



Pro Gradu
Meteorologia

Aerosolihiukkasten optiset ominaisuudet ja in-situ optinen sulkeuma Hyytiälässä

Krista Luoma

17.2.2017

Ohjaajat: Aki Virkkula
Tuukka Petäjä
Pasi Aalto

Tarkastajat: Tuukka Petäjä
Markku Kulmala

HELSINGIN YLIOPISTO
ILMAKEHÄTIETEIDEN OSASTO
PL 64 (Gustaf Hällströmin katu 2)
00014 Helsingin yliopisto

Tiedekunta — Fakultet — Faculty		Laitos — Institution — Department	
Fysiikan Laitos		Ilmakehätieteiden osasto	
Tekijä — Författare — Author			
Krista Luoma			
Työn nimi — Arbetets titel — Title			
Aerosolihiukkasten optiset ominaisuudet ja in-situ optinen sulkeuma Hyytiälässä			
Oppiaine — Läroämne — Subject			
Meteorologia			
Työn laji — Arbetets art — Level		Aika — Datum — Month and year	Sivumäärä — Sidoantal — Number of pages
Pro Gradu		17.2.2017	66
Tiivistelmä — Referat — Abstract			
<p>Maapallon ilmakehä sisältää mikroskooppisen pieniä aerosolihiukkasia, joilla on vaikutus ihmisten terveyteen sekä maapallon ilmastoon. Aerosolihiukkaset vaikuttavat ilmastoon vuorovaikuttamalla auringon säteilyn kanssa sekä osallistumalla pilvien muodostumisprosessiin. Tässä tutkielmassa keskitytään aerosolihiukkasten optisiin ominaisuuksiin, joilla tarkoitetaan niiden kykyä sirottaa sekä absorboida säteilyä eri aallonpituuksilla. Tutkielmassa käsitellään SMEAR II -asemalla suoritettuja in-situ mittauksia aerosolihiukkasten sironnasta, takaisinsironnasta ja absorptiosta, joita on saatavilla jo vuodesta 2006 alkaen.</p> <p>Mitattujen sironta-, takaisinsironta- sekä absorptiokertoimilla aerosolihiukkasille voidaan määrittää niiden kokojakaamaa ja koostumusta kuvaavia intensiivisiä suureita. Pitkäaikaisten mittausten avulla optisille ominaisuuksille nähtiin trendejä sekä selkeää vuodenaikaisvaihtelua. Vertaamalla optisia mittauksia kokojakauman mittauksiin, aerosolihiukkasille voitiin määrittää kompleksinen taitekerroin, jota käytetään mallinnettaessa Mie-sirontaa ja -absorptiota. Absorptiokertoimen mittauksia verrattiin lisäksi alkuainehiilen mittauksiin, jolloin voitiin määrittää aerosolihiukkasten massa-absorptioala. Massa-absorptioalan avulla voidaan määrittää mustan hiilen pitoisuus absorptiokertoimen mittauksista.</p> <p>SMEAR II -asemalla absorptiokerrointa on mitattu kolmella eri mittalaitteella (etalometri, Particle Soot Absorption Photometer (PSAP) sekä Multi-Angle Absorption Photometer (MAAP)), joita vertailtiin keskenään. Vertaamalla etalometrin sekä MAAPin mittaustuloksia toisiinsa määritettiin etalometrimittauksiin liittyville korjausalgoritmeille suodattimen moninkertaissirontaa kuvaavat parametrit SMEAR II -aseman olosuhteisiin. Tutkielmassa suoritettiin myös optinen sulkeuma ekstinktio-, sironta- sekä absorptiokertoimien mittaustuloksia vertailemalla. Tulosten perusteella ekstinktiota mittaavan Cavity Attenuated Phase Shift -ekstinktiomonitorin (CAPS) sekä sirontaa mittaavan integroivan nefelometrin mittaustarkkuudet eivät riitä mittaamaan aerosolifaasissa olevien hiukkasten absorptiota.</p>			
Avainsanat — Nyckelord — Keywords			
aerosolien optiset ominaisuudet, etalometri, nefelometri, PSAP, CAPS, MAAP, SMEAR II			
Säilytyspaikka — Förvaringsställe — Where deposited			
Muita tietoja — övriga uppgifter — Additional information			

Sisältö

1	Johdanto	1
2	Teoria	3
2.1	Aerosolihiukkasten kokojakauma	3
2.2	Aerosolioptiikka	5
2.2.1	Mie-teoria	11
2.3	Aerosolihiukkasten ilmastovaikutus	12
3	Mittalaitteet	15
3.1	Optisten ominaisuuksien mittaukset	15
3.1.1	Integroiva nefelometri	15
3.1.2	CAPS	17
3.1.3	Absorption mittaaminen suodatinpohjaisilla menetelmillä	18
3.2	Kokojakauman mittaukset	25
3.2.1	DMPS	25
3.2.2	APS	26
3.3	OC-EC-analysaattori	26
3.4	Mittausjärjestelyt	28
4	Data-analyysi	31
4.1	Datan käsittely	31
4.2	Mie-mallinnus	31
4.3	Optinen sulkeuma	32
5	Tulokset	33
5.1	Aerosolihiukkasten tyypilliset optiset ominaisuudet Hyytiälässä	33
5.2	Iteroitu kompleksinen taitekerroin	41

5.3	Etalometrin korjausalgoritmien parametrit	42
5.4	Massa-absorptioala	50
5.5	Laitevertailu ja in-situ optinen sulkeuma	52
6	Johtopäätökset	57
	Kirjallisuusluettelo	59

1. Johdanto

Maapallon ilmakehässä olevia mikrokooppisen pieniä hiukkasia kutsutaan aerosolihiukkasiksi. Aerosoli on määritelmänsä mukaan kantajakaasun sekä siinä leijuvien kiinteiden tai nestemäisten hiukkasten seos. Aerosolihiukkasten synty tapa ja ikä vaikuttavat niiden kokoon, koostumukseen sekä muotoon, jotka vaihtelevat hyvin paljon sekä ajallisesti että paikallisesti (Seinfeld & Pandis, 2012). Aerosolihiukkasten halkaisijat vaihtelevat jopa viiden kertaluokan välillä yhdestä nanometristä sataan mikrometriin. Tyypillisesti ilmakehän aerosolihiukkaset koostuvat sulfaateista, nitraateista, orgaanisista yhdisteistä, erilaisista mineraaleista, merisuolasta sekä noesta (Seinfeld & Pandis, 2012). Aerosolihiukkaset ajatellaan usein pyöreinä kappaleina, mutta niiden muoto voi olla myös kidemäinen, kuitumainen tai ketjumainen (Hinds, 1982). Aerosolihiukkasten kirjo on siis erittäin laaja!

Aerosolien luonnollisia lähteitä ovat meret, aavikot, tulivuoret, luonnollisesti syttyneet metsäpalot sekä biosfääri. Biosfääri tuottaa ilmakehään bioaerosolihiukkasia sekä erilaisia kaasuja, jotka osallistuvat uusien hiukkasten syntyprosessiin. Ihmiskunnan teollistumisen myötä aerosolihiukkasten pitoisuus on kuitenkin noussut (Charlson & Wigley, 1994), koska polttoprosessit tuottavat uusia hiukkasia sekä vapauttavat ilmaan erilaisia kaasuja, jotka voivat osallistua uusien hiukkasten muodostumiseen (Laaksonen et al., 2008). Primääriset aerosolihiukkaset ovat päätyneet ilmakehään suoraan hiukkasmuodossaan kun taas sekundääriset aerosolihiukkaset syntyvät ilmassa olevista kaasuista kaasuhiukkasmuuntumassa (Kulmala et al., 2004; Kulmala et al., 2013). Ilmakehässä olevat kaasut voivat myös tiivistyä jo valmiiksi olevien hiukkasten pintaan. Aerosolihiukkaset poistuvat ilmakehästä joko sateen mukana (märkädepositio) tai maanpintaan sekä kasvillisuuteen pudoten ja tarttuen (kuivadepositio) ja niiden elinikä ilmakehän alimmassa kerroksessa, troposfäärissä, vaihtelee niiden koon mukaan tunneista muutamisiin viikkoihin (Raes et al., 2002).

Liikenteen ja teollisuuden johdosta korkeimmat hiukkaspitoisuudet löytyvätkin suurkaupungeista, joissa hiukkasten lukumääräpitoisuus voi olla jopa satoja tuhan-

sia yhdessä kuutiosenttimetrissä (Mönkkönen et al., 2005). Saasteisilla alueilla aerosolihiukkasten vaikutus ihmisten terveyteen on selkeä ja kuolleisuus sekä hengitystiesairauksen määrä korreloi aerosolihiukkasten massa- ja lukumääräpitoisuuden kanssa (Laumbach & Kipen, 2012). Suuri hiukkaspitoisuus huonontaa ilmanlaadun lisäksi myös näkyvyyttä (Charlson, 1969) sekä heikentää märkädeposition kautta ympäristön hyvinvointia happamoittamalla maaperää ja vesistöjä (Lei et al., 1997).

Tässä tutkielmassa keskitytään aerosolihiukkasten optisiin ominaisuuksiin, jotka kuvaavat kuinka aerosolihiukkaset sirottavat ja absorboivat valoa eri aallonpituuksilla. Aerosolihiukkasten vuorovaikutus valon kanssa on tärkeä tekijä ilmakehän säteilynkulun määrittämisessä. Hallitustenvälisen ilmastomuutospaneelin (IPCC) mukaan aerosolihiukkasten vaikutus on yhä yksi suurimmista epävarmuustekijöistä maapallon säteilytasetta määritettäessä (Boucher et al., 2013). Aerosolien optisia ominaisuuksia mitataan sekä in-situ mittauksilla että kaukokartoittamalla. In-situ mittauksilla tarkoitetaan suoria mittauksia, jotka suoritetaan yleensä maanpinnalla sijaitsevalla mittausasemalla.

SMEAR II -asemalla aerosolihiukkasten sirontaa ja absorptiota on mitattu jo vuodesta 2006 lähtien (Virkkula et al., 2011). Näiden yli 10 vuotta pitkien aikasarjojen lisäksi, tässä tutkielmassa tarkastellaan myös lyhyempää ajanjaksoa, jolloin aerosolien absorptiota on mitattu usealla eri mittalaitteella. Näiden mittaustulosten avulla suoritetaan niin kutsuttu optinen sulkeuma, jossa vertaillaan keskenään eri menetelmin mitattua absorptiota.

2. Teoria

Tässä luvussa esitellään tutkielman kannalta tärkeää aerosolifysiikan teoriaa. Teoria-osuudessa keskitytään enimmäkseen aerosolioptiikkaan, mutta tässä luvussa käsitellään myös aerosolihiukkasten vaikutusta ilmastoon sekä aerosolihiukkasten kokojakaumaa ja kokojakaumaan vaikuttavia dynaamisia prosesseja.

2.1 Aerosolihiukkasten kokojakauma

Yksi aerosolihiukkasten tärkeimmistä ominaisuuksista on niiden koko, jota voidaan kuvata hiukkasen halkaisijalla, massalla tai tilavuudella. Pienimmät aerosolihiukkaset ovat molekyyliiryppäitä eli klustereita, joiden halkaisija on noin 1 nm (Kulmala et al., 2007). Suurimmat aerosolihiukkaset, kuten pilvipisarot, voivat olla halkaisijaltaan jopa 100 μm . Sitä suurempien hiukkasten putoamisnopeus on liian suuri, jolloin niiden viipymäaika ilmakehässä on liian lyhyt, jotta ne voitaisiin luokitella aerosolihiukkasiksi. Aerosolia kutsutaan monodispersiksi, jos kaikki siinä olevat hiukkaset ovat halkaisijaltaan yhtä suuria. Luonnossa esiintyvät aerosolit koostuvat kuitenkin erikokoisista hiukkasista, jolloin aerosolia kutsutaan polydispersiksi.

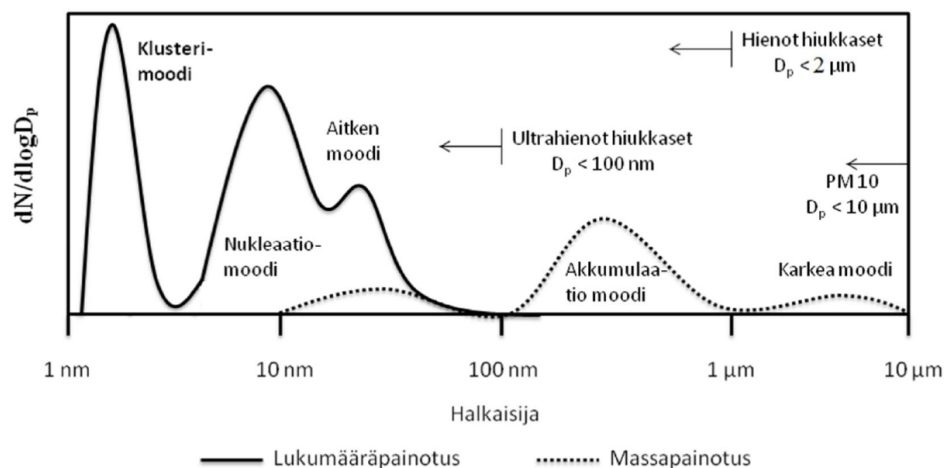
Aerosolihiukkaset jaetaan niiden koon perusteella kokoluokkiin, jotka syntyvät erilaisten aerosolidynaamisten prosessien johdosta. Ilmakehälle tyypillinen aerosolihiukkasten lukumääräpitoisuus- ja massajakauma on esitetty kuvassa 2.1. Lukumääräpitoisuusjakaumasta erottuu kolme kokoluokkaa: klusteri-, nukleaatio- sekä Aitkenmoodi ja massajakaumasta kaksi kokoluokkaa: akkumulaatiomoodi sekä karkeat hiukkaset. Eri kokoluokkiin vaikuttavat erilaiset dynaamiset prosessit, jotka muokkaavat aerosolihiukkasten kokojakaumaa.

Pienin kokoluokka, klusterimoodi, sisältää kaasumolekyylien muodostamat molekyyliiryppäät. Nukleaatiomoodi, koostuu nimensä mukaan nukleaatiolla syntyneistä aerosolihiukkasista. Aitkenmoodin hiukkaset syntyvät kun ilmakehän kaasuja tiivistyy jo olemassa oleviin pieniin hiukkasiin ja kun pienemmät hiukkaset törmäilevät ja takertuvat toisiinsa eli koaguloituvat. Brownin liikkeen ansiosta nämä

ultrahienot hiukkaset ($D_p < 100$ nm) koaguloituvat etenkin suurempiin hiukkasiin, joilla on suuri törmäyspinta-ala. Koagulaatio suurempien hiukkasten kanssa onkin ilmakehän ultrahienoille hiukkasille tehokas poistomekanismi.

Akkumulaatiomoodin hiukkaset syntyvät yleensä niin kutsutussa pilviprosessoinnissa. Noin 100 nm suuremmat hiukkaset voivat toimia tiivistymisytiminä pilvipisaraille (Dusek et al., 2006). Suhteellisen kosteuden noustessa yli 100 % hiukkasten pintaan tiivistyy vettä, jolloin puhutaan hiukkasen aktivoitumisesta. Hiukkasten ympärille tiivistyneessä vesipisarassa tapahtuu erilaisia kemiallisia reaktioita, kuten esimerkiksi SO_2 :n hapettumista sulfaatiksi (Walcek & Taylor, 1986). Jos pilvipisarat eivät sadakaan alas, ajan myötä vesi haihtuu niistä pois jättäen jäljelle alkuperäistä suuremmat aerosolihiukkasen. Tällaisia pilvissä tapahtuvia aerosolidynaamisia prosesseja kutsutaan pilviprosessoinniksi. Hiukkasten aktivoitumisen ja pilviprosessoinnin vuoksi Aitken- ja akkumulaatiomoodien väliin jää pitoisuusminimi, jota kutsutaan Hoppelin minimiksi (Hoppel et al., 1990). Akkumulaatiomoodin hiukkaset ovat melko pitkäikäisiä, koska ne eivät juurikaan koaguloitu saman suuruisten tai suurempien hiukkasten kanssa. Kuivadepositiokaan ei poista akkumulaatiomoodin hiukkasia tehokkaasti, sillä niiden putoamisnopeus on pieni.

Kokojakauman suurimpia hiukkasia kutsutaa karkeiksi hiukkasiksi ja ne ovat tyypillisesti primäärisiä mineraalihiukkasia, suolakiteitä ja biogeenisiä hiukkasia (Seinfeld & Pandis, 2012; Koulouri et al., 2008). Karkeiden hiukkasten putoamisnopeus on suuri ja ne kuivadepositoivat nopeasti, minkä vuoksi niiden elinikä ilmakehässä on melko lyhyt.



Kuva 2.1: Esimerkki tyypillisestä aerosolihiukkasten lukumääräpitoisuus- sekä massajakaumasta. (Järvinen, 2012)

Useissa sovelluksissa aerosolihiukkasten koon kuvaamiseen käytetään geometrisen halkaisijan sijasta aerodynaamista halkaisijaa. Aerosolihiukkasen aerodynaaminen halkaisija D_a on massaltaan samansuuruisen, mutta muodoltaan pyöreän sekä tiheydeltään $\rho_0 = 1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ olevan hiukkasen halkaisija. Jos hiukkasen tiheys ρ_p tunnetaan, sen geometrinen halkaisija D_p voidaan laskea kaavalla (Hinds, 1982)

$$D_p = D_a \sqrt{\frac{\rho_0}{\rho_p}} \sqrt{\frac{C_c(D_a)}{C_c(D_p)}}, \quad (2.1)$$

jossa C_c on Cunninghamin korjauskerroin (Hinds, 1982)

$$C_c(D_p) = 1 + \frac{\lambda_m}{D_p} \left[2.34 + 1.05 \exp\left(-0.39 \frac{D_p}{\lambda_m}\right) \right]. \quad (2.2)$$

C_c :ta laskettaessa tarvittava molekyylien keskimääräinen vapaa matka λ_m on ilmakehälle tyypillisissä olosuhteissa (1013 hPa, 20°C) noin 66 nm. Cunninghamin korjauskerrointa käytetään, koska oletus siitä, että väliaine on aerosolihiukkasten suhteen jatkuvaa, ei päde pienille hiukkasille, joihin myös molekyylien törmäykset vaikuttavat. Tässä tutkielmassa D_a :a käytetään vain halkaisijaltaan yli 1 μm oleville hiukkasille, jolloin voidaan olettaa, että $\frac{C_c(D_a)}{C_c(D_p)} \approx 1$. Tällöin D_p voidaan laskea yksinkertaisemmalla kaavalla

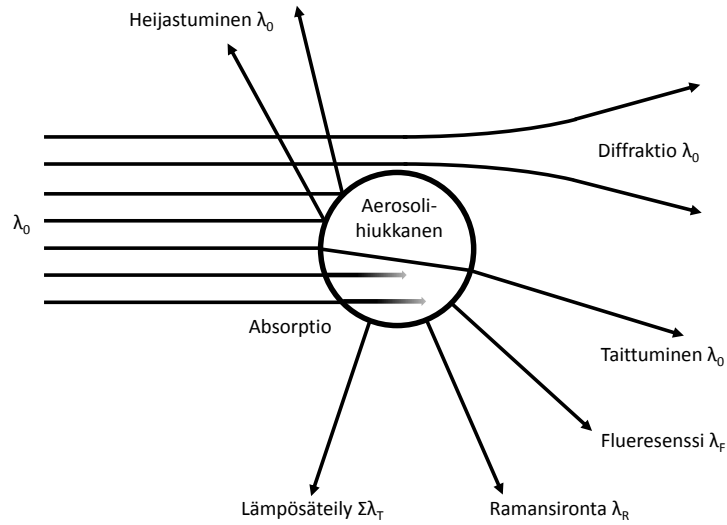
$$D_p = D_a \sqrt{\frac{\rho_0}{\rho_p}}. \quad (2.3)$$

Tässä tutkielmassa aerosolihiukkaset jaetaan mittausteknisistä syistä kahteen eri kokokategoriaan, halkaisijaltaan alle 1 μm ja 10 μm oleviin hiukkasiin. Termiä PM1 (PM, *engl.* particulate matter) käytetään kuvaamaan hiukkaspopulaation kaikkia hiukkasia, joiden halkaisija on alle 1 μm . PM10 kuvaa vastaavasti aerosolihiukkasia, joiden halkaisija on alle 10 μm eli se sisältää myös PM1-hiukkaset.

2.2 Aerosolioptiikka

Aerosolioptiikan avulla voidaan selittää ilmakehän näyttävät valoilmiot, kuten värikkäät auringonlaskut, halot sekä sateenkaaret. Aerosolihiukkasten optiset ominaisuudet riippuvat niiden koosta, muodosta sekä kemiallisesta koostumuksesta. Tässä tutkielmassa ei huomioida aerosolihiukkasten muotoa, vaan kaikki hiukkaset oletetaan pyöreiksi, jolloin niiden käsittely yhtälöissä on yksinkertaisempaa.

Aine koostuu negatiivisen varauksen sisältävistä elektroneista sekä positiivisen varauksen sisältävistä protoneista. Kun elektromagneettinen säteily osuu aineeseen,



Kuva 2.2: Aerosolihiukkasen ja elektromagneettisen säteilyn välinen vuorovaikutus. Vuorovaikutuksen johdosta säteilyn suunta muuttuu kun se diffraktoituu hiukkasen reuna-alueilla tai kun se taittuu hiukkasen ja ilman rajapinnalla. Säteily voi myös heijastua hiukkasen pinnasta tai absorboitua hiukkasen lämpöenergiaksi. Hiukkanen lähettää ympärilleen myös lämpösäteilyä, Ramansirontaa sekä joissain tapauksissa hiukkanen voi emittoida valoa fluoresenssin johdosta. Hiukkaseen osuvan säteilyn aallonpituus on λ_0 . (Alkuperäinen kuva: Seinfeld & Pandis, 2012)

sen sähkövaraukset oskilloivat elektromagneettisen säteilyn kentän mukaisesti. Koska oskilloivat sähkövaraukset ovat kiihtyvässä liikkeessä, ne lähettävät ympärilleen elektromagneettista säteilyä. Tätä sähkövarausten lähettämää säteilyä kutsutaan sironnaksi. Oskilloivat varaukset voivat myös muuntaa elektromagneettisen säteilyn energian lämmöksi, mitä kutsutaan absorptioksi. Kun puhutaan aerosolioptiikasta, tarkoitetaan juurikin elektromagneettisen säteilyn sirontaa sekä absorptiota. Aerosolioptisia ilmiöitä on esitetty kuvassa 2.2. Tässä tutkielmassa käsittelemme vain absorptiota ja elastista sirontaa, emmekä huomioi Ramansirontaa, fluoresenssiä emmekä lämpöemissiota.

Aerosolihiukkaset vuorovaikuttavat valon kanssa sirottamalla sitä usiin suuntiin ja absorboimalla sen energiaa, minkä vuoksi valon intensiteetti vaimenee sen kulkiessa aerosolin läpi. Sironnan ja absorption yhteisvaikutusta kutsutaankin vaimenemiseksi eli ekstinktioksi. Yksittäisen aerosolihiukkasen aiheuttamaa säteilyn intensiteetin vaimenemista voidaan kuvata hiukkasen ekstinktiopinta-alalla A_{ext} , joka voi olla hiukkasen poikkipinta-alaa huomattavasti pienempi tai suurempi, riippuen aerosolihiukkasen taitekertoimesta, koosta sekä säteilyn aallonpituudesta. Aerosolihiukkaselle voidaan määrittää ekstinktiotehokkuus Q_{ext} , joka kuvaa A_{ext} :n

ja fyysisen poikkipinta-alan A suhdetta

$$Q_{ext} = \frac{A_{ext}}{A}. \quad (2.4)$$

Jos monodispersin aerosolin hiukkasten Q_{ext} , halkaisija D_p sekä lukumääräpitoisuus C tunnetaan, aerosolille voidaan määrittää ekstinktiokerroin σ_{ext} . Ekstinktiokerroin kuvaa paljonko säteily vaimenee hiukkasten johdosta, kun se kulkee aerosolin läpi

$$\sigma_{ext} = \frac{\pi}{4} D_p^2 C Q_{ext}. \quad (2.5)$$

Polydispersille aerosolille määritetään σ_{ext} integroimalla kaavan 2.5 oikea puoli koko aerosolikokojakauman yli

$$\sigma_{ext} = \frac{\pi}{4} \int_0^\infty D_p^2 C(D_p) Q_{ext}(D_p) dD_p. \quad (2.6)$$

Ekstinktiokertoimen yksikkö on m^{-1} , mutta koska aerosolioptiset suureet ovat yleensä luokkaa $10^{-6} m^{-1}$, on yksiköksi yleistynyt Mm^{-1} . Käänteinen megametri kertoo kuinka paljon säteily vaimenee miljoonan metrin matkalla.

Sironta- ja absorptiopinta-ala (A_{sca} ja A_{abs}), sironta- ja absorptiotehokkuus (Q_{sca} ja Q_{abs}) sekä sironta- ja absorptiokerroin (σ_{sca} ja σ_{abs}) määritetään samoin kuin ekstinktiolle. Koska ekstinktio on sironnan ja absorption summa, pätee myös

$$A_{ext} = A_{sca} + A_{abs} \quad (2.7)$$

$$Q_{ext} = Q_{sca} + Q_{abs} \quad (2.8)$$

$$\sigma_{ext} = \sigma_{sca} + \sigma_{abs} \quad (2.9)$$

Säteilyn vaimenemista väliaineessa kuvataan Bouguerin lailla, joka tunnetaan myös nimellä Beer-Lambertin laki (Perrin, 1948)

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\sigma_{ext} L}. \quad (2.10)$$

Laki antaa säteilyn intensiteetin I välimatkan L päässä, kun tunnetaan valonsäteen alkuperäinen intensiteetti I_0 sekä väliaineen σ_{ext} . Bouguerin laista voidaan johtaa väliaineelle dimensioton suure, optinen paksuus τ , joka kuvaa väliaineen läpinäkymättömyyttä

$$\tau = \int_0^L \sigma_{ext} dl. \quad (2.11)$$

Optista paksuutta käytetään etenkin kaukokartoitusmittauksissa, jolloin usein määritetään aerosolihukkasten optinen paksuus (AOD , *engl.* aerosol optical depth) koko ilmakolumnille. Tällöin mitataan aerosolihukkasten σ_{ext} :n integraalia maanpinnalta ilmakehän ylärajalle saakka.

Eräs aerosolihiukkasten optisia ominaisuuksia parhaiten kuvaavia suureita on yksittäissironta-albedo ω , joka kuvaa kuinka paljon aerosolihiukkaset absorboivat säteilyä verrattuna siihen kuinka paljon ne sirottavat

$$\omega = \frac{\sigma_{sca}}{\sigma_{ext}} = \frac{\sigma_{sca}}{\sigma_{sca} + \sigma_{abs}}. \quad (2.12)$$

Yksinkertaisesti sanottuna ω havainnollistaa, kuinka tummia aerosolihiukkaset ovat. Mitä enemmän hiukkanen absorboi sirontaan verrattuna, sitä pienempi on ω . Tyypillisesti ω :a käytetään kuvaamaan aerosolihiukkasten lähteitä, sillä teollisissa lähteissä syntyneet hiukkaset sisältävät mustaa nokea kun taas luonnollisista lähteistä peräisin olevat hiukkaset harvemmin sisältävät absorboivaa tummaa materiaalia (Takemura et al., 2002).

Aerosolihiukkasten absorptiokertoimen avulla voidaan määrittää niin kutsutun mustan hiilen (BC, *engl.* black carbon) pitoisuus ilmakehässä, joka ilmoitetaan tyypillisesti yksikössä $\frac{\mu\text{g}}{\text{m}^3}$. BC:llä tarkoitetaan hiilestä koostuvia hiukkasia, jotka absorboivat tehokkaasti valoa. Jos BC-pitoisuus määritetään σ_{abs} :n avulla suositellaan BC:n tilalla käyttämään termiä ekvivalentti musta hiili (eBC *engl.* equivalent black carbon), joka ilmaisee, että BC on mitattu optisesti (Petzold et al., 2013). eBC pitoisuutta määrittäessä täytyy tuntea σ_{abs} :n lisäksi myös aerosolihiukkasten massa-absorptioala (MAC, *engl.* mass absorption cross section), joka kuvaa paljonko eBC absorboi säteilyä massayksikköä kohden

$$\text{eBC} = \frac{\sigma_{abs}}{\text{MAC}}. \quad (2.13)$$

MAC on suurempi absorboivalle hiukkaselle, jonka ympärille on tiivistynyt ei-absorboivaa materiaalia, sillä hiukkasten ympärille muodostunut kerros voi toimia linssinä keskittäen valonsäteet suuremmalta alueelta suoraan keskellä olevaan absorboivaan ytimeen (Martins et al., 1998). Tällöin hiukkanen absorboi enemmän säteilyä kuin se absorboisi ilman sen pinnassa olevaa kerrosta. Tämän vuoksi MAC on tyypillisesti suurempi ikääntyneille hiukkasille kuin tuoreille, sillä vanhempien hiukkasten pintaan ehtii tiivistyä enemmän sirottavaa materiaalia. Absorboivien hiukkasten pintaan voi tiivistyä esimerkiksi orgaanista materiaalia tai rikkihappoa (Schnaiter et al., 2005; Zhang et al., 2008). Toisaalta tuoreet nokihiukkaset, joiden pintaan ei ole tiivistynyt minkäänlaista kerrosta, voivat olla muodoltaan ketjumaisia agglomeraatteja, jolloin niiden absorptio on suurempaa kuin kasaan painuneen nokihiukkasen absorptio (Lewis et al., 2009).

Tyypillisesti aerosolihiukkasten optisia suureita mittaavat laitteet operoivat usealla aallonpituudella λ , jotta suureiden aallonpituusriippuvuus voidaan myös

määrittää. Optisten ominaisuuksien aallonpituusriippuvuutta kuvaa ÅngströmekspONENTTI α (Ångström, 1929)

$$\alpha = -\frac{\log\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)}{\log\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)}. \quad (2.14)$$

Kun aallonpituudella λ_x mitattu optinen suure σ_x halutaan laskea toiselle aallonpituudelle λ_y , käytetään apuna α :n arvoja

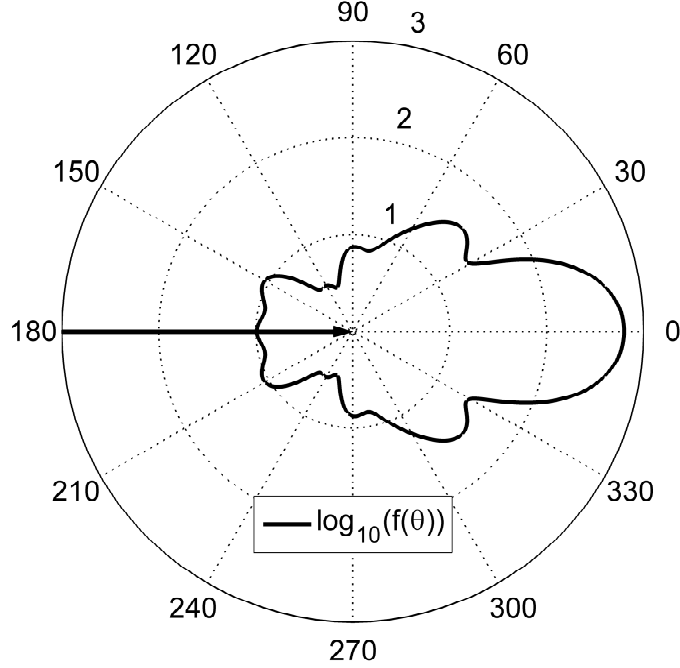
$$\sigma_y = \sigma_x \left(\frac{\lambda_y}{\lambda_x}\right)^\alpha. \quad (2.15)$$

ÅngströmekspONENTTI voidaan määrittää sironnalle, takaisinsironnalle, absorptiolle sekä ekstinktiolle.

Sironnan ÅngströmekspONENTTI α_{sca} antaa tietoa myös hiukkasten kokojakaumasta, koska pienempien hiukkasten sironnan aallonpituusriippuvuus on suurempi kuin isojen hiukkasten. Esimerkiksi molekyyleille α_{sca} on noin 4 ja hyvin suurille hiukkasille, kuten pilvipisaroille, α_{sca} on lähes nolla. Tyypillisesti ajatellaan, että jos $\alpha_{sca} \gtrsim 2$, kokojakaumaa dominoivat hienot hiukkaset ja jos $\alpha_{sca} \lesssim 1$, suuret hiukkaset dominoivat kokojakaumaa (Schuster et al., 2006).

Absorption ÅngströmekspONENTTI α_{abs} ei juurikaan anna kuvaa hiukkasten kokojakaumasta, mutta se vaihtelee hiukkasten kemiallisen koostumuksen mukaan. Tyypillisesti ajatellaan, että täydellisen mustille hiukkasille, kuten esimerkiksi BC:lle, $\alpha_{abs} = 1$, sillä musta kappale absorboi kaiken säteilyn kaikilla aallonpituuksilla, jolloin α_{abs} kääntäen verranollinen aallonpituuteen. Aallonpituusriippuvuus on suurempi kuin 1, jos hiukkanen absorboi suhteessa enemmän valoa lyhyemmillä aallonpituuksilla. Tällöin puhutaan usein niin kutsutusta ruskeasta hiilestä (BrC, *engl.* brown carbon), joka absorboi valoa lyhyillä aallonpituuksilla, mutta ei juurikaan pitkillä aallonpituuksilla.

Tilanne ei kuitenkaan ole niin yksinkertainen, koska BC-hiukkasten pintaan voi olla tiivistynyt hieman absorboivaa BrC:tä tai puhtaasti sirottavaa materiaalia. Tällaisessa tilanteessa hiukkasen α_{abs} riippuu BC-ytimen koosta, tiivistyneen kerroksen paksuudesta sekä sen kompleksisesta taitekertoimesta (Gyawali et al., 2009). BC-ytimen ympärille tiivistynyt kirkas materiaali voi kasvattaa hiukkasen α_{abs} :n arvoon 1.6 ilmakehällä tyypillisissä olosuhteissa (Lack & Cappa, 2010). Täten ei voida olettaa, että hiukkanen koostuisi BrC:stä ellei sen $\alpha_{abs} > 1.6$. On mahdollista mitata myös $\alpha_{abs} < 1$, sillä α_{abs} riippuu BC-hiukkasen koosta. Tarpeeksi suurille BC-hiukkasille α_{abs} voi olla < 1 (Lack & Cappa, 2010). Kirkas kerros BC-ytimen



Kuva 2.3: Vaihefunktion $f(\theta)$ logaritmi halkaisijaltaan $10 \mu\text{m}$ olevalle homogeeniselle ja pyöreälle hiukkaselle, jonka kompleksinen taitekerroin on $m = 1.517 + 0.019i$. Säteilyn aallonpituus on 550 nm ja sen tulosuunta on kuvattu nuolella. Takaisinsironnan osuus b tälle esimerkille on 0.06 .

ympärillä voi myös aiheuttaa $\alpha_{abs} < 1$ olevia arvoja (Lack & Cappa, 2010), joten myös oletus siitä, että BC-hiukkasille $\alpha_{abs} \approx 1$ ei välttämättä pidä paikkaansa.

Edellä esitellyissä optisissa suureissa ei ole huomioitu sironnan kulmariippuvuutta vaikka yksittäisen kappaleen sironnan kulmariippuvuus voi olla hyvinkin monimutkainen. Sironnan kulmariippuvuutta kuvataan vaihefunktiolla $f(\theta)$, josta on esitetty esimerki kuvassa 2.3. Eteenpäin siroavaa valoa merkitään kulmalla $\theta = 0^\circ$ ja takaisinsirontaa kulmalla $\theta = 180^\circ$. Aerosolihiukkasille määritetään usein sirontakerroimen lisäksi myös niiden takaisinsirontakerroin σ_{bsca} , joka kuvaa aerosolihiukkasten sirontaa asteiden 90° - 270° välissä. Takaisinsirontaa kuvataan myös takaisinsironnan osuudella b , joka on σ_{bsca} ja σ_{sca} suhde

$$b = \frac{\sigma_{bsca}}{\sigma_{sca}}. \quad (2.16)$$

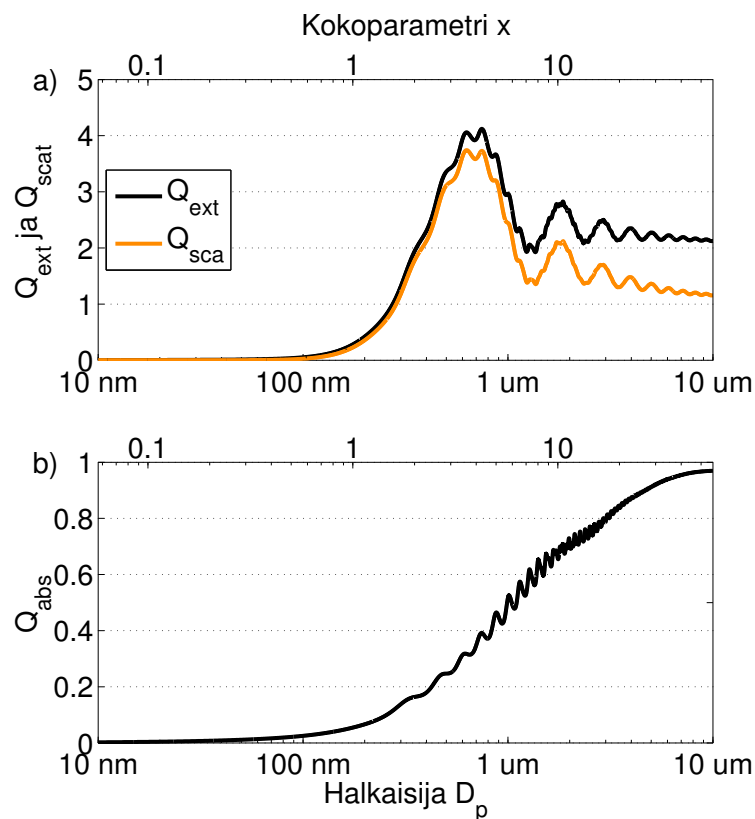
Takaisinsironnan osuus on tärkeä suure kun määritetään kuinka paljon aerosolihiukkaset sirottavat auringon säteilyä takaisin avaruuteen.

Aerosolien optiset suureet voidaan jakaa intensiivisiin ja ekstensiivisiin suuriin. Ekstensiiviset suureet, kuten σ_{sca} , σ_{bsca} ja σ_{abs} riippuvat hiukkasten määrästä sekä niiden ominaisuuksista. Ekstensiiviset optiset suureet riippuvat etenkin aerosolihiukkasten tilavuus- ja massapitoisuudesta, koska vasta yli 100 nm

hiukkaset ovat tehokkaita sirottajia ja absorboijia. Intensiiviset suureet riippuvat pelkästään hiukkasten ominaisuuksista, kuten koosta ja koostumuksesta. Intensiivisiä suureita ovat esimerkiksi ω , α_{sca} , α_{abs} , MAC ja b .

2.2.1 Mie-teoria

Kuten aiemmin mainittiin, aerosolihiukkasen optiset ominaisuudet riippuvat monesta eri tekijästä ja tästä syystä aerosolien optisia ominaisuuksia on hankala mallintaa ilman yksinkertaistuksia. Pyöreään ja homogeenisen kappaleen sirontaa voidaan kuvata Mie-teorialla (tunnetaan myös Mie-Debye sekä Lorentz-Mie -teorianana), jonka Gustav Mie johti Maxwellin elektromagneettisista yhtälöistä vuonna 1908 (Mie, 1908). Mie-teorian avulla voidaan määrittää yksittäisen kappaleen sirottaman säteilyn kulmariippuvuus sekä hiukkasen Q_{ext} , Q_{sca} ja Q_{abs} . Täten Mie-teoriaa käyttämällä voidaan laskea teoreettinen arvo aerosolin ekstinktio- ja sirontakertoimelle, kun tunnetaan aerosolihiukkasten kokojakauma sekä kompleksinen taitekerroin.



Kuva 2.4: a) Ekstinktio- ja sirontatehokkuus sekä kokoparametrin (ylempi x-akseli) että halkaisijan (alempi x-akseli) funktiona. b) Absorptiotehokkuus sekä kokoparametrin että halkaisijan funktiona. Kuvaajat on laskettu vihreälle aallonpituudelle (550 nm) kompleksisella taitekertoimella $m = 1.517 + 0.019i$.

Kompleksista taitekerrointa $m = n + ik$ käytetään kuvaamaan aineen optisia ominaisuuksia. Kompleksinen taitekerroin koostuu sirontaa kuvaavasta reaali-osasta n sekä absorptiota kuvaavasta imaginääriosasta k . Aerosolihiukkasen kompleksinen taitekerroin tietylle aallonpituudelle riippuu hiukkasen koosta sekä koostumuksesta.

Mie-teoriassa hiukkasen halkaisijan d_p ja aallonpituuden λ suhdetta kuvataan dimensiottomalla kokoparametrillä x

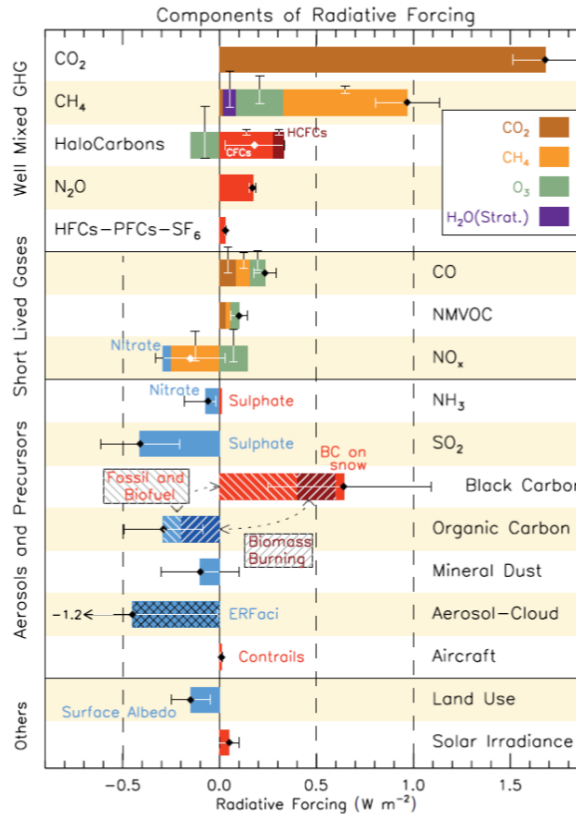
$$x = \frac{\pi d_p}{\lambda}. \quad (2.17)$$

Kokoparametrin avulla sironta voidaan jakaa kolmeen eri osa-alueeseen: Rayleigh-sirontaan, Mie-sirontaan ja geometriseen sirontaan. Kuvassa 2.4 on esitetty Mie-teorian mukaiset Q_{ext} , Q_{sca} ja Q_{abs} sekä kokoparametrin että halkaisijan funktiona. Hiukkasten ollessa pieniä aallonpituuteen nähden ($x \ll 1$) sironta tapahtuu Rayleigh-alueella ja $Q_{sca} \sim \lambda^{-4}$. Rayleigh-sironta on symmetristä eli säteilyä siroaa yhtä paljon säteilyn tulo- ja menosuuntaan eli $b \approx 0.5$. Kun hiukkasen halkaisija on samaa kokoluokkaa säteilyn aallonpituuden kanssa ($x \approx 1$), ollaan Mie-sironnan alueella. Mie-alueella sironta on epäsymmetristä ja säteilyä siroaa enemmän eteenpäin kuin taaksepäin. Säteilyn epäsymmetrisyys korostuu etenkin suurilla kokoparametrin arvoilla. Geometrisellä alueella aallonpituus on hiukkasen halkaisijaa huomattavasti pienempi ($x \gg 1$) ja sironta on määritettävä geometrisen optiikan avulla. Mie-sironnan ja geometrisen sironnan alueella huomataan hiukkasen koosta riippuvaa resonanssikuviota, joka johtuu säteilyn interferenssistä kappaleen sisällä.

Kokoparametrin kasvaessa Q_{ext} oskilloi lähestyen arvoa 2, mikä näkyy kuvassa 2.4a. Hiukkasten ollessa huomattavasti säteilyn aallonpituutta suurempia hiukkasen A_{ext} on siis odotusten vastaisesti kaksi kertaa suurempi kuin niiden poikkipinta-ala. Tätä ilmiötä kutsutaan ekstinktioparadoksiksi, koska geometrisen optiikan mukaan A_{ext} :n pitäisi olla yhtä suuri kuin kappaleen geometrinen poikkipinta-ala. Mie-teorian mukaan hiukkanen pienentäisi säteilyn energiaa, enemmän kuin siihen osuu. Ekstinktioparadoksin selitykseksi on esitetty diffraktiota sekä säteilyn interferenssiä hiukkasen sisällä ja sen varjopuolella.

2.3 Aerosolihiukkasten ilmastovaikutus

Aerosolihiukkasten vaikutus on yhä yksi suurimmista epävarmuustekijöistä maapallon säteilytasetta määritettäessä (Boucher et al., 2013). Säteilytaseen eri komponentit ja niiden epävarmuudet on esitetty kuvassa 2.5, josta nähdään että kasvihuonekaasuihin liittyvä epävarmuus on yleisesti pienempi kuin aerosoleihin liittyvä.



Kuva 2.5: Maapallon ilmakehän säteilytaseen eri komponenttien suuruus ja epävarmuus (Myhre et al., 2013).

Aerosolihiukkasten kokojakauma sekä niiden kemiallinen koostumus vaihtelee paljon ajallisesti ja paikallisesti (Dubovik et al., 2002). Epävarmuutta lisää myös aerosolihiukkasten ja pilvien välisen vuorovaikutuksen monimutkaisuus.

Aerosolihiukkaset vaikuttavat ilmastoon vuorovaikuttamalla auringon säteilyä (ari, *engl.* aerosol-radiation interaction) sekä pilvien (aci, *engl.* aerosol-cloud interaction) kanssa. Aerosolihiukkaset vuorovaikuttavat säteilyä kanssa suorasti sirottamalla ja absorboimalla auringon säteilyä (Charlson et al., 1992). Aerosolien suora vaikutus säteilytaseeseen riippuu maanpinnan heijastuvuudesta sekä sen yllä olevan aerosolikerroksen yksittäissironta-albedosta, mikä määrittää onko aerosolihiukkasten paikallinen vaikutus säteilytaseeseen positiivinen vai negatiivinen. Mustat nokihiukkaset valkoisen lumipeitteen yläpuolella ovat klassinen esimerkki ilmastoa lämmittävistä aerosolihiukkasista. Tumman alustan yllä olevat hiukkaset joiden yksittäissironta-albedo on lähellä yhtä ovat ilmastoa viilentävä tekijä, kuten esimerkiksi Saharasta tuulen mukana kulkeutunut hiekkapöly tumman meren yllä.

Aerosolihiukkaset vuorovaikuttavat säteilyä kanssa myös vaikuttamalla ilmapatsaan stabilisuuteen, jolloin puhutaan semisuorasta vaikutuksesta. Mitä enem-

män aerosolihiukkasia ilmakolumnissa on, sitä vähemmän valoa pääsee ilmapatsaan alimpiin ilmakerroksiin. Jos ilmapatsas sisältää absorboivia hiukkasia, ilmapatsas voi lämmitä yläosastaan nopeammin kuin alaosasta (Johnson et al., 2004). Tällöin ilmapatsaasta tulee entistä stabiilimpi ja pilvien konvektiivinen syntyminen voi estyä. Ilmapatsaan lämpeneminen myös pienentää suhteellista kosteutta, mikä myös vaikeuttaa pilvien syntyä. Aerosolihiukkasten semisuora vaikutus säteilytaseeseen on siten positiivinen. Semisuoran vaikutuksen määrittämisessä on kuitenkin vielä suuria epävarmuuksia (Lohmann & Feichter, 2005).

Aerosolihiukkasten ja pilvien välinen vuorovaikutus on myös tärkeä tekijä säteilytaseen määrittämisessä, koska pilvien ominaisuudet riippuvat osin tiivistymisytiminä toimivista aerosolihiukkasista (Haywood & Boucher, 2000). Jos tiivistymisytimiä on ilmakehässä paljon, pilvessä tiivistyy enemmän pisaroita, jotka ovat pienempiä. Pilvet, joissa on paljon pisaroita heijastavat valoa paremmin kuin vähäpisaraiset pilvet, vaikka niissä olisikin sama vesimäärä (Twomey, 1991). Pieni-pisaraiset pilvet eivät sada alas yhtä nopeasti, kuin pilvet joissa on suuria ja painavia pisaroita ja täten aerosolit voivat myös kasvattaa pilvien elinikää. Pilvien albedon kasvaminen sekä niiden eliniän piteneminen näkyy säteilytaseessa negatiivisena tekijänä. Aerosolien vaikutusta pilvien albedoon ja niiden elinikään kutsutaan epäsuoraksi vaikutukseksi (Haywood & Boucher, 2000).

3. Mittalaitteet

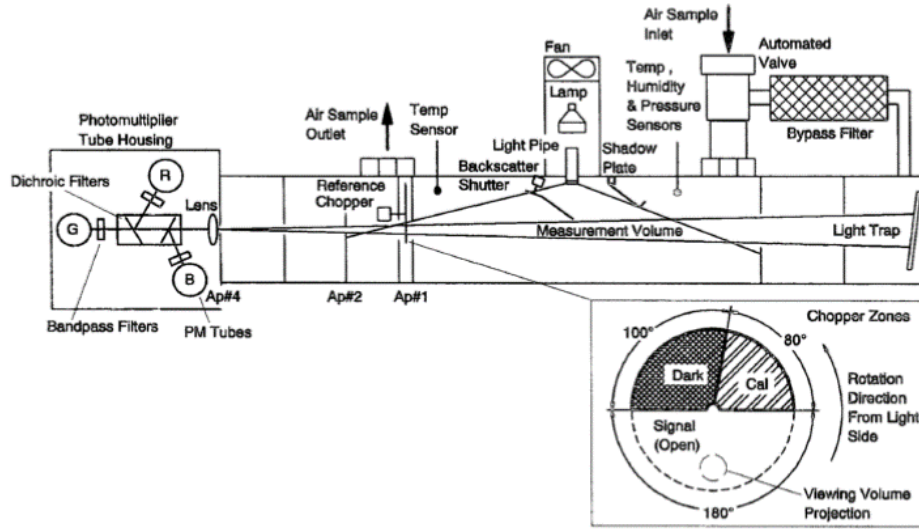
Tässä luvussa esitellään tutkielman kannalta oleelliset mittalaitteet, joilla mitattuja suureita käytettiin optisen ominaisuuksien sekä sulkeuman selvittämiseen. Aerosolien optisia ominaisuuksia mittaavat integroiva nefelometri, Cavity Attenuated Phase Shift -ekstinktiomonitori (CAPS), Particle Soot Absorption Photometer (PSAP), Multiangle Absorption Photometer (MAAP) ja etalometri. Tässä luvussa keskitytään edellämainittujen mittalaitteiden toimintaperiaatteisiin sekä niihin liittyviin erilaisiin korjausalgoritmeihin, mutta myös kokojakaumaa mittaavat Differential Mobility Particle Sizer (DMPS) ja Aerodynamic Particle Sizer (APS) sekä aerosolihiukkasten kemiallista koostumusta mittaava OC-EC-analysaattori esitellään lyhyesti.

3.1 Optisten ominaisuuksien mittaukset

3.1.1 Integroiva nefelometri

Ensimmäinen nefelometri kehiteltiin sota-ajan tarkoituksiin näkyvyyden in-situ mittauksiin (Beuttel & Brewer, 1949). Historian saatossa nefelometrien herkkyyden on parantunut huomattavasti ja nykyään niitä käytetään pääasiassa ilmanlaadun tarkkailuun sekä aerosolihiukkasten sironta- ja takaisinsirontakertoimen mittaamiseen eri aallonpituuksilla (Heintzenberg & Charlson, 1996). Pitkän kehityksen ansiosta nefelometrinen virhelähteet tunnetaan hyvin ja korjausalgoritmeja käyttämällä saadaan varsin tarkkoja mittaustuloksia aerosolihiukkasten sironnasta (Anderson et al., 1996).

Tämän tutkielman mittauksissa käytetty nefelometri on TSI 3563, jonka toimintaperiaate on esitelty kuvassa 3.1. Näytekennoa valaistetaan halogeenilampulla, jonka valo kulkee diffuusorin läpi. Hiukkasista sironnutta valoa mitataan nefelometrillä toisessa päädyssä sijaitsevalla valomonistinputkella (*engl.* photomultiplier tube), jotka rekisteröivät erikseen sironneet fotonit sinisellä (450 nm), vihreällä (550



Kuva 3.1: Kaaviokuva nefelometrin toimintaperiaatteesta. Kuvassa on esitetty myös vertailukiekon eri osiot. Näyteilman (*engl.* air sample) kulku kennoon ja sieltä pois on esitetty nuolilla. (Anderson et al., 1996)

nm) ja punaisella (700 nm) aallonpituudella. Nefelometrin toisessa päädyssä sijaitseva valoansa (*engl.* light trap) absorboi havaintolaitteista poispäin sironneen valon.

Nefelometrin signaalinkäsittelyssä huomioidaan myös pinnoista heijastunut valo, kaasumolekyyleistä aiheutuva sironta, valaisimen intensiteetin vaihtelut sekä fotonilaskureiden kohina. Nefelometriä kalibroidaan jatkuvasti kennon ja fotonilaskureiden välissä sijaitsevan vertailukiekon (*engl.* reference chopper) avulla. Kiekoissa on kolme erilliseen toimintaan tarkoitettua osiota, jotka on myös esitetty kuvassa 3.1. Sirontaa mitattaessa kiekko päästää valon kulkemaan vapaasti kennosta havaintolaitteille ja vastaavasti mitattaessa fotonilaskureiden kohinaa pimeässä kiekko estää valon kulkemisen kokonaan. Kalibroituvaiheessa kiekko heijastaa pienen osan suoraan lampusta tulevasta valosta fotonilaskureille, jolloin voidaan mitata lampun intensiteetin muuttumista. Nefelometri suorittaa ajoittain mittauksia myös puhtaalla ilmalla, josta aerosolihiukkaset on suodatettu pois. Tällöin saadusta signaalista voidaan määrittää kaasun aiheuttama Rayleigh-sironta sekä häiriösignaali, joka johtuu pinnoista heijastuneesta valosta (Anderson et al., 1996).

Nefelometrin toimintaperiaate perustuu geometriseen integrointiin, sillä aerosolin sirontakerroin voidaan esittää integraalina sirontakulman yli sirontafunktion $\beta(\theta)$ avulla

$$\sigma_{sca} = 2\pi \int_0^\pi \beta(\theta) \sin(\theta) d\theta. \quad (3.1)$$

Lampusta lähtevä valo hajooa diffuusorissa lähes lambertiseksi, jolloin valon intensiteetti säteilyn kulman suhteen on lähes kosinin muotoinen. Koska hiukkasista sironnut valo mitataan kohtisuoraan lampun suunnasta katsottuna, mittari havaitsee noin $7^\circ - 170^\circ$ välillä tapahtutta sironntaa. Nefelometri integroi aerosolin kokonais-sironnan geometrisesti lampun ja havaintolaitteiden sijoittelun ansiosta. Takaisin-sironntaa mitattaessa lampun eteen asetetaan suljin (*engl.* backscatter shutter) siten, että fotonilaskurit havaitsevat vain välillä $90^\circ - 170^\circ$ sironnutta valoa (Heintzenberg & Charlson, 1996).

Nefelometrin geometrinen integrointi ei kuitenkaan ole ideaalinen. Nefelometrin laitteistosta aiheutuu rajoitteita, joiden vuoksi valon sironntaa alle 7° ja yli 170° ei voida mitata. Geometristä integrointia vääristää myös valonlähde, joka ei ole täysin lambertinen. Nämä virhetekijät huomioidaan katkaisukorjauksella (*engl.* truncation correction), joka riippuu aerosolihiukkasten Ångström-eksponentista (Anderson & Ogren, 1998; Bond et al., 2009).

3.1.2 CAPS

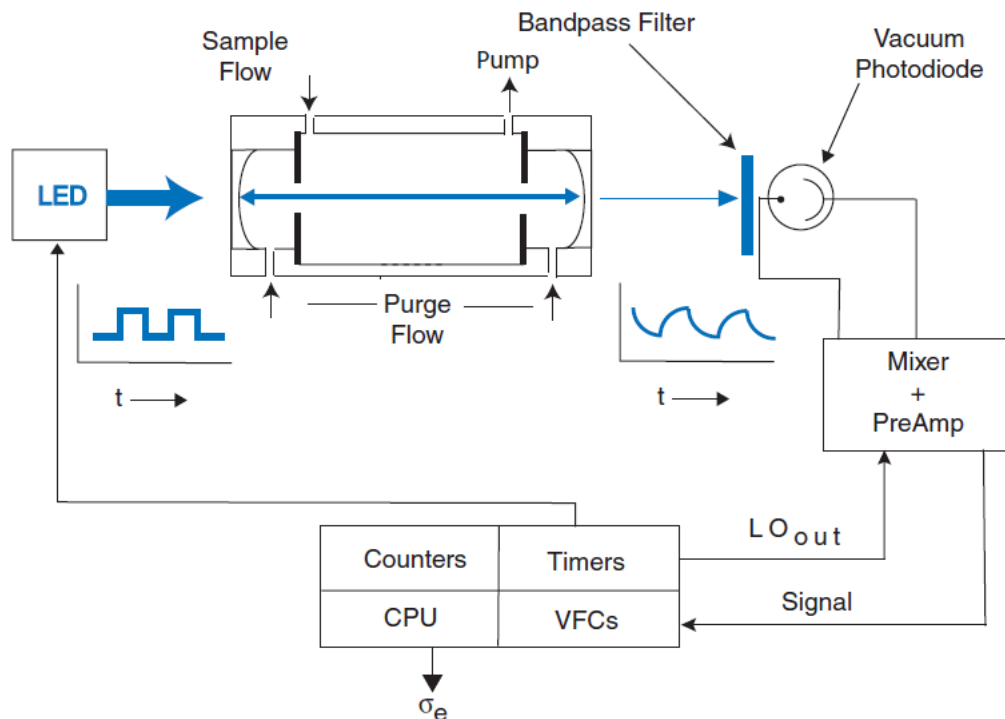
Cavity Attenuated Phase Shift -ekstinktiomonitori (CAPS) on optinen mittalaite, joka mittaa aerosolihiukkasten ekstinktiokerrointa. Aerosoli johdetaan CAPSissa 26 cm pitkään näytekennoon, jonka molempiin päihin on asetettu hyvin heijastavat peilit ($R \geq 0.9998$). Toisen peilin takana sijaitsee LED-valo, joka toimii vihreällä aallonpituudella (530 nm). Toisen peilin takana sijaitsevalla fotodiodilla mitataan valon intensiteettiä. Peilien ansiosta valonsäde kulkee kennossa noin 1 - 2 km. Peilit pyritään pitämään puhtaana aerosolihiukkasista puhtaalla ilmapirralla, joka puhalttaa pienellä nopeudella peilien editse.

LED lähettää kanttiaallon muotoista signaalia kennoon, jonka kautta aerosoli kulkee. LED-valon ollessa päällä valonsäde heijastuu peileistä edestakaisin, jolloin valonsäteen intensiteetti kasvaa eksponentiaalisesti. Kun LED sammuu, valonsäteen intensiteetti puolestaan heikkenee eksponentiaalisesti, koska osa valosta vuotaa kennosta toisen peilin takana sijaitsevalle fotodiodille. CAPS:n toimintaperiaate sekä kanttiaallon muuntuminen on esitetty kuvassa 3.2. Aerosolihiukkasten ekstinktiokerroin σ_{ext} määritetään mittaamalla alkuperäisen sekä muuntuneen signaalin vaiheeroa ϑ (Kebabian et al., 2007)

$$\cot \vartheta = \cot \vartheta_0 + \frac{c}{2\pi f} \sigma_{ext}. \quad (3.2)$$

Yhtälössä 3.2 c on valon nopeus ja f on alkuperäisen kanttiaallon taajuus. CAPS suorittaa noin 15 minuutin välein mittauksia myös puhtaalla ilmalla, jolloin saadaan

laskettua vaihe-ero ϑ_0 . Termiin ϑ_0 sisältyy kaasun aiheuttama ekstinktio sekä myös peilien likaantuminen.



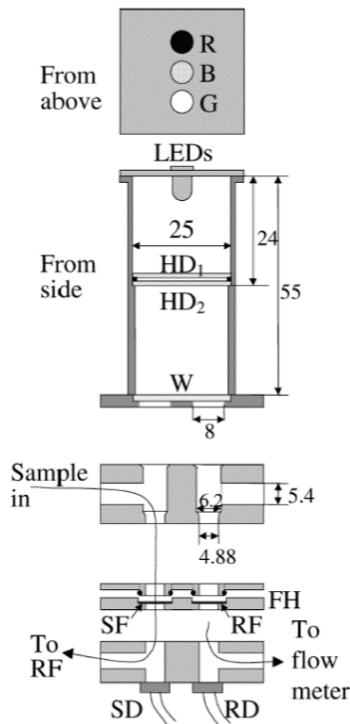
Kuva 3.2: Kaaviokuva CAPS:n toimintaperiaatteesta. Näyteilma (*engl.* sample flow) kulkee kenossa nuolien osoittamaa reittiä pitkin. Peilit pidetään puhtaana näyteilmasta puhtaalla ilmavirralla (*engl.* purge flow). Kuvassa on myös esitetty LED-valon lähettämä kanttiaallon muotoinen signaali sekä siitä muuntunut mitattava signaali. (Massoli et al., 2010)

3.1.3 Absorption mittaaminen suodatinpohjaisilla menetelmillä

Suodattimiin perustuvissa menetelmissä mitataan suodattimelle kerättyjen aerosolihiukkasten ominaisuuksia. Suodatinpohjaiset menetelmät ovat tyypillinen tapa mitata aerosolihiukkasten absorptiokerrointa, koska ne ovat kenttämittauksissa suhteellisen edullisia sekä helppokäyttöisiä. Suodattimeen perustuvien mittausten ongelma on kuitenkin itse suodatin, koska hiukkasten kerääminen suodattimelle voi muuttaa niiden ominaisuuksia sekä vääristää mittaustuloksia. Hyytiälässä absorptiokertoimen mittaamiseen on käytetty kolmea erilaista suodattimeen perustuvaa mittalaitetta: Particle Soot Absorption Photometer (PSAP), etalometri sekä Multiangle Absorption Photometer (MAAP). PSAP ja etalometri ovat toimintaperi-

aatteeltaan hyvin samankaltaisia. MAAP eroaa muista sillä, että se huomioi myös valon sironnan suodattimesta sekä suodattimeen kerätyistä hiukkasista, joten sitä pidetään nykyään muita suodatinpohjaisia tarkempuna mittalaitteena.

PSAP ja etalometri määrittävät aerosolihiukkasten absorptiokerroimen keräämällä hiukkaset suodattimelle ja mittaamalla suodattimen läpi vaimenneen valon intensiteetin muutosta (Bond et al., 1999). PSAP mittaa absorptiokerrointa punaisella (660 nm), vihreällä (530 nm) ja sinisellä (467 nm) aallonpituudella (Virkkula et al., 2005) ja etalometri (AE-31) mittaa absorptiokerrointa seitsemällä eri aallonpituudella UV alueelta infrapunasäteilyn aallonpituudelle (370, 470, 520, 590, 660, 880 ja 950 nm). PSAP ja etalometri mittaavat samalla myös valon intensiteettiä puhtaan suodattimen läpi, jolloin voidaan korjata lampun intensiteetin muutoksesta johtuvat signaalin vaihtelut. PSAPin toimintaperiaate on esitelty kuvassa 3.3.



Kuva 3.3: Kaaviokuva kolmella eri aallonpituudella toimivan PSAPin toimintaperiaatteesta. Punainen (R), sininen (B) ja vihreä (G) LED-valo valaisee vuorollaan näyte- ja referenssisuodattimia (SF, *engl.* sample filter ja RF, *engl.* reference filter), joiden läpi valo kulkee signaali- ja referenssi-ilmaisimille (SD, *engl.* sample detector ja RD, *engl.* reference detector). Jotta LED-valo jakautuisi tasaisesti molemmille suodattimille, se kulkee ensin holografisten diffuusorien läpi (HD₁ ja HD₂). Näyteilma (*engl.* sample) kulkee nuolen osoittamaa reittiä. Mittalaitteen mitat on esitetty yksikössä mm. (Virkkula et al., 2005)

PSAPin ja etalometrin periaate mitata absorptiokerrointa σ_{ATN} voidaan johtaa Bouguerin laista 2.10

$$\sigma_{ATN} = \frac{A_{näyte}}{Q\Delta t} \ln \left[\frac{I_{t-\Delta t}}{I_t} \right]. \quad (3.3)$$

Kaavassa 3.3 $A_{näyte}$ on pinta-ala, jolle aerosolihiukkaset on suodattimessa kerätty, Q on näyteilman virtaus ja Δt on yhden mittausjakson kesto. $I_{t-\Delta t}$ ja I_t ovat suodattimen läpi mitatun valon intensiteetit mittausjakson alussa ja lopussa.

Yhtälössä 3.3 ei kuitenkaan huomioida suodattimen ja hiukkasten välisistä vuorovaikutuksista aiheutuvia virheitä. Suodatinmateriaali sekä suodattimeen kerääntyneet hiukkaset sirottavat valoa. Tällöin valonsäde kulkee suodattimessa pidemmän matkan kuin jos se kulkisi suoraviivaisesti suodattimen läpi, jolloin sillä on suurempi todennäköisyys absorboitua hiukkaseen. Moninkertaisen sironnan vuoksi mitattu absorptiokerroin σ_{ATN} on todellista absorptiokerrointa σ_{abs} suurempi. Myös suodattimen likaantuminen tuottaa virhettä mittaustuloksiin, sillä mitä enemmän hiukkasia suodattimelle on kertynyt, sitä suurempi osa sironneesta valosta absorboituu. Tästä johtuen optinen matka kuormitetulle suodattimelle on lyhyempi ja likaisella suodattimella mitattu σ_{ATN} on matalampi kuin puhtaalla suodattimella mitattu. Näiden kahden virhelähteen vuoksi PSAPille ja etalometrille on kehitelty erilaisia korjausalgoritmeja.

PSAPin korjausalgoritmeissa suodattimen kuormitusta kuvataan läpäisykyvyllä $Tr = \frac{I_t}{I_0}$, jossa I_0 on valon intensiteetti puhtaan suodattimen läpi (Bond et al., 1999). Tr on puhtaalle suodattimelle siis 1. Etalometrin korjausalgoritmeissa suodattimen kuormitusta kuvataan hieman eri tavalla, sillä etalometrin korjausalgoritmeissa käytetään Tr :n tilalla vaimenemista $ATN = -\ln \frac{I_t}{I_0}$. Puhtaalle suodattimelle $ATN = 0$. Tr :n ja ATN :n välinen relaatio on $ATN = -\ln(Tr)$.

PSAP huomioi suodattimesta johtuvan näennäisabsorption sekä suodattimen likaantumisesta johtuvan epälineaarisuuden. PSAPin mittaama absorptio σ_{PSAP} on (Bond et al., 1999)

$$\sigma_{PSAP} = \frac{\sigma_{ATN}}{1.0796 \cdot Tr + 0.71}. \quad (3.4)$$

PSAPin oman algoritmin lisäksi voidaan käyttää algoritmia, joka huomioi myös hiukkasten sironnan. Bond et al. (1999) ehdotti, että σ_{PSAP} korjataan kokeellisella vakiolla K_2 ja aerosolihiukkasten sironna vähennetään kokeellisella vakiolla K_1

$$\sigma_{abs} = 0.873 \cdot 0.97 \cdot \frac{\sigma_{PSAP} - K_1 \sigma_{sca}}{K_2}. \quad (3.5)$$

Vakioiden arvot ovat $K_1 = 0.02$ ja $K_2 = 1.22$, jotka ovat aallonpituudesta riippumattomia. Kertoimella 0.873 korjataan suodattimelle kerätyn näytteen pinta-alasta johtuva virhe ja kertoimen 0.97 avulla korjausalgoritmi skaalataan oikealle

Taulukko 3.1: Virkkulan PSAP datan korjausalgoritmiin liittyvissä yhtälöissä 3.6 ja 3.7 käytettävät arvot (Virkkula, 2010).

λ	467 nm	530 nm	660 nm
k_0	0.377	0.358	0.352
k_1	-0.640	-0.640	-0.674
h_0	1.16	1.17	1.14
h_1	-0.63	-0.71	-0.72
s	0.015	0.017	0.022

aallonpituudelle (Ogren, 2010). Sirontakorjauksessa käytettävä σ_{sca} :ta ei ole korjattu katkaisukorjauksella.

PSAPille on kehitetty myös yksittäisironta-albedosta riippuva korjausalgoritmi (Virkkula et al., 2005). Tähän Virkkulan korjausalgoritmiin kuuluu iterointiprosessi, jonka ensimmäinen askel on määrittää σ_{PSAP}

$$\sigma_{PSAP} = (k_0 + k_1 \ln(Tr))\sigma_{ATN} - s\sigma_{sca}. \quad (3.6)$$

Lasketun σ_{PSAP} :n avulla määritetään hiukkasille alustava yksittäisironta-albedo ω_0 ja lasketaan taas uusi σ_{PSAP} :n arvo, käyttäen kaavaa

$$\sigma_{PSAP} = (k_0 + k_1 h(\omega_0) \ln(Tr))\sigma_{ATN} - s\sigma_{sca}, \quad (3.7)$$

jossa $h(\omega) = h_0 + h_1\omega_0$. Iterointiprosessissa uusi ω_0 määritetään uudestaan σ_{PSAP} :n avulla, jolloin voidaan laskea jälleen uusi σ_{PSAP} käyttäen kaavaa 3.7. Iterointia jatketaan kunnes σ_{PSAP} ei muutu iterointiaskelien välillä merkittävästi. Iterointiprosessissa käytettävät arvot on esitelty taulukossa 3.1.

Kuten jo aiemmin mainittiin, myös etalometrin mittaama σ_{ATN} vaatii korjausalgoritmin suodattimen likaantumisen sekä moninkertaisen sironnan aiheuttaman virheen korjaamiseksi. Etalometridatan korjaamiseksi on kehitelty useita erilaisia korjausalgoritmeja (Weingartner et al., 2003; Arnott et al., 2005; Schmid et al., 2006; Virkkula et al., 2007; Collaud Coen et al., 2010). Tässä tutkielmassa vertailtiin keskenään Weingartnerin (2003), Arnottin (2005), Virkkulan (2007) sekä Collaud Coenin (2010) korjausalgoritmeja, joten ne esitellään lyhyesti. Weingartnerin ja Virkkulan korjausalgoritmit eivät huomioi aerosolihiukkasten sironnan aiheuttamaa näennäisabsorptiota, jolloin niitä käytettäessä ei tarvita σ_{sca} :n mittaustuksia kuten muita korjausalgoritmeja käytettäessä.

Etalometrin mittaamasta σ_{ATN} :sta määritetään todellinen absorptiokerroin σ_{abs} korjaamalla se suodattimen sirontaa kuvaavalla kalibroitivakiolla C_{ref} sekä

vaimenemisesta riippuvalla kuormituskorjausfunktiolla R . Koska suodattimen aiheuttama sironta pidentää valonsäteen optista matkaa, $C_{ref} > 1$. $R < 1$, koska suodattimen likaantuminen lyhentää valonsäteen optista matkaa. Kalibrointivakio C_{ref} määritetään korjaamalla σ_{ATN} ensin pelkällä kuormituskorjausfunktiolla ja vertaamalla saatuja tuloksia referenssilaitteen mittaamaan absorptioon $\sigma_{abs,ref}$.

$$C_{ref} = \frac{\sigma_{ATN}}{R\sigma_{abs,ref}}. \quad (3.8)$$

C_{ref} määritetään erikseen jokaiselle korjausalgoritmille, koska R on erilainen jokaiselle algoritmille. C_{ref} on riippumaton aallonpituudesta kaikissa muissa paitsi Arnottin korjausalgoritmissa.

Weingartner et al. (2003) esitti etalometrille kokeellisesti määritetyn korjausalgoritmin

$$\begin{aligned} \sigma_{abs} &= \frac{\sigma_{ATN}}{C_{ref}R_{Wei}} \\ &= \frac{\sigma_{ATN}}{C_{ref} \left[\left(\frac{1}{f} - 1 \right) \frac{\ln(ATN) - \ln(10\%)}{\ln(50\%) - \ln(10\%)} + 1 \right]}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

R_{Wei} riippuu ATN lisäksi muuttujasta $f = l \cdot (1 - \omega) + 1$, missä $l \approx 0.86$. Weingartner et al. (2003) määrittivät kokeellisesti f :n arvoja erilaisille aerosolityypeille. Tässä tutkielmassa f :n arvona käytettiin vakiota 1.1, joka kuvaa SMEAR II -asemalle tyyppisiä olosuhteita, kun $\omega \approx 0.88$ (Virkkula et al., 2011). Weingartnerin korjausalgoritmissa referenssinä pidetään $ATN = 10\%$, joten ATN ollessa alle 10% , $R_{Wei} = 1$.

Arnott et al. (2005) ehdottamassa korjausalgoritmissa huomioidaan myös hiukkasten sironta. Algoritmi on mallinnettu moninkertaisirontateorian avulla

$$\begin{aligned} \sigma_{abs,n} &= \frac{\sigma_{ATN,n} - a_s \sigma_{sca,n}}{C_{ref} R_{Arn}} \\ &= \frac{\sigma_{ATN,n} - a \sigma_{sca,n}}{C_{ref}} \sqrt{1 + \frac{\frac{Q\Delta t}{A_{näyte}} \sum_{i=1}^{n-1} \sigma_{abs}}{\tau_a}}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Arnottin korjausalgoritmissa sirontakorjauskerroin $a_s(\lambda) = 1.472 \cdot 10^{-5} \cdot \lambda^{1.307}$, Q on suodattimen läpi kulkeneen ilman tilavuus ja Δt yhden mittauksen kesto. Korjausalgoritmi huomioi suodattimeen vaihdon jälkeen mitatut absorptiokertoimet neliöjuuren sisällä. Suodattimeen kertyneen aerosolikerroksen optista paksutta kuvaa aallonpituudesta riippuva muuttuja τ_a , jonka arvot on esitetty taulukossa 3.2.

Virkkula et al. (2007) korjausalgoritmi olettaa, että kuormitetulla suodattimella mitatut kolme viimeistä mittausta vastaisivat uudella puhtaalla suodattimella mitattua kolmea ensimmäistä mittausta ja että puhtaalla suodattimella suoritettut

Taulukko 3.2: Arnottin korjausalgoritmissä käytettävät τ_a arvot eri aallonpituuksille (Arnott et al., 2005). Tässä tutkielmassa käytettiin Arnott et al. (2005) aallonpituudelle 520 nm suosittelemaa arvoa $\tau_a = 0.2338$, joka extrapoloitiin muille aallonpituuksille käyttämällä artikkelissa Virkkula et al. (2011) esiteltyä relaatiota.

λ	370	470	520	590	660	880	950
τ_a	0.3022	0.2523	0.2335	0.2126	0.1953	0.1572	0.1484

mittaukset ovat lähellä oikeaa absorptiota.

$$\sigma_{abs} = \frac{\sigma_{ATN}}{C_{ref} R_{Vir}} = (1 + k_i \cdot ATN) \sigma_{ATN} \quad (3.11)$$

Korjausalgoritmissa alaindeksi i viittaa aina yhden suodattimen mittaukseen eli jokaiselle suodattimelle määritetään oma k_i

$$k_i = \frac{BC_{i+1,alku} - BC_{i,loppu}}{ATN_{i,alku} \cdot BC_{i,loppu} - ATN_{i+1,alku} \cdot BC_{i,loppu}}. \quad (3.12)$$

Varsinkin kenttämittauksissa etalometrin mittaama BC voi muuttua suodattimenvaihdon aikana, jolloin k_i :n arvot voivat vaihdella suuresti suodattimien välillä. Tämän vuoksi k :lle suositellaankin käyttämään keskiarvoa, joka huomioi useamman suodattimenvaihdon (Virkkula et al., 2007). Tässä tutkielmassa laskettiin k_i :lle kuukausittaiset keskiarvot, joita käytettiin σ_{abs} laskemisessa.

Collaud Coen et al. (2010) määrittä korjausalgoritmin, joka ottaa huomioon suodattimeen kertyneiden aerosolihiukkasten keskimääräiset ominaisuudet

$$\begin{aligned} \sigma_{abs} &= \frac{\sigma_{ATN} - a_s \bar{\sigma}_{sca,s}}{C_{ref} R_{Col}} \\ &= \frac{\sigma_{ATN} - a_s \bar{\sigma}_{sca,s}}{C_{ref}} \left[\left(\frac{1}{l(1 - \bar{\omega}_{0,s}) + 1} - 1 \right) \frac{ATN_n}{50\%} + 1 \right]^{-1}. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Collaud Coen määrittä sirontakorjauskertoimelle $a_s = \bar{\beta}_{sca,s}^{d_a-1} \cdot c_a \cdot \lambda^{-\bar{\alpha}_{sca,s} \cdot (d_a-1)}$, missä $d_a = 0.0564$ ja $c_a = 0.329 \cdot 10^{-3}$. Suureet $\bar{\beta}_{sca,s}$ ja $\bar{\alpha}_{sca,s}$ saadaan dataan sovitetun suoran $\ln(\sigma_{sca,s}) = \ln(\beta_{sca,s}) + \ln(\lambda^{-\alpha_{sca,s}}) = \ln(\beta_{sca,s}) - \alpha_{sca,s} \ln(\lambda)$ y-akselin leikkauspisteen logaritmistä ja suoran kulmakertoimesta. Suurelle l on määritetty keskimääräinen arvo 0.74 (Collaud Coen et al., 2010). Alaindeksillä s kuvataan suureen keskiarvoa suodattimenvaihdon jälkeen kyseiseen mittauspisteeseen asti.

Erilaisia korjausalgoritmeja käytettäessä päädytään myös erilaisiin tuloksiin. Aikaisemmin viralliset tahot (esim. World Meteorological Organization, WMO ja Global Atmospheric Watch, GAW) eivät ole valinneet yhtä korjausalgoritmia, jota olisi käytettävä raportoidessa etalometridataa yhteisiin datapankkeihin. Tähän asti

etalometridata onkin raportoitu vain niin kutsuttuna raakaversiona, eli siihen ei ole tehty minkäänlaisia korjauksia. Korjausalgoritmien C_{ref} :n on huomattu vaihtelevan sekä paikallisesti ja ajallisesti, joten käyttämällä yhtä vakiota C_{ref} -arvoa eri asemien etalometrillä mitaama σ_{abs} on yhtenevä. Nykyään WMO ja GAW suosittelevat, että etalometridataa ei korjattaisi suodattimen likaantumista ja aerosolien sirontaa huomioivilla tekijöillä vaan data korjattaisiin pelkkä moninkertaissironnan aiheuttaman näennäisabsorptio huomioiden (World Meteorological Organization and Global Atmosphere Watch, 2016)

$$\sigma_{abs} = \frac{\sigma_{ATN}}{C_{ref}}. \quad (3.14)$$

Eri asemien mittaustuloksien perusteella päätettiin, että $C_{ref} = 3.5$ ja sen epävarmuudeksi mitattiin 25 % (World Meteorological Organization and Global Atmosphere Watch, 2016). C_{ref} määritettiin eri asemilla vertailemalla etalometridataa alla esiteltävän MAAPin mittaustulosten kanssa. Samoin tehdään myös tässä tutkielmassa, kun C_{ref} määritetään kaikille korjausalgoritmeille.

Suodatinmittausten ongelmia on pyritty poistamaan kehiteltäessä MAAPia, joka eroaa etalometrillä ja PSAPilla sillä, että se mittaa suodattimen läpi kulkevan valon intensiteetin lisäksi myös suodattimeen kerääntyneiden aerosolihiukkasten takaisinsirontaa eikä se siksi tarvitse erillisiä korjausalgoritmeja (Petzold & Schönlinner, 2004). MAAPissa suodatin käsitetään kaksikerroksiseksi systeemiksi, jossa ohut ylempi kerros koostuu suodattimeen kertyneistä aerosolihiukkasista ja paksumpi alempi kerros koostuu pelkästään puhtaasta suodatinmateriaalista. Valon vaimenemista näissä kahdessa kerroksessa kuvataan säteilynkulkuyhtälöillä, jotka huomioivat valon sirontaa ja absorptioita sekä suodattimen läpäisykyvyn molemmissa kerroksissa.

Säteilynkulkuyhtälöiden ratkaisemiseksi tarvitaan myös tietoa suodattimeen kerääntyneiden aerosolihiukkasten sironnasta. Osa valosta heijastuu aerosolikerroksesta takaisin ja takaisinsironnutta valoa mitataan kahdessa eri kulmassa $\theta_1 \cong 165^\circ$ ja $\theta_2 \cong 130^\circ$. Tarkastelemalla takaisinsirontaa eri kulmissa voidaan määrittää onko hiukkasista sironnut valo hajavaloa vai noudattaako taaksepäin sironneen valon intensiteetti Gaussin-jakaumaa, mikä vaihtelee aerosolihiukkasten koostumuksesta riippuen. Jos takaisinsironnut valo on hajavaloa, suodattimeen kerääntyneet aerosolihiukkaset koostuvat enimmäkseen sirottavista hiukkasista, ja jos takaisinsironneen valon intensiteetti mukaillee Gaussin-jakaumaa, suodattimelle kerääntyneet hiukkaset sisältävät paljon absorboivia hiukkasia. Aerosoli- ja suodatinkerroksien läpi kulkenut valo on täysin hajavaloa ja sen intensiteettiä mitataan vain yhdellä detektorilla.

Mittaustuloksia valon sironnasta sekä suodattimen läpi kulkeneen valon intensiteetistä käytetään säteilyn kulkuyhtälöissä, joita iteroimalla määritetään arvot aerosolikerroksen optiselle paksuudelle τ_L sekä yksittäissironnalla-albedolle ω . Tulosten avulla määritetään aerosolihiukkasten absorptioon optinen paksuus τ_{abs}

$$\tau_{L,abs} = (1 - \omega_L)\tau_L. \quad (3.15)$$

Yhtälössä 3.15 ala-indeksi L kuvaa suodattimen kerrosta, johon aerosolihiukkaset ovat kerääntyneet. Kun τ_{abs} tunnetaan, absorptiokerroin σ_{abs} voidaan määrittää aerosolinäytteen pinta-alan $A_{näyte}$ sekä suodattimen läpi kulkeneen aerosolin tilavuuden V avulla

$$\sigma_{abs} = \tau_{L,abs} \frac{A_{näyte}}{V}. \quad (3.16)$$

3.2 Kokojakauman mittaukset

3.2.1 DMPS

Differential Mobility Particle Sizer (DMPS) mittaa halkaisijaltaan noin 3 nm - 1 μ m olevien aerosolihiukkasten kokojakaumaa (McMurry, 2000). DMPS koostuu kahdesta eri osasta, joita ovat differentiaalinen hiukkasluokittelija Differential Mobility Analyzer (DMA) sekä kondensatiohiukkaslaskuri Condensation Particle Counter (CPC).

Ennen mittausta aerosolihiukkaset varataan sähköisesti tunnetulla varausjakaumalla, jolloin DMA voi luokitella hiukkaset perustuen niiden sähköiseen liikkuvuuteen. Tyypillinen DMA koostuu sylinterikuoresta sekä keskuselektrodista (Winklmayr et al., 1991), joiden välille syntyvän jännitteen voimakkuutta voidaan muuttaa. Kuoren ja elektrodin välissä on laminaarinen virtaus, jonka nopeus tunnetaan. Aerosolihiukkaset saapuvat sähkökenttään sylinterin ulkoreunalta ja ne päätyvät laminaarisen virtauksen kuljetettaviksi. Sähkökenttä aiheuttaa varattuihin hiukkasiin voiman, jonka vuoksi hiukkaset alkavat kulkeutua kohti sylinterin keskustaa. Sähkökentän aiheuttama voima saa liian pienet hiukkaset kulkemaan nopeasti kohti keskustaa, jolloin ne törmäävät elektrodiin, kun taas liian suuret hiukkaset liikkuvat keskustaa kohti hitaammin, jolloin ne poistuvat sähkökentästä ilmapirran mukana. Hiukkaset, joiden sähköinen liikkuvuus on määrätyn kokoinen, osuvat elektrodissa olevaan aukkoon, jota kautta ne kulkevat laskettavaksi CPC:lle.

CPC mittaa DMA:lta saapuvan monodispersin aerosolin lukumääräpitoisuuden (McMurry, 2000). Halkaisijaltaan alle 1 μ m hiukkasia ei voida havaita optises-

ti, joten niitä kasvatetaan tiivistämällä niiden pintaan esimerkiksi butanolia. Tiivistymisen vaatima ylikyllästystila saavutetaan ilmaa viilentämällä. Hiukkaset kasvavat noin 5 - 15 μm kokoisiksi, jolloin ne aiheuttavat tarpeeksi suuren signaalin laserilla havaittavaksi. DMA:n luokittelujännitteellä määritetään CPC:lle saapuvien hiukkasten koko, joten kokojakauma voidaan määrittää muuttamalla DMA:n luokittelujännitettä asteittain.

SMEAR II -asemalla kokojakaumaa mitataan kahden rinnakkain toimivan DMPS:än avulla (Aalto et al., 2001). DMPS:ät mittaavat keskenään eri kokoluokkia: toinen DMPS mittaa kokojakaumaa välillä 3 nm - 40 nm ja toinen välillä 20nm - 1 μm .

3.2.2 APS

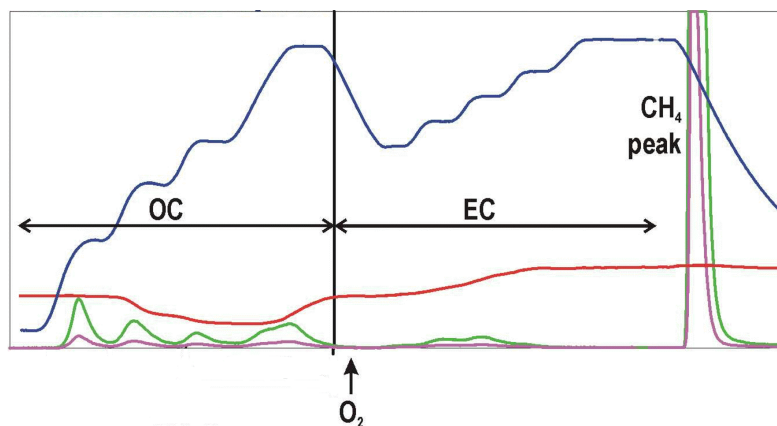
Yli 1 μm halkaisijaltaan olevien aerosolihiukkasten kokojakauma voidaan määrittää esimerkiksi Aerodynamic Particle Sizer -mittalaitetta (APS) käyttäen. APS:n mitaustulokset antavat aerosolihiukkasten kokojakauman aerodynaamisen halkaisijan suhteen, minkä vuoksi mitaustulokset on korjattava edustamaan hiukkasten geometristä halkaisijaa yhtälön 2.3 avulla. APS havaitsee 0.5 - 20 μm aerodynaamiselta halkaisijaltaan olevia hiukkasia.

APS määrittää hiukkasen aerodynaamisen halkaisijan mittaamalla sen lentoaika virtaavassa kaasussa (Chen et al., 1985). Aerosoli kiihdytetään suuttimessa, jolloin aerosolihiukkaset jäävät inertiansa vuoksi kaasusta jälkeen. Hiukkasen inertia sekä nopeusero kaasuun verrattuna riippuu hiukkasen halkaisijasta sekä massasta. Aerosolihiukkasen nopeutta mitataan kahdella laserilla, joiden ohitse hiukkanen kulkee. Kun hiukkasen lentoaika tunnetaan, sen aerodynaaminen halkaisija voidaan määrittää.

3.3 OC-EC-analyssaattori

OC-EC-analyssaattori mittaa näytteen orgaanisen hiilen (OC, *engl.* organic carbon) sekä alkuainehiilen (EC, *engl.* elemental carbon) pitoisuutta sekä optisesti että lämmitykseen perustuuvalla menetelmällä (Turpin et al., 1990). Tutkielmassa käytettiin vain termisellä menetelmällä mitattua EC:tä, joten vain se esitellään tässä kapaleessa. Mittalaite kerää näytteen kvartsisuodattimelle, mihin SMEAR II -asemalla kuluu noin kolme tuntia. Kun näyte on kerätty, se altistetaan heliumille samalla lämmittäen sitä asteittain noin 850°C lämpötilaan. Lämmittämisen aikana näytteessä olevat orgaaniset yhdisteet haihtuvat jättäen jäljelle alkuainehiilen. Haihtu-

vat yhdisteet johdetaan uuniin, jossa näyte hapetetaan hiilidioksidiksi katalyytin avulla. Infrapunalla mitatun CO₂-pitoisuuden avulla voidaan määrittää näytteen OC-pitoisuus. Tämän jälkeen näytteen lämpötilan annetaan laskea ja se altistetaan tällä kertaa hieman happea sisältävälle heliumvirrälle. Näytettä lämmitetään uudestaan asteittain, jolloin näyte jälleen haihtuu. Haihtuvat yhdisteet johdetaan taas hapetusuuniin kautta havaintolaitteille, jotka nyt määrittävät näytteen EC-pitoisuuden. Jokaisen mittauksen jälkeen mittalaite suorittaa kalibroinnin hapettamalla tunnetun määrän metaania hiilidioksidiksi. Yhden mittaussyklin aikana tapahtuvat muutokset lämpötilassa, suodattimen läpäisykyvyssä sekä lasereiden signaalissa on esitetty kuvassa 3.4.



Kuva 3.4: Tyypillinen OC-EC-analysaattorin termogrammi, josta näkee lämpötilan (sininen viiva), suodattimen läpäisykyvyn (punainen viiva) sekä hiilidioksidin pitoisuutta mittaavan laserin signaalin (vihreä ja violetti viiva) muutokset yhden mittaussyklin aikana. Musta pystyviiva kuvaa OC ja EC mittausten taitepistettä, joka määräytyy suodattimen läpäisykyvyn mukaan. Mittaussyklin lopussa nähdään laitteen kalibroinnista johtuva metaanipiikki mittaussyklin lopussa. (Peterson & Richards, 2002)

Kun näytettä lämmitetään ensimmäisen kerran, osa OC:stä voi muuttua EC:ksi pyrolyysin vuoksi, mikä johtaa mittausrvirheeseen. Virhe pyritään korjaamaan, mittaamalla samalla näytteen absorptiota. Jos OC:tä muuntuu EC:ksi, absorptio kasvaa ja suodattimen läpäisykyky pienenee. Myöhemmin kun EC alkaa haihtua, suodattimen läpäisykyky vastaavasti kasvaa. Laite rekisteröi havaitun hiilen OC:nä kunnes suodattimen läpäisykyky on palannut samalle tasolle kuin se oli mittausten alussa. Tämän jälkeen mitattu hiili rekisteröidään EC:nä.

3.4 Mittausjärjestelyt

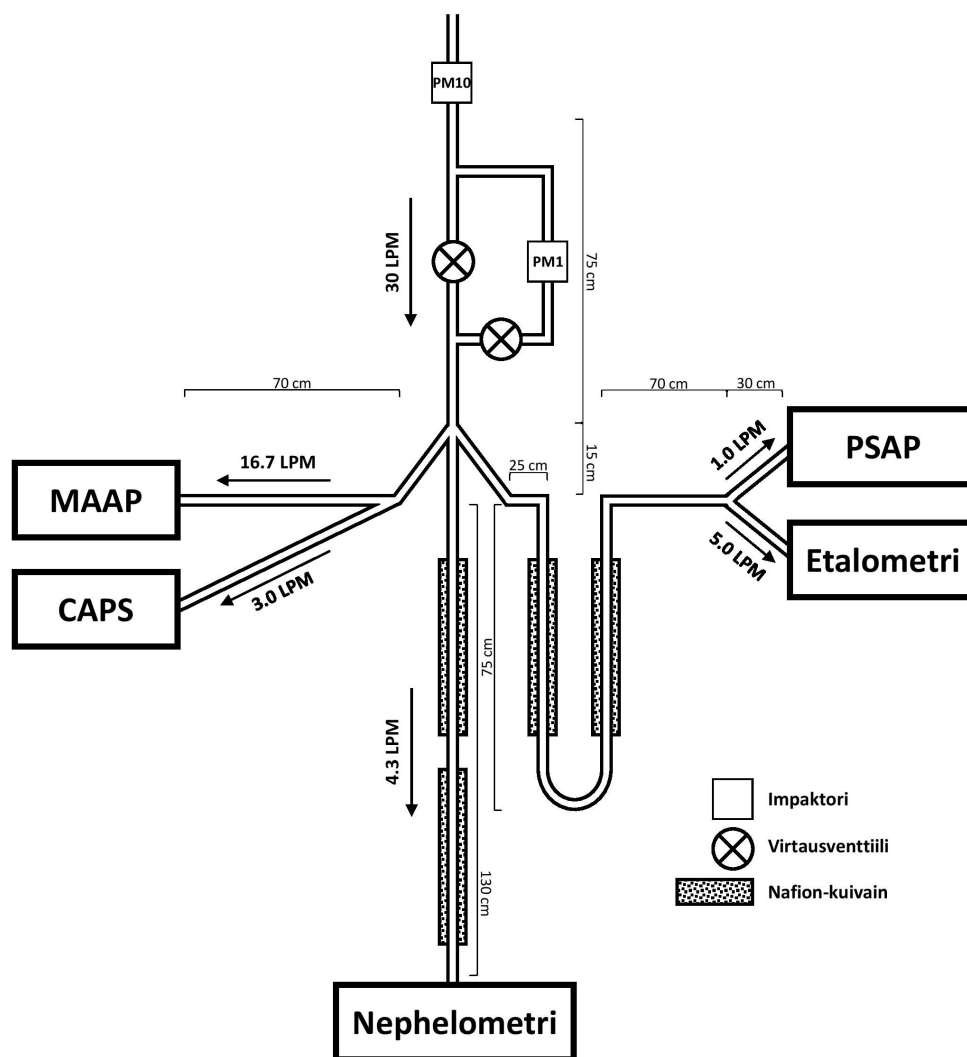
Edellä esitellyt erilaiset in-situ mittalaitteet sijaitsevat Hyytiälässä, SMEAR II -asemalla. SMEAR II -asema edustaa subarktista mäntymetsää, jonka keskellä mittausasema sijaitsee. Ilma on Hyytiälässä tyypillisesti puhdasta, sillä lähimmät suu-remmat kaupungit, Tampere ja Jyväskylä, sijaitsevat noin 50 ja 100 km päässä. Mittalaitteiden näyteilman sisäänottoaukot, eli inletit, ovat mittausmökin katolla noin 4 m korkeudella maanpinnasta, latvuston alapuolella. Mittausmökin lämpötila pyritään pitämään noin 20 - 25°C välillä.

Aerosolihiukkasten optisia ominaisuuksia mittaavien laitteiden mittausjärjestelyt on esitetty kaaviossa 3.5. Linjaston alkupäässä on esi-impaktori, joka poistaa näyteilmasta aerodynaamiselta halkaisijaltaan yli 10 μm olevat hiukkaset. Esi-impaktorin jälkeen näyteilma joko jatkaa suoraan mittalaitteille, tai kulkee toisen impaktorin kautta, jolloin näyteilmasta poistetaan aerodynaamiselta halkaisijaltaan yli 1 μm hiukkaset. Virtausta toisen impaktorin kautta säädetään kahdella venttiilillä aina 10 minuutin välein ja mittalaitteet mittaavat aina 10 minuutin ajan PM10-hiukkasia ja sen jälkeen 10 minuuttia PM1-hiukkasia.

DMPS ja APS sijaitsevat optisia ominaisuuksia mittaavien laitteiden kanssa samassa mittausmökissä. DMPS ja APS sijaitsevat molemmat omassa näytelinjassaan. DMPS:än näyteilmaa ei kuivata, jotta minimoitaisiin pienten hiukkasten häviöt. APS kuivattaa näyteilman lämmittämällä. OC-EC-analysaattori sijaitsee mittausmökin vieressä olevassa mittauskontissa, jossa sillä on oma näytelinjansa.

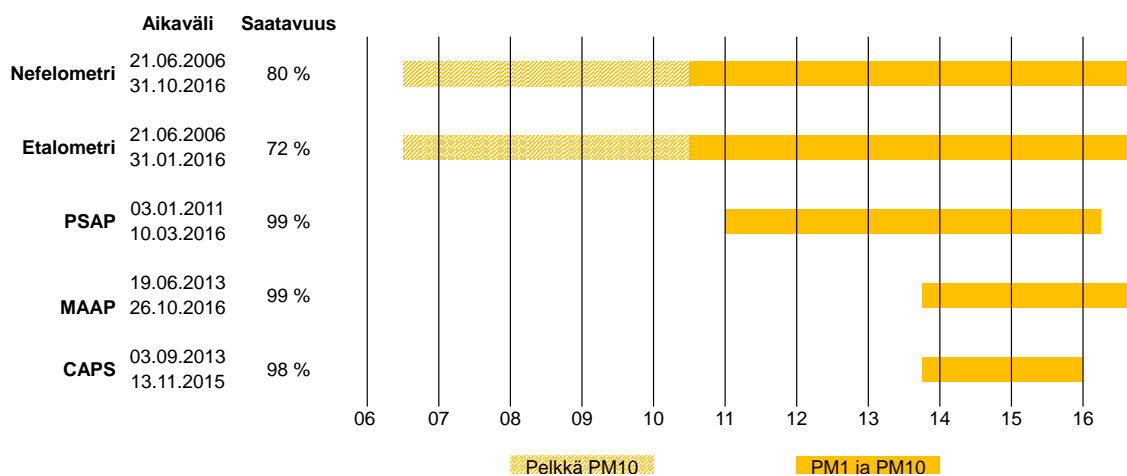
Mitattava näyteilma pyritään pitämään kuivana, sillä hygroskooppiset hiukkaset voivat sitoa vesihöyryä myös suhteellisen kosteuden (RH, *engl.* relative humidity) ollessa alle 100 % (Swietlicki et al., 2008). Hiukkasten sitoessa kosteutta, ne kasvavat, mikä muuttaa myös niiden optisia ominaisuuksia. SMEAR II -aseman olosuhteissa sironnan mitattiin kasvavan noin 1.6-kertaiseksi, kun kuiva aerosoli (RH < 40 %) altistettiin kostealle ympäristölle (RH = 85 %) (Zieger et al., 2015). Nefelometrille, etalometrille ja PSAPille menevä virtaus kulkee kahden nafion-kuivaimen kautta, jolloin näytteen RH pysyy alle suositellun 40 %. MAAPille ja CAPSille menevää virtausta ei kuivata, joten RH:ta voi nousta yli suositellun arvon. Talvisin näyteilman RH pysyy tyypillisesti alhaisena, kun näytteen lämpötila nousee alhaisesta ulkolämpötilasta mökin lämpötilaan. Kesäisin näyteilman RH voi kuitenkin olla liian korkea, jos sitä ei kuivata. Jos näyteilman RH ylittää 40 %, mittaustulokset jätetään huomioimatta.

Aerosolien optisia ominaisuuksia on mitattu Hyytiälässä jo vuodesta 2006 etalometrillä ja integroivalla nefelometrillä. Optisia ominaisuuksia mitattiin myös



Kuva 3.5: Kaaviokuva SMEAR II -aseman aerosolihiukkasten optisia ominaisuuksia in-situ mittaavien laitteiden mittaussjärjestelystä. Kuvassa on esitetty vain samassa inletissä olevat optisia ominaisuuksia mittaavat laitteet. Kaavioon on merkitty myös virtausten keskimääräiset suuruudet sekä linjastojen pituudet.

vuosien 2010 ja 2015 välillä PSAPilla sekä vuodesta 2013 eteenpäin CAPSilla ja MAAPilla. Kaikki viisi mittalaitetta ovat siis olleet yhtäaikaaisesti käytössä 2013 vuoden lopusta, 2015 vuoden loppuun. Optisia ominaisuuksia mittaavien laitteiden datan saatavuus on esitetty kuvassa 3.6. Taulukossa 3.3 on kerrottu mittausslinjastossa tapahtuneista muutoksista, jotka voivat vaikuttaa mittaustuloksiin. Vuoteen 2010 asti mitattiin pelkkiä PM10-hiukkasia, minkä jälkeen käyttöön otettiin kymmenen minuutin välein vuorottelevat PM1- ja PM10-mittaukset.



Kuva 3.6: Eri mittalaitteiden datan saatavuus sekä aikaväli, jolloin mittaukset ovat olleet käynnissä. Myös aikaväli, jolloin nefelometri ja etalometri mittasivat pelkästään PM10-hiukkasia on merkitty kuvaan.

Taulukko 3.3: Merkittävät muutokset mittauslinjastossa.

Laite	Ajankohta	Huomioitavaa
Etalometri	6/2006	PM10-impaktori
	3/2010	Näytelinjaan lisättiin kuivain
	6/2010	PM10/PM1-vaihto
Nefelometri	3/2006	Näytelinjaan lisättiin kuivain
	6/2010	PM10/PM1-vaihto
PSAP		Ei merkittäviä muutoksia Laite on ollut koko ajan näytelinjassa, jossa on kuivain
MAAP		Ei merkittäviä muutoksia Laite on ollut koko ajan linjassa, jossa ei ole kuivainta
CAPS	12/2014	Näytelinja vaihdettiin pystysuoraksi ja laite vaihdettiin näytelinjaan, jossa ei ole kuivainta

4. Data-analyysi

Tässä luvussa kerrotaan mitä mitatulle datalle tehtiin, jotta eri laitteiden mittaamia tuloksia voitiin verrata keskenään. Luvussa kuvaillaan myös Mie-mallinnukseen liittyvä iterointiprosessi, jonka avulla hiukkasille määriteltiin kompleksinen taitekerroin. Myös in-situ optisen sulkeuman periaate esitellään tässä luvussa.

4.1 Datan käsittely

Jotta mittaukset olisivat vertailukelpoisia eri mittalaitteiden välillä, kaikki mittaustulokset on korjattu STP olosuhteisiin (0°C , 1013 hPa). Jos mittalaitteen näyteilman $\text{RH} > 40\%$, data jätettiin huomioimatta. Kaikesta datasta käytettiin 1 h keskiarvoja, ellei toisin ole mainittu. Mittaustuloksista on pyritty poistamaan selkeät virhepiikit ja ne ajanhetket, jolloin mittalaite ei ole toiminut kunnolla.

Mittalaitteet mittasivat aerosolihiukkasten optisia ominaisuuksia eri aallonpituuksilla. Jotta laitteiden mittaustuloksia voitiin verrata keskenään, mittaustulokset interpoloitiin samalle aallonpituudelle kaavan 2.15 avulla. Kaavassa 2.14 esitetty ÅngströmekspONENTTI määritettiin eri suureille sovittamalla suora mitatun suureen logaritmin ja aallonpituuden logaritmin välille.

Kun etalometridataa korjattiin erilaisilla algoritmeilla, 10 minuutin välein vuorottelevat PM1- ja PM10-mittaukset yhdistettiin yhdeksi aikasarjaksi. PM1- ja PM10-mittaukset oli yhdistettävä, jotta suodattimelle kerääntyneiden aerosolihiukkasten kumulatiiviset sirontakorjaukset huomoitaisiin oikein Collaud Coenin ja Arnottin korjausmenetelmissä.

4.2 Mie-mallinnus

Tässä työssä aerosolihiukkasten kompleksinen taitekerroin määritettiin iteroimalla Mie-mallinnettua sirontaa ja absorptiota siten, että mallinnettu sironta ja absorptio vastasi 1 % tarkkuudella mitattua sirontaa ja absorptiota. Iterointiprosessi suoritettiin

tiin erikseen PM1- ja PM10-hiukkasille. PM1-mallinnuksessa kokojakauma määritettiin DMPS:n dataa käyttäen ja PM10-mallinnuksessa yli 1 μm hiukkasten kokojakauma määritettiin käyttäen DMPS:n lisäksi APS:ää. APS:n mittaama aerodynaaminen halkaisija muutettiin geometriseksi halkaisijaksi kaavalla 2.3 käyttämällä tiheydelle arvoa $\rho_p = 1.5 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ (Kannosto et al., 2008; Saarikoski et al., 2005).

Ensiksi Mie-sironta ja -absorptio laskettiin kokojakaumalle käyttäen kompleksisen taitekertoimen arvoa $m = 1.517 + 0.019i$, joka on jo aiemmin määritetty Hyytiälän olosuhteisiin PM10-datalle (Virkkula et al., 2011). Jos laskettu arvo ei vastannut mitattua arvoa, kompleksisen taitekertoimen arvoja muutettiin 0.001 verran ja teoreettinen Mie-sironta ja -absorptio laskettiin uudestaan. Tätä toistettiin kunnes mitattu ja teoreettinen sironta ja absorptio vastasivat toisiaan 1 % tarkkuudella. Lopullista Mie-sirontaa ja -absorptiota laskettaessa käytettiin iterointiprosessissa saatua kompleksisen taitekertoimen mediaania. Tässä tutkielmassa Mie-sirontaa ja -absorption laskemiseen käytettiin Mätzlerin (2002) kehittämiä Matlab-funktioita.

4.3 Optinen sulkeuma

Sulkeumatutkimuksessa vertaillaan keskenään samoja suureita, jotka on määritetty erilaisilla, toisistaan riippumattomilla menetelmillä. Sulkeumatutkimuksella pyritään ymmärtämään eri mittaus- ja mallinnusmenetelmien mahdollisia virhelähteitä sekä määrittämään mittausten epävarmuutta (Quinn & Coffman, 1998). Sulkeuman voi laskea onnistuneeksi, jos eri menetelmin määritetyt suureet vastaavat toisiaan virherajojen sisällä.

Tämän tutkielman in-situ mittausten optisessa sulkeumassa tutkitaan kuinka hyvin suodatinmenetelmään (etalometri) perustuva $\sigma_{abs,eta}$:n mittausta vastaa aerosolifaasissa oleville hiukkasille mitattua absorptiota $\sigma_{abs,aer}$. Kantajakaasussa leijuvien hiukkasten absorptio määritetään CAPS:n $\sigma_{ext,aer}$ sekä integroivan nefelometrin $\sigma_{sca,aer}$ mittausten erotuksena

$$\sigma_{abs,aer} = \sigma_{ext,aer} - \sigma_{sca,aer} \quad (4.1)$$

Tarkoituksena on määrittää riittääkö CAPS:n ja nefelometrin mittaustarkkuudet määrittämään $\sigma_{abs,aer}$. Absorption mittaamisesta ekstinktion ja sirontaa avulla ollaan kiinnostuneita, koska aerosolifaasissa olevien hiukkasten mittausta ei sisällä suodattimesta johtuvia virhelähteitä.

5. Tulokset

Tämän tutkielman tarkoituksena on esittää PM10- ja PM1-aerosolihiukkasten tyypillisiä optisia ominaisuuksia SMEAR II -asemalla noin 10 vuotta pitkien σ_{sca} -, σ_{bsca} - ja σ_{abs} -mittausten avulla. Lisäksi tutkielmassa vertaillaan SMEAR II -asemalla mitanneiden suodatinpohjasten absorptiota mittaavien laitteiden tuloksia keskenään, minkä avulla etalometrin korjausalgoritmeille voidaan määrittää moninkertaista sirontaa kuvaavat parametrit SMEAR II -aseman olosuhteisiin. Tässä luvussa esitetään myös tuloksia laitevertailusta sekä in-situ optisesta sulkeumasta, jossa vertaillaan keskenään suodatinmenetelmällä mitattua absorptiokerrointa sekä absorptiokerrointa, joka on määritelty ekstinktio- ja sirontamittausten avulla aerosolifaasissa oleville hiukkasille.

5.1 Aerosolihiukkasten tyypilliset optiset ominaisuudet Hyytiälässä

Aerosolihiukkasten in-situ mitattuja tyypillisiä optisia ominaisuuksia Hyytiälässä on aiemmin esitelty artikkelissa Virkkula et al. (2011), jossa analysoitiin etalometrin ja nefelometrin mittaamaa dataa noin kolmen vuoden ajalta (2006 - 2009) PM10-hiukkasille. Tässä kappaleessa käsitellään kymmenen vuoden aikasarjaa PM10-mittauksista sekä sen lisäksi seitsemän vuoden aikasarjaa PM1-mittauksista. PM10-hiukkasten mittaukset sijoittuvat aikavälille 21.06.2006 – 31.10.2016 ja PM1-hiukkasten mittaukset aikavälille 08.06.2010 – 31.10.2016. Tässä kappaleessa esitetyt optiset ominaisuudet on määritetty vihreälle aallonpituudelle (550 nm) ja etalometridata on korjattu Arnottin korjausalgoritmilla käyttäen kappaleessa 5.3 määritettyä arvoa C_{ref} :lle.

Optisten suureiden keskimääräiset arvot on esitetty taulukossa 5.1 sekä PM10-että PM1-hiukkasille. Kun PM10-hiukkasten optisten ominaisuuksien keskiarvoja verrataan artikkelissa Virkkula et al. (2011) esiteltyihin arvoihin nähdään, että pi-

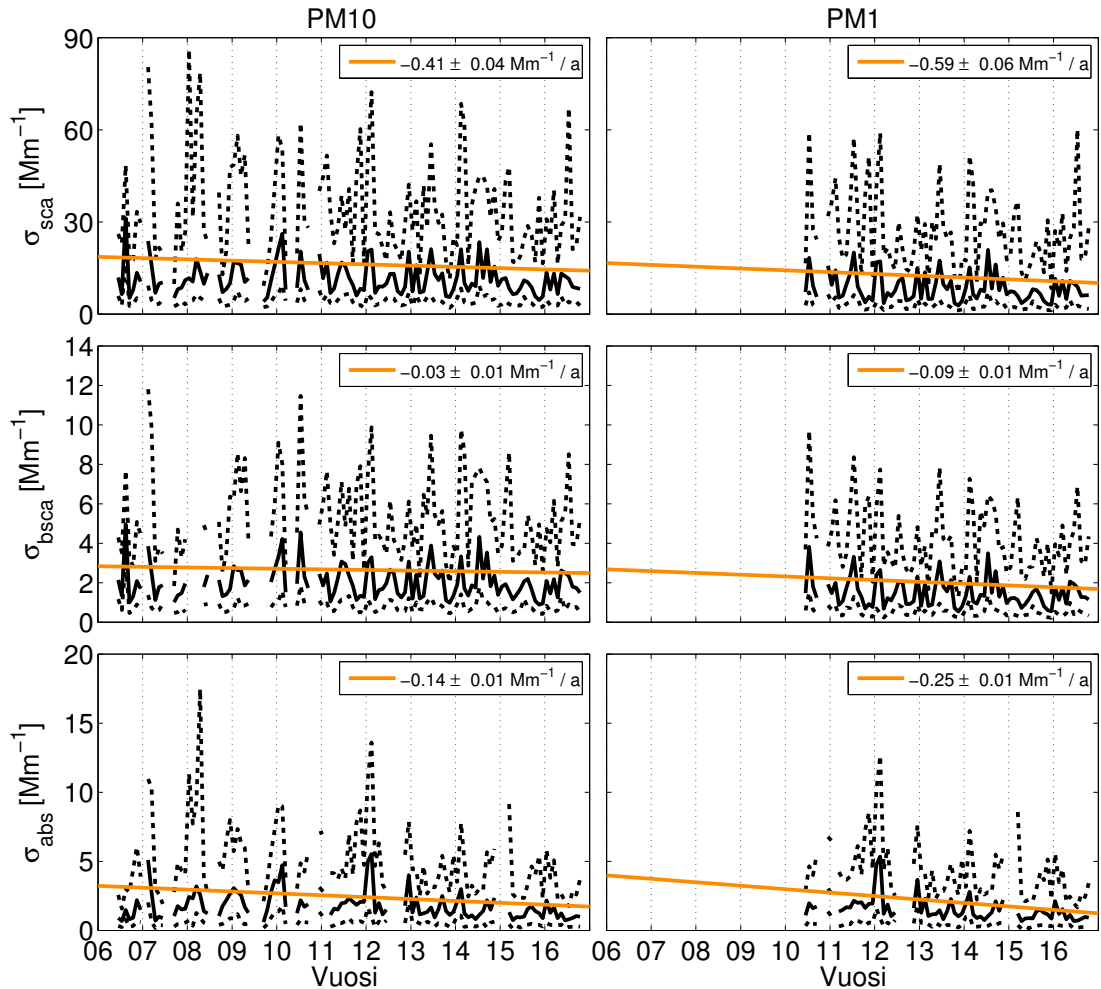
demmälle aikasarjalle määritetty σ_{sca} on noin 2 Mm^{-1} pienempi ja σ_{abs} noin 0.4 Mm^{-1} suurempi kuin vuosille 2006 – 2009 määritetyt. Tämän vuoksi myös ω on hie-
man pienentynyt. Ero σ_{abs} :ten välillä johtuu luultavasti siitä, että tässä tutkielmas-
sa etalometrin korjausalgoritmissa käytettiin pienempää arvoa C_{ref} :lle. Muutosta
nähdään myös b :lle, jonka keskiarvo on kasvanut noin 0.04. Erot keskiarvojen välillä
eivät kuitenkaan ole suuria, kun huomioidaan suureiden keskihajonta.

Taulukko 5.1: Optisten suureiden 25, 50 ja 75 % kvartiilit, keskiarvo \bar{x} ja keskihajonta s sekä PM1-
että PM10-hiukkasille aallonpituudella 550 nm. Suluissa olevat PM10-arvot on laskettu ajalle,
jolloin oli saatavilla myös PM1-dataa. Kompleksinen taitekerroin on määritetty vain ajalle, jolloin
oli saatavilla sekä PM10- että PM1-dataa. σ_{sca} , σ_{bsca} ja σ_{abs} on annettu yksikössä Mm^{-1} .

	PM10					PM1				
	\bar{x}	25 %	50 %	75 %	s	\bar{x}	25 %	50 %	75 %	s
σ_{sca}	16.11 (15.46)	5.89 (5.76)	10.54 (10.30)	19.39 (18.77)	17.41 (16.18)	12.06	3.80	7.52	15.01	13.38
σ_{bsca}	2.63 (2.61)	1.08 (1.07)	1.89 (1.87)	3.31 (3.27)	2.40 (2.39)	1.98	0.73	1.37	2.54	1.91
σ_{abs}	2.40 (2.18)	0.81 (0.77)	1.59 (1.48)	3.00 (2.72)	2.60 (2.30)	2.03	0.70	1.37	2.56	2.20
ω	0.86 (0.86)	0.82 (0.83)	0.87 (0.87)	0.91 (0.92)	0.08 (0.08)	0.83	0.79	0.85	0.90	0.09
b	0.18 (0.18)	0.16 (0.16)	0.18 (0.18)	0.20 (0.20)	0.04 (0.04)	0.18	0.15	0.18	0.20	0.04
α_{sca}	1.74 (1.78)	1.48 (1.52)	1.83 (1.86)	2.10 (2.15)	0.53 (0.54)	2.36	2.10	2.41	2.66	0.53
α_{abs}	1.39 (1.36)	1.19 (1.13)	1.36 (1.34)	1.51 (1.51)	0.54 (0.57)	1.29	1.10	1.31	1.47	0.53
n	1.556	1.517	1.544	1.578	0.087	1.482	1.452	1.480	1.512	0.056
k	0.023	0.011	0.019	0.029	0.020	0.030	0.016	0.025	0.037	0.022

Koko mittausajanjakson kuukausittaiset keskiarvot sekä 10 % ja 90 % prosen-
tin fraktiilit sironnalle, takaisinsironnalle sekä absorptiolle on esitetty kuvassa 5.1.
Kuvassa on esitetty myös 1 tunnin keskiarvoistettuun dataan sovitettu suora, jonka
avulla nähdään negatiivinen trendi jokaiselle suurelle. Aerosolihiukkasten sironta-,
takaisinsironta- sekä absorptiokertoimet ovat siis mitatun ajanjakson aikana piene-
ntyneet. Negatiiviset trendit näkyvät sekä PM10- ja PM1-mittauksissa. Sen jälkeen
kun PM1-mittaukset on otettu käyttöön, mittausjärjestelyissä ei ole tapahtunut
merkittäviä muutoksia, joten voidaan olettaa että negatiivinen trendi ei voi johtua
vain mittausjärjestelyjen muutoksista. Sironta-, takaisinsironta- sekä absorptioker-

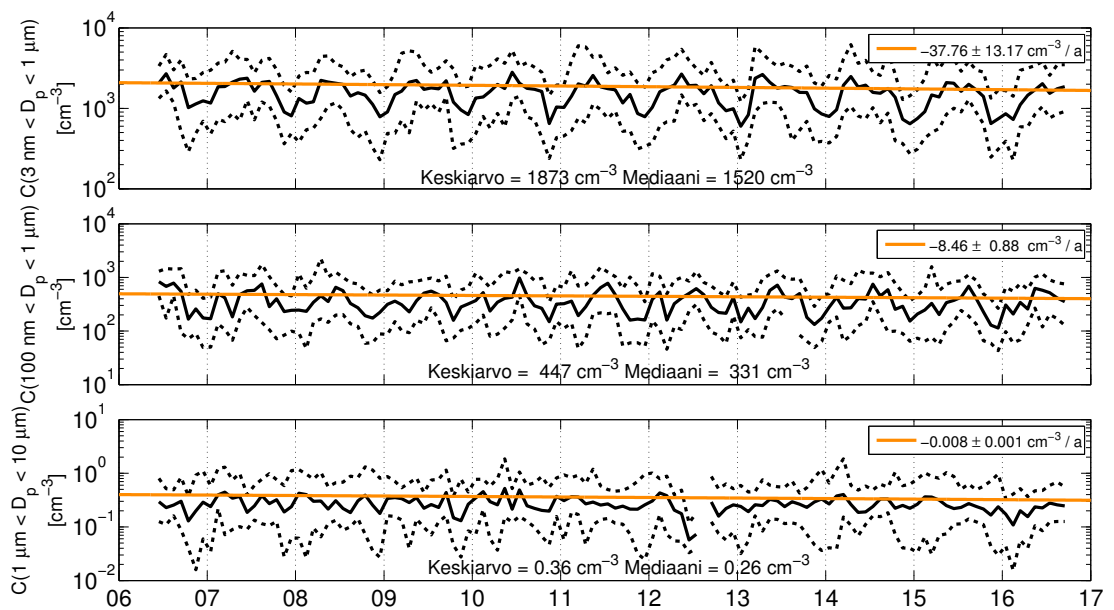
roin ovat ekstensiivisiä suureita, joten niiden pieneneminen viittaa sirottavien ja absorboivien aerosolihiukkasten tilavuuspitoisuuden pientymiseen. Tämän vuoksi myös DMPS:n ja APS:n mittaamaa hiukkasten lukumääräpitoisuutta tarkasteltiin, mikä on esitetty kuvassa 5.2. Lieviä negatiivisia trendejä nähtiin myös hiukkasten lukumääräpitoisuudelle.



Kuva 5.1: Aerosolihiukkasten sironta-, takaisinsironta- ja absorptiokertoimien aikasarjat sekä PM10- että PM1-hiukkasille aallonpituudella 550 nm. Musta yhtenäinen viiva on kuukausittainen mediaani ja katkonaiset viivat ovat kuukausittaiset 10 % ja 90 % fraktiilit. Kuviin piirretyt oranssit suorat on sovitettu 1 h keskiarvoistetuille aikasarjoille. Trendeille määritetyt p-arvot olivat < 0.01 jokaiselle suureelle.

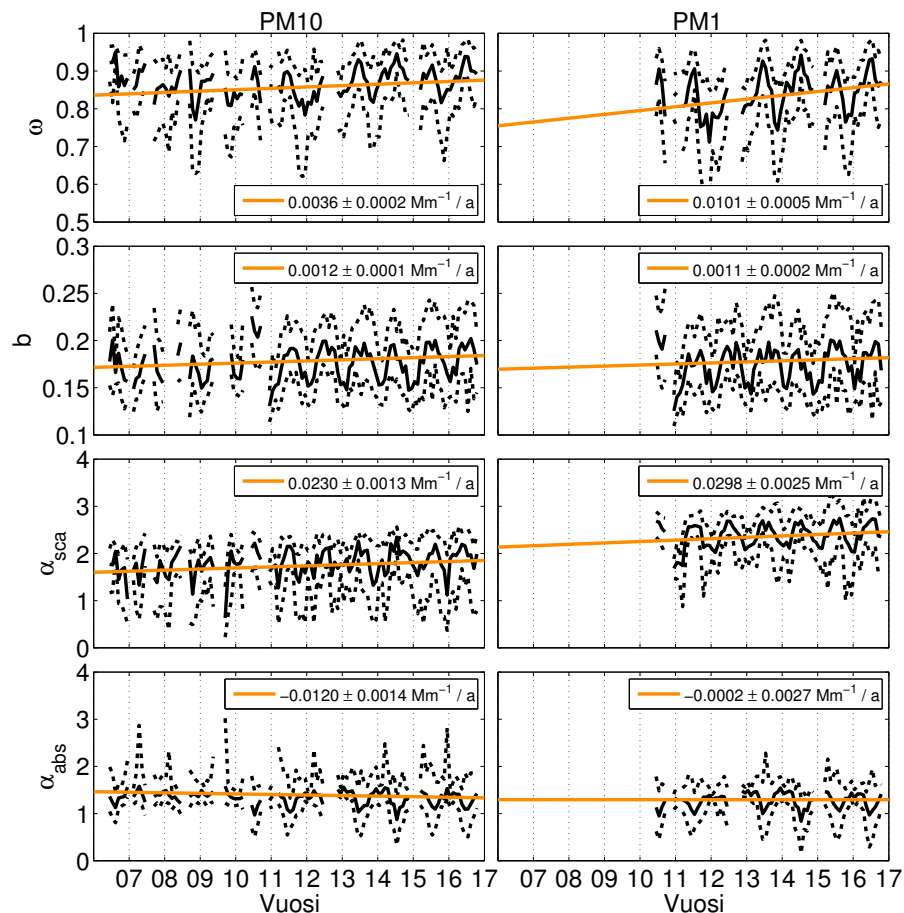
Intensiivistenkin suureiden aikasarjoja tutkittiin ja myös niille sovitettiin suorat, kuten on esitetty kuvassa 5.3. Intensiivisille suureille havaittavat trendit ovat suhteessa pienempiä kuin ekstensiivisille suureille havaittavat. Intensiivisten suureiden trendit kuvaavat aerosolihiukkasten ominaisuuksien muutosta. Yksittäissäironta-albedon positiivisen trendin mukaan aerosolihiukkaset absorboivat

suhteessa sirontaan vähemmän valoa kuin aiemmin. Hiukkasten absorptioon vähenneminen voi olla osoitus siitä, että liikenteen ja teollisuuden hiukkaspäästöt ovat pienentyneet vuosien aikana. Absorptioon ÅngströmekspONENTILLE määritetyt trendit ovat melko erilaisia PM10- ja PM1-mittausten välillä, joten havaitut trendit ovat luultavasti melko epätarkkoja ja niistä on hankala tehdä johtopäätöksiä. Koosta riippuvilla suureilla b ja α_{sca} on molemmilla positiivinen trendi, minkä mukaan hiukkaskokojakauma painottuu nykyään enemmän pienemmille hiukkasille kuin aiemmin.



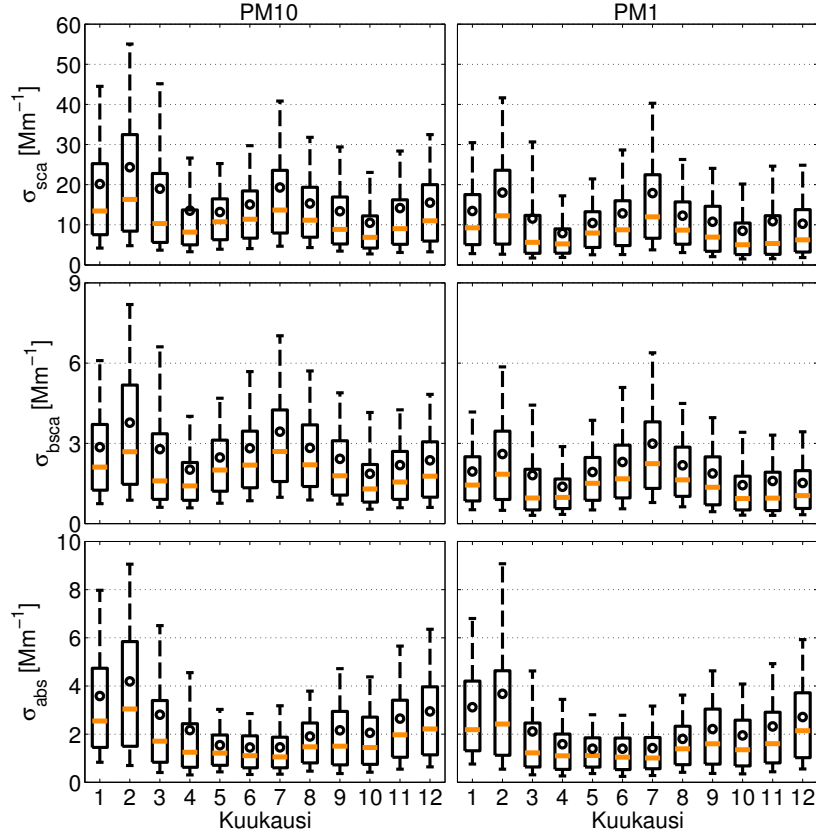
Kuva 5.2: Aerosolihiukkasten lukumääräpitoisuuden aikasarja eri kokoisille hiukkasille. Ylimässä kuvassa lukumääräpitoisuus on määritetty koko DMPS:n mittausvälille 3 nm - 1 μm , keskimäisessä kuvassa lukumääräpitoisuus on määritetty kokovälille 100 nm - 1 μm ja alimmassa kuvassa lukumääräpitoisuus on määritetty koko APS:n mittausvälille 1 μm - 10 μm . Merkkien selitys on sama kuin kuvassa 5.1. Kuvassa on esitetty myös lukumääräpitoisuuksien keskiarvot sekä mediaanit. Trendeille määritetyt p-arvot olivat < 0.01 jokaiselle suurelle.

Aikasarjoista on hankala nähdä vuodenaikaisvaihtelua σ_{scat} :lle, σ_{bscat} :lle ja σ_{abs} :lle, mutta kun ekstensiiviset suuret esitetään kuukauden suhteen kuvassa 5.4, nähdään selkeä vuodenaikaisvaihtelu jokaiselle suurelle. Suureilla σ_{scat} ja σ_{bscat} on huomattavissa kaksi maksimia sekä minimiä, minimi esiintyvät keväällä sekä syksyllä ja maksimit kesällä sekä talvella, mikä ei näkynyt näin selkeästi vuosien 2006 – 2009 datan analyysissä (Virkkula et al., 2011). Absorptiokertoimen vuodenaikaisvaihtelusta saatiin kuitenkin hyvin samanlaisia tuloksia vuosien 2006 – 2009 datan analyysissä (Virkkula et al., 2011). Aerosolihiukkasten σ_{abs} on alhaisimmillaan kesällä ja se saavuttaa maksiminsa talvella.



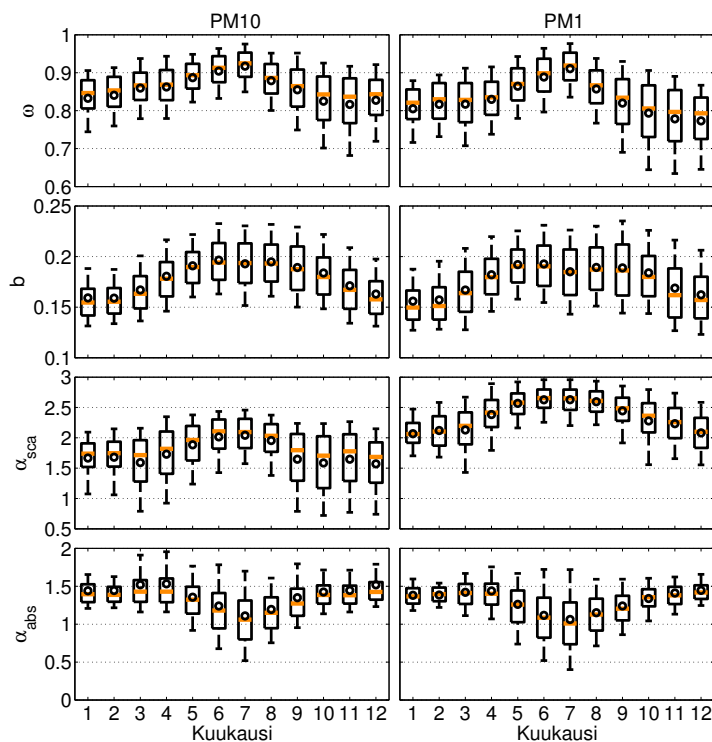
Kuva 5.3: Aerosolihiukkasten yksittäissironta-albedon, takaisinsironnan suhteen, sekä sironnan ja absorption ÅngströmekspONENTtien aikasarjat sekä PM10- että PM1-hiukkasille aallonpituudella 550 nm. Merkkien selitys on sama kuin kuvassa 5.1. Trendeille määritetyt p-arvot olivat < 0.01 jokaiselle suurelle paitsi suurelle $\alpha_{abs,PM1}$ p-arvo oli 0.75.

Intensiivisten suureiden vuodenaikaisvaihtelu näkyy aikasarjassa ekstensiivisiä suureita selkeämmin. PM10- ja PM1-hiukkasten intensiivisten suureiden vuodenaikaisvaihtelu on esitetty kuvassa 5.5. Vuodenaikaisvaihtelusta saatiin samanlaisia tuloksia, kuin mitä on esitelty artikkelissa Virkkula et al. (2011). Yksittäissironta-albedo on pienimmillään talvella eli talvisin hiukkaset absorboivat suhteessa enemmän valoa kuin kesällä. Tästä voidaan olettaa, että talvisin antropogeniset lähteet ovat suuremmassa osassa kuin kesäisin. Tätä tukee myös ekstensiivisten suureiden talvimaksimi, joka on korkeimmillaan helmikuussa. Tammi- ja helmikuu ovat Suomessa tyypillisesti talven kylmimmät kuukaudet, jolloin energiaa kuluu paljon rakennusten lämmittämiseen. Mittauksissa voi näkyä paikallisesta puun poltosta syntyneet aerosolihiukkaset sekä kauempaa manner-Euroopasta kulkeutuneet hiukkaset (Virkkula et al., 2011).



Kuva 5.4: Aerosolihiukkasten sironta-, takaisinsironta - ja absorptiokertoimien keskimääräiset kuukausittaiset arvot sekä PM10- että PM1-hiukkasilleallonpituudella 550 nm. Kuvassa laatikon keskellä oleva oranssi viiva kuvaa suureen mediaania, laatikon ala- ja yläreuna kuvaavat 25 % ja 75 % kvartiileja ja mustat katkoviivat ovat suureen 10 % ja 90 % fraktiilit. Keskiarvot on esitetty mustilla renkailla.

Yksittäissironta-albedon ja absorption ÅngströmekspONENTIN välillä nähdään negatiivista korrelaatiota. Talvisin α_{abs} on suurimmillaan, eli talvisin valoa absorboituu suhteessa enemmän pienemmillä aallonpituuksilla kuin kesällä. Tämä voi johtua BC-hiukkasen pintaan tiivistyneestä paksusta puhtaasti sirottavasta tai hieman absorboivasta kerroksesta, joka vaikuttaa myös α_{abs} :iin. Kesäisin mitataan paljon $\alpha_{abs} \lesssim 1$, mikä viittaa yli 100 nm halkaisijaltaan oleviin BC hiukkasiin, joiden pintaan on voinut myös kertyä puhtaasti sirottavaa materiaalia (Lack & Cappa, 2010). Kuvasta 5.5 nähdään, että keskimääräisesti joka kuukausi mitataan vähintään 10 % ajasta myös yli 1.6 olevia α_{abs} arvoja, jotka viittaavat BrC:tä koostuviin hiukkasiin. Absorption ÅngströmekspONENTtia arvioidessa on kuitenkin huomattava, että tulokset riippuvat myös käytettävästä etalometridatan korjausalgoritmista. Arnottin korjausalgoritmilla mitataan muihin algoritmeihin verrattuna suurempia α_{abs} arvoja, kuten esitetään tutkielman kappaleessa 5.3.

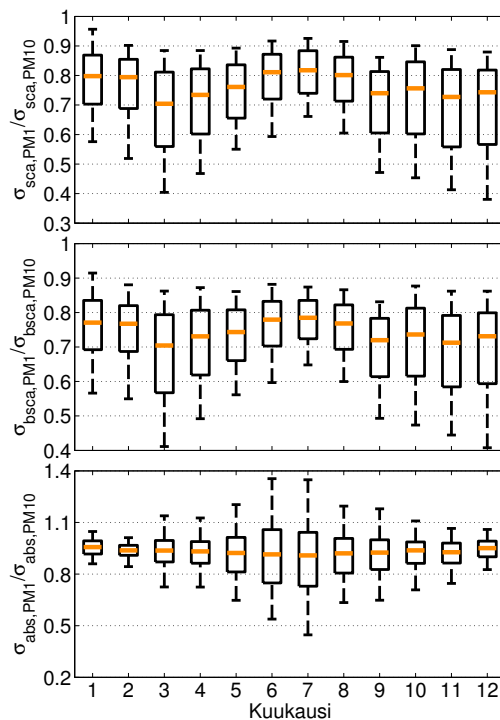


Kuva 5.5: Aerosolihiukkasten intensiivisten optisten suureiden vuodenaikaisvaihtelu sekä PM10-että PM1-hiukkasille aallonpituudella 550 nm. Merkkien selitys on sama kuin kuvassa 5.4.

Kuvasta nähdään myös, että PM10- ja PM1-hiukkasten intensiivisten suureiden välillä ei ole suurta eroa, mikä johtuu luultavimmin siitä, että SMEAR II -asemalla karkeiden hiukkasten lukumääräpitoisuus on hyvin pieni. Selkeä ero nähdään kuitenkin vahvasti koosta riippuvassa suureessa α_{sca} . Suureen vuodenaikaisriippuvuus on kuitenkin PM10- ja PM1-hiukkasten välillä hyvin samanlainen. Myös b on hiukkasen koosta riippuva, joten korrelaatio α_{sca} :n kanssa on selkeä. Molemmat suureet ovat suurimmillaan kesällä, mikä viittaa siihen, että kesäisin aerosolihiukkasten kokojakauma painottuu pienemmille hiukkasille kuin talvella. PM10-hiukkasille α_{sca} :n hajonta on selkeästi suurempaa kuin PM1-hiukkasille ja tämä näkyy etenkin kevät- ja syyskuukausina, jolloin α_{sca} on myös alhaisimmillaan.

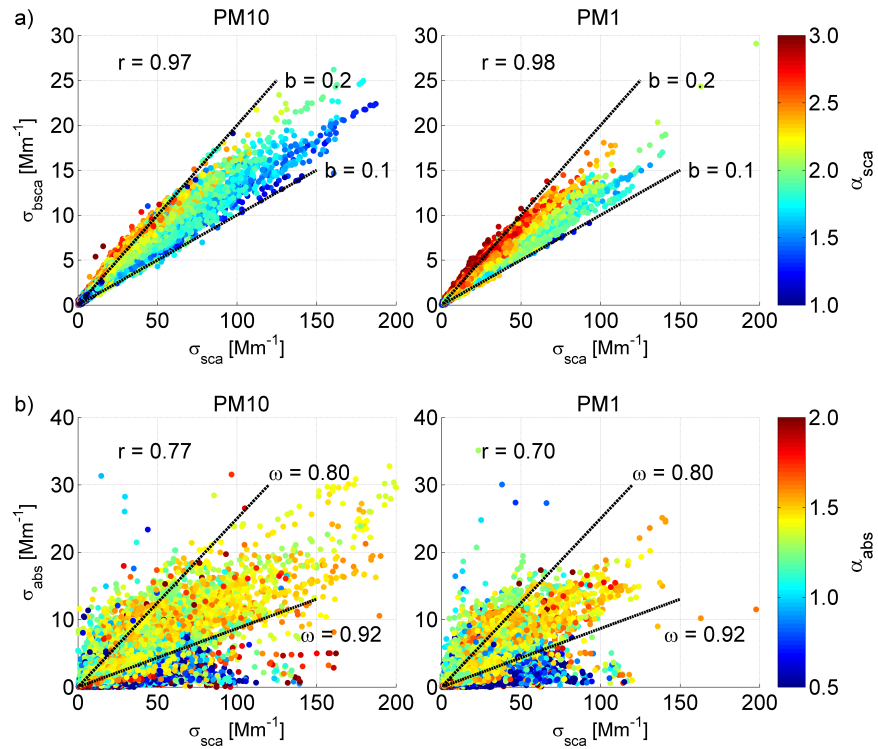
Vuodenaikaisvaihtelut ovat kaiken kaikkiaan melko samankaltaisia PM10- ja PM1-mittausten välillä. Ekstensiivisten optisten suureiden $\frac{PM1}{PM10}$ -suhteen vuodenaikaisvaihtelu on esitetty kuvassa 5.6. PM1-hiukkasten osuus PM10-hiukkasten sironnasta ja takaisinsironnasta on suurimmillaan kesällä, mutta myös talvella on nähtävissä toinen maksimi. Kesän maksimi korreloi hyvin α_{sca} :n ja b :n maksimien kanssa, osoittaen, että pienempien hiukkasten merkitys kesällä on suurempi kuin talvella. PM1-hiukkasten sironnan osuus on pienimmillään keväällä ja syksyllä, jolloin myös sironnalla ja α_{sca} :lla on minimi. PM10-hiukkaset sirottavat koonsa puoles-

ta PM1-hiukkasia enemmän, mutta absorptiossa tämä ei kuitenkaan näy. Absorption $\frac{PM1}{PM10}$ -suhteen mediaani pysyy lähellä yhtä läpi vuoden, mutta huomattavaa on, että suhteen hajonta on kesäisin selkeästi suurempaa. Hajonta johtuu luultavasti suodatinmenetelmien epävarmuudesta, joka korostuu etenkin kesällä kun absorptio on minimissään ja hiukkasten sironnan ollessa kuitenkin suurta aiheuttaen virhelähteitä suodatinmittauksiin.



Kuva 5.6: Aerosolihiukkasten sironnan, takaisinsironnan sekä absorptioon PM1- ja PM10-mittausten suhteen kuukausittaiset arvot. Merkkien selitys on sama kuin kuvassa 5.4.

Ekstensiivisiä suureita on verrattu keskenään kuvissa 5.7a ja 5.7b. Kuvassa 5.7a σ_{bsca} on esitetty σ_{sca} :n funktiona ja kuvan datapisteet on väritetty α_{sca} :n suhteen. Suureiden välinen kulmakerroin on siis b , josta on esitetty kuvassa kaksi arvoa. Myös tästä kuvasta nähdään b :n ja α_{sca} :n välinen korrelaatio, α_{sca} :n saadessa suurempia arvoja kulmakertoimen kasvaessa. Kuvassa 5.7b σ_{abs} on esitetty σ_{sca} :n funktiona ja suureiden välinen kulmakerroin kuvaa ω :n arvoa, mistä on myös esitetty kuvassa kaksi arvoa. Huomattavaa on, että α_{abs} saa paljon < 1 olevia arvoja, kun $\omega \gtrsim 0.92$. Kuten aiemmin todettiin $\alpha_{abs} < 1$, kun BC-ytimen ympärille on tiivistynyt sirottavaa materiaalia. Sirottava kerros kasvattaa myös absorpoivien hiukkasten ω :a. Muuten α_{abs} ei näytä riippuvan ω :sta. Kuvia 5.7a ja 5.7b vertaillen nähdään, että σ_{bsca} :n ja σ_{sca} :n välillä on huomattavasti suurempaa korrelaatiota kuin σ_{abs} : ja σ_{sca} :n välillä, mikä oli oletettavissa myös kuvan 5.5 perusteella.

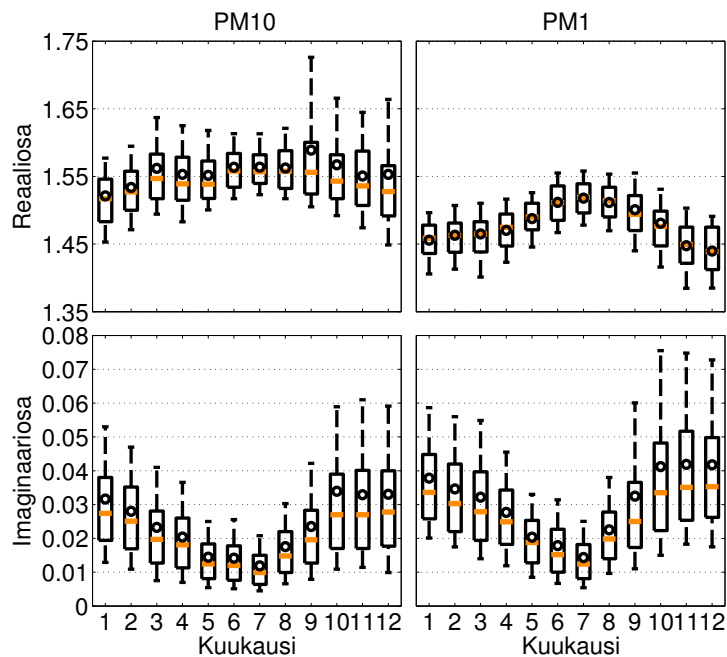


Kuva 5.7: a) Aerosolihiukkasten takaisinsirontakertoimen ja sirontakertoimen välinen korrelaatio. Suureiden välinen korrelaatiokerroin r on myös merkitty kuvaan. Datapisteet on väritetty α_{sca} :n mukaan. Suureiden välinen kulmakerroin on b , josta on esitetty kuvassa kaksi arvoa esimerkkinä. b) Aerosolihiukkasten absorptiokertoimen ja sirontakertoimen välinen korrelaatio. Suureiden välinen korrelaatiokerroin r on myös merkitty kuvaan. Datapisteet on väritetty α_{abs} :n mukaan. Suureiden välinen ω :sta riippuva suhde on $\sigma_{abs} = \frac{\sigma_{sca}}{\omega} - \sigma_{sca}$, josta on esitetty kuvassa kaksi esimerkkiä.

5.2 Iteroitu kompleksinen taitekerroin

Kompleksinen taitekerroin iteroitiin kappaleessa 4.2 kuvatulla tavalla. Iteroinnissa käytettiin yhden tunnin keskiarvoja vuosilta aikaväliltä 08.06.2010 – 31.10.2016. Iteroinnissa käytettiin nefelometrin, etalometrin, DMPS:n ja APS:n dataa ja taitekerroin määritettiin aallonpituudelle 550 nm. Etalometrin mittaustulokset korjattiin Arnottin korjausalgoritmilla käyttäen luvussa 5.3 määritettyä C_{ref} :n arvoa.

Iteroitu taitekerroin PM10-hiukkasille antoi samanlaisia tuloksia kuin myös Virkkula et al., (2011) esitti. PM1-hiukkasille saatiin tulokseksi $m_{PM1} = 1.480 + 0.025i$ ja PM10-hiukkasille $m_{PM10} = 1.544 + 0.019i$. PM1-hiukkasille saatiin siis hieman pienempi reaaliosa sekä selkeästi suurempi imaginaariosa kuin PM10-hiukkasille. Iteroidun kompleksisen taitekertoimen tilastolliset tunnusluvut on esitetty taulukossa 5.1. Kuvasta 2.4a nähdään, että Q_{sca} on suurempi noin $0.4 - 1 \mu\text{m}$ kokoisille hiukkasille kuin hiukkasille, jotka ovat suurempia kuin



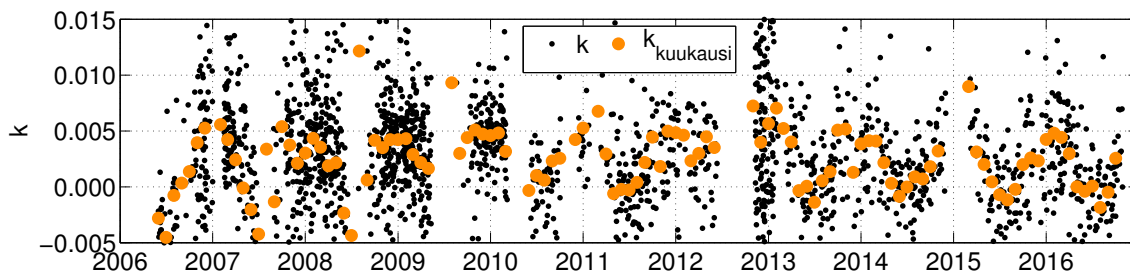
Kuva 5.8: Iteroidun kompleksisen taitekertoimen termien vuodenaikaisvaihtelu PM10- ja PM1-hiukkasille. Merkkien selitys on sama kuin kuvassa 5.4.

$1 \mu\text{m}$. PM1-hiukkasten σ_{sca} on kuitenkin PM10-hiukkasia pienempi, mikä selittää miksi taitekertoimen reaaliosa on oltava pienempi PM1-hiukkasille. Absorptiokerroin ei juurikaan eroa PM1- ja PM10-hiukkasten välillä, mutta Mie-mallissa oletetaan, että myös yli $1 \mu\text{m}$ suuremmat hiukkaset absorboivat. Kuvasta 2.4b nähdään, että suuremmille hiukkasille myös Q_{abs} on suurempi. PM1-hiukkasten imaginäärisen taitekertoimen on siis oltava suurempi kuin PM10-hiukkasten, jotta PM1-hiukkasten σ_{abs} olisi samansuuruinen.

Myös taitekertoimen vuodenaikaisvaihtelua tutkittiin ja se on esitetty kuvassa 5.8. PM10-hiukkasten taitekertoimen reaaliosan vuodenaikaisvaihtelu ei ole yhtä voimakasta kuin PM1-hiukkasille, mutta molemmilla maksimi sijoittuu kesään ja minimi talveen. Imaginääriosalle vuodenaikaisvaihtelu on samanlaista sekä PM1-että PM10-hiukkasten välillä ja imaginääriosalla on selkeä minimi kesällä, jolloin myös absorptiokerroin oli alhaisimmillaan. Taitekertoimen reaaliosa korreloi ja imaginääriosaa antikorreloitiin ω :n vuodenaikaisvaihtelun kanssa.

5.3 Etalometrin korjausalgoritmien parametrit

Etalometrille määritettiin C_{ref} eri korjausalgoritmeille yhtälön 3.8 avulla. Referenssiabsorptioa käytettiin MAAPin absorptiomittauksia aikaväliltä 19.06.2013



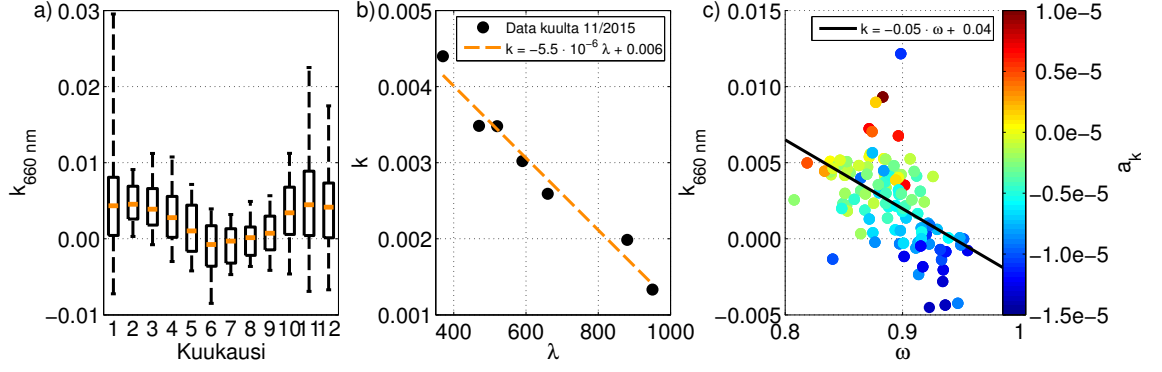
Kuva 5.9: Virkkulan korjausalgoritmissa määritettävä k -parametri jokaiselle suodattimenvaihdolle (mustat pisteet) sekä jokaiselle kuukaudelle määritetty mediaani $k_{kuukausi}$ (oranssin pisteet), joita käytettiin datan käsittelyssä. Aikasarja on piirretty aallonpituudelle 660 nm.

Taulukko 5.2: Virkkulan korjausalgoritmissa etalometrille määritetyn k :n keskimääräiset arvot aallonpituudelle 660 nm.

	Mediaani	Keskiarvo	Keskihajonta
k	0.0027	0.0040	0.0127
$k_{kuukausi}$	0.0026	0.0024	0.0028

– 26.10.2016. Vertailu suoritettiin etalometrillä aallonpituudella 660 nm, joka on lähimpänä MAAPin aallonpituutta 637 nm. Etalometridata korjattiin ensin eri algoritmeilla suodattimen likaantuminen huomioiden, mutta jättäen moninkertais-sirontakorjaus tekemättä. Weingartnerin korjausalgoritmile, C_{ref} määritettiin vain puhtaalle suodattimelle ($ATN < 10\%$), mutta muille algoritmeille C_{ref} määrittämisessä ei käytetty ATN :stä riippuvia rajoja. Arnottin korjausalgorimin C_{ref} määritettiin iteroimalla, sillä algoritmi huomioi myös suodattimeen kerääntyneiden hiukkasten kumulatiivisen yksittäissironta-albedon, jonka määrittämiseksi tarvittiin myös aiemmin mitattuja absorptiokerrointen arvoja. Iteroinnissa C_{ref} muutettiin aina 0.001 yksikön verran, kunnes korjatun absorptio- ja MAAPin mittaaman absorptio suhde erosi vain 0.1 %. Iterointi suoritettiin jokaiselle suodattimelle erikseen.

Virkkulan korjausalgoritmissa päätettiin käyttää k -parametrille kuukausittaisia mediaaneja, jotka on esitetty kuvassa 5.9. Kuvasta nähdään, että yhdelle suodattimelle määritetty k on SMEAR II -asemalla hyvin kohinainen. Suodattimen vaihtoon kuluvana aikana absorptiokerroin saattaa muuttua, minkä vuoksi k :n arvot voivat olla hyvinkin vaihtelevia. Suodattimen vaihto voi myös tapahtua kesken PM1- ja PM10-inlettien vaihdon, mikä myös vaikuttaa laskettuihin k :n arvoihin. Kappaleessa 5.1 saatujen tulosten perusteella voidaan kuitenkin olettaa, ettei PM1- ja PM10-mittausten välillä ole suurta eroa ja että k voidaan määrittää myös silloin



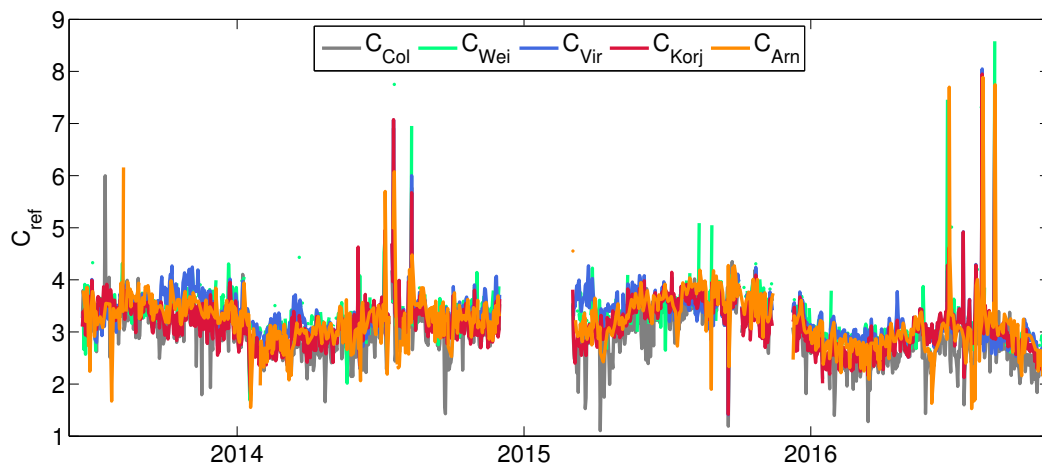
Kuva 5.10: a) Virkkulan korjausalgoritmissa käytettävän k -termin vuodenaikaisvaihtelu aallonpituudella 660 nm. Merkkien selitys on sama kuin kuvassa 5.2. b) Esimerkki k :n aallonpituusriippuvuudesta. Esimerkissä käytettiin kuukauden 11/2014 keskiarvoja ja datapisteisiin sovitettiin suora muotoa $k = a_k \lambda + k_0$. c) Parametri $k_{kuukausi}$:n sekä kulmakertoimen a_k :n riippuvuus ω :sta. Korrelaatio $k_{kuukausi}$:n ja ω :n välillä on -0.52 ja korrelaation p-arvo < 0.001 . Sekä $k_{kuukausi}$ että ω ovat määritetty aallonpituudelle 660 nm.

kun inletti muuttuu suodattimen vaihdon aikana. Keskimääräiset k :n arvot yksittäisille mittauksille sekä kuukausittaisille keskiarvoille on esitetty taulukossa 5.2.

Kuvassa 5.10b on esitetty esimerkki k :n aallonpituusriippuvuudesta, jota voidaan kuvata dataan sovitetun suoran kulmakertoimella a_k . Kulmakerroin voi saada joko negatiivisia tai positiivisia arvoja. Mitä suurempi a_k on sitä suurempi korjauserroin on suurille aallonpituuksille suhteessa lyhyille aallonpituuksille. Kuvassa 5.10c on esitetty k :n sekä a_k :n korrelaatio ω :n kanssa. Tämä korrelaatio voi selittää selittää kuvassa 5.10a esitetyn k :n vuodenaikaisriippuvuuden (Virkkula et al., 2007). Kesäkuukausina k on alimmillaan, eli kesäisin korjaus on hyvin pieni. Kuvaa 5.10c tarkasteltaessa huomataan, että k voi saada negatiivisiakin arvoja kun $\omega \gtrsim 0.95$, mitä nähdään etenkin kesäkuukausina.

Eri korjausalgoritmeille määritettyjen C_{ref} :en aikasarjat on esitetty kuvassa 5.11, josta nähdään, että C_{ref} korreloi eri korjausalgoritmien välillä. Datasta poistettiin piikit jotka olivat negatiivisia tai yli 10. Laskettujen C_{ref} :en keskimääräiset arvot on esitetty taulukossa 5.3. C_{ref} :n arvot eri algoritmeille eivät eroa toisistaan huomattavasti, etenkin jos huomioidaan suureiden keskihajonta. Eri korjausalgoritmien avulla määritettyjen σ_{abs} :ten välillä ei siis ole suurta eroa. Korjaamattomalle datalle määritetty $C_{Korj} = 3.10$ on pienempi kuin WMO:n suosittelema $C_{ref} = 3.5$, joten WMO:n kerrointa käyttäessä etalometrin mittaama σ_{abs} aliarvioidaan. On kuitenkin huomattava, että C_{Korj} :lle määritettiin keskihajonnaksi 0.70 , joten WMO:n suosittelema arvo jää virherajojen 3.10 ± 0.70 sisäpuolelle.

Tässä tutkielmassa käytettiin C_{ref} :n arvoina taulukon 5.3 mediaaneja kullekin



Kuva 5.11: Eri korjauksille määritetyn C_{ref} :n aikasarja. Aikasarjan datapisteet on keskiarvoistettu 24 h ajalle.

Taulukko 5.3: Eri algoritmeille määritetyt C_{ref} :n keskimääräiset arvot.

	Mediaani	Keskiarvo	Keskihajonta
C_{Wei}	3.30	3.36	0.64
C_{Arn}	3.13	3.15	0.56
C_{Col}	2.92	2.98	0.82
C_{Vir}	3.27	3.34	0.67
C_{Korj}	3.10	3.16	0.70

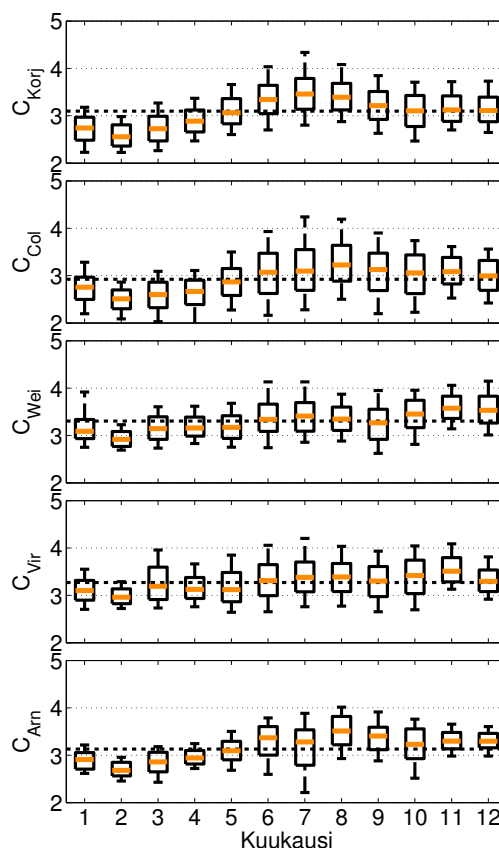
korjausalgoritmile. Korjausalgoritmeja käytettäessä C_{ref} oletetaan vakioksi muuten paitsi Arnottin korjausalgoritmissa, jossa C_{ref} ekstrapoloitiin muille aallonpituuksille käyttämällä artikkelissa Virkkula et al. (2011) esitettyä relaatiota. Relaatiolla määritetyt arvot on esitetty taulukossa 5.4.

Collaud Coen et al. (2010) määrittivät C_{ref} :lle arvoja erilaisissa olosuhteissa oleville mittausasemille, joihin myös tässä työssä määritettyjä arvoja on verrattu. SMEAR II -asemalle määritetty C_{ref} on kaikille korjausalgoritmeille selkeästi pienempi kuin Cabauwn mittausasemalle määritetty C_{ref} . Cabauwn mittausasema sijaitsee lähellä tiheää asutusaluetta ja teollisuutta. SMEAR II -aseman C_{ref} on toisaalta selkeästi suurempi kuin erittäin puhtaisiin olosuhteisiin Jungfraujochiin ja Hohenpeissenbergiin määritetty C_{ref} . SMEAR II -asemalle määritetyt arvot ovat lähimpänä Mace Headille määritettyjä arvoja. Mace Head sijaitsee Pohjois-Atlantin rannikolla, ja mittaa suurimmaksi osaksi mereltä tulevia ilmassoja. Collaud Coen et al. (2010) huomasi, että matalia C_{ref} :n arvoja mitataan yleensä melko puhtaisissa olosuhteissa ja tyypillisesti C_{ref} on sitä korkeampi, mitä saastuneemmassa ym-

päristössä mitataan.

Taulukko 5.4: Arnottin korjausalgoritmissä käytetyt C_{ref} :n arvot eri aallonpituuksille.

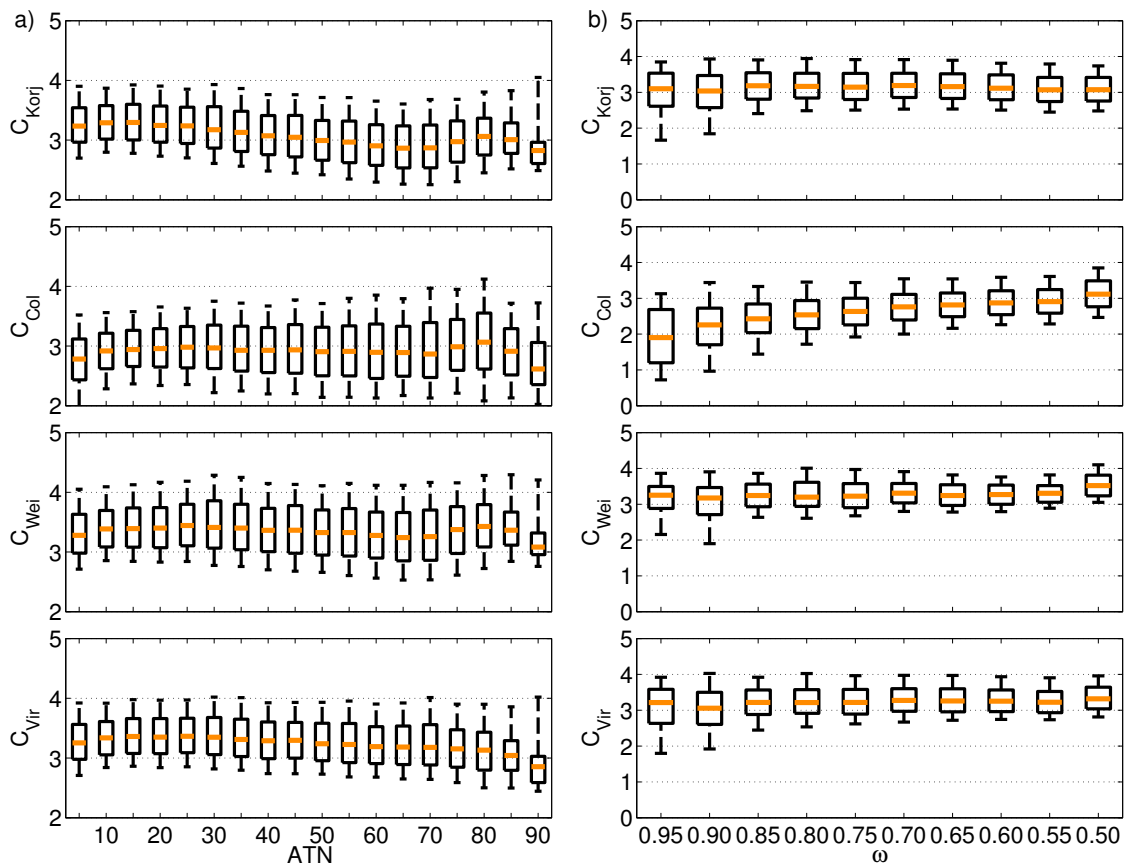
λ	370	470	520	590	660	880	950
C_{Arn}	2.88	3.01	3.07	3.14	3.20	3.37	3.42



Kuva 5.12: C_{ref} :n vuodenaikaisvaihtelu eri korjausalgoritmeille. Korjausalgoritmeissa käytettävä C_{ref} :n mediaani on merkitty kuvaan mustalla katkoviivalla, muuten merkkien selitys on sama kuin kuvassa 5.4.

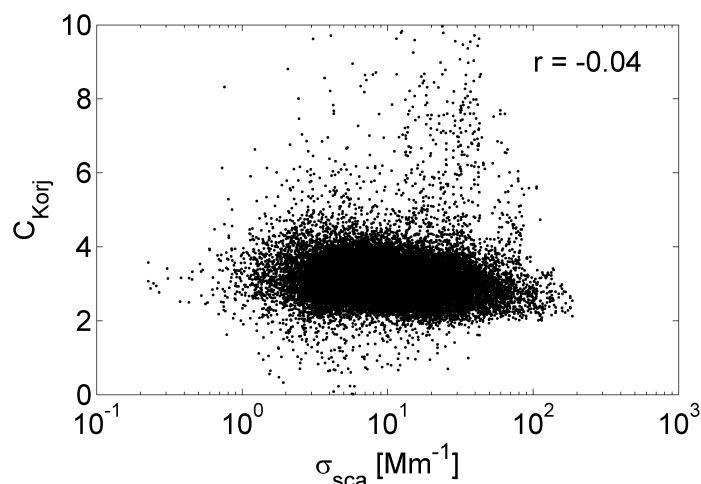
C_{ref} :lle nähdään SMEAR II -asemalla vuodenaajasta riippuvaa vaihtelua, mikä on esitetty kuvassa 5.12. Vuodenaikaisvaihtelu on kuitenkin melko heikkoa Virkkulan korjausalgoritmille, mikä johtuu luultavasti siitä, että algoritmin k -parametrilla vuodenaikaisriippuvuus on jo itsessään voimakasta. Korjausalgoritmeille C_{ref} :n vuodenaikaisriippuvuus on melko samankaltaista keskenään ja heikkoa vuodenaikaisvaihtelua huomataan myös Weingartnerin algoritmille, vaikka C_{ref} määritettiin vain puhtaalle suodattimelle. Kuvaa 5.12 tarkasteltaessa nähdään, että C_{ref} on kesäisin suurempi ja talvisin vastaavasti pienempi kuin algoritmeissa käytetty vakioarvo. Näiden tulosten perusteella voidaan olettaa, että mitattu σ_{abs} on kesäisin yliarvioitu ja

talvisin aliarvioitu, joten kuvassa 5.4 esitetty σ_{abs} :n vuodenaikaisvaihtelun pitäisi olla entistä selkeämpää.

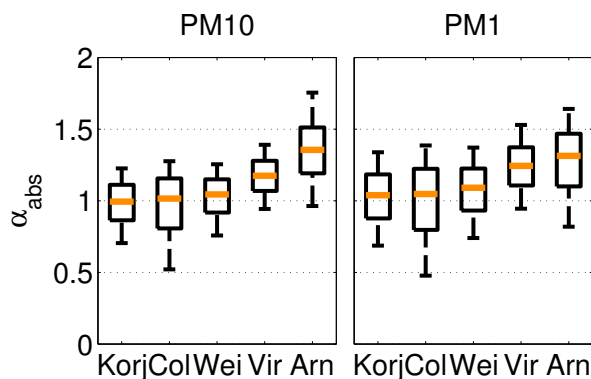


Kuva 5.13: C_{ref} :n riippuvuus a) ATN :sta sekä b) ω :sta eri korjausalgoritmeille. Weingartnerin korjausalgoritmiä verrattaessa yksittäissironta-albedoon huomioitiin vain puhtaalle suodattimelle määritetty C_{ref} . Merkkien selitys on sama kuin kuvassa 5.4.

C_{ref} :n vaihtelulle ei ole varmaa selitystä. Collaud Coen et al. 2010 epäili C_{ref} :n riippuvan ω :sta, sillä ω :n ollessa matalampi mitattiin korkeampia C_{ref} arvoja. SMEAR II -asemalla mitattu C_{ref} :n riippuvuus ω :n suhteen on esitetty kuvassa 5.13b, josta nähdään, että SMEAR II -aseman mittausolosuhteissa C_{ref} ei näytä riippuvan ω :sta muille kuin Collaud Coenin korjausalgoritmille. C_{ref} :n vuodenaikaisvaihtelu ei myöskään näytä johtuvan aerosolihiukkasten sirontakertoimesta, kuten on esitetty kuvassa 5.14, josta nähdään, että C_{Korj} :n ja σ_{sca} välinen korrelaatio on hyvin lähellä nollaa. C_{ref} :n ja σ_{sca} :n eikä myöskään C_{ref} :n ja σ_{bsca} :n välillä ei esiintynyt korrelaatiota millekkään korjausalgoritmille. Weingartner et al. (2003) esitti että, C_{ref} :n vaihtelu voisi johtua suodattimeen tiivistyvistä orgaanisesta materiaalista ja suodattimeen päätyvistä nestemäisistä hiukkasista, mikä muuttaa suodattimen kuitujen optisia ominaisuuksia nostattaen myös mitattua C_{ref} :a. Tiivistymi-



Kuva 5.14: Korjaamattomalle etalometridatalle määritetty C_{ref} PM10-hiukkasten sirontaker-toimen funktiona. Suureiden välinen korrelaatiokerroin r on myös merkitty kuvaan.



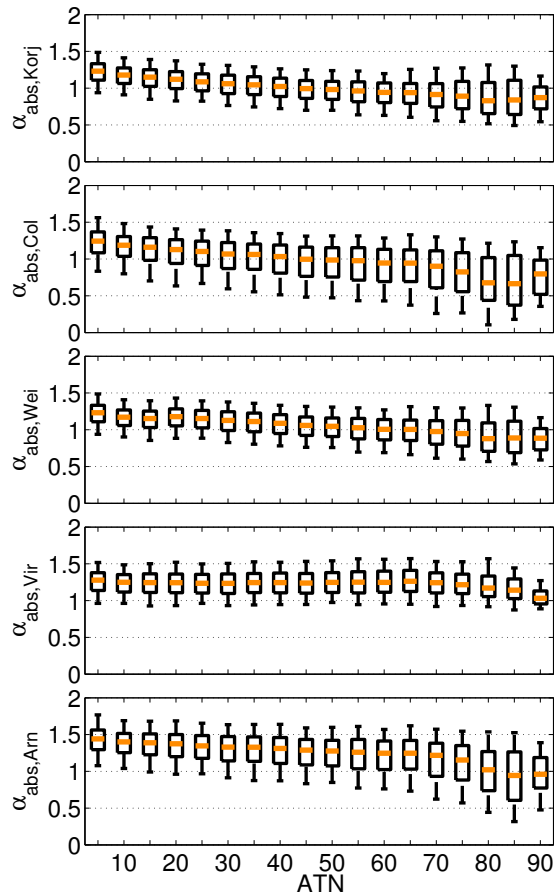
Kuva 5.15: Absorption Ångströmekspontin vaihtelu eri korjausalgoritmien välillä.

nen ja nestemäiset hiukkaset voisivat siten aiheuttaa C_{ref} :n vaihtelun SMEAR II -asemalla.

Myös C_{ref} :n riippuvuutta ATN :n suhteen tutkittiin ja tulokset on esitetty kuvassa 5.13a. Kuvan mukaan C_{ref} ei näytä riippuvan ATN :stä, muuten kuin korjaamattomalle datalle. Tulosten perusteella eri korjausalgoritmien kuormittumiskorjaus R huomioi suodattimen likaantumisesta aiheutuvan virheen hyvin. Kun $ATN > 75$ riippuvuutta esiintyy, mutta näistä tapauksista dataa on huomattavasti vähemmän, koska suodatin vaihtuu yleensä jo ATN :n ollessa noin 70.

Etalometrillä määritetty absorptiokerroin riippuu aina siitä mitä korjausalgoritmia on käytetty ja millä parametreilla. Tämä vaikuttaa myös absorptio-kertoimen johdannaissuureisiin, etenkin absorption Ångström-eksponenttiin, mikä on huomioitava dataa käyttäessä. Eri korjausalgoritmeilla lasketun absorptio-

ÅngströmekspONENTIT on esitetty kuvassa 5.15. Suurimmat arvot α_{abs} saa Arnotin korjausalgoritmin tuloksena, koska algoritmissa C_{ref} sekä τ ovat myös aallonpituudesta riippuvaisia. Virkkulan korjausalgoritmissa k on aallonpituusriippuvainen, minkä vuoksi myös sillä algoritmilla saadaan hieman korkeampi α_{abs} . Muut korjausalgoritmit eivät sisällä minkäänlaista aallonpituusriippuvuutta, joten niiden α_{abs} :t ovat alhaisimmat. Kuvassa 5.16 on esitty α_{abs} riippuvuus ATN :stä, jota esiintyy kaikilla muilla korjausalgoritmeilla paitsi Virkkulan algoritmilla. Virkkulan algoritmissa kuormituskorjauskerroin määritetään jokaiselle aallonpituudelle erikseen, joten α_{abs} ei muutu suodattimen likaantuessa. Muilla korjausalgoritmeilla α_{abs} pienee suodattimen likaantuessa. Kuvissa 5.10b ja 5.10c esitetyn Virkkulan korjausalgoritmin k -parametrin aallonpituusriippuvuuden perusteella, R on myös aallonpituusriippuvainen ja se on tyypillisesti suurempi lyhyille aallonpituuksille. Koska muut korjaukset oletetaan R :n olevan yhtä suuri eri aallonpituuksille, ne aliarvioivat α_{abs} :n likaantuneille suodattimille.

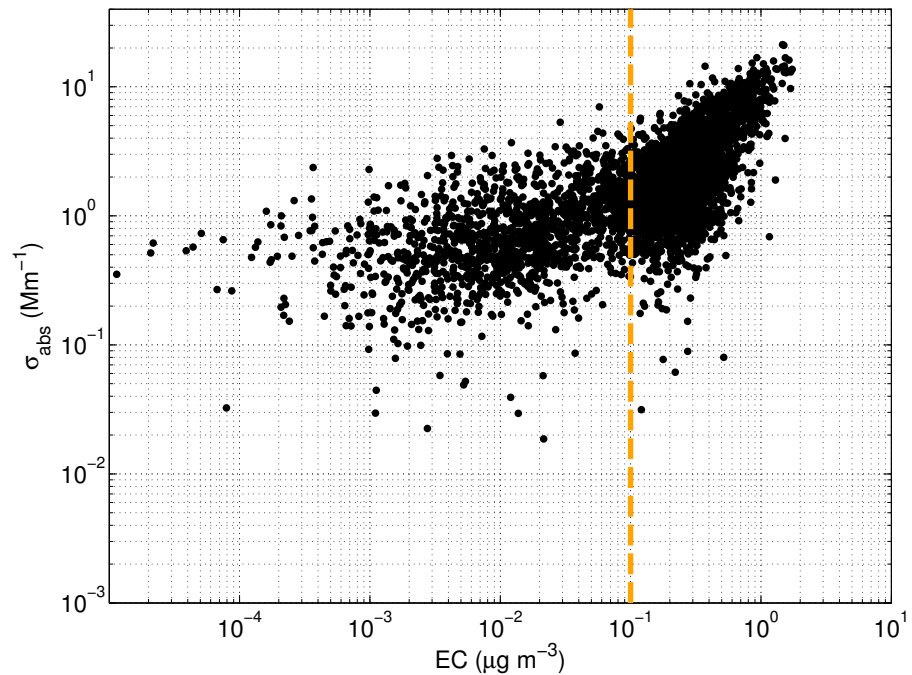


Kuva 5.16: Absorption ÅngströmekspONENTIN riippuvuus etalometrin ATN :ästä aallonpituudella 660 nm.

5.4 Massa-absorptioala

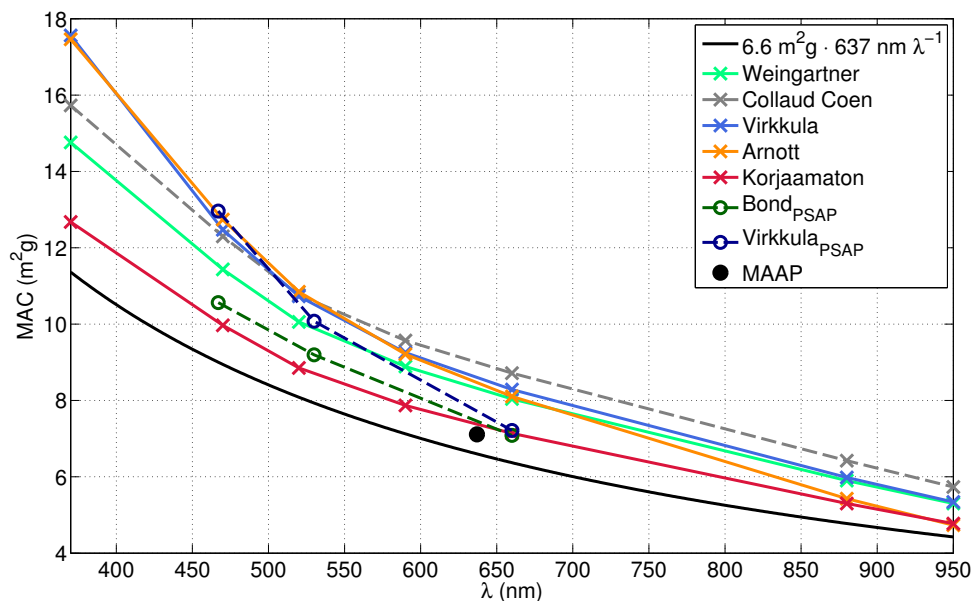
Massa-absorptioala MAC määritettiin Hyytiälän olosuhteille vertailemalla suodatinpohjaisten absorptiomittalaitteiden (etalometri, PSAP, MAAP) mittaamaa absorptiokerrointa OC-EC-analysaattorin mittaamiin EC-pitoisuuksiin. MAC laskettiin yhtälöllä 2.13, jossa BC edustaa OC-EC-analysaattorilla mitattua EC:tä ja σ_{abs} mitattua absorptiokerrointa. OC-EC-analysaattori mittaa alle $10 \mu\text{m}$ aerosolihiukkasten EC-pitoisuutta ja tämän vuoksi käytimme vain PM10-hiukkasille mitattua σ_{abs} :ta. MAC määritettiin vuosien 2012-2014 dataa käyttäen.

Huomattiin että, pieniä pitoisuuksia mitatessa EC ja absorptiokerroin eivät enää käyttäydy lineaarisesti ja OC-EC-analysaattori mittaa useita kertaluokkia pienempiä arvoja kuin etalometri, mikä on esitetty kuvassa 5.17. EC-mittausten tarkkuus ei enää näin pienillä pitoisuuksilla riitä (Bauer et al., 2009) ja siksi OC-EC-analysaattorin mitaamat $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$ pienemmät EC arvot jätettiin data-analyysissä huomioimatta.



Kuva 5.17: Absorptiokerroin ja EC käyttäytyvät epälineaarisesti, kun EC on alle $0.1 \mu\text{g m}^{-3}$. Absorptiokerroin on mitattu etalometrillä aallonpituudella 660 nm ja korjattu Arnottin korjausalgoritmeilla.

Eri aallonpituuksille sekä menetelmille määritetty MAC on esitetty kuvassa 5.18. Kuvassa on esitetty MAC:n mediaaniarvot eri aallonpituuksille. SMEAR II -asemalla mitattu MAC on kaikille menetelmille suurempi kuin mitä tyypillises-



Kuva 5.18: MAC eri menetelmille sekä aallonpituuksille. Tässä kuvassa ei ole huomioitu EC arvoja, jotka jäävät alle $1 \mu \text{g m}^{-3}$. Kun BC:tä mitataan MAAPilla käytetään relaatiota $\text{MAC}(\lambda) = 6.6 \text{m}^2 \text{g}^{-1} \frac{637 \text{nm}}{\lambda}$.

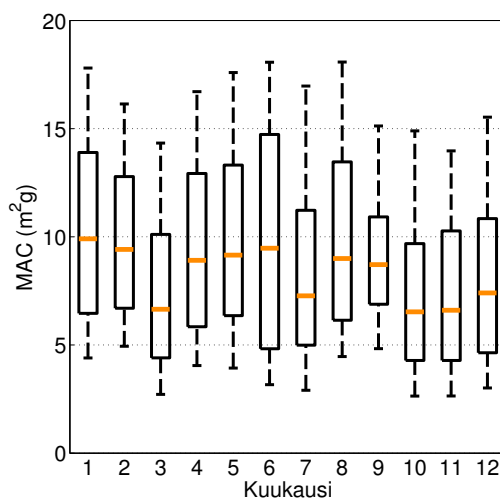
ti käytetään määrittäessä eBC-pitoisuutta MAAPin mittaustuloksista. MAAPissa käytettävä arvo $\text{MAC} = 6.6 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ($\lambda = 637 \text{nm}$) on määritetty urbaanille ilmasalle (Petzold & Schönlinner, 2004). Tulosten perusteella SMEAR II -asemalla eBC-pitoisuus siis yliarvioidaan kun käytetään relaatiota $\text{MAC}(\lambda) = 6.6 \text{m}^2 \text{g}^{-1} \frac{637 \text{nm}}{\lambda}$. SMEAR II -asemalle MAAPin avulla määritetty $\text{MAC}_{\text{MAAP}} = 7.11 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$, joka on noin 1.08 kertaa suurempi kuin tyypillisesti käytetty MAC. Arnettin korjausalgoritmeilla korjatulla etalometridatalla määritetty $\text{MAC}_{\text{Arn}} = 8.10 \text{m}^2 \text{g}^{-1}$ aallonpituudella 660 nm on jo 1.27 kertaa suurempi kuin yllä olevalla relaatiolla määritetty MAC. MAC arvot kasvavat puhtaaseen BC-hiukkaseen verrattuna, kun hiukkasten pinnalle tiivistyy orgaanista materiaalia tai muita yhdisteitä, jotka eivät absorboi tai jotka absorboivat vain vähän. Absorboivan hiukkasen ympärille tiivistyvä kerros voi toimia linssinä, joka ohjaa valonsäteet absorboivaan BC hiukkaseen suuremmalta alueelta kuin mitä absorboiva hiukkanen yksin edustaisi (Lack & Cappa, 2010).

Taulukossa 5.5 on esitetty MAC:n tilastollisia tunnuslukuja, jotka määritettiin eri korjausalgoritmeilla korjatulla etalometridatalla aallonpituudella 660 nm sekä MAAPilla aallonpituudella 637 nm. Taulukosta nähdään, että MAC:n keskihajonta on hyvin suurta. Suuri hajonta näkyy myös kuvassa 5.19, jossa tarkastellaan MAC:n vuodenaikaisriippuvuutta. Vuodenaikaisriippuvuutta ei kuitenkaan kuvasta MAC:lle nähdä. OC-EC-analysointimenetelmällä mittaamaan EC-pitoisuuden epävarmuus on melko suuri (Bauer et al., 2009). OC-EC-analysointimenetelmän

optinen menetelmä voisi olla tarkempi, mutta menetelmä on hyvin samanlainen verrattuna σ_{abs} :n mittaamiseen suodatinpohjaisin menetelmin, joten mittaukset eivät olisi toisistaan itsenäisiä.

Taulukko 5.5: MAC:n tilastolliset tunnusluvut. Etalometridatan avulla määritetty MAC on esitetty aallonpituudelle 660 nm ja MAAPin avulla määritetty MAC on esitetty aallonpituudelle 637 nm.

	Mediaani	Keskiarvo	Keskihajonta
MAC _{Wei}	8.04	9.00	5.21
MAC _{Arn}	8.10	9.22	5.40
MAC _{Col}	8.72	9.81	5.90
MAC _{Vir}	8.30	9.30	5.35
MAC _{Kor}	7.14	8.00	4.65
MAC _{MAAP}	7.11	8.07	5.03



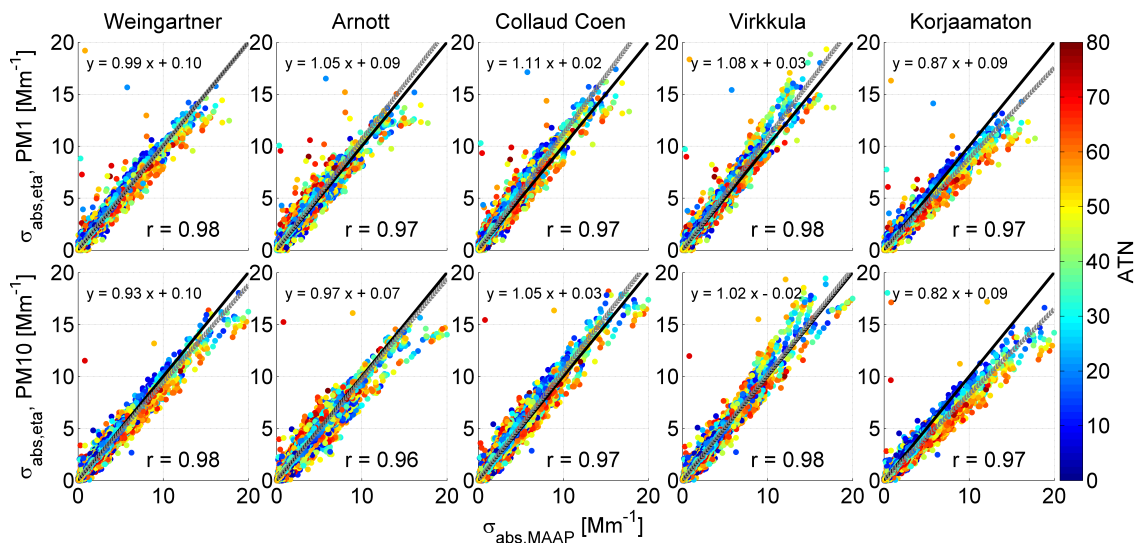
Kuva 5.19: MAC:n vuodenaikaisvaihtelu. Kuvan MAC määritettiin etalometrin mittaamalle absorptiokertoimelle aallonpituudella 660 nm, joka on korjattu Arnottin korjausalgoritmilla. Merkkien selitys on sama kuin kuvassa 5.4.

5.5 Laitevertailu ja in-situ optinen sulkeuma

Kaikki viisi luvussa 3 esitellyistä optisia ominaisuuksia mittaavista laitteista olivat toiminnassa yhtäaikaisesti välillä 03.09.2013 - 13.11.2015, eli siis hieman yli kaksi vuotta. Tässä kappaleessa esitellään laitteiden mittaamien σ_{abs} :n välistä vertailua tuolta ajalta ja σ_{ext} :n ja σ_{sca} :n avulla σ_{abs} :lle määritetään optinen sulkeuma.

Mittaustuloksia verrataan myös Mie-teorian avulla mallinnettuihin tuloksiin. Tässä kappaleessa esitellyt tulokset ovat 10 minuutin keskiarvoja.

Eri suodatinmenetelmillä mitattuja σ_{abs} :mia vertailtiin keskenään. Käytetystä kolmesta eri mittalaitteesta tarkimpana pidetään MAAPia (Petzold & Schönlinner, 2004), joten sitä käytettiin tässäkin kappaleessa referenssinä muille mittauksille. Koska MAAP mittaa $\sigma_{abs,MAAP}$:a vain 637 nm aallonpituudella, PSAPilla ja etalometrillä mitattu $\sigma_{abs,eta}$ ja $\sigma_{abs,PSAP}$ interpoloitiin tälle aallonpituudelle.

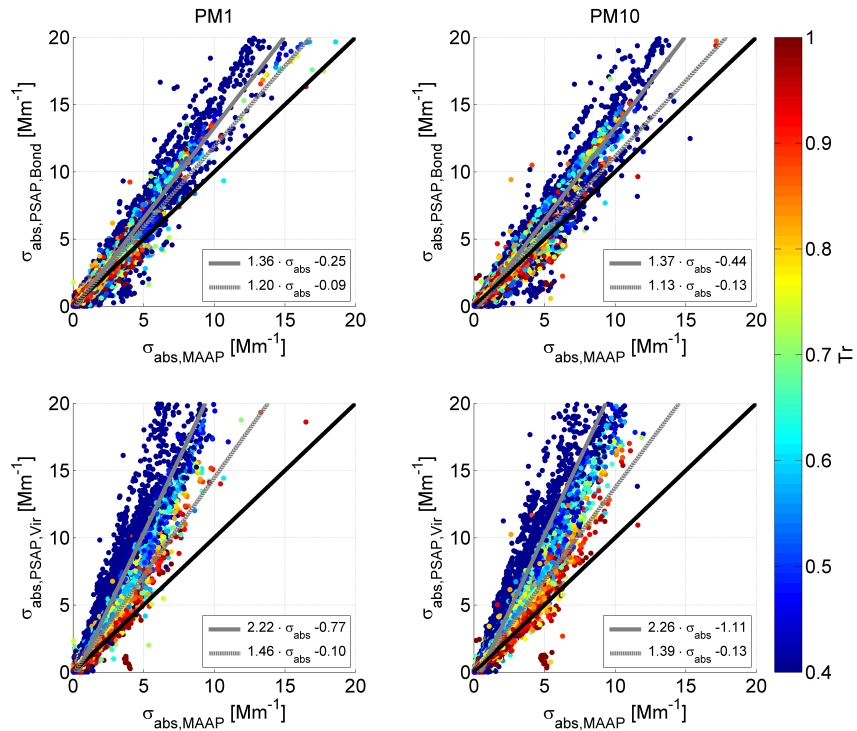


Kuva 5.20: Etalometrin ja MAAPin mittausten välinen korrelaatiokerroin r eri etalometridatan korjausalgoritmeille aallonpituudella 637 nm. Datapisteet on väritetty etalometrin suodattimen ATN :n mukaan. Harmaa viiva on suoraan sovitettu suora, jonka yhtälö on esitetty jokaisen kuvan vasemmassa yläreunassa. Musta viiva on 1:1 suora.

Ensin MAAPia verrattiin etalometrin mittaamaan absorptioon kaikilla eri korjausalgoritmeilla, mikä on esitetty kuvassa 5.20. Mittausten voi jo valmiiksi olettaa vastaavan toisiaan hyvin, koska etalometrin korjausalgoritmien C_{ref} määritettiin MAAPin avulla. Etenkin Weingartnerin, Arnottin, Virkkulan sekä Collaud Coenin korjauksilla määritetty $\sigma_{abs,eta}$ näyttävä sopivan hyvin 1:1 suoralle. Kun suodattimen likaantuminen jätettiin korjaamatta ja $\sigma_{abs,eta}$ määritettiin pelkällä WMO:n suosittelemalla C_{ref} :n arvolla 3.5, absorptio aliarvioidaan MAAPiin verrattuna, mikä voitaisiin olettaa jo kappaleessa 5.3 saatujen tulosten perusteella. Kuvasta nähdään myös, että ATN :n kasvaessa $\sigma_{abs,eta}$:lle saadaan selkeästi pienempiä arvoja MAAPin mittaamaan $\sigma_{abs,MAAP}$ verrattuna, jos suodattimen likaantumista ei huomioida.

MAAPin $\sigma_{abs,MAAP}$:n mittauksia verrattiin myös PSAPin mittaamaan $\sigma_{abs,PSAP}$:een, mikä on esitetty kuvassa 5.21. Mittausten välinen yhtenevyys on

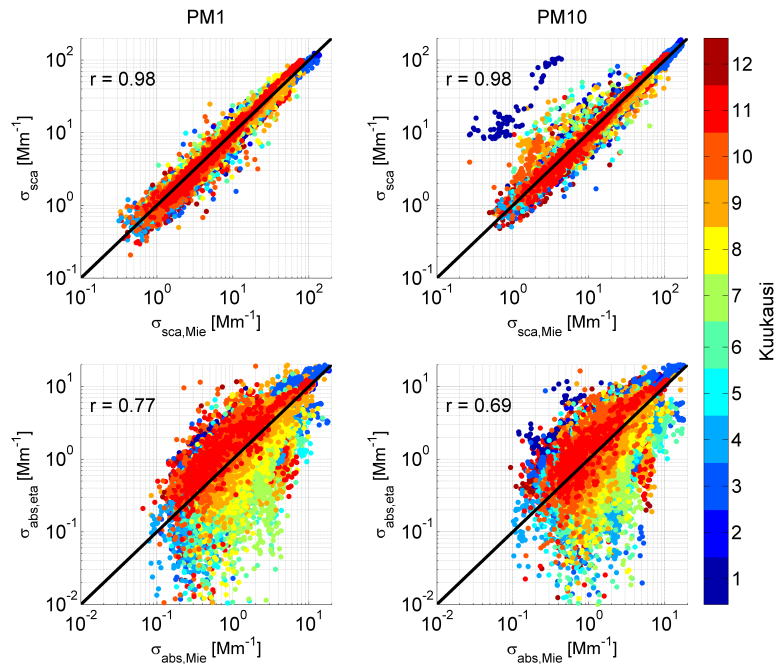
heikompi kuin MAAPin ja etalometrin välillä ja mittaustulokset riippuvat selkeästi PSAPin suodattimen läpäisykyvystä Tr . Mittaukset korreloivat parhaiten kun $\sigma_{abs,PSAP}$ on pieni ja $Tr > 0.7$. Virkkulan korjausalgorithmilla PSAPille määritetty $\sigma_{abs,PSAP,Vir}$ antaa huomattavasti suurempia tuloksia MAAPin mittaamaan $\sigma_{abs,MAAP}$:een verrattuna kuin Bondin korjausalgorithmilla määritetty $\sigma_{abs,PSAP,Bond}$. Tyypillisesti PSAPin dataa, jonka $Tr < 0.7$ ei huomioida, koska suodattimen likaantumisesta aiheutuva mittausrvirhe kasvaa suureksi. Kuvaan on sovitettu myös suorat koko datalle sekä huomioiden vain data, jonka $Tr > 0.7$. Myös puhtaalle suodatimelle sovitettun suoran kulmakerroin on melko suuri. Mittauksissa on luultavasti jokin systemaattinen virhelähde, minkä vuoksi PSAP mittaa huomattavasti suurempia arvoja kuin MAAP.



Kuva 5.21: PSAPin ja MAAPin mittausten välinen korrelaatio eri PSAP datan korjausalgoritmeille aallonpituudella 637 nm. Korrelaatiokerroin r on myös merkitty kuvaan. Yhtenäinen harmaa suora on sovitettu koko datalle ja harmaa katkoviiva on sovitettu vain puhtaalle suodatimelle, jonka $Tr > 0.7$. Musta viiva on 1:1 suora.

Iteroidusta kompleksisesta taitekertoimesta käytettiin mediaaniarvoa, kun laskettiin Mie-mallitettu $\sigma_{sca,Mie}$ sekä $\sigma_{abs,Mie}$ SMEAR II -aseman datalle. Mallinnetut optiset suuret on esitetty kuvassa 5.22 verrattuna nefelometrillä ja etalometrillä mitattuihin arvoihin. Mie-mallinnus suoritettiin aallonpituudelle 550 nm, jolle myös Arnottin korjausalgorithmilla korjattu etalometridata interpoloitiin. Mallinnet-

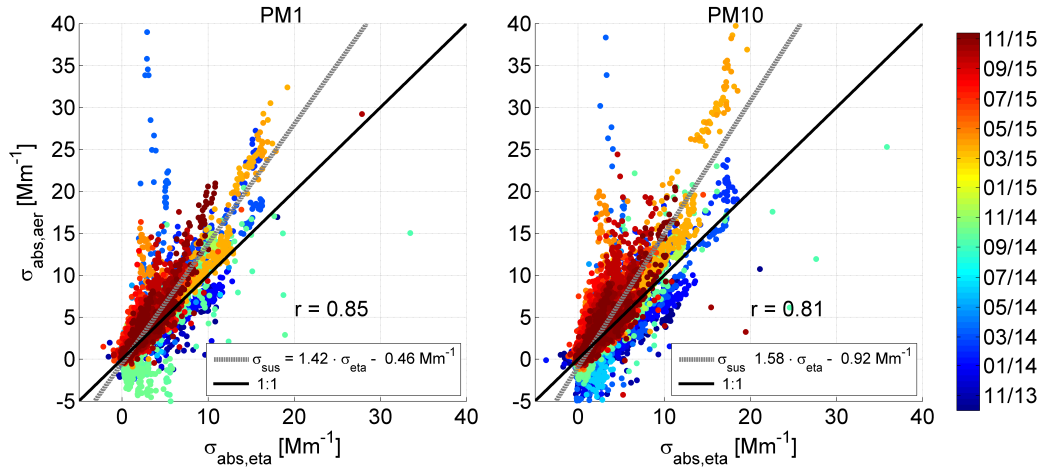
tu sirontakerroin korreloi hyvin mittausten kanssa, joskin PM10-mittauksille esiintyy enemmän kohinaa. Mallinnettua absorptiota verratessa mittauksiin, sillä on selkeästi suurempi hajonta kuin sirontaa verrattaessa. Suurempi ero johtuu siitä, että taitekerroimen imaginääriosan vuodenaikaisriippuvuus on suurempaa kuin reaaliosan, kuten esitettiin kuvassa 5.8.



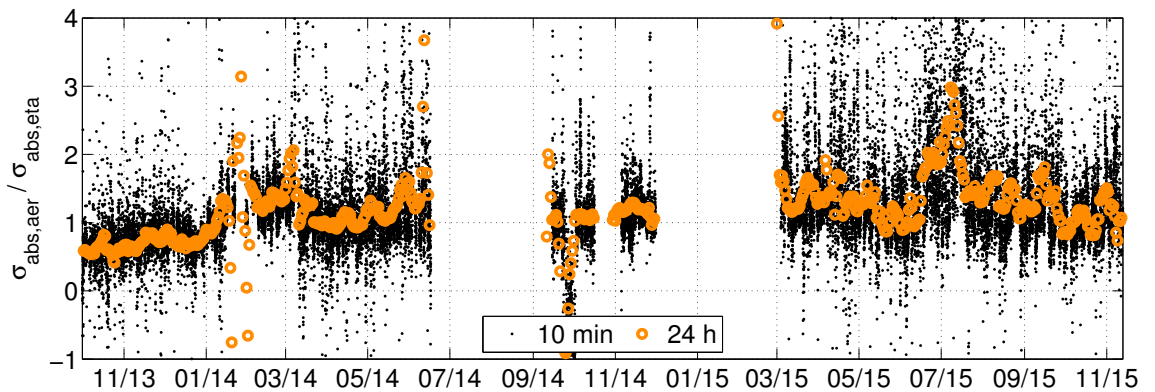
Kuva 5.22: Ylemmissä kuvissa on esitetty Mie-teorian mukaisen sirontakertoimen ja nefelometrin mittaaman sirontakertoimen välinen korrelaatio. Alemmissä kuvissa on esitetty Mie-teorian mukaisen absorptiokertoimen ja etalometrin mittaaman absorptiokertoimen välinen korrelaatio. Suureiden väliset korrelaatiokertoimet r on myös merkitty kuviin. Etalometridata on korjattu Arnottin korjausalgoritmilla ja tulokset on esitetty aallonpituudelle 550 nm. Datapisteet on väritetty vuodenaajan suhteen. Musta viiva on 1:1 suora.

In-situ optista sulkeumaa tutkittiin CAPS:n, nefelometrin ja etalometrin mitausten välillä. CAPS:n ja nefelometrin avulla määritettiin Aerosolifaasissa olevien hiukkasten absorptio $\sigma_{abs,aer}$ kaavalla 4.1 ja sitä verrattiin etalometrillä mitattuun absorptioon $\sigma_{abs,eta}$. Vertailu suoritettiin CAPS:n aallonpituudella 530 nm, jolle nefelometri ja Arnottin korjausalgoritmilla korjattu etalometridata interpoloitiin. Vertailun tulokset on esitetty kuvassa 5.23. Kuvasta nähdään, että datapisteet poikkeavat selvästi 1:1 suorasta. Kuvaan sovitettujen suorien mukaan $\sigma_{abs,aer}$ on noin 1.42 ja 1.56 kertaa suurempi kuin $\sigma_{abs,eta}$ PM1- ja PM10-mittauksille. Kuvassa 5.24 on esitetty $\frac{\sigma_{abs,aer}}{\sigma_{abs,eta}}$ -suhteen aikasarja. Kuvasta nähdään selkeämmin, että $\frac{\sigma_{abs,aer}}{\sigma_{abs,eta}}$ -suhde vaihtelee paljon ajan funktiona vaikka datan keskiarvoistaisi 24 h välille. Suhteen vaihtelulle ei löydetty selkeää syytä. Kuvien 5.23 ja 5.24 perusteella voidaan sanoa,

että optinen sulkeuma ei toteudu tässä tilanteessa. CAPS:n ja nefelometrin mitausepävarmuudet ovat luultavasti liian suuret, jotta niillä voitaisiin mitata absorptiota ympäristössä, jossa σ_{abs} on tyypillisesti hyvin pieni.



Kuva 5.23: Aerosolifaasissa oleville hiukkasille mitattu absorptio verrattuna etalometrillä mitattuun absorptioon. Datapisteet on väritetty ajan mukaan. Harmaa viiva on datalle sovitettu suora. Musta viiva on 1:1 suora.



Kuva 5.24: $\frac{\sigma_{abs,aer}}{\sigma_{abs,eta}}$ -suhteen aikasarja. Mustat pienet pisteet ovat 10 minuutin keskiarvoja ja suuremmat oranssit renkaat ovat kokonaiselle päivälle keskiarvoistetut datapisteet.

6. Johtopäätökset

Tässä tutkielmassa tarkasteltiin SMEAR II -asemalla in-situ mitattuja aerosolihiukkasten optisia ominaisuuksia. Eri aallonpituuksille mitattujen σ_{sca} , σ_{bsca} sekä σ_{abs} avulla voitiin määrittää erilaisia intensiivisiä suureita, jotka kuvaavat aerosolihiukkasten ominaisuuksia kuten kokojakaumaa ja koostumusta. SMEAR II -asemalla PM10-hiukkasille mitattuja optisia suureita on esitelty aiemminkin, mutta nyt käytössä oli huomattavasti pidempi aikasarja sekä sen lisäksi mittauksia myös PM1-hiukkasille. Nefelometrin sekä etalometrin mittaamien pitkien aikasarjojen avulla pystyttiin jo näkemään trendejä eri suureille sekä määrittämään suureiden vuodenaikaisvaihteluita entistä tarkemmin.

Optisten ominaisuuksien lisäksi tutkielmassa käytettiin mittauksia kokojakaumasta sekä EC-pitoisuudesta. Kokojakaumamittausten avulla aerosolihiukkasille määritettiin iteroimalla kompleksinen taitekerroin m . Aerosolihiukkasten m SMEAR II -aseman olosuhteille on jo aiemmin määritetty PM10-hiukkasille ja nyt sama suoritettiin myös PM1-hiukkasille. Kokojakauman sekä m :n avulla aerosolihiukkasten optisia ominaisuuksia voidaan mallintaa. Vakio m :ta käyttämällä Mie-mallinnettu sironta korreloi hyvin mittausten kanssa, mutta mallinnetun absorption korrelaatio mittausten kanssa oli selkeästi huonompi, koska m :n imaginääriosaa riippuu vahvasti vuodenaikasta.

Vertaamalla σ_{abs} :ta EC-pitoisuuteen, määritettiin aerosolihiukkasten massaabsorptioala MAC, jonka avulla lasketaan eBC-pitoisuus σ_{abs} :n mittauksista. Tulokseksi saatiin suurempia arvoja kuin mitä MAC:n tyypillisesti käytetään. SMEAR II -asemalle määritettyihin MAC:n arvoihin verrattuna, tyypillisiä arvoja käyttämällä eBC-pitoisuutta voidaan yliarvioida jopa yli 20 % menetelmästä riippuen. Tulosten keskihajonta oli kuitenkin hyvin suuri, koska EC mittauksissa on suuria epävarmuuksia, minkä vuoksi tulos ei välttämättä ole kovin luotettava.

SMEAR II -asemalla mittaavan MAAPin avulla määritettiin etalometrin korjausalgoritmeille suodattimen moninkertaista sirontaa kuvaava parametri, jonka on huomattu riippuvan mittaolosuhteista. Tutkielmassa määritettyjen parametrien

avulla etalometridata voidaan korjata vastaamaan SMEAR II -aseman olosuhteita. Tutkielmassa myös vertailtiin keskenään etalometrille käytettäviä korjausalgoritmeja, joista parhaiten MAAPin kanssa korreloivat Weingartnerin, Arnottin, Virkkulan sekä Collaud Coenin korjausalgoritmit. Jättämällä etalometrin suodattimen likaantumisen aiheutuva virhe korjaamatta ja käyttämällä pelkkää WMO:n suosittelemaa korjauskerrointa, etalometrin mittaama σ_{abs} oli noin 10 - 16 % pienempi kuin MAAPilla mitattu. MAAPin mittauksia verrattiin myös asemalla mitattuun PSAPiin ja vertailun tuloksena PSAPin huomattiin mitanteen huomattavasti suurempia σ_{abs} :n arvoja.

SMEAR II -asemalla on mitattu myös aerosolifaasissa olevien hiukkasten σ_{ext} :ta in-situ. Mittauksia vertaamalla nefelometrin σ_{sca} :n mittauksiin, voidaan määrittää ilmassa leijuvien hiukkasten absorptio $\sigma_{abs,aer}$. Absorption mittaaminen suodattimelle kerätyistä hiukkasista sisältää paljon erilaisia virhelähteitä, joita voidaan välttää kun mitataan aerosolifaasissa olevia hiukkasia. Tutkielmassa verrattiin $\sigma_{abs,aer}$:n mittauksia etalometrillä mitattuun $\sigma_{abs,eta}$:een ja tuloksista nähtiin, että σ_{ext} :n ja σ_{sca} :n mittaukset eivät ole tarpeeksi stabiileja ja tarkkoja $\sigma_{abs,aer}$:n määrittämiseen varsinkaan SMEAR II -aseman olosuhteissa, jossa σ_{abs} on tyypillisesti hyvin pieni. Aerosolihiukkasten σ_{abs} on tärkeä tekijä maapallon ilmaston muutoksessa, minkä vuoksi absorption mittauksia on syytä parantaa entisestään ja kehittää hyviä vaihtoehtoja virhealttiiden suodatinmenetelmien rinnalle.

Aerosolihiukkasten koostumuksesta on hankala esittää johtopäätöksiä, vaikka MAC ja absorption ÅngströmekspONENTTI α_{abs} voivatkin antaa siitä viitteitä. Yhteys näiden suureiden sekä absorpoivien hiukkasten koostumuksen välillä on kuitenkin hyvin monimutkainen, sillä suureet riippuvat absorpoivan hiukkasen koosta sekä ympärille tiivistyneen kerroksen paksuudesta sekä tiivistyneen materiaalin taitekertoimesta. Absorpoivien hiukkasten koostumusta on mahdoton selvittää pelkän α_{abs} :n ja MAC:n perusteella, ja asiaa olisi hyvä tarkastella enemmän käyttäen apuna myös muita mittalaitteita.

Aerosolihiukkasten optiset ominaisuudet on tunnettava, jotta voitaisiin määrittää aerosolihiukkasten suora vaikutus maapallon säteilytaseeseen. Optisten ominaisuuksien avulla voidaan myös saada tietoa aerosolien muista ominaisuuksista, vaikka ne tarkkaa kuvaa antaisikaan. In-situ mittauksilla saadaan pitkiä ja yhtenäisiä aikasarjoja yhdestä mittauspisteestä, minkä avulla on helppo nähdä sekä lyhyen että pitkän aikavälin paikallisia muutoksia. Tämän vuoksi SMEAR II -aseman eri aallonpituuksilla suoritettavat optiset mittaukset ovat tärkeitä ja siksi niitä olisi syytä kehittää myös tulevaisuudessa.

Kirjallisuutta

- Aalto, P., Hämeri, K., Becker, E., Weber, R., Salm, J., Mäkelä, J. M., Hoell, C., O’ Dowd, C. D., Hansson, H.-C., Väkevä, M., et al. (2001). Physical characterization of aerosol particles during nucleation events. *Tellus B*, 53(4).
- Anderson, T., Covert, D., Marshall, S., Laucks, M., Charlson, R., Waggoner, A., Ogren, J., Caldow, R., Holm, R., Quant, F., et al. (1996). Performance characteristics of a high-sensitivity, three-wavelength, total scatter/backscatter nephelometer. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 13(5):967–986.
- Anderson, T. L. & Ogren, J. A. (1998). Determining aerosol radiative properties using the TSi 3563 integrating nephelometer. *Aerosol Science and Technology*, 29(1):57–69.
- Ångström, A. (1929). On the atmospheric transmission of sun radiation and on dust in the air. *Geografiska Annaler*, 11:156–166.
- Arnott, W. P., Hamasha, K., Moosmüller, H., Sheridan, P. J., & Ogren, J. A. (2005). Towards aerosol light-absorption measurements with a 7-wavelength aethalometer: Evaluation with a photoacoustic instrument and 3-wavelength nephelometer. *Aerosol Science and Technology*, 39(1):17–29.
- Bauer, J. J., Yu, X.-Y., Cary, R., Laulainen, N., & Berkowitz, C. (2009). Characterization of the sunset semi-continuous carbon aerosol analyzer. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 59(7):826–833.
- Beuttel, R. & Brewer, A. (1949). Instruments for the measurement of the visual range. *Journal of Scientific Instruments and of Physics in Industry*, 26(11):357–359.
- Bond, T. C., Anderson, T. L., & Campbell, D. (1999). Calibration and intercomparison of filter-based measurements of visible light absorption by aerosols. *Aerosol Science & Technology*, 30(6):582–600.

- Bond, T. C., Covert, D. S., & Müller, T. (2009). Truncation and angular-scattering corrections for absorbing aerosol in the TSI 3563 nephelometer. *Aerosol Science and Technology*, 43(9):866–871.
- Boucher, O., Randall, D., Artaxo, P., Bretherton, C., Feingold, G., Forster, P., Kerminen, V.-M., Kondo, Y., Liao, H., Lohmann, U., et al. (2013). Clouds and aerosols. In *Climate change 2013: The physical science basis. Contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change*, pages 571–657. Cambridge University Press.
- Charlson, R. J. (1969). Atmospheric visibility related to aerosol mass concentration: review. *Environmental Science & Technology*, 3(10):913–918.
- Charlson, R. J., Schwartz, S., et al. (1992). Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science*, 255(5043):423.
- Charlson, R. J. & Wigley, T. M. (1994). Sulfate aerosol and climatic change. *Scientific American;(United States)*, 270(2).
- Chen, B., Cheng, Y., & Yeh, H. (1985). Performance of a TSI aerodynamic particle sizer. *Aerosol science and technology*, 4(1):89–97.
- Collaud Coen, M., Weingartner, E., Apituley, A., Ceburnis, D., Fierz-Schmidhauser, R., Flentje, H., Henzing, J., Jennings, S. G., Moerman, M., Petzold, A., et al. (2010). Minimizing light absorption measurement artifacts of the aethalometer: evaluation of five correction algorithms. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3:457–474.
- Dubovik, O., Holben, B., Eck, T. F., Smirnov, A., Kaufman, Y. J., King, M. D., Tanré, D., & Slutsker, I. (2002). Variability of absorption and optical properties of key aerosol types observed in worldwide locations. *Journal of the atmospheric sciences*, 59(3):590–608.
- Dusek, U., Frank, G., Hildebrandt, L., Curtius, J., Schneider, J., Walter, S., Chand, D., Drewnick, F., Hings, S., Jung, D., et al. (2006). Size matters more than chemistry for cloud-nucleating ability of aerosol particles. *Science*, 312(5778):1375–1378.
- Gyawali, M., Arnott, W., Lewis, K., & Moosmüller, H. (2009). In situ aerosol optics in Reno, NV, USA during and after the summer 2008 california wildfires and

the influence of absorbing and non-absorbing organic coatings on spectral light absorption. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(20):8007–8015.

- Haywood, J. & Boucher, O. (2000). Estimates of the direct and indirect radiative forcing due to tropospheric aerosols: A review. *Reviews of geophysics*, 38(4):513–543.
- Heintzenberg, J. & Charlson, R. J. (1996). Design and applications of the integrating nephelometer: A review. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 13(5):987–1000.
- Hinds, W. C. (1982). Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles. *New York, Wiley-Interscience, 1982. 442 p.*, 1.
- Hoppel, W., Fitzgerald, J., Frick, G., Larson, R., & Mack, E. (1990). Aerosol size distributions and optical properties found in the marine boundary layer over the atlantic ocean. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 95(D4):3659–3686.
- Johnson, B., Shine, K., & Forster, P. (2004). The semi-direct aerosol effect: Impact of absorbing aerosols on marine stratocumulus. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 130(599):1407–1422.
- Järvinen, E. (2012). Nano-ioni-DMPS:n kalibrointi ja kenttämittaukset Hyytiälässä. Master’s thesis, Fysiikan laitos, Helsingin Yliopisto, Helsinki.
- Kannosto, J., Lemmetty, M., Virtanen, A., Mäkelä, J., Keskinen, J., Junninen, H., Hussein, T., Aalto, P., & Kulmala, M. (2008). Mode resolved density of atmospheric aerosol particles. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, 8(2):7263–7288.
- Kebabian, P. L., Robinson, W. A., & Freedman, A. (2007). Optical extinction monitor using cw cavity enhanced detection. *Review of scientific instruments*, 78(6):063102.
- Koulouri, E., Saarikoski, S., Theodosi, C., Markaki, Z., Gerasopoulos, E., Kouvarakis, G., Mäkelä, T., Hillamo, R., & Mihalopoulos, N. (2008). Chemical composition and sources of fine and coarse aerosol particles in the eastern mediterranean. *Atmospheric Environment*, 42(26):6542–6550.
- Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H. E., Nieminen, T., Petäjä, T., Sipilä, M., Schobesberger, S., Rantala, P., et al. (2013). Direct observations of atmospheric aerosol nucleation. *Science*, 339(6122):943–946.

- Kulmala, M., Riipinen, I., Sipilä, M., Manninen, H. E., Petäjä, T., Junninen, H., Dal Maso, M., Mordas, G., Mirme, A., Vana, M., et al. (2007). Toward direct measurement of atmospheric nucleation. *Science*, 318(5847):89–92.
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.-M., Birmili, W., & McMurry, P. H. (2004). Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *Journal of Aerosol Science*, 35(2):143–176.
- Laaksonen, A., Kulmala, M., O’Dowd, C., Joutsensaari, J., Vaattovaara, P., Mikkonen, S., Lehtinen, K., Sogacheva, L., Maso, M. D., Aalto, P., et al. (2008). The role of VOC oxidation products in continental new particle formation. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 8(10):2657–2665.
- Lack, D. & Cappa, C. (2010). Impact of brown and clear carbon on light absorption enhancement, single scatter albedo and absorption wavelength dependence of black carbon. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10(9):4207–4220.
- Laumbach, R. J. & Kipen, H. M. (2012). Respiratory health effects of air pollution: update on biomass smoke and traffic pollution. *Journal of allergy and clinical immunology*, 129(1):3–11.
- Lei, H.-C., Tanner, P. A., Huang, M.-Y., Shen, Z.-L., & Wu, Y.-X. (1997). The acidification process under the cloud in southwest China: observation results and simulation. *Atmospheric Environment*, 31(6):851–861.
- Lewis, K., Arnott, W., MoosmÄžller, H., Chakrabarty, R., Carrico, C., Kreidenweis, S., Day, D., Malm, W., Laskin, A., Jimenez, J., et al. (2009). Reduction in biomass burning aerosol light absorption upon humidification: roles of inorganically-induced hygroscopicity, particle collapse, and photoacoustic heat and mass transfer. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 9(22):8949–8966.
- Lohmann, U. & Feichter, J. (2005). Global indirect aerosol effects: a review. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(3):715–737.
- Martins, J. V., Artaxo, P., Liousse, C., Reid, J. S., Hobbs, P. V., & Kaufman, Y. J. (1998). Effects of black carbon content, particle size, and mixing on light absorption by aerosols from biomass burning in Brazil. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(D24):32041–32050.

- Massoli, P., Kebedian, P. L., Onasch, T. B., Hills, F. B., & Freedman, A. (2010). Aerosol light extinction measurements by cavity attenuated phase shift (CAPS) spectroscopy: Laboratory validation and field deployment of a compact aerosol particle extinction monitor. *Aerosol Science and Technology*, 44(6):428–435.
- McMurry, P. H. (2000). A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmospheric Environment*, 34(12):1959–1999.
- Mie, G. (1908). Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der physik*, 330(3):377–445.
- Mönkkönen, P., Koponen, I., Lehtinen, K., Hämeri, K., Uma, R., & Kulmala, M. (2005). Measurements in a highly polluted Asian mega city: observations of aerosol number size distribution, modal parameters and nucleation events. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 5(1):57–66.
- Myhre, G., Shindell, D., Bréon, F., Collins, W., Fuglestvedt, J., Huang, J., Koch, D., Lamarque, J., Lee, D., Mendoza, B., et al. (2013). Climate change 2013: the physical science basis. contribution of working group I to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. *K., Tignor, M., Allen, SK, Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., and Midgley, PM, Cambridge University Press Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.*
- Ogren, J. A. (2010). Comment on “Calibration and intercomparison of filter-based measurements of visible light absorption by aerosols”. *Aerosol Science and Technology*, 44(8):589–591.
- Perrin, F. H. (1948). Whose absorption law? *JOSA*, 38(1):72–74.
- Peterson, M. R. & Richards, M. H. (2002). Thermal-optical-transmittance analysis for organic, elemental, carbonate, total carbon, and OCX2 in PM2.5 by the EPA/NIOSH method. In *Proceedings, Symposium on Air Quality Measurement Methods and Technology-2002*, pages 83–1. Air & Waste Management Association, Pittsburgh, PA.
- Petzold, A., Ogren, J. A., Fiebig, M., Laj, P., Li, S.-M., Baltensperger, U., Holzner-Popp, T., Kinne, S., Pappalardo, G., Sugimoto, N., et al. (2013). Recommendations for reporting “black carbon” measurements. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(16):8365–8379.

- Petzold, A. & Schönlinner, M. (2004). Multi-angle absorption photometry—a new method for the measurement of aerosol light absorption and atmospheric black carbon. *Journal of Aerosol Science*, 35(4):421–441.
- Quinn, P. & Coffman, D. (1998). Local closure during the first aerosol characterization experiment (ACE 1): Aerosol mass concentration and scattering and backscattering coefficients. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 103(D13):16575–16596.
- Raes, F., Van Dingenen, R., Elisabetta, V., Wilson, J., Putaud, J.-P., Seinfeld, J. H., & Adams, P. (2002). Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Developments in Environmental Science*, 1:519–563.
- Saarikoski, S., Makela, T., Hillamo, R., Aalto, P. P., Kerminen, V., & Kulmala, M. (2005). Physico-chemical characterization and mass closure of size-segregated atmospheric aerosols in Hyytiala, Finland. *Boreal environment research*, 10(5):385.
- Schmid, O., Artaxo, P., Arnott, W., Chand, D., Gatti, L. V., Frank, G., Hoffer, A., Schnaiter, M., & Andreae, M. (2006). Spectral light absorption by ambient aerosols influenced by biomass burning in the Amazon Basin. I: Comparison and field calibration of absorption measurement techniques. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 6(11):3443–3462.
- Schnaiter, M., Linke, C., Möhler, O., Naumann, K.-H., Saathoff, H., Wagner, R., Schurath, U., & Wehner, B. (2005). Absorption amplification of black carbon internally mixed with secondary organic aerosol. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 110(D19).
- Schuster, G. L., Dubovik, O., & Holben, B. N. (2006). Angstrom exponent and bimodal aerosol size distributions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(D7).
- Seinfeld, J. H. & Pandis, S. N. (2012). *Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change*. John Wiley & Sons.
- Swietlicki, E., Hansson, H.-C., Hämeri, K., Svenningsson, B., Massling, A., McFiggans, G., McMurry, P., Petäjä, T., Tunved, P., Gysel, M., et al. (2008). Hygroscopic properties of submicrometer atmospheric aerosol particles measured with H-TDMA instruments in various environments—A review. *Tellus B*, 60(3):432–469.

- Takemura, T., Nakajima, T., Dubovik, O., Holben, B. N., & Kinne, S. (2002). Single-scattering albedo and radiative forcing of various aerosol species with a global three-dimensional model. *Journal of Climate*, 15(4):333–352.
- Turpin, B. J., Cary, R., & Huntzicker, J. (1990). An in situ, time-resolved analyzer for aerosol organic and elemental carbon. *Aerosol Science and Technology*, 12(1):161–171.
- Twomey, S. (1991). Aerosols, clouds and radiation. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 25(11):2435–2442.
- Virkkula, A. (2010). Correction of the calibration of the 3-wavelength Particle Soot Absorption Photometer (3 λ PSAP). *Aerosol Science and Technology*, 44(8):706–712.
- Virkkula, A., Ahlquist, N. C., Covert, D. S., Arnott, W. P., Sheridan, P. J., Quinn, P. K., & Coffman, D. J. (2005). Modification, calibration and a field test of an instrument for measuring light absorption by particles. *Aerosol Science and Technology*, 39(1):68–83.
- Virkkula, A., Backman, J., Aalto, P., Hulkkonen, M., Riuttanen, L., Nieminen, T., Dal Maso, M., Sogacheva, L., De Leeuw, G., & Kulmala, M. (2011). Seasonal cycle, size dependencies, and source analyses of aerosol optical properties at the smear ii measurement station in hyytiälä, finland. *Atmos. Chem. Phys*, 11(4445):e4468.
- Virkkula, A., Mäkelä, T., Hillamo, R., Yli-Tuomi, T., Hirsikko, A., Hämeri, K., & Koponen, I. K. (2007). A simple procedure for correcting loading effects of aethalometer data. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 57(10):1214–1222.
- Walcek, C. J. & Taylor, G. R. (1986). A theoretical method for computing vertical distributions of acidity and sulfate production within cumulus clouds. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 43(4):339–355.
- Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., & Baltensperger, U. (2003). Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers. *Journal of Aerosol Science*, 34(10):1445–1463.

- Winklmayr, W., Reischl, G., Lindner, A., & Berner, A. (1991). A new electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distributions in the size range from 1 to 1000 nm. *Journal of Aerosol Science*, 22(3):289–296.
- World Meteorological Organization and Global Atmosphere Watch (2016). WMO/GAW aerosol measurement procedures, guidelines and recommendations.
- Zhang, R., Khalizov, A. F., Pagels, J., Zhang, D., Xue, H., & McMurry, P. H. (2008). Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105(30):10291–10296.
- Zieger, P., Aalto, P., Aaltonen, V., Äijälä, M., Backman, J., Hong, J., Komppula, M., Krejci, R., Laborde, M., Lampilahti, J., et al. (2015). Low hygroscopic scattering enhancement of boreal aerosol and the implications for a columnar optical closure study. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 15(13):7247–7267.