

VILNIAUS UNIVERSITETAS
VALSTYBINIS MOKSLINIŲ TYRIMŲ INSTITUTAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Ernesta Meinorė

SUBMIKRONINĖS FRAKCIJOS ATMOSFEROS AEROZOLIO DALELIŲ FIZIKINIŲ IR
CHEMINIŲ SAVYBIŲ KAITA

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, fizika (02 P)

Vilnius, 2016

Disertacija rengta 2011 – 2015 metais Valstybiniame mokslinių tyrimų institute Fizinių ir technologijos mokslų centre.

Mokslinis vadovas – dr. Kęstutis Kvietkus (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02 P)

Disertacija ginama Vilniaus universiteto Fizikos krypties taryboje:

Pirmininkas – doc. dr. Raselė Girgždienė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02 P).

Nariai:

Prof. dr. Valdas Šablinskas (Vilniaus universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P);

Prof. dr. Linas Kliučininkas (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija – 05 T);

Dr. Evaldas Maceika (Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02 P);

Dr. Arvydas Ruseckas (St. Andrews universitetas, UK, fiziniai mokslai, fizika – 02 P).

Disertacija bus ginama viešame Fizikos mokslų krypties tarybos posėdyje 2016 m. liepos mėn. 1 d., 11:00 val. Fizinių ir technologijos mokslų centro salėje.

Adresas: Saulėtekio al. 3, LT – 10222, Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2016 m. birželio mėn. 1 d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

VILNIUS UNIVERSITY
STATE RESEARCH INSTITUTE
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Ernesta Meinorė

VARIATION OF THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF SUBMICRON
ATMOSPHERIC AEROSOL PARTICLES

Summary of doctoral dissertation
Physical sciences, Physics (02 P)

Vilnius, 2016

Dissertation was elaborated at the State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology during the period 2011 – 2015.

Scientific supervisor – dr. Kęstutis Kvietkus (Center for Physical Sciences and Technology, physical science, physics – 02 P).

Defence Council of Physical Sciences at Vilnius University:

Chairman – doc. dr. Raselė Girgždienė (Center for Physical Science and Technology, physical sciences, physics – 02 P).

Members:

Prof. dr. Valdas Šablinskas (Vilnius university, physical sciences, physics – 02 P);

Prof. dr. Linas Kliučininkas (Kaunas university of technology, technological sciences, chemical engineering – 05 T);

Dr. Evaldas Maceika (Center for Physical Science and Technology, physical sciences, physics – 02 P);

Dr. Arvydas Ruseckas (University of St. Andrews, UK, physical sciences, physics – 02 P).

Defence of dissertation will take place at 11 AM on the 1st of July, 2016 during an open session of the Council of Physical Science at the Auditorium of Center for Physical Sciences and Technology.

Summary of doctoral dissertation was provided on the 1st of June, 2016.

Doctoral dissertation is available at the libraries of Vilnius University, Center for Physical Sciences and Technology and VU website: <http://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>.

IVADAS

Aplinkos užterštumas klimato kaitos kontekste tampa vienu iš didžiausių šių dienų visuomenės iššūkių. Žemės atmosferoje yra gausu antropogeninės ir natūralios kilmės atmosferos aerolio dalelių, kurios yra pripažintos vienu iš klimato kaitos katalizatorių. Atmosferos aerolio dalelės yra sudėtinė ir neatsiejama Žemės atmosferos savireguliacinės sistemos dalis, jų fizikinių ir cheminių savybių dinamika priklauso nuo aplinkos sąlygų, net nežymūs pasikeitimai gali lemti vidutinės Žemės temperatūros, hidrologinio ciklo, pokyčius tiek regionuose tiek globaliai. Žemę pasiekusios ir atspindėtos bei sugertos saulės elektromagnetinės spinduliuotės santykį, debesų branduolių formavimo vyksmus taip pat nulemia atmosferos aerolio dalelių fizikinės–cheminės savybės. Apskaičiuota, jog metinė natūralių atmosferos aerolio dalelių emisija sudaro nuo 2200 iki 24000 Tg. Plati neapibrėžtis sąlygota vulkanų ir vandenynų emisijos. Pavyzdžiui, manoma, kad Pinatubo (Filipinai, 1991 m.) ugnikalnio išsiveržimo metu į atmosferą patekdavo apie 250 Mt dujų per dieną, pastarosios reaguodamos su atmosferoje esančiais radikalais formavo aerolio daleles, kurios per 6 mėnesių laikotarpį pasklido atmosferoje ir apie 0,4°C sumažino vidutinę Žemės temperatūrą vienerių metų laikotarpiui.

Nuo pramonės industrializacijos pradžios XVIII a. pabaigoje dėl aktyvios žmogaus ūkinės veiklos Žemės atmosferoje keliolika kartų padidėjo antropogeninės taršos lygis šiltnamio dujomis bei pirminėmis atmosferos aerolio dalelėmis ir taip pat, išaugo antrinių dalelių, kurios formuojasi iš pirminių, proceso dujos-dalelės metu, kiekis atmosferoje. Nors metinė antropogeninės kilmės aerolio dalelių emisija palyginti su natūralios kilmės dalelėmis nėra didelė ir sudaro nuo 320 iki 640 Tg, bet jos yra itin svarbios dėl neigiamo poveikio žmogaus sveikatai, kadangi didžiausia pastarųjų koncentracija yra urbanizuotose vietovėse. Be to, antropogeninės kilmės atmosferinės aerolio dalelės sąveikaudamos su natūralios kilmės dalelėmis sutrikdo natūraliai gamtoje vykstančius procesus. Natūralaus atmosferos aerolio dalelių balanso sutrikdymas globaliniu mastu lemia Žemės vidutinės temperatūros pokyčius dėl tiesioginio ir netiesioginio dalelių poveikio atspindint ir sugeriant elektromagnetinę saulės spinduliuotę; kontinentiniu ar regioniniu mastu – padidėjusį užterštumo ir teršalų

kenksmingumo lygį. Tiesioginis ryšys tarp padidėjusio užterštumo ir neigiamos įtakos visuomenės sveikatai bei gyvenimo kokybei įrodytas studijomis. Didžiausi XX a. taršos šaltiniai miestuose buvo prastos kokybės anglių deginimas fabrikuose ir namų ūkiuose. Galima išskirti kelis ypatingai stiprius smogo (rūkas, kuriame suspenduotos teršalų dalelės dažniausiai suodžiai ir SO₂) atvejus miestuose, pasibaigusius širdies ar lėtinių kvėpavimo trakto ligų protrūkiams ir nusinešusiais šimtus ar net tūkstančius gyvybių. Paminėti reiktų šiuos atvejus: *Meuse Valley* smogas Belgijoje (1930 m.), kai dėl fluoro dujų nuotėkio fabrike mirė 60 žmonių ir buvo užregistruoti keli tūkstančiai kvėpavimo ligų atvejų (Roholm, 1937); *St. Louis* smogas JAV (1939 m.) dar kitaip prisimenamas kaip “Juodasis antradienis”; *Donora* smogas JAV (1948 m.) – dėl padidėjusio užterštumo vandenilio fluorida ir sieros dioksido dujomis staiga mirė 20 žmonių ir dar 50 gyvybių užgeso per artimiausią mėnesį, o taip pat buvo užfiksuota apie 7000 ligos paūmėjimų susijusių su padidėjusiu užterštumu; tikriausiai tragiškiausiu atveju istorijoje būtų galima įvardinti Didįjį Londono smogą (1952 m.) nusinešusį apie 12 000 gyvybių (Bell et al., 2008) ir dar apie 100 000 gyventojų vienaip ar kitaip pabloginusį sveikatos būklę; iš naujų laikų atvejų galima būtų paminėti *Harbin* smogą Kinijoje (2013 m.), kuris buvo susietas su staiga penktadaliu padidėjusiu kvėpavimo takų ligų atvejų.

Siekiant riboti antropogeninių teršalų emisiją buvo imtasi teisinių priemonių, pasirašyti aktai įpareigojantys mažinti taršą, pavyzdžiui: “Švaraus oro aktai” (*Clean Air Acts*), “Kioto protokolas” (*Kyoto protocol*), o 2015-ųjų metų Jungtinių Tautų klimato kaitos konferencijoje Paryžiuje buvo pasirašytas “Paryžiaus susitarimas” (*Paris agreement*), kuriuo 196 šalys pareiškė ketinimus riboti globalų klimato atšilimą iki mažiau nei 2°C lyginant su iki-pramoniniu lygmeniu. Paryžiaus sutartis įsigalios 2020 metais, jeigu sutartį ratifikuos bent 55 šalys, kurių šiltnamio dujų emisija sudarys bent 55 % globalios šiltnamio dujų emisijos. Sutartis numato, kad nulinė šiltnamio dujų emisija turėtų būti pasiekta antroje XXI a. pusėje. Darnus vystymasis skatinant atsinaujinančių ir mažiau aplinką teršiančių išteklių naudojimą išlieka ypatingai svarbiu prioritetu.

Žinios apie atmosferos aerozolio dalelių sąveikos mechanizmus, jų fizikinių ir cheminių savybių tyrimai ir analizė leidžia kurti naujus, bei tikslinti jau esamus modelius, padedančius įvertinti atmosferos aerozolio dalelių poveikį ir jo pasekmes bei įgalina kurti priemones neigiamam poveikiui sumažinti. Nemažai sąveikos mechanizmų

didesnėms atmosferos aerozolio dalelėms jau yra išaiškinta, tačiau submikroninės frakcijos diapazone vis dar yra neapibrėžtumų. Šiame darbe pateiktų matavimo duomenų analizės rezultatai papildo žinias apie submikroninės frakcijos atmosferos aerozolio dalelių fizikines savybes ir jų įtaką dalelių transformacijai atmosferoje.

Darbo tikslas

Darbo tikslas – charakterizuoti submikroninės frakcijos atmosferos aerozolio daleles, plėtojant matavimo ir duomenų apdorojimo metodus bei įvertinant fizikines-chemines savybes, lemiančias dalelių evoliucijos vyksmus.

Darbo uždaviniai

1. Įvertinti submikroninės frakcijos lakių ir pusiau lakių atmosferos aerozolio dalelių sudėties pasiskirstymą pagal chemines komponentes ir nustatyti priklausomybę nuo tolimosios oro masių pernašos bei apibrėžti būdingą organikos komponentės kilmę Lietuvos foninėse ir miesto vietovėse.
2. Nustatyti submikroninės frakcijos aerozolio dalelių amonio sulfato ir amonio nitrato indėlių bendrą sulfatų ir nitratų junginių kiekį.
3. Įvertinti submikroninės frakcijos aerozolio dalelių organinių junginių pasiskirstymo tankį miesto vietovėje intensyvaus eismo sąlygomis.
4. Nustatyti submikroninės frakcijos vulkaninės kilmės rūgštinių sulfatų neutralizacijos amoniaku laipsnį atmosferos aerozolio dalelėse po tolimosios pernašos.

Darbo naujumas

1. Pasiūlytas aerozolio dalelėse mažesnėse už 100 nm tankio pasiskirstymo įvertinimo metodas.
2. Įvertintas vulkaninės kilmės rūgštinių sulfatų neutralizacijos atmosferiniu amoniaku laipsnis submikroninės frakcijos aerozolio dalelėse.

Praktinė svarba

1. Amonio nitrato ir amonio sulfato kiekybinio indėlio submikroninės frakcijos aerozolio dalelėse įvertinimas papildo dalelių formavimosi ir susidarymo žinias.

2. Organikos komponentės tankio pasiskirstymo dalelėse mažesnėse už 100 nm žinojimas yra informatyvus oro kokybės vertinimui.
3. Nustatytas vulkaninės kilmės rūgštinių sulfatų neutralizacijos laipsnis tolimosios oro masių pernašos teršaluose papildo žinias apie PM1 aerozolio dalelių evoliucijos vyksmus atmosferoje ir jų priklausomybę nuo fizikinių savybių. Gauti rezultatai gali būti panaudoti kritulių rūgštingumo įvertinimo modeliuose.

Ginamieji teiginiai

1. Submikroninės frakcijos lakių ir pusiau lakių atmosferos aerozolio dalelių organiniai junginiai šiltuoju metų laiku tiek foninėse tiek miesto vietovėse Lietuvoje sudaro didžiąją dalį PM1 masės.
2. Iš sulfatų ir nitratų koncentracijos eigos kitimo galima įvertinti amonio nitrato ir amonio sulfato indėlį į visų sulfatų ir nitratų junginius PM1 aerozolio dalelėse.
3. Aerozolio dalelėms formuojantis mieste, intensyvaus eismo aplinkoje, to paties dydžio, mažesnio nei 100 nm naujai susidariusios organikos dalelės jungiasi į aglomeratus ir agregatus ir turi skirtingą organikos pasiskirstymo tankį, mažesnę už 1 g cm^{-3} .
4. Vulkaninės kilmės rūgštinių sulfatų aerozolio dalelėse neutralizacijos lygis atmosferoje esančiu amoniaku priklauso nuo aerozolio dalelės skersmens ir dalelės mažesnės už 100 nm, gali būti pilnai neutralizuotos.

Publikacijų disertacijos tema sąrašas

Straipsniai periodiniuose moksliniuose leidiniuose

- 1) **Meinorė, E.**, Šakalys, J., Kvietkus, K., 2014, Chemical composition, concentration and source apportionment of atmospheric submicron aerosol particles at urban and background sites, Lith. J. Phys., 54, 4, 244-255.

- 2) Šakalys, J., **Meinorė, E.**, Valiulis, D., Dudoitis, V., Kvietkus, K., Ulevičius, V., 2015, Density assessment method of chemical components in urban submicron aerosol particles, Lith. J. Phys., 55, 2, 142-152.
- 3) Šakalys, J., **Meinorė, E.**, Kvietkus, K., 2016, Neutralization of acidic sulfates with ammonia in volcanic origin aerosol particles, Lith. J. Phys., 56, 1, 42 – 48.

Pranešimų tarptautinėse ir nacionalinėse konferencijose sąrašas

- 1) Kvietkus, K., Šakalys, J., **Meinorė, E.**, Didžbalis J., Diurnal variation of submicron aerosol particles and fluctuation on their chemical components concentration in the vicinity of Vilnius city, 40-oji Lietuvos nacionalinė fizikų konferencija, Vilnius, 2013 m.
- 2) Kvietkus, K., Šakalys, J., **Meinorė, E.**, Didžbalis, J., Chemical composition, concentration, size distribution and diurnal variation of atmospheric submicron aerosol particles at the background and urban sites in Lithuania, The 2013 European Aerosol Conference, Czech Republic, Prague, 2013.
- 3) Šakalys, J., Kvietkus, K., **Meinorė, E.**, Vulkaninės kilmės sulfatų neutralizacija amoniaku aerozolio dalelėse (*Neutralization of sulfates with ammonia in volcanic origin aerosol particles*), 41-oji Lietuvos nacionalinė fizikų konferencija, Vilnius, 2015.
- 4) Šakalys, J., **Meinorė, E.**, Valiulis, D., Dudoitis, V., Kvietkus, K., Ulevičius, V., Density assessment method of chemical components in urban submicron aerosol particles, The 2015 European Aerosol Conference, Italy, Milan, 2015.

Disertacijos struktūra

Disertaciją sudaro šios dalys: įvadas, publikacijų disertacijos tema sąrašas, literatūros apžvalga, metodika, rezultatai, literatūros sąrašas. Disertacija parašyta anglų kalba.

Disertacijos santrauka

Įvadas

Įvade pateikiamas darbo tikslas, uždaviniai, darbo naujumas, praktinė svarba, ginamieji teiginiai bei mokslinių publikacijų ir konferencijų sąrašas, kuriose buvo publikuoti tyrimų rezultatai.

1 Literatūros apžvalga

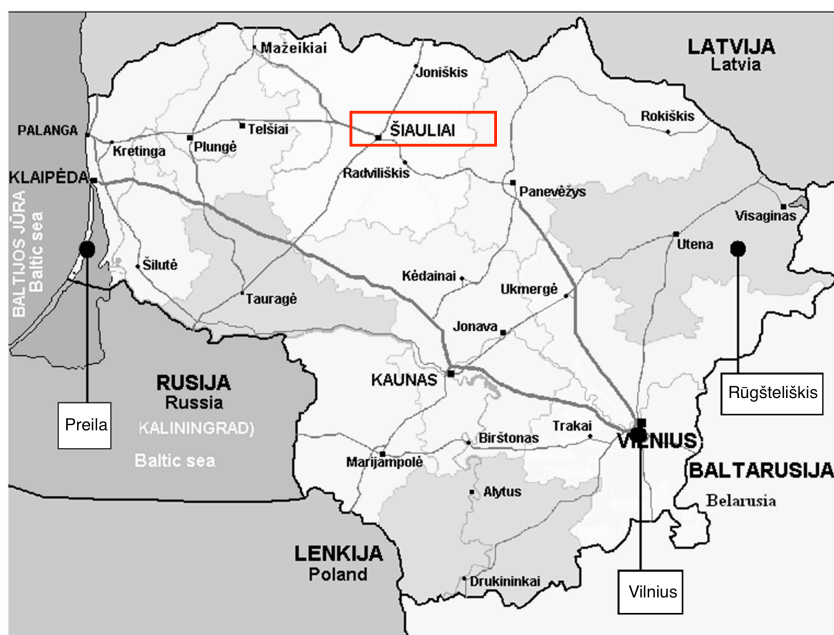
Šiame skyriuje apžvelgiama literatūra atmosferos aerozolio dalelių tematika. Pateikiama atmosferos aerozolio dalelių kaip atskiros disciplinos atsiradimo istorija. Aprašomas aerozolio dalelių skirstymas pagal kilmę, dydį, dydžių pasiskirstymas, įtaka klimatui ir žmogaus sveikatai, cheminės sudėties įvairovė, aerozolio daleles sudarančių medžiagų tankis bei atskirai aptariamos vulkaninės kilmės dalelės ir galimi neutralizacijos procesai. Šį skyrių sudaro 9 poskyriai: aerozolio dalelės (1.1), pirminės ir antrinės aerozolio dalelės (1.2), aerozolio dalelių įtaka globalinei temperatūrai ir žmogaus sveikatai (1.3), aerozolio dalelių pasiskirstymas pagal dydį (1.4), cheminė sudėtis (1.5), dalelių medžiagos tankis (1.6), vulkaninės kilmės aerozolio dalelės (1.7), aerozolio dalelių neutralizacija (1.7.1), skyriaus išvados (1.8).

2 Metodika

Metodikos skyriuje aprašomos matavimų vietovės (2.1), naudoti prietaisai ir metodai (2.2): kvadrupolinis aerozolio dalelių masės spektrometras Q-AMS (*Quadrupole Aerosol Mass Spectrometer*) (2.2.1), dalelių judrio skenavimo spektrometras SMPS (*Scanning Mobility Particle Sizer*) (2.2.2), atgalinių oro masių trajektorijų įvertinimas pagal HYSPLIST (*HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory*) (2.2.3), statistinis šaltinių identifikavimo/įvertinimo metodas PMF (*Positive Matrix Factorization*) (2.2.4); skyriaus išvados (2.3).

Matavimų vietovės. Matavimai buvo atlikti 4 vietovėse (2-1 pav.). Iš jų miesto: Vilnius, Fizikos instituto teritorijoje (54°38'36''N, 25°10'57''E); Šiauliuose oro

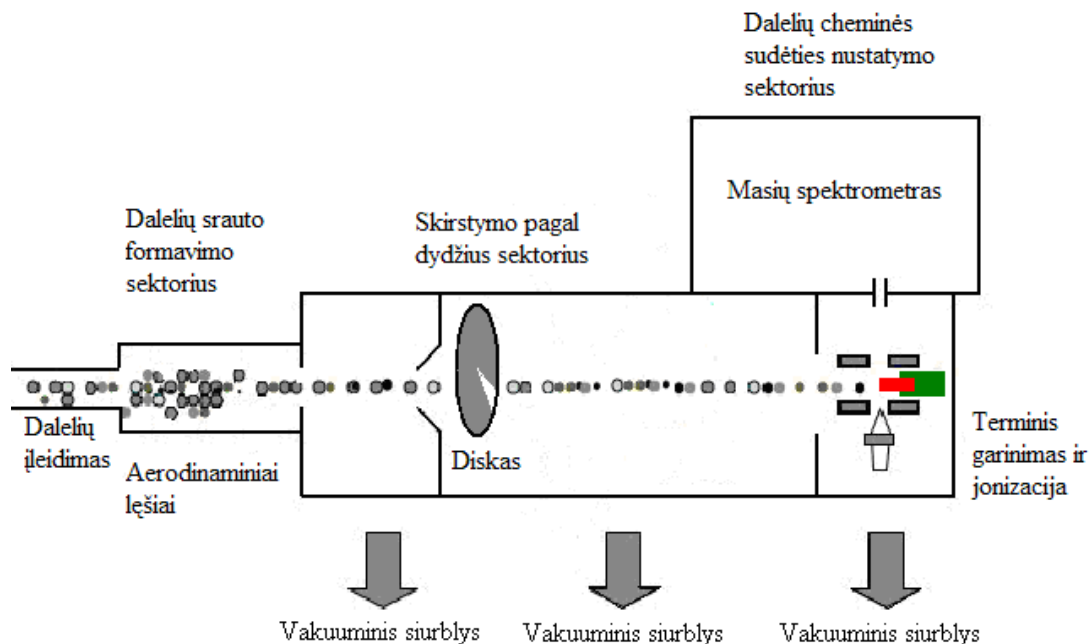
kokybės monitoringo stotelėje (55°56'16,11''N, 23°18'29,68''E) šalia intensyvaus eismo gatvės. Iš jų foninėse: Preilos atmosferos užterštumo tyrimo stotyje (jūrinė/pakrantės aplinka, 55°22'34''N, 21°01'52''E, 5 m virš jūros lygio) ir Rūgšteliškyje (miškinga vietovė, 55°27'48''N, 26°03'60''E, artimiausioje aplinkoje nėra taškinių taršos šaltinių). Dalelių charakterizavimo tyrimai buvo vykdyti 2011 metais Vilniuje nuo kovo mėn. 23 d. iki birželio mėn. 5 d., Rūgšteliškio matavimo stotyje nuo birželio mėn. 17 d. iki liepos mėn. 1 d., bei Preilos atmosferos užterštumo tyrimo stotyje nuo liepos mėn. 3 d. iki rugpjūčio mėn. 24 d. Šiauliuose 2012 metais nuo kovo mėn. 15 d. iki kovo mėn. 27 d. buvo renkami duomenys PM1 dalelių medžiagos tankio pasiskirstymo analizei. Vulkaninės kilmės rūgštinių sulfatų neutralizacijos aerozolio dalelėse laipsnio analizė atlikta naudojant Grimsvötn (Islandija) vulkano išsiveržimo teršalų, užfiksuotų Vilniuje Fizikos instituto teritorijoje 2011 m. gegužės mėn. 24 d. – 29 d. epizodų duomenis.



2-1 pav. Matavimų vietovės.

Q-AMS. Aerodyne Inc. kvadrupolinis aerozolio dalelių masės spektrometras suteikia informaciją apie submikroninės frakcijos (PM1) lakių ir pusiau lakių (išgaruojančių mažiau nei per 100 μs esant 600°C temperatūrai) atmosferos aerozolio dalelių dydį ir cheminę sudėtį realiu laiku, laiko skiriamoji geba – 5 min. Prietaisas detektuoja sulfatų (SO_4^{2-}), amonio (NH_4^+), nitratų (NO_3^-), chlorido (Cl) ir organinių junginių komponentes,

tačiau nefiksuoja elementinės anglies (EC), kristalinių oksidų, NaCl, jūros druskos ir kitų druskų, bei metalų. Instrumente suderintos standartinės vakuuminė ir spektrometrinė technologijos su nauja bandinio paėmimo ir fokusavimo technologija. Aerosolio dalelės įsiurbiamos į prietaisą per bandinio įvedimo plyšį (slėgis 267 Pa). Dalelių srautas, praeidamas pro 6 aerodinaminių lęšių sistemą (Liu et al., 1995), sufokusuojamas į siaurą 1 μm skersmens pluoštą (2-2 pav.). Pagrindinis tokio bandinio paėmimo metodo pranašumas prieš kapiliarus ir purkštukus yra tas, kad aerodinaminiai lęšiai gali į siaurą pluoštą sufokusuoti įvairių dydžių (iki PM1) daleles ir šio proceso metu jos nėra įelektrinamos (Landsberger and Creatchman, 1999). Lęšiai savo funkciją atlieka efektyviau, jei dalelės forma yra kaip įmanoma artimesnė sferos formai ir jų dydis yra apie 300 nm. Mažesnės nei 40 nm dalelės negali būti sufokusuotos dėl to, jog patiria Brauno judėjimą, o didesnės nei 500 nm, nes turi per didelę inerciją. Atlikus bandymus su NH₄NO₃ nuo 80 nm iki 1 μm dydžio dalelėmis buvo pastebėta, kad detektorių 100 % pasiekia 70 nm – 500 nm dydžio dalelės, o 30 nm – 70 nm ir 500 nm – 2,5 μm intervalų dydžio dalelių tik maža dalis.



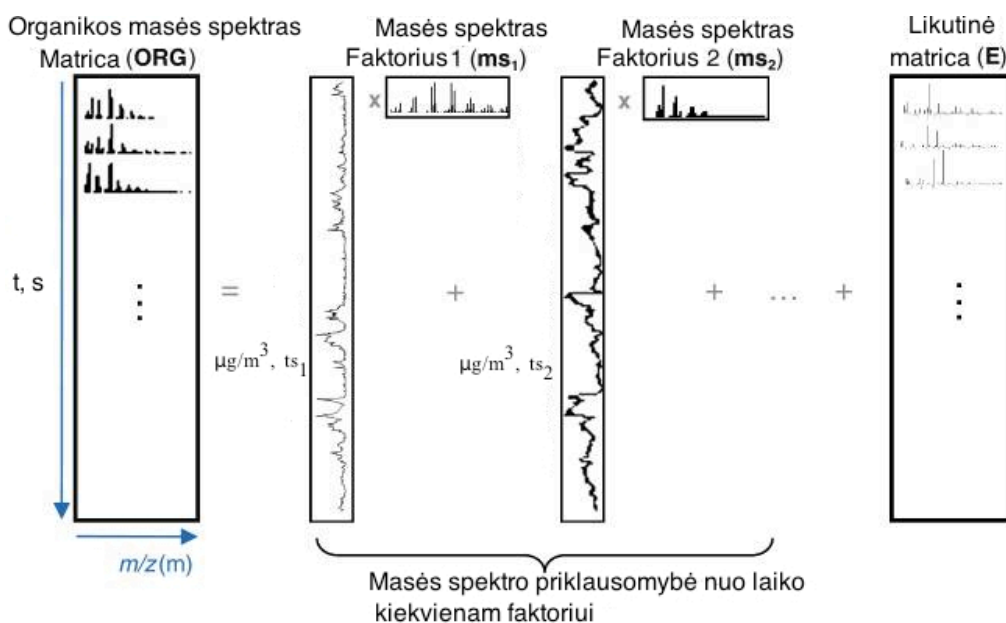
2-2 pav. Principinė Aerodyne Q-AMS schema.

Skenuojantis dalelių judrio spektrometras SMPS. Prietaisą sudaro dvi pagrindinės dalys: dalelių judrio skenavimo prietaisas ir dalelių skaitytuvas. Renkant duomenis

dalelių medžiagos tankio analizei buvo panaudotas N19.3.09 IFT/TT prietaiso modelis pagamintas Troposferos tyrimų Leibnico institute (*Leibniz Institute for Tropospheric Research*). Charakteristikos: darbinis skystis – butanolis, žingsnio intervalas: 8,7 nm – 839,6 nm, dydžio kameros – 71, matavimo tikslumo paklaida – 10 %, bandinio srauto greitis - 1 l min⁻¹, laiko skiriamoji geba – 5 min.

Atgalinių oro masių trajektorija. Tolimosios oro masių pernašos įtaka aerolio dalelių cheminei sudėčiai, koncentracijai miesto ir foninėse vietovėse buvo įvertinta pasinaudojant oro masių pernašos trajektorijos skaičiavimo įrankiu iš HYSPLIT (*HYbrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model, NOAA*) (Draxler and Rolph, 2014). PM1 charakterizacijos analizei oro masių trajektorijos nagrinėtos pasirenkant 6 val. intervalą su 72 val. trajektorijos sklidimo trukme 50 m, 500 m ir 1500 m aukštyje virš Žemės paviršiaus. Tuo pačiu oro masių trajektorijų skaičiavimo modeliu buvo pasinaudota analizuojant oro masių judėjimo trajektorijas po Grimsvötn (Islandija) ugnikalnio išsiveržimo momento.

PMF (*Positive Matrix Factorization*). Panaudojant PET (*Positive Matrix Factorization Evaluation Tool*, (Ulbrich et al., 2009)) įrankį teigiamos matricos faktorizacijos metodas (Paatero and Tapper, 1994) yra plačiai taikomas Q-AMS išmatuotos organikos komponentės šaltiniams identifikuoti. Q-AMS duomenys yra saugomi matricos pavidalu, o pagrindinė šio metodo esmė yra išskirstyti matricą į kelias matricas (turinčias unikalų savo faktorių) paliekant kaip galima mažesnės vertės likutinę matricą ir išsaugant faktorių unikalumą (2-3 pav.). Kuo daugiau unikalų matricų ir kuo mažesnė likutinė matrica tuo tikslesnis šaltinių identifikavimas. Faktorių atpažinimui yra sukurta tipinių faktorių atitinkančių spektrų biblioteka su prieiga internete. Šios studijos metu buvo analizuojami iki 7 faktorių sprendinių variantai iš kurių pasirinkti unikalumo ir nepasikartojamumo kriterijus atitinkantys sprendiniai.



2-3 pav. Teigiamos matricos faktorizacijos metodo principinė iliustracija (Zhang et al., 2011).

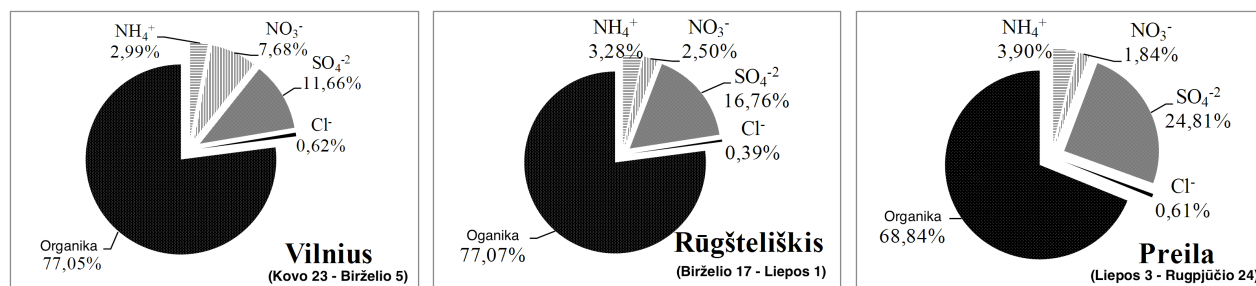
3 Rezultatai

Disertacijos rezultatų dalį sudaro 3 skyriai. Pirmajame skyriuje yra 5 poskyriai kuriuose aprašomi: vidutinė PM1 masės koncentracija miesto ir foninėse vietovėse (3.1.1), koncentracijos priklausomybė nuo tolimosios oro pernašos (3.1.2), amonio nitrato ir amonio sulfatų junginių dalis amonio komponentėje (3.1.3), organikos komponentės šaltinių identifikavimas (3.1.4), skyriaus išvados (3.1.5). Antrajame skyriuje aprašomas PM1 aerozolio dalelių medžiagos tankio įvertinimo metodas. Pastarajame skyriuje yra trys poskyriai: aerozolio medžiagos tankio pasiskirstymo įvertinimas (3.2.1), aerozolio dalelės tankio įvertinimas tankio-dydžių (ρ , D) diagramoje (3.2.2) bei skyriaus išvados (3.2.3). Trečiajame skyriuje yra du poskyriai, kuriuose aprašomas vulkaninės kilmės rūgštinių sulfatų neutralizacijos laipsnis aerozolio dalelėse tolimojoje oro masių pernašoje (3.3) ir skyriaus išvados (3.3.1).

3.1 PM1 miesto ir foninėse vietovėse Lietuvoje

3.1.1. PM1 cheminių komponentių vidutinė masės koncentracija

Didžiausia vidutinė PM1 koncentracija matavimų metu buvo stebima Vilniuje – $7,69 \pm 0,08 \mu\text{g m}^{-3}$, beveik dvigubai mažesnė Rūgšteliškyje – $4,19 \pm 0,03 \mu\text{g m}^{-3}$ ir daugiau nei dvigubai mažesnė Preilos atmosferos užterštumo tyrimo stotyje – $3,44 \pm 0,03 \mu\text{g m}^{-3}$. Visose trijose vietovėse dominuoja organikos cheminė komponentė vidutiniškai sudarydama nuo 68,8 % iki 77,1 % viso išmatuoto PM1 (3-1 pav.). Nitratų koncentracija buvo 3 kartus mažesnė Rūgšteliškyje ir 4 kartus mažesnė Preiloje nei Vilniaus mieste. Pagal vyravusius vėjus matavimo metu galima daryti išvadą, jog didžiausią įtaką nitratų koncentracijai Vilniaus mieste turi transporto teršalai, nes tai didžiausias NO_x šaltinis urbanizuotose vietovėse (O'Dowd et al., 2012). Chlorido cheminė komponentė Preiloje sąlygota jūrinės aplinkos, o Vilniuje, tikėtina, jog chlorido komponentė fiksuota dėl natrio chlorido (druskos), kuri žiemos laikotarpiu įprastai barstoma keliuose.

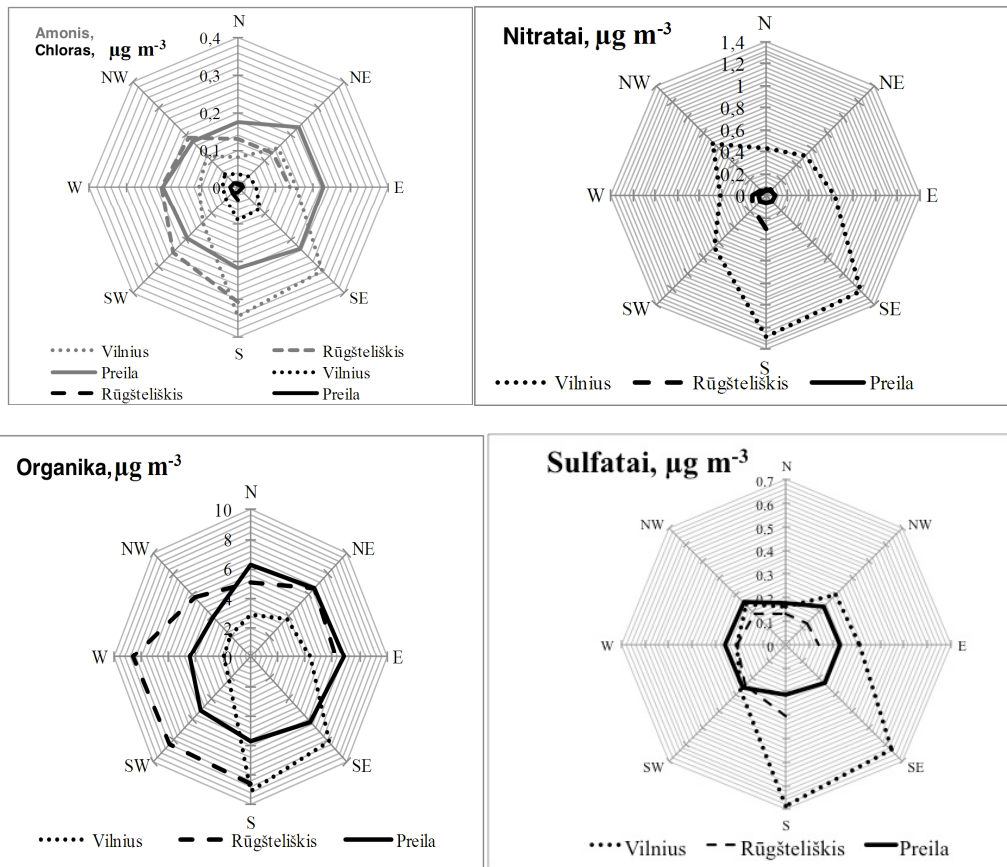


3-1 pav. PM1 cheminių komponentių koncentracijos pasiskirstymas Vilniaus, Rūgšteliškio ir Preilos atmosferos užterštumo tyrimo stotyse.

3.1.2. Cheminių komponentių masės koncentracijos priklausomybė nuo tolimųjų oro masių pernašos

Tolimosios oro masių pernašos įtaka PM1 cheminių komponentių koncentracijos kitimui buvo įvertinta pasinaudojant HYSPLIT įrankiu oro masių trajektorijų skaičiavimui. Pagal kilmę oro masių trajektorijos buvo paskirstytos į 8 sektorius (nestabilios kilmės trajektorijos turinčios pradžią trijuose ir daugiau sektorių buvo

atmestos). Vilniuje visų išmatuotų cheminių komponentių koncentracijos padidėjimas buvo stebimas oro masėms atslinkus iš pietų ir pietryčių, t.y. pramoninių užterštų regionų. Šių matavimų metu Vilniuje vyravo rytų ir šiaurės rytų krypčių vėjas. Rūgšteliškyje visų cheminių komponentių koncentracijos padidėjimas stebimas taip pat esant pietų oro masėms, o Preiloje koncentracija padidėja esant šiaurės rytų ir pietryčių oro masėms. Preiloje sulfato koncentracijos padidėjimas nulemtas jūrinio sulfato, kadangi ryškus šios komponentės koncentracijos padidėjimas stebimas esant oro masėms iš pietvakarių, vakarų ir šiaurės vakarų, t.y. nuo jūros pusės.



3-2 pav. PM1 cheminių komponentių pasiskirstymas įvertinant tolimųjų oro masių pernašos įtaką (amonio ir organikos komponentės pavaizduotos pusės savo vertės).

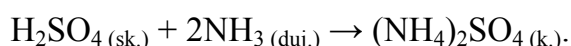
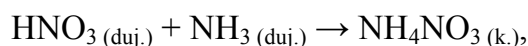
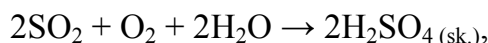
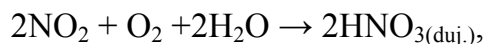
Atgalinių oro masių trajektorijos apskaičiuotos pasinaudojant HYSPLIT prieigos internete įrankiu. Viso buvo įvertinta virš 4800 matavimo verčių. Vilniaus atveju buvo atmestos 244 matavimo vertės, o Preilos atveju – 294 (Lentelė 3-1).

Lentelė 3-1. Statistika.

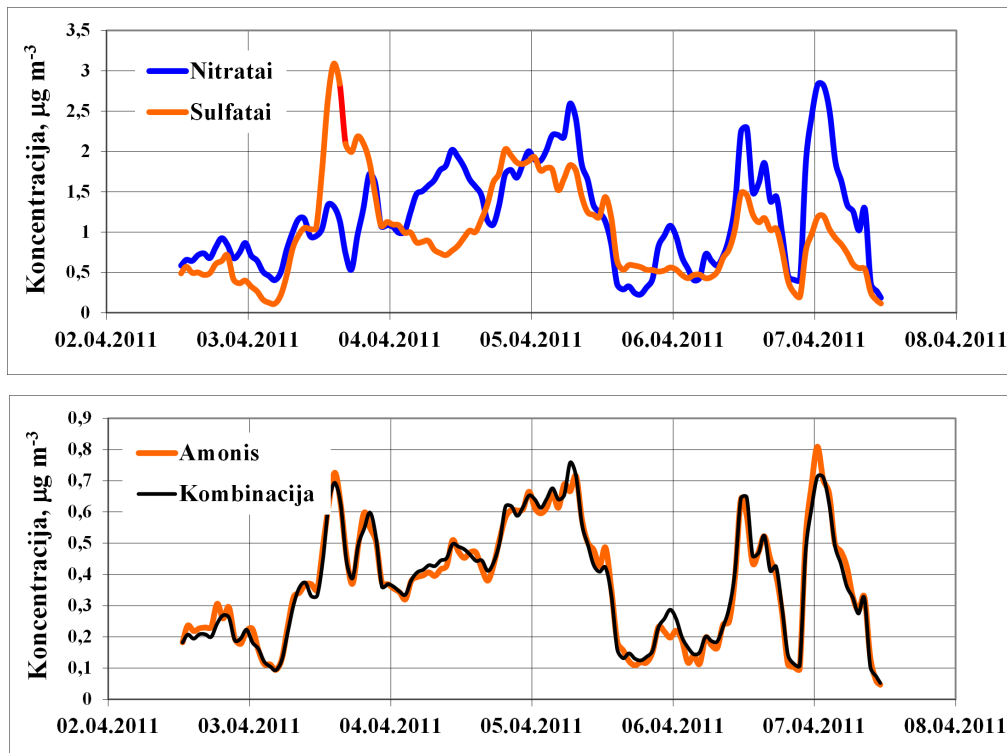
	Vilnius	Rūgštelėškis	Preila
Š	526	57	165
ŠR	45	36	6
R	191	76	188
PR	36	0	57
P	156	25	208
PV	260	186	550
V	117	47	188
ŠV	620	161	420
Viso	1951	588	1782
Atmestos	244 (11 %)	0	294 (14 %)

3.1.3. Amonio sulfato ir amonio nitrato junginių indėlis amonio komponentėje

Didžiausias indėlis į bendrą atmosferos antrinių dalelių kiekį įnešamas per reakcijas, kurių metu susidaro amonio sulfato ir amonio nitrato aerozolio dalelės:



Amonio nitratas ir amonio sulfatas sudaro didžiąją dalį neorganinių antrinių aerozolio dalelių intervale iki 1 μm atmosferoje. Q-AMS išmatuotos amonio komponentės koncentracijos eiga koreliuoja su nitratais ir sulfatais cheminių komponentių koncentracijos eiga, todėl pastarųjų koncentracijos eigos kitimas gali būti panaudotas amonio sulfato ((NH_4) $_2$ SO_4) ir amonio nitrato (NH_4NO_3) indėliui į amonio komponentę apskaičiuoti. Sulfatai ir nitratai konkuruoja dėl reakcijų su amoniaku atmosferoje. Yra žinoma, jog aplinkoje esant pakankamai amoniako susidarys ir amonio sulfatas, ir amonio nitratas, jeigu amoniako yra nepakankamai aplinkoje esantiems sulfatams neutralizuoti, tuomet amonio nitratas – nesusidarys. Bet, šiuo atveju, vertinti reiktų labai atsargiai ir atkreipti dėmesį, jog veiksniai įtakojantys dalelių susidarymo procesus nėra pilnai žinomi ir formavimosi procesai priklauso nuo dinaminių aplinkos sąlygų ir fizikinių savybių.



3-3 pav. Amonio koncentracijos kitimo palyginimas su kombinuotu nitratų ir sulfatų koncentracijos kitimu.

Panaudojant išmatuotas sulfatų ir nitratų koncentracijos eigas buvo surasta teorinė abiejų komponentių atstojamoji koncentracijos eiga, kuri sutapo su išmatuota amonio koncentracijos eiga (3-3 pav. – pateikiamas intervalas iš atliktų matavimų Vilniuje balandžio mėn. 2 d. – 8 d.). Komponentių indėlio koeficientui apskaičiuoti naudotas mažiausių kvadratų metodas. Apskaičiuoti amonio sulfato $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ ir amonio nitrato (NH_4NO_3) kiekiai pateikiami 3-2 lentelėje, kurioje matome, kad visose trijose matavimų vietovėse vidutinis amonio nitrato įnašas buvo didesnis nei amonio sulfato. Didžiausias amonio nitrato įnašas stebimas Preiloje, tai galima paaiškinti jūrinės aplinkos įtaka. Chlorido komponentė dėl sąlyginai mažos koncentracijos, tad ir nežymios savo įtakos buvo neįskaičiuota.

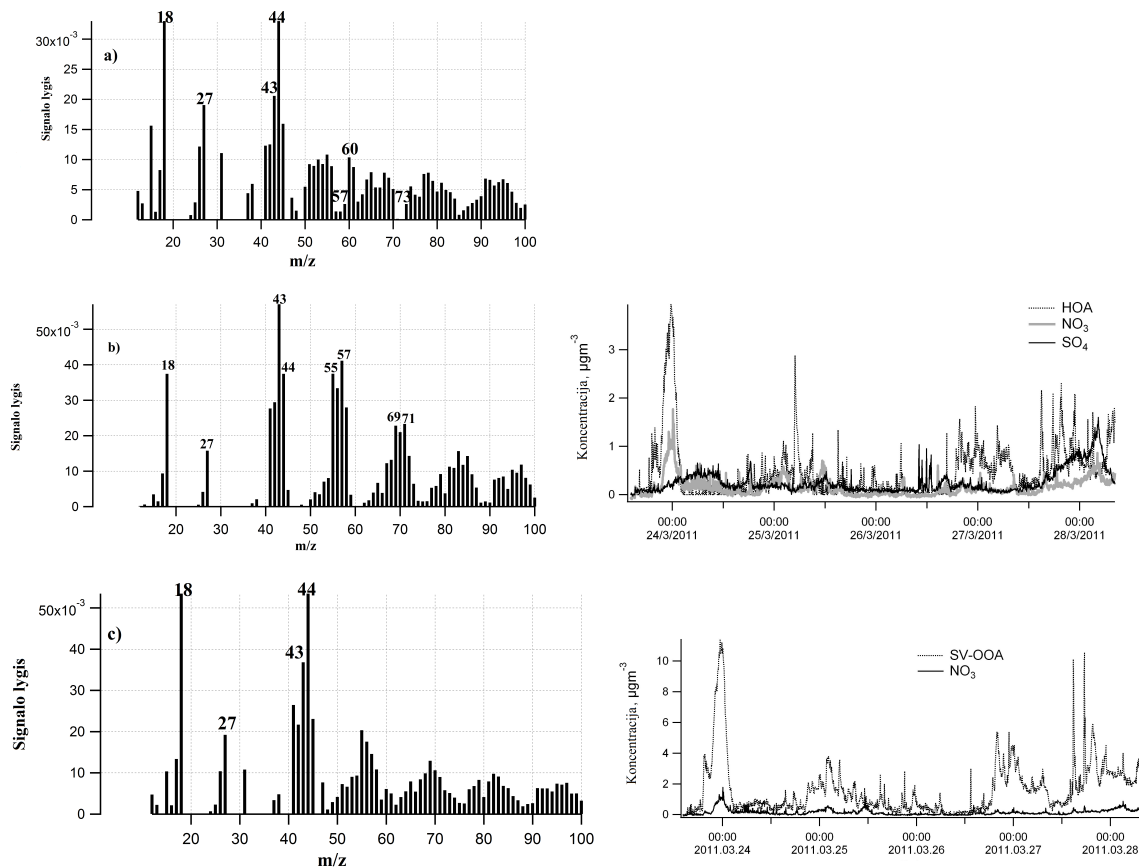
3-2 lentelė. Nitrato ir sulfato komponentių indėlis į amonio komponentę ir vidutinės molinės nitratų, sulfatų ir amonio koncentracijos vertės.

Data ir vietovė	NH ₄ NO ₃ %	(NH ₄) ₂ SO ₄ %	NO ₃ ⁻ μmol m ⁻³	SO ₄ ⁻² μmol m ⁻³	NH ₄ ⁺ μmol m ⁻³
<i>Vilnius</i>					
2011 03 23 / 03 28	63	44	0,0031	0,0026	0,0043
2011 03 28 / 04 01	70	44	0,0138	0,0080	0,0166
2011 04 02 / 04 07	66	38	0,0193	0,0104	0,0206
2011 04 07 / 04 18	70	33	0,0155	0,0092	0,0165
2011 04 18 / 04 22	54	40	0,0076	0,003	0,0063
2011 04 22 / 05 04	56	37	0,0149	0,0256	0,0274
2011 05 04 / 05 13	44	38	0,0071	0,0081	0,0092
2011 05 13 / 05 19	70	30	0,0039	0,0075	0,0071
2011 05 24 / 05 26	57	33	0,0008	0,0096	0,0067
Vidurkis	61 ± 9	37 ± 5	0,0096	0,0093	0,0127
<i>Rūgštelėškis</i>					
2011 06 17 / 06 24	65	45	0,0026	0,0098	0,0107
2011 06 24 / 07 01	58	43	0,0009	0,0053	0,0051
Vidurkis	61 ± 5	44 ± 2	0,0017	0,0075	0,0079
<i>Preila</i>					
2011 07 03 / 07 16	100	35	0,0011	0,0106	0,0089
2011 07 16 / 07 27	55	39	0,0009	0,0100	0,0084
2011 07 31 / 08 08	34	36	0,0011	0,0084	0,0064
2011 08 08 / 08 18	66	34	0,0009	0,0065	0,0050
2011 08 18 / 08 24	100	39	0,0011	0,0090	0,0085
Vidurkis	80 ± 3	36 ± 2	0,0010	0,0089	0,0074

3.1.4. Teigiamos matricos faktorizacijos metodo rezultatai

Panaudojant teigiamos matricos faktorizacijos įrankį (*PET*) buvo identifikuoti organikos komponentės šaltiniai. Vilniuje identifikuoti trys faktoriai: BBOA (32 %, *Biomass burning organic aerosols*) – organikos medžiagos, susiformavusios biomasės deginimo metu; HOA (28 %, *Hydrocarbon-like organic aerosol particles*) – organikos aerolio dalelės, turinčios angliavandenilių, dažniausiai susidaro degimo proceso metu; SV-OOA (40 %, *Semi-volatile oxygenated organic aerosols*) – pusiau lakios oksiduotos organikos aerolio dalelės (3-4 pav.). HOA faktorius buvo atpažintas pagal stipriai

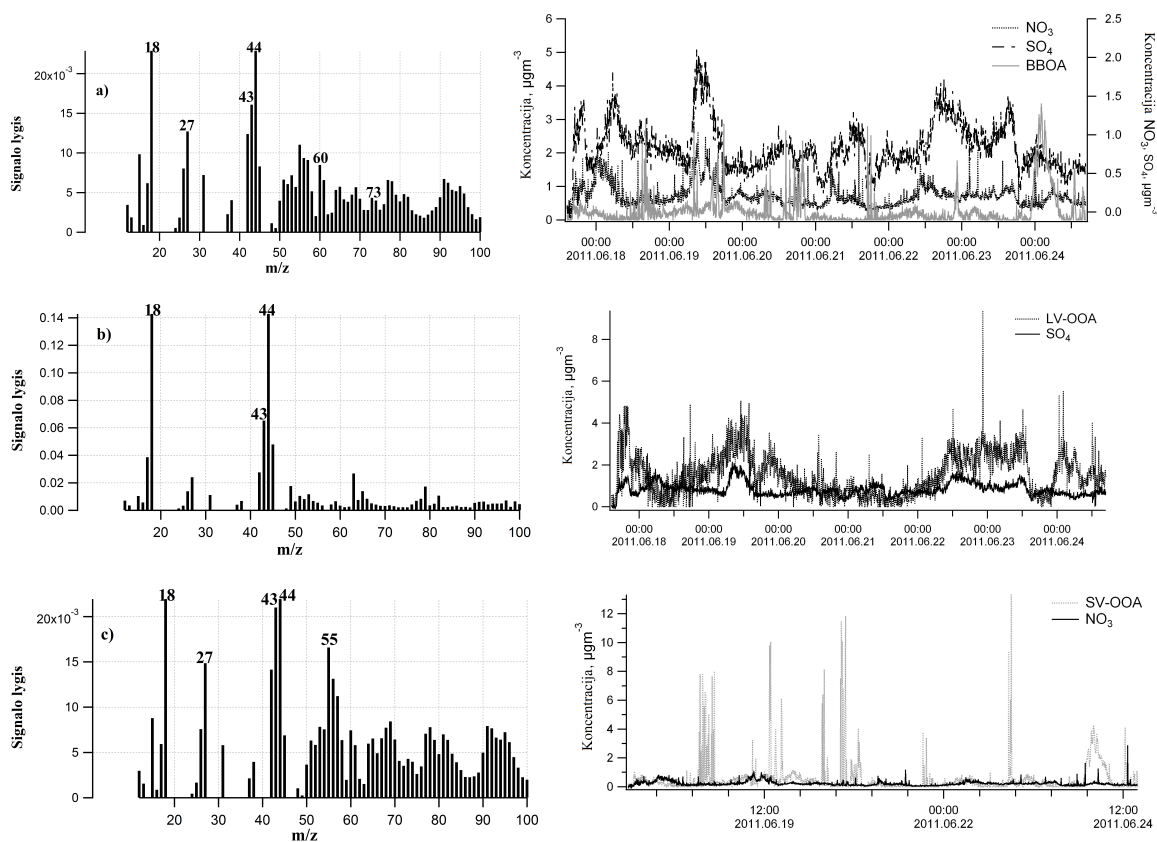
išreikštą šio faktoriaus identifikatorių – $f_{57} = 0,04$, ir tipinį šio faktoriaus spektrą. SV-OOA faktorius identifikuotas įvertinus f_{44} vertę, kuri buvo artima tipinei vertei ir lygi 0,05 (Malloy et al., 2009). SV-OOA faktoriuje f_{44} vertė buvo didžiausia lyginant su kitų dviejų faktorių verte (HOA ($f_{44} = 0,04$) ir BBOA ($f_{44} = 0,03$)), todėl manoma, jog SV-OOA faktoriuje organikos komponentė yra stipriau oksiduota.



3-4 pav. a) BBOA faktoriaus m/z spektras, b) HOA faktoriaus m/z spektras ir koncentracijos kitimas su šio faktoriaus identifikatoriais; c) SV-OOA faktoriaus m/z spektras ir koncentracijos kitimas su šio faktoriaus identifikatoriais Vilniuje.

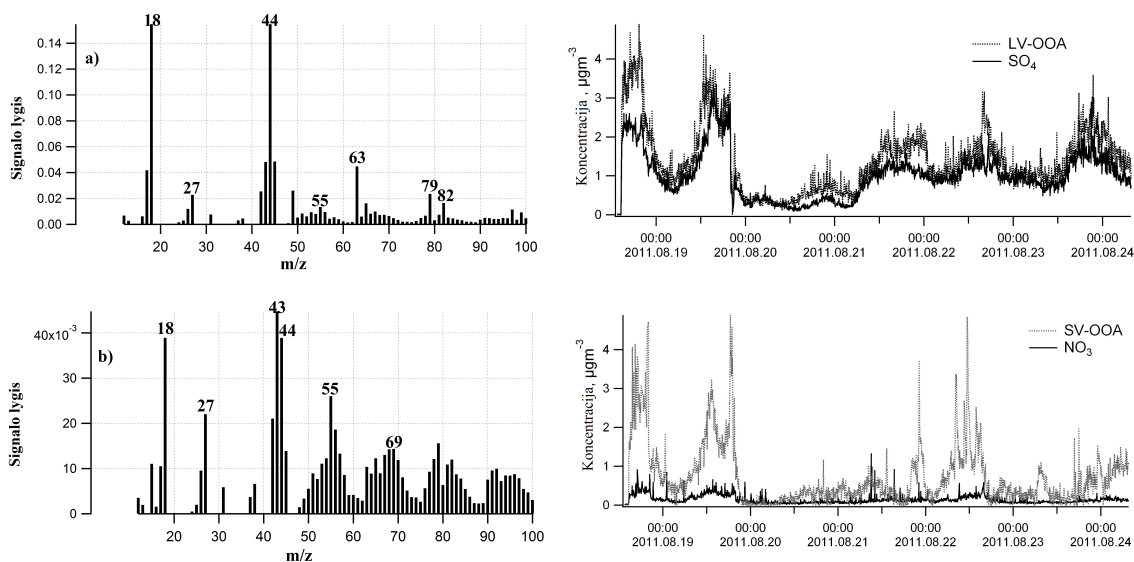
Rūgšteliško matavimo stotyje buvo identifikuoti taip pat trys faktoriai (3-5 pav.): BBOA – organikos medžiagos, susiformavusios biomasės deginimo metu (32 %), LV-OOA (21 %, *low-volatility oxygenated organic aerosols*) – mažai lakios oksiduotos organinės kilmės aerozolio dalelės ir SV-OOA (47 %) – pusiau lakios oksiduotos organikos aerozolio dalelės. Mažesnė $m/z = 44$ vertė SV-OOA spektre parodė, jog šiame

faktoriuje dalelės yra mažiau oksiduotos nei LV-OOA faktoriaus spektre. Biogeninių dalelių pėdsakai pagal $m/z = 27$ vertę buvo stebimi ir SV-OOA ir BBOA faktoriuje.



3-5 pav. a) BBOA faktoriaus m/z spektras ir koncentracijos kitimas su šio faktoriaus identifikatoriais; b) LV-OOA faktoriaus m/z spektras ir koncentracijos kitimas su šio faktoriaus identifikatoriais; c) SV-OOA faktoriaus m/z spektras ir koncentracijos kitimas su šio faktoriaus identifikatoriumi Rūgšteliškyje.

Preilos atmosferos užterštumo tyrimo stotyje buvo identifikuoti du faktoriai (3-6 pav.): LV-OOA ir SV-OOA, kurie atitinkamai sudarė 64 % ir 36 % nuo visos išmatuotos organikos komponentės. Būtina pažymėti, jog SV-OOA m/z spektro vertės lygios 18, 27, 41, 43, 44, 55, 58, 60, 69, 79, 83, 91 yra panašios į tas, kurios buvo identifikuotos Garbariene et al., 2012 ir Ovadnevaite et al., 2012 studijose ir pavadintos BGOA (Biogeninės organikos aerolio dalelės). SV-OOA faktoriaus f_{44} vertė foninėse vietovėse (Rūgšteliškyje ir Preiloje) buvo vienoda ir lygi 0,18, tikėtina, kad ši vertė yra būdinga šiam faktoriui foninėse vietovėse.

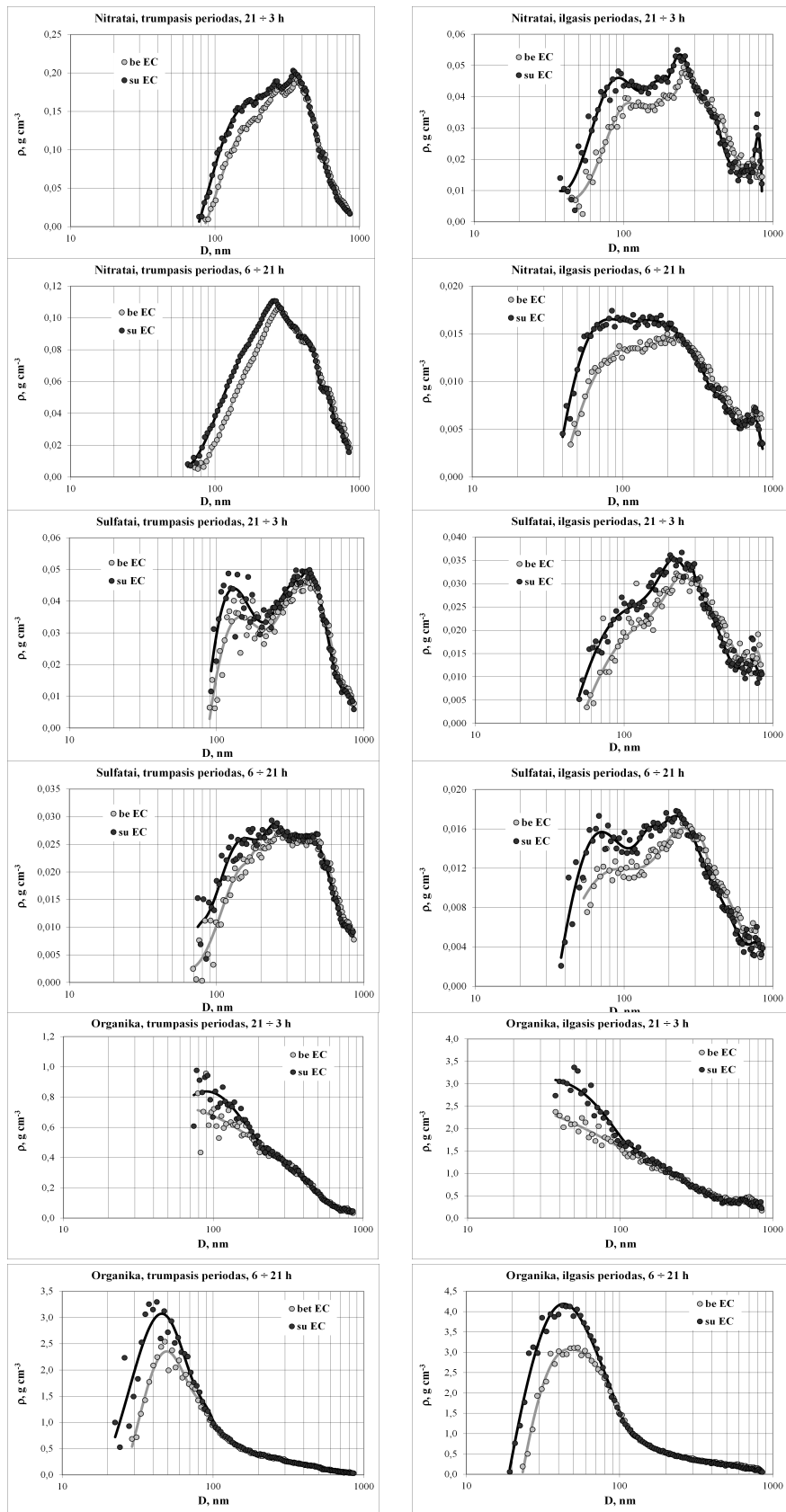


3-6 pav. a) LV-OOA faktoriaus m/z spektras ir koncentracijos kitimas su šio faktoriaus identifikatoriaus kitimu; b) SV-OOA faktoriaus m/z spektras ir koncentracijos kitimas su šio faktoriaus identifikatoriumi Preiloje.

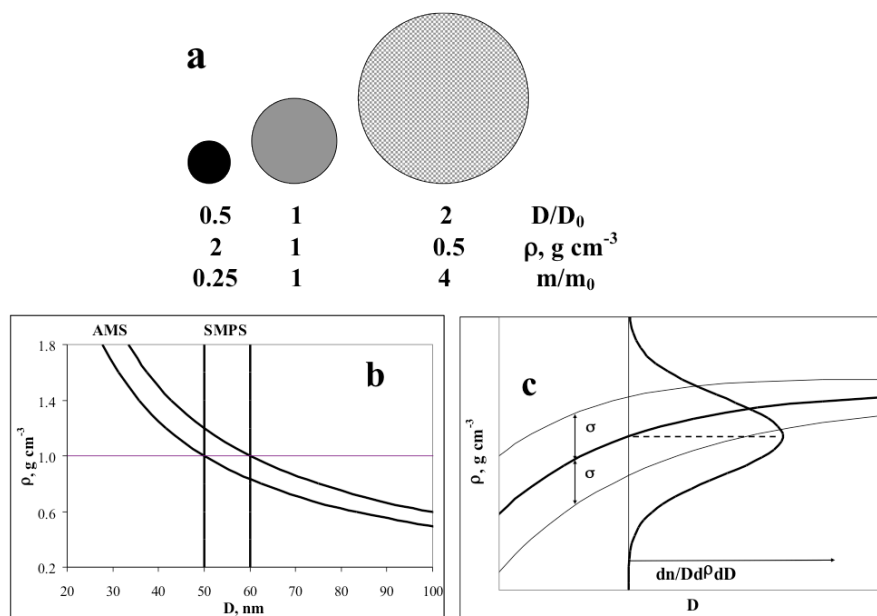
3.2 Miesto PM1 cheminių komponentų tankio pasiskirstymo aerozolio dalelėse kaitos įvertinimas

Miesto PM1 medžiagos tankio analizei duomenys buvo renkami Šiauliuose 2012 m. nuo kovo mėn. 15 d. iki kovo mėn. 27 d. panaudojant Q-AMS ir SMPS prietaisus. Matavimų duomenys buvo suskirstyti į du laikotarpius trumpąjį ir ilgąjį. Trumpąjį, kurio metu nitratų, sulfatų ir amonio komponentų koncentracija buvo sąlyginai didesnė nei antrojo – ilgojo laikotarpio metu, kai pastarųjų koncentracija buvo mažesnė. Chloro koncentracija dėl mažų verčių ir didelės sklaidos nebuvo vertinta. Trumpasis ir ilgasis matavimų laikotarpiai taip pat buvo išskaidyti į dienos ir nakties laikotarpius tam, kad atskirtume transporto išmetalų įtaką. Detaliai analizei buvo pasirinkti ilgojo periodo dienos laikotarpio duomenys su dalelėmis iki 100 nm. Pasirinkimą lėmė tai, jog šio laikotarpio amonio, nitratų ir sulfatų komponentų koncentracija buvo sąlyginai maža lyginant su organikos komponente. Dalelės mažesnės nei 100 nm yra organinės kilmės hidrofobinės dalelės, kurių didžiausias šaltinis miesto aplinkoje yra išimtinai transporto išmetalai, kitų cheminių komponentų šiame dydžio intervale miesto aplinkoje yra sąlyginai mažai, todėl jų įtakos galime nevertinti. Tai jog užfiksuotų teršalų šaltinis yra emisija iš transporto priemonių patvirtino NO_x koncentracijos lygis, kuris matavimo

vietoje buvo 36 kartus didesnis lyginant su fonine vietoje, kur transporto išmetalų praktiškai yra labai mažai arba išvis nėra, pavyzdžiui, Preilos atmosferos užterštumo tyrimo stotyje, atitinkamai $47,3 \pm 3,6 \mu\text{g m}^{-3}$ ir $1,3 \pm 0,2 \mu\text{g m}^{-3}$. Didesnės nei 100 nm dalelės gali būti ir hidrofobinės, ir hidrofiliinės, be to, gali būti atneštos su tolimąja oro masių pernaša, todėl reikėtų įskaityti vandens kitimo faktorių dalelėse. Įvertinus SMPS ir Q-AMS duomenų matavimo ir pateikimo vartotojui niuansus įvertintas cheminių komponentių dalelių tankis aerozolio dalelėse (3-7 pav.). Eksperimento metu elementinė anglis matuota nebuvo, jos indėlis įvertintas teoriškai pasinaudojant literatūros duomenimis (Gan et al., 2011; Turpin and Lim, 2001; Xing et al., 2013; Zhang et al., 2005). Amonio komponentė nenagrinėta dėl plačiai išsibarsčiusių ir mažų verčių šiame intervale. Pastebėta, jog dienos laikotarpio organikos komponentės tankio vertė dalelių dydžio iki 100 nm intervale yra per didelė palyginus su sumine kitų cheminių komponentių tankio verte dydžių intervale virš 100 nm (sudaro mažiau nei 1 g cm^{-3}) (3-7 pav.). Buvo manyta, kad dalelių virš 100 nm dydžio intervale medžiagos tankis turi viršyti 1 g cm^{-3} . Padaryta išvada, kad gautus Q-AMS ir SMPS duomenis tiesiogiai vertinti apskaičiuojant medžiagos tankį dalelėje yra klaidinga. Q-AMS ir SMPS to paties tankio daleles vertina skirtingai, t.y. to paties tankio dalelė priklausomai nuo jos dydžio vieno instrumento gali būti priskirta prie mažesnių, o kito prie didesnių. Q-AMS mažesnio tankio daleles priskiria prie mažesnių dalelių, o SMPS prie didesnių (3-8 pav. a)). Štai todėl turime neteisingą išskirstymą pagal dydžius, kai Q-AMS atveju mažų dalelių skaičius yra padidintas, o didesnių – sumažintas, tokiu būdu iškreipiamas dalelių tankis dydžių intervale virš 100 nm.



3-7 pav. NO_3^- , SO_4^{2-} ir organikos tankio spektrai aerozolio dalelės įskaitant ir neįskaitant elementinės anglies.



3-8 pav. (a) iliustracija kaip SMPS ir Q-AMS daleles išskirsto pagal dydžius ($\rho D = const.$); (b) pavyzdys kaip Q-AMS ir SMPS įvertina matavimo duomenis 50 nm – 60 nm intervale (ρ, D) diagramoje; (c) aerolio dalelių dydžių pasiskirstymas (ρ, D) diagramoje.

3.2.1 Aerolio dalelių dydžio-tankio diagramoje tankio pasiskirstymo įvertinimas

Aukščiau aprašant medžiagos tankio aerolio dalelėje vertinimą buvo daryta prielaida, jog dalelės yra homogeninės. Miesto aplinkoje, o ypač dalelėms formuojantis dėl intensyvios transporto teršalų emisijos, to paties dydžio dalelės turi skirtingus tankius ir naujai besiformuojančios dalelės jungiasi į aglomeratus, t.y. jos yra nevienalytės (Rissler et al., 2012). Todėl tolimesnei analizei buvo pasirinktos dalelės dydžių intervale iki 100 nm pagal Q-AMS pateiktus ilgojo periodo dienos laikotarpio duomenis. Miesto aplinkoje šių dalelių šaltinis yra transporto emisija ir jos yra hidrofobinės, be to, kitų cheminių elementų dedamoji yra sąlyginai maža, todėl jų įtakos galima nevertinti. Iliustracijai pateiktas 3-8 pav. b) paveikslas parodo kaip Q-AMS ir SMPS priskirs daleles dydžio intervale nuo 50 nm iki 60 nm dydžio-tankio diagramoje. Siekiant įvertinti vidutinę elementinės anglies įtaką buvo išskirti du kraštutiniai atvejai:

a) kai visą dalelių masę sudaro tik organikos komponentė; b) kai dalelių masę sudaro ir organikos komponentė ir elementinė anglis. Modeliuojant (ρ, D) diagramoje buvo laikoma, kad dalelės turi normalinį pasiskirstymą (3-8 pav. c), o medianinės tankio vertės priklausomybė nuo dydžio yra tokia:

$$\rho_m(D) = \rho_{m0}(1 - e^{-\alpha D}) \quad (3.1)$$

kur ρ_{m0} ir α yra pasiskirstymo parametrai, D – dalelės skersmuo.

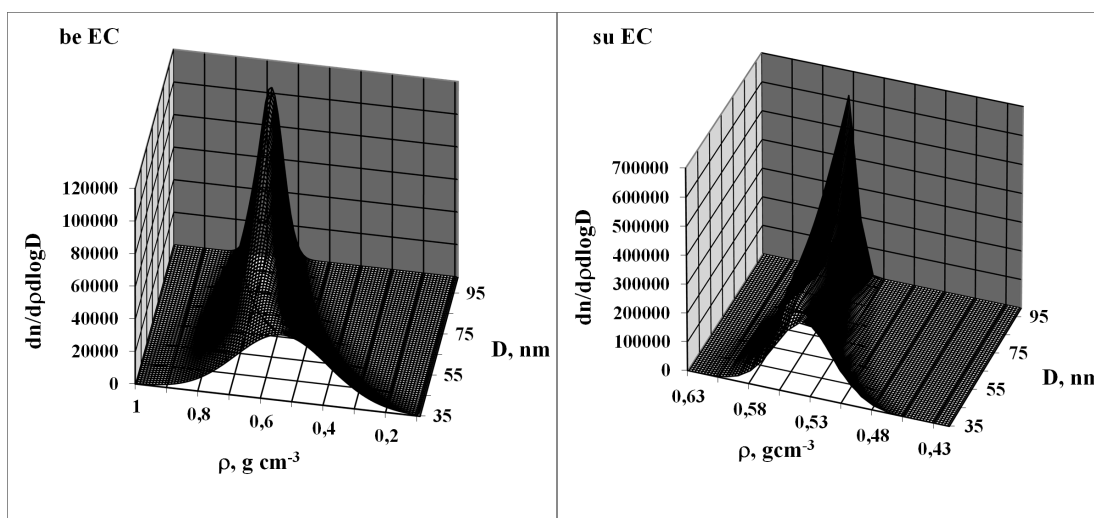
SMPS duomenys panaudoti dalelių masei įvertinti. Gauta dalelių masė buvo palyginta su tame pačiame dydžių intervale Q-AMS išmatuota dalelių mase. Išskaičiuotas dalelių tankis ir standartinis nuokrypis tam tikro dydžio dalelėms be elementinės anglies ir pagal literatūros duomenis įvertinus elementinę anglį pateiktas 3-3 lentelėje.

3-3 lentelė. Tankio ir standartinio nuokrypio vertės tam tikro dydžio dalelėms be elementinės anglies ir įvertinus elementinės anglies įtaką.

$D, \text{ nm}$	80	60	35
Be EC			
ρ	0,68	0,64	0,54
σ	0,061	0,090	0,149
Su EC			
ρ	0,56	0,56	0,54
σ	0,010	0,014	0,024

Aerolio dalelių skaičiaus koncentracijos pasiskirstymas buvo sumodeliuotas (ρ, D) diagramoje (3-9 pav.). Iš 3-3 lentelės ir 3-9 pav. matoma, kad mažiausių dalelių medžiagos pasiskirstymo tankis yra mažesnis už 1 g cm^{-3} . Taip pat matoma, kad tankio mediana mažėja ir standartinio nuokrypio vertė didėja aerolio dalelės diametriui didėjant. Kadangi vertinant elementinės anglies įtaką buvo skaičiuojama esant kraštutinėms sąlygoms, gautus duomenis reikia vertinti kaip orientacinius. Metodas gali būti taikomas siekiant tiksliau įvertinti medžiagos tankio pasiskirstymą dalelėse mažesnėse už 100 nm, kai yra lygiagrečiai matuojama su Q-AMS ir SMPS. Įvertinimo

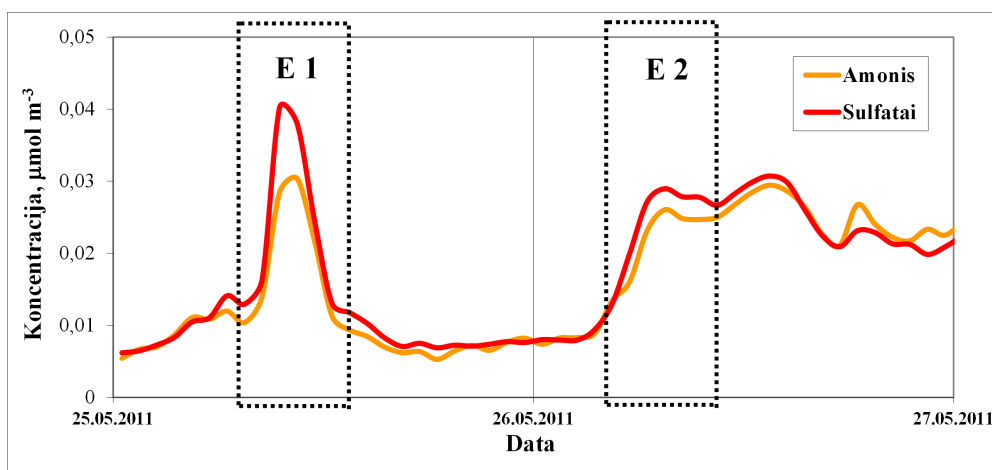
metodui patikslinti reikėtų skaičiavimus papildyti lygiagrečiai elementinę anglį matuojančių prietaisų duomenimis, kadangi čia pateikiamas tik teorinis jos įvertinimas remiantis literatūros duomenimis.



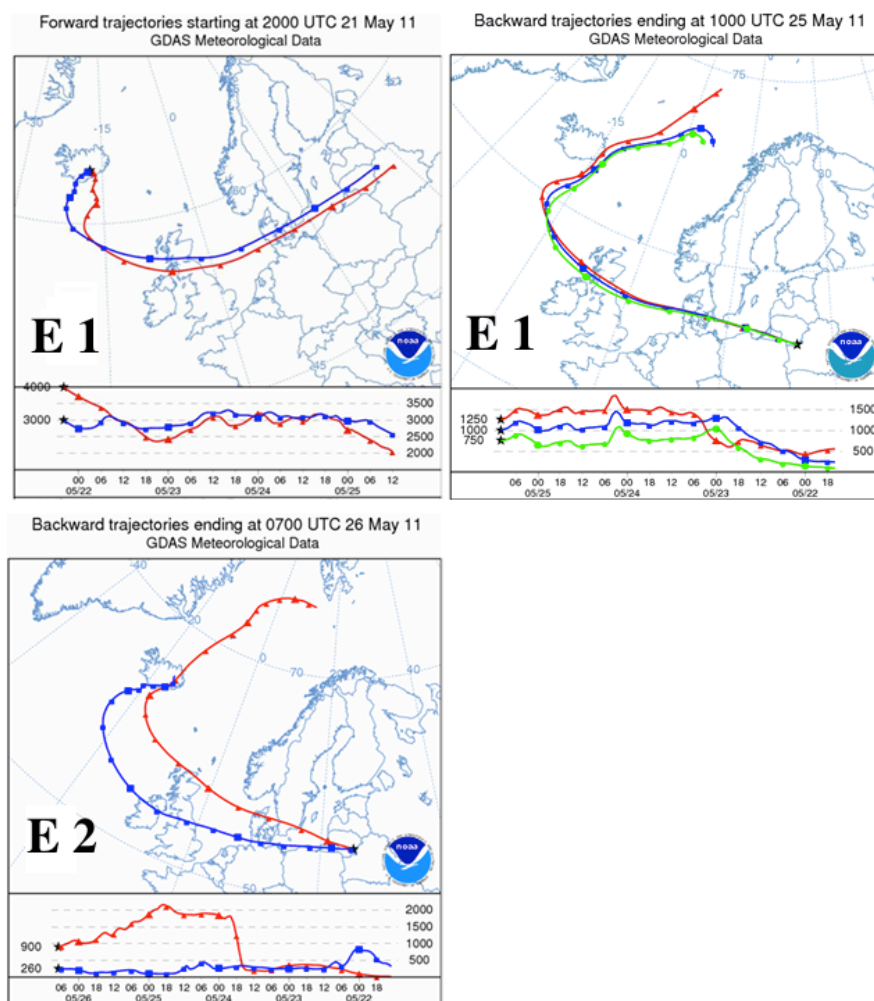
3-9 pav. Dalelių skaičiaus pasiskirstymas (ρ , D) diagramoje. Su *EC* (teoriniai literatūros duomenys) ir be *EC* (eksperimentiniai duomenys).

3.3 Rūgštinių vulkaninės kilmės sulfatų neutralizacija amoniaku aerozolio dalelėse atmosferoje

Du amonio ir sulfatų cheminių komponentų koncentracijos padidėjimo epizodai iš Vilnių pasiekusių ir Fizikos Instituto teritorijoje užfiksuotų Grimsvötn (Islandija) vulkano išsiveržimo teršalų buvo pasirinkti dalelių neutralizacijos laipsniui analizuoti. Pirmasis epizodas – 07:00-14:00 UTC gegužės mėn. 25 (E1) ir antrasis epizodas – 04:00-11:00 UTC gegužės mėn. 26 (E2) (3-10 pav.).



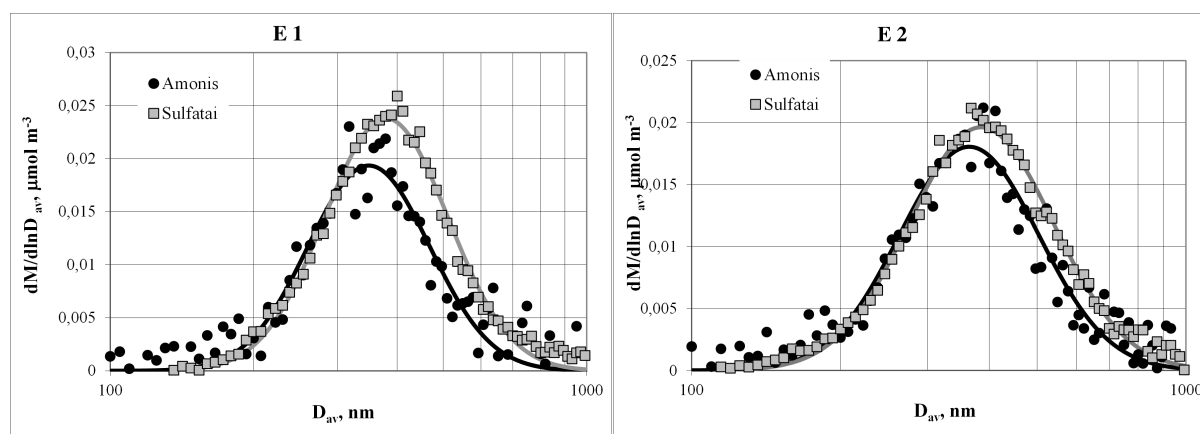
3-10 pav. Sulfatų (SO_4^{2-}) ir amonio (NH_4^+) vidutinė koncentracijos eiga pirmojo epizodo (07:00-14:00 UTC gegužės mėn. 25) ir antrojo epizodo metu (04:00-11:00 UTC gegužės mėn. 26).



3-11 pav. Tolimosios oro masių pernašos trajektorijos pirmojo ir antrojo epizodų metu.

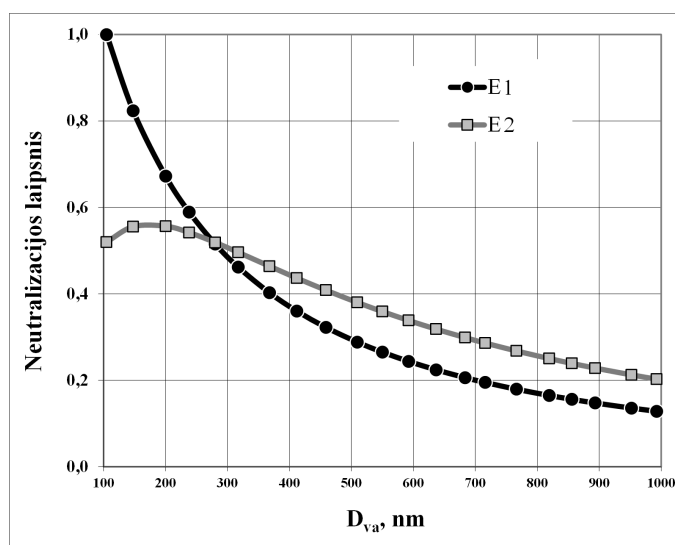
Iš pirmojo epizodo tolimosios oro masių pernašos trajektorijos (3-11 pav.) matoma, kad matavimų vietovę teršalai pasiekė iš troposferos sluoksnių (3-4 km), galima teigti, jog matavimo vietovę pasiekę teršalai buvo nepaveikti virš žemyninės Europos dalies esančių antropogeninių teršalų, t.y. matavimo vietovę pasiekė sąlyginai “švarūs” vulkano išsiveržimo produktai. Antrojo epizodo atveju, tolimosios oro masių pernašos atgalinė trajektorija (3-11 pav.) driekėsi žemesniame aukštyje virš sąlyginai daugiau užterštos Europos žemyninės dalies, taigi matavimų vietovę pasiekę vulkano išsiveržimo produktai buvo susimaišę su anksčiau išsiveržusiais produktais ir su antropogeninės kilmės teršalais būdingais žemyninės dalies Europai. Šie epizodai leidžia įvertinti rūgštinio sulfato aerozolio dalelių neutralizacijos amoniaku atmosferoje niuansus.

Vulkano išsiveržimo metu į atmosferą išmetamos įvairios dujos (vandens garai H_2O , anglies dioksidas CO_2 , sieros dioksidas SO_2 , vandenilio sulfidas H_2S , vandenilio chloridas (HCl), anglies monoksidas (CO), vandenilis (H_2), helis (He) ir vandenilio fluoridas (HF). Didžiausią dalį sudaro CO_2 , SO_2 ir vandens garai. Iš į atmosferą patekusių SO_2 dujų homogeninių ir heterogeninių reakcijų metu susiformuoja rūgštiniai sulfatų aerozoliai (Bao et al., 2010; von Glasow et al., 2009), kurie savo ruožtu atmosferoje reaguoja su amoniaku. Užfiksuotų pirmojo ir antrojo epizodų metu amonio ir sulfatų lognormalinis molinės koncentracijos pasiskirstymas pagal dalelių dydžius pavaizduotas 3-12 pav.



3-12 pav. Lognormalinis sulfatų ir amonio molinės koncentracijos pasiskirstymas pagal dalelių dydį 1-ojo ir 2-ojo epizodų metu.

Norint įvertinti sulfatų ir amonio molinės koncentracijos pasiskirstymo pagal dydį medianinės vertės stabilumą buvo panaudotas Monte-Karlo metodas. Skaičiavimo procedūra buvo kartota 36 kartus. Įvertinta rūgštinių sulfato aerozolio dalelių $(NH_4)_{2X}H_{2(1-X)}SO_4$ neutralizacijos ($X = \frac{M_{NH_4^+}}{2M_{SO_4^{2-}}} \times 100\%$, kur $M_{NH_4^+}$ yra molinė amonio koncentracija; $M_{SO_4^{2-}}$ – molinė sulfato koncentracija) priklausomybė nuo dalelės dydžio atvaizduota 3-13 pav. Matome, kad visiškai neutralizuotos yra tos dalelės, kurių dydis kelios dešimtys nanometrų, dalelei didėjant neutralizacijos laipsnis mažėja.



3-13 pav. Neutralizacijos priklausomybė nuo dalelės dydžio pirmojo ir antrojo epizodų metu.

Antrojo epizodo metu priklausomybė ne tokia ryški kaip pirmojo epizodo metu, tai sąlygoja teršalų, pasiekusių matavimo vietą, susimaišymas tarpusavyje su anksčiau išsiveržusiais produktais ir susimaišymas su antropogeninės kilmės teršalais virš žemyninės Europos dalies (Airijos, Jungtinės Karalystės, šiaurinės Vokietijos). Dėl savo unikalumo pirmojo epizodo duomenys leidžia apytiksliai įvertinti amoniako srautą į aerozolio daleles iki jos pasiekė matavimo vietą. Pirmiausia buvo įsitikinta, kad amoniako dalelės ant rūgštinių sulfato aerozolio dalelių paviršiaus pateko pakeliui iki matavimo vietos. Tai padaryta panaudojant paviršiaus ir tūrio pasiskirstymą siejančią išraišką bei įvertinus lognormalinio pasiskirstymo medianinio diametro dydį ir paklaidą pagal Monte-Karlo metodą.

$$\ln D_{mV} - \ln D_{mS} = \ln^2 \sigma \quad (3.2)$$

Kaip matyti iš 3-4 lentelės pirmojo epizodo metu koreguota amonio dalelių medianinė diametro vertė paklaidos ribose sutampa su sulfato dalelių medianine diametro verte ($381,0 \pm 4,6$ nm ir $379,6 \pm 1,2$ nm) bei atvirkščiai, koreguota sulfato dalelių medianinė diametro vertė paklaidos ribose sutampa su amonio dalelių medianine diametro verte ($346,7 \pm 1,3$ nm ir $349,0 \pm 3,4$ nm). Darytina išvada jog NH_4^+ ir SO_4^{2-} turinčios dalelės yra tos pačios kilmės ir turi tą patį diametro lognormalinį pasiskirstymą tad galima teigti, jog amoniakas ant rūgštinių sulfato aerozolio dalelių paviršiaus nusėdo pastarosioms kartu su oro masėmis slenkant link matavimo vietos. Antrojo epizodo atveju tokio sutapimo neturime dėl jau minėto teršalų susimaišymo.

3-4 lentelė. NH_4^+ ir SO_4^{2-} lognormalinio koncentracijos pasiskirstymo medianinė diametro vertė ir standartinis nuokrypis pirmojo ir antrojo epizodų metu.

NH_4^+		SO_4^{2-}	
D_m , nm	$D_m e^{\ln^2 \sigma_{NH_4^+}}$, nm	D_m , nm	$D_m e^{-\ln^2 \sigma_{SO_4^{2-}}}$, nm
1-asis epizodas			
$349,0 \pm 3,4$	$381,0 \pm 4,6$	$379,6 \pm 1,2$	$346,7 \pm 1,3$
2-asis epizodas			
$364,3 \pm 3,1$	$404,8 \pm 4,2$	$385,3 \pm 1,4$	$343,9 \pm 1,5$

Taip pat dėl pirmojo epizodo unikalumo buvo įmanoma apytiksliai įvertinti amoniako srautą į rūgštinių sulfatų aerozolio daleles. Pagal skaičiavimus srautas lygus nuo $30 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ iki $55 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (sausų dalelių atveju srautas būtų $74 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$). Dalelių augimo faktoriaus dėl drėgmės vertė, elementinės anglies ir cheminių komponentų tankiai buvo panaudoti iš literatūros.

4 Išvados

- 1) Lietuvoje šiltuoju metų laiku submikroninės frakcijos atmosferos aerozolio dalelių organikos komponentės koncentracija vidutiniškai sudaro nuo 68,8 % iki 77,1 % visų išmatuotų lakių ir pusiau lakių PM1 dalelių masės koncentracijos atitinkamai foninėse ir miesto vietovėse.
- 2) Vilniuje pagrindiniai organikos komponentai yra angliavandenilių turinčios medžiagos (HOA, 28 %), biomasės deginimo metu susiformavusios medžiagos (BBOA, 32 %) ir pusiau laki oksiduota organika (SV-OOA, 40 %); Rūgšteliškyje: BBOA (31 %), SV-OOA (47 %) ir mažai laki daugiau oksiduota organika (LV-OOA, 21 %); Preiloje: LV-OOA (64 %) ir SV-OOA (36 %). Foninėse Lietuvos vietovėse pusiau lakių oksiduotų organikos junginių komponentė (SV-OOA) yra stipriau oksiduota nei miesto vietovėje.
- 3) Šiltuoju metu laiku submikroninės frakcijos aerozolio dalelių amonio nitrato į bendrą nitrato junginių kiekį indėlis yra 61 ± 9 %, 61 ± 5 %, 80 ± 3 % (atitinkamai Vilnius, Rūgšteliškis, Preila) ir yra didesnis už amonio sulfato į bendrą sulfato junginių kiekį indėlį, kuris sudaro 37 ± 5 %, 44 ± 2 %, 36 ± 2 % (atitinkamai Vilnius, Rūgšteliškis, Preila).
- 4) Dalelėms formuojantis miesto vietovėje intensyvaus eismo aplinkoje, to paties dydžio (mažesnės nei 100 nm) naujai susiformavusios aerozolio dalelės jungiasi į įvairių dydžių dalelių aglomeratus ir agregatus, todėl turi skirtingą efektyvų medžiagos tankį, mažesnį už 1 g cm^{-3} . Siekiant tiksliau įvertinti aerozolio dalelių tankį tikslinga modeliuoti pasinaudojant tankio-dydžio (ρ , D) diagrama.
- 5) Į Lietuvą atneštose mažesnėse už 100 nm aerozolio dalelėse esantys vulkaninės kilmės rūgštiniai sulfatai yra visiškai neutralizuoti.

5 Literatūros sąrašas

- Bao, H., Yu, S., Tong, D.Q., 2010. Massive volcanic SO₂ oxidation and sulphate aerosol deposition in Cenozoic North America. *Nature* 465, 909–912. doi:10.1038/nature09100
- Bell, M.L., Davis, D.L., Fletcher, T., 2008. A retrospective assessment of mortality from the London smog episode of 1952: The role of influenza and pollution. *Urban Ecol. An Int. Perspect. Interact. Between Humans Nat.* 112, 263–268. doi:10.1007/978-0-387-73412-5_15
- Draxler, R.R., Rolph, G.D., 2014. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>). NOAA Air Resources Laboratory, College Park, MD. NOAA Air Resour. Lab.
- Gan, T.H., Hield, P., Boere, B., Bentley, M., Cogdon, T., Hanhela, P.J., Anderson, B., Gillett, R., 2011. Field Characterisation of Diesel Particulate Emissions From a Euro 0 Engine, in: 15th ETH-Conference on Combustion Generated Nanoparticles Zurich, Switzerland.
- Garbariene, I., Kvietkus, K., Šakalys, J., Ovadnevaitė, J., Čeburnis, D., 2012. Biogenic and anthropogenic organic matter in aerosol over continental Europe: source characterization in the east Baltic region. *J. Atmos. Chem.* 69, 159–174. doi:10.1007/s10874-012-9232-7
- Landsberger, S., Creatchman, M., 1999. Trace element determination of airborne particles by neutron activation analysis, in: *Elemental Analysis of Airborne Particles*. Gordon and Breach Science Publishers, p. Chapter 5.
- Liu, P., Ziemann, P.J., Kittelson, D.B., McMurry, P.H., 1995. Generating Particle Beams of Controlled Dimensions and Divergence: II. Experimental Evaluation of Particle Motion in Aerodynamic Lenses and Nozzle Expansions. *Aerosol Sci. Technol.* 22, 314–324. doi:10.1080/02786829408959749
- Malloy, Q.G.J., Nakao, S., Qi, L., Austin, R., Stothers, C., Hagino, H., Cocker, D.R., 2009. Real-Time Aerosol Density Determination Utilizing a Modified Scanning Mobility Particle Sizer—Aerosol Particle Mass Analyzer System. *Aerosol Sci. Technol.* 43, 673–678. doi:10.1080/02786820902832960
- O'Dowd, C., Čeburnis, D., Ovadnevaitė, J., Martucci, G., Bialek, J., Monahan, C., Berresheim, H., Vaishya, A., Grigas, T., Jennings, S.G., McVeigh, P., Varghese, S., Flanagan, R., Martin, D., Moran, E., Lambkin, K., Semmler, T., Perrino, C.,

- McGrath, R., 2012. The Eyjafjallajökull ash plume - Part I: Physical, chemical and optical characteristics. *Atmos. Environ.* 48, 129–142. doi:10.1016/j.atmosenv.2011.07.004
- Ovadnevaite, J., Ceburnis, D., Canagaratna, M., Berresheim, H., Bialek, J., Martucci, G., Worsnop, D.R., O’Dowd, C., 2012. On the effect of wind speed on submicron sea salt mass concentrations and source fluxes. *J. Geophys. Res. Atmos.* 117, 1–11. doi:10.1029/2011JD017379
- Paatero, P., Tapper, U., 1994. Positive Matrix Factorization - A Nonnegative Factor Model with Optimal Utilization of Error Estimates of Data Values. *Environmetrics* 5, 111–126. doi:10.1002/env.3170050203
- Rissler, J., Swietlicki, E., Bengtsson, A., Boman, C., Pagels, J., Sandström, T., Blomberg, A., Löndahl, J., 2012. Experimental determination of deposition of diesel exhaust particles in the human respiratory tract. *J. Aerosol Sci.* 48, 18–33. doi:10.1016/j.jaerosci.2012.01.005
- Roholm, K., 1937. The fog disaster in the Meuse Valley, 1930: a fluorine intoxication. *J. Ind. Hyg. Toxicol.* 18, 126–137.
- Turpin, B.J., Lim, H.-J., 2001. Species Contributions to PM_{2.5} Mass Concentrations: Revisiting Common Assumptions for Estimating Organic Mass. *Aerosol Sci. Technol.* 35, 602–610. doi:10.1080/02786820152051454
- Ulbrich, I.M., Canagaratna, M.R., Zhang, Q., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L., 2009. Interpretation of Organic Components from Positive Matrix Factorization of Aerosol Mass Spectrometric Data. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 2891. doi:10.5194/acp-9-2891-2009
- von Glasow, R., Bobrowski, N., Kern, C., 2009. The effects of volcanic eruptions on atmospheric chemistry. *Chem. Geol.* 263, 131–142. doi:10.1016/j.chemgeo.2008.08.020
- Xing, L., Fu, T.M., Cao, J.J., Lee, S.C., Wang, G.H., Ho, K.F., Cheng, M.C., You, C.F., Wang, T.J., 2013. Seasonal and spatial variability of the OM/OC mass ratios and high regional correlation between oxalic acid and zinc in Chinese urban organic aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 4307–4318.
- Zhang, Q., Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L., 2005. Time- and size-resolved chemical composition of submicron particles in Pittsburgh: Implications for aerosol sources and processes. *J. Geophys. Res. Atmos.* 110, 1–19. doi:10.1029/2004JD004649
- Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Ulbrich, I.M., Ng, N.L., Worsnop, D.R.,

Sun, Y., 2011. Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: A review. *Anal. Bioanal. Chem.* 401, 3045–3067. doi:10.1007/s00216-011-5355-y

SUMMARY

VARIATION OF THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF SUBMICRON ATMOSPHERIC AEROSOL PARTICLES

Science of atmospheric aerosol particles was commonly acknowledged as independent discipline from the mid of XIXth century, but nowadays there are still a substantial uncertainties in determination of the total effect of atmospheric aerosol particles on the global climate change and the local pollution. Therefore, continuous measurements are mandatory: i) to better understand ongoing processes; ii) to predict possible consequences; iii) to maintain and implement goals of sustainable growth. This dissertation is dedicated to obtain supplementary information physical-chemical properties (PM1) and their influence on the particle evolution.

Data of the chemical composition, concentration, size distribution of semi-volatile submicron atmospheric aerosol particles are collected at the three measurement sites: Vilnius – an urban site, Rūgšteliškis – a rural site, Preila – a coastal marine site. Analysis indicates that organics is the most abundant constituent that accounts on the average from 68.8 % to 77.1 % of the total measured volatile and semi-volatile PM1 at rural and background sites, respectively. Theoretical analysis of ammonium sulfate and ammonium nitrate contribution to the total of ammonium shows that ammonium nitrate out of all nitrates (on the average 61 ± 9 % at Vilnius site, 61 ± 5 % at the Rūgšteliškis and 80 ± 3 % at the Preila site) made a greater contribution to the total of ammonium than that of ammonium sulfate out of all sulfates (37 ± 5 %, 44 ± 2 % and 36 ± 2 % for the Vilnius, Rūgšteliškis and Preila sites, respectively).

Positive Matrix Factorization (PMF) tool is applied to organics component for the origin apportionment. Three factors HOA (*Hydrocarbon-like Organic Aerosol*), BBOA (*Biomass Burning Organic Aerosols*) and SV-OOA (*Semi-Volatile Oxygenated Organic Aerosols*) are found at the Vilnius site; three factors of BBOA, SV-OOA and LV-OOA (*Low-Volatility Oxygenated Organic Aerosols*) are indicated at the Rūgšteliškis site and two factors of LV-OOA and SV-OOA (64 % and 36 % respectively) are identified at the Preila site. Constituents of organic component are recognized to be relatively more

oxygenated in the SV-OOA factor, meaning that they are also more aged at the rural sites. This finding supports the presumption that long-range transport air masses have a great impact on physical properties and overall burden of ambient aerosol particles at the remote sites.

Density of aerosol particulate matter within the particle itself is analyzed from the data collected at the urban site in Siauliai near the main street with intensive traffic. Field measurement is performed with SMPS and Q-AMS that were deployed to collect the data. Peculiarities of obtained data were taken into consideration and therefore, corrections were applied accordingly, in order to combine data from both instruments. However, results of combined SMPS and Q-AMS data analysis stipulate that density of the particles with the diameter below 100 nm is relatively too high when compared with the density sum of all components with the diameter above 100 nm (less than 1 g cm^{-3}). Initially it was presumed that density for particles in the size range above 100 nm should exceed 1 g cm^{-3} , contrary to that of obtained results. Further analysis was conducted and it was found that deployed instruments have assigned particles according to the size erroneously; hence a correction on the diameter calculation was applied and the modeling in the density-size field was conducted. Results imply that it is erroneous to consider the same size particles to be homogeneous. Particles are emitted from different sources; therefore the particulate matter density of the same size particles may vary. It is concluded that fresh-formed particles form aggregates and their density is less than 1 g cm^{-3} in the size range less than 100 nm. Besides, the value of the median density decreases, whereas a standard deviation of the density increases with the decreasing diameter of the aerosol particles.

Data from captured volcanic pollutant episodes from 24 May until 29 May 2011 at Institute of Physics, Vilnius are evaluated in order to study the extent of particle neutralization. Two episodes are selected to analyze the extent of spontaneous neutralization. The first episode is unique and enables evaluating the extent of acidic sulfates neutralization with ammonia in the atmosphere. Conducted calculations indicate that acidic sulfates on volcanic origin aerosol particles can be fully neutralized with atmospheric ammonia when their size is of about tenths of nanometers less than 100 nm, whereas the larger particles have a lower extent of neutralization. Therefore, the

neutralization of acidic sulfates with ammonia in volcanic origin aerosol particles can be estimated only based on the size of aerosol particles. It is also shown that ammonia is deposited on the surface area of acidic sulfate containing aerosol particles during the transfer with the air masses to the measurement site. A rough estimation of the ammonia flux onto the aerosol particle surface has been made using data of Episode 1; the value is estimated to be from $30 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ to $55 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ (in case of particle being dry, the flux would be $74 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$).

TRUMPOS ŽINIOS APIE DOKTORANTĘ

Vardas, pavardė: Ernesta Meinorė (Pesliakaitė)
Gimimo data: 1985 m. vasario 2 d.
Gimimo vieta: Subačius, Kupiškio r., Lietuva
El. Paštas: ernesta.pesliakaite@gmail.com

Išsilavinimas:

2011 – dabar Doktorantūros studijos, VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras.

2008 – 2010 Vilniaus universitetas, fizikos magistro kvalifikacinis laipsnis, Aplinkos ir cheminės fizikos studijų programa. Baigiamasis darbas “Smulkiosios aerozolio dalelių frakcijos koncentracijos kaita rytinėje Baltijos jūros pakrantėje” atliktas Fizikos instituto atmosferos užterštumo tyrimų laboratorijoje.

2004 – 2008 Vilniaus universitetas, fizikos bakalauro kvalifikacinis laipsnis, modernių technologijų fizikos ir vadybos studijų programa. Baigiamasis darbas “Aerozolių masės spektrometro jautrio tyrimas, zonduojant pusiau lakias daleles” atliktas Fizikos instituto atmosferos užterštumo tyrimų laboratorijoje.

1992 – 2004 Subačiaus gimnazija, Kupiškio r.

Papildoma informacija:

2006 m. - 2007 m. – Fizikos instituto atmosferos užterštumo tyrimų laboratorijos technikė.

Kalbos Lietuvių (gimtoji), anglų, rusų.