

VILNIAUS UNIVERSITETAS  
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRO  
FIZIKOS INSTITUTAS

**Inga Garbarienė**

ATMOSFEROS AEROZOLIO SUBMIKRONINĖS FRAKCIJOS DALELIŲ  
KILMĖ, CHEMINĖ SUDĖTIS BEI FORMAVIMASIS

Daktaro disertacija  
Fiziniai mokslai, fizika (02 P)

Vilnius, 2014

Disertacija rengta 2005–2014 metais Fizinių ir technologijos mokslų centro  
Fizikos institute

Konsultantas:

dr. Kęstutis Kvietkus (Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos institutas,  
fiziniai mokslai, fizika – 02P)

## Turinys

IVADAS .....	5
1. LITERATŪROS APŽVALGA .....	11
1.1 Aerosolio dalelės, jų poveikis klimatui ir žmonių sveikatai .....	11
1.2 Aerosolio dalelių kilmė ir susidarymo mechanizmai .....	15
1.2.1 Anglies turinčios aerosolio dalelės .....	17
1.2.2 Jūros druskos ir jūros pūslų aerosolio dalelės .....	24
1.2.3 Sulfatai .....	27
1.2.4 Nitratai .....	28
1.3 Aerosolio dalelių šaltinių įvertinimo metodai .....	29
2. METODINĖ DALIS .....	40
2.1 Ėminių paėmimas ir paruošimas analizei .....	40
2.2 Matavimo metodai .....	41
2.2.1 Terminės–optinės analizės įranga .....	41
2.2.2 Stabiliųjų anglies izotopų masės spektrometras .....	43
2.2.3 Kvadrupolinis aerosolio masės spektrometras .....	44
2.2.4 Skanuojantis aerosolio dalelių judrio spektrometras .....	46
2.2.5 <sup>222</sup> Rn matavimai .....	47
2.3 Statistiniai matavimo metodai .....	48
2.3.1 Teigiamos matricos faktorizacijos metodas .....	48
2.3.2 Oro masių pernašos atgalinių trajektorijų analizė .....	49
3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS .....	50
3.1 Anglies turinčių aerosolio dalelių tyrimai .....	50
3.1.1 Organinė ir elementinė anglis Baltijos jūros pakrantės aerolyje .....	50
3.1.2 Anglies turinčių aerosolio dalelių pasiskirstymas pagal dydį .....	54
3.2 Smulkiosios aerosolio dalelių frakcijos biogeninės ir antropogeninės kilmės organinių medžiagų charakterizavimas jūrinėje aplinkoje .....	58
3.3 Aerosolio dalelių šaltinių charakterizavimas foninėje ir miesto aplinkose ..	67
3.4 Vulkano išsiveržimo įtaka urbanizuotos ir foninės vietovių submikroninės aerosolio dalelių frakcijos fizikinėms ir cheminėms savybėms .....	78
Pagrindinės išvados .....	91
Padėka .....	92
Naudotos literatūros sąrašas .....	93

## Santrumpos:

AMS – aerozolio masės spektrometras

AR – aptikimo riba

ASR – (*angl. ammonium to sulfate ratio*) amonio ir sulfatų santykis

BBOA – (*angl. biomass burning organic aerosol*) biomasės degimo metu susidariusios organinės medžiagos, esančios aerozolio dalelėse

BC. – (*angl. black carbon*) juodoji anglis

BGOA – biogeninės organinės medžiagos, esančios aerozolio dalelėse

CCN – (*angl. cloud condensation nuclei*) debesų kondensacijos branduoliai

CPC – (*angl. condensation particle counter*) kondensacinis dalelių skaitiklis

DMA – (*angl. differential mobility analyzer*) diferencinio judrumo analizatorius

DMS – dimetilsulfidas

EC – (*angl. elemental carbon*) elementinė anglis

HOA – (*angl. hydrocarbon-like organic aerosol*) angliavandenilių tipo organinės medžiagos esančios aerozolio dalelėse

IRMS – (*angl. isotope-ratio mass spectrometer*) izotopų santykio masių spektrometras

KIE – kinetinis izotopų efektas

LV-OOA – (*angl. low-volatility oxygenated organic aerosol*) mažai lakios oksiduotos organinės medžiagos esančios aerozolio dalelėse

MOUDI – (*angl. micro-orifice uniform deposition impaktor*) kaskadinis impaktorius

OC – (*angl. organic carbon*) organinė anglis

OOA – (*angl. oxygenated organic aerosol*) oksiduotos organinės medžiagos, esančios aerozolio dalelėse

PAH – (*angl. polycyclic aromatic hydrocarbons*) policikliniai aromatiniai angliavandeniliai

PM – (*angl. particulate matter*) aerozolio dalelės

PMF – (*angl. positive matrix factorization*) teigiamos matricos faktorizacija

POA – (*angl. primary organic aerosol*) pirminės organinės medžiagos esančios aerozolio dalelėse

SMPS – (*angl. scanning mobility particle sizer spectrometer*) skenuojantis aerozolio dalelių judrio spektrometras

SOA – (*angl. secondary organic aerosol*) antrinės organinės medžiagos esančios aerozolio dalelėse

SVOC – (*angl. semivolatile organic compound*) pusiau lakūs organiniai junginiai

SV-OOA – (*angl. semi-volatile OOA*) pusiau lakios oksiduotos organinės medžiagos, esančios aerozolio dalelėse

TC – (*angl. total carbon*) suminė anglis

VOC – (*angl. volatile organic compounds*) lakūs organiniai junginiai

WSOC – (*angl. water soluble organic carbon*) vandenyje tirpi organinė anglis

WISOC – (*angl. water insoluble organic carbon*) vandenyje netirpi organinė anglis

## ĮVADAS

### **Darbo aktualumas**

Pastaruoju metu padidėjęs dėmesys aerozolio dalelių tyrimams siejamas su įrodytu neigiamu jų poveikiu žmonių sveikatai, klimato kaitai, ekosistemoms ir matomumui. Atmosferos aerozolio dalelės pasižymi vietiniu, regioniniu ir globaliniu poveikiu. Transporto priemonių vidaus degimo variklių išmetami teršalai, kūrenimas kietuoju kuru, pramoniniai procesai yra pagrindinė vietinė miestų aplinkos oro kokybės problema, kuri veikia ekosistemas bei sukelia neigiamą poveikį žmonių sveikatai. Regiono mastu aerozolio dalelės gali keliauti iš didelės taršos zonų į santykinai švarias fonines vietas. Aerozolio dalelių globalinis efektas pasireiškia dėl jų gebos veikti Žemės šiluminį balansą, sklaidant Saulės spinduliuotę ir didinant debesuotumą, nes aerozolio dalelės elgiasi kaip debesų kondensacijos branduoliai. Be to, aerozolio dalelės, dalyvaudamos heterogeninėse reakcijose tiek troposferoje, tiek stratosferoje, turi įtakos dujinių medžiagų cheminei sudėčiai ir tuo pačiu globaliniam klimatui.

Šiuo metu aerozolio dalelių poveikis globaliniam klimatui vis dar nėra tiksliai įvertintas, bet yra nustatyta, kad aerozolio dalelės veikia klimatą vėsinančiai, priešingai negu šiltnamio dujos. Žinios apie aerozolio dalelių susidarymą, šaltinius, sudėtį ir transformacijos mechanizmus atmosferoje yra svarbios norint tiksliau įvertinti jų poveikį klimatui ir žmonių sveikatai.

Aerozolio dalelių koncentracijos ir sudėties tyrimai Lietuvoje buvo atliekami ir anksčiau, tačiau, dėl bandinių paėmimo aparatūros ir naujų matavimo technologijų nebuvimo, didesnis dėmesys buvo skirtas stambiajai aerozolio dalelių frakcijai, nors yra žinoma, kad smulkiosios dalelės turi žymiai didesnę poveikį žmonių sveikatai ir klimatui. Dėl to aktualūs tampa išsamūs smulkiosios aerozolio dalelių frakcijos tyrimai, kurie pateiktų reikalingų kiekybinių duomenų klimato kaitos modeliams, o taip pat būtų naudingi kuriant naujas aerozolio dalelių kiekio ir sudėties kontrolės ir jų koncentracijų mažinimo strategijas.

## **Darbo tikslai ir uždaviniai**

Šio darbo tikslas buvo įvertinti smulkiosios aerozolio dalelių frakcijos šaltinius, jų fizikines ir chemines savybes, kompleksiskai apjungiant įvairius tyrimo metodus.

Tikslo buvo siekiama sprendžiant šiuos uždavinius:

- Ištirti anglies turinčių aerozolio dalelių koncentracijos kaitos priklausomybę nuo oro masių pernašos krypties Preilos atmosferos užterštumo tyrimų stotyje ir atlikti dalelių pasiskirstymo pagal dydį analizę foninėje ir miesto aplinkose.
- Nustatyti aerozolio dalelių cheminę sudėtį, išmatuoti pasiskirstymo pagal dydį spektrus miesto ir foninėse vietovėse bei įvertinti pagrindinius smulkiosios aerozolio dalelių frakcijos šaltinius Lietuvoje.
- Apjungus stabilųjų anglies izotopų, aerozolio dalelių masių ir dydžių spektrometrijos metodus ištirti aerozolio dalelių formavimosi fizikinius ir cheminius aspektus.
- Įvertinti tolimosios oro masių pernašos įtaką vietinės kilmės aerozolio dalelių formavimuisi ir kaitai.

## **Darbo naujumas**

Įvertintas biogeninės kilmės organinių medžiagų indėlis submikroninės frakcijos aerozolio dalelėse.

Kompleksiškai atlikus aerozolio dalelių ir stabilųjų anglies izotopų santykio masės spektrometrinius matavimus buvo įvertinta skirtingų aerozolio dalelių šaltinių ir atmosferoje vykstančių oksidacijos procesų įtaka stabilųjų anglies izotopų santykio kaitai anglies turinčiose aerozolio dalelėse.

### **Praktinė vertė**

Aerolio dalelių koncentracija yra nepastovi ir kinta tiek laike, tiek erdvėje, todėl būtina žinoti veiksnius, įtakojančius aerolio dalelių sudėtį, pasiskirstymą pagal dydį ir sklaidą.

Šie tyrimai papildo žinias apie smulkiosios aerolio dalelių frakcijos šaltinius ir sudėtį įvairiose vietovėse, o gauti rezultatai bus naudingi įdiegiant naujus aerolio dalelių kontrolės standartus bei kuriant aerolio dalelių koncentracijų mažinimo atmosferoje strategijas.

### **Autoriaus indėlis**

Parengta aerolio dalelių bandinių paėmimo įranga, surinkti ir paruošti matavimams reikalingi bandiniai. Įsisavinta aerolio masių spektrometrinė matavimo metodika, atliktas duomenų apdorojimas. Aktyviai dalyvauta interpretuojant tyrimų rezultatus, rengiant visas bendras mokslines publikacijas ir konferencijų pranešimus.

### **Ginamieji teiginiai**

1. Pagrindinę anglies turinčių aerolio dalelių masę atmosferoje sudaro submikroninė aerolio dalelių frakcija: miesto aplinkoje submikroninio dydžio dalelės sudaro 80 %, o foninėse vietovėse – 60–70 %.
2. Submikroninio dydžio aerolio dalelėse miesto aplinkoje dominuoja antrinės kilmės organinės medžiagos (76 %), o pirminės, transporto priemonių išmetamos organinės medžiagos, sudaro 24 % nuo bendros organinių medžiagų masės.
3. Rytų Lietuvos miškingoje vietovėje antrinės biogeninės kilmės organinės medžiagos sudaro 50 % organinių medžiagų masės, o Baltijos jūros pakrantės aplinkoje identifikuotas organinių medžiagų, esančių aerolio dalelėse, biogeninės kilmės šaltinis sudaro 15 %.
4. Kompleksiniai aerolio ir stabiliųjų anglies izotopų masės spektrometriniai tyrimai leidžia įvertinti anglies turinčių aerolio dalelių šaltinius.

5. Vulkaninės kilmės submikroninės frakcijos aerozolio dalelės nukeliauja didžiulius atstumus (tūkstančius km) ir turi didelės įtakos vietinės kilmės submikroninės aerozolio dalelių frakcijos koncentracijai, cheminei sudėčiai ir pasiskirstymui pagal dydį.

### **Mokslinių publikacijų sąrašas**

Pagrindiniai tyrimų rezultatai paskelbti 7 straipsniuose:

1. **I. Rimšelytė**, J. Ovadnevaitė, D. Čeburnis, K. Kvietkus, E. Pesliakaitė, Chemical composition and size distribution of fine aerosol particles on the east coast of the Baltic Sea, *Lith. J. Phys.*, 47 (4), 523-529 (2007).
2. A. Milukaitė, K. Kvietkus, **I. Rimšelytė**, Organic and elemental carbon in coastal aerosol of the Baltic sea, *Lith. J. Phys.*, 47 (2), 203-210 (2007).
3. A. Garbaras, **I. Rimšelytė**, K. Kvietkus, V. Remeikis,  $\delta^{13}\text{C}$  values in size-segregated carbonaceous aerosols at a rural site in Lithuania, *Lith. J. Phys.*, 49 (2), 229-236 (2009).
4. J. Ovadnevaite, D. Ceburnis, K. Plauskaite-Sukiene, R. Modini, R. Dupuy, **I. Rimselyte**, M. Ramonet, K. Kvietkus, Z. Ristovski, H. Berresheim, C.D. O'Dowd, Volcanic sulfate and arctic dust plumes over the North Atlantic Ocean, *Atmos. Environ.*, 43, 4968-4974 (2009).
5. K. Kvietkus, J. Sakalys, **I. Rimselyte**, J. Ovadnevaite, V. Remeikis, V. Spakauskas, Characterization of aerosol sources at urban and background sites in Lithuania, *Lith. J. Phys.*, 51 (1), 65-74 (2011).
6. **I. Garbarienė**, K. Kvetkus, J. Šakalys, J. Ovadnevaitė, D. Čeburnis, Biogenic and anthropogenic organic matter in aerosol over continental Europe: source characterization in the east Baltic region, *J. Atmos. Chem.*, 69, 159-174 (2012).
7. K. Kvietkus, J. Šakalys, J. Didžbalis, **I. Garbarienė**, N. Špirkauskaitė, V. Remeikis, Atmospheric aerosol episodes over Lithuania after the May 2011 volcano eruption at Grimsvötn, Iceland, *Atmos. Res.*, 122, 93-101 (2013).



## **Pranešimai konferencijose**

Disertacijos medžiaga pristatyta 9 konferencijose:

1. A. Milukaitė, K. Kvietkus, **I. Rimšelytė**, Organinė ir elementinė anglis Baltijos jūros pakrantės aerolyje. 37-oji Lietuvos Nacionalinė fizikos konferencija, 2007.
2. J. Ovadnevaitė, D. Čeburnis, K. Kvietkus, **I. Rimšelytė**, E. Pesliakaitė, Chemical composition and size distribution of fine aerosols particles measured with AMS on the east coast of the Baltic Sea. Nucleation and Atmospheric Aerosols 17th International conference, Galway, Ireland, 2007.
3. **I. Rimšelytė**, J. Ovadnevaitė, D. Čeburnis, K. Kvietkus, D. Šopauskienė, J. Šakalys, Online measurements of fine aerosol particles chemical composition and size distribution in Preila, Lithuania. European Aerosol Conference, Thessaloniki, Greece, 2008.
4. A. Milukaitė, **I. Rimšelytė**, K. Kvietkus, X. Chi, W. Maenhaut, Measurement of organic and elemental carbon in coastal atmospheric aerosol in Lithuania. ESF-COST High-Level Research Conference Systems Chemistry, Acquafredda di Maratea, Italy, 2008.
5. **I. Rimšelytė**, K. Kvietkus, Meteorologinių faktorių įtaka submikroninės frakcijos aerolyje dalelių koncentracijos kaitai Vilniaus mieste. 38-oji Lietuvos Nacionalinė fizikos konferencija, 2009.
6. A. Garbaras, **I. Rimšelytė**, K. Kvietkus, A. Plukis, V. Remeikis, Bulk carbon isotopic ratio of size-resolved aerosol at background and urban sites in Lithuania. European Geosciences Union General Assembly, Vienna, Austria, 2009.
7. **I. Rimšelytė**, A. Garbaras, K. Kvietkus, R. Remeikis, Characterization of aerosol particles at the forested site in Lithuania. European Geosciences Union General Assembly, Vienna, Austria, 2009.
8. A. Garbaras, V. Remeikis, **I. Garbarienė**, K. Kvietkus, D. Čeburnis, Total carbon isotopic values at background and urban sites in Lithuania

during summer 2008. European Geosciences Union General Assembly, Vienna, Austria, 2010.

9. K. Kvietkus, J. Šakalys, **I. Garbarienė**, J. Ovadnevaitė, V. Remeikis, J. Didžbalis, Aerosolio dalelių cheminė sudėtis miesto ir foninėje vietovėje. 39-oji Lietuvos Nacionalinė fizikos konferencija, 2011.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

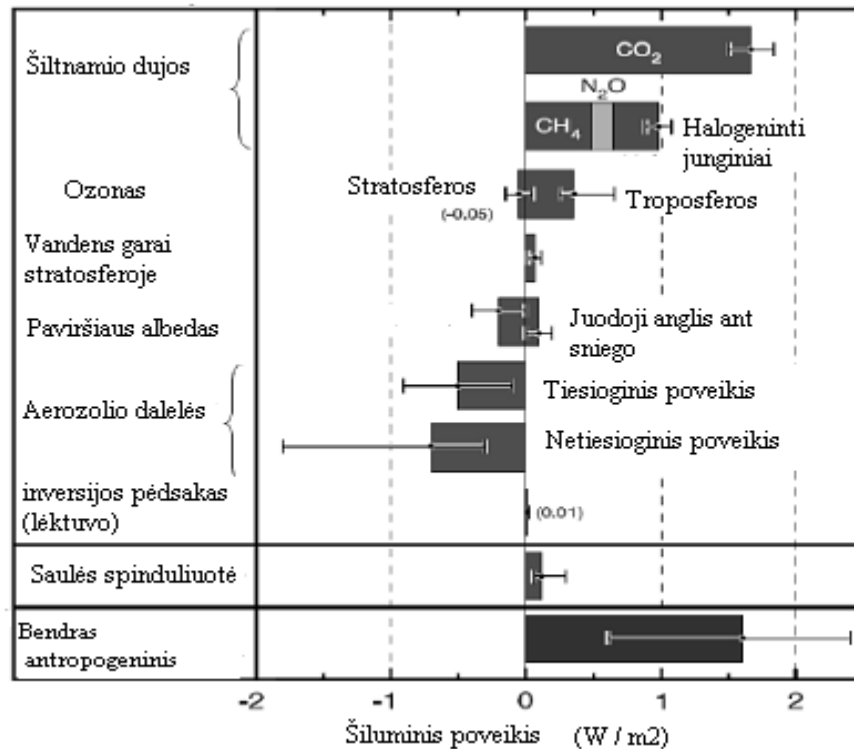
## 1.1 Aerolio dalelės, jų poveikis klimatui ir žmonių sveikatai

Intensyvėjanti pramonės, autotransporto, energetikos ir žemės ūkio veiklų plėtra neišvengiamai veikia oro kokybę. Pastarojo dešimtmečio oro užterštumo tyrimuose daug dėmesio skiriama atmosferoje vykstantiems procesams: išmetamų į aplinkos orą antropogeninės ir natūralios kilmės teršalų intensyvumo įvertinimui, transporto priemonių išmetamų teršalų cheminėms ir fizinėms transformacijoms. Aerolio dalelių cheminės sudėties, jų prigimties bei savybių evoliucijos tyrimai svarbūs suvokiant klimato kaitos, aplinkos taršos ir aplinkos gamtinės savivalos procesus.

Aerolio dalelių poveikis klimato kaitai yra sunkiai įvertinamas ir vis dar nėra tiksliai apibrėžti žmogaus veiklos sukelti atmosferos sudėties pokyčiai. Dėl gebėjimo atspindėti Saulės spinduliuotę aerolio dalelės gali vėsinti Žemės atmosferą, bet tuo pačiu gali ją ir šildyti (pvz., juodajai angliai sugeriant Saulės spinduliuotę). Be to, debesų kondensacijos branduolių bendras skaičius susijęs su aerolio dalelių kiekiu. Tokiu būdu aerolio dalelės dalyvauja debesų formavimosi procesuose, veikia hidrologinį atmosferos ciklą, keičia debesuotumą, debesų savybes ir kritulių susidarymą, taip didindamos planetos albedą bei apie 20 % kompensuodamos šiltnamio dujų sukeltą klimato atšilimą (1.1.1 pav.). Tačiau labai sunku gerai išsiaiškinti minėtus mechanizmus ir grįžtamuosius ryšius, nes jie tarpusavyje susiję ir priklauso nuo aerolio dalelių cheminių bei fizikinių savybių, t.y. priklauso nuo dalelių dydžio, sudėties ir formos. Žinios apie aerolio dalelių susidarymą, sudėtį ir transformacijos mechanizmus atmosferoje yra svarbios norint tiksliau įvertinti jų poveikį aplinkai.

Aerolio dalelės sugeria dujas, gali absorbuoti cheminius elementus ir junginius, stimuliuoja fotokatalitines reakcijas ir taip veikia globalius cheminius procesus atmosferoje (Lanz ir kt., 2009). Dėl trumpos aerolio dalelių gyvavimo trukmės jų koncentracija, cheminė sudėtis, pasiskirstymas pagal dydį yra nepastovūs ir kinta tiek laike, tiek erdvėje. Troposferoje tipinės

aerozolio dalelių skaitinės ir masės koncentracijos svyruoja atitinkamai  $10^2$ – $10^5 \text{ cm}^{-3}$  ir  $1$ – $100 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$  ribose (Raes ir kt., 2000).



1.1.1 pav. Aerzolio dalelių ir šiltnamio efektą sukeliančių dujų šiluminis poveikis (IPCC, 2007).

Pagrindinė aerzolio dalelių charakteristika yra jų dydis, nes būtent jis lemia aerzolio dalelių elgseną atmosferoje. Skirtingo dydžio intervalo dalelės veikia skirtingi fizikiniai dėsniai. Pavyzdžiui, kelių nanometrų dydžio dalelėms Brauno judėjimo dėsniai pasireiškia stipriau, kai tuo tarpu kur kas didesnėms dalelėms didesnę įtaką turi gravitacinės ir inertinės jėgos. Nuo aerzolio dalelių dydžio priklauso jų gyvavimo trukmė, atstumo įveikimas su oro masėmis ir pasišalinimo iš atmosferos procesai, be to, dalelių dydis yra svarbus parametras vertinant įtaką sveikatai ir klimatui (Finlayson-Pitts ir Pitts, 2000; Baron ir Willeke, 2001).

Reikia paminėti, kad aerzolio dalelės atmosferoje praktiškai niekada nebūna simetriškos (sferinės), o gali būti įvairių formų, todėl geometrinio aerzolio dalelių skersmens sąvoka netenka prasmės. Dažniausiai yra įvertinamos šios nuo dydžio priklausančios aerzolio dalelių savybės: tūris, masė, greitis (Hinds, 1999). Tokiu atveju naudojama ekvivalentinio skersmens

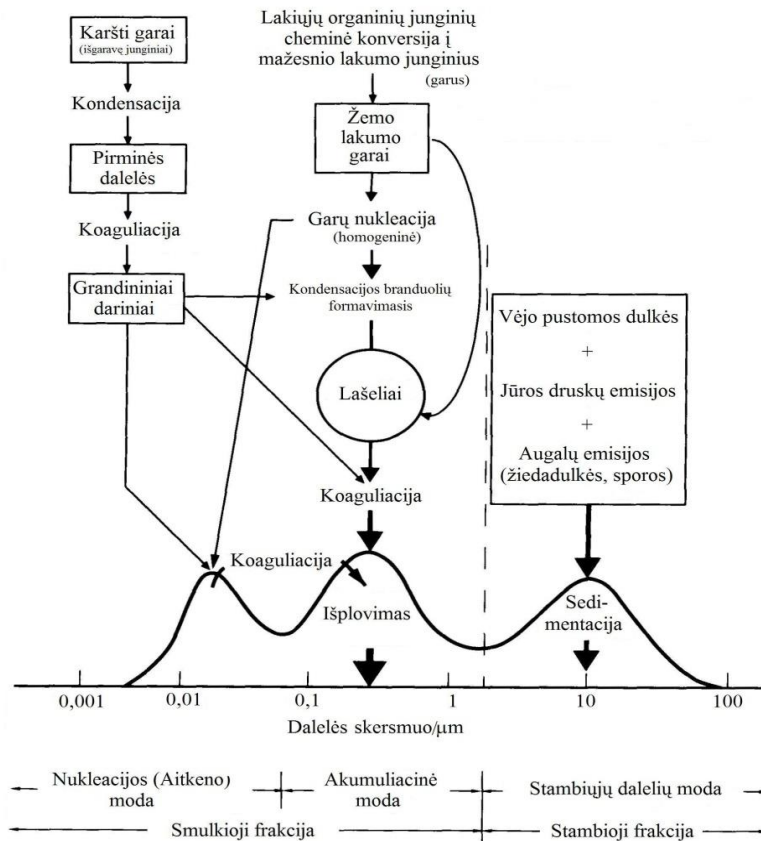
sąvoka, kuri paremta fizikinėmis, o ne geometrinėmis dalelių savybėmis. Ekvivalentinis skersmuo – tai sferinės dalelės skersmuo, kurios tam tikros fizikinės savybės tokios pat kaip ir netaisyklingos formos dalelės (Hinds, 1999). Yra skirtingi ekvivalentinio skersmens tipai. Dažniausiai naudojamas aerodinaminis dalelių skersmuo ( $D_a$ ), kuris suvienodina daleles pagal jų nusėdimo (sedimentacijos) greitį dujinėje aplinkoje ir apskaičiuojamas pagal šią lygtį:

$$D_a = D_g k \sqrt{\frac{\rho_p}{\rho_0}}, \quad [1]$$

kur  $D_g$  – dalelių geometrinis skersmuo,  $\rho_p$  – dalelių tankis,  $\rho_0$  – standartinis (vandens) tankis ( $1\text{ g m}^{-3}$ ),  $k$  – formos faktorius, kuris sferinių dalelių atveju lygus 1. Svarbu paminėti, kad skirtingi aerozolio dalelių prietaisai, priklausomai nuo veikimo principo, matuoja skirtingo skersmens daleles (pvz., kaskadinis impaktorius – aerodinaminį skersmenį ( $D_a$ ), aerozolio masių spektrometras – vakuuminį aerodinaminį ( $D_{va}$ ), skenuojantis aerozolio dalelių judrio spektrometras – elektrinio judrio skersmenį ( $D_m$ )), todėl lyginant skirtingų prietaisų gautus rezultatus svarbu į tai atsižvelgti.

Atmosferoje aerozolio dalelių dydis svyruoja nuo  $0,001\ \mu\text{m}$  iki  $100\ \mu\text{m}$  (1.1.2 pav.). Aerozolio dalelės gali būti skirstomos į submikroninio (skersmuo mažesnis nei  $1\ \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_1$ )) ir supermikroninio dydžio daleles (skersmuo didesnis nei  $1\ \mu\text{m}$ ). Be to, plačiai naudojamas aerozolio dalelių skirstymas pagal dydį atsižvelgiant į jų susidarymo būdą (1.1.2 pav.). Dalelės, kurių skersmuo mažesnis nei  $2,5\ \mu\text{m}$  ( $\text{PM}_{2,5}$ ) vadinamos smulkiosiomis dalelėmis, o didesnės nei  $2,5\ \mu\text{m}$  – stambiosiomis dalelėmis. Smulkiųjų dalelių frakcija dar papildomai skirstoma į akumuliacinę (nuo  $0,1$  iki  $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ ), Aitkeno ( $0,01\text{--}0,1\ \mu\text{m}$ ) ir nukleacinę ( $<0,01\ \mu\text{m}$ ) dalelių modas (Finlayson-Pitts ir Pitts, 2000; Baron ir Willeke, 2001).

Aitkeno modos dalelės susidaro dujų–dalelių virsmo metu arba degimo procesų metu. Šių dalelių gyvavimo trukmė gali siekti vos kelias minutes dėl jų greitos koaguliacijos ir kondensacinio augimo iki akumuliacinės modos dalelių.



1.1.2 pav. Skirtingo dydžio aerozolio dalelių susidarymo ir pasišalinimo iš atmosferos mechanizmai (Finlayson-Pitts ir Pitts, 2000).

Stambiosios dalelės greitai nusodinamos (kelių valandų intervale) ir gali būti pernešamos tik trumpais atstumais. Tačiau, suintensyvėjus atmosferos cirkuliacijos procesams (pvz., dulkių audra), stambiųjų dalelių atstumo įveikimas oro masėmis ilgėja. Šią modą sudaro natūralios ir antropogeninės kilmės mechaninio dilimo metu susiformavusios dalelės. Stambiosios modos dalelės yra vėjo pustomos žemės dulkės, biologinės kilmės dalelės (žiedadulkės, baltymai, vaškas ir t.t.), nuo jūros paviršiaus išmetami druskų kristalai bei nitratai, antropogeninės kilmės mechaninio dilimo dalelės. Dėl savo didelio skersmens (iki 10  $\mu\text{m}$ ,  $\text{PM}_{10}$ ) šių dalelių sedimentacijos greičiai yra pastebimai didesni ( $v_{\text{PM}_{10}} = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m s}^{-1}$ ) lyginant su smulkiosios modos dalelėmis ( $v_{\text{PM}_1} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$ ), todėl šios dalelės atmosferoje išbūna žymiai trumpiau (Seinfeld ir Pandis, 2006). Sauso nusėdimo greitis yra minimalus 0,1–1,0  $\mu\text{m}$  dydžio dalelėms. Akumuliacinės modos dalelės gali keliauti

tūkstančius kilometrų ir išlikti atmosferoje keletą dienų. Akumuliacinės modos dalelės pašalinamos iš atmosferos pirmiausiai debesodaros procesų metu. Smulkiosios modos dalelės (ypatingai dalelės su higroskopinėmis komponentėmis) auga didėjant santykinei oro drėgmei, elgiasi kaip debesų kondensacijos branduoliai ir taip užauga iki debesų lašelių, o po to pasišalina iš atmosferos.

Epidemiologiniai tyrimai parodė, kad net trumpalaikis aerozolio dalelių poveikis padidina riziką susirgti širdies ir kvėpavimo ligomis, o ilgalaikis poveikis lemia mirtingumo didėjimą bei minėtų ligų progresavimą (Dockery ir kt., 1993). Smulkiųjų aerozolio dalelių ( $PM_{2,5}$ ) koncentracijos aplinkos ore padidėjimas  $10 \mu\text{g m}^{-3}$  padidina mirtingumą 4 % (Pope ir kt., 2002). Tačiau buvo nustatyta, kad padidėjusios koncentracijos nulemti mirtingumo rodikliai ne visada susiję su stambiosios aerozolio dalelių modos koncentracijos padidėjimu (Pope ir kt., 2002).

Dėl minėtų priežasčių būtina kontroliuoti aerozolio dalelių koncentracijos lygį ir nustatyti ribines vertes, ypač siekiant apsaugoti žmonių sveikatą ir aplinką. Dėl aerozolio dalelių poveikio sveikatai Europoje pirmą kartą reglamentuotas  $PM_{2,5}$  koncentracijos standartas pagal direktyvą Nr. 2008/50/CE.  $PM_{2,5}$  koncentracijų siektiną vertę siūloma mažinti palaipsniui: 2015 m. sumažinti šį dydį iki  $25 \mu\text{g m}^{-3}$ , o 2020 m. sausio 1 d. iki  $20 \mu\text{g m}^{-3}$ . Tampa akivaizdu, kad norint kontroliuoti aerozolio dalelių išmetimus į orą ir sumažinti jų įtaką gyventojų sveikatai ir klimatui, reikia žinoti aerozolio dalelių šaltinius, cheminę sudėtį, dydį, atmosferos cirkuliacijos, tolimosios oro masių pernašos charakteristikas ir kitus procesus vykstančius atmosferoje.

## **1.2 Aerozolio dalelių kilmė ir susidarymo mechanizmai**

Aerozolio dalelės yra kompleksinė dinaminė sistema, todėl yra pakankamai sudėtinga įvertinti aerozolio dalelių šaltinius ir tiksliai nustatyti jų susidarymo mechanizmus. Šaltinių įvertinimo sunkumai pirmiausiai iškyla dėl

to, kad daugelis medžiagų aerozolio dalelėse (pvz., sulfatai, antrinės organinės medžiagos) patenka į aplinką netiesiogiai, o susidaro atmosferoje iš dujinių pirmtakų.

1.2.1 lentelė. Išmetamų į aplinkos orą pirminių ir antrinių aerozolio dalelių kiekis globaliniu mastu (Teragramai per metus (Tg/m)).

Cheminės medžiagos	Šaltinis	Kiekis (Tg/m)	Literatūra
Pirminės aerozolio dalelės			
Pirminės organinės medžiagos, esančios aerozolio dalelėse (POA)	Biomasės degimas	11	Hallquist ir kt., 2009
	Iškastinio kuro+biokuro degimas	5	Hallquist ir kt., 2009
	Biogeninės kilmės (>1µm)	56	Penner ir kt., 2001
Juodoji anglis (BC)	Biomasės degimas	3,3	van der Werf ir kt., 2004
	Iškastinio kuro ir biokuro degimas	4,6	Bond ir kt., 2004
Jūros druska	Vėjo pakeltoji tarša	6297	Gong, 2003; Vignati ir kt., 2010
Mineralinės medžiagos	Vėjo pakeltoji tarša	1776	Dentener ir kt., 2006
Antrinės aerozolio dalelės			
Antrinės organinės medžiagos, esančios aerozolio dalelėse (SOA)	Antropogeninės kilmės	11	Hallquist ir kt., 2009
	Biomasės degimas	17	Hallquist ir kt., 2009
	Biogeninės kilmės	88	Hallquist ir kt., 2009
Sulfatai ((NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Antropogeninės kilmės	122	Penner ir kt., 2001
	Biogeninės kilmės	57	Penner ir kt., 2001
	Vulkaninės kilmės	21	Penner ir kt., 2001
Nitratai	Antropogeninės kilmės	14,2	Penner ir kt., 2001
	Biogeninės kilmės	3,9	Penner ir kt., 2001

Kita vertus, kai kurių aerozolio dalelių (dulkės, jūros druska) fizikinės savybės, tokios kaip dydis ir atspindžio koeficientas, svyruoja plačiose ribose. Be to, įvairios cheminės medžiagos yra susimaišiusios aerozolio dalelėse, todėl jų optinės savybės ir gyvavimo trukmė skiriasi nuo atskirai paimtų aerozolio dalelių sudedamųjų komponentų. Taip pat svarbu įvertinti aerozolio dalelių populiacijos pokyčius vykstant aerozolio dalelių–debesų sąveikai. Debesų



ciklo metu susidaro antrinės aerolio dalelės (pvz., sulfatai), vyksta vandens fazės cheminės reakcijos, padidėjus santykinei oro drėgmei vyksta dalelių augimas iki debesų lašelių, o po to pasišalinimas iš atmosferos.

Aerolio dalelės į atmosferą patenka iš natūralių ir antropogeninių šaltinių. Pagal susidarymo būdą aerolio dalelės gali būti skirstomos į pirmines ir antrines. Pirminės dalelės yra dalelės, tiesiogiai išmetamos taršos šaltinių. Pagrindiniai pirminių aerolio dalelių šaltiniai yra žemės ir kalnų erozija (žemės dulkės), jūros druskos dalelės, iškastinio kuro, biomasės deginimas ir biogeninės kilmės dalelės. Pirminės dalelės daugiausia sudaro anglies (organinės ir elementinės) turintys junginiai, metalų oksidai, jūros druska. Antrinės aerolio dalelės susiformuoja dujų – dalelių virsmo metu, dujinėms medžiagoms reaguojant su atmosferoje esančiais radikalais. Antrinėms aerolio dalelėms priklauso ne jūros druskos kilmės sulfatai ( $\text{Na}_2\text{SO}_4^{2-}$ ), nitratai ir antrinės organinės medžiagos. Išmetamų į atmosferą įvairios kilmės pirminių ir antrinių aerolio dalelių kiekis globaliniu mastu pateiktas 1.2.1 lentelėje.

### **1.2.1 Anglies turinčios aerolio dalelės**

Anglies turinčios aerolio dalelės sudaro didžiausią smulkiosios aerolio dalelių frakcijos dalį ir apima platų junginių spektrą. Nustatyta, kad anglies turinčios aerolio dalelės sudaro 20–50 %  $\text{PM}_{2,5}$  dalelių masės, o  $\text{PM}_1$  dalelių sudėtyje jų indėlis siekti net iki 70 % (Zhang ir kt., 2007). Anglis aerolio dalelėse skirstoma į elementinę (*angl. elemental carbon (EC)*), nustatoma terminiu-optiniu metodu, arba juodąją (*angl. black carbon (BC)*), nustatoma optiniu (refraktometriniu) metodu, ir organinę anglį (*angl. organic carbon (OC)*). Gelencser (2004) pastebi, kad kartais BC sąvoka yra tapatinama su suodžiais, tačiau suodžiai yra nesudegusio kuro juodosios dalelės, o BC ir OC yra šių dalelių sudedamosios komponentės.

Pagrindiniai pirminių anglies turinčių aerolio dalelių šaltiniai yra įvairios kilmės degimo procesai (iškastinio kuro, biokuro ir biomasės

degimas). Naftos produktų degimo metu susidariusios aerozolio dalelės aptinkamos atmosferoje submikroninio dydžio intervale ( $PM_{10}$ ). Dizelinį kurą ir benziną naudojančios motorinės transporto priemonės išmeta daleles, kurių skersmuo yra atitinkamai 60–120 ir 40–80 nm (Weingartner ir kt., 1997; Harris ir Maricq, 2001; Giechaskiel ir kt., 2005). Naftos produktų degimo metu susidariusių aerozolio dalelių sudėtyje vyrauja anglies turinčios medžiagos (BC ir OC) (Cooke ir kt., 1999; Bond ir kt., 2004). Nustatyta, kad dizelinį kurą naudojančios transporto priemonės išmeta 10–100 kartų daugiau aerozolio dalelių lyginant su benziną naudojančiomis transporto priemonėmis (Kittelson, 1998). Panašius rezultatus gavo Milukaitė ir kt. (2004), atlikusi aerozolio dalelių tyrimus tunelyje. Buvo nustatyta, kad nežiūrint to, kad sunkieji krovininiai automobiliai tunelyje sudarė tik 7 % bendro transporto priemonių skaičiaus, jų išmetamos į aplinkos orą smulkiosios dalelės ( $D < 2,5 \mu m$ ) sudarė apie 34 %, o išmetama BC sudarė daugiau nei 60 % nuo bendro šių medžiagų kiekio išmetamo visomis transporto priemonėmis. Tyrimai tunelyje parodė, kad transporto priemonių išmetamos smulkiosios dalelės pagal aerodinaminį skersmenį gali būti skirstomos į 3 modas:  $D_1 = 0,016$ ,  $D_2 = 0,098$  ir  $D_3 = 1,3 \mu m$ , ryškiai dominuojant dviem smulkiausioms modams.

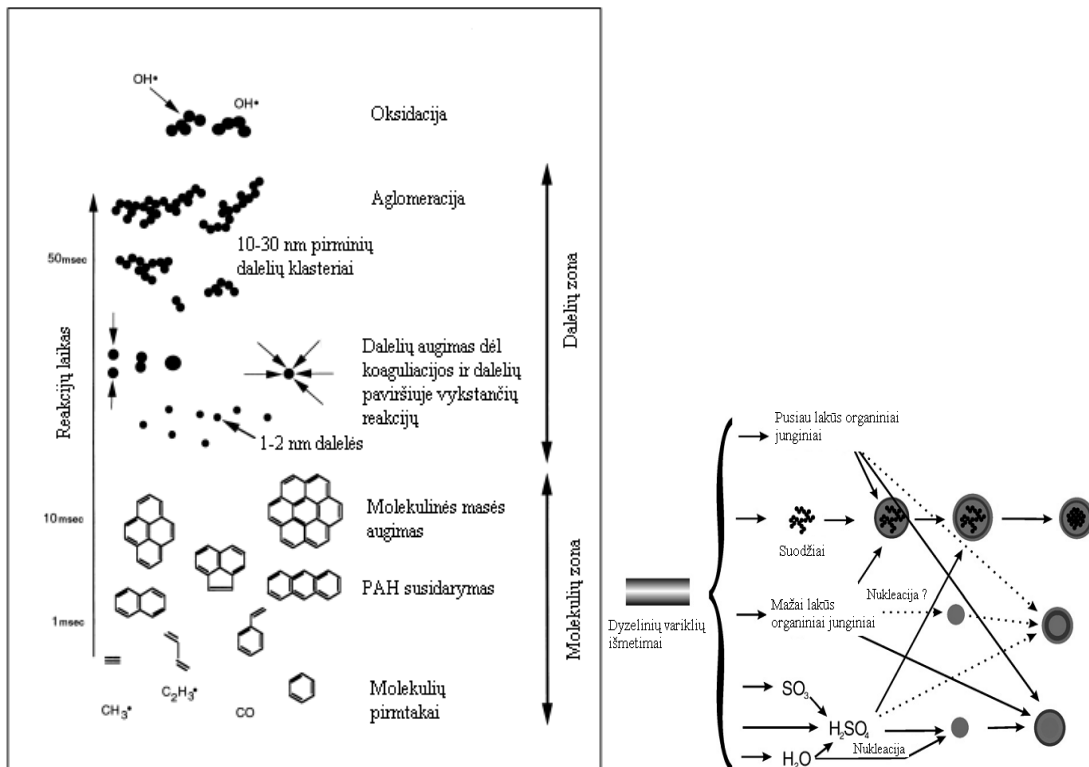
Globaliniu mastu BC kiekis, išmetamas deginant biomasę, siekia 3,3 Tg/m, o iš iškastinio ir biokuro – 4,6 Tg/m (Bond ir kt., 2004; van der Werf ir kt., 2004). Vadinasi, iškastinio kuro ir biokuro deginimo metu išmesti į atmosferą teršalų kiekiai sudaro 58 %, o biomasės – 42 % bendro išmetamo į atmosferą BC kiekio. Deginant biomasę ir iškastinį kurą pirminių organinių medžiagų turinčių aerozolio dalelių (*angl. primary organic aerosol* (POA)) kiekis atitinkamai sudaro 11 ir 5 Tg/m (Hallquist ir kt., 2009). Nepaisant to, kad BC sudaro nežymią aerozolio dalelių dalį, tai yra svarbi komponentė dėl savo gebos efektyviai absorbuoti Saulės spinduliuotę ( $0,34 \pm 0,25 W m^{-2}$ ) ne tik atmosferoje, bet ir po nusėdimo (ant sniego) ir ilgainiui sukelia ledynų tirpimą. Iškastinio kuro deginimo metu susidariusios pirminės aerozolio dalelės pasižymi hidrofobinėmis savybėmis (Kleeman ir kt., 2008; Stier ir kt., 2005). Tačiau buvo nustatyta, kad suodžių dalelės, susidariusios iš dizelinio kuro ir

daugelio kitų degimo šaltinių, turi savo sudėtyje nedidelę dalį (3–15 %) vandenyje tirpių organinių ir neorganinių medžiagų. Kadangi dyzelinių variklių išmetamos aerozolio dalelės būna didesnės ir savo sudėtyje turi daugiau sieros nei benzininių variklių išmetamos dalelės, šios dalelės gali veikti kaip debesų kondensacijos branduoliai (*angl. cloud condensation nuclei* (CCN)). Svarbu pastebėti, kad benzininių variklių išmetamų dalelių tikimybė virsti CCN staiga sumažėjo uždraudus naudoti tetraetilšviną benzine. Benzinu su švino priemaiša varomos transporto priemonės generuodavo tirpias daleles, sudarytas iš švino bromido ir chlorido, tuo tarpu šiuolaikiniai varikliai išmeta daleles, kurių sudėtyje yra hidrofobinės organinės medžiagos, mažai sieros ir kitų vandenyje tirpių komponentų. Suodžių susidarymo mechanizmas parodytas 1.2.1 paveiksle, iš kurio matome, kad suodžių pirmtakai yra policikliniai aromatiniai angliavandeniliai (*angl. polycyclic aromatic hydrocarbons* (PAH)), kuriems agreguojantis susidaro 1–2 nm suodžių dalelės. Nustatyta, kad šios suodžių dalelės neegzistuoja kaip atskiros dalelės, o jungiasi tarpusavyje į klasterius. Tokiu būdu susidaro pirminės 10–30 nm netaisyklingos formos dalelės.

Transporto priemonėmis išmetamos ne tik suodžių dalelės, bet ir dujinės medžiagos ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$ , mažai lakūs ir pusiau lakūs organiniai junginiai), kurios dalyvauja antrinių aerozolio dalelių susidaryme. Tarp egzistuojančių atmosferoje dalelių vyksta tarpusavyje konkuruojantys mažai lakių junginių nukleacijos ir kondensacijos procesai (1.2.1 pav.). Tokių procesų metu susidariusios antrinės dalelės sutankėja, įgauna taisyklingą formą, o jų skersmuo registruojamas 50–500 nm intervale.

Remiantis senesnių modelių rezultatais buvo nustatyta, kad hidrofobinių suodžių virsmas hidrofilinėmis dalelėmis vyksta per 35–80 val. (Cooke ir Wilson, 1996; Wilson ir kt., 2001). Tačiau pastarųjų metų tyrimai parodė (Riemer ir kt., 2004; Johnson ir kt., 2005), kad šis procesas gali vykti greičiau negu per 2 val. (dienos metu užterštuose regionuose) ir tik retais atvejais trunka daugiau nei 24 val.

Aerolio dalelės, susidariusios biomasės degimo metu, iš esmės sudarytos iš OC su nedideliu kiekiu BC (Reid ir kt., 2005b). Biomasės degimo metu susidariusios aerolio dalelės turi tik iki 50 % netirpios dedamosios (Fuzzi ir kt., 2007). Dėl aukščiau minėtų priežasčių šios dalelės gaisro metu iš karto gali virsti debesų kondensacijos branduoliais, laikui bėgant šios jų savybės didėja dėl dalelių skersmens ir tirpiosios komponentės kiekio pokyčių.



1.2.1 pav. Pirminių transporto priemonių išmetamų suodžių dalelių susidarymo ir transformacijos atmosferoje mechanizmas (Bockhorn, 1994; Andreae ir Rosenfeld, 2008).

Biomasės degimo aerolio dalelių cheminė sudėtis priklauso nuo medienos degimo pobūdžio, kuris klasifikuojamas į liepsnojantį ir rusenantį. Liepsnojimo fazėje OC sudaro vidutiniškai  $53 \pm 8$  %, o rusenimo fazėje OC frakcija siekia  $62 \pm 6$  %. Juodosios anglies koncentracija biomasės degimo metu susidariusiose aerolio dalelėse varijuoja plačiose ribose 2–27 %, ir taip pat priklauso nuo degimo pobūdžio. BC koncentracija rusenimo fazėje sudaro 2–5 %, o liepsnos fazėje BC koncentracijos gali padidėti net 5 kartus. Nustatyta, kad 40–80 % organinių medžiagų sudaro vandenyje tirpūs organiniai junginiai (*angl. water soluble organic carbon* (WSOC)), iš kurių 20–40 % (Reid ir kt., 2005b) sudaro

organinės rūgštys, tuo tarpu alkoholiai ir angliavandeniai sudaro 4–14 % aerozolio dalelėse esančių organinių medžiagų (*angl. organic aerosol (OA)*) masės (dominuoja levogliukozanas). Levogliukozanas yra celiuliozės skilimo produktas, jis sudaro apie 5 % aerozolio dalelių masės (Oros ir kt., 2006), yra pakankamai stabilus atmosferoje (gyvavimo trukmė iki 8 val. (Locker, 1988)), todėl plačiai naudojamas kaip biomasės degimo indikatorius. Didžioji dalis aerozolio dalelių, susidariusių biomasės degimo metu, patenka į akumuliacinės modos dydžių intervalą (100–150 nm). Taip pat buvo užfiksuota mažesnė didelių dalelių moda, susidedanti iš dulkių, anglies sankepurų, pelenų ir nesudegusio kuro junginių, be to, kartais registruojama nukleacinė dalelių moda.

POA dalelėms taip pat priskiriamos pirminės biogeninės kilmės organinių medžiagų turinčios aerozolio dalelės (*angl. primary biogenic organic aerosol (PBOA)*) PBOA priskiriami virusai ( $0,01 \mu\text{m} < D < 0,5 \mu\text{m}$ ), bakterijos ( $D \geq 0,4 \mu\text{m}$ ), dumbliai, samanų ir grybų sporos ( $D \geq 1,0 \mu\text{m}$ ), žiedadulkės ( $D \geq 10 \mu\text{m}$ ), gyvų organizmų fragmentai, žmonių, gyvūnų epitelio ląstelės ( $D > 2\mu\text{m}$ ) (Matthias-Maser, 1998) ir augalų išskiriamos cheminės medžiagos (angliavandeniai, baltymai, vaškas ir kt.) (Pöschl, 2005; Winiwarter ir kt., 2009). Šios rūšies aerozolio dalelės gali nukeliauti didelius atstumus ir pakilti net į 80 km aukštį (Wainwright ir kt., 2003; Prospero ir kt., 2005). PBOA kiekis globaliniu mastu siekia 56 Tg/m ( $D < 2,5 \mu\text{m}$ ) (Penner ir kt., 2001; IPCC, 2007). Tačiau, šiuo metu trūksta kokybinio ir kiekybinio PBOA įvertinimo dėl jo morfologinių tipų įvairovės bei skirtingų biopolimerų savybių. Jaenicke (2005) nustatė, kad didžioji dalis nenustatytos aerozolio dalelių masės (20–40 %) gali būti siejama su PBOA. Remiantis šia prielaida, PBOA kiekis aplinkos ore gali viršyti 1000 Tg/m. Kai kurie junginiai gali būti naudojami PBOA indikatoriais: fosfolipidai,  $\beta$ -1,3-D-glukanas, ergosterolis, manitolis ir arabitolis (Womiloju ir kt., 2003; Elbert ir kt., 2007). PBOA skaitinė koncentracija virš vandenyno sudaro 1 % visų aerozolio dalelių skaitinės koncentracijos (Pósfai ir kt., 2003), kontinentinės kilmės aerozolio

dalelėse iki 25 % (Matthias-Maser ir Jaenike, 1994), o Amazonės regione net iki 35 % (Elbert ir kt., 2007).

Prie PBOA taip pat priskiriamos jūrinės kilmės POA, kurių sudėtyje aptinkami mikroorganizmai ir egzopolimerai (Leck ir Bigg, 2005a,b). Nustatyta, kad šių dalelių susidarymo mechanizmas toks pat kaip ir jūros druskos aerozolio dalelių (iš jūros purslų) (Aller ir kt., 2005). Detalesnė diskusija apie jūrinės kilmės POA susidarymo mechanizmą ir cheminę sudėtį bus pateikta 1.2.2 skyriuje.

Antrinių organinių medžiagų, esančių aerozolio dalelėse (*angl. secondary organic aerosol (SOA)*), susidaryme dalyvauja antropogeninės ir biogeninės kilmės lakūs organiniai junginiai (*angl. volatile organic compounds (VOC)*). Globalinis SOA susidarymo kiekis siekia 115 TgC/m, o tai sudaro net 70 % organinės anglies masės (Hallquist ir kt., 2009).

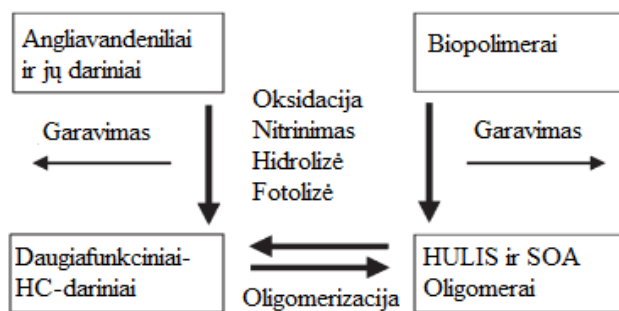
Globaliniu mastu pagrindiniai SOA pirmtakai yra biogeniniai VOC, o antropogeniniai VOC yra dominuojantis SOA šaltinis tik miesto aplinkoje. Natūralūs lakūs organiniai junginiai, tokie kaip terpenai ir seskviterpenai, ir antropogeninės kilmės aromatiniai VOC, yra pagrindiniai SOA pirmtakai. Netgi miesto aplinkoje iki 90 % organinių medžiagų, esančių aerozolio dalelėse, atitenka SOA. Tačiau biogeninės kilmės SOA susidarymą veikia antropogeninės veiklos sukelti atmosferos sudėties pokyčiai, dėl ko padidėjęs oksidatorių koncentracijos lygis gali padidinti biogeninės kilmės aerozolio dalelių produkciją.

Lakių organinių junginių virsmas dalelėmis arba jų prisijungimas prie aerozolio dalelės gali vykti šiais būdais:

1. naujų dalelių susidarymas: pusiau lakių organinių junginių susidarymas (*angl. semi-volatile organic compounds (SVOC)*) iš dujinių pirmtakų ir SVOC dalyvavimas nukleacijos ir naujų dalelių augimo procese;
2. dujų-dalelių perskirstymas: pusiau lakių organinių junginių adsorbicija arba absorbcija ant egzistuojančių aerozolio dalelių ar debesų lašelių;

- heterogeninės arba daugi fazės reakcijos: mažai lakių arba nelakių organinių junginių susidarymas reaguojant VOC ir SVOC su aerozolio dalelėmis (aerozolio dalelių paviršiuje arba visoje dalelėje) ar debesų lašeliais.

Didžioji dalis SOA susidarymo tyrimų buvo sutelkti į SVOC formavimąsi oksiduojantis biogeniniams ir antropogeniniams VOC dujinėje fazėje bei dujų – dalelių virsmus pagal 1 ir 2 mechanizmus. Tačiau keli pastarųjų metų tyrimai parodė, kad heterogeninės ir daugi fazės reakcijos taip pat atlieka svarbų vaidmenį SOA susidaryme (Kalberer ir kt., 2004; Jang ir kt., 2002). Šie moksliniai darbai patvirtino, kad didelės molekulinės masės organinės medžiagos gali susidaryti iš lakių arba pusiau lakių organinių medžiagų rūgštinės katalizės, radikalinės polimerizacijos su fotooksidatoriais ir sieros rūgštimi reakcijų metu vandeniniame tirpale arba naujai susidariusioje dalelėje. Naujų dalelių susidarymas iš dujinės fazės molekulių paprastai vyksta dėl molekulinų klasterių nukleacijos ir toliau vykstančios koaguliacijos procesų (Kulmala, 2003). Lauko eksperimentų ir teorinių skaičiavimų metu nustatyta, kad naujų dalelių susidarymas pagrįste vyksta dėl trinarės  $H_2SO_4$ – $H_2O$ – $NH_3$  nukleacijos ir tolimesnės pusiau lakių organinių medžiagų kondensacijos (Kulmala ir kt., 2004; 2005). Kita vertus, laboratoriniai tyrimai įrodė, kad SVOC gali dalyvauti nukleacijos procese, susidarant  $H_2SO_4$ –SVOC kompleksui.



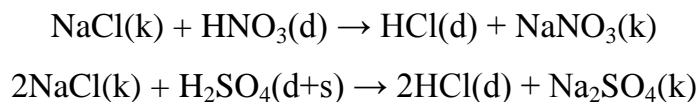
1.2.2 pav. SOA susidarymo schema (Pöschl, 2005).

Aerozolio dalelėse esančios organinės medžiagos ir BC paviršinis sluoksnis gali reaguoti su atmosferoje esančiais oksidatoriais (OH, O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, ir kt.),

rūgštėmis ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ir kt.) ir vandeniu veikiant UV spinduliuotei. 1.2.2 paveiksle pateikti SOA susidarymo mechanizmai didina organinių junginių tirpumą ir oksidacijos būvį, tokiu būdu mažindami jų lakumą.

### **1.2.2 Jūros druskos ir jūros pusrų aerosolio dalelės**

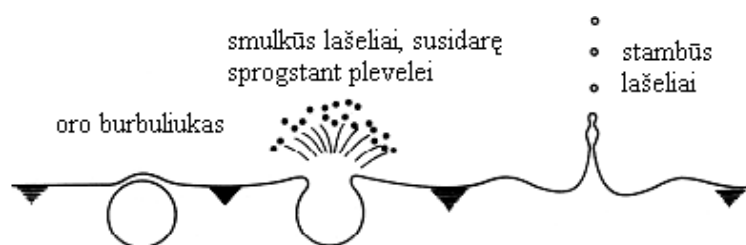
Jūrinės kilmės aerosolio dalelės yra vienos svarbiausių natūralaus aerosolio sudėties komponentų, nes iš visos aerosolio sistemos labiausiai veikia globalinį Žemės šiluminį balansą bei klimatą (Murphy ir kt., 1998). Todėl jūrinės kilmės aerosolio dalelių cheminės sudėties priklausomybė nuo dalelių dydžio yra vienas svarbiausių šiluminius balanso procesus lemiantis parametras. Dauguma jūrinės kilmės aerosolio dalelių yra pirminės, tačiau vandenyno paviršiuje fitoplanktonas išmeta įvairias organines medžiagas, tarp jų ir dimetilsulfidą ( $\text{DMS}$ ,  $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ ), kuris yra pagrindinis sulfatų pirmtakas jūrinėje aplinkoje (Mészáros, 1999; Yang ir kt., 2011). Jūros druską iš esmės sudaro natrio chloridas ( $\text{NaCl}$ ), su mažesniais kitų komponentų kiekiais (kalio chloridas, kalcio chloridas, magnio sulfatas ir kt.). Nustatyta, kad vandenynas yra pagrindinis atmosferos ore aptinkamo  $\text{NaCl}$  šaltinis pakrantės teritorijoje (Claeys ir kt., 2010). Vidutinė jūros druskos emisija siekia 6297 Tg/m (24 ir 6273 Tg/m akumuliacinės ir stambių dalelių modeje). Smulkiojoje  $\text{NaCl}$  dalelių frakcijoje dalis chlorido jonų ( $\text{Cl}^-$ ) pereina į dujinę fazę dėl atmosferoje vykstančių cheminių reakcijų su sieros (dujinėje ir vandens fazėje) ir azoto (dujinėje fazėje) rūgštimis (White, 2008):



Dėl tokio  $\text{Cl}^-$  praradimo natrio jonai tampa pagrindiniu jūros druskos aerosolio dalelių žymeniu (White, 2008). Pirminės jūrinės kilmės aerosolio dalelės susidaro sprogdant jūros bangų pusrslams. Yra nustatyta, kad susidariusių dalelių skaičius tiesiai proporcingas vėjo greičiui (Pósfai ir



Molnár, 2000). Vieno įvykio metu (sprogstant vienam oro burbuliukui) susidaro iki 10 aerozolio dalelių (2–4 μm skersmens). Tokio pat įvykio metu (sprogstant vandens paviršiaus plėvelei) gali susidaryti keli šimtai dalelių, kurių skersmuo mažesnis nei 1 μm (1.2.3 pav.) (Woodcock, 1972). Jūrinės kilmės aerozolio dalelės paprastai priskiriamos stambiajai aerozolio dalelių frakcijai, tačiau Mészáros ir Vissy (1974) pirmą kartą užregistravo mažesnes jūrinės kilmės daleles (0,05 μm). Pósfai ir Molnár (2000) parodė, kad pirminės jūrinės kilmės aerozolio dalelės gali būti aptinkamos ne tik jūrinėje ir pakrantės aplinkoje, o gali keliauti didelius atstumus žemyno link. Pastaruoju metu padidėjo dėmesys organinių medžiagų turinčių aerozolio dalelių tyrimams jūrinėje aplinkoje (Shank ir kt., 2012). Pavienių dalelių masės spektrometrijos metodais buvo nustatyta, kad jūros druskos dalelės turi apie 10 % organinių medžiagų (Middlebrook ir kt., 1998). Vignati ir kt. (2010) apskaičiavo, kad smulkiosios aerozolio dalelių frakcijos jūrinės kilmės organinių medžiagų metinė emisija siekia 8,2 Tg/m ir yra nedidelė, lyginant su jūros druskos emisija 24 Tg/m. Skirtingų jūrinės kilmės organinių medžiagų turinčių aerozolio dalelių išmetamų į atmosferą kiekių nustatymo modelių rezultatai yra pakankamai prieštaringi (O'Dowd ir kt., 2008; Roelofs, 2008), tačiau bendrai sutariama dėl to, kad pirminių jūrinės kilmės organinių medžiagų emisijos dydis artimas iškastinio kuro organinių medžiagų emisijai ir sudaro mažiau nei 20 % pirminių organinių medžiagų, esančių aerozolio dalelėse, emisijos (POA = iškastinio kuro + biokuro + biomasės degimas + jūrinis pirminis).



1.2.3 pav. Aerozolio dalelių susidarymas iš jūros purslų (Resch ir kt., 1986).

Yra žinoma, jog jūrinės kilmės submikroninio dydžio aerozolio dalelių pasiskirstymas pagal dydį yra bimodalinis, t.y. stebima Aitkeno ( $D < 0,1 \mu\text{m}$ ) ir akumuliacinė ( $0,1 < D < 0,5 \mu\text{m}$ ) modos. Išsamūs jūrinės kilmės aerozolio dalelių tyrimai parodė (O'Dowd ir kt., 2004), kad pagrindinę submikroninių aerozolio dalelių masės dalį sudaro organinės medžiagos, o supermikroninio dydžio intervale ( $D > 1 \mu\text{m}$ ) – jūros druska. Tai pat buvo nustatyta, kad didžioji dalis organinių medžiagų yra vandenyje netirpios ir įrodyta, kad ši organinių medžiagų frakcija bei didžioji dalis vandenyje tirpių organinių medžiagų susidaro trūkinėjant jūros bangų purlams, t.y. pirminės organinės medžiagos. Burbuliukų trūkinėjimo (sproginėjimo) metu, paviršiaus aktyviosios biogeninės organinės medžiagos (riebalinės ir baltyminės medžiagos, humuso medžiagos) patenka į jūrinės kilmės aerozolio dalelių sudėtį, ypač praturtindamos smulkiąją aerozolio dalelių frakciją. Apibendrintai galima pasakyti, kad biologinio aktyvumo periodo metu organinės medžiagos sudaro nuo 40 iki 60 % submikroninės aerozolio dalelių frakcijos, o mažo biologinio aktyvumo metu organinės medžiagos sudaro vos 10–15 %. Atlikus aerozolio dalelių pasiskirstymo pagal dydį matavimus Preilos atmosferos užterštumo tyrimų stotyje buvo užfiksuotos 45, 80 ir 170 nm dalelių modos, o cheminės analizės rezultatai parodė, kad organinių medžiagų kiekis buvo didesnis mažesnių dydžių dalelėse (Ceburnis ir kt., 2007).

Nors O'Dowd ir kt. (2004) teigė, jog vandenyje netirpios ir vandenyje tirpios organinės medžiagos yra pirminės, tačiau tikėtina, kad didžioji dalis oksiduotų ir vandenyje tirpių organinių junginių susidaro antrinių procesų metu. Pirminės jūrinės kilmės aerozolio daleles sudaro bakterijos, virusai, jūrinių organizmų fragmentai ir amorfinės gelinės medžiagos, panašios į dumblių ir bakterijų išskiriamus egzopolimerus. Antrinių organinių medžiagų komponentai yra metansulfonrūgštis, dikarboksirūgštys ir dimetil-, dietilalkilamonio druskos. Meskhidez ir Nenes (2006) taip pat patvirtino dominuojantį izopreno vaidmenį SOA formavimuisi iš planktono virš Pietų vandenyno. SOA susidarymą parodo išryškėjusi nukleacinė moda. Vaattovaara ir kt. (2006) nustatė, kad nukleacijos epizodų metu 11–47 % organinių medžiagų susidaro

antrinių procesų metu. Greenberg ir kt. (2005), Palmer ir Shaw (2005) įrodė izopreno svarbą jūrinės kilmės SOA susidarymui. Tačiau Claeys ir kt. (2010) nustatė, jog izoprenas neturi įtakos SOA formavimuisi virš Indijos vandenyno, ir daro prielaidą, kad nenustatytą WSOC dalį galima priskirti jūrinės biomasės oksidacijos produktams. Taip pat pavyko išskirti naują junginių grupę (organosulfatai), kurie susidaro dumblių/bakterijų riebalų rūgščių liekanų oksidacijos metu.

Nepaisant intensyvių organinių medžiagų, esančių aerozolio dalelėse, tyrimų iki šiol dar lieka neaiškūs fundamentiniai mechanizmai, paaiškinantys biogeninės kilmės organinių medžiagų susidarymą.

### **1.2.3 Sulfatai**

Sulfatų turinčios aerozolio dalelės dažniausiai yra antrinės dalelės, susidariusios dujinių pirmtakų (pvz., SO<sub>2</sub> ir DMS) oksidacijos metu ir vykstant tolimesniam dalelių formavimuisi nukleacijos ir kondensacijos procesų metu. Egzistuoja keli sulfatų susidarymo mechanizmai, kurie apima debesų lašeliuose vykstančias reakcijas ir SO<sub>2</sub> oksidacija OH radikalų dujinėje fazėje (Penner, 2001). SO<sub>2</sub> į atmosferą patenka iš antropogeninių ir biogeninių šaltinių, tačiau yra nustatyta, kad daugiau nei 70 % globalinės SO<sub>2</sub> emisijos sudaro antropogeninės taršos šaltiniai (Whelpdale ir kt., 1996), iš kurių didžiausią indėlį sudaro iškastinio kuro deginimo metu išmetami į atmosferą teršalai. Kiti svarbūs SO<sub>2</sub> šaltiniai yra biomasės deginimas, laivininkystė, metalurgija, žemės ūkio atliekų deginimas, o biogeninės kilmės vulkaninė SO<sub>2</sub> emisija sudaro nežymią dalį (Andreae ir Rosenfeld, 2008; Smith ir kt., 2011). Pagrindinis biogeninės kilmės sulfatų šaltinis yra DMS (Derevianko ir kt., 2009), kurio metinis indėlis siekia 28,1 (17,6–34,4) TgS/m (Lana ir kt., 2011).

SO<sub>2</sub> oksidacijos iki H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> greitis tiesiogiai proporcingas Saulės spinduliuotės intensyvumui (Heintzenberg, 1985). Sieros rūgštis neaptinkama dujinėje fazėje troposferoje dėl savo mažo sočiųjų garų slėgio (Mészáros, 1999), todėl gana greitai kondensuojasi, susidarant sieros rūgšties lašeliams.

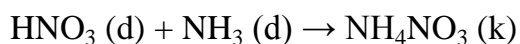
Esant normalioms atmosferos sąlygoms, sieros rūgšties dalelės gali būti dalinai arba pilnai neutralizuotos amoniaku ( $\text{NH}_3$ ) ir priklausomai nuo santykinės drėgmės gali būti skystos arba kietos (Wang ir kt., 2008). Tačiau sieros rūgšties neutralizacijos metu gali susidaryti kalcio sulfatas ( $\text{CaSO}_4$ ) ir natrio sulfatas ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) aplinkose, su didelėmis kalcio karbonato ( $\text{CaCO}_3$ ) ir natrio chlorido ( $\text{NaCl}$ ) koncentracijomis (Querol ir kt., 1998b; Seinfeld ir Pandis, 2006).

Sulfatų turinčių dalelių optinės savybės yra pakankamai gerai ištirtos (Penner, 2001) ir nustatyta, kad sulfatai iš esmės vien tik sklaido Saulės spinduliuotę ir šiek tiek sugeria artimosios infraraudonosios spinduliuotės srityje. Tokiu būdu pagal IPCC (2007) sulfatų šiluminis efektas yra vėsinantis ( $-0.4 \pm 0.2 \text{ W m}^{-2}$ ).

#### **1.2.4 Nitratai**

Kaip ir sulfatai, nitratų turinčios aerolio dalelės yra antrinės, susidarantys iš biogeninės ir antropogeninės kilmės dujinių pirmtakų ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ), o azoto rūgštis yra pagrindinis jų oksidacijos produktas. Tokių dalelių skersmuo paprastai neviršija  $2,5 \mu\text{m}$ . Antropogeninės kilmės nitratų šaltinis yra energijos gamyba (dujų, kuro ir anglies deginimas) ir kiti aukštatemperatūriniai degimo procesai, vykstantys transporto priemonių vidaus degimo varikliuose ir biomasės degimo metu (Pinder ir kt., 2012). Biogeninės kilmės nitratų šaltiniai yra emisijos iš dirvos (nitrifikacija,  $\text{N}_2\text{O}$ ), žaibas ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ), elektros iškrova ( $\text{NO}$ ) (Seinfeld ir Pandis, 2006).

Azoto rūgštis gali susidaryti atmosferoje dieną homogeninių reakcijų ( $\text{NO}_2 + \text{OH}$  reakcijos dujinėje fazėje) ir naktį heterogeninių reakcijų metu ( $\text{N}_2\text{O}_5$  hidrolizė aerolio dalelių paviršiuje) (Pathak ir kt., 2009). Normaliomis sąlygomis, azoto rūgščiai reaguojant su amoniaku dujinėje fazėje, susidaro amonio nitratas aerolio dalelių fazėje.



Nitratų kiekis smulkiosiose aerozolio dalelėse ( $< 1\mu\text{m}$ ) yra glaudžiai susijęs su santykiniu amonio ir sulfatų jonų kiekiu. Pirmiausiai neutralizuojama yra sieros rūgštis ir tik esant amoniako pertekliui gali susidaryti smulkiosios frakcijos nitratų dalelės. Kai akumuliacinės modos dalelėse sieros rūgštis nėra neutralizuota, amonio nitratas disocijuoja ir susidaro amonio sulfatas. Tačiau azoto rūgščiai reaguojant su mineralinių medžiagų ar jūros druskos dalelėmis gali susidaryti natrio nitratas ( $\text{NaNO}_3$ ) ir kalcio nitratas ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ). Tokios nitratų dalelės yra didesnės nei amonio nitrato dalelės ir priklauso supermikroninio ( $> 1\mu\text{m}$ ) dydžio intervalui (Querol ir kt., 1998b).

Amonio nitratų susidarymas taip pat priklauso nuo temperatūros ir santykinės oro drėgmės (Bauer ir kt., 2007). Amonio nitratas yra nestabilus aerozolio dalelių fazėje dėl aukšto amonio ir nitratų sočiųjų garų slėgio (Mészáros, 1999) ir, esant aplinkos temperatūrai aukštesnei nei  $+20\text{ }^\circ\text{C}$ , amonio nitratas dalinai išgaruoja. Pilnas amonio nitrato nugaravimas nuo aerozolio dalelių vyksta esant  $>+25\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrai (Schaap ir kt., 2004). Dėl šios priežasties stebima amonio nitrato koncentracijų sezoninė kaita su maksimumu žiemos metu ir minimumu vasaros metu (Querol ir kt., 1998a,b, 2001).

### **1.3 Aerozolio dalelių šaltinių įvertinimo metodai**

Egzistuoja daugybė metodų ir modelių, kurie leidžia nustatyti aerozolio dalelių šaltinius arba jų grupes. Tačiau negalime išskirti vieno geriausio aerozolio dalelių šaltinių įvertinimo metodo. Metodo pasirinkimas priklauso nuo esamų duomenų tipo bei analizės tikslų. Nepaisant to, kad skirtingų šaltinių įvertinimo metodų rezultatai skiriasi, palyginamosios studijos parodė, kad dauguma metodų nustato pagrindinius aerozolio dalelių šaltinius ir atspindi panašias tendencijas.

Pagrindiniai aerozolio dalelių šaltiniai yra klasifikuojami pagal indikatorinių elementų kombinacijas. Tokiu būdu išskiriami šie aerozolio dalelių šaltiniai: motorinės transporto priemonės (C/Fe/Ba/Zn/Cu), mineralinės medžiagos (Al/Si/Ca/Fe), jūros druskos ir jūrinės kilmės aerozolio dalelės

(Na/Cl/Mg), pramonė ir antrinės aerolio dalelės ( $V/Ni/SO_4^{2-}$  ir  $SO_4^{2-}/NO_3^-/NH_4^+$ ) (1.3.1 lentelė).

Neorganinių medžiagų prigimtis yra pakankamai gerai iširta, o organinės anglies šaltiniai nėra visiškai aiškūs, nes organinės medžiagos aerolio dalelėse gali būti tiek biogeninės, tiek antropogeninės kilmės.

1.3.1 lentelė. Pagrindinių aerolio dalelių šaltinių charakteristikos (Viana ir kt., 2008).

PM	Elementai	Šaltinio indėlis (%)	Tendencija	Šaltinio paaiškinimas
PM <sub>10</sub>	C, Fe, Ba, Zn	1 (Areao, PT)	Priklauso nuo	Transporto priemonių išmetalai
PM <sub>2,5</sub>	C, Fe, Ba, Zn	55 (Milan, IT) 5 (Birkenes, NO) 49 (Barcelona, ES)	transporto priemonių eismo intensyvumo	
PM <sub>10</sub>	Al, Si, Ca, Fe	5 (Duisburg, DE)	Pastebimas	Mineralinės medžiagos
PM <sub>2,5</sub>	Al, Si, Ca, Fe, K	37 (Huelva, ES) 5 (Helsinki, FI) 30 (Huelva, ES)	Šiaurės-Pietų gradientas	Antrinio pakėlimo dalelės
PM <sub>10</sub>	Na, Cl, Mg	<5 kontinento gilumoje	Koncentracijos mažėja nuo Atlanto pakrantės iki žemyno gilumos	Jūros bangų pūslų aerolio dalelės
PM <sub>2,5</sub>	Na, Cl, Mg	88 (Areao, PT) <5 kontinento gilumoje		
PM <sub>10</sub>	V, Ni, $SO_4^{2-}$	15 (Areao, PT) 8 (Barcelona, ES)	Neturi ryškios	Naftos deginimas
PM <sub>2,5</sub>	V, Ni, $SO_4^{2-}$	37 (Florence, IT) 11 (Amsterdam, NL) 43 (Barcelona, ES)	eigos	Pramonė
PM <sub>10</sub>	$SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+$	12 (Cork, IE)	Neturi ryškios	Antrinės aerolio dalelės
PM <sub>2,5</sub>	$SO_4^{2-}, NO_3^-, NH_4^+$	46 (Milan, IT) 17 (Huelva, ES) 57 (Duisburg, DE)	eigos	Tolimoji oro masių pernaša Regiono fonas

Elementinės ir suminės anglies santykiai (EC/TC) plačiai naudojami POA ir SOA šaltinių įvertinime (1.3.2 lentelė). EC/TC santykis mieste siekia 0,5 ir atspindi transporto įtaką, o foninėse vietovėse EC/TC santykis yra 0,3 ir parodo didelę iškastinio kuro ir biomasės deginimo šaltinių įtaką anglies turinčių aerolio dalelių cheminei sudėčiai. Vandenyje tirpios organinės anglies ir suminės anglies santykis (WSOC/TC) suteikia papildomos informacijos apie organinės anglies kilmę. WSOC foninėse vietovėse sudaro 40–60 % organinės anglies masės, o mieste tik 20 %. Šie skirtumai

paaiškunami skirtingais OC šaltiniais (t.y. degimo procesų metu išskiriama daugiau vandenyje netirpios organinės anglies (*water insoluble organic carbon* *WIOC*), o WSOC yra biogeninės kilmės, arba atspindi organinių medžiagų cheminius transformacijos procesus atmosferoje, kurių metu padidėja organinių molekulių funkcinių grupių kiekis ir tirpumas vandenyje).

1.3.2 lentelė. Miesto, fono ir kalnų anglies turinčių aerozolio dalelių charakteristikos (Pöschl, 2005).

	Miestas	Foninė vietovė	Alpės
PM <sub>2,5</sub> (µg m <sup>-3</sup> )	20±10	10±5	4±2
TC/ PM <sub>2,5</sub> (%)	40±20	30±10	20±10
EC/TC (%)	50±20	30±10	30±10
OC/TC (%)	40±20	70±10	70±10
WSOC/TC (%)	20±10	40±20	60±20

SOA susidarymas padidina OC koncentraciją ir OC/EC santykį. Minimali OC/EC santykio vertė naudojama SOA kiekybiniam įvertinimui. Atsižvelgiant į tai, kad visuose aerozolio dalelių bandiniuose minimalus OC/EC santykis išlieka pastovus, SOA koncentracija apskaičiuojama pagal šią formulę:

$$OC_{\text{sec}} = OC_{\text{total}} - (OC/EC)_{\text{min}} \times EC, \quad [2]$$

čia  $OC_{\text{sec}}$  – antrinės organinės anglies koncentracija,  $OC_{\text{total}}$  – visos organinės anglies koncentracija,  $(OC/EC)_{\text{min}}$  - minimalus organinės ir elementinės anglies koncentracijų santykis, EC – elementinės anglies koncentracija.

Pio ir kt. (2011) nustatė, kad OC/EC santykis tunelyje ir intensyvaus eismo gatvėse siekia 0,3–0,4 ir atspindi transporto priemonių išmetamas POA. Tačiau mieste (Lisabona, Ispanija) PM<sub>10</sub> ir PM<sub>2,5</sub> dalelėse šis santykis yra atitinkamai 1,0 ir 0,7. Taigi OC išmatuotas šiomis sąlygomis gali turėti savo sudėtyje ne tik transporto priemonių išmetamą POA, bet ir papildomus OC kiekius, susidariusius kondensuojantis antropogeninės kilmės VOC ir jų

oksidacijos produktams. Pagrindinių anglies turinčių aerozolio dalelių šaltinių būdingi OC/EC santykiai pateikti 1.3.3 lentelėje.

1.3.3 lentelė. Pagrindinių anglies turinčių aerozolio dalelių šaltinių būdingos EC, OC koncentracijos bei jų santykis.

	EC ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	OC ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )	OC/EC	Nuoroda
Anglies turinčių aerozolio dalelių šaltiniai				
Lengvieji automobiliai	22,6	50,1	2,2	Hildemann ir kt., 1991
Sunkieji krovininiai	40,5	32,6	0,8	Hildemann ir kt., 1991
Tunelis	25,50±4,98	19,27±8,46	0,76	Gillies ir kt., 2001
Namų kūrenimas malkomis	12,39±4,20	51,37±11,72	4,15	Watson ir kt., 2001
Miško gaisrai	3,23±1,80	46,88±15,67	14,51	Watson ir kt., 2001
Aerozolio dalelės miesto aplinkoje				
Budapeštas PM <sub>2.5</sub>			2,2±0,7	Salma ir kt. 2004
Madridas (Ispanija)	3,8±1,2	3,8±1,3	1,0±0,4	Pio ir kt. 2011
Madridas (Ispanija)	4,2±1,3	4,5±1,6	1,1±0,4	Pio ir kt. 2011
Birmingemas (Jungtinė Karalystė) PM <sub>2.5</sub>	2,2±1,5	3,5±2,8	2,1±1,0	Pio ir kt. 2011
Birmingemas (Jungtinė Karalystė) PM <sub>10</sub>	2,9±1,5	5,5±3,0	2,2±1,1	Pio ir kt. 2011
Lisabona (Portugalija)	6,6±3,7	4,9±3,4	0,73±0,25	Pio ir kt. 2011
Lisabona (Portugalija)	6,8±3,9	6,3±4,1	0,93±0,28	Pio ir kt. 2011
Miesto fonas (Milanas, IT)	1,4±0,7	9,2±7,2	6,5±4,3	Lonati ir kt., 2007
Aerozolio dalelės kaimo aplinkoje				
Aveiro (Portugalija)	1,0±0,5	5,3±3,8	5,4±2,3	Pio ir kt. 2011
Hyytälä (Suomija) PM <sub>10</sub>	0,48±0,24	2,1±0,7	5,5±3,6	Pio ir kt. 2011
El Arenosilo (Ispanija) PM <sub>2.5</sub>	0,64±0,37	3,0±1,7	4,9±1,1	Pio ir kt. 2011
El Arenosilo (Ispanija) PM <sub>10</sub>	0,60±0,37	2,8±1,6	5,0±1,5	Pio ir kt. 2011
Aerozolio dalelės foninėse aplinkose				
Azoris (Portugalija) PM <sub>10</sub> (jūrinis)	0,17±0,11	0,62±0,57	3,6±2,1	Pio ir kt. 2011
Puy de Dome (Prancūzija) (žemyninis) PM <sub>10</sub>	0,22±0,16	1,5±1,3	7,8±5,6	Pio ir kt. 2011
Sonblick (Austrija) PM <sub>2.5</sub> (žemyninis)	0,14±0,28	0,90±1,0	9,6±12,6	Pio ir kt. 2011

Milukaitė ir Morkūnas (1999) atliko EC ir OC matavimus intensyvaus eismo gatvių sankryžose Vilniuje ir nustatė, kad OC/EC santykis kito 2–4,2



intervale. Tai reiškia, kad intensyvaus eismo gatvių sankryžose buvo registruojamas ne tik transporto priemonių išmetamas į orą POA, bet ir atmosferoje susidaręs SOA.

Pastaruoju metu aerozolio dalelių šaltinių įvertinimui plačiai naudojami statistiniai (receptoriniai) modeliai. Dažniausiai naudojami receptoriniai modeliai yra principinė komponentų analizė (*angl. Principal component analysis (PCA)*), teigiamos matricos faktorizacijos (*angl. Positive matrix factorization (PMF)*) ir cheminio masės balanso (*angl. Chemical mass balance (CMB)*) metodai (Viana ir kt., 2008). Receptoriniai modeliai paremti aerozolio dalelių komponentų masės tvermės dėsniu, todėl masės balanso analizė plačiai naudojama atmosferos aerozolio dalelių šaltinių identifikavimui.

Taikant CMB modelį laikoma, kad visi pagrindiniai aerozolio dalelių šaltinių sandai yra žinomi iš anksto. Jei šaltinio profilis einant nuo šaltinio iki konkrečios vietovės (receptoriaus) keičiasi minimaliai, tuomet CMB gali būti laikomas idealiu receptoriniu modeliu. Tačiau minėtoji sąlyga tenkinama retai, todėl optimalaus CMB metodo taikymas dažnai yra probleminis. Viena iš svarbių CMB ypatybių yra ta, kad antrinės aerozolio dalelės į modelio algoritmą turi būti įterptos ne kaip taršos šaltinio komponentė, bet kaip specifiniai, atskiri cheminiai junginiai. Tokiu būdu išvengiama susimaišymo su kitais pėdsekiniais elementais, kas galėtų lemti CMB modelio klaidingus rezultatus. Tai laikoma pagrindiniu CMB modelio trūkumu.

Pagrindinių komponentų/faktorių analizė (t.y. PCA, PMF) nustato taršos šaltinius remiantis stebėjimais vien tik receptoriaus aplinkoje. Šie modeliai yra dažnai naudojami, nes programinė įranga tokio tipo skaičiavimams yra laisvai prieinama. Be to, nereikia žinoti tikslaus šaltinių pasiskirstymo. Modelio dimensijų pasirinkimas ir teigiamų sprendinių ieškojimas gali būti paremtas vien tik matematiniais kriterijais. Šių modelių problema yra ta, kad išskaičiuoti faktoriai gali būti sudaryti iš kelių taršos šaltinių. Šaltiniai, kurie keičiasi laike, yra šio ir kitų receptorinių modelių apribojimai.

Valiulis ir kt. (2000) naudodamasis pagrindinių komponentų analizės metodu nustatė šaltinius, lemiančius sunkiųjų metalų (SM) koncentracijas

Vilniuje nakties metu. Jis išskyrė SM emisijas nuo žemės paviršiaus, iš transporto priemonių ir SM iš iš individualių namų šildymo. Dienos metu be minėtų trijų šaltinių nustatytas dar ir ketvirtas – vietinė transporto priemonių pakeltoji tarša bei re-emisija.

Zhang ir kt. (2005) sukūrė ir pritaikė linijinės regresinės analizės metodą submikroninės frakcijos organinių medžiagų masės spektrų tyrimuose. Taikant šį metodą buvo išskirtos dvi organinių medžiagų frakcijos: angliavandenilių tipo organinės medžiagos (*angl. hydrocarbon-like organic aerosol* (HOA)) ir oksiduotos organinės medžiagos, esančios aerozolio dalelėse (*angl. oxygenated organic aerosol* (OOA)). HOA susidaro degimo procesų metu, o OOA – antrinių procesų metu. Lanz ir kt. (2007) pritaikė PMF metodą pagrindinių OA šaltinių kokybiniam ir kiekybiniam įvertinimui Ciuriche (Šveicarija). Šio tyrimo metu buvo nustatyta, kad tik 10 % PM<sub>1</sub> masės sudaro POA, susidaręs deginat kurą, be to, buvo nustatyti ir kiti POA šaltiniai (medienos deginimas (10%), maisto gamyba (10–15 %)). Pagrindinę organinio aerozolio frakciją sudaro OOA, kuris dažniausiai yra antrinės kilmės. Būtina pabrėžti, kad remiantis laboratoriniais eksperimentais buvo sukurta įvairių OA šaltinių šabloninių masės spektrų biblioteka (<http://cires.colorado.edu/jimenez-group/AMSsd>). Šie spektrai yra naudojami interpretuojant OA faktorių spektrus, gautus taikant PMF metodą. AMS vienietinės masės skyros spektro fragmentai  $m/z$  44, 57, 60 plačiai naudojami kaip OOA, HOA ir biomasės degimo metu susidariusių organinių medžiagų (*angl. biomass burning organic aerosol* (BBOA)) indikatoriai. 1.3.4 lentelėje pateikti šių indikatorinių fragmentų indėlis pagrindiniuose organinio medžiagų šaltinių spektruose, gautuose PMF analizės metu.

Remiantis laboratoriniais ir aplinkos tyrimais nustatyta, kad  $m/z$  44 (CO<sub>2</sub><sup>+</sup>) dažniausiai yra pagrindinė OOA masės spektro smailė, o  $m/z$  57 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub><sup>+</sup>) yra ryškus HOA spektre ir paprastai priskiriamas degimo procesų (autotransporto) taršai (Zhang ir kt., 2004).  $M/z$  57 koncentracija miesto aplinkoje padidėja autotransporto piko metu, tačiau  $m/z$  44 dominuoja OOA masės spektruose foninėse vietovėse ir jo koncentracija padidėja vidurdienį,

vykstant intensyviems fotocheminiams procesams. Aerosolio dalelių pasiskirstymas pagal dydį rodo, kad  $m/z$  44 dominuoja akumuliacinės modos dalelėse ir dažnai sutampa su sulfatų pasiskirstymu.  $M/z$  57 pasiskirstyme pagal dydį išryškėja ultra smulkių dalelių moda (iki 100 nm) ir tai yra neabejotinas transporto priemonių taršos įrodymas. Remiantis šiais faktais  $m/z$  57 yra laikomas pirminių degimo šaltinių indikatoriumi, o  $m/z$  44 atspindi OOA, kuris siejamas su SOA arba deguonies turinčiu POA.

Yra nustatyta, jog pagrindinis biomasės ir medienos degimo smulkiosios aerosolio dalelių frakcijos komponentas yra levogliukozanas (1,6- $\beta$ -D-anhydroglucopyranose) (Simoneit ir kt., 1999; Nolte ir kt., 2001). Gryno levogliukozano masės spektre  $m/z$  60 ( $C_2H_4O_2^+$ ) sudaro net 13 %, ir yra patikimas biomasės degimo procesų žymuo (Alfarra ir kt., 2007). Šio fragmento padidėjimas stebimas biomasės degimo epizodų metu ( $m/z$  60 sudaro 2–3%) (Alfarra ir kt., 2007) ir yra aptinkamas su nedideliais nuostoliais net tūkstančius kilometrų nutolusiose nuo gaisrų vietovėse (Cubison ir kt., 2008). Mohr ir kt. (2009) užfiksavo  $C_2H_4O_2^+$  smailę (1,5–3 %) maisto gamybos OA masės spektre. Šio jono mažesni kiekiai taip pat aptinkami kitų šaltinių OA masės spektruose. Laboratoriniai tyrimai parodė, kad šis fragmentas gali susidaryti  $\alpha$ -pineno oksidacijos metu (0,16 %). Buvo nustatyta, kad miesto aplinkos masės spektruose be didelės biomasės degimo įtakos  $C_2H_4O_2^+$  smailė sudaro tik 0,3 % (Aiken ir kt., 2009; Docherty ir kt., 2008). Apibendrinat, galima pasakyti, kad OA masės spektras su  $m/z$ 60/Org apie 0,4 % nėra išskirtinis biomasės degimo šaltinio indikatorius.

1.3.4 lentelė. Indikatorinių fragmentų indėlis organinio aerosolio komponentų masės spektruose (Mohr ir kt., 2009).

	$m/z$ 44/Org (%)	$m/z$ 57/Org (%)	$m/z$ 60/Org (%)
HOA	2-5	<b>7-8</b>	0.15 ir mažiau
OOA	<b>10-20</b>	1-2.5	0.2-0.4
BBOA	3-4	3	<b>2-3</b>
Transporto išmetalai	~1	<b>8-15</b>	<0.15
Maisto gamyba	1-2	6-8	1.5-3
$\alpha$ -pinenas/O <sub>3</sub>	5	1-2.5	0,16

Aerolio dalelių kilmės tyrimuose pasitelkiami ir radioaktyvių elementų matavimai. Radioaktyvios anglies  $^{14}\text{C}$  koncentracijų matavimai (greitintuvo masių spektrometru) leidžia įvertinti, kokią anglies dalį aerolio dalelėse sudaro iškastinio kuro ir neiškastinio kuro (šiuolaikinės) anglies šaltiniai (Szidat ir kt., 2004b).  $^{14}\text{C}$  yra pilnai suskilęs iškastiniame kure dėl natūralaus radioaktyviojo skilimo ( $^{14}\text{C}$ ,  $T_{1/2} = 5730$  metų). Aerolio dalelės, turinčios savo sudėtyje šiuolaikinės anglies, gali būti sudarytos iš biologinės kilmės medžiagų (biogeninis SOA, biomasės degimo OA, pirminės biologinės dalelės) ir antropogeninės kilmės (maisto gamyba). Atlikus  $^{14}\text{C}$  matavimus EC ir OC frakcijose, anglies turinčios aerolio dalelės buvo suskirstytos į šias kategorijas:  $\text{EC}_{\text{medienos}}$ ,  $\text{EC}_{\text{iškastinio kuro}}$ ,  $\text{OC}_{\text{iškastinio kuro}}$  ir  $\text{OC}_{\text{neiškastinio kuro}}$ . Paskutinė anglies turinčių aerolio dalelių frakcija apima biomasės degimo, pirminio ir antrinio biogeninio OA šaltinius. Tyrimai, atlikti Ciuriche (Šveicarija), parodė, kad 94 % EC yra iš iškastinio kuro, o OC frakcijoje dominuoja biogeninės kilmės SOA (Szidat ir kt., 2004a,b). Paaiškėjo, kad žiemos metu 25 % EC yra biomasės degimo kilmės (Szidat ir kt., 2006).

Informaciją apie aerolio dalelių šaltinius gali teikti ir stabilų anglies izotopų santykio ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ) matavimai. Įvairūs aerolio dalelių šaltiniai gali turėti skirtingas  $\delta^{13}\text{C}$  vertes. Izotopinės sudėties kitimas aerolio dalelėse gali būti siejamas su antropogene įtaka arba biomasės deginimu (Ballentine ir kt., 1996). Antropogeninės kilmės aerolio dalelės paprastai būna silpnai praturtintos  $^{13}\text{C}$ , o biomasės degimo produktai turi panašų į deginamos medžiagos izotopų santykį (Ballentine ir kt., 1996, 1998).  $\text{C}_3$  ir  $\text{C}_4$  augalai auga esant skirtingiems fotosintezės mechanizams. Fiksuodami  $\text{CO}_2$  dujas  $\text{C}_3$  augalai būna labiau nuskurdinti  $^{12}\text{C}$  izotopu lyginant su  $\text{C}_4$  augalais, todėl medžiagų, išskiriamų iš  $\text{C}_3$  augalų, izotopinė sudėtis kinta intervale nuo -20 ‰ iki -32 ‰ ir ryškiai skiriasi nuo  $\text{C}_4$  augalų anglies izotopų santykio, kuris gali būti nuo -9 ‰ iki -17 ‰ (Ballentine ir kt., 1998; Simoneit, 1997). Papildomi izotopinės sudėties pokyčiai vyksta dėl fotocheminių procesų atmosferoje. Stabilųjų anglies izotopų santykio analizė plačiai taikoma aerolio dalelių šaltinių įvertinime (Cao ir kt., 2011; 2012). Widory ir kt. (2004) naudojo

anglies ir švino izotopų kombinaciją nustatant aerozolio dalelių šaltinius Paryžiuje (Prancūzija), tokius kaip transporto priemonių ir pramoninių procesų sukelti tarša. Agnihotri ir kt. (2011) pritaikė anglies ir azoto izotopų santykio analizę identifikuojant galimus aerozolio dalelių šaltinius Indijoje. Stabiliųjų anglies izotopų santykis buvo nustatytas skirtingose anglies turinčio aerozolio frakcijose (EC, OC) Kinijos miestuose, ir šie tyrimai parodė, kad šis metodas yra tinkamas anglies turinčių aerozolio dalelių šaltinių įvertinimui (Huang ir kt., 2010; Ma ir kt., 2010; Cao ir kt., 2011, 2012). Pasinaudojus stabiliosios anglies ir radioanglies analize, Ceburnis ir kt. (2011) identifikavo jūrinės, iškastinio ir biomasės deginimo kilmės atmosferos aerozolio dalelių šaltinius. Pastaruoju metu bandoma pritaikyti atskirų organinių junginių stabilijų anglies izotopų santykio analizę kaip šaltinių įvertinimo priemonę. Pavyzdžiui, Kim ir kt. (2005), Zhang ir kt. (2009a) atliko PAH izotopinę analizę; Turekian ir kt. (2003) nustatė oksalatų, kurie yra jūrinės kilmės, izotopų santykį; Li ir kt. (2010) išplėtojo izopreno biomarkerių metodą; Wang ir Kawamura (2006), Fisseha ir kt. (2009), Ma ir kt. (2010) pritaikė stabiliosios anglies analizę organinėms rūgštims.

Aerozolio dalelių šaltinių įvertinimo tyrimai dažnai papildomi oro masių pernašos kilmės ir vėjo krypties analize, siekiant nusakyti PM koncentracijų bei tam tikrų PM komponentų kaitos priežastingumą. Vietinės kilmės šaltinių įvertinimui taikoma vėjo krypties analizė, tačiau tolimosios pernašos poveikį geriausiai atspindi atgalinės oro masių trajektorijos. Milukaitė (2006) nustatė, kad didelės benzo(a)pireno koncentracijos Preilos atmosferos užterštumo tyrimų stotyje susijusios su pietinėmis ir pietrytinėmis oro masių pernašomis. Šopauskienė ir Jasinevičienė (2004) nustatė, kad didžiausios SO<sub>2</sub> ir NO<sub>2</sub> koncentracijos užregistruotos vakarų, šiaurės vakarų oro masėse.

2002 metais rugpjūčio-rugsėjo mėnesiais (kai aplink visą Vilnių degė durpynai ir miškai) išmatuotos padidėjusios PM<sub>10</sub> ir kitų teršalų (NO<sub>2</sub>, CO ir SO<sub>2</sub>) koncentracijos (Ovadnevaitė ir kt., 2006). Nustatyta, kad PM<sub>10</sub> koncentracijos padidėdavo iki 9 kartų, o NO<sub>2</sub> ir CO atitinkamai iki 10 ir 16 kartų, kai vėjo kryptis būdavo iš gaisraviečių pusės. Atlikus teršalų

koncentracijos, vėjo krypties ir gaisrų pradžios bei pabaigos duomenų analizę, nustatyta, kad tai nėra vietinių šaltinių (transporto priemonių) įtaka. Kompleksinė juodosios anglies koncentracijos, optinių savybių, stabilųjų anglies izotopų santykio ir atgalinių oro masių trajektorijų analizė leido identifikuoti Preilos atmosferos užterštumo tyrimų stotyje žolės deginimo šaltinį iš Kaliningrado, Ukrainos ir pietvakarių Rusijos (Ulevičius ir kt., 2010).

### **Skyriaus išvados**

Pastaraisiais metais padaugėjo aerolio dalelių tyrimų dėl vis didėjančio jų kiekio atmosferoje bei neigiamo poveikio žmonių sveikatai, ekosistemoms bei klimatui. Todėl būtina žinoti veiksnius, įtakojančius aerolio dalelių koncentracijos lygį, cheminę sudėtį, transformacijos atmosferoje mechanizmus.

Aerolio dalelės yra kompleksinė dinaminė sistema, kurią veikia įvairūs fizikiniai (nukleacijos, kondensacijos, koaguliacijos procesai) ir cheminiai procesai, todėl yra pakankamai sudėtinga įvertinti aerolio dalelių šaltinius ir tiksliai nustatyti jų susidarymo mechanizmus. Neorganinių medžiagų prigimtis yra pakankamai gerai iširta, tačiau organinių medžiagų šaltiniai nėra visiškai aiškūs, nors yra žinoma, kad būtent jos yra pagrindinė smulkiosios aerolio dalelių frakcijos komponentė ir turi lemiamą įtaką aerolio dalelių fizikinėms ir cheminėms savybėms. Naujausi skaičiavimai parodė, kad net 70 % organinės anglies masės sudaro antrinės organinės medžiagos, kurių pagrindiniai pirmtakai globaliniu mastu yra biogeninės kilmės lakūs organiniai junginiai.

Nepaisant intensyvių organinių medžiagų, esančių aerolio dalelėse, tyrimų iki šiol dar lieka neaiškūs fundamentiniai mechanizmai, paaiškinantys biogeninės kilmės organinių medžiagų susidarymą. Pastaruoju metu aerolio dalelių šaltinių įvertinimui plačiai naudojami statistiniai (receptoriniai) modeliai, tokie kaip teigiamos matricos faktorizacijos metodas (PMF). Šis šaltinių įvertinimo metodas dažniausiai yra taikomas antropogeninės kilmės (transporto priemonių, biomasės deginimo, maisto gamybos, šiukšlių

deginimo) organinių medžiagų šaltinių įvertinimui bei regioninės kilmės antrinių organinių medžiagų identifikavimui. Aerozolio masių spektrometrija gana tiksliai aprašo miesto pagrindinių aerozolio šaltinių pasiskirstymą, tačiau žiūrint globaliai, trūksta eksperimentinių matavimų, kurie leistų tiksliau charakterizuoti spektrus iš švarių vietovių, tokių kaip miškinga vietovė, jūra, vandenynas.

## 2. METODINĖ DALIS

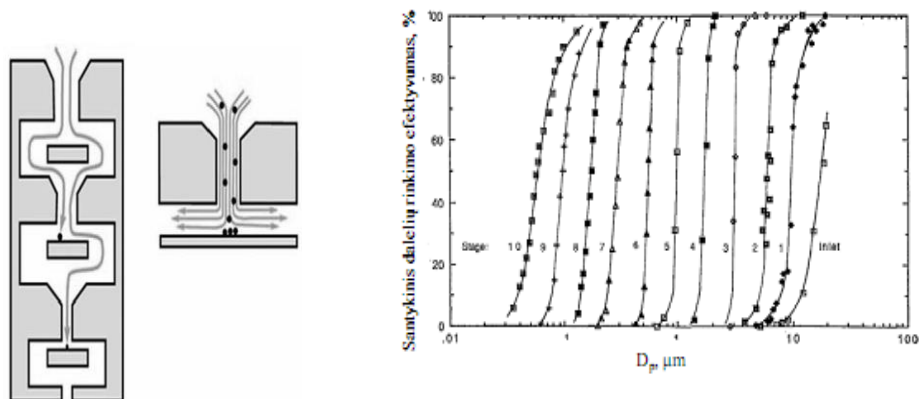
### 2.1 Ėminių paėmimas ir paruošimas analizei

Anglies turinčių aerozolio dalelių tyrimuose buvo naudojamas labiausiai aplinkos užterštumo tyrimuose paplitęs ėminių surinkimo būdas – prasiurbiant tam tikrą oro kiekį per dalelių filtrą. Aerozolio dalelės ant filtrų buvo renkamos panaudojus siurblių be aerozolio dalelių separatorių. Atmosferos oras buvo siurbiamas visą parą nuo 9<sup>00</sup> val. iki 9<sup>00</sup> val. kitos paros, 2 m<sup>3</sup>val<sup>-1</sup> greičiu. Aerozolio dalelių ėminių surinkimui buvo naudojami PALLFLEX 250QAT-UP kvarciniai filtrai. Šių filtrų naudojimas užtikrina didelį dalelių (D = 0,3 μm) surinkimo efektyvumą (99,9 %). Dėl aukštos lydymosi temperatūros (>900°C) ir mažo priemaišų kiekio šie kvarciniai filtrai tinkami naudoti terminės–optinės analizės metodu. Aerozolio dalelės taip pat buvo renkamos ir kaskadiniu impaktoriumi. Kvarciniai filtrai ir aliuminio folijos buvo kaitinami 3 val. mufelinėje krosnyje 600°C temperatūroje. Aukštoje temperatūroje yra sudeginamos organinės priemaišos, atsiradusios ant filtrų sandėliavimo metu. Po siurbimo kiekvienas filtras (aerozolio dalelių ėminys) buvo sulenkiamas per pusę ir įdedamas į aliuminio folijos vokelį. Siekiant sumažinti organinių junginių oksidaciją aerozolio dalelių ėminiai buvo laikomi šaldymo kameroje.

Organinės ir elementinės anglies frakcijų kaitos skirtingo dydžio aerozolio dalelėse tyrimams buvo panaudotas kaskadinis impaktorius (*angl. Micro-Orifice Uniform Deposition Impactor* (MOUDI) (Model 110, MSP corporation, USA). MOUDI aerozolio dalelių skirstymas pagal dydį paremtas skirtinga dalelių inercija, kuri priklauso nuo dalelių tankio, formos bei greičio. Kaskadinį impaktorių sudaro 11 kaskadų, t.y. dalelės išskiriamos į 11 dydžių intervalų: 0,056; 0,1; 0,18; 0,32; 0,56; 1; 1,8; 3,2; 5,6; 10; 18 μm. Kiekviena kaskada turi tam tikrą skaičių žinomo skersmens angų. Angų dydis ir plotas mažėja didėjant kaskados numeriui. Kadangi didesnių dalelių inercija didesnė, jos atskiriamos iš oro srauto ir nusodinamos ant specialių plokštelių (aliuminio folijų), o smulkesnės dalelės oro srauto toliau yra nešamos iki sekančios



kaskados (2.1.1 pav). Kaskadiniame impaktoriuje palaikomas pastovus 30 l/min oro srautas. Kiekvienos kaskados dalelių rinkimo efektyvumas parodytas 2.1.1 pav. Viso siurbimo metu visi kaskadų padėklai buvo vienodai sukami (1 aps./min greičiu) tam, kad aerozolio dalelės tolygiai nusėstų ant aliuminio plokštelių.



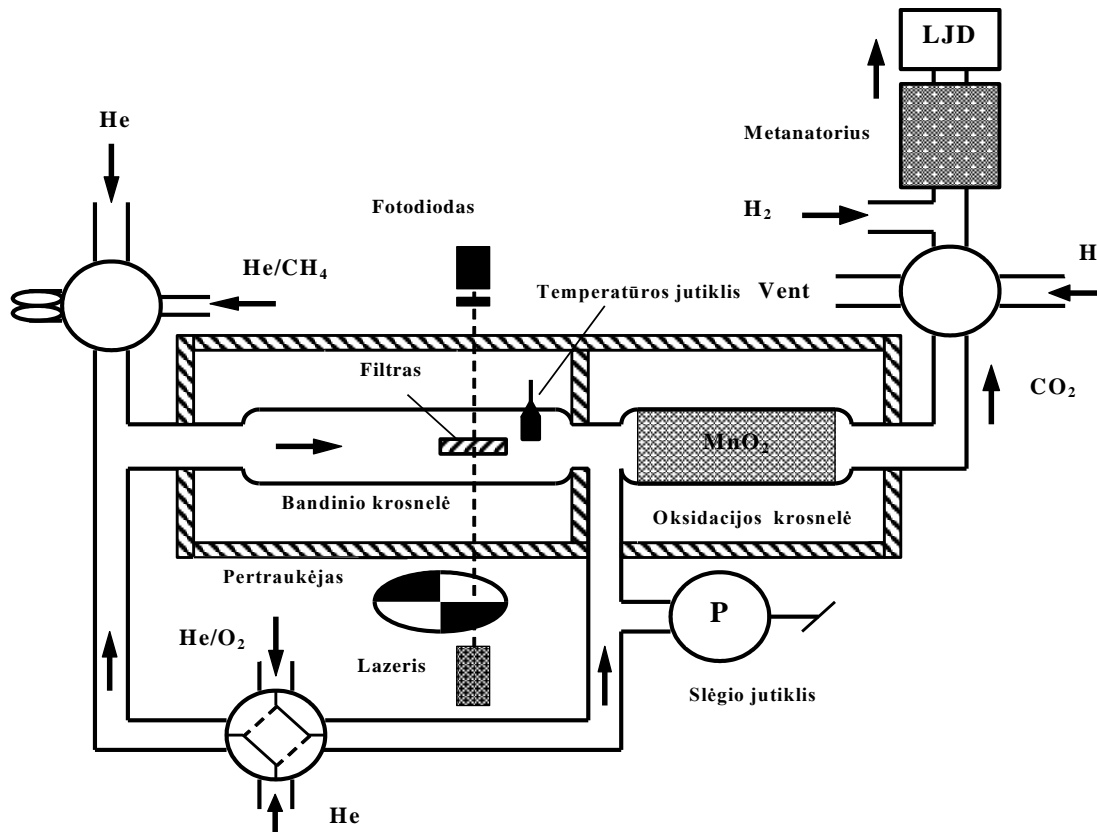
2.1.1 pav. Kaskadinio impaktoriaus schema ir aerozolio dalelių rinkimo efektyvumas.

## 2.2 Matavimo metodai

### 2.2.1 Terminės–optinės analizės įranga

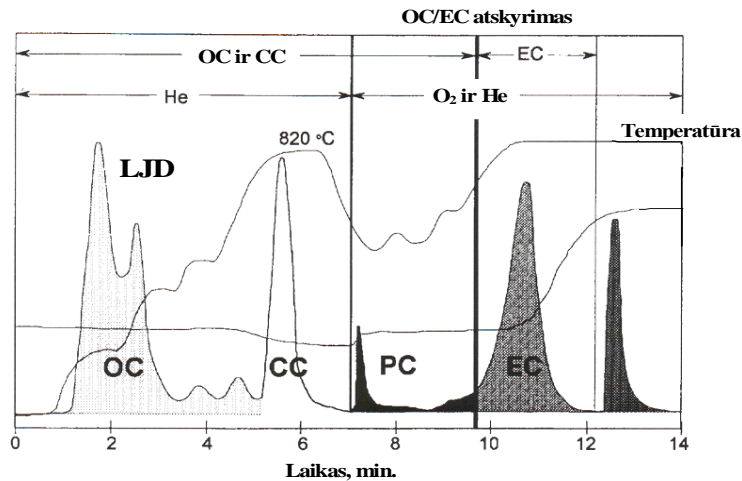
Terminės–optinės analizės įranga (Sunset Lab, USA) buvo naudojama organinės ir elementinės anglies koncentracijos matavimui. Terminės–optinės analizės veikimo principas pagrįstas organinės ir elementinės anglies oksidavimu iki  $\text{CO}_2$  ir tolimesniu redukavimu iki metano ( $\text{CH}_4$ ), kuris yra nustatomas liepsnos jonizaciniu detektoriumi (LJD). Prietaiso kalibracija yra atliekama įleidžiant žinomą metano tūrį į krosnelę. Analizės įranga yra parodyta 2.2.1 pav. Terminiame–optiniame metode organinės ir elementinės anglies išskyrimas yra atliekamas kontroliuojant temperatūrą analizės metu. Analizė yra atliekama dviem stadijomis. Pirmoje stadijoje  $1,5 \text{ cm}^2$  kvarcinio filtro dalelė yra patalpinama į porcelianinį indelį ir pastoviu greičiu stumiami į bandinio krosnelę, kurioje palaipsniui yra keliama temperatūra iki  $820^\circ\text{C}$  (helio dujų aplinkoje). Organinė anglis ir karbonatai yra išgarinami iš aerozolio dalelių ir oksiduojami vamzdelyje su mangano oksidu ( $\text{MnO}$ )  $900^\circ\text{C}$

temperatūroje iki CO<sub>2</sub>, kuris vėliau metanatoriuje, užpildytame Ni esant 450°C temperatūrai yra redukuojamas iki metano. Anglies (metano pavidalu) nustatymui yra naudojamas LJD. Antroje stadijoje nustatoma EC koncentracija. Bandinio krosnelės temperatūra sumažinama, įleidžiamas deguonis ir helio mišinys (10:90), po to krosnelės temperatūra pakeliama iki 860°C ir EC yra oksiduojamas iki CO<sub>2</sub>, kuris vėliau redukuojamas iki metano.



2.2.1 pav. Terminės-optinės analizės schema.

Organinė ir elementinė anglis yra nustatoma vertinant anglies kiekį  $\mu\text{gC}/\text{cm}^{-2}$  filtro plote, kuris vėliau perskaičiuojamas į visą filtro plotą. Metodo aptikimo riba yra  $0,02 \mu\text{g m}^{-3}$ . He-Ne lazeris naudojamas judančio filtro padėčiai stebėti terminės-optinės analizės metu ir nustatyti OC ir EC analizių atskyrimo liniją termogramoje (2.2.2 pav.) (Birch ir Cary, 1996).

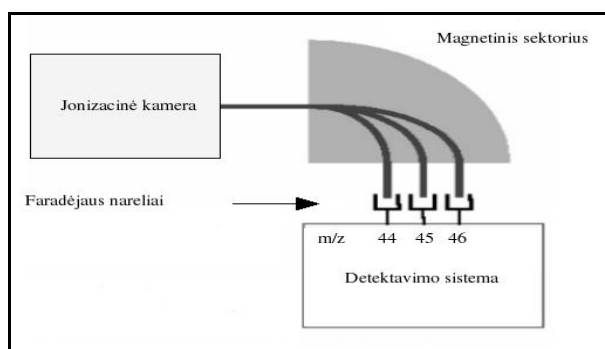
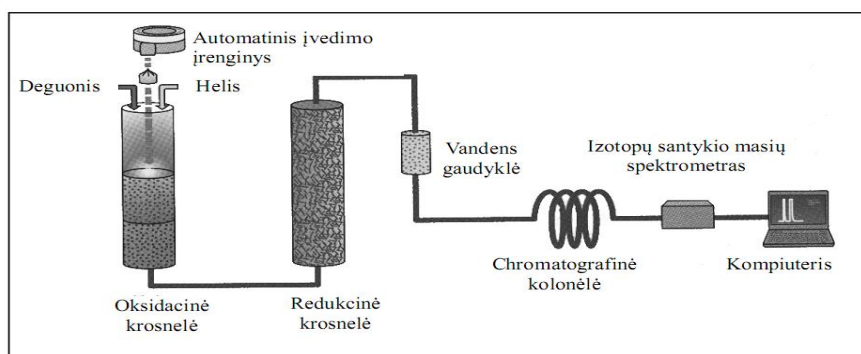


2.2.2 pav. Terminės-optinės analizės termograma.

### 2.2.2 Stabiliųjų anglies izotopų masės spektrometras

Ant filtrų ar aliuminio plokštelių sukaupta medžiaga buvo analizuojama stabilųjų anglies izotopų masių spektrometru *Thermo Finnigan Delta Plus Advantage* bei prie jo prijungtu elementiniu analizatoriumi *FlashEA 1112*.

Filtro ar folijos gabaliukas buvo dedamas į alavo kapsulę ir deginamas elementinio analizatoriaus oksidacinėje krosnelėje. Bandinys, esant deguonies pertekliui, buvo degintas 1020°C temperatūroje. Degimo produktai nešančiųjų dujų (šiuo atveju helio) srautu buvo pernešami į redukcinę krosnelę (650°C). Vanduo buvo sulaikomas gaudyklėje, užpildytoje magnio perchloratu. CO<sub>2</sub> iš dujų mišinio buvo išskiriamas chromatografinėje kolonėlėje. Anglies koncentracija bandinyje buvo nustatoma matuojant anglies dvideginio koncentraciją prietaise su šilumos laidumo detektoriumi. Anglies koncentracija bandinyje buvo apskaičiuojama pagal kalibracinę kreivę, gautą išmatavus bandinį su žinoma anglies koncentracija. Iš elementinio analizatoriaus CO<sub>2</sub> dujos buvo nukreiptos į izotopų santykio masių spektrometrą. Toliau CO<sub>2</sub> dujos buvo jonizuojamos bei susidarę izotopomerai – <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O – registruojami Faradėjaus nareliais (2.2.3 pav.). Taip buvo išmatuoti ir apskaičiuoti <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C santykiai kiekviename bandinyje.



2.2.3 pav. Izotopų santykio masių spektrometro schema.

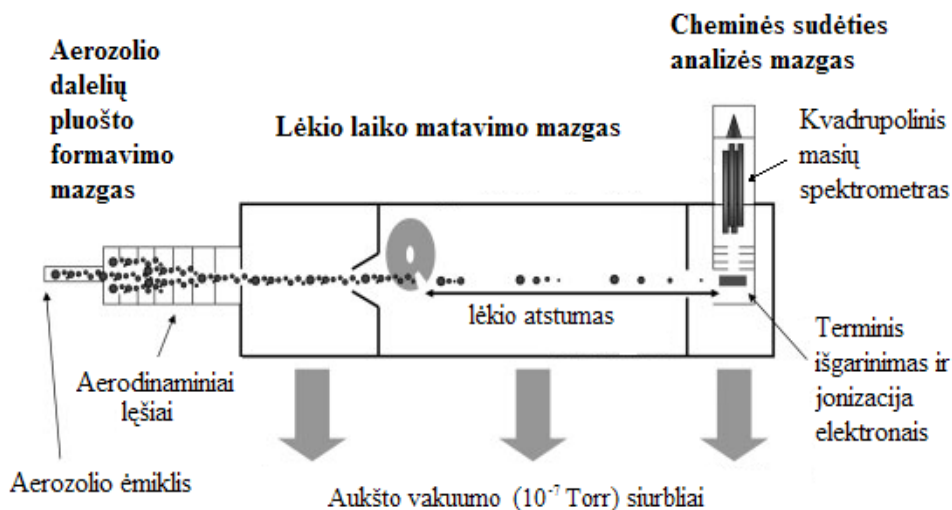
Sunkesnio anglies izotopo ( $^{13}\text{C}$ ) gamtoje yra apie 1 %, tuo tarpu izotopų santykio masių spektrometrai matuoja promilių dalių tikslumu. Mokslo bendruomenė susitarė naudoti taip vadinamą PDB skalę. Šioje skalėje anglies izotopų santykis išreiškiamas promilėmis tarptautinio standarto atžvilgiu:

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

čia  $R_{\text{bandinio}}$  –  $^{13}\text{C}$  ir  $^{12}\text{C}$  santykis bandinyje;  $R_{\text{PDB}}$  –  $^{13}\text{C}$  ir  $^{12}\text{C}$  santykis tarptautiniame standarte.

### 2.2.3 Kvadrupolinis aerolio masės spektrometras

Kvadrupolinis aerolio masės spektrometras (Q-AMS, Aerodyne Research Inc, USA) sudarytas iš aerolio dalelių pluošto formavimo, dalelių aerodinaminio skersmens įvertinimo bei cheminės sudėties nustatymo dalių (2.2.4 pav.).



2.2.4 pav. Q-AMS schema (Canagaratna ir kt., 2007).

Aerolio dalelės, patekusios į prietaisą per bandinio įvedimo plyšį, kurią apriboja 100  $\mu\text{m}$  ribinė anga, toliau su oro srautu praeina pro aerodinaminis lęšius, kurie fokusuoja aerolio daleles į siaurą pluoštelį. Šiais lęšiais aerolio dalelių srautas sufokusuojamas į 1  $\mu\text{m}$  skersmens dalelių pluoštą, o likutinės atmosferos dujos yra pašalinamos didelio našumo vakuuminis siurbliu. Yra nustatyta, kad aerodinaminiai lęšiai pilnai (100 %) praleidžia 60–600 nm daleles, o 30–60 ir 600–1500 nm dalelių praleidimo efektyvumas smarkiai sumažėja iki 10 % (Jayne ir kt., 2000). Dalelių pluoštelis, praėjęs pro aerodinaminis lęšius, patenka į lėkio laiko matavimo sritį. Lėkio laiko matavimo srityje yra įtaisytas besisukantis dantytas diskas su išilgai išsidėsčiusiomis radialinėmis įpjovomis dalelių pluošteliai praeiti. Šis diskas gali būti fiksuojamas trijose skirtingose padėtyse: visiškai blokuoti aerolio dalelių pluoštelį (tuo metu yra matuojamas foninis signalas), visiškai jį praleisti (registruojamas tik masės spektras – dalelių cheminė sudėtis) arba gali besisukdamas moduluoti dalelių „paketus“ lėkio laiko matavimui. Dalelių vakuuminio aerodinaminio skersmens įvertinimo kameroje aerolio dalelės išplinta dėl skirtingų dydžių dalelių nevienodo pagreitėjimo (mažesnės dalelės skrieja greičiau nei didesnės). Pagal lėkio trukmę yra įvertinamas dalelių vakuuminis aerodinaminis skersmuo.

2.2.1 lentelė. Pagrindiniai molekulinų jonų fragmentai, naudojami aerozolio dalelėse esančių junginių identifikavimui (Canagaratna ir kt., 2007).

Junginys	Cheminė formulė	Molekulinų jonų fragmentai	Molekulinų jonų masė ( $m/z$ )
Vanduo	H <sub>2</sub> O	<b>H<sub>2</sub>O<sup>+</sup></b> , HO <sup>+</sup> , O <sup>+</sup>	<b>18</b> , 17, 16
Amoniakas	NH <sub>3</sub>	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , <b>NH<sub>2</sub><sup>+</sup></b> , NH <sup>+</sup>	17, <b>16</b> , 15
Nitratai	NO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , <b>NO<sub>2</sub><sup>+</sup></b> , NO <sup>+</sup>	63, <b>46</b> , 30
Sulfatai	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>+</sup> , HSO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>+</sup> , <b>SO<sub>2</sub><sup>+</sup></b> , <b>SO<sup>+</sup></b>	98, 81, 80, <b>64</b> , <b>48</b>
Angliavandeniliai	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> <sup>+</sup>	27, 29, 41, 43, 55, <b>57</b> , 69, 71,...
Oksiduoti organiniai junginiai	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> O <sub>y</sub>	H <sub>2</sub> O <sup>+</sup> , CO <sup>+</sup> , <b>CO<sub>2</sub><sup>+</sup></b> , H <sub>3</sub> C <sub>2</sub> O <sup>+</sup> , HCO <sub>2</sub> <sup>+</sup> , C <sub>n</sub> H <sub>m</sub> <sup>+</sup>	18, 28, <b>44</b> , 43, 45,...

Cheminės sudėties matavimo srityje dalelės patenka ant įkaitintos iki 600°C plokštelės paviršiaus, kuriame lakios bei pusiau lakios aerozolio dalelių komponentės išgaruoja. Išgarintos medžiagos yra jonizuojamos 70 eV energijos elektronais. Susidarę molekuliniai jonai ir jonų fragmentai analizuojami kvadrupoliniu masės spektrometru. Pagal gautų molekulinų jonų ir jų fragmentų mases bei masės spektro smailių intensyvumus nustatoma aerozolio dalelių cheminė sudėtis (2.2.1 lentelė).

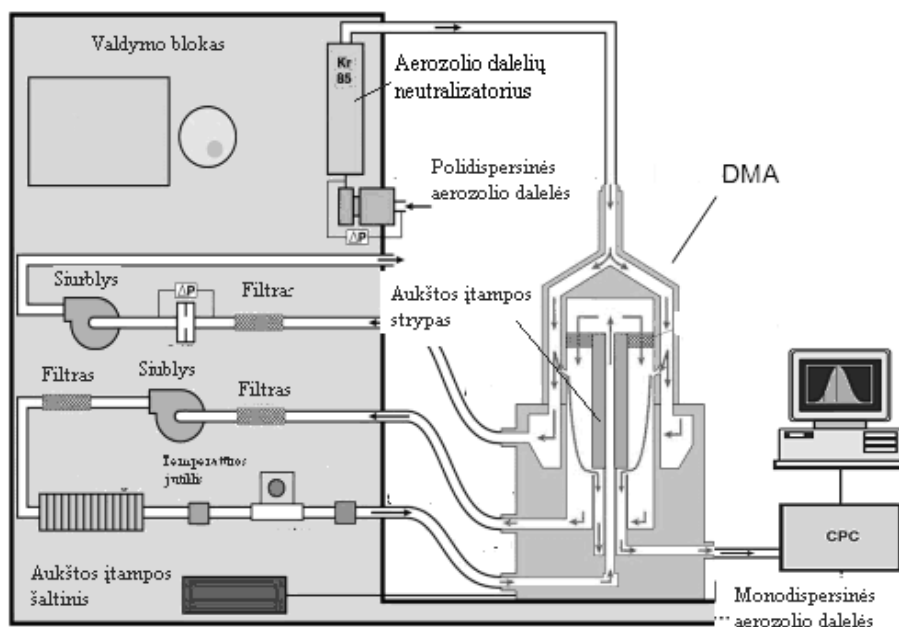
#### 2.2.4 Skanuojantis aerozolio dalelių judrio spektrometras

Aerozolio dalelių skaitinis pasiskirstymas pagal dydį buvo matuojamas skanuojančiu aerozolio dalelių judrio spektrometru (SMPS) (2.2.5 pav.). SMPS sudarytas iš diferencinio judrio analizatoriaus (DMA, TSI model 3071), kondensacinio dalelių skaitiklio (CPC, TSI model 3010), aerozolio neutralizatoriaus (TSI 3077) ir valdymo bloko. SMPS registruoja 2–1000 nm intervalo daleles. Iš pradžių aerozolio dalelės patenka į neutralizatorių (TSI 3077), kuriame susidaro didelė dvipolių jonų koncentracija. Įkrautos dalelės patenka į DMA. DMA klasifikuoja daleles pagal jų elektrinį jįdri, kuris aprašomas šia lygtimi:

$$Z_p = n \cdot e \cdot C_c / 3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D_p, \quad [3]$$

čia  $Z_p$  - elektrinis judris,  $n$  - dalelės krūvis,  $e$  – elementarus krūvis,  $C_c$  – Kunninghemo korekcijos faktorius,  $\eta$  - oro klampa ir  $D_p$  – dalelių skersmuo.

Iš DMA išlėkęs monodispersinių dalelių srautas patenka į kondensacinį dalelių skaitiklį, kur nustatomos jų skaitinės koncentracijos. Kondensaciniame aerozolio dalelių skaityklyje dalelės didesnės nei 2 nm yra auginamos butanolio garuose iki 1  $\mu\text{m}$  dydžio. Aerozolio dalelių pasiskirstymas pagal dydį išmatuojamas keičiant įtampą ir tuo pačiu elektrinį lauką diferenciniame aerozolio dalelių analizatoriuje. Taip užregistruojamas visas aerozolio dalelių pasiskirstymas pagal dydį.



2.2.5 pav. Skanuojančio aerozolio dalelių judrio spektrometro schema.

### 2.2.5 $^{222}\text{Rn}$ matavimai

$^{222}\text{Rn}$  dažnai naudojamas kaip žemyninės kilmės oro masių žymuo.  $^{222}\text{Rn}$  koncentracija nustatoma matuojant jo dukterinius skilimo produktus. Skylant  $^{222}\text{Rn}$  (skilimo pusperiodis 3,8 dienos) atmosferoje susidaro  $^{218}\text{Po}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ , kurie greitai adsorbuojasi ant submikroninio dydžio aerozolio dalelių. Manoma, kad atmosferoje nusistovi pusiausvyra tarp dujinio  $^{222}\text{Rn}$  ir jo

dukterinių skilimo produktų. Mace Head stotyje  $^{222}\text{Rn}$  matuojamas aktyvaus nusodinimo metodu (Biraud ir kt., 2000). Aplinkos oras yra siurbiamas pro popierinį filtrą  $7 \text{ m}^3 \text{ val}^{-1}$  greičiu. Filtrai eksponuojami 2 val, po to atliekama jų alfa spektrometrinė analizė. Šio metodo aptikimo riba yra  $0,3 \text{ mBq m}^{-3}$ , kuri atitinka 200 dujinio  $^{222}\text{Rn}$  atomų kubiniame metre oro.

## 2.3 Statistiniai matavimo metodai

### 2.3.1 Teigiamos matricos faktorizacijos metodas

Teigiamos matricos faktorizacijos metodas (*angl. positive matrix factorization* (PMF)) yra faktorių nustatymo programa (įrankis), taikoma aplinkos tyrimuose, analizuojant skirtingo dydžio aerozolio dalelių cheminę sudėtį, lakių organinių junginių duomenis, atliekant aplinkos oro toksikologinius tyrimus, bei pastaruoju metu plačiai taikomas AMS duomenų analizei. Jo esmė – nustatyti kiek veiksnių formuoja matuojamus parametrus. Pradžioje pirminių veiksnių (kintamųjų) skaičius lygus matuojamų parametrų skaičiui. PMF šių veiksnių skaičių sumažina iki minimumo. Tai padaroma pasinaudojus mažiausių kvadratų metodu. Šis metodas plačiai aprašytas Paatero (1997), Paatero ir Tapper (1994), o Ulbrich (2009), Lanz ir kt. (2007) pritaikė šį modelį AMS duomenims. Taikant PMF metodą AMS duomenų matrica išskaidoma į dvi matricas, kurios vėliau analizuojamos ir interpretuojamos siekiant įvertinti pagrindinius aerozolio dalelių šaltinius.

$$\mathbf{X} = \mathbf{GF} + \mathbf{E}, \quad [4]$$

čia -  $\mathbf{X}$  matavimo duomenų matrica,  $\mathbf{G}$  ir  $\mathbf{F}$  modeliu apskaičiuotos matricos.  $\mathbf{X}$  matricos kiekviena eilutė aprašo masės spektrą tam tikru laiku, o stulpeliuose pateikti tam tikro  $m/z$  signalai. Tokiu atveju, matrica  $\mathbf{G}$  aprašo koncentracijų eigą, o  $\mathbf{F}$  – masės spektrus apskaičiuotiems faktoriams  $p$ .  $\mathbf{E}$  yra skirtumas tarp išmatuoto ir rekonstruoto signalo, t.y. gauto iš  $\mathbf{G}$  ir  $\mathbf{F}$ .

PMF algoritmas minimizuoja objekto funkciją  $Q$ , kuri nustatoma pagal formulę [5]



$$Q = \sum_i \sum_j (e_{ij}/s_{ij})^2, \quad [5]$$

kur  $s_{ij}$  – matavimo duomenų paklaidos, o  $e_{ij}$  – matricos  $\mathbf{E}$  elementas.

PMF analizė buvo atliekama naudojant Igor–Pro programinės įrangos paketą.

### ***2.3.2 Oro masių pernašos atgalinių trajektorijų analizė***

Norint susieti koncentracijos kaitą su atmosferos cirkuliacija buvo naudojamos atgalinės oro masių pernašų trajektorijos. Atgalinės oro masių pernašų trajektorijos buvo renkamos naudojantis Hibridinio Vienos Dalelės Lagranžo Integruotojo Modelio (HYSPLIT) 4 versija (Draxler ir kt., 1997).

Taip pat buvo analizuojamos oro masių pernašų trajektorijos atkeliaujančios iš taršos šaltinio, siekiant nustatyti, iš kokio troposferos aukščio teršalai pasiekė matavimo vietą.

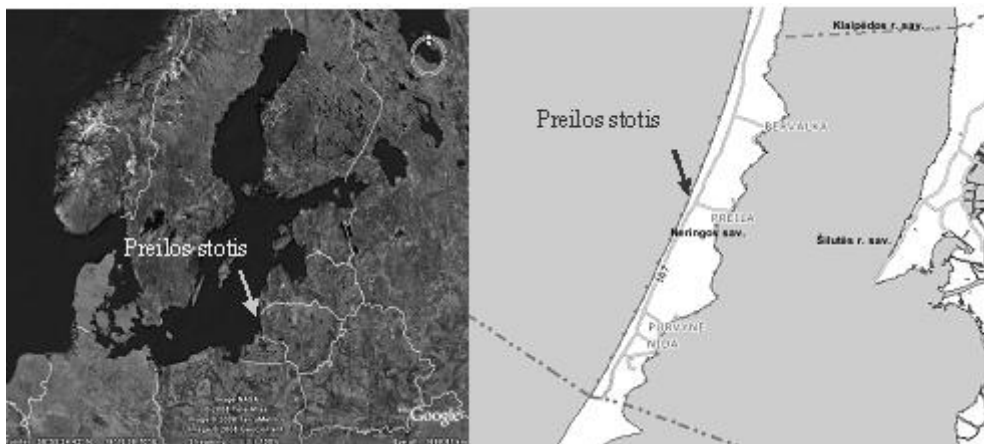
Oro masių trajektorijos buvo skirstomos į sektorius, atitinkančius 8 pasaulio kryptis (Š, ŠV, V, PV, P, PR, R, ŠR). Šiaurinės oro masės (Š, ŠV, ŠR) pasižymi mažomis teršalų koncentracijomis, todėl jas galima apibūdinti kaip santykinai „švariomis“ oro masėmis. Oro masės iš rytų (Rusija, Baltarusija), pietų (Lenkija, Čekija, Ukraina) ir vakarių Europos (Vokietija, Prancūzija, Ispanija, Didžioji Britanija) yra charakterizuojamos kaip santykinai „užterštos“ oro masės, kurios lemia didelės taršos epizodus Lietuvoje.

### 3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

#### 3.1 Anglies turinčių aerozolio dalelių tyrimai

##### 3.1.1 *Organinė ir elementinė anglis Baltijos jūros pakrantės aerozolyje*

Svarbiausios aerozolio dalelių komponentės, įtakojančios Žemės šiluminį balansą, yra suodžiai, organinė anglis ir sulfatai (Charlson ir Heitzenberg, 1995). Biogeninės ir antropogeninės organinės anglies balansas yra vienas iš aktualiausių atmosferos fizikos uždavinių. Taip pat svarbu įvertinti antropogeninės kilmės medžiagų indėlį foninėms anglies turinčioms aerozolio dalelėms ir tolimosios pernašos vaidmenį, turintį didelį poveikį švariai jūrinei aplinkai.



3.1.1 pav. Preilos atmosferos užterštumo tyrimų stotis.

Norint įvertinti atmosferos oro masių pernašos iš regioninių šaltinių poveikį aerozolio dalelių fiziko–cheminėms savybėms, tyrimams buvo pasirinkta foninė Preilos atmosferos užterštumo tyrimų stotis, kur beveik nėra vietinių oro taršos šaltinių. Stotis yra ant jūros kranto, todėl yra tinkama ir jūrinės kilmės aerozolio dalelių tyrimams. Atmosferos užterštumo tyrimų stotis (55°55'N 21°00'E) įsikūrusi miškingoje Kuršių nerijos pusiasalio vakarinėje dalyje tarp dviejų vandens baseinų: Kuršių marių ir Baltijos jūros (3.1.1 pav.).

Pagrindiniai vietiniai antropogeninės taršos šaltiniai, kurie galėtų veikti matavimų rezultatus, yra 300 m į rytus nuo Preilos stoties esantis Kuršių nerijos plentas bei artimiausios gyvenvietės: Preila (2,5 km į rytus; 300 gyventojų) ir Nida (10 km į pietus; 2700 gyventojų). Artimiausi pramoniniai miestai yra Klaipėda, esanti 40 km į šiaurę (200 tūkst. gyventojų), bei Kaliningradas (0,5 mln. gyventojų), esantis 90 km į pietus nuo foninės Preilos atmosferos užterštumo tyrimų stoties.

Mūsų darbo tikslas buvo nustatyti ir įvertinti aerozolio dalelėse esančių organinių medžiagų ir elementinės anglies kilmę, jų koncentracijų priklausomybę nuo skirtingų vėjo krypčių ir aukštutinių oro masių pernašos atliekant matavimus Preilos atmosferos užterštumo tyrimų stotyje (2006 m. birželio 19-28 d.). Tam tikslui buvo renkamos visos aerozolio dalelės, neišskiriant jų pagal dydį (bendra aerozolio dalelių masė). Organinės ir elementinės anglies koncentracijos aerozolio dalelių ėminiuose buvo nustatomos terminiu–optiniu metodu. Statistiškai patikimas teigiamas koreliacinis ryšys tarp organinės ir elementinės anglies koncentracijų ( $r = 0,74$ ,  $N = 10$ ,  $P < 0,013$ ) rodo, kad OC ir EC patenka į Preilos atmosferos užterštumo tyrimų stotį dažniausia iš tų pačių taršos šaltinių. Be to, kaip matosi iš lentelės 3.1.1, šių dviejų komponentų koncentracijos yra susijusios su oro masių pernašomis ir vėjo kryptimis.

Birželio 20–22 dienomis buvo registruojamos didžiausios anglies turinčių aerozolio dalelių koncentracijos, nes vyravo pietvakarinės oro masės, praėjusios virš pramoninio ir kalnakasybos rajono, kitaip vadinamo “juoduoju trikampių”, apimančio dalį teritorijos prie Čekijos, Vokietijos ir Lenkijos pasienio bei Silezijos pramoninio rajono (3.1.2 a pav.). Taip pat metu vyravo pietiniai vėjai nuo Nidos ir Kaliningrado srities. Šis oro masių ir pažemio vėjų derinys atneša į Preilos atmosferos užterštumo tyrimų stotį labiausiai užterštą orą (Milukaitė ir Mikeliniskiė, 2003; Milukaitė ir kt., 2004).

Birželio 19 d. Preilos atmosferos užterštumo tyrimų stoties regioną pasiekė oro masės iš Ukrainos ir Baltarusijos (3.1.2 b. pav.), esant vakariniam vėjui nuo jūros pusės. Šio periodo metu užfiksuotos santykinai mažos anglies

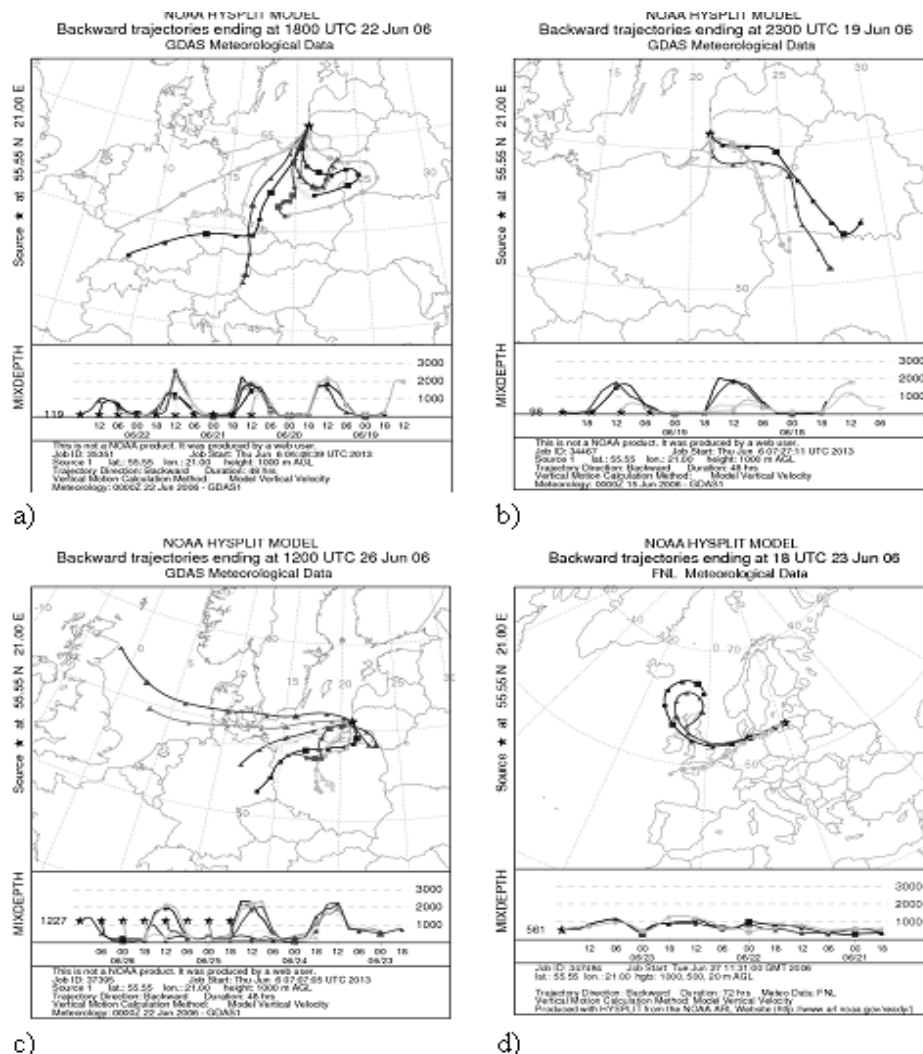
turinčių aerolio dalelių koncentracijos, nors oro masės buvo žemyninės kilmės. Panašios anglies turinčių aerolio dalelių koncentracijos buvo registruojamos birželio 25–26 d., kai vyravo oro masės iš Vakarų Europos šiaurinės dalies (3.1.2 c pav.). Šiomis dienomis EC/TC santykis buvo mažas (0,04–0,06) dėl santykinai didelių organinės anglies koncentracijų iš užterštų pramonės regionų. Tai reiškia, jog organinės anglies frakcija žemyninėse oro masėse yra pakankamai stabili.

3.1.1 lentelė. Oro masių pernašų ir vėjo krypties įtaka suminės (TC), organinės (OC) ir elementinės anglies (EC) koncentracijoms ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) ir EC/TC santykiui.

Data	TC	OC	EC	EC/TC	Atgalinių oro masių trajektorijų kryptis	Vėjo kryptis
2006.06.19	0,80	0,75	0,05	0,06	PR	V, PV
2006.06.20	<b>3,20</b>	<b>3,06</b>	<b>0,14</b>	0,04	PV	P
2006.06.21	<b>2,82</b>	<b>2,66</b>	<b>0,16</b>	0,06	PV	P
2006.06.22	<b>2,14</b>	<b>2,05</b>	<b>0,09</b>	0,04	PV	P
2006.06.23	0,16	0,09	0,07	0,43	Š	V
2006.06.24	0,65	0,56	0,09	0,14	ŠV	V, ŠV
2006.06.25	1,32	1,22	0,10	0,08	ŠV, V	V
2006.06.26	1,92	1,85	0,07	0,04	ŠV, V	V, PR
2006.06.27	0,75	0,64	0,11	0,15	ŠV, V	V
2006.06.28	0,10	0,06	0,04	0,40	Š	V
Vidutinė reikšmė	1,39	1,29	0,09	0,14		
Standartinis nuokrypis, $\sigma$	1,09	1,06	0,04	0,15		

Mažiausios OC ir EC koncentracijos buvo nustatytos birželio 23 ir 28 d., kai oro masės slinko virš Atlanto vandenyno per Baltijos jūrą, pučiant vakariniam jūriniam vėjui (3.1.2 d pav.). Ši situacija Preilos atmosferos užterštumo tyrimų stotyje yra palyginus reta ir pasižymi ypatingai mažomis teršalų koncentracijomis, kadangi atnešamų teršalų kiekiai yra žymiai mažesni Šiaurės šalyse nei Pabaltijo regione. Neįprastai didelės EC/TC vertės (0,40–0,43) šiomis dienomis atspindi antropogeninę anglies turinčių teršalų kilmę. Atgalinių oro masių trajektorijų analizė rodo, kad oro masės galėjo prasiturtinti EC praslinkdamos virš Didžiosios Britanijos (3.1.2 d pav.) pramoninių regionų, kurie yra reikšmingi didelio užterštumo epizodų formavimuisi

Lietuvoje (Milukaite ir kt., 1995). Toks didelis EC/TC santykis santykinai švarioje oro masėje gali būti paaikšintas efektyviu OC išplovimu ir pakankamai stabilia EC frakcija jūrinėje aplinkoje.



3.1.2 pav. Oro masių pernašos atgalinės trajektorijos a) 2006 m. birželio 20–22 d., b) 2006 m. birželio 19 d., c) 2006 m. birželio 25–26 d., d) 2006 m. birželio 23 d.

Santykinis anglies turinčių aerozolio dalelių koncentracijų pasiskirstymas įvairiose oro masėse yra pateiktas 3.1.2 lentelėje. Kaip matome iš lentelės duomenų, didžiausia dalis organinės ir elementinės anglies į Preilos foninių tyrimų stotį patenka su pietvakarinėmis (PV) ir vakarinėmis (V) oro masėmis. Jos yra dažniausios Pabaltijo regione ir atnešė apie 40–56 % anglies

turinčių medžiagų. Vakarinės oro masės iš Vakarų Europos šiaurinės dalies į Lietuvą atneša nuo 22,9 iki 31 % anglies turinčių medžiagų.

3.1.2 lentelė. Anglies turinčių medžiagų koncentracijų pasiskirstymas ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) pagal oro masių atgalinių trajektorijų kryptį ir procentinis kiekvieno sektoriaus indėlis į Preilos atmosferos oro taršą per tyrimų laikotarpį.

Teršalas	Š	R	ŠV	PV	Sektoriaus indėlis, %			
	sekt.	sekt.	sekt.	sekt.	Š	R	ŠV	PV
TC	0,13	0,80	1,62	2,72	2,5	15,2	30,7	51,6
OC	0,08	0,75	1,4	2,59	1,6	15,2	31,1	52,3
EC	0,06	0,05	0,08	0,13	1,8	15,6	25,0	40,6
BC	0,04	0,06	0,11	0,27	8,3	12,5	22,9	56,3

Rytinės krypties oro masės retai kartojosi Pabaltijyje ir jų indėlis į taršą sudarė tik 12–15 % anglies turinčių teršalų kiekio. Šiaurinės krypties oro masės, einančios nuo Atlanto vandenyno, įneša nežymią dalį teršalų, tačiau elementinės anglies koncentracija yra didesnė praeinant oro masei šalia Didžiosios Britanijos teritorijos.

Būtina pabrėžti, kad šio eksperimento metu buvo analizuojama bendra aerozolio dalelių masė. Bendrame aerozolio dalelių rinkinyje susimaišo skirtingos kilmės ir dydžių dalelės, dėl to sunku nustatyti anglies turinčių aerozolio dalelių šaltinius. Tampa akivaizdu, kad norint tiksliau įvertinti anglies turinčių medžiagų kilmę, suprasti jų formavimosi dėsniumus, būtina atlikti viso anglies turinčių aerozolio dalelių spektro analizę Preilos atmosferos užterštumo tyrimų stotyje ir palyginti su kitų foninių ir antropogeninių (miesto) vietovių dalelių spektrais. Šis teiginys tapo uždaviniu antram eksperimento etapui (3.1.2 skyrius).

### **3.1.2 Anglies turinčių aerozolio dalelių pasiskirstymas pagal dydį**

Šiame skyriuje apibendrinti 2008 m. matavimų rezultatai. Aerozolio dalelės buvo renkamos kaskadinio impaktoriumi (MOUDI) foninėse (Preila, nuo rugsėjo 5 d. iki rugsėjo 17 d.; Rūgšteliškis, nuo liepos 10 d. iki liepos

24 d.), priemiesčio (Fizikos institutas, nuo balandžio 20 d. iki gegužės 16 d.) ir miesto (Vilnius, nuo birželio 3 d. iki birželio 23 d.) aplinkose.

Suminės anglies (TC) koncentracijos įvairiuose dydžių intervaluose skiriasi Vilniuje nuo Rūgšteliškio ir Preilos (3.1.3 lentelė).

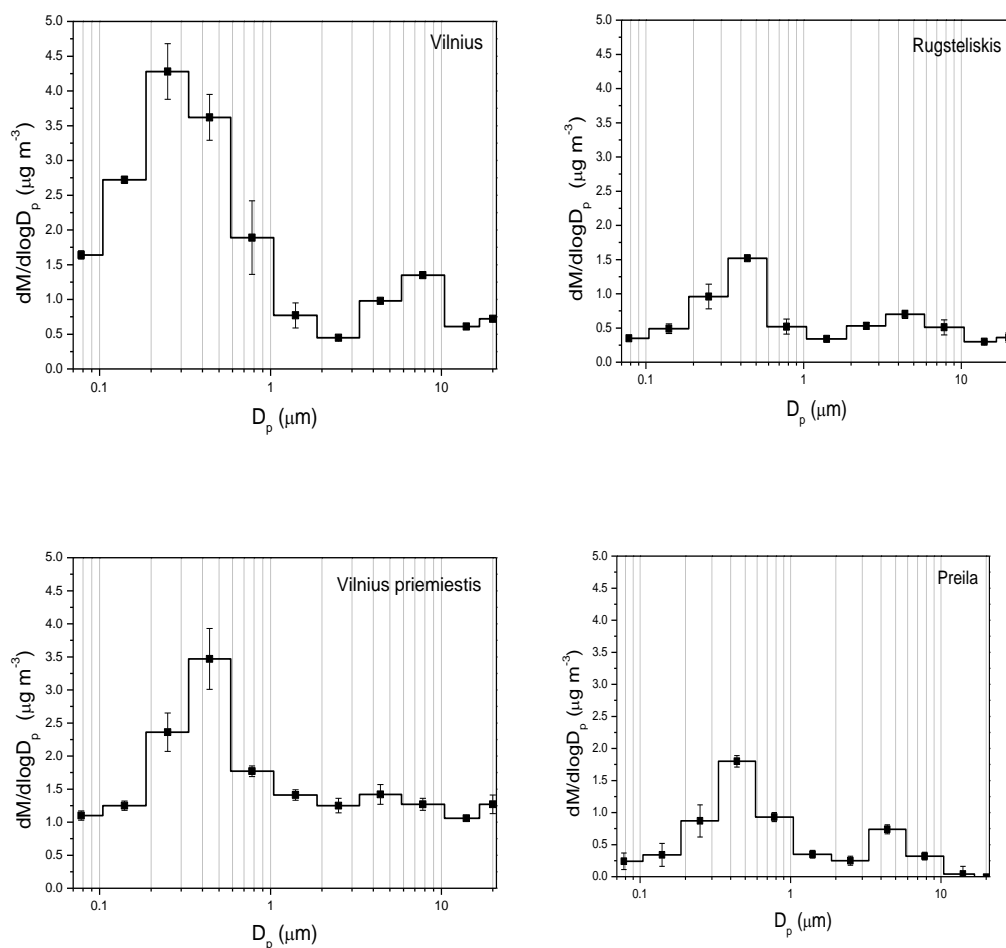
3.1.3 lentelė. Suminės anglies koncentracijos ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) įvairaus dydžio aerozolio dalelėse Vilniuje, Rūgšteliškyje, Preiloje.

Aerozolio dalelių dydžių intervalai ( $\mu\text{m}$ )	Vilnius	Preila	Rūgšteliškis	Vilnius (FI)
0,056-0,1	1,64	0,24	0,35	1,10
0,1-0,18	2,72	0,34	0,49	1,25
0,18-0,32	4,28	0,87	0,96	2,36
0,32-0,56	3,62	1,80	1,52	3,47
0,56-1	1,89	0,93	0,52	1,77
1-1,8	0,77	0,35	0,34	1,41
1,8-3,2	0,45	0,25	0,53	1,25
3,2-5,6	0,98	0,74	0,70	1,42
5,6-9,9	1,35	0,32	0,51	1,27
9,9-18	0,61	0,04	0,30	106
<b>PM<sub>1</sub></b>	<b>14,15</b>	<b>4,19</b>	<b>3,84</b>	<b>9,96</b>
<b>PM<sub>1-10</sub></b>	<b>4,16</b>	<b>1,71</b>	<b>2,39</b>	<b>6,41</b>

Vilniuje akumuliacinėje modoje didžiausia anglies koncentracija ( $0,65 \mu\text{g m}^{-3}$ ) buvo 0,18–0,32  $\mu\text{m}$  kaskadoje, tuo tarpu 0,32–0,56  $\mu\text{m}$  kaskadoje (apie  $0,4 \mu\text{g m}^{-3}$ ) Rūgšteliškyje ir Preiloje. Yra žinoma, kad transporto priemonių išmetamos ir kitų degimo procesų metu susidariusios dalelės būna apie 0,08  $\mu\text{m}$  dydžio, tačiau jos gali užaugti iki 0,2  $\mu\text{m}$  dydžio. Vilniuje didžiausia dalelių koncentracija stebėta 0,18–0,32  $\mu\text{m}$  intervale, o foninėse stotyse modos maksimumas pasislinko į didesnių dalelių pusę bei sumažėjo dalelių koncentracija (3.1.3 pav.).

Vilniuje akumuliacinės modos maksimumas pasislenka mažesnių dalelių link dėl vyraujančių pirminių anglies turinčių aerozolio dalelių šaltinių (pvz., transporto priemonės). Tuo tarpu aerozolio dalelėms keliaujant iš taršos šaltinio iki foninių stočių, vykstant koaguliacijai, kondensaciniam dalelių augimui, formuojasi didesnės 0,32–0,56  $\mu\text{m}$  modos aerozolio dalelės. Mažesnė anglies koncentracija Rūgšteliškyje ir Preiloje, lyginant su Vilniumi, rodo, kad foninėse stotyse nėra vietinio anglies turinčių aerozolio dalelių šaltinio arba jis

silpnai išreikštas. Būtina pabrėžti, kad Vilniaus priemiestyje, nežymiai nutolusiame nuo intensyvaus pirminių anglies turinčių aerozolio dalelių šaltinio, suminės anglies pasiskirstymas pagal dydį sutampa su jos pasiskirstymu foninėse vietovėse (3.1.3 pav.).



3.1.3 pav. Suminės anglies (TC) koncentracija įvairaus dydžio aerozolių dalelėse Vilniuje ir foninėse vietovėse (Preila, Rūgšteliškis).

Foninių bei miesto vietovių stambiosios aerozolio dalelių modos maksimumas taip pat skyrėsi. Rūgšteliškyje ir Preiloje maksimumas buvo 3,2–5,6  $\mu\text{m}$  intervale, o Vilniaus centre ties 5,6–10  $\mu\text{m}$ . Nors koncentracijos vertės toje modoje skyrėsi nedaug, tokių didelių dalelių Vilniuje buvimas galėjo būti sąlygotas tik vykstant intensyviai dulkių pakėlimo nuo žemės procesui. Tai būna esant sausam orui ir kai netoliese yra generuojamos tokio dydžio dalelės,



kurių sedimentacijos laikas trumpas, pvz., vykstant statyboms arba dalelių antrinis pakėlimas dėl transporto sukeltos oro turbulencijos.

Lentelė 3.1.3 ir grafikas 3.1.3 rodo, kad pagrindinę anglies turinčių aerolio dalelių masę sudaro submikroninės modos dalelės (PM<sub>1</sub>). Vilniaus miesto centre šios modos frakcija sudaro net 80 % nuo visų anglies turinčių aerolio dalelių masės, o foninėse ir priemiesčio vietovėje – 60–70 %. Šie rezultatai rodo, kad tikslinga nagrinėti smulkiąją anglies turinčių aerolio dalelių frakciją, todėl žemiau pateiktuose skyriuose mes apsiribojame PM<sub>1</sub> cheminės sudėties ir anglies turinčių aerolio dalelių šaltinių analize.

### **3.1 skyriaus išvados**

Eksperto metu nustatyta, kad didžiausios organinės ir elementinės anglies koncentracijos Preilos atmosferos užterštumo tyrimų stotyje buvo susijusios su pietvakarinės krypties oro masėmis (praslinkusiomis virš Lenkijos, Čekijos ir Vokietijos pasienio teritorijos), o mažiausios – su oro masėmis praslinkusiomis virš Atlanto vandenyno. Organinė ir elementinė anglis, atnešama pietvakarinių ir vakarinių oro masių, Preilos foninių tyrimų stotyje sudarė 50 % visos anglies turinčių junginių taršos. Pagrindinę anglies turinčių aerolio dalelių masę sudaro submikroninio dydžio dalelės. Vilniaus centre submikroninio dydžio dalelės sudaro net 80 % nuo visų anglies turinčių aerolio dalelių masės, o foninėse ir Vilniaus priemiesčio vietovėje – apie 60–70 %. Suminės anglies akumuliacinės modos didžiausios koncentracijos Vilniuje buvo 0,18–0,32 μm dydžių intervale, o foninėse Preilos ir Rūgšteliškio vietovėse – 0,32–0,56 μm dydžių intervale. Vilniuje akumuliacinės modos maksimumas pasislinkęs į mažesnių dalelių pusę dėl dominuojančios pirminių anglies turinčių aerolio dalelių šaltinių įtakos.

### 3.2 Smulkiosios aerozolio dalelių frakcijos biogeninės ir antropogeninės kilmės organinių medžiagų charakterizavimas jūrinėje aplinkoje

Aerozolio dalelių cheminės sudėties ir pasiskirstymo pagal dydį matavimai buvo atliekami 2006 metų rugsėjo 3–15 dienomis Preilos atmosferos užterštumo tyrimų stotyje. Kaip parodyta 3.2.1 lentelėje, pagrindinės aerozolio dalelių sudedamosios dalys yra sulfatai ir organinės medžiagos bei mažesni amonio, nitratų ir chloridų jonų kiekiai. Buvo nustatyta, kad vidutinė amonio, nitratų, sulfatų, chloridų jonų ir organinių junginių koncentracija siekė atitinkamai 0,94, 0,43, 2,35, 0,07, 3,28  $\mu\text{g m}^{-3}$ .

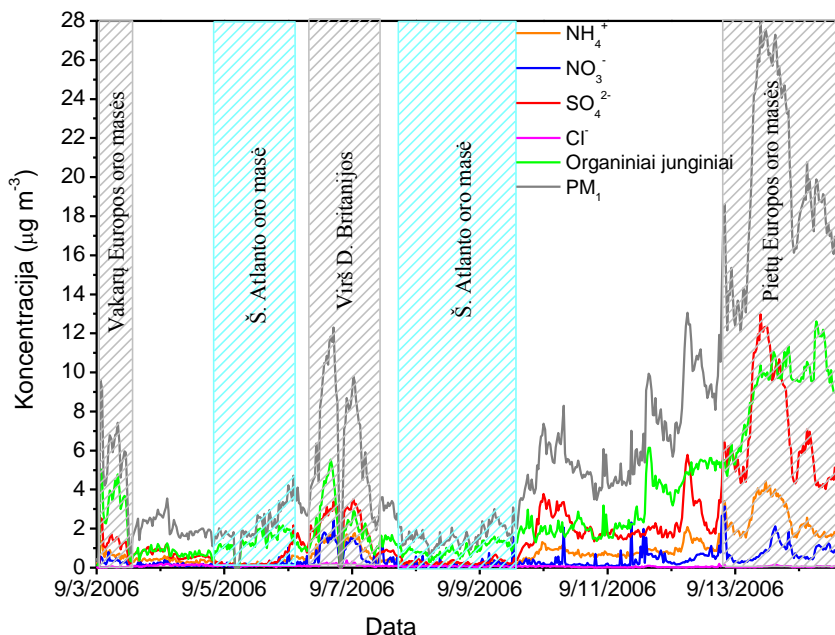
3.2.1 lentelė. Submikroninės aerozolio dalelių frakcijos ir jos komponentų koncentracijos ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) Preiloje.

Medžiagos	Vidutinė reikšmė	$\sigma$	Mediana	Minimumas	Maksimumas
$\text{NH}_4^+$	0,94	0,98	0,63	< A.R.	4,91
$\text{NO}_3^-$	0,43	0,49	0,21	< A.R.	3,57
$\text{SO}_4^{2-}$	2,35	2,84	1,55	0,02	13,70
$\text{Cl}^-$	0,07	0,05	0,06	< A.R.	0,37
Organinės medžiagos	3,28	3,38	1,82	< A.R.	14,09
$\text{PM}_{10}$	7,07	7,24	4,42	0,34	30,63

A.R. (aptikimo riba)

Vertinant aerozolio dalelių koncentracijos kitimą įvairiose oro masėse, pastebėta, kad foninėje atmosferos užterštumo tyrimų stotyje Preiloje, arti kurios nėra jokių vietinės taršos šaltinių, aerozolio dalelių koncentracija sąlyginai „švarioje“ ir „užterštoje“ oro masėse skiriasi maždaug 10 kartų. Svarbu ir tai, kad praktiškai visų aerozolio dalelių cheminių komponentų koncentracijų kitimo eiga yra panaši (3.2.1 pav.). Mažesnės  $\text{PM}_{10}$  koncentracijos ( $1,37 \mu\text{g m}^{-3}$ ) buvo registruojamos, kai vyravo Šiaurės Atlanto oro masių pernaša per Skandinavijos pusiasalį. Pastebėta, jog oro masėms judant per Vakarų Europą, virš Airijos, Didžiosios Britanijos, Prancūzijos ir Vokietijos  $\text{PM}_{10}$  koncentracija pastebimai išauga ( $7,97 \mu\text{g m}^{-3}$ ). Tačiau

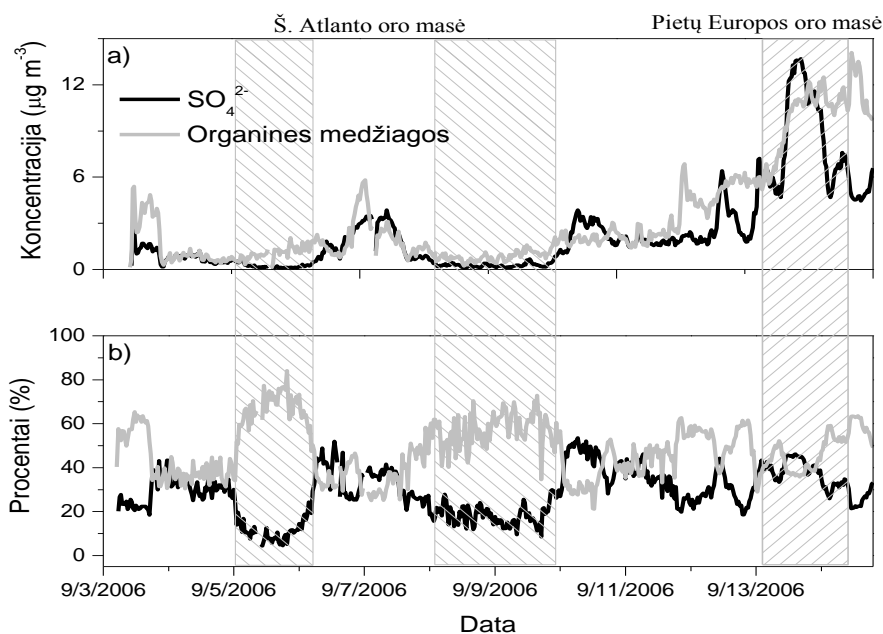
didžiausias koncentracijų padidėjimas (iki  $21,19 \mu\text{g m}^{-3}$ ) užfiksuotas pietinėms oro masėms pasiekus Preilos stotį.



3.2.1 pav.  $\text{PM}_{10}$  ir jo komponentų koncentracijos Preilos atmosferos užterštumo tyrimų stotyje.

Apie 80 % submikroninės aerolio dalelių frakcijos sudaro organinės medžiagos ir sulfatų jonai (3.2.2 pav.). Aerolio dalelių cheminės sudėties pokytis skirtingose oro masėse paaiškina medžiagų prigimtį. Nors organinės medžiagos sudarė žymią aerolio dalelių dalį įvairių kryptų oro masėse, tačiau sąlyginai švarioje oro masėje nuo Šiaurės Atlanto vandenyno, jų indėlis siekė net 60 %. Toks didelis organinių medžiagų indėlis  $\text{PM}_{10}$  sudėtyje jūrinėje aplinkoje buvo nustatytas ir kitų autorių (Cavalli ir kt., 2004; O'Dowd ir kt., 2004).  $\text{SO}_4^{2-}$  koncentracijos jūrinėse oro masėse buvo labai mažos ( $0,32 \pm 0,19 \mu\text{g m}^{-3}$ ), nes natūralios kilmės ne jūros druskos sulfatai susidaro iš dimetilsulfido dujų, kurios iš šalto Šiaurės Atlanto vandenyno paviršiaus garuoja daug mažiau nei pietinėse platumose (Yoon ir kt., 2007). Užterštoje oro masėje organinių medžiagų ir  $\text{SO}_4^{2-}$  koncentracijos gerai koreliuoja ( $r = 0,83$ ,  $n = 267$ ,  $P < 0,0001$ ). Tai parodo, jog sulfatai ir organinės medžiagos užterštoje oro masėje siejamos su regioniniais šaltiniais ir tolimąja oro masių

pernaša. Tačiau Šiaurės Atlanto oro masėse (2006 m. rugsėjo 5–6, 8–9 d.) nustatyta organinių medžiagų koncentracija yra žymiai didesnė nei  $\text{SO}_4^{2-}$  ir mažai koreliuoja ( $r = 0,102$ ,  $n = 96$ ,  $P < 0,31$ ). Toks rezultatas tiesiogiai patvirtina, kad  $\text{SO}_4^{2-}$  ir organinės medžiagos susidarė skirtingų biogeninių procesų metu.

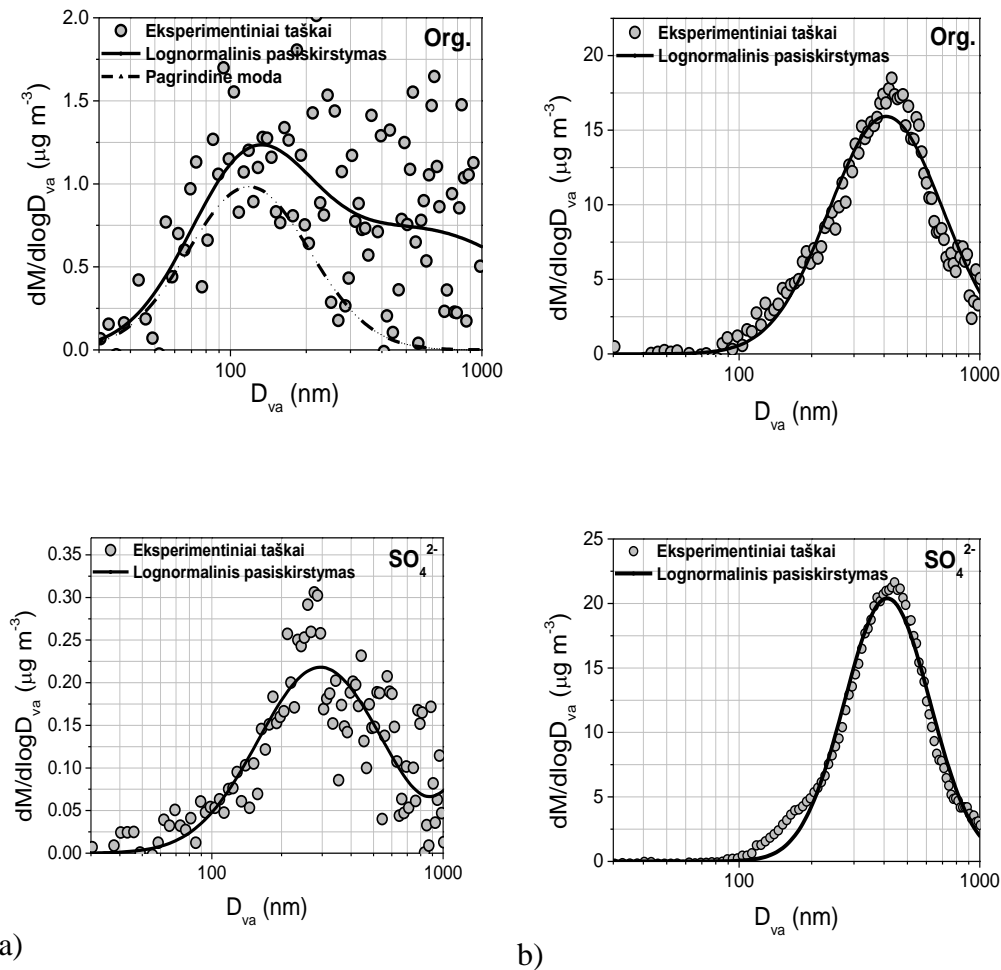


3.2.2 pav. Sulfatų jonų ir organinių medžiagų a) koncentracijos ir b) masės dalys (%) Preilos atmosferos užterštumo tyrimų stotyje.

Analizuojant cheminių komponentių pasiskirstymus pagal dydį skirtingose oro masėse, pasiekusiose Preilos stoties regioną, buvo pastebėti skirtingi aerolio dalelių populiacijos bruožai, suteikiantys informacijos apie atmosferoje vykstančius procesus.

3.2.3 paveiksle pagrindinėms submikroninės frakcijos komponentėms ( $\text{SO}_4^{2-}$  ir organinėms medžiagoms) pateikti pasiskirstymai pagal dydį oro masėse, ateinančiose iš Šiaurės Atlanto ir Pietų Europos. Sąlyginai švariose Šiaurės Atlanto oro masėse organinių medžiagų, esančių aerolio dalelėse, pasiskirstyme pagal dydį užfiksuotos dvi modos submikroninio dydžio intervale ( $D_{va_1}(\text{Org}) = 118 \text{ nm}$  ir  $D_{va_2}(\text{Org}) = 560 \text{ nm}$ ), tačiau antroji moda ( $560 \pm 412 \text{ nm}$ ) yra nepatikima dėl didelio taškų išsibarstymo.  $\text{SO}_4^{2-}$  turinčių dalelių pasiskirstyme pagal dydį taip pat matome dvi charakteringas modas.

Viena iš jų atitinka akumuliacinę modą (295 nm), o kita didesnių dalelių modą (virš 1  $\mu\text{m}$ ) (3.2.3a pav.). Šioje oro masėje skyrėsi pagrindinės akumuliacinės modos dalelių skersmuo sulfatams ir organinėms medžiagoms ( $D_{va}(\text{SO}_4^{2-}) = 295 \text{ nm}$ ,  $D_{va}(\text{Org}) = 118 \text{ nm}$ ). Yra žinoma, kad 295 nm sulfatų jonai jūrinėje aplinkoje susidaro biogeninių antrinių procesu metu iš dimetilsulfido (Charlson ir kt., 1987; Yoon ir kt., 2007), bet mažesnis organinių medžiagų modos diametras rodo, jog organinių medžiagų turinčios dalelės yra „šviežiai“ susidariusios dalelės (Drewnick ir kt., 2007). Skirtingi skersmenys rodo, jog dalelės nėra „pilnai susimaišiusios“.



3.2.3 pav. Sulfatų jonų ir organinių medžiagų pasiskirstymas pagal dydį a) Šiaurės Atlanto, b) Pietų Europos oro masėse.

Susimaišymo terminas naudojamas kai norima apibrėžti, ar skirtingos cheminės sudėties dalelės egzistuoja atskirai, ar cheminės medžiagos yra pilnai

susimaišę kiekvienoje atskirai paimtoje dalelėje. Susimaišymo laipsnis leidžia manyti, kad  $\text{SO}_4^{2-}$  ir organinės medžiagos greičiausiai susidarė skirtingų biogeninių procesų metu. Labiausiai tikėtina, kad 118 nm modos organinės medžiagos susidaro fotocheminių procesų metu iš lakių organinių junginių (VOC), išskiriamų iš biogeninių šaltinių, tokių kaip spygliuočių miškai arba susidaro kaip pirminės dalelės iš jūros pusrų. Jeigu santykinai mažesnės organinių medžiagų dalelės susidarytų virš Atlanto vandenyno, tai jos keliaudamos užaugtų iki didesnio dydžio ir taptų labiau susimaišiusios su sulfatais.

Užterštoje oro masėje iš pietų Europos sulfatų jonams ir organinėms medžiagoms matoma tik viena, akumuliacinė dalelių moda, o absoliutinės koncentracijos pasiekia maksimalias vertes (3.2.3 b pav.). Šių komponenčių akumuliacinės modos skersmuo tampa vienodas (~ 410 nm). Tai leidžia spręsti apie tą pačią jų prigimtį bei identiškus susidarymo mechanizmus. Užterštoje oro masėje didžioji dalis cheminių medžiagų praeina debesų ciklą, todėl spektras atitinka beveik idealų lognormalinį pasiskirstymą, o dalelės tampa pilnai susimaišiusios. Tai reiškia, kad  $\text{SO}_4^{2-}$  ir organinės medžiagos susidaro antrinių procesų metu ir yra regioninės kilmės.

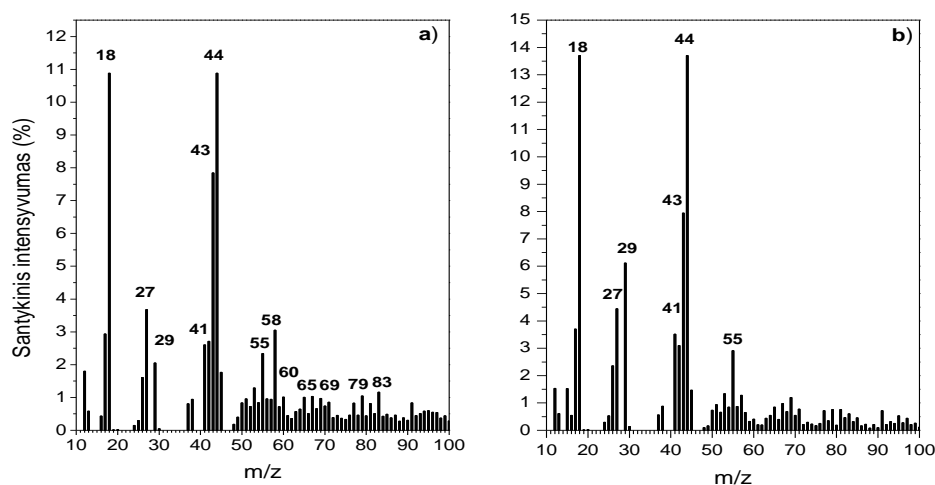
Organinių medžiagų masės spektrai užterštoje oro masėje (

3.2.4 b pav.) turi panašumų į OOA masės spektrus, kuriuos iš foninių vietovių pateikia ir kiti autoriai (Zhang ir kt., 2005; Alfara ir kt., 2004; Coe ir kt., 2006). Šių spektrų būdingiausi fragmentai yra  $m/z$  44 ir  $m/z$  18, papildomai su  $m/z$  43 ir  $m/z$  55.  $M/z$  44 ( $\text{CO}_2^+$ ) atitinka di- ir polikarboksirūgštis (McLafferty ir Turecek, 1993) ir charakterizuoja oksiduotus organinius junginius.

Kaip parodyta

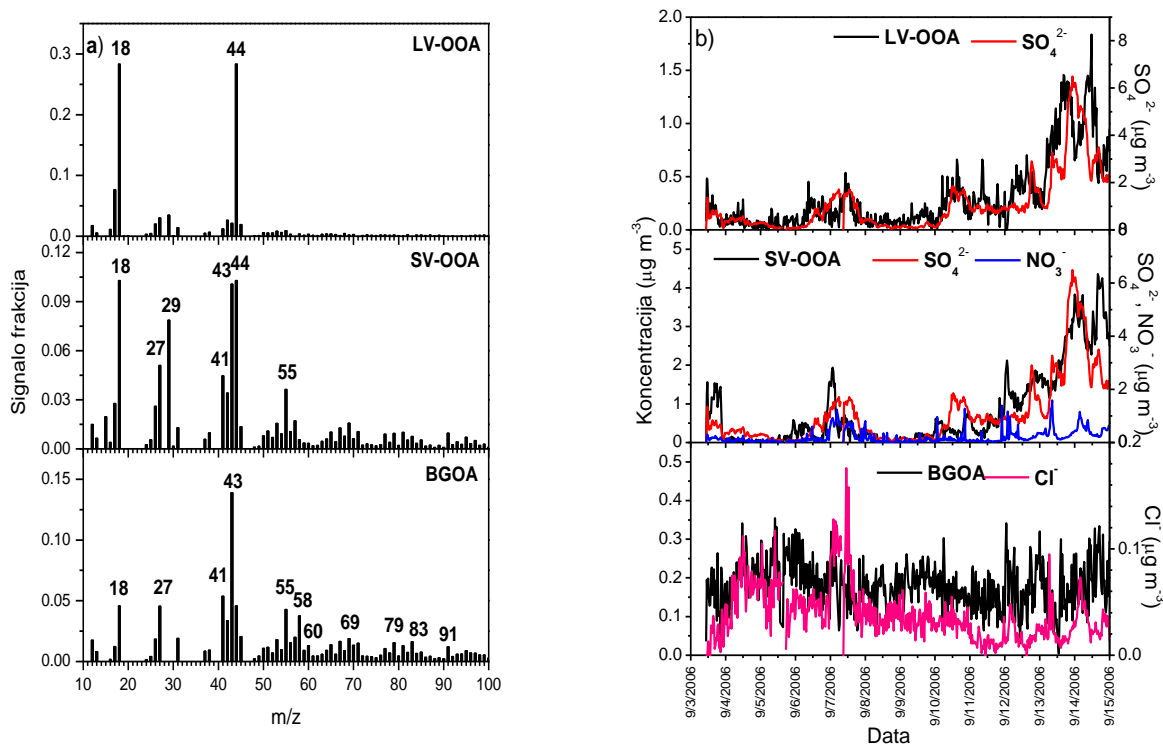
3.2.4 paveiksle, masės spektrai užterštoje ir švarioje oro masėse iš esmės skyrėsi. Pastebėta, kad santykinis intensyvumas  $m/z$  43 yra didesnis švarioje lyginant su užterštą oro mase, o masės fragmentas  $m/z$  29 (tipinis sotiesiems angliavandeniliams) mažesnis. Įdomus faktas yra tas, kad tik švarioje oro masėje matuojama pakankamai intensyvi  $m/z$  58 smailė, atitinkanti

NaCl smailę, ir tai patvirtina savo matavimuose Allan ir kt. (2004) ir Ovadnevaite ir kt. (2012). Be to, masės fragmentų  $m/z$  58 ir  $m/z$  60 santykis yra lygus 3,1 ir jį lemia chloro izotopų santykis, papildomai patvirtinantis, kad šios smailės atitinka NaCl (de Laeter ir kt., 2003). Be to, 60–100  $m/z$  masės spektro smailių, ypač būdingų alifatiniam junginiam ( $m/z$  65, 67, 69, 79, 83), santykinis intensyvumas yra didesnis „švarioje“ oro masėje, ir tai patvirtina biogeninę šių medžiagų kilmę (Ovadnevaite ir kt., 2011; Allan ir kt., 2006).



3.2.4 pav. Organinių medžiagų masės spektrai a) Šiaurės Atlanto ir b) Pietų Europos oro masėje.

Organinių medžiagų, esančių aerozolio dalelėse, kilmei nustatyti Preilos atmosferos užterštumo tyrimų stotyje panaudotas teigiamos matricos faktorizacijos metodas, pritaikytas vienietinės skyros masės spektrui. Preilos foninėje stotyje pagal Q-AMS prietaisu gautą masės spektrą identifikuotos trys organinių medžiagų, esančių aerozolio dalelėse (OA), komponentės: mažai lakios oksiduotos (LV-OOA), mažai oksiduotos pusiau lakios (SV-OOA) bei biogeninės kilmės OA (BGOA) (pirminis jūrinis + antrinis biogeninis OA). LV-OOA, SV-OOA ir BGOA faktoriai atitinkamai sudaro 22 %, 63 %, 15 % viso OA masės. 3.2.5 paveiksle parodyti visų trijų komponentų masės spektrai ir šių komponentų koncentracijų eigos tiriamuoju laikotarpiu palygintos su atitinkamais žymenimis.



3.2.5 pav. Trijų organinio aerolio komponentų a) masės spektrai ir b) koncentracijų eigos.

Pagrindinis LV–OOA bruožas yra stiprus  $m/z$  44 signalas, pažymintis labiau oksiduotas organines medžiagas ir reprezentuoja tipines regionines aerolio daleles, nustatytas kitose foninėse vietovėse, nepaveiktose vietinių antropogeninių organinių medžiagų šaltinių (Alfarra ir kt., 2004; Zhang ir kt., 2005). SV–OOA spektre matome būdingas  $m/z$  44,  $m/z$  43 smailes bei mažesnio intensyvumo  $m/z$  29, 41, 55 smailes. SV–OOA spektras charakterizuoja mažiau oksiduotas organines medžiagas su mažesniu  $m/z$  44 indėliu (10% - SV–OOA, 28 % – LV–OOA). SV-OOA faktorius geriau nei LV–OOA koreliuoja su nitratų jonų koncentracija ( $r(\text{SV-OOA}) = 0,69$ ;  $r(\text{LV-OOA}) = 0,4$ ;  $N=3265$ ,  $P<0.0001$ ), taip reprezentuodamas labiau lakią OA frakciją. Nustatyta, kad LV–OOA ir SV–OOA pasižymi teigiamu koreliaciniu ryšiu su sulfatų jonų koncentracija ( $r = 0.8$ ,  $N = 3265$ ,  $P < 0.0001$ ) ir staiga kinta, pasikeitus oro masių kryptims, t.y. LV–OOA ir SV–OOA koncentracijos lygis padidėja kai oro masės praeina virš Vakarų Europos (rugpjūčio 3–4, 7–



8 d.) ir Pietų Europos (rugpjūčio 11–15 d.), tai reiškia, jog šių junginių koncentraciją stipriai veikia tolimoji oro masių pernaša.

BGOA koncentracijų eiga nėra labai ryški, tačiau BGOA sudaro apie 50 % organinio aerozolio Šiaurės Atlanto oro masėse (2006 m. rugpjūčio 5–6 d.). BGOA masės spektre išryškėja  $m/z$  58 ir 60 smailes (3.2.5 a pav.), atitinkančios natrio chlorido smailes (Allan ir kt., 2004), charakterizuojančios pirminės jūrinės kilmės aerozolio daleles. BGOA nekoreliuoja su  $\text{NO}_3^-$  ( $r = -0,013$ ,  $N = 3265$ ,  $P < 0,0001$ ) ir  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $r = -0,09$ ,  $N = 3265$ ,  $P < 0,0001$ ), bet koreliuoja su chloridų jonų koncentracija ( $r = 0,15$ ,  $N = 3265$ ,  $P < 0,0001$ ), ir tai patvirtina žymių pirminių jūrinės kilmės aerozolio dalelių įtaką BGOA koncentracijai. Pagrindiniai BGOA masės spektro fragmentai  $m/z$  27, 43, 53, 55, 65, 67, 79, 91 yra aptinkami pirminio jūrinės kilmės OA Mace Head stotyje (Ovadnevaitė ir kt., 2011), bei dalelių augimo epizodo metu Hyytiälä stotyje masės spektruose (Allan ir kt., 2006). Remiantis šiais duomenimis patvirtinama biogeninės kilmės OA šaltinių egzistavimo prielaidą Preilos stotyje, tokių kaip antrinio OA susidarymas iš VOC išskiriamų virš spygliuočių miškų, bei gerai reprezentuoja pirminį jūrinės kilmės OA (Ovadnevaite ir kt., 2011).

### 3.2 skyriaus išvados

Visose oro masėse, praslinkusiose virš Preilos atmosferos užterštumo tyrimų stoties, organinės medžiagos sudaro žymią  $\text{PM}_{10}$  dalį, ir siekia ~80 % oro masėse iš Šiaurės Atlanto. Žemyninėse oro masėse koreliacinės analizės metu nustatytas teigiamas ryšys tarp organinių medžiagų ir sulfatų jonų koncentracijų parodo tolimosios pernašos ir regioninių šaltinių įtaką šių medžiagų susidarymui. Tačiau santykinai švariose Šiaurės Atlanto oro masėse organinių medžiagų koncentracija yra gerokai didesnė už sulfatų ir tarpusavyje nekoreliuoja. Tai yra tiesioginis patvirtinimas, jog organinės medžiagos ir  $\text{SO}_4^{2-}$  susidaro skirtingų biogeninių procesų metu.

Sulfatų jonų ir organinių medžiagų pagrindinės modos skersmuo santykinai švarioje oro masėje rodo, jog organinių medžiagų turinčios dalelės, lyginant su  $\text{SO}_4^{2-}$ , yra „šviežiai“ susidariusios dalelės. Labiausiai tikėtina, kad

organinės medžiagos susiformuoja fotocheminių procesų metu iš lakių organinių junginių, susidariusių virš spygliuočių miškų, arba susidaro kaip pirminės dalelės iš jūros pusrslų.

Pasinaudojus Q-AMS spektro duomenimis, identifikuoti trys organinių medžiagų, esančių aerozolio dalelėse, komponentai: senesnės oksidacijos mažai lakios (LV–OOA), mažai oksiduotos pusiau lakios (SV–OOA) ir biogeninės kilmės (BGOA) organinės medžiagos. LV–OOA ir SV–OOA vidutiniškai sudaro 22 % ir 63 % organinio aerozolio masės. LV–OOA ir SV–OOA koreliacija su  $\text{SO}_4^{2-}$  parodo stiprią regioninių šaltinių bei tolimosios pernašos įtaką abiejų komponentų koncentracijų eigai. BGOA vidutiniškai sudaro 15 % organinių medžiagų masės, tačiau Šiaurės Atlanto oro masėje BGOA indėlis siekia net 50%. BGOA komponentas gali būti siejamas su jūrinės kilmės pirminėmis arba/ir biogeninės kilmės antrinėmis aerozolio dalelėmis.

### **3.3 Aerozolio dalelių šaltinių charakterizavimas foninėje ir miesto aplinkose**

Pastaruoju metu yra padidėjęs dėmesys smulkiosios aerozolio dalelių frakcijos ( $PM_{10}$ ) tyrimams, kurie, savo ruožtu, yra susiję su įrodytu jų neigiamu poveikiu žmonių sveikatai, ekosistemoms ir klimatui. Nustatyta, kad aerozolio dalelių koncentraciją ore lemia daugelis faktorių, iš kurių pagrindiniai yra taršos šaltinių išmetamų teršalų intensyvumas, geografinė padėtis, topografija, infrastruktūra, bei meteorologinės ir klimatinės sąlygos. Pagrindinis šio tyrimo tikslas buvo įvertinti aerozolio dalelių cheminę sudėtį, jos kitimą laike, paaiškinti organinių medžiagų masės spektrų esminius skirtumus miesto ir žemyno foninėje aplinkose bei įvertinti pagrindinius smulkiosios aerozolio dalelių frakcijos šaltinius Lietuvoje.

Dalis matavimų buvo atliekami Rūgšteliškio kompleksinio monitoringo stotyje Aukštaitijos Nacionaliniame parke ( $55^{\circ}27'48''N$ ,  $26^{\circ}00'16''E$ ), 188,6 m. virš jūros lygio (3.3.1 pav.). Klimatas čia yra pakankamai šaltas, su aukšta santykinė drėgme ir gausiais krituliais. Vidutinė temperatūra  $5,8^{\circ}C$ , kritulių vidurkis siekia 680 mm. Stotis įsikūrusi miškingoje vietovėje, kurioje vyrauja pušynai ir eglynai. Rūgšteliškio monitoringo stotyje matavimai buvo atlikti 2008 metų liepos 2–24 dienomis.

Kita matavimų dalis buvo atlikta Vilniuje, kuris yra svarbus pramonės ir komercijos centras ir turintis apie 530 000 gyventojų (2008 m.), apėmiantis  $402 \text{ km}^2$  ploto. Vilniaus miestas išsidėstęs tarp kalvų išilgai Nerios upės (3.3.1 pav.), todėl aukštis virš jūros lygio kinta nuo 100 m, slėnio viduryje, iki 200 m išorėje. Tokia topografija bei meteorologiniai ypatumai lemia miesto teršalų kaupimąsi upės slėnyje (Žvėrynas, Šnipiškės). Be to, Vilnius išdėstytas taip, kad didžioji dalis biurų sukoncentruoti centre, tuo tarpu „miegamieji“ rajonai yra išsidėstę toliau nuo centro, o tai lemia labai intensyvių transporto eismą į centrą anksti ryte, bei iš centro vakare.



3.3.1 pav. Eksperimento vieta ir matavimo taškai.

Pirma matavimų vieta buvo Žirmūnų (eismo intensyvumas 30 000 transporto priemonių per dieną) gatvėje, esančioje nuošaliau nuo miesto centro. Matavimo periodas truko nuo 2008 m. balandžio 21 iki 2008 m. gegužės 19 d. Sekanti matavimų vieta buvo A. Goštauto gatvėje, netoli Senamiesčio, santykinai ramioje vietoje su eismo intensyvumu apie 25 000 transporto priemonių per dieną. Matavimų periodas truko nuo 2008 m. gegužės 22 iki 2008 m. birželio 10 d.

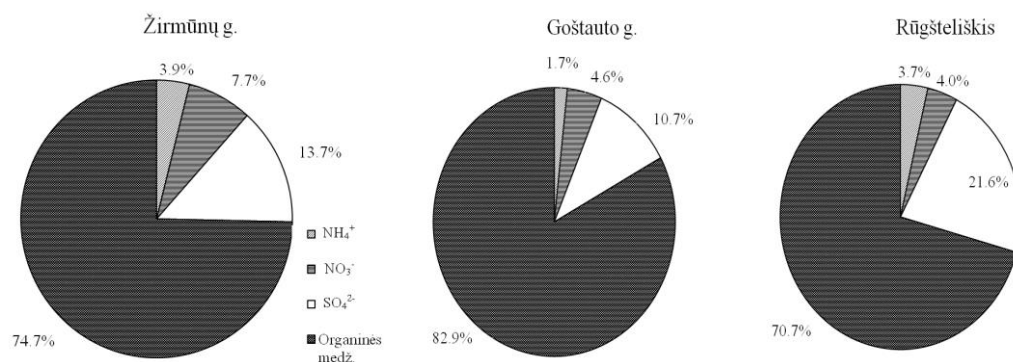
Tyrimo metu nustatytų  $PM_{10}$  ir jo komponentų ( $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  ir organinių medžiagų) koncentracijos pateiktos 3.3.1 lentelėje. Iš lentelės matome, kad  $NH_4^+$  koncentracijos visose matavimo vietovėse skiriasi nežymiai. Tačiau  $NO_3^-$  koncentracijos dvigubai didesnės Vilniuje nei Rūgštelėškyje. Panaši tendencija stebima ir organinėms medžiagoms, kurių didžiausios koncentracijos užfiksuotos A. Goštauto gatvėje. Ši gatvė yra šalia Neries upės, yra apsupta aukštų pastatų, kas sudaro nepalankias sąlygas  $PM_{10}$  dalelių sklaidai.

Sulfatų jonų koncentracijų lygis miesto ir foninėje vietovėse yra panašus, nors didesnės  $SO_4^{2-}$  koncentracijos Rūgštelėškio monitoringo stotyje gali būti paaiškinamos skirtingais matavimo periodais bei ten vyraujančiomis oro masių kryptimis. Smulkiosios aerozolio dalelių frakcijos cheminė sudėtis visuose matavimo taškuose yra pateikta 3.3.2 pav.  $PM_{10}$  cheminę sudėtį iš

esmės sudaro organinės medžiagos (70–83 %) ir  $\text{SO}_4^{2-}$  (11–21 %) su mažesniu  $\text{NH}_4^+$  (2–4 %) ir  $\text{NO}_3^-$  (4–8 %) kiekiu.

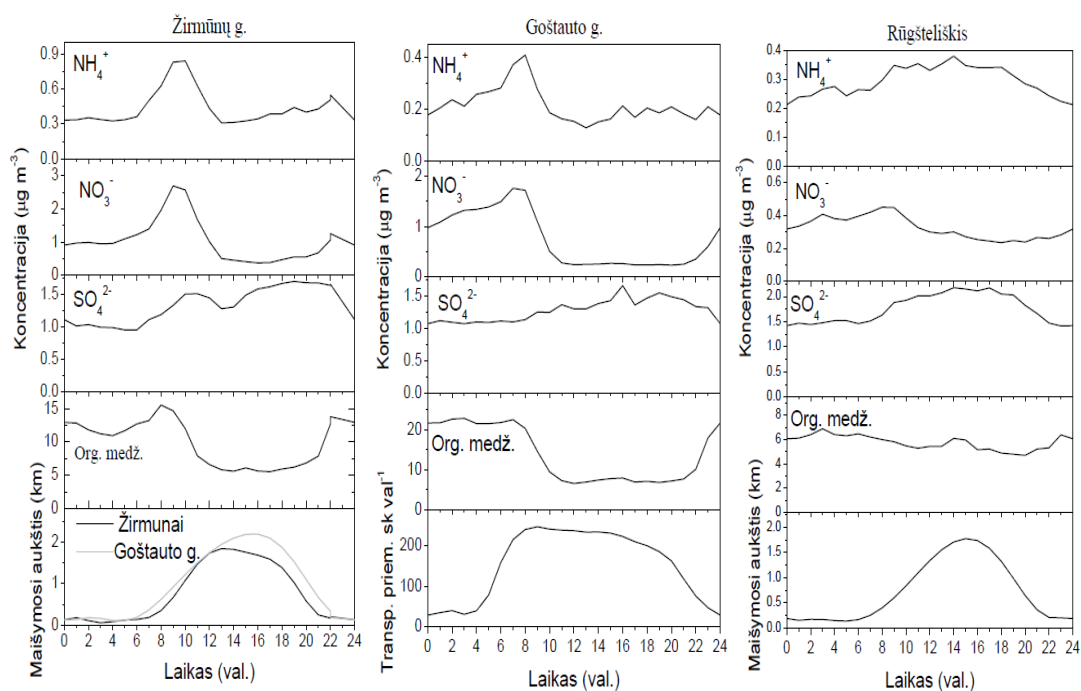
3.3.1 lentelė.  $\text{PM}_1$  ir jo komponentų koncentracijos Vilniuje (Žirmūnų ir Goštauto gatvėse) ir Rūgšteliškio foninėje vietovėje.

	Koncentracija ( $\mu\text{g m}^{-3}$ )				
	$\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	Organinės medž.	$\text{PM}_1$
Vilnius, Žirmūnų g.					
Minimumas	0,004	0,011	0,01	0,08	0,17
Mediana	0,26	0,51	0,99	5,26	6,33
Vidurkis	0,39	0,76	1,36	7,4	9,98
Maksimumas	2,04	4,89	6,12	26,0	30,5
Vilnius, Goštauto g.					
Minimumas	0,001	0,05	0,03	0,71	0,73
Mediana	0,19	0,33	1,27	7,49	7,60
Vidurkis	0,21	0,57	1,33	10,3	12,4
Maksimumas	1,09	3,46	3,69	37,2	39,6
Rūgšteliškis					
Minimumas	0,001	0,07	0,41	0,89	1,02
Mediana	0,21	0,25	1,39	4,44	4,93
Vidurkis	0,29	0,33	1,73	5,68	8,05
Maksimumas	1,20	1,55	5,28	33,0	35,3



3.3.2 pav.  $\text{PM}_1$  cheminė sudėtis Vilniuje ir Rūgšteliškyje.

Vilniuje stebima ryški nitrato jonų bei organinių medžiagų koncentracijos paros kaita (3.3.3 pav.) Didelių  $\text{PM}_1$  koncentracijų epizodai susiję su ribotu vertikaliu oro maišymusi (temperatūros inversijomis). Koncentracijos padidėjimą šiais atvejais beveik visada lemia vietiniai taršos šaltiniai – transporto priemonės, pramonė ir kt.



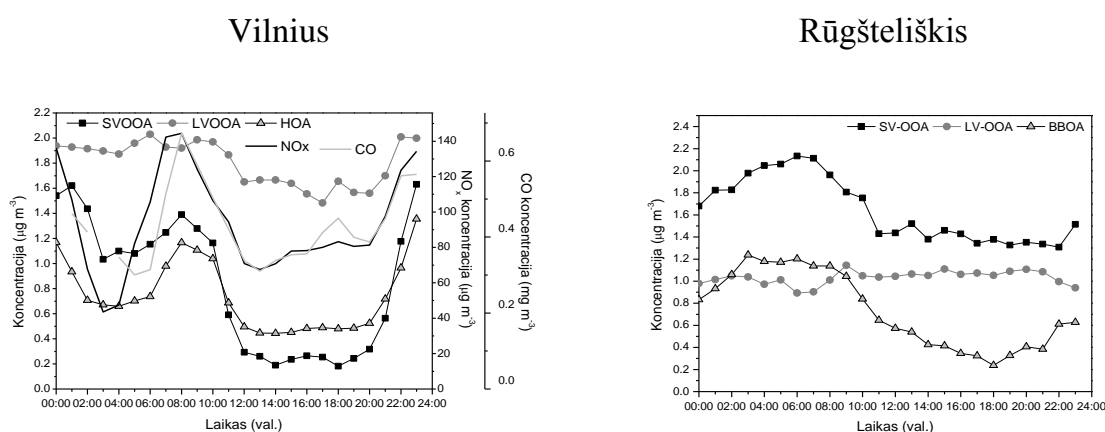
3.3.3 pav.  $PM_1$  komponentų, transporto priemonių intensyvumo ir maišymosi aukščio paros eiga miesto ir foninėje vietovėse. Autotransporto intensyvumas pateiktas tik Goštauto g.

Temperatūros inversijos dažniausiai susidaro naktį, todėl didelė dalis išmestų teršalų kaupiasi atmosferos pažemio sluoksnyje, o dieną, išaugus turbulentiškumui, kaupimosi tikimybė sumažėja.  $NH_4^+$  bei  $NO_3^-$  koncentracijų eiga dienos metu yra panaši. Tačiau  $NH_4^+$  koncentracijos kaita mažesnė nei  $NO_3^-$  (išskyrus rytinį laikotarpį). Taip yra dėl to, kad tuo laikotarpiu didžioji dalelėse esančių amonio jonų dalis yra amonio sulfatų druskų pavidalu. Sulfatų jonų koncentracijos paros kaita nėra tokia ryški kaip nitratų ir organinių medžiagų (3.3.3 pav.), tai gali būti dėl regioninės  $SO_2$  oksidacijos, bei  $SO_4^{2-}$  pernašos iš tolimesnių vietovių.

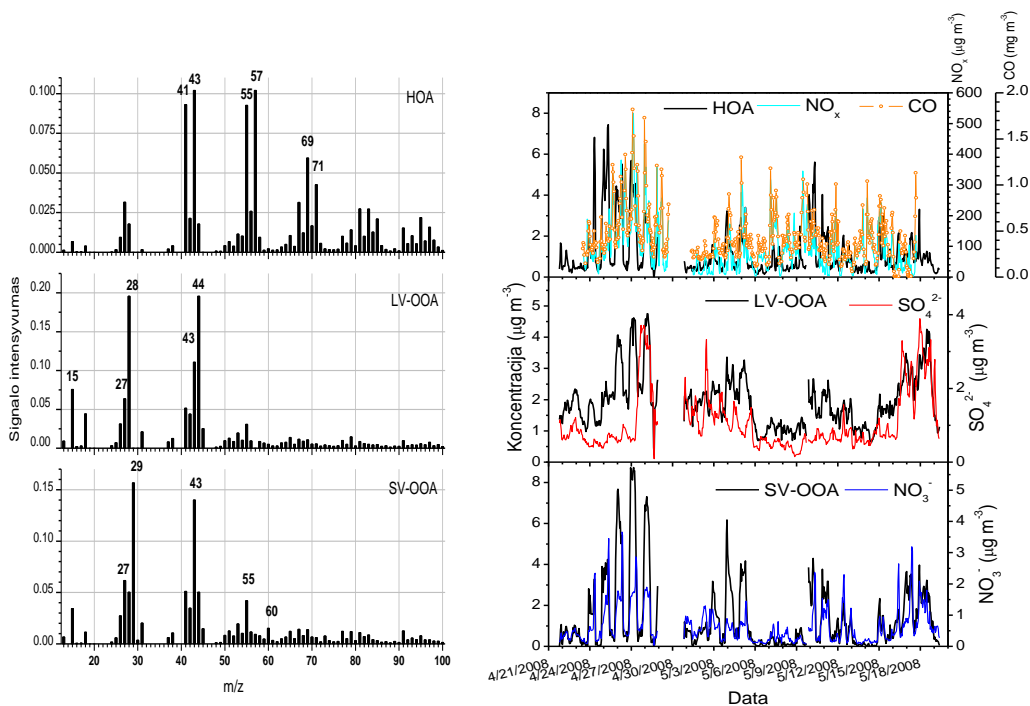
Kaip matėme 3.3.3 paveiksle, dienos eigoje koreliuoja  $NO_3^-$  su organiniais junginiais, o  $SO_4^{2-}$  ir  $NH_4^+$  tokios ryškios eigos neturi. Tai leidžia pagrįsti teiginį, kad  $NO_3^-$  ir organiniai junginiai yra transporto priemonių sukeltoji tarša, o  $SO_4^{2-}$  ir  $NH_4^+$  siejami su tolimąja pernaša. Miškingoje foninėje vietovėje (Rugštelėškyje) organinių medžiagų ir nitratų jonų paros eiga nėra tokia ryški, nes nėra stipriai išreikštų vietinių taršos šaltinių.

Miesto ir miškingos foninės vietovės organinių medžiagų, esančių aerozolio dalelėse, šaltinių kilmei nustatyti panaudotas teigiamos matricos faktorizacijos metodas. Vilniaus mieste Q-AMS spektre identifikuotos trys organinio aerozolio komponentai: angliavandenilių darinių (HOA), senesnės oksidacijos mažiau lakios (LV-OOA) ir mažai oksiduotos pusiau lakios (SV-OOA) organinės medžiagos. Miškingoje foninėje vietovėje (Rūgšteliškyje) aptiktas biomasės degimo metu susidariusios organinės medžiagos (BBOA), senesnės oksidacijos mažai lakios (LV-OOA) ir mažai oksiduotos pusiau lakios (SV-OOA) organinės medžiagos.

Vilniuje išmatuotas HOA masės spektras (3.3.5 pav.) yra panašus į ankščiau pateiktus miesto masės spektrus (Zhang ir kt., 2005) ir sudaro vidutiniškai 24 % viso OA masės. Vilniaus HOA masės spektras turi smailes būdingas sotesiems angliavandeniliams ( $m/z$  41, 43, 55, 57, 69, 71, 83, 85) ir nedidelį  $m/z$  44 signalą. HOA dienos eigoje stebimas ryškus koncentracijos padidėjimas ryte (6–10 val.), sutampantis su rytiniu autotransporto piku (3.3.4 pav.). Vakarinio piko koncentracijų eigoje nematome dėl didelio atmosferos maišymosi aukščio (3.3.3 pav.). HOA koncentracija koreliuoja su  $\text{NO}_x$  ( $R^2 = 0,67$ ) ir CO ( $R^2 = 0,68$ ), ir tai leidžia HOA sieti su degimo procesų šaltiniais, tokiais kaip transportas.



3.3.4 pav. Organinio aerozolio faktorių paros eiga Vilniuje ir Rūgšteliškyje.



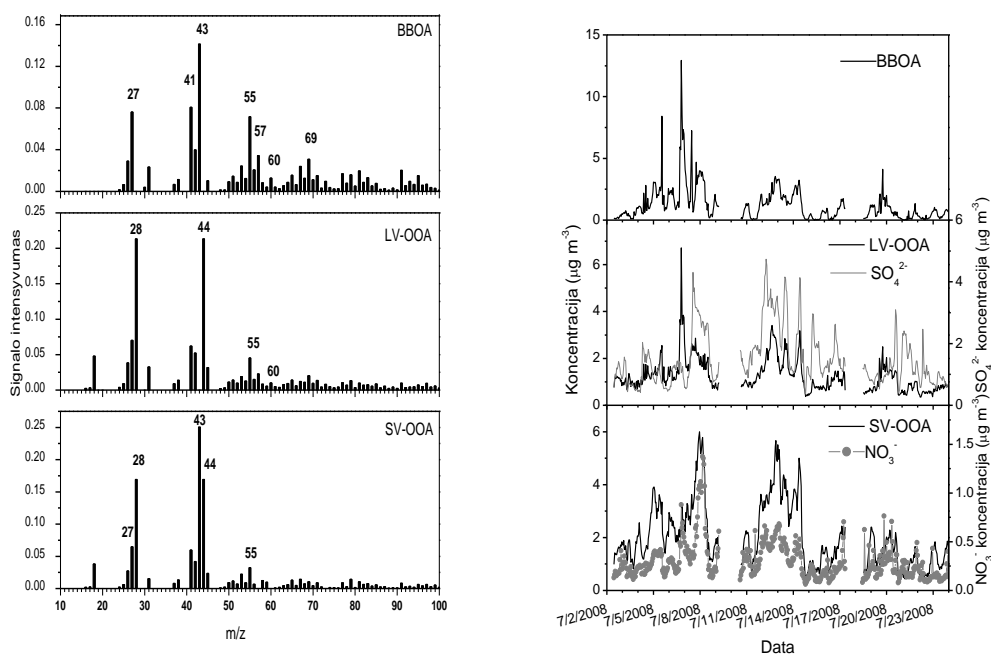
3.3.5 pav. PMF komponentų masės spektrai ir koncentracijų eiga Vilniuje.

Rūgšteliškio foninėje vietovėje pirminių organinių medžiagų masės spektre užfiksuotas  $m/z$  60 (1,5 % nuo suminio spektro), kuris yra biomasės degimo indikatorius (3.3.6 pav). Taip pat buvo stebima ryški  $m/z$  43 smailė su mažesnėmis  $m/z$  41, 55, 57 smailėmis, būdingoms HOA, susidariusiems degimo procesų metu. Svarbu pažymėti, jog didelės BBOA koncentracijos ( $7 \mu\text{g m}^{-3}$ ) užfiksuotos liepos 6–7 dienomis, Mindaugo karūnavimo dieną. BBOA dienos eigoje registruojamas koncentracijos padidėjimas vėlai vakare ir tęsiasi per naktį (3.3.4 pav.). Tai gali būti siejama su laužų deginimu šventės metu. Vadinas, šis OA komponentas aiškiai reprezentuoja biomasės deginimo šaltinius. BBOA Rūgšteliškio foninėje vietovėje sudaro vidutiniškai 20 %, o liepos 6–7 dienomis, intensyvaus laužų deginimo metu, siekė net iki 50 %.

Vilniuje ir Rūgšteliškyje LV–OOA apibūdina masės spektras su vyraujančiu  $m/z$  44 (3.3.5 pav., 3.3.6 pav.), kuris atspindi oksiduotas organines medžiagas, būdingas regioniniams šaltiniams. LV–OOA koncentracija koreliuoja su sulfatų jonų koncentracijomis ( $R^2 = 0,5$ ) ir su oro masių kryptimi ir tai parodo regioninių šaltinių ir tolimosios pernašos įtaką. Tačiau Vilniuje LV–OOA koncentracijos padidėjimas stebimas praėjus 2 val. po rytinio



transporto priemonių piko. Tai rodo, kad dalis LV–OOA susidaro oksiduojantis transporto priemonių išmetalams atmosferoje. Be to, LV–OOA masės spektre Rūgšteliškio foninėje stotyje pastebėta nežymi  $m/z$  60 smailė (~1 %). LV–OOA koncentracijos padidėjimas liepos 6–7 dienomis leidžia spręsti, jog LV–OOA susidaro taip pat ir biomasės degimo proceso metu. Mayol-Bracero ir kt. (2002) paskelbė, kad biomasės degimo metu gali susidaryti humuso medžiagos (turinčių ryškų  $m/z$  44 masės spektre) ir tai patvirtina prielaidą, kad papildomi LV–OOA kiekiai šiuo periodu susidarė iš biomasės degimo.



3.3.6 pav. PMF komponentų masės spektrai ir koncentracijų eiga Rūgšteliškyje.

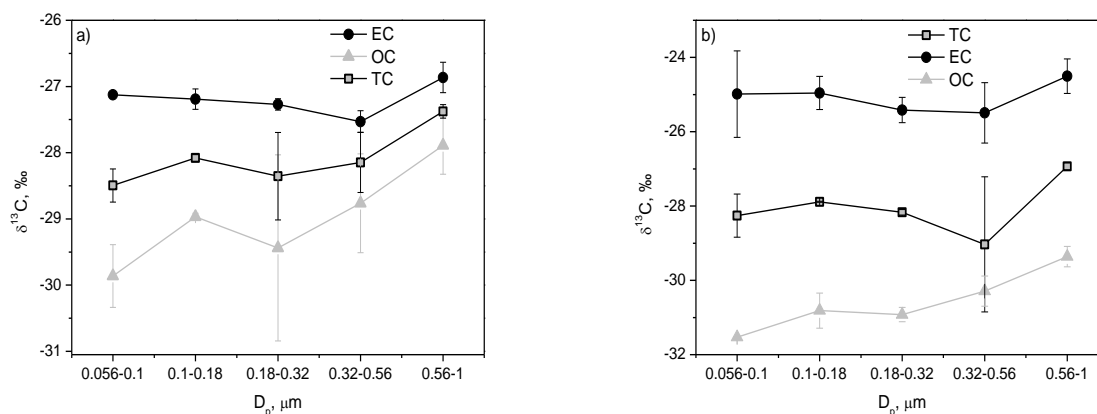
Vilniaus miesto SV–OOA masės spektre dominuoja  $m/z$  43 su mažesniais  $m/z$  41, 55, 57 signalais. SV–OOA plačiai vadinamas „šviežiai“ oksiduotu organiniu aerozoliu. Kaip parodyta 3.3.4 pav. SV–OOA koncentracijos koreliuoja su  $\text{NO}_x$  ( $R^2 = 0,52$ ) ir CO ( $R^2 = 0,51$ ), tačiau silpniau nei HOA, taip patvirtina SV–OOA susidarymą degimo procesų metu. Tačiau  $\text{NO}_x$  ir CO taip pat susidaro ir kitų degimo procesų metu.  $M/z$  60 smailė (1,5 %) SV–OOA masės spektre yra svarbus indikatorius, parodantis jog biomasės deginimas, maisto gamyba arba šiukšlių deginimas taip pat gali turėti

įtakos šio organinių medžiagų komponento koncentracijų eigai. Toks antrinis antropogeninės kilmės OA sudaro net 20 %.

Rūgšteliškio foninės vietovės SV–OOA masės spektras neturi smailių būdingų naftos produktų ir bomasės deginimui ( $m/z$  57,  $m/z$  60, atitinkamai), bet turi panašumų į  $\alpha$ -pineno oksidacijos produktų (Marcolli ir kt., 2006) bei naujų dalelių susidarymo epizodų Hyytiälä stotyje masės spektrus (Allan ir kt., 2006). Didelės SV-OOA koncentracijos buvo užregistruotos kai vyravo pietų, pietvakarių vėjo kryptys (pagrindinai iš miško). Šis pastebėjimas patvirtina biogeninę SV–OOA kilmę ir galimą SOA formavimąsi iš lakių organinių junginių, susidariusių virš spygliuočių miškų. Biogeninės kilmės SOA sudaro net 50 % ir yra dominuojanti OA frakcija Rūgšteliškio foninėje vietovėje.

Lygiagrečiai buvo tirta anglies turinčių aerolio dalelių stabilųjų anglies izotopų santykio kaita įvairaus dydžio aerolio dalelėse. Suminės anglies (TC)  $\delta^{13}\text{C}$  vertės miškingoje foninėje ir miesto vietovėse yra panašios įvairaus dydžio aerolio dalelėse (iki  $\text{PM}_{10}$ ) ir neatspindi skirtingų anglies turinčio aerolio dalelių šaltinių egzistavimo miesto ir foninėje vietovėje. Tačiau elementinės ir organinės anglies frakcijų  $\delta^{13}\text{C}$  vertės foninėje (Rūgšteliškis) ir miesto (Vilnius) vietovėse aiškiai skyrėsi (3.3.7 pav.). Elementinės anglies aerolio dalelės – tai pirminės aerolio dalelės, kurių šaltiniai yra įvairios kilmės degimo procesai. Pagrindinis elementinės anglies šaltinis mieste yra transporto priemonės, todėl elementinės anglies  $\delta^{13}\text{C}$  vertės turėtų atspindėti naudotų degalų stabilųjų anglies izotopų santykio vertes. Dyzelinis kuras ir benzinas turi vidutiniškai  $\delta^{13}\text{C}$  vertes apie  $-31,3 \pm 0,5$  ‰ ir  $-31 \pm 0,5$  ‰, atitinkamai (Mašalaitė ir kt., 2012). Tačiau egzistuoja izotopinis frakcionavimasis tarp degalų ir aerolio dalelių. Frakcionavimosi dydis yra apie 2,7 ‰ (Garbaras, 2011). Vadinasi, sudegus Lietuvoje naudojamam kurui aerolio dalelių  $\delta^{13}\text{C}$  vertės turėtų būti apie -28 ‰. Vilniuje išmatuotos elementinės anglies  $\delta^{13}\text{C}$  vertės buvo  $-27,2 \pm 0,24$  ‰, todėl tokia vertė gali būti priskirta transporto priemonių sukeltai taršai. Tuo tarpu Rūgšteliškyje elementinės anglies  $\delta^{13}\text{C}$  vertės yra nuo -22,9 ‰ iki -26,3 ‰ (vidutinė vertė

-24,7±1 ‰), tai aiškiai rodo kitą dalelių prigimtį. PMF analizės metu buvo nustatyta, jog pirminių organinių medžiagų šaltinis Rūgšteliškyje yra biomasės deginimas. Todėl galima teigti, kad EC izotopų santykiui Rūgšteliškyje turėjo įtakos ir biomasės deginimas. C<sub>3</sub> augalų, kurie būdingi Lietuvai, <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C santykis kinta ribose nuo -27 ‰ iki -32 ‰, tačiau, pvz., pušų (malkų deginimas) δ<sup>13</sup>C vertė yra -25 ‰. Huang ir kt. (2006) nustatė, kad miško vietovėje elementinės anglies δ<sup>13</sup>C vertės dienos metu siekia -22,53 ‰, o naktį – -24,56 ‰. Aerosolio dalelėse, rinktose virš regionų su dominuojančia C<sub>3</sub> augalija (Brazilija) vidutinės δ<sup>13</sup>C vertės buvo -26,9 – -24,9 ‰ intervale (vidutinė -25,8±0,5 ‰) (Martinelli ir kt., 2002). Sang ir kt. (2012) įvertino biomasės degimo indikatorius levogliukozano δ<sup>13</sup>C vertes, kurios svyruoja -25,6 – -22,2‰ intervale. Visi aukščiau minėti faktai papildomai patvirtina prielaidą, kad pagrindinis EC (δ<sup>13</sup>C = -24,7±1 ‰) šaltinis Rūgšteliškio foninėje stotyje yra biomasės degimas.



3.3.7 pav. Įvairaus dydžio anglinies turinčių aerosolio dalelių δ<sup>13</sup>C vertės a) Vilniuje; b) Rūgšteliškyje.

Vilniuje OA sudarytas iš pirminių antropogeninės kilmės organinių medžiagų (24 %), ir antrinių antropogeninės kilmės (autotransporto) organinių medžiagų (SV-OOA+ LV-OOA = 76 %) ir jo stabilųjų anglies izotopų santykio vertės registruotos -27,9 – -29,9 ‰ intervale (vidutinė vertė -28,9±0,7‰). Pirminės antropogeninės kilmės OA, sudarytos iš angliavandenilių, arenų ir aromatinių junginių, turi vidutinį <sup>13</sup>C/<sup>12</sup>C santykį

-27,7±1,7 ‰ (Rudolph ir kt., 2002). Taip pat yra nustatyta, kad aromatinių rūgščių, susidariusių fotocheminių procesu metu iš transporto priemonių išmetamų aromatinių angliavandenilių  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  santykis svyruoja nuo -31,3 iki -26,2 ‰ (vidutinė vertė -28,75‰). Organinės anglies  $\delta^{13}\text{C}$  vertės, išmatuotos Vilniuje (-28,9±0,7‰), patenka į šių verčių intervalą. Tai rodo organinės anglies antropogeninę prigimtį.

Miškingoje foninėje aplinkoje organinės anglies  $\delta^{13}\text{C}$  vertės buvo mažesnės (-30,6±0,8 ‰). Remiantis PMF analizės rezultatais nustatyta, kad OA Rūgšteliškyje sudarytas iš biomasės degimo (20 %), antrinio biogeninio (50 %) ir regioninės kilmės (30 %) OA. Kameriniai bandymai parodė (Fisseha ir kt., 2009), kad  $\beta$ -pineno stabilijų anglies izotopų santykis yra -30,1 ‰, o jo pagrindinio oksidacijos produkto nopinono ir acetono  $\delta^{13}\text{C}$  vertės yra atitinkamai -29,6±0,2 ‰ ir -36,6 ‰. Fisseha ir kt. (2010) nustatė, kad VOC ir pirminės biogeninės kilmės aerozolio dalelės turi panašią izotopinę sudėtį. Tačiau, antrinių aerozolio dalelių, susidariusių iš VOC cheminių reakcijų metu, stabilijų anglies izotopų santykis ryškiai skiriasi nuo medžiagų pirmtakų dėl kinetinio izotopų efekto (KIE). Organinių rūgščių, susidariusių antrinių procesų metu atmosferoje,  $\delta^{13}\text{C}$  vertės yra mažesnės nei medžiagų pirmtakų, t.y. oksidacijos reakcijose lengviau dalyvauja lengvesnis anglies izotopas ( $^{12}\text{C}$ ).

Buvo nustatyta, kad  $\alpha$ -pineno ir limoneno ozonolizės KIE siekia atitinkamai 2,9 ‰ ir 3,4 ‰, o susidariusio SOA  $\delta^{13}\text{C}$  vertės būna -30 – -32 ‰. Riebalų rūgščių, susidariusių biomasės degimo metu,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  santykis būna -32,5 – -29,1 ‰ intervale (vidurkis -31 ‰) (Ma ir kt., 2010). Aukščiau minėti procesai paaiškina Rūgšteliškyje išmatuotos organinės anglies  $\delta^{13}\text{C}$  vertes ir leidžia manyti, kad jos yra artimos biogeninės kilmės SOA.

### 3.3 skyriaus išvados

Miesto ir miškingoje foninėje vietovėje organinė  $\text{PM}_1$  komponentė buvo vyraujanti ir kito nuo 70 iki 83 %,  $\text{NO}_3^-$  sudarė 4–7,7 %,  $\text{SO}_4^{2-}$  – 11–21 %,  $\text{NH}_4^+$  – 1,7–3,9 %. Remiantis  $\text{PM}_1$  komponentų dienos koncentracijos kaita, nustatyta, kad pagrindinis organinių junginių ir  $\text{NO}_3^-$  šaltinis mieste yra

autotransportas, o  $\text{SO}_4^{2-}$  šaltinis ir mieste ir foninėje vietovėje – tolimoji oro masių pernaša.

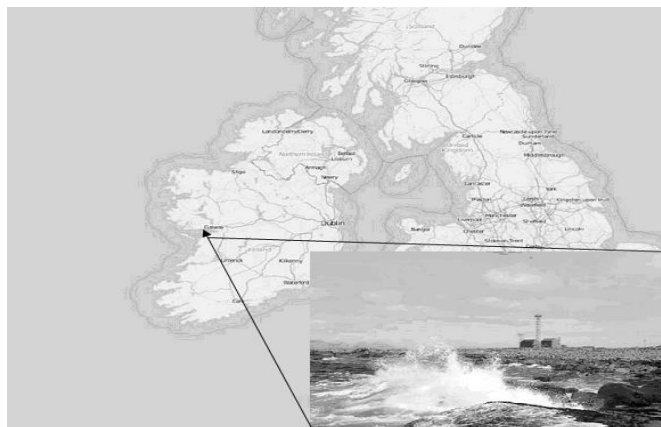
Pasinaudojus teigiamos matricos faktorizacijos metodu Vilniaus mieste iš Q-AMS spektro identifikuotos trys organinių medžiagų, esančių aerozolio dalelėse, komponentės: pirminiai antropogeninės emisijos angliavandenilių dariniai (HOA), senesnės oksidacijos mažai lakios (LV-OOA) ir mažai oksiduotos pusiau lakios (SV-OOA) organinės medžiagos. Miškingoje foninėje vietovėje (Rūgšteliškyje) aptiktas biomasės degimo procese susidariusios organinės medžiagos (BBOA), senesnės oksidacijos mažai lakios (LV-OOA) ir mažai oksiduotos pusiau lakios (SV-OOA) organinės medžiagos.

Elementinės anglies izotopų santykis parodo pirminių anglies turinčių aerozolio dalelių prigimtį. Mieste  $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$  vertės ( $-27,2 \pm 0,24$ ) yra artimos naudojamo kuro izotopų santykiui ir atspindi pirmines transporto priemonių išmetamas daleles, o Rūgšteliškio foninėje vietovėje  $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}}$  vertės  $-24,7 \pm 1\%$  reprezentuoja biomasės degimo aerozolio daleles. Remiantis PMF analizės ir organinės anglies stabilųjų anglies izotopų santykio matavimo rezultatais nustatyta, kad Vilniuje vyrauja antrinės organinės medžiagos (76 %) su  $\delta^{13}\text{C}_{\text{OC}} = -28,9 \pm 0,7\%$ , o Rūgšteliškio foninėje vietovėje  $\delta^{13}\text{C}_{\text{OC}}$  vertės buvo  $-30,6 \pm 0,8\%$  ir atspindi dominuojančias antrines biogeninės kilmės organines medžiagas (50 %).

### 3.4 Vulkano išsiveržimo įtaka urbanizuotos ir foninės vietovių submikroninės aerolio dalelių frakcijos fizikinėms ir cheminėms savybėms

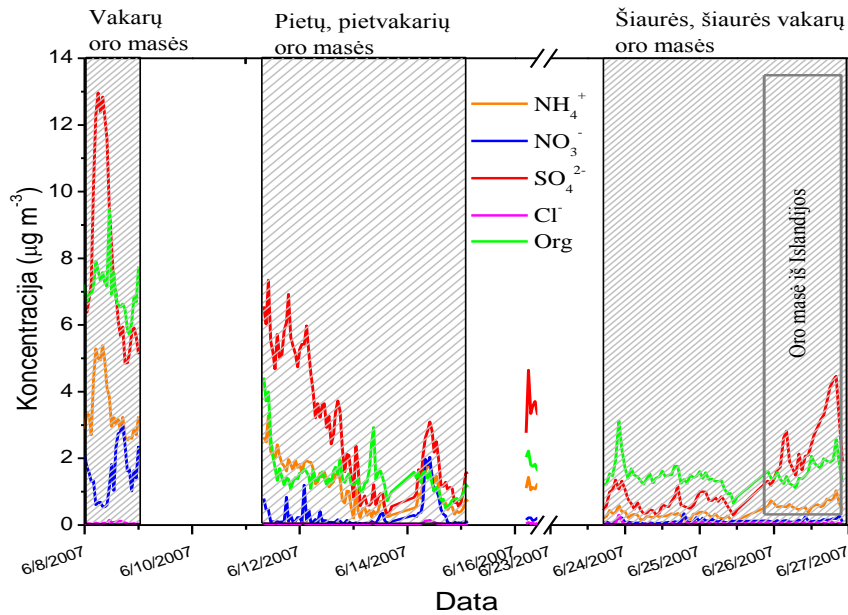
Sieros rūgštis ir sulfatų turinčios aerolio dalelės dalyvauja debesų susidarymo procesuose, elgdamosios kaip debesų kondensacijos branduoliai keičia debesų lašelių skaičių ir tuo pačiu didina debesų albedą. Ne jūros druskos kilmės sulfatai aerolio dalelėse gali būti natūralios ir antropogeninės kilmės. Pagrindinis natūralios sulfatų kilmės šaltinis yra vulkanas. Vulkaninės veiklos metu į atmosferą patenka  $\text{SO}_2$  dujos, iš kurių vėliau susidaro sulfatai.

Šiame skyriuje pateikti eksperimentinių tyrimų rezultatai duos naujos informacijos tobulinant vulkaninės kilmės sulfatų atpažinimo metodikas. Pirmas epizodas tirtas Mace Head atmosferos tyrimų stotyje Airijoje ( $53^{\circ}20'N$ ,  $9^{\circ}54'W$ ) (3.4.1 pav). Ši stotis yra unikali, nes čia galima rinkti „švarius“ aerolio dalelių bandinius nuo Šiaurės Atlanto vandenyno pusės (vakarinis sektorius nuo 180 laipsnių iki 300 laipsnių), tirti foninę Šiaurės pusrutulio atmosferą ir iš Europos kontinento atneštas oro mases. Švariame vandenyno sektoriuje yra trys mažos negyvenamos salos, kurios neturi jokios įtakos stotyje vykdomiems matavimams. Meteorologiniai įrašai rodo, jog apie 60 % oro masių į stotį atkeliauja iš švaraus sektoriaus. Šios oro masės idealiai tinka foninių aerolio dalelių matavimams. Su oro masėmis iš rytų Europos Mace Head stotyje stebimi didelės oro taršos epizodai.



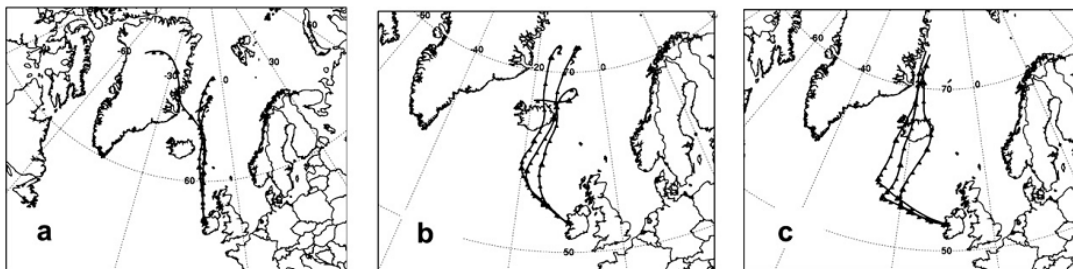
3.4.1 pav. Mace Head atmosferos tyrimų stotis.

PM<sub>1</sub> matavimai Mace Head stotyje, Airijoje (naudojant Q-AMS) buvo atlikti 2007 m. birželio mėnesį. Per visą eksperimento laikotarpį tik birželio 24–27 d. vyravo santykinai švarios oro masės iš šiaurės ir šiaurės vakarų (3.4.2 pav.). Šiuo laikotarpiu buvo užfiksuotos mažos visų PM<sub>1</sub> komponentių koncentracijos.



3.4.2 pav. PM<sub>1</sub> komponentių koncentracijos Mace Head stotyje 2007 m. birželio 8–27d.

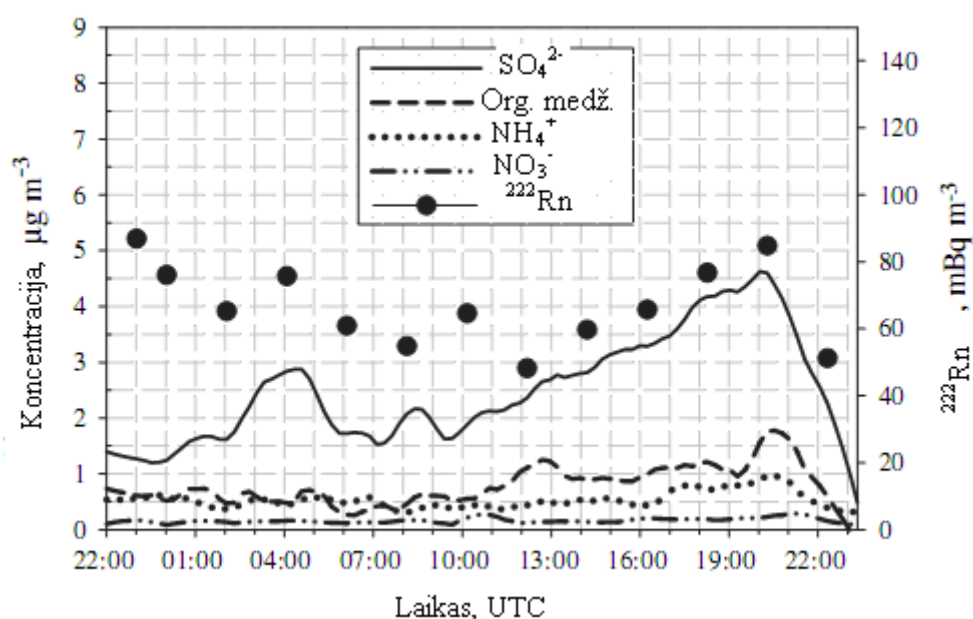
Tačiau liepos 26 d. buvo stebėtas sulfatų jonų koncentracijos padidėjimas (3.4.2 pav), kuris sutapo su oro masių pernaša iš Islandijos (3.4.3 pav.).



3.4.3 pav. Atgalinės oro masių pernašos 96 val. trajektorijos (1000, 500, 20 m) 2007 m. liepos 26 d. Mace Head stotyje: a) 02:00 UTC; b) 11:00 UTC; c) 19:00 UTC.

Šio periodo metu (11 val.) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> koncentracija didėjo nuo 1,2 iki 4,6 (±0,9) µg m<sup>-3</sup> (3.4.4 pav.). Tačiau NO<sub>3</sub><sup>-</sup> koncentracija išliko maža, tai rodo

antropogeninės taršos poveikio nebuvimą. Nedidelis koncentracijos lygio padidėjimas buvo nustatytas organinėms medžiagoms, susidariusioms fitoplanktono žydėjimo metu Islandijos pietvakariuose (NASA, 2008). Kaip paskelbė Yoon ir kt. (2007), jūrinės biogeninės kilmės  $\text{SO}_4^{2-}$  koncentracijos Mace Head stotyje yra mažesnės nei  $0,8 \mu\text{g m}^{-3}$ . Teigiama sulfatų ir radono ( $^{222}\text{Rn}$ ) koreliacija papildomai patvirtino dominuojančią sausumos įtaką sulfatų koncentracijai šiose oro masėse (3.4.4 pav.), nes  $^{222}\text{Rn}$  yra išsiskiriantis iš grunto (uolienų) ir yra naudojamas kaip žemyno įtakos žymuo.



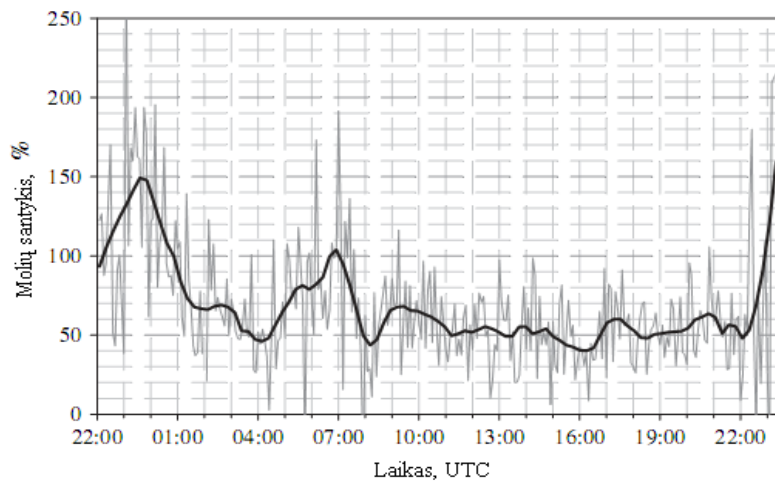
3.4.4 pav.  $\text{PM}_1$  komponenčių, išmatuotu Q-AMS, ir radono koncentracijų eiga 2007 m. liepos 26 d.

Tačiau  $^{222}\text{Rn}$  koncentracijos liepos 26 d. buvo mažesnės nei  $400 \text{ mBq m}^{-3}$ , parodančios jūrinės kilmės oro masę be didelės sąveikos su žemynu. Remiantis šiais rezultatais,  $\text{SO}_4^{2-}$  koncentracijos padidėjimas ( $3,4 \mu\text{g m}^{-3}$  nuo fono) gali būti siejamas su vulkaninės kilmės sulfatais iš Islandijos.

Q-AMS matavimai parodė, kad aerozolio dalelės yra rūgštinės, ir  $> 35 \%$  sulfatų masės yra sieros rūgšties pavidale. Su jūrinės kilmės oro masėmis, praėjusiomis virš vakarinės Airijos pakrantės (3.4.3 a pav.), atnešamos beveik pilnai neutralizuotos sieros rūgšties dalelės amonio sulfato ir hidrosulfato formoje (00:00 UTC–01:00 UTC, 3.4.5 pav.). Tačiau, kai oro masės pasisuka į vakarus ir ateina iš jūrinio sektoriaus (3.4.3 b, c pav.), neutralizacijos laipsnis



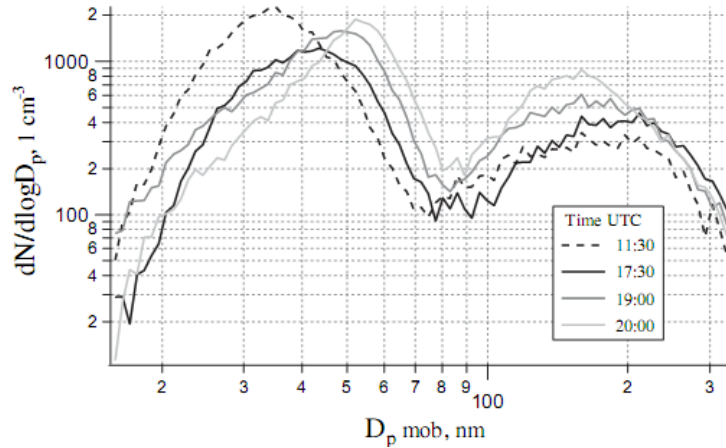
sumažėja ir sieros rūgštis sudaro apie 50 % visos sulfatų masės (10:00 UTC–23:00 UTC, 3.4.5 pav.). Gauti rezultatai buvo patvirtinti ankstesniais tyrimais (Satsumabayashi ir kt., 2004), kurių metu buvo nustatyta, kad vulkaninės kilmės aerozolio dalelės yra rūgštinės dėl  $\text{SO}_2$  perteklinės emisijos. Paprastai amonio ir sulfatų jonų santykis šalia aktyvaus ugnikalnio yra mažesnis, lyginant su nutolusiomis vietovėmis (Johnson ir Parnell, 1986; Mather ir kt., 2003).



3.4.5 pav. Amonio ir sulfatų jonų molių santykio eiga 2007 m. liepos 26 d.

Nagrinėjamo įvykio metu, aerozolio dalelių pasiskirstymas pagal dydį (matuotas skenuojančiu dalelių judrio spektrometru (*angl. Scanning mobility particle sizer* (SMPS))) buvo bimodalinis su aiškiai išreikšta Aitkeno ir akumuliacine moda. 3.4.6 pav. parodo aerozolio dalelių pasiskirstymo pagal dydį kaitą. Pradžioje, padidėjus  $\text{SO}_4^{2-}$  koncentracijai, didėja abiejų akumuliacinės ir Aitkeno modų diametrai. Tačiau, vėlesni pokyčiai vyksta dėl padidėjusios dulkių dalelių koncentracijos. Dėl šios priežasties nuo 16:30 UTC buvo nustatytas didesnis absorbcijos lygis sutampantis su pokyčiais dalelių spektre (17:30 UTC). Aitkeno modos skersmuo nuosekliai didėja, o akumuliacinės modos skersmuo pasislenka mažesnių dalelių link (3.4.1 lentelė). Be to, dulkių dalelės padidina abiejų modų skaitinę koncentraciją. Nuo 20:30 UTC oro masės atkeliaavo nuo Šiaurės Atlanto vandenyno nesiekdamos Islandijos. Šioje santykinai švarioje oro masėje buvo

registruotas aerozolio dalelių skaitinės koncentracijos sumažėjimas ir ryškūs jų spektro pokyčiai, sutampantys su tipiniu aerozolio dalelių pasiskirstymu Mace Head stotyje, vyraujant švariai oro masei (Yoon ir kt., 2007).



3.4.6 pav. Aerozolio dalelių skaitinės koncentracijos pasiskirstymas pagal dydį, išmatuotas SMPS liepos 26 d. 2007m.

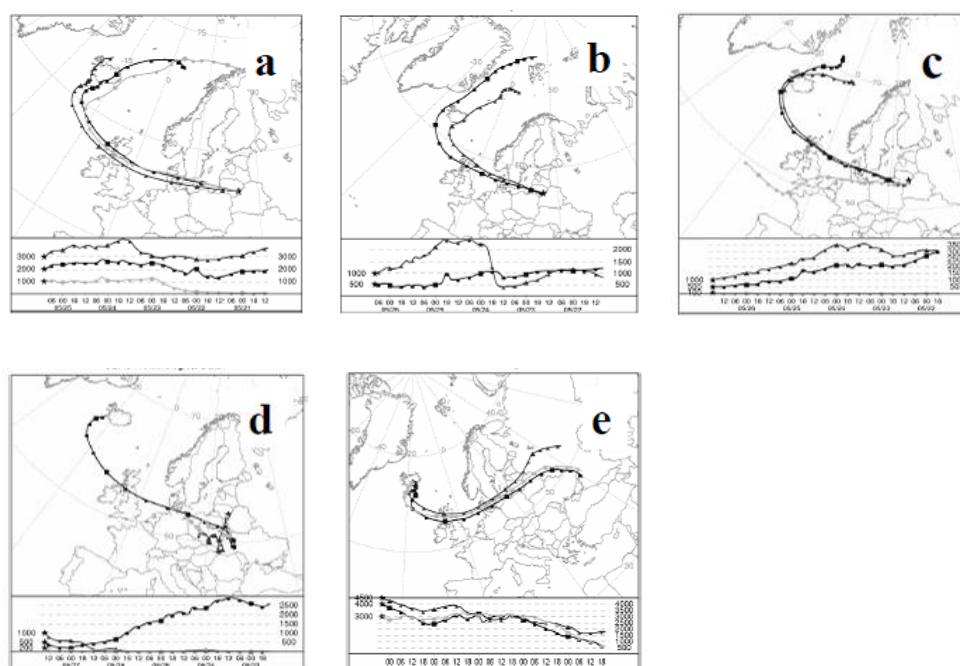
3.4.1 lentelė. Lognormalinio skaitinės koncentracijos pasiskirstymo pagal dydį parametrai apskaičiuoti Mace Head stotyje liepos 26 d.

Laikas, UTC	11:30	14:00	15:50	17:30	19:00	20:00	21:30
Aitkeno modos $D_m$ , nm	34±0,1	34±0,1	35±0,1	41±0,2	46±0,3	52±0,3	36±0,2
Skaitinė koncentracija, $1 \text{ cm}^{-3}$	613±11	471±9	439±9	383±7	473±8	437±9	218±3
Akumuliacinės modos $D_m$ , nm	162±4	184±3	191±4	186±2	163±4	154±2	209±4
Skaitinė koncentracija, $1 \text{ cm}^{-3}$	130±1	127±2	129±2	158±2	209±2	263±4	108±1

Remiantis gautais rezultatais galima teigti, kad vulkanų išmetami teršalai ir dulkės iš Arkties dykumų gali būti žymus regioninis aerozolio dalelių šaltinis virš Šiaurės Atlanto, todėl turi būti įvertintas regioniniuose ir globaliniuose klimato kaitos modeliuose.

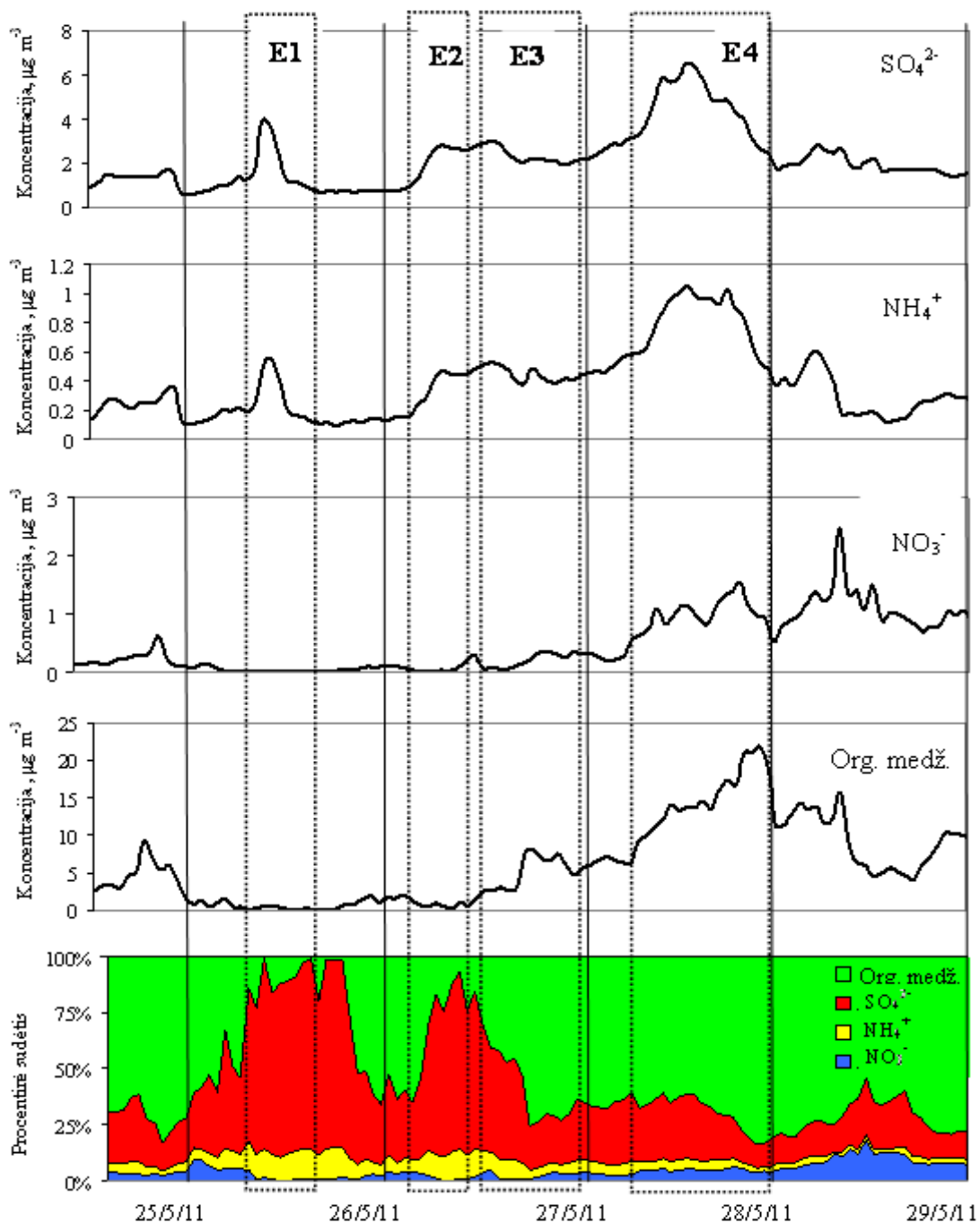
Antro epizodo metu (2011 m. gegužės 21 d.) Vilniaus mieste buvo siekiama nustatyti vulkaninės kilmės  $\text{SO}_4^{2-}$  išsiveržus Grimsvötn vulkanui Islandijoje. 2011 metų gegužės 21 d., išsiveržus vulkanui, pelenų debesis pakilo į 19 km aukštį (<http://www.meteozentral.lu/en/weather/weather->

extra/weather-grimsvoetn.html, 2011). Oro masių pernašos atgalinių trajektorijų analizė buvo atliekama kas 200 m iki 10 km aukščio, siekiant nustatyti, iš kokio troposferos sluoksnio užterštos oro masės atkeliavo į Vilnių. Pagal oro masių trajektorijas iš emisijos šaltinio (vulkano Grimsvötn, Islandija 3.4.7e pav.) pirmieji vulkano teršalai iš 3000-4500 m aukščio buvo nunešti pietryčių kryptimi nuo Islandijos iki Britų salyno, Baltijos jūros ir pasiekė Vilnių. Tą pačią dieną užterštas epizodas buvo užfiksuotas Helsinkyje (Suomija), kurio priežastimi buvo tolimoji pernaša nuo vulkano.



3.4.7. Oro masių trajektorijų kilmės analizė: a) gegužės 25 (1 epizodas); b) gegužės 26 (2 Epizodas); c) 26 gegužės (3 epizodas); d) gegužės 27 (4 epizodas); e) oro masės trajektorijos gegužės 21, 2011.

Kaip parodyta 3.4.8 pav., pirmo ir antro epizodo metu, kai oro masės slinko nuo Islandijos per Šiaurės Atlanto vandenyną ir Baltijos jūrą, buvo užregistruotas  $\text{SO}_4^{2-}$  koncentracijos padidėjimas nuo 1,13 iki 3,86  $\mu\text{g m}^{-3}$ , o nitratų ir organinių medžiagų koncentracijų lygis išliko žemas (0,01 ir 0,26  $\mu\text{g m}^{-3}$ , atitinkamai), kas parodo nežymią antropogeninių šaltinių įtaką šių epizodo metu. 1 ir 2 epizodo metu (oro masės iš Islandijos)  $\text{SO}_4^{2-}$  sudarė net 90 % submikroninės aerozolio dalelių frakcijos.



3.4.8 pav. PM<sub>1</sub> komponentų koncentracijų eigos ir cheminė sudėtis Vilniuje 2011m. gegužės 24-29 d. po Grimsvötn vulkano išsiveržimo (gegužės 21d.). Vertikalios linijos parodo išskirtus epizodus.

Kvietkus ir kt. (2011) nustatė, kad pagrindinis sulfatų jonų šaltinis Vilniaus mieste yra tolimoji pernaša. Be to, vidutinės  $\text{SO}_4^{2-}$  koncentracijos Vilniuje yra apie  $1,36 \mu\text{g m}^{-3}$  ir sudaro 14 % submikroninės aerozolio dalelių frakcijos.

Epizodai, pasižymintys  $\text{SO}_4^{2-}$  koncentracijos padidėjimu taip pat buvo užfiksuoti Preilos Atmosferos užterštumo tyrimų stoties regione (Garbariene ir kt., 2012), kurie dažniausiai siejami su oro masėmis iš pietų Europos, tačiau  $\text{SO}_4^{2-}$  santykinai užterštoje oro masėje sudaro apie 40 %. Šie pastebėjimai papildomai patvirtina prielaidą, kad  $\text{PM}_1$  cheminė sudėtis 2011 m. gegužės 25-26 d. yra neįprasta Lietuvoje ir tuo pačiu Vilniuje, todėl galima teigti, jog  $\text{SO}_4^{2-}$  koncentracijų padidėjimas nulemtas Grimsvötn vulkano išsiveržimo Islandijoje. Šias prielaidas patvirtina Kerminen ir kt. (2011), kuris įrodė, kad gegužės 25 d. Helsinkyje sulfatų jonų koncentracijos padidėjimas submikroninės ir supermikroninės aerozolio dalelių frakcijose yra vulkaninės kilmės.

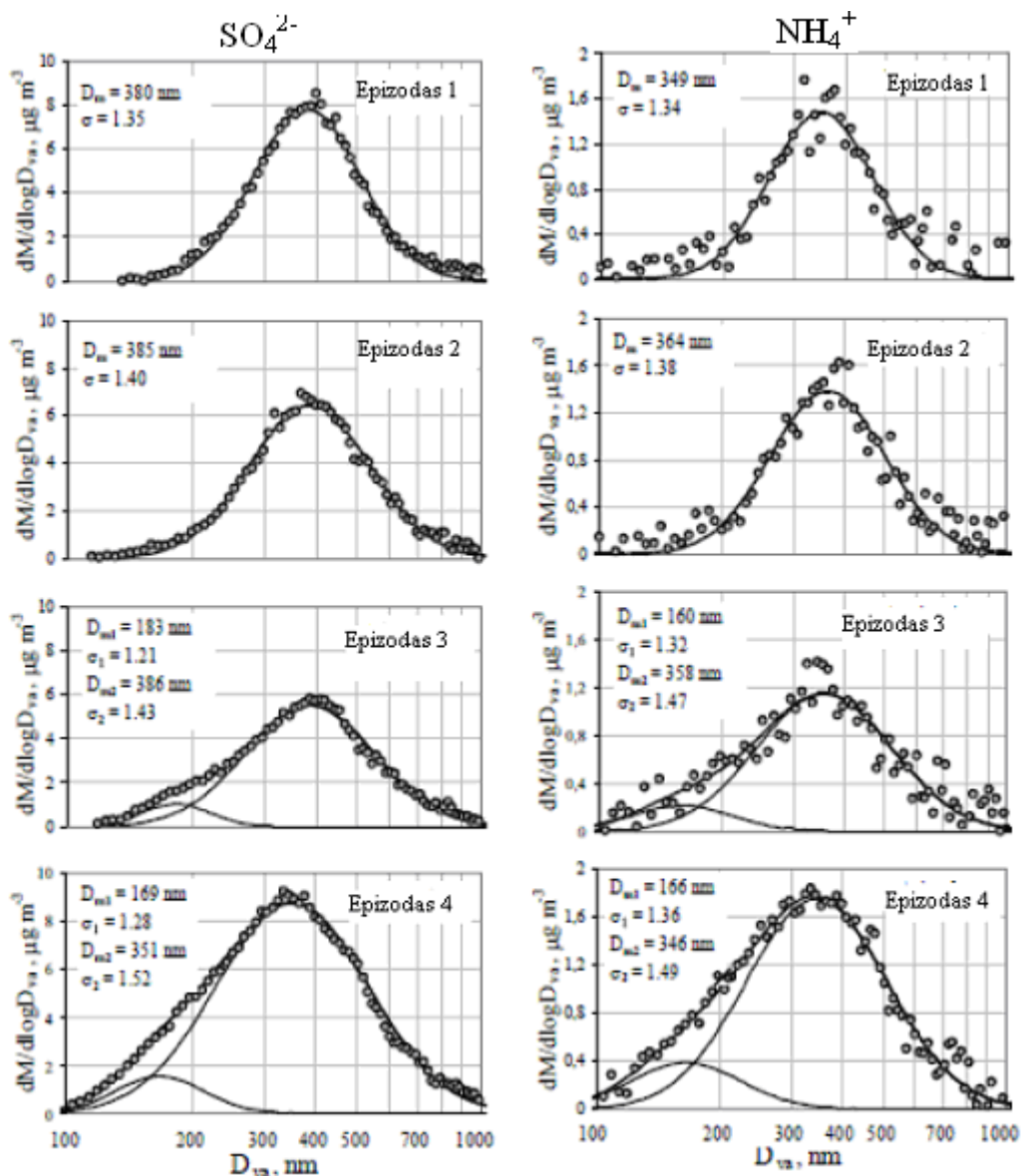
3 epizodo metu (oro masės susidariusios virš Islandijos ir praėjusios Šiaurės Atlanto vandenyną ir Skandinaviją dalinai praslenka virš užterštų regionų (Didžioji Britanija, Vokietija)) išsiveržusio ugnikalnio išmestų teršalų sklaidos poveikis koncentracijoms lieka dar pakankamai stiprus, tačiau pastebima ir antropogeninės kilmės šaltinių įtaka, dėl to registruojamas  $\text{NO}_3^-$  ir organinių medžiagų koncentracijos padidėjimas nuo 0,05 iki 0,35 ir nuo 1,56 iki 7,99  $\mu\text{g m}^{-3}$ , atitinkamai (3.4.8 pav.).

Santykinai užterštoje oro masėje iš centrinės Europos (4 epizodas) aiškiai matomas visų  $\text{PM}_1$  cheminių komponentų koncentracijos padidėjimas (3.4.8 pav.). Šio periodo metu vyravo pernašą iš industrinių regionų, todėl sumažėjo vulkaninių komponentų indėlis dėl prasiskiedimo su antropogeninės kilmės  $\text{PM}_1$  komponentais.

Amonio ir sulfatų jonų molių santykis (ASR) buvo panaudotas nustatant aerozolio dalelių neutralizacijos laipsnį. Sulfatų turinčios aerozolio dalelės gali būti sieros rūgšties pavidale, bet dažniausiai yra dalinai neutralizuotas (kaip amonio hidrosulfatas  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  (ASR = 1), letovicitas  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$  (ASR = 1,5)) arba pilnai neutralizuotas amonio sulfato formoje  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (ASR = 2)). Vidutinis  $\text{NH}_4^+$  ir  $\text{SO}_4^{2-}$  molių santykis 1 epizodo metu buvo  $0,77 \pm 0,08$ , 2 epizodo –  $0,85 \pm 0,05$ . Šie santykiai rodo, kad sieros rūgštis yra dalinai neutralizuota amonio hidrosulfato formoje. Ankstesni tyrimai (Satsumabayashi

ir kt., 2004) parodė, kad vulkaninės kilmės aerozolio dalelės yra stipriai rūgštinės. Tačiau  $\text{NH}_4^+$  ir  $\text{SO}_4^{2-}$  santykis nustatytas Mace Head stotyje, arčiau vulkano išsiveržimo vietos, yra gerokai mažesnis (apie 0,5), lyginant su Vilniaus, nes vulkaninės kilmės oro masėms keliant toliau atmosferoje esantis amoniakas reaguoja su sieros rūgštimi ir taip didina jos neutralizacijos laipsnį. 3 ir 4 epizodo metu ASR yra didesnis ir siekia  $1,02 \pm 0,08$  ir  $0,98 \pm 0,12$ , taip atspindi labiau neutralizuotas aerozolio daleles. Modeliavimo rezultatai parodė, kad  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$  sistemoje su  $\text{ASR} = 1$  letovicitas yra pagrindinis komponentas.

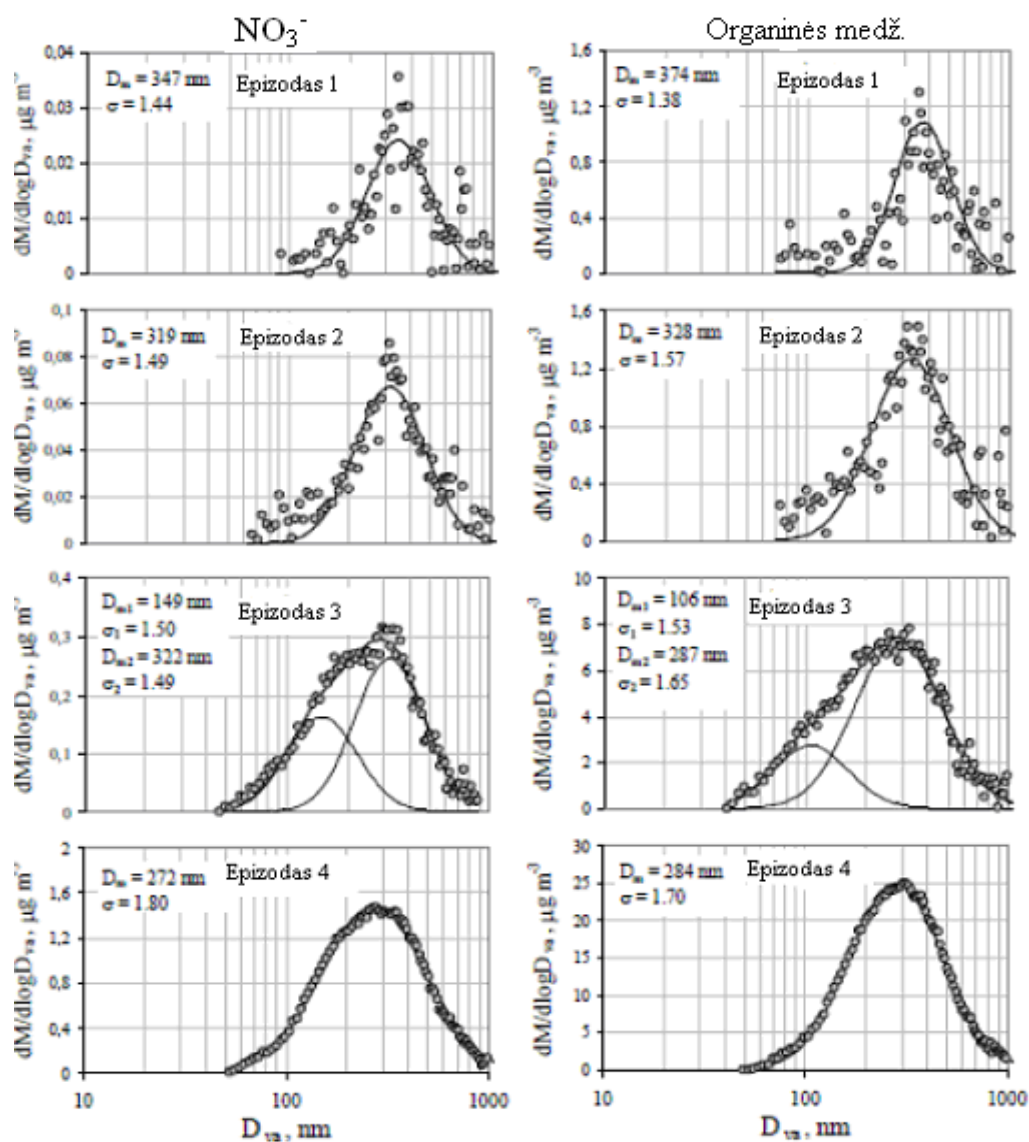
Nagrinėjant  $\text{PM}_1$  komponentų pasiskirstymą pagal dydį nustatyta, kad  $\text{SO}_4^{2-}$  ir  $\text{NH}_4^+$  pasiskirstymas pagal dydį 1 ir 2 epizodo metu yra panašus (3.4.9 pav.) su akumuliacinės modos skersmenimis  $D_m(\text{SO}_4^{2-}) = 382 \text{ nm}$  (geometrinis standartinis nuokrypis  $\sigma = 1,37$ ) ir  $D_m(\text{NH}_4^+) = 356 \text{ nm}$  ( $\sigma = 1,36$ ). Kaip minėta anksčiau, sulfatai yra vulkaninės kilmės, o  $\text{NH}_4^+$  aerozolio dalelių fazėje susidaro dėl atmosferoje esančio amoniako sąveikos su siera praturtintomis vulkaninėmis oro masėmis. Be to, mažesnis  $\text{NH}_4^+$  modos skersmuo parodo, kad amoniakas efektyviau neutralizuoja mažesnes daleles dėl didesnio jų paviršiaus ploto (McMurry ir kt., 1983). Dėl šios priežasties  $\text{NH}_4^+$  modos skersmuo šiek tiek pasislenka mažesnių dalelių link. Tai patvirtina išvados, padarytos Biskos ir kt. (2009), kuris paskelbė, kad neutralizacijos laipsnis nukleacinės modos dalelėse padidėja smulkesnių dalelių link ir gali pasiekti 50 %.  $\text{NO}_3^-$  ir organinių medžiagų pasiskirstymas pagal dydį yra panašus į  $\text{NH}_4^+$  ir  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $D_m(\text{NO}_3^-) = 333 \text{ nm}$  ( $\sigma = 1,47$ )  $D_m(\text{Org}) = 351 \text{ nm}$  ( $\sigma = 1,47$ )) (3.4.10 pav.). Nepaisant to, kad visų cheminių komponentų pasiskirstymas pagal dydį sutampa, mažos organinių medžiagų ir  $\text{NO}_3^-$  koncentracijos parodo, jog šie junginiai kilę iš mažo intensyvumo šaltinių.



3.4.9 pav. Amonio ir sulfatų pasiskirstymas pagal dydį kiekvieno epizodo metu.

3 ir 4 epizodų metu  $SO_4^{2-}$  ir  $NH_4^+$  užfiksuota papildoma mažesnių dalelių moda ( $D_{m1}(NH_4^+) = 163$  nm,  $D_{m1}(SO_4^{2-}) = 176$  nm) (3.4.9 pav.). 3 epizode mažesnių dalelių moda taip pat išryškėja  $NO_3^-$  ir organinėms medžiagoms ( $D_{m1}(NO_3^-) = 163$  nm,  $D_{m1}(Org) = 176$  nm) (3.4.10 pav.). Yra žinoma, kad dalelės, susidariusios degimo procesų metu ir nukleacijos metu, pradeda savo gyvavimą atmosferoje nuo mažesnio dydžio dalelių ( $D < 200$  nm) (Ondov ir Wexler, 1998; Seinfeld ir Pandis, 2006). Remiantis šiais faktais, galima teigti, kad papildoma smulkių dalelių moda atsiranda dėl vietinių aerozolio dalelių šaltinių įtakos. Užterštoje oro masėje iš Centrinės Europos (4 epizodas) buvo

registruotas vienmodalinis  $\text{NO}_3^-$  ir organinių medžiagų pasiskirstymas akumuliacinės modos dydžio intervale, tačiau šių medžiagų modų skersmuo sumažėja ( $D_m(\text{NO}_3^-) = 272 \text{ nm}$  ( $\sigma = 1,80$ ),  $D_m(\text{Org}) = 284 \text{ nm}$  ( $\sigma = 1,70$ )) dėl padidėjusios pirminės emisijos (iš artimų pramoninių šaltinių) įtakos.

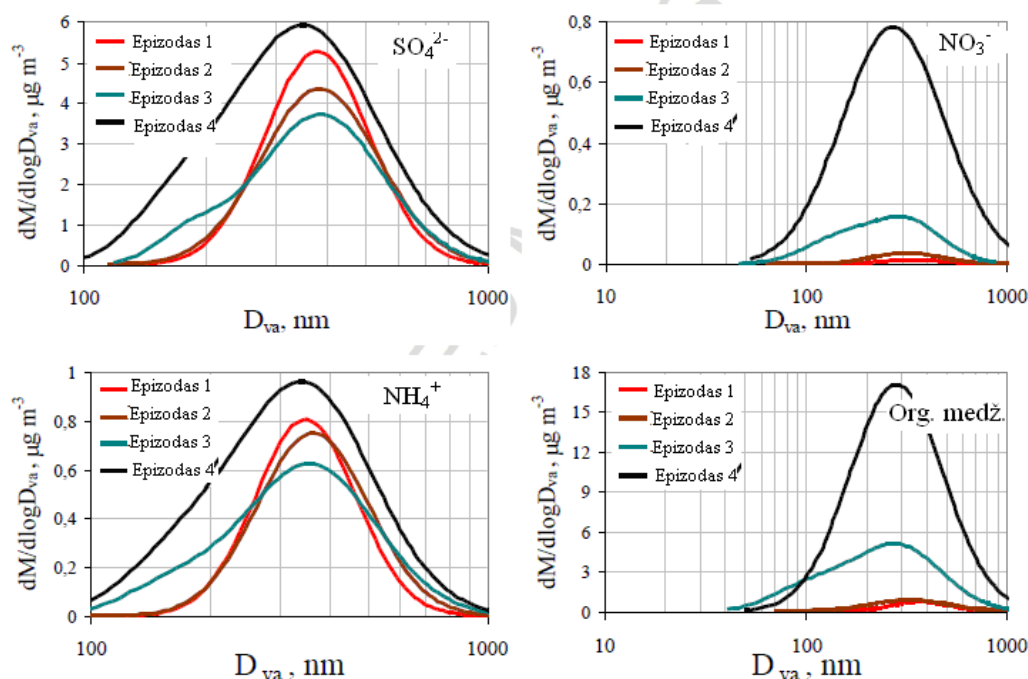


3.4.10 pav. Nitratų ir organinių medžiagų pasiskirstymas pagal dydį kiekvieno epizodo metu.

Svarbu pastebėti, kad  $\text{NH}_4^+$  ir  $\text{SO}_4^{2-}$  pasiskirstymas pagal dydį 3 ir 4 epizodų metu yra platesnis (3.4.11 pav.). Modos plotis parodo kelių skirtingų šaltinių įtaką aerozolio dalelių spektrui. 3 ir 4 epizodų metu padidėjusi vulkaninio debesies sklaida lemia skirtingų aerozolio dalelių šaltinių įvairovę,



ir tai atspindi padidėjęs modos plotis. Organinių medžiagų ir nitratų modos amplitudė ir plotis ryškiai padidėjo 4 epizodo metu. Tai leidžia spręsti apie įvairios kilmės aerozolio dalelių susidarymą.



3.4.11 pav. Amonio, nitratų, sulfatų ir organinių medžiagų pasiskirstymo pagal dydį spektrai kiekvieno epizodo metu.

### 3.4 skyriaus išvados

Vulkaninės kilmės dalelių emisija iš Islandijos ženkliai padidino sulfatų jonų koncentraciją Mace Head stotyje. Be to, buvo nustatyta, kad vulkaninės kilmės medžiagos turi įtakos  $\text{PM}_{10}$  cheminei sudėčiai bei pasiskirstymui pagal dydį. Q-AMS matavimai parodė, kad vulkaninės kilmės  $\text{SO}_4^{2-}$  nėra pilnai neutralizuoti, ir sieros rūgštis sudaro virš 35 % sulfatų masės.

Vilniuje vulkaninės kilmės  $\text{SO}_4^{2-}$  sudaro iki 90 %  $\text{PM}_{10}$  masės. Vulkaninės kilmės  $\text{SO}_4^{2-}$  indėlis sudarė 250 % nuo vidutinės foninės  $\text{SO}_4^{2-}$  koncentracijos Vilniuje. Nustatytas  $\text{NH}_4^+$  ir  $\text{SO}_4^{2-}$  molių santykis (0,77–0,85) vulkaninės kilmės oro masėse patvirtina, kad sulfatai yra dalinai neutralizuoti amonio hidrosulfato formoje. Nustatyti ryškūs vulkaninės kilmės oro masių epizodai su aiškiu  $\text{SO}_4^{2-}$  pasiskirstymo pagal dydį spektru akumuliacinėje modoje ( $D_m = 382 \text{ nm}$  ( $\sigma = 1,37$ )).

Atlikus oro masių trajektorijų iš emisijos šaltinio (vulkano Grimstvötn) analizę kas 200 m iki 10 km aukščio buvo nustatyta, kad vulkaninės kilmės medžiagos iš 3000–4500 m troposferos aukščio buvo nunešti pietryčių kryptimi nuo Islandijos iki Britų salyno, Baltijos jūros ir po to pasiekė Vilnių.

## Pagrindinės išvados

1. Pagrindinę anglies turinčio aerozolio dalelių masę sudaro submikroninio dydžio dalelės (80 % mieste, apie 60–70 % foninėse vietovėse). Suminės anglies akumuliacinės modos didžiausios dalelių koncentracijos Vilniuje buvo 0,18–0,32  $\mu\text{m}$  dydžių intervale, o foninėse (Preila, Rūgšteliškis) ir priemiesčio (Vilnius) vietovėse - 0,32–0,56  $\mu\text{m}$  dydžių intervale.
2. Kompleksinė aerozolio ir stabilijų anglies izotopų masių spektrometrinė analizė parodė, kad pirminis anglies turinčio aerozolio dalelių šaltinis mieste yra autotransportas, kurio elementinės anglies  $\delta^{13}\text{C}$  vertės yra  $-27,2\pm 0,24$  ‰, o rytų Lietuvos miškingoje foninėje vietovėje (Rūgšteliškis) – biomasės deginimas ( $\delta^{13}\text{C}_{\text{EC}} = -24,7\pm 1$  ‰).
3. Vilniuje organinių medžiagų  $\delta^{13}\text{C} = -28,9\pm 0,7$  ‰, o miškingoje foninėje vietovėje (Rūgšteliškis)  $\delta^{13}\text{C} = -30,6\pm 0,8$  ‰. Apjungus aerozolio dalelių ir organinės anglies stabilijų anglies izotopų santykio masių spektrometrijos matavimus nustatyta, kad mieste dominavo antropogeninės antrinės organinės medžiagos (76% nuo visų organinių junginių masės), o miškingoje foninėje aplinkoje vyravo biogeninės antrinės organinės medžiagos (50 %).
4. Baltijos jūros pakrantės aplinkoje (Preila) identifikuotas biogeninis organinių medžiagų šaltinis, kuris vidutiniškai sudaro 15 % nuo organinių medžiagų masės, tačiau Šiaurės Atlanto oro masėje biogeninių medžiagų indėlis siekia net 50 %.
5. Nustatyta, kad vulkaninės kilmės sulfatai atmosferoje nėra pilnai neutralizuoti, o sieros rūgštis sudaro virš 35 % nuo sulfatų masės. Vulkaninės kilmės sulfatų jonų koncentracijos padidėjimas didina skaitinę dalelių koncentraciją Aitkeno ir akumuliacinėje modoje.
6. 2011 m. gegužės mėn. išsiveržus vulkanui Grimsvötn (Islandija) vidutinė foninė sulfatų jonų koncentracija Vilniuje padidėjo 250 % ir šio periodo metu sulfatai sudarė iki 90 % submikroninės aerozolio dalelių masės. Vulkaninės kilmės oro masių epizodams būdingas aiškus sulfatų pasiskirstymo pagal dydį spektras akumuliacinėje modoje ( $D_m = 382$  nm).

## **Padėka**

Disertacija rengta Atmosferos užterštumo tyrimų laboratorijoje, Fizinių ir technologijos mokslų centro Fizikos institute. Dėkoju už rūpestį ir pagalbą studijų metu ir ruošiant disertacinį darbą gynimui vadovui dr. K. Kvietkui ir konsultantams dr. A. Milukaitei ir dr. J. Šakaliui, o taip pat visam laboratorijos kolektyvui.

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

Taip pat norėčiau padėkoti dr. D. Čeburniui, dr. J. Ovadnevaitei (Airijos Nacionalinis Universitetas) už vertingas diskusijas ir konsultacijas ir prof. Willy Maenhaut (Gento Universitetas) už atliktą elementinės ir organinės anglies analizę terminių–optinių metodu.

Ačiū visiems kurie tiesiogiai ir netiesiogiai prisidėjo prie šio darbo.

## Naudotos literatūros sąrašas

1. Agnihotri R., Mandal T.K., Karapurkar S.G., Naja M., Gadi R., Ahammed Y.N., Kumar A., Saud T., Saxena M. Stable carbon and nitrogen isotopic composition of bulk aerosols over India and northern Indian Ocean. *Atmos. Environ.*, **45**, 2828-2835 (2011).
2. Aiken A.C., Salcedo D., Cubison M.J., Huffman J.A., DeCarlo P.F., Ulbrich I.M., Docherty K.S., Sueper D., Kimmel J.R., Worsnop D.R., Trimborn A., Northway M., Stone E.A., Schauer J.J., Volkamer R., Fortner E., de Foy B., Wang J., Laskin A., Shutthanandan V., Zheng J., Zhang R., Gaffney J., Marley N., Paredes-Miranda G., Arnott W.P., Molina L.T., Sosa G., and Jimenez J.L. Mexico City Aerosol Analysis during MILAGRO using High Resolution Aerosol Mass Spectrometry at the Urban Supersite (T0). Part 1: Fine Particle Composition and Organic Source Apportionment. *Atmos. Chem. Phys.*, **9**(17), 6633-6653 (2009).
3. Alfarra M. R., Prevot A.S.H., Szidat S., Sandradewi J., Weimer S., Lanz V. A., Schreiber D., Mohr M., and Baltensperger U. Identification of the mass spectral signature of organic aerosols from wood burning emissions. *Environ. Sci. Technol.*, **41**, 5770–5777 (2007).
4. Alfarra M.R., Coe H., Allan J.D., Bower K.N., Boudries H., Canagaratna M.R., Jimenez J.L., Jayne J.T., Garforth A., Li S-M., Worsnop D.R. Characterization of urban and regional organic aerosols in the lower Fraser Valley using two Aerodyne Aerosol Mass Spectrometers. *Atmos. Environ.*, **38**, 5745–5758 (2004).
5. Allan J.D., Alfarra M.R., Bower K.N., Coe H., Jayne J.T., Worsnop D.R., Aalto P.P., Kulmala M., Hyötyläinen T., Cavalli F., Laaksonen A. Size and Composition Measurements of Background Aerosol and New Particle Growth in a Finnish Forest During QUEST 2 Using an

- Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 315–327 (2006).
6. Allan J.D., Bower K.N., Coe H., Boudries H., Jayne J.T., Canagaratna M.R., Millet D.B., Goldstein A.H., Quinn P.K., Weber R.J., Worsnop D.R. Submicron Aerosol Composition at Trinidad Head, CA during ITCT 2K2, its relationship with gas phase volatile organic carbon and assessment of instrument performance. *J. Geophys. Res.-Atmos.*, **109**, D23S24, doi:10.1029/2003JD004208 (2004).
  7. Aller J.Y., Kuznetsova M.R., Jahns C.J., Kemp P.F. The sea surface microlayer as a source of viral and bacterial enrichment in marine aerosols. *J. Aerosol Sci.* **36** (5–6), 801–812 (2005).
  8. AMS Operation Manual. – internetinis puslapis, 2006-09-10 <[http://www.aerodyne.com/cacc/AMSUsersManualWebPages/aerodyne\\_manual/index.htm](http://www.aerodyne.com/cacc/AMSUsersManualWebPages/aerodyne_manual/index.htm)> (2007-03-02).
  9. AMS spectral database (Unit mass resolution) <http://cires.colorado.edu/jimenez-group/AMSsd/>.
  10. Andreae M.O., Rosenfeld D. Aerosol–cloud–precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols. *Earth-Sci. Rev.*, **89**, 13–41 (2008).
  11. Ballentine D.C., Macko S.A., Turekian V.C., Gilhooly W.P., Martincigh B. Compound specific isotope analysis of fatty acids and polycyclic aromatic hydrocarbons in aerosols: implications for biomass burning. *Org. Geochem.*, **25**, 97–104 (1996).
  12. Ballentine D.C., Macko S.A., Turekian V.C. Variability of stable carbon isotopic compositions in individual fatty acids from combustion of C4 and C3 plants: implications for biomass burning. *Chem. Geology*, **152**, 151–161 (1998).
  13. Baron P.A., Willeke K. Aerosol Measurement. Wiley, New York (2001).
  14. Bauer S.E., Koch D., Unger N., Metzger S.M., Shindell D.T., Streets D.G. Nitrate aerosols today and in 2030: a global simulation including

- aerosols and tropospheric ozone. *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 5043-5059 (2007).
15. Biraud S., Ciais P., Ramonet M., Simmonds P., Kazan V., Monfray P., O'Doherty S., Spain T.G., Jennings S.G. European greenhouse gas emissions estimated from continuous atmospheric measurements and radon 222 at Mace Head, Ireland. *J. Geophys. Res.*, **105** (D1), 1351–1366 (2000).
  16. Birch M.E. and Cary R.A. Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Sci. Technol.*, **25**, 221-241 (1996).
  17. Biskos G., Buseck P. R., Martin S.T. Hygroscopic growth of nucleation-mode acidic sulfate particles. *J. Aerosol Sci.*, **40**(4), 338-347 (2009).
  18. Bockhorn H. Soot Formation in Combustion, Mechanisms and Models; Springer Series in Chemical Physics; Springer-Verlag: Berlin, Vol. 59 (1994).
  19. Bond T. C., Streets D. G., Yarber K. F., Nelson S. M., Woo J-H., Klimont Z. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. *J. Geophys. Res.*, **109**, D14203, doi:10.1029/2003JD003697 (2004).
  20. Canagaratna M. R., Jayne J. T., Jimenez J. L. Chemical and Microphysical Characterization of Ambient Aerosols with the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Mass Spectrometry Reviews*, **26**, 185-222 (2007).
  21. Cao J.J., Chow J.C., Tao J., Lee S.C., Watson J.G., Ho K.F., Wang G.H., Zhu C.S., Han Y.M. Stable carbon isotopes in aerosols from Chinese cities: Influence of fossil fuels. *Atmos. Environ.*, **45**, 1359-1363 (2011).
  22. Cao J.J., Zhu C.S., Tie X.X., Geng F.H., Xu H.M., Ho S.S.H., Wang G.H., Han Y.M., Ho K.F., Characteristics and sources of carbonaceous aerosols from Shanghai, China. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **12**, 16811-16849 (2012).

23. 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.*, **33**, 2771–2781 (1999).
24. Cavalli F., Facchini M.C., Decesari S., Mircea M., Emblico L., Fuzzi S., Ceburnis D., Yoon Y.J., O'Dowd C.D., Putaud J.-P. and Dell'Acqua A. Advances in characterisation of size resolved organic matter in marine aerosol over the North Atlantic. *J. Geophys. Res.*, **109**, doi:10.1029/2004JD0051377 (2004).
25. Ceburnis D., Garbaras A., Szidat S., Rinaldi M., Fahrni S., Perron N., Wacker L., Leinert S., Remeikis V., Facchini M. C., Prevot A. S. H., Jennings S. G., and O'Dowd C. D. Quantification of the carbonaceous matter origin in submicron marine aerosol particles by dual carbon isotope analysis. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **11**, 2749-2772 (2011).
26. Ceburnis D., Ulevičius V., Rimselyte I., Plauskaite K., Rinaldi M., Facchini M.C., Kvietkus K., O'Dowd C.D. and Jennings S.G. Size segregated organic aerosol study in east Baltic region. Second ACCENT Symposium, Programme and Abstracts, p. 20 (2007).
27. Charlson R.J. and Heintzenberg J. *Aerosol Forcing and Climate* (Wiley, New York, 1995).
28. Charlson R.J., Lovelock J.E., Andreae M.O., Warren S.G. Oceanic phytoplankton, atmospheric sulphur, cloud albedo and climate. *Nature*, **326**, 655–661 (1987).
29. Claeys M., Wang W., Vermeylen R., Kourtchev I., Chi X., Farhat Y., Surratt J.D., Gómez-González Y., Sciare J., Maenhaut W. Chemical characterisation of marine aerosol at Amsterdam Island during the austral summer of 2006–2007. *J. Aerosol. Sci.*, **41**, 13-22 (2010).
30. Coe H., Allan D.J., Alfarra M.R., Bower K.N., Flynn M.J., McFiggans G.B., Topping D.O., Williams P.I., O'Dowd C.D., Dall'Osto M., Beddows D.C.S., Harrison R.M. Chemical and physical characteristics



- of aerosol particles at a remote coastal location, Mace Head, Ireland, during NAMBLEX. *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 3289–3301 (2006).
31. Cooke W.F., Liousse C., Cachier H., Feichter J. Construction of a  $1^{\circ} \times 1^{\circ}$  fossil fuel emission dataset for carbonaceous aerosol and implementation and radiative impact in the ECHAM-4 model. *J. Geophys. Res.*, **104**, 22137–22162 (1999).
32. Cooke W.F., Wilson J.J.N. A global black carbon aerosol model. *J. Geophys. Res.*, **101**, 19395–19409 (1996).
33. Cubison M. J., Sueper D., Dunlea E. J., Jimenez J. L., Weinheimer A., Knapp D., Dibb J., Schauer E., Diskin G., Sachse G., Anderson B., Thornhill L., Wisthaler A., Mikoviny T., Wennberg P., Crouse J. Submicron aerosol composition during the ARCTAS campaign: Arctic Haze, Biomass Burning, and California Pollution. *American Geophysical Union*, 89, 53, Fall Meeting 2008, abstract #A11A-0081.
34. Dentener F., Kinne S., Bond T., Boucher O., Cofala J., Generoso S., Ginoux P., Gong S., Hoelzemann J.J., Ito A., Marelli L., Penner J.E., Putaud J.P., Textor C., Schulz M., van der Werf G.R., Wilson J. Emissions of primary aerosol and precursor gases in the years 2000 and 1750 prescribed data-sets for AeroCom. *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 4321–4344 (2006).
35. Derevianko G.J., Deutsch C., Hall A. On the relationship between ocean DMS and solar radiation. *Geophys. Res. Lett.* **36**, L17606 (2009).
36. Docherty K. S., Stone E. A., Ulbrich I., Snyder D. C., Schauer J. J., Peltier R. E., Weber R., Murphy S. M., Seinfeld J. H., Grover B. D., Eatough D. J., and Jimenez J. Apportionment of primary and secondary organic aerosols in Southern California during the 2005 study of organic aerosols in Riverside (SOAR). *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 7655–7662 (2008).
37. Dockery D., Pope C.A., Xu X., Spengler J., Ware J., Fay M., Ferris B., Speizer F. An association between air pollution and mortality in six U.S. cities. *NEJM*, **329**, 1753–1759 (1993).

38. Draxler R.R., Hess G.D. Description of the Hysplit\_4 modeling system. NOAA Tech Memo ERL ARL-224 (1997)
39. Drewnick F., Schneider J., Hings S.S., Hock N., Noone K., Targino A., Weimer S., Borrmann S. Measurement of Ambient, Interstitial, and Residual Aerosol Particles on a Mountain-top Site in Central Sweden Using an Aerosol Mass Spectrometer and a CVI. *J. Atmos. Chem.*, **56**(1), 1-20, doi: 10.1007/s10874-006-9036-8 (2007).
40. Elbert W., Taylor P. E., Andreae M. O., and Poschl U. Contribution of fungi to primary biogenic aerosols in the atmosphere: wet and dry discharged spores, carbohydrates, and inorganic ions. *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 4569-4588 (2007).
41. EUROPOS PARLAMENTO IR TARYBOS DIREKTYVA 2008/50/EB 2008 m. gegužės 21 d. dėl aplinkos oro kokybės ir švaresnio oro Europoje.
42. Finlayson-Pitts B. J., Pitts J. N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. Academic Press, San Diego (2000).
43. Fisseha R., Saurer M., Jäggi M., Siegwolf R.T.W., Dommen J., Szidat S., Samburova V., Baltensperger U. Determination of primary and secondary sources of organic acids and carbonaceous aerosols using stable carbon isotopes. *Atmos. Environ.*, **43** (2), 431-437 (2009).
44. Fisseha R., Spahn H., Wegener R., Hohaus T., Brasse G., Wissel H., Tillmann R., Wahner A., Koppmann R., and Kiendler-Scharr A. Stable carbon isotope composition of secondary organic aerosol from  $\beta$ -pinene oxidation. *J. Geophys. Res.*, **114**, D02304, doi:10.1029/2008JD011326 (2009).
45. Fisseha R., Putman A., Larson T. E., Perkins G. B., Mora C., Mazzoleni L. R., Rahn T. A. Characterization of Secondary organic aerosols (SOA) from oxidation of biogenic volatile organic compounds (VOCs) using stable isotopes. Conference (2010 AGU fall meeting)
46. Fuzzi S., Decesari S., Facchini M.C., Cavalli F., Emblico L., Mircea M., Andreae M.O., Trebs I., Hoffer A., Guyon P., Artaxo P., Rizzo L.V.,

- Lara L.L., Pauliquevis T., Maenhaut W., Raes N., Chi X., Mayol-Bracero O.L., Soto-Garcia L.L., Claeys M., Kourtchev I., Rissler J., Swietlicki E., Tagliavini E., Schkolnik G., Falkovich A.H., Rudich Y., Fisch G., Gatti L.V. Overview of the inorganic and organic composition of size-segregated aerosol in Rondonia, Brazil, from the biomass burning period to the onset of the wet season. *J. Geophys. Res. Atmos.*, **112**, D01201, doi:10.1029/2005JD006741 (2007).
47. Garbariene I., Kvetkus K., Šakalys J., Ovadnevaitė J., Čeburnis D. Biogenic and anthropogenic organic matter in aerosol over continental Europe: source characterization in the east Baltic region, *J. Atmos. Chem.*, **69**, 159-174 (2012).
48. Gelencser A. (2004) Carbonaceous Aerosol, Atmospheric and Oceanographic Science Library Series, Vol. 30, Springer, New York.
49. Giechaskiel B., Ntziachristos L., Samaras Z., Scheer V., Casati R., Vogt R. Formation potential of vehicle exhaust nucleation mode particles on-road and in the laboratory. *Atmos. Environ.*, **39**, 3191–3198 (2005).
50. Gillies J.A., Gertler A.W., Sagebiel J.C., Dippel W.A. On-road particulate matter (PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub>) emissions in the Sepulveda tunnel, Los Angeles, California. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1054–1063 (2001).
51. Gong S.L. A parameterization of sea-salt aerosol source function for sub and super micron particles. *Global Biogeochem. Cycles*, **17**, 1097, doi:10.1029/2003GB002079 (2003).
52. Greenberg J.P., Gunther A.B., and Turnipseed A. Marine organic halide and isoprene emissions near Mace Head, Ireland. *Environ. Chem.*, **2**, 291–294. (doi:10.1071/EN05072) (2005).
53. Hallquist M., Wenger J.C., Baltensperger U., Rudich Y., Simpson D., Claeys M., Dommen J., Donahue N.M., George C., Goldstein A.H., Hamilton J.F., Herrmann H., Hoffmann T., Iinuma Y., Jang M., Jenkin M.E., Jimenez J.L., Kiendler-Scharr A., Maenhaut W., Mcfiggans G., Mentel T.F., Monod A., Prévôt A.S.H., Seinfeld J.H., Surratt J.D.,

- Szmigielski R., Wildt J. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues. *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 5155-5236 (2009).
54. Harris S.J., Maricq M.M. Signature size distributions for diesel and gasoline engine exhaust particulate matter. *J. Aerosol Sci.*, **32** (6), 749–764 (2001).
55. Heintzenberg J. What can we learn from aerosol measurements at baseline stations? *J. Atmos. Chem.* **3**, 153-169 (1985).
56. Hildemann L.M., Markowski G.R., Cass G.R. Chemical composition of emissions from urban sources of fine organic aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 744-759 (1991).
57. Hinds W.C. *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, 2nd Edition, Wiley, New York (1999).
58. Huang L., Brook J. R., Zhang W., Li S.M., Graham L., Ernst D., Chivulescu A., Lu G. Stable isotope measurements of carbon fractions (OC/EC) in airborne particulate: A new dimension for source characterisation and apportionment. *Atmos. Environ.*, **40**, 2690-2705 (2006).
59. Huang J., Kang S., Shen C., Cong Z., Liu K., Wang W., Liu L. Seasonal variations and sources of ambient fossil and biogenic-derived carbonaceous aerosols based on <sup>14</sup>C measurements in Lhasa, Tibet. *Atmos. Res.*, **96**, 553–559 (2010).
60. IPCC, 2007. The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 996.
61. Jang M. S., Czoschke N. M., Lee S., Kamens R. M. Heterogeneous atmospheric aerosol production by acid-catalyzed particle-phase reactions. *Science*, **298**, 814-817 (2002).

62. Jayne J.T., Leard D.C., Zhang X. Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles. *Aerosol Sci. Technol.*, **33**, 49-70 (2000).
63. Jaenicke R. Abundance of cellular material and proteins in the atmosphere. *Science*, **308**, 73 (2005).
64. Johnson K. S., Zuberi B., Molina L.T., Molina M.J., Iedema M. J., Cowin J.P., Gaspar D.J., Wang C., and Laskin A. Processing of soot in an urban environment: case study from the Mexico City Metropolitan Area. *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 3033–3043 (2005).
65. Johnson N., Parnell R.A. Composition, distribution and neutralization of “acid rain” derived from Masaya volcano, Nicaragua. *Tellus*, **38B**, 106–117 (1986).
66. Kalberer M., Paulsen D., Sax M., Steinbacher M., Dommen J., Prevot A.S.H., Fisseha R., Weingartner E., Frankevich V., Zenobi R., Baltensperger U. Identification of polymers as major components of atmospheric organic aerosols. *Science*, **303**, 1659, DOI: 10.1126/science.1092185 (2004).
67. Kerminen V.-M., Niemi J. V., Timonen H., Aurela M., Frey A., Carbone S., Saarikoski S., Teinilä K., Hakkarainen J., Tamminen J., Vira J., Prank M., Sofiev M., Hillamo R. Characterization of volcanoc ash in southern Finland caused by the Grimsvötn eruption in May 2011. *Atmos. Chem. Phys.* **11**, 12227 – 12239 (2011).
68. Kim M.K., Kennicutt M.C., Qian Y.R. Polycyclic aromatic hydrocarbon purification procedures for compound specific isotope analysis. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 6770–6776 (2005).
69. Kittelson D.B. Engines and nanoparticles: a review. *J. Aerosol Sci.*, **29**, 575–588 (1998).
70. Kleeman M.J., Riddle S.G., Robert M.A., Jakober C.A. Lubricating oil and fuel contributions to particulate matter emissions from light-duty gasoline and heavy-duty diesel vehicles. *Environ. Sci. Technol.*, **42**, 235-242 (2008).

71. Kulmala M., Laakso L., Lehtinen K. E. J., Riipinen I., Dal Maso M., Anttila T., Kerminen V.-M., Horrak U., Vana M. and Tammet H. Initial steps of aerosol growth. *Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 2553-2560 (2004).
72. Kulmala M., Petäjä T., Mönkkönen P., Koponen I. K., Dal Maso M., Aalto P. P., Lehtinen K. E.J., and Kerminen V.-M. On the growth of nucleation mode particles: source rates of condensable vapor in polluted and clean environments. *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 409-416, doi:10.5194/acp-5-409-2005 (2005).
73. Kulmala M. How particles nucleate and grow. *Science*, **302**, 1000-1001, DOI: 10.1126/science.1090848 (2003).
74. Kvietkus K., Sakalys J., Rimselyte I., Ovadnevaite J., Remeikis V., Spakauskas V. Characterization of aerosol sources at urban and background sites in Lithuania, *Lith. J. Phys.*, **51** (1), 65-74 (2011).
75. de Laeter J.R., Bohlke J.K., De Bièvre P., Hidaka H., Peiser H.S., Rosman K.J.R., and Taylor P.D.P. Atomic weights of the elements: Review 2000 - (IUPAC technical report). *Pure. Appl. Chem.*, **75**(6), 683-800 (2003).
76. Lana A., Bell T.G., Simó R., Vallina S.M., Ballabrera-Poy J., Kettle A.J., Dachs J., Bopp L., Saltzman E.S., Stefels J., Johnson J.E., Liss P.S. An updated climatology of surface dimethylsulfide concentrations and emission fluxes in the global ocean. *Global Biogeochem. Cycles*. **25**, GB1004 (2011).
77. Lanz V.A., Prévôt A.S.H., Alfarra M.R., Mohr C., DeCarlo P.F., Weimer S., Gianini M.D.F., Hueglin C., Schneider J., Favez O., Anna B.D., George C., and Baltensperger U., Characterization of aerosol chemical composition by aerosol mass spectrometry in Central Europe: an overview. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, **9**, 24986-25021 (2009).
78. Lanz V.A., Alfarra M.R., Baltensperger U., Buchmann B., Hueglin C., Prévôt A.S.H. Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra. *Atmos. Chem. Phys.*, **7**, 1503-1522 (2007).

79. Leck C., Bigg, E.K. Source and evolution of the marine aerosol — a new perspective. *Geophys. Res. Lett.*, **32** (19), L19803. doi:10.1029/2005GL023651 (2005a).
80. Leck C., Bigg E.K. Biogenic particles in the surface microlayer and overlaying atmosphere in the central Arctic Ocean during summer. *Tellus*, **57B** (4), 305–316 (2005b).
81. Li Q., Wang W., Zhang H.W., Wang Y.J., Wang B., Li L., Li H.J., Wang B.J., Zhan J., Wu M., Bi X.H. Development of a compound-specific carbon isotope analysis method for 2-methyltetrols, biomarkers for secondary organic aerosols from atmospheric isoprene. *Anal. Chem.* **82**, 6764–6769 (2010).
82. Locker H. B. (1988) The use of levoglucosan to assess the environmental impact of residential wood burning on air quality, Ph.D. thesis, 137 pp., Dartmouth Coll., Hanover, N. H
83. Lonati G.S., Ozgen M. G. Primary and secondary carbonaceous species in PM<sub>2.5</sub> samples in Milan (Italy). *Atmos. Environ.*, **41**(22), 4599-4610 (2007).
84. Ma S., Peng P., Song J., Zhao J., , He L., Sheng G., Fu J. Stable carbon isotopic compositions of organic acids in total suspended particles and dusts from Guangzhou, China. *Atmos. Res.* **98**, 176-182 (2010).
85. Marcolli C., Canagaratna M.R., Worsnop D.R., Bahreini R., de Gouw J.A, Warneke C., Goldan P.D., Kuster W.C., Williams E.J., Lerner B.M., Roberts, J.F. Meagher J.M., Fehsenfeld F.C., Marchewka M., Bertman S.B., and Middlebrook A.M. Cluster analysis of the organic peaks in bulk mass spectra obtained during the 2002 New England air quality study with an Aerodyne aerosol mass spectrometer. *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 5649–5666 (2006).
86. Martinelli L. A., Camargo P. B., Lara L. B. L. S., Victoria R. L. and Artaxo P. Stable carbon and nitrogen isotope composition of bulk aerosol particles in a C<sub>4</sub> plant landscape of southeast Brazil. *Atmos. Environ.* **36**, 2427–2432 (2002).

87. Mašalaitė A., Garbaras A., and Remeikis V. Stable isotopes in environmental investigations. *Lithuanian J. Phys.*, **52** (3), 261-268 (2012).
88. Mather T.A., Allen A.G., Oppenheimer C., Pyle D.M., McGonigle A.J.S. Size-resolved characterisation of soluble ions in the particles in the tropospheric plume of Masaya volcano, Nicaragua: origins and plume processing. *J. Atmos. Chem.*, **46**, 207–237 (2003).
89. Matthias-Maser S. Primary Biological Aerosol Particles: Their Significance, Sources, Sampling Methods and Size Distribution in the Atmosphere. In: R.M. Harrison and R.E. Van Grieken (eds), *Environmental Particles*. John Wiley & Sons (1998).
90. Matthias-Maser S., and Jaenicke R. Examination of the Atmospheric Bioaerosol Particles with Radii  $r > 0.2 \mu\text{m}$ . *J. Aerosol Sci.*, **25**, 1605–1613 (1994).
91. Mayol-Bracero O. L., Guyon, B. Graham P., Roberts G., Andreae M. O., Decesari S., Facchini M. C., Fuzzi S., Artaxo P. Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia: 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction. *J. Geophys. Res.*, **107**, doi: 10.1029/2001JD000522 (2002).
92. McLafferty F.W., Turecek F. Interpretation of mass spectra. University Science Books, Mill Valley, CA (1993).
93. McMurry P.H., Takano H., Anderson G.R. Study of the ammonia (gas) – sulfuric acid (aerosol) reaction rate. *Environ. Sci. Technol.*, **17**, 347-352 (1983).
94. Meskhidez N., and Nenes A. Phytoplankton and cloudiness in the southern ocean. *Science* **1**, 1419–1423, (doi:10.1126/science.1131779) (2006).
95. Mészáros E. Fundamentals of atmospheric aerosol chemistry. Akadémiai Kiadó Budapest (1999).



96. Mészáros A., Vissy K. Concentration, size distribution and chemical nature of atmospheric aerosol particles in remote oceanic areas. *J. Aerosol. Sci.*, **5**, 101-109 (1974).
97. Middlebrook A.M., Murphy D.M., Thomson D.S. Observations of organic material in individual marine particles at Cape Grim during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1). *J. Geophys. Res.*, **103** (D13), 16475–16483 (1998).
98. Milukaite A., Mikelinskiene A. Atmospheric air pollution regional background formation at the eastern coast of the Baltic Sea, in: *Air Pollution Processes in Regional Scale*, eds. D. Melas and D. Syrakov (Kluwer Academic Publishers, 2003), pp. 221-229.
99. Milukaite A., Mikelinskiene A., Lyulko I., Frolova M. Differences in benzo(a)pyrene concentration in atmospheric air on a regional scale. *Environ. Chem. Phys.*, **26**, 14-21 (2004).
100. Milukaitė A., Ulevičius V. Evaluation of traffic influence on wide aerosol particle size spectrum and polycyclic aromatic hydrocarbons concentration in city atmosphere. *Environ. Chem. Phys.*, **26** (3), 90-99 (2004).
101. Milukaitė A., and Morkūnas V. Variation in concentrations of soot, total suspended particulates and organic admixtures in the air at the cross-roads. *Environ. Chem. Phys.*, **21**(3-4), 66-71 (1999).
102. Milukaite A., Juozefaitė V., and Mikelinskiene A. Evaluation of extreme pollution episodes over Lithuania in 1980-1994. *Water, Air, & Soil Pollut.*, **85**, 2003-2008 (1995).
103. Milukaite A.R. Long-term trends of benzo(a)pyrene concentration on the eastern coast of the Baltic Sea. *Atmos. Environ.*, **40**, 2046-2057 (2006).
104. Mohr C., Huffman J. A., Cubison M. J., Aiken A. C., Docherty K. S., Kimmel J. R., Ulbrich I. M., Hannigan M., and Jimenez J. L. 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. *Environ. Sci. Technol.*, **43**, 2443–2449, doi:10.1021/es8011518 (2009).
105. Murphy D.M., Anderson J.R., Quinn P.K., McInnes L.M., Brechtel F.J., Kreidenweis S.M., Middlebrook A.M., Posfai M., Thomson D.S., Buseck P.R. Influence of sea-salt on aerosol radiative properties in the Southern Ocean marine boundary layer. *Nature*, **392**, 62–65 (1998).
106. NASA 2008.<http://earthobservatory.nasa.gov/NaturalHazards/view.php?id%418595&oldid%414345> (accessed 11.05.09).
107. Nolte C.G., Schauer J.J., Cass G. R., and Simoneit B.R.T. Highly polar compounds present in wood smoke and in the ambient atmosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **35**, 1912-1919 (2001).
108. O’Dowd C. D., Facchini M. C., Cavalli F., Ceburnis D., Mircea M., Decesari S., Fuzzi S., Yoon Y. J., Putaud J. P. Biogenically-driven organic contribution to marine aerosol. *Nature*, **431**, 676–780, doi:10.1038/nature02959 (2004).
109. O’Dowd C.D., Langmann B., Varghese S., Scannell C., Ceburnis D., Facchini M.C. A combined organic–inorganic sea-spray source function. *Geophys. Res. Lett.*, **35**, L01801 (2008).
110. Ondov J.M., and Wexler A.S. Where do particulate toxins reside? An improved paradigm for the structure and dynamics of the urban mid-Atlantic aerosol. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 2547-2555 (1998).
111. Oros D.R., Abas M.R.B., Omar N.Y.M.J., Rahman N.A., Simoneit B.R.T. Identification and emission factors of molecular tracers in organic aerosols from biomass burning: Part 3. *Grasses. Appl. Geochem.*, **21**, 919-940 (2006).
112. Ovadnevaite J., O’Dowd C.D., Dall’Osto M., Ceburnis D., Worsnop D.R., Berresheim H. Detecting high contributions of primary organic matter to marine aerosol: A case study. *Geophys. Res. Lett.*, **38**, L02807, doi:10.1029/2010GL046083 (2011).

113. Ovadnevaite J., Ceburnis D., Canagaratna M., Berresheim H., Bialek J., Worsnop D.R., O'Dowd C.D. New findings on the effect of wind speed on submicron sea salt mass concentrations and source fluxes. *J. Geophys. Res.*, **117**, doi:10.1029/2011JD017379 (2012).
114. Ovadnevaite J., Kviatkus K., Maršalka A. 2002 summer fires in Lithuania: Impact on the Vilnius city air quality and the inhabitants health. *Sci. Total Environ.*, **356** (1–3), 11-21 (2006).
115. Paatero P. Least Squares Formulation of Robust, Non-Negative Factor Analysis. *Chemom. Intell.Lab. Syst.* **37**, 23-35 (1997).
116. Paatero P., and Tapper U. Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, **5**, 111-126 (1994).
117. Palmer P.I., and Shaw S. L. Quantifying global marine isoprene fluxes using MODIS chlorophyll observations. *Geophys. Res. Lett.*, **32**, L09805. (doi:10.1029/2005GL022592) (2005).
118. Pathak R.K., Wu W.S., Wang T. Summertime PM<sub>2.5</sub> ionic species in four major cities of China: nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere. *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 1711-1722 (2009).
119. Penner J.E., Andreae M., Annegarn H., Barrie L., Feichter J., Hegg D., Jayaraman A., Leaitch R., Murphy D., Nganga J., Pitari G. Aerosols, their direct and indirect effects. In: Houghton, J.T., et al. (Ed.), *Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of Working Group I to the Third Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, UK, pp. 289–348 (2001).
120. Pinder R.W., Davidson E.A., Goodale C.L., Greaver T.L., Herrick J.D., Liu L. Climate change impacts of US reactive nitrogen. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **109** (20), 7671–7675 (2012).
121. 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.*, **45**, 6121–6132 (2011).
122. Pope C.A.III, Burnett R.T., Thun M.J., Calle E.E., Krewski D., Ito K., Thurston G.D. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA.*, **287**, 1132–1141 (2002).
123. Pöschl U. Atmospheric aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 7520-7540 (2005).
124. Pósfai M., Molnár A. Aerosol particles in the troposphere: a mineralogical introduction. *EMU Notes Mineral.*, **2**, 197–252 (2000).
125. Pósfai M., Li J., Anderson J.R., Buseck P.R. Aerosol bacteria over the Southern Ocean during ACE-1. *Atmos. Res.*, **66**(4) 231-240 (2003).
126. Prospero J.M., Blades E., Mathison G., Naidu R. Interhemispheric transport of viable fungi and bacteria from Africa to the Caribbean with soil dust. *Aerobiologia*, **21**, 1-19 (2005).
127. Querol X., Alastuey A., Puigercus J.A., Mantilla E., Miro J.V., Lopez-Soler A., Plana F., Artiñano B. Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: particulate levels and sources. *Atmos. Environ.* **32**, 1963–1978 (1998a).
128. Querol X., Alastuey A.S., Puigercus J.A., Mantilla E., Ruiz C.R., Lopez-Soler A., Plana F., Juan, R, Seasonal evolution of suspended particles around a large coal-fired power station: Chemical characterization. *Atmos. Environ.*, **32**, 719-731 (1998b).
129. Querol X., Alastuey A., Rodríguez S., Plana F., Mantilla E., Ruiz C.R. Monitoring of PM10 and PM2.5 around primary particulate anthropogenic emission sources. *Atmos. Environ.*, **35**, 845–858 (2001).
130. Raes F., Van Dingenen R., Vignati E., Wilson J., Putaud J-P., Seinfeld. J.H, Adams P. Formation and cycling of aerosols in the global troposphere. *Atmos. Environ.*, **34**, 4215-4240 (2000).

131. Reid J.S., Koppmann R., Eck T.F., Eleuterio D.P. A review of biomass burning emissions part II: intensive physical properties of biomass burning particles. *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 799-825 (2005b).
132. Resch F. J., Darrozes J. S., and Afeti G. M. Marine liquid aerosol production from bursting of air bubbles. *J. Geophys. Res.*, **91**, 1019–1029, 1986.
133. Riemer N., Vogel H., Vogel B. Soot aging time scales in polluted regions during day and night. *Atmos. Chem. Phys.*, **4**, 1885–1893 (2004).
134. Roelofs G. A GCM study of organic matter in marine aerosol and its potential contribution to cloud drop activation. *Atmos. Chem. Phys.*, **8**, 709–719 (2008).
135. Rudolph J., Czuba E., Norman A.L., Huang L., Ernst D. Stable carbon isotope composition of nonmethane hydrocarbons in emissions from transportation related sources and atmospheric observations in an urban atmosphere. *Atmos. Environ.* **36**, 1173–1181 (2002).
136. Salma I., Chi X., Maenhaut W. Elemental and organic carbon in urban canyon and background environments in Budapest, Hungary, *Atmos. Environ.*, **38**, 27–36 (2004).
137. Sang X. F., Gensch I., Laumer W., Kammer B., Chan C. Y, Engling G., Wahner A., Wissel H., and Kiendler-Scharr A. Stable Carbon Isotope Ratio Analysis of Anhydrosugars in Biomass Burning Aerosol Particles from Source Samples. *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 3312–3318 (2012).
138. Satsumabayashi H., Kawamura M., Katsuno T., Futaki K., Murano K., Carmichael G.R., Kajino M., Horiguchi M., Ueda H. Effects of Miyakevolcanic effluents on airborne particles and precipitation in central Japan. *J. Geophys. Res.*, **109**, D19202 (2004).
139. Schaap M., Spindler G., Schulz M., Acker K., Maenhaut W., Berner A., Wieprecht W., Streit N., Müller K., Brüggemann E., Chi X., Putaud J.P., Hittenberger R., Puxbaum H., Baltensperger U., Ten Brink H.

- Artefacts in the sampling of nitrate studied in the “INTERCOMP” campaigns of EUROTRAC-AEROSOL. *Atmos. Environ.*, **38**, 6487-6496 (2004).
140. Seinfeld J.H., Pandis S.N. 2006. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change (2nd Edition). John Wiley & Sons, New York.
141. Shank L., Howell S., Clarke A., Freitag S., Brekhovskikh V., Kapustin V., Mcnaughton C., Campos T., Wood R. Organic matter and non-refractory aerosol over the remote Southeast Pacific: oceanic and combustion sources. *Atmos. Chem. Phys.*, **12**, 557–576 (2012).
142. Simoneit B.R.T. Compound-specific carbon isotope analyses of individual long-chain alkanes and alkanolic acids in Harmattan aerosols. *Atmos. Environ.*, **31** (15), 2225–2233 (1997).
143. Simoneit B.R.T., Schauer J.J., Nolte C.G., Oros D. R., Elias V.O., Fraser M. P., Rogge W.F., and Cass G. R. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmos. Environ.*, **33**(2), 173-182 (1999).
144. Smith S.J., Van Aardenne J., Klimont Z., Andres R.J., Volke A., Delgado Arias S. Anthropogenic sulfur dioxide emissions: 1850–2005. *Atmos. Chem. Phys.*, **11**, 1101-1116 (2011).
145. Stier P., Feichter J., Kinne S., Kloster S., Vignati E., Wilson J., Ganzeveld L., Tegen I., Werner M., Balkanski Y., Schulz M., Boucher O., Minikin A., Petzold A. The aerosol - climate model ECHAM5-HAM. *Atmos. Chem. Phys.*, **5**, 1125-1156 (2005).
146. Szidat S., Jenk T. M., Gäggeler H. W., Synal H.-A., Fisseha R., Baltensperger U., Kalberer M., Samburova V., Wacker L., Saurer M., Schwikowski M., Hajdas I. Source apportionment of aerosols by <sup>14</sup>C measurements in different carbonaceous particle fractions. *Radiocarbon*, **46**, 475–484 (2004a).
147. Szidat S., Jenk T. M., Gäggeler H. W., Synal H.-A., Fisseha R., Baltensperger U., Kalberer M., Samburova V., Reimann S., Kasper-

- Giebl A., Hajdas I. Radiocarbon ( $^{14}\text{C}$ )-deduced biogenic and anthropogenic contributions to organic carbon (OC) of urban aerosols from Zürich, Switzerland. *Atmos. Environ.*, **38**, 4035–4044 (2004b).
148. Szidat S., Jenk T.M., Synal H.-A., Kalberer M., Wacker L., Hajdas I., Kasper- Giebl A., Baltensperger U. Contributions of fossil fuel, biomass-burning, and biogenic emissions to carbonaceous aerosols in Zurich as traced by  $^{14}\text{C}$ . *J. Geophys. Res.*, **111**, D07206 (2006).
149. Šopauskienė D., and Jasinevičienė D. Time series and trends in atmospheric concentrations of sulphur and nitrogen dioxides in Lithuania in 1981-2001. *Environ. Chem. Phys.*, **26** (3), 100-107 (2004).
150. Turekian V.C., Macko S.A., Keene W.C. Concentrations, isotopic compositions, and sources of size-resolved, particulate organic carbon and oxalate in near-surface marine air at Bermuda during spring. *J. Geophys. Res.*, **108**, 4157 (2003).
151. Ulbrich I.M., Canagaratna M.R., Zhang Q., Worsnop D.R., Jimenez J.L. Interpretation of Organic Components from Positive Matrix Factorization of Aerosol Mass Spectrometric Data. *Atmos. Chem. Phys.*, **9**, 2891-2918 (2009).
152. Ulevicius V., Byčenkienė S., Remeikis V., Garbaras A., Kecorius S., Andriejauskienė J., Jasinevičienė D., Mocnik G. Characterization of aerosol particle episodes in Lithuania caused by long-range and regional transport. *Atmos. Res.*, **98**(2-4), 190-200 (2010).
153. Vaattovaara P., Huttunen P. E., Yoon Y. J., Joutsensaari J., Lehtinen K. E. J., O'Dowd C. D., and Laaksonen A. The composition of nucleation and Aitken modes particles during coastal nucleation events: evidence for marine secondary organic contribution. *Atmos. Chem. Phys.*, **6**, 4601–4616 (2006).
154. Valiulis D., Kvietkus K., and Čeburnis D. Identification of heavy metal pollution sources in urban area. *Environ. Chem. Phys.*, **22**(2), 65-70 (2000).

155. Van der Werf G.R., Randerson J.T., Collatz G.J., Giglio L., Kasibhatla P.S., Arellano Jr.A.F., Olsen S.C., Kasischke E.S. Continental-scale partitioning of fire emissions during the 1997 to 2001 El Nino/La Nina Period. *Science*, **303**, 73-76 (2004).
156. Viana M., Kuhlbusch T.A.J., Querol X., Alastuey A., Harrison R.M., Hopke P.K., Winiwarter W., Vallius M., Szidat S., Prévôt A.S.H., Hueglin C., Bloemen H., Wåhlin P., Vecchi R., Miranda A.I., Kasper-Giebl A., Maenhaut W., Hitzenberger R. Source apportionment of particulate matter in Europe: a review of methods and results. *J. Aerosol Sci.*, **39**, 827–849 (2008).
157. Vignati E., Facchini M.C., Rinaldi M., Scannell C., Ceburnis D., Sciare J., Kanakidou M., Myriokefalitakis S., Dentener F., O'Dowd C.D. Global scale emission and distribution of sea-spray aerosol: Sea-salt and organic enrichment. *Atmos. Environ.*, **44**, 670-677 (2010).
158. Wainwright M., Wickramasinghe N., Narlikar J., Rajaratnam P. Microorganisms cultured from stratospheric air samples obtained at 41 km. *FEMS Microbiol. Lett.*, **218**, 161-165 (2003).
159. Wang H., Kawamura K. Stable carbon isotopic composition of lowmolecularweight dicarboxylic acids and ketoacids in remote marine aerosols. *J. Geophys. Res.*, **111**, D07304 (2006).
160. Wang J., Hoffmann A.A., Park R.J., Jacob D.J., Martin S.T. Global distribution of solid and aqueous sulfate aerosols: Effect of the hysteresis of particle phase transitions. *J. Geophys. Res.* **113**, D11206 (2008).
161. Watson J.G., Chow J.C., Houck J.E. PM2.5 chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995. *Chemosphere* **43**, 1141–1151 (2001).
162. Weingartner E., Burtscher H., Baltensperger U. Hygroscopic properties of carbon and diesel soot particles. *Atmos. Environ.*, **31**(15), 2311–2327 (1997).



163. Widory D., Roy S., Le Moullec Y., Goupil G., Cocherie A., Guerrot C. The origin of atmospheric particles in Paris: a view through carbon and lead isotopes. *Atmos. Environ.*, **38**, 953–961 (2004).
164. Whelpdale D.M., Dorling S.R., Hicks B.B., Summers P.W. Atmospheric process, in: Global Acid Deposition Assessment, edited by: Whelpdale, D. M. and Kaiser, M. S., World Meteorological Organization Global Atmosphere Watch. Geneva, Report Number **106**, 7-32 (1996).
165. White W.H. Chemical markers for sea salt in IMPROVE aerosol data. *Atmos. Environ.*, **42**, 261–274 (2008).
166. Wilson J., Cuvelier C., Raes F. A modeling study of global mixed aerosol fields. *J. Geophys. Res.*, **106** (D24), 34081–34108 (2001).
167. Winiwarter W., Bauer H., Caseiro A., Puxbaum H. Quantifying emissions of primary biological aerosol particle mass in Europe. *Atmos. Environ.*, **43**, 1403-1409 (2009).
168. Womiloju T.O., Miller J.D., Mayer P.M., Brook J.R. Methods to determine the biological composition of particulate matter collected from outdoor air. *Atmos. Environ.*, **37**, 4335-4344 (2003).
169. Woodcock A.H. Smaller salt particles in oceanic air and bubble behavior in the sea. *J. Geophys. Res.*, **77**, 5316–5321 (1972).
170. Yang G.P., Zhang H.H., Zhou L.M., Yang J. Temporal and spatial variations of dimethylsulfide (DMS) and dimethylsulfoniopropionate (DMSP) in the East China Sea and the Yellow Sea. *Cont. Shelf Res.*, **31**, 1325–1335 (2011).
171. Yoon Y.J., Ceburnis D., Cavalli F., Jourdan O., Putaud J.P., Facchini M.C., Decesari S., Fuzzi S., Jennings S.G., O’Dowd C.D. Seasonal characteristics of the physico-chemical properties of North Atlantic marine atmospheric aerosols. *J. Geophys. Res.*, **112**, D04206, doi:10.1029/2005JD007044 (2007).

172. Zhang L.W., Bai Z.P., You Y., Wu J.H., Feng Y.C., Zhu T. Chemical and stable carbon isotopic characterization for PAHs in aerosol emitted from two indoor sources. *Chemosphere*, **75**, 453–461 (2009a).
173. Zhang Q., Stanier C.O., Canagaratna M. R., Jayne J. T., Worsnop D. R., Pandis S. N., and Jimenez J. L. Insights into the chemistry of new particle formation and growth events in Pittsburgh based on Aerosol Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 4797-4809 (2004).
174. Zhang Q., Alfarra M.R., Worsnop D.R., Allan J.D., Coe H., Canagaratna M.R., and Jimenez J.L., Deconvolution and quantification of hydrocarbon-like and oxygenated organic aerosols based on aerosol mass spectrometry, *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 4938–4952, (2005).
175. Zhang Q., Jimenez J.L., Canagaratna M.R., Allan J.D., Coe H., Ulbrich I., Alfarra M.R., Takami A., Middlebrook A.M., Sun Y.L., Dzepina K., Dunlea E., Docherty K., DeCarlo P.F., Salcedo D., Onasch T., Jayne J.T., Miyoshi T., Shimo A., Hatakeyama S., Takegawa N., Kondo Y., Schneider J., Drewnick F., Weimer S., Demerjian K., Williams P., Bower K., Bahreini R., Cottrell L., Griffin R.J., Rautiainen J., and Worsnop D.R. Ubiquity and Dominance of Oxygenated Species in Organic Aerosols in Anthropogenically—Influenced Northern Hemisphere Mid-latitudes. *Geophys. Res. Lett.*, **34**, L13801, doi:10.1029/2007GL029979 (2007).