

Vilniaus universiteto
Fizikos fakulteto
Cheminės fizikos institutas

Agnė Minderytė

AEROZOLIO JUODOSIOS ANGLIES ŠALTINIŲ KILMĖS TYRIMAS MIESTO APLINKOJE
NAUDOJANT SUGERTIES ANGSTREMO EKSPONENTĖS VERTES

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Gyvybės ir cheminės fizikos studijų programa

Studentas

Leisti ginti

Darbo vadovė

Konsultantas

Recenzentas

Instituto direktorius/atstovas

Agnė Minderytė

2022-05-26

dr. Steigvilė Byčenkienė

doc. Vytautas Klimavičius

doc. Justinas Čėponkus

prof. Valdas Šablinskas

Vilnius 2022

Turinys

Įvadas	3
1 Literatūros apžvalga	5
1.1 Aerozolio dalelės atmosferoje	5
1.2 Juodosios anglies šaltiniai.....	6
1.3 Juodosios anglies charakteristikos ir morfologija.....	8
1.4 Juodosios anglies poveikis aplinkai	11
1.5 Juodosios anglies poveikis sveikatai.....	12
1.6 Oro kokybės standartai	13
2 Metodinė dalis	15
2.1 Matavimų vietovė	15
2.2 Aetalometro veikimo principas.....	15
2.3 Juodosios anglies masės koncentracijos apskaičiavimas.....	17
2.4 Erdviniai juodosios anglies masės koncentracijos matavimai	18
2.5 Juodosios anglies šaltinių kilmės atskyrimas.....	18
2.6 Submikroninių aerozolio dalelių cheminės sudėties matavimai.....	19
2.7 Eksperimentinis AAE_{tr} verčių įvertinimas.....	20
3 Rezultatai ir jų aptarimas.....	21
3.1 Tinkamiausios AAE_{wb} ir AAE_{tr} verčių kombinacijos pasirinkimas	21
3.2 <i>In situ</i> ir eksperimentiniu būdu apskaičiuotų AAE_{tr} verčių palyginimas.....	21
3.3 Juodosios anglies masės koncentracijos tyrimas	22
3.4 Ryšis su transporto kiekiu 2014 – 2020 m.....	25
3.5 Juodosios anglies optinės sugerties įvertinimas.....	27
3.6 Nustatytų AAE verčių taikymas skirtingose Vilniaus miesto aplinkose	28
Išvados	32
Publikacijų sąrašas ir dalyvavimas konferencijose	33
Literatūros sąrašas	35
Santrauka	38
Summary	39
Priedai	40

Įvadas

Juodoji anglis (angl., *black carbon* (BC)), susidaranti nepilno degimo metu ir galinti išlikti atmosferoje iki dviejų savaičių, pasižymi stipriausia šviesos sugertimi UV – IR bangų ruože [1] ir yra susijusi tiek su oro tarša, tiek su klimato kaita [2]. Augantis iškastinio kuro ir biomasės kaip kietojo kuro naudojimas lemia didesnę juodosios anglies, vieno stipriausių šiltnamio efektą skatinančių komponentų, koncentraciją aplinkos ore [3]. Europos Sąjungoje dėl reikšmingo BC poveikio atmosferos šiluminiam balansui ir oro kokybei ketinama įvesti juodosios anglies masės koncentracijos ir emisijų į aplinkos orą normatyvus. Specialiojoje ataskaitoje „Global Warming of 1,5 °C“, parengtoje Tarpvyriausybinės klimato kaitos komisijos, juodoji anglis buvo pripažinta antruoju labiausiai klimato šiltėjimą lemiančiu teršalu po anglies dvideginio (CO₂) [4]. Juodosios anglies šildantis poveikis atmosferos šiluminei pusiausvyrai atsiranda dėl stiprios optinės sugerties UV-IR bangų ruože, o pavojus sveikatai kyla dėl šių dalelių mažo dydžio ir galimybės patekti į vidaus organus [5]–[7]. Todėl juodosios anglies taršos šaltinių kilmės nustatymas yra kritiškai svarbus siekiant parengti išmetimų į aplinkos orą mažinimo planus, norint gerinti oro kokybę ir kontroliuoti poveikį visuomenės sveikatai bei atmosferos šiluminei pusiausvyrai. Taršos šaltinių kilmės indėlio įvertinimas leidžia nustatyti įvestų oro kokybės gerinimo priemonių veiksmingumą, kadangi yra svarbu žinoti ne tik bendrą aerozolio juodosios anglies masės koncentracijos pokytį, tačiau ir suprasti skirtingos kilmės taršos šaltinių mažinimo efektyvumą.

Šio magistro studijų baigiamojo darbo tikslas yra atlikti BC taršos šaltinių kilmės atskyrimą naudojant „Aetalometro modelį“ bei įvertinti jų indėlį BC lygio dinamikai Vilniaus miesto aplinkoje.

Magistrantūros studijų baigiamojo darbo tikslui pasiekti išsikelti uždaviniai:

- Atlikti juodosios anglies šaltinių kilmės atskyrimą naudojant „Aetalometro modelį“ ir skirtingas sugerties Angstromo eksponentės (AAE) verčių kombinacijas atskirti biomasės deginimo (AAE_{wb}) ir transporto (AAE_{tr}) BC išmetimų į aplinkos orą indėlį. Sudarius BC iš biomasės deginimo (BC_{wb}) ir transporto (BC_{tr}) išmetimų masės koncentracijų laikines eigas apskaičiuoti jų koreliacijas su kitais aerozolio cheminiais komponentais (angliavandenilinis organinis aerolis (HOA) ir biomasės degimo metu susidarantis organinis aerolis (BBOA)) ar dujinės fazės teršalais (NO₂) bei nustatyti tinkamiausią AAE_{wb} ir AAE_{tr} verčių kombinaciją Vilniaus miesto aplinkai.
- Įvertinti BC masės koncentracijos dinamikos ir šaltinių kilmės indėlį 2014 – 2020 m. laikotarpyje, taikant nustatytą tinkamiausią AAE_{wb} ir AAE_{tr} verčių kombinaciją.
- Įvertinti pavojingas vietas žmogaus sveikatai dėl aukštos juodosios anglies masės koncentracijos keliaujant pėsčiomis ir dviračiu bei nustatyti taršos šaltinių kilmės indėlį skirtingose aplinkose Vilniaus mieste taikant nustatytą tinkamiausią AAE_{wb} ir AAE_{tr} verčių kombinaciją.

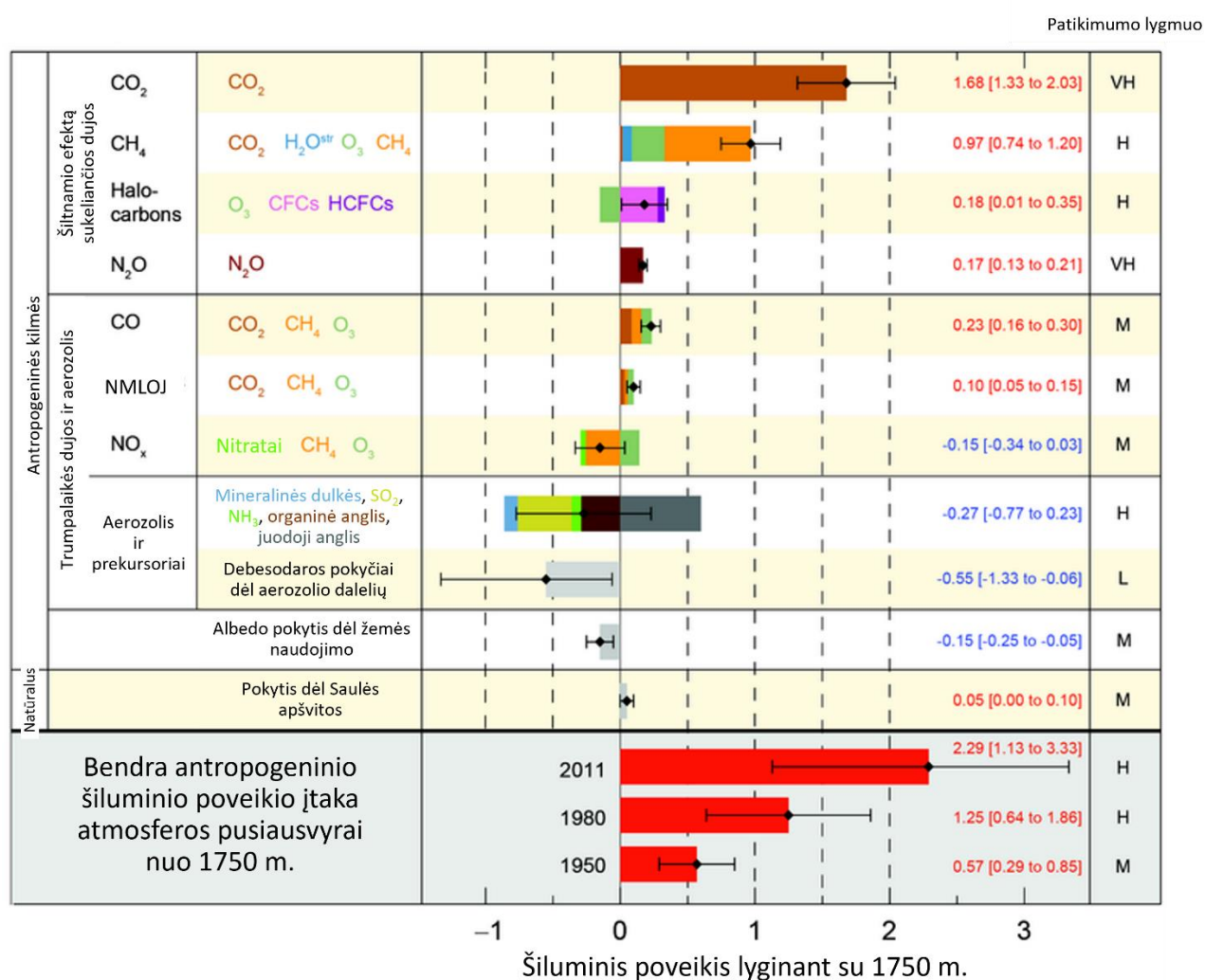
Autorės indėlis

Juodosios anglies taršos šaltinių kilmė nustatyta naudojant „Aetalometro modelį“. Taikant 18 skirtingų AAE_{tr} ir AAE_{wb} verčių kombinacijų, sudarytos BC_{tr} ir BC_{wb} masės koncentracijos laikinės eigos. Suvienodintos BC_{tr} ir BC_{wb} masės koncentracijos ir kitų cheminių aerozolio dalelių komponentų (HOA ir BBOA) ir dujinės fazės teršalų (NO_2) koncentracijų laikinės skyros žingsnis bei apskaičiuoti koreliacijos ryšiai visoms BC_{tr} ir BC_{wb} masės koncentracijoms, gautoms naudojant skirtingas AAE verčių kombinacijas. Parinkta tinkamiausia AAE_{tr} ir AAE_{wb} verčių kombinacija pagal stipriausius koreliacijos ryšius su HOA, BBOA ir NO_2 . Statistiškai nustatytos geriausiai tinkančios AAE_{tr} vertės tinkamumo įvertinimas lyginant su eksperimentiškai apskaičiuota AAE_{tr} verte atlikus literatūros analizę. Juodosios anglies taršos šaltinių kilmės indėlio dinamikos įvertinimas 2014 – 2020 m. laikotarpyje. Maišymosi aukščio duomenų apdorojimas ir susistemimas. Transporto priemonių skaičiaus pagal kategorijas Lietuvoje 1990 – 2020 m. susistemimas. BC_{tr} ir BC_{wb} optinės sugerties koeficiento apskaičiavimas ir įvertinimas. Erdvinių BC masės koncentracijos matavimų atlikimas skirtingose Vilniaus miesto aplinkose, rezultatų susistemimas ir analizė.

1 Literatūros apžvalga

1.1 Aerosolio dalelės atmosferoje

Aerosolio dalelės – kompleksinė sistema, sudaryta iš kietų ir skystų dalelių, pasklidusių dujose (arba ore). Aerosolio dalelės gali skirtis tankiu, mase, chemine sudėtimi, optinėmis savybėmis ir kt. Pagrindinės aerosolio dalelių charakteristikos yra dalelių dydis ir sudėtis, nuo kurių priklauso dalelių elgsena atmosferoje. Aerosolio dalelės, kurių sudėtyje yra sulfatų ir nitratų, pasižymi šviesos sklaida [8]. Todėl atspindėdamos elektromagnetinę saulės spinduliuotę, jos turi šaldomąjį poveikį atmosferai [9]. Tuo tarpu, aerosolio dalelės, kurių sudėtyje yra juodosios anglies, sugeria Saulės elektromagnetinės spinduliuotės energiją šilumos pavidalu ir tokiu būdu trikdo natūralią šiluminę pusiausvyrą [10].



1 pav. Skirtingų atmosferos teršalų šiluminio poveikio įtaka atmosferos pusiausvyrai [4]

Tarpyvyriausybė klimato kaitos komisija (angl., *The Intergovernmental Panel on Climate Change*, IPCC) yra įvertinusi atmosferos teršalų šiluminį poveikį (angl., *radiative forcing*) šiluminei

atmosferos pusiausvyrai: šiltnamio efektą sukeliančioms dujoms, natūraliems ir trumpaamžiams teršalams, tarp jų ir aerozolio dalelių komponentams (1 pav.). Pateikiamoje diagramoje matyti, kad anglies dioksidas (CO₂) turi didžiausią teigiamą šiluminį poveikį atmosferos šiltėjimui. Tuo tarpu aerozolio dalelių komponentai: mineralinės kilmės dulkės, sulfatai, nitratai ir organinė anglis (angl., *organic aerosol*, OA) turi šaldomąjį poveikį atmosferai. Juodoji anglis pagal IPCC yra vienintelis aerozolio dalelių komponentas, turintis teigiamą poveikį atmosferos šiluminei pusiausvyrai dėl stiprios optinės sugerties nuo UV iki IR bangų ruožo [4].

Aerozolio dalelės, kurių sudėtyje yra OA ir BC, bendrai vadinamos anglies turinčiomis aerozolio dalelėmis. OA sudėtyje gali būti vandenilio bei deguonies. Šis aerozolio dalelių komponentas pasižymi stipria optine artimųjų UV ir mėlynos regimosios šviesos bangų sugertimi bei gali būti pirminės (POA) arba antrinės (SOA) kilmės [11, 12]. Anglies turinčios aerozolio dalelės sudaro vidutiniškai 50 – 70 % masės aerozolio dalelių, kurių skersmuo yra mažesnis nei 1 μm užterštose vietovėse [13]. Anglies turinčių aerozolio dalelių komponentai turi skirtingas optines savybes, todėl norint įvertinti jų poveikį klimatui būtina žinoti apie jų regioninį pasiskirstymą, tarpusavio maišymąsi, padengimą ir senėjimo procesus. Dėl didelės įvairovės dalelių dydyje, sudėtyje, morfologijoje, aerozolio dalelių šiluminis poveikis atmosferos šiluminei pusiausvyrai turi plačią neapibrėžtį (1 pav.). Taigi norint suprasti efektyvųjį poveikį atmosferai ir patikslinti klimato modelius yra būtina atlikti tyrimus, kurie sumažintų aerozolio dalelių poveikio šiluminei atmosferos pusiausvyrai neapibrėžties intervalą.

1.2 Juodosios anglies šaltiniai

Aerozolio juodoji anglis susidaro degant bet kokiai organinei medžiagai, kai degimo procesų metu trūksta deguonies ir yra nepakankamai aukšta temperatūra, t.y. nepilno degimo sąlygomis. Nors aerozolio juodoji anglis gali susidaryti natūraliai (ugnikalnių išsiveržimų, miškų gaisrų sausros metu), tačiau šiuo metu aktyvi žmogaus (antropogeninė) veikla yra pagrindinis taršos juodąja anglimi šaltinis. Prie antropogeninių šaltinių priskiriami mobilūs ir stacionarūs dyzeliniai varikliai (ypač senesni) ir kiek mažesniu mastu benzininiai varikliai, iškastinį kurą deginantys elektros energijos gamybos įrenginiai ir kiti energijos gamybos šaltiniai, pramoniniai/ komerciniai katilai, deginimo įrenginiai gyvenamuosiuose namuose, tokie kaip krosnys ir židiniai išsivysčiusiose šalyse, o besivystančiose šalyse – atvira ugnimi degantys maisto gaminimo įrenginiai, biomasės deginimas šildymo tikslais [14, 15]. Išsivysčiusiose šalyse BC išmetimai į aplinkos orą mažėja dėl įvedamų ribojimų, susijusių su variklių ir katilų išmetamų teršalų standartais, švaresniais degalais ir aerozolio dalelių išmetimų į aplinkos orą mažinimo technologijomis, tokiomis kaip medžiaginiai filtrai, elektrostatiniai dalelių nusodintuvai ir dyzelinių variklių filtrai [10, 16, 17].

Skirtinguose regionuose dėl skirtingų klimato sąlygų, vykdomos veiklos pobūdžio, taršos šaltinių, vyraujančios vidutinės juodosios anglies ekvivalentinės masės koncentracijos ir taršos šaltinių indėlis gali ženkliai skirtis. Pavyzdžiui, miestuose ir kitose apgyvendintose teritorijose pastebimas sezoninis aerolio juodosios anglies dalelių koncentracijos padidėjimas žiemos laiku, kuris siejamas su šildymo sezonu, kai centralizuoto šildymo neturinčiuose pastatuose šildomasi deginant biomasę (angl., *biomass burning*) (BC_{wb}). Tuo tarpu teritorijose, kur energijos išgavimui naudojama didesnė dalis kitų atsinaujinančių energijos išteklių, fiksuojamas didesnis indėlis juodosios anglies, susidarančios degant iškastiniam kurui automobilių vidaus degimo varikliuose (BC_{tr}). Kaimo vietovėse pastebimas būdingas sezoninis BC masės koncentracijos padidėjimas pavasarį, kadangi tuo metu vyksta gausūs pernykštės žolės deginimai laukuose, kurie sukelia BC kiekio padidėjimą metinėje eigoje [18, 19]. Svarbu paminėti, kad nors Europos Sąjungoje žolės deginimas laukuose ir ganyklose yra draudžiamas, tačiau dėl tolimųjų oro masių pernašos, degimo metu susidarančių teršalų koncentracijos padidėjimas pastebimas ir ES valstybėse. Todėl labai svarbu nustatyti aerolio juodosios anglies taršos šaltinių kilmę kiekviename regione ir parengti išmetimų į aplinkos orą mažinimo planą, siekiant gerinti oro kokybę ir kontroliuoti poveikį visuomenės sveikatai bei atmosferos šiluminei pusiausvyrai. Šaltinių kilmės indėlio įvertinimas leidžia nustatyti įvestų oro kokybės gerinimo priemonių veiksmingumą, kadangi yra svarbu žinoti ne tik bendrą aerolio juodosios anglies masės koncentracijos pokytį, tačiau suprasti ir skirtingos kilmės taršos šaltinių mažinimo efektyvumą.

Degančio kuro savybės (pvz., anglies kiekis, drėgmė, tankis, tekstūra) ir degimo sąlygos (pvz., temperatūra, laikas) lemia ir BC dalelių cheminę sudėtį [20]. Degant iškastiniam kurui, automobilių varikliuose dėl aukštos degimo temperatūros ore esantis azotas (N_2) reaguoja su deguonimi (O_2) ir sudaro azoto oksidus (NO_x). Todėl aerolio dalelių sudėtyje galima aptikti aukštesnį kiekį NO_x [21]. Tuo tarpu aerolio juodosios anglies dalėlėse, susidarančiose biomasės degimo metu, dėl santykinai žemesnės degimo temperatūros, lyginant su iškastinio kuro degimu automobilių varikliuose, yra didesnis degimo metu susidarančių organinių junginių kiekis. Organiniai junginiai aerolio dalelių sudėtyje pasižymi stipria UV spindulių sugertimi ties 370 nm [21]. Kai kurie organiniai junginiai, pavyzdžiui, policikliniai aromatiniai angliavandeniliai (angl., *polycyclic aromatic hydrocarbons* (PAH)) ir lignino pirolizės produktai, pasižymi stipria šviesos ekstinkcijos spektrine priklausomybe, nes konjuguotų dvigubų jungčių aromatiniame žiede sugertis $\pi \rightarrow \pi^*$ vyksta UV bangos ilgių diapazone. Todėl BC_{wb} sugerties koeficiento verčių santykis ties 370 ir 880 nm yra didesnis nei BC_{tr} [22].

1.3 Juodosios anglies charakteristikos ir morfologija

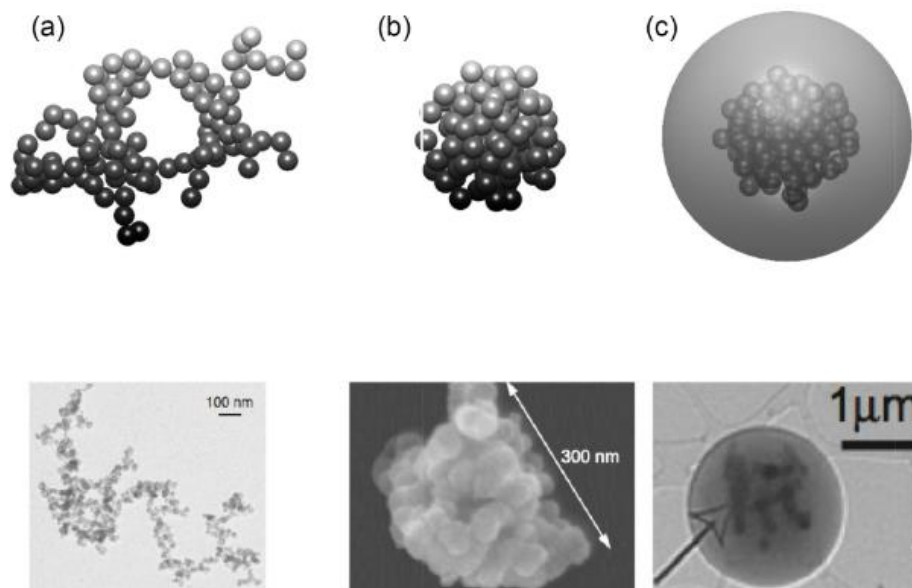
Juodoji anglis yra bendras terminas, apibūdinantis hidrofobinės ir aromatinės kilmės įvairias anglies turinčias medžiagas nuo iš dalies suanglėjusių augalų liekanų iki grafitizuotų (t.y. labai tvarkingų molekulinų anglies struktūrų, randamų grafito) suodžių, kurie susidaro kaip nepilno degimo produktai [6]. Kai kurie juodosios anglies apibrėžimai yra paremti jos cheminėmis arba fizikinėmis savybėmis, pvz.: charakteringa šviesos sugertimi ties 880 nm. Kitas apibrėžimas remiasi nustatymo metodu: BC nustatoma remiantis šviesos sugerties augimu ant filtro didėjant nusėdusių aerolio dalelių kiekiui, tuo tarpu elementinė anglis (EC), kuri taip pat yra anglies turinčių dalelių komponentas, nustatomas termogravimetriniu metodu [20, 23].

Degimo procesų metu išsiskyrusios nanometrų eilės dydžio aerolio juodosios anglies dalelės ilgainiui agreguojasi į didesnes ir įvairių formų fraktalines daleles. Tobulėjantys tyrimų metodai leidžia tiksliau ištirti aerolio dalelių sudėtį, dydžių pasiskirstymą. Reddington ir kt. atliktame tyrime nustatyta, kad juodosios anglies masės indėlis didžiausias dalelėse, kurių skersmuo iki 200 nm, o skaitinis indėlis didžiausias – iki 100 nm [24]. Tai reiškia, kad didžioji juodosios anglies masės dalis atmosferoje yra sudaroma dalelių, kurių skersmuo iki 200 nm, nors didžioji skaitinė dalis aerolio BC dalelių yra iki 100 nm skersmens. Juodoji anglis vadinama juodąja, kadangi dalelės yra juodos spalvos ir pasižymi stipria sugertimi UV, regimosios šviesos iki IR bangų ruože.

BC dalelės egzistuoja agregatų pavidalu, sudarytos iš šimtų ar net tūkstančių mažų sferinių dalelių, vadinamų monomerais. Fraktališko agregato (FA) modelis turi plačias pritaikymo galimybes atvaizduojant realistinę aerolio juodosios anglies dalelių geometriją [25]. Matematiškai FA apibūdinamas sferinių monomerų skaičiumi agregate, N , kuris apskaičiuojamas pagal formulę:

$$N = k_f \left(\frac{R_g}{a} \right)^{D_f} \quad (1)$$

čia a – vidutinis monomero spindulys, R_g – sukimosi spindulys, k_f – fraktalo koeficientas ir D_f – fraktalo matmuo. D_f reikšmė didėja, kai agregatas persiformuoja į sferinę dalelę, taigi D_f vertė 3 nurodo sferos formos dalelę, o atviros grandinės pavidalo agregato D_f vertė yra lygi 1 [11]. Remiantis (1) lygtimi, galima teigti, kad didėjant k_f arba D_f , ir esant fiksuotam N ir a , reikalingas santykinai mažas R_g , kuris atitinka kompaktišką dalelę. Kitų veiksnių, tokių kaip monomerų persidengimas, nesferiškumas ir monomerų dydžio dispersija, įtaka BC dalelių agregatų optinėms savybėms yra mažesnė nei dalelių geometrijos ir dydžio, todėl toliau juos galima laikyti nykstamai mažais ir daryti prielaidą, kad FA yra sudaryti iš vienodo skersmens sferinių monomerų.

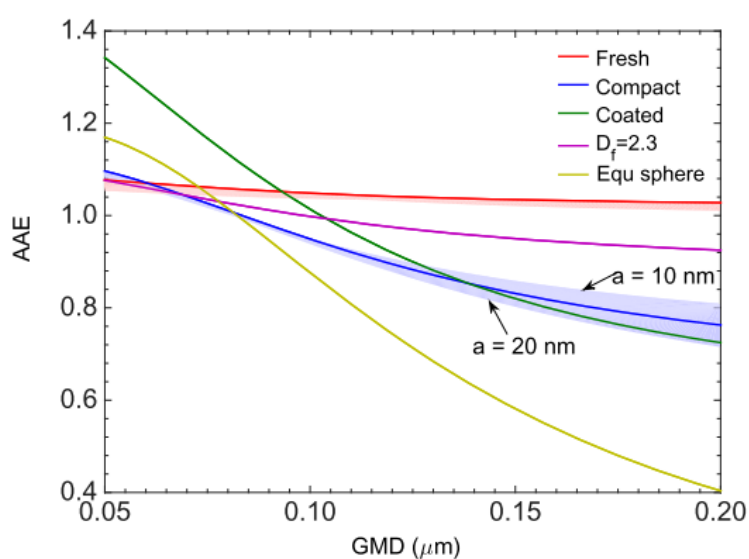


2 pav. Skirtingos geometrijos ir struktūros BC dalelių agregatai: naujai suformuotas, nėriniuotas struktūros (a), kompaktiškas (b) ir kompaktiškas, padengtas kita medžiaga (c). Skaitmeniniu būdu sudaryti vaizdai (viršuje), skenuojančio elektronų mikroskopo (SEM) (a, c) ir peršviečiamojo elektroninio mikroskopo (TEM) (b) vaizdai (apačioje). Skaitmeniniu būdu sudarytuose vaizduose monomero skersmuo yra 30 nm, šviežiai sudaryto agregato fraktalo matmuo D_f yra 1,8, o kompaktiškų ir padengtų BC dalelių agregatų D_f – 2,8. [26]

Iš karto po išmetimo į atmosferą BC agregatai turi nėriniuotas struktūras, kurių fraktalo matmuo D_f yra mažesnis nei 1,5 – 1,9 [11]. Šiuos nėriniuotas struktūros BC agregatus vadiname šviežiai susidariusiais BC dalelių agregatais (2 pav. (a)). Vykstant dalelių senėjimo procesams, keičiasi BC agregatų struktūra ir cheminė sudėtis, didėja fraktalo matmuo (iki 2,2). Priklausomai nuo atmosferos sąlygų po išmetimo į aplinkos orą, ant dalelių gali kondensuotis vandens garai, kurie keičia agregatų higroskopiškumą [27]. Be to, atmosferinio senėjimo procesų metu ant fraktališkų agregatų nusėda įvairūs šalutiniai degimo produktai, pavyzdžiui, organiniai junginiai, dėl kurių keičiasi dalelės forma, o D_f vertė gali padidėti iki 2,6 [11]. Dėl šių procesų ant BC šerdies susidaro dangos ir pasenusios BC dalelės paprastai turi kompaktiškų agregatų struktūras (2 pav. (b)), padengtas kita medžiaga (2 pav. (c)) [28, 29].

Siekiant tikslinti klimato ir atmosferos modelius, būtina tiksliai nustatyti ir aprašyti BC aerozolio dalelių optinių savybių priklausomybę nuo dalelių morfologijos, dydžio, padengimo ir maišymosi su kitais aerozolio komponentais [30]. Sugerties Angstromo eksponentės (angl., *absorption Angstrom exponent (AAE)*) yra svarbus aerozolio dalelių optinis parametras, naudojamas dalelių apibūdinimui ir taršos šaltinių kilmės atskyrimo analizei. Liu ir kt. atliktame tyrime buvo

nagrinėta AAE priklausomybė nuo fraktališko agregato geometrijos, monomero skersmens ir padengimo [26]. Tyrimo rezultatai parodė, kad BC dalelių agregatų fizikinės savybės daro įtaką AAE vertei. AAE vertė kinta priklausomai nuo agregatų geometrijos bei jų skersmens geometrinio vidurkio (GMD), kai agregatą sudarančių monomerų skersmuis išlieka pastovus (15 nm) (3 pav.). Šviežiai sudarytų BC agregatų AAE vertė kinta mažai GMD intervale nuo 50 nm iki 200 nm. Tačiau dalelėms įgijus kompaktiškų agregatų formą, AAE priklausomybė nuo GMD tampa labiau išreikšta: AAE vertė kinta nuo ~1,1 (GMD = 50 nm) iki ~0,8 (GMD = 200 nm). Stipresnė AAE priklausomybė nuo dalelių GMD pastebima padengtoms dalelėms: nuo ~1,4 iki 0,7 (GMD kintant nuo 50 nm iki 200 nm, atitinkamai). Šviežiai sudarytų dalelių vidutinė AAE vertė yra apie 1,05, o dėl senėjimo procesų didėjant dalelės dydžiui, AAE vertė sumažėja iki 0,90 [11].

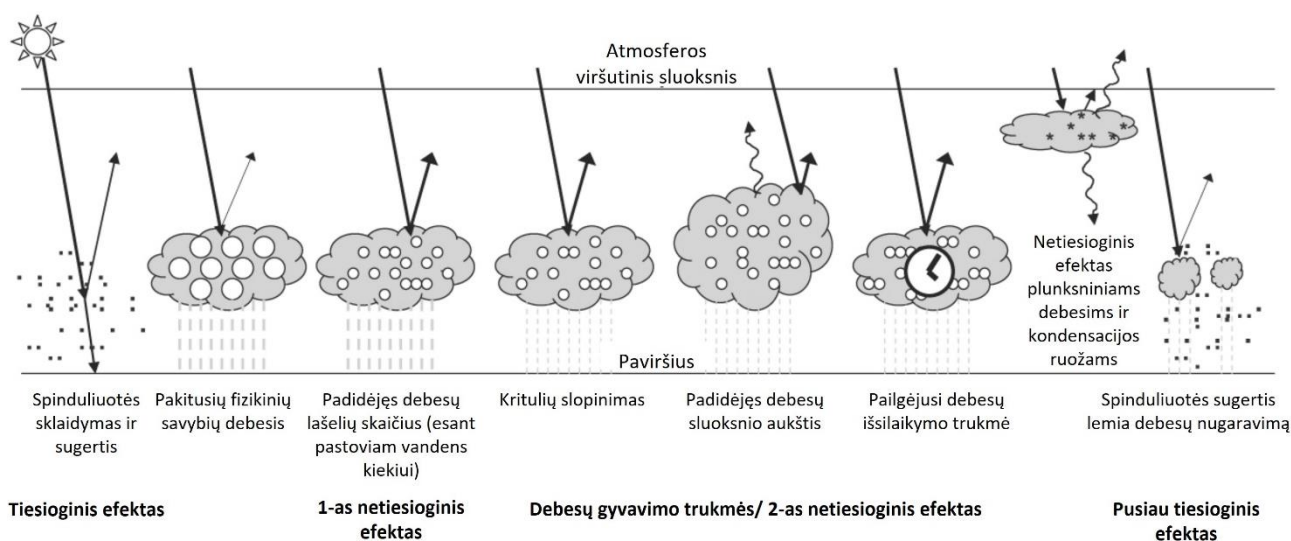


3 pav. Šviežiai (angl., *fresh*) susiformavusių, kompaktiškų ir padengtų BC dalelių agregatų AAE verčių priklausomybė nuo dalelių skersmens geometrinio vidurkio (GMD) [26]

Kitame tyrime, atliktame Romshoo ir kt., dalelių morfologijos įtaka AAE vertei buvo patvirtinta [11]. Aptariamame tyrime taip pat buvo nustatyta, kad sugerties skerspjūvis (MAC) – parametras, aprašantis aerolio dalelių šviesos sugertį, priklauso nuo fraktališko agregato skersmens ir padengimo organiniu aerolio komponentu. Atsižvelgiant į šių tyrimų rezultatus, galima teigti, kad atmosferinio senėjimo procesus patyrusios aerolio dalelės pasižymi optinėmis savybėmis, kurios priklauso nuo agregato geometrijos, skersmens bei padengimo, tačiau agregatų forma yra didžiausią įtaką AAE vertei turintis veiksnys.

1.4 Juodosios anglies poveikis aplinkai

Juodosios anglies poveikis aplinkai gali būti įvairus, apimantis įvairias sritis. Aerosolio dalelės veikia kaip debesų kondensacijos branduoliai [31]. Vandens lašelyje esanti BC gali veikti lietaus lašelių dydį ir albedo (t.y. savybė apibūdinanti paviršiaus atspindimą krintančios šviesos ar spinduliuotės dalį), nulemiant debesies optines savybes ir gyvavimo trukmę, t.y. kritulių kiekį (4 pav.). Aerosolio dalelių išmetimai į aplinkos orą padidina potencialių kondensacijos branduolių skaičių, ant kurių gali kondensuotis vandens garai, todėl didėja ir debesų formuojančių lašelių skaičius [32]. Šie „dirbtiniai“ suformuoti mažesni debesų lašeliai sukuria ryškesnius, labiau saulės šviesą atspindinčius debesis, vadinasi, jų albedo padidėja. Dalį saulės šviesos atspindėjus ir tokiu būdu sulaikius nuo patekimo žemiau debesų sluoksnio, Žemės paviršius vėsta. Tai vadinama netiesioginiu debesų albedo efektu [32]. Susidarant mažesniems debesies lašeliams, jiems reikia daugiau laiko, kad suformuotų pakankamai didelių lietaus lašus ir kritulių metu būtų pašalinti iš atmosferos. Vadinasi, debesų gyvavimo trukmė ilgėja. Kadangi BC turinčios dalelės netirpsta vandenyje, su krituliais jos iš atmosferos pasišalinti gali tik lašeliams užaugus iki tam tikro dydžio. Dėl pakankamai ilgo šių dalelių išsilaikymo atmosferoje, jos gali būti perneštos į aukštesnius atmosferos sluoksnius, kuriuose būtų nenatūraliai suformuoti debesis. Ilgalaikis globalus juodosios anglies ir debesų sąveikos poveikis dar nėra tiksliai ištirtas dėl plačios jų sąveikos procesų įvairovės.



4 pav. Aerosolio dalelių poveikis debesų fizikinėms savybėms ir gyvavimo trukmei [aut.]

Atmosferoje pasklidusios dalelės sugeria šiluminę energiją, ateinančią iš Saulės arba atspindėtą nuo paviršių, ir ją sulaiko, taip šildydamos atmosferą [26, 33]. Sulaikiusios energiją dalelės sutrikdo šiluminę atmosferos pusiausvyrą, nes Žemės paviršius gauna mažesnę dalį šios energijos. Kitas neigiamas efektas pastebimas ir tokioms šviesą sugeriančioms dalelėms nusėdus ant sniego ar ledo paviršių, nes tokiu būdu sumažinamas paviršiaus albedo ir pagreitinamas tirpimas [34, 35]. Tirpstant

sniegui ir ledui, vis mažesnė dalis iš Saulės gaunamos energijos yra atspindima nuo jų paviršių, o tai daro įtakos šiluminei pusiausvyrai.

Aptariant BC aerolio dalelių poveikį aplinkai, yra svarbu paminėti jų sorbcines savybes. Dėl porėtos BC dalelių struktūros ir paviršiaus absorbcijos, patvarūs organiniai teršalai (angl., *persistent organic pollutants (POP)*) gali būti absorbuoti BC dalelių paviršiuje bei porose. Nusėdusios ar ant žemės paviršiaus likusios BC dalelės gali patekti į paviršinius vandenis per kritulių nuotėkį ar sedimentaciją. BC dalelės absorbuoja ksenobiotinius (t.y. žmogaus sukurtus, anksčiau gamtoje neegzistavusius junginius) ir natūraliai susidarančius organinius teršalus tiek susidarymo metu, tiek transporto dirvožemyje ir vandenyje metu, tokiu būdu lemiančios jų tolimesnį transportą [6]. Naudojant nepastovios būsenos masės balanso modelį, modifikuotą įtraukiant BC, buvo nustatyta, kad BC dalelės turi didesnę įtaką polibromintų difenilo eterių (PBDE) ciklui, pasiskirstymui, bendram kiekiui ir biologiniam prieinamumui nei vandens biota Baltijos jūroje [6, 36].

1.5 Juodosios anglies poveikis sveikatai

Dėl sparčiai augančių miestų, vis didesnė visuomenės dalis patiria padidėjusios smulkių aerolio dalelių, kurių skersmuo mažesnis už $2,5\ \mu\text{m}$ ($\text{PM}_{2.5}$), koncentracijos poveikį, nes pagrindiniai $\text{PM}_{2.5}$ šaltiniai yra kelių eismas, energijos gamyba, naudojimas gyvenamuosiuose ir komerciniuose pastatuose, pramonė, biomasės deginimas [15]. Pasaulio sveikatos organizacijos pranešama, kad miestuose ir kaimo vietovėse 2016 m. buvo užregistruota 4,2 mln. priešlaikinių mirčių dėl aplinkos oro taršos [37]. Įrodymai apie ore esančių aerolio dalelių, vieno pagrindinių aplinkos oro teršalų, poveikį visuomenės sveikatai nuosekliai rodo neigiamus efektus esant nuolatiniam poveikiui, kurį šiuo metu patiria tiek išsivysčiusių, tiek besivystančių šalių miestų gyventojai [38, 39]. Galimas poveikis sveikatai gali būti įvairus, tačiau dažniausiai vyrauja kvėpavimo, širdies bei kraujagyslių sistemos ligos. Pastebimas didesnis vaikų ir vyresnio amžiaus žmonių jautrumas taršai.

Vertinant aerolio dalelių pavojų sveikatai labai svarbūs veiksniai yra aerodinaminis skersmuo (D_a) ir skaitinė koncentracija. Nuo šių parametrų priklauso, kaip giliai ir koks dalelių kiekis gali patekti į organizmą per kvėpavimo takus. Smulkios dalelės ($\text{PM}_{2.5}$) ir ypač smulkios dalelės, kurių skersmuo iki $1\ \mu\text{m}$ (PM_1), gali prasiskverbti giliau į plaučius ir pasiekti alveolių sritį, per kurią patektų į kraujotakos sistemą bei organus – kepenis, širdį, smegenis [40]. Bove ir kt. atliktame tyrime buvo nustatyta, kad juodosios anglies sudėtyje turinčios aerolio dalelės buvo aptiktos placentos audinyje, vaisiaus pusėje [41]. Tai reiškia, kad juodosios anglies aerolio dalelės yra itin pavojingos žmogui, nes dėl itin mažo skersmens (iki $200\ \text{nm}$), gali patekti į vidaus organus bei pasiekti besivystantį vaisių per nėščiosios placentą.

Lelieveld ir kt. tyrime pranešama, kad anglies turinčios $PM_{2.5}$ dalelės yra 5 kartus toksiškesnės nei neorganinės kilmės $PM_{2.5}$, kurias sudaro nitratai, sulfatai ir amoniakas [15]. Dėl aerozolio juodosios anglies susidarymo sąlygų degant, šių dalelių paviršiaus plotas labai didelis ir porėtas, bei pasižymi stipriomis anglies absorbcinėmis savybėmis. Organinėms medžiagoms degant nepilno degimo sąlygomis, susidaro didelė įvairovė toksiškų pašalinių degimo produktų, kurie gali iširti ar nusėsti juodosios anglies aerozolio dalelės paviršiuje, pvz.: PAH. Ant aerozolio BC dalelių absorbuoti junginiai gali absorbuotis į kraują per alveolių epitelį. Net ir nedidelė procentinė masės dalis ant aerozolio dalelės absorbuotų medžiagų gali kelti rimtų sveikatos problemų. Sunkieji metalai, nusėdę ant aerozolio dalelės gali sukelti rimtų sveikatos problemų, esant ūmiam ar pakartotiniam poveikiui, pvz.: plaučių uždegimą, DNR pažaidas, oksidacinį stresą [40]. Pačios BC aerozolio dalelės taip pat gali turėti įtakos sveikatai. Dėl hidrofobinių savybių BC aerozolio dalelės netirpios vandeninėje terpėje, todėl jų pašalinimas iš organizmo gali užtrukti nuo savaičių iki metų [6, 42]. Taigi juodosios anglies sukiamas pavojus sveikatai atsiranda ne tik dėl pačios BC savybių, tačiau ir dėl to, kad BC aerozolio dalelės veikia kaip kitų toksiškų elementų ir junginių nešėjai.

1.6 Oro kokybės standartai

Pasaulio Sveikatos Organizacijos (PSO) nustatytos oro kokybės gairės yra skirtos naudoti šalims visame pasaulyje, skatinant imtis veiksmų apsaugoti visuomenės sveikatą. Oro kokybės standartų nustatymas siekiant apsaugoti piliečių sveikatą yra svarbi nacionalinės rizikos valdymo ir aplinkos politikos dalis kiekvienoje šalyje. Nacionaliniai oro kokybės standartai skirtingose pasaulio šalyse gali skirtis priklausomai nuo požiūrio į riziką sveikatai, technologinio pagrįstumo, ekonominių ir įvairių politinių bei socialinių veiksnių, kurie priklauso nuo visuomenės išsivystymo lygio ir nacionalinių oro kokybės valdymo gebėjimų. Dėl skirtingo galimo poveikio sveikatai, taikomos skirtingos teršalų ribinės koncentracijos. Nuo 2005 m. galiojusios PSO nustatytos oro kokybės gairės 2021 m. rudenį buvo patikslintos ir atnaujintos. Aerozolio dalelių koncentracijai galiojusios gairės buvo sugriežtintos ir sumažintos 10÷50% (1 lentelė) [39, 43]. Šiuo metu galiojančios PSO nustatytos gairės apibrėžia $PM_{2.5}$ ribinę vidutinę metinę koncentraciją ($5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) bei ribinę vidutinę paros koncentraciją ($15 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Stambioms aerozolio dalelėms, kurių skersmuo mažesnis už $10 \mu\text{m}$ (PM_{10}), yra nustatyta ribinė vidutinė metinė koncentracija ($15 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ir ribinė vidutinė paros koncentracija ($45 \mu\text{g}/\text{m}^3$) [43].

1 lentelė. Oro kokybės standartai aerozolio dalelių (PM_{2.5} ir PM₁₀) koncentracijai rekomenduojami Pasaulio Sveikatos Organizacijos ir galiojantys Europos Sąjungoje (µg/m³) [39, 43, 44].

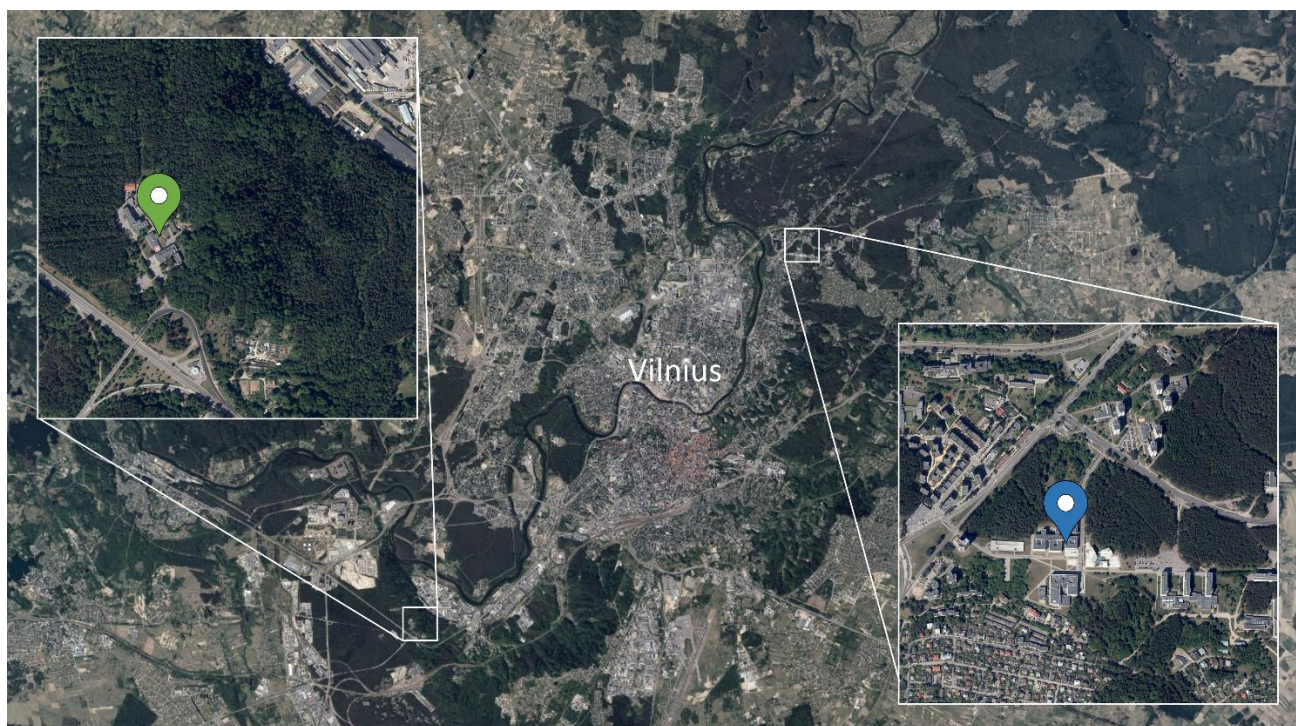
Aplinkos oro teršalas		PSO (iki 2021 m.)	PSO (nuo 2021 m.)	Europos Sąjunga
PM _{2.5}	Ribinė vidutinė 24 val. koncentracija	25	15	–
	Ribinė vidutinė metų koncentracija	10	5	20
PM ₁₀	Ribinė vidutinė 24 val. koncentracija	50	45	50
	Ribinė vidutinė metų koncentracija	20	15	40

Europos Sąjunga (ES) taip pat parengė teisės aktų rinkinį, kuriuo yra nustatyti daugelio ore esančių teršalų standartai ir ribinės koncentracijos [44]. Šiuo dokumentu yra nustatyti oro kokybės standartai, kurių turi būti laikomasi visose ES šalyse, nebent nacionalinės oro kokybės gairės apibrėžia dar griežtesnius oro kokybės standartus. Smulkioms aerozolio dalelėms, PM_{2.5}, nustatyta ribinė vidutinė 20 µg/m³ metų koncentracija. Stambioms aerozolio dalelėms, PM₁₀, yra nustatyta ribinė vidutinė metinė koncentracija 40 µg/m³ ir ribinė vidutinė 50 µg/m³ paros koncentracija, kuri negali būti viršyta 35 kartus per metus [44]. Svarbu paminėti tai, kad šiuo metu Europos Sąjungoje, aplinkos oro kokybės standartai neapibrėžia aerozolio dalelių cheminės sudėties, todėl skirtinguose regionuose aerozolio dalelių poveikis atmosferos šiluminei pusiausvyrai gali pasireikšti skirtingai dėl skirtingos šių dalelių sudėties.

2 Metodinė dalis

2.1 Matavimų vietovė

Aerolio BC ekvivalentinės masės koncentracijos matavimai buvo atlikti 2014 m. spalio 10 – 31 d., 2017 m. gegužės 4 d. – birželio 29 d., 2020 m. spalio 8 d. – lapkričio 20 d., 2021 m. spalio – lapkričio mėn. miesto foninėje aplinkoje esančiose stotyse, Vilniuje. 2014 ir 2017 m. kampanijų metu matavimo stotis buvo 12 km į pietvakarius nuo miesto centro. Matavimai atlikti Fizinių mokslų ir technologijų centro pastato viršutiniame aukšte, apie 20 m virš žemės lygio, nutolusio 0,24 km nuo artimiausio greitkelio ir 0,6 km nuo mažo intensyvumo eismo kelio, nuo kurių matavimų vietą skiria miško zonos (5 pav., žalia).



5 pav. Matavimų vietovės Vilniaus mieste (2014 ir 2017 m. – žalia, 2020 m. – mėlyna)

2020 metų kampanijos metu matavimai buvo atlikti 6 – 7 km į šiaurės rytus nuo Vilniaus miesto centro, Fizinių mokslų ir technologijų centro antrame pastato aukšte, apie 6 m virš žemės lygio. Matavimų vietovė yra ekranuojama miško zonos nuo intensyvaus transporto srauto gatvės už 0,4 km ir mažiau intensyvaus eismo gatvės už 0,3 km (5 pav., mėlyna). Abi matavimų vietovės atspindi miesto foninį oro užterštumo lygį.

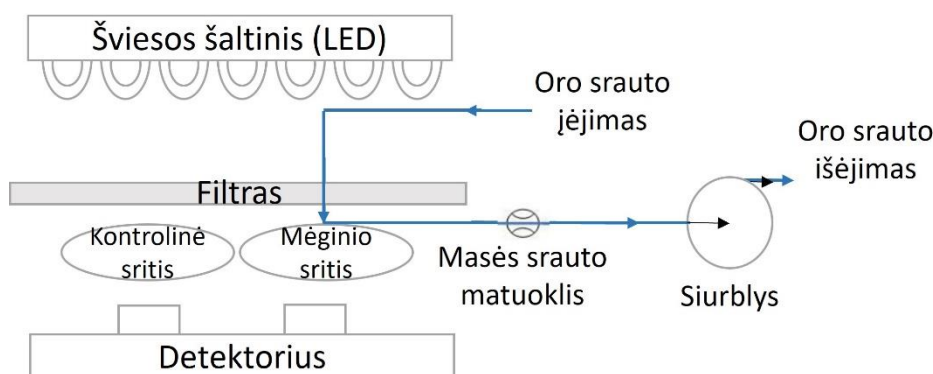
2.2 Aetalometro veikimo principas

BC masės koncentracija ir optiniai parametrai buvo apskaičiuoti naudojant 7 bangos ilgių (370, 470, 520, 590, 660, 880 ir 950 nm) Aetalometrą (Magee Scientific, AE31). Aetalometro veikimo

principas – optinės sugerties augimas didėjant aerolio dalelių, kurių sudėtyje yra BC, koncentracijai ant filtro. Aetalometras matuoja intensyvumus šviesos, perėjusios per filtrą, ant kurio nepertraukiamai renkamas mėginys, ir per kontrolinę sritį (šioje srityje mėginys nėra renkamas). Pirmoje filtro srityje vyksta mėginio nusodinimas, dėl nusodinamų dalelių šviesos sugerties intensyvumas mažėja, o antroji filtro sritis yra kontrolinė ir laikoma, kad per ją praėjusios šviesos intensyvumas nekinta laike. Todėl šviesos intensyvumų skirtumas šiose dviejose srityse yra proporcingas BC masės koncentracijai. Jei dėl kokių nors priežasčių šviesos šaltinio intensyvumas būtų sumažintas du kartus, tai nors per mėginį praėjusios šviesos ir per kontrolinę sritį praėjusios šviesos intensyvumai sumažėtų perpus, jų santykis turėtų likti nepakitęs.

Filtro plotas gali lemti mėginio sukongravimą: didesniame plote mėginys labiau išsklaidomas, mažesniame – sukongruojamas. Šio tyrimo metu mėginys renkamas 0,5 cm² filtro plote. Matavimo intervalo trukmė 5 min, oro siurbimo greitis 4,9 L/min. Mėginio rinkimo metu filtro juosta nejuda. Juosta automatiškai pasukama tik tada, kai filtro srityje nusodinama tiek aerolio dalelių, kad pasiekama didžiausia leidžiama šviesos slopinimo vertė, nustatyta gamintojo (nuo 75 ties 370 nm iki 125 ties 950 nm). Pasiekus didžiausią slopinimo vertę, programa laikinai sustabdoma, kad pastumtų filtro juostą, ir automatiškai iš naujo inicijuojama, kai tik atsiranda nauja vieta mėginio rinkimui. Siurbimo greitis yra kontroliuojamas programine įranga, siekiant stabilizuoti mėginio srautą iki norimo. Masės srauto matuoklis sumontuotas už filtro paviršiaus ir siurblio įjungimo angos, ties kuria slėgis paprastai būna ne didesnis už -0,2 atm, esant didžiausiam srautui. Masės srauto matuoklis už filtro naudojamas įvertinti slėgio sumažėjimui.

Šviesos šaltinį sudaro 7 skirtingų bangos ilgių LED šviestukai. Šviesa sklinda per ant filtro sritį, kurioje nusėdusios aerolio dalelės. Filtras palaikomas atramos, per kurią traukiamas oro srautas. Šviesa, prasiskverbianti pro aerolio daleles ant filtro, pereina į optinį detektorių, esantį tiesiai po filtro atramine konstrukcija. Didėjant juodosios anglies kiekiui filtro dėmėje, optinio detektoriaus aptiktos šviesos kiekis mažės. Optiniai signalai paverčiami skaitmeniniais duomenimis ir registruojami į vidinę prietaiso atmintį.



6 pav. Aetalometro schema [aut.]

2.3 Juodosios anglies masės koncentracijos apskaičiavimas

Aplinkos oro mėginį traukiant per filtrą, dėl ant filtro nusėdusios juodosios anglies šviesos sugerties, detektoriumi yra fiksuojama šviesos sugertis, kuri tiesiogiai proporcingas BC kiekiui. Šviesai praėjus per švarų filtrą, fiksuojamas I_0 šviesos intensyvumas, o šviesos, praėjusios per mėginį, intensyvumas žymimas I . Vertinamas šviesos slopinimo parametras (angl., *attenuation*, (ATN)) aprašomas lygtimi:

$$ATN = 100 \cdot \ln(I_0/I). \quad (2)$$

Šioje lygtyje daugiklis 100 įvedamas dėl skaičiavimo patogumo, kadangi be šio dydžio rezultatas būtų aiškinamas kaip optinis tankis. Kuo didesnė ATN vertė, tuo mažesnis praeinančios per mėginį šviesos intensyvumas. Šviesos intensyvumo silpimą ATN parodo I_0 ir I santykio logaritmas, todėl ATN yra proporcingas juodosios anglies masės koncentracijai. Tolesniuose skaičiavimuose taikoma ATN priklausomybė nuo bangos ilgio λ , nes juodoji anglis pasižymi mažėjančia šviesos sugertimi didėjant bangos ilgiui. Juodosios anglies ekvivalentinės masės koncentracijos ir optinio silpimo sąryšį galima aprašyti lygtimi:

$$ATN(\lambda) = \sigma_{abs}(1/\lambda) \cdot BC, \quad (3)$$

čia $\sigma_{abs}(1/\lambda)$ žymi optinės sugerties skerspjūvį, dar vadinamą būdinguoju silpimu, o BC žymi juodosios anglies koncentraciją, kurios optinė sugertis regimojoje srityje yra atvirkščiai proporcinga bangos ilgiui.

Kitas svarbus dydis yra sugerties koeficientas, žymimas b_{abs} . Šis koeficientas įvedamas ore esančių aerolio dalelių optinę sugertį apibrėžiant Lamberto – Bero dėsnio:

$$I = I_0 e^{(-b_{abs}cx)}, \quad (4)$$

čia I_0 – sklindančios šviesos intensyvumas, I – per mėginį, kurio storis x praėjusios šviesos intensyvumas, b_{abs} – sugerties koeficientas, o c – sugeriančios medžiagos koncentracija. Siekiant ištaisyti matavimų metu atsirandančias sisteminės klaidas, buvo pritaikyta Weingartner pataisa [23]. Taikant šį metodą atsižvelgiama į efektus, atsirandančius dėl didesnės ant filtro nusėdusių dalelių koncentracijos (daugkartinę sklaidą ir optinio kelio sumažėjimą, dar vadinamu šešėlio efektu) bei galimybę ištaisyti sisteminės klaidas, atsirandančias filtro keitimo metu. Detalus metodo aprašymas pateiktas straipsnyje [23], kuriame įvedami pataisos faktoriai C ir $R(ATN)$:

$$b_{ATN} = \frac{A \cdot \Delta ATN}{Q \cdot \Delta t}, \quad (5)$$

$$b_{abs} = \frac{b(ATN)}{C \cdot R(ATN)}, \quad (6)$$

čia A – filtro plotas, ant kurio renkamas mėginys, Q – oro siurbimo greitis, ΔATN – optinio silpimo pokytis per laiką Δt , b_{abs} – sugerties koeficientas, $b(ATN)$ – ATN koeficientas, C – kalibracijos faktorius, aprašantis daugkartinę sklaidą filtro pluošte, lemiančią šviesos kelio padidėjimą, $R(ATN)$ –

įvertina šešėlio efektą, dėl ant filtro nusėdusių dalelių. $R(ATN = 0) = 1$, kai filtras yra neužpildytas (švarus). Palaipsniui didėjant silpimui, dėl didesnės ant filtro nusodintų dalelių koncentracijos sugeriamas didesnis išsklaidytos šviesos kiekis, o tai lemia optinio kelio sumažėjimą ($R < 1$). Dėl šio proceso įprastai yra užfiksuojami mažesnės šviesos silpimo vertės esant dideliame filtro užpildymui dalelėmis. Norint įvertinti b_{abs} , reikia žinoti C ir $R(ATN)$ vertes. Šio tyrimo metu buvo naudojama empiriškai nustatyta C vertė lygi 2,14 [21], o $R(ATN)$, priklausantis nuo bangos ilgio, buvo apskaičiuotas naudojant formulę [23]:

$$R(ATN) = \left(\frac{1}{f} - 1\right) \cdot \frac{\ln(ATN) - \ln(0,1)}{\ln(0,5) - \ln(0,1)} + 1. \quad (7)$$

Šioje formulėje $R(ATN)$ tiesiškai priklauso nuo $\ln(ATN)$, o dydis f yra parenkamas konkrečiam bangos ilgiui ir sezonui [21]. Juodosios anglies masės koncentracija apskaičiuojama taikant formulę:

$$BC = \frac{b_{abs}(\lambda)}{MAC(\lambda)}. \quad (8)$$

Šioje formulėje naudojamo masės absorbcijos skerspjūvio (MAC) faktoriaus vertės yra nustatytos empiriškai tam tikram bangos ilgiui. Kadangi juodajai angliai būdinga sugertis vyksta ties 880 nm bangos ilgiu, masės sugerties skerspjūvis MAC vertė naudojama skaičiavimuose lygi $11,8 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [45].

2.4 Erdviniai juodosios anglies masės koncentracijos matavimai

Mobiliųjų matavimų metu BC ekvivalentinės masės koncentracija ir optiniai parametrai buvo apskaičiuoti naudojant 5 bangos ilgių (375, 470, 528, 625, 880 nm) mikro – Aetalometrą (AethLabs, MA200). Prietaisas pateikia BC masės koncentraciją įvertinant tai, kad šviesos silpimas proporcingas ant filtro nusėdusios BC masės koncentracijai. Prietaiso veikimo principas aprašytas 2.2 skyrelyje. Gamintojo nurodytas matavimo jautrumas 1 ng/m^3 . Matavimo intervalo trukmė 1 min, oro siurbimo greitis 100 mL/min.

Mobilieji BC ekvivalentinės masės koncentracijos matavimai Vilniaus mieste buvo atlikti keliaujant pėsčiųjų ir dviračių takais pasirinktose aplinkose: Vingio parke, Žvėryne, Senamiestyje, Naujamiestyje, Neries krantinėje, Ateities g. – Laisvės pr., Pilaitėje, Šnipiškėse, Šeškinėje.

2.5 Juodosios anglies šaltinių kilmės atskyrimas

Taršos šaltinių kilmės atskyrimas (angl., *source apportionment*) yra pagrįstas skirtinga bangos ilgių sugertimi, kurią apibrėžia sugerties Angstromo eksponentė (AAE). Sugerties koeficientą b_{abs} ir sugerties Angstromo eksponentę sieja sąryšis:

$$b_{abs}(\lambda) = b_0 \lambda^{-AAE}, \quad (9)$$

čia λ – šviesos bangos ilgis, b_0 – nuo bangos ilgio nepriklausanti konstanta. BC šaltinių kilmės atskyrimui buvo pasirinktas „Aetalometro modelis“ [22], kuris naudojant Aetalometru išmatuotą

šviesos silpimą ir AAE vertes, taršos šaltinius gali atskirti į du: iškastinio kuro deginimą ir biomasės deginimą. Mokslinėje literatūroje būdingomis AAE vertėmis biokuro deginimui (AAE_{wb}) laikomos vertės nuo 1,68 iki 2,20, o iškastinio kuro deginimui (AAE_{tr}) nuo 0,90 iki 1,10. Šio tyrimo metu buvo pasirinktos naudoti 1,68, 1,8, 1,9, 2,0, 2,1, 2,2 (AAE_{wb}) ir 0,9, 1,0, 1,1 (AAE_{tr}) vertės, kurios buvo naudojamos arba nustatytos kitų autorių tyrimuose [22, 45, 46]. BC taršos šaltinių atskyrimui buvo taikoma formulė [45]:

$$b_{abs,tr} = \frac{b_{abs}(\lambda_1) - b_{abs}(\lambda_2) \cdot \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^{-AAE_{wb}}}{\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^{-AAE_{tr}} - \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^{-AAE_{wb}}} \quad (10)$$

$$b_{abs,wb} = \frac{b_{abs}(\lambda_1) - b_{abs}(\lambda_2) \cdot \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^{-AAE_{tr}}}{\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^{-AAE_{wb}} - \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)^{-AAE_{tr}}} \quad (11)$$

$$b_{abs,bendras} = b_{abs,tr} + b_{abs,wb}, \quad (12)$$

čia λ_1 – 470 nm, o λ_2 – 880 nm, $b_{abs}(\lambda_1)$ – sugerties koeficientas ties 470 nm bangos ilgiu, $b_{abs}(\lambda_2)$ – sugerties koeficientas ties 880 nm, $b_{abs,tr}$ ir $b_{abs,wb}$ – iškastinio kuro ir biomasės degimo metu susidaranti BC sugerties koeficientai, atitinkamai.

Azoto oksidų koncentracija buvo naudojama kaip žymuo koreliacijoms su BC_{tr} masės koncentracija, atliekant šaltinių kilmės atskyrimo analizės įvertinimą ankstesniuose tyrimuose [45, 47, 48]. Atsižvelgiant į tai, kad Vilniaus mieste nėra kitų didelių NO_2 teršalų šaltinių (pvz. iškastinio kuro gamykla) išskyrus transportą, NO_2 galime naudoti kaip transporto išmetimų į aplinkos orą žymenį. Taip pat transporto išmetimams kaip žymuo yra naudojamas HOA komponentas [49, 50]. Todėl šiame tyrime buvo vadovautasi anksčiau pateiktu metodu parenkant tinkamiausią AAE_{tr} vertę, pagrįstu geriausia koreliacija tarp BC_{tr} ir HOA bei BC_{tr} ir NO_2 . Tuo tarpu Favez ir kt. nustatė, kad biomasės degimo metu susidarantis OA komponentas BBOA gali būti naudojamas kaip žymuo BC šaltinių nustatymui, siekiant išsiaiškinti BC_{wb} indėlį [51]. Todėl BBOA buvo pasirinktas kaip BC_{wb} išmetimų žymuo dėl tos pačios taršos šaltinio kilmės [48, 52].

Vidutinės valandinės azoto dioksido (NO_2) koncentracijos buvo gautos iš Aplinkos Apsaugos Agentūros oro kokybės tyrimų stočių.

2.6 Submikroninių aerozolio dalelių cheminės sudėties matavimai

Submikroninių aerozolio dalelių (kurių skersmuo mažesnis už $1 \mu g/m^3$) (PM_1) cheminės sudėties matavimai buvo atlikti 2014 m. spalio 10 – 31 d., 2017 m. gegužės 4 d. – birželio 29 d. ir 2020 m. spalio 8 d. – lapkričio 20 d. miesto foninėje aplinkoje esančiose stotyse, Vilniuje. Matavimams buvo naudojamas aerozolio dalelių cheminės sudėties monitorius (Aerodyne Research Inc., JAV) (angl., *Aerosol Chemical Speciation Monitor* (ACSM)) ir aerozolio dalelių masių spektrometras (AMS) (Aerodyne Research Inc., JAV). ACSM laiko skiriamoji geba yra ~30 min,

AMS – 5 min. o ACSM cheminės sudėties matavimų jautrumas (nurodytas gamintojo $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 3σ) organinėms medžiagoms yra 0,3, sulfatams – 0,04, nitratams – 0,02, amoniakui – 0,5; chloridas – 0,02.

Organinės aerolio dalies šaltinių kilmės atskyrimui buvo naudojamas teigiamos matricos faktorizavimo (PMF) metodas [53]. Šis metodas sugrupuoja kintamuosius į matricas ir yra pagrįstas daugialinijiniu algoritmu, kuris pateikia OA masės spektrų laikines eigas kaip tiesinį derinį kelių su šaltinių susijusių veiksnių. PMF sprendinių parinkimo ir statistinės analizės aprašymas detalčiau aprašomas Paglione ir kt. straipsnyje [54]. Šiuo metodu buvo gautos organinio aerolio komponentų HOA (angliavandenilinė organinio aerolio dalis, siejama su transporto išmetimais) ir BBOA (biomasės degimo metu susidarantis organinio aerolio komponentas) koncentracijos.

2.7 Eksperimentinis AAE_{tr} verčių įvertinimas

Eksperimentiniai tyrimai buvo atlikti naudojant tiesioginio įpurškimo slėginio uždegimo (CI) 1.9 TDI variklį Vilniaus Gedimino technikos universiteto Vidaus degimo variklių laboratorijoje. Pagrindiniai variklio degalų tiekimo sistemos elementai yra elektroninio valdymo bloko (ECU) valdomas ašinis–stūmoklinis skirstytuvo siurblys BOSCH VP37. Pagrindinės variklio charakteristikos pateiktos S1 lentelėje.

Variklis veikė skirtingomis apkrovomis (angl., *brake torque*) (30 Nm, 60 Nm, 90 Nm ir 120 Nm) ir imitavo važiavimą ~ 50 km/h, ~ 80 km/h, ~ 100 km/h ir ~ 110 km/h greičiu. Tyrimui naudojamas dyzelinas, kuriame nėra biodyzelino. Aetalometru buvo matuojama variklio išmetimuose į aplinkos orą esančios juodosios anglies masės koncentracija. AAE vertės įvertinimas buvo atliktas perskaičiuojant šviesos sugerties koeficientą naudojant MAC reikšmes, nurodytas Zangmeister ir kt. [55]:

$$b_{abs}(\lambda) = BC \cdot MAC(\lambda) \quad (13)$$

$$AAE = - \frac{\ln\left(\frac{b_{abs}(470 \text{ nm})}{b_{abs}(880 \text{ nm})}\right)}{\ln\left(\frac{470}{880}\right)} \quad (14)$$

AAE apskaičiavimui buvo naudojama 470 nm ir 880 nm bangos ilgių pora, kaip ir BC taršos šaltinių kilmės atskyrimo analizėje (2.5 skyrius).

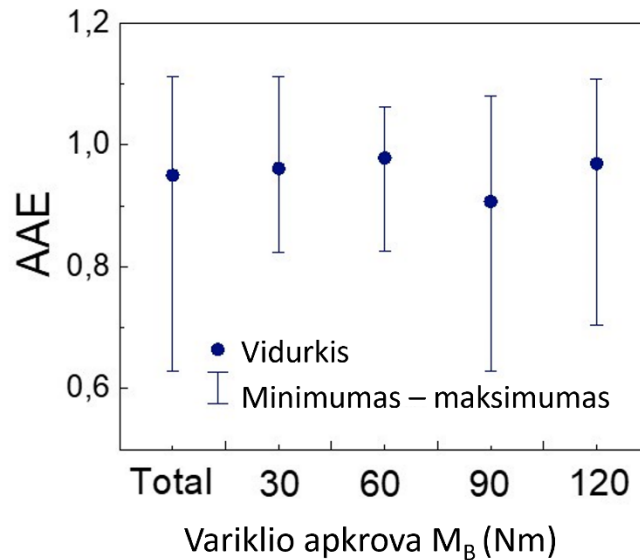
3 Rezultatai ir jų aptarimas

3.1 Tinkamiausios AAE_{wb} ir AAE_{tr} verčių kombinacijos pasirinkimas

Norint parinkti tinkamiausią sugerties Angstromo eksponentių verčių kombinaciją, buvo atlikta statistinė analizė. Ankstesnių tyrimų metu buvo nustatyta, kad transporto išmetimų ir biomasės deginimo metu susidarančios BC sugerties Angstromo eksponentės vertės gali kisti atitinkamai 0,9 – 1,1 ir 1,68 – 2,2 diapazone [22, 45, 46]. AAE_{tr} ir AAE_{wb} verčių kombinacijos buvo parinktos remiantis keliais kriterijais. Pirma, BC_{tr} turėtų rodyti stiprią koreliaciją su NO_2 ir HOA. Antra, BC_{wb} turėtų parodyti gerą koreliaciją su BBOA. Remiantis šiais kriterijais, šiame tyrime nustatytas tinkamiausias AAE_{tr} ir AAE_{wb} verčių derinys buvo 0,9 ir 2,2, atitinkamai. Pasirenkant šį derinį argumentai buvo gera BC_{wb} koreliacija su BBOA ($r = 0,63$ (2014), $r = 0,69$ (2017) ir $r = 0,69$ (2020)) ir stipri BC_{tr} koreliacija su NO_2 ($r = 0,74$ (2014), $r = 0,61$ (2017) ir $r = 0,79$ (2020)). Be to, HOA ir BC_{tr} laikinės eigos taip pat parodė gerą koreliaciją ($r = 0,69$, $r = 0,70$, $r = 0,76$, atitinkamai 2014, 2017, 2020 m.), kuri patvirtina AAE_{tr} vertės 0,9 pasirinkimą. Lentelės su visomis NO_2 , HOA ir BBOA koreliacijų su BC_{tr} ir BC_{wb} , apskaičiuotomis su skirtingomis AAE_{tr} ir AAE_{wb} vertėmis pateikiamos priede (S2–S4 lentelės, 2014, 2017, 2020 m., atitinkamai).

3.2 *In situ* ir eksperimentiniu būdu apskaičiuotų AAE_{tr} verčių palyginimas

Ankstesniuose tyrimuose buvo nustatyta, kad degalų sudėtis gali daryti įtaką AAE_{tr} vertėms, kurios gali svyruoti nuo 0,9 iki 1,1 [45, 56]. AAE_{tr} vertės skirtingose šalyse skiriasi dėl skirtingo regioninio kuro šaltinio, dėl kurio priklauso kuro sudėtis. Todėl šiam tyrimui buvo pasirinktas naudoti Lietuvoje parduodamas dyzelinas. Pritaikius MAC vertę, naudotą Zangmeister ir kt. [55], buvo apskaičiuotos AAE_{tr} vertės esant skirtingiems variklio apkrovos režimams (30, 60, 90 ir 120 Nm). Eksperimento rezultatų AAE_{tr} reikšmės, pateiktos 7 pav., svyravo nuo 0,70 iki 1,10, o vidurkis lygus 0,95 (standartinis nuokrypis (SD) lygus 0,14). Pastebėta, kad esant didesnei variklio apkrovai (90 ir 120 Nm), AAE_{tr} vertės kito platesniuose intervaluose (0,63 – 1,08 ir 0,70 – 1,11, atitinkamai), palyginti su AAE_{tr} vertėmis, kai variklio apkrova mažesnė: 60 Nm (0,83 – 1,06) ir 30 Nm (0,82 – 1,11). Tačiau šie svyravimai neturėjo didelės įtakos vidutinei AAE_{tr} vertei, nes vidutinės vertės svyravo nedideliu intervalu nuo 0,91 iki 0,98, veikiant skirtingoms variklio apkrovoms.



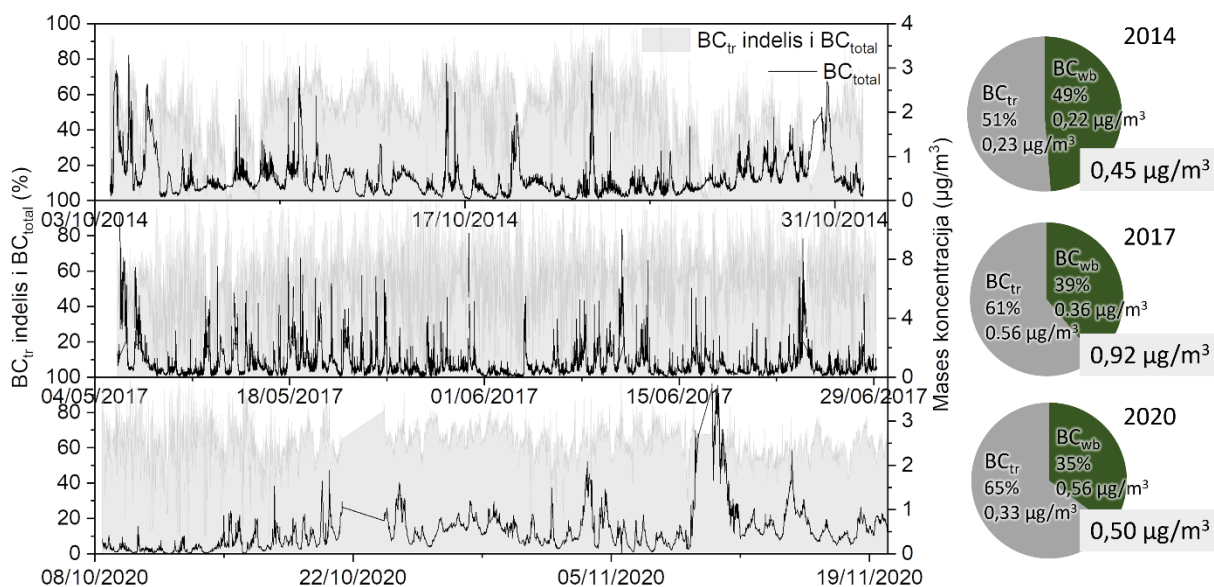
7 pav. AAE_{tr} vertės dyzelinio variklio juodosios anglies išmetimuose į aplinkos orą, esant skirtingoms variklio apkrovoms (30, 60, 90 ir 120 Nm)

Galima teigti, kad tarp statistiškai nustatytos AAE_{tr} vertės (0,90) ir eksperimentinių AAE_{tr} rezultatų (0,95) nustatytas skirtumas yra nedidelis. Ankstesnių tyrimų metu Liu ir kt. parodė, kad šviežios BC dalelės dėl mažesnio dydžio pasižymi didesnėmis AAE vertėmis, kurios sumažėja dalelėms senstant, t.y. didėjant dalelių dydžiui dėl aglomeracijos ir kitų procesų ore [26]. Tuo tarpu Ning ir kt. apskaičiavo, kad BC turinčių aerolio dalelių aerodinaminis skersmuo šviežiuose dyzelino išmetimuose į aplinkos orą yra apie $0,2 \mu\text{m}$, tačiau, po patekimo į aplinkos orą, dėl dalelių maišymosi ir aglomeracijos, jų dydis greitai padidėja [57]. Todėl labai tikėtina, kad AAE_{tr} vertė (0,9), nustatyta statistiškai iš *in situ* matavimų, tinkamai įvertina atmosferoje esančios juodosios anglies AAE, kadangi senėjimo procesų paveikta BC atmosferoje turėtų pasižymėti žemesne AAE verte nei šviežių BC dalelių. Taigi galima daryti išvadą, kad statistiškai ir eksperimentiškai nustatytos AAE_{tr} vertės rodo gerą suderinamumą, leidžiantį toliau naudoti AAE_{tr} vertę 0,90 BC šaltinių kilmės atskyrimui miesto foninėje aplinkoje Lietuvoje.

3.3 Juodosios anglies masės koncentracijos tyrimas

Pritaikius ankstesniuose skyriuose įvertintą tinkamiausią AAE_{tr} ir AAE_{wb} verčių kombinaciją, buvo įvertintos BC, BC_{tr} ir BC_{wb} laikinės eigos. BC laikinės eigos ir BC_{tr} bei BC_{wb} indėlis į bendrą BC visų trijų matavimo kampanijų metu pavaizduoti 8 paveiksle. Didžiausias BC_{wb} indėlis (49 %) į visą BC masės koncentraciją buvo nustatytas 2014 m. Tai galima paaiškinti tuo, kad matavimų kampanija vyko šaltuoju metų laiku, kai yra suaktyvėjęs gyvenamųjų namų šildymas, deginant kietąjį biokurą. Tuo tarpu per 2017 m. kampaniją, BC_{wb} indėlis į bendrą BC sumažėjo 10 %. Tokio rezultato buvo tikimasi dėl sezoniškumo skirtumų, nes šiltuoju metų laiku su gyvenamųjų namų šildymu

susijusios taršos lygis mažėja [58]. Tačiau 2020 m. šildymo sezono metu BC_{wb} sudarė tik 35 % visos BC masės koncentracijos. Šią tendenciją galima paaiškinti BC_{tr} indėlio padidėjimu ir mažėjančia tendencija naudoti biomasę gyvenamųjų namų šildymui dėl naujesnių šildymo sistemų technologijų. Stebėtais metais BC_{tr} indėlis kito nuo 51 % 2014 m., iki 61 % 2017 m. ir 65 % 2020 m. Taigi bendros BC masės koncentracijos padidėjimas nuo 2014 iki 2020 m. rodo padidėjusį taršos lygį, daugiausiai susijusį su transporto išmetamais teršalais.



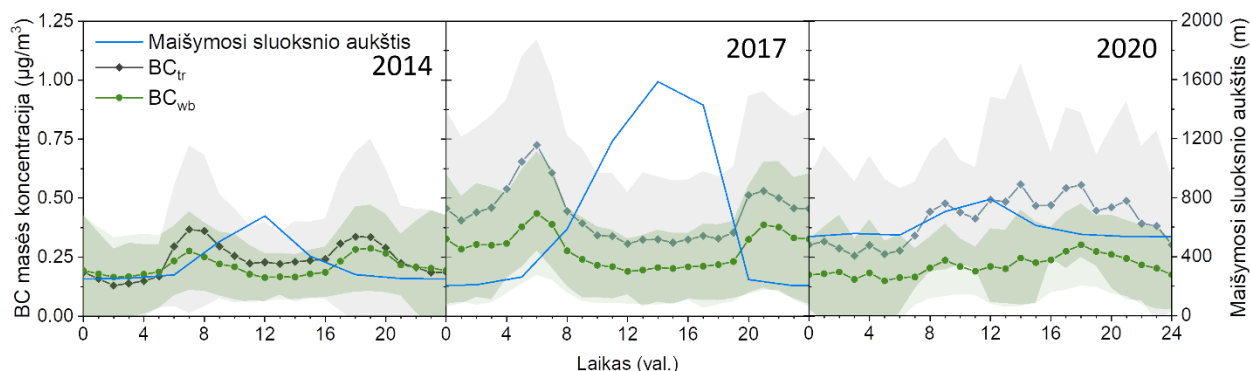
8 pav. Juodosios anglies masės koncentracijos laikinės eigos ir skritulinės diagramos su BC_{tr} ir BC_{wb} procentiniu indėliu į bendrą BC masės koncentraciją ir jų absoliučiomis reikšmėmis 2014, 2017 ir 2020 m.

Norint įvertinti juodosios anglies šaltinių kilmės atskyrimo analizės rezultatus, buvo atlikta BC_{tr} ir BC_{wb} paros eigų analizė (9 pav.). 2014 m. spalio 29 – 30 d. ir 2020 m. lapkričio 9 – 11 d. buvo neįtrauktos į analizę dėl neįprasto aerolio dalelių koncentracijos padidėjimo tam, kad būtų išvengta netikslumų siekiant įvertinti įprastos oro kokybės sąlygas. Svarbu paminėti, kad 2014 m. kampanijos metu BC_{tr} masės koncentracijos vertės dienos eigoje stipriai kinta, palyginus su BC_{wb} paros eiga. BC_{tr} vertės yra aukštesnės nei BC_{wb} rytinio ir vakarinio piko valandomis. Tam įtakos galėjo turėti aktyvesnis transporto naudojimas dienos metu ir sumažėję transporto teršalų išmetimai į aplinkos orą naktį. Paros eigoje, sudarytoje pagal 2014 m. matavimų kampanijos rezultatus, galima išskirti du pagrindinius BC_{tr} verčių padidėjimus: nuo 6 iki 9 val. ir nuo 17 iki 20 val., o tai gerai atitinka eismo piko valandas. Stiprios koreliacijos tarp BC_{tr} ir HOA ($r = 0,69$) bei BC_{tr} ir NO_2 ($r = 0,74$) rodo šaltinių kilmės atskyrimo rezultatų sutarimą. Priešingai nei BC_{tr} , BC_{wb} paros eiga parodė kitokią tendenciją: BC_{wb} masės koncentracijos ir standartinio nuokrypio vertės buvo didesnės nakties metu (23 – 5 val.) nei dieną (6 – 20 val.). Taigi, biomasės deginimo indėlis į bendrą BC masės koncentraciją buvo

didesnis vakare ir naktį, lyginant su iškastinio kuro deginimu. Tokios tendencijos priežastis – šildymo sezono metu išaugęs individualių namų, šildomų biomase, skaičius, bei sumažėjęs maišymosi aukštis nakties metu.

2017 m. matavimų kampanijos metu buvo stebimos panašios BC_{tr} ir BC_{wb} paros eigos, kaip buvo aptarta anksčiau. Tačiau rytinės ir vakarinės koncentracijos smailės, susijusios su piko valandomis, šiek tiek pasislinko dėl pakitusių maišymosi sluoksnio aukščio pokyčių šiltuoju metų laiku. Atmosferos sąlygos lėmė ankstesnę rytinį piką (apie 6 val.) ir atidėtą vakarinę masės koncentracijos padidėjimą (apie 21 val.). Tas pats paaiškinimas buvo taikomas BC_{wb} paros eigai, kuri pakito kaip ir BC_{tr} . Dienos metu BC_{tr} ir BC_{wb} masės koncentracijos lygis buvo 30 % mažesnis nei nakties metu. Koreliacija tarp BC_{tr} ir HOA buvo 0,70, BC_{tr} ir NO_2 – 0,61, o tarp BC_{wb} ir BBOA – 0,69.

2020 m kampanijos metu buvo pastebėtos šiek tiek skirtingos BC_{tr} ir BC_{wb} paros tendencijos. Per šią matavimų kampaniją BC_{tr} neparodė prieš tai stebėtos paros eigos su piko valandomis. Nors reikšmingų maišymosi sluoksnio aukščio pokyčių, palyginti su 2014 m., nepastebėta, paaiškinimas gali būti labiau susijęs su COVID–19 susijusiais apribojimais. Svarbu pabrėžti, dėl įvesto karantino mieste nebuvo pastebėta tipinių piko valandų, nes transporto judėjimas dienos bėgyje pasiskirstė tolygiau. Dėl to pasikeitė BC_{tr} dinamika dienos eigoje (9 pav.). Tačiau BC_{tr} masės koncentracijos lygis išliko didesnis nei 2014 m., o tai rodo, kad su eismu susiję BC išmetimai į aplinkos orą padidėjo. Šaltinių kilmės atskyrimo analizės patikimumą patvirtino tvirtos koreliacijos tarp BC_{tr} ir HOA ($r = 0,76$) bei BC_{tr} ir NO_2 ($r = 0,79$). Svarbu paminėti, kad BC_{wb} koncentracija 2020 m. matavimų kampanijos metu nepasižymėjo anksčiau stebėtomis paros tendencijomis, kaip 2014 ir 2017 m. BC_{wb} šiek tiek padidėjo ankstyvomis vakaro valandomis (16 – 21 val.), tikėtina, kad tai rodo gyvenamųjų namų šildymo sukeltos taršos indėlį. Koreliacija tarp BC_{wb} ir BBOA 2020 m. kampanijos metu buvo 0,69. Taigi galima daryti išvadą, kad BC šaltinių kilmės atskyrimo rezultatai turi gerą atitikimą su OA šaltinių kilmės atskyrimo rezultatais.

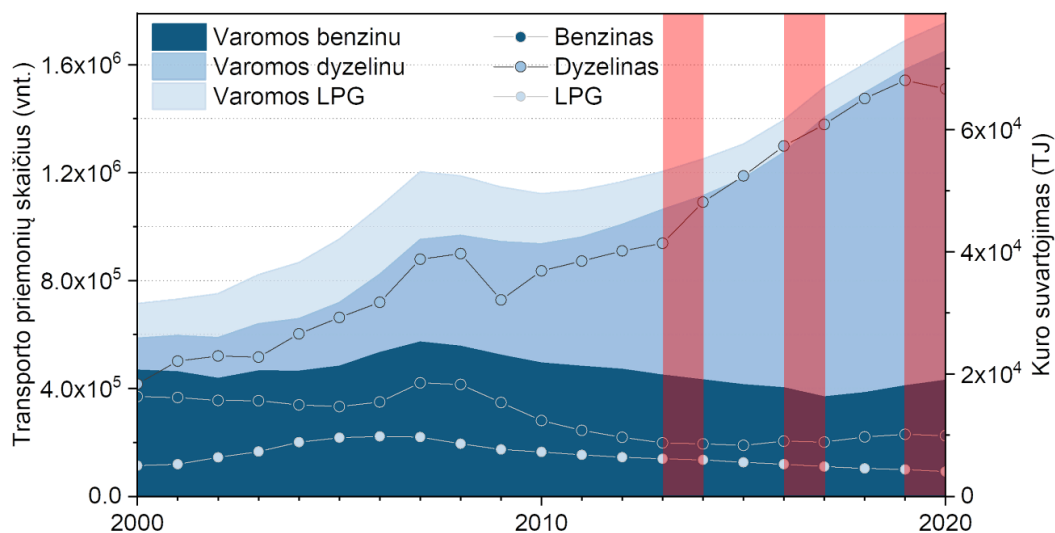


9 pav. BC_{tr} ir BC_{wb} ir maišymosi sluoksnio aukščio paros eigos 2014, 2017 ir 2020 m., Vidurkis kiekvienai matavimo kampanijai. (Maišymosi sluoksnio aukščio duomenų šaltinis: Nacionalinė vandenynų ir atmosferos administracija (NOAA), archyvuota meteorologija)

Lyginant BC šaltinių kilmės indėlio pasiskirstymą 2014 – 2020 m., pastebima aiški su transporto išmetimais į aplinkos orą susijusios BC_{tr} indėlio didėjimo tendencija. Šios išvados pabrėžia, kad transportas sukelia vietos oro kokybės blogėjimą, taip pat daro poveikį atmosferos šiluminiam balansui ir kelia susirūpinimą visuomenės sveikata. Tačiau norint paaiškinti transporto priemonių teršalų išmetamų į aplinkos orą padidėjimą, reikalinga papildoma statistinė naudojamų transporto priemonių skaičiaus analizė.

3.4 Ryšis su transporto kiekiu 2014 – 2020 m.

Siekiant ištirti BC_{tr} indėlio didėjimo priežastį, buvo atlikta transporto priemonių Lietuvoje statistinė analizė. Bendras visų įregistruotų benzinu, dyzelinu ir žemo slėgio dujomis (LPG) varomų transporto priemonių skaičius pavaizduotas 10 pav. 2014 – 2020 m. laikotarpyje padidėjus bendrajam vidaus produktui (BVP), 41,4 % padidėjo bendras transporto priemonių skaičius (2 lentelė). Tačiau tendencijos kiekvienam transporto priemonių tipui pasireiškė skirtingai. Lengvieji automobiliai (PC) – nuo 2000 m. iki šių dienų tai daugiausia degalų suvartojanti ir didžiausią transporto priemonių skaičių sudaranti kategorija. Nors dešimtojo dešimtmečio pradžioje lengvosios benzininės transporto priemonės buvo dominuojantis transporto priemonių tipas, šios kategorijos indėlis sumažėjo. Nuo 2014 iki 2017 m. benzininių PC sumažėjo 18,1 %, o nuo 2014 iki 2020 m. 7,2 %. Be to, 2014 – 2017 m. buvo pastebėtas mažesnis lengvųjų automobilių, naudojančių gamtines dujas, skaičius (sumažėjimas 18,2 %). Šis skaičius dar labiau sumažėjo lyginant 2014 su 2020 m. (–22,5 %). Per 2014 – 2020 m. tiek lengvųjų krovinių (LD), tiek sunkiųjų krovinių (HD) transporto priemonių kategorijose benzininių transporto priemonių sumažėjo atitinkamai 31,9 ir 16,3 %.



10 pav. Transporto priemonių skaičius pagal naudojamą kurą ir kuro suvartojimas 2000 – 2020 m. Lietuvoje. VĮ „Regitra“ duomenys. Raudonos juostos nurodo šiame tyrime analizuojamus metus.

Priešinga tendencija pastebėta dyzelinių transporto priemonių tipams. Dyzelinių lengvųjų automobilių skaičius išaugo 83,9 % (nuo 2014 m. iki 2020 m.). Per tą patį laikotarpį dyzelinių LD ir HD transporto priemonių skaičius išaugo atitinkamai 61,4 ir 48,7 %. Dyzelinių PC ir LD skaičius 2014 – 2017 m. didėjo sparčiau (57,1 % ir 32,6 %, atitinkamai).

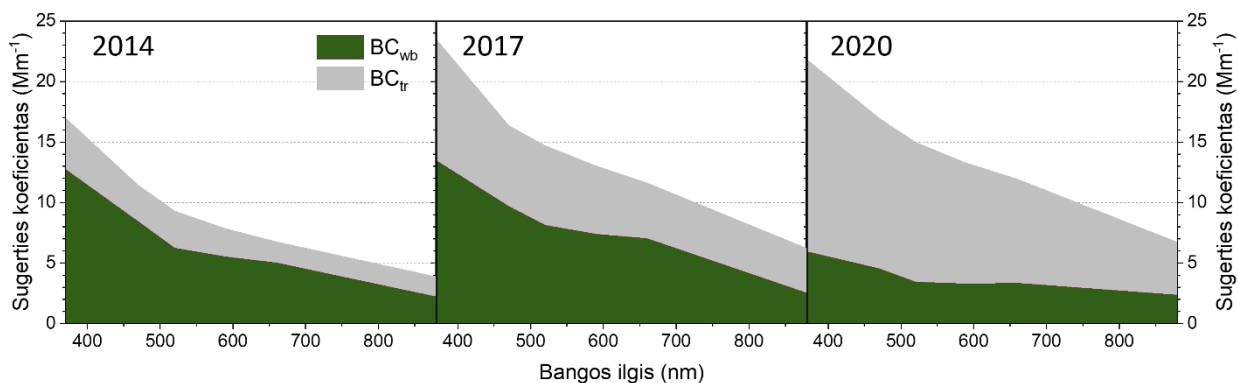
Daugelyje ankstesnių tyrimų teigiama, kad didesnė BC dalis susidaro deginant dyzeliną nei benziną [57, 59, 60]. Aukštas mirtingumas Europoje (ypač Rytų Europoje) siejamas su dideliu naudotų dyzelinių automobilių skaičiumi [61]. Didelis susirūpinimas dėl dyzelinių variklių išmetimų į aplinkos orą kancerogeniškumo buvo išreikštas PSO pranešime spaudai, kuriame teigiama, kad šių teršalų poveikis yra susijęs su padidėjusia plaučių vėžio rizika [14, 17]. Dėl didelio naudotų dyzelinių transporto priemonių importo iš Vakarų Europos šalių, Lietuvoje nedominuoja naujausios kartos mažesnių išmetimų į aplinkos orą dyzelinės transporto priemonės, o jų skaičių gerokai lenkia dideliais išmetimais į aplinkos orą pasižyminčios senesnės transporto priemonės. Šie transporto priemonių skaičiaus statistinės analizės rezultatai sutampa su atlikto tyrimo duomenimis. Taigi Lietuvoje stebima dyzelinių transporto priemonių skaičiaus didėjimo tendencija kelia didelį susirūpinimą dėl prastos oro kokybės.

2 lentelė Įvairių tipų transporto priemonių skaičiaus pokytis 2014 – 2020 m.

Kategorija	Pokytis			
	2014/17, %	2017/20, %	2014/20, %	
PC visos	22,3	15,4	41,1	
Lengvieji automobiliai (PC)	PC benzinas	-18,1	13,4	-7,2
	PC dyzelinas	57,1	17,0	83,9
	PC LPG	-18,2	-5,2	-22,5
LD visos	28,4	19,8	53,9	
Lengvosios krovininės tr. priem. (LD)	LD benzinas	-19,1	-15,8	-31,9
	LD dyzelinas	32,6	21,7	61,4
HD visos	15,8	25,9	45,8	
Sunkiasvorės tr. priem. (HD)	HD benzinas	-16,5	0,2	-16,3
	HD dyzelinas	17,3	26,8	48,7
	Autobusai (dyzelinas)	-8,7	6,1	-3,2
Dviratės tr. priem. (2- wheels)	Motociklai	27,3	44,8	84,3
Visos tr. priem.		22,1	16,8	42,6

3.5 Juodosios anglies optinės sugerties įvertinimas

Nors pastarąjį dešimtmetį Lietuvoje buvo pastebėtas žymus dyzelinių transporto priemonių padidėjimas, poveikis aplinkai nebuvo įvertintas. 11 pav. paveiksle pavaizduoti visų trijų matavimo kampanijų BC sugerties koeficientų spektrai ultravioletinių (370 nm) – infraraudonųjų spindulių (880 nm) ruože. Sugerties koeficiento spektras suteikia kokybinių žinių apie juodosios anglies, susidarančios skirtingų medžiagų degimo metu, optines savybes. Kiekviename spektre sugerties koeficientas buvo priskirtas BC_{tr} ir BC_{wb} kaip bangos ilgio funkcija. BC sugerties koeficiento reikšmės yra žymiai didesnės ties 370 ir 470 nm, nei ties 520 nm ir toliau (iki 6 kartų 2014 m., 4 kartų 2017 m. ir 3 kartus 2020 m.). BC_{wb} sugerties koeficientas svyravo nuo $13,2 \text{ Mm}^{-1}$ (ties 370 nm 2017 m.) iki $5,9 \text{ Mm}^{-1}$ (ties 370 nm 2020 m.). Šis pokytis gali būti susijęs su modernių gyvenamųjų namų šildymo technologijų taikymu.



11 pav. BC_{tr} ir BC_{wb} sugerties koeficientų spektrai 2014, 2017 ir 2020 m.

Dėl iškastinio kuro degimo sąlygų t.y. aukštesnės degimo temperatūros, susidaranti BC_{tr} pasižymi mažesniu CO/NO_x santykiu, todėl turi silpnesnę artimųjų UV spindulių sugertį. 2014, 2017 matavimų kampanijų metu BC_{tr} sugerties koeficientas pasižymėjo nedideliu verčių kitimu 370 – 880 nm bangų intervale (nuo 4,2 iki 1,7 Mm^{-1} 2014 m., 10,0 iki 3,7 Mm^{-1} 2017 m.). Taigi BC_{tr} sugertis buvo tolygiau pasiskirsčiusi 370 – 880 nm bangų ilgių intervale. Tačiau 2020 m. kampanijos metu BC_{tr} sugerties koeficientas parodė didžiausią kiekybinį pokytį 370 – 880 nm bangų intervale: nuo 15,9 iki 4,4 Mm^{-1} . Šis reikšmingas BC_{tr} sugerties padidėjimas greičiausiai turės įtakos vietiniam atmosferos šiltėjimui, kadangi padidėjusi optinė sugertis lemia didesnę šilumos pavidalu sulaikomos energijos kiekį atmosferoje.

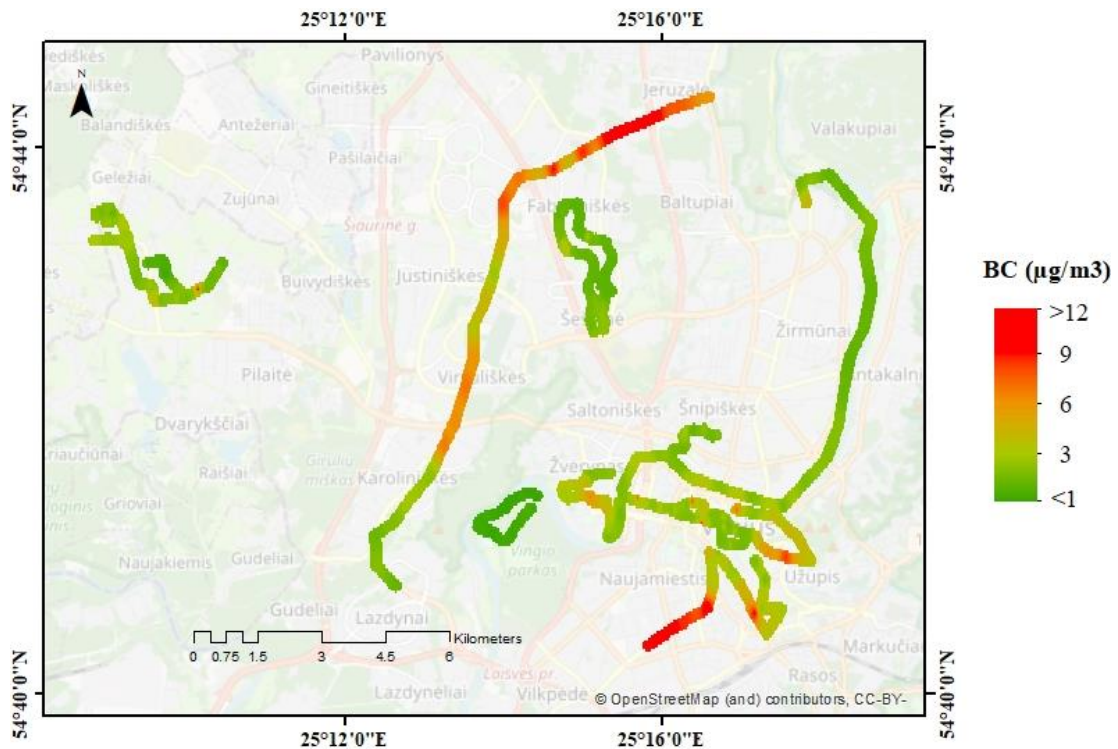
3.6 Nustatytų AAE verčių taikymas skirtingose Vilniaus miesto aplinkose

Stacionarios oro kokybės stotys, kuriose yra įrengti didelių gabaritų automatizuoti prietaisai, atspindi tik bendrą faktinių ore esančių pagrindinių teršalų (pvz.: NO_x , SO_2 , CO_2 , $PM_{2.5}$ ir PM_{10}) koncentraciją, tačiau negali pateikti reprezentatyvių erdvinių oro kokybės duomenų. Šiuo metu juodosios anglies koncentracijai ir išmetimams į aplinkos orą nėra nustatytų normatyvų, tad tokie matavimai nėra atliekami, o galimas poveikis žmonių sveikatai nėra žinomas ir kontroliuojamas. Aerosolio juodosios anglies masės koncentracija priklauso nuo taršos šaltinių, paros laiko, meteorologijos ir topografijos pokyčių. Siekiant įvertinti juodosios anglies masės koncentracijos dinamiką, patiriamą keliaujant pėsčiomis ir dviračiu skirtingose Vilniaus miesto aplinkose, ir taršos šaltinių kilmės indėlį, buvo atlikti erdviniai BC masės koncentracijos matavimai. Matavimų maršrutai buvo pasirinkti taip, kad atspindėtų skirtingas Vilniaus miesto aplinkas ir gyventojų judėjimą jose:

- keliaujant šalia intensyvaus eismo gatvių;
- keliaujant šalia mažo intensyvumo eismo gatvių;
- keliaujant gyvenamųjų daugiabučių rajone;

- keliaujant privačių gyvenamųjų namų rajone, kuriame didelė dalis namų yra senos statybos ir šildymo tikslais naudoja biokurą;
- keliaujant privačių gyvenamųjų namų rajone, kuriame didelė dalis namų yra naujos statybos ir turi naujas šildymo sistemas;
- keliaujant Senamiestyje, kuriame ribojamas transporto priemonių judėjimas ir skatinamas judėjimas pėsčiomis;
- keliaujant Naujamiestyje, naujai įrengtu dviračių taku prie intensyvaus eismo gatvės;
- keliaujant Vingio parke, kuriame automobilių judėjimas nevyksta;
- keliaujant Neries upės krantine.

Vilniaus mieste atliktų mobiliųjų BC masės koncentracijos matavimų rezultatai yra pateikti 12 paveiksle ir 3 lentelėje. Nustatyta, kad skirtingose Vilniaus miesto aplinkose vidutinė BC masės koncentracija kinta intervale nuo 0,5 iki 9,9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Žemiausia BC masės koncentracija buvo nustatyta Vingio parke (0,5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Gyvenamųjų daugiabučių rajone buvo nustatyta viena žemiausių BC masės koncentracijos verčių (1,4 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Šį rezultatą galima paaiškinti tuo, kad šioje aplinkoje yra nebūdinga naudoti biokurą šildymo tikslais, taip pat yra mažas eismo intensyvumas. Todėl nesant stiprių lokalių BC taršos šaltinių, teršalai yra pernešami iš kitų miesto aplinkų. Didžiausios BC masės koncentracijos vertės nustatytos šalia intensyvaus eismo gatvės (5,7 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) ir keliaujant naujai įrengtu dviračių taku prie intensyvaus eismo gatvės Naujamiestyje (9,9 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Šiose miesto aplinkose iškastinio kuro degimo metu susidaranti BC_{tr} sudarė 91 % ir 93 % visos BC masės koncentracijos, atitinkamai.



12 pav. Juodosios anglies masės koncentracijos pasiskirstymas Vilniaus mieste

Siekiant įvertinti BC masės koncentracijos pokytį lyginant su fonine miesto aplinka, buvo vertinamas santykis vidutinės BC masės koncentracijos tam tikroje aplinkoje su vidutine BC masės koncentracija miesto foninėje aplinkoje 2021 m. spalio – lapkričio mėn. Vidutinių BC masės koncentracijų palyginimas skirtingose Vilniaus miesto aplinkose su fonine miesto aplinka yra pateiktas 3 lentelėje. Vingio parko aplinkoje išmatuota BC masės koncentracija yra mažiausia ir 0,4 karto mažesnė už išmatuotą miesto foninėje aplinkoje. Tuo tarpu didžiausias užfiksuotas Naujamiestyje, kur BC masės koncentracija yra 8,5 karto aukštesnė nei miesto foninėje aplinkoje. Keliaujant pėsčiomis ir dviračių takais šalia mažo eismo intensyvumo gatvių, nustatyta vidutinė BC masės koncentracija lygi $2,0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (1,7 karto aukštesnė nei miesto foninėje aplinkoje), o iškastinio kuro degimo metu susidaranti BC_{tr} sudaro 57 %. Lyginant rezultatus iš senos ir naujos statybos privačių gyvenamųjų namų rajonų, buvo pastebėta 1,4 karto aukštesnė BC masės koncentracija senos statybos namų rajone ($3,2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) nei naujos statybos namų rajone ($2,3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Taršos šaltinių kilmės atskyrimo analizės rezultatai parodė, kad senos statybos gyvenamųjų namų rajone, biomasės degimo metu susidaranti BC_{wb} sudarė 51 % visos BC masės koncentracijos, t.y. 10 % daugiau nei naujos statybos privačių gyvenamųjų namų rajone (41 %). Šiuos rezultatus galima paaiškinti galimu labiau paplitusiu biomasės naudojimu šildymo tikslais senos statybos gyvenamųjų namų rajone.

3 lentelė. Vidutinė BC masės koncentracija, BC_{wb} ir BC_{tr} procentinės dalis, nustatytos skirtingose Vilniaus miesto aplinkose

Aplinka	BC masės koncentracija, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	BC _{wb} procentinė dalis, %	BC _{tr} procentinė dalis, %	Palyginimas su fonine miesto aplinka
Šalia intensyvaus eismo gatvės	5,7	9	91	4,9
Šalia mažo eismo intensyvumo gatvės	2,0	43	57	1,7
Daugiabučių namų rajone	1,4	50	50	1,2
Senos statybos privačių gyvenamųjų namų rajone	3,2	51	49	2,8
Naujos statybos privačių gyvenamųjų namų rajone	2,3	41	59	2,0
Senamiestis	5,1	11	89	4,4
Naujamiestis	9,9	7	93	8,5
Vingio parkas	0,5	30	70	0,4
Neries krantinė	2,3	4	96	2,0

Pėsčiųjų ir dviratininkų judėjimą skatinančiose zonose Senamiestyje, Neries krantinėje bei Vingio parke ekspozicija aerozolio juodosios anglies masės koncentracijai ženkliai skiriasi: 5,1, 2,3 ir 0,5 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, atitinkamai. Aukštesnę BC masės koncentraciją Senamiestyje galima paaiškinti lėtu transporto priemonių judėjimu prie pėsčiųjų ir dviračių takų bei siaurose gatvėse sunkiau vykstančia teršalų sklaida, lyginant su tokiomis atviromis vietovėmis kaip Vingio parkas ir Neries upės krantinė. Vingio parke buvo nustatytas didžiausias BC_{wb} indėlis (30 %) lyginant su Senamiesčiu (11 %) ir Neries krantine (4 %). Taršos šaltinių kilmės atskyrimo rezultatai parodė, kad skirtingose aplinkose Vilniaus mieste BC_{wb} indėlis svyruoja nuo 4 iki 51 %, taigi tarša iškastinio kuro degimo metu susidaranti BC_{tr} yra pagrindinė ir turi didžiausią įtaką oro kokybei visame Vilniaus mieste.

Išvados

- Vadovaujantis BC_{tr} ir BC_{wb} masės koncentracijos koreliacijos ryšiu su organinės kilmės aerozolio cheminių komponentų (HOA ir BBOA) ar dujinės fazės teršalų (NO_2) koncentracijomis, nustatyta, kad Vilniaus mieste juodosios anglies šaltinių kilmės atskyrimui taikant „Aetalometro modelį“ geriausiai tinka AAE_{tr} ir AAE_{wb} verčių kombinacija – 0,9 ir 2,2, atitinkamai.
- Atlikus juodosios anglies šaltinių kilmės atskyrimą, nustatyta, kad iškastinio kuro deginimas buvo dominuojanti BC taršos šaltinio kilmė Vilniaus miesto foninėje aplinkoje 2014, 2017 ir 2020 m. matavimų kampanijų metu bei turi didžiausią indėlį (~49 – 96 %) oro kokybei pėstiesiems ir dviratininkams skirtose vietose.
- BC_{wb} ir BC_{tr} sugerties koeficientų spektrų analizė parodė, kad tiriamojo laikotarpio metu tarp 2014 ir 2020 m. su iškastinio kuro deginimu susijusios BC_{tr} sugerties koeficiento vertė padidėjo 3,6 karto.
- Erdvinių matavimų rezultatai parodė, kad skirtingose Vilniaus miesto aplinkose BC masės koncentracija kinta plačiose ribose nuo 0,5 iki $9,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Didžiausias taršos lygis ir galimas potencialus poveikis sveikatai buvo nustatytas Naujamiestyje, kur stebėta vidutinė BC masės koncentracija viršijo foninį miesto taršos lygį iki 8,5 kartų.

Publikacijų sąrašas ir dalyvavimas konferencijose

Publikacijos

1. **A. Minderytė**, J. Pauraite, V. Dudoitis, K. Plauškaitė, A. Kilikevičius, J. Matijošius, A. Rimkus, K. Kilikevičienė, D. Vainorius, S. Byčenkienė. „Carbonaceous aerosol source apportionment and assessment of transport–related pollution“. *Atmospheric environment* (2022).
2. J. Pauraite, **A. Minderytė**, V. Dudoitis, K. Plauškaitė, S. Byčenkienė. „Effect of urban submicron particles on single scattering albedo: the case study of high pollution event“. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* (2022).
3. S. Byčenkienė, D. Pashneva, I. Uogintė, J. Pauraite, **A. Minderytė**, L. Davulienė, K. Plauškaitė, M. Skapas, V. Dudoitis, G. Touqeer, J. Andriejauskiene, V. Araminienė, E. Farida Dzenajavičienė, P. Sicard, V. Gudynaitė–Franckevičienė, I. Varnagirytė–Kabašinskienė, N. Pedišius, E. Lemanas, T. Vonžodas. “ Evaluation of the anthropogenic black carbon emissions and deposition on Norway spruce and silver birch foliage in the Baltic region“. *Environmental Research* (2021).
4. J. Pauraite, G. Mainelis, S. Kecorius, **A. Minderytė**, V. Dudoitis, I. Garbarienė, K. Plauškaitė, J. Ovadnevaitė, S. Byčenkienė. “ Office Indoor PM and BC Level in Lithuania: The Role of a Long–Range Smoke Transport Event“. *Atmosphere* (2021).
5. J. Pauraite, I. Garbarienė, **A. Minderytė**, V. Dudoitis, L. Davulienė, I. Uogintė, K. Plauškaitė, S. Byčenkienė. „Effect of Spring Grass Fires on Indoor Air Quality in Air–Conditioned Office Building“. *Lithuanian Journal of Physics* (2021).
6. E. Ežerskytė, J. Grigorjevaitė, **A. Minderytė**, S. Saitzek ir A. Katelnikovas. „Temperature–Dependent Luminescence of Red–Emitting Ba₂Y₅B₅O₁₇:Eu³⁺ Phosphors with Efficiencies Close to Unity for Near–UV LEDs“. *Materials* (2020).
7. J. Grigorjevaitė, E. Ežerskytė, **A. Minderytė**, S. Stanionytė, R. Juškėnas, S. Šakirzanovas ir A. Katelnikovas. „Optical Properties of Red–Emitting Rb₂Bi(PO₄)(MoO₄):Eu³⁺ Powders and Ceramics with High Quantum Efficiency for White LEDs“. *Materials* (2019).

Konferencijos

Žodiniai pranešimai

1. **A. Minderytė**, S. Byčenkienė, “Taršos aerolio juodąja anglimi lygio nustatymas pėstiesiems ir dviratininkams skirtose vietose Vilniaus mieste/Assessment of the aerosol black carbon pollution level in the places for pedestrians and cyclists in Vilnius”, *FizTech* (2021). Vilnius, Lietuva.
2. **A. Minderytė**, S. Byčenkienė. “Taršos aerolio juodąja anglimi lygio nustatymas pėstiesiems ir dviratininkams skirtose vietose Vilniaus mieste/Assessment of the aerosol black carbon pollution level in the places for pedestrians and cyclists in Vilnius”, *Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija (LNFK)* (2021). Vilnius, Lietuva.

3. **A. Minderytė**, J. Pauraitė, V. Dudoitis, J. Didžbalis, K. Plauškaitė, V. Ulevičius, A. Kilikevičius, J. Matijošius, S. Byčenkienė. “Determination of Absorption Ångström Exponent Values for Black Carbon source apportionment Aethalometer Model in Urban Background Environment“. *24th ETH–Conference on Combustion Generated Nanoparticles* (2021). Virtuali.
4. D. Pashneva, J. Pauraitė, **A. Minderytė**, V. Dudoitis, K. Plauškaitė, I. Garbarienė, L. Davulienė, S. Byčenkienė. “Impact of outdoor black carbon level to indoor air quality“. *CYSENI* (2021). Vilnius, Lietuva.
5. D. Pashneva, J. Pauraitė, **A. Minderytė**, V. Dudoitis, K. Plauškaitė, I. Garbarienė, L. Davulienė, S. Byčenkienė. “Outdoor and indoor levels of black carbon in an urban environment“. *Open Readings* (2021). Virtuali.
6. **A. Minderytė**, J. Pauraitė, S. Byčenkienė. “Carbonaceous aerosol particles: source apportionment and optical properties“. *GEIA (Global Emissions Initiative) Web Conference* (2020).

Stendiniai pranešimai

1. **A. Minderytė**, J. Pauraitė, S. Byčenkienė. „Air quality assessment in relation with increasing contribution of transport–related black carbon“. *Open Readings* (2022). Virtuali.
2. **A. Minderytė**, J. Pauraitė, I. Garbarienė, G. Mainelis, J. Ovadnevaitė, S. Kecorius, K. Plauškaitė, V. Dudoitis, L. Davulienė, S. Byčenkienė. „Wildfires in Ukraine – impact on air Vilnius air quality“. *Fiztech* (2020). Vilnius, Lietuva.
3. **A. Minderytė**, J. Pauraitė, S. Byčenkienė. „Source apportionment and optical properties of black carbon aerosol particles“. Konferencija „Klimato kaita Lietuvoje: globalūs ir nacionaliniai iššūkiai, stebėseną ir politikos gairės“(2020). Vilnius, Lietuva.
4. **A. Minderytė**, J. Pauraitė, S. Byčenkienė. „Source apportionment and optical properties of carbonaceous aerosol particles“. Tarptautinė studentų konferencija „Open Readings 2020“. Vilnius, Lietuva, Kovo 17–20 d. 2020. Konferencija buvo atšaukta dėl COVID–19 protrūkio.
5. **A. Minderytė**, J. Pauraitė, S. Byčenkienė. „Juodosios anglies aerolio dalelės šaltinių kilmės nustatymas“. *Fiztech* (2019). Vilnius, Lietuva.
6. **A. Minderytė**, S. Butkutė, M. Skruodienė, M. Petrulevičienė, I. Savickaja, B. Šebeka, A. Selskis, J. Juodkazytė, R. Ramanauskas. „Electrochemically active molybdenum oxide coatings formed by sol–gel synthesis method“. Tarptautinė „EcoBalt 2018“ konferencija. Vilnius, Lietuva.
7. **A. Minderytė**, S. Butkutė, M. Skruodienė, M. Petrulevičienė, I. Savickaja, B. Šebeka, A. Selskis, J. Juodkazytė, R. Ramanauskas. „Electrochemically active molybdenum oxide coatings formed by sol–gel synthesis method“. *Fiztech*. Vilnius, Lietuva. (2018)

Literatūros sąrašas

- [1] C. Wu, D. Wu, and J. Z. Yu, “Quantifying black carbon light absorption enhancement with a novel statistical approach” *Atmos. Chem. Phys.*, **18**, 1, p. 289–309, 2018.
- [2] S. C. Anenberg *ir kt.*, “Global Air Quality and Health Co-benefits of Mitigating Near-Term Climate Change through Methane and Black Carbon Emission Controls” *Environ. Health Perspect.*, **120**, 6, p. 831–839, 2012.
- [3] K. P. Wyche *ir kt.*, “The spatio-temporal evolution of black carbon in the North-West European ‘air pollution hotspot,’” *Atmos. Environ.*, **243**, August, p. 117874, 2020.
- [4] IPCC, “Global Warming of 1.5 °C. An IPCC special report on the impacts of global warming of 1.5 °C above pre-industrial levels and related global greenhouse gas emission pathways, in the context of strengthening the global response to the threat of climate change” 2018. Prieiga per internetą: <http://www.ipcc.ch/report/sr15/>
- [5] C. Andersen *ir kt.*, “Emissions of soot, PAHs, ultrafine particles, NO_x, and other health relevant compounds from stressed burning of candles in indoor air” *Indoor Air*, **31**, 6, p. 2033–2048, 2021.
- [6] G. Shrestha, S. Traina, and C. Swanston, “Black Carbon’s Properties and Role in the Environment: A Comprehensive Review” *Sustainability*, **2**, 1, p. 294–320, 2010.
- [7] E. P. Blanco-Donado, I. L. Schneider, P. Artaxo, J. Lozano-Osorio, L. Portz, and M. L. S. Oliveira, “Source identification and global implications of black carbon” *Geosci. Front.*, **13**, 1, p. 101149, 2022.
- [8] D. Hu *ir kt.*, “Photochemical reaction playing a key role in particulate matter pollution over Central France: Insight from the aerosol optical properties” *Sci. Total Environ.*, **657**, p. 1074–1084, 2019.
- [9] B. Fu *ir kt.*, “Short-lived climate forcers have long-term climate impacts via the carbon–climate feedback” *Nat. Clim. Chang.*, **10**, 9, p. 851–855, 2020.
- [10] United States Environmental Protection Agency, “Black Carbon and Its Effects on Climate” 2012.
- [11] B. Romshoo *ir kt.*, “Optical properties of coated black carbon aggregates: numerical simulations, radiative forcing estimates, and size-resolved parameterization scheme” *Atmos. Chem. Phys.*, **21**, 17, p. 12989–13010, 2021.
- [12] N. K. Kumar *ir kt.*, “Production of particulate brown carbon during atmospheric aging of residential wood-burning emissions” *Atmos. Chem. Phys.*, **18**, 24, p. 17843–17861, 2018.
- [13] D. Chen, H. Cui, Y. Zhao, L. Yin, Y. Lu, and Q. Wang, “A two-year study of carbonaceous aerosols in ambient PM_{2.5} at a regional background site for western Yangtze River Delta, China” *Atmos. Res.*, **183**, p. 351–361, 2017.
- [14] D. T. Silverman *ir kt.*, “The Diesel Exhaust in Miners Study: A Nested Case-Control Study of Lung Cancer and Diesel Exhaust” *JNCI J. Natl. Cancer Inst.*, **104**, 11, p. 855–868, 2012.
- [15] J. Lelieveld, J. S. Evans, M. Fnais, D. Giannadaki, and A. Pozzer, “The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale” *Nature*, **525**, 7569, p. 367–371, 2015.
- [16] N. A. H. Janssen *ir kt.*, “Health effects of Black Carbon” *World Health Organization*, 2012.
- [17] World Health Organization (WHO), “IARC: Diesel Engine Exhaust Carcinogenic” 2012, Prieiga per internetą: Available: <https://www.iarc.who.int/news-events/iarc-diesel-engine-exhaust-carcinogenic/>
- [18] V. Ulevicius *ir kt.*, “Fossil and non-fossil source contributions to atmospheric carbonaceous aerosols during extreme spring grassland fires in Eastern Europe” *Atmos. Chem. Phys.*, **16**, 9, p. 5513–5529, 2016.
- [19] J. Pauraitė *ir kt.*, “Effect of spring grass fires on indoor air quality in air-conditioned office building” *Lith. J. Phys.*, **61**, 3, p. 191–204, 2021.
- [20] C. M. Long, M. A. Nascarella, and P. A. Valberg, “Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions” *Environ. Pollut.*, **181**, p. 271–286, 2013.
- [21] J. Sandradewi, A. S. H. Prévôt, E. Weingartner, R. Schmidhauser, M. Gysel, and U. Baltensperger, “A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer” *Atmos. Environ.*, **42**, 1, p. 101–112, 2008.
- [22] J. Sandradewi *ir kt.*, “Using Aerosol Light Absorption Measurements for the Quantitative Determination of Wood Burning and Traffic Emission Contributions to Particulate Matter” *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 9, p. 3316–3323, 2008.
- [23] E. Weingartner, H. Saathoff, M. Schnaiter, N. Streit, B. Bitnar, and U. Baltensperger, “Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers” *J. Aerosol Sci.*, **34**, 10, p. 1445–1463, 2003.
- [24] C. L. Reddington *ir kt.*, “The mass and number size distributions of black carbon aerosol over Europe”

- Atmos. Chem. Phys.*, **13**, 9, p. 4917–4939, May 2013, doi: 10.5194/acp-13-4917-2013.
- [25] C. M. Sorensen, “Light Scattering by Fractal Aggregates: A Review” *Aerosol Sci. Technol.*, **35**, 2, p. 648–687, 2001.
- [26] C. Liu, C. E. Chung, Y. Yin, and M. Schnaiter, “The absorption Ångström exponent of black carbon: from numerical aspects” *Atmos. Chem. Phys.*, **18**, 9, p. 6259–6273, 2018.
- [27] Z. KRIVACSY, “Role of organic and black carbon in the chemical composition of atmospheric aerosol at European background sites” *Atmos. Environ.*, **35**, 36, p. 6231–6244, 2001.
- [28] X. Cui *ir kt.*, “Radiative absorption enhancement from coatings on black carbon aerosols” *Sci. Total Environ.*, **551–552**, p. 51–56, 2016.
- [29] R. C. Moffet and K. A. Prather, “In-situ measurements of the mixing state and optical properties of soot with implications for radiative forcing estimates” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **106**, 29, p. 11872–11877, 2009.
- [30] M. Schnaiter, “Absorption amplification of black carbon internally mixed with secondary organic aerosol” *J. Geophys. Res.*, **110**, D19, p. D19204, 2005.
- [31] J. P. D. Abbatt *ir kt.*, “Overview paper: New insights into aerosol and climate in the Arctic” *Atmos. Chem. Phys.*, **19**, 4, p. 2527–2560, 2019.
- [32] D. V. Spracklen, K. S. Carslaw, U. Pöschl, A. Rap, and P. M. Forster, “Global cloud condensation nuclei influenced by carbonaceous combustion aerosol” *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 17, p. 9067–9087, 2011.
- [33] S. Liu *ir kt.*, “Enhanced light absorption by mixed source black and brown carbon particles in UK winter” *Nat. Commun.*, **6**, 1, p. 8435, 2015.
- [34] D. Liu, C. He, J. P. Schwarz, and X. Wang, “Lifecycle of light-absorbing carbonaceous aerosols in the atmosphere” *npj Clim. Atmos. Sci.*, **3**, 1, p. 40, 2020.
- [35] J. Schacht *ir kt.*, “The importance of the representation of air pollution emissions for the modeled distribution and radiative effects of black carbon in the Arctic” *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **19**, p. 1–39, 2019.
- [36] T. J. Mattila and M. Verta, “Modeling the Importance of Biota and Black Carbon As Vectors of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in the Baltic Sea Ecosystem” *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 13, p. 4831–4836, 2008.
- [37] World Health Organization (WHO), “Ambient (outdoor) air pollution” 2021. Prieiga per internetą: [https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-\(outdoor\)-air-quality-and-health](https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/ambient-(outdoor)-air-quality-and-health).
- [38] S. K. Pani, S.-H. Wang, N.-H. Lin, S. Chantara, C.-T. Lee, and D. Thepnuan, “Black carbon over an urban atmosphere in northern peninsular Southeast Asia: Characteristics, source apportionment, and associated health risks” *Environ. Pollut.*, **259**, p. 113871, 2020.
- [39] World Health Organization (WHO), “WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide” World Health Organization, 2005.
- [40] S. Rovelli *ir kt.*, “Toxic trace metals in size-segregated fine particulate matter: Mass concentration, respiratory deposition, and risk assessment” *Environ. Pollut.*, **266**, p. 115242, 2020.
- [41] H. Bové *ir kt.*, “Ambient black carbon particles reach the fetal side of human placenta” *Nat. Commun.*, **10**, 1, p. 3866, 2019.
- [42] S. Gilardoni *ir kt.*, “Fog scavenging of organic and inorganic aerosol in the Po Valley” *Atmos. Chem. Phys.*, **14**, 13, p. 6967–6981, 2014.
- [43] World Health Organization (WHO), “WHO global air quality guidelines. Particulate matter (PM_{2.5} and PM₁₀), ozone, nitrogen dioxide, sulfur dioxide and carbon monoxide” World Health Organization, Geneva, 2021.
- [44] The European Parliament and the Council of the European Union, “Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008 on ambient air quality and cleaner air for Europe” Cambridge University Press, Cambridge, 2008.
- [45] P. Zotter *ir kt.*, “Evaluation of the absorption Ångström exponents for traffic and wood burning in the Aethalometer-based source apportionment using radiocarbon measurements of ambient aerosol” *Atmos. Chem. Phys.*, **17**, 6, p. 4229–4249, 2017.
- [46] L. Drinovec *ir kt.*, “The ‘dual-spot’ Aethalometer: an improved measurement of aerosol black carbon with real-time loading compensation” *Atmos. Meas. Tech.*, **8**, 5, p. 1965–1979, 2015.
- [47] P. Krecl, A. C. Targino, T. P. Landi, and M. Ketznel, “Determination of black carbon, PM_{2.5}, particle number and NO_x emission factors from roadside measurements and their implications for emission inventory development” *Atmos. Environ.*, **186**, January, p. 229–240, 2018.
- [48] S. Saarikoski *ir kt.*, “Sources of black carbon at residential and traffic environments obtained by two

- source apportionment methods” *Atmos. Chem. Phys.*, **21**, 19, p. 14851–14869, 2021.
- [49] M. Crippa *ir kt.*, “Organic aerosol components derived from 25 AMS data sets across Europe using a consistent ME-2 based source apportionment approach” *Atmos. Chem. Phys.*, **14**, 12, p. 6159–6176, 2014.
- [50] A. M. Johnson, M. S. Waring, and P. F. DeCarlo, “Real-time transformation of outdoor aerosol components upon transport indoors measured with aerosol mass spectrometry” *Indoor Air*, **27**, 1, p. 230–240, 2017.
- [51] O. Favez *ir kt.*, “Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France)” *Atmos. Chem. Phys.*, **10**, 12, p. 5295–5314, 2010.
- [52] S. Brown, T. Lee, P. Roberts, and J. Collett, “Wintertime Residential Biomass Burning in Las Vegas, Nevada; Marker Components and Apportionment Methods” *Atmosphere (Basel)*, **7**, 4, p. 58, 2016.
- [53] P. Paatero, “A weighted non-negative least squares algorithm for three-way ‘PARAFAC’ factor analysis” *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **38**, 2, p. 223–242, 1997.
- [54] M. Paglione *ir kt.*, “The impact of biomass burning and aqueous-phase processing on air quality: a multi-year source apportionment study in the Po Valley, Italy” *Atmos. Chem. Phys.*, **20**, 3, p. 1233–1254, 2020.
- [55] C. D. Zangmeister *ir kt.*, “Measured in-situ mass absorption spectra for nine forms of highly-absorbing carbonaceous aerosol” *Carbon N. Y.*, **136**, p. 85–93, 2018.
- [56] S. Garg, B. P. Chandra, V. Sinha, R. Sarda-Estevé, V. Gros, and B. Sinha, “Limitation of the Use of the Absorption Angstrom Exponent for Source Apportionment of Equivalent Black Carbon: a Case Study from the North West Indo-Gangetic Plain” *Environ. Sci. Technol.*, **50**, 2, p. 814–824, 2016.
- [57] Z. Ning *ir kt.*, “Black carbon mass size distributions of diesel exhaust and urban aerosols measured using differential mobility analyzer in tandem with Aethalometer” *Atmos. Environ.*, **80**, p. 31–40, 2013.
- [58] A. Helin *ir kt.*, “Characteristics and source apportionment of black carbon in the Helsinki metropolitan area, Finland” *Atmos. Environ.*, **190**, January, p. 87–98, 2018.
- [59] N. L. Briggs and C. M. Long, “Critical review of black carbon and elemental carbon source apportionment in Europe and the United States” *Atmos. Environ.*, **144**, p. 409–427, 2016.
- [60] S. C. Anenberg *ir kt.*, “Impacts and mitigation of excess diesel-related NO_x emissions in 11 major vehicle markets” *Nature*, **545**, 7655, p. 467–471, 2017.
- [61] H. Carvalho, “Air pollution-related deaths in Europe – time for action” *J. Glob. Health*, **9**, 2, p. 2–5, 2019.

VILNIAUS UNIVERSITETAS

FIZIKOS FAKULTETAS

AGNĖ MINDERYTĖ

„Aerolio juodosios anglies šaltinių kilmės tyrimas miesto aplinkoje naudojant sugerties Angstrems eksponentės vertes“

Šiame darbe buvo analizuojama iškastinio ir biomasės kuro deginimo metu susidaranti aerolio juodosios anglies (angl., *black carbon*, (BC)) masės koncentracijos dinamika bei kiekybiškai įvertintas taršos šaltinių kilmės indėlis. Pagrindinis darbo tikslas atlikti BC taršos šaltinių kilmės atskyrimą naudojant „Aetalometro modelį“ bei įvertinti jų indėlį BC lygio dinamikai Vilniaus miesto aplinkoje.

BC masės koncentracija ir optiniai parametrai buvo apskaičiuoti naudojant 7 bangos ilgių Aetalometrą, kiti aerolio cheminiai komponentai buvo nustatyti naudojant aerolio dalelių cheminės sudėties monitorių ir aerolio dalelių masių spektrometrą miesto foninį taršos lygį atspindinčioje aplinkoje 2014, 2017, 2020 m. Erdviniai BC masės koncentracijos matavimai buvo atlikti naudojant mikro - Aetalometrą keliaujant pėsčiųjų ir dviračių takais skirtingose Vilniaus miesto aplinkose. BC šaltinių kilmės atskyrimas yra pagrįstas skirtinga bangos ilgių sugertimi, kurią apibrėžia sugerties Angstrems eksponentė. Naudojant „Aetalometro modelį“ taršos šaltinius buvo atskirti į du: iškastinio kuro deginimą (AAE_{tr}) ir biomasės deginimą (AAE_{wb}).

Nustatyta tinkamiausia 0,9 (AAE_{tr}) ir 2,2 (AAE_{wb}) verčių kombinacija dėl stiprių BC_{tr} ir BC_{wb} koreliacijų su HOA (angliavandenilinis organinis aerolis), NO_2 ir BBOA (biomasės degimo metu susidarantis organinis aerolis). Šaltinių kilmės atskyrimo analizės rezultatai parodė, kad, iškastinio kuro deginimas yra dominuojanti BC taršos šaltinio kilmė Vilniaus mieste. Sugerties koeficientų spektrų analizė parodė, kad tiriamojo laikotarpio metu tarp 2014 ir 2020 m. su iškastinio kuro deginimu susijusios BC_{tr} sugerties koeficiento vertė padidėjo 3,6 karto. Skirtingose Vilniaus miesto aplinkose atlikti erdviniai matavimai parodė, kad BC masės koncentracija kinta plačiose ribose nuo 0,5 iki $9,9 \mu g \cdot m^{-3}$. Taikant parinktą AAE_{tr} ir AAE_{wb} verčių kombinaciją, nustatyta, kad iškastinio kuro degimo metu susidaranti BC_{tr} turi didžiausią indėlį (~49 – 96 %) oro kokybei pėstiesiems ir dviratininkams skirtose vietose. Šios išvados pabrėžia transporto sukeltą vietinės oro taršos problemą, BC poveikį atmosferos šiluminiui balansui ir kelia susirūpinimą visuomenės sveikata.

Summary

VILNIUS UNIVERSITY FACULTY OF PHYSICS

AGNĖ MINDERYTĖ

„Aerosol black carbon source apportionment in an urban environment using absorption Angstrom exponent values“

In this work, the dynamics of the mass concentration of aerosol black carbon (BC) (formed during the combustion process of fossil and biomass fuels) was analysed and the contribution of the pollution sources was quantified. The aim of the work was to perform BC source apportionment using the “Aethalometer model” and to evaluate their contribution to the dynamics of the BC mass concentration in Vilnius city.

BC mass concentration and optical parameters were calculated using a 7-wavelength aethalometer, other organic aerosol components were determined at urban background pollution environment in 2014, 2017, 2020 using an aerosol chemical speciation monitor and aerosol mass spectrometer. Spatial measurements of BC mass concentration were performed using a micro-aethalometer while traveling via pedestrian and bicycle paths within different micro-environments of Vilnius. The BC source apportionment is based on a different wavelength absorption defined by the absorption Angstrom exponent value. Based on the “Aethalometer Model”, pollution sources were separated into two: fossil fuel combustion (AAE_{tr}) and biomass combustion (AAE_{wb}).

The most suitable combination of 0.9 (AAE_{tr}) and 2.2 (AAE_{wb}) values was selected. It was based on the strong correlations of BC_{tr} and BC_{wb} with HOA (hydrocarbon-like organic aerosol), NO_2 and BBOA (biomass burning organic aerosol). The results of the source apportionment analysis showed that the dominant source of BC pollution in Vilnius is fossil fuel combustion. The analysis of the absorption coefficient spectra showed that during the study period between 2014 and 2020, the value of the BC_{tr} absorption coefficient associated with fossil fuel combustion increased 3.6 times. Spatial measurements performed at different micro-environments of Vilnius showed that the mass concentration of BC varies in a wide range from 0.5 to 9.9 $\mu g \cdot m^{-3}$. Using the determined combination of AAE_{tr} and AAE_{wb} values, it was found that transport-related BC_{tr} has the largest contribution (~49 - 96%) to air quality in pedestrian and cycling areas. These findings highlight the problem of local air pollution caused by transportation, the impact of BC on the thermal balance of the atmosphere and raise concern for public health.

Priedai

S1 lentelė. Pagrindinės dyzelinio variklio charakteristikos

Parameteras, matavimo vienetai	Vertė
Suspaudimo laipsnis	19,5
Poslinkis, cm ³	1986
Anga, mm	79,5
Stūmoklio eiga, mm	95,5
Galia, kW	66 (4000 rpm)
Sukimo momentas, Nm	182 (2000 – 2500 rpm)

S2 lentelė BC_{wb} ir BC_{tr} masės koncentracijų, apskaičiuotų naudojant skirtingas AAE_{tr} ir AAE_{wb} kombinacijas, koreliacijos su kitais aerozolio cheminės sudėties komponentais 2014 m. matavimų kampanijos metu.

<u>AAE_{tr}</u> <u>AAE_{wb}</u>	BC	m/z 55	m/z 57	m/z 60	NO ₂	PM ₁₀	PM ₁	Org	HOA	OOA	BBOA
1,0; 2,2	BCwb	0,65	0,63	0,76	0,46	0,77	0,70	0,67	0,70	0,54	0,66
	BCtr	0,35	0,37	0,32	0,66	0,36	0,36	0,34	0,37	0,29	0,20
1,0; 2,1	BCwb	0,65	0,63	0,75	0,51	0,75	0,70	0,66	0,70	0,54	0,64
	BCtr	0,28	0,30	0,22	0,64	0,27	0,28	0,26	0,29	0,22	0,11
1,0; 2,0	BCwb	0,63	0,61	0,73	0,52	0,74	0,68	0,65	0,70	0,53	0,63
	BCtr	0,20	0,23	0,12	0,60	0,15	0,19	0,18	0,22	0,15	0,03
1,0; 1,9	BCwb	0,60	0,57	0,72	0,60	0,75	0,67	0,63	0,63	0,50	0,57
	BCtr	0,15	0,19	0,03	0,51	0,04	0,12	0,12	0,24	0,10	0,02
1,0; 1,8	BCwb	0,47	0,43	0,63	0,66	0,67	0,58	0,52	0,50	0,46	0,47
	BCtr	0,17	0,24	0,03	0,45	-0,01	0,11	0,11	0,35	0,05	0,04
1,0; 1,68	BCwb	0,49	0,42	0,58	0,69	0,53	0,61	0,56	0,48	0,53	0,56
	BCtr	0,14	0,21	0,02	0,39	0,02	0,10	0,09	0,37	0,03	0,05
0,9; 2,2	BCwb	0,65	0,62	0,74	0,52	0,75	0,69	0,66	0,69	0,54	0,63
	BCtr	0,35	0,37	0,31	0,66	0,35	0,36	0,34	0,37	0,29	0,20
0,9; 2,1	BCwb	0,65	0,62	0,74	0,52	0,75	0,69	0,66	0,69	0,54	0,63
	BCtr	0,28	0,30	0,22	0,64	0,27	0,28	0,26	0,29	0,22	0,11
0,9; 2,0	BCwb	0,64	0,62	0,74	0,53	0,75	0,69	0,66	0,69	0,53	0,62
	BCtr	0,19	0,22	0,11	0,60	0,15	0,18	0,17	0,21	0,15	0,02
0,9; 1,9	BCwb	0,60	0,57	0,71	0,61	0,74	0,67	0,62	0,64	0,50	0,57
	BCtr	0,15	0,19	0,03	0,51	0,04	0,12	0,12	0,24	0,10	0,02
0,9; 1,8	BCwb	0,47	0,43	0,62	0,67	0,66	0,58	0,52	0,51	0,46	0,46
	BCtr	0,17	0,23	0,02	0,45	-0,01	0,10	0,10	0,35	0,05	0,04
0,9; 1,68	BCwb	0,48	0,42	0,57	0,69	0,52	0,60	0,56	0,49	0,52	0,55
	BCtr	0,14	0,21	0,02	0,39	0,02	0,10	0,09	0,37	0,03	0,04
1,1; 2,2	BCwb	0,65	0,63	0,75	0,49	0,76	0,70	0,67	0,70	0,54	0,65
	BCtr	0,35	0,37	0,31	0,66	0,36	0,36	0,34	0,37	0,29	0,20
1,1; 2,1	BCwb	0,65	0,63	0,75	0,49	0,76	0,70	0,67	0,70	0,54	0,65
	BCtr	0,28	0,30	0,22	0,64	0,27	0,28	0,26	0,29	0,22	0,11
1,1; 2,0	BCwb	0,65	0,62	0,75	0,50	0,76	0,70	0,66	0,69	0,54	0,64
	BCtr	0,19	0,22	0,11	0,60	0,15	0,18	0,17	0,21	0,15	0,02
1,1; 1,9	BCwb	0,60	0,57	0,73	0,59	0,76	0,67	0,63	0,63	0,50	0,58
	BCtr	0,15	0,19	0,03	0,51	0,04	0,12	0,12	0,24	0,10	0,02
1,1; 1,8	BCwb	0,48	0,43	0,64	0,65	0,68	0,59	0,53	0,49	0,47	0,48
	BCtr	0,17	0,23	0,03	0,45	0,00	0,11	0,11	0,35	0,05	0,04
1,1; 1,68	BCwb	0,49	0,42	0,59	0,69	0,55	0,62	0,57	0,48	0,55	0,58
	BCtr	0,14	0,21	0,02	0,40	0,03	0,10	0,09	0,37	0,03	0,04

S3 lentelė BC_{wb} ir BC_{tr} masės koncentracijų, apskaičiuotų naudojant skirtingas AAE_{tr} ir AAE_{wb} kombinacijas, koreliacijos su kitais aerozolio cheminės sudėties komponentais 2017 m. matavimų kampanijos metu.

AAE _{tr} ; AAE _{wb}	BC	m/z 55	m/z 57	m/z 60	NO ₂	PM ₁₀	PM ₁	Org	HOA	BBOA	LVOOA	SVOOA
1,0; 2,2	BCwb	0,44	0,58	0,25	0,64	0,37	0,61	0,62	0,77	0,69	0,28	0,49
	BCtr	0,45	0,56	0,13	0,60	0,36	0,53	0,55	0,69	0,50	0,30	0,52
1,0; 2,1	BCwb	0,45	0,58	0,25	0,64	0,37	0,60	0,62	0,77	0,69	0,28	0,49
	BCtr	0,44	0,55	0,11	0,59	0,35	0,52	0,53	0,67	0,48	0,30	0,51
1,0; 2,0	BCwb	0,44	0,57	0,26	0,64	0,37	0,61	0,63	0,76	0,70	0,29	0,50
	BCtr	0,44	0,55	0,10	0,58	0,34	0,50	0,52	0,67	0,45	0,29	0,51
1,0; 1,9	BCwb	0,44	0,57	0,25	0,65	0,38	0,62	0,63	0,76	0,70	0,29	0,50
	BCtr	0,43	0,54	0,07	0,56	0,32	0,47	0,49	0,65	0,40	0,28	0,50
1,0; 1,8	BCwb	0,44	0,57	0,25	0,64	0,37	0,62	0,63	0,76	0,70	0,29	0,51
	BCtr	0,40	0,52	0,04	0,52	0,29	0,42	0,44	0,61	0,32	0,27	0,45
1,0; 1,68	BCwb	0,45	0,56	0,21	0,63	0,35	0,59	0,60	0,74	0,67	0,29	0,54
	BCtr	0,33	0,46	0,02	0,45	0,24	0,36	0,38	0,56	0,24	0,25	0,35
0,9; 2,2	BCwb	0,45	0,58	0,25	0,65	0,38	0,61	0,62	0,77	0,69	0,30	0,50
	BCtr	0,46	0,57	0,12	0,61	0,36	0,53	0,55	0,70	0,50	0,30	0,52
0,9; 2,1	BCwb	0,45	0,58	0,25	0,65	0,38	0,61	0,62	0,77	0,69	0,29	0,50
	BCtr	0,45	0,56	0,11	0,60	0,35	0,52	0,54	0,69	0,48	0,30	0,52
0,9; 2,0	BCwb	0,44	0,56	0,25	0,64	0,38	0,61	0,62	0,75	0,69	0,30	0,50
	BCtr	0,45	0,57	0,09	0,58	0,34	0,49	0,51	0,68	0,44	0,28	0,50
0,9; 1,9	BCwb	0,44	0,56	0,25	0,64	0,38	0,61	0,62	0,75	0,69	0,30	0,50
	BCtr	0,43	0,55	0,06	0,55	0,32	0,47	0,49	0,66	0,39	0,27	0,49
0,9; 1,8	BCwb	0,44	0,56	0,24	0,64	0,37	0,61	0,62	0,75	0,69	0,30	0,51
	BCtr	0,40	0,52	0,03	0,51	0,28	0,41	0,43	0,61	0,31	0,25	0,44
0,9; 1,68	BCwb	0,45	0,56	0,21	0,63	0,35	0,58	0,60	0,73	0,66	0,29	0,53
	BCtr	0,33	0,47	0,01	0,43	0,23	0,34	0,36	0,57	0,22	0,22	0,33
1,1; 2,2	BCwb	0,43	0,57	0,26	0,64	0,36	0,60	0,61	0,77	0,70	0,28	0,48
	BCtr	0,45	0,56	0,13	0,60	0,36	0,53	0,55	0,69	0,50	0,30	0,52
1,1; 2,1	BCwb	0,44	0,57	0,26	0,63	0,36	0,60	0,61	0,76	0,70	0,28	0,48
	BCtr	0,44	0,55	0,11	0,59	0,35	0,52	0,53	0,68	0,48	0,30	0,52
1,1; 2,0	BCwb	0,43	0,56	0,27	0,64	0,37	0,61	0,63	0,76	0,71	0,29	0,49
	BCtr	0,44	0,56	0,10	0,58	0,34	0,50	0,52	0,67	0,45	0,30	0,51
1,1; 1,9	BCwb	0,43	0,56	0,27	0,64	0,37	0,62	0,63	0,76	0,71	0,29	0,49
	BCtr	0,43	0,54	0,07	0,56	0,32	0,48	0,50	0,65	0,40	0,29	0,50
1,1; 1,8	BCwb	0,43	0,56	0,26	0,64	0,37	0,62	0,63	0,75	0,71	0,29	0,50
	BCtr	0,41	0,52	0,04	0,52	0,29	0,42	0,44	0,61	0,32	0,27	0,46
1,1; 1,68	BCwb	0,44	0,55	0,21	0,63	0,35	0,59	0,60	0,73	0,67	0,28	0,54
	BCtr	0,34	0,47	0,02	0,46	0,25	0,37	0,39	0,57	0,25	0,26	0,36

S4 lentelė BC_{wb} ir BC_{tr} masės koncentracijų, apskaičiuotų naudojant skirtingas AAE_{tr} ir AAE_{wb} kombinacijas, koreliacijos su kitais aerozolio cheminės sudėties komponentais 2020 m. matavimų kampanijos metu.

AAE _{tr} ; AAE _{wb}	BC	m/z 55	m/z 57	m/z 60	NO ₂	PM ₁₀	PM ₁	Org	HOA	BBOA	LVOOA	SVOOA
1,0; 2,2	BCwb	0,67	0,74	0,68	0,73	0,36	0,51	0,59	0,75	0,68	0,48	0,53
	BCtr	0,67	0,74	0,60	0,72	0,44	0,58	0,61	0,76	0,65	0,52	0,51
1,0; 2,1	BCwb	0,67	0,74	0,68	0,73	0,36	0,51	0,59	0,75	0,68	0,48	0,53
	BCtr	0,67	0,73	0,59	0,72	0,44	0,58	0,60	0,75	0,64	0,51	0,51
1,0; 2,0	BCwb	0,67	0,74	0,68	0,73	0,36	0,51	0,59	0,75	0,68	0,48	0,53
	BCtr	0,66	0,72	0,57	0,72	0,45	0,57	0,59	0,74	0,63	0,51	0,50
1,0; 1,9	BCwb	0,67	0,74	0,68	0,73	0,36	0,51	0,59	0,75	0,68	0,48	0,53
	BCtr	0,64	0,71	0,55	0,71	0,45	0,57	0,58	0,73	0,61	0,50	0,49
1,0; 1,8	BCwb	0,67	0,74	0,68	0,73	0,36	0,51	0,59	0,75	0,68	0,48	0,53
	BCtr	0,62	0,68	0,52	0,70	0,45	0,56	0,56	0,70	0,59	0,49	0,47
1,0; 1,68	BCwb	0,68	0,74	0,68	0,72	0,36	0,52	0,60	0,75	0,68	0,49	0,53
	BCtr	0,56	0,62	0,46	0,69	0,45	0,52	0,51	0,65	0,53	0,45	0,41
0,9; 2,2	BCwb	0,68	0,75	0,68	0,73	0,37	0,53	0,61	0,76	0,69	0,49	0,54
	BCtr	0,67	0,74	0,60	0,72	0,44	0,58	0,61	0,76	0,65	0,52	0,51
0,9; 2,1	BCwb	0,68	0,75	0,68	0,73	0,37	0,53	0,61	0,76	0,69	0,49	0,54
	BCtr	0,67	0,73	0,59	0,72	0,45	0,58	0,60	0,75	0,64	0,51	0,51
0,9; 2,0	BCwb	0,68	0,75	0,68	0,73	0,37	0,53	0,61	0,76	0,69	0,49	0,54
	BCtr	0,66	0,72	0,57	0,72	0,45	0,57	0,59	0,74	0,63	0,51	0,50
0,9; 1,9	BCwb	0,68	0,75	0,68	0,73	0,37	0,53	0,61	0,76	0,69	0,49	0,54
	BCtr	0,64	0,71	0,55	0,71	0,45	0,57	0,58	0,73	0,61	0,50	0,49
0,9; 1,8	BCwb	0,68	0,75	0,69	0,73	0,37	0,53	0,61	0,76	0,69	0,49	0,54
	BCtr	0,62	0,68	0,52	0,70	0,45	0,56	0,56	0,70	0,59	0,49	0,47
0,9; 1,68	BCwb	0,69	0,75	0,69	0,73	0,37	0,54	0,61	0,76	0,69	0,50	0,54
	BCtr	0,56	0,62	0,46	0,69	0,45	0,52	0,51	0,65	0,53	0,45	0,41
1,1; 2,2	BCwb	0,64	0,71	0,67	0,72	0,34	0,48	0,56	0,72	0,65	0,45	0,51
	BCtr	0,68	0,74	0,60	0,72	0,45	0,59	0,61	0,76	0,65	0,53	0,52
1,1; 2,1	BCwb	0,64	0,71	0,67	0,72	0,33	0,48	0,56	0,72	0,65	0,45	0,51
	BCtr	0,67	0,74	0,59	0,72	0,45	0,59	0,61	0,75	0,65	0,52	0,52
1,1; 2,0	BCwb	0,64	0,71	0,67	0,72	0,33	0,48	0,56	0,72	0,65	0,45	0,51
	BCtr	0,67	0,73	0,58	0,72	0,45	0,58	0,60	0,75	0,64	0,52	0,51
1,1; 1,9	BCwb	0,64	0,71	0,67	0,72	0,33	0,48	0,56	0,72	0,65	0,45	0,51
	BCtr	0,65	0,72	0,56	0,71	0,45	0,58	0,59	0,73	0,62	0,52	0,50
1,1; 1,8	BCwb	0,64	0,71	0,67	0,72	0,33	0,48	0,57	0,72	0,66	0,45	0,51
	BCtr	0,63	0,69	0,53	0,70	0,45	0,57	0,58	0,71	0,60	0,50	0,48
1,1; 1,68	BCwb	0,59	0,65	0,63	0,30	0,32	0,45	0,53	0,63	0,61	0,43	0,46
	BCtr	0,58	0,64	0,47	0,69	0,45	0,54	0,53	0,66	0,54	0,47	0,43