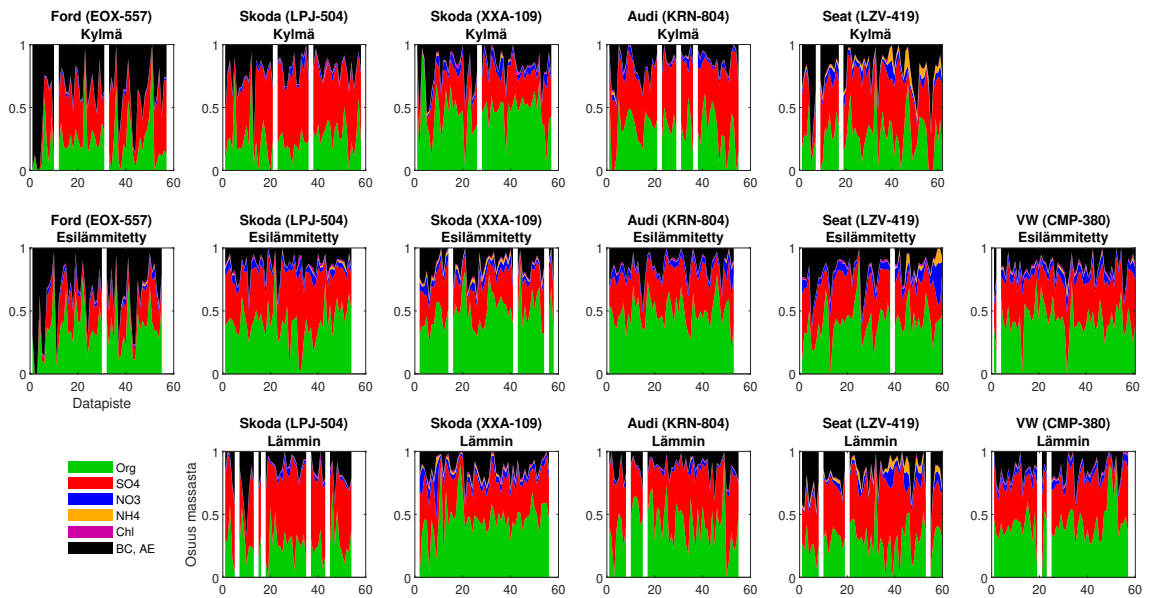
5.1 Koostumus

Mittauksista saadulle datalle on tehty alaluvussa 4.1 luokitellut välivaiheet. Datasta on tämän jälkeen poimittu aikaväli, joka vastaa jokaisella autolla ajettua pätkää. Tämän jälkeen taulukossa 4.1 luokitellut yhdisteet on normalisoitu ja niille on piirretty aikasarjat samaan kuvaajaan korvaten AMS:n mittaama musta hiili etalometrin mittaamalla mustalla hiilellä.

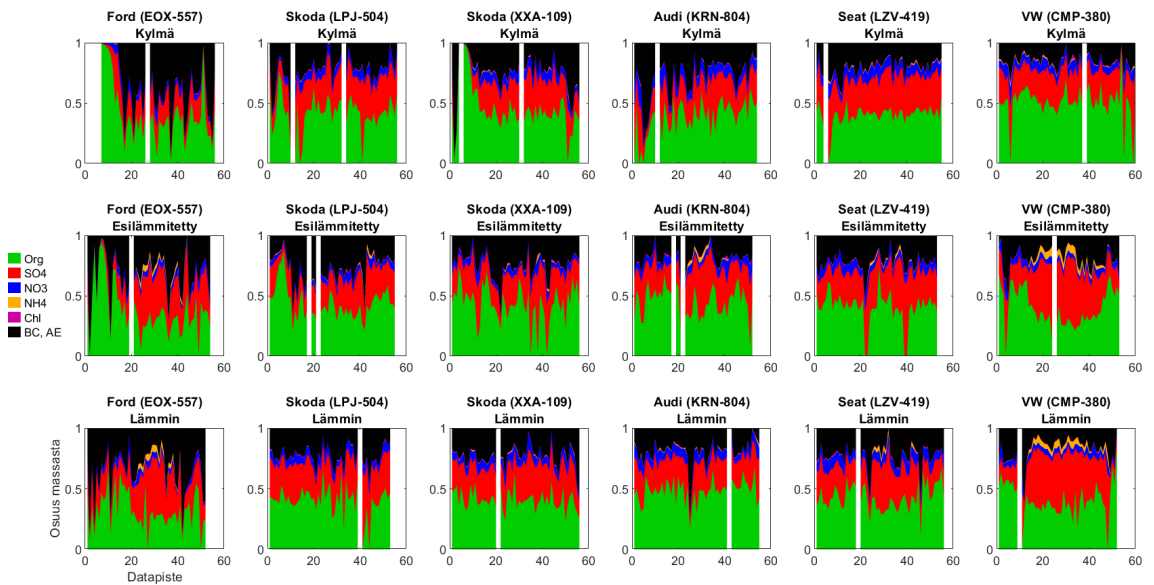
Kuvassa 5.1 on esitetty aikasarjat mittauksille, joissa on mitattu primääristä päästöä. Kuvassa 5.2 on taas esitetty vastaavat aikasarjat mittapisteille, jolloin TSAR on ollut päällä ja on mitattu SOA:a. AMS:n ja etalometrin mittausdatat on myös aikakorjattu, koska näytelinjat laitteille olivat eripituiset. Kun näytettä mitattiin TSAR:n läpi, laimennuksesta johtuva kerroin otettiin huomioon tuloksissa. Kuvissa 5.1, 5.2, 5.6 ja 5.7 x-akselina on datapisteiden määrä. Näitä pisteitä on tallennettu 23 sekunnin välein.

Sekä kuvasta 5.1 että kuvasta 5.2 havaitaan, että suurin osa näytteestä koostuu orgaanisista yhdisteistä, mustasta hiilestä sekä sulfaateista. Sulfaattien määrä on yllättävän suuri, mutta se voi johtua taustasta. Kun verrataan sekundääristä päästöä primääriseen, voidaan odottaa orgaanisen massan kasvavan. Tämä kasvu on kohtalaisen pientä ja voi olla mahdollista, että jahtausmittauksessa ei olla onnistuttu mittaamaan haluttua pakokaasua tarpeeksi hyvin eli suuri osa näytteestä voi olla peräisin taustasta.

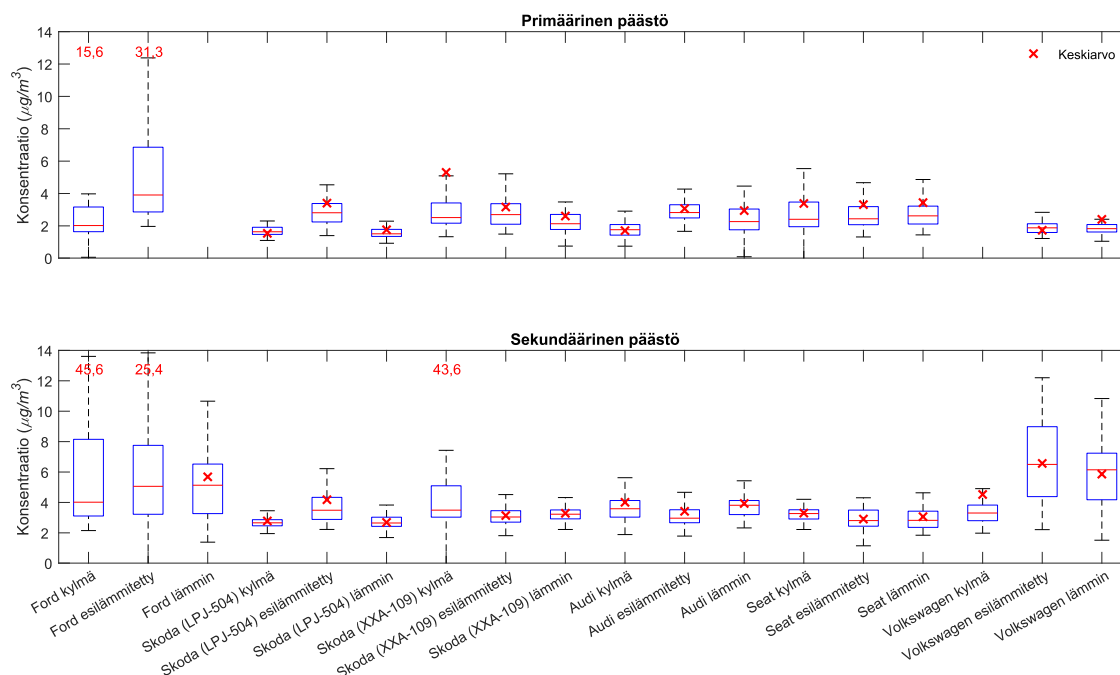
Kemiallisen koostumuksen lisäksi AMS:ia voidaan soveltaa näytteen massan määrittämiseen. Kuvassa 5.3 on esitetty jokaisesta mittauspisteestä mediaanimassa tilavuusyksikössä vaihteluvälineen sekä keskiarvot ajon aikana mitatusta massasta. Tästä kuvasta huomataan, että esilämmitetyn auton jahtausmittauksen mediaanipäästö on yleensä suurempi kuin kylmän tai lämpimän moottorin päästö. Voidaan siis päätellä, että ajoneuvon esilämmitys lisää pienhiukkaspäästöjä. Tämä oli havaittavissa sekä primäärisestä, että sekundäärisestä päästöstä. Korkeat keskiarvot joissakin mittauspisteissä kertovat siitä, että mittauskierroksen aikana on havaittu paljon hiukkasmassa lyhyenä aikana, sillä mediaani jää kuitenkin kohtalaiselle tasolle.



Kuva 5.1. Aikasarjat AMS:n mittaamasta datasta ilman TSAR:ia. Musta hiili on korvattu etalometrin mittaamalla arvolla. Kuvissa näkyvät valkoiset pystypalkit ovat jonkinlaisia mittausvirheitä, jolloin dataa ei ole saatu kerättyä. Kaksi mittauspistettä myös puuttuu, koska mittaukset eivät olleet onnistuneet. X-akselina on datapisteiden lukumäärä, yhden datapisteen pituus on 23 s.



Kuva 5.2. Aikasarjat AMS:n mittaamasta datasta, kun TSAR on ollut päällä. TSAR:n laimennus on huomioitu tuloksissa.



Kuva 5.3. Pitoisuudet ilmaistuna jokaiselle autolle, joka on mitattu. Kuvassa punainen viiva laatikon keskellä on mediaani kaikista mittauspisteistä. Laatikon reunojen rajat ovat 25 % ja 75 % eli 50 % kaikista pisteistä on näiden rajojen sisällä. Suurimmille rajoille vastaavat arvot ovat 10 % ja 90 %. Kuvaan on myös laskettu jokaisen mittauksen keskiarvo ja merkitty se punaisella rastilla. Jos mittauksen keskiarvo ei ole mahtunut kuvaan, on se kirjoitettu numeerisesti punaisella mittauksen yläpuolelle. Sekundäärinen päästö on laimennuskorjattu TSAR:n laimennusten johdosta.

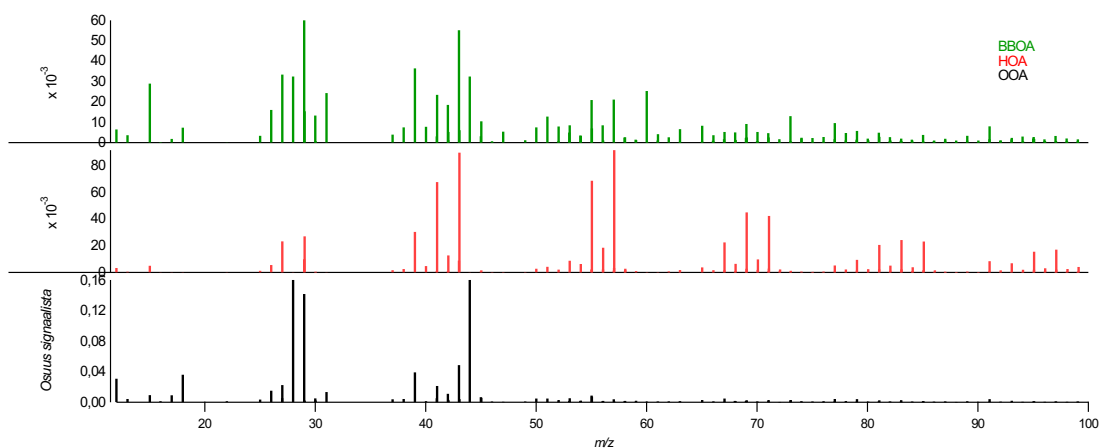
Primäärisen ja sekundäärisen päästön massoja verrattaessa huomataan, että sekundäärinen päästö tuottaa keskimäärin 70 % enemmän hiukkasmassaa. Tulos vastaa odotuksia ja osoittaa, että SOA:n mittaaminen on myös tärkeä osa aerosolitutkimusta.

Saarikoski et al. (2023) ovat mitanneet liikenteen päästöä ja tulokset ovat koostumuksen kannalta samankaltaiset kuin kuvissa 5.1 ja 5.2. Pitoisuus on myös samaa suuruusluokkaa kuin kuvassa 5.3.

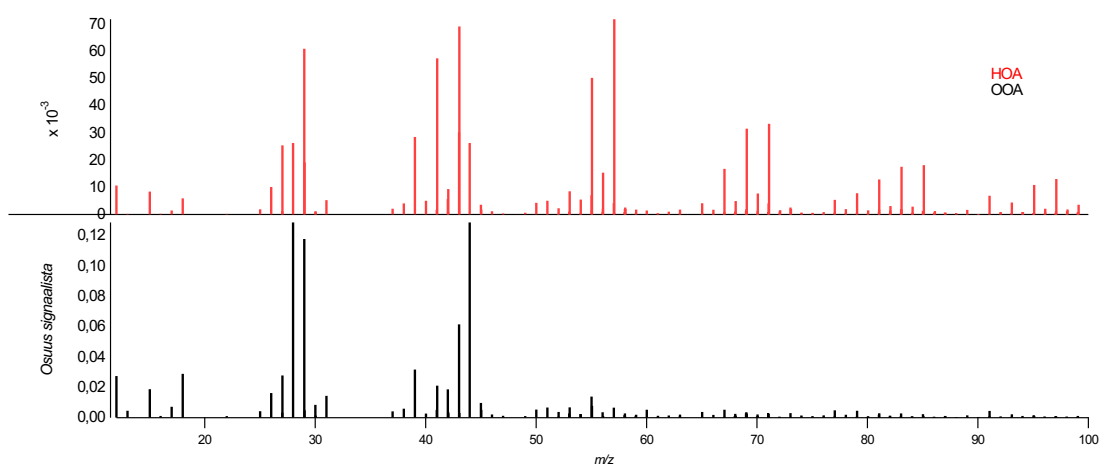
5.2 Orgaanisen aerosolin luokittelu

PMF-analyysi tehtiin erikseen kahdelle eri tilanteelle, TSAR:n ollessa päällä tai pois päältä. Analyysi tehtiin alaluvussa 5.1 esitetylle orgaaniselle aikasarjalle. Näiden analyysien perusteella tunnistetut orgaanisen aerosolin m/z -jakaumat ovat esitetty kuvissa 5.4 ja 5.5.

Analyysi seurasi alaluvussa 4.2.2 esiteltyjä menetelmiä. Huomioitavaa analyysista on, että molemmissa tilanteissa jouduttiin manuaalisesti lisäämään m/z -luvun 44 virhettä. Primääristä päästöä tarkasteltaessa tätä virhettä ei jouduttu korottamaan paljoa, mutta sekundäärisen datan analyysi vaati korkeaa virheen kasvattamista m/z -luvuilla 44



Kuva 5.4. Tekijöiden m/z -jakaumat primääriselle päästölle



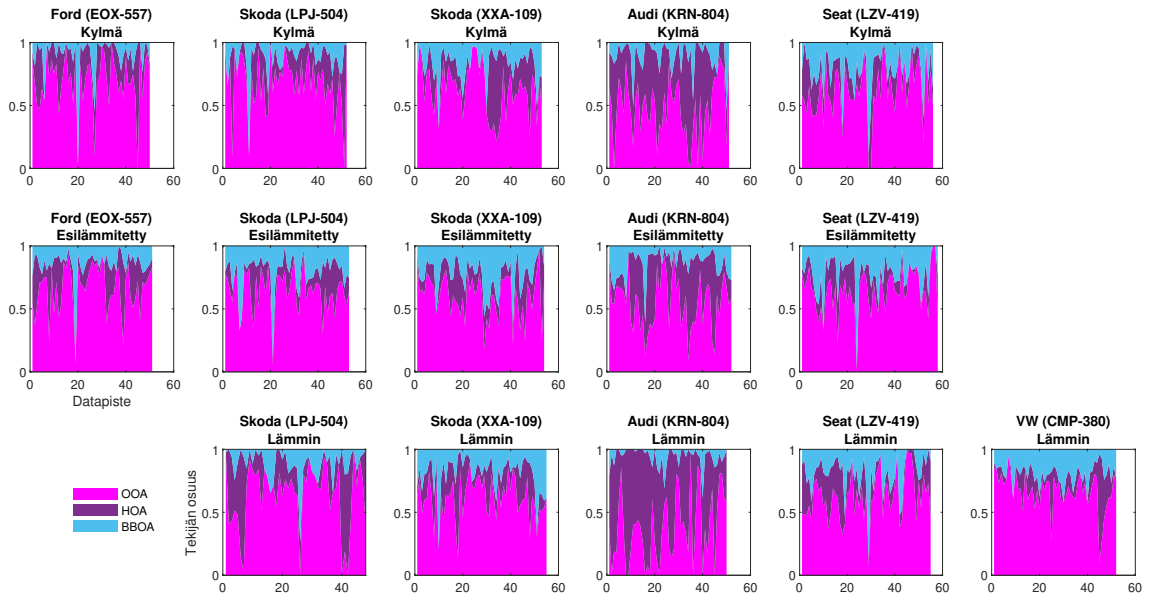
Kuva 5.5. Tekijöiden m/z -jakaumat sekundääriselle päästölle

ja 28. Molemmissa analyyseissä jouduttiin myös hylkäämään joitakin mittapisteitä PET-ohjelmassa havaittujen ongelmien takia.

Molemmissa tapauksissa tekijät OOA ja HOA löydettiin, jonka lisäksi primääripäästön PMF-analysistä löytyi biomassan polttoon liittyvä tekijä. OOA-tekijöissä löytyy hallitsevat piikit m/z -luvilta 43 ja 44. Zhang et al. (2011) ovat maininneet näiden olevan OOA:n tunnistamisen kannalta tärkeitä piikkejä. m/z -spektrejä on myös verrattu AMS-spektrien tietokannasta (Ulbrich et al. 2009; Ulbrich et al. 2023) löytyviin tutkimuksiin ja samankaltaisuuksia on nähtävillä huomattavasti. Myös Ulbrich et al. (2009) ja Saarikoski et al. (2023) ovat julkaisseet PMF-analysin tuloksia, joissa OOA-tekijä on samankaltainen.

HOA-tekijä voidaan tunnistaa sen signaalista suurien hiilivetyjen kohdalla (Zhang et al. 2011). Myös Ulbrich et al. (2009) ja Saarikoski et al. (2023) ovat löytäneet vastaavanlaisen tekijän. HOA- ja OOA-tekijät ovat samankaltaisia molemmissa tapauksissa, TSAR päällä tai pois päältä, joten ne myöskin tukevat toisiaan.

BBOA-tekijän tunnistaminen tehdään korkean signaalin m/z -lukujen 60 ja 73 avulla (Zhang et al. 2011). Myös AMS-spektrien tietokannasta (Ulbrich et al. 2009; Ulbrich et al. 2023)



Kuva 5.6. PMF:n avulla ratkaistujen tekijöiden aikasarja mittauksen aikana normalisoituna. Näyte on primääripäästöstä.

löytyy samankaltaisia spektrejä, joten tekijöiden tunnistaminen on helppoa.

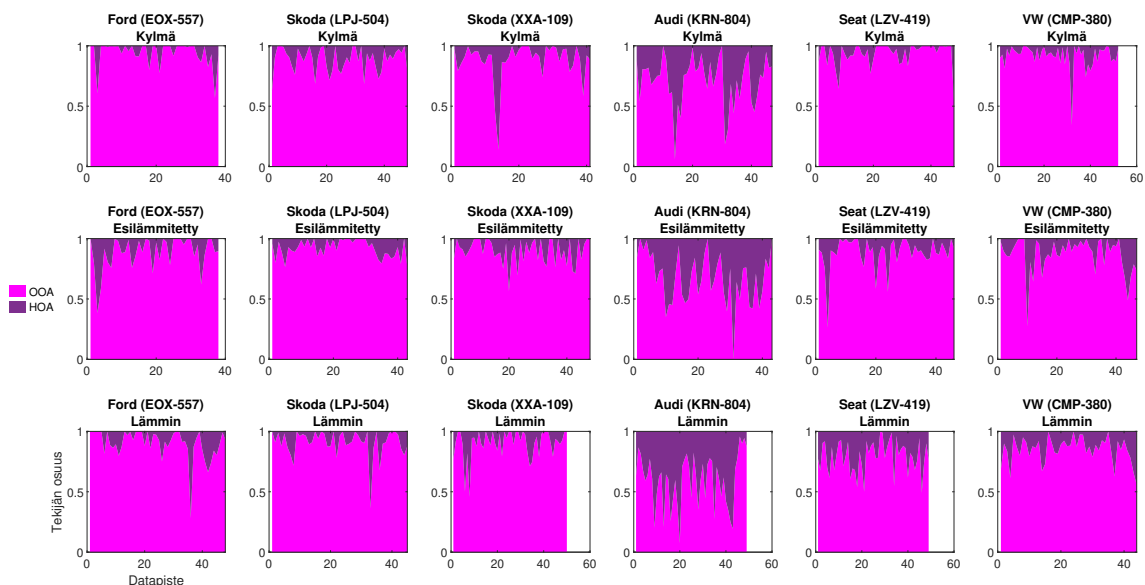
Primäärisen päästön PMF-analyysissä on päädytty kolmen tekijän ratkaisuun. Neljännen tekijän lisääminen jakaa OOA:n kahteen alaluokkaan. Tämän kandidaatintyön kannalta ei kuitenkaan ole tärkeää määrittää erilaisia alaluokkia OOA:lle, joten lopullisessa analyysissä tekijöiden määrä on 3. Jos tekijöitä loisi lisää, niiden tulkitseminen vaatisi myös muuta aineistoa, mutta tässä kandidaatintyössä keskitytään vain m/z -jakaumien tulkitsemiseen.

Sekundäärisen päästön PMF-analyysissä on päädytty kahden tekijän ratkaisuun. BBOA-tekijää ei löytynyt, ja on mahdollista, että esimerkiksi TSAR:ssa tapahtuvat reaktiot tuhoavat juurikin BBOA:lle ominaiset indikaattorit. Tekijöiden lisääminen kahta suuremmaksi loi epäfysikaalisia tuloksia, joten lopputulos on vain kahden tekijän ratkaisu. OOA ja HOA antavat kuitenkin hyvän pohjan analyysille.

Tekijöiden lisäksi tarkasteltiin erilaisia FPEAK-arvoja ja sille päädyttiin antamaan arvoksi nolla. Ratkaisun laskennassa on käytetty monia eri alkuarvauksia eli SEED:jä, kuten alaluvussa 4.2.1 on kuvailtu.

Kuvissa 5.6 ja 5.7 on piirretty samanlaiset normalisoidut aikasarjat PMF-analyysissä lasketuille tekijöille kuin koostumukselle piirrettiin alaluvussa 5.1.

Kuvista 5.6 ja 5.7 havaitaan, että suurin osa mitatusta massasta on peräisin oksidoituneista orgaanisista aerosoleista (OOA). Molemmissa kuvissa on myös pieni osa HOA:ta. Kuten alaluvussa 2.1 on mainittu, HOA on yleensä peräisin liikenteen päästöstä. Saarikoski et al. (2023) ovat saaneet PMF-analyysistä tulokseksi, että suurin osa päästöstä on



Kuva 5.7. PMF:n avulla ratkaistujen tekijöiden aikasarja mittauksen aikana normalisoituna. Näyte on sekundääripäästöstä.

OOA:ta ja n. 20 % on taas HOA:ta. Tämän kandidaatintyön PMF-analyysin tulokset ovat siis hyvin samankaltaisia. Kuvassa 5.6 havaitaan myös biomassan poltosta syntyneiden orgaanisten aerosolien tekijä.

Näiden tulosten perusteella voidaan sanoa, että suurin osa signaalista on peräisin OOA:sta, joka voidaan käytännössä sanoa taustapitoisuudeksi yhdessä BBOA:n kanssa. BBOA-piikkejä esiintyy tietyissä pisteissä todella vahvoina, joten voidaan olettaa, että tietyllä alueella tapahtuu paljon biomassan polttoa. Mittaajien havainnot vastaavat myös tätä päätelmää, sillä mittauspäivät olivat usein kylmiä ja ajetun reitin varrella oli omakotitaloja, joissa on mahdollisesti lämmitetty takkaa. HOA:n osuus tekijöistä on kaikilla muilla autoilla kohtalaisen pieni paitsi Audilla. Sekä primääristä että sekundääristä päästöä mitatessa PMF-analyysin perusteella Audin päästöstä huomattava osa oli HOA:a. Audi oli mittauksissa käytetyistä autoista vanhin ja siinä oli eniten ajokilometrejä sekä suurin moottorin tilavuus, joten on oletettavaa, että sen päästö on myös suurin. Tämä voisi myös indikoida, että kyseisen auton jälkikäsitely ei ole toimiva ja hiukkaset eivät suodatu toivotulla tavalla.

6. YHTEENVETO

Työn tavoitteena oli hyödyntää aerosolimassaspektrometriaa modernien ajoneuvojen jahtaustmittauksissa. Tavoitteeseen päästiin, jonka voi nähdä kuvista 5.1, 5.2 ja 5.3. Näiden kuvien tulokset ovat verrattavissa muihin tieteellisiin tutkimuksiin. Tärkeänä havaintona näistä kuvista on, että jahtaustmittauksessa mitataan myös taustaa, eikä näyte ole pelkkää pakokaasua, jota se olisi jos mitattaisiin esimerkiksi paikalla olevaa autoa.

Toinen tavoite oli hyödyntää PMF-analyysiä orgaanisen aerosolin luokittelussa. Kuvissa 5.4 ja 5.5 esitetyt m/z -jakaumat vastaavat kirjallisuudesta löytyviä tuloksia ja niistä piirretyt aikasarjat ovat oletetun näköisiä. Voidaan siis sanoa PMF-analyysin onnistuneen. Kuvista 5.6 ja 5.7 tärkeänä huomiona on myös, että taustaosuus on erittäin suuri. Taustan suuruuden takia PMF on myös erittäin tärkeä menetelmä liikennepäästön erottelussa.

Kolmas tärkeä tavoite oli vertailla sekundääristä ja primääristä päästöä. Kaikkien luvussa 5 esitettyjen kuvien vertailut ovat järkeviä ja kuvassa 5.3 huomataan sekundäärisen kokonaispäästön olevan suurempi kuin primäärisen, kuten oletettua. Kuvasta 5.3 tärkeä huomio on myös, että esilämmitetyn auton päästö on monessa mittauksessa suurempi kuin kylmän tai lämpimän auton päästö. Myös luvussa 3 esitettyjen tutkimusten mukaan lisälämmittimien päästöt ovat merkittäviä. Kuvan 5.3 tulos tukee sitä väitettä.

Työn tavoitteena oli myös arvioida siinä käytettyjen menetelmien toimivuutta päästömittauksessa. Aerosolimassaspektrometrasta saatu koostumustieto on tärkeää päästön ymmärtämisen kannalta, ja sitä on saatu tässä työssä hyödynnettyä hyvin. Ainoa haaste jahtaustmittauksessa AMS:n kanssa on suuri taustapitoisuus, mutta kuten tuloksista huomataan, tämän päästön erottamisessa PMF-analyysi on toimiva työkalu.

Tulevaisuudessa tärkeää saman alan tutkimusta olisi lisälämmittimille ominaisen m/z -jakauman määrittäminen ja sen erottaminen mittausdatasta PMF-analyysin avulla. Jos tämä saataisiin tehtyä, voitaisiin mitata, kuinka suuri vaikutus lisälämmittimillä on ilmanlaatuun. Tämä vaatisi kuitenkin uusia mittauksia ja lisää analyysiä.

LÄHTEET

- Aiken, A. C., DeCarlo, P. F. ja Jimenez, J. L. (2007). Elemental Analysis of Organic Species with Electron Ionization High-Resolution Mass Spectrometry. *Analytical chemistry (Washington)* 79.21, s. 8350–8358.
- Allan, J. D., Delia, A. E., Coe, H., Bower, K. N., Alfarra, M., Jimenez, J. L., Middlebrook, A. M., Drewnick, F., Onasch, T. B., Canagaratna, M. R., Jayne, J. T. ja Worsnop, D. R. (2004). A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data. *Journal of aerosol science* 35.7, s. 909–922.
- Allan, J. D., Jimenez, J. L., Williams, P. I., Alfarra, M. R., Bower, K. N., Jayne, J. T., Coe, H. ja Worsnop, D. R. (2003). Quantitative sampling using an Aerodyne aerosol mass spectrometer 1. Techniques of data interpretation and error analysis. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 108.D3.
- Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Kroll, J. H., Chen, Q., Kessler, S. H., Massoli, P., Hildebrandt Ruiz, L., Fortner, E., Williams, L. R., Wilson, K. R., Surratt, J. D., Donahue, N. M., Jayne, J. T. ja Worsnop, D. R. (2015). Elemental ratio measurements of organic compounds using aerosol mass spectrometry: characterization, improved calibration, and implications. *Atmospheric chemistry and physics* 15.1, s. 253–272.
- Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., Ghertner, D. A., Herndon, S., Shi, Q., Jimenez, J. L., Silva, P. J., Williams, P., Lanni, T., Drewnick, F., Demerjian, K. L., Kolb, C. E. ja Worsnop, D. R. (2004). Chase Studies of Particulate Emissions from in-use New York City Vehicles. *Aerosol science and technology* 38.6, s. 555–573.
- Chowdhury, S., Pozzer, A., Haines, A., Klingmüller, K., Münzel, T., Paasonen, P., Sharma, A., Venkataraman, C. ja Lelieveld, J. (2022). Global health burden of ambient PM_{2.5} and the contribution of anthropogenic black carbon and organic aerosols. *Environment international* 159, s. 107020–107020.
- DeCarlo, P. F., Kimmel, J. R., Trimborn, A., Northway, M. J., Jayne, J. T., Aiken, A. C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K. S., Worsnop, D. R. ja Jimenez, J. L. (2006). Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer. *Analytical chemistry (Washington)* 78.24, s. 8281–8289.
- Drinovec, L., Močnik, G., Zotter, P., Prévôt, A. S. H., Ruckstuhl, C., Coz, E., Rupakheti, M., Sciare, J., Müller, T., Wiedensohler, A. ja Hansen, A. D. A. (2015). The "dual-spot" Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation. *Atmospheric measurement techniques* 8.5, s. 1965–1979.

- Fan, W., Chen, T., Zhu, Z., Zhang, H., Qiu, Y. ja Yin, D. (2022). A review of secondary organic aerosols formation focusing on organosulfates and organic nitrates. *Journal of hazardous materials* 430, s. 128406–128406.
- Forster, P., Storelvmo, T., Armour, K., Collins, W., Dufresne, J.-L., Frame, D., Lunt, D., Mauritsen, T., Palmer, M., Watanabe, M. et al. (2021). The Earth's energy budget, climate feedbacks, and climate sensitivity.
- Järvinen, A., Aitomaa, M., Rostedt, A., Keskinen, J. ja Yli-Ojanperä, J. (2014). Calibration of the new electrical low pressure impactor (ELPI+). *Journal of aerosol science* 69, s. 150–159.
- Järvinen, A., Timonen, H., Karjalainen, P., Bloss, M., Simonen, P., Saarikoski, S., Kuuluvainen, H., Kalliokoski, J., Dal Maso, M., Niemi, J. V., Keskinen, J. ja Rönkkö, T. (2019). Particle emissions of Euro VI, EEV and retrofitted EEV city buses in real traffic. *Environmental pollution (1987)* 250, s. 708–716.
- Jayne, J. T., Leard, D. C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K. A., Kolb, C. E. ja Worsnop, D. R. (2000). Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles. *Aerosol science and technology* 33.1-2, s. 49–70.
- Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Shi, Q., Kolb, C. E., Worsnop, D. R., Yourshaw, I., Seinfeld, J. H., Flagan, R. C., Zhang, X., Smith, K. A., Morris, J. W. ja Davidovits, P. (2003). Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Journal of Geophysical Research* 108.D7, s. 8425–.
- Kanakidou, M., Seinfeld, J. H., Pandis, S. N., Barnes, I., Dentener, F. J., Facchini, M. C., Van Dingenen, R., Ervens, B., Nenes, A., Nielsen, C. J., Swietlicki, E., Putaud, J. P., Balkanski, Y., Fuzzi, S., Horth, J., Moortgat, G. K., Winterhalter, R., Myhre, C. E. L., Tsigaridis, K., Vignati, E., Stephanou, E. G. ja Wilson, J. (2005). Organic aerosol and global climate modelling: a review. *Atmospheric chemistry and physics* 5.4, s. 1053–1123.
- Karjalainen, P., Nikka, M., Olin, M., Martikainen, S., Rostedt, A., Arffman, A. ja Mikkonen, S. (2021). Fuel-Operated Auxiliary Heaters Are a Major Additional Source of Vehicular Particulate Emissions in Cold Regions. *Atmosphere* 12.9, s. 1105–.
- Keskinen, J., Pietarinen, K. ja Lehtimäki, M. (1992). Electrical low pressure impactor. *Journal of aerosol science* 23.4, s. 353–360.
- Kuittinen, N., McCaffery, C., Peng, W., Zimmerman, S., Roth, P., Simonen, P., Karjalainen, P., Keskinen, J., Cocker, D. R., Durbin, T. D., Rönkkö, T., Bahreini, R. ja Karavalakis, G. (2021). Effects of driving conditions on secondary aerosol formation from a GDI vehicle using an oxidation flow reactor. *Environmental pollution (1987)* 282, s. 117069–117069.
- Lelieveld, J., Evans, J. S., Fnais, M., Giannadaki, D. ja Pozzer, A. (2015). The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale. *eng. Nature (London)* 525.7569, s. 367–371.

- Liu, P., Ziemann, P. J., Kittelson, D. B. ja McMurry, P. H. (1995). 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, s. 314–324.
- Marjanen, P., Kuittinen, N., Karjalainen, P., Saarikoski, S., Westerholm, M., Pettinen, R., Aurela, M., Lintusaari, H., Simonen, P., Markkula, L., Kalliokoski, J., Wihersaari, H., Timonen, H. ja Rönkkö, T. (2022). Exhaust emissions from a prototype non-road natural gas engine. eng. *Fuel (Guildford)* 316, s. 123387–.
- Middlebrook, A. M., Bahreini, R., Jimenez, J. L. ja Canagaratna, M. R. (2012). Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data. *Aerosol science and technology* 46.3, s. 258–271.
- Oikarinen, H., Olin, M., Martikainen, S., Leinonen, V., Mikkonen, S. ja Karjalainen, P. (2022). Particle number, mass, and black carbon emissions from fuel-operated auxiliary heaters in real vehicle use. *Atmospheric Environment: X* 16, s. 100189–.
- Onasch, T. B., Trimborn, A., Fortner, E. C., Jayne, J. T., Kok, G. L., Williams, L. R., Davidovits, P. ja Worsnop, D. R. (2012). Soot Particle Aerosol Mass Spectrometer: Development, Validation, and Initial Application. *Aerosol science and technology* 46.7, s. 804–817.
- Paatero, P. (1997). Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemometrics and intelligent laboratory systems* 37.1, s. 23–35.
- Paatero, P. ja Hopke, P. K. (2003). Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Analytica chimica acta* 490.1, s. 277–289.
- Paatero, P. ja Tapper, U. (1994). Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics (London, Ont.)* 5.2, s. 111–126.
- Pirjola, L., Parviainen, H., Hussein, T., Valli, A., Hämeri, K., Aalto, P., Virtanen, A., Keskinen, J., Pakkanen, T., Mäkelä, T. ja Hillamo, R. (2004). “Sniffer”—a novel tool for chasing vehicles and measuring traffic pollutants. *Atmospheric environment (1994)* 38.22, s. 3625–3635.
- Rönkkö, T., Kuuluvainen, H., Karjalainen, P., Keskinen, J., Hillamo, R., Niemi, J. V., Pirjola, L., Timonen, H. J., Saarikoski, S., Saukko, E., Järvinen, A., Silvennoinen, H., Rostedt, A., Olin, M., Yli-Ojanperä, J., Nousiainen, P., Kousa, A. ja Dal Maso, M. (2017). Traffic is a major source of atmospheric nanocluster aerosol. *Proceedings of the National Academy of Sciences - PNAS* 114.29, s. 7549–7554.
- Saarikoski, S., Hellén, H., Praplan, A. P., Schallhart, S., Clusius, P., Niemi, J. V., Kousa, A., Tykkä, T., Kouznetsov, R., Aurela, M., Salo, L., Rönkkö, T., Barreira, L. M. F., Pirjola, L. ja Timonen, H. (2023). Characterization of volatile organic compounds and submicron organic aerosol in a traffic environment. *Atmospheric chemistry and physics* 23.5, s. 2963–2982.

- Saarikoski, S., Niemi, J. V., Aurela, M., Pirjola, L., Kousa, A., Rönkkö, T. ja Timonen, H. (2021). Sources of black carbon at residential and traffic environments obtained by two source apportionment methods. *Atmospheric chemistry and physics* 21.19, s. 14851–14869.
- Schwarz, J. P., Gao, R. S., Fahey, D. W., Thomson, D. S., Watts, L. A., Wilson, J. C., Reeves, J. M., Darbeheshti, M., Baumgardner, D. G., Kok, G. L., Chung, S. H., Schulz, M., Hendricks, J., Lauer, A., Kärcher, B., Slowik, J. G., Rosenlof, K. H., Thompson, T. L., Langford, A. O., Loewenstein, M. ja Aikin, K. C. (2006). Single-particle measurements of midlatitude black carbon and light-scattering aerosols from the boundary layer to the lower stratosphere. *Journal of Geophysical Research* 111.D16, D16207–n/a.
- Seinfeld, J. H. ja Pandis, S. N. (2016). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. 3rd ed. Wiley.
- Simonen, P., Kalliokoski, J., Karjalainen, P., Rönkkö, T., Timonen, H., Saarikoski, S., Aurela, M., Bloss, M., Triantafyllopoulos, G., Kontses, A., Amanatidis, S., Dimaratos, A., Samaras, Z., Keskinen, J., Dal Maso, M. ja Ntziachristos, L. (2019). Characterization of laboratory and real driving emissions of individual Euro 6 light-duty vehicles – Fresh particles and secondary aerosol formation. *Environmental pollution (1987)* 255.Pt 1, s. 113175–113175.
- Simonen, P., Saukko, E., Karjalainen, P., Timonen, H., Bloss, M., Aakko-Saksa, P., Rönkkö, T., Keskinen, J. ja Dal Maso, M. (2017). A new oxidation flow reactor for measuring secondary aerosol formation of rapidly changing emission sources. *Atmospheric measurement techniques* 10.4, s. 1519–1537.
- Stephens, M., Turner, N. ja Sandberg, J. (2003). Particle identification by laser-induced incandescence in a solid-state laser cavity. *Applied Optics* 42.19, s. 3726–3736.
- Sueper, D. (2023). *ToF-AMS Data Analysis Software Webpage*. URL: http://cires1.colorado.edu/jimenez-group/wiki/index.php/ToF-AMS_Analysis_Software.
- Ulbrich, I. M., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Worsnop, D. R. ja Jimenez, J. L. (2009). Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data. *Atmospheric chemistry and physics* 9.9, s. 2891–2918.
- Ulbrich, I. M., Handschy, A., Lechner, M. ja Jimenez, J. L. (2023). *High-Resolution AMS Spectral Database*. URL: <http://cires.colorado.edu/jimenez-group/HRAMSsd/>.
- Zhang, Q., Jimenez, J. L., Canagaratna, M. R., Ulbrich, I. M., Ng, N. L., Worsnop, D. R. ja Sun, Y. (2011). Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review. *Analytical and bioanalytical chemistry* 401.10, s. 3045–3067.