

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Bendrosios fizikos ir spektroskopijos katedra

Julija Pauraitė

ANGLIES TURINČIŲ AEROZOLIO DALELIŲ ŠALTINIŲ NUSTATYMAS TAIKANT MASĖS
SPEKTROMETRIJĄ

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Aplinkos ir cheminės fizikos
studijų programa

Studentas

Darbo vadovas

Recenzentas

Katedros vedėjas

Julija Pauraitė

dr. Vidmantas Ulevičius

dokt. Jonas Kausteklis

prof., dr. (HP) Valdas Šablinskas

Vilnius 2016

Turinys

Įvadas.....	3
1. Aerozolio dalelės, kurių sudėtyje yra anglies, ir jų matavimo metodika	5
1.1. Aetalometro veikimo principas.....	6
1.2. Šviesos silpimo skaičiavimas	6
1.3. ACSM veikimo principas	7
1.4. ACSM kalibracija	8
1.5. HYSPLIT modelis	9
1.6. Teigiamų matricių faktorizavimo modelis.....	11
1.6.1. Teigiamų matricių faktorizavimo modelio taikymas	12
1.6.2. Faktorių charakterizavimas	14
1.6.2.1. Oksiduotos organinės aerozolio dalelės	15
1.6.2.3. Biomasės degimo metu susidariusios organinės aerozolio dalelės	16
1.6.2.4. Maisto gamavimo metu susidariusios aerozolio dalelės	16
1.6.2.5. Dizeliniu kuru varomų transporto priemonių taršos faktorius	17
1.6.3. Biogeninės lakios organinės aerozolio dalelių komponentės	17
2. Aerozolio dalelių, kurių sudėtyje yra anglies, masės koncentracijos matavimai	19
2.1. Matavimų vietos parinkimas.....	19
2.2. Matavimų laiko parinkimas	20
2.3. Organinės ir juodosios anglies masės koncentracijos eiga laike	20
2.4. Oro masių pernaša tarp dviejų matavimo stočių.....	23
2.6. Parametro α naudojimas aerozolio dalelių, kurių sudėtyje yra anglies, šaltinių nustatymui	27
2.7. Teigiamų matricių faktorizavimo metodo taikymas matavimams Lietuvoje	29
2.8. Metodų palyginimas	38
Pagrindiniai rezultatai ir išvados	40
Literatūra.....	41
1 priedas.....	45

Įvadas

Pastaraisiais metais aerolio dalelės sulaukia daug visuomenės ir mokslininkų dėmesio dėl jų daromos neigiamos įtakos žmogaus sveikatai bei poveikio aplinkai. Įvairiais tyrimais nustatyta, kad dėl aerolio dalelių poveikio padidėja rizika susirgti širdies, kraujagyslių ir kvėpavimo takų ligomis [1, 2]. Tačiau poveikis aplinkai ir klimato kaitai yra sunkiai įvertinamas. Dėl skirtingų optinių savybių aerolio dalelės gali tiek vėsinti, tiek šildyti atmosferą. Be to, aerolio dalelės, veikdamos kaip kondensaciniai branduoliai, gali dalyvauti debesų formavimosi procesuose ir taip daryti įtaką hidrologiniam atmosferos ciklui [3, 4]. Aerolio dalelės gali absorbuoti įvairius cheminius junginius, taip stimuliuodamos fotokatalitines reakcijas atmosferoje [5]. Galimybė nustatyti aerolio dalelės cheminę sudėtį leido tirti skirtingos sudėties aerolio dalelių procesus, tokius kaip susidarymas, koaguliacija, pašalinimas iš atmosferos bei kita [6].

Siekiant įvertinti neigiamą poveikį aplinkai darančių aerolio dalelių koncentraciją yra būtina identifikuoti pagrindinius taršos šaltinius. Nustatyti aerolio dalelių susidarymo mechanizmus ir įvertinti jų šaltinius yra sudėtinga dėl aerolio dalelių kompleksiško. Dauguma aerolio dalelių (antrinės organinės dalelės) susidaro iš atmosferoje esančių dujinių pirmtakų. Tuo tarpu pagrindiniai pirminių aerolio dalelių šaltiniai yra įvairios kilmės degimo procesai (pvz.: iškastinio kuro ir biomasės deginimas) [5]. Itin nuodugniai tiriamos aerolio dalelės, savo sudėtyje turinčios anglies, kurios sudaro didžiąją dalį smulkiosios aerolio dalelių frakcijos. Atmosferoje esančios aerolio dalelės, sudėtyje turinčios anglies, skirstomos į organinės ir juodosios anglies frakcijas [7]. Juodosios anglies turinčios aerolio dalelės (BC) yra pirminės kilmės ir pasižymi šviesą sugeriančiomis savybėmis, todėl prisideda prie atmosferos šildymo procesų. Juodosios anglies sudėtyje turinčios aerolio dalelės taip pat neigiamai veikia kvėpavimo takus [1]. Tuo tarpu organinės anglies turinčios aerolio dalelės (OC) gali būti tiek pirminės, tiek antrinės kilmės. Dėl skirtingų šaltinių, organinės anglies turinčios aerolio dalelės gali būti tiek biogeninės, tiek antropogeninės kilmės, todėl ir poveikis aplinkai gali būti įvairus [5].

Taigi, aerolio dalelių, sudėtyje turinčių anglies, šaltinių nustatymas yra viena aktualiausių problemų, kurios sprendimas padėtų sumažinti aerolio dalelių neigiamą poveikį aplinkai ir klimato kaitai.

Šio darbo tikslas yra identifikuoti aerolio dalelių, sudėtyje turinčių organinės ir juodosios anglies, šaltinius pajūrio (Preila), kaimo (Rūgšteliškis) ir miesto (Vilnius) aplinkose dviem skirtingais metodais bei palyginti gautus rezultatus.

Uždaviniai:

1. Įvertinti aerozolio dalelių, kurių sudėtyje yra organinės ir juodosios anglies, masės koncentraciją miesto, kaimo ir pajūrio aplinkose šiltuoju ir šaltuoju sezonais.
2. Identifikuoti miesto, kaimo ir pajūrio aplinkose vyraujančius anglies turinčių aerozolio dalelių šaltinius, naudojantis juodosios ir organinės anglies santykio verčių kaita.
3. Pritaikyti Teigiamų matricių faktorizavimo modelį aerozolio dalelių šaltinių identifikavimui.
4. Įvertinti juodosios ir organinės anglies santykio ir Teigiamų matricių faktorizavimo metodais identifikuotus šaltinius.

1. Aerosolio dalelės, kurių sudėtyje yra anglies, ir jų matavimo metodika

Aerosolio dalelės, kurių sudėtyje yra anglies, yra svarbi atmosferos aerosolio dalelių frakcija, sudaryta iš plataus junginių spektro. Dėl neigiamo poveikio klimatui ir žmogaus sveikatai šių aerosolio dalelių dinamika ir savybės yra plačiai tiriamos bei nustatinėjami galimi jų taršos šaltiniai. Anglies turinčių aerosolio dalelių frakcija yra didžiausia atmosferinių aerosolio dalelių sudedamoji dalis. Tyrimų metu buvo nustatyta, jog ši frakcija miestuose ir kaimo vietovėse sudaro nuo 20% iki 50% mažesnių nei 2,5 μm skersmens kietųjų dalelių ($\text{KD}_{2,5}$) masės ir iki 70% mažesnių nei 1 μm skersmens kietųjų dalelių (KD_1) masės [5].

Juodoji anglis yra grafitinės struktūros bei pirminės kilmės, į atmosferą patenkanti organinės medžiagos degimo metu. Pagrindiniai juodosios anglies turinčių aerosolio dalelių šaltiniai yra iškastinio kuro deginimas, kurio metu išgaunama energija, biomasės deginimas bei miškų gaisrai. Aerosolio dalelės, sudėtyje turinčios juodosios anglies, dėl porėtumo gali adsorbuoti kitas medžiagas, o dėl mažo dydžio gali prasiskverbti giliai į plaučius. Cheminis BC poveikis aplinkai pasireiškia dėl katalitinių savybių, kurios spartina chemines reakcijas atmosferoje. Tuo tarpu optinės BC savybės lemia matomumo prastėjimą, o nusėdęs ant įvairių paviršių (ypač sniego ir ledo dangos) – jų albedo sumažėjimą [8, 9].

Organinė anglis gali būti tiek pirminės, tiek antrinės kilmės. Pirminė organinė anglis susidaro iškastinio kuro ir biomasės deginimo metu bei iš biogeninių šaltinių. Antrinė OC susidaro atmosferoje dujinės fazės junginių oksidacijos procesų metu ir gali sudaryti iki 90% visos OC masės koncentracijos. Didelę dalį OC frakcijos gali sudaryti vandenyje tirpūs junginiai. Aerosolio dalelės, sudėtyje turinčios organinės anglies, taip pat turi įtakos atmosferos šiluminiui balansui bei dalyvauja hidrologiniame cikle [5]. Siekiant sumažinti OC ir BC neigiamą įtaką aplinkai yra būtina ištirti jų šaltinius ir masės koncentracijas įvairiose aplinkose.

1.1. Aetalometro veikimo principas

Aetalometras – tai prietaisas skirtas juodosios anglies masės koncentracijos matavimui. Šio prietaiso veikimas pagrįstas šviesos intensyvumo silpimo matavimu, šviesai pereinant per filtrą. Aerosolio dalelės ant filtro renkamos nepertraukiamai, tokiu būdu matavimai atliekami reguliariais intervalais. Parinkus tam tikras parametrų vertes galima išmatuoti ant filtro nusėdusių juodosios anglies aerosolio dalelių masės koncentraciją kiekvieno matavimo metu [8].

Aetalometro veikimo principas pagrįstas optinio silpimo didėjimu didėjant aerosolio dalelių su juodąja anglimi koncentracijai ant filtro iš oro srauto. Prietaisas matuoja šviesos, perėjusios per dvi skirtingas filtro sritis, intensyvumą: pirmoji sritis – dėmė, ant kurios nusodintas mėginys; antroji – kontrolinė sritis, t.y. filtras be mėginio, naudojama šviesos intensyvumo palyginimui. Iš tiriamos aplinkos į prietaisą įsiurbiamas oro srautas, kurio greitis išmatuojamas ir pateikiamas su kitais duomenimis [10, 8].

Mėginys renkamas ant pasirinkto ploto filtro paviršiaus. Keičiant dėmės ant filtro plotą pakinta ir matavimų tikslumas. Mažesnis dėmės plotas sukonzentruoja mėginį, tuo tarpu didesnis – išsklaido mėginį didesniame plote. Esant pastoviam srauto greičiui ir BC koncentracijai, mažesnis plotas pagreitina filtro užpildymą, todėl tenka dažniau keisti filtrą, tačiau padidina matavimų tikslumą. Aetalometro matavimuose dažniausiai naudojami filtrai su $0,5 \text{ cm}^2$ mėginio dėmės plotu [8].

1.2. Šviesos silpimo skaičiavimas

Iš aplinkos ant kvarcinio filtro surinktas mėginys analizuojamas optiškai. Tokios analizės metu matuojamas šviesos spindulio, perleisto per mėginį, intensyvumo silpimas. Šviesos intensyvumo silpimo vertė yra tiesiogiai proporcinga ant filtro nusėdusiam BC kiekiui. Dydis I_0 apibrėžiamas kaip šviesos intensyvumas, kuris gaunamas šviesos spinduliui praėjus pro švarų filtrą. Tuo tarpu intensyvumas, gautas šviesos spinduliui perėjus per filtrą, ant kurio surinktos nusėdusios aerosolio dalelės, žymimas I . Tuomet šviesos intensyvumo silpimas (ATN) aprašomas lygtimi [11]:

$$\text{ATN} = 100 \cdot \ln(I_0/I). \quad (1)$$

Formulėje esantis daugiklis 100 naudojamas tik dėl skaičiavimo patogumo: be šio dydžio rezultatas gali būti aiškinamas kaip optinis tankis. Įvedus papildomą daugiklį, vertė 1 atitinka vos matomą tamsesnę dėmę ant filtro, tuo tarpu 100 parodo tamsiai pilką dėmę [8].

Tolimesniuose skaičiavimuose naudojamas ATN priklauso nuo bangos ilgio. Šviesos sugertis, tokioms sugeriančioms medžiagoms kaip grafitinė anglis, didėjant bangos ilgiui regimojoje srityje, mažėja. Tiriant juodosios anglies koncentraciją, optinį silpimą fiksuotam bangos ilgiui λ galime užrašyti lygtimi:

$$ATN(\lambda) = \sigma_{\text{abs}}(1/\lambda) \cdot BC, \quad (2)$$

čia BC yra juodosios anglies koncentracija, $\sigma_{\text{abs}}(1/\lambda)$ – optinės sugerties skerspjūvis, kuris priklauso nuo bangos ilgio ir yra vadinamas būdinguoju optiniu silpimu. Skaičiavimams naudojama išraiška:

$$\sigma_{\text{abs}} = \frac{14625}{\lambda}. \quad (3)$$

Detalesniems tyrimams dažniausiai naudojami iš karto septyni fiksuoti bangų ilgiai: 370, 470, 520, 590, 660, 880 ir 950 nm [8].

Taigi, šviesos intensyvumas, šviesos intensyvumo silpimas ir juodosios anglies masės koncentracija yra pagrindiniai dydžiai, kurie apskaičiuojami matuojant aerolio dalelių nusėdimą ant filtro.

1.3. ACSM veikimo principas

ACSM (Aerosol Chemical Speciation Monitor) tai aerolio cheminės sudėties matavimo prietaisas, skirtas ore suspenduotų aerolio dalelių cheminės sudėties nepertraukiamais tiesioginiams matavimams atlikti. Šis prietaisas sudarytas iš trijų vakuumo kamerų, iš kurių oras išsiurbiamas dviem didelio galingumo bei vienu mažo galingumo diafragminiais siurbliais.

Matavimų metu aerolio dalelės per bandinio įvedimo plyšį patenka į prietaisą ir su oro srautu praeina pro aerodinaminius lęšius, kurie nufiltruoja daleles, kurių skersmuo didesnis už 1 μm, ir sufokusuoja tiriamas daleles į siaurą srautą [12]. Visos dalelės iš inercijos juda kartu su oro srove, o prieš praeinant per plyšį oro srovė susiaurėja. Mažos aerolio dalelės kartu su oro srove pakeičia savo trajektoriją. Tuo tarpu didesnės dalelės turi atitinkamai didesnę inerciją ir gali ilgiau išlaikyti buvusią trajektoriją. Tokiu būdu didesnės dalelės nespėja judėti pro plyšį kartu su oro srove ir trenkiasi į sienelę. Praėjusios dalelės ir oro srautas patenka į kitą tokio pačio dydžio ertmę su galinėje sienelėje esančiu plyšiu, tačiau šį kartą plyšio skersmuo yra mažesnis už pirmojo. Oro srautas pasklinda po visą ertmės plotą ir vėl susiaurėja ties plyšiu. Dėl mažesnio plyšio oro srautas susiaurėja daugiau nei pirmąjį kartą. Dėl didesnio nei pirmąjį kartą trajektorijos pasikeitimo vėl atsiranda dalelių, kurių inercija per didelė ir šios trenkiasi į sienelę nespėdamos pakeisti skriejimo krypties. Prieš patenkant į ACSM vakuumines kameras dalelės pereina penkias tokias ertmes, kurios ir sudaro aerodinaminius lęšius [12].

Sufokusuotas dalelių srautas toliau sklinda per pirmas dvi kameras, kuriose esantys siurbliai atskiria aerolio daleles nuo dujų. Tuomet dalelės patenka į trečiąją kamerą, kurioje vyksta matavimai. Aerolio dalelių srautas nusėda ant kaitinimo lėkštelės, kuri įkaitinama iki 600 °C. Nusėdusios aerolio dalelės, sudarytos iš lakių bei pusiau lakių komponentų, yra išgarinamos.

Kameroje susidarę garai yra jonizuojami 70 eV energijos elektronais. Susidarę molekuliniai jonai ir jonų fragmentai patenka į kvadrupolinį masės spektrometrą, kuriame išmatuojamas masės ir krūvio (m/z) santykis [13, 14]. Kvadrupolinis masių spektrometras sudarytas iš keturių metalinių cilindrinų strypų. Visi strypai poromis prijungti prie kintamos įtampos šaltinio. Jonams patekus į kvadrupolį, juos veikia strypų kuriamas elektrinis laukas. Tokiame lauke jono trajektorija priklauso nuo jo masės ir krūvio, o vienu metu į detektorių patekti gali tik atitinkamą m/z turintis jonas. Norint išmatuoti skirtingus m/z turinčius jonus, nuolat keičiama strypų įtampa, o duomenys matematiškai aprašomi Matjė lygtimis [14].

Tolimesnė duomenų analizė vyksta naudojantis programinę įrangą Igor, kurioje duomenys pateikiami dviem pavidalais. Pirmasis pavidalas sudarytas iš m/z verčių kiekvienam kanalui. Antruoju atveju sugeneruojama matrica, kuria apskaičiuojama kiekvienos iš penkių tiriamų cheminių komponentių kiekis. Tokios matricos i -toji eilutė atitinka i -tąjį m/z kanalą, o j -tasis stulpelis atitinka m/z kanalo bendrą masės spektrą. Atskiros cheminės komponentės koncentracijos nustatomos nuskaitant tuos matricos narius, kurie atitinka šių medžiagų m/z kanalus. Pagal šį m/z matricų metodą nustatomos sulfatų, nitratų, chloridų, amonio ir organikos masių koncentracijos. Šios komponentės pasirinktos dėl jų neigiamo poveikio žmogaus sveikatai ir aplinkai bei didelių koncentracijų ore.

ACSM spektrometru išmatuota organikos masės koncentracija perskaičiuojama į organinės anglies masės koncentraciją naudojantis organikos masės ir organinės anglies aerolio dalelėse santykiu. Pagal laboratorijose atliktus bandymus buvo nustatyta, kad šis santykis lygus 1,4 [15].

1.4. ACSM kalibracija

ACSM kalibracija yra dviejų rūšių. Pirmoji vykdoma reguliariai, o periodas parenkamas atsižvelgiant į matavimų vietos aplinką. Tuo tarpu antroji vykdoma prieš patį pirmą matavimą ir kartojama kas metus.

Pirmosios kalibracijos atveju kameroje, kurioje detektuojamos dalelės, patalpinamas naftaleno šaltinis, skirtas kalibravimui. Naftaleno šaltinis įtvirtinamas į nerūdijančio plieno talpą, kurioje lazeriu išpjaunama 1 μm skersmens skylė. Naftaleno pagrindinė smailė, m/z spektre susidaranti ties 128 kanalu, naudojama išmatuotų jonų masės ir krūvio santykio kalibracijai. Kai naftalenas patalpinamas matavimams skirtoje kameroje, ši smailė išmatuojama tiek kontroliniame fono, tiek mėginio matavimų metu. Naftaleno šaltinis taip pat leidžia atlikti kiekvienai vietai būdingus nuo m/z priklausančius jonų perdavimo kvadrupolinėje sistemoje efektyvumo matavimus ir įgalina atlikti prietaiso veikimo stebėseną bei supaprastinti jonizacijos efektyvumo kalibravimą masės spektrometre [14].

ACSM išmatuotas jonų signalas turi būti pakoreguotas dėl matavimo vietoje esančių foninių dujų bei naftaleno šaltinio įtakos. Tam naudojama automatizuota sistema. Ši prietaiso pradinės vertės nustatymo sistema sudaryta iš trijų ventilių mechanizmo, kuris automatiškai išjungia arba įjungia filtravimo ir mėginio tyrimo režimus. Filtravimo režimo metu, ore esančios dalelės yra pašalinamos iš matuojamo oro mėginio ir švarus oras perduodamas prietaisui. Bandinio tyrimo režimo metu ore esančios aerosolio dalelės nėra pašalinamos iš oro mėginio ir tiesiai patenka į ACSM. Prietaiso signalas užregistruojamas kaip bandinio tyrimo ir filtravimo režimų išmatuotų verčių skirtumas [14].

Antroji ACSM kalibracija paremta prietaiso atsako (RF) nustatymu, naudojant NH_4NO_3 aerosolio daleles. Amonio nitratas pasirinktas dėl gero fokusavimo aerodinaminiais lęšiais, t.y. visos dalelės pasiekia garintuvą ir yra išgarinamos 100% efektyvumu. Taip paduodamas normuotas NO_3^- ir NH_4^+ jonų kiekis. Reikiamos sudėties aerosolio dalelės sugeneruojamos naudojantis skirtingo judrio analizatoriumi (DMA) bei kondensaciniu dalelių skaitikliu (CPC). Sugeneruotas jonų signalas išmatuojamas ACSM ir nurodomas kaip NO_3^- masės dalis. Dydis $RF_{NO_3^-}$ pateikiamas kaip amperų kiekis tenkantis $1 \mu g/m^3$ aerosolio dalelių mėginiui [14].

Kalibracija atliekama naudojant 300 nm skersmens daleles. Įleidus normuotą kiekį dalelių masės, prietaiso laikinė skyra yra išjungžiama ir matuojama neribotą laiką – kol išmatuota masės koncentracija nebedidėja. Išmatuotas dydis palyginamas su matavimui naudota dalelių mase. Tuomet matavimai kartojami su skirtingo skersmens žinomos sudėties dalelėmis. Tokie matavimai ne tik padeda sukalibruoti išmatuotą masės kiekį, bet ir leidžia įsitikinti, kad matavimų rezultatai nepriklauso nuo dalelių dydžio [14].

1.5. HYSPLIT modelis

HYSPLIT modelis pateikia atgalines oro masių trajektorijas nurodytai koordinatei įvairiuose aukščiuose. Tai mišrus pavienių dalelių lagranžianu skaičiuojamų sklidimo trajektorijų modelis. Šiame modelyje naudojami meteorologiniai duomenys, kurie matuojami x, y ir z kryptimis. Duomenys matuojami nuosekliai – tinklo pavidalu 1° atstumu ir atnaujinami pastoviu laiko tarpu – kas 3 valandas. Maišymosi ir stabilumo koeficientai skaičiuojami iš meteorologinių duomenų, naudojantis tiesiniu vietos ir laiko interpoliavimu. HYSPLIT modelyje skaičiuojamas tiek vertikalus, tiek horizontalus oro masių maišymasis, siekiant pateikti kuo tikslesnes oro masių judėjimo simuliacijas. Pažemio sluoksnio oro masių stabilumas nustatomas daugiausia atsižvelgiant į temperatūrą ir jos kitimą, o aukštesniuose sluoksniuose didesnę įtaką turi kiti meteorologiniai duomenys [16, 17].

Taršos dispersija gali būti aprašoma kaip dūmų arba dalelių dispersija. Pirmuoju atveju dūmų kiekis auga tol, kol nėra paveikiamas meteorologinių veiksnių. Tuomet pasidalina į kelis mažesnius dūmų telkinius, kurie atitinkamai pasidalina taršos masę. Tuo tarpu dalelių dispersijos atveju, tarša juda su oro masėmis horizontaliai, kol turbulenciniai veiksniai jų nepasklaido po erdvę. Šių modelių pritaikymas modeliavimui leidžia pateikti realius duomenis 3 dimensijų pavidalu – nurodoma taršos sklaida tiek horizontaliai tiek vertikalčiai. Tai padeda ne tik ištirti kaip sklinda dalelės, bet ir nustatyti jų procesus įvairiuose atmosferos aukščiuose.

HYSPLIT modelio duomenys pateikiami internetinėje duombazėje. Modelio nustatymuose galima parinkti reikiamas koordinatas, datą valandų tikslumu, aukščius bei tiriamo sezono atgalines arba priekines oro masių judėjimo trajektorijų parinktis. Tai leidžia nustatyti kuria linkme sklinda dalelės iš gaisrų židinių bei iš kur atnešama tarša į matavimų stotį [17].

1.6. Teigiamų matricų faktorizavimo modelis

ACSM išmatuoti masės spektrai gali būti pateikti matricos \mathbf{X} pavidalu, kurioje stulpelis j žymi m/z , o kiekviena eilutė i atitinka vieną masės spektrą. Dažniausiai šis metodas naudojamas sugrupuoti kintamuosius pagal atitinkamą kriterijų į nustatytus faktorius. Paprasčiausias ir dažniausiai naudojamas modelis, sugrupuojantis kintamuosius į dvi pastovias matricas, vadinamas pagrindinių komponentių analize arba Teigiamų matricų faktorizavimu (PMF). Tokiame modelyje matrica aprašoma lygtimi:

$$\mathbf{X} = \mathbf{GF} + \mathbf{E}, \quad (4)$$

čia išmatuota matrica \mathbf{X} yra apytiksliai lygi \mathbf{G} ir \mathbf{F} sandaugai bei liekanai \mathbf{E} . Kiekvienas matricos \mathbf{G} stulpelis j atitinka faktoriaus laikinę eigą, o kiekviena \mathbf{F} eilutė i – šio faktoriaus masės spektrą (1 pav.). Šis modelis gali būti taikomas tik kai \mathbf{F} ir \mathbf{G} vertės yra teigiamos [18, 19]. Šios abi vertės yra nustatomos pagal mažiausio kvadrato algoritmą. Šis minimaliai sumažina dydį Q^m , kuris apibrėžiamas kaip liekanos kvadrato suma padauginta iš neapibrėžtumo. Šis neapibrėžtumas nustatomas pagal matavimų ir modelio paklaidas:

$$Q^m = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left(\frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2. \quad (5)$$

Čia e_{ij} yra matricos liekanos \mathbf{E} elementai, o σ_{ij} yra matavimo paklaidos. Jei galioja nelygybė $\sigma_{ij} \ll e_{ij}$, tuomet gaunama didelė Q^m vertė, kuri gali daryti didelę įtaką modelio iteracijai. Dažniausiai tai galioja duomenims su aukštu signalo ir triukšmo santykiu [20, 21]. Taip pat nelygybė $\sigma_{ij} \ll e_{ij}$ galima, kai atsiranda nenumatyti lokalūs šaltiniai, turintys įtakos matavimams. Siekiant išvengti sprendinių, nulemtų klaidingo duomens, modelis juos atmeta. Kiekviename modelio žingsnyje klaidingi duomenys nustatomi pagal liekanos ir paklaidų santykį:

$$\left| \frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right| > \alpha, \quad (6)$$

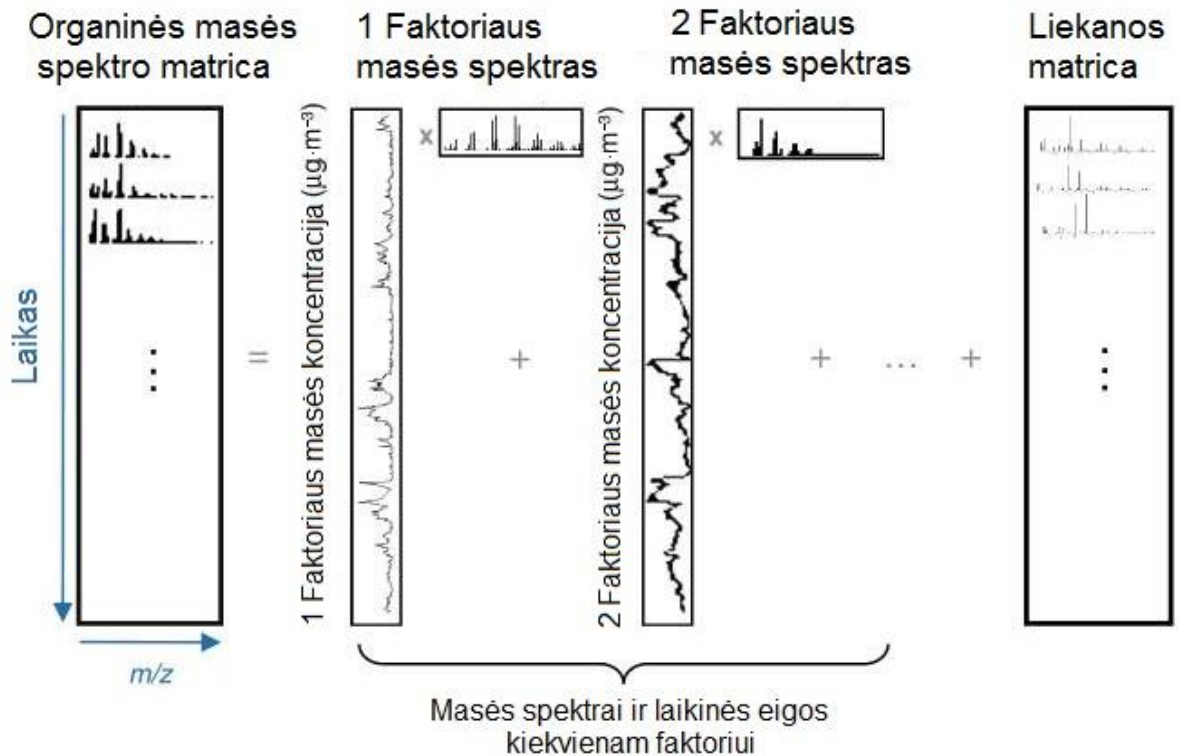
čia α naudotojo nustatoma ribinė vertė. Rekomenduojama α vertė lygi 4. Atlikus šiuos veiksmus modelis perskaičiuoja liekaną ar net ją pašalina, o naujai apskaičiuota Q^m vertė prilyginama galutiniam Q [22].

Dydis Q^m taip pat normalizuojamas pagal modelio sprendinių laisvės laipsnį, kuris atitinka funkciją Q_{exp} , priklausančią nuo duomenų matricos dydžio, aprašomo kintamųjų kiekio n ir jų laikinių kitimų m , bei faktorių kiekio (p):

$$Q_{exp} = n \cdot m - p \cdot (m + n). \quad (7)$$

Idealiu atveju, jei modelis nustatytų visus išmatuotų duomenų netikslumus ir paklaidas, santykis Q/Q_{exp} turėtų būti lygus 1. Atliekant realius skaičiavimus, šis santykis gali įgyti kitokią vertę. Tokiu atveju būtina atlikti skaičiavimus keičiant faktorių kiekį, kol santykis priartės prie siekiamos vertės. Tokiu būdu nustatomas ir nežinomas faktorių kiekis p [23, 24].

Paprastai, didėjant faktorių kiekiui dydžio Q vertė mažėja. Tuo pat metu mažėja ir santykio Q/Q_{exp} vertė. Tačiau papildomi faktoriai nebūtinai gali turėti fizikinę prasmę. Taigi, būtina palyginti modelio pateikiamus rezultatus su standartinėmis vertėmis, nepateiktomis modelyje. Toks palyginimas padeda atrinkti ir įvardinti sprendinius. Faktorių biblioteka pateikiama internete patalpintoje duomenų bazėje (<http://cires1.colorado.edu/jimenez-group/AMSSd/>).



1 pav.: Teigiamų matricių faktorizavimo modelio principinė schema [25].

1.6.1. Teigiamų matricių faktorizavimo modelio taikymas

PMF modeliui naudojamos Igor programos SoFi paprogramė, kuri dėl savo naujumo ir vykdomų tyrimų yra nuolat taisoma ir tobulinama. Šio tiriamojo darbo metu buvo naudojamos šios SoFi paprogramės versijos: SoFi_4.2, SoFi_4.5, SoFi_4.7, SoFi_4.9, SoFi_5.22 bei SoFi_6.0.

Palyginus kiekvienos paprogramės versijos rezultatus tiems patiems duomenims, dėl didesnio tikslumo ir vaizdingumo darbe pateikti rezultatai, gauti naudojantis SoFi_6.0.

Norint pradėti darbą su PMF modeliu, ACSM išmatuoti duomenys įkeliami į Igor programą, duomenims pritaikomos kalibracijos metu nustatytos pataisos. Tuomet duomenys išsaugomi matricų pavidalu. Pradėjus naudoti SoFi paprogramę, pirmojoje skiltyje „Duomenų įkėlimas“ iš naujo pasirenkami ir įvedami duomenys jau matricų pavidalu. Antrojoje skiltyje „PMF įkėlimo nustatymai“ nurodomi kintamieji, laiko ir kitų pagrindinių duomenų vieta matricoje. Taip pat būtina nurodyti, koku prietaisu buvo atlikti matavimai, nes šį PMF modelį galima taikyti įvairių aerolio masės spektrometrų duomenų analizei ir tolimesniam rezultatų interpretavimui. Įkėlus duomenis ir atlikus pirminius nustatymus, reikalingas tolimesnis duomenų apdorojimas. Tolimesniuose nustatymuose skiltyje „Trūkstančių PMF duomenų apdorojimas“ būtina pasirinkti, kaip analizuojami dėl nenumatytų priežasčių nenuskaityti arba neišmatuoti duomenys. Taip pat būtina patikrinti, ar nėra tuščių matricos stulpelių ir eilučių. Įvedus pakeitimus, į trūkstančius matricos laukus įvedami simboliai, kurių vertės apskaičiuojamos pagal paprogramėje numatytus algoritmus. Viena iš galimų tolimesnių paprogramės pasirenkamų funkcijų yra skiltyje „išorinių duomenų apdorojimas“ esantis lyginamųjų duomenų įvedimas. Su šiais papildomai įkeltais duomenimis, jau atlikus modelio skaičiavimus, apskaičiuojamas ir koreliacijos koeficientas. Šie duomenys taip pat gali būti imami iš faktorių bibliotekos. Ši funkcija gali paspartinti faktorių identifikavimą, tačiau dėl įvedamų duomenų limito nėra plačiai taikoma. Kita galima funkcija skiltyje „PMF duomenų apžvalga“ yra pirminė apžiūra, kuri leidžia pasirinkti ir tarpusavyje palyginti norimus m/z . Tokia pirminė apžiūra leidžia įvertinti ar iki to laiko vykę nustatymai atlikti teisingai. Šeštoje parinkčių skiltyje „PMF efektyvių duomenų parinkimas“ pateikiamas atskiras langas, kuriame rankiniu būdu nurodomi netinkami duomenys, kurie neturėtų būti įtraukti į tolimesnius skaičiavimus. Apdorojamus duomenis galima peržvelgti dviem pavidalais m/z bei masės koncentracijos eigos laike. Pirmuoju atveju būtina patikrinti, ar visi m/z duomenys yra teigiami. Dirbant su SoFi paprograme buvo pastebėta, kad dėl matavimų netikslumų pradinės m/z vertės dažnai įgauna neigiamas vertes. Tokiu atveju, pažymėjus sritį su netinkamais duomenis, galima juos pašalinti. Pasirinkus laikinės eigos pavidalo duomenų pateikimą, galima įsitikinti, ar nėra staigių verčių pokyčių. Trumpalaikiai verčių padidėjimai gali būti siejami su šalia matavimo vietos atsiradusiais laikiniais šaltiniais, kurie dėl nedidelio atstumo lemia didesnes aerolio dalelių masės koncentracijos vertes ir neatitinka ilgalaikių konkrečios aplinkos sąlygų. Tokie vietiniai trumpalaikiai šaltiniai gali turėti įtakos vėlesniam pagrindinių faktorių nustatymui, todėl dėl šių šaltinių susidarę verčių padidėjimai turi būti pašalinti.

Antrame PMF modelio paleidimo etape būtina nurodyti paprogramės SoFi darbinio failo adresą kompiuteryje. Taip pat pirmoje šio etapo skiltyje „exe adresas ir HDF5 failas“ nustatomi kompiuterio parametrai lemiantys modelio veikimo spartą. Sukuriamas atskiras HDF5 formato failas, skirtas esamiems duomenims ir jų nustatymams išsaugoti. Antroje šio etapo skiltyje „Modelio funkcijų aprašas“ atsiveria nauja parinkčių lentelė, kurioje įvedami pradiniai ir galiniai galimų faktorių kiekiai bei kiekvienam faktorių skaičiui vykdomų PMF modelio paleidimų kiekis. Šios analizės metu modelis naudojamas be išankstinės aplinkos matavimų informacijos, todėl skaičiavimuose galimas faktorių kiekis nurodomas nuo 1 iki 10. Taip pat pateikiama lentelė su konvergencijos kriterijų koeficientais, reikalingais faktorių identifikavimui. Į šią skiltį taip pat įeina trūkstamų duomenų apdorojimo nustatymai. Pirmoje dalyje pažymėjus netinkamus duomenis, šie pašalinami iš matricos, taip pat užkoduojami trūkstami duomenys. Šioje dalyje visi netinkami ar trūkstami duomenys pakeičiami pagal algoritmą apskaičiuojamomis vertėmis. Šios vertės neturi įtakos tolimesniems skaičiavimams, tačiau yra būtinos, kad būtų paleistas modelis. Antrasis PMF modelio paleidimo etapas baigiamas inicijuojant modelio veikimą. Skaičiavimai, priklausomai nuo pasirinktų faktorių kiekio ir vykdomų modelio paleidimo kartų, vyksta nuo 10 iki 30 min.

Trečiame PMF modelio paleidimo etape iš naujo nurodomas SoFi darbinio failo adresas, įkeliamas suskurtas HDF5 failas, savyje talpinantis PMF rezultatus. Skiltyje „PMF sprendinių pasirinkimas ir analizė“ pateikiamos kiekvieno skaičiavimo santykio Q/Q_{exp} vertės. Dažniausiai didžiausia vertė susidaro ties vienu faktoriumi, o didėjant faktorių kiekiui mažėja. Tolimesnei analizei pasirenkamas toks faktorių kiekis, kuriam esant santykio Q/Q_{exp} vertė yra artimiausia 4 [19]. Pasirinktas faktorių kiekis pažymimas ir patvirtinamas. Kitoje šios skilties dalyje pateikiamos lentelės su PMF modelio pasirinkto sprendinio analize. Sprendiniai pateikiami dviem pavidalais: faktorių m/z intensyvumų ir masės koncentracijos eigos laike. Papildomuose grafikuose pateikiama informacija kokią dalį bendros masės koncentracijos sudaro atskirai kiekvieno faktoriaus masės koncentracija. Taip pat pateikiami kiekvieno nustatyto faktoriaus koreliacijos koeficientas su įvestais išoriniais duomenimis. Norint atlikti faktorių priskyrimus, visi šie duomenys lyginami su faktorių bibliotekoje pateiktais duomenimis. Siekiant kokybiškai atlikti priskyrimą, tikrinami visi 249 faktorių masių spektrų, patalpintų duomenų bazėje.

1.6.2. Faktorių charakterizavimas

Faktorių bibliotekoje pateikiami skirtingų faktorių masių spektrai. Dauguma faktorių nustatomi laboratorinių bandymu metu ar esant aiškiems šaltiniams. Nors nustatyta ir pateikiama daugiau nei du šimtai skirtingų spektrų, tačiau dažnai vienam faktoriui pateikiami nuo kelių iki

keliolikos masės spektrų, kurie skiriasi dėl matavimų technikos ir vietos parinkimo. Atlikus PMF modelio skaičiavimus, buvo išskirti ir identifikuoti šie pagrindiniai faktoriai: oksiduotos organinės aerolio dalelės (OOA), angliavandenilinės organinės aerolio dalelės (HOA), biomasės degimo metu susidariusios organinės aerolio dalelės (BBOA), dyzelinu kuru varomo transporto priemonių (DKVTP) ir maisto gamavimo emisijos.

1.6.2.1. Oksiduotos organinės aerolio dalelės

Aerolio dalelių organinė masė gali būti skirstoma į OOA ir HOA. Laboratorinių tyrimų metu buvo nustatyta, OOA frakcija PMF modelyje gali būti susirskyta į du faktorius: mažai lakias oksiduotas organines aerolio daleles (LV-OOA) bei pusiau lakias oksiduotas organines aerolio daleles (SV-OOA). Aerolio dalelės, priskiriamos LV-OOA, yra ilgesnį laiką esančios atmosferoje bei susidariusios iš antrinių aerolio dalelių (SOA). Dėl ilgos gyvavimo trukmės LV-OOA gali būti pernešti iš vienos vietovės į kitą ir priskirti tolimajai pernašai. Ši frakcijos rūšis siejama su į aplinką patenkančiomis rūgščių komponentėmis, kurios pasižymi tirpumu vandenyje. Laboratorinių bandymų metu buvo nustatyta, kad hidroskopinių savybių turinčių antrinių aerolio dalelių koncentracija stipriai koreliuoja su CO_2^+ koncentracija. Vėlesniais tyrimais buvo įrodyta, jog LV-OOA sudėtyje esantys CO_2^+ fragmentai yra vyraujantys. Tuo tarpu, SV-OOA sudėtyje yra du pagrindiniai fragmentai: $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ ir C_3H_7^+ . Ši OOA frakcijos rūšis susidaro iš lakios, mažai oksiduotos ir mažai chemiškai aktyvios antrinės medžiagos. SV-OOA faktoriaus šaltiniai priklauso nuo metų laiko. Šiltuoju sezonu SV-OOA susidaro iš biogeninių lakių organinių komponentų (BVOC), tuo tarpu šaltuoju sezonu pagrindinis SV-OOA šaltinis yra biomasės deginimo metu emituotos pirmtakinės dujos. Laboratorijose nustatyta, kad SV-OOA nepasižymi hidroskopinėmis savybėmis. Apibendrintai galima teigti, jog SV-OOA atitinka ką tik susidariusias antrines organines aerolio daleles, kurios, esant papildomiems fotocheminiams procesams, pakeičia savo savybes ir tampa LV-OOA [26].

Ne visuomet galima atskirti LV-OOA nuo SV-OOA. Taip gali atsitikti dėl dar nesibaigusių fotocheminių procesų, kai aerolio dalelėms iš dalies būdingos abiejų faktorių savybės. Tokiu atveju, atlikus PMF analizę, nustatytas faktorius gali būti apibendrintas kaip OOA, apimantis aerolio daleles, turinčias tiek LV-OOA, tiek SV-OOA savybes. [25].

1.6.2.2. Angliavandenilinės organinės aerolio dalelės

Vykdamas ilgalaikius matavimus buvo nustatyta, kad HOA faktorių sudaro pirminės organinės aerolio dalelės, kurios emituojamos į aplinką tiesiogiai dalelių pavidalu. Masės spektre HOA

pagrindinis fragmentas yra m/z 57, atitinkantis $C_4H_9^+$ jonus. HOA faktorius apima antropogeninius mieste vyraujančius šaltinius (įvairus transportas, pramonė ir kita). HOA sudaro vietinių antropogeninių šaltinių emituojamos pirminės aerolio dalelės ir aerolio dalelių iš antropogeninių šaltinių tolimoji pernaša. HOA paros eiga dėl dienos metu ir vakare susidarančių koncentracijos padidėjimų yra artima BC paros eigai, o tarp šių dydžių buvo nustatyta aukšta koreliacija [24].

1.6.2.3. Biomasės degimo metu susidariusios organinės aerolio dalelės

Biomasės deginimo metu susidariusios organinės aerolio dalelės pirmą kartą buvo identifikuotos pagal m/z 60 ir 73 spektrų smailes, atitinkančias $C_2H_4O_2^+$ ir $C_3H_5O_2^+$ jonus. Šie jonai siejami su levogliukozanu ar kitais cheminiais junginiais (manozanu ir galaktozanu), kurie yra išskiriami į aplinkos orą medienos deginimo metu. Vis dėlto, bendra šių medžiagų suma sudaro tik dešimtadalį bendro m/z 60 signalo. Laboratorinių tyrimų metu buvo nustatyta, kad atmosferoje esančių levogliukozano aerolio dalelių gyvavimo trukmė svyruoja nuo 15 val. iki kelių dienų. Detalesni BBOA tyrimai buvo atlikti uždaroje laboratorinėse kameroje naudojant įvairias medžiagas. Bandymų metu buvo matuojami masės spektrai esant skirtingam degimui: nuo smilkimo iki didelės ugnies. Išmatuoti spektrai palyginti ir nustatytas visiems būdingas charakteringas faktorius BBOA masės spektras. Atmosferoje BBOA didesnės koncentracijos išmatuojamos vykstant intensyviai pastatų šildymui šaltuoju sezonu. Šiltuoju sezonu BBOA išmatuojamas tik vykstant intensyviems gaisrams ir gali sudaryti iki 50% organinės aerolio dalelių masės. Taigi, BBOA faktorius apima aerolio daleles, susidariusias deginant medieną bei kitą biokurą. [27, 28].

1.6.2.4. Maisto gaminimo metu susidariusios aerolio dalelės

Kitas žymus pirminis anglies turinčių aerolio dalelių šaltinis yra maisto gaminimo metu susidariusių aerolio dalelių emisijos. Maisto gaminimo metu susidariusios aerolio dalelės yra labiau oksiduotos nei HOA. Šių aerolio dalelių koncentracija padidėja tomis valandomis, kai įprastai yra gaminami pietūs ir vakarienė, o taip pat nedidelis padidėjimas stebimas tarp 14 ir 15 val. Šių aerolio dalelių savybės stipriai priklauso nuo maisto gaminimui naudojamų ingredientų ir gaminimo būdo. Siekiant nustatyti apibendrintą maisto ruošos faktorius masės spektrą buvo vykdomi laboratoriniai bandymai, kurių metu skirtingais būdais buvo kepinama, verdama, troškinama ir verdama aliejuje įvairi mėsa, daržovės, kiaušiniai bei kiti produktai. Kiekvienas eksperimentas kartotas 2 – 4 kartus naudojant 0,5 – 1,5 kg tiriamų produktų. Tokių eksperimentų

metu buvo nustatyti masės spektre vyraujantys m/z 41 ir 55, atitinkantys $C_3H_5^+$ ir $C_4H_7^+$ jonus, bei maisto gaminimui būdingas apibendrintas masės spektras [28].

Faktorių priskyrimo metu buvo nustatyta sutaptis su Šveicarijoje išmatuotu maisto gaminimo masės spektru [29]. Šiam faktoriui nustatyti nebuvo vykdomi laboratoriniai bandymai, tačiau buvo atlikta vėjo krypties analizė. Maisto gaminimo faktorius buvo identifikuotas vakaro metu (20 – 21 val.), esant aktyviems fotocheminiams procesams, anticiklonui bei stabilioms oro sąlygoms atmosferoje. Tiriamo faktoriaus masės koncentracijos buvo stebimos tik tuomet, kai dėl atitinkamai pasisukusios vėjo krypties, aerozolio dalelės buvo perneštos iš netoliese esančių restoranų [29].

1.6.2.5. Dyzeliniu kuru varomų transporto priemonių taršos faktorius

Dyzelinu varomo transporto išmetalų faktorius apima cheminius junginius, susidarancius dėl transporto priemonių, naudojančio dyzelinį kurą, aerozolio dalelių emisijų į aplinką. Didžiausios emisijos stebimos dienos metu, o didžiausios koncentracijos vertės išmatuojamos per rytinį ir vakarinį pikus. Transporto faktorius įvertinamas pagal jam charakteringą NO_2 dujų kiekį. Ilgalaikiais tyrimais buvo nustatytas faktoriaus kiekio kitimas priklausomai nuo savaitės dienos, kuris patvirtina šio faktoriaus priskyrimą dyzelinu varomų transporto priemonių emisijoms [30].

1.6.3. Biogeninės lakios organinės aerozolio dalelių komponentės

Atlikus tyrimus buvo nustatyta, kad augalai įvairių biologinių procesų metu emituoja didelį kiekį biogeninių lakių organinių aerozolio dalelių komponentių (BVOC). Tokiu būdu vyksta organinių komponentių ir CO_2 mainai tarp atmosferos ir biosferos. Šiuo metu yra literatūroje išskiriama 1700 skirtingų BVOC rūšių iš 90 ištirtų augalų. Dėl skirtingų augalų metabolizmą, BVOC gali skirtis savo kilme, chemine sudėtimi bei molekuline struktūra. Didžiausios dalelių, susidariusių BVOC oksidacijos metu, koncentracijos dažniausiai išmatuojamos šiauriniuose kraštuose. Tokių vietovių tyrimai parodė, kad naujų dalelių susidarymo metu matuojamas tiek vandenyje tirpios, tiek ir netirpios biogeninės kilmės medžiagų koncentracijos padidėjimas. Kai kurie BVOC žinomi kaip augalų hormonai, kurie reguliuoja augalų augimą, reprodukciją, tarpusavio komunikaciją bei gynybos prieš kitus organizmus ar aplinkos sąlygas procesus. Tiriant aplinkos sąlygų poveikį augalams buvo nustatyta kai kurių BVOC priklausomybė nuo temperatūros, UV, bendrosios saulės apšvietos, ozono koncentracijos pažemio sluoksnyje bei kita. Pagal cheminę sudėtį BVOC dažniausiai skirstomi į penkias pagrindines grupes: isopreno, monoterpeno, seskviterpeno, oksiduoto seskviterpeno bei kitas oksiduotas komponentes (alkoholiai, aldehidai, ketonai bei kiti). Pirmosios dvi yra dažniausiai emituojamos į aplinką ir pasižymi didžiausiomis koncentracijomis atmosferoje. Vėlesniais tyrimais buvo nustatyta, kad iš BVOC

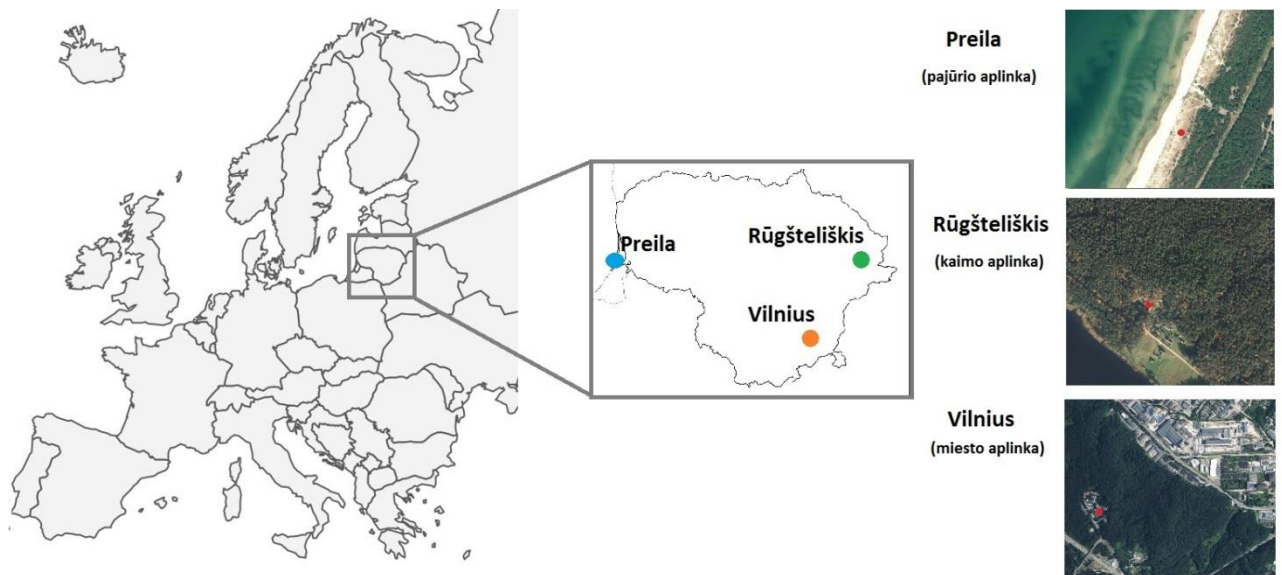
susidaro antrinės organinės aerolio dalelės. Taip pat, dėl didelio cheminio aktyvumo, BVOC fotochemiškai reaguoja su azoto oksidais (NO_x) ir dalyvauja troposferos ozono formavimosi procesuose. Dėl šių savybių BVOC turi didelę įtaką atmosferoje vykstantiems procesams ir yra būtini detalesni jų tyrimai [31, 30].

Augalams būdingas skirtingas aktyvumas įvairiais metų laikais. Priklausomai nuo sezono, keičiasi augalų procesai, kurių metu į aplinką emituojami skirtingi BVOC. Esant įprastoms sąlygoms medžių aktyvumas sumažėja žiemos metu, o pavasarį stebimos intensyvios BVOC emisijos dėl atbundenčios gamtos, žydėjimo, suintensyviojusios fotosintezės bei kitų procesų. Tačiau susidarius nepalankioms medžiui sąlygoms be įprastinių procesų pradeda veikti kiti procesai, kurių metu augalai stengiasi sumažinti neigiamą įtaką. Tokios sąlygos vadinamos medžių stresu, o atsako į šį stresą metu emituojami kitokios sudėties BVOC. Medžių stresą sukelia biotiniai ir abiotiniai dirgikliai. Pirmuosius sudaro įvairūs vabzdžiai, žolėdžiai gyvūnai, grybai, kiti augalai, pasisavinantys maistines medžiagas. Tuo tarpu abiotinius dirgiklius sudaro didelė temperatūra ar jos staigus pokytis, per didelė CO_2 ir ozono tarša, per didelė ar per maža drėgmė, ultravioletinė spinduliuotė ir per didelė bendroji Saulės spinduliuotė. Esant tokioms sąlygoms augalai emituoja atitinkamas medžiagas, padedančias atstatyti pažeistus audinius ar procesus. Tokios BVOC emisijos gali būti sudarytos iš įvairių junginių, tarp jų ir benzenoidinių junginių, kurie gali daryti neigiamą poveikį aplinkai ir yra priskiriami taršai [33, 34].

2. Aerozolio dalelių, kurių sudėtyje yra anglies, masės koncentracijos matavimai

2.1. Matavimų vietos parinkimas

Nepertraukiami BC ir OC masės koncentracijos matavimai buvo vykdomi trijose skirtingose aplinkose (2 pav.): pajūrio, kaimo ir miesto. Matavimų vietos pasirinktos skirtingose geografinėse padėtyse, siekiant nustatyti BC ir OC masės koncentracijų kitimą Lietuvoje. Pirmąją matavimų vietą pasirinkta Preilos Aplinkos užterštumo tyrimų stotis ($55^{\circ}55'N$, $21^{\circ}00'E$) esanti Kuršių Nerijoje. Artimiausi didieji miestai Klaipėda ir Karaliaučius nuo Preilos yra nutolę atitinkamai 40 ir 90 km, todėl ši matavimo vieta reprezentuoja foninę pajūrio aplinką. Antrąją matavimų vietą pasirinkta Aukštaitijos kompleksinio monitoringo stotis, esanti Rūgšteliškio kaime ($55^{\circ}46' N$, $26^{\circ}00' E$). Ši matavimų stotis yra nuošalioje vietovėje, kurios 70% ploto užima mišrūs miškai. Artimiausias miestas Utena nuo Rūgšteliškio nutolęs 27 km, todėl ši matavimo vieta apibūdinama kaip kaimo aplinka. Trečiąją matavimų vietą pasirinktas Vilniuje esantis Fizinių ir technologijos mokslų centras ($54^{\circ}64' N$, $25^{\circ}18' E$). Ši matavimų vieta įsikūrusi miesto pakraštyje, todėl reprezentuoja foninę miesto aplinką.



2 pav. Žemėlapis su matavimų vietomis.

2.2. Matavimų laiko parinkimas

OC ir BC masės koncentracijų matavimams atitinkamai buvo naudojamas ACSM ir du identiški aetalometrai. Analizei parinkti tie mėnesiai, kurių metu aetalometras veikė kartu su ACSM ir vyko vienalaikiai BC matavimai dvejose skirtingose aplinkose. OC ir BC masės koncentracijų matavimai Preiloje buvo vykdomi 2013 m. lapkričio ir 2014 m. kovo – balandžio mėnesiais, Rūgšteliškyje – 2013 m. lapkričio ir 2014 m. gegužės mėnesiais bei Vilniuje – 2013 m. gruodžio, 2014 m. kovo, spalio, 2015 m. rugsėjo ir spalio mėnesiais. Matavimų laikotarpiai buvo padalinti į šiltąjį (balandžio – rugsėjo mėnesiais) ir šaltąjį (spalio – kovo mėnesiais) sezonus. Kadangi ACSM matavimų periodas lygus 30 min, o aetalometrų – 5 min., todėl, siekiant suvienodinti matavimų periodus, BC duomenys buvo suvidurkinti pagal OC.

2.3. Organinės ir juodosios anglies masės koncentracijos eiga laike

1 lentelėje pateiktos juodosios ir organinės anglies masės koncentracijų kiekvienoje aplinkoje didžiausios, mažiausios ir vidutinės valandinių vidurkių vertės šiltuoju ir šaltuoju sezonais. Taip pat apskaičiuotas standartinis nuokrypis, įvertinantis verčių kitimą. Iš 1 lentelės matyti, jog BC masės koncentracijos visose trijose aplinkose buvo didesnės šaltuoju sezonu. Didžiausias valandinė vidutinė BC koncentracija Vilniuje šaltuoju sezonu siekė $17,23 \mu\text{g}/\text{m}^3$, kai vidutinė šio sezono vertė buvo lygi $2,34 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Tuo tarpu vidutinės BC masės koncentracijos Preiloje ir Rūgšteliškyje šaltuoju sezonu buvo apytiksliai tris kartus mažesnės už Vilniaus ir atitinkamai lygios $0,84$ ir $0,77 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Mažiausia BC masės koncentracija buvo išmatuota Preiloje tiek šaltuoju, tiek šiltuoju sezonais ($0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Šiltuoju sezonu didžiausia vidutinė BC masės koncentracija išmatuota taip pat Vilniuje ($1,72 \mu\text{g}/\text{m}^3$), kuri apytiksliai 4,3 ir 3,2 kartus didesnė už BC masės koncentraciją išmatuotą Rūgšteliškyje ($0,40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ir Preiloje ($0,53 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

Šaltuoju sezonu didžiausia vidutinė OC masės koncentracija buvo išmatuota Vilniuje ($8,60 \mu\text{g}/\text{m}^3$), o mažiausia – Preiloje ($3,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Minimali OC masės koncentracija skirtingose aplinkose kito nuo $0,01$ iki $0,78 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Tuo tarpu didžiausia OC vertė Vilniuje šaltuoju sezonu ($75,44 \mu\text{g}/\text{m}^3$) buvo apytiksliai keturis kartus didesnė nei šiltuoju ($17,78 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Vidutinės OC masės koncentracijos Preiloje ($4,11 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ir Rūgšteliškyje ($4,56 \mu\text{g}/\text{m}^3$) šiltuoju sezonu buvo didesnės nei šaltuoju (atitinkamai $3,01$ ir $3,45 \mu\text{g}/\text{m}^3$).

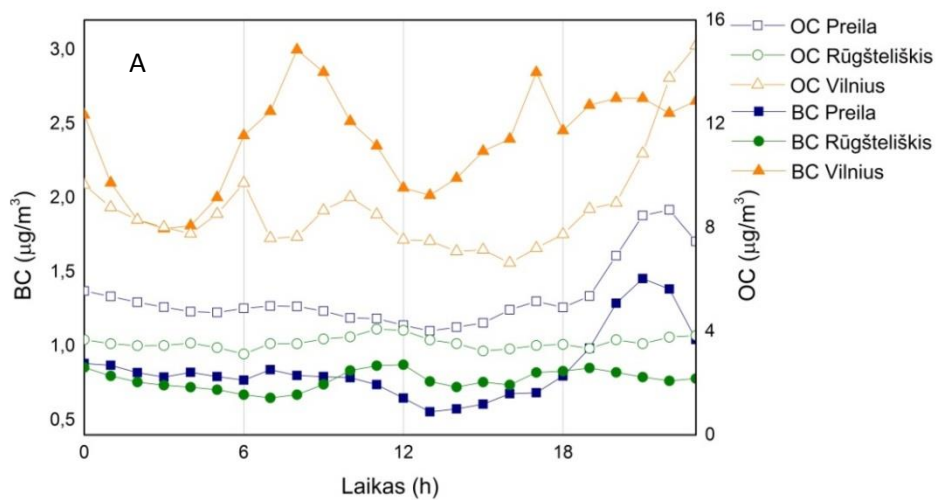
1 lentelė. Juodosios ir organinės anglies masės koncentracija šaltuoju ir šiltuoju sezonais kaimo (Rūgšteliškis), pajūrio (Preila) ir miesto (Vilnius) aplinkose.

Matavimų vieta	Rūgšteliškis				Preila				Vilnius			
	BC		OC		BC		OC		BC		OC	
Sezonas	šiltas	šaltas	šiltas	šaltas	šiltas	šaltas	šiltas	šaltas	šiltas	šaltas	šiltas	šaltas
Vidutinė vertė ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0,40	0,77	4,56	3,45	0,53	0,84	4,11	3,01	1,72	2,34	5,91	8,60
Stand. nuokrypis ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0,35	0,52	3,98	2,28	0,43	1,22	3,86	4,56	1,22	2,15	1,99	7,04
Min. vertė ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0,07	0,03	0,18	0,06	0,02	0,02	0,02	0,01	0,21	0,06	0,78	0,15
Maks. vertė ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	3,79	3,05	26,79	17,28	2,23	13,60	21,71	52,72	6,84	17,23	17,78	75,44

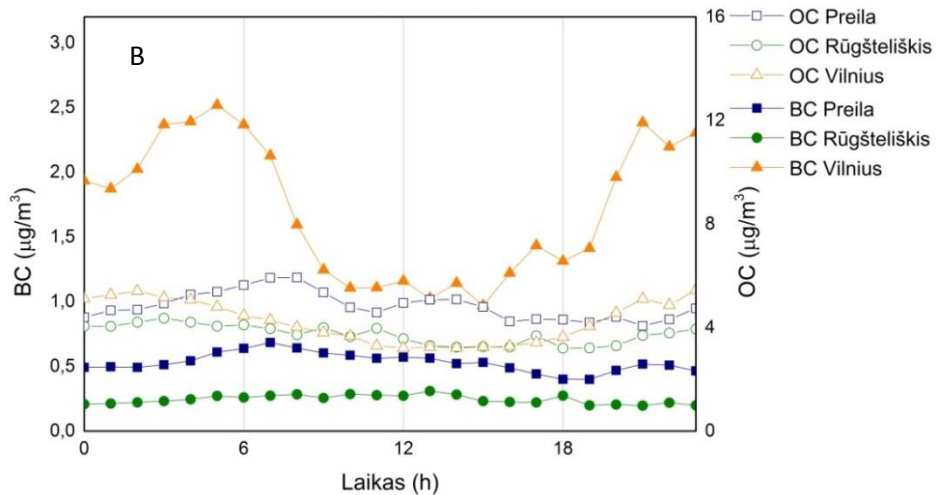
Vidutinė BC ir OC masės koncentracijos paros eiga pateikta 3 pav. Šaltuoju sezonu Vilniuje BC masės koncentracija pradeda didėti nuo 5 val. ryto ir didžiausią vertę pasiekia 8 val. (3 pav., A). Toks BC masės koncentracijos padidėjimas gali susidaryti dėl suintensyvėjusio transporto eismo. Dienos metu vyrauja mažesnės BC masės koncentracijos. Panaši BC masės koncentracijos paros eiga stebima ir šiltuoju sezonu (3 pav., B). Dienos metu BC masės koncentracijos sumažėjimas vyksta dėl stipresnio atmosferos turbulencinio maišymosi ir padidėjusio atmosferos maišymosi aukščio. Tuo tarpu vakaro ir nakties metu BC masės koncentracija Vilniuje gali padidėti dėl po darbo susidariusių transporto spūsčių. Taip pat nakties metu pažemio sluoksnyje vykstanti inversija lemia BC ir OC emisijų kaupimąsi, kuris pasireiškia per padidėjusias masės koncentracijas.

Nei šiltuoju, nei šaltuoju sezonais dienos metu Preiloje ir Rūgšteliškyje BC ir OC masės koncentracijos padidėjimai nebuvo registruojami (3 pav.). Vakarinis BC ir OC masės koncentracijų padidėjimas Preiloje šaltuoju sezonu gali būti siejamas su biomasės deginimu namų šildymui.

Šaltuoju sezonu



Šiltuoju sezonu



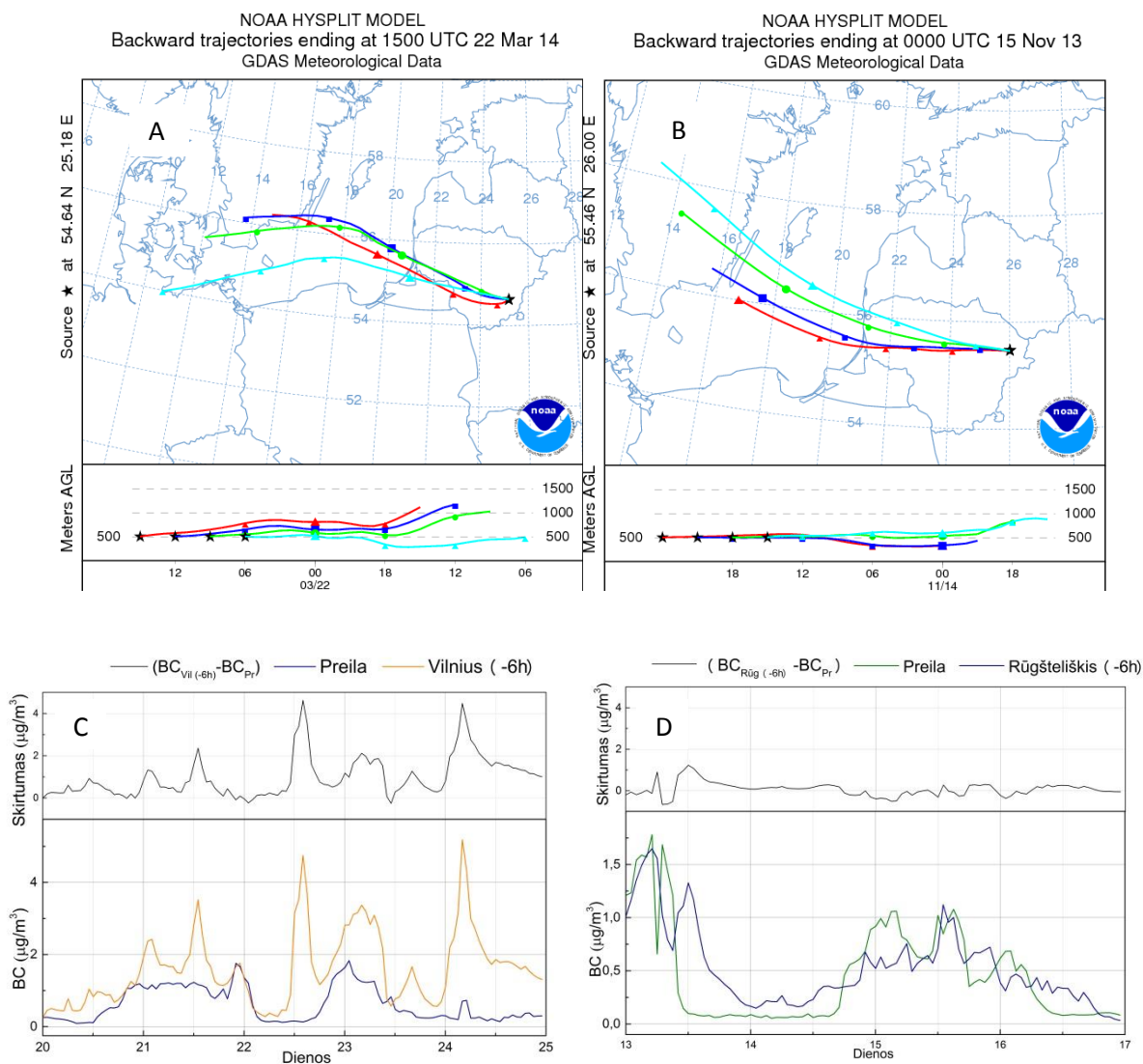
3 pav. Vidutinė OC ir BC masės koncentracijos paros eiga šaltuoju (A) ir šiltuoju (B) sezonais.

2.4. Oro masių pernaša tarp dviejų matavimo stočių

Siekiant įvertinti tolimosios oro masių pernašos ir vietinių taršos šaltinių įtaką BC koncentracijai buvo atlikta atgalinių oro masių trajektorijų analizė. Naudojantis HYSPLIT modeliu buvo nustatyti epizodai, kurių metu ta pati oro masė praslinko virš dviejų tyrimo stočių (4 pav.). Buvo parinkti ir išanalizuoti du reprezentatyviausi oro masių pernašos epizodai tarp Preilos ir Rūgšteliškio bei tarp Preilos ir Vilniaus. Abiejų epizodų metu oro masės, prieš pasiekdamos Preilos stotį, slinko virš Baltijos jūros, todėl gali būti laikomos švariomis. Laiko skirtumas, kuris susidarė oro masei slenkant nuo vienos matavimo stoties iki kitos, buvo apskaičiuotas naudojantis atgalinėmis oro masių pernašos trajektorijomis. Abiejų stočių BC koncentracijų eigos buvo sulyginotos pagal apskaičiuotą laiko skirtumą, t.y. antrosios stoties BC koncentracijos eiga buvo perstumta laike.

Pirmojo epizodo metu, vykusio nuo 2014 m. kovo 20 iki 24 d., oro masės slinko virš Preilos stoties iki Vilniaus (4 pav., A, C). Oro masių pernaša tarp matavimų stočių truko 6 val. Nustatyta, kad 93% epizodo trukmės didesnės BC masės koncentracijos buvo išmatuotos Vilniuje, o BC masės koncentracijų koreliacijos koeficientas lygus 0,4. Vilniaus mieste dienos metu išmatuota BC masės koncentracija buvo vidutiniškai $1,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ didesnė nei Preilos, o išmatuotos nakties metu – buvo artimos BC masės koncentracijos vertėms Preilos stotyje. Skirtumas tarp BC masės koncentracijų abiejose stotyse kito nuo 0 iki $4,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Toks BC masės koncentracijų skirtumas gali būti paaiškintas didele vietinių šaltinių įtaka miesto aplinkoje.

Antrasis epizodas vyko 2013 m. nuo spalio 13 iki 17 d. (4 pav., B, D). Šio epizodo metu oro masės slinko per Preilos stotį link Rūgšteliškio. Oro masių pernaša tarp stočių truko 6 val., o BC masės koncentracijos koreliacijos koeficientas lygus 0,7. Nustatyta, kad 58% epizodo trukmės BC masės koncentracijos buvo didesnės Rūgšteliškio stotyje. BC koncentracijų skirtumas kito nuo 0 iki $1,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, o vidutinis skirtumas lygus $0,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Tokios mažos BC masės koncentracijų skirtumo vertės parodo, kad tarp šių dviejų matavimo stočių nėra BC masės koncentracijai didelę įtaką darančių vietinių taršos šaltinių. Todėl galima daryti išvadą, kad pagrindinis BC šaltinis kaimo aplinkoje yra tolimoji pernaša.

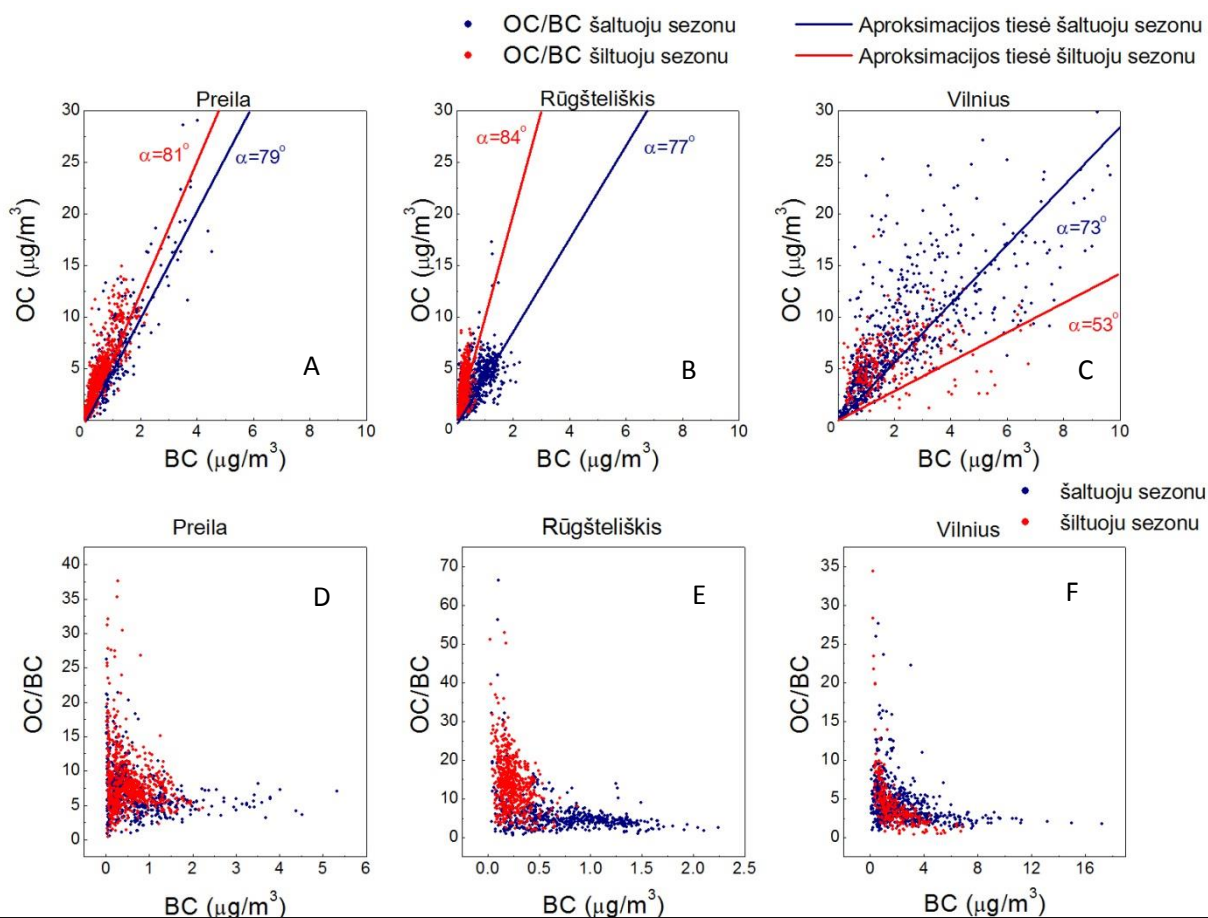


4 pav. Atgalinės oro masių trajektorijos: (A) 2014 m. kovo 22 d. ir (B) 2013 m. spalio 15 d. Juodosios anglies (BC) masės koncentracijos kaita: (C) Preilos ir Vilniaus stotyse 2014 m. kovo 20 – 24 d. bei (D) Preilos ir Rūgšteliškio stotyse 2013 m. spalio 13 – 17 d.

2.5. OC ir BC masės koncentracijos koreliacija

Detalesnei analizei buvo apskaičiuoti OC ir BC masės koncentracijos koreliacijos koeficientai kiekvienai aplinkai skirtingais sezonais. Vidutinė OC ir BC masės koncentracijos koreliacijos koeficiento vertė Vilniaus mieste šiltuoju ($r = 0,43$) ir šaltuoju ($r = 0,65$) sezonais rodo, kad dominuojantiems šaltiniams yra būdingas skirtingas OC ir BC emisijų santykis. OC ir BC masės koncentracijos koreliacijos koeficiento vertės Preiloje buvo didesnės tiek šiltuoju ($r = 0,85$), tiek šaltuoju ($r = 0,93$) sezonais. Tuo tarpu, vidutinė OC ir BC masės koncentracijos koreliacijos

koeficiento vertė Rūgšteliškio stotyje šiltuoju sezonu lygi $r = 0,43$, o šaltuoju – $r = 0,63$. Tokios vertės galėjo susidaryti dėl tolimosios oro masių pernašos.



5 pav. OC masės koncentracijos ir OC/BC priklausomybė nuo BC masės koncentracijos Preilos (A, D), Rūgšteliškio (B, E) ir Vilniaus (C, F) tyrimų stotyse šaltuoju ir šiltuoju sezonais.

5 pav. (A–C) pateikti visų trijų aplinkų OC masės koncentracijos priklausomybės nuo BC masės koncentracijos grafikai. Tolimesnei analizei buvo skaičiuojamas parametras α , kuris atitinka kampą tarp OC ir BC masės koncentracijos aproksimacijos tiesės ir BC masės koncentracijos ašies bei gali būti apskaičiuojamas formule:

$$\alpha = \frac{180^\circ}{\pi} \cdot \tan^{-1} \frac{OC}{BC}, \quad (8)$$

čia OC/BC yra aerolio dalelių, sudėtyje turinčių anglies, masės koncentracijų santykio tiriamojo sezono vidutinė vertė.

Preiloje šiltuoju sezonu parametro α vertė buvo $\alpha = 81^\circ$, o šaltuoju – $\alpha = 79^\circ$. Toks mažas α verčių skirtumas rodo, kad Preiloje abiem sezonais vyrauja tolimoji pernaša ir nėra žymių vietinių taršos šaltinių. Rūgšteliškyje panaši α vertė nustatyta šaltuoju sezonu ($\alpha = 77^\circ$), o šiltuoju sezonu buvo $\alpha = 84^\circ$. Toks α vertės padidėjimas šiltuoju sezonu gali būti dėl antrinių organinių aerolio

dalelių susidarymo. Priešingai nei Preiloje ir Rūgšteliškyje, Vilniuje nustatyta α vertė buvo didesnė šaltuoju nei šiltuoju sezonu (atitinkamai 73° ir 53°). Tokia α verčių tendencija rodo, kad miesto aplinkoje gausu vietinių OC ir BC šaltinių, kurie šiltuoju ir šaltuoju sezonais yra skirtingi. Vilniuje α vertė šiltuoju sezonu buvo mažesnė nei Rūgšteliškyje ir Preiloje šaltuoju sezonu. Siekiant paaiškinti šias α verčių tendencijas buvo atlikta papildoma analizė. 5 pav., D–F pateiktos visų trijų aplinkų OC ir BC santykio priklausomybės nuo BC abiem sezonais. Šiuose grafikuose išsiskiria du verčių klasteriai. Rūgšteliškyje šaltuoju sezonu dominuoja mažos OC/BC vertės, kurios susidaro dėl didelio BC kiekio. Tai įrodo, kad šaltuoju sezonu dalelės yra antropogeninės kilmės. Tuo tarpu šiltuoju sezonu OC/BC vertės yra didelės ir nulemtos mažų BC bei didelių OC emisijų. Tokios OC/BC vertės įrodo, kad šiltuoju sezonu kaimo aplinkoje vyrauja biogeniniai šaltiniai. Preiloje OC/BC priklausomybės nuo BC masės koncentracijos vertės šiltuoju ir šaltuoju sezonais išsidėsčiusios tolygiau ir tai įrodo didelę tolimosios pernašos įtaką OC ir BC masės koncentracijoms pajūrio aplinkoje. Vilniuje OC/BC priklausomybės nuo BC masės koncentracijos verčių sezoniškumo nematyti. Be to, vyrauja didesnės BC masės koncentracijos vertės nei Preiloje ir Rūgšteliškyje. Tai leidžia teigti, jog miesto aplinkoje gausu vietinių antropogeninių taršos šaltinių, kurie vyrauja abiem sezonais.

Vilniaus, Rūgšteliškio ir Preilos stotims apskaičiuotos α vertės buvo palygintos su kitų Europos šalių α vertėmis, kurios buvo apskaičiuotos pagal atitinkamo sezono vidutinį OC/BC santykį. 2 lentelėje pateiktos OC/BC ir α vertės, suskirstytos pagal aplinkas (miesto, kaimo ir pajūrio) ir sezonus (šiltasis ir šaltasis). Iš 2 lentelės matyti, kad didžiausios OC/BC vertės vyravo kaimo ir pajūrio aplinkose. Abejose aplinkose α vertės buvo didesnės šiltuoju sezonu. α vertės Hyytiälä ir Rūgšteliškio stotyse šaltuoju sezonu buvo lygios, o šiltuoju sezonu α vertė Rūgšteliškyje buvo artimesnė α vertei Lamo stotyje (atitinkamai 88° ir 85°). Šiltuoju sezonu α vertė Preiloje (83°) skirėsi atitinkamai 1° ir 2° nuo α verčių Areão (82°) ir Mace Head (85°) stotyse. Miesto aplinkoje α vertės buvo mažesnės. Vilniuje mažiausia α vertė (50°) buvo nustatyta šiltuoju sezonu, o artimiausia α vertė šiuo sezonu buvo nustatyta Helsinkyje (59°). Be to, šioms dviem matavimų stotims yra būdingas panašus α vertės sezoniškumas. Taigi, išmatuotos α vertės yra artimos atitinkamų aplinkų α vertėms kitose Europos stotyse šiltuoju ir šaltuoju sezonais.

2 lentelė. Įvairių Europos matavimo stočių parametro α vertės šiltuoju ir šaltuoju sezonais.

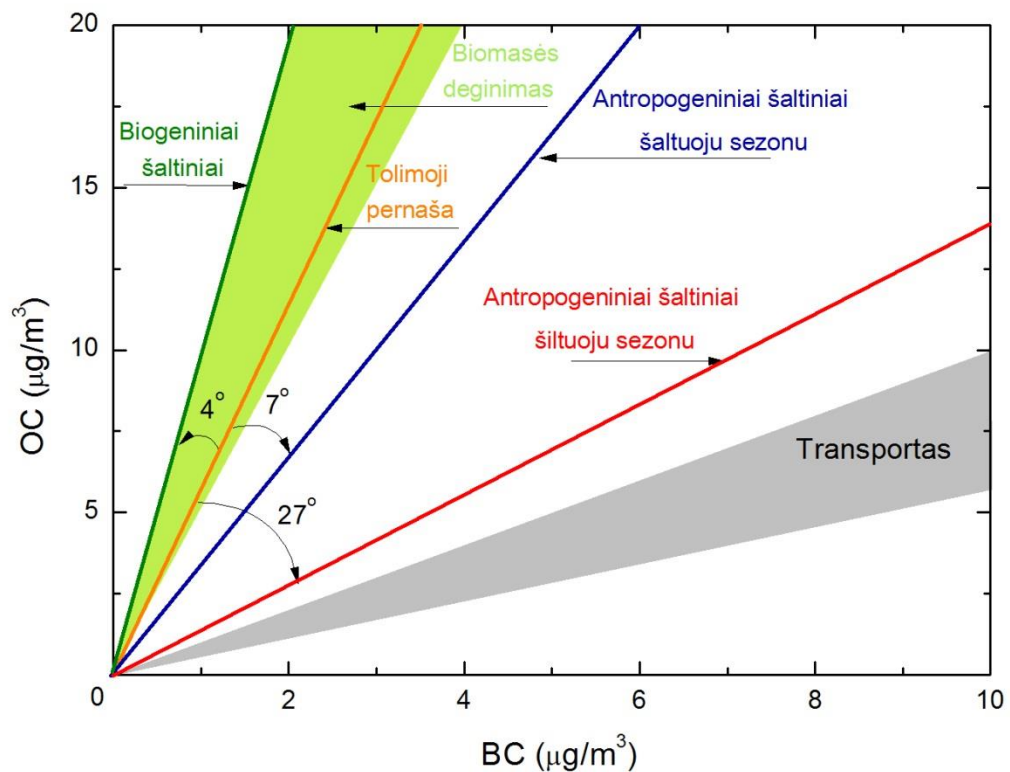
Aplinkos tipas	Stotis	α vertės		Šaltinis
		Šiltas sezonas	Šaltas sezonas	
Miesto	Vilnius	50°	73°	Šis tyrimas
	Birmingham	65°		[35]
	Helsinki	59°	66°	[36]
	Lisbon		72°	[35]
	Oporto	63°		[35]
Kaimo	Rūgšteliškis	88°	79°	Šis tyrimas
	Hyytiälä	84°	79°	[36]
	Lamas	85°		[35]
Pajūrio	Preila	83°	80°	Šis tyrimas
	Areão	82°	76°	[37]
	Mace Head	85°		[37]

2.6. Parametro α naudojimas aerozolio dalelių, kurių sudėtyje yra anglies, šaltinių nustatymui

Siekiant susisteminti parametro α vertes buvo atlikti papildomi skaičiavimai. Analizuojant BC ir OC masės koncentracijas Preiloje šiltuoju ir šaltuoju sezonais ir Rūgšteliškyje šaltuoju sezonu nebuvo nustatyti jokie dominuojantys vietiniai šaltiniai. Suvidurkinus šias α vertes gauta $\alpha = 80^\circ$. Ši α vertė parodo dominuojančią oro masių tolimąją pernašą ir tolimesnėje analizėje pasirinkta kaip atskaitinė vertė šiam taršos šaltiniui (6 pav.). Svarbu paminėti, kad vertė $\alpha = 90^\circ$ reikštų, kad BC masės koncentracija lygi $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ir visos organinės anglies turinčios aerozolio dalelės yra natūralios kilmės. Tokiu atveju, $\alpha = 0^\circ$ reikštų, kad visos anglies turinčios aerozolio dalelės yra antropogeninės kilmės.

Kaimo aplinkoje šiltuoju sezonu pastebimas ženklus α vertės padidėjimas. Rūgšteliškyje α vertė šiltuoju sezonu nėra lygi 90° , todėl galima teigti jog išlieka tolimosios pernašos įtaka. Apibendrintai galima teigti, jog šiltuoju sezonu kaimo aplinkoje esantys vietiniai biogeniniai šaltiniai lemia α vertės padidėjimą 4° nuo atskaitinės vertės (6 pav.).

Miesto aplinkoje vyrauja vietiniai antropogeniniai šaltiniai. Miesto aplinkoje OC ir BC santykio sumažėjimas šiltuoju sezonu nurodo aktyvius transporto ir kitus antropogeninius šaltinius. Tai lemia didžiausią α vertės nuokrypį nuo atskaitos vertės, o mažas OC ir BC santykis siejamas su didele BC masės koncentracija. Šaltuoju sezonu OC ir BC masės koncentracijos santykis pakinta dėl papildomų vietinių taršos šaltinių įtakos. Aerozolio dalelės, susidariusios namų šildymui skirtos biomasės deginimo metu, daugiausiai sudarytos iš OC. Tai lemia OC masės koncentracijos padidėjimą šaltuoju sezonu ir padidina OC ir BC santykį miesto aplinkoje.



6 pav. Parametro α verčių pokyčiai priklausomai nuo vyraujančių šaltinių.

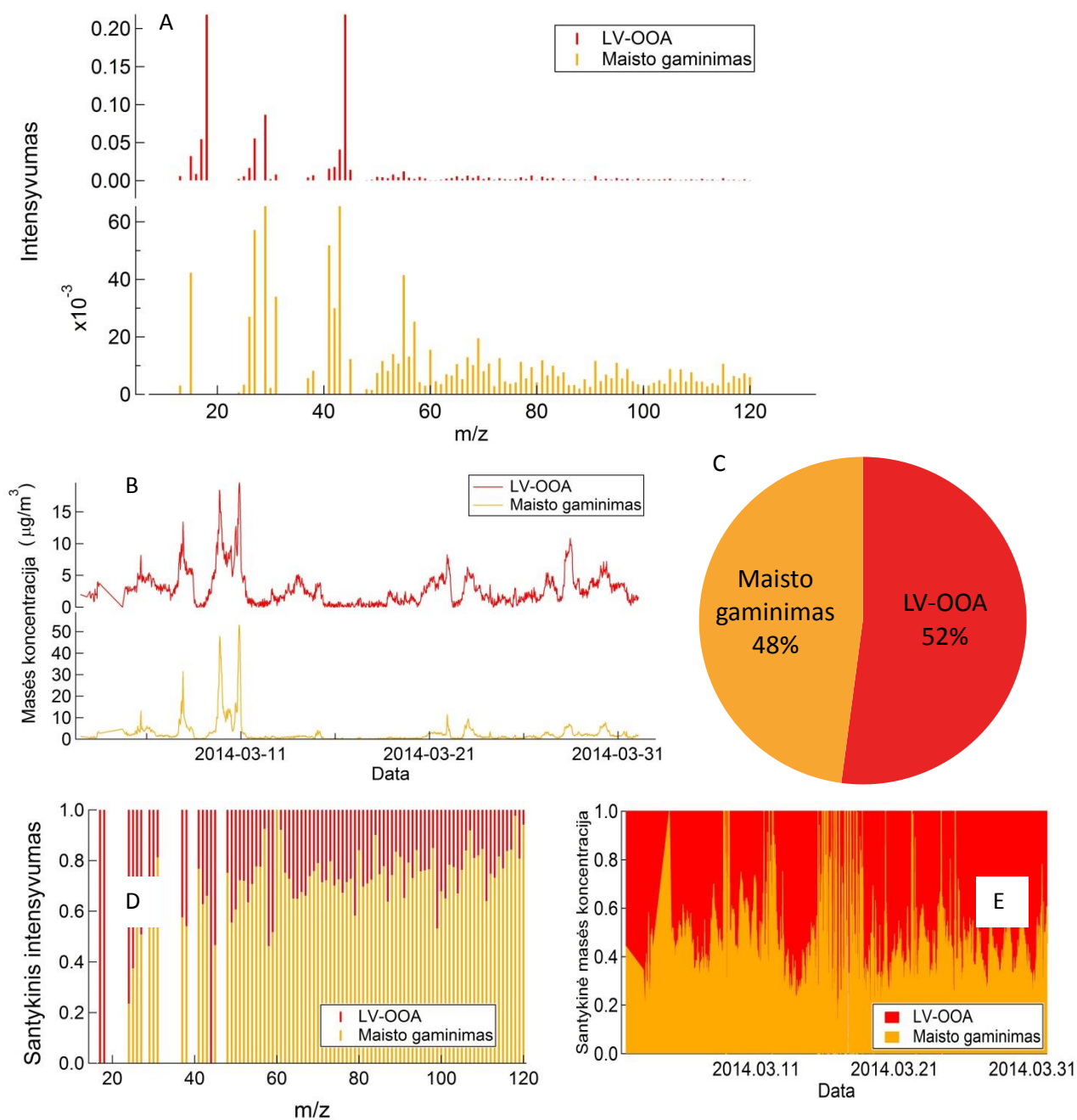
Pio ir kt. (2011) eksperimentiniu būdu nustatė kokiose ribose kinta OC ir BC masės koncentracijos esant tik transporto šaltiniui [35], o Aurela ir kt. (2011) – tik biogeniniams šaltiniams [37]. Perskaičiavus šių ribų vertes į parametro α vertes, gautos sritys, kurios pateiktos 6 pav. Iš grafiko matyti, kad šios sritys patvirtina matavimų metu nustatytas α vertes. Tai įgalina naudoti parametą α siekiant nustatyti vyraujančius aerozolio dalelių, kurių sudėtyje yra anglies, šaltinius visose aplinkose.

Šie rezultatai buvo publikuoti žurnale Atmosphere (1 priedas).

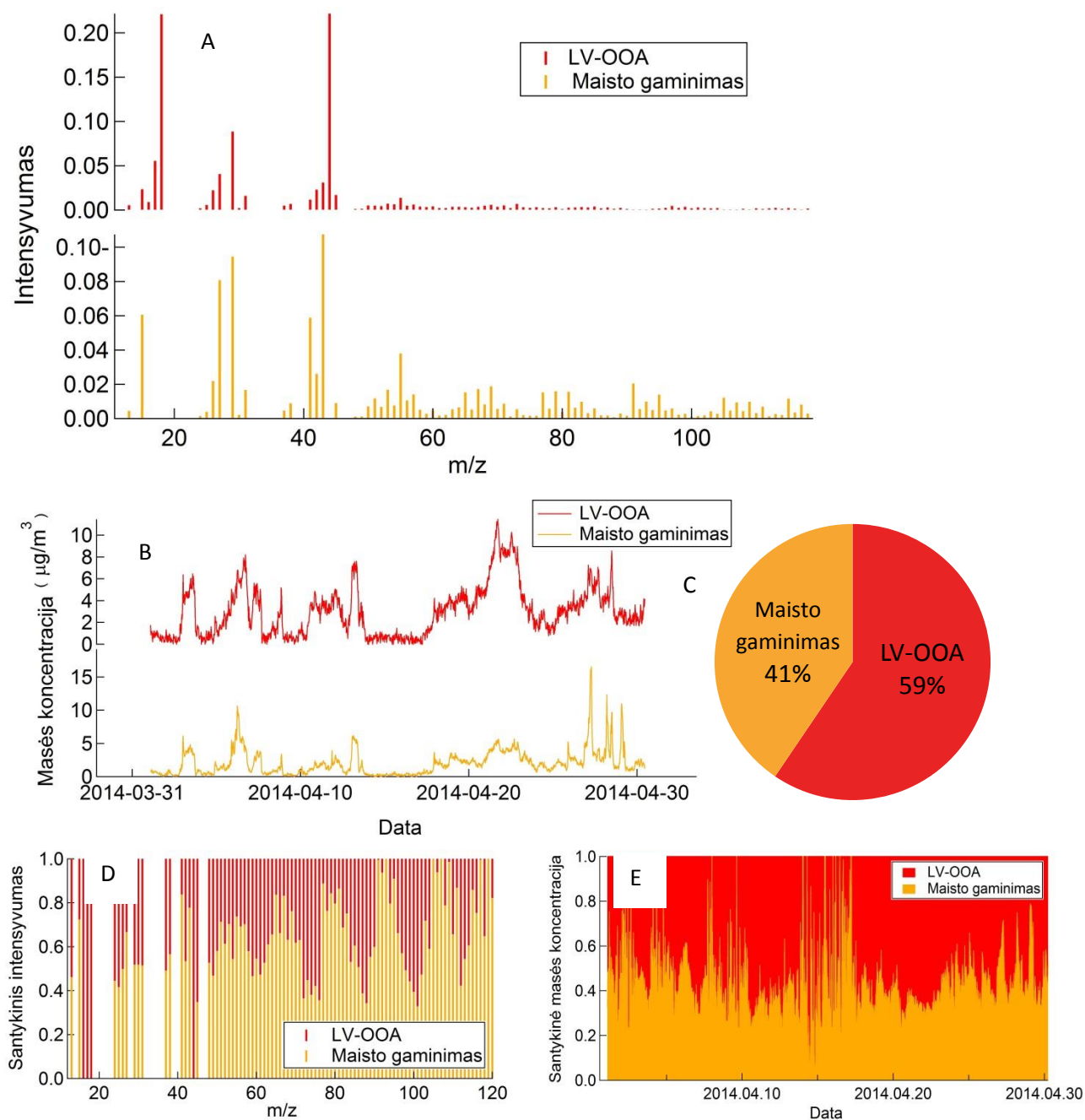
2.7. Teigiamų matricių faktorizavimo metodo taikymas matavimams Lietuvoje

Siekiant patikrinti ir patikslinti anglies turinčių aerozolio dalelių šaltinius, identifikuotus naudojant α parametą, buvo atlikti papildomi skaičiavimai naudojant Teigiamų matricių faktorizavimo modelį. Siekiant palyginti šiuos du šaltinių nustatymo metodus, buvo naudojami tie patys ACSM matavimų duomenys iš Vilniaus, Preilos ir Rūgšteliškio tyrimų vietų. Pritaikius PMF modelį buvo identifikuoti kiekvienai aplinkai būdingi faktoriai, kurie detaliau aptarti 1.6.2. dalyje.

Pritaikius PMF modelį Preilos matavimų duomenims buvo nustatyta, kad tiek šiltuoju, tiek šaltuoju sezonais Q/Q_{exp} vertės buvo artimiausios 4, kai faktorių kiekis lygus 2. Palyginus faktorių bibliotekoje pateiktus faktorių masės spektrus su PMF apskaičiuotais faktoriais buvo nustatyta, kad tiek šiltuoju, tiek šaltuoju sezonu Preiloje vyravo LV-OOA bei maisto gaminimo metu susidariusios aerozolio dalelės (7 pav., A, 8 pav., A). Iš 7 pav., D matyti, jog LV-OOA masės spektras charakterizuojamas m/z 18, 19 ir 43, tuo tarpu kitų m/z santykinis intensyvumas atskiram faktoriui nustatytas aproksimuojant. Lyginant šių dviejų faktorių įtaką bendrai aerozolio dalelių masės koncentracijai, buvo pastebėta, kad tiek šaltuoju, tiek šiltuoju sezonais Preiloje vyravo LV-OOA (atitinkama 52% ir 59%) (7 pav., C, 8 pav., C), kuris siejamas su ilgiau atmosferoje esančiomis aerozolio dalelėmis ir tolimąja pernaša. Maisto ruošos metu susidariusios aerozolio dalelių masės koncentracija sudarė 48% šaltuoju ir 41% šiltuoju sezonais (7 pav., C, 8 pav., C). Iš 7 pav., B ir 8 pav., B matyti, jog LV-OOA masės koncentracijos vertės svyravo iki $19,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ šaltuoju ir iki $11,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ šiltuoju sezonais. Tuo tarpu šaltuoju sezonu maisto gamybos metu susidariusios dalelių masės koncentracijos eiga laike pasižymėjo koncentracijos padidėjimų epizodais iki $53,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, o šiltuoju sezonu didžiausia koncentracija buvo 3 kartus mažesnė ($16,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Tokie maisto gaminimo metu susidariusių aerozolio dalelių masės koncentracijos trumpalaikiai padidėjimai lėmė laikinus šio faktoriaus vyravimus santykinės masės koncentracijos atžvilgiu abiem sezonais (7 pav., E, 8 pav., E).



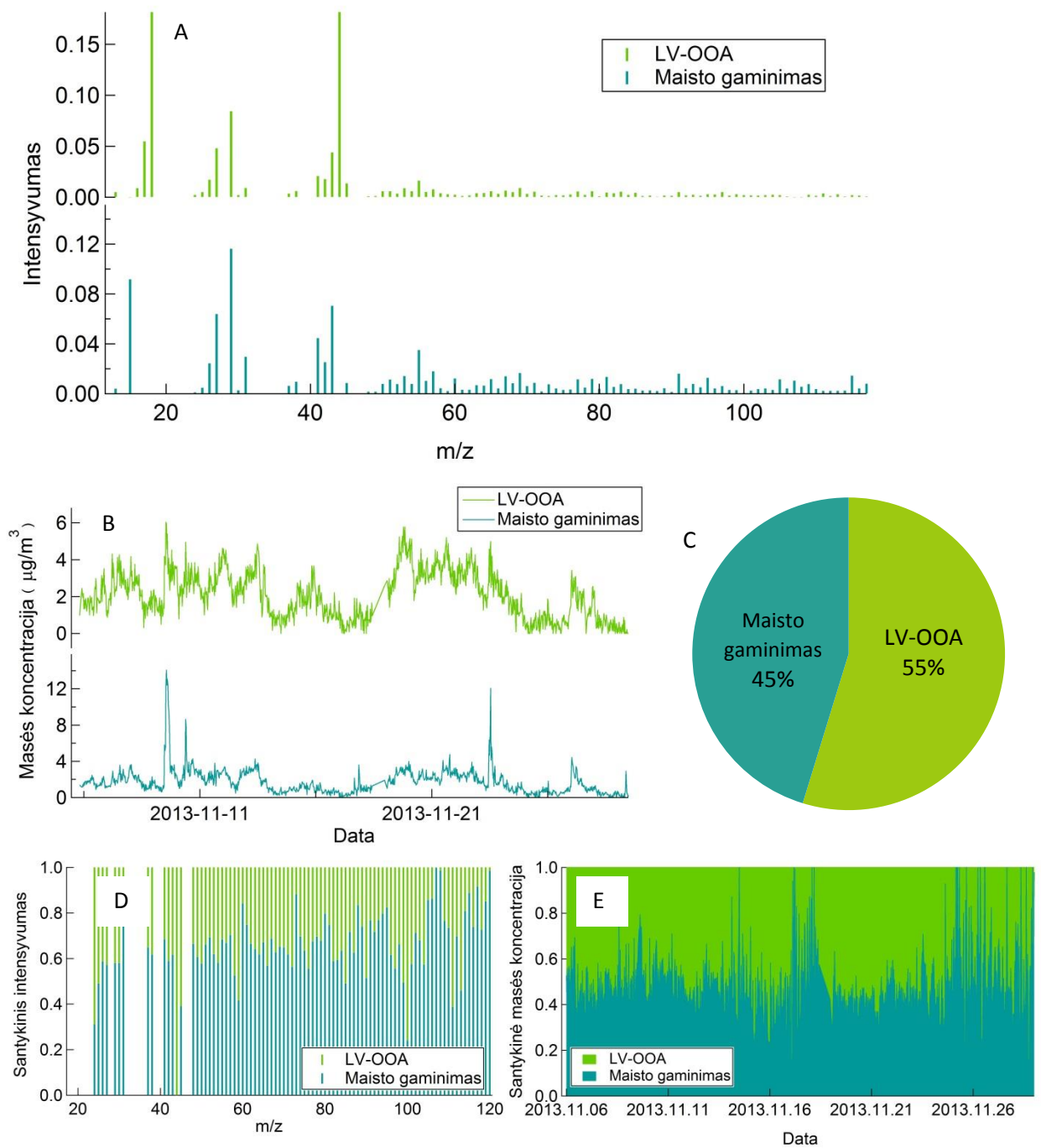
7 pav. PMF modelio rezultatai Preilos stoties šaltojo sezono duomenims: (A) faktorių priskyrimas, (B) masės koncentracijos eiga laike, (C) faktorių procentinis pasiskirstymas, (D) faktorių m/z santykinis pasiskirstymas ir (E) faktorių santykinės masės koncentracijos eiga laike.



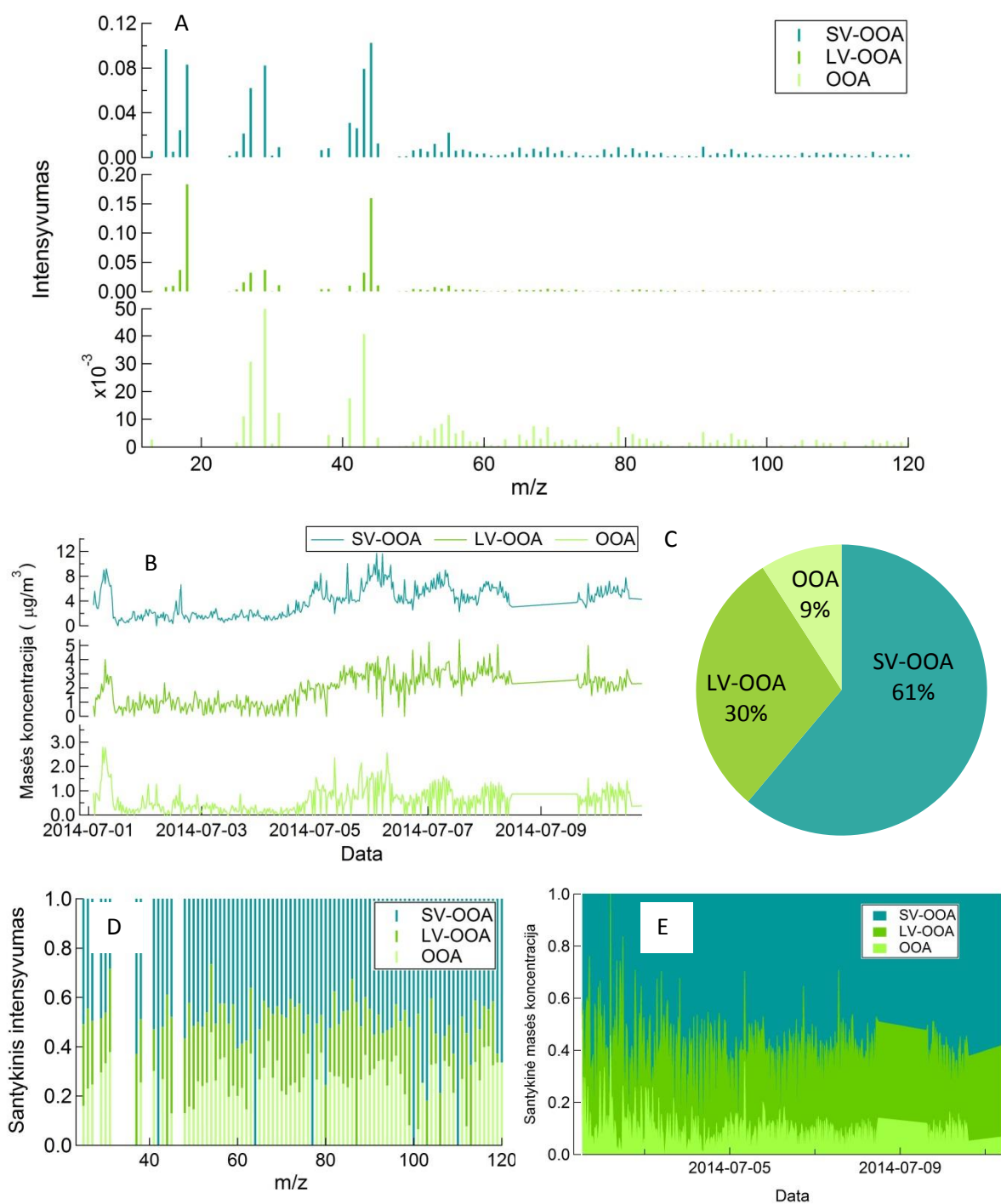
8 pav. PMF modelio rezultatai Preilos stoties šiltojo sezono matavimams: (A) faktorių priskyrimas, (B) masės koncentracijos eiga laike, (C) faktorių procentinis pasiskirstymas, (D) faktorių m/z santykinis pasiskirstymas ir (E) faktorių santykinės masės koncentracijos eiga laike.

Rūgšteliškio stotyje šaltuoju sezonu, kaip ir Preiloje, buvo identifikuoti maisto gaminimo ir LV-OOA faktoriai (9 pav., A). Šiam faktoriui pilnai priskirtas m/z 42, tuo tarpu kiti m/z santykiniai intensyvumai nustatyti aproksimuojant (9 pav., D). Iš šių dviejų identifikuotų faktorių didesnę įtaką bendrai masės koncentracijai turėjo LV-OOA (55%) (9 pav., C). Iš 9 pav., B matyti, kad abiem faktoriams būdinga nuolat kintanti, tačiau skirtingų tendencijų masės koncentracijos laikinė kaita. Maisto gaminimo metu susidariusioms aerolio dalelėms būdingi trumpalaikiai masės koncentracijos padidėjimo epizodai iki $14,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, o esant mažoms LV-OOA masės koncentracijoms šis faktorius tampa vyraujantis (9 pav., E). Tuo tarpu LV-OOA masės koncentracija viso tyrimo laikotarpiu buvo artima vidutinei vertei ($2,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$), o didžiausia vertė lygi $6,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Šiltuoju sezonu, Rūgšteliškio stotyje buvo nustatyti trys dominuojantys faktoriai: LV-OOA, SV-OOA ir OOA (10 pav., A). Net šeši skirtingi m/z buvo priskirti tik LV-OOA faktoriui (m/z 24, 42, 64, 77, 100, 110) (10 pav., D). Šiuo atveju OOA apima visas oksiduotas organines aerolio daleles, kurios dėl dar nepasibaigusio fotocheminių procesų ir skirtingų savybių negali būti pilnai priskiriamos LV-OOA ar SV-OOA faktoriams. Tarp šių faktorių, didžiausia masės koncentracijos dalis priskiriama SV-OOA (61%), dvigubai mažesnė LV-OOA (30%) ir mažiausia OOA (9%). Iš laikinės masės koncentracijos eigos (10 pav., B) matyti, jog didžiausias masės koncentracijos vertės priskirtos SV-OOA faktoriui ($11,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$), o OOA masės koncentracijos vertės svyravo nuo 0 iki $2,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Esant minimaliai OOA masės koncentracijos vertei visos išmatuotos aerolio dalelės priskiriamos LV-OOA arba SV-OOA frakcijoms, todėl galima teigti, jog tokių epizodų metu sumažėja fotocheminiai procesai arba vyksta naujų dalelių susidarymas iš BVOC. Tuo tarpu LV-OOA ir SV-OOA frakcijos buvo registruojamos visą tyrimų laikotarpį, o jų vidutinės vertės atitinkamai lygios $1,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ir $3,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$.



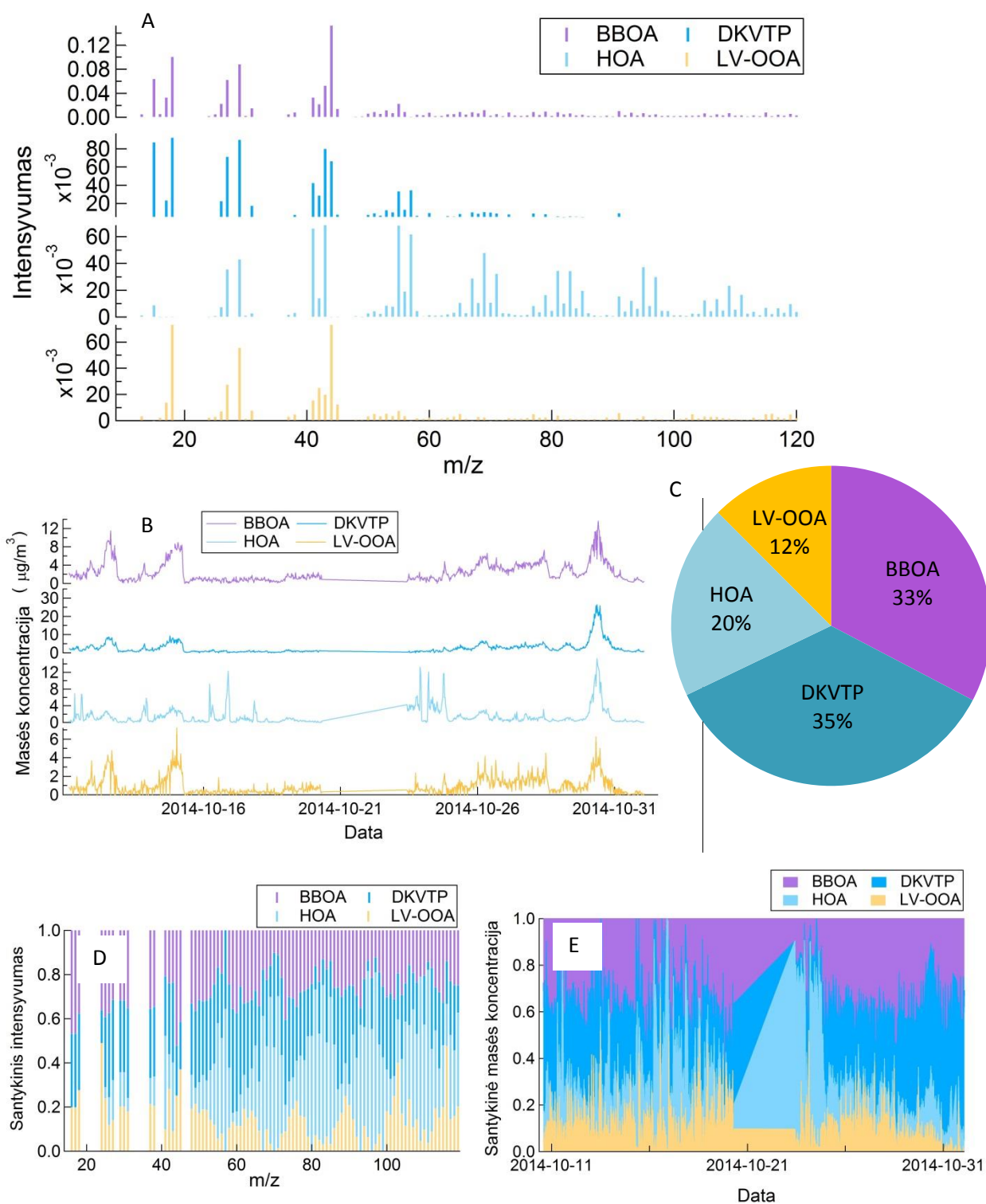
9 pav. PMF modelio rezultatai Rūgšteliško stoties šaltojo sezono duomenims: (A) faktorių priskyrimas, (B) masės koncentracijos eiga laike, (C) faktorių procentinis pasiskirstymas, (D) faktorių m/z santykiniis pasiskirstymas ir (E) faktorių santykinės masės koncentracijos eiga laike.



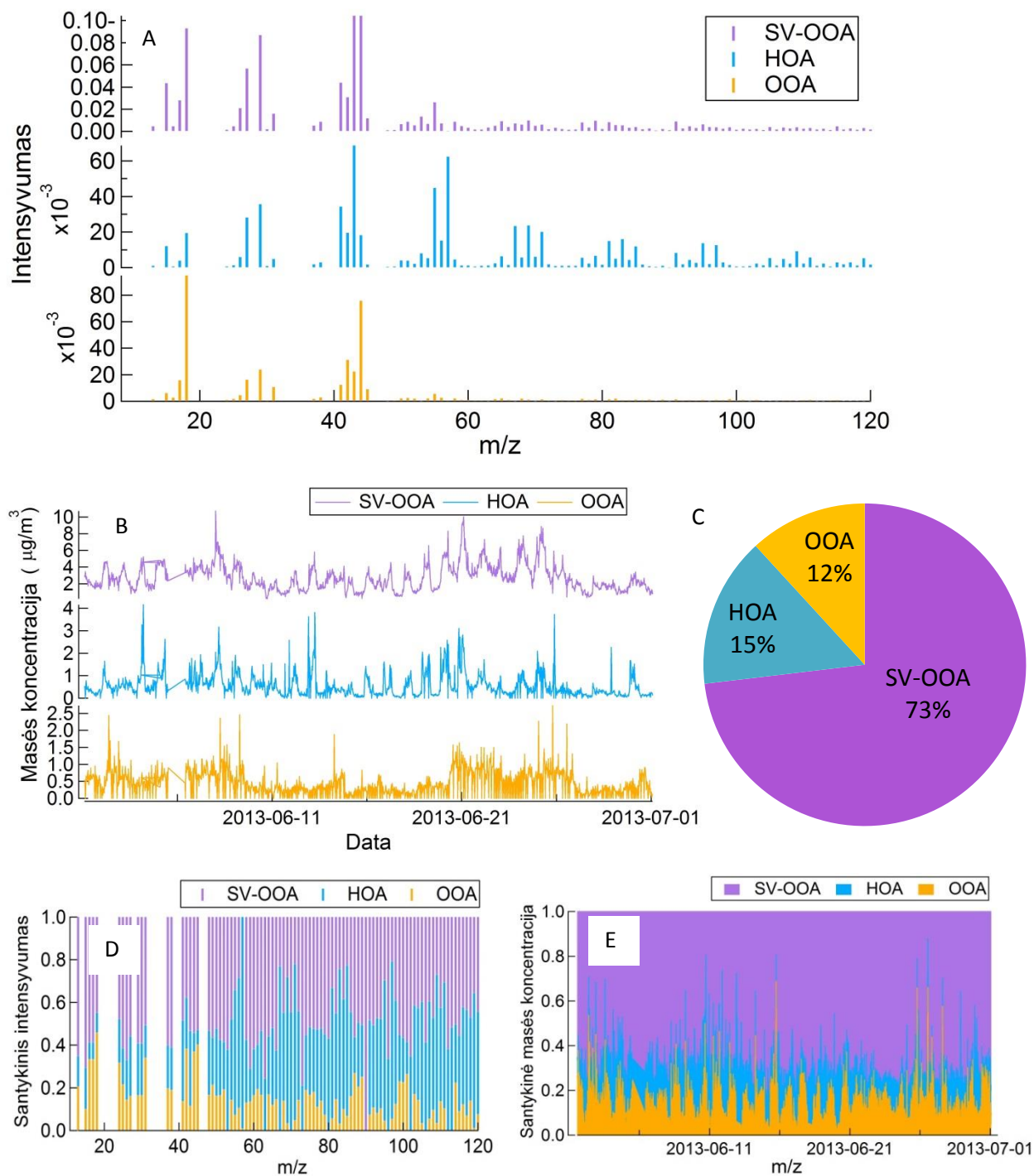
10 pav. PMF modelio rezultatai Rūgšteliškių stoties šiltojo sezono duomenims: (A) faktorių priskyrimas, (B) masės koncentracijos eiga laike, (C) faktorių procentinis pasiskirstymas, (D) faktorių m/z santykinis pasiskirstymas ir (E) faktorių santykinės masės koncentracijos eiga laike.

Vilniaus stotyje šaltuoju sezonu gautiems matavimų rezultatams pritaikius PMF modelį buvo nustatyti keturi dominuojantys faktoriai: BBOA, DKVTP, HOA ir LV-OOA (11 pav., A). Nei vienam iš šių faktorių nėra priskirtas vienas atskiras m/z , todėl vertės buvo nustatytos aproksimuojant bendrus m/z (11 pav., D). Tarp šių faktorių didžiausia masės koncentracijos dalis priskiriama DKVTP (35%), kiek mažiau – BBOA (33%) ir HOA (20%), mažiausiai priskirta LV-OOA (12%) (11 pav., C). Iš 11 pav., B pateiktų masės koncentracijos laikinių eigių matyti, jog BBOA būdingi iki paros trunkantys verčių padidėjimai iki $11,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Tuo tarpu HOA stebimi trumpalaikiai masės koncentracijų padidėjimai iki $13,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. DKVTP faktoriui priskiriamoms aerozolio dalelėms įgyta didžiausia masės koncentracijos vertė lygi $26,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, o viso laikotarpio vidutinė vertė – $2,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Toks verčių nuokrypis nuo vidutinės vertės susidaro dėl suintensyvėjusių dyzeliniu kuru varomo transporto priemonių aerozolio dalelių emisijų transporto spūsčių metu. Iš 11 pav., E matyti, jog tyrimo laikotarpiu buvo nuolat stebimi visi keturi faktoriai, o HOA įtaka bendrai masės koncentracijai padidėdavo trumpų epizodų metu.

Šiltuoju sezonu Vilniuje identifikuoti trys pagrindiniai faktoriai: SV-OOA, HOA ir OOA (12 pav., A). Visi m/z faktoriams yra bendri ir buvo atitinkamai priskirti aproksimuojant (12 pav., D). Iš šių faktorių didžiausią dalį sudaro SV-OOA (73%), o HOA ir OOA apytiksliai 5 ir 6 kartus mažiau (atitinkamai 15 ir 12%) (12 pav., C). Iš 12 pav., B matyti, jog SV-OOA ir HOA būdingi masės koncentracijos padidėjimai dienos metu. Didžiausios masės koncentracijos vertės priskiriamos SV-OOA faktoriaus aerozolio dalelėms ($10,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Tuo tarpu didžiausia HOA masės koncentracijos vertė buvo 2,5 karto mažesnė ($4,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Iš OOA masės koncentracijos eigos laike matyti, jog OOA eigai būdingi dažni sumažėjimai iki $0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, o didžiausia vertė lygi $2,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Iš 12 pav., E matyti, jog viso matavimo metu nebuvo išmatuoti epizodai, kurių metu vyrautų tik kuris nors vienas faktorius.



11 pav. PMF modelio rezultatai Vilniaus stoties šaltojo sezono duomenims: (A) faktorių priskyrimas, (B) masės koncentracijos eiga laike, (C) faktorių procentinis pasiskirstymas, (D) faktorių m/z santykinis pasiskirstymas ir (E) faktorių santykinės masės koncentracijos eiga laike.



12 pav. PMF modelio rezultatai Vilniaus stoties šiltojo sezono duomenims: (A) faktorių priskyrimas, (B) masės koncentracijos eiga laike, (C) faktorių procentinis pasiskirstymas, (D) faktorių m/z santykinis pasiskirstymas ir (E) faktorių santykinės masės koncentracijos eiga laike.

Palyginus šiltojo sezono PMF analizės rezultatus matyti, kad tiek Vilniaus, tiek Rūgšteliškio stotyse vyravo SV-OOA ir šio faktoriaus didžiausia masės koncentracija įgijo artimas vertes (atitinkamai $10,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ir $11,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$), kai vidutinės vertės atitinkamai lygios $2,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ir $3,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Tuo tarpu Preilos stotyje SV-OOA faktorius nebuvo nustatytas. Rūgšteliškio stotyje šiam faktoriui priskiriamos aerozolio dalelės susidaro dėl suaktyvėjusių procesų aplink esančiuose miškuose. Taigi, šiltuoju sezonu iš medžių emituojamų BVOC susiformuoja antrinės dalelės, kurios daro įtaką bendrai masės koncentracijai. Tuo tarpu Vilniuje vyraujančio SV-OOA faktoriaus aerozolio dalelės gali susidaryti dėl miesto aplinkoje susidarančių streso sąlygų augalams. Tai parodo vidutinė koreliacija tarp HOA ir SV-OOA masės koncentracijos ($r = 0,56$). Tokiu atveju miesto aplinkoje susidarančios SV-OOA aerozolio dalelės turi kitokią sudėtį ir savybes nei kaimo aplinkoje bei gali turėti neigiamą poveikį aplinkai. Tokios SV-OOA aerozolio dalelės gali būti priskirtos prie miesto taršos.

2.8. Metodų palyginimas

Šio tiriamojo darbo metu buvo nustatyti vyraujantys aerozolio dalelių šaltiniai trijose skirtingose aplinkose (pajūrio, kaimo ir miesto) dviem skirtingais metodais: pagal OC ir BC santykį apskaičiavus parametro α vertę bei naudojant PMF modelį. Pirmuoju metodu buvo nustatyta, kad Preiloje tiek šiltuoju, tiek šaltuoju sezonu vyrauja tolimoji pernaša. Tai patvirtina ir PMF modeliu identifiкуotas LV-OOA faktorius, apimantis tolimosios pernašos aerozolio daleles. PMF modeliu taip pat buvo išskirtos maisto gamavimo metu susidariusios aerozolio dalelės, kurios sudarė svarų indelį į bendrą masės koncentraciją. Šio darbo metu pirmą kartą parodyta šio šaltinio svarba bendrai masės koncentracijai Preiloje.

Rūgšteliškio stotyje pagal α parametro vertes buvo nustatyta, jog šaltuoju sezonu, kaip ir Preiloje, vyravo tolimoji pernaša, o šiltuoju sezonu stebimas OC masės koncentracijos padidėjimas dėl biogeninių šaltinių įtakos. Tai sutampa su PMF modeliu nustatytais vyraujančiais šaltuoju sezonu LV-OOA ir šiltuoju sezonu SV-OOA faktoriais. PMF modeliu taip pat buvo nustatyta maisto gamavimo metu susidariusių aerozolio dalelių sviri įtaka bendrai masės koncentracijai šaltuoju sezonu. Šio šaltinio svarba Rūgšteliškio stotyje taip pat pirmą kartą įvertinta šio darbo metu.

Pritaikius abu metodus Vilniaus stotyje atliktiems tyrimams gauti rezultatai labiausiai išsiskyrė iš visų trijų aplinkų. Suskaičiuotos α parametro vertės buvo mažiausios ir nulemtos įvairių antropogeninių šaltinių. PMF analizės metu abiem sezonais buvo identifiкуotas antropogeninis faktorius HOA. Šaltuoju sezonu vyravo BBOA ir DKVTP faktoriai. Tuo tarpu šiltuoju sezonu

vyravo SV-OOA faktorius, kurio aerozolio dalelių susidarymas buvo nulemtas antropogeninių dirgiklių, sukeliančių augalų stresą. Taigi, abiem metodais nustatyti vyraujantys įvairūs antropogeniniai šaltiniai ar jų paveikti biogeniniai šaltiniai šiltuoju ir šaltuoju sezonais.

Tokia metodų rezultatų sutaptis rodo, kad abu metodai yra tinkami nustatyti vyraujančius aerozolio dalelių šaltinius. Naudojant α parametą šaltinių identifikavimas yra mažiau detalus ir reikalingi dviejų prietaisų (Aetalometros ir ACSM) matavimų duomenys. Tačiau šis metodas nereikalauja ilgų skaičiavimų ir detalaus duomenų paruošimo. Taigi galima teigti, jog α parametras yra tinkamas pirminiam arba mažiau detaliam, bet greitesniam aerozolio dalelių šaltinių identifikavimui. Tuo tarpu PMF modelio taikymas leidžia gauti detalesnius rezultatus, sužinant tiek vyraujančių faktorių kiekį, tiek identifikuojant pačius faktorius. Nors šis metodas yra detalesnis ir naudoja tik ACSM matavimo duomenis, tačiau reikalauja sudėtingesnio rezultatų apdorojimo.

Pagrindiniai rezultatai ir išvados

1. Šiltuoju sezonu vidutinės juodosios anglies masės koncentracijos Preilos ($0,53 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ir Rūgšteliškio ($0,40 \mu\text{g}/\text{m}^3$) stotyse buvo atitinkamai 69% ir 77% mažesnės nei Vilniuje ($1,72 \mu\text{g}/\text{m}^3$), o šaltuoju sezonu Preilos ($0,84 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ir Rūgšteliškio ($0,77 \mu\text{g}/\text{m}^3$) stotyse buvo atitinkamai 64% ir 67% mažesnės nei Vilniuje ($2,34 \mu\text{g}/\text{m}^3$).
2. Šiltuoju sezonu vidutinės organinės anglies masės koncentracijos Preilos ($4,11 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ir Rūgšteliškio ($4,56 \mu\text{g}/\text{m}^3$) stotyse buvo atitinkamai 30% ir 23% mažesnės nei Vilniuje ($5,91 \mu\text{g}/\text{m}^3$), o šaltuoju sezonu Preilos ($3,01 \mu\text{g}/\text{m}^3$) ir Rūgšteliškio ($3,45 \mu\text{g}/\text{m}^3$) stotyse buvo atitinkamai 65% ir 60% mažesnės nei Vilniuje ($8,60 \mu\text{g}/\text{m}^3$).
3. Nustatyta, kad šaltuoju sezonu Rūgšteliškio stotyje ir šaltuoju bei šiltuoju sezonais Preilos stotyje vyrauja tolimoji oro masių pernaša, šiltuoju sezonu Rūgšteliškio stotyje vyrauja vietiniai biogeniai šaltiniai, o Vilniuje abiem sezonais – vietiniai antropogeniniai (transportas, biokuro deginimas) šaltiniai.
4. Naudojantis Teigiamų matricų faktorizavimo modeliu buvo pirmą kartą nustatyta maisto gamybos įtaka aerozolio dalelių masės koncentracijai šaltuoju ir šiltuoju sezonais Preilos stotyje (atitinkamai 48 ir 41%) bei šaltuoju sezonu Rūgšteliškio stotyje (45%).
5. Parametras α ir Teigiamų matricų faktorizavimo modelis gali būti taikomi aerozolio dalelių, kurių sudėtyje yra anglies, vyraujančių šaltinių nustatymui. Parametras α tinkamesnis pirminei rezultatų analizei, o Teigiamų matricų faktorizavimo modelis teikia detalesnę informaciją apie vyraujančius šaltinius.

Literatūra

1. J. Liu, D. L. Mauzerall, L. W. Horowitz, Evaluating inter-continental transport of fine aerosols: (2) Global health impact, *Atmospheric Environment*, **43**, 4339–4347 (2009).
2. V. Ulevičius, S. Byčenkienė, V. Remeikis, A. Garbaras, S. Kecorius, J. Andriejauskienė, D. Jasinevičienė, G. Mocnik, Characterization of pollution events in the East Baltic region affected by regional biomass fire emissions, *Atmospheric Research*, **98**, 190–200 (2010).
3. D. H. Kim, B. J. Sohn, T. Nakajima, T. Takamura, T. Takamura, B. C. Choi, S. C. Yoon, Aerosol optical properties over east Asia determined from ground-based sky radiation measurements, *Journal Geophysical Research*, **109**, 1–18 (2004).
4. U. Pöschl, *Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects*, *Angewandte Chemie International Edition*, **44**, 7520–7540 (2005).
5. A. I. Calvo, C. Alves, A. Castro, V. Pont, A. M. Vicente, R. Fraile. Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues, *Atmospheric Research*, **120–121**, 1–28 (2013).
6. S. Byčenkienė, V. Ulevičius, S. Kecorius, Characteristics of black carbon aerosol mass concentration over the East Baltic region from two-year measurements, *Environmental Monitoring*, 1-13 (2001).
7. T. Novakov, S. Menon, T. W. Kirchstetter, Aerosol organic carbon to black carbon ratios: Analysis of published data and implications for climate forcing. *Journal of Geophysical Research*, **110**, D21205, (2005).
8. A. D. A. Hansen, *The Aetalometer* (California: Magee Scientific Company Berkeley, 2005).
9. E. Weingartner, H. Saathoff, M. Schnaiter, N. Streit, B. Bitnar, U. Baltensperger, Absorption of light by spot soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers, *Aerosol Science*, **34**, 1445–1463 (2002).
10. W. P. Arnott, K. Hamasha, H. Moosmuller, P. J. Sheridan, J. A. Ogren, Towards Aerosol Light-Absorption Measurements with a 7-Wavelength Aetalometer: Evaluation with a Photoacoustic Instrument and 3-Wavelength Nephelometer, *Aerosol Science and Technology*, **39**, 17–29 (2005).
11. M. C. Coen, E. Weingartner, A. Apituley, D. Ceburnis, R. F. Schmidhauser, H. Flentje, J. S. Henzing, S. G. Jennings, M. Moerman, A. Petzold, O. Schmid, U. Baltensperger, Minimizing light absorption measurement artifacts of the Aetalometer: evaluation of five correction algorithms, *Atmospheric Measurement Techniques*, **3**, 457–474 (2010).

12. X. Zhang, K. A. Smith, D. R. Worsnop, J. Jimenez, J. T. Jayne, C. E. Kolb, A Numerical Characterization of Particle Beam Collimation by an Aerodynamic Lens-Nozzle System: Part I. An Individual Lens or Nozzle, *Aerosol Science and Technology*, **36**, 617–631 (2002).
13. P. S. K. Liu, R. Deng, K. A. Smith, L. R. Williams, J. T. Jayne, M. R. Canagaratna, K. Moore, T. B. Onasch, D. R. Worsnop, T. Deshler, Transmission Efficiency of an Aerodynamic Focusing Lens System: Comparison of Model Calculations and Laboratory Measurements for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer, *Aerosol Science and Technology*, **41**, 721–733 (2007).
14. N. L. Ng, S. C. Herndon, A. Trimborn, M. R. Canagaratna, P. L. Croteau, T. B. Onasch, D. Sueper, D. R. Worsnop, Q. Zhang, Y. L. Sun, J. T. Jayne, An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol, *Aerosol Science and Technology*, **45**, 780–794, (2011).
15. L. M. Russell, Aerosol Organic-Mass-to-Organic-Carbon Ratio Measurements. *Environmental Science and Technology*, **37**, 2982–2987 (2003).
16. O. Connan, K. Smith, C. Organo, L. Solier, D. Maro, D. Hébert, Comparison of RIMPUFF, HYSPLIT, ADMS atmospheric dispersion model outputs, using emergency response procedures, with ⁸⁵Kr measurements made in the vicinity of nuclear reprocessing plant, *Journal of Environmental Radioactivity*, **124**, 266–277 (2013).
17. H. McGowan, A. Clark, Identification of dust transport pathways from Lake Eyre, Australia using Hysplit, *Atmospheric Environment* **42**, 6915–6925 (2008).
18. M. Dall'Osto, S. Hellebust, R. M. Healy, I. P. O'Connor, I. Kourtchev, J. R. Sodeau, J. Ovadnevaite, D. Ceburnis, C. D. O'Dowd, J. C. Wenger, Apportionment of urban aerosol sources in Cork (Ireland) by synergistic measurement techniques, *Science of the Total Environment*, **493**, 197–208 (2014).
19. N. L. Ng, M. R. Canagaratna, J. L. Jimenez, Q. Zhang, I. M. Ulbrich, D. R. Worsnop, Real-Time Methods for Estimating Organic Component Mass Concentrations from Aerosol Mass Spectrometer Data, *Environmental Science and Technology*, **45**, 910–916 (2011).
20. V. A. Lanz, M. R. Alfarra, U. Baltensperger, B. Buchmann, C. Hueglin, A. S. H. Prevot, Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **7**, 1503–1522 (2007).
21. I. M. Ulbrich, M. R. Canagaratna, Q. Zhang, D. R. Worsnop, J. L. Jimenez, Interpretation of organic components from Positive Matrix Factorization of aerosol mass spectrometric data, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **9**, 2891–2918 (2009).

22. E. Lee, C. K. Chan, P. Paatero, Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, **33**, 3201-3212 (1999).
23. Y. Song, Y. Zhang, S. Xie, L. Zeng, M. Zheng, L. G. Salmon, M. Shao, S. Slanina, Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing by positive matrix factorization, *Atmospheric Environment*, **40**, 1526–1537 (2006).
24. W. Yu, R. Liu, J. Wang, F. Xu, Z. Shen, Source apportionment of PAHs in surface sediments using positive matrix factorization combined with GIS for the estuarine area of the Yangtze River, China, *Chemosphere*, **134**, 263–271 (2015).
25. Q. Zhang, J. L. Jimenez, M. R. Canagaratna, I. M. Ulbrich, N. L. Ng, D. R. Worsnop, Y. Sun, Understanding atmospheric organic aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **10**, 3045-67 (2011).
26. F. Canonaco, J. G. Slowik, U. Baltensperger, and A. S. H. Prévôt, Seasonal differences in oxygenated organic aerosol composition: implications for emissions sources and factor analysis, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **15**, 6993–7002 (2015).
27. A. Bougiatioti, I. Stavroulas, E. Kostenidou, P. Zarrmpas, C. Theodosi, G. Kouvarakis, F. Canonaco, A. S. H. Prévôt, A. Nenes, S. N. Pandis, N. Mihalopoulos, Processing of biomass-burning aerosol in the eastern Mediterranean during summertime, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **14**, 4793–4807 (2014).
28. L. Y. He, Y. Lin, X. F. Huang, S. Guo, L. Xue, Q. Su, M. Hu, S. J. Luan, Y. H. Zhang, Characterization of high-resolution aerosol mass spectra of primary organic aerosol emissions from Chinese cooking and biomass burning, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **10**, 11535–11543 (2010).
29. V. A. Lanz, M. R. Alfarra, U. Baltensperger, B. Buchmann, C. Hueglin, A. S. H. Prevot, Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **7**, 1503–1522 (2007).
30. C. Mohr, J. A. Huffman, M. J. Cubison, A. C. Aiken, K. S. Docherty, J. R. Kimmel, I. M. Ulbrich, M. Hannigan, J. L. Jimenez, Characterization of Primary Organic Aerosol Emissions from Meat Cooking, Trash Burning, and Motor Vehicles with High-Resolution Aerosol Mass Spectrometry and Comparison with Ambient and Chamber Observations, *Environmental Science and Technology*, **43**, 2443-2449 (2009).
31. Y. M. Aydin, B. Yaman, H. Koca, O. Dasdemir, M. Kara, H. Altioek, Y. Dumanoglu, A. Bayram, D. Tolunay, M. Odabasi, T. Elbir. Biogenic volatile organic compound (BVOC)

- emissions from forested areas in Turkey: Determination of specific emission rates for thirty-one tree species. *Science of the Total Environment*, **490**, 239-253 (2014).
32. R. Bergström, M. Hallquist, D. Simpson, J. Wildt, T. F. Mentel, Biotic stress: a significant contributor to organic aerosol in Europe?, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **14**, 13643–13660 (2014).
 33. C. L. Faiola, M. Wen, T. M. VanReken, Chemical characterization of biogenic secondary organic aerosol generated from plant emissions under baseline and stressed conditions: inter- and intra-species variability for six coniferous species, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **15**, 3629–3646 (2015).
 34. P. K. Misztal, C. N. Hewitt, J. Wildt, J. D. Blande, A. S. D. Eller, S. Fares, D. R. Gentner, J. B. Gilman, M. Graus, J. Greenberg, A. B. Guenther, A. Hansel, P. Harley, M. Huang, K. Jardine, T. Karl, L. Kaser, F. N. Keutsch, A. Kiendler-Scharr, E. Kleist, B. M. Lerner, T. Li, J. Mak, A. C. Nölscher, R. Schnitzhofer, V. Sinha, B. Thornton, C. Warneke, F. Wegener, C. Werner, J. Williams, D. R. Worton, N. Yassaa, A. H. Goldstein, Atmospheric benzenoid emissions from plants rival those from fossil fuels, *Scientific Reports*, **5**, 12064 (2015).
 35. C. Pio, M. Cerqueira, R. M. Harrison, T. Nunes, F. Mirante, C. Alves, C. Oliveira, A. Sanchez de la Campa, B. Artíñano, M. Matos, OC/EC ratio observations in Europe: Rethinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon, *Atmospheric Environment*, **45**, 6121–6132 (2011).
 36. M. Aurela, S. Saarikoski, H. Timonen, P. Aalto, P. Keronen, K. Saarnio, K. Teinilä, M. Kulmala, R. Hillamo, Carbonaceous aerosol at a forested and an urban background sites in Southern Finland, *Atmospheric Environment*, **45**, 1394–1401 (2011).
 37. L. M. Castro, C. A. Pio, R. M. Harrison, D. J. T. Smith, Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: Estimation of secondary organic carbon concentrations, *Atmospheric Environment*, **33**, 2771–2781 (1999).

Article

Spatial and Temporal Analysis of Organic and Black Carbon Mass Concentrations in Lithuania

Julija Pauraitė, Genrik Mordas, Steigvilė Byčenkienė and Vidmantas Ulevičius *

State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology, Savanorių Avenue 231, Vilnius, Lithuania; E-Mails: julija.pauraite@ftmc.lt (J.P.); genrik.mordas@ftmc.lt (G.M.); steigvile.bycenkiene@ftmc.lt (S.B.)

* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: ulevicv@ktl.mii.lt; Tel.: +370-266-16-44; Fax: +370-5-260-23-17.

Academic Editor: Robert W. Talbot

Received: 3 July 2015 / Accepted: 5 August 2015 / Published: 19 August 2015

Abstract: Both organic carbon (OC) and black carbon (BC) mass concentrations were measured in Lithuania at coastal/marine (Preila), rural (Rūgštelėškis), and urban background (Vilnius) environments have been analyzed to infer the spatial and temporal distributions of the OC/BC ratios from May 2013 to October 2014. OC/BC ratios reflected the location of the different sites, as well as possible different sources influencing air quality. The results from an industrialized and populated urban background area indicated that biomass combustion for heating contributed to BC and OC mass concentration. Typically, BC mean concentrations (\pm st.deviation) were higher in urban areas ($1.72(\pm 1.22 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$) than in rural ($0.40(\pm 0.35 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$) and coastal/marine ($0.53(\pm 0.43 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$) during warm and cold ($2.34(\pm 2.15)$; $0.77(\pm 0.52)$ and $0.84(\pm 0.50) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively) periods, while OC concentrations were higher in urban backgrounds ($5.91(\pm 1.99 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$) and rural areas ($4.56(\pm 3.98 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$) during warm periods. The air mass backward trajectory analysis indicated influence of local sources in urban environment and strong influence of long-range transport in rural environment. A clear seasonal dependence of OC/BC ratios was observed at rural and urban environments. The highest OC/BC ratios were calculated in coastal/marine (6.3) and rural (9.5) environments in summer.

Keywords: aerosol; black carbon; organic carbon; rural; urban

and OC were studied at a Preila (March–April 2014), Rūgštelėškis (November 2013, May 2014) and Vilnius (December 2013, October 2014). The main difference between the sites is the amount of seasonal fluctuation in BC and OC levels observed each year. Environmental pollution research site Preila (55°55'N, 21°00'E, 5 m above the sea level (a.s.l.)) is located in the coastal/marine environment on the Curonian Spit, between Curonian Lagoon and the Baltic Sea. A road along the spit connects summer resorts and fishing villages. At Curonian Spit's north end, lagoon is connected to the Baltic Sea by the Lithuanian port of Klaipėda—the nearest industrial city at a distance of about 40 km to the north from Preila. The other major city Kaliningrad (Russia) is about 90 km to the south. Preila site is characterized as a regionally representative background area characterized by tender winter, middling summer and rapidly changing meteorological conditions. Rūgštelėškis integrated monitoring site (55°46'N, 26°00'E, 160 m above Sea level, rural forested environment) is located at a distance of about 313 km east from Preila—in Aukštaitija. This site is located in the north-eastern part of Lithuania, in remote forested (forests cover 70% of park's area, mostly 60 years old in average pine (*Pinus sylvestris*) stands and sparsely populated area with vegetation varied from steppe to tundra species. The measurements were taken at 1.5 m above the ground level. The climate can be described as middling cold with higher humidity and considerable rainfall. The nearest major city Utena is about 27 km to the south from Rūgštelėškis.



Figure 1. Map of Lithuania and the sampling locations.

Vilnius sampling site (54°64'N, 25°18'E, 112 m above Sea level) is located at the center for physical science and technology campus. The continuous BC and OC measurements were taken about 20 m above the ground level, 12 km southwest of city center area. Vilnius is the largest city and the capital of Lithuania, with a population of 0.5 million. The main local anthropogenic particle source is traffic and heating-generated pollution during cold season (October–April). The location can be described as an urban background. Pollution emitted from the city can be easily transported to the site with the prevailing northeast wind. Vilnius is at a distance of about 280 km south-east from Preila and 105 km south from Rūgštelėškis.

2.2. Instrumentation

The Magee Scientific Company aethalometer (Model AE31 Spectrum manufactured by Aerosol d.o.o., Slovenia) was deployed at the Preila, Rūgštelėškis and Vilnius sites for the real-time measurements of

1. Introduction

Atmospheric carbonaceous aerosols constitute a significant part of the atmospheric aerosols, while a large part of them consists of organic material (~50%) [1]. The carbonaceous atmospheric particulate matter consists of black carbon (otherwise called elemental carbon (EC) and a variety of organic compounds. Black carbon (BC) is a primary incomplete combustion-generated carbonaceous aerosol with a graphitic-like structure, while organic carbon (OC) may have both primary and secondary origins [2]. Primary OC may result from fossil fuel emissions, biomass burning or represent biological particles or plant debris [3] while the secondary OC can be formed in the atmosphere by gas-to-particle conversion [4]. There are several indirect approaches used to estimate the amount of primary and secondary OC. Among these, OC/EC ratios exceeding values of 2.0 have been used to identify the presence of secondary organic aerosols [5]. Secondary organic aerosols are also associated with high levels of water-soluble organic carbon, induced by photochemical reactions, especially during warm seasons [6]. It is known that OC exhibits a wider size distribution, whereas EC is found generally in the submicrometer range [3]. As BC and EC in airborne particulate matter originates from the incomplete combustion of carbonaceous fuel [7–8], these two carbonaceous species are often well correlated [9]. A number of studies have been published regarding BC measurements with a view to assess the spatial and temporal variation [10–16] via multiple ground-based instrumentation and techniques. Many research studies have been performed and reported for influence of traffic [17] and domestic biomass burning [18] which play significant roles in the atmosphere of urban areas. The lifetime of BC is about seven days in the troposphere [19] and hence can be transported to long-distances [20]. Thus, it is important that investigations on BC concentrations would be carried out in different environments in order to understand their impacts. Increasing attention was being concentrated in the estimation of primary and secondary OC concentrations [2,3,21–23]. Pio *et al.* [3] suggested that the ratio of OC and EC could be used as a tool to derive OC from primary and secondary sources. Although many uncertainties remain with BC analysis techniques, EC has mostly been used as surrogate for BC [24]. Inter comparison measurements of BC and EC have been conducted in different countries and environments [25] and substantial differences must be expected. However, the sources of OC still cannot be estimated accurately. In Lithuania, few studies have been carried out on BC measurements with a view to assess their pollution events and annual variation of BC mass concentration [26,27]. There have not been previous long-term OC measurements.

The aim of this study is to characterize the variations of BC and OC aerosols in distinct environments of Lithuania. We have performed seasonal variations of BC and OC to show spatial and temporal alteration and determine important sources at each environment. The long-range transport of BC between two sites and analysis of OC/BC ratios also has been presented. This study can improve the understanding of the carbonaceous aerosol sources in Baltic region.

2. Methods

2.1. Measurement Sites Description

The continuous measurements of the mass concentrations of BC and OC were performed at three different sites in different seasons (Figure 1). The study sites were selected in different geographical positions in order to have a wide range of the levels of BC and OC in Lithuania. Ambient levels of BC

BC mass concentration. The sampling aerosol flow of aethalometer of 4 l/min passed through impactor of PM_{2.5} and vertical 2.5 m long stainless steel tube (10 mm inner diameter). Measured light attenuation was converted to BC mass. The optical transmission of carbonaceous aerosol particles was measured sequentially at seven wavelengths λ (0.37, 0.45, 0.52, 0.59, 0.66, 0.88 and 0.95 μm). At 0.88 μm wavelength, BC is the principal absorber of light and other aerosol components have a minor influence for absorption. Because of this characteristic 0.88 μm wavelength was considered as representing channel of BC measurements in the atmosphere. BC aerosol mass concentration was measured with 5 min resolution. An empirical algorithm for loading effects compensation was used [28,29].

The chemical composition of non-refractory submicron particulate matter was measured using the Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) (Aerodyne Research, Inc., Billerica, MA, USA). Before reaching the instrument, the sampling aerosol flow of 1.6 lpm passed through a PM10 impactor-inlet (self-design), a 2.5 m vertical stainless steel sampling tube (6 mm inner diameter) and a Nafion dryer (MD-110-48S-4, Perma Pure LLC, Toms River, NJ, USA). The impactor removed coarse particles, while a flowrate of 1.6 l/min minimized the particle transport losses in the particle size range from 30 nm to 1 μm and the dryer set the relative humidity lower than 50%. Particle losses in the line were estimated to be lower than 2%. Reaching ACSM, the submicron aerosol particles were focused into a resistively heated surface at 600 °C, where the non-refractory PM₁ components were flash vaporized. The resulting gases were subsequently detected and chemically characterized with 70 eV electron impact quadrupole mass spectrometry. The instrument was operated with a time resolution of 30 min for typical aerosol loadings (several $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) with a scan rate of mass spectrometer at 220 $\text{ms}\cdot\text{amu}^{-1}$ from m/z 10 to 140 (approximately 31.9 s per scan and 1.126 s pause, 56 scans and data interval 29 min 48 s). The mass concentrations and mass spectra were processed using ACSM standard data analysis software (v 1.5.3.0) and DAQ 1.4.4.4. Under ambient conditions, the mass concentration of organic matter (OM), sulphates (SO_4^{2-}), nitrates (NO_3^-), ammonium (NH_4^+) and chlorides (Cl^-) were measured with a detection limit $<0.2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. The instrument was periodically maintained and calibrated using ammonium sulphate and ammonium nitrate. Experimentally determined calibration parameters were response factor RFNO₃ and relative ionization efficiencies RIENH₄, RIESO₄. The relative ionization efficiencies RIEOrg = 1.4, RIEChl = 1.3 were set as the default. A collection efficiency (CE) was calculated from the measurement data using collection efficiency calculation algorithm suggested by Middlebrook *et al.* [28]. The instrument was calibrated using ammonium sulphate and ammonium nitrate. A collection efficiency (CE) was calculated using collection efficiency calculation algorithm suggested by Middlebrook *et al.* [28]. The average values of CE in Preila, Rūgštelīškis and Vilnius during cold period were 0.87, 0.74 and 0.70, respectively. While during warm period the average values of CE were 0.84, 0.88 and 0.50, respectively. The OC concentration was calculated from ratio of organic-mass-to-organic-carbon convert was done by Russel taken mean value of 1.4 which is typically taken to be 1.4 [30]. Thus, both BC and EC are generated from anthropogenic sources and was used to describe aspects of ambient particulate matter. In order to systematize ratio of carbonaceous aerosol concentrations, the comparison with other sites were made. The estimations of OC/BC and OC/EC ratios were made to compare values of parameter α . In this study, parameter α was determined by coefficient of linear fitting curve. To simplify the analysis, parameter α can be also evaluated by,

$$\alpha = \frac{180^\circ}{\pi} \cdot \tan^{-1} \frac{OC}{BC} \quad (1)$$

where OC/BC represents averaged ratio of carbonaceous aerosols concentrations for investigation period.

The sampling time in all stations was considered in a way to represent both warm and cold periods.

2.3. Air Mass Backward Trajectories

The air mass backward trajectory analysis provides knowledge about long-range transport patterns [30]. The aerosol characteristics with respect to air masses advection to estimate the transfer of aerosol particles between stations were analyzed. The trajectories were calculated for the days when air masses clearly pass through whole country territory from Baltic Sea towards continent. However, it is not possible to quantitatively separate the increment of transported aerosol concentration from that locally emitted. Therefore, studies in marine, rural and urban background area will be required to quantify the extent of transported material during the study periods. Additionally, 72-hour backward trajectories were computed using the HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory (HYSPLIT) model [31] with the Global Data Assimilation System (GDAS) meteorological databases at the NOAA Air Resources Laboratory's web server (http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php) for each measurement site with starting height of 500 m above sea level.

3. Results and Discussion

3.1. Seasonal and Diurnal Variations

Statistics of BC and OC concentrations measured from May 2013 to October 2014 in the coastal/marine, rural and urban background environments are summarized in Table 1. BC and OC concentrations show large variations with means (\pm standard deviation) of 0.98 (\pm 0.81) and 4.86 (\pm 4.31) $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively, for the entire observation period. For analysis the annual data of BC and OC mass concentrations were divided into cold and warm periods. The hourly mean data show that atmospheric BC loading was higher during cold periods in all three environments. The highest hourly BC aerosol mass concentration in Vilnius reached 17.23 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ during cold period, while the mean BC concentration was found to be 2.34 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, which is about a factor of three higher than mean values in Preila and Rūgšteliškis sites (0.84 and 0.77 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively) (Table 1). The lowest hourly BC aerosol mass concentration of 0.02 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ was observed in Preila during both warm and cold periods. Meanwhile, the mean BC aerosol mass concentration in Rūgšteliškis was lower by a factor of two during warm period (0.40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) compared to cold period (0.77 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). The highest mean BC mass aerosol concentration during warm period was observed in Vilnius (1.72 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), which is about a factor of 4.3 and 3.2 higher than those measured in Rūgšteliškis (0.40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and Preila (0.53 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), respectively. As can be seen, the differences in ambient BC levels may be caused by different sampling location and season as well as different emission sources. It was concluded that annual mean BC aerosol mass concentrations in Vilnius were significantly higher than those measured at coastal/marine and rural environments as domestic biofuel use, transportation and industry sectors are important emission sources in Vilnius [26].

Table 1. The concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) of black carbon (BC) and organic carbon (OC) during warm and cold periods at the rural (Rūgšteliškis), coastal/marine (Preila) and background urban (Vilnius) environments.

Location	Rugšteliškis				Preila				Vilnius			
	BC		OC		BC		OC		BC		OC	
Period	warm	cold	warm	cold	warm	cold	warm	cold	warm	cold	warm	cold
mean	0.40	0.77	4.56	3.45	0.53	0.84	4.11	3.01	1.72	2.34	5.91	8.60
st. deviation	0.35	0.52	3.98	2.28	0.43	1.22	3.86	2.56	1.22	2.15	1.99	7.04
min	0.07	0.03	0.18	0.06	0.02	0.02	0.02	0.01	0.21	0.06	0.78	0.15
max	3.79	3.05	26.79	17.28	2.23	13.60	21.71	52.72	6.84	17.23	17.78	75.44

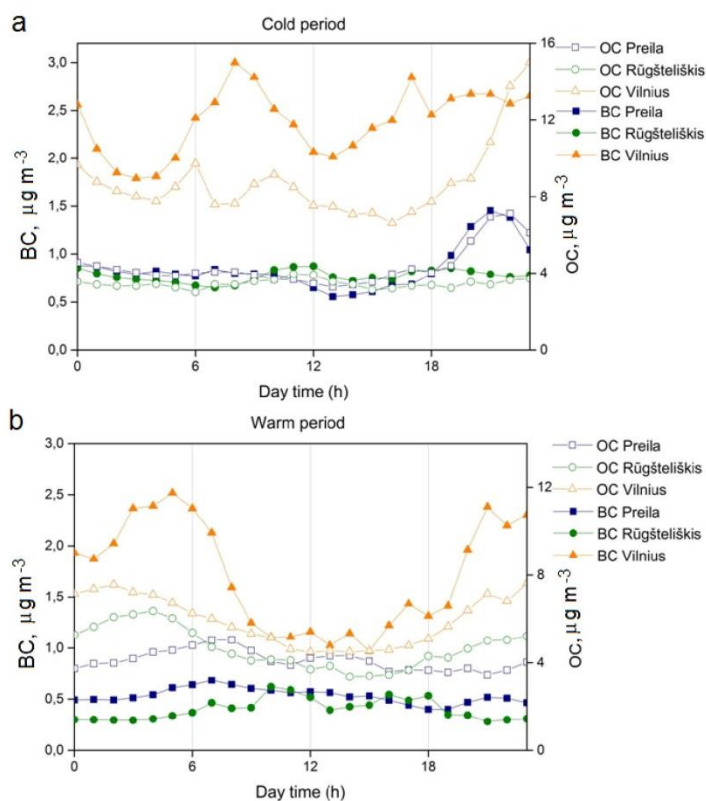


Figure 2. Mean diurnal variation of OC and BC mass concentrations during (a) cold and (b) warm periods in the rural (Rūgšteliškis), coastal/marine (Preila) and urban background (Vilnius) environments.

The mean OC concentrations have distinct seasonal variations with the highest values observed ($8.60 \pm 7.04 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) in urban background and lowest mean concentration ($3.01 \pm 2.56 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) in coastal/marine environment in cold period. The minimum OC concentrations moderately varied between $0.01 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $0.78 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, while the maximum values during cold period ($75.44 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) were more

than four times higher of those in warm period ($17.78 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) in urban background environment [32]. In rural area contrary situation was observed. The mean OC values measured during the warm period in Preila ($4.11 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and Rūgšteliškis ($4.56 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) was higher compared to the cold period (3.01 and $3.45 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively).

The mean diurnal BC and OC mass concentrations are shown in Figure 2. On a daily basis, there was a gradual increase in BC mass concentrations starting from 05:00 a.m., and the morning peak typically occurred at 08:00 a.m. during cold season (Figure 2a), while the BC mass concentrations were found to be the smallest during day (10:00 a.m.–19:00 p.m.) in the warm season (Figure 2b) in the urban environment due to stronger turbulent mixing and increased mixing layer height resulting in a dilution of BC mass concentrations [18]. Meanwhile, the OC concentration in Vilnius raised at nighttime that could be explained by domestic heating. The surface inversion after sunset resulted in the accumulation of BC and OC emissions, causing higher BC level in the late evening.

The evening sharp peak of BC and OC values observed between 20:00 p.m. and 20:00 a.m. in coastal/marine site resulting from biomass burning for heating during cold season (Figure 2a). BC and OC concentrations in Preila and Rūgšteliškis sites had no significant daytime peaks during both cold and warm periods. The BC concentrations during the warm period in rural and marine environments stayed unchanged (Figure 2b).

3.2. Case Studies: Impact of Long-Range Transport

In order to investigate the contribution of long-range transport and local sources to the BC concentrations, the additional air mass backward trajectory analysis was performed. Air mass backward trajectories were used to estimate spatial variation and transfer of BC and OC concentrations between investigation sites. Days in which same air masses advected between two sampling sites were chosen as event days. In our study, two of the most representative types of the BC and OC concentrations transfer events between investigation sites in terms of their behavior were investigated. During both of the events, advection of clean air masses, which were transported through the Baltic Sea to the Preila site, were observed. The time shift of air mass passing between two sites was calculated from data of the air mass backward trajectory.

During the first event, the air masses were advected in six hours from Preila towards Vilnius from 20 to 24 of March 2014 (Figure 3a). In 93% of the event duration, the concentration in Vilnius was higher than in Preila with correlation coefficient of 0.4. The increases of BC concentration in Vilnius were observed during daytime. Meanwhile, concentrations of BC during the nighttime were comparable with concentrations in Preila. The distinction of BC concentrations in Vilnius and Preila has ranged between -0.3 and $4.6 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Figure 3), which could be explained by the significant influence of local sources in the urban environment.

The air mass advected from Preila toward Rūgšteliškis on 13–17 November 2013. The passing time between sites was the same as at the first event, thus the data of BC in Rūgšteliškis was also shifted backward for six hours (Figure 3b). The value of correlation coefficient was 0.7. In 58% of event duration the concentration of BC in Rūgšteliškis was higher than in Preila. The distinction of BC concentrations ranged from -0.7 and $1.3 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ with mean BC concentrations distinction of $0.1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. This leads to

the conclusion that between these two sites there is no significant BC emission sources. That means that the main contributing source for BC concentration in rural environments is long-range transport.

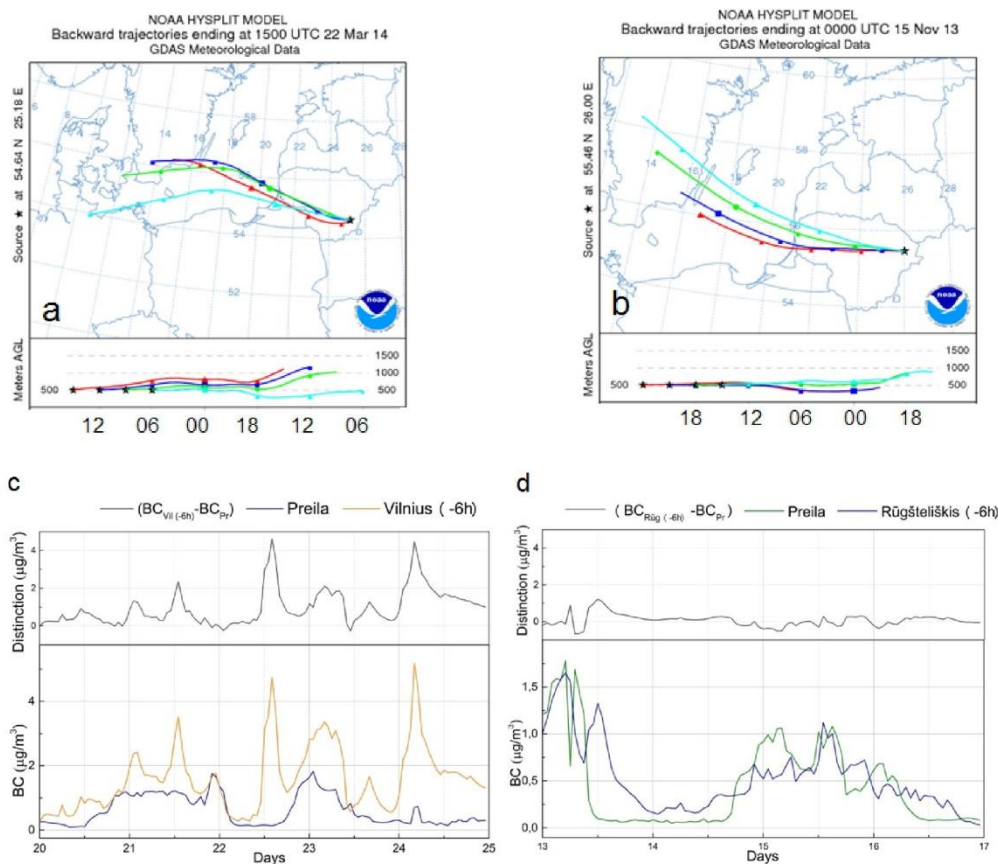


Figure 3. Air mass backward trajectories on (a) 22 March 2014 and (b) 15 November 2013. Time series of black carbon mass concentration in Vilnius and Preila during (c) 20–24 March 2014 and in Rūgštelėškis and Preila during (d) 13–17 November 2013.

3.3. Correlation between OC and BC

The relation of BC to OC showed a moderate positive correlation during cold ($r = 0.65$) and warm ($r = 0.43$) periods in Vilnius, suggesting that there were several sources with different OC/BC ratios that varied in time. Meanwhile, moderate correlation in rural environment indicates other sources, *i.e.*, biogenic OC. Clearly higher correlation coefficients were detected at the marine environment during cold ($r = 0.93$) and warm ($r = 0.85$) periods. Moderate statistical linear relationship in rural environment were found to be $r = 0.63$ and $r = 0.43$ during cold and warm periods, respectively. This tendency is likely due to the significant influence of air mass long-range transport and domestic biomass burning to both OC and BC mass concentrations. The scatter plots of OC and BC distribution for three sites are given in Figure 4.

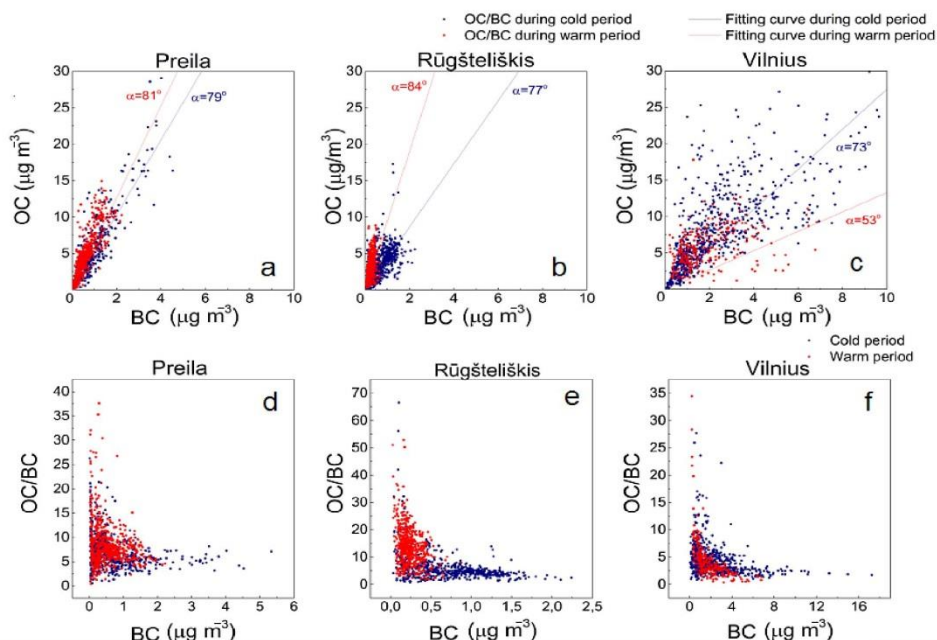


Figure 4. Scatter plots of OC versus BC and OC/BC versus BC in (a,d) coastal/marine (Preila), (b,e) rural (Rūgštelėškis) and (c,f) urban background (Vilnius) environments during cold (blue) and warm (red) periods.

The angle α of OC vs. BC fitting curve in Preila were found to be $\alpha = 81^\circ$ and $\alpha = 79^\circ$ during cold and warm periods, respectively. This insensitivity to seasonal variations indicates strong influence of air mass long-range transport and no noticeable local source. Similar angle ($\alpha = 77^\circ$) was observed in Rūgštelėškis during the cold period. This alteration of OC/BC ratio in Rūgštelėškis could be determined by strong influence of the secondary organic carbon provides a significant contribution to the total OC during the warm period. In contrast to Rūgštelėškis, the ratio of OC/BC in Vilnius had the opposite seasonal trend, when the estimated α was significantly higher during cold period ($\alpha = 73^\circ$ and $\alpha = 53^\circ$, respectively). Urban environment has significant local sources of both organic and black carbon during the cold period; consequently, the value of α in Vilnius is lower than values of α observed in Preila and Rūgštelėškis during cold period. A scatter plot of OC/BC versus BC (Figure 4d–f) categorized according to season (Figure 4d–f) shows good separation of data for the highest and lowest BC values. A scatter plot shows that high ratios are clustered at BC concentrations $< 1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Coastal/marine data analysis show similar features with other European studies: extremely high ratios (up to ~ 30) for BC $< 1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ at “background” locations in Italy, Hungary, and Sweden [33]. Seasonally, the lower OC/BC ratio in cold period was owing to biomass burning for heating (Figure 4d–f).

The high values of OC/BC ratio in forested area (Rūgštelėškis) suggest that OC emissions may be derived from biogenic sources, for which the OC/BC ratios are known to be high. The higher OC mass concentration and weak correlation of OC with BC ($r = 0.43$) suggest that gas to particle conversion produces substantial amounts of secondary OC in the warmer months. The values of α has been compared with values of parameter α from different sites (Table 2).

Table 2. Values of parameter α at the various sampling sites in Europe.

Station type	Site	OC/BC (or OC/EC)		Calculated α in this study		Reference
		Warm period	Cold period	Wam period	Cold period	
Urban	Vilnius	1.3	3.3	53°	73°	(This study)
	Birmingham	2.1		65°		[3]
	Helsinki	1.7 *	2.2 *	59°	66°	[32]
	Lisbon		3.1		72°	[3]
	Oporto	2.0		63°		[3]
Rural	Rügštelīškis	9.5	4.3	84°	77°	(This study)
	Hyytiälä	9.1 *	5.2 *	84°	79°	[32]
	Lamas de Olo	11.8		85°		[3]
Coastal/marine	Preila	6.3	5.1	81°	79°	(This study)
	Areão	7.3	4.0	82°	76°	[34]
	Mace Head	10.8		85°		[34]

Note: * Recalculated from EC.

As expected, the ratio of OC/BC was highest in rural and coastal/marine sites. The carbonaceous aerosol shows a relative enrichment in OC during warm period in these sites ($\alpha = 84^{\circ}$ – 85°). Meanwhile, ratio of carbonaceous aerosol concentrations in urban sites was lower. The most similar to value of parameter α in Vilnius during warm period was measured in Helsinki (53° and 59° , respectively). In addition, these sites are similar in regards of seasonal behavior [35]. OC/BC ratio in Europe has a mean of 2.69 ± 0.91 for urban locations, increasing to values as high as 25 for background locations in Hungary, Italy, and Sweden, where BC concentrations are lower.

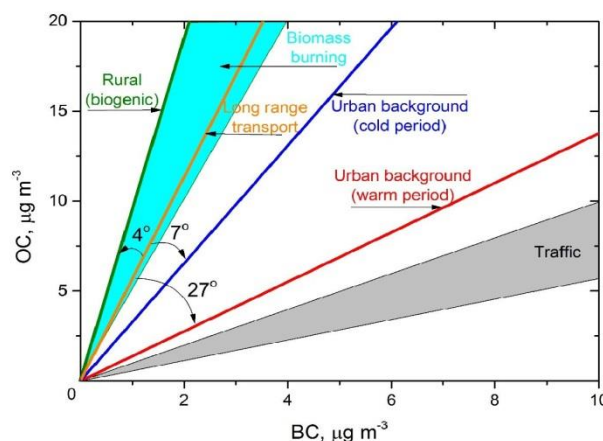


Figure 5. Alteration of parameter α value for different sources.

In order to generalize spatial and temporal variability of α , the additional calculations were performed. The analysis of BC and OC concentrations in Preila during both periods and in Rügštelīškis during the cold period showed no significant influence of local sources. This leads to the assumption that averaged value of parameter $\alpha = 80^{\circ}$ shows the influence of air mass long-range transport (Figure 5). Thus, this

value of α was chosen as the baseline. It should be noted that $\alpha = 90^\circ$ resembles BC concentration equal to zero and it indicates that carbonaceous aerosol originate from exclusively biogenic sources. Additionally, $\alpha = 0^\circ$ indicate exclusively anthropogenic sources of carbonaceous aerosol.

The rural environment was clearly distinguished because it is mainly influenced by the biogenic emissions and long-range transport without local anthropogenic sources. On the other hand, the value of parameter α is not equal to 90° . This leads to the conclusion that the alteration of parameter α value in rural environments during the warm period was determined by biogenic sources, which increased the value of parameter α by 4° in addition to long-range transport value.

Local traffic is one of the most important parameters influencing the BC concentration in urban environments [16]. The decrease of the OC/BC ratio in urban environments during the warm period is a consequence of the vehicle traffic activity and other anthropogenic sources. For this reason, the highest α value alterations from the baseline were observed in Vilnius during the warm period. Low values of OC/BC ratio are systematically associated with highest BC concentration [35]. During the cold period, BC and OC concentrations were affected by several local sources (vehicle traffic, domestic heating, industrial activities and other). The aerosols generated by domestic biomass burning consist mainly of OC, and smaller amounts of BC [36]. Thus, domestic heating increased both OC and BC concentrations, even though the strong influence of domestic heating in Vilnius during the cold period leads to higher OC/BC ratios than in the warm period.

4. Conclusions

The OC and BC concentrations were determined for urban, rural and coastal/marine environments during the warm and cold periods. The highest hourly BC aerosol mass concentration in urban background environments reached $17.23 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ during the cold period, while the mean BC concentration was found to be $2.34 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, which is about a factor of three higher than mean values in coastal/marine and rural sites (0.84 and $0.77 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively). It was estimated that the mean OC concentrations have distinct seasonal variations with the highest values observed ($8.60 \pm 7.04 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) in urban backgrounds and lowest mean concentration ($3.01 \pm 2.56 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) in coastal/marine environment in the cold period. The minimum OC concentrations varied between $0.01 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ and $0.78 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, while the maximum values during the cold period ($75.44 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) were more than four times higher of those in the warm period ($17.78 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) in urban background environments. In contrast, the mean OC values measured during the warm period in coastal/marine ($4.11 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) and rural ($4.56 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) environments was higher compared to the cold period (3.01 and $3.45 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively). Strong influence of local sources of BC in urban environments and long-range transport in rural environments was observed. The carbonaceous aerosol shows a relative enrichment in OC during the warm period in coastal/marine and rural sites ($\alpha = 84^\circ\text{--}85^\circ$). The high values of OC/BC ratio in forested (rural) areas suggest that OC emissions could be derived from biogenic sources. The decrease of the OC/BC ratio in urban environment during the warm period was caused by the vehicle traffic activity and other anthropogenic sources.

Acknowledgments

This work was supported by the Lithuanian-Swiss Cooperation Programme “Research and Development” project AEROLIT (No. CH-3-ŠMM-01/08).

References

1. Jimenez, J.L.; Canagaratna, M.R.; Donahue, N.M.; Prevot, A.S.H.; Zhang, Q.; Kroll, J.H.; DeCarlo, P.F.; Allan, J.D.; Coe, H.; Ng, N.L.; *et al.* Evolution of organic aerosols in the atmosphere. *Science* **2009**, *326*, 1525–1529.
2. Satsangi, A.; Pachauri, T.; Singla, V.; Lakhani, A.; Kumari, K.M. Organic and elemental carbon aerosols at a suburban site. *Atmos. Res.* **2012**, *113*, 13–21.
3. Pio, C.; Cerqueira, M.; Harrison, R.M.; Nunes, T.; Mirante, F.; Alves, C.; Oliveira, C.; Sanchez de la Campa, A.; Artíñano, B.; Matos, M. OC/EC ratio observations in Europe: Re-thinking the approach for apportionment between primary and secondary organic carbon. *Atmos. Environ.* **2011**, *45*, 6121–6132.
4. Calvo, A.I.; Alves, C.; Castro, A.; Pont, V.; Vicente, A.M.; Fraile, R. Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmos. Res.* **2013**, *120*, 1–28.
5. Viana, M.; Maenhaut, W.; ten Brink, H.M.; Chi, X.; Wijers, E.; Querol, X.; Alastuey, A.; Mikuška, P.; Večeřa, Z. Comparative analysis of organic and elemental carbon concentrations in carbonaceous aerosols in three European cities. *Atmos. Environ.* **2007**, *41*, 5972–5983.
6. Kumagai, K.; Iijima, A.; Tago, H.; Tomioka, A.; Kozawa, K.; Sakamoto, K. Seasonal characteristics of water-soluble organic carbon in atmospheric particles in the inland Kanto plain, Japan. *Atmos. Environ.* **2009**, *43*, 3345–3351.
7. Salako, G.O.; Hopke, P.K.; Cohen, D.D.; Begum, B.A.; Biswas, S.K.; Pandit, G.G.; Chung, Y.-S.; Rahman, S.A.; Hamzah, M.S.; Davy, P.K.; *et al.* Exploring the variation between EC and BC in a variety of locations. *Aerosol Air Qual. Res.* **2012**, *12*, 1–7.
8. Seinfeld, J.H.; Pandis, S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics: from Air Pollution to Climate Change*. John Wiley & Sons: New York, USA; pp. 1326.
9. Cyrys, J.; Heinrich, J.; Hoek, G.; Meliefste, K.; Lewne, M.; Gehring, U.; Bellander, T.; Fischer, P.; Van Vliet, P.; Brauer, M.; *et al.* Comparison between Different Traffic-related Particle Indicators: Elemental Carbon (EC), PM_{2.5} Mass, and Absorbance. *J. Exposure Anal. Environ. Epidemiol.* **2003**, *13*, 134–143.
10. Ozdemir, H.; Pozzoli, L.; Kindap, T.; Demir, G.; Mertoglu, B.; Mihalopoulos, N.; Theodosi, C.; Kanakidou, M.; Im, U.; Unal, A. Spatial and temporal analysis of black carbon aerosols in Istanbul megacity. *Sci. Total Environ.* **2014**, *473*, 451–458.

11. Schleicher, N.; Norra, S.; Fricker, M.; Kaminski, U.; Chen, Y.; Chai, F.; Wang, S.; Yu, Y.; Cen, K. Spatio-temporal variations of black carbon concentrations in the Megacity Beijing. *Environ. Pollut.* **2013**, *182*, 392–401.
12. Dumka, U.C.; Manchanda, R.K.; Sinha, P.R.; Sreenivasan, S.; Moorthy, K.K.; Babu, S.S. Temporal variability and radiative impact of black carbon aerosol over tropical urban station Hyderabad. *J. Atmos. Sol. Terr. Phys.* **2013**, *105*, 81–90.
13. Hyvärinen, A.P.; Kolmonen, P.; Kerminen, V.M.; Virkkula, A.; Leskinen, A.; Komppula, M.; Hatakka, J.; Burkhardt, J.; Stohl, A.; Aalto, P.; *et al.* Aerosol black carbon at five background measurement sites over Finland, a gateway to the Arctic. *Atmos. Environ.* **2011**, *45*, 4042–4050.
14. Saha, A.; Despiou, S. Seasonal and diurnal variations of black carbon aerosols over a Mediterranean coastal zone. *Atmos. Res.* **2009**, *92*, 27–41.
15. Clarke, A.D.; Shinozuka, Y.; Kapustin, V.N.; Howell, S.; Huebert, B.; Doherty, S.; Weber, R. *et al.* Size distributions and mixtures of dust and black carbon aerosol in Asian outflow: Physiochemistry and optical properties. *J. Geophys. Res.* **2004**, *109*, D15S09.
16. Kondo, Y.; Matsui, H.; Moteki, N.; Sahu, L.; Takegawa, N.; Kajino, M.; Brune, W.H. Emissions of black carbon, organic, and inorganic aerosols from biomass burning in North America and Asia in 2008. *J. Geophys. Res.* **2011**, *116*, D08204.
17. Ning, Z.; Chan, K.L.; Wong, K.C.; Westerdahl, D.; Močnik, G.; Zhou, J.H.; Cheung, C.S. Black carbon mass size distributions of diesel exhaust and urban aerosols measured using differential mobility analyzer in tandem with Aethalometer. *Atmos. Environ.* **2013**, *80*, 31–40.
18. Byčenkienė, S.; Ulevicius, V.; Kecorius, S. Characteristics of black carbon aerosol mass concentration over the East Baltic region from two-year measurements. *J. Environ. Monit.* **2011**, *13*, 1027–1038.
19. Cape, J.N.; Coyle, M.; Dumitrean, P. The atmospheric lifetime of black carbon. *Atmos. Environ.* **2012**, *59*, 256–263.
20. Aruna, K.; Lakshmi Kumar, T.V.; Narayana Rao, D.; Krishna Murthy, B.V.; Suresh Babu, S.; Krishna Moorthy, K. Black carbon aerosols in a tropical semi-urban coastal environment: Effects of boundary layer dynamics and long range transport. *J. Atmos. Sol. Terr. Phys.* **2013**, *104*, 116–125.
21. Grivas, G.; Cheristanidis, S.; Chaloulakou, A. Elemental and organic carbon in the urban environment of Athens. Seasonal and diurnal variations and estimates of secondary organic carbon. *Sci. Total Environ.* **2012**, *414*, 535–545.
22. Wang, F.; Guo, Z.; Lin, T.; Hu, L.; Chen, Y.; Zhu, Y. Characterization of carbonaceous aerosols over the East China Sea: The impact of the East Asian continental outflow. *Atmos. Environ.* **2015**, *110*, 163–173.
23. Guzman-Morales, J.; Frossard, A.A.; Corrigan, A.L.; Russell, L.M.; Liu, S.; Takahama, S.; Taylor, J.W.; Allan, J.; Coe, H.; Zhao, Y.; *et al.* Estimated contributions of primary and secondary organic aerosol from fossil fuel combustion during the Cal-Nex and Cal-Mex campaigns. *Atmos. Environ.* **2014**, *88*, 330–340.
24. Huang, X.F.; Gao, R.S.; Schwarz, J.P.; He, L.Y.; Fahey, D.W.; Watts, L.A.; McComiskey, A.; Cooper, O.R.; Sun, T.L.; Zeng, L.W.; *et al.* Black Carbon measurements in the Pearl River Delta Region of China. *J. Geophys. Res. Atmos.* **2011**, *116*, D12208.
25. Rattigan, O.V.; Civerolo, K.; Doraiswamy, P.; Felton, H.D.; Hopke, P.K. Long term black carbon measurements at two urban locations in New York. *Aerosol Air Qual. Res.* **2013**, *13*, 1181–1196.

26. Byčenkienė, S.; Plauškaitė, K.; Dudoitis, V.; Ulevicius, V. Urban background levels of particle number concentration and sources in Vilnius, Lithuania. *Atmos. Res.* **2014**, *143*, 279–292.
27. Ulevicius, V.; Byčenkienė, S.; Remeikis, V.; Garbaras, A.; Kecorius, S.; Andriejauskienė, J.; Jasinevičienė, D.; Mocnik, G. Characterization of pollution events in the East Baltic region affected by regional biomass fire emissions. *Atmos. Res.* **2010**, *98*, 190–200.
28. Middlebrook, A.M.; Bahreini, R.; Jimenez, J.L.; Canagaratna, M.R. Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data. *Aerosol Sci. Technol.* **2012**, *46*, 258–271.
29. Collaud Coen, M.; Weingartner, E.; Apituley, A.; Ceburnis, D.; Fierz-Schmidhauser, R.; Flentje, H.; Henzing, J.S.; Jennings, S.G.; Moerman, M.; Petzold, A.; *et al.* Minimizing light absorption measurement artifacts of the Aethalometer: evaluation of five correction algorithms. *Atmos. Meas. Tech.* **2010**, *3*, 457–474.
30. Rozwadowska, A.; Zielinski, T.; Petelski, T.; Sobolewski, P. Cluster analysis of the impact of air back-trajectories on aerosol optical properties at Hornsund, Spitsbergen. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, *10*, 877–893.
31. Draxler, R.R.; Rolph, G.D. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website 2015. Available online: <http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php> (accessed on 5 August 2015).
32. Aurela, M.; Saarikoski, S.; Timonen, H.; Aalto, P.; Keronen, P.; Saarnio, K.; Teinilä, K.; Kulmala, M.; Hillamo, R. Carbonaceous aerosol at a forested and an urban background sites in Southern Finland. *Atmos. Environ.* **2011**, *45*, 1394–1401.
33. Zappoli, S.; Andracchio, A.; Fuzzi, S.; Facchini, M.C.; Gelencsér, A.; Kiss, G.; Krivácsy, Z.; Molnár, Á.; Mészáros, E.; Hansson, H.C.; *et al.* Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 2722–2743.
34. Castro, L.M.; Pio, C.A.; Harrison, R.M.; Smith, D.J.T. Carbonaceous aerosol in urban and rural European atmospheres: Estimation of secondary organic carbon concentrations. *Atmos. Environ.* **1999**, *33*, 2771–2781.
35. Asmi, A.; Wiedensohler, A.; Laj, P.; Fjaeraa, A.M.; Sellegri, K.; Birmili, W.; Weingartner, E.; Baltensperger, U.; Zdimal, V.; Zikova, N.; *et al.* Number size distributions and seasonality of submicron particles in Europe 2008–2009. *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, *11*, 5505–5538.
36. Novakov, T.; Menon, S.; Kirchstetter, T.W.; Koch, D.; Hansen, J.E. Aerosol organic carbon to black carbon ratios: Analysis of published data and implications for climate forcing. *J. Geophys. Res.* **2005**, *110*, D21205.

© 2015 by the authors; licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Application of mass spectrometry for assessment of carbon aerosol sources

Julija Pauraitė

The aim of this study was to identify sources of carbonaceous aerosols at Preila (marine), Rūgšteliškis (rural) and Vilnius (urban background) sites during cold and warm seasons using two different methods and to compare the obtained results.

Continuous measurements of black carbon (BC) and organic carbon (OC) aerosol concentration were performed at Preila, Rūgšteliškis and Vilnius during 2013 November – 2015 October using an Aethalometer and ACSM. The seasonal variations of OC/BC ratios were investigated for different environments and characterized by parameter α . The values of parameter α in marine environment were similar during cold and warm periods (79° and 81° , respectively). It showed that in marine atmosphere there is a strong constant influence of long-range transport. As OC/BC ratio remain unchanged during cold and warm periods, that determines the average of parameter α values ($\alpha = 80^\circ$) of the baseline. The value of parameter α in rural environment was similar to baseline during cold period ($\alpha = 77^\circ$) and increased during warm period ($\alpha = 84^\circ$) as result of local biogenic sources. Meanwhile, values of parameter α in urban environment were always lower than the baseline. The lowest value of parameter α was obtained for the warm period ($\alpha = 53^\circ$), suggested that the urban environment has strong influence of local anthropogenic sources (vehicle transport, industry and etc.). Higher value of parameter α in urban environment during cold period ($\alpha = 73^\circ$) indicates significant influence of local domestic biomass burning.

Source apportionment using Positive Matrix Factorization (PMF) model was successfully applied. The solutions have been analyzed exploiting the software source finder (SoFi_6.0.). The selected solutions were oxidized organic aerosol (OOA), semi-volatile oxidized organic aerosol (SV-OOA), low-volatile oxidized organic aerosol (LV-OOA), hydrocarbon-like organic aerosol (HOA), cooking organic aerosol, biomass burning organic aerosol (BBOA) and diesel exhaust (DKVTP).

Comparison of identification of sources by parameter α values for Preila, Rūgšteliškis and Vilnius sites with those estimated by PMF show good agreement in all three environments. Thus, parameter α and PMF could be used as a tools to investigate the source of carbonaceous aerosol particles.

PAURAITĖ, Julija. *Anglies turinčių aerolio dalelių šaltinių nustatymas taikant masės spektrometriją*: Aplinkos ir cheminės fizikos magistro studijų programos baigiamasis darbas. Vad. Vidmantas Ulevičius. Vilnius: Vilniaus universitetas Fizikos fakultetas, 2016, 60 p.

Darbe nagrinėjama aerolio dalelių, sudėtyje turinčių anglies, šaltinių nustatymo problematika. Analizuojami pajūrio (Preila), kaimo (Rūgšteliškis) ir miesto (Vilnius) aplinkų 2013-2015 m. duomenys. Darbe pateikiamas naujas metodas, paremtas juodosios ir organinės anglies santykiu, bei pritaikytas Teigiamų matricių faktorizavimo modelis pagrindiniams šaltiniams identifikuoti, jų rezultatai palyginti.