

VILNIAUS UNIVERSITETAS

FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRO
FIZIKOS INSTITUTAS

Andrius Garbaras

**AEROZOLIO DALELIŲ KILMĖS IR SKLAIDOS ATMOSFEROJE
TYRIMAS STABILIŲ IZOTOPŲ MASIŲ SPEKTROMETRIJOS
METODU**

Daktaro disertacija
Fiziniai mokslai, fizika (02P)

Vilnius 2011

Disertacija rengta 2004-2011 metais Fizinių ir technologijos mokslų centro
Fizikos institute

Mokslinis vadovas:

prof. habil. dr. Vidmantas Remeikis (Fizinių ir technologijos mokslų centro
Fizikos institutas, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

Konsultantas:

doc. dr. Artūras Plukis (Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos
institutas, fiziniai mokslai, fizika – 02P)

Turinys

Įvadas	4
1 Literatūros apžvalga	13
1.1 Anglis gamtoje.....	13
1.2 Cheminio elemento izotopinės sudėties kaitos ir izotopų reaktyvumo tyrimai.....	16
1.3 Izotopų santykio masių spektrometrai	18
1.4 Atmosferos aerolis. Aerolio dalelių susidarymas ir augimas.....	20
1.5 Organinės ir elementinės anglies koncentracijų tyrimai aerolio dalelėse	25
1.6 Transportas – antropogeninių aerolio dalelių šaltinis	26
1.7 Stabilių anglies izotopų masių santykis ($\delta^{13}\text{C}$) – aerolio dalelių šaltinio požymis	31
2 Metodinė dalis	36
2.1 Tyrimų vietovės charakteristika.....	36
2.2 Atmosferos aerolio dalelių surinkimo ir analizės metodai	40
2.3 Atmosferos aerolio dalelių masių spektrometrija	41
2.4 Anglies izotopų santykio ($\delta^{13}\text{C}$) matavimai aerolio dalelėse.....	42
3 Rezultatai ir jų aptarimas. Anglies izotopų santykių atmosferoje kaitos tyrimas izotopų masių spektrometrijos metodu. Atmosferos aerolio dalelių kilmės identifikavimo metodika	45
3.1 Atmosferos aerolio dalelių šaltinių nustatymas naudojant stabilų anglies izotopų santykį	45
3.2 Anglies izotopų santykiai ($\delta^{13}\text{C}$) įvairaus dydžio anglingose aerolio dalelėse foninėje Lietuvos vietovėje	49
3.2.1 Anglies frakcijų (OC, EC) kaita skirtingo dydžio aerolio dalelėse ...	51
3.2.2 Anglies izotopų santykio kaita įvairaus dydžio aerolio dalelėse	56
3.3 Autotransporto išmetalų tyrimai naudojant izotopų masių spektrometriją ...	58
3.3.1 Etanolio įtaka aerolio dalelių formavimosi procesams	65
3.4 Submikroninių jūrinių anglingųjų aerolio dalelių kilmės tyrimas stabilios ir radioanglies izotopų santykio metodu	68
4 Išvados	77
5 Literatūros sąrašas	80

Įvadas

Problemos aktualumas

Intensyvėjanti pramonės, transporto, žemės ūkio gamyba bei energetikos sektoriaus plėtra neišvengiamai kuria problemas, susijusias su gamybos atliekų poveikio aplinkai ir žmogui nepageidautiniais veiksniais. Atmosfera yra svarbiausia Žemės klimato sistemos dalis, nes joje vykstantys pokyčiai dėl žmogaus ūkinės veiklos sukelia pasekmes visuose ekosistemos sanduose, sutrinka Žemės klimato savireguliacijos sistema. Objektyviausias parametras apibūdinantis Žemės klimato pusiausvyrinę būseną yra vidutinės Žemės temperatūros kitimo dinamika. Šiuo metu moksliniais tyrimais įrodyta, kad dėl aktyvios žmogaus ūkinės veiklos Žemės temperatūra per dvidešimtąjį amžių pakilo $0,76\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1] ir yra aukščiausia per pastarąjį tūkstantmetį. Įrodyta, kad klimato esminius pokyčius lemia šiltnamio efektas ir Žemės šiluminio balanso kaitos reiškiniai, nulemti atmosferos aerolio dalelių. Šie veiksniai iš esmės veikia priešingomis kryptimis, t.y. šiltnamio efektas didina Žemės vidutinę temperatūrą, aeroliai – mažina. Aerolio dalelės atspindi Saulės spinduliuotę, keičia vandens lašelių debesyse susidarymo sąlygas bei kritulių režimą. Taip keičiasi Žemės albedo lygis. Šie reiškiniai lemia klimato kaitos prognozių patikimumą, todėl atmosferos aerolio tyrimai tampa vis aktualesni. Naujų mokslinių žinių apie natūralius ir žmogaus veiklos sukurtus aerolius būtinumą ir perspektyvumą nulemia poreikis tiksliau apibrėžti atmosferos aerolio dalelių susidarymą, veiksnius lemiančius jų augimą iki dydžio, turinčio poveikį šviesos sugerties ir sklaidos procesams ir gali keisti Žemės radiacinį balansą bei reikšmingai veikti debesų susidarymo dinamiką per vandens garų kondensacijos branduolius.

Nežiūrint intensyvių pastarojo dešimtmečio mokslinių tyrimų iki šiol nėra visiškai aiškūs fundamentiniai mechanizmai lemiantys aerolio dalelių susidarymą iš dujinės fazės bei organinių medžiagų kilmę. Didėja domėjimasis

atmosferos aerozoliais, kurių sudėtyje yra anglies. Dėl to aktualu eksperimentiniais faktais patvirtinti teiginius, kad jų savybes bei elgseną atmosferoje vykstančiuose procesuose lemia organiniai junginiai, susidarantys deginant biomasę, iškastinį kurą arba gamtiniai junginiai, susidarantys miškų masyvuose, jūros paviršiuje ir t.t. Dėl didelės paviršiaus sorbcinės gebos ir optinių savybių atmosferos procesams svarbios ir juodosios anglies aerozolio dalelės, kurių prigimtis - biomasės ir iškastinio kuro deginimas.

Aktualūs tampa ir nauji metodiniai tyrimai bei eksperimentinės aerozolio dalelių tyrimų įrangos plėtros darbai. Reikšmingi rezultatai kaupiami aerozolio dalelių spektroskopijos, optiniais tyrimo metodais, cheminiais metodais, pasitelkiami galingi skaičiavimo technikos resursai, modeliai ir programos oro masių pernašai prognozuoti bei eksperimentiniams rezultatams apdoroti. Atskirai paminėtini masių spektrometrijos metodikų ir eksperimentinės technikos taikymai atmosferos aerozolio dalelių tyrimuose. Aerozolio masių spektrometrijos metodas suteikia unikalią galimybę išmatuoti organinių medžiagų sudėtį mus dominančioje aerozolio dalelių spektro srityje. Stabiliųjų izotopų santykių masių spektroskopijos metodas leidžia anglies, azoto, deguonies, vandenilio stabilųjų izotopų santykius naudoti kaip žymes, sprendžiant atmosferos aerozolio dalelių dinamikos ir balanso uždavinius. Pastarasis metodas pasirinktas pagrindiniu, sprendžiant šiame darbe iškeltus tikslus ir uždavinius.

Darbo naujumas

Pirmą kartą stabilijų izotopų masių spektrometru išmatavus $\delta^{13}\text{C}$ kaitą, o greitintuviniu masių spektrometru – radioanglies (^{14}C) koncentracijas atmosferos aerozolio dalelių bandiniuose, buvo nustatytas natūralių jūrinės prigimties ir antropogeninių aerozolio dalelių dalinis indėlis jūrinės bei žemyninės kilmės oro masių pernašose.

Kompleksiškai naudojant daugiapakopinį impaktorių ir stabilijų izotopų masių spektrometrą, pirmą kartą įvertinta gamtinio aerozolio dalelių

šaltinių įtaka skirtingų dydžių aerozolio dalelėms.

Tiriant juodosios anglies izotopinių santykių kaitą dyzelinio transporto išmetaluose, pirmą kartą įvertinta biodyzelino priedų įtaka juodosios anglies koncentracijai išmetaluose.

Darbo tikslas ir uždaviniai

Šio darbo tikslas yra organinių medžiagų ir juodosios anglies atmosferos aerozolio dalelėse kilmės, dalelių sudėties ir formavimosi tyrimai bei naujų tyrimo metodų plėtra.

Šiam tikslui pasiekti buvo suformuoti šie uždaviniai:

- Aerozolio dalelių kilmės identifikavimo metodo plėtra, panaudojant anglies izotopų santykių tyrimo metodą.
- Iliustruoti anglies izotopų santykio metodo galimybes, identifikuojant aerozolio dalelių prigimtį oro masių tolimosios pernašos metu Preilos aplinkos užterštumo tyrimų stotyje.
- Ištirti juodosios anglies aerozolio dalelių koncentracijos kaitą dyzelinio variklio išmetaluose priklausomai nuo variklio darbo charakteristikų bei kuro sudėties.
- Ištirti gamtinėse aerozolio dalelėse esančios stabilios anglies izotopų masių santykių kaitos priklausomybę nuo aerozolio dalelių dydžio.
- Ištirti stabiliosios anglies ir radioanglies izotopų santykių kaitą kontinentinės bei jūrinės oro masių pernašos metu ir nustatyti gamtinės bei antropogeninės kilmės aerozolio dalelių dalinį indėlį.

Autoriaus indėlis

Įsisavinta izotopų santykio matavimo metodika, parengta bandinių rinkimo ir aerozolio dalelių frakcionavimo pagal dydį įranga ir surinkti tyrimams reikalingi bandiniai, atliktas pirminis bandinių apdorojimas, paruošti bandiniai matavimams. Išmatuotos anglies izotopų santykių vertės bandiniuose. Pateiktos straipsnių tekstų pirminės versijos, aktyviai dalyvauta interpretuojant tyrimų rezultatus ir formuluojant išvadas.

Disertacijos struktūra

Disertaciją sudaro įvadas, trys skyriai, išvados ir cituojamos literatūros sąrašas. Cituojamos literatūros sąraše yra 93 nuorodos. Disertaciją sudaro 90 puslapių, kuriuose yra 31 paveikslėlis ir 12 lentelių.

Ginamieji teiginiai

1. Anglies izotopų masių santykis antropogeninės kilmės aerolio dalelėse atitinka sudeginto kuro (biomasės ir iškastinio kuro) anglies izotopų santykį ir šis parametras gerai atspindi atmosferos aerolio dalelių šaltinį.
2. Gamtinėse aerolio dalelėse, mažesnėse už 1 μm , dominuoja augalinės kilmės organiniai junginiai. Didesnėse už 1 μm aerolio dalelėse stebimas karbonatų sandas. Visų dydžių aerolio dalelėse augalinės kilmės organinių junginių anglies izotopų masių santykis nekinta.
3. Etanolis, kaip dyzelinio kuro priedas, sudegdamas nekeičia elementinės anglies kiekio automobilių išmetaluose.
4. Jūrinės prigimties oro masių pernašoje yra apie 80 % gamtinės jūrinės biogeninės ir 20 % iškastinio kuro kilmės aerolio dalelių. Kontinentinėje oro masių pernašoje yra apie 30 % jūrinės kilmės, 40 % iškastinio kuro ir 30 % iš biomasės susidariusių aerolio dalelių.

Darbo aprobacija

Pagrindiniai tyrimų rezultatai paskelbti 5 publikacijose:

1. D. Ceburnis, A. Garbaras, S. Szidat, M. Rinaldi, S. Fahrni, N. Perron, L. Wacker, S. Leinert, V. Remeikis, M. C. Facchini, A. S. H. Prevot, S. G. Jennings, and C. D. O'Dowd, Quantification of the carbonaceous matter origin in submicron marine aerosol particles by dual carbon isotope analysis, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion*, Vol. 11, pp. 2749-2772 (2011);
2. V. Ulevicius, S. Bycenkiene, V. Remeikis, A. Garbaras, S. Kecorius, J. Andriejauskiene, D. Jasineviciene, G. Mocnik, Characterization of pollution events in the East Baltic region affected by regional biomass fire emissions, *Atmospheric Research*, Vol. 98 (2-4), pp. 190-200 (2010);
3. A. Garbaras, J. Andriejauskiene, R. Bariseviciute, and V. Remeikis, Tracing of atmospheric aerosol sources using stable carbon isotopes, *Lithuanian Journal of Physics*, Vol. 48, No. 3, pp. 259-264 (2008).
4. A. Garbaras, I. Rimšelytė, K. Kvietkus, and V. Remeikis, $\delta^{13}\text{C}$ values in size-segregated atmospheric carbonaceous aerosols at a rural site in Lithuania, *Lithuanian Journal of Physics*, Vol. 49, No. 2, pp. 229-236 (2009).
5. R. Barisevičiūtė, A. Garbaras, J. Matijošius, T. Šneideris, S. Pukalskas and V. Remeikis, stable carbon isotope composition of aerosol particles and CO_2 emitted from internal combustion engines (2011), spaudoje.

Su disertacijos tematika tik metodiniais aspektais susijusios publikacijos:

1. V. Remeikis, A. Plukis, R. Plukienė, A. Garbaras, R. Barisevičiūtė, A. Gudelis, R. Gvozdaitė, G. Duškesas, L. Juodis, Method based on isotope ratio mass spectrometry for evaluation of carbon activation in the

reactor graphite, Nuclear engineering and design, Vol. 241, No. 10, pp. 2697-2703 (2010);

2. G. Trakimas, T. D. Jardine, R. Barisevičiūtė, A. Garbaras, R. Skipitytė, V. Remeikis, Ontogenetic dietary shifts in European common frog (*Rana temporaria*) revealed by stable isotopes, Hydrobiologia (priimtas).

Disertacijos medžiaga pristatyta 10 konferencijų:

1. A. Garbaras, R. Bariseviciute, J. Matijosius, S. Pukalskas, T. Sneideris, V. Remeikis, Biofuel combustion product inventory by stable isotope ratio mass spectrometry, International Aerosol Conference 2010, Helsinki, Finland, Abstract P2M22.
2. D. Ceburnis, A. Garbaras, S. Szidat, S. Fahrni, N. Perron, L. Wacker, M. Rinaldi, A. Prevot, L. Stephan, G. Jennings, V. Remeikis, C. Facchini, C. O'Dowd, Unambiguous origin of aerosol organic matter by ¹³C and ¹⁴C analysis, International Aerosol Conference 2010, Helsinki, Finland, 8E5.
3. D. Ceburnis, A. Garbaras, S. Szidat, A.S.H. Prevot, C. Facchini, C.D. O'Dowd, North Atlantic marine boundary layer organic aerosol: sources and fluxes, Halifax, July 2010.
4. A. Garbaras, V. Remeikis, I. Garbarienė, K. Kvietkus, and D. Čeburnis, Total carbon isotopic values at background and urban sites in Lithuania during summer 2008, European Geosciences Union General Assembly 2010, Vienna, Austria.
5. A. Garbaras, R. Barisevičiūtė, T. Šneideris, V. Remeikis, Stable carbon isotope ratio measurements in aerosol particles, generated from various internal combustion engines, 7th international conference of young scientists on energy issues, 2010, Kaunas, Lithuania.
6. D. Ceburnis, C. D. O'Dowd, A. Garbaras, V. Remeikis, M. Rinaldi, S. Szidat, S. Fahrni, A.S.H. Prevot, N. Perron, L. Wacker and S. Leinert,

- Proof of biogenic origin of marine aerosol by ^{13}C and ^{14}C analysis, 19th Annual VM Goldsmith Conference, 2009, Davos, Switzerland, *Geochimica et cosmochimica acta*, Vol. 73 (13), pp. A201-A201 (2009).
7. A. Garbaras, I. Rimselyte, K. Kvietkus, A. Plukis, and V. Remeikis, Bulk carbon isotopic ratio of size-resolved aerosol at background and urban sites in Lithuania, European Geosciences Union General Assembly 2009, Vienna, Austria.
 8. A. Garbaras, A. Andriejauskiene, R. Barisevičiūtė and V. Remeikis, Measurements of $\delta^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ of aerosol in Preila, Lithuania, European Aerosol Conference 2008, Thessaloniki, Abstract T06A192P.
 9. A. Garbaras, R. Barisevičiūtė, A. Plukis, V. Remeikis, GC-IMRS use in pollution sources, 2007, 37-th Lithuanian National Physics conference.
 10. A. Garbaras, A. Milukaitė, A. Plukis, I. Rimšelytė, R. Barisevičiūtė, V. Remeikis, PAH $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in aerosols, 2007, 37-th Lithuanian National Physics conference.

1 Literatūros apžvalga

Žemės atmosferoje vykstančius gamtos reiškinius iš esmės nulemia planetos šiluminis balansas, kuriame atmosferos aerolio dalelės vaidina svarbų vaidmenį. Šiame skyriuje apžvelgsime mokslinę literatūrą, kurioje tyrimų objektas yra savo sudėtyje anglies turintys aeroliai. Akcentuosime darbus, kuriuose aerolių dalelių prigimtis ir savybės analizuojamos, tiriant jų sudėtį įeinančios anglies izotopinių santykių vertes ir jų kaitą. Apžvelgsime tyrimų technikos principus ir galimybes pritaikyti sprendžiant aerolių fizikos, chemijos bei aplinkos fizikos uždavinius.

1.1 Anglis gamtoje

Gamtoje aptinkama apie 300 stabilų bei daugiau kaip 1200 radioaktyviųjų nuklidų. Net 21 cheminis elementas turi tik vieną izotopą [2]. Anglis – vienas iš svarbiausių cheminių elementų gamtoje. Anglis turi du stabiluosius ^{12}C (98,9%), ^{13}C (1,1 %) ir radioaktyvųjį ^{14}C ($\sim 10^{-9}$) izotopus. Skliaustuose nurodytas santykinis izotopo kiekis Žemėje. Anglis sudaro 0,023 % Žemės plutos masės, gamtiniai neorganiniai anglies junginiai – karbonatai. Anglies dioksidas (CO_2) atmosferoje sudaro 0,03 % atmosferos tūrio, o hidrosferoje ištirpusių CO_2 dujų yra net 60 kartų daugiau. Organiniai anglies junginiai yra gyvosios gamtos pagrindas. Šviesoje augalai sugeria anglies dioksidą ir fotosintezės reakcijų metu susidaro angliavandeniliai ir kiti gyvąją gamtą sudarantys anglies junginiai. Taip Žemės flora sunaudoja didžiulius kiekius CO_2 . Tuo pat metu gyvūnai bei augalai kvėpuodami išskiria CO_2 , anglies dvideginis yra žmogaus gamybinės veiklos produktas bei organinių junginių skilimo produktas. Tai sudaro nuolat vykstantį anglies gamtinį ciklą. Anglis aerolių dalelėse atrasta gana seniai, tačiau iki šiol neišsiaiškinta jų kilmė. Yra darbų, kuriuose organinės medžiagos siejamos su biologiniais procesais jūros vandenyje [3, 4], miško masyvuose [5], tačiau labai trūksta tyrimų, patvirtinančių šią nuomonę. Šiuo metu siekiama nustatyti priežastis,

lemiančias naujų aerozolio dalelių susidarymą, sąlygas, lemiančias dalelių augimą, bei įvertinti gamtinių ir antropogeninių aerozolio dalelių ir organinių junginių bei juodosios anglies kilmę ir šaltinius.

Pastaraisiais metais anglies ciklo (organika ir juodoji anglis) tyrimuose vis plačiau taikomas anglies izotopų santykių tyrimo metodas. Bendrieji šio metodo esmę ir galimybes atskleidžiantys principai išnagrinėti monografijose [6,7].

Patogumo dėlei anglies (ir kitų izotopų) kaitos apibrėžimui, įvedama $\delta^{13}\text{C}$ sąvoka. Šis užrašymas parodo ^{12}C ir ^{13}C izotopų santykio skirtumą tarp analizuojamo izotopų mišinio bandinyje ir standarto, kurio izotopų mišinio sudėtis priimta bendru pasaulio mokslinės visuomenės susitarimu [8]:

$$\delta^H X = [(R_{bandinio} / R_{standarto}) - 1] \times 1000 (\text{‰}), \quad (1)$$

čia X analizuojamas cheminis elementas (pvz.: H, C, O, N, S), o indeksas H – sunkesniojo to cheminio elemento atominis numeris, R – sunkiojo ir lengvojo izotopo kiekio bandinyje santykis. Angliai (1) lygtis būtų užrašoma sekančiai:

$$\delta^{13}\text{C} = [(R_{bandinio} / R_{PDB}) - 1] \times 1000, \text{‰} \quad (2)$$

δ apibrėžime naudojamas daugiklis 1000, ir šis daugiklis padidina labai mažus skirtumus išmatuotus tarp bandinių ir standartų. Maži 1 % skirtumai tarp izotopų dėl dauginimo tampa 10 ‰. Standartų izotopų sudėtis pateikta 1 lentelėje. Priimta, jog izotopų santykių matavimo vienetas yra promilė (‰).

Aerozolio dalelėse esanti elementinė ir organinė anglis gali teikti vertingos informacijos apie dalelių šaltinius, formavimosi ypatybes. Organinė anglis susidaro biogeninių ir antropogeninių procesų metu, pvz. iš augalų, dėl mikrobu veiklos, bet bendrai organinio aerozolio dalelių sando charakterizavimas nėra lengvas uždavinys [9]. Manoma, jog elementinės anglies frakcija nekinta dėl savo inertiškumo, t.y. išlaiko savyje informaciją apie anglies šaltinį [10].

Aplinkos tyrimuose naudojami ir kiti izotopai: pvz. iš anglies ir švino izotopų santykio buvo nustatyti aerozolio dalelių šaltiniai Paryžiuje [11], plutonio izotopai buvo naudojami vertinant ežero dugno nuosėdų taršos

radionuklidais šaltinį [12]. Tiriant aplinkos bandinius, nebuvo stebėtas anglies izotopų santykio skirtumas akumuliacinėje ir stambių aerozolio dalelių modose [13]. Nebuvo galima įvertinti C₃ augalų, pramoninio degimo produktų, biomasės deginimo metu susidariusių dalelių santykinio indėlio bendrame aerozolio dalelių kiekyje. Buvo bandyta įvertinti organinės anglies iš cukrašvendrių kiekį aerozolio dalelėse [14]. Organinių aerozolio dalelių tyrimai daugiausia būdavo atliekami miesto vietovėje. Visuotinai priimta, jog elementinė anglis aerozolio dalelėse susidaro degimo metu. Kai organinės anglies (OC) ir elementinės anglies (EC) santykio vertė didesnė negu dvejetas, manoma, kad susiformavo antrinės aerozolio dalelės. Įvairių dydžių aerozolio dalelių rinkimui naudojamas MOUDI kaskadinis impaktorius, vėliau atliekami dalelių cheminės sudėties matavimai, ir iš jų nustatomi aerozolio dalelių šaltiniai [15].

1 lentelė. Tarptautinių standartų izotopų sudėtis [16].

	Santykis, H/L ^a	Vertė, H/L ^a	H, %	L, %	Santykinis izotopų masių skirtumas, %
Standartinis vidutinis Okeano vanduo (angl. SMOW)	² H/ ¹ H	0,00016	0,02	99,98	100
	¹⁷ O/ ¹⁶ O	0,00038	0,0379	99,7621	
	¹⁸ O/ ¹⁶ O	0,00201	0,20004	99,7621	12,5
PeeDee Belemnite (PDB)	¹³ C/ ¹² C	0,01118	1,1056	98,8944	8,3
Vienna-PDB (VPDB)	¹⁷ O/ ¹⁶ O	0,00039	0,0385	99,7553	
	¹⁸ O/ ¹⁶ O	0,00207	0,2062	99,7553	
Oras	¹⁵ N/ ¹⁴ N	0,00368	0,3663	99,6337	7,1
Canyon Diablo Troilite (CDT)	³³ S/ ³² S	0,00788	0,74865	95,0396	
	³⁴ S/ ³² S	0,04416	4,19719	95,0396	6,3
	³⁶ S/ ³² S	0,00015	0,01459	95,0396	

^a H ir L – atitinkamai sunkus ir lengvas izotopai.

Pirmieji darbai, susiję su anglies izotopų santykio matavimais, pasirodė 1953 m. [17]. Bandinių paruošimas trukdavo pakankamai ilgai. Norint išvengti galimo izotopų persiskirstymo ruošiant bandinį, buvo naudojamos vakuuminės linijos šaldomos skystu azotu. Vėliau šias daug laiko užimančias procedūras (paprastai 10-15 bandinių per dieną) pakeitė pusiau automatinės deginimo sistemos, kuriose elementinis analizatorius (CN) buvo sujungtas su dujas gaminančia sistema. Tokiu būdu sutrumpėjo bandinių paruošimo laikas bei jo kaina [18] ir vienos analizės metu buvo galima iškart matuoti anglies ir azoto izotopų santykių vertes. Tokios sistemos buvo naudojamos daugumos organinių audinių, nuosėdų ir dirvos bandinių tyrimuose. Taip pat buvo vykdomi darbai matuojant baltymo kolageno ir planktono anglies izotopų santykius. Skystus bandinius mėginta matuoti įdėjus juos į konteinerius. Šiuo metu naudojant naujausias kriogenines sistemas galima matuoti bandinius, kuriuose yra tik 1 $\mu\text{mol N}$ ir 1 $\mu\text{mol C}$. Atsižvelgiant į tai, kokia yra sistemos konfigūracija ir bandinių tipas, apie 1 – 20 mg bandinio įdedama į alavo kapsulę, užsandarinama ir įvedama į automatinį įvedimo įrenginį. Automatinėse sistemose bandinių deginimas ir susidariusių dujų atskyrimas vyksta panašiai kaip ir ne automatinėse sistemose. Bandinys sudeginamas 1600 – 1800°C temperatūroje, ir perėjęs į dujinę fazę nukreipiamas į kriogenines gaudykles, kurios renka H_2O , CO_2 ir N_2 . Vėliau dujos įleidžiamos į užlaikymo vožtuvus ir matuojamos masių spektrometru. Naujausios automatinės sistemos yra tokios, kuriose bandinys, esantis dujinėje fazėje, įleidžiamas į masių spektrometrą. Tokios sistemos vadinamos nuolatinio srauto, ir jose galima matuoti iki 100 bandinių per dieną.

1.2 Cheminio elemento izotopinės sudėties kaitos ir izotopų reaktyvumo tyrimai

To paties cheminio elemento izotopų, dalyvaujančių cheminėse reakcijose, įvairiuose fiziniuose virsmuose ir t. t., reaktyvumas dėl masių skirtumo nežymiai skiriasi [19]. Šio skirtumo pasekmė – izotopinės sudėties pokyčiai reakcijų ir kitokių virsmų produktuose, o izotopinės sudėties pokyčių

tyrimai gali būti priemone, gilinant mokslines žinias apie įvairių cheminių ir fizikinių procesų kinetiką ir kitas savybes [20, 21, 22].

Kokybiškai dviejų izotopų aktyvumai yra labai panašūs, nes cheminės reakcijos eigą lemia atomo elektroninis apvalkalas. Nežiūrint to, atomo vibracinė energija priklauso nuo atominės masės. Taigi, izotopų masių skirtumai veikia reakcijos greitį ir cheminių jungčių stiprumą, dėl to dviejų izotopų fizikinės bei cheminės savybės šiek tiek skirtingos. Labiausiai tai pasireiškia lengviesiems elementams, kur santykinė masė skiriasi daugiausiai (1 lentelė). Pvz., deuterio atomas dvigubai sunkesnis už vandenilio atomą, tuo tarpu ^{33}S papildomas neutronas tik 3 % padidina ^{32}S masę. Fizikinių savybių skirtumai tarp deuterio ir vandenilio bus didesni negu tarp ^{33}S ir ^{32}S . Masių skirtumai lemia fizikinius skirtumus, todėl, kad kinetinė energija (KE) yra pastovi tam tikram elementui tam tikroje aplinkoje:

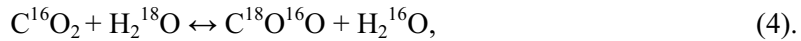
$$KE = (1/2)mv^2, \quad (3)$$

čia m – masė, v – greitis.

Molekulės toje pačioje aplinkoje turi tokią pat kinetinę energiją, taigi didesnės masės molekulė judės mažesniu greičiu. Be to, sunkesni branduoliai vibruoja lėčiau negu lengvesni, ir dėl to jungtys tarp jų yra stipresnės ir stabilesnės. Šie greičių ir jungčių stiprumo skirtumai tarp izotopų izotopomerų lemia izotopinės sudėties kaitą, arba, kitaip sakant, izotopinius skirtumus tarp šaltinio ir produkto, vykstant cheminiams virsmams [23]. Pvz. kadangi sočiųjų garų slėgis atvirkščiai proporcingas tarpmolekulinių jėgų stipriui ir $^1\text{H-O}$ jungtys stipresnės negu $^2\text{H-O}$, sunkiojo vandens ($^2\text{H}_2\text{O}$) vandens garų slėgis 40-čia torų mažesnis negu lengvojo vandens ($^1\text{H}_2\text{O}$). Tokiu būdu garavimo metu stebima izotopinės sudėties kaita, kada susidaro garai su mažesniu $\delta^2\text{H}$, o vanduo tampa praturtintas deuteriu (su didesniu $\delta^2\text{H}$).

Izotopinę sudėties kaitą (frakcionavimąsi) lemia du mechanizmai: pusiausvyrinis (termodinaminis ar pakaitinis) ir kinetinis [24]. Pusiausvyrinės perskirstymo reakcijos yra tokios, kuriose reakcija yra pusiausvyroje, o izotopų pasiskirstymas tarp cheminių medžiagų (pradinė medžiaga ir produktas) ar tarp fazių (garai ir skysčiai) skiriasi. Pvz. reakcija vykstanti tarp vandens ir anglies

dvideginio uždaramo konteineryje, suformuoja stipresnius kovalentinius ryšius su anglimi negu su ^{16}O :



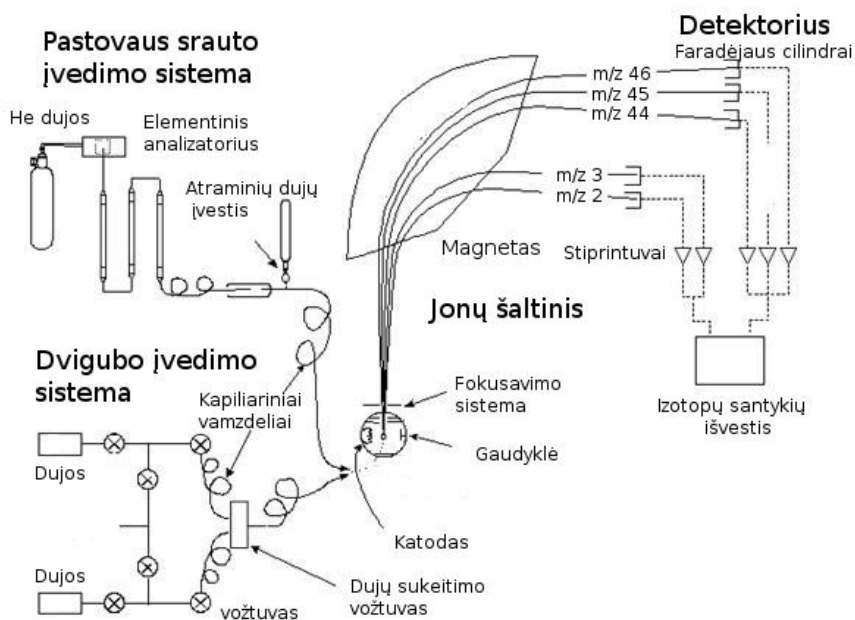
čia pradinė medžiaga ir produktas yra tie patys cheminiai junginiai, bet jų masės skiriasi. Panašiose reakcijose masių skirtumų dydis priklauso nuo temperatūros – kuo žemesnė temperatūra, tuo skirtumai didesni.

Kinetinis izotopinis efektas pasireiškia, vykstant negrįžtamoms reakcijoms, pvz. garavimas atvirose sistemose, kai vandens garai nunešami tolyn nuo vandens telkinio. Kinetinėse reakcijose svarbus ir jungties stiprumas ir reakcijos greitis. Garavimas, difuzija, disociacijos reakcijos yra priskiriamos kinetinėms izotopinės sudėties kaitos reakcijoms. Kinetiniai persiskirstymai yra didesni negu pusiausvyrinėse reakcijose, bei jų metu lengvesnis izotopas kaupiasi produkte (lengvesnis juda greičiau).

1.3 Izotopų santykio masių spektrometrai

Stabiliųjų izotopų santykiai matuojami izotopų santykio masių spektrometrais (ISMS). Pirmasis masių spektrometrą 1910 m. sukonstravo J.J. Thomson [24]. Po poros metų, F. Aston pirmą kartą stebėjo gamtoje esančius izotopus [24].

Masių spektrometras yra prietaisas, kuris analizuoja jonizuotų atomų ar molekulių kiekį medžiagoje priklausomai nuo m/z santykio. Populiariausi yra dviejų tipų ISMS: dvigubo įvedimo (*angl.* DI-IRMS) ir pastovaus srauto (*angl.* CF-IRMS) (1 pav.). DI-IRMS sistemos masių spektrometrai tikslesni už CF-IRMS sistemos prietaisus. Abiejų sistemų masių spektrometrų schemas panašios, jas sudaro keturi pagrindiniai blokai: įvedimo sistema, jonų šaltinis, masių analizatorius ir jonų detektorius (1 pav.). DI-IRMS ir CF-IRMS sistemose iš esmės skiriasi tik bandinio įvedimo principas ir bloko konstrukcija.



1 pav. Izotopų santykio masių spektrometras su pastovaus srauto (viršuje) ir dvigubo įleidimo (apačioje) sistemomis [25].

Norint išmatuoti cheminio elemento ar junginio izotopų santykius, bandinį reikia paversti dujinio tiriamojo elemento junginiu, nes šio tipo masių spektrometrai skirti dujinių bandinių masių analizei. Įvedimo sistemoje bandiniai pervedami į dujinę būseną ir patenka į masių spektrometrą. Tam, kad įvedimo metu neįvyktų izotopų persiskirstymo, naudojami kapiliariniai vamzdeliai, užtikrinantys klampų dujų judėjimą kurio metu bandinys gerai susimaišo.

Dvigubo įvedimo atveju bandinys kaupiamas tam tikruose induose, kuriuose nusistovi slėgis toks, kaip ir palyginamųjų dujų. Dėl vienodo slėgio ir temperatūros su palyginamosiomis dujomis, įvedimo seką kartojant keletą kartų, pasiekiamas didelis tikslumas (ore: ^{13}C 0,01 ‰, ^{18}O 0,03 ‰, ^{15}N 0,05 ‰).

Pastovaus srauto atveju bandinys su He srautu patenka į chromatografinę kolonėlę. Jei bandiniai kieti (pvz. filtrai, dirvožemis ar augalai), jie sudeginami elementiniame analizatoriuje. Tam tikru laiku įleidžiamos palyginamosios

dujos ir jų atžvilgiu skaičiuojamos izotopų santykių vertės. Šiuo atveju tikslumas maždaug eile mažesnis negu dvigubo įleidimo atveju (^{13}C 0,07 ‰, ^{18}O 0,1 ‰, ^{15}N 0,2 ‰).

Jonų šaltinis yra svarbus masių spektrometro schemos mazgas. Pateiksime paprastos konstrukcijos, bet plačiai paplitusio jonų šaltinio supaprastintą veikimo principą. Jonų šaltinio kameroje palaikomas gilus vakuumas, apie 10^{-6} mbar. Iš volframo katodo emituoti elektronai, greitinimo ir pluoštelio fokusavimo elektrodų formuojamame elektriniame lauke įgreitinti iki 50 – 150 eV energijos patenka į jonizacinę kamerą, kurioje susiduria su bandinio molekūlėmis ir jas jonizuoja. Tokiu būdu sukuriama teigiami tiriamos medžiagos atomų ar molekulių jonai, kurie jonų šaltinyje 3 – 10 kV elektrostatiniame lauke pagreitinami. Vėliau elektronai sufokusuojami į siaurą pluoštelį. Taip suformuotas elektringųjų dalelių pluoštelis patenka į masių analizatorių, kuriame jonai, priklausomai nuo masės ir krūvio santykio vertės, pastoviam magnetiniame lauke nukreipiami tam tikra trajektorija. Lengvesni jonai užlenkiami stipriau, negu sunkūs, nes apskritiminės trajektorijos kreivumo spindulys proporcingas kvadratinei šakniai iš masės ir krūvio santykio. Vėliau identiškos masės jonai fokusuojami dar kartą ir registruojami Faradėjaus cilindrais. Faradėjaus cilindrai tai ilgi siauri metaliniai vamzdeliai, pritaikyti vienu metu registruoti tam tikros m/z vertės jonus, pvz. $m/z = 44, 45, 46$. Faradėjaus cilindrų apkrovos rezistoriuose registruojama jonų kuriama srovė, kuri proporcinga analizuojamo jonų srauto intensyvumui. Izotopų santykiai apskaičiuojami, pasinaudojant prietaise instaliuota spektrometro valdymo ir pirminio duomenų apdorojimo programine įranga.

1.4 Atmosferos aerolis. Aerolio dalelių susidarymas ir augimas

Atmosferos aerolis – atmosferą sudarančių dujų ir kietų, skystų, nuo 1 nm iki 100 μm dydžio, įvairių formų ir cheminės sudėties dalelių dispersinė sistema. Pagrindinės aerolių fizikos ir chemijos sąvokos, savybės ir procesai, vykstantys atmosferoje dalyvaujant aerolio dalelėms, pateiktos

monografijoje [26].

Aerozolio dalelių pasiskirstymas pagal dydį aprašomas lognormaliu pasiskirstymu, kuriame išskiriamos keturios sritys, vadinamos aerozolio modomis. Mažiausių dalelių moda – nukleacinė moda (dalelės, kurių dydis <10 nm) formuojasi nukleacijos ir kondensacijos procesų metu. Didesnės dalelės susidaro dėl kondensacinio augimo ir koaguliacijos procesų. Tai Aitkeno ($\sim 10 - 100$ nm) ir kaupimosi (~ 50 nm – $1 \mu\text{m}$) modos. Didelių dalelių modos ($> 1 \mu\text{m}$) aerozolio dalelės susidaro higroskopiškai augant mažesnėms dalelėms bei į atmosferą patenkant kietųjų medžiagų arba skysčių dispergavimo (mechaninio ardymo) produktams.

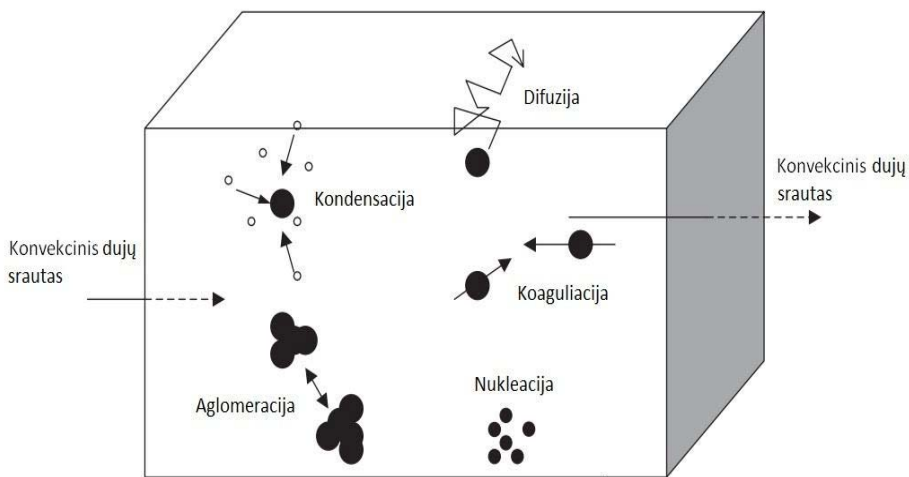
Pagal prigimtį atmosferos aerozolio dalelės skirstomos į daleles, atsiradusias dėl natūralių gamtoje vykstančių procesų: jūros vandens purslų, vandens ir sausumos floros, smėlio audrų, ugnikalnių išsiveržimų ir atsiradusias dėl žmogaus veiklos. Pastarosios vadinamos antropogeninėmis aerozolio dalelėmis.

Plačiau apžvelgsime aerozolio dalelių formavimosi mechanizmus.

Pačių mažiausių aerozolio dalelių susidarymą lemia atmosferos dujų, priemaišų molekulių nukelacijos procesai. Nukleacijos metu molekulės iš dujinės fazės greitai pereina į skystą arba kietą fazę. Toks procesas vyksta lydant metalų rūdas, kai aukštoje temperatūroje susidarę metalų garai staiga atvėsta. Tuomet vyksta nukleacijos procesas ir susiformuoja nukleacinės modos aerozolio dalelės. Kitas aerozolio dalelių formavimosi pavyzdys – automobilių išmetalai. Kuro degimo metu susiformavusios aerozolio dalelės gali didėti kondensacijos proceso metu (t.y. garų molekulės kondensuojasi ant jau esančių dalelių paviršiaus). Taip pat dalelės gali susidurti viena su kita, taip sudarydamos didesnio skersmens daleles (vėliau jungtis į didesnius junginius – aglomeracija), tačiau bendra masė lieka nepakitusi - tai koaguliacijos procesas [8]. Šie procesai pavaizduoti 2 pav. Transporto įtaka aerozolio dalelių formavimosi procesams plačiau bus aptarta 1.3 poskyryje.

Kietosios aerozolio dalelės formuojasi kaip mechaninio poveikio pasekmė - pjaustymas, laužymas, skaldymas, abrazijs ir t.t. - t.y. kietam kūni

suteikus energijos ir skaldant ją į mažesnes daleles. Dalelių dydžiai priklauso nuo kūnui suteiktos energijos kiekio ir tą kūną vientisu laikančios jėgos santykio. Panašiai formuojasi ir skystosios aerozolių dalelės, tačiau šiuo atveju reikia įveikti vandens paviršiaus įtempimo jėgą.



2 pav. Procesai, vykstantys uždarame tūryje su aerozolio dalelėmis.

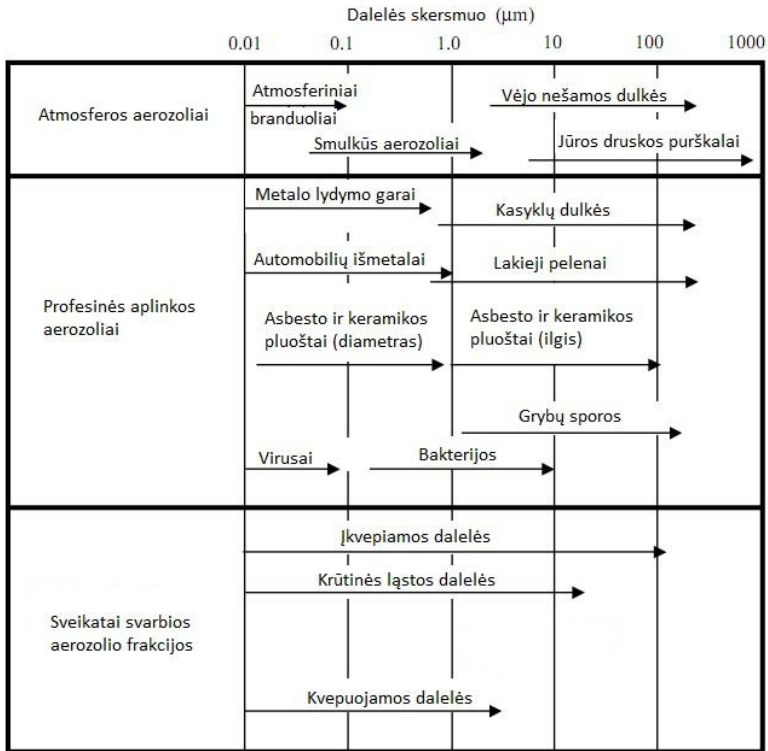
Vieni iš pagrindinių dėl žmogaus veiklos susidarančių (antropogeninių) aerozolio dalelių šaltinių (be jau minėtų automobilių išmetamųjų) yra iškastinio kuro ir biomasės deginimas, bei pramonės išmetamosios dujos. Urbanizuotose teritorijose didžiausią aerozolio dalelių koncentracijos dalį sudaro mažesnės nei $0,1 \mu\text{m}$ aerozolio dalelės. Nors aerozolio dalelių dydžių pasiskirstymas apgyvendintose teritorijose ir yra kintantis, tačiau didžioji dalis smulkiųjų aerozolio dalelių ($< 0,1 \mu\text{m}$) yra susikaupusi prie emisijos šaltinių (automagistralių, gamyklų), ir greitai mažėja tolstant nuo jų [27].

Pateiksime keletą natūralios kilmės aerozolio dalelių susidarymo procesų pavyzdžių. Vieną iš didesnių indėlių į bendrą atmosferos aerozolio dalelių kiekį sudaro vandenyno aerozolio dalelės, kurios susiformuoja dėl vandenyje esančių druskų ir organinių medžiagų, kai vandens lašeliai vėjo pagalba

užkeliami į aukštesnius atmosferos sluoksnius. Vandenyno aerozolio dalelių dydžiai viršija 1 μm ir nebūna pernešami dideliais atstumais. Vulkaninės kilmės aerozolio dalelės taip pat yra svarbi tyrimų sritis, kadangi į atmosferą išmetami silikatai ir metalų (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 ir kt.) oksidai. Tačiau dėl nepastovios vulkaninės veiklos yra sunku įvertinti bendrą vulkaninės kilmės aerozolio dalelių indėlį. Kitas svarbus aerozolių šaltinis - dykumos. Vėjas virš dykumų susidariusias aerozolio daleles nuneša tarpkontinentiniais atstumais. Taip pat verta paminėti biogeninės kilmės aerozolio daleles, vadinamas bioaerozoliais, kurių kilmės šaltinis yra biosfera.

Dvi vienodos formos ir skersmens dalelės gali turėti labai skirtingas fizikines ir chemines savybes, kurios gali lemti labai skirtingą dalelių sąveiką su aplinka (skirtingas judėjimas oro srovėse, skirtinga sąveika su šviesa). Aerozolio dalelės būna įvairių formų, dydžių, cheminių sudėčių, todėl dėl šių priežasčių labai sudėtinga jas charakterizuoti. Būtent dėl to buvo įvesta ekvivalentinio skersmens sąvoka. Ekvivalentinis skersmuo - tai skersmuo sferos, kuri turi tokias pat fizikines savybes kaip aprašoma aerozolio dalelė. Egzistuoja daug įvairių ekvivalentiškų skersmens tipų, kurie priklauso nuo dalelės geometrinių savybių ar dalelės elgsenos gravitaciniame, inerciniame, elektriniame laukuose, sąveikos su elektromagnetine spinduliuote. Ekvivalentinių skersmenų tipai pateikti [28].

Aerozolio dalelių kiekis atmosferoje mažėja dėl sauso ir drėgno dalelių nusėdimo. Priklausomai nuo dalelių dydžių jų nusėdimą lemia difuzinis, inercinis arba gravitacinis mechanizmai [29]. Smulkios (iki 0,1 μm) aerozolio dalelės nusėda ant įvairiausių paviršių dėl difuzinio nusėdimo mechanizmo. Nuo 0,3 μm dalelių nusėdimą lemia inercija, o nuo 1 μm ir gravitacinis nusėdimas.



3 pav. Aerosolių tipai ir dydžiai.

Jūriniai aerosoliai apima du atskirus aerosolio tipus: (1) pirminiai jūros druskos aerosoliai susidaro dėl jūros vandens dispergavimo procesų ir (2) antriniai aerosoliai, neįūrinės kilmės druskų sulfatų bei organinės medžiagos pavidalu, kurie susidaro dėl virsmo „dujos - dalelės“ procesų (dvilypis homogeninis susidarymas, heterogeninis susidarymas, kondensacija) [30]. Nukleacijos moda apima antrinius neįūrinės kilmės aerosolius (druskų sulfatai ir organinė medžiaga), o Aitkeno ir kaupimosi modos apima abiejų tipų ir pirminius (jūros druska), ir antrinius aerosolius. Didžioji dalis dalelių, didesnių nei $1 \mu\text{m}$, sudarytos iš pirminių jūros druskų aerosolių, tačiau sausumos dulkės taip pat gali patekti į šią dydžių sritį [31]. Santykinės drėgmės kitimas atmosferoje apsprendžia aerosolių formavimąsi bei kitimą. Didėjant santykiniai drėgmei, kinta nusėdimo greitis, koaguliacija ir heterogeninių reakcijų efektyvumas.

Skirtingų dydžių, cheminės sudėties, fizikinių ir cheminių savybių aerozolio dalelės yra stebimos aplinkoje ir įvardinamos kaip dulkės, garai, dūmai, rūkas ir t.t. *Dulkės*, tai kietosios dalelės, kurios susiformuoja skaidant vientisą kietą kūną į mažesnes dalis. Dulkių dydis gali kisti nuo mažiau nei 1 μm iki daugiau nei 100 μm. *Garai* ir *dūmai* susiformuoja dujų kondensacijos metu. Pirminės mažos dalelės vėliau formuoja antrines daleles, tačiau ir šios yra labai mažos ir dažniausiai būna mažesnio negu 1 μm dydžio. *Rūkai* sudaryti iš mažų skysčio lašelių (~1 μm), kurie susiformuoja kondensacijos ar aglomeracijos procesų metu, tuo tarpu *purškalai* sudaryti iš didelių skysčio lašelių (nuo 1 iki 100 μm) ir susiformuoja mechaniškai skaidant skystį. 1 pav. pateikti aerozolio dalelių, aptinkamų tiek natūralioje, tiek profesinėje aplinkoje, tipai ir dydžiai [32]. Kadangi aerozolių dalelių dydis yra itin mažas, tai per kvėpavimo takus jos gali patekti į žmogaus organizmą. 3 pav. taip pat pateiktos aerozolių frakcijos, kurios gali prasiskverbti į atitinkamus žmogaus kvėpavimo organus.

1.5 Organinės ir elementinės anglies koncentracijų tyrimai aerozolio dalelėse

Pastaruoju metu bandoma išspręsti vieną iš svarbiausių ir įdomiausių atmosferos fizikos ir chemijos problemų, įvertinti gamtinės ir antropogeninės kilmės organinių junginių (organinės anglies OC) ir elementinės anglies (EC) įtaką atmosferos aerozolio dalelių susidarymo ir tolimesnio formavimosi procesams bei jų savybėms. Padaryta didelė pažanga, bandant suprasti elementinės anglies, svarbaus antropogeninės atmosferos taršos produkto, indėlį į bendrą atmosferos aerozolio dalelių balansą. 2 lentelėje pateikiami reikšmingiausi pastarųjų dviejų dešimtmečių bendrosios ir organinės anglies koncentracijų tyrimo rezultatai kontinente ir jūrose įvairiose pasaulio vietose. Didžiausios koncentracijos užregistruotos miestuose dažnai viršija 25 μg m⁻³ vertes. Dažniausiai žymią dalį masės aerozolio dalelėse sudaro organinė anglis (OC). Pvz. Čikagoje aerozolio dalelėse OC buvo 13% ir 3% elementinės anglies. Organinės medžiagos masė sudarė 18 % visos aerozolio dalelių masės

(kuomet OC padauginta iš 1,4) [26]. Trūksta išsamių tyrimų, kuriuose būtų analizuojamas organinės ir elementinės anglies koncentracijų pasiskirstymas skirtingo dydžio aerozolio dalelėse.

2 lentelė. Anglies koncentracijos aerozolio dalelėse įvairiose vietovėse.

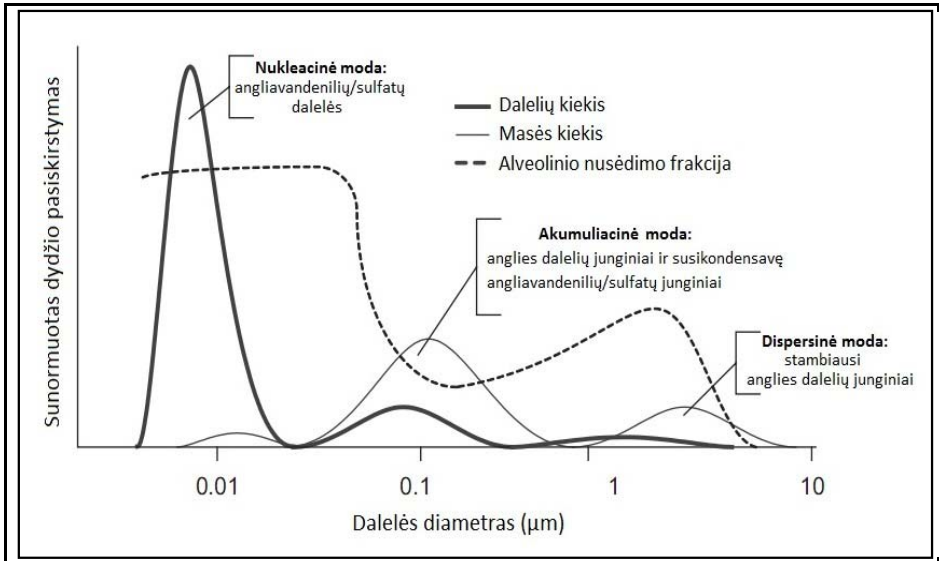
	Vieta	PM, $\mu\text{g m}^{-3}$	TC, $\mu\text{g m}^{-3}$	OC/TC	Nuoroda
Miestas	Estarreja, Portugalija	124	27,7	0,57	[33]
	Ping Tung, Taivanis		95,5	0,58	[34]
	Čikaga, JAV	13,9	2,2	0,84	[35]
Priemiestis	Aviero, Portugalija		19,2	0,38	[26]
	Akademija, JAV	35,9	10,8	0,84	[36]
Kaimo vietovė	Yosemite, JAV	23,7	12,2	0,86	[26]
	Sequoia Lower Kaweah, JAV	21,1	7,1	0,72	[26]
	Pietų Havenas, JAV	10,4	1,7	0,82	[35]
Nuošali vieta	Meadview, JAV		1,9	0,94	[37]
	Dramblio Kaulo krantas		10,1	0,85	[38]
Jūra	Japonijos krantas		3	0,67	[39]
	Point Reyes, JAV	7,3	1,7	0,72	[26]
	Mičigano ežeras, JAV	15,6	2,2	0,79	[35]

Reikia paminėti darbą skirtą autotransporto taršos tyrimams Pietų Taivane [40], kur nustatyta, jog visų aerozolio dalelių išmetaluose pasiskirstymai buvo bimodaliniai. EC ir OC dalelių pasiskirstymai buvo ties 0,18 ir 0,32 μm . Tuo tarpu EC stambių dalelių pasiskirstymas buvo dydžių intervale nuo 5,6 iki 10 μm . Atlikus matavimus intensyvaus transporto vietovėse nustatyta, kad 70% elementinės anglies ir 75% organinės anglies masės buvo dalelėse, kurių skersmuo buvo mažesnis už 1 μm . Tuo tarpu 82% EA ir 85% OA masės buvo dalelėse, kurių skersmuo $<2,5 \mu\text{m}$.

1.6 Transportas – antropogeninių aerozolio dalelių šaltinis

Dyzeliniai varikliai plačiai naudojami įvairiose pramonės ir ūkio srityse, ypač dažnai jais aprūpinama sunkioji technika - sunkvežimiai, autobusai,

statybų mechanizmai, garvežiai ir laivai [12]. Vis dažniau dyzeliniai varikliai sutinkami lengvuosiuose automobiliuose. Europoje net 50 % naujų automobilių yra varomi dyzeliniais varikliais.



4 pav. Aerosolio dalelių dyzelinio variklio išmetimo dujose (išmetaluose) pasiskirstymas pagal dydį [41].

Dėl aukšto dyzelinio variklio sąslėgio laipsnio (apie 22:1), palyginus su benzininio variklio 10:1 vienetais, pasiekiamas aukštesnis naudingumo koeficientas, eksploataavimo metu žymiai sutaupomos lėšos dėl mažesnio degalų sunaudojimo. Be to, dyzelinio variklio darbinio mišinio reguliavimas dažniausiai kokybiškas, t.y. nepriklausomai nuo alkūninio veleno apsisukimų dažnio ir krūvio cilindruose paduodamas praktiškai vienodas oro kiekis, o išnaudojamų degalų kiekis padidėja, tik didėjant krūviui. Bet net varikliui dirbant visu galingumu, įpurškiamų degalų masė 1,5 - 1,7 kartų mažesnė, negu to pat darbinio tūrio benzininio variklio. Tai reiškia, kad tikrasis sąslėgio laipsnis, tai yra sąslėgio pabaigos slėgis ir temperatūra nepriklauso nuo krūvio, o darbinis mišinys, palyginus su benzininiu varikliu, visada labai liesas. Šie faktoriai užtikrina aukštą dyzelinio variklio degimo efektyvumą ir

vėlesnio plėtimosi daliniuose krūvių režimuose laipsnį. Šie dyzelinio variklio parametrai tamptariai siejasi su ekologiniais tokiaai technikai keliamais reikalavimais. Tampa vis aktualiau įvertinti dyzelinio variklio išmetalų cheminę sudėtį, aerozolio dalelių išmetaluose charakteristikas.

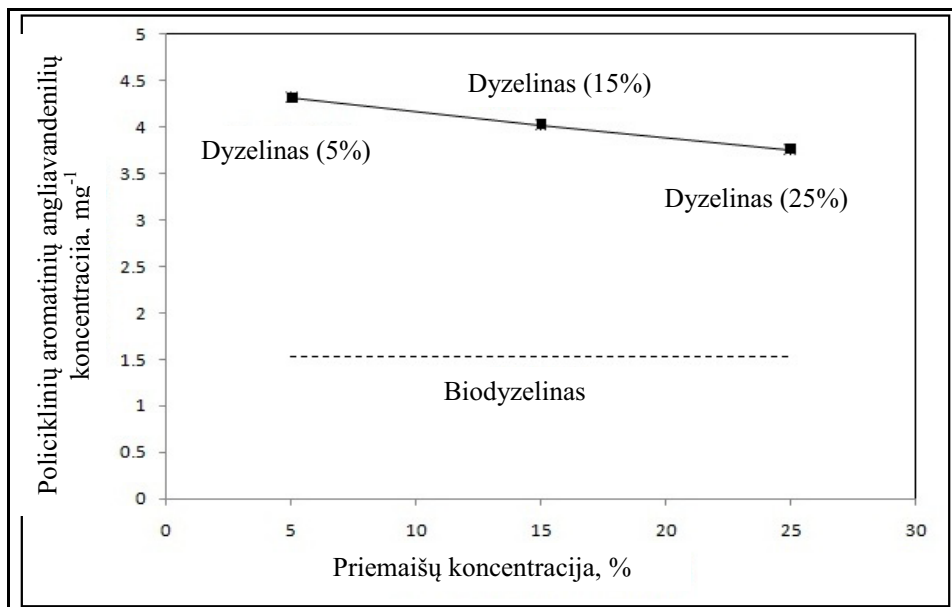
3 lentelė. Dyzelinio variklio išmetaluose aptinkami cheminiai junginiai [35]

Dyzelinių automobilių išmetalai	Dyzelinių automobilių toksiniai išmetalai
<ul style="list-style-type: none"> • Anglies dvideginis (CO₂); • Anglies monoksidas (CO); • Azoto oksidas (NO₂); • Azoto monoksidas (NO); • Sieros dioksidas (SO₂). 	<ul style="list-style-type: none"> • Akroleinas; • o-anisaldehydas; • benzenas; • 2,3-benzofuranas; • kumarinas; • formaldehydas; • 4-hidroksikumarinas; • m-hidroksiacetofenonas; • 2-hidroksi-4-metoksiacetofenonas; • menadionas; • 6-metaoksitettrakinas; • 6-metilkumarinas; • trimetilbenzenas; • policikliniai aromatiniai angliavandeniliai.

Aerozolio dalelės išmetaluose susidaro degant dyzeliniam kurui vidaus degimo variklyje, daugiausiai iš aglomeracijos būdu susiformavusių anglimi praturtintų dalelių ir pelenų, dujų fazės organinių ir sieros junginių [42]. Dėl degalų degimo metu vykstančios pirolizės formuojasi pirminės aerozolio dalelės, kurių dydis kinta nuo 20 iki 50 nm. Jos formuojasi iš pilnai nesudegusių angliavandenilių iš kuru praturtintų variklio cilindro sričių [43]. Pirminės dalelės susidūrimų metu formuoja didesnes –antrines daleles. Be to susidaro CO ir OH radikalai. Degimo kameroje susidariusieji anglies junginiai apibūdinami kietų dalelių susidarymo-oksidacijos balansu, kuris eksperimentiniais metodais gali būti stebimas išmetimo dujose (išmetaluose).

Tirpios organinės dalelės susidaro iš dujinėje fazėje esančių angliavandenilių, kurie susiformuoja dėl suskaidytos ir išgaravusios alyvos, ir

kuro, kuris variklyje nebuvo pilnai oksiduotas. Išmetalų temperatūros kritimo ir koncentracijos mažėjimo metu kai kurie dujinėje fazėje esantys angliavandeniliai ir sulfatai gali formuoti kietąsias daleles dėl nukleacijos proceso arba kondensuotis ant jau esančių aerozolio dalelių.

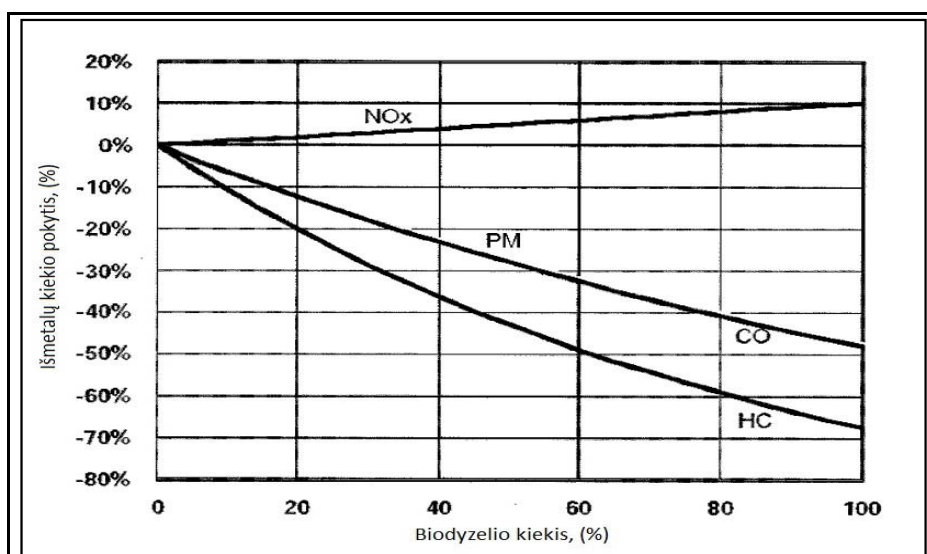


5 pav. Policiklinių aromatinių angliavandenilių (PAA) koncentracijos išmetaluose priklausomybė nuo priemaišų koncentracijos dyzeliniame kure. Palyginimui pateikta biodyzelino PAA koncentracija išmetaluose [45].

4 pav. pateikiamas sudegusio dyzelio aerozolio dalelių pasiskirstymas pagal dydį dyzelinio variklio išmetimo dujose (išmetaluose) [41]. Pasiskirstyme stebimos trys aerozolio modos. Nukleacinė moda daugiausiai sudaryta iš organinių ir sieros junginių. Dalelės šioje modoje susiformavo nukleacijos proceso metu ir jų dydis kinta nuo 0,005 μm iki 0,05 μm . Šioje modoje esančios dalelės sudaro didžiausią kiekį dalelių esančių dyzelinio kuro išmetaluose (daugiau nei 90%), tačiau bendra šių dalelių masė nedidelė - iki 20%. Akumuliacinėje modoje esančios dalelės susiformuoja aglomeracijos proceso metu. Šių dalelių skersmuo kinta nuo 0,05 iki 1,0 μm , šių dalelių bendra masė sudaro didžiausią masės dalį dyzelinio variklio išmetaluose,

tačiau lyginant su pirmąja moda, dalelių kiekis nedidelis. Trečiąją modą sudaro nusėdusios ant variklio cilindro ir išmetimo sistemos sienelių, ir vėliau išmestos dalelės. Šių dalelių skersmuo viršija 1 μm ir jos sudaro iki 20% bendros išmetalų masės.

Dyzelinio variklio išmetaluose aptinkama daug įvairių cheminių junginių. Išmetalų cheminė sudėtis gali skirtis dėl dyzelinio variklio tipo, naudojamo dyzelinio kuro tipo, variklio eksploatacinių parametrų. 2-oje lentelėje pateikti suklasifikuoti dyzelinio variklio išmetaluose aptinkami cheminiai junginiai [35].



6 pav. Išmetalų priklausomybė nuo biodyzelino kiekio. NO_x - azoto oksidai, PM - kietosios dalelės, CO - anglies monoksidas, HC – angliavandeniliai [44].

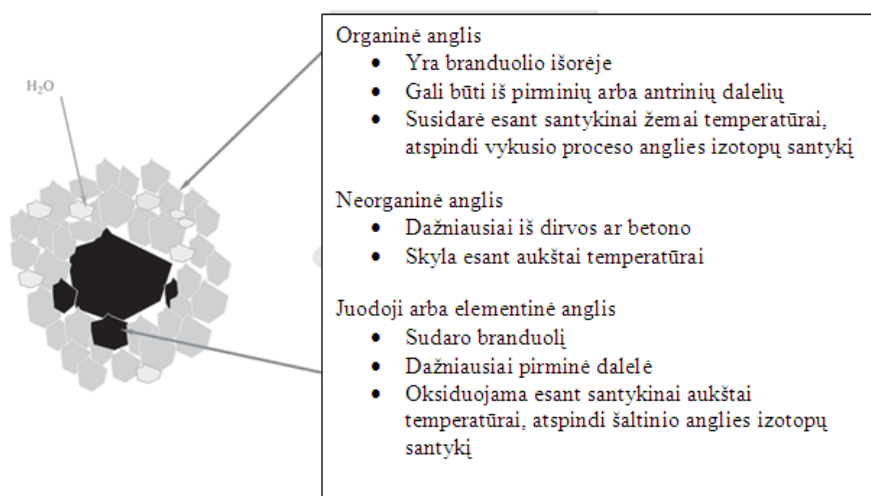
Siekiant sumažinti kenksmingų dyzelinų variklių išmetalų kiekį yra atliekami bandymai su įvairiomis dyzelinio kuro rūšimis. Pastaruoju metu ypač daug eksperimentuojama skiedžiant dyzelinį kurą etanoliu, butanoliu ir t.t. ir stebint variklio darbo parametrus, išmetalų kiekį ir jų charakteristikas [45, 46, 47]. Naujausi tyrimai keičiant aromatinių junginių (benzeno, tolueno, etilbenzeno, p-, m- ir o-ksileno) kiekį dyzeliniam kure parodė, kad didinant jų koncentraciją pavojingų išmetalų kiekis mažėja (5 pav.) [48]. Vis griežtėjant

reikalavimams, kurie keliami dyzelinių variklių išmetalams (ES direktyva 595/2009, JAV aplinkos apsaugos agentūros direktyva 2060-AO71), bandoma pagaminti kuo ekologiškesnį dyzelinį kurą. Vienas tokių yra biodyzelinis kuras, kuris gaminamas iš augalinio aliejaus. Maišant biodyzelinį kurą su įprastiniu dyzeliniu kuru pagamintu iš naftos, galima žymiai sumažinti išmetalų kiekį (6 pav.). Tačiau naudojant skiestą dyzelinį kurą ar biodyzelinį kurą, prastėja vidaus degimo variklio eksploataciniai parametrai [49].

1.7 Stabilių anglies izotopų masių santykis ($\delta^{13}\text{C}$) – aerozolio dalelių šaltinio požymis

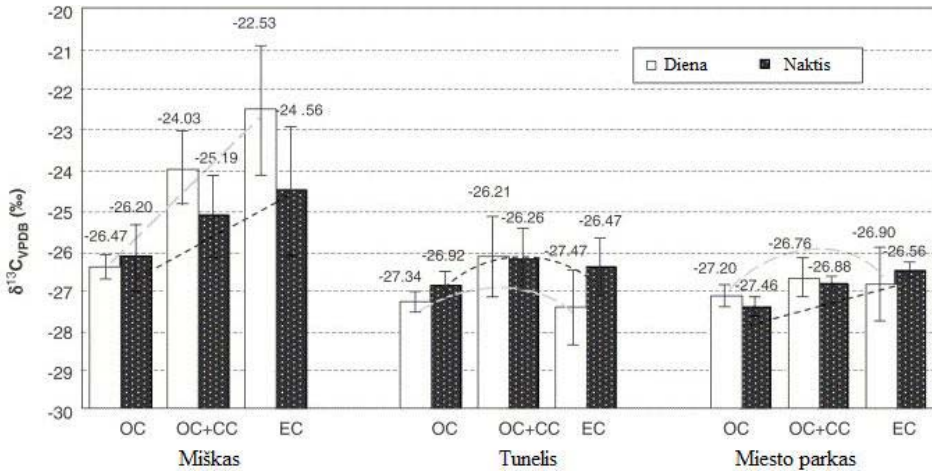
Šiame poskyryje bus apžvelgti tyrimai, susiję su aerozolio dalelių šaltinių nustatymu, naudojant stabilius anglies izotopus. Yra žinoma, jog aerozolio dalelės išmetamos įvairių emisijų metu, tokių kaip iškastinio kuro deginimas, biomasės deginimas, biomasės išmetimai, bei susidaro įvairių procesų metu, tokių kaip tiesioginis deginimas (aukšta temperatūra) ar antrinių fotocheminių procesų metu (žema temperatūra). Santykiniai šių šaltinių indėliai, aerozolio dalelių formavimosi mechanizmai, jų atmosferiniai kitimai, pernešimai nėra gerai žinomi [10]. Informaciją apie aerozolio dalelių šaltinius ir susidarymo mechanizmus gali teikti $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ santykiai atskirose anglies frakcijose (t.y. organinėje anglies frakcijoje OC ir elementinėje frakcijoje EC). Autoriai [10] teigia, kad dėl savo inertinių savybių EC frakcija nekeičia savo sudėties ir išlaiko pirminę medžiagą, kuri susidarė jai degant aukštoje temperatūroje, sudėties signalą. Manoma, kad OC elgiasi priešingai – nepriklausomai nuo emisijos šaltinių keičia savo struktūrą fotocheminių pasikeitimų metu atmosferoje. Šie pokyčiai priklauso nuo tokių veiksnių, kaip oro masių pernašos istorija ir t.t. Todėl izotopinio signalo pasiskirstymas, gautas kaitinant aerozolio daleles įvairiose temperatūrose bei esant įvairioms redukcinėms sąlygoms, gali teikti informaciją apie aerozolio dalelių šaltinius ar tolesnius jų pokyčius atmosferoje. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ santykio matavimo taikymas aerozolio dalelių, turinčių tik anglies, analizei, schematiškai pateiktas 7 pav. [10]. Šiame darbe ypatingas dėmesys skirtas aerozolio dalelių, kuriose anglis

yra keliose cheminėse formose (OC, OC+CC, EC), izotopų santykių kaitos gamtinėje ir urbanizuotoje aplinkose, tyrimams. Grafiškai atvaizduota anglies izotopų santykio kaita pateikta 8 pav. Grafikas rodo, kad $\delta^{13}\text{C}$ metodas leidžia naudojant izotopų santykio vertes aerozolio daleles suskirstyti pagal chemines frakcijas, kurios atspindi susidarymo prigimtį.



7 pav. Organinės ir elementinės anglies frakcijos aerozolio dalelėse [10].

Pvz. miško vietovėje naktį OC frakcijoje šis $\delta^{13}\text{C}$ santykis 2 ‰ mažesnis už anglies EC frakciją, tuo tarpu dieną ši vertė pašoka iki 4 ‰. Tunelyje, kur vyrauja antropogeninė tarša (aukštatemperatūriniai degimo procesai), $\delta^{13}\text{C}$ vertės, lyginant su vertėmis aerozolio dalelėse, surinktose miško zonoje buvo 3 ‰ mažesnės, tačiau jos nesiskiria tarp cheminių frakcijų. Šiuos eksperimentinius faktus autoriai pateikia kaip įrodymą, kad miško aerozolyje vyrauja skirtingų prigimčių organinė anglies frakcija, tuo tarpu visose aerozolyje esančios anglies cheminėse formose antropogeninės taršos anglies izotopų santykis nekinta. Anglies turinčių aerozolio dalelių anglies izotopų santykio vertės yra pateiktos literatūroje [50,51,52,53].



8 pav. Anglies cheminių formų $\delta^{13}\text{C}$ vertės miške, tunelyje ir miesto parke [10].

Reikšminga gamtinių ir antropogeninių anglies šaltinių analizė, kuri toliau taikoma vertinant aerozolio dalelių prigimtį, pateikta [58]. Straipsnio autorius lygina $\delta^{13}\text{C}$ vertes $\text{PM}_{2,5}$ ir PM_{10} aerozolio dalelių frakcijose benzinu ir dyzeliniais degalais varomų automobilių išmetaluose ir teigia, kad $\delta^{13}\text{C}$ vertė suodžiuose artima $\delta^{13}\text{C}$ vertėms $\text{PM}_{2,5}$ ir PM_{10} frakcijose, o suodžiai dėl nepilno degimo, naudojant tiek benzina, tiek dyzelinius degalus, buvo praturtinti sunkesniu anglies izotopu. Šį teiginį darbe patvirtino D. Widory [54], tirdamas anglies izotopų persiskirstymą tarp kuro ir degimo produktų degimo procesų metu. Ypatingai vertinga informacija apie skirtingų cheminių formų anglies izotopų santykio vertes, esančias atmosferos aerozolio dalelėse, išmatuotose skirtinguose geografiniuose taškuose, pateikiama 4 lentelėje. Mažiausios $\delta^{13}\text{C}$ vertės, $-52,8\%$, užfiksuotos Hangzhou (Kinija), tuo tarpu kai Meksikoje $\delta^{13}\text{C}$ – $-23,7\%$. Didelė anglies izotopų santykio verčių, pateiktų 4 lentelėje, kitimo intervalas rodo, kad pagal išmatuotas $\delta^{13}\text{C}$ vertes anglį galima priskirti tam tikrai, būdingą izotopų santykį atitinkančiai vietai.

4 lentelė. Atmosferos dalelių $\delta^{13}\text{C}$ vertės keliose miesto vietovėse. OA: organinė anglis; EA: elementinė anglis; BA: bendroji anglis.

Vietovės pavadinimas	Matrica	$\delta^{13}\text{C}$, ‰	Pastabos	Nuoroda
Vroclavas (Lenkija)	OA	-27,8 ÷ -25,0	Dalės iš pramoninės vietovės	[55]
Honkongas (Kinija)	OA, PM2,5	-27,7 ÷ -26,4	Šalikelė, miesto ir kaimo vietovės, žiema	[56]
		-28,1 ÷ -26,3	Šalikelė, miesto ir kaimo vietovės, vasara	
	EA, PM2,5	-25,9 ÷ -25,4	Šalikelė, miesto ir kaimo vietovės, žiema ir vasara	
Vankuveris (Kanada)	OA, PM2,5	-26,21	Automobilių tunelis	[10]
	OA, PM2,5	-27,76	Miesto fonas	
	EA, PM2,5	-26,47	Automobilių tunelis	
	EA, PM2,5	-26,90	Miesto fonas	
Toskana (Italija)	BA, PM10	-26,5 ÷ -25,5	Keletas miesto vietovių	[57]
Rio de Žaneiras (Brazilija)	BA, PM	-24,9 ÷ -24,4	Miesto aplinka ir intensyvaus eismo tunelis	
	EA, PM	-24,1 ÷ -23,7	Miesto aplinka ir intensyvaus eismo tunelis	
	OA, PM	-25,6 ÷ -25,3	Automobilių tunelis	
	EA, PM	-25,5 ÷ -24,0	Automobilių tunelis	
Meksikas (Meksika)	BA, PM2,5	-26,3 ÷ -24,1	Gyvenamoji, komercinė ir pramoninės vietovės	[58]
	BA, PM10	-26,3 ÷ -24,3		
Meksikas (Meksika)	BA, PM1	-30 ÷ -22	Pramoninė vietovė	
Paryžius (Prancūzija)	BA, PM2,5	-26,6 ÷ -26,5	Miesto ir foninės vietovės	[11]
	BA, PM10	-26,75 ÷ -25,75	Miesto ir foninės vietovės	
Hangzhou (Kinija)	OA, PM2,5	-52,8 ÷ -48,1	Gyvenamosios vietovės sezoninis vidurkis	[59]
	EA, PM2,5	-26,9 ÷ -25,9	Gyvenamosios vietovės sezoninis vidurkis	
Ciurichas (Šveicarija)	PM10	-28,6 ÷ -26,2	Vandenyje netirpi organinė anglis miesto fone	[60]
	PM10	-27,4 ÷ -26,0	Vandenyje tirpi organinė anglis miesto fone	
	EA PM10	-27,3 ÷ -26,1	Miesto fonas	

Aukščiau pateiktuose literatūros šaltiniuose teigiama, kad $\delta^{13}\text{C}$ metodas tinka taršos šaltiniui identifikuoti. Tačiau visuose tyrimuose akcentuojama aerozolio dalelių susidarančių degimo procesuose, izotopų santykių tyrimams ir jų palyginimui su deginamo iškastinio kuro ir biomasės anglies izotopų

santykiais. Daugeliu atvejų aerozolio dalelių kilmės identifikavimo uždavinys tampa nevienareikšmis, neatsižvelgiant į atmosferos aerozolio dalelių pasiskirstymo pagal dydį ypatumus. Literatūroje nėra išsamių tyrimų, apimančių iškastinio kuro ir biomasės deginimo indėlį, susidarant aerozolio dalelėms jūrinėje ir kontinentinėje aplinkoje panaudojant ^{14}C izotopą. Tokie tyrimai suformuotų tikslesnį požiūrį į aerozolio dalelių įtaką klimato kaitos procesams.

2 Metodinė dalis

Šiame skyriuje trumpai apibūdinsime tyrimų vietovių charakteristikas, pateiksime pagrindinius atmosferos aerolio dalelių surinkimo būdus ir tyrimų metodikas. Apsiribosime stabilių izotopų masių santykio spektrometro (ISMS) trumpu aprašymu pateiktu literatūros apžvalgoje. Skyriuje nebus apžvelgta anglies izotopų santykių matavimo metodika, kuri plačiai pateikta masių spektrometro ThermoFinnigan Delta plus, naudoto žemiau pateikiamuose tyrimuose, aprašyme.

2.1 Tyrimų vietovės charakteristika

Eksperimentai buvo atliekami dviejose foninėse Lietuvos vietovėse (Preiloje ir Rūgšteliškyje) ir Airijoje (Mace Head). Antropogeninio aerolio dalelių bandiniai buvo renkami iš eksploatuojamų automobilių ir pasinaudojant eksperimentiniu tyrimų stendu - varikliu su keičiama apkrova.

Foninė Preilos aplinkos užterštumo tyrimų stotis ($55^{\circ}55'N$, $21^{\circ}00'W$) yra Kuršių nerijos zonoje tarp dviejų vandens baseinų: Kuršių marių ir Baltijos jūros (9 pav.). Šioje stotyje stebimi jūrinio klimato kilmės aerolio dalelių dinaminiai procesai. Preilos aplinkos užterštumo tyrimų stotis yra Kuršių Nerijos nacionaliniame parke. Čia vyrauja specifinės meteorologinės sąlygos. Ši teritorija pasižymi ryškiais jūrinio klimato bruožais, t.y. mažiausia metinių temperatūrų amplitude, ryškiumetų laikų vėlavimu, švelniomis žiemomis, vėsiomis vasaromis, stipriais vėjais. Visi šie veiksniai daro įtaką ne tik reljefui (kopoms), bet ir augalams (medžių kamienų nukrypimas sausumos link ir kt.). Be bendrų visai sričiai klimato ypatybių, vietovė pasižymi savitais mikroklimato bruožais. Juos sukuria jūra, dideli pliko įkaitusio smėlio plotai, sudėtingas reljefas.

Neringos sausumos juosta santykinai siaura ir labai miškinga (apie 62% viso ploto). Vyrauja augalai mėgstantys šiltesnį klimatą, lengvas dirvas, didesnį oro drėgnumą (kalninė pušis, paprastosios pušys, beržai, juodalksniai).

Baltijos jūra – nedidelė, beveik uždara sekli Atlanto vandenyno šiaurinių platumų jūra. Baltijos jūros druskingumas prie Lietuvos krantų yra 7 - 8 PPM. Lietuvos pajūris pagal Baltijos jūros akvatorijos geografinio suskirstymo schemą priklauso iš dalies Vidurio, iš dalies Pietų Baltijai.

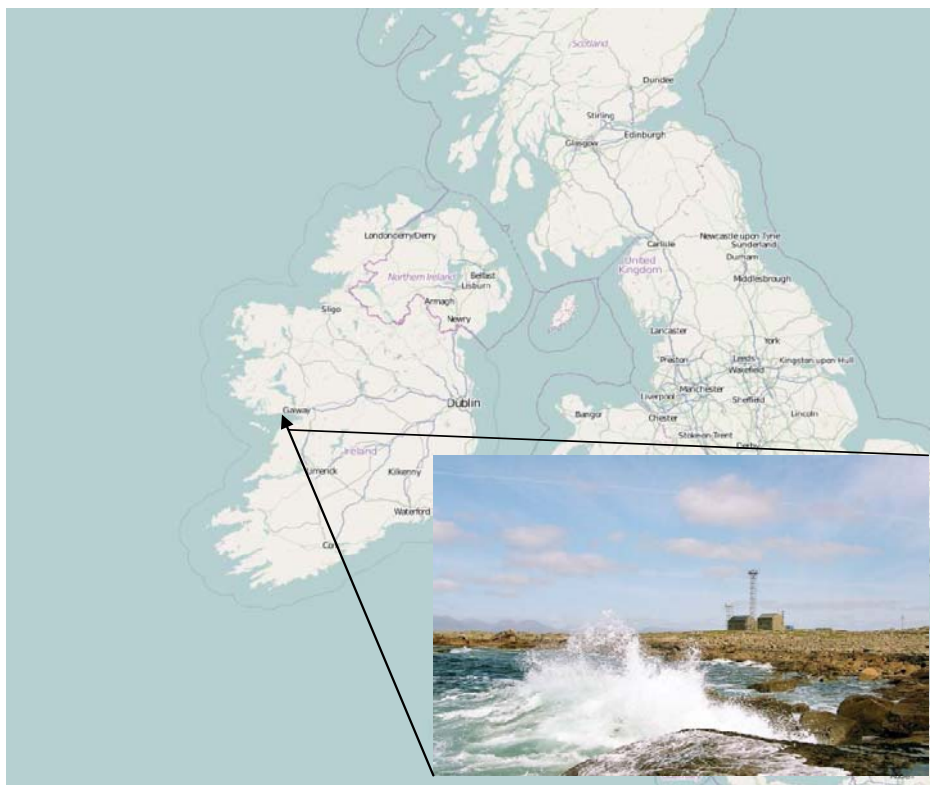


9 pav. Preilos ir Rūgšteliškio (pažymėta raudonu tašku) aplinkos užterštumo tyrimo stotys.

Pajūriui priklauso Kuršių marios ir Nemuno delta. Pamaryje jaučiama tiesioginė marių klimato įtaka. Kuršių marios priskiriamos uždaram pajūrinio vandens baseino tipui. Hidrologinio režimo, faunos ir floros, mikrobiologiniu pažiūriu ir kitomis savybėmis Kuršių marios artimesnės gėlesniems vandens baseinams. Kuršių marių plotas yra 1613 km², didžiausias ilgis iš šiaurės į

pietus – 93 km, maksimalus plotis (pietinėje dalyje) – 44 km. Marių gylis – įvairus ir siekia pietinėje dalyje 4 – 5 m, o šiaurinėje iki 2 m.

Rūgšteliškio kompleksinio monitoringo stotis yra Aukštaitijos nacionaliniame parke ($55^{\circ}26'N$, $26^{\circ}04'W$), 170 m. virš jūros lygio (9 pav.). Stotis įsikūrusi miškingoje vietovėje, kurioje vyrauja pušynai ir eglynai. Į rytus nuo stoties yra Uteno ežeras. Už kelių šimtų metrų nuo stoties vingiuoja žvyrkelis. Už 25 km yra artimiausias didelis antropogeninis taršos šaltinis - Utenos miestas (32 tūkst. gyventojų). Atstumas tarp Rūgšteliškio ir Baltijos jūros yra apie 300 km. Rūgšteliškio stotyje stebimi natūralūs procesai, būdingi miškingoms vietovėms. Čia vyrauja žemyninis klimatas.



10 pav. Mace Head aplinkos tyrimo stotis (Airija). Stoties nuotrauka iš [61].

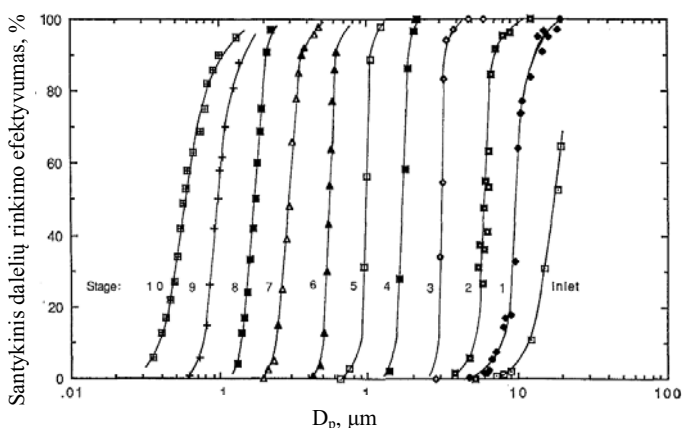
Mace Head atmosferos tyrimų stotis ($53^{\circ}20'N$, $9^{\circ}54'W$) yra vakarinėje

Airijos pakrantėje, Galway grafystėje (10 pav.). Ši stotis yra unikali, čia galima rinkti švarius bandinius iš Šiaurės Atlanto vandenyno (vakarinis sektorius nuo 180 laipsnių iki 300 laipsnių), tirti foninę Šiaurės pusrutulio atmosferą ir iš Europos kontinento atneštas oro mases. Šioje stotyje atmosferos aerozolio dalelių bandiniai renkami naudojant aktyvią bandinių rinkimo sektorių sistemą. Tokiu būdu ant filtro surenkami bandiniai iš specifinio regiono. Vietovę dažnai kerta Šiaurės Atlanto vidurio platumų ciklonai. Stotis nutolusi 88 km į vakarus nuo Galway miesto (apie 60 tūkst. gyventojų). Pagrindinis Atlanto laivybos maršrutas nusidriekia 150 km į vandenyno gilumą. Transatlantinio oro transporto koridoriai yra daugiau kaip 80 km atstumu nuo atmosferos tyrimų stoties. Švariame vandenyno sektoriuje yra trys mažos negyvenamos salos, kurios neturi jokios įtakos stotyje vykdomiems matavimams. Meteorologiniai įrašai rodo, kad apie 60% oro masių į stotį atkeliauja iš švaraus sektoriaus. Šios oro masės idealiai tinka fono aerozolio dalelių ir atmosferos dujų matavimams. Su oro masėmis iš rytų Europos Mace Head stotyje stebimi didelės oro taršos epizodai. Šioje vietovėje klimatas yra švelnus ir drėgnas, vyrauja jūrinės prigimties oro masių pernaša. Vyraujanti vėjo kryptis yra iš švaraus (vakarų) jūrinio sektoriaus. Metinis kritulių kiekis yra apie 1200 mm. Didžiausias kritulių kiekis būna spalio – gruodžio mėnesiais, o mažiausias – balandį ir gegužę. Santykinė oro drėgmė apie 80-85%. Vidutinė oro temperatūra apie 10°C (~ 15°C vasarą, ~ 5°C žiemą). Jūros vandens temperatūra svyruoja nuo 10°C žiemą iki 15°C vasarą. Saulėta apie 1290 valandų per metus. Stotyje stovi 23 m ir 10 m bokštai su platformomis įrangai (10 pav.). Stotyje įrengta matavimo įranga pastoviai registruojanti vėjo greitį, vėjo kryptį, slėgį, oro temperatūrą, santykinę oro drėgmę, kritulių kiekį, bendrą Saulės spinduliuotės ir ultravioletinių spindulių intensyvumus.

2.2 Atmosferos aerolio dalelių surinkimo ir analizės metodai

Aerolio dalelių filtrai ir kaskadinis impaktorius.

Anglies aerolio dalelėse izotopų santykių tyrimuose buvo naudojamas labiausiai atmosferos užterštumo tyrimuose paplitęs mėginių surinkimo būdas – prasiurbiant tam tikrą oro kiekį per dalelių filtrą. Dalelių filtrų charakteristikos, jų naudojimo sritys plačiai pateikiamos filtrų gamintojų pateikiamoje informacinėje medžiagoje, pvz. [62]. Konkrečių filtrų charakteristikos, naudotų mūsų tyrimuose pateikiamos 3 skyriuje, eksperimentų aprašymuose. Eksperimentuose, kuriuose tyrėme $\delta^{13}\text{C}$ kaitą priklausomai nuo aerolio dalelių dydžio, buvo naudojamas aerolio dalelių impaktorius. MOUDI (*angl.* Micro-Orifice Uniform Deposition Impactor) kaskadinis impaktorius buvo sujungtas su siurbliu, užtikrinančiu $1,8 \text{ m}^3/\text{h}$ oro srautą. Kaskadinio impaktoriaus charakteristikos ir parametrai pateikiami [63]. Kiekvienos kaskados dalelių rinkimo efektyvumas pateiktas 11 pav. Tam, kad surinktos aerolio dalelės tolygiai nusėstų ant aliuminio plokštelės, visi kaskadų padėklai buvo tolygiai sukami viso siurbimo metu 1 aps./min greičiu. Kaskadų charakteristikos pateiktos 3.2.1 skyriuje.



11 pav. MOUDI impaktoriaus dalelių rinkimo efektyvumo kreivė [64].

Pasiruošimas bandinių rinkimui. Prieš atliekant siurbimus, filtrai ir aliuminio folijos buvo kaitinami 3 val. 600°C temperatūroje. Iki siurbimo ir po jo filtrai ir aliuminio folijos buvo laikomi šaldiklyje tam, kad būtų galima sumažinti galimą lakių organinių junginių adsorbciją ant filtro ar folijos paviršiaus (prieš siurbimą) ar lakių organinių junginių oksidaciją (po siurbimo).

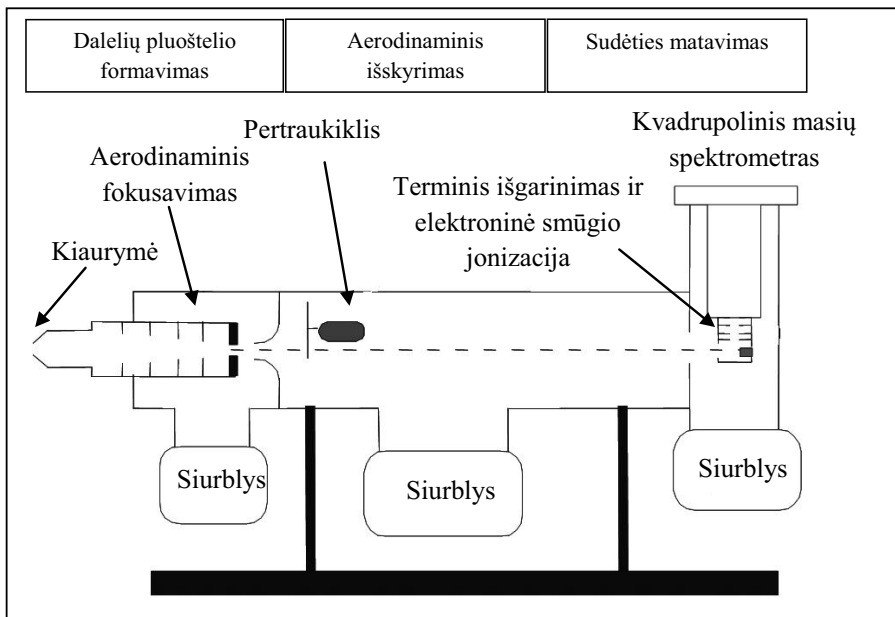
5 lentelė. Filtrų ir aliuminio plokštelių charakteristikos.

	Kvarcinis filtras	Aliuminio plokštelė
Sudėtis	kvarcas	aliuminis
Skersmuo, mm	47	47
Aerolio dalelių rinkimo būdas	filtravimas	nusodinimas
Siurbimo sparta, m ³ /val.	2,3	1,8
Aerolio dalelių sulaikymas, %	99,9	-
Gamintojas	Pall Corporation	MSP Corporation

Bandinių rinkimas vyko keliais etapais. Tikslios bandinių ėmimo datos nurodytos žemiau esančiuose poskyriuose. Aerolio dalelės ant filtrų buvo renkamos naudojant Leckel siurbli ir PM_{2,5} aerolio dalelių separatorių. Tokiu būdu ant filtro buvo renkamos visos dalelės, kurių aerodinaminis skersmuo mažesnis negu 2,5 μm. Buvo naudojami kvarciniai filtrai, kurių charakteristikos pateiktos 5 lentelėje. Aerolio dalelės buvo renkamos ir MOUDI kaskadiniu impaktoriumi. Taip skirtingo dydžio dalelės buvo surenkamos ant aliuminio plokštelių (5 lentelė).

2.3 Atmosferos aerolio dalelių masių spektrometrija

Aerolio masių spektrometro Q-AMS schema (kompanija Aerodyne Research (JAV)), pateikiama 12 pav. Q-AMS sudarytas iš trijų pagrindinių modulių: dalelių srauto formavimo sistemos, aerodinaminio išskyrimo kameros bei dalelių sudėties matavimo sekcijos.



12 pav. Aerosolio masių spektrometro schema [65].

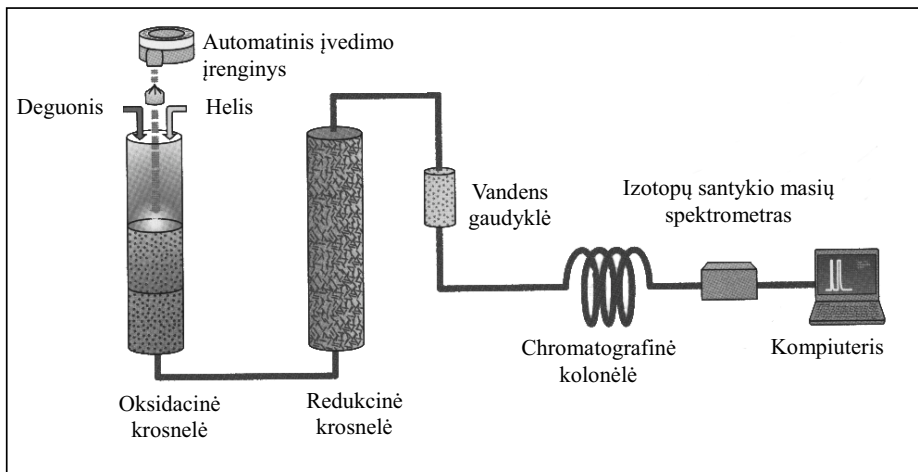
Spektrometras įsiurbia orą į dalelių srauto formavimo sistemą, kur aerodinaminės linzės sufokusuoja daleles į siaurą pluoštelį. Įvedimo sistemos efektyvumas sferinėms dalelėms, kurių aerodinaminis skersmuo yra nuo 60 iki 600 nm, yra 100 %. Dalelių aerodinaminis skersmuo apskaičiuojamas, išmatavus dalelių lėkio laiką. Cheminės sudėties matavimo sekcijoje dalelės išgarinamos ant paviršiaus, kurio temperatūra 600 C, esant 10^{-8} toro slėgiui. Išgaravę molekulės jonizuojamos, bombarduojant 70 eV energijos elektronais. Susidarę organinių medžiagų molekuliniai jonai ir jų fragmentai analizuojami kvadrupoliniu masių spektrometru. Pagal organinių medžiagų molekulinį jonų ir jų fragmentų mases bei linijų masių spektre intensyvumus identifikuojami organiniai junginiai į spektrometrą įsiurbtame ore.

2.4 Anglies izotopų santykio ($\delta^{13}\text{C}$) matavimai aerosolio dalelėse

Anglies izotopų santykio matavimams, ant dalelių filtrų ir kaskadinio impaktoriaus aliuminio plokštelių (pagal 2.2 skyriuje pateiktą aerosolio dalelių bandinių surinkimo metodiką), buvo naudojama sekanti procedūrų seka:

- Bandinių pirminis paruošimas;
- Matavimo prietaisų kalibravimas;
- Bandinių analizė;
- Rezultatų analizė.

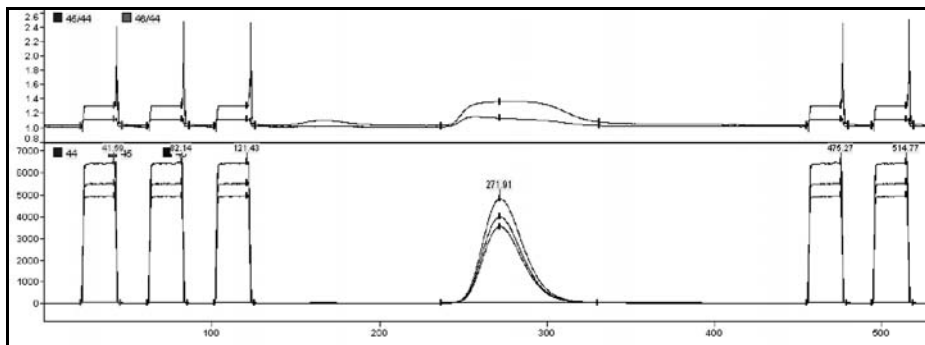
Bandinių pirminis apdorojimas vyko Fizinių ir technologijos mokslų centro Masių spektrometrijos laboratorijoje. Kvarcinio filtro dalis (1 cm^2) buvo iškertama kirtikliu ir įdedama į alavo kapsulę. Tuo tarpu aliuminio plokštelė buvo dalinama į keturias dalis. Dvi iš jų buvo įdedamos į alavo kapsulę, o likusios dvi kaitinamos 3 val. 400°C temperatūroje norint nuo filtro nudeginti organinę aerozolio dalelių komponentę. Po kaitinimo ant plokštelės likdavo elementinės anglies komponentė.



13 pav. Anglies koncentracijos ir izotopų santykio matavimo funkcinė schema.

Bandinių analizė. Bandinys (filtras ar aliuminio plokštelė) buvo dedamas į alavo kapsulę ir vėliau į automatinį įvedimo įrenginį (13 pav.). Iš jo bandinys buvo metamas į oksidacinę krosnelę, kurioje bandinys oksiduodavosi. Oksidacinėje krosnelėje temperatūra siekdavo 1020°C . Vėliau dujos su He srautu buvo nešamos į redukcinę krosnelę (650°C). Vanduo buvo pašalinamas naudojant gaudyklę, užpildytą magnio perchloratu. CO_2 iš dujų mišinio buvo išskiriamas chromatografinėje kolonėlėje, kurios temperatūra 50°C . Tuo būdu anglies koncentracija bandiniuose buvo matuojama sudėginus bandinyje

esančią anglį ir matuojant anglies dvideginio koncentraciją prietaise sumontuotu šilumos laidumo detektoriumi. Anglies koncentracija bandinyje buvo apskaičiuojama pagal kalibracinę kreivę, kurią brėždavome išmatavę medžiagas su žinoma anglies koncentracija bandinyje.



14 pav. Sudeginto bandinio chromatograma. bandinį. Pirmos trys ir paskutinės dvi smailės - kalibracinės, skirtos izotopų santykio absoliutinei vertei bandinyje nustatyti. Viršuje vaizduojama santykių m/z 45/44 ir m/z 46/44 eiga.

Iš elementinio analizatoriaus, švaraus helio sraute CO_2 dujos buvo nešamos į izotopų santykio masių spektrometrą. Absoliučios anglies izotopų vertės bandinyje apskaičiuojamos atsižvelgiant į kalibravimo metu išmatuotas žinomo bandinio izotopų santykio vertes (gliukozė, $\delta^{13}\text{C} = -10,76$ ‰), naudojantis specializuota programine įranga, įdiegta prietaise (14 pav.).

3 Rezultatai ir jų aptarimas. Anglies izotopų santykių atmosferoje kaitos tyrimas izotopų masių spektrometrijos metodu. Atmosferos aerolio dalelių kilmės identifikavimo metodika

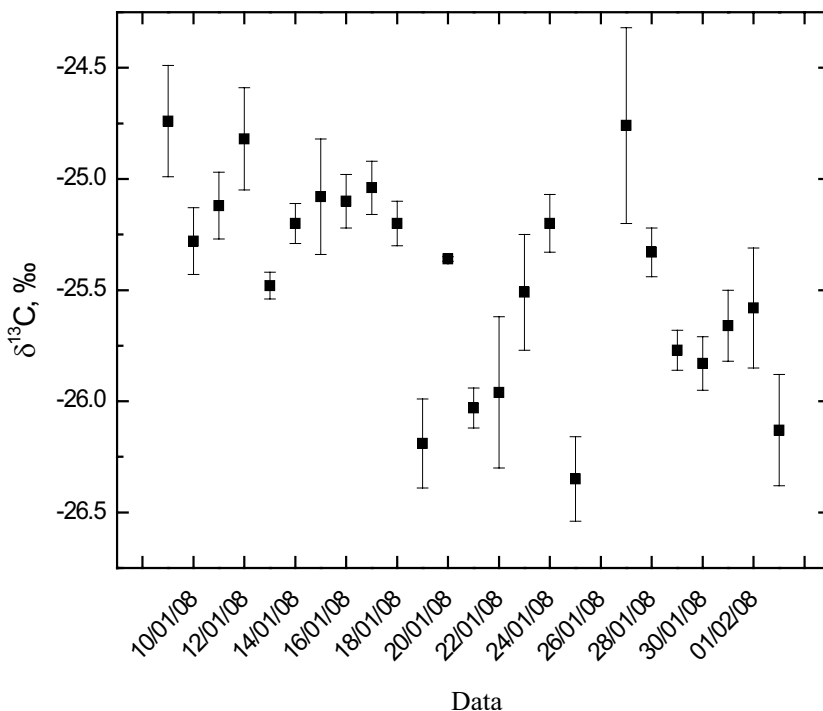
3.1 Atmosferos aerolio dalelių šaltinių nustatymas naudojant stabilų anglies izotopų santykį [66]

Šios darbo dalies idėja buvo kompleksiskai analizuojant oro masių trajektorijas, atsižvelgiant į aerolio dalelės gyvavimo trukmę atmosferoje priklausomai nuo jos dydžio ir stabilų anglies izotopų aerolio dalelėse santykio kaitą, įvertinti aerolio dalelių šaltinį. Darbo tikslas – eksperimentinė metodika atmosferos aerolio dalelių kilmei identifikuoti.

Atmosferos aerolio dalelių bandiniai buvo rinkti keliais etapais Preilos aplinkos užterštumo tyrimų stotyje. Stoties geografinė charakteristika ir bandinių surinkimo metodika detaliau pateikiama metodiniame skyriuje. Pirmasis etapas truko nuo 2008 m. sausio 9 d. iki 2008 m. vasario 2 d. Buvo renkamos visos dalelės, neišskiriant jų pagal dydį (bendra aerolio dalelių masė). Tiriamuoju laikotarpiu dominavo oro masių pernaša iš vakarų, bet buvo ir iš šiaurės ar pietų kryptų. Oro masių pernašos iš rytų ar pietryčių krypties nebuvo stebėtos. Stambiosios modos aerolio dalelių gyvavimo trukmė yra mažesnė negu para laiko. Atgalinių oro masių trajektorijų analizė parodė, jog tokios trukmės oro masė keliavo virš Baltijos jūros. Esant tokiai pernašai, visų dydžių aerolio dalelių anglies izotopų santykio vertės kito nuo $(-24,7 \pm 0,3 \text{ ‰})$ iki $(-26,4 \pm 0,2 \text{ ‰})$ (15 pav.). Vidutinė visų dydžių aerolio dalelių, kurios buvo atneštos iš netolimos aplinkos, $\delta^{13}\text{C}$ vertė minėtu laikotarpiu buvo $(-25,5 \pm 0,7 \text{ ‰})$. Lietuvoje augančių augalų anglies izotopų santykio vertės yra mažesnės negu -26 ‰ , todėl tikėtina, kad vidutinė aerolio dalelių $\delta^{13}\text{C}$ vertė apie $(-25,5 \pm 0,7 \text{ ‰})$ yra būdinga jūrinės kilmės aerolio dalelėms. $\delta^{13}\text{C}$ vertės nuo vidurkio iki $-26,5 \text{ ‰}$ priskirtume vietinių žemyninės taršos bei natūralių šaltinių daromai įtakai. Tačiau tokia eksperimentinių duomenų interpretacija dėl didelės $\delta^{13}\text{C}$ verčių sklaidos yra tik

kokybinė. Tampa akivaizdu, kad tiksliau įvertinti aerozolio dalelių kilmę oro masėse būtina eliminuoti stambiausių, vietinės kilmės aerozolio dalelių įtaką $\delta^{13}\text{C}$ vertėms. Šis teiginys tapo uždaviniu antram eksperimento etapui.

Antrasis bandinių rinkimo etapas truko nuo 2008 m. kovo 23 d. iki 2008 m. balandžio 16 d. Buvo renkamos aerozolio dalelės, kurių aerodinaminis

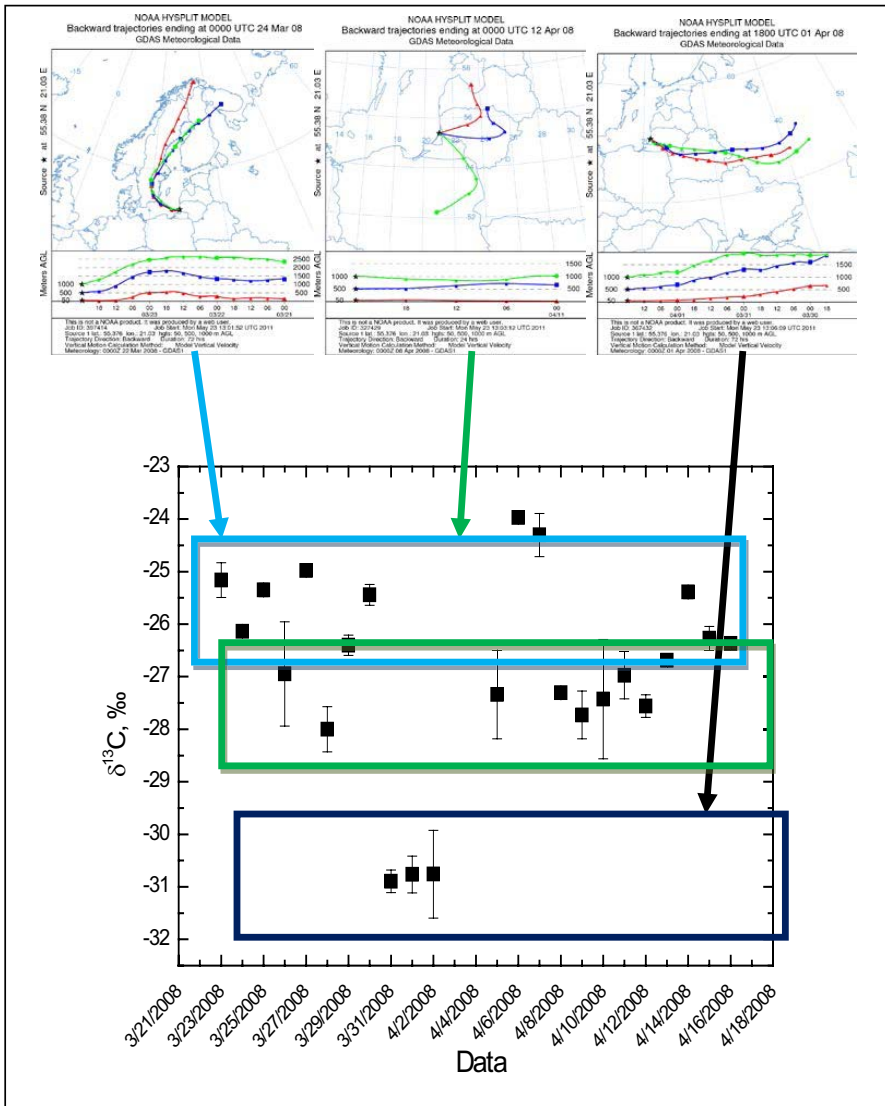


15 pav. Atmosferos aerozolio dalelių $\delta^{13}\text{C}$ verčių kaita 2008/01/09 – 2008/02/02, Preila.

skersmuo mažesnis už $2,5\ \mu\text{m}$. Idant į filtrą nepatektų didesnės negu $2,5\ \mu\text{m}$ skersmens aerozolio dalelės, šiame bandinių rinkimo etape buvo naudojamas siurblys su dalelių separatoriumi. Toks analizuojamų atmosferos aerozolio dalelių dydžio intervalo pasirinkimas leidžia analizuoti ilgai atmosferoje gyvuojančias daleles, tokių dydžių dalelių gyvavimo trukmė yra nuo kelių dienų iki savaitės. Taip surenkame daleles, atkeliavusias iš tolimesnių regionų, lyginant su tomis dalelėmis, kurios buvo rinktos pirmame etape (neišskiriant dalelių pagal dydį). Laikotarpiu nuo 2008 m. kovo 23 d. iki 2008 m. balandžio

16 d. atgalinių oro masių trajektorijų analizė rodo, kad oro masės keliavo iš rytų (Baltarusija, Ukraina), šiaurės vakarų (Skandinavijos šalys, Baltijos jūra), bei virš gretimų teritorijų (Lietuvos, Latvijos, Lenkijos, Kaliningrado srities). Minėtam laikotarpiui buvo skaičiuotos 72 valandų atgalinės oro masių trajektorijos. Eksperimento metu Preilos aplinkos užterštumo tyrimo stotyje filtruose sukauptų aerozolio dalelių $\delta^{13}\text{C}$ vertės buvo išmatuotos stabilių izotopų masių spektrometru ir jos kito nuo $(-24,0 \pm 0,1 \text{ ‰})$ iki $(-30,9 \pm 0,2 \text{ ‰})$. $\delta^{13}\text{C}$ verčių kaita buvo susijusi su oro masių pernašos scenarijais. Oro masių trajektorijų pavydžiai ir $\delta^{13}\text{C}$ vertės pateiktos 16 pav. $\delta^{13}\text{C}$ vertės gali būti suskirstytos į tris grupes (16 pav.), kurias galime susieti su atkeliavusių oro masių trajektorijomis. Atsižvelgdami į tai, kad vietinėse aerozolio dalelėse $\delta^{13}\text{C}$ vertė yra apie $(-25,5 \pm 0,7) \text{ ‰}$ (15 pav.), galime teigti, kad vidurinę $\delta^{13}\text{C}$ verčių grupę (16 pav.) atspindi tiek jūrinės, tiek antropogeninės taršos metu susidariusių dalelių mišinys. Viršutinė verčių grupė rodo, kad aerozolio dalelės yra daugiausia jūrinės kilmės, ir jų $\delta^{13}\text{C}$ vertės kito nuo $(-24,0 \pm 0,1 \text{ ‰})$ iki $(-25,4 \pm 0,3 \text{ ‰})$. Apatinė $\delta^{13}\text{C}$ verčių grupė (oro pernaša ir rytų) gali būti paaiškinta tik antropogeninės taršos šaltinių įtaka. Didžiausios neigiamos $\delta^{13}\text{C}$ vertės eksperimento metu buvo stebėtos, kai oro pernaša buvo tik kontinentinė. Tokios $\delta^{13}\text{C}$ vertės ir kontinentinė pernaša rodo, jog atneštos aerozolio dalelės susidarė degimo procesų metu. Galimai degę naftos produktai arba augalai, kurių anglies izotopų santykis yra apie -30 ‰ . Atsižvelgiant į išmatuotas $\delta^{13}\text{C}$ vertes bei oro masių trajektorijas, galima daryti išvadą, jog aerozolio dalelių $\delta^{13}\text{C}$ vertės priklauso nuo oro masių pernašos krypties ir pernašos kelyje atmosferoje vykstančių procesų, nulėmusių atmosferos aerozolio formavimosi sąlygas.

Šie teiginiai, gauti eksperimento metu analizuojant $\delta^{13}\text{C}$ vertes ir atgalinių oro masių trajektorijas, sutampa su kito eksperimento, lygiagrečiai vykusio Preilos aplinkos užterštumo tyrimų stotyje, rezultatais ir teiginiais [67]. Buvo tirta anglies turinčių aerozolio dalelių koncentracijų kaita atneštose oro masėse. Teigiama, kad didžiausios aerozolio dalelių koncentracijos buvo išmatuotos kontinentinėse oro masėse, o mažiausios – jūrinėse oro masėse.

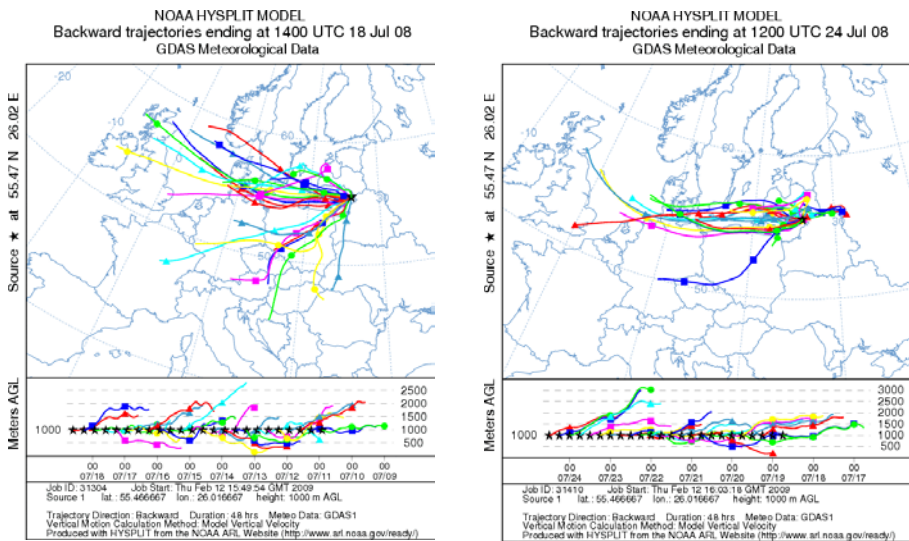


16 pav. Stabilių anglies izotopų santykio vertės aerozolio dalelėse (PM_{2,5}), rinktose nuo 2008 m. kovo 23 d. iki 2008 m. balandžio 16 d. Pateikiamos atgalinių oro masių trajektorijos eksperimento metu.

Iš pateiktos $\delta^{13}C$ verčių kaitos analizės ir koreliacijos su procesais, vykstančiais atmosferoje, galime daryti išvadą, kad stabilų anglies izotopų metodas, kartu su atgalinių oro masių trajektorijų analize, gali būti naudojamas anglių atmosferos aerozolio dalelių šaltinių identifikavimui.

3.2 Anglies izotopų santykiai ($\delta^{13}\text{C}$) įvairaus dydžio anglingose aerozolio dalelėse foninėje Lietuvos vietovėje [68]

Šiame poskyryje pateikiami eksperimentinių tyrimų rezultatai, kuriais siekiama suprasti, kaip formuojasi aerozolio dalelių spektras foninėje Lietuvos vietovėje, kur pagrindinis aerozolio dalelių šaltinis yra natūrali gamtinė aplinka. Tyrimų rezultatai svarbūs įvertinant antropogeninio ir gamtinės kilmės (miško, jūros) aerozolio dalelių sando dydį globaliame aerozolio dalelių pasiskirstyme. Šių tyrimų idėja ir naujumas glūdi metodiniuose sprendimuose – kompleksiškai apjungiant aerozolių masių spektrometriją, stabilių izotopų masių spektrometriją ir atgalinių oro masių analizės metodą siūlome ir aprobeuojame būdą atmosferos aerozolio dalelių kilmei įvertinti.



17 pav. Į Rūgštelišio stotį atkeliavusių oro masių atgalinės trajektorijos, skaičiuotos HYSPLIT4 modeliu [69]: a) 1 periodas - 2008 m. liepos 10-18 d.; b) 2 periodas - 2008 m. liepos 18-24 d.

Elementinės ir organinės anglies koncentracijų kaita 0,056 - 18 μm dydžio atmosferos aerozolio dalelėse ir koncentracijų kaitos ryšys su anglies izotopų santykiais eksperimentiškai stebėti analizuojant lauko eksperimentų

metu Rūgšteliškio integruoto monitoringo stotyje (IMS) surinktų bandinių analizės duomenis. Išsamus tyrimų vietovės aprašymas pateiktas 2.1 poskyryje.

Oro masių kelias (17 pav.), eksperimento metu nulėmęs atmosferos aerolio dalelių kiekį, dydžių spektrą, cheminę sudėtį ir savybes, buvo apskaičiuotas naudojant HYSPLIT4 modelį ir Nacionalinės Vandenyno Atmosferos Administracijos (*angl.* National Oceanic Atmospheric Administration (NOAA)) archyvinis meteorologinius duomenis [69]. Buvo skaičiuotos trijų dienų atgalinių oro masių trajektorijos, kuriose taškai atidėti kas 6 val. 1000 m. aukštyje. Atgalinės oro masių trajektorijos, kurių aukštis didesnis negu 2500 m. virš Žemės paviršiaus, nebuvo skaičiuotos, nes tokiame aukštyje emisijos nuo paviršiaus nėra žymios.

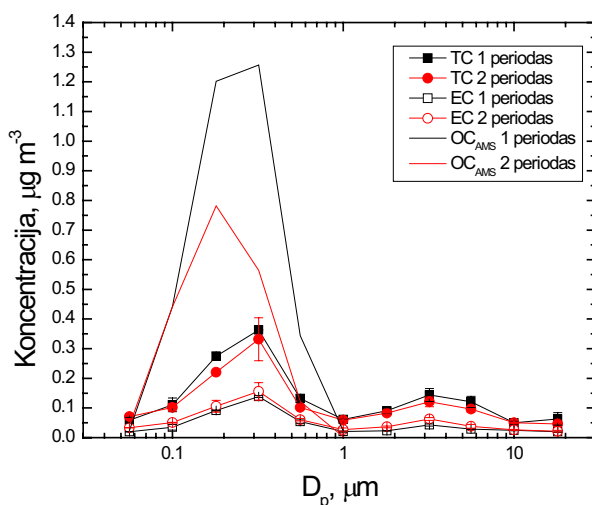
Bendrosios ir elementinės anglies stabilų izotopų matavimams atmosferos aerolio dalelės buvo rinktos MOUDI kaskadiniu impaktoriumi (modelis Nr. 110 (JAV)). Siurbimai vyko dviem etapais. Pirmasis etapas truko nuo 2008 m. liepos 10 d. iki 18 d., antrasis – nuo 2008 m. liepos 18 d. iki liepos 24 d. Oro srautas per impaktorių buvo 30 l/min. MOUDI kaskadiniu impaktoriumi aerolio dalelės buvo suskirstytos į 11 dalelių dydžių intervalų, atitinkamai 18 μ m - 9,9 μ m - 6,2 μ m - 2,5 μ m - 1,8 μ m - 1 μ m - 0,56 μ m - 0,31 μ m - 0,18 μ m - 0,1 μ m - 0,056 μ m. Aerolio dalelės buvo renkamos ant aliuminio folijų.

Bandinių analizėms folijos buvo padalintos į 4 dalis. Bendrosios anglies analizei viena bandinio dalis (¼ folijos) buvo įdėta į alavo kapsulę bei sudeginta degintuvu (*FlashEA 1112*) 1020° C temperatūroje, o anglies izotopų santykis matuotas stabilų izotopų masių spektrometru (*ThermoFinnigan Delta Plus Advantage*). Elementinės anglies izotopų santykiai matuoti kaip ir bendrosios anglies, tik prieš deginant kitas bandinio ketvirtis (¼ folijos), kad iš bandinio būtų pašalinta organinė anglis, buvo kaitintas 320° C temperatūroje. Stabilų izotopų masių spektrometro kalibracijai buvo naudotas anglies izotopų standartas gliukozė, kurios $\delta^{13}\text{C} = (-10,76 \pm 0,4)\%$.

3.2.1 Anglies frakcijų (OC, EC) kaita skirtingo dydžio aerozolio dalelėse

Visos anglies koncentracija visose MOUDI kaskadose pateikta 18 pav. Ultrasmulkiosios dalelės (11 kaskada, dydžių intervalas D_p 0,1 – 1,8 μm) sudarė < 5 % visų dalelių masės, kuri buvo 1,47 $\mu\text{g m}^{-3}$. Apie 70 % masės sudarė akumuliacinės modos dalelės (10 – 6 kaskados, $D_p = 0,1 - 1,8 \mu\text{m}$), kurias sudarė tiesiogiai išmestos ir/ar koaguliacijos bei kondensacijos metu užaugusios dalelės. Stambiosios dalelių modos (5 – 1 kaskados, $D_p = 1,8 - 18 \mu\text{m}$) dalelės, kurios susidaro dūlant dirvožemiui, pakartotiniam pakėlimui nuo paviršiaus, sudarė apie 30 % visos dalelių masės.

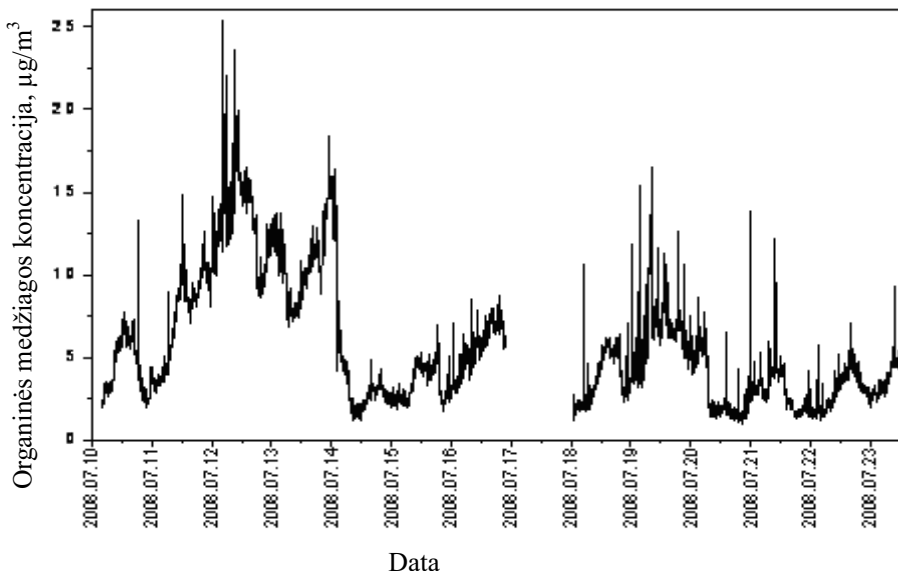
Antrajame eksperimento laikotarpyje visos anglies koncentracija buvo 18 % mažesnė akumuliacinėje ir 13 % mažesnė stambiojoje modose lyginant su pirmuoju laikotarpiu (18 pav.). Nors iš pirmo žvilgsnio abu siurbimo periodai yra panašūs, bet atlikus atgalinių oro masių analizę paaiškėjo, jog pirmo siurbimo metu aerozolio dalelės buvo atnešamos iš vakarų ir iš šiaurės vakarų (kirsdamos Baltijos jūrą), tuo tarpu antruoju periodu dominavo žemyninė vakarų pernaša (17 pav.). Elementinė anglis sudarė iki 10 % viso anglies kiekio pirmuoju periodu ir iki 18 % antruoju periodu.



18 pav. Anglies frakcijų koncentracijos įvairių dydžių aerozolio dalelėse Rūgšteliškyje, 2008 m. liepos 10-18d (1-as periodas) ir 2008 m. liepos 18-24d (2-as periodas).

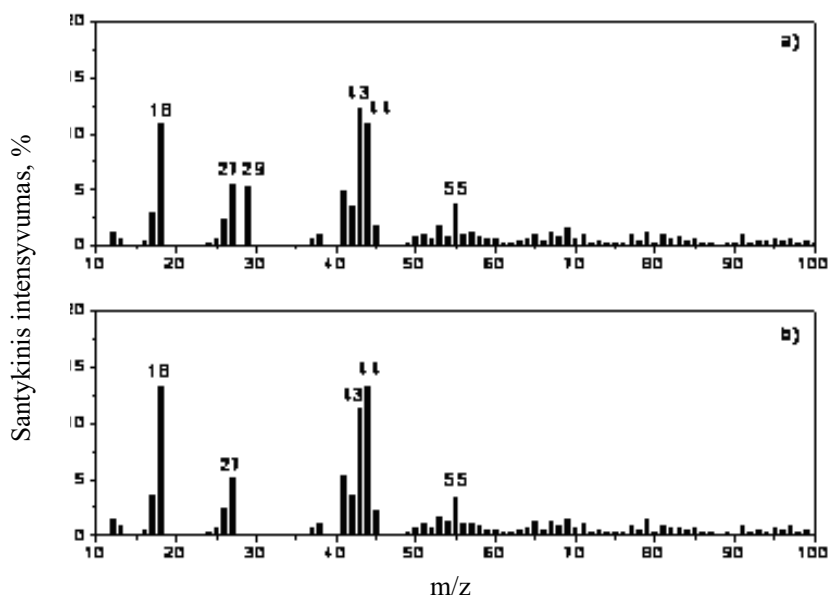
Organinių medžiagų, esančių aerozolio dalelėse, cheminei analizei bei dydžių pasiskirstymui matuoti buvo naudotas kvadrupolinis aerozolių masių spektrometras (Q-AMS), kurio aprašymas pateiktas metodiniame skyriuje.

Organinės anglies koncentracijos kitimas laike vaizduojamas 19 pav. Koncentracija kito intervale nuo 1 iki 25,4 $\mu\text{g m}^{-3}$, vidutinė vertė buvo $5,6 \pm 3,7 \mu\text{g m}^{-3}$. Organinės medžiagos koncentracijų kitimas gali būti siejamas su aerozolio dalelių tolimąja pernaša. 19 pav. matome, kad didžiausia organinių medžiagų koncentracija buvo matuota liepos 13-14 d.d., tuomet, kai oro masės buvo atnešamos iš pietų Europos (17 pav.). Iš vakarų Europos atkeliavusiose oro masėse organinių medžiagų koncentracija buvo mažesnė (liepos 19-20 d.d.). Žymus koncentracijos sumažėjimas buvo liepos 22 d., kai oro masės keliavo nuo šiaurės Atlanto, per Baltijos jūrą. Trumpai apibendrinami Q-AMS matavimų duomenų analizę, galime teigti, kad organinių junginių koncentracijos ore kito apie 10 kartų, ir priklausė nuo oro masių kilmės bei trajektorijos.



19 pav. Aerozolio dalelėse esančios organinės medžiagos koncentracija Rūgšteliškyje 2008 m. liepos 10-24 d.d.

Organinių junginių masių spektras (Q-AMS) santykinai švarioje oro masėje, kuri keliavo iš šiaurės Atlanto per Baltijos jūrą, ir užterštoje oro masėje iš pietų Europos, skiriasi santykinu intensyvumu, bet ne būdingomis smailėmis. Didžiausią indėlį į spektrą sudarė di- ir polikarboksilinės rūgšties smailės, m/z 44 ir m/z 18, kurios būdingos oksiduotiems organiniams junginiams. Fragmentus m/z 43 ir m/z 55 priskirtume kitų tipų oksiduotiems organiniams junginiams, aldehidams ir ketonams. Santykinai didesnis m/z 43 smailės intensyvumas buvo registruotas oro masių pernašai esant iš pietų Europos pramoninių rajonų, lyginant su šiaurės Atlanto pernaša. Šiai oro masių pernašai būdinga intensyvesnė m/z 29 smailė, kurią priskirtume prisotintiems alkanams. Abi smailės masių spektre rodo, jog foniniai oksidacijos produktai gali būti susimaišę su oksiduotomis miesto aerozolio dalelėmis.



20 pav. Organinių medžiagų masių spektras aerozolio dalelėse, atneštos iš: a) Pietų Europos; b) iš šiaurės Atlanto ir Baltijos jūros.

Analizuodami masių spektrą neužfiksavome levogliukozanui būdingų spektro smailių, kuris yra geras biomasės deginimo indikatorius [70]. Šis

eksperimentinis faktas parodė, kad pagrindinis aerozolio dalelių submikroninėje spektro dalyje šaltinis buvo ne biomasės deginimas.

Skirtingais prietaisais (Q-AMS ir MOUDI) matuotos organinės anglies koncentracijos skyrėsi nuo 2 iki 9 kartų. Cabada ir kt. [71] nustatė, jog vasaros laikotarpiu ant aliuminio folijų gali būti prarasta iki 50 % organinės medžiagos dėl lakių junginių nugaravimo ir didesnės antrinių organinių junginių koncentracijos. OC/EC santykiai buvo apskaičiuoti naudojant OC koncentracijos matavimus su Q-AMS, o EC koncentracijos – su MOUDI (matuota su EA-IRMS). Dalelių dydžių pasiskirstymas iš Q-AMS ir MOUDI buvo perskaičiuotas į vidutinį geometrinį skersmenį.

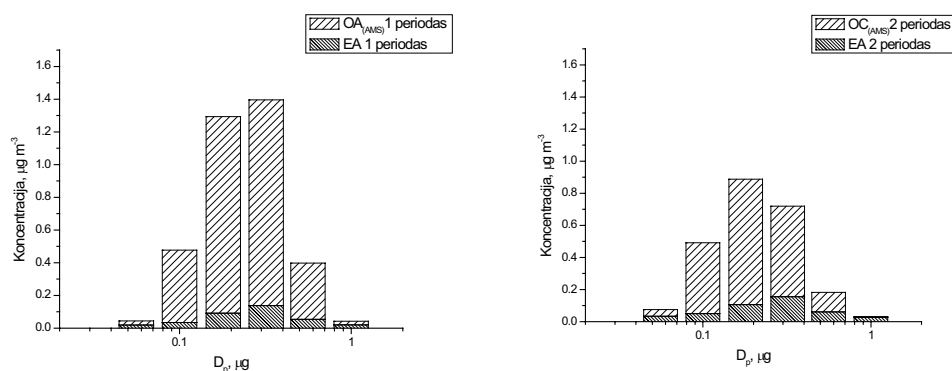
6 lentelė. TC, EC ir $OC_{(AMS)}/EC$ vertės aerozolio dalelėse Rūgšteliškyje.

Kaskados Nr.	D, μm	1 periodas (2008 / 7 / 10 – 18 d.)			2 periodas (2008 / 7 / 18 – 24 d.)		
		TC, $\mu\text{g m}^{-3}$	EC, $\mu\text{g m}^{-3}$	$OC_{(AMS)}/EC$	TC, $\mu\text{g m}^{-3}$	EC, $\mu\text{g m}^{-3}$	OC_{AMS}/EC
1	18	0,06	0,02		0,05	0,02	
2	10	0,05	0,02		0,05	0,03	
3	5,6	0,12	0,03		0,10	0,04	
4	3,2	0,14	0,04		0,12	0,06	
5	1,8	0,09	0,02		0,08	0,04	
6	1	0,06	0,02	1,1	0,06	0,03	0,1
7	0,56	0,13	0,05	6,3	0,10	0,06	2,0
8	0,32	0,36	0,14	9,1	0,33	0,16	3,6
9	0,18	0,27	0,09	13,1	0,22	0,11	7,4
10	0,10	0,11	0,03	12,7	0,10	0,05	8,7
11	0,056	0,06	0,02	1,3	0,07	0,03	1,3

Iš 6 lentelėje pateiktų rezultatų matyti, kad 0,56 – 1 μm dydžių aerozolio dalelėse OC/EC santykio vertė yra maža. Tokia vertė būdinga automobilių transporto išmestoms aerozolio dalelėms, ypatingai smulkių dalelių srityje. Didelis OC kiekis galėjo būti iš biogeninių emisijų (biogeniniai lakūs organiniai junginiai, augalų irimo produktai) arba iš antropogeninių šaltinių (transportas, pramonė). Organinė anglis iš biogeninių šaltinių gali būt

stambiose pirminėse dalelėse (augalų irimas, grybai, bakterijos, sporos) arba susiformuoti iš dujinių pirmtakų. Lakūs biogeninės ir antropogeninės kilmės organiniai junginiai, vykstant cheminėms reakcijoms atmosferoje, gali kondensuotis ant visų galimų paviršių taip sudarydami antrines organines aerolio daleles.

Didžiausia OC/EC santykio vertė (13,1) pirmuoju periodu išmatuota akumuliacinės modos devintoje kaskadoje ($D_p = 0,18 - 0,32 \mu\text{m}$). OC/EC santykių vertės >10 akumuliacinėje modoje yra tipinės foninei sričiai [72]. Nežiūrint to, šeštoje kaskadoje ($D_p = 1 - 1,8 \mu\text{m}$) OC/EC santykis buvo 1,2 (6 lentelė). Tokią mažą OC/EC santykio vertę galėjo lemti atsitiktiniai biokuro deginimo epizodai (pvz. laužų kūrenimas) ir iš tolimesnių regionų atneštų oksiduotų transporto išmetimai. Aerolio dalelių OC ir EC koncentracijos akumuliacinėje modoje pateiktos 21 pav.



21 pav. Organinės ir elementinės anglies koncentracijos akumuliacinėje modoje.

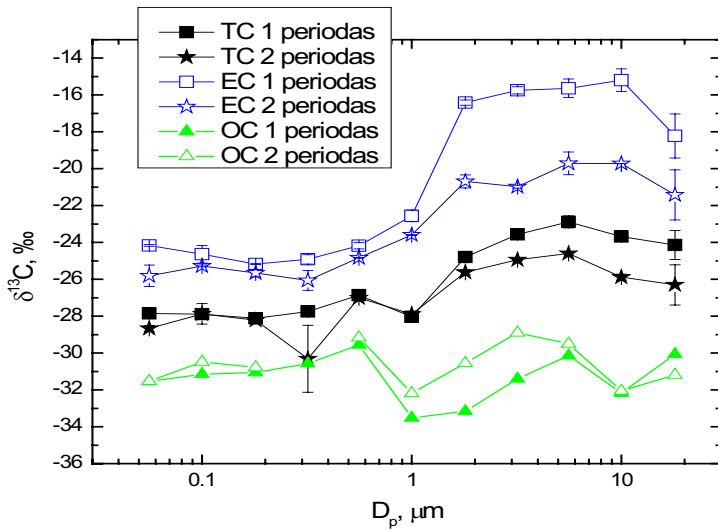
Būtina atsižvelgti į sisteminę OC/EC matavimo paklaidą dėl OC koncentracijos matavimų ties aerolių masių spektrometro Q-AMS matavimo intervalo (40 nm - 1 µm) riba. Mažų OC/EC verčių priežastimi 1 µm srityje galėjo būti netiksliai, ties apatine spektrometro matavimo riba, išmatuotos OC vertės.

Automobilių transporto išmetimai iš gretimų vietovių negalėjo būti

svarus aerozolio dalelių šaltinis, nes santykinai mažai elementinės anglies (EC) buvo aptikta dešimtoje ir vienuoliktoje kaskadose. Vietovėse, kuriose autotransportas sudaro žymų emisijų indėlį, OC/EC santykis būna apie 0,3 [73]. Rūgšteliškyje ultrasmulkiojoje frakcijoje OC/EC santykis buvo apie 1,3. Tokia vertė rodo, jog degimo procesai turėjo didelį indėlį šioje aerozolio dalelių dydžių srityje.

3.2.2 Anglies izotopų santykio kaita įvairaus dydžio aerozolio dalelėse

Stabilių anglies izotopų santykio vertės įvairaus dydžio aerozolio dalelėse pateiktos 22 pav. Aerozolio dalelių vidutinė $\delta^{13}\text{C}$ vertė Rūgšteliškyje buvo -27 ‰. Ši vertė yra palyginama su vasarą stebėta $\delta^{13}\text{C}$ verte (apie -26,5 ‰) Ciuriche (Šveicarija) [74]. 19 pav. pateiktą kreivių eiga rodo, kad Rūgšteliškyje buvo stebėtas aiškus anglies izotopų santykio kitimas skirtingo dydžio dalelėse. Elementinės anglies $\delta^{13}\text{C}$ vertės kito nuo -22,9 iki -26,3 ‰, (vidutinė vertė $-24,7 \pm 1\%$), kurios yra palyginamos su Švedijoje išmatuotomis EA $\delta^{13}\text{C}$ vertėmis (nuo -25,2 iki -26,4 ‰) [75]. Bendrosios anglies (TC) $\delta^{13}\text{C}$ vertės kito nuo -26,7 iki -30,4 ‰. Tarpusavyje panašūs anglies izotopų santykiai akumuliacinėje modyje rodo, kad šiame dydžių intervale aerozolio dalelės kilę iš to paties šaltinio. Organinės anglies izotopų santykiai buvo apskaičiuoti iš bendrosios ir elementinės anglies izotopų santykio (22 pav.). OC $\delta^{13}\text{C}$ vertė ($-31,1 \pm 1,4\%$) yra būdinga lokaliai augantiems augalams. Iš oksiduotos organikos spektro, išmatuoto AMS, negalima teigti, kuris aerozolio dalelių šaltinis dominavo - biogeninis ar antropogeninis. Apjungus AMS ir anglies izotopų santykio matavimus, galime pastebėti, kad akumuliacinės modos aerozolio dalelių pirmtakai yra biogeninės kilmės.



22 pav. Įvairaus dydžio aerozolio dalelių, rinktų su MOUDI, $\delta^{13}\text{C}$ vertės. Punktų rinė linija vaizduojamos suskaičiuotos OC anglies izotopų santykių vertės.

Stambiojoje aerozolio dalelių modyje bendrosios anglies (TC) $\delta^{13}\text{C}$ vertės kito nuo -22,8 iki -26,3 ‰, o elementinės anglies (EC) nuo -15,2 iki -21,4 ‰. Tokios į teigiamų verčių pusę pasislinkusios bendrosios anglies izotopų santykių vertės rodo, kad į EC sudėtį įeina ne tik elementinė ir organinė anglis, bet ir komponentė su santykinai didesne $\delta^{13}\text{C}$ verte. Didžiausią ^{13}C izotopo kiekį natūraliai gamtoje turi karbonatai. Šios medžiagos galėjo būti dulkėse, kurios dėl sauso oro ir nedidelio kritulių kiekio buvo atneštos nuo žvyrkelio, kuris kerta Rūgšteliškio kaimą. Tai viena iš prielaidų, dėl ko stambiojoje aerozolio dalelių modyje Rūgšteliškio vietovėje anglies izotopų santykio vertės buvo didžiausios.

Ekspirimentiniai rezultatai sukaupiti tiriant atmosferoje vykstančius procesus Rūgšteliškio integruoto monitoringo stotyje 2008 m. liepos 10-24 dienomis ir šių rezultatų analizė leidžia suformuluoti išvadas apie atmosferoje stebėtus procesus ir apie eksperimente taikomo metodo galimybes sprendžiant atmosferos aerozolio dalelių balanso ir dinamikos uždavinius:

Apjungus aerozolių masių ir izotopų santykio masių spektrometrijos

metodus buvo įvertinta, kad akumuliacinėje modoje (dydžių intervale nuo 0,056 iki 1 μm) aerozolio dalelėse nuo 80 % iki 90 % anglies yra organinės (augalinės) kilmės. Nustatyta, kad aerozolio dalelės konkretaus eksperimento metu ir vietovėje akumuliacinėje modoje buvo gamtinės kilmės

3.3 Autotransporto išmetalų tyrimai naudojant izotopų masių spektrometriją

Autotransporto įtaka svarbi vertinant antropogeninio atmosferos aerozolio dalelių balansą visoje aerozolio dalelių masėje. Literatūros apžvalgoje suformuluotas teiginys, kad autotransporto išmetalų stabilių anglies izotopų santykis $\delta^{13}\text{C}_{\text{išmetalų}}$ atitinka naudojamo kuro $\delta^{13}\text{C}_{\text{kuro}}$. Pasinaudodami $\delta^{13}\text{C}$ verte kaip požymiu, pagal kurį visoje atmosferos aerozolio dalelių masėje surasime daleles su autotransporto išmetalams (kurui) būdingu anglies izotopų santykiu $\delta^{13}\text{C}$, bus atlikti autotransporto taršai aktualūs tyrimai, t. y. aerozolio dalelių sudėties, formavimosi tyrimai ir automobilio variklio darbo režimų ir

7 lentelė. Eksperimento metu naudotų automobilių charakteristikos.

Kuro tipas	Modelis	Pagaminimo metai	Darbinis tūris, l	Valymo sistema
Dyzelinas	Hyundai H1	2000	2.5	EGR
Dyzelinas	Volkswagen Transporter	2000	1.9	Katalizatorius
Dyzelinas	Mercedes-Benz C250	1996	2.5	
Dyzelinas	Volkswagen Golf	1985	1.6	
Benzinas	Honda Civic	2000	1.6	TW
Benzinas	Volvo V70	1994	2	
Benzinas	Fiat Tempra	1994	1.8	
E85	Toyota Corolla	1995	1.3	Katalizatorius
Benzinas/LPG	Toyota Corolla	1995	1.3	Katalizatorius
Benzinas/LPG	Volkswagen Golf	1993	1.8	

EGR: išmetalų pakartotinos cirkuliacijos sistema.

TW: trijų pakopų katalizatorius.

LPG: suskystintos dujos.

kuro sudėties įtakos aplinkos taršai tyrimai.

Ekspерimento metu buvo išmatuoti anglies izotopų santykio pokyčiai kure ir jo degimo produktuose (aerolio dalelėse ir CO₂ dujose). Automobilių, pasirinktų šiam eksperimentui modeliai, kuro rūšis, pagaminimo metai, darbinis tūris ir išmetalų valymo sistemos tipas pateikti 7 lentelėje.

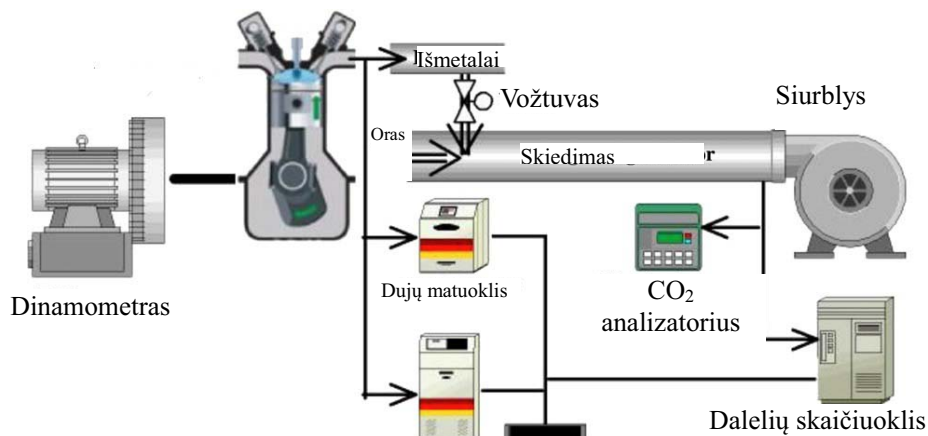
Degimo produktų charakteristikų tyrimui, naudojant dyzelino ir etanolio mišinius, buvo naudotas keturių cilindrų vidaus degimo variklis. Keičiant variklio darbo režimą bei uždėjus apkrovą buvo imituojamas realus važiavimas vietovėje. Variklis buvo valdomas *KI-5543* sistema (23 pav., 8 lentelė).

Aerolio dalelės buvo rinktos ant 47 mm kvarcinių filtrų, tiesiogiai iš išmetimo vamzdžio. Prieš eksperimentą filtrai buvo iškaitinti 5 val. 600 °C temperatūroje, norint pašalinti organines priemaišas. Surinkti bandiniai iki analizės buvo laikomi šaldytuve. Filtrai buvo karpomi į 11 mm skersmens skritulius, dedami į alavo kapsulę ir deginami 1020 °C temperatūroje. Anglies izotopų santykiai visuose bandiniuose išmatuoti spektrometru ThermoFinnigan Delta Plus Advantage.

8 lentelė. Dyzelinio variklio parametrai.

Tipas	4 cilindrai
Darbinis tūris, l	1896
Suspaudimo laipsnis	19,5
Maksimali galia, kW	66 (esant 4000 aps/min)
Maksimalus momentas, Nm	180 (esant 2000-2500 aps/min)
Tuščios eigos momentas, Nm	780-860

Variklio išmestos dujos buvo renkamos į stiklinį indą tiesiogiai iš vamzdžio. Bandinys buvo leidžiamas į dujų chromatografą Finnigan TraceGC. CO₂ išskyrimui buvo naudota kolonėlė HP-PLOT/Q (30 m × 0,32 mm × 20 μm, Agilent Technologies). Anglies izotopų santykis matuotas spektrometru ThermoFinnigan Delta Plus Advantage.



23 pav. Variklio parametrų kontrolės ir valdymo, išmetamųjų dujų kontrolės ir aerozolio dalelių bandinių surinkimo eksperimentinio stendo funkcinė schema KII-5543.

Lietuvoje ir kaimyninėse šalyse (Baltarusija, Ukraina, Čekija) į prekybos tinklus patiekiamo dyzelino ir benzino anglies izotopų santykio vertės yra panašios (9 lentelė).

9 lentelė. Benzino ir dyzelino $\delta^{13}\text{C}$ vertės Lietuvoje ir kitose šalyse.

Bandinio paėmimo vieta bei metai	$\delta^{13}\text{C}$, ‰
<i>Dyzelinas</i>	
Bazelis, Šveicarija, 7% bio, 2009	-26,93±0,08
Ferne-Volteras, Prancūzija, 2009	-25,8±0,3
Batenheimas, Prancūzija, 2009	-27,23±0,03
Moilbronas, Vokietija, 7% bio, 2009	-27±0,3
Kijevas, Ukraina, 2008	-31,1±0,4
Praha, Čekija, 2009	-31,05±0,04
Lietuva, kuras ūkininkams, 2009	-31,56±0,08
Kinija, 2009	-27,17±0,04
Lietuva, 2010	-31,55±0,14
Baltarusija, 2010	-30,90±0,03
Lietuva, 2009	-31,4±0,5
Lietuva, 2007	-30,5±1,1
Lietuva, 2009	-31,1±0,4
Paryžius, Prancūzija[76]	-27,9±0,5
<i>Benzinas</i>	
Lietuva, E85, 2010	-28,6±0,7
Lietuva, 2010	-30±0,3
Tokijas, Japonija, 2010	-26,61±0,10

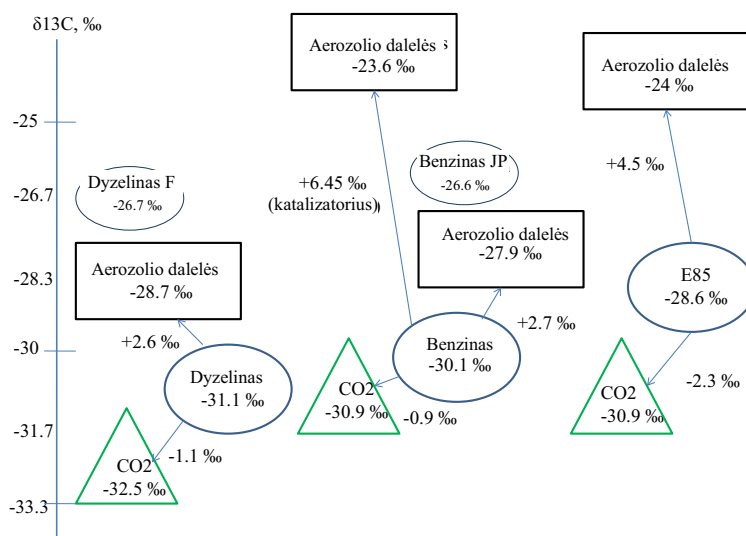
Tai akivaizdu, nes visas regione esantis kuras buvo pagamintas iš Rusijoje eksploatuojamų naftos telkinių. Vakarų Europoje patiekiamo kuro anglies izotopų santykio $\delta^{13}\text{C}$ vertė skiriasi net 5 ‰ (9 lentelė). Tai akivaizdus įrodymas, kad vakarų Europos šalyse naudojamas kitos kilmės (kita naftos telkinių geografinė vieta) kuras. Visų pirma buvo išmatuoti kuro bandinių, surinktų iš visų (mums) prieinamų šaltinių, anglies izotopų santykiai $\delta^{13}\text{C}_{\text{kuro}}$. Tyrėme anglies izotopų persiskirstymą degant kurui, kuomet susidaro aerozolio dalelės ir CO_2 , ir kaip šis persiskirstymas priklauso nuo kuro sudėties bei kitų veiksnių, tokių kaip variklio darbinis tūris ar vairavimo stilius. Tyrimuose naudota Variklio parametrų kontrolės ir valdymo, išmetalų kontrolės ir aerozolio dalelių bandinių surinkimo eksperimentinio stendo funkcinė schema КИ-5543 (24 pav.). Išmatuotos kuro bei jų degimo produktų $\delta^{13}\text{C}$ vertės yra pateiktos 10 lentelėje.

10 lentelė. Vidutinės kuro, išmetalų aerozolio dalelių bei CO₂ anglies izotopų vertės.

Kuro kilmės šalis ir paėmimo metai	$\delta^{13}\text{C}_{\text{kuro}}$, ‰	Variklio parametrai	$\delta^{13}\text{C}_{\text{aerozolio dalelių}}$, ‰	$\Delta^{13}\text{C}$ (aerozolio dalelės - kuras), ‰	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$, ‰	$\Delta^{13}\text{C}$ (CO ₂ - kuras), ‰
Dyzelinas						
Lietuva, 2010	-31,55±0,14	2000 1,9 L TD	-28,66±0,04	2,9	-32,8±0,8	-1,19
		1997 2,5 L TD	-29,17±0,13	2,38	-32,9±0,3	-1,34
Baltarusija, 2010	-30,90±0,03	1985 1,6 L	-28,81±0,09	2,09	-32,40±0,14	-1,5
Lietuva, 2009	-31,4±0,6	2000 2,5 L			-31,8±0,3	-0,72
Lietuva, 2007	-30,6±1,10					
Lietuva, 2009	-31,10±0,4	2000 2,5 L	-28,2±0,5	2,9		
Benzinas, E85						
Lietuva, E85, 2010	-28,6±0,7	1995 1,3 L	-24±1	4,54	-30,87±0,05	-2,3
Benzinas						
Lietuva, 2010	-30,1±0,3	1994 2 L	-27,8±0,2	2,7		
		2000 1,6 L	-23,6±0,8	6,00*		
		1994 1,8 L			-30,90±0,3	-0,85
Suskystintos dujos						
Lietuva, 2010		1993 1,8 L	-29,3±0,8			
		1995 1,3 L			-31,36±0,14	

* - automobilis su katalizatoriumi.

Iš 9 lentelėje pateiktų $\delta^{13}\text{C}$ verčių matome, kad anglies izotopų persiskirstymas tarp dyzelino ir aerozolio dalelių priklauso ne nuo variklio tipo, o nuo variklio būklės. Kuo senesnis variklis, tuo mažesnis anglies izotopų persiskirstymas. Pastebėta, jog benzininiuose varikliuose izotopų persiskirstymą tarp kuro ir aerozolio dalelių lemia išmetimo sistemoje įmontuojamas katalizatorius. Tyrimo metu nustatėme, kad persiskirstymo faktorius benzininiam varikliui be katalizatoriaus buvo $\Delta^{13}\text{C}_{(\text{aerozolio dalelės} - \text{kuras})} = 2,7\text{‰}$, tuo tarpu benzininiams varikliams su katalizatoriumi $\Delta^{13}\text{C}_{(\text{aerozolio dalelės} - \text{kuras})} = 6\text{‰}$. Šis akivaizdus skirtumas paaiškinamas izotopinio persiskirstymo cheminėse reakcijose reiškiniu. Dėl stipresnių tarpmolekulinių ryšių tarp ^{12}C - ^{12}C lyginant su ^{13}C - ^{12}C , lengviau formuojasi $^{12}\text{CO}_2$ molekulės, o ne $^{13}\text{CO}_2$. Tokiu būdu dalelės, kurios neišleikia su CO_2 , tampa praturtintos ^{13}C anglies izotopu. Taigi, didesnis persiskirstymo faktorius tarp kuro ir aerozolio dalelių rodo degimo kokybę, bendrą variklio ir valymo sistemos kokybę.



25 pav. Stabilių anglies izotopų persiskirstymas tarp aerozolio dalelių ir CO₂, degant kurui automobiliuose (F-Prancūzija, JP- Japonija).

Lietuvoje nėra populiarus E85 markės benzinas, kurį sudaro 85 % etanolio ir 15% benzino. Šiuo metu tik vienoje degalinėje galima įsigyti šio tipo kuro. Naudojant šį kurą anglies izotopų persiskirstymas tarp kuro ir aerozolio dalelių buvo mažesnis, lyginant su benzinu nežiūrinti to, kad automobilyje buvo katalizatorius.

Plačios iš automobilių išmestų aerozolio dalelių anglies izotopų santykio kitimo ribos (-23,6 ÷ -29,3 ‰) rodo, kad neįmanoma nustatyti konkretaus aerozolio dalelių šaltinio, kai matuojamas tik anglies izotopų santykis. Šis uždavinys neturi vienareikšmio atsakymo, nes $\delta^{13}\text{C}$ kaitą lemia eilė veiksnių – aerozolio dalelės gali nukeliauti didelius atstumus, automobilių išmetamų anglies izotopų santykis priklauso nuo naudoto kuro geografinės vietos, vienodi automobiliai geografiškai skirtingose vietovėse išmes aerozolio daleles su skirtingu anglies izotopų santykiu, jei bus naudojamas skirtingas kuras. $\delta^{13}\text{C}$ verčių kaita rodo, kad tose vietovėse, kur didžiąją teršalų dalį išmeta automobiliai, stabilų izotopų masių spektrometrija gali būti naudojama automobilių sukeltos taršos tyrimui (pvz., tikrinti kaip efektyviai veikia valymo sistema). Metodas gali būti naudojamas atskirų automobilių katalizatoriaus efektyvumo tikrinimui sprendžiant katalizatoriaus senėjimo problemas.

Sekantis etapas analizuojant anglies izotopų persiskirstymą vidaus degimo variklio degimo produktuose buvo eksperimentiškai nustatyti anglies izotopų persiskirstymą tarp kuro ir CO_2 variklio išmetaluose. Tyrimų duomenys grafinėje formoje pateikti 25 pav. Mūsų atliktų matavimų metu CO_2 (išmetaluose) buvo nuskurdintas ^{13}C atžvilgiu, lyginant su naudotu kuru. Eksperimento metu $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ vertės kito nuo -30,9 ‰ (benzinas ir E85) iki -32,9 ‰ (dyzelinas) (10 lentelė).

Persiskirstymo faktoriaus $\Delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2 - \text{kuras})}$ vertė kito nuo -0,7 ‰ iki -2,3 ‰, priklausomybė nuo naudoto kuro nestebėta (25 pav.). Persiskirstymo vertės tarp kuro ir CO_2 (išmetaluose) benzinui ir dyzelinui panašios, tuo tarpu E85 kurui ši vertė buvo dvigubai didesnė. $\Delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2 - \text{LPG})}$ vertė nebuvo apskaičiuota, nes nebuvo specialios įrangos, kuria būtų galima išmatuoti suskystintų dujų

anglies izotopų santykio vertes.

Lyginant mūsų tyrimų duomenis su literatūroje pateikiamų analogiškų tyrimų rezultatais, stebimos panašios anglies izotopų persiskirstymo tendencijos kuro degimo vidaus degimo varikliuose procesuose. Widory [76] teigia, kad visiems kurų tipams izotopų persiskirstymas tarp kuro ir išmetamų CO₂ sudaro -1,3 ‰. Bush [77] pademonstravo, kad CO₂ anglies izotopų santykio vertė nepriklauso nuo variklio apkrovos ir veikimo laiko. Išmatuotos δ¹³C vertės kito intervale nuo -28,5 ‰ (dyzelino) iki -27,9 ‰ (žemio benzino), o persiskirstymas tarp CO₂ ir kuro buvo 1 ‰.

3.3.1 Etanolio įtaka aerozolio dalelių formavimosi procesams

Aplinkos tarša, šiltnamio dujos atmosferoje ir su jomis susijusios klimato kaitos problemos stimuliuoja atsinaujinančių energijos šaltinių paieškas. Pastaruoju metu auga biodegalų sąnaudos transporte, tradiciniai naftos produktai ir gamtinės dujos keičiami biodegalų ir dyzelino ar benzino mišiniais. Šiame poskyryje bus išnagrinėta etanolio įtaka aerozolio dalelių formavimosi procesams išmetimo dujose, degant dyzelino ir etanolio mišiniais vidaus degimo variklyje. Dyzelinio variklio degimo produktų tyrimui buvo naudoti dyzelinas, etanolis ir du šių komponentų mišiniai. Išmatuotos mišinių δ¹³C vertės pateiktos 11 lentelėje.

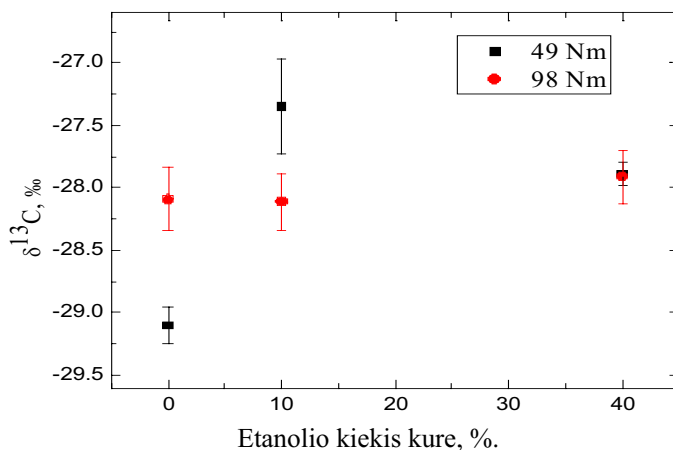
11 lentelė. Dyzelino ir etanolio, naudoto eksperimente, δ¹³C vertės.

Kuras	δ ¹³ C, ‰
Dyzelinas	-30,65 ± 0,05
90 % dyzelino ir 10 % etanolio	-30,3 ± 0,5
60 % dyzelino ir 40 % etanolio	-29,1 ± 0,5
Etanolis	-25,2 ± 0,9

Eksperimentui buvo paruošti kuro mišiniai, kuriuos sudarė dyzelinas su 10 % ir 40 % etanolio. Variklis buvo apkrautas 49 Nm arba 98 Nm apkrova ir esant 1820 arba 2020 aps/min (20 pav.). Naudojant dyzelinį kurą ir kai variklis

apkrautas 49 Nm apkrova, anglies izotopų persiskirstymo faktorius buvo 1,6 ‰ (1820 aps/min) bei 2,1 ‰ (2200 aps/min.). Tuo tarpu, esant 98 Nm apkrovai šis faktorius buvo 2,9 ‰ (1820 aps/min) ir 3,2 ‰ (2020 aps/min). Didesnė persiskirstymo faktoriaus vertė tarp dyzelinio kuro ir išmestų aerozolio dalelių, kuri atspindi degimo efektyvumą, užregistruota tada, kai variklis dirbo esant didesnei apkrovai ir sūkiams.

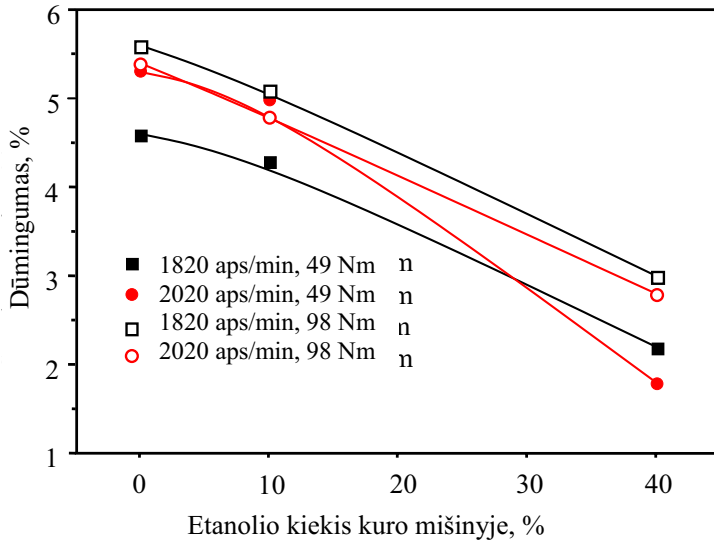
Mūsų išmatuotos $\delta^{13}\text{C}$ vertės dyzeline ir dyzeline su 10 % etanolio buvo panašios (11 lentelė). Tuo tarpu išmetaluose anglies izotopų santykis kito ne tik keičiant variklio darbo režimams, bet priklausė ir nuo kuro mišinio sudėties. Persiskirstymo faktoriaus vertė tarp aerozolio dalelių ir dyzelino su 10 % etanolio, esant 49 Nm apkrovai, buvo 2,7 ‰ (1820 aps/min) ir 3,2 ‰ (2020 aps/min) (28 pav.). Tuo tarpu esant 98 Nm apkrovai, šios vertės buvo mažesnės.



28 pav. Anglies izotopų santykio automobilio išmetamuose priklausomybė nuo etanolio kiekio dyzeliniame kure, esant skirtingai apkrovai.

Izotopų persiskirstymas tarp kuro ir aerozolio dalelių buvo 1,3 ‰ ir nepriklausė nuo variklio apkrovos ar sūkių, kai kurą sudarė dyzelino ir 40 % etanolio mišinys (28 pav.). Tokia nedidelė persiskirstymo faktoriaus vertė tarp

šio tipo kuro ir aerozolio dalelių rodo, jog etanolis nedalyvavo aerozolio dalelių susiformavime. Dūmingumo matavimai tai patvirtina (29 pav.).



29 pav. Dūmingumo priklausomybė nuo etanolio kiekio kuro mišinyje.

Didesnis kuro sunaudojimas bei nepilnas degimas (esant 98 Nm apkrovai) galėjo lemti mažesnę anglies izotopų persiskirstymą tarp dyzelino su 10 % etanolio ir aerozolio dalelių, lyginant su 49 Nm galia. Mažiausia dūmingumo vertė buvo tuomet, kai variklio apkrova siekė 49 Nm, palaikant 1820 aps / min variklio veleno sūkius (29 pav.). Dūmingumo vertės naudojant dyzeliną didėjo, didinant apkrovą ir sūkius. Didesnis deguonies kiekis dyzeline, praskiedus jį etanoliumi, lėmė geresnę kuro sudegimą bei dūmingumo sumažėjimą. Mažiausia dūmingumo vertė buvo naudojant dyzeliną su 40% etanolio, kuomet apkrova siekė 49 Nm, o sūkliai 2020 aps/min. Tai gerai dera su teiginiais, pateiktais [78].

3.4 Submikroninių jūrinių anglingųjų aerozolio dalelių kilmės tyrimas stabilios ir radioanglies izotopų santykio metodu [79]

Jūrinės ir žemyninės iškastinio kuro ir biomasės deginimo kilmės atmosferos aerozolio dalelių balansas yra vienas iš svarbiausių atmosferos fizikos uždavinių. Nekelia abejonų tai, kad biogeninė anglies komponentė, svarbi debesų formavimosi procesams, rodo tiesioginį ryšį su planktono ir jūrinių debesų bei klimato kaitos sąveikomis. Svarbus antropogeninis indėlis į jūrinių organinės anglies aerozolį, kuris parodo ilgalaikės pernašos vaidmenį, turintį didelį poveikį švariai jūrinei aplinkai. Poskyryje bus pateiktas submikroninių jūrinių anglingųjų aerozolio dalelių kilmės tyrimas žymekliniu metodu, kai stabilios ir radioaktyviosios anglies izotopų santykis ir koncentracija bus naudojama aerozolio šaltiniams ir oro masėms identifikuoti.

Submikroninio dydžio aerozolio dalelių ($D_p < 1,5 \mu\text{m}$) jūriniai bandiniai buvo renkami *Mace Head* stotyje nuo 2006 m. sausio iki 2006 m. lapkričio mėn. ir moksliniame laive *Celtic Explorer* 2006 m. birželio-liepos mėnesiais. Bandiniai buvo renkami naudojant automatinę sektorių valdymo sistemą. Automatinė valdymo sistema Mace Head stotyje atskirdavo švarias jūrines oro mases, siurbdama orą 190-300 laipsnių sektoriuje (tai atitinka Šiaurės Atlanto vandenyną). Kondensacijos branduolių kiekis (CN) tuo metu neviršydavo 700 dalelių/cm³ (matuota naudojant TSI 3010 dalelių skaitiklį). Trumpalaikių CN padidėjimų, esant vykstant nukleacijos procesams pakrantėje, atsitiktinai praplaukiant laivams, aktyvi bandinių ėmimo sąlygų kontrolės ir valdymo sistema sustabdydavo aerozolio dalelių rinkimą. Bandinių paėmimo analizė patvirtino, kad tokiu būdu rūšiuotos aerozolio dalelės 4-5 dienas neturėjo kontakto su kontinentu. Tai patvirtina atgalinių oro masių trajektorijų analizė ir juodosios anglies koncentracijos matavimai ($< 50 \text{ ng/m}^3$), kurie buvo atliekami aetalometru (AE-16). Tokios oro masės paskutines 48 valandas buvo jūriniame paribio sluoksnyje. Atsižvelgiant į anksčiau paminėtas bandinių ėmimo sąlygas, švarūs jūriniai bandiniai tikriausiai buvo švariausi, kokius įmanoma surinkti antropogeniškai sutrikdytame Šiaurės pusrutulyje. Užterštų oro masių

bandiniai buvo imami visu likusiu laiku, ir tai atspindėjo besikeičiantį taršos mastą iš Europos kontinento. Neabejotina, kad sąvokos „švarūs jūriniai“ ir „užteršti“ yra šiek tiek neapibrėžtos ir dviprasmiškos, nes švarūs jūriniai bandiniai gali būti šiek tiek antropogeniškai sutrikdyti, o užteršti bandiniai gali turėti žymų biogeninės medžiagos kiekį. 915 valandų per metus buvo siurbtas „švarus“ jūrinis oras ir 811 valandų „nešvarus“ oras. Bandiniai buvo renkami ant kvarcinių filtrų (SKC Inc.), prieš tai filtrus iškaitinus 900 °C temperatūroje. Kaskadinis impaktorius atskirdavo 1,5 μm dydžio daleles nuo didesnių dalelių.

Dvylika švarių jūrinių bandinių buvo surinkti skirtingais metų laikais. Vieno bandinio rinkimas trukdavo apie savaitę laiko. Aštuoni užteršti bandiniai buvo surinkti nešvariomis jūrinėmis sąlygomis. Trys švaraus sektoriaus bandiniai iš dvylikos buvo surinkti 2006 metų birželio-liepos mėn. moksliniame laive *Celtic Explorer*, plaukiojančiame už kontinentinės šelfo zonos prie Airijos vakarinės pakrantės. Cheminiai ir fiziniai panašumai tarp bandinių surinktų prie Mace Head ir *Celtic Explorer* laive buvo detalčiai aptarti darbe [80]. Buvo suformuluotas teiginys, kad švarūs jūriniai bandiniai surinkti pakrantėje (griežtomis bandinių paėmimo sąlygomis) yra būdingi atviro vandenyno aplinkai.

Buvo atlikti anglies izotopų santykio matavimai bandiniuose, siekiant įvertinti biogeninės jūrinės anglies (t.y. anglies, kilusios iš jūrinių augalų), kontinentinės neiškastinio kuro anglies (t.y. anglies, kilusios iš sausumos augalų emisijų ir/ar biomasės degimo emisijų) ir iškastinio kuro anglies emisijų santykinius kiekius aerozolio dalelėse. Manoma, kad anglingų aerozolio dalelių anglies izotopinė sudėtis yra stabili, netgi vykstant oksidacijai, kai dalelės keliauja didelius atstumus. Žinoma, kad izotopų persiskirstymas gali vykti cheminių reakcijų metu [81], tačiau toks efektas pasireiškia nebent antrinių aerozolio dalelių formavimosi metu kondensuojantis junginiams, kurie neturi sunkesnio anglies izotopo. Tačiau dauguma tyrimų, skirtų jūrinio aerozolio kilmės nustatymui nurodė svarbiausią pirminį jūrinio organinio aerozolio šaltinį, kurio neturėtų veikti izotopų persiskirstymo procesai [82]. Radioaktyvusis anglies izotopas ^{14}C susidaro viršutinėje atmosferoje ir į

biologinį anglies ciklą patenka esant santykinai vienodam pradiniam santykiui su ^{12}C [86]. ^{14}C yra pilnai suskilęs iškastiniame kure dėl natūralaus radioaktyviojo skilimo. Taigi, santykis $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ tinka įvertinti “šiuolaikinės” anglies biomasės emisijų ir iškastinio kuro nulemtų emisijų dėl kuro deginimo indėlį į bendrą anglingųjų aerolio dalelių kiekį aplinkos aerolio dalelėse. Be to, $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ santykis gali parodyti ar emisijos šaltinis yra sausumos ar vandenyno augalai. Fotosintezės mechanizmai minėtose terpėse skirtingai asimiliuoja anglies izotopus. Taigi ^{12}C , ^{13}C , ir ^{14}C santykių kombinacija leidžia įvertinti skirtingų anglies šaltinių indėlį anglingose aerolio dalelėse.

Visų bandinių TC koncentracijos buvo išmatuotos, naudojant elementinį analizatorių *Analytik Jena Multi N/C2100*, kuris turėjo kietų bandinių deginimo krosnelę. Bandiniai buvo deginami $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje esant deguonies pertekliui, o susidariusios CO_2 dujos buvo registruojamos infraraudonųjų spindulių detektoriumi. OC/TC santykiai buvo matuojami, naudojant termooptinį prietaisą (Sunset Laboratory, Tigart, JAV).

Stabilių anglies izotopų santykio vertės buvo išmatuotos izotopų santykio masių spektrometru (*ThermoFinnigan Delta Plus Advantage*). Spektrometras buvo sukalibruotas naudojant gliukozę su žinomu anglies izotopų santykiu ($\delta^{13}\text{C} = -10,76\text{ ‰}$). Matavimo tikslumas svyravo nuo 0,5 iki 3 %.

Polinkio kreivei nustatyti buvo išmatuoti trys tušti filtrai. Tiesiogiai matuoti tuščius filtrus buvo gana sudėtinga, nes juose buvo labai mažas anglies kiekis. Tuščių filtrų $\delta^{13}\text{C}$ vertė buvo $(-25,4 \pm 0,9\text{ ‰})$. Ši vertė gauta naudojant nuokrypio metodą, nes jūrinių filtrų atveju tuščio filtro anglies izotopų santykis skiriasi nuo jūrinės kilmės dalelių. Tuščio filtro anglies įtaka matavimų rezultatams buvo maža, kai buvo analizuojami filtrai su kontinentinės kilmės aerolio dalelėmis, nes tada ant filtro buvo surenkama santykinai didelis anglies kiekis. Taigi šiuo nepriklausomu regresijos metodu nustatyta tuščio filtro $\delta^{13}\text{C}$ vertė $(-25,6\text{ ‰})$.

Apskaičiuojant bandinių $\delta^{13}\text{C}$ buvo naudojama izotopų maišymosi lygtis:

$$\delta^{13}\text{TC}_{\text{bandinio}} \times C_{\text{bandinio}} = \delta^{13}\text{TC}_{\text{tuščio filtro}} \times C_{\text{tuščio filtro}} + \delta^{13}\text{TC}_{\text{aerolio dalelių}} \times (C_{\text{bandinio}} - C_{\text{tuščio filtro}}) \quad (5),$$

čia $C_{\text{tuščio filtro}}$ ir C_{bandinio} yra atitinkamai tuščio filtro ir bandinio anglies koncentracijos išmatuotos spektrometru. $\delta^{13}\text{C}_{\text{jūrinis}}$ buvo apskaičiuotas atimant iškastinio kuro ir žemyninio neiškastinio kuro dalį bandinyje. Šie skaičiavimai buvo atliekami tariant, kad visa juodoji anglis buvo ne jūrinės kilmės, juodosios anglies koncentracija mažesnė negu 40 ng/m^3 ir juodosios anglies $\delta^{13}\text{C} = -29,2 \text{ ‰}$. Tai atitinka literatūroje skelbiamus $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$ santykius [83, 84].

12 lentelė. $\Delta^{14}\text{C}$ vertės švariose ir užterštuose bandiniuose Mace Head stotyje

Data	Epizodas	OC/TC	$\Delta^{14}\text{C}$ (TC), ‰	TC_{nf} , ‰	$\Delta^{14}\text{C}$ (OC), ‰	OC_{nf} , ‰
2006 / 04 / 12–26	Švarus	0,88±0,03	-176±19	78±2	-89±19*	84
2006 / 06 / 12–15	Švarus	0,94±0,03	-222±21	73±2	-182±21*	76
2006 / 06 / 5–12	Švarus	n.d.	-111±22	84±3	-63±22*	87
2006 / 12 / 15–22	Švarus	0,99±0,11	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
2006 / 05 / 3–10	Užterštas	n.d.	-366±15	58±3	-281±17	67±2
2006 / 09 / 21–28	Užterštas	0,85±0,02	-344±14	60±3	-260±14	69±2
2006 / 10 / 11–18	Užterštas	0,86±0,05	-342±12	60±3	-154±17	78±3

nf – ne iškastinio kuro.

n.d. – neišmatuota

* – $\Delta^{14}\text{C}$ (OC) buvo apskaičiuota pagal ^{14}C (TC), priimant, kad 20 % EC sudaro ne iškastinio kuro EC.

Buvo gauta gera bendrosios anglies koncentracijos koreliacija ($r=0,98$, $P<0,01$) su CO_2 signalu (m/z 44), nors izotopų masių spektrometras nėra skirtas anglies koncentracijų matavimui. Ši priklausomybė rodo, jog ISMS sistema buvo gerai sukalibruota.

Radioaktyviosios anglies (^{14}C) koncentracijų matavimai (greitintuvo masių spektrometru) bandiniuose leido įvertinti, kokią anglies dalį bandinyje sudaro anglis iš iškastinio kuro [85, 86]. Buvo išmatuoti trys švarūs jūriniai ir trys užteršti bandiniai. Užterštuose bandiniuose išmatuotas organinės anglies $\Delta^{14}\text{C}$. Švariose jūrinuose bandiniuose organinės anglies $\Delta^{14}\text{C}$ apskaičiuotas iš

bendrosios anglies atėmus elementinės anglies (kurios tokiose aplinkose būna apie 20 % ne iškastinio kuro kilmės) dalį.

Bandiniai buvo ruošiami ^{14}C analizei filtrus deginant deguonies sraute $340\text{ }^{\circ}\text{C}$ ir $640\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje (atitinkamai OC ir TC analizės atveju). Susidariusios CO_2 dujos buvo kriogeniškai sugaunamos ir užlydomos stiklinėse ampulėse. Radioanglies analizė buvo atliekama CO_2 maišant su He dujomis bei nukreipiant į teigiamų jonų šaltinį. Greitinimo įtampa buvo 200 kV. $\Delta^{14}\text{C}$ vertės buvo apskaičiuotos, įvertinus filtro foną. Matavimų rezultatai pateikti 12 lentelėje.

Šaltinių indėlis buvo apskaičiuotas, naudojant lygtis užrašytas abiemis izotopų santykiams:

$$\delta^{13}\text{TC} = \delta^{13}\text{TC}_{\text{jūrinis}} \times k_1 + \delta^{13}\text{TC}_{\text{kont}} \times k_2 + \delta^{13}\text{TC}_{\text{iškast}} \times (1 - k_1 - k_2) \quad (6)$$

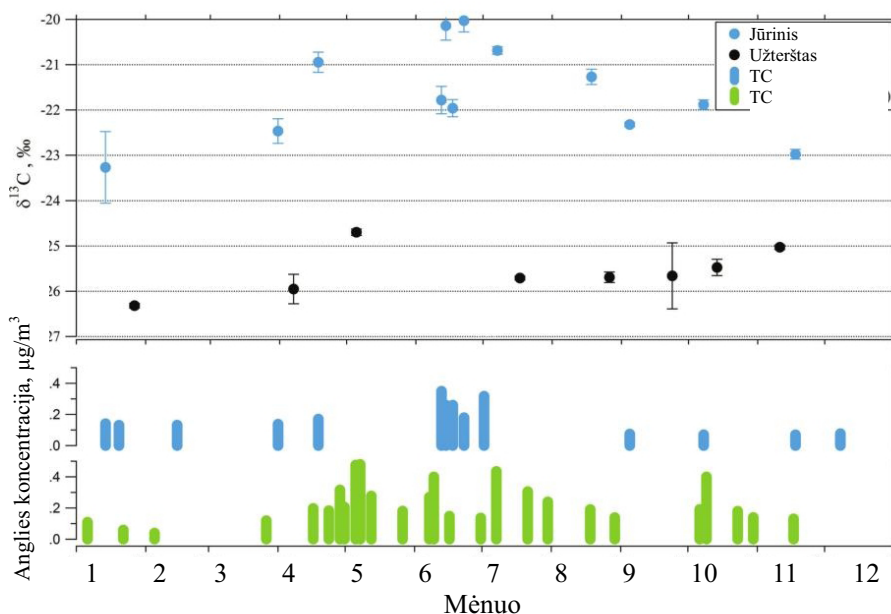
$$\Delta^{14}\text{TC} = \Delta^{14}\text{TC}_{\text{jūrinis}} \times k_1 + \Delta^{14}\text{TC}_{\text{kont}} \times k_2 + \Delta^{14}\text{TC}_{\text{iškast}} \times (1 - k_1 - k_2), \quad (7)$$

čia k_1, k_2, k_3 – jūrinio, žemyninio ir iškastinio kuro šaltinių indėliai.

Dėl charakteringų anglies izotopų santykių (6) lygtyje aiškiai išskirtas jūrinės kilmės šaltinis, o (7) lygtyje – iškastinio kuro šaltinis. Jūriniams, kontinentiniams ir iškastinio kuro šaltiniams imtos $\delta^{13}\text{C}$ vertės atitinkamai -20 ‰, -26 ‰ ir -29 ‰, bei 50 ‰, 100 ‰, -1000 ‰ $\Delta^{14}\text{C}$ vertės.

Švariose jūrinio aerozolio dalelių bandiniuose $\delta^{13}\text{C}$ vertės skyrėsi nuo verčių užterštuose bandiniuose. Šios vertės pateiktos 30 pav. Jūrinių bandinių anglies izotopų santykių vertės kito nuo -20 ‰ iki -23,3 ‰. Mažiausiai neigiamos vertės buvo vasaros mėnesiais (esant didžiausiam biologiniam aktyvumui). Tuo tarpu užterštuose bandiniuose nestebėtas sezoniskumas, o $\delta^{13}\text{C}$ vertės buvo labiau neigiamos ir kito siauresniame intervale nuo -24,7 ‰ iki -26,3 ‰. Mažiausiai neigiamos $\delta^{13}\text{C}$ vertės, kurios atitinka praturtinimą ^{13}C izotopu, būna organinių aerosolių padidėjimo periodu dėl padidėjusio biologinio aktyvumo. Šis praturtinimas atsiranda dėl anglies izotopų persiskirstymo fotosintezės metu, kurios metu jūriniai augalai dėl riboto anglies kiekio aplinkoje pasidaro labiau praturtinti sunkesniu anglies izotopu lyginant su sausumos augalais. Izotopų santykio poslinkis į mažiau neigiamas $\delta^{13}\text{C}$ vertes būna dėl didelio planktono augimo greičio, kai aplinkoje pradeda

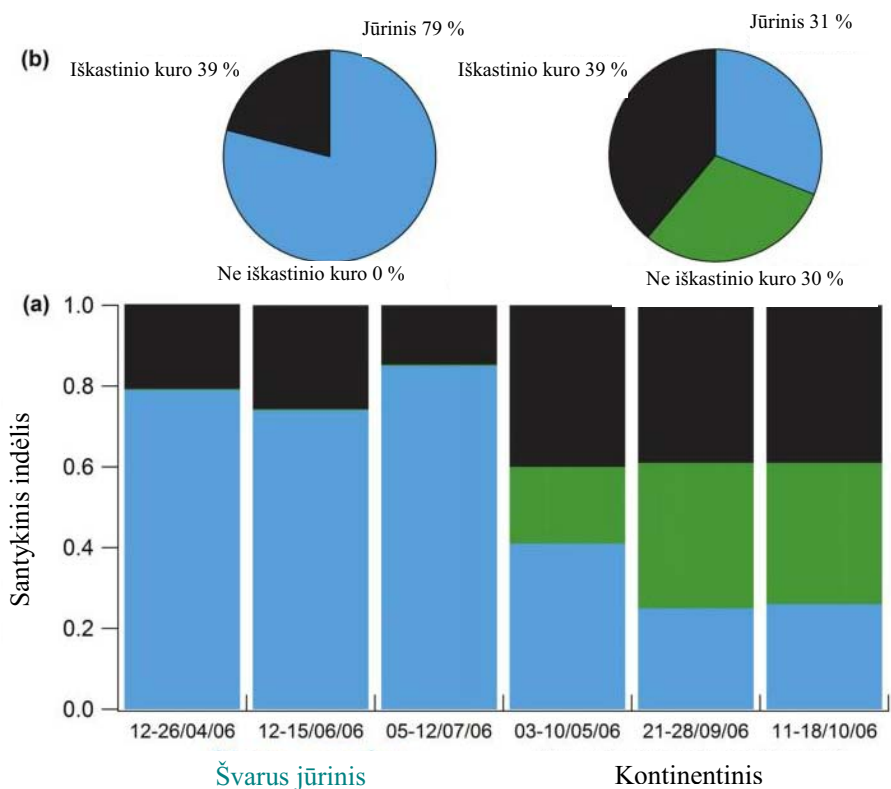
trūkti maisto medžiagų. Ši analizė atitinka literatūroje skelbiamus organinės anglies (nuo -26,5 iki -20,2 ‰) [87], baltymų frakcijos, angliavandenilių ir ištirpusios organinės anglies vandenyne (nuo -21,5 iki -20,5 ‰) [88] $\delta^{13}\text{C}$ vertes. Žiemos laikotarpiu daugiau neigiamos anglies izotopų vertės galėjo būti dėl pakankamo neorganinės anglies kiekio mažo biologinio aktyvumo metu bei sumažėjusios vandens temperatūros. Gilesniuose vandenyne sluoksniuose dėl santykinai didesnio anglies kiekio negu paviršiuje planktonui būdingas kitoks anglies izotopų santykis. Dėl iš gilesnių vandenyne sluoksnių išmestos organinės anglies, kuri susimaišė su paviršiaus anglimi, labiau neigiamos $\delta^{13}\text{C}$ vertės buvo stebėtos vasarą audros metu tyrimų laive *Celtic Explorer*. $\delta^{13}\text{C}$ verčių pasiskirstymas rodo, jog jūrinio sektoriaus aerozolio dalelių $\delta^{13}\text{C}$ vertės turi būti -20 ‰ arba mažiau neigiamos. Ši mažiausia vertė žymiai skiriasi nuo vertės pateikiamos literatūroje [89, 90, 91, 92, 93]. Sprendžiant izotopų maišymosi lygtį, tinka jūrinių aerozolio dalelių $\delta^{13}\text{C}$ vertė -20 ‰, kuri rodo ^{13}C ir ^{14}C izotopų tarpusavio sąryšį.



30 pav. Jūrinių švirių ir užterštų bandinių $\delta^{13}\text{C}$ vertės ir anglies koncentracijos.

Dėl aiškiai skirtingo jūrinių aerolio dalelių $\delta^{13}\text{C}$ santykio galima įvertinti jūrinių dalelių dalį visame aerolio dalelių kiekyje, naudojant vien tik $\delta^{13}\text{C}$ duomenis. Bet tokie vertinimai bus netikslūs, nes $\delta^{13}\text{C}$ kontinentiniam ne iškastiniam kurui ir iškastinio kuro šaltiniams skiriasi nedaug. Atsižvelgus į tai, jog jūriniai šaltiniai turi $\delta^{13}\text{C}$ vertes nuo -19 iki -21 ‰, o kontinentiniai nuo -26 iki -29 ‰, apskaičiuota, jog jūrinių aerolio dalelių kiekis švariose jūriniuose bandiniuose sudaro nuo 55 iki 96 %. Taigi, naudojant konservatyvias $\delta^{13}\text{C}$ kitimo ribas, gaunamos didelės paklaidos vertinant jūrinio šaltinio indėlį. Todėl tampa aišku, kad be $\Delta^{14}\text{C}$ eksperimentinių verčių neįmanoma išskirti iškastinio kuro ir kontinentinio ne iškastinio kuro šaltinius. Panašiai pagrindžiame teiginį, kad negalima išskirti jūrinio šaltinio, jei naudojami tik $\Delta^{14}\text{C}$ matavimai. Apjungiant abiejų izotopų santykių matavimus, galima įvertinti kiekvieno iš trijų šaltinių parcialinį indėlį. Trijų pagrindinių atmosferos aerolio dalelių šaltinių įverčiai vaizduojami 31 pav.

Trijuose jūriniuose bandiniuose nuo 74% iki 85% visos anglies yra jūrinės kilmės. Likusi anglies dalis buvo iš iškastinio kuro ir ne kontinentinė (ne iškastinio kuro) anglis. 12 lentelėje pateikiami panašūs duomenys, kur matome, jog jūrinėse dalelėse nėra kontinentinės ne iškastinio kuro anglies (iš $\Delta^{14}\text{C}$ matavimų). Jūrinės dalelės sudarė iki 76-87 %, jei vertintume tik organinės formos anglį. Pažymime, kad kontinentinės ne iškastinio kuro anglies nebuvimas jūriniuose bandiniuose galėjo atsirasti dėl 5 % paklaidos. Paklaida izotopų maišymosi lygties sprendiniuose didėjo, kai buvo pridėdama 2-3 % kontinentinio ne iškastinio kuro kilmės anglies. Maža iškastinio kuro dalis jūriniuose bandiniuose galėjo atsirasti dėl laivybos, o ne atnešta iš šiaurės Amerikos žemyno, ir tokiu būdu pašalinant galimą kontinentinio šaltinio buvimą. Jei iškastinio kuro šaltiniai buvo šiaurės Amerikoje, tuomet bandiniuose turėjo būt aptinkama ir miško gaisrų metu susidariusios ne iškastinio kuro anglies. O tokio tipo anglies jūriniuose bandiniuose nebuvo išmatuota.



31 pav. Trijų pagrindinių aerozolio dalelių šaltinių įverčiai švarių jūrinių ir užterštų kontinentinių oro masių pernašos metu.

Apibendrinant poskyryje pateikiamus matavimų rezultatus ir vertinimus galime teigti, kad sukurtas ir eksperimentiškai realizuotas būdas jūrinės ir kontinentinės iškastinio kuro ir biomasės deginimo kilmės atmosferos aerozolio dalelių šaltiniui identifikuoti. Eksperimentiškai nustatyta, kad Šiaurės Atlanto jūrinis paribio sluoksnis gali būti santykinai švarus ir beveik neturintis antropogeninių medžiagų. Situacija gali keistis virš paribio sluoksnio, kur dėl smarkaus maišymosi ir nesiformuojant debesims gali išlikti dideli kontinentinės anglies kiekiai. Ne jūriniuose bandiniuose buvo nuo 19 % ir 36 % kontinentinės ne iškastinės kilmės anglies ir apie 40 % iškastinio kuro kilmės anglies. Likusi dalis priskiriama jūrinės kilmės angliai (nuo 25% iki 41%). Buvo tam tikras nepastovumas ir švarių jūrinių ir užterštų kontinentinių

bandinių. 31b pav. parodyta, kad anglis jūriniuose bandiniuose sudarė 80% jūrinės biogeninės anglies ir 20% iškastinio kuro anglies. Tuo tarpu ne jūrinės oro masėse, 40% anglies buvo iš iškastinio kuro, 30% iš ne iškastinio kuro ir 30 % jūrinės biogeninės kilmės. Jūrinis anglies šaltinis užterštose oro masėse (beveik tiek, kiek ir kontinentinio neiškastinio šaltinio) turi didelę reikšmę interpretuojant kitus eksperimentinius rezultatus, kur izotopinė analizė nebuvo atlikta. Paprastai visa organinė medžiaga užterštose oro masėse priskiriama kontinentiniams natūraliems ir/ar antropogeniniams šaltiniams.

Ankstesni jūrinio aerolio $\delta^{13}\text{C}$ santykių tyrimai parodė, kad jūriniai šaltiniai sudarė didžiąją dalį anglingų aerolio dalelių dalį: 20 % submikroninėje modoje ir 80 % supermikroninėje modoje [89]; 38 % ir sub- ir supermikroninėje modose [91]; 45 % submikroninėje modoje [92]; 46-72% submikroninėje modoje [93]. Visi šie tyrimai buvo atliekami skirtingo užterštumo oro sąlygomis ir naudant tik $\delta^{13}\text{C}$ santykius. Bandiniai nebuvo griežtai klasifikuojami. Mūsų rezultatai užterštam jūriniam orui atitinka ankščiau minėtų tyrimų rezultatus. Prieštaravimus, vertinant anglingų atmosferos aerolio dalelių kilmę švariam jūriniam orui, galima paaiškinti tuo, kad daugiausia buvo klysta vertinant aerolio dalelių kilmę tik pagal $\delta^{13}\text{C}$ ir griežtai nesuklasifikuojant švარიų oro masių [93]. Išmatavus $\delta^{13}\text{C}$ ir $\Delta^{14}\text{C}$ santykius ir griežtai klasifikuojant švarias oro mases, buvo išvengta metodinių klaidų ir apskaičiuota, kad 74-85% anglies buvo jūrinės kilmės. Ši biogeninė anglies komponentė, prisidedanti prie debesų formuojančių kondensacijos branduolių dalies, rodo tiesioginį ryšį su planktono ir jūrinių debesų bei klimato kaitos sąveikomis. Be to antropogeninis indėlis į jūrinį organinės anglies aerolį yra žymus, išryškinantis hemisferinės ir ilgalaikės pernašos vaidmenį, turintį didelį poveikį švariai jūrinei aplinkai.

4 Išvados

1. Anglies izotopų masių santykis antropogeninės kilmės aerolio dalelėse atitinka deginamo kuro (biomasės ir iškastinio kuro) izotopų santykį ir šis parametras tinka, identifikuojant aerolio dalelių šaltinį. Atmosferos aerolio dalelių dydžių srityje iki 1 μm vyrauja iš augalinės kilmės organinių junginių susidariusios aerolio dalelės. Didžiausia organinės ir elementinės anglies santykio vertė (OA/EA=13,1) stebėta akumuliacinėje modoje, dydžių intervale nuo 0,18 μm iki 0,32 μm . Tokia vertė būdinga foninėms vietovėms. Elementinės anglies $\delta^{13}\text{C}$ vertės akumuliacinėje modoje kito nuo -22,9 ‰ iki -26,3 ‰, o organinės anglies $\delta^{13}\text{C}$ vertės buvo apie -28 ‰. Iš anglies izotopų santykio verčių nustatyta, jog elementinės anglies pirmtakai aerolio dalelėse buvo degimo produktai, tuo tarpu organinės anglies šaltinis – augaliniai lakūs organiniai junginiai.
2. Didesnių už 1 μm dalelių srityje stebima karbonatinė komponentė. Visų dydžių aerolio dalelėse anglies izotopų santykis augalinės kilmės organiniuose junginiuose nekinta. Apjungus aerolių masių ir izotopų santykių masių spektrometrijos metodus nustatyta, kad aerolio dalelių akumuliacinėje modoje (dydžių intervale nuo 0,056 iki 1 μm) nuo 80 % iki 90 % anglies yra organinės (augalinės) kilmės.
3. Išmatuotos $\delta^{13}\text{C}$ vertės dyzeline ir dyzeline su 10 % ir 40 % etanolio kito intervale nuo -29 ‰ iki -30,7 ‰. Nustatyta, kad izotopų santykio persiskirstymo vertė tarp kuro ir aerolio dalelių buvo 1,3 ‰ ir nepriklausė nuo variklio apkrovos ar sūkių, kai kurą sudarė dyzelinas su 40 % etanolio. Tai reiškia kad esant tokiai izotopų persiskirstymo vertei etanolis nedalyvavo aerolio dalelių susiformavime.

4. Sukurtas ir eksperimentiškai realizuotas būdas jūrinės, iškastinio kuro ir biomasės deginimo kilmės atmosferos aerozolio dalelių šaltiniui identifikuoti. Parodyta, kad švariame ore virš Šiaurės Rytų Atlanto vandenyno dominuoja (80 %) jūrinis biogeninis submikroninis anglių dalelių šaltinis. Kontinentinėse oro masėse yra vidutiniškai 30 % jūrinės kilmės, 40 % iš iškastinio kuro ir 30 % iš biomasės susidariusių aerozolio dalelių.

Padėka

Darbas parengtas Branduolio ir aplinkos radioaktyvumo tyrimų laboratorijoje, Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos institute. Dėkoju už rūpestį ir pagalbą studijų metu ir ruošiant disertacinį darbą gynimui vadovui prof. habil. dr. Vidmantui Remeikiui ir konsultantui doc. dr. Artūriui Plukiui, taip pat visam laboratorijos kolektyvui.

Dėkoju Fizikos instituto bendradarbiams, suteikusiems galimybę naudotis eksperimentine aparatūra, už naudingas diskusijas ir patarimus ir palaikymą.

Taip pat norėčiau padėkoti dr. Dariui Čeburniui (Airijos Nacionalinis Universitetas) už nuolatinį dėmesį, vertingas diskusijas bei konsultacijas, už suteiktą galimybę naudotis eksperimentine technika. Dėkoju kolegoms iš VGTU transporto inžinerijos katedros už vaisingą bendradarbiavimą.

Dėkoju žmonai Ingai už paramą bei kantrybę rengiant šį darbą.

Ačiū visiems, kurie tiesiogiai ir netiesiogiai prisidėjo prie šio darbo.

5 Literatūros sąrašas

- 1 IPCC, 2007: Summary for Policymakers. In: Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor and H. L. Miller (eds.)]. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- 2 J. Hoefs, Stable Isotope Geochemistry, Springer - Verlag, New-York (1997).
- 3 C. D. O'Dowd, M. C. Facchini, F. Cavalli, D. Ceburnis, M. Mircea, S. Decesari, S. Fuzzi, J. Y. Young and J. P. Putaud, Biogenically driven organic contribution to marine aerosol, *Nature* **431**, 676–680 (2004).
- 4 B. Langmann, C. Scannell and C. O'Down, New direction: organic matter contribution to marine aerosols and cloud condensation nuclei, *Atmospheric Environment* **42**, 7821 (2008).
- 5 K. Hämeri, J. M. Mäkela, P. P. Aalto, L. Pirjola, M. Väkevä, I. K. Koponen, G. Buzorius, P. Keronen, Ü. Rannik, T. Vesala, L. Laakso, W. Seidl, R. Forkel, T. Hoffmann, J. Spanke, E. D. Nilsson, R. Jansson, H. -C. Hansson, C. O'Dowd, E. Becker, et al., Biogenic aerosol formation in the boreal forest, *Journal of Aerosol Science* **31**, Supplement 1, p.p. 598-599 (2000).
- 6 K. Lajtha and R. H. Michener, Editors, *Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science*, second edition, Blackwell Scientific Publications, Oxford, (2007).
- 7 B. L. Flanagan, J. R. Ehleringer and D. E. Pataki, Editors, *Stable Isotopes and Biosphere-Atmosphere Interactions: Processes and Biological Controls*, Academic Press, ISBN 0-12-088447-X (2005).
- 8 C. Slater, T. Preston, and L. T. Weaver, *Stable isotopes and the international system of units*, *Rapid Communications in Mass*

-
- Spectrometry **15**, 1270-1273 (2001).
- 9 C. Alves, C. Pio, A. Carvalho, and C. Santos, Atmospheric carbonaceous aerosols over grasslands of central Europe and a Boreal forest, *Chemosphere* **63**, 53-164 (2006).
 - 10 L. Huang, J. R. Brook, W. Zhang, S. M. Li, L. Graham, D. Ernst, A. Chivulescu, G. Lu, Stable isotope measurements of carbon fractions (OC/EC) in airborne particulate: A new dimension for source characterisation and apportionment, *Atmospheric Environment* **40**, 2690-2705 (2006).
 - 11 D. Widory, S. Roy, Y. Moulec, G. Goupil, A. Cochere and C. Guerrot, The origin of atmospheric particles in Paris: A view through carbon and lead isotopes, *Atmospheric Environment* **38**, 953-961 (2004).
 - 12 V. Remeikis, R. Gvozdaitė, R. Druteikienė, A. Plukis, N. Tarasiuk, and N. Špirkauskaitė, Plutonium and americium in sediments of Lithuanian lakes, *Nukleonika* **50** (2), 61-66 (2005).
 - 13 S. D. Kelly, C. Stein, and T. D. Jickells, Carbon and nitrogen isotopic analysis of atmospheric organic matter, *Atmospheric Environment* **39**, 6007-6011 (2005).
 - 14 L. A. Martinelli, P. B. Camargo, L. B. Lara, R. L. Victoria, and P. Artaxo, Stable carbon and nitrogen isotopic composition of bulk aerosol particles in a C4 plant landscape of southeast Brazil, *Atmospheric Environment* **36**, 2427-2432 (2002).
 - 15 J. C. Chow, J. G. Watson, D. H. Lowenthal and K. L. Magliano, Size-resolved aerosol chemical concentrations at rural and urban sites in Central California, USA, *Atmospheric Research* **90**, 243-252 (2008).
 - 16 T. Ding, S. Valkiers, H. Kipphardt, P. De Bièvre, P. D. P. Taylor, R. Gonfiantini, and R. Krouse, Calibrated sulfur isotope abundance ratios of the IAEA sulfur isotope reference materials and V-CDT with a reassessment of the atomic weight of sulfur, *Geochimica Cosmochimica Acta* **65**, 2433-2437 (2001).

-
- 17 H. Craig, Carbon-13 in plants and the relationship between carbon-13 and carbon-14 variations in nature, *Journal of Geology* **62**, 115-149 (1957).
 - 18 B. Fry, W. Brand, F.J. Mersch, K. Tholke and R. Garrit, Automated analysis system for coupled $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{15}\text{N}$ measurements, *Analytical Chemistry* **64**, 288-291 (1992).
 - 19 A. J. Shatenstein, F. S. Yakoosheen, M. I. Arsheanova and E. A. Yakovl'yeva, Kinetic isotopic effects of deuterium and tritium exchange reactions in hydrocarbon-base systems, *Kinetics and Catalysis* **4**, 638 (1965).
 - 20 R. Iannone, R. Koppmann and J. Rudolph, $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ kinetic isotope effects of the gas-phase reactions of isoprene, methacrolein, and methyl vinyl ketone with OH radicals, *Atmospheric Environment* **43**, 3103-3110 (2009).
 - 21 S. G. Yeatman, L. J. Spokes, P. F. Dennis and T. D. Jickells, Can the study of nitrogen isotopic composition in size-segregated aerosol nitrate and ammonium be used to investigate atmospheric processing mechanisms?, *Atmospheric Environment* **35**, 1337-1345 (2001).
 - 22 R. Botz, H. D. Pokojski, M. Schmitt and M. Thomm, Carbon isotope fractionation during bacterial methanogenesis by CO_2 reduction, *Organic Geochemistry* **25**, 255-262 (1996).
 - 23 J. Horita, D. R. Cole, V. B. Polyakov, T. Driesner, Experimental and theoretical study of pressure effects on hydrogen isotope fractionation in the system brucite-water at elevated temperatures, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **66**, 3769-3788 (2002).
 - 24 Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques, Edited by: Pier A. de Groot, Elsevier, Vol. 1, 2004.
 - 25 <<http://www.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/methods/gas.html>>
Žiūrėta 2011 m. balandžio 15 d.
 - 26 M. Z. Jacobson, Fundamentals of atmospheric modeling, Cambridge University press (1999).
 - 27 A. Gelencser, Carbonaceous aerosol. Springer, 45-63 (2004). ISBN 1-

4020-2887-3.

- 28 Y. Kousaka, J. H. Seinfeld, K. Okuyama, Encyclopedia of Environmental Science and Engineering. Taylor & Francis group (2006), ISBN 978-0-8493-9843-8.
- 29 K. Willeke and P. Baron (Editors), Aerosol measurement: Principles, Techniques and Applications, New York, (1993).
- 30 M. Kulmala, T. Vesale, A. Laaksonen, P. Korhonen, M. Lazaridis, Formation and growth of cloud droplets: binary nucleation and condensation, Proc. of the Thirteenth International Conference on Nucleation and Atmospheric Aerosols, 217-220 (1992).
- 31 C. D. O'Dowd, M. H. Smith, I. E. Consterdine and J. A. Lowe, Marine aerosol, sea-salt, and the marine sulphur cycle: A short review, Atmospheric Environment **31**,73-80 (1997).
- 32 G. Ramachandran, Occupational Exposure Assessment for Air Contaminants. Taylor & Francis group, (2005), ISBN 978-1-4200-3215-4.
- 33 T. V. Nunes, C. A. Pio, Carbonaceous aerosols in industrial and coastal atmospheres. Atmospheric Environment **27**, 1339-1356 (1993).
- 34 S. J. Chen, S. H. Liao, W. J. Jian, C.C. Lin, Particle size distribution of aerosol carbons in ambient air, Environment International **23**, 475-488 (1997).
- 35 J. H. Offenberg, and J. E. Baker, Aerosol size distributions of elemental and organic carbon in urban and over-water atmospheres, Atmospheric Environment **34**, 1509-1517 (2000).
- 36 J. C. Chow, J.G. Watson, Z. Lu, D. H. Kowenhal, C. A. Frazer, P. A. Solomon, R. H. Thullier, K. Magliano, Descriptive analysis of PM_{2.5} and PM₁₀ at regionally representative locations during SJVAQS/AUSPEX, Atmospheric Environment **30**, 2079-2112 (1996).
- 37 B. J. Turpin, P. Saxena, G. Allen, P. Koutrakis, P. McMurry, L. Hildelmann, Characterisation of the southwest Desert aerosol, Meadview, AZ, Journal of the Air and Waste Management Association **47**, 344-356 (1997).

-
- 38 H. Cahier, M. P. Bremond, P. Buat-Menard, Thermal separation of soot carbon, *Aerosol Science and Technology* **10**, 358-364 (1989).
 - 39 S. Ohta, T. Okita, Measurements of particulate carbon in urban and marine air in Japanese areas, *Atmospheric Environment* **18**, 2439-2445 (1984).
 - 40 S. J. Chen, S. H. Liao, W. J. Jian, and C. C. Lin, Particle size distribution of aerosol carbons in ambient air, *Environment International* **23**, 475-488 (1997).
 - 41 D. B. Kittelson, W.F. Watts, M. Arnold, Review of diesel particulate sampling methods. Department of Mechanical Engineering: University of Minnesota, 1998.
 - 42 D.B. Kittelson, Engines and nanoparticles: A review, *Journal of Aerosol Science* **29**, 575-588 (1998).
 - 43 J. B. Heywood, Internal combustion engine fundamentals. McGraw-Hill, ISBN 0-07-100499-8, (1988).
 - 44 G. Knothe, J. V. Gerpen, J. Krahl, The Biodiesel Handbook. AOCS Press, 7 skyr. ISBN 978-1-4398-2235-7 (2005).
 - 45 C. Sayin, A. N. Ozsezen, M. Canakci, The influence of operating parameters on the performance and emissions of a diesel engine using methanol-blended-diesel fuel, *Fuel* **89**, 1407-1414 (2010).
 - 46 D. C. Rakopoulos, D. T. Hountalas, E. C. Kakaras, E. G. Giakoumis, R. G. Papagiannakis, Investigation of the performance and emissions of bus engine operating on butanol/diesel fuel blends, *Fuel* **89**, 2781-2790 (2010).
 - 47 X. Shi, Y. Yu, H. He, S. Shuai, J. Wang, R. Li, Emission characteristics using methyl soyate-ethanol-diesel fuel blends on a diesel engine, *Fuel* **84**, 1543-1549 (2008).
 - 48 E. Borrás, L. A. Tortajada-Genaro, M. Vázquez, B. Zielinska, Polycyclic aromatic hydrocarbon exhaust emissions from different reformulated diesel fuels and engine operating conditions, *Atmospheric Environment* **43**, 5944-5952 (2009).
 - 49 H. Chen, J. Wang, S. Shuai, W. Chen, Study of oxygenated biomass fuel

-
- blends on a diesel engine, *Fuel* **87**, 3462-3468 (2008).
- 50 R. Chesselet, M. Foutugne, P. Buat-Menard, U. Ezat and C.E. Lambert, The origin of particulate organic carbon in the marine atmosphere as indicated by its stable carbon isotopic composition, *Geophysical Research Letters* **8**, 345-348 (1981).
- 51 H. Cachier, P. Buat-Menard, M. Foutugne and J. Rancher, Source terms and source strengths of the carbonaceous aerosol in the tropics, *Journal of Atmospheric Chemistry* **3**, 469-489 (1985).
- 52 B. R. T. Simoneit, Compound-Specific carbon isotope analyses of individual long-chain alkanes and alkanic acids in Harmattan aerosols, *Atmospheric Environment* **31**, 2225-2233 (1997).
- 53 A. L. Norman, J. F. Hopper, P. Blanchard, D. Ernst, K. Brice, N. Alexandrou, G. Klouda, The stable carbon isotope composition of atmospheric PAHs, *Atmospheric Environment* **33**, 2807-2814 (1999).
- 54 D. Widory, Combustibles, fuels and their combustion products: A view through carbon isotopes, *Combustion Theory and Modeling* **10**, 831-841 (2006).
- 55 M. Gorka and M. O. Jedrysek, Solid atmospheric particles and wet precipitations in Wroclaw (SW Poland): mineralogical and isotopic preliminary studies, *Mineralogical Society of Poland – Special Papers* **24**, 179-182 (2004).
- 56 K. F. Ho, S. C. Lee, J. J. Cao, Y. S. Li, J. C. Chow, J. G. Watson and K. Fung, Variability of organic and elemental carbon, water soluble organic carbon, and isotopes in Hong Kong, *Atmospheric Chemistry and Physics* **6**, 4569-4576 (2006).
- 57 C. Grassi, V. Campigli, L. Dallai, S. Nottoli, L. Tognotti and M. Guidi, PM Characterization by Carbon Isotope, *European Aerosol Conference, Salzburg Abstract T15A011* (2007).
- 58 D. Lopez-Veneroni, The stable carbon isotope composition of PM_{2.5} and PM₁₀ in Mexico City Metropolitan Area air, *Atmospheric Environment* **43**,

-
- 4491-4502 (2009).
- 59 G. Liu, X. Zhang, W. Teng and H. Yang, Isotopic composition of organic carbon and elemental carbon in PM_{2.5} in Hangzhou, China, *Chinese Science Bulletin* **52**, 2435-2437 (2007).
- 60 S. Szidat, T. M. Jenk, M. Saurer, R. Fisseha, How can $\delta^{13}\text{C}$ measurements in different carbon fractions help with the source apportionment of carbonaceous aerosols? PSI Annual Report (2004).
- 61 <http://www.macehead.org/index.php?view=detail&id=17&option=com_joomgallery&Itemid=82>. Žiūrėta 2011 m. balandžio 15d.
- 62 <<http://www.pall.com>>. Žiūrėta 2011 m. balandžio 15d.
- 63 <www.mspcorp.com>. Žiūrėta 2011 m. balandžio 15d.
- 64 V. A. Marple, K. L. Rubow, S. M. Behm, MOUDI: description, calibration and use, *Aerosol Science and Technology* **14**, 434-446 (1991).
- 65 J. L. Jimenez, J.T. Jayne, Q. Shi, C. E. Kolb, D. R. Worsnop, I. Yourshaw, J. H. Seinfeld, R. C. Flagan, X. Zhang, K. A. Smith, J. W. Morris and P. Davidovits, Ambient aerosol sampling using the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Journal of Geophysical Research* **108**, 8425-8438 (2003).
- 66 A. Garbaras, J. Andriejauskiene, R. Bariseviciute, and V. Remeikis, Tracing of atmospheric aerosol sources using stable carbon isotopes, *Lithuanian Journal of Physics* **48**, 259-264 (2008).
- 67 J. Andriejauskienė, V. Ulevičius, M. Bizjak, N. Špirkauskaitė, and S. Byčenkienė, Black carbon aerosol at the background site in the coastal zone of the Baltic sea, *Lithuanian Journal of Physics* **48**, 183-194 (2008).
- 68 A. Garbaras, I. Rimšelyte, K. Kvietkus and V. Remeikis, $\delta^{13}\text{C}$ values in size-segregated atmospheric carbonaceous aerosols at rural site in Lithuania, *Lithuanian Journal of Physics* **49**, 229 – 239.
- 69 HYSPLIT4 (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model, NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD, 1997. <<http://www.arl.noaa.gov/ready/open/hysplit4.html>>. Žiūrėta 2011 balandžio 15d.

-
- 70 M. R. Alfarra, A. S. H. Prevot, S. Szidat, J. Sandradewi, S. Weimer, V. A. Lanz, D. Schreiber, M. Mohr, and U. Baltensperger, Identification of the mass spectral signature of organic aerosols from wood burning emissions, *Environmental Science and Technology* **41**, 5770-5777 (2007).
- 71 J. C. Cabada, S. Rees, S. Takahama, A. Y. Khlystov, S. N. Pandis, C. I. Davidson, and A. L. Robinson, Mass size distributions and size resolved chemical composition of fine particulate matter at the Pittsburgh Supersite, *Atmospheric Environment* **38**, 3127-3141 (2004).
- 72 R. M. B. O. Duarte, C. L. Mieiro, A. Penetra, C. A. Pio, and A. C. Duarte, Carbonaceous materials in size-segregated atmospheric aerosols from urban and coastal-rural areas at the Western European Coast, *Atmospheric Research* **90**, 253-263 (2008).
- 73 T. Gnauk, K. Müller, D. Pinxteren, L.Y. He, Y. Niu, M. Hu, and H. Herrmann, Size-segregated particulate chemical composition in Xinken, Pearl River Delta, China: OC/EC and organic compounds, *Atmospheric Environment* **42**, 6296-6309 (2008).
- 74 R. Fisseha, M. Saurer, M. Jäggi, R. T. W. Siegwolf, J. Dommen, S. Szidat, V. Samburova, and U. Baltensperger, Determination of primary and secondary sources of organic acids and carbonaceous aerosols using stable carbon isotopes, *Atmospheric Environment* **43**, 431-437 (2008).
- 75 A. Andersson, R. J. Sheesley, M. Kruså, C. Johansson and Ö. Gustafsson, ¹⁴C-Based source assessment of soot aerosols in Stockholm and the Swedish EMEP-Aspvreten regional background site, *Atmospheric Environment* **45**, 215-222 (2011).
- 76 D. Widory, Combustibles, fuels and their combustion products: A view through carbon isotopes, *Combustion Theory and Modeling* **10**, 831-841 (2006).
- 77 S. E. Bush, D.E Pataki, J. R. Ehleringe, Sources of variation in $\delta^{13}\text{C}$ of fossil fuel emissions in Salt Lake City, USA, *Applied Geochemistry* **22**, 715-723 (2007).

-
- 78 Y. Di, C. S. Cheung and Z. Huang, Experimental study on particulate emission of a diesel engine fueled with blended ethanol–dodecanol–diesel, *Journal of Aerosol Science* **40**, 101-112 (2009).
- 79 D. Ceburnis, A. Garbaras, S. Szidat, M. Rinaldi, S. Fahrni, N. Perron, L. Wacker, S. Leinert, V. Remeikis, M. C. Facchini, A. S. H. Prevot, S. G. Jennings, and C. D. O'Dowd, Quantification of the carbonaceous matter origin in submicron marine aerosol particles by dual carbon isotope analysis, *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion* **11**, 2749-2772 (2011).
- 80 M. Rinaldi, M. C. Facchini, S. Decesari, C. Carbone, E. Finessi, M. Mircea, S. Fuzzi, D. Ceburnis, M. Ehn, M. Kulmala, G de Leeuw, and C. D. O'Dowd, On the representativeness of coastal aerosol studies to open ocean studies: Mace Head – a case study, *Atmospheric Chemistry and Physics* **9**, 9635–9646 (2009).
- 81 E. Usdowkis and J. Hoefs, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ fractionation during the chemical absorption of CO_2 gas by the $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ buffer, *Chemical Geology* **73**, 79-85 (1988).
- 82 C. D. O'Dowd, M. C. Facchini, F. Cavalli, D. Ceburnis, M. Mircea, S. Decesari, S. Fuzzi, Y. J. Yoon and J. P. Putaut, Biogenically-driven organic contribution to marine aerosol, *Nature* **431**, 676-680 (2004).
- 83 C. Rumpel, M. Alexis, A. Chabbi, V. Chaplot, D. P. Rasse, C. Valentin and A. Mariotti, Black carbon contribution to soil organic matter composition in tropical sloping land under slash and burn agriculture, *Geoderma* **130**, 35-46 (2006).
- 84 V. Ulevicius, S. Bycenkiene, V. Remeikis, A. Garbaras, S. Kecorius, J. Andriejauskiene, D. Jasineviciene, and G. Mocnik, Characterization of pollution events in the East Baltic region affected by regional biomass fire emissions, *Atmospheric Research* **98**, 190-200 (2010).
- 85 S. Szidat, Radiocarbon analysis of carbonaceous aerosols: recent developments, *Chimia*, **63**, 157-161 (2009).

-
- 86 S. Szidat, T. M. Jenk, H. A. Synal, M. Kalberer, L. Wacker, I. Hajdas, A. Kasper-Giebl and U. Baltensperger, Contributions of fossil fuel, biomass burning and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by C-14, *J. Geophysical Research* **111**, D07206, 2006.
- 87 I. Bentaleb, M. Fontugne, G. Descolas, and C. Girardin, Organic carbon isotopic composition of phytoplankton and sea-surface CO₂ reconstructions in the Southern Indian Ocean during the last 50000 yr., *Organic Geochemistry* **24**, 399-410 (1996).
- 88 A. N. Loh, J. E. Bauer and E. R. Druffel, Variable ageing and storage of dissolved organic components in the open ocean, *Nature* **430**, 877-881, (2004).
- 89 R. Chesselet, M. Fontugne, P. Baut-Ménard, U. Ezat and C. E. Lambert, The origin of particulate organic matter in the marine atmosphere as indicated by its stable carbon isotope composition, *Geophysical Research Letters* **8**, 345-348 (1981).
- 90 H. Cachier, Isotopic characterization of carbonaceous aerosol, *Aerosol Science and Technology* **10**, 379-385 (1989).
- 91 V. C. Turekian, S. A. Macko and W. C. Keene, Concentrations, isotopic compositions, and sources of size-resolved, particulate organic carbon and oxalate in near-surface marine air at Bermuda during spring, *Journal of Geophysical Research* **108**, D5, 4157 (2003).
- 92 M. Narukawa, K. Kawamura, S. M. Li and J. W. Bottenheim, Stable carbon isotope ratios and ionic composition of high Arctic aerosols: an increase in $\delta^{13}\text{C}$ values from winter to spring, *Journal of Geophysical Research* **113**, D02312 (2008).
- 93 Y. Miyazaki, K. Kawamura and M. Sawano, Size distributions of organic nitrogen and carbon in remote marine aerosols: evidence of marine biological origin based on their isotopic ratios, *Geophysical Research Letters* **37**, L06803 (2010).