

VILNIAUS UNIVERSITETAS
VALSTYBINIS MOKSLINIŲ TYRIMŲ INSTITUTAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

SIMONAS KECORIUS

AEROZOLIO SPEKTROMETRIJOS METODO TAIKYMAS
ATMOSFERINIŲ AEROZOLIO DALELIŲ SAVYBES KEIČIANČIŲ
VYKSMŲ TYRIMAMS

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, fizika (02P)

Vilnius, 2014

Disertacija rengta 2010 – 2014 metais Valstybiniame mokslinių tyrimų institute Fizinių ir technologijos mokslų centre.

Mokslinis vadovas: Dr. Vidmantas Ulevičius (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02P).

Disertacija ginama Vilniaus universiteto Fizikos mokslo krypties taryboje:

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

Nariai:

dr. Dainius Martuzevičius (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija ir kraštotvarka – 04 T);

dr. Jurgita Ovadnevaitė (Galway Nacionalinis Airijos universitetas, fiziniai mokslai, fizika – 02 P);

habil. dr. Dalius Baltrūnas (VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, fiziniai mokslai, fizika – 02 P);

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

Disertacija bus ginama viešame Fizikos mokslo krypties tarybos posėdyje 2014 m. gruodžio mėn. 19 d. 10 val. VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centre, Fizikos instituto salėje.

Adresas: Savanorių pr. 231, LT-02300 Vilnius, Lietuva.

Disertacijos santrauka išsiuntinėta 2014 m. lapkričio mėn. ____ d.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto, VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose ir VU svetainėje adresu:

<http://www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>.

VILNIUS UNIVERSITY
STATE RESEARCH INSTITUTE CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES
AND TECHNOLOGY

SIMONAS KECORIUS

APPLICATION OF AEROSOL SPECTROMETRY TO DEFINE
PROCESSES WHICH CHANGE ATMOSPHERIC AEROSOL PARTICLE
PROPERTIES

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

Vilnius, 2014

The dissertation was prepared at the State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology in 2010 – 2014.

Scientific supervisor: dr. Vidmantas Ulevičius (SRI Center for Physical Sciences and Technology, Physical sciences, Physics – 02P).

Doctoral dissertation will be defended at the Council of Physical sciences of Vilnius University:

Chairman – dr. Raselė Girgždienė (SRI Center for Physical Sciences and Technology, Physical sciences, Physics – 02P).

Members:

dr. Dainius Martuzevičius (Kaunas University of Technology, Technological sciences, Environmental engineering and landscape planning – 04 T);

dr. Jurgita Ovadnevaitė (National University of Ireland, Galway, Physical sciences, Physics – 02P);

habil. dr. Dalius Baltrūnas (SRI Center for Physical Sciences and Technology, Physical sciences, Physics – 02P);

prof. dr. Valdas Šablinskas (Vilnius University, Physical sciences, Physics – 02P).

The official defence of the dissertation will be held at 10 AM on 19th of December, 2014 at the open meeting of Council of Physical sciences at the Auditorium of Institute of Physics of SRICenter for Physical and Technology.

Address: Savanoriu av. 231, LT-02300 Vilnius, Lithuania.

Summary of doctoral dissertation was sent on ___ of November, 2014.

The dissertation is available for preview at the libraries of Vilnius University, CPST and VU website: <http://www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>.

ĮVADAS

Susidomėjimas aerolio dalelėmis išaugo dėl jų tiesioginės ir netiesioginės įtakos atmosferiniams vyksmams. Tiesioginis aerolio dalelių poveikis klimatui yra siejamas su trumpų ir ilgų bangos ilgių spinduliuotės ekstinkcija. Netiesioginis aerolio dalelių poveikis aprašo vyksmus, kurių metu dalelės keičia mikrofizikines debesų savybes. Aerolio dalelės taip pat yra siejamos su poveikiu žmonių sveikatai, t.y. įvairiomis alerginėmis ir ūminėmis plaučių ligomis. Aerolio dalelių šaltinių ir transformacijos vyksmų gausa nulemia dalelių sudėties kompleksiskumą, o nuo dalelių fizikinių-cheminių savybių įvairovės priklauso kaip aerolio dalelės nulemia oro kokybę. Tolimosios oro masių pernašos metu didelės teršalų koncentracijos yra pernešamos į švarią foninę aplinką ir taip nulemia pablogėjusią vietinę oro kokybę. Vienas didžiausių tokio vyksmo pavyzdžių galėtų būti periodiškai visame pasaulyje vykstantys gaisrai, kurių metu į atmosferą yra išmetami dideli aerolio dalelių, organinės ir elementinės anglies kiekiai. Šios dalelės pasižymi efektyvia šviesos sugertimi todėl atlieka ypač svarbų vaidmenį atmosferoje vykstančiuose vyksmuose. Intensyvėjanti pasaulinė laivininkystė nulemia vis didėjančius išmetamų teršalų kiekius, galimai susijusius su daugiau nei 60000 mirčių per metus, tačiau uostų ir pakrančių oro kokybė yra mažiausiai reguliuojama aplinkosaugos įstatymų. Dėl intensyvios industrializacijos ir ekonominio augimo didelės pirminių dujų koncentracijos ir plati jų įvairovė trikdo natūralius atmosferinius vyksmus ir nulemia naujų bei antrinių dalelių susidarymą. Naujai susidariusių dalelių giminingumas vandens molekulėms reiškia, kad dalelės gali užaugti iki kondensacinių debesų branduolių ir nulemti debesyse vykstančius vyksmus. Dalelių susidarymas ir šio vyksmo įtaka dalelių savybėms nėra pilnai suprastas ir reikalauja papildomų tyrimų.

Šiame darbe pateikiami aerolio dalelių fizikinių savybių matavimo rezultatai gauti pritaikius spektrometrinius atmosferinių aerolio dalelių tyrimų metodus. Nors gaisrų ir laivininkystės įtaka pasauliniu mastu yra plačiai

nagrinėjama, tačiau šių vyksmų metu išsiskiriančių ir susidarančių aerozolio dalelių ir juodosios anglies įtaka foninio aerozolio dalelių fizikinėms savybėms Baltijos jūros regione yra tirta mažai. Disertacijoje pateikiami rezultatai papildo žinias apie regioninių vyksmų įtaką aerozolio dalelių savybėms, dalelių susidarymo ir transformavimosi vyksmus ir leidžia ženkliai sumažinti oro kokybės modelių neapibrėžtis.

Disertacijos darbo tikslas

Darbo tikslas – taikant aerozolio spektrometrijos metodą nustatyti atmosferinių dalelių fizikines savybes keičiančius vyksmus, bei praplėsti tyrimo metodus.

Tikslams pasiekti buvo suformuluoti šie uždaviniai:

1. Vykdyti ilgalaikius aerozolio dalelių fizikinių savybių tyrimus Preilos Aplinkos užterštumo tyrimų stotyje taikant dalelių spektrometrijos metodus.
2. Identifikuoti ir įvertinti aerozolio dalelių savybių pokyčius foninėje aplinkoje nulemiančius vyksmus oro masių pernašos metu.

Išplečiant aerozolio spektrometrijos galimybes buvo suformuotas uždavinys:

1. Ištirti naktinio naujų dalelių susidarymo įtaką dalelių susimaišymo būsenoms apjungiant naujausius dalelių lakumo ir higroskopiškumo nustatymo metodus.

Darbo naujumas

1. Įvertinta regioninių gaisrų įtaka aerozolio dalelių fizikinėms savybėms atliekant ilgalaikius aerozolio dalelių savybių tyrimus Preilos Aplinkos užterštumo tyrimų stotyje tolimosios oro masių pernašos metu.
2. Įvertinta laivininkystės Baltijos jūroje įtaka foninės aplinkos aerozolio dalelių fizikinėms savybėms.
3. Ištirtas retas naktinis naujų dalelių susidarymas ir jį nulemiančios priežastys apjungiant du skirtingo poveikio (temperatūrinio ir higroskopiškumo) tandeminius diferencinio judrio analizatorius.
4. Įvertinta naujų dalelių susidarymo įtaka dalelių susimaišymo būsenoms.

Praktinė svarba

1. Nustatyti, regioninių gaisrų ir Baltijos jūroje vykdomos laivininkystės įtakoti, aerozolio dalelių fizikinių savybių parametrai gali būti naudojami oro kokybės ir kituose su aplinkosauga susijusiuose modeliuose.
2. Ištirtas retas naktinis naujų dalelių susidarymas papildo žinias apie šį vyksmą bei leidžia sumažinti neapibrėžtį jo modeliavime.
3. Ištirti dalelių lakumą ir higroskopiškumą keičiantys veiksniai papildo žinias apie dalelių susimaišymo būsenas.

Ginamieji teiginiai

1. Tolimosios oro masių pernašos metu regioninio masto gaisrai nulemia foninės aplinkos aerozolio dalelių fizikines savybes. Dalelių skaitinė ir juodosios anglies masės koncentracijos atitinkamai padidėja iki 10 ir 33 kartų.
2. Intensyvi laivininkystė Baltijos jūroje iki 60% nulemia foninės aplinkos aerozolio dalelių skaitinės ir juodosios anglies masės koncentracijų reikšmes.
3. Naktinis naujų dalelių susidarymas esant $0,055 \text{ s}^{-1}$ kondensavimosi nuotėkiui yra nulemtas didelės ($> 98\%$) santykinės oro drėgmės, lakiųjų organinių junginių ir besikondensuojančių dujų koncentracijos.
4. Naktinis naujų dalelių susidarymas iki 3 kartų padidina viduje susimaišiusių dalelių skaitinę frakciją keisdamas jų lakumo ir higroskopiškumo savybes.

Aprobacija

Su disertacijos darbu susijusių tyrimų rezultatai yra paskelbti 5 straipsniuose periodiniuose moksliniuose leidiniuose, įtrauktuose į ISI WoS duomenų bazę, 5 tarptautinėse ir 2 nacionalinėse mokslinėse konferencijose.

Publikacijų disertacijos tema sąrašas:

1. Ulevicius, V., Bycenkiene, S., Remeikis, V., Garbaras, A., **Kecorius, S.**, Andriejauskienė, J., Jasineviciene, D., Mocnik, G. 2010. Characterization of pollution events in the East Baltic region affected by regional biomass fire emissions. *Atmos. Res.*, **2**, 190-200.
2. Ulevicius, V., Bycenkiene, S., Špirkauskaitė N., and **Kecorius, S.** 2010. Biomass burning impact on black carbon aerosol mass concentration at a coastal site: case studies. *Lith. Journal of Phys.*, **50**, 3, 335 – 344.

3. Bycenkiene, S., Ulevicius, V., **Kecorius, S.** 2011. Characteristics of black carbon aerosol mass concentration over the East Baltic region from two-year measurements. *J. Environ. Monit.*, 13, 1027-1038.
4. **Kecorius, S.**, Zhang, S.L., Wang, Z., Größ, J., Ma, N., Wu, Z., Ran, L., Hu, M., Wang, P.C., Ulevicius, V., and Wiedensohler, A. 2015. Nocturnal nucleation of aerosol particles in the North China Plain. *Lith. Journal of Phys.*
5. **Kecorius, S.**, Kivekäs, N., Kristensson, A., Tuch, T., Covert, D., Birmili, B., Lihavainen, H., Hyvärinen, A. P., Martinsson, J., Sporre, M., Swietlicki, E., Wiedensohler, A., and Ulevicius V. 2015. Towards understanding Baltic Sea ship traffic influence on coastal aerosol properties. *Aerosol and Air Quality Research*.

Išplėstinės tezės:

1. Kivekäs, N., **Kecorius, S.**, Massling, A., Grythe, H., Tuch, T., Ulevicius, V. and Kristensson, A. Land-based studies of ship emissions at the Baltic and North Sea, *CRAICC Conference 2014*, Stockholm, Sweden, 1 – 4.

Pranešimų konferencijose sąrašas:

1. **Kecorius, S.**, Tuch, T., Birmili, W., Wiedensohler, A., Lihavainen, H., Hyvärinen, A. P., Kristensson, A., Martinsson, J., Kivekäs, N., Sporre, M., Ulevicius, V. Towards understanding Baltic Sea traffic influence on coastal aerosol properties. *NOSA Aerosol Symposium*, Stockholm, Sweden, 30 – 31, January, 2014.
2. **Kecorius, S.**, Plauškaitė, K., Byčenkienė, S., Ulevicius, V. Observations of elevated aerosol particle number and mass concentration events in Vilnius city. *The 2012 European Aerosol Conference*. Spain, Granada, 2nd - 7th September 2012.

3. Plauškaitė, K., Špirkauskaitė, N., **Kecorius, S.**, Petelski, T., Zielinski, T. and Ulevicius, V. Aerosol particle distribution in the Baltic Sea marine boundary layer with the enlarged continental outflows and ship exhaust emissions. The 2012 European Aerosol Conference. Spain, Granada, 2nd - 7th September 2012.
4. Ulevicius, V., **Kecorius, S.** Aerosol spectrometry: parameterization of sub-micrometer aerosol particle size distribution during nucleation episodes in Preila. 54th Scientific Conference for Young Students of Physical and Natural Sciences, March 17 – 19, 2011, Vilnius, Lithuania.
5. Kilpys, J., Ulevicius, V., **Kecorius, S.**, Andriejauskiene, J., Remeikis, V., Garbaras, A. High aerosol concentration in Lithuania caused by long range transport: episode on March 31 – April 3, 2008. 53rd Scientific Conference for Young Students of Physical and Natural Sciences, March 24 – 27, 2010, Vilnius, Lithuania.
6. Ulevicius, V., Byčenkienė, S., **Kecorius, S.**, Remeikis, V., Garbaras, A., Andriejauskienė, J., Jasinevičienė, D., Mocnik, G. Characterization of pollution events in east Baltic region affected by regional biomass fire emissions. International Aerosol Conference, Helsinki, Finland, August 29–September 3, 2010.

1 TYRIMŲ METODAI

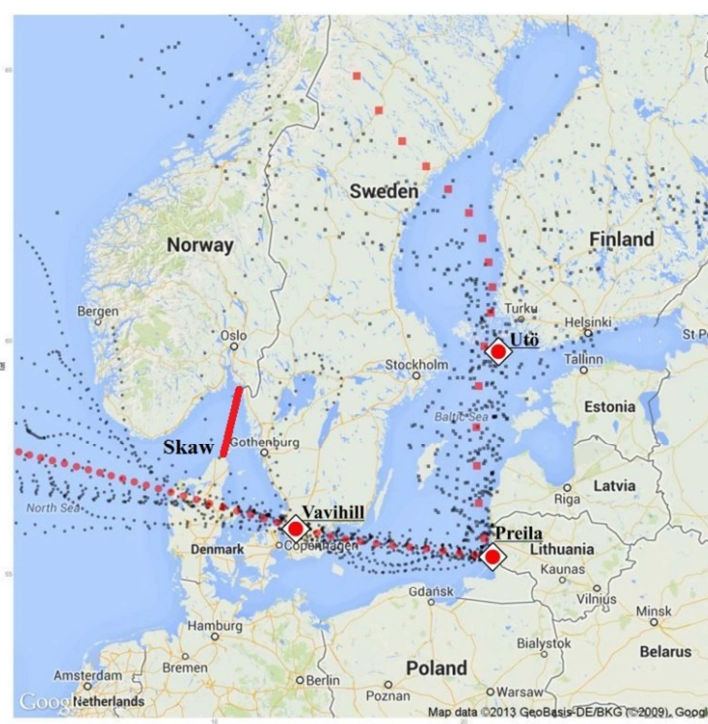
Aerolio dalelių skaitinės koncentracijos dydžių pasiskirstymas, lakumo ir higroskopiskumo savybės, nusakančios aerolio dalelių susimaišymo būsenas, buvo tiriami naudojantis moderniausia spektrometrine aerolio dalelių matavimo įranga – neutralių molekulių spiečių ir oro jonų (NAIS - Neutral cluster and Air Ion Spectrometer) bei skenuojančiu dalelių judrio (SMPS - Scanning Mobility Particle Sizer) spektrometrais, tandeminiais dalelių lakumo (V-TDMA - Volatility Tandem Differential Mobility Analyzer) ir higroskopiskumo (H-TDMA - Hygroscopicity Tandem Differential Mobility Analyzer) diferencialiniais judrio analizatoriais. Dalelių juodosios anglies masės koncentracijai matuoti buvo pasitelkti dalelių suodžių sugerties fotometras (PSAP - Particle Soot Absorption Photometer) ir 7-nių bangos ilgių aetalometras (Aethalometer).

Ilgalaikiai nenutrūkstami aerolio dalelių skaitinės koncentracijos dydžio pasiskirstymo, juodosios anglies masės koncentracijos bei dalelių optinių savybių matavimai buvo atlikti 2008 - 2010 m. Preilos Aplinkos užterštumo tyrimų stotyje ($55^{\circ}55'N$, $21^{\circ}00'E$, 5 m virš jūros lygio, 1 pav.). Dalelių skaitinės koncentracijos dydžių pasiskirstymo bei integruotos suminės koncentracijos matavimams buvo naudotas Leipcigo Troposferinių tyrimų institute sukurtas skenuojantis dalelių judrio spektrometras (Wiedensohler ir kt., 2012) ir Fizikos institute sukurtas kondensacinis dalelių skaitiklis (Mordas ir kt., 2005). Optinėms dalelių savybėms tirti buvo naudojamas 7-nių bangos ilgių aetalometras (Weingartner ir kt., 2003; Virkkula ir kt., 2007).

Baltijos jūros laivininkystės įtakos foninio aerolio dalelių fizikinėms savybėms įvertinti taip pat buvo panaudoti duomenys iš Vavihill (Švedija, $56^{\circ}01'N$, $13^{\circ}09'E$, 172 m. v.j.l.) ir Utö (Suomija, $59^{\circ}47'N$, $21^{\circ}23'E$, 8 m. v.j.l.) (1 pav.) matavimo stočių (Kristensson ir kt., 2008; Hyvärinen ir kt., 2008). Vavihill stotyje dalelių skaitinės koncentracijos dydžių pasiskirstymas ir dalelių juodosios anglies masės koncentracija buvo išmatuota atitinkamai dvigubu diferencialiniu dalelių judrio spektrometru ir suodžių dalelių sugerties

fotometru (PSAP – Particle Soot Absorption Photometer). Utö stotyje šios dalelių fizikinės savybės buvo išmatuotos atitinkamai diferenciniu dalelių judrio spektrometru ir aetalometru.

Atgalinės oro masių trajektorijos buvo apskaičiuotos naudojantis NOAA-HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) modeliu (Draxler ir Rolph, 2003; Rolph, 2003). Gaisrams identifikuot buvo naudoti MODIS (Moderate Resolution Imaging Spectroradiometer) palydovo duomenys (Giglio, 2007).



1 pav. Tyrimo stočių vieta (raudoni taškai rombuose) ir atgalinių oro masių trajektorijos: juodi taškai atitinka valandines trajektorijas, raudoni – trajektorijų vidurkį. Raudona linija žymi Skaw liniją.

Išskirtiniai aerozolio dalelių fizikinių-cheminių savybių tyrimai buvo atlikti 2013 m. liepos mėn. Xianghe mieste (Hebei provincija, Kinija), bendradarbiaujant su Leibnico Troposferinių tyrimų institutu (Leipcigas, Vokietija) kaip „CARE-Beijing 2013“ (Campaign of Air Quality Research in

Beijing and Surrounding Region 2013) projekto dalis. Xianghe miestas (39.753828° N, 116.960211° E) yra tarp dviejų Kinijos mega miestų – Beijing ir Tianjin. Dalelių lakumo ir higroskopiškumo tyrimai buvo atliekami dviem tandemiais dalelių judrio analizatoriais, iš kurių viename dalelės buvo apdorojamos termiškai, kitame – higroskopiškai (Maßling ir kt., 2003; Philippin ir kt., 2004). Gauti matavimų duomenys buvo įvertinti naudojantis Gysel ir kt., (2009) duomenų įvertinimo protokolu. Dalelių skaitinės koncentracijos dydžių pasiskirstymas buvo matuojamas skenuojančiu dalelių judrio (15 – 800 nm) bei neutralių molekulių spiečių ir oro jonų (2 – 15 nm) spektrometrais (Mirme S. ir Mirme A., 2013).

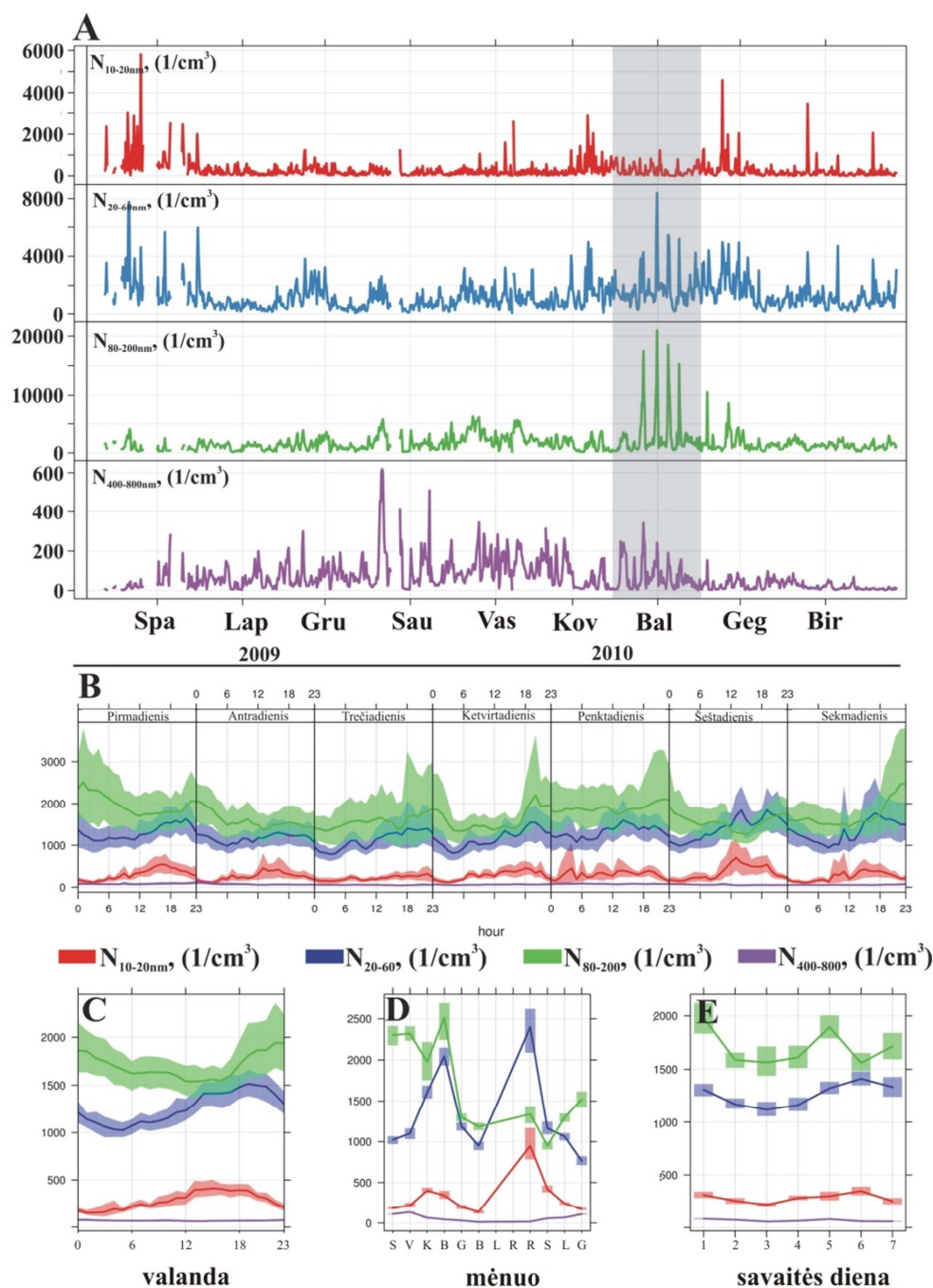
2 TYRIMŲ REZULTATAI

2.1 Regioninių gaisrų įtaka aerozolio dalelių savybėms

2.1.1 Aerozolio dalelių koncentracijos

Laikinė keturių skirtingų dalelių dydžių skaitinės koncentracijos kaita tyrimų laikotarpiu pateikta 2 pav., A. Iš paveikslėlio matyti, kad skirtingo dydžio dalelių koncentracija kinta nevienodai. Didžiausia 10 iki 20 nm skersmens nukleacinės modos dalelių skaitinė koncentracija buvo užregistruota pavasario ir rudens mėnesiais kaip parodyta 2 (D) pav. Vidutinė ir didžiausia (skliausteliuose) nukleacinės modos aerozolio dalelių skaitinė koncentracija kovo, balandžio, rugsėjo ir spalio mėnesiais atitinkamai buvo $400 \pm 40 \text{ cm}^{-3}$ ($5900 \pm 590 \text{ cm}^{-3}$), $340 \pm 30 \text{ cm}^{-3}$ ($6400 \pm 640 \text{ cm}^{-3}$), $950 \pm 100 \text{ cm}^{-3}$ ($11100 \pm 1110 \text{ cm}^{-3}$) ir $420 \pm 40 \text{ cm}^{-3}$ ($5000 \pm 500 \text{ cm}^{-3}$). Čia ženklas “±” nurodo 5 – 10% matavimų paklaidą (Wiedensohler ir kt., 2012). Preilos Aplinkos užterštumo tyrimų stotyje parinė dalelių skaitinės koncentracijos kaita parodė, kad naujų dalelių susidarymas vyksta apytiksliai vidurdienį esant intensyviausiai saulės spinduliuotei (2(C) pav.). Aitkeno modos dalelių skaitinė koncentracija nuosekliai atkartoja nukleacinės modos dalelių koncentracijos eigą. Tai gali būti paaiškinama naujai susidariusių dalelių augimu dėl

koaguliacijos ir kondensacijos, kai naujai susiformavusios dalelės augdamos palieka nukleacijos modą ir papildo Aitkeno modą.



2 pav. Keturių skirtingų dalelių dydžių skaitinės koncentracijos kaita: A – dalelių skaitinės koncentracijos eiga, B, E – vidutinė savaitės dienų skaitinės koncentracijos eiga, C – valandiniai vidurkiai, D – mėnesiniai vidurkiai.

Dalelės auga palaipsniui, todėl Aitkeno modos dalelių skaitinės koncentracijos maksimumas buvo užregistruotas apie 18 – 19 valandą. Akumuliacinės modos (400 – 800 nm skersmens) dalelių skaitinės koncentracijos didžiausios vertės buvo užregistruotos žiemos mėnesiais: gruodį – $110 \pm 10 \text{ cm}^{-3}$ ($800 \pm 80 \text{ cm}^{-3}$), sausį – $110 \pm 10 \text{ cm}^{-3}$ ($570 \pm 60 \text{ cm}^{-3}$), vasarį – $130 \pm 10 \text{ cm}^{-3}$ ($720 \pm 70 \text{ cm}^{-3}$). Tai gali būti paaiškinama didesne pirminių jūrinių aerozolio dalelių (NaCl) emisija esant intensyvesniam bangavimui žiemos metu.

Apžvelgiant aerozolio dalelių skaitinės koncentracijos svyravimus labiausiai išsiskiria akumuliacinė moda (2(A) pav., pilka sritis). Didžiausia akumuliacinės modos dalelių skaitinė koncentracija buvo užregistruota balandžio mėnesį, kai dalelių skaitinės koncentracijos reikšmės viršijo 20000 cm^{-3} .

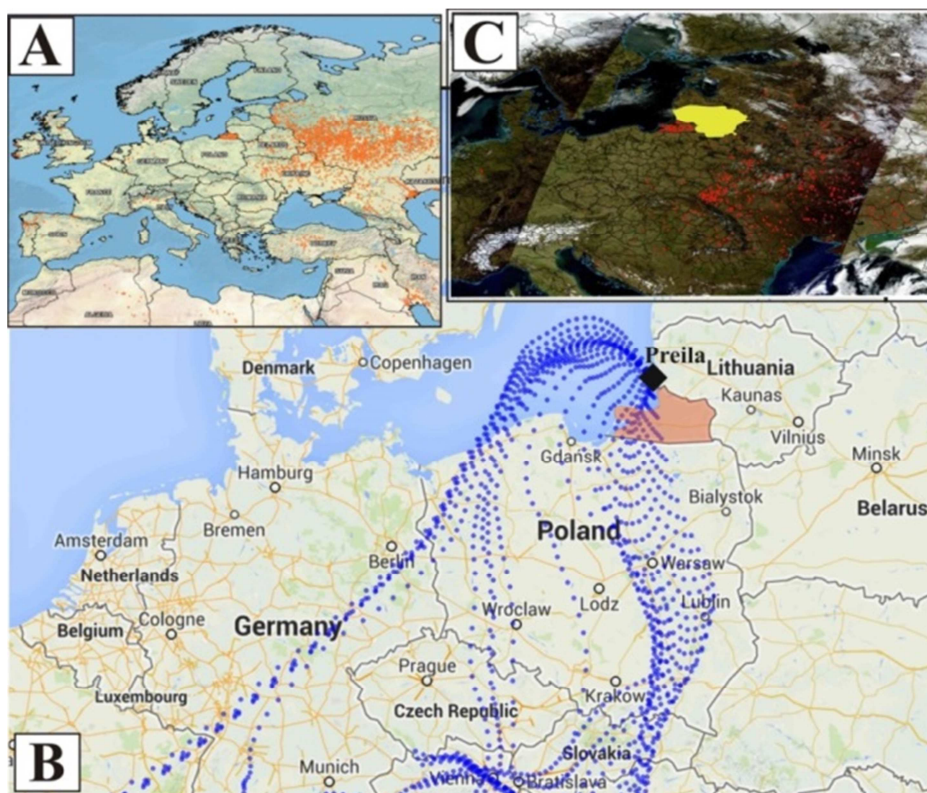
Juodosios anglies masės koncentracijos reikšmės periodiškai padidėja vėlyvo rudens, žiemos ir pavasario mėnesiais (šaltuoju metų sezonu). Mažiausios juodosios anglies masės koncentracijos vertės buvo užregistruotos vasaros mėnesiais: birželį – $320 \pm 20 \text{ ng/m}^3$ ($6400 \pm 320 \text{ ng/m}^3$); liepą – $360 \pm 20 \text{ ng/m}^3$ ($2090 \pm 110 \text{ ng/m}^3$); rugpjūtį – $360 \pm 20 \text{ ng/m}^3$ ($2820 \pm 140 \text{ ng/m}^3$). Rugsėjo mėnesį juodosios anglies masės koncentracija palaipsniui pradeda didėti: lapkritį – $810 \pm 40 \text{ ng/m}^3$ ($5230 \pm 260 \text{ ng/m}^3$); gruodį – $1150 \pm 60 \text{ ng/m}^3$ ($8250 \pm 410 \text{ ng/m}^3$); sausį – $1150 \pm 60 \text{ ng/m}^3$ ($7780 \pm 390 \text{ ng/m}^3$). Šis juodosios anglies masės koncentracijos padidėjimas yra tiesiogiai susijęs su temperatūros pokyčiais – vidutinė paros temperatūra rugsėjo mėn. yra apie 16°C , o sausio mėn. nukrinta iki apytiksliai -5°C . Be to, vidutinis parinis vėjo greitis yra apie 6 m/s rugsėjo mėn., o vasario mėn. nukrenta iki 4 m/s. Šios meteorologinės sąlygos nulemia antropogeninės taršos kaupimąsi pažemio sluoksnyje. Tačiau ryškus juodosios anglies masės koncentracijos padidėjimas pavasario mėnesiais (kovo ir balandžio mėn.), kai vidutinė paros temperatūra siekia 6°C , negali būti paaiškintas vien antropogenine tarša ar silpnu atmosferos maišymusi. Nors valandinės juodosios anglies masės koncentracijos vertės nėra didelės ($780 \pm 40 \text{ ng/m}^3$ ir $980 \pm 50 \text{ ng/m}^3$,

atitinkamai kovo ir balandžio mėn.), tačiau maksimalios momentinės koncentracijos vertės yra nepalyginamai didesnės nei kitais mėnesiais (10300 ± 510 ir 11520 ± 580 ng/m³, atitinkamai kovo ir balandžio mėn.).

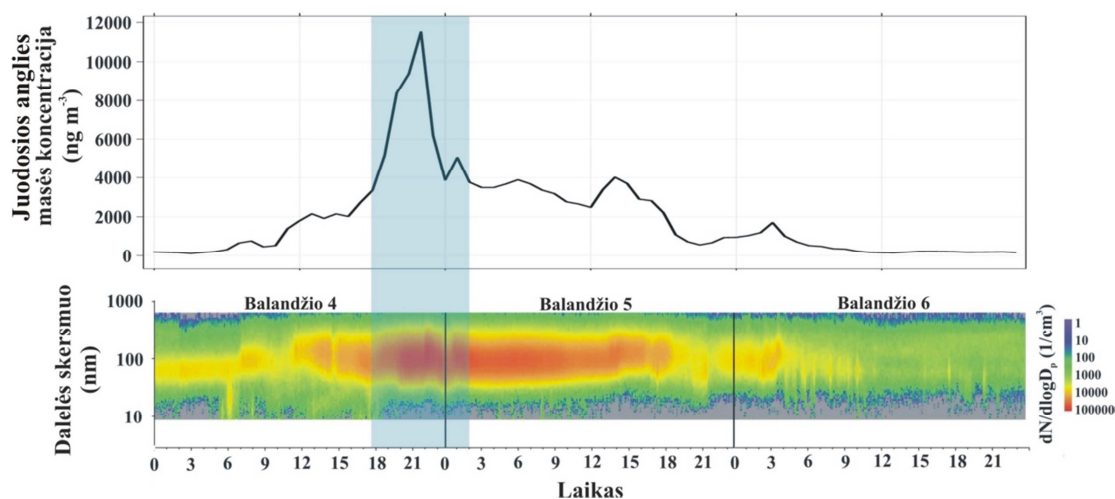
Dėl akumuliacinės aerolio dalelių modos intensyvumo ir ženkliai padidėjusios juodosios anglies masės koncentracijos pavasario mėnesiais buvo inicijuota išsami užterštumo epizodų analizė.

2.1.2 Didelių aerolio dalelių koncentracijų epizodas

Naudojantis NOAA-HYSPLIT modeliu 2010 m. balandžio mėn. 4 – 5 dienoms apskaičiuotos atgalinės oro masių trajektorijos (3(B) pav.) nurodė, kad prieš pasiekdamos Preilos Aplinkos užterštumo tyrimų stotį oro masės praslenka virš Kaliningrado srities, kurioje tuo metu vyksta intensyvūs gaisrai (3 pav., A ir C). Dėl šios priežasties buvo užregistruotas ženklus aerolio dalelių skaitinės ir juodosios anglies masės koncentracijų padidėjimas. Maksimali juodosios anglies masės koncentracija epizodo metu net iki 33 kartų viršijo pradinės foninės koncentracijos vertes. Epizodo metu vidutinis dienos vėjo greitis buvo 3 m/s, vėjo kryptis – pietryčių, oro temperatūra +5°C. Maksimali aerolio dalelių valandinė skaitinės koncentracijos reikšmė siekė 40800 ± 4080 cm⁻³, juodosios anglies masės konc. – 11500 ± 580 ng/ m³, kai tuo tarpu vidutinės foninės reikšmės atitinkamai yra 3790 ± 380 cm⁻³ ir 340 ± 20 ng/m³. Aerolio dalelių skaitinės koncentracijos dydžių spektras kartu su juodosios anglies masės koncentracijos eiga užterštumo epizodo metu pateikti 4 pav. Pažymėtina, kad juodosios anglies masės koncentracijos padidėjimas buvo tiesiogiai susijęs su Aitkeno ir akumuliacinių modų skaitinės dalelių koncentracijos padidėjimu.

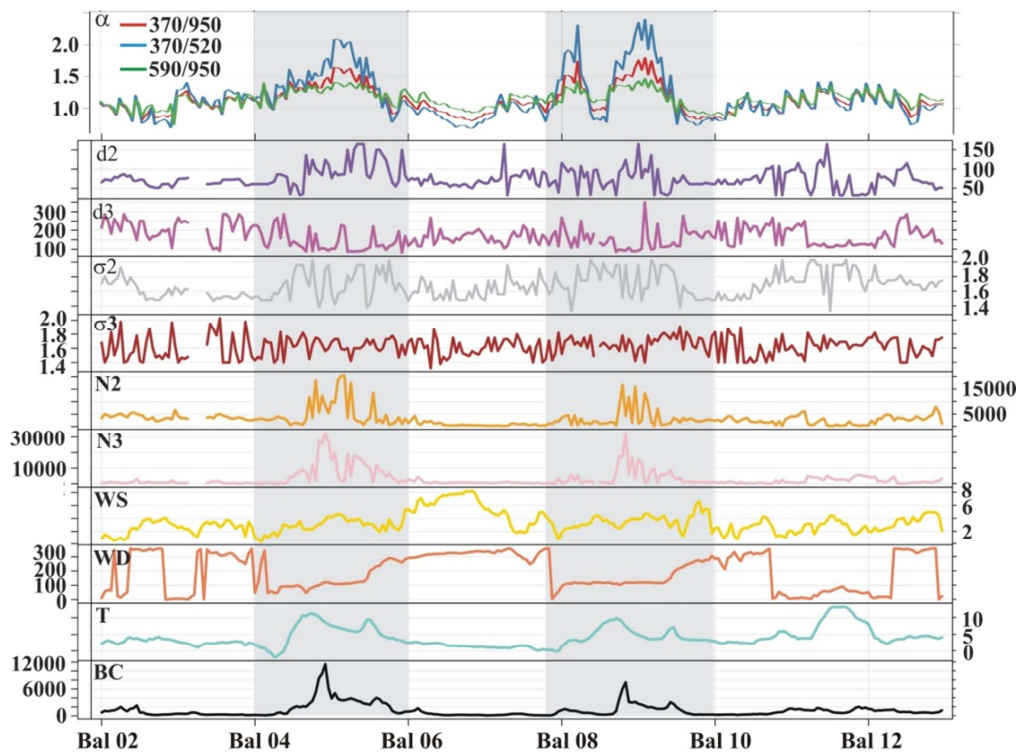


3 pav. MODIS gaisrų žemėlapiai 2010 (A) ir 2014 (C) metų pavasario mėnesiams, (B) atgalinės oro masių trajektorijos 2010 metų balandžio mėnesį užregistruotų didelių aerozolio dalelių skaitinės bei judosios anglies masės koncentracijų epizodo metu (raudonai pažymėta gaisrų sritis).



4 pav. Aerozolio dalelių skaitinės koncentracijos dydžių spektras ir judosios anglies masės koncentracijos pokytis užterštumo epizodo metu, 2010 m. balandžio 4 – 5 d.

Atlikus išmatuotų dalelių dydžių pasiskirstymų parametrizavimą lognormaliniais skirstiniais nustatyta, kad taršos epizodų metu akumuliacinės modos skaitinė dalelių koncentracija siekė $20500 \pm 2050 \text{ cm}^{-3}$, vidutinis geometrinis skersmuo buvo apie 150 nm, o geometrinis standartinis nuokrypis buvo tarp 1,8 ir 2,0. Analizuojant dalelių dydžių pasiskirstymą nustatyta, kad užterštumo epizodo metu vidutinis geometrinis dalelių skersmuo nakties metu pasislenka iš Aitkeno modos į akumuliacinės modos sritį, t.y. nuo 60 iki 165 nm. Šis poslinkis gali būti aiškinamas dalelių augimu dėl kondensacijos ir koaguliacijos. Verta paminėti, kad užterštumo epizodo metu akumuliacinės modos dalelių skersmuo lieka nepakitęs (5(d3) pav.).



5 pav. Trijų skirtingų bangos ilgių šviesos sugerties koeficiento Ångström eksponentės (α), aerolio dalelių skirtingų modų vidutinio geometrinio skersmens (d_2 ir d_3 , nm), modos standartinio nuokrypio (σ_2 , σ_3), atitinkamų modų skaitinės koncentracijos (N_2 , N_3 , cm^{-3}), vėjo greičio (WS, m/s), vėjo krypties (WD, laipsniai), temperatūros (T, $^{\circ}\text{C}$) ir juodosios anglies masės koncentracijos (BC, ng/m^3) eigos 2010 m. balandžio mėn. 4 – 5 d. užterštumo epizodo metu.

Šviesos sugerties koeficiento priklausomybė nuo bangos ilgio, t.y. Ångström eksponentės, α , reikšmės buvo apskaičiuotos skirtingiems bangos ilgiams: 370 – 520 nm ir 660 – 950 nm. Eksperimentiškai nustatyta, kad biomasės degimo metu didžiausi skirtumai tarp Ångström eksponentės reikšmių pasireiškia trumpų bangos ilgių intervale (Sandradewi ir kt., 2008). Iš 5 pav. matyti, kad esant didelei juodosios anglies masės koncentracijai α reikšmės yra gerokai didesnės lyginant su kitomis dienomis.

Be to, α reikšmės trumpesnių bangos ilgių intervale buvo ženkliai didesnės nei ilgesnių bangos ilgių intervale. Užterštumo epizodo dienomis didžiausios α reikšmės buvo užregistruotos tarp 01:00 ir 06:00 valandos ir atitinkamai siekė $\alpha_{370-520} = 2,4$ ir $\alpha_{590-950} = 1,4$. Ne epizodo dienomis abiejų bangos ilgių intervaluose α reikšmė buvo lygi 1,2 ir kito siaurame reikšmių intervale. Didelės ($> 1,8$) šviesos sugerties koeficiento Ångström eksponentės reikšmės yra būdingos biomasės degimo metu susiformuojančioms aerozolio dalelėms. Šiuo atveju – tai Kaliningrado srities regioninių gaisrų metu susidariusios ir vėliau oro masių į Preilos Aplinkos užterštumo tyrimų stoties sritį atneštos aerozolio dalelės.

2.2 Laivininkystės įtaka aerozolio dalelių savybėms

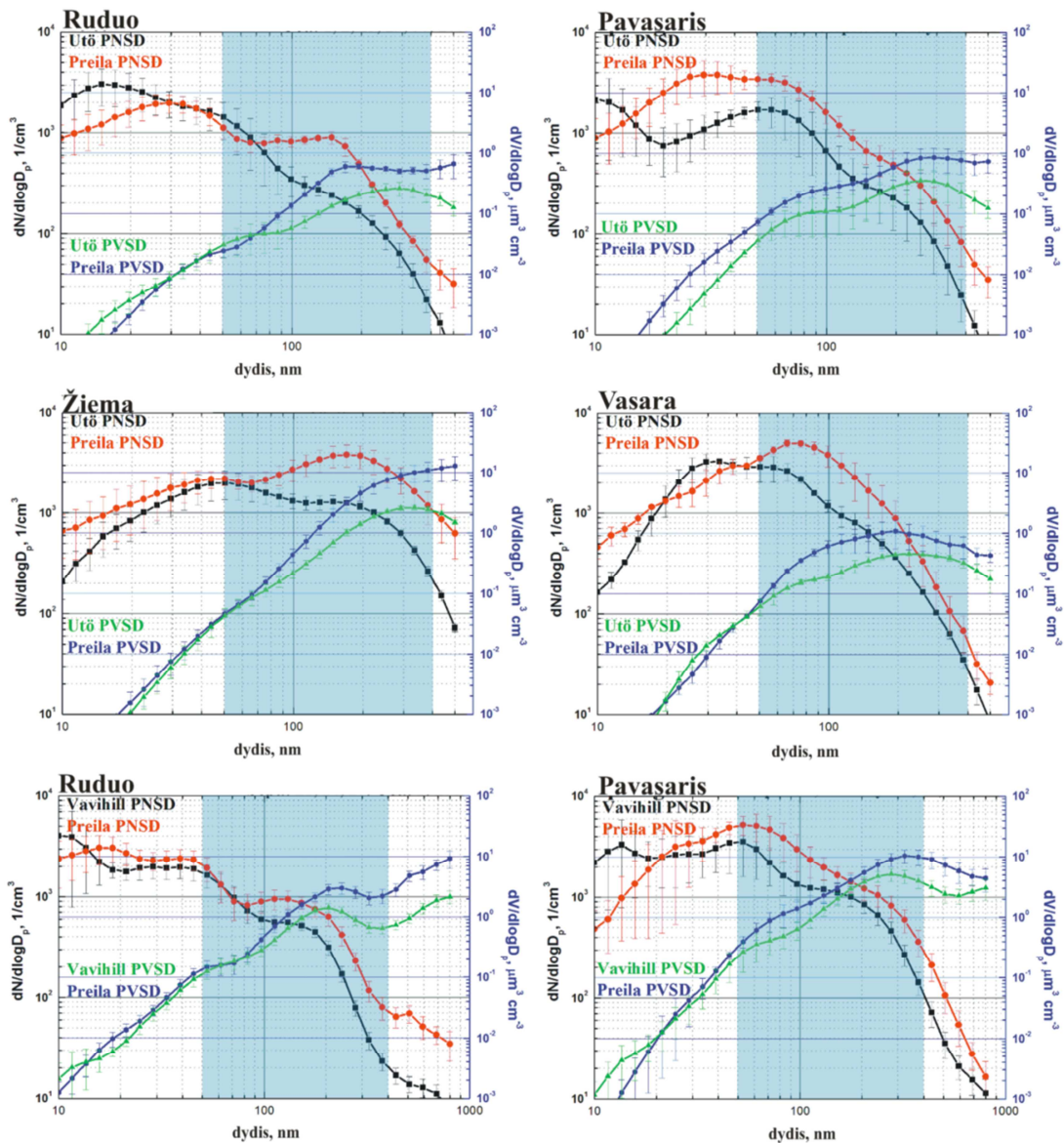
Naudojantis atgalinių oro masių trajektorijų modeliu buvo išskirti epizodai, kai prieš pasiekdamos Preilos Atmosferos užterštumo tyrimų stotį oro masės praslinkdavo virš Vavihill ir Utö stočių. Šių epizodų metu užregistruotos dalelių fizikinės savybės pateiktos 1 lentelėje ir 6 pav. Išanalizavus tyrimų rezultatus nustatyta, kad visais metų laikais 50 – 400 nm skersmens dalelių skaitinė koncentracija Preilos stotyje yra nuo 1,4 iki 2,2 kartų didesnė nei atitinkamai Vavihill ir Utö stotyse. Lyginant Preilos ir Utö stočių duomenis nustatyta, kad juodosios anglies masės koncentracijos santykis ($BC_{Preila}/BC_{Utö}$) žiemos metu nekito. Vasaros metu šis santykis buvo 2,9. Tyrimu metu taip pat nustatyta, kad Utö – Preila oro masių pernašos metu net 60% Preilos stotyje

išmatuotos dalelių skaitinės koncentracijos buvo sugeneruota virš Baltijos jūros. Vavihill – Preila oro masių pernašos atveju – 40%. Didžiausias dalelių šviesos sugerties koeficientas ir didžiausios akumuliacinės modos dalelių skaitinė ir masės koncentracijos buvo užregistruoti žiemos metu, kai oro masės į Preilą atslinko per Utö tyrimų stotį: $\sigma_{Ut\ddot{o},520nm} = 6,7 \pm 0,3 \text{ Mm}^{-1}$, $\sigma_{Preila,520nm} = 6,9 \pm 0,3 \text{ Mm}^{-1}$, ${}^{50-400}N_{Ut\ddot{o}} = 1270 \pm 130 \text{ cm}^{-3}$ ir ${}^{50-400}N_{Preila} = 2770 \pm 280 \text{ cm}^{-3}$, $M_{Ut\ddot{o}} = 2,0 \pm 0,1 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ ir $M_{Preila} = 8,0 \pm 0,4 \text{ }\mu\text{g/m}^3$. Antros pagal dydį dalelių atitinkamų fizikinių parametrų reikšmės buvo užfiksuotos rudens mėnesiais: $\sigma_{Ut\ddot{o},520nm} = 0,9 \pm 0,1 \text{ Mm}^{-1}$, $\sigma_{Preila,520nm} = 1,9 \pm 0,1 \text{ Mm}^{-1}$, $BC_{Ut\ddot{o}} = 60 \pm 10 \text{ ng/m}^3$ ir $BC_{Preila} = 140 \pm 10 \text{ ng/m}^3$. Mažiausios dalelių šviesos sugerties koeficiento reikšmės buvo užregistruotos pavasario mėnesiais: $\sigma_{Ut\ddot{o},520nm} = 0,6 \pm 0,03 \text{ Mm}^{-1}$, $\sigma_{Preila,520nm} = 0,8 \pm 0,04 \text{ Mm}^{-1}$. Mažiausios dalelių skaitinės ir masės koncentracijos buvo išmatuotos rudens mėnesiais atitinkamai: ${}^{50-400}N_{Ut\ddot{o}} = 420 \pm 40 \text{ cm}^{-3}$ ir ${}^{50-400}N_{Preila} = 650 \pm 70 \text{ cm}^{-3}$, $M_{Ut\ddot{o}} = 0,3 \pm 0,02 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ ir $M_{Preila} = 0,7 \pm 0,04 \text{ }\mu\text{g/m}^3$. Vavihill – Preila oro masių pernašos metu dalelių fizikinių savybių vertės pavasario mėnesiais buvo ženkliai didesnės nei rudens mėnesiais (1 lentelė). Nors dalelių judrio spektrometrų tyrimai rodo, kad jų matavimo paklaidos kinta nuo 5 iki 10% (Wiedensohler ir kt., 2012), tačiau šio tyrimo metu užregistruoti dalelių fizikinių savybių skirtumai negali būti paaiškinti vien prietaisų paklaidomis. Pavyzdžiui, įvertinus 10% paklaidą skirtumas tarp ${}^{50-400}N_{Ut\ddot{o}} = 420 \pm 40 \text{ cm}^{-3}$ ir ${}^{50-400}N_{Preila} = 650 \pm 70 \text{ cm}^{-3}$ išlieka kur kas didesnis nei paklaidos galėtų paaiškinti.

1 lentelė. Aerozolio dalelių fizikinės savybės trijose matavimo stotyse:
 $^{50-400}N_{tot}$ – suminė dalelių skaitinė koncentracija 50 – 400 nm dydžių intervale,
 M_{tot} – dalelių masės koncentracija ($\rho = 1,5 \text{ g/cm}^3$), $\sigma_{520\text{nm}}$ – šviesos sugerties koeficientas ($\lambda = 520 \text{ nm}$), $BC_{MASS,800\text{nm}}$ – juodosios anglies masės koncentracija, α – sugerties koeficiento Ångström eksponentė.

Parametras	Ruduo		Žiema		Pavasaris		Vasara	
	Utö	Preila	Utö	Preila	Utö	Preila	Utö	Preila
$^{50-400}N_{tot}$ (cm^{-3})	420	650	1270	2770	650	1410	1130	2390
$^{50-400}(N_{Preila}/N_{Utö})$	1,5		2,2		2,2		2,1	
M_{tot} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0,3	0,7	2,0	8,0	0,3	0,9	0,5	1,1
$\sigma_{520\text{nm}}$ (Mm^{-1})	0,9	1,9	6,7	6,9	0,6	0,8	0,5	1,2
$BC_{MASS,800\text{nm}}$ (ng/m^3)	60	140	490	500	50	60	40	120
$BC_{Preila}/BC_{Utö}$	2,2		1,0		1,2		2,9	
α	1,2	1,0	1,0	0,9	0,8	1,0	1,0	1,3
Trajektorijų inf.	546/18 (km/h)		556/17 (km/h)		575/22 (km/h)		484/15 (km/h)	

Parametras	Ruduo		Žiema		Pavasaris		Vasara	
	Vavihill	Preila	Vavihill	Preila	Vavihill	Preila	Vavihill	Preila
$^{50-400}N_{tot}$ (cm^{-3})	520	710			1220	2190		
$^{50-400}(N_{Preila}/N_{Vavihill})$	1,4				1,8			
M_{tot} ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	1,6	4,9			4,5	8,9		
$\sigma_{520\text{nm}}$ (Mm^{-1})	Nėra duomenų		Nėra duomenų		0,9	2,4	Nėra duomenų	
Trajektorijų inf.	486/10 (km/h)				502/14 (km/h)			



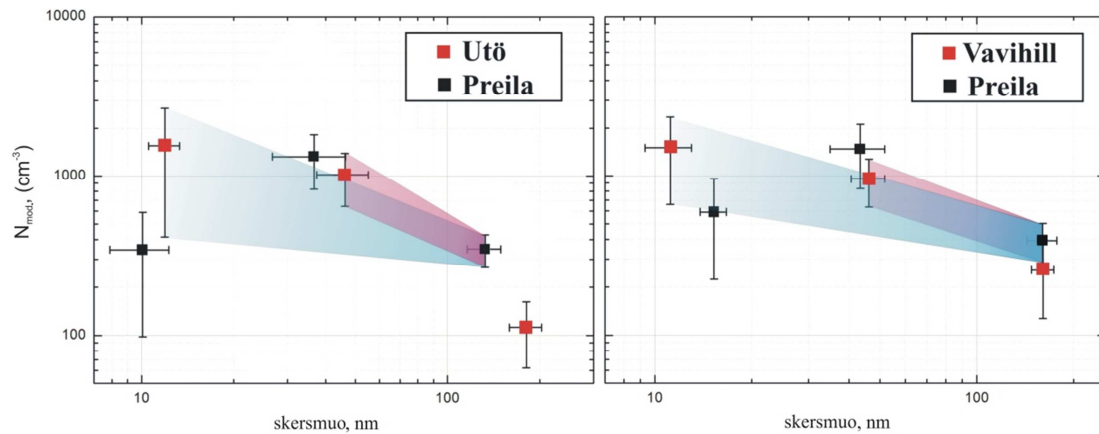
6 pav. Aerozolio dalelių skaitinės ir tūrinės koncentracijų dydžių pasiskirstymai trijose tyrimų stotyse. PNSD ir PVSD čia atitinkamai yra dalelių skaitinės koncentracijos ir dalelių tūrinės koncentracijos dydžių pasiskirstymai. 50 – 400 nm skersmens dalelių intervalas yra pažymėtas mėlynai. Paklaidos grafike žymi standartinį nuokrypį.

2.2.1 Jūrinės aerolio dalelės

Akumuliacinės modos dalelių skaitinės koncentracijos padidėjimas Preilos stotyje galėtų būti siejamas su jūrinių aerolio dalelių generacija lūžtant bangoms pakrantėje ar jūroje. Laboratoriniai jūrinių kamerų tyrimai rodo, kad tokiu būdu susidariusių dalelių vidutinis geometrinis skersmuo yra 200 nm (Fuentes ir kt., 2010). Šis faktas prieštarautų teiginiui, kad dalelių fizikinių savybių pokyčius pakrantės zonoje nulemia laivininkystė Baltijos jūroje. Dėl šios priežasties buvo inicijuotas modelis panaudojant Sofiev ir kt. (2011) pateiktą formalizmą. Norint įvertinti kaip jūrinės aerolio dalelės keičia skaitinės koncentracijos dydžių pasiskirstymą, konkrečiau – akumuliacinės modos dalelių skaitinę koncentraciją, modelyje buvo taikomos šios prielaidos: a) vėjo greitis 10 metrų aukštyje yra lygus oro masių trajektorijų greičiui; b) vidutinis vandens druskingumas yra 9.2‰; c) vidutinė temperatūra virš jūros žiemą – +5°C, kitais metų laikais +15°C; d) jūrinės dalelės nėra pašalinamos dėl nusėdimo ar koaguliacijos mechanizmų; e) pažemio oro maišymosi sluoksnis yra 300 m. Naudojant šias prielaidas ir 1 lentelėje pateiktus duomenis nustatyta, kad jūrinių 50 – 400 nm skersmens aerolio dalelių skaitinė koncentracija siekė vos 1 – 2 cm⁻³. Taikant didžiausią oro masių trajektorijų greitį modelyje, jūrinių dalelių emisija siekia vos 10 cm⁻³. Norint gauti užregistruotą dalelių skaitinės koncentracijos pokytį, vėjo greičiai virš Baltijos jūros turėtų viršyti 50 m/s.

2.2.2 Mažų dalelių augimas

Apibendrintos kokybinės dalelių skaitinės koncentracijos pokyčio priežastys gali būti analizuojamos pasitelkiant dvidimencinę klasifikavimo diagramą. Parametrizuotų dalelių skaitinės koncentracijos dydžių pasiskirstymo parametrai, modos skaitinė koncentracija ir vidutinis geometrinis modos skersmuo, pateikti 7 pav.



7 pav. Modalinė vidutinio geometrinio skersmens ir modos skaitinės koncentracijos klasifikacijos diagrama. Paklaidos čia žymi standartinę dalelių koncentracijos ir dydžio nuokrypį.

Darydami prielaidą, kad dalelių modos dydis kinta kaip dalelių visuma, galime apskaičiuoti dalelių dydžio pokyčiui paaiškinti reikalingą dalelių augimo spartą. Kadangi šio tyrimo tikslas buvo išanalizuoti 50 – 400 nm skersmens aerolio daleles, todėl nukleacinės modos dalelių dinaminiai vyksmai ir jų augimas iki Aitkeno modos nėra vertinamas. Galimi dalelių augimo keliai abiejų oro masių pernašų į Preilą atveju pavaizduoti mėlyna ir rožine spalvomis (7 pav.). Utö - Preila pernašos atveju nukleacijos ir Aitkeno modų dalelės Utö stotyje gali turėti įtakos Preiloje užregistruotai akumuliacinei modai tik tuo atveju, jei dalelių augimo sparta būtų mažiausiai 6,4 nm/h (nukleacinei modai) ir 4,5 nm/h (Aitkeno modai). Naudojant vidutinę oro masių pernašos greitį augimo spartos vertės turėtų atitinkamai siekti 7,8 ir 5,5 nm/h. Vavihill – Preila pernašos atvejui – 12,3 ir 14,8 nm/h. Nustatyta, kad vidutinė dalelių augimo sparta jūrinėje aplinkoje yra $3 \pm 0,5$ nm/h (Ehn ir kt., 2010). Dėl šios priežasties, dimetilsulfidų ar organinių junginių emisija virš jūros negali paaiškinti užregistruotų dalelių koncentracijos pokyčio.

2.2.3 Sausumoje esančių šaltinių įtaka

Oro masėms slenkant virš Vavihill, jos kerta apie 100 km ilgio sausumos ruožą. Tai gali nulemti ženklų oro masių praturtinimą pirminėmis aerozolio dalelėmis, kurios yra emituojamos iš tankiai apgyvendintų Švedijos sričių – medienos deginimo žiemą ir biogeninių bei transporto šaltinių vasarą. Oro masėms slenkant iš Utö į Preilą, jų kelyje beveik nėra sausumos ruožų, išskyrus Gotlando salą. Todėl, jei sausumoje esančių aerozolio dalelių šaltinių įtaka išmatuotoms dalelių fizikinėms savybėms būtų žymi, Utö – Preila oro masių pernašos metu ši įtaka turėtų būti ženkliai mažesnė nei Vavihill – Preila pernašos metu. Mūsų atveju gauname priešingai. Dėl šios priežasties galime daryti išvadą, kad sausumoje esančių aerozolio dalelių šaltinių įtaka nėra pagrindinė priežastis, nulemianti išmatuotus dalelių savybių pokyčius.

2.2.4 Laivininkystės įtaka

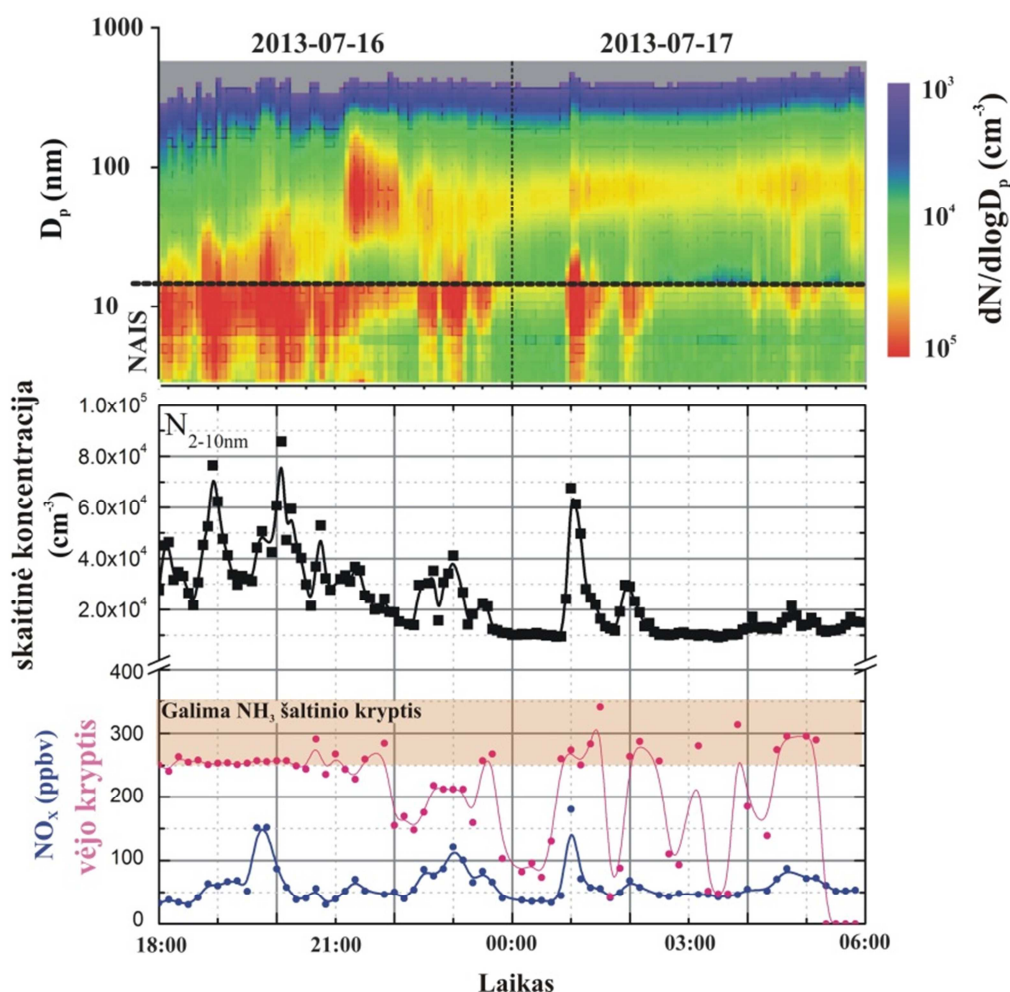
Baltijos jūros Skaw linija (1 pav.) per 2009 m. buvo kiršta 62743 kartus. Pagrindiniai laivų takai yra maždaug 100 km atstumu nuo Preilos. Per šį atstumą laivų išmetamų aerozolio dalelių pliūpsniai turi pakankamai laiko išsisklaidyti, todėl pavieniai didelių koncentracijų maksimumai, tokie kaip parodė Kivekäs ir kt., (2014), Preilos Aplinkos užterštumo tyrimų stotyje yra užregistruojami retai. Laivų išmetamų aerozolio dalelių tyrimai rodo, kad dalelių skaitinės koncentracijos dydžių pasiskirstymas pasižymi dvimoduline struktūra (Diesch ir kt., 2013) ir yra sudarytas iš 10 nm sieros rūgšties turinčių dalelių ir 40 nm Aitkeno modos dalelių. Taip pat buvo pastebėtas ženklus 150 nm skersmens dalelių skaitinės koncentracijos padidėjimas. 40 – 400 nm skersmens dalelių moda yra daugiausiai sudaryta iš elementinės anglies junginių. Dalelių šviesos sugerties koeficiento Ångström eksponentės reikšmės Utö ir Preila stotyse atitinka dyzelinių variklių degimo metu išmetamų teršalų reikšmes ($\alpha \approx 1,0$), be to, yra ženkliai mažesnės nei biomasės degimo metu išsiskiriančių aerozolio dalelių reikšmės ($\alpha \approx 2,0$) (Sandradewi ir kt., 2008).

Gauti rezultatai įrodo, kad užregistruoti dalelių fizinių savybių pokyčiai yra nulemti Baltijos jūroje vykdomos laivininkystės veiklos.

2.3 Dalelių susimaišymo būsenų tyrimas

2.3.1 Naktinis naujų dalelių susidarymas

Naujų dalelių sudarymas dienos metu skiriasi nuo naktinės dalelių nukleacijos, nes naktį nepasireiškia tolimesnis dalelių augimas dėl garų kondensacijos ir koaguliacijos. Dėl šios priežasties naujų dalelių susidarymas buvo identifikuotas naudojantis staigiu 2 – 10 nm dydžio dalelių skaitinės koncentracijos padidėjimu nuo $N_{2-10nm} = 2,0 \cdot 10^4 \pm 2000 \text{ cm}^{-3}$ iki $N_{2-10nm} = 7,3 \cdot 10^4 \pm 7300 \text{ cm}^{-3}$ (8 pav.). Mažiausia (neįskaitant 2 – 10 nm dydžio naujai susidariusių dalelių nuostolių dėl augimo ir koaguliacijos) naktinio naujų dalelių formavimosi sparta 1,25 kartus viršijo dienos vertę (atitinkamai $45 \pm 5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ir $36 \pm 4 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$). Vidutinis kondensacinis nuotėkis ($CS = 0,055 \text{ s}^{-1}$) 2 - 750 nm skersmens dalelėms buvo ženkliai didesnis nei prieš tai vykdytų tyrimu metu (tarp 0,02 ir 0,045 s^{-1}) (Wu ir kt., 2007). Kaip matyti iš 8 pav., naujų dalelių susidarymas vyko vyraujant šiaurės, šiaurės-vakarų vėjo kryptims. Taip pat pastebėta teigiama koreliacija tarp NO_x dujų koncentracijos ir 2 – 10 nm dydžio dalelių skaitinės koncentracijos. Atlikus vietovės galimų šaltinių analizę nustatyta, kad naktinis naujų dalelių susidarymas yra sąlygotas didelės santykinės oro drėgmės (> 98%), vėjo krypties ir iš gyvenamų teritorijų atnešamų lakiosios organikos (amino) ir NH_3 junginių.

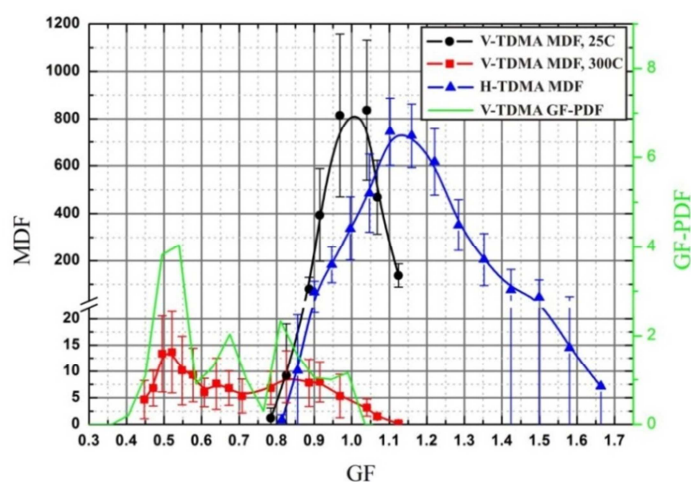


8 pav. Aerosolio dalelių skaitinės koncentracijos dydžių pasiskirstymas, 2 – 10 nm dydžio dalelių skaitinė koncentracija, NO_x dujų koncentracija ir vėjo kryptis naktį iš 2013 m. liepos 16 į 17 d. naktinio naujų dalelių susidarymo epizodo metu. Horizontali linija dydžių spektre žymi 15 nm ribą.

2.3.2 Susidariusių naujų dalelių lakumas ir higroskopiškumas

Naujai susidariusios 20 – 35 nm dydžio dalelės (matavimo prietaisų matavimų riba) pasižymėjo dideliu lakumu ir mažu higroskopiškumu. Naujų dalelių susidarymo metu tiek lakumo, tiek higroskopiškumo matavimo prietaisai rodė ženklų matavimo pasiskirstymo funkcijos padidėjimą (9 pav.). Po dalelių kaitinimo 300°C temperatūroje tik smulki liekamoji frakcija buvo užregistruota antrojo diferencinio dalelių judrio analizatoriaus (DJA) išėjime.

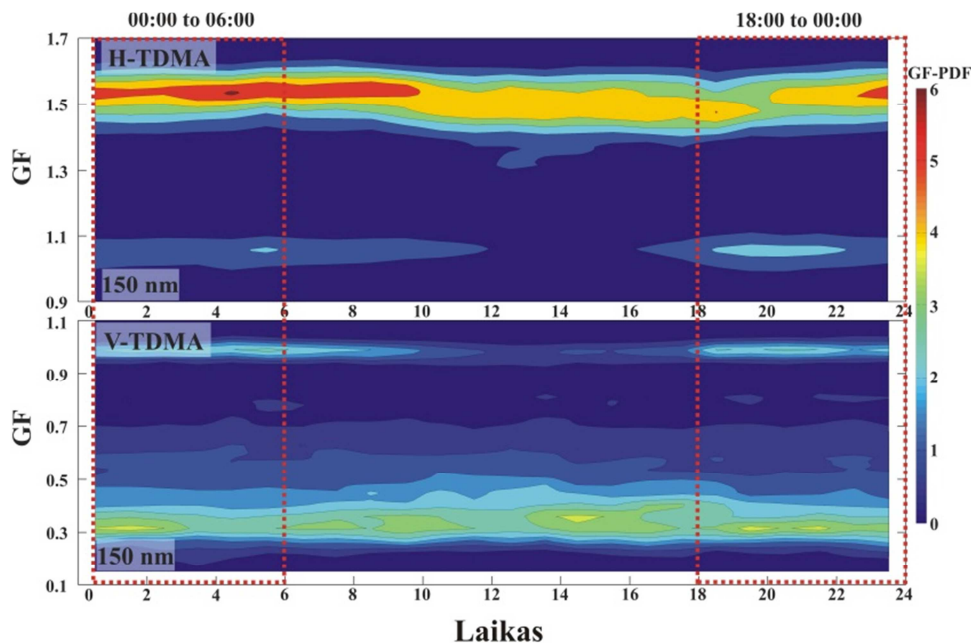
Pažymėtina, kad kaitinimo metu aerozolio dalelės buvo matuojamos 9 – 23 nm dydžių intervale. Po kaitinimo naujai susiformavusių dalelių liekamoji frakcija siejama su dalelėse vykstančiu polimerizacijos vyksmu, kai ant dalelės paviršiaus kondensuojasi organiniai junginiai (Ehn at al., 2007). Patekusi į 87% santykinės oro drėgmės kamerą naujai susiformavusių aerozolio dalelių populiacija augo vienodai ir pasižymėjo 1,15 augimo koeficientu. Nors itin mažų dalelių augimas yra mažas (dėl Kelvino efekto), tačiau užregistruoti dalelių dydžio pokyčiai buvo pakankami, kad būtų galima atskirti naujų dalelių susidarymo epizodus. 2 – 9 nm skersmens dalelių tyrimų rezultatai rodo, kad naujai susidariusios dalelės yra sudarytos iš mažiau higroskopiškų organinių junginių (Zhang ir kt., 2009).



9 pav. Aerozolio dalelių lakumo ir higroskopiškumo matavimų pasiskirstymo funkcija (MDF, t.y. KDS signalas po antrojo DJA, kai pirmuoju DJA yra nustatomas sausų dalelių dydis) ir augimo koeficiento – tikimybės tankio funkcija (GF-PDF) naktinio naujų dalelių susidarymo metu. Paklaidų ribos žymi standartinę nuokrypį. Čia V-TDMA ir H-TDMA yra atitinkamai dalelių lakumą ir higroskopiškumą matuojantys prietaisai.

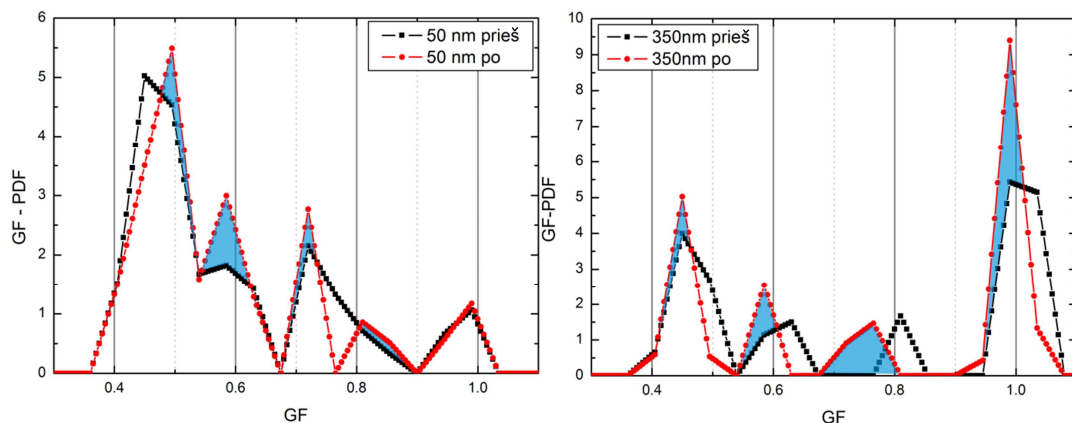
2.3.3 Dalelių susimaišymo būsenos

Šiame darbe aerozolio dalelių susimaišymo būsenoms nustatyti buvo apjungti dalelių lakumo ir higroskopiškumo tandeminiai dalelių judrio analizatoriai (V-TDMA ir H-TDMA). Tiriamuoju laikotarpiu užregistruota vidutinė dalelių augimo koeficiento – tikimybės tankio funkcija pateikta 10 pav. Iš šio paveikslo matyti, kad nakties metu išmatuotų dalelių higroskopiškumo ir lakumo savybės skiriasi nuo dienos metu užregistruotų verčių. Dalelių giminingumas vandens molekulėms ($GF \approx 1,5$) – savybė nusakanti dalelių vidinį susimaišymą – pastebimai išauga nakties metu. Nepaisant to, tuo pat metu atsiradusi išoriškai susimaišusių dalelių frakcija ($GF \approx 1,0$) byloja apie tuo pačiu metu vykstančius skirtingus vyksmus, kurie nulemia skirtingas dalelių susimaišymo būsenas.



10 pav. Tiriamojo laikotarpio 150 nm skersmens dalelių augimo koeficiento – tikimybės higroskopiškumo (viršuje) ir lakumo (apačioje) tankio funkcija. Raudonos punktyrinės linijos žymi laiką, kai vyko naktinis naujų dalelių susidarymas.

Dienos metu besikondensuojančių ant aerozolio dalelių garų įvairovė nulemia dalelių „senėjimą“ – dalelės tampa susimaišiusios viduje, t.y. dingsta išoriškai susimaišiusių dalelių frakcija (žiūrėti 10 pav., 12 val.). Lakių 150 nm skersmens aerozolio dalelių frakcija ($GF \approx 0,3$) nakties metu yra palyginama su dienos metu išmatuotomis reikšmėmis (10 pav., V-TDMA dalis).



11 pav. Dalelių augimo koeficiento – tikimybės tankio funkcija (GF-PDF) lakiųjų dalelių skaitinei frakcijai. Juoda linija žymi GF-PDF prieš naujų dalelių susidarymo epizodą, raudona – po epizodo. Mėlynai pažymėtas susimaišymo būsenų pokytis atsiradęs dėl naujų dalelių susidarymo.

Išanalizavus 50 nm dydžio dalelių susimaišymo būsenas pastebėta, kad po naktinio naujų dalelių susidarymo ženkliai išauga viduje susimaišiusių dalelių skaitinė frakcija (11 pav.). Augimo koeficientas – tikimybės tankio funkcija po naujų dalelių susidarymo buvo apie 1,3 kartus didesnė nei prieš nukleaciją. Atkreiptinas dėmesys, kad didesnių (350 nm skersmens) dalelių lakumas po naujų dalelių susidarymo padidėjo labiau nei dalelių higroskopiškumas (atitinkamai 3,0 ir 1,02 karto). Galimos to priežastys – naujų dalelių susidarymą inicijavusių lakiųjų, tačiau higrofobinių organinių junginių kondensacija ant jau egzistuojančių dalelių (Riccobono ir kt., 2012).

IŠVADOS

1. Užterštumo epizodų metu Preilos Aplinkos užterštumo tyrimų stotyje užregistruotų aerozolio dalelių skaitinės ir juodosios anglies masės koncentracijų pokyčiai yra nulemti periodiškai pasikartojančių regioninių gaisrų. Judėdamos virš gaisrų apimtų teritorijų oro masės yra praturtinamos degimo produktais, kurie kondensacijos ir koaguliacijos vyksmų metu nulemia padidėjusias aerozolio dalelių akumuliacinės modos vidutinio geometrinio skersmens ir standartinio nuokrypio reikšmes, kurios atitinkamai padidėja iki 124 nm ir 2,0. Dalelių skaitinė ir juodosios anglies masės koncentracijos bei šviesos sugerties koeficiento Ångström eksponentės reikšmės atitinkamai padidėja iki $40800 \pm 4080 \text{ cm}^{-3}$, $11500 \pm 580 \text{ ng/m}^3$ ir 2,4.

2. Oro masėms praslinkus virš Utö ir Vavihill stočių bei Baltijos jūros Preilos stotyje išmatuotos 50 – 400 nm skersmens aerozolio dalelių skaitinės ir juodosios anglies masės koncentracijos atitinkamai 1,4 – 2,2 ir 1,2 – 2,9 karto viršija Utö ir Vavihill stotyse išmatuotas vertes. Užregistruota šviesos sugerties koeficiento Ångström eksponentės reikšmė ($\alpha = 1,0$) buvo būdinga dyzelinių variklių degimo (laivininkystės veiklos) metu išmetamų teršalų reikšmėms.

3. Naktinis naujų aerozolio dalelių susidarymas vyksta esant $0,055 \text{ s}^{-1}$ kondensaciniam nuotėkiui. Naktinė naujų dalelių susidarymo sparta yra 1,25 kartus didesnė nei dienos metu. Naujų dalelių skaitinė koncentracija teigiamai koreliuoja su santykine oro drėgme, vėjo greičiu ir kryptimi. Dalelių susidarymas yra skatinamas lakiųjų organinių junginių (aminų), didelės santykinės oro drėgmės, NH_3 ir NO_x dujų koncentracijos.

4. Įvykus naktiniam naujų dalelių susidarymui lakioji ir higroskopinė dalelių skaitinės frakcijos dėl kondensacijos ir koaguliacijos vyksmų vidutiniškai išaugo atitinkamai iki 3,0 (350 nm) ir 1,28 (50 nm) karto.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- Diesch, J. M., Drewnick, F., Klimach, T. and Borrmann, S. 2013. Investigation of gaseous and particulate emissions from various marine vessel types measured on the banks of the Elbe in Northern Germany. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 3603-3618.
- Draxler, R. R. and Rolph, G. D. 2003. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory), Model access via NOAA ARL READY Available online: <http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Ehn, M., et al. 2010. Growth rates during coastal and marine new particle formation in western Ireland. *J. Geophys. Res.*, 115.
- Ehn, M., Petäjä, T., Birmili, W., Junninen, H., Aalto, P., and Kulmala, M. 2007. Non-volatile residuals of newly formed atmospheric particles in the boreal forest. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 677-684.
- Fuentes, E., Coe, H., Green, D., de Leeuw, G., and McFiggans, G. 2010. Laboratory-generated primary marine aerosol via bubble-bursting and atomization. *Atmos. Meas. Tech.*, 3, 141–162.
- Giglio, L. 2007. Characterization of the tropical diurnal fire cycle using VIRS and MODIS observations. *Remote Sens. Env.*, 108, 407–421. Firemaps available online: <http://modis-fire.umd.edu/index.html>
- Gysel, M., McFiggans, G. B., and Coe, H. 2009. Inversion of tandem differential mobility analyser (TDMA) measurements. *J. Aerosol Sci.*, 40, 134–151.
- Hyvärinen, A.-P., Komppula, M., Engler, C., Kivekäs, N., Kerminen, V.M., Dal Maso, M., Viisanen, Y. and Lihavainen, H. 2008. Atmospheric new particle formation at Utö, Baltic Sea 2003-2005. *Tellus B*, 60, 345-352.
- Kivekäs, N., Rusnak, V., Carreno Correa, S., Massling, A., Skov, H., Lange, R. and Kristensson, A. 2014. Contribution of ship traffic to aerosol particle concentrations downwind of a major shipping route. *Atmos. Chem. Phys. Discuss*, 14, 8419-8454.

- Kristensson, A., Dal Maso, M., Swietlicki, E., Hussein, T., Zhou, J., Kerminen, V.-M., and Kulmala, M. 2008. Characterization of new particle formation events at a background site in Southern Sweden: relation to air mass history. *Tellus B*, 60, 330–344.
- Maßling, A., Wiedensohler, A., Busch, B., Neusuß, C., Quinn, P., Bates, T., and Covert, D. 2003. Hygroscopic properties of different aerosol types over the Atlantic and Indian Oceans. *Atmos. Chem. Phys.*, 3, 1377–1397.
- Mirme, S. and Mirme, A. 2013. The mathematical principles and design of the NAIS – a spectrometer for the measurement of cluster ion and nanometer aerosol size distributions. *Atmos. Meas. Tech.*, 6, 1061–1071.
- Mordas, G., Kulmala, M., Petäjä, T., Aalto, P.P., Matulevicius, V., Grigoraitis, V., Ulevicius, V., Grauslys, V., Ukkonen, A., Hämeri, K. 2005. Design and performance characteristics of a condensation particle counter UF-02proto. *Boreal Env. Res.*, 10, 543–552.
- Philippin, S., Wiedensohler, A., Stratmann, F., 2004. Measurements of non-volatile fractions of pollution aerosols with an eight-tube Volatility Tandem Differential Mobility Analyzer (VTDMA-8). *Journal of Aerosol Science*, 35, 185–203.
- Riccobono, F., Rondo, L., Sipilä, M., et al. 2012. Contribution of sulfuric acid and oxidized organic compounds to particle formation and growth. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 9427-9439.
- Rolph, G. D. 2003. Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Sandradewi, J., Prevot, A. S. H., Weingartner, E., Schmidhauser, R., Gysel, M., Baltensperger, U. 2008. A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer. *Atmos. Environ.*, 42, 101–112.
- Sofiev, M., Soares J., Prank, M., de Leeuw, G., and Kukkonen, J. 2011. A regional-to-global model of emission and transport of sea salt particles in the atmosphere. *J. Geophys. Res.*, 116.

- Virkkula, A., Makela, T., Hillamo, R., Yli-Tuomi, T., Hirsikko, A., Hameri, K., Koponen, I.K. 2007. A simple procedure for correcting loading effects of Aethalometer data. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 57, 1214–1222.
- Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., and Baltensperger, U. 2003. Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers. *Journal of Aerosol Science*, 34, 1445-1463.
- Wiedensohler, A., Birmili, W., Nowak, A., et al. 2012. Mobility particle size spectrometers: harmonization of technical standards and data structure to facilitate high quality long-term observations of atmospheric particle number size distributions. *Atmos. Meas. Tech.*, 5, 657-685.
- Wu, Z., Hu, M., Liu, S., et al. 2007. New particle formation in Beijing, China: Statistical analysis of a 1-year data set. *J. Geophys. Res.*, 112, D09209.
- Zhang, R., Wang, L., Khalizov, A. F., Zhao, J., Zheng, J., McGraw, R. L., and Molina, L. T. 2009. Formation of nano-sized particles of blue haze enhanced by anthropogenic pollution. *P. Natl. Acad. Sci.*, 106, 17650–17654.

SANTRAUKA ANGLŲ KALBA (SUMMARY)

In this dissertation the aerosol spectrometry method was used to define the processes which change the physical properties of atmospheric aerosol particles. It presents the results from both, long term and field campaign measurements. The state of art instrumentation was used to determine sub-micron aerosol particle number size distribution (Neutral cluster and Air Ion Spectrometer, NAIS, and Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS) volatility (Volatility Tandem Differential Mobility Analyzer, V-TDMA), and hygroscopicity (Hygroscopicity Tandem Differential Mobility Analyzer, H-TDMA) properties of an aerosol. In this work volatility and hygroscopicity techniques, which link aerosol size to chemical composition, were combined to determine aerosol particle mixing state and to understand factors favouring nocturnal new particle formation.

Long term measurements at the Preila Environmental Research Station (Lithuania) indicated periodic, exclusively high aerosol particle number and black carbon (BC) mass concentration episodes. The processes altering physical properties of the background environment aerosol particles were found to be biomass burning and emissions from the ships. It was shown that high levels of black carbon and high accumulation mode particle number concentration are related to the transport of air masses rich in biomass burning products arriving from Kaliningrad region, Ukraine and south western part of Russia. One hour aerosol particle number and BC mass concentrations during such episodes exceed $40000 \pm 4000 \text{ cm}^{-3}$ and $11000 \pm 550 \text{ ng/m}^3$, respectively. The background concentration values are known to be around $3800 \pm 380 \text{ cm}^{-3}$ and $340 \pm 20 \text{ ng/m}^3$. Ångström exponent of light absorption coefficient was 2.4. Moreover, during the situation of connected atmospheric flow between three atmospheric observation stations along the Baltic Sea coast: Vavihill (upwind, Sweden), Utö (upwind, Finland), and Preila (downwind, Lithuania) a clear increase in particle number concentration (diameter interval 50 – 400 nm) by a factor of 2.1 from Utö ($N_{\text{Utö}} = 870 \pm 90 \text{ cm}^{-3}$) to Preila, and by a factor of

1.7 from Vavihill ($N_{\text{Vavihill}} = 870 \pm 90 \text{ cm}^{-3}$) to Preila, was found. Likewise, the aerosol particle light absorption coefficient ($\lambda = 530 \text{ nm}$) was 2.7 times greater at Preila than at Vavihill ($b_{\text{abs, Vavihill}} = 0.9 \pm 0.05 \text{ Mm}^{-1}$) and 1.7 times greater than at Utö ($b_{\text{abs, Utö}} = 2.2 \pm 0.1 \text{ Mm}^{-1}$). During the periods of connected flow, the absorption Ångström exponent at Preila was found to be near unity, further supporting the conclusion that ship-emitted particulate matter contributed to the background aerosol properties in Lithuania.

A one month long field campaign was carried out in Xianghe, China, as a part of “Campaign of Air Quality Research in Beijing and Surrounding Region 2013” (CARE-Beijing 2013) project. The results indicate that during the observation period, 19 of 32 nights experienced rapid bursts of ultra-fine particle, which were attributed to a new particle formation with a condensation sink (for particles in the range of 2 – 750 nm) of $CS = 0.055 \text{ s}^{-1}$. The lower limit of nocturnal new particle formation rate was $45 \pm 5 \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$, which is 1.25 times higher than a daytime value. Several factors were found to favour a new particle formation including relative humidity, wind speed and most important – wind direction. The upwind life-stock lofts were found to be the main source of possibly high concentrations of NH_3 and condensable organics (amines), all contributing to a nocturnal new particle formation and rapid growth. It was also concluded that such nocturnal events intensify particle aging and effectively change the mixing state of aerosol particles.

TRUMPOS ŽINIOS APIE DOKTORANTĄ

Vardas, pavardė: SIMONAS KECORIUS
Gimimo data: 1985 m. birželio 12 d.
Adresas: Krantinės 20-13, Kupiškis, Lietuva.
Telefonas: +370 643 94538
El. paštas: kecorius@tropos.de

Išsilavinimas:

2008 m. Vilniaus Universitetas, Kompiuterinės fizikos bakalauro kvalifikacinis laipsnis.
2010 m. Vilniaus Universitetas, Aplinkos ir cheminės fizikos magistro kvalifikacinis laipsnis.
2010 – 2014 Doktorantūros studijos, VMTI Fizinių ir technologijos mokslų centras, Fizikos institutas.

Kalbos: Lietuvių (gimtoji), anglų, italų.

Profesinė patirtis:

2010.03 – 2012.09 dalyvavau FTMC Fizikos instituto Atmosferos užterštumo tyrimų laboratorijos mokslinėje – tiriamojoje veikloje.
2011.04. profesinio tobulėjimo kursai GAW Training and Education centre, UFS Schneefernerhaus, Zugspitze, (Vokietija). Tema: „Physical properties of aerosols. Courses on measurement techniques, data evaluation, quality assurance and data interpretation“.
2012.05. profesinio tobulėjimo kursai Hyttiälä, (Suomija). Tema: “Measurements of Atmospheric Aerosols”.
2013.03.01 – 2013.08.31 Lietuvos mokslo tarybos finansuota doktorantūros mokslinė stažuotė Leibniz Troposferinių tyrimų institute, Leipcigas, Vokietija.
2013.05. bendradarbiaujant su Leibniz Troposferinių tyrimų institutu vykdžiau aerolio dalelių fizikinių savybių matavimuose Xhiange, Kinijoje.