

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.102>

<https://orcid.org/0000-0002-0526-7412>

VILNIAUS UNIVERSITETAS
VALSTYBINIS MOKSLINIŲ TYRIMŲ INSTITUTAS FIZINIŲ IR
TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Julija
PAURAITĖ-DUDEK

Submikroninių aerozolio dalelių kilmės ir fizikinių-cheminių parametrų įtaka atmosferos šiluminei pusiausvyrai

DAKTARO DISERTACIJA

Gamtos mokslai,
Fizika (N 002)

VILNIUS 2020

Disertacija rengta 2016 – 2020 metais Valstybiniame mokslinių tyrimų institute Fizinių ir technologijos mokslų centre (Lietuva) bei Italijos nacionalinės mokslinių tyrimų tarybos Atmosferos ir klimato mokslų ir Poliarinių mokslų institutuose (Italija).

Mokslinius tyrimus dalinai rėmė Lietuvos mokslo taryba, ERASMUS+ programa ir COST COLOSSAL projektas.

Mokslinis vadovas – dr. Vidmantas Ulevičius (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika, N 002).

Gynimo taryba:

Pirmininkas – **dr. Laurynas Juodis** (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, fizika, N 002).

Nariai:

doc. dr. Alytis Gruodis (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, fizika, N 002);

doc. dr. Dainius Jasaitis (Vilniaus Gedimino technikos universitetas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija, T 004);

dr. Galina Lujanienė (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija, N 003).

dr. Dainius Martuzevičius (Kauno technikos universitetas, technologijos mokslai, aplinkos inžinerija, T 004);

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2020 m. lapkričio mėn. 20 d. 14 val. Valstybiniame mokslinių tyrimų institute Fizinių ir technologijos mokslų centre D401 salėje. Adresas: Saulėtekio al. 3, Vilnius, Lietuva, tel. +370 5 264 9211; el. paštas office@ftmc.lt.

Disertaciją galima peržiūrėti Valstybinio mokslinių tyrimų instituto Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekoje ir VU interneto svetainėje adresu: <https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.102>

<https://orcid.org/0000-0002-0526-7412>

VILNIUS UNIVERSITY
STATE RESEARCH INSTITUTE CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND
TECHNOLOGY

Julija
PAURAITĖ-DUDEK

The impact of submicron aerosol source and physical-chemical parameters on atmospheric radiative balance

DOCTORAL DISSERTATION

Natural science,
Physics (N 002)

VILNIUS 2020

This dissertation was written between 2016 and 2020 in State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology (Lithuania) and National Research Council (Italy)

The research was partially supported by Research Council of Lithuania, ERASMUS+ program and project COST COLOSSAL.

Academic supervisor – Dr. Vidmantas, Ulevičius (State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology, natural science, physics, N 002)

This doctoral dissertation will be defended in a public meeting of the Dissertation Defence Panel:

Chairman – dr. Laurynas, Juodis (State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology, natural science, physics, N 002).

Members:

doc. dr. Alytis, Gruodis (Vilnius University, natural science, physics, N 002);

doc. dr. Dainius, Jasaitis (Vilnius Gediminas Technical University, technological science, environment engineering, T 004);

dr. Galina, Lujanienė (State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology, natural science, chemistry, N 003);

dr. Dainius, Martuzevičius (Kaunas Technical University, technological science, environment engineering, T 004).

The dissertation shall be defended at a public meeting of the Dissertation Defence Panel at 2 pm on 20th of November, 2020 in meeting room D401 of State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology.

Address: Saultėkio ave. 3, Vilnius, Lithuania

Tel. +370 5 264 9211; e-mail: office@ftmc.lt.

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of State Research Institute Center for Physical Sciences and Technology, as well as on the website of Vilnius University: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

TURINYS

Santrumpos.....	8
Darbo aktualumas.....	10
Darbo tikslai ir uždaviniai.....	10
Darbo naujumas.....	11
Praktinė vertė.....	11
Autoriaus indėlis.....	11
Santrauka.....	12
Ginamieji teiginiai.....	13
Mokslinių publikacijų sąrašas.....	14
Pranešimai konferencijose.....	15
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	18
1.1. Klimato kaita ir jos priežastys.....	18
1.2. Veiksmai siekiant sušvelninti klimato kaitą.....	20
1.2.1. Aerozolio dalelių prigimtis ir transformacija.....	21
1.3. Sudėtyje anglies turinčios aerozolio dalelės.....	23
1.3.1. Juodoji anglis.....	23
1.3.2. Elementinė anglis.....	25
1.3.3. Organinė anglis.....	25
1.3.4. Rudoji anglis.....	26
1.3.5. Nepilnai susiformavusių suodžių dalelės.....	26
2. METODINĖ DALIS.....	27
2.1. Matavimų vietų parinkimas.....	27
2.2. Atmosferos fizikinių ir cheminių parametrų įvertinimo metodai.....	29
2.2.1.2. Teigiamos matricos faktorizavimas.....	29
2.2.1.3. PMF analizės atlikimo procedūra.....	31
2.2.2. Šviesos sugertis aerozolio dalelėmis.....	34
2.2.2.1. Šviesos sugerties matavimas.....	34

2.2.2.2.	Su šviesos sugertimi siejamų parametų įvertinimas	34
2.2.2.3.	MAC vertės priskyrimas skirtingiems OA šaltiniams	38
2.2.2.4.	OA šaltinių įvertinimas pagal „Zotter“ metodą	38
2.2.3.	Šviesos sklaidos matavimai ir parametų įvertinimas	39
2.2.3.1.	Šviesos sklaidos matavimai	39
2.2.3.2.	Šviesos sklaidos parametų įvertinimas	39
2.2.4.	Ore suspenduoto vandens matavimas	40
2.2.5.	ISORROPIA-II modelis	40
2.2.6.	FIRMS sistema.....	41
2.2.7.	Worldview sistema.....	41
2.2.8.	HYSPLIT modelis.....	42
3.	TYRIMŲ REZULTATAI	42
3.1.	OA šaltinių nustatymas keturiuose skirtingose aplinkose.....	42
3.1.1.	PMF rezultatai skirtingose vietovėse	42
3.1.1.1.	OA šaltiniai miesto aplinkoje (Vilniuje) šiltuoju laikotarpiu.....	46
3.1.1.2.	OA šaltiniai miesto aplinkoje (Vilniuje) šaltuoju laikotarpiu	47
3.1.1.3.	OA šaltiniai kaimo aplinkoje (Rūgšteliškyje) šiltuoju laikotarpiu	49
3.1.1.4.	OA šaltiniai kaimo aplinkoje (San Pietro Capofiume) šaltuoju laikotarpiu.....	51
3.1.1.5.	OA šaltiniai pajūrio aplinkoje (Preiloje) šaltuoju laikotarpiu	52
3.1.2.	Įvairiose aplinkose nustatytų šaltinių palyginimas.....	53
3.1.3.	Alternatyvus anglies turinčio aerozolio dalelių šaltinių nustatymas ..	55
3.1.	Dalies išvados.....	58
3.2.	Pavienės sklaidos albedo priklausomybė nuo OA šaltinių ir fizikinių-cheminių parametų.....	60
3.2.1.	Masės sugerties skerspjūvio įvertinimas nustatytiems OA šaltiniams	60
3.2.2.	Optinis šviesą sugeriančių aerozolio dalelių klasifikavimas	63
3.2.3.	OA šaltinių įtaka atmosferos šiluminei pusiausvyrai	65
3.2.4.	Degimo aplinkybių įtaka atmosferos šiluminei pusiausvyrai	69

3.2. Dalies išvados.....	72
3.3. OA šaltinių ir fizikinių-cheminių parametru reikšmė atmosferos šiluminei pusiausvyrai: 3 atvejų analizė.....	73
3.3.1. Rūko susidarymas Po slėnyje.....	73
3.3.2. Smogo epizodas Vilniuje	79
3.3.3. Žolės deginimo epizodas netoli Preilos esančiose teritorijose	82
3.3. Dalies išvados.....	85
IŠVADOS.....	87
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	88
English summary	102
PADĖKA.....	141

Santrumpos

- AAE – (*angl. absorption Angstrom exponent*) sugerties angstromo eksponentės koeficientas
- ACSM – (*angl. Aerosol Chemical Speciation Monitor*) aerozolio dalelių cheminės sudėties monitorius
- ALWC – (*angl. aerosol liquid water content*) aerozolio dalelėse esančio skysto vandens kiekis
- AMS – (*angl. aerosol mass spectrometer*) aerozolio dalelių masių spektrometras
- BBOA – (*angl. biomass burning organic aerosol*) biomasės degimo metu susidariusios organinio aerozolio dalelės
- BC – (*angl. black carbon*) juodoji anglis
- BrC – (*angl. brown carbon*) rudoji anglis
- CM – (*angl. carbonaceous matter*) sudėtyje anglies turinčios dalelės
- CM-NA – (*angl. light non-absorbing carbonaceous matter*) sudėtyje anglies turinčios ir šviesos nesugėriamą dalelės
- CM-TR – (*angl. transport related carbonaceous matter*) transporto išmetimo į aplinką kilmės ir sudėtyje anglies turinčios aerozolio dalelės
- CM-WB – (*angl. wood burning related carbonaceous matter*) medienos bei biomasės degimo metu susidariusios ir sudėtyje anglies turinčios aerozolio dalelės
- COA – (*angl. cooking related organic aerosol*) maisto ruošos metu susidariusios organinio aerozolio dalelės
- HOA – (*angl. hydrocarbon-like organic aerosol*) angliavandenilio tipo organinio aerozolio dalelės
- IPCC – (*angl. Intergovernmental Panel on Climate Change*) Tarpyvyriausybė klimato kaitos komisija
- LOA – (*angl. local organic aerosol*) vietinio organinio aerozolio dalelės
- LOOA – (*angl. less oxidised organic aerosol*) mažiau oksiduoto organinio aerozolio dalelės
- LWC – (*angl. liquid water content*) atmosferoje esančio skysto vandens kiekis
- MAC – (*angl. mass absorption cross-section*) masės sugerties skerspjūvis
- MOOA – (*angl. more oxidised organic aerosol*) labiau oksiduoto organinio aerozolio dalelės
- m/z – (*angl. mass to charge ratio*) masės ir krūvio santykis
- OA – (*angl. organic aerosol*) organinio aerozolio dalelės
- OC – (*angl. organic carbon*) organinė anglis

OOA – (*angl. oxygenated organic aerosol*) oksiduoto organinio aerozolio dalelės

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

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

POA – (*angl. primary organic aerosol*) pirminio organinio aerozolio dalelės

RH – (*angl. relative humidity*) santykinė drėgmė

SAE – (*angl. scattering Angstrom exponent*) sklaidos angstromo eksponentės koeficientas

SOA – (*angl. secondary organic aerosol*) antrinio organinio aerozolio dalelės

SSA – (*angl. single scattering albedo*) pavienės sklaidos albedo

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

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

ĮVADAS

Darbo aktualumas

Tarpvyriausybė klimato kaitos komisija (*angl. Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC)) vertinant klimato šiltėjimą lemiančius veiksnius nurodė, kad aerozolio dalelės turi svarią įtaką, kuriai tenka viena didžiausių paklaidų. Ši paklaida kyla iš kompleksinių aerozolio dalelių cheminių ir fizikinių procesų, kurių suminis efektas dėl daugybės kintamųjų lieka nenustatytas. Aerozolio dalelės atmosferos šiluminę pusiausvyrą veikia dvejopai: sugerdamos arba atspindėdamos šviesą. Gebėjimas sklaidyti arba sugerti šviesą daugiausia priklauso nuo cheminės sudėties, bet vykstant senėjimo bei kitiems atmosferiniams procesams šios savybės gali kisti. Ilgą laikotarpį buvo manoma, kad tik juodoji anglis esanti aerozolio dalelių sudėtyje gali sugerti šviesą, tačiau pastarųjų metų tyrimai parodė, kad dalis aerozolio dalelių sudėtyje turinčių organinių junginių (organinio aerozolio dalelės) pasižymi šviesos sugertimi ties trumpesniais bangos ilgiais ir todėl yra vadinamos rudąja anglimi. Norint įvertinti aerozolio dalelių įtaką klimatui yra būtini tolimesni tyrimai, apimantys juodosios ir rudosios anglies susidarymo būdus, senėjimo ir oksidacijos procesus bei jų įtaką atmosferos šiluminei pusiausvyrai.

Organinio aerozolio dalelių šaltinių ir juodosios anglies masės koncentracijos tyrimai Lietuvoje buvo atliekami ir anksčiau, tačiau rudosios anglies kiekis bei aerozolio dalelių šildomąjį poveikį rodantis pavienės sklaidos albedo dar nebuvo įvertinti. Kompleksiniai aerozolio dalelių poveikio atmosferos šiluminei pusiausvyrai tyrimai leistų patikslinti klimato kaitai prognozuoti naudojamų modelių rezultatus bei suteiktų naudingos informacijos siekiant patobulinti į aplinką išmetamų aerozolio dalelių koncentracijos mažinimo strategijas.

Darbo tikslai ir uždaviniai

Šio darbo tikslas buvo identifikuoti organinio aerozolio dalelių pagrindinius šaltinius bei įvertinti šių šaltinių bei kitų klimatui įtaką turinčių aerozolio dalelių parametrų kompleksinį poveikį atmosferos šiluminei pusiausvyrai.

Tikslui pasiekti buvo sprendžiami šie uždaviniai:

- Tiriant aerozolio dalelių masių spektrą nustatyti pagrindinius organinio aerozolio dalelių šaltinius miesto, kaimo ir pajūrio aplinkose.
- Įvertinti įvairių šaltinių organinio aerozolio dalelių ir juodosios anglies bei degimą apibūdinančių aerozolio dalelių parametru įtaką pavienės sklaidos albedui skirtingose aplinkose
- Ištirti radiacinio rūko, smogo ir žolės deginimo epizodų poveikį atmosferos šiluminei pusiausvyrai.

Darbo naujumas

- Atliekant organinio aerozolio dalelių ir juodosios anglies matavimus skirtingose aplinkose atliktas kompleksinis atmosferos šiluminės pusiausvyros tyrimas lygiagrečiai analizuojant 6 – 10 skirtingų parametru.
- Neorganinės kilmės rudosios anglies aerozolio dalelės buvo nustatytos ne laboratorinėmis sąlygomis.
- Įvertinta dėl smogo, žolės deginimo ir radiacinio rūko epizodų susidaręs atmosferos šiluminės pusiausvyros pokytis pažemio sluoksnyje.

Praktinė vertė

Didžiausia paklaida siekiant įvertinti klimato kaitą kyla iš didelių neapibrėžtumų siejamų su aerozolio dalelių poveikiu atmosferai. Šis tyrimas papildo žinias apie skirtingų aerozolio dalelių šaltinių ir fizikinių-cheminių parametru įtaką atmosferos šiluminei pusiausvyrai. Gauti rezultatai bus naudingi tikslinant klimato kaitos prognozę bei priimant sprendimus dėl klimatui mažiau neigiamą įtaką turinčios energijos rūšies naudojimo.

Autoriaus indėlis

Organinio aerozolio šaltiniai nustatyti pritaikant Teigiamos matricos faktorizavimo modelį, atliktas šio modelio naujausios versijos testavimas ir tobulinimas. Parengta duomenų analizė, kurią sudarė masių spektru palyginimas („kampu θ “ metodu), matavimų korekcijų parinkimas ir pritaikymas, rudosios anglies šviesos sugerties įvertinimas, juodosios anglies priskyrimas transportui ir biomasės deginimui („Aetalometro“ metodu), masės sugerties skerspjūvio ir kitų fizikinių-cheminių parametru (šviesos

sugerties ir sklaidos Angstromo eksponentės, pavienės sklaidos albedo, aerolio dalelių senėjimo, degimo tipą nusakančio ir kt.) apskaičiavimas, papildomų modelių (ISORROPIA-II, HYSPLIT) ir palidovinių sistemų (FIRMIS, Worldview) pritaikymas, biogeninių parametrų įvertinimas.

Santrauka

Julija Pauraitė-Dudek baigė fizikos bakalauro ir magistro studijas Vilniaus universitete. Su aerolio dalelių tematika susipažino bakalauro II kurso metu ir iš juodosios bei organinės anglies tematikų apsigynė bakalauro ir magistro darbus (abiems įvertinta 10). Doktorantūros studijų metu doktorantė įgavo naujų įgūdžių ir pagilino žinias stažuotėse. Italijos nacionalinės mokslinių tyrimų tarybos Atmosferos ir klimato mokslų institute (13 mėn.) ir Poliarinių mokslų institute (3 mėn.) doktorantė įvaldė Teigiamos matricos faktorizacijos bei daugelį kitų šiame darbe naudojamų metodų. Šių stažuočių metu buvo rengiama mokslinė publikacija. Šveicarijos Paul Scherrer institute (1 mėn.) doktorantė dalyvavo naujausios Teigiamos matricos faktorizacijos programinės įrangos testavime. Šios stažuotės metu gautų rezultatų pagrindu parengė mokslinę publikaciją. Švedijoje esančiame Lundės universitete atliktos praktikos metu (1 mėn.) doktorantė pagilino žinias apie rudosios anglies prigimtį, kartu su priimančios institucijos mokslininkais parengė mokslinį straipsnį. Keldama kompetencijos lygį aerolio dalelių ir aplinkos mokslų srityse doktorantė dalyvavo atmosferos aerolio dalelių fizikos ir matavimų metodų vasaros mokykloje (Suomija, 1 sav.), Europos atmosferos tyrimų kursuose „ERCA“ (Prancūzija, 1 mėn.), aerolio dalelių chemijos ir inžinerijos vasaros mokykloje „HAAR-PANACEA“ (Graikija, 1 sav.) bei San Paulo atmosferos aerolio dalelių mokykloje pažengusiems (Brazilija, 2 sav.). Visa ši tarptautinė patirtis davė tvirtą pagrindą disertacijos parengimui.

Šią disertaciją sudaro trys dalys. Pirmoji apžvelgia iki šiol iširtus ir literatūroje aprašytus aerolio dalelių mokslo pagrindus. Antroji dalis apima darbe naudotų metodų aprašą. Trečioji dalis skirta rezultatams, kurie išskirti į tris poskyrius. Pirmasis rezultatų poskyris skirtas organinio aerolio dalelių, matuoto keturiose vietovėse, šaltinių nustatymui ir jų palyginimui. Antrajame gilinama pavienės sklaidos albedo priklausomybę nuo skirtingų fizikinių ir cheminių parametrų, siekiant nustatyti atmosferoje dominuojančius sąryšius. Trečiasis poskyris apima staigių atmosferinių procesų pokyčių atvejų analizę,

siekiant nustatyti pavienės sklaidos albedo eigą nulėmusius aerozolio parametrus.

Ginamieji teiginiai

1. Šiltuoju sezonu dominuoja antrinės aerozolio dalelės, kurių indėlis siekia 71% – 73%, o šaltuoju sezonu pirminių aerozolio dalelių indėlis išauga ir sudaro 45% – 55% viso organinio aerozolio dalelių.
2. Didžiausia rudosios anglies masės sugerties skerspjūvio vertė yra priskiriama pirminėm angliavandenilinės struktūros ir biomasės deginimo organinio aerozolio dalelėms. Antrinių organinio aerozolio dalelių masės sugerties skerspjūvio vertė yra reikšminga tik šiltuoju sezonu.
3. Visos pavienės sklaidos albedo vertės mažesnės už 0,8 yra siejamos su vyraujančiomis PM_1 frakcijos dalelėmis ir padidėjusia juodosios anglies masės koncentracija. Mažiausios pavienės sklaidos albedo vertės išmatuojamos miesto aplinkoje.
4. Radiacinio rūko susidarymas lėmė pavienės sklaidos albedo vertės sumažėjimą nuo epizodo pradžios 0,08 vienetais, o žolės deginimo – 0,24 vienetais. Smogo susidarymas pavienės sklaidos albedo vertėms įtakos neturėjo.

Mokslinių publikacijų sąrašas

Tyrimų rezultatai paskelbti 4 straipsniuose:

1. **J. Pauraite**, K. Plauškaitė, V. Dudoitis, V. Ulevicius, “Relationship between the Optical Properties and Chemical Composition of Urban Aerosol Particles in Lithuania“, *Advances in Meteorology*, (2018) 8674173 (IF: 1.645).
2. **J. Pauraite**, A. Pivoras, K. Plauškaitė, S. Byčenkienė, G. Mordas, A. Augustaitis, V. Marozas, G. Mozgeris, M. Baumgarten, R. Matyssek, V. Ulevicius, “Characterization of Aerosol Mass Spectra Responses to Temperature over a Forest Site in Lithuania“, *Journal of Aerosol Science*, (2019) (IF: 2.281).
3. **J. Pauraite**, S. Byčenkienė, K. Plauškaitė, A. Augustaitis, V. Marozas, G. Mozgeris, A. Pivoras, G. Pivoras, V. Ulevicius, “Abiotic Stress Impact on Aerosol Mass Spectra over a Forest Site in Lithuania“, *Lithuanian Journal of Physics*, (2019), 59 (3), p 169-178, (IF: 0.875).
4. A. Kristensson, S. Ausmeel, **J. Pauraite**, A. Eriksson, E. Ahlberg, S. Byčenkienė, A. Degórska, “Source Contributions to Rural Carbonaceous Winter Aerosol in North-Eastern Poland“, *Atmosphere* (2020) (IF: 2.046).

Pagal disertacijoje pristatomus rezultatus rengiami 3 straipsniai:

1. **J. Pauraite**, S. Gilardoni, F. Costabile, L. Diliberto, G. Gobbi, F. Barnaba, M. Rinaldi, M. Paglione, S. Decesari, M.C. Facchini, G. Pavese, V. Ulevicius, S. Byčenkienė “Key parameters of Single Scattering Albedo: The Case Study of Fog Formation in the Po Valley” (rengiama).
2. **J. Pauraite**, E. Ahlberg, K. Plauškaitė, A. Kristensson, V. Ulevičius, S. Byčenkienė and A. Eriksson, “Simultaneous physicochemical PM characterization at Preila and Hyltemossa in the winter of 2017-2018 – Connecting the dots across the Baltic Sea“ (rengiama).

3. A. Minderytė, **J. Pauraite**, S. Byčenkienė, “Source Apportionment and Optical Properties of Black Carbon Aerosol Particles” (rengiama).

Pranešimai konferencijose

Disertacijos medžiaga pristatyta 21 konferencijoje:

1. 2020 m. **J. Pauraite**, K. Plauškaitė, V. Ulevičius, S. Byčenkienė, „Šviesos sklaida ir sugertis aerozolio dalelėmis vyraujant skirtingiems šaltiniams Lietuvoje“, „Klimato kaita Lietuvoje: globalūs ir nacionaliniai iššūkiai, stebėseną ir politikos gairės“, Vilnius (Lietuva).
2. 2020 m. A. Minderytė, **J. Pauraite**, S. Byčenkienė, “Source Apportionment and Optical Properties of Black Carbon Aerosol Particles”, „Klimato kaita Lietuvoje: globalūs ir nacionaliniai iššūkiai, stebėseną ir politikos gairės“, Vilnius (Lietuva).
3. 2020 m. **J. Pauraite**, S. Byčenkienė, K. Plauškaitė and V. Ulevičius, “Single Scattering Albedo Dependence on Aerosol Size and Chemical Composition”, Open Readings, Vilnius (Lietuva).
4. 2020 m. A. Minderytė, **J. Pauraite**, S. Byčenkienė, “Source Apportionment and Optical Properties of Black Carbon Aerosol Particles”, Open Readings, Vilnius (Lietuva).
5. 2020 m. A. Minderytė, **J. Pauraite**, S. Byčenkienė, “Carbonaceous Aerosol Particles: Source Apportionment and Optical Properties”, GEIA, virtuali konferencija.
6. 2019 m. **J. Pauraite**, S. Gilardoni, F. Costabile, L. Diliberto, G. Gobbi, F. Barnaba, M. Rinaldi, M. Paglione, S. Decesari, M.C. Facchini, G. Pavese, V. Ulevičius, K. Plauškaitė, S. Byčenkienė, „Fog Induced Changes in Optical Properties of Interstitial Aerosol Particles in the Po Valley (Italy)“ EAC2019, Gotenburgas (Švedija).
7. 2019 m. **J. Pauraite**, S. Gilardoni, F. Costabile, L. Diliberto, G. Gobbi, F. Barnaba, M. Rinaldi, M. Paglione, S. Decesari, M.C. Facchini, G. Pavese, V. Ulevičius, K. Plauškaitė, S. Byčenkienė, „Rūko įtaka aerozolio dalelių cheminei sudėčiai ir optinėms savybėms Po slėnyje (Italija)“ LNFK, Kaunas (Lietuva).

8. 2019 m. **J. Pauraite**, S. Gilardoni, F. Costabile, L. Diliberto, G. Gobbi, F. Barnaba, M. Rinaldi, M. Paglione, S. Decesari, M.C. Facchini, G. Pavese, V. Ulevicius, K. Plauškaitė, S. Byčenkienė, „Optical Properties of Fog Interstitial Aerosol Particles in the Po Valley (Italy)“, Open Readings, Vilnius (Lietuva).
9. 2019 m. A. Minderytė, **J. Pauraite**, S. Byčenkienė, “Juodosios anglies aerolio dalelėse šaltinių kilmės nustatymas“, FizTech, Vilnius (Lietuva).
10. 2018 m. **J. Pauraite**, V. Ulevicius, K. Plauškaitė, S. Byčenkienė, „Miesto aerolio dalelių cheminės sudėties sąryšis su optinėmis savybėmis“, FizTech, Vilnius (Lietuva).
11. 2018 m. **J. Pauraite**, S. Gilardoni, F. Costabile, L. Diliberto, G. Gobbi, F. Barnaba, M. Rinaldi, M. Paglione, S. Decesari, M.C. Facchini, G. Pavese, V. Ulevicius, K. Plauškaitė, S. Byčenkienė, „Effect of fog on aerosol optical properties in the Po Valley”, PM2018 – Matera (Italija).
12. 2018 m. S. Gilardoni, A. Marinoni, F. Volpi, D.A. Orsini, P. Cristofanelli, D. Putero, M. Rinaldi, M. Paglione, I. El Haddad, M. Aurela, **J. Pauraite**, V. Ulevicius, D. Bacco, V. Poluzzi, P. Bonasoni, „Optical properties of secondary organic aerosol at three platforms during ACTRIS-2”, PM2018 – Matera (Italija).
13. 2018 m. S. Gilardoni, A. Marinoni, F. Volpi, D.A. Orsini, P. Cristofanelli, M. Rinaldi and M. Paglione, El Haddad, M. Aurela, **J. Pauraite**, V. Ulevicius, D. Bacco, V. Poluzzi, P. Bonasoni, „Brown carbon at three platforms during the ACTRIS-2 experiment in summertime in the Po Valley (Italy)”, IAC2018, Misuris (JAV).
14. 2018 m. K. Plauskaite, **J. Pauraite**, S. Bycenkiene, A. Augustaitis, V. Marozas, G. Mozgeris, V. Ulevicius, „Responses of Aerosol Mass Spectra to Temperature Related Tree Stress”, IAC2018, Misuris (JAV).
15. 2018 m. **J. Pauraite**, K. Plauškaitė, G. Mordas, V. Ulevičius, „Optical Properties of the Urban Aerosol Particles in Vilnius”, Open Readings, Vilnius (Lietuva).
16. 2017 m. K. Plauškaitė, **J. Pauraite**, S. Byčenkienė, A. Augustaitis, V. Marozas and V. Ulevičius, „Biogenic secondary organic aerosol relation to temperature depending tree stress emissions”, EAC2017, Ciurichas (Šveicarija).

17. 2017 m. **J. Pauraite**, G. Mordas, V. Ulevičius, „Aerolio masių spektro atsako į medžių abiotinį stresą Lietuvoje tyrimas“, LNFK, Vilnius (Lietuva).
18. 2017 m. **J. Pauraite**, G. Mordas, V. Ulevičius, „Temperatūrinio medžių streso tyrimas aerolio masių spektrometrijos metodu“, FizTech, Vilnius (Lietuva).
19. 2017 m. G. Mordas, **J. Pauraite**, V. Dudoitis, A. Augustaitis, V. Marozas and V. Ulevičius, „Biogenic Organic Aerosol as an Indicator of the Forest Abiotic Stress“, IUFRO 2017, Freiburgas (Vokietija).
20. 2017 m. **J. Pauraite**, G. Mordas, V. Ulevičius, „Temperature depending emissions of biogenic secondary organic aerosol from forests“, Open Readings, Vilnius (Lietuva).
21. 2016 m. K. Plauškaitė, **J. Pauraitė**, S. Byčėnienė, G. Mordas, V. Ulevičius, „Temperature Depending Emissions of Biogenic Secondary Organic Aerosol and Relationship with BVOC“, EAC 2016, Tours (Prancūzija).

1. LITERATŪROS APŽVALGA

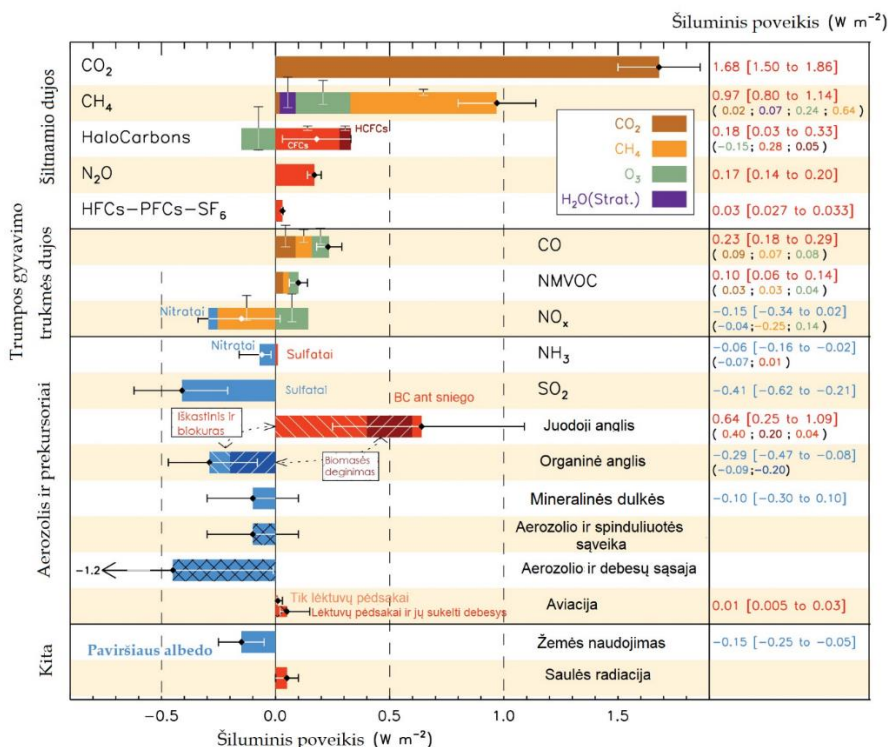
1.1. Klimato kaita ir jos priežastys

Klimato kaita yra viena svarbiausių šių dienų pasaulio problemų. Daugybė mokslinių tyrimų patvirtino globalinės temperatūros kilimą, kuris skatina ledynų ir sniego tirpsimą, keičia vandenyno lygį, derliaus ir geriamo vandens kiekį ir ekosistemų įvairovę, vis dažniau sudaro palankias sąlygas stipresnėms liūtims, užtvindymui, uraganams, ekstremalioms temperatūroms susidaryti, įvairių ligų plitimui, ekologiinei emigracijai ir kitoms globalinėms socialinėms problemoms. Neabejotini ir negrįžtami klimato pokyčiai atmosferoje, vandenynuose ir kriosferoje stebimi jau nuo 1950-tųjų. Temperatūrų anomalijos atspindi Žemės šiluminę pusiausvyrą, kuri yra reguliuojama skirtingų medžiagų ir procesų. Per pastaruosius 140 m. bendra atmosferos ir vandenynų temperatūra vidutiniškai padidėjo 0.85 °C, o didžiausias pokytis stebėtas nuo 2003 m. (Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), (2013)). 2013 m IPCC išvadose teigiama, kad labiausiai tikėtina klimato šiltėjimo priežastis yra žmogaus veiklą sukelta antropogeninė tarša. Kai kurie atmosferoje esantys teršalai yra tiesiogiai sietini su demografiniu sprogimu ir dėl šios priežasties padidėjusiu energijos vartojimu. Pagal šių dienų prognozę, iškastinio kuro sąnaudos didės iki 2040 m. (Norouzi ir kt., 2020) ir tuo pačiu metu didės klimato kaitą lemiančių atmosferoje esančių teršalų koncentracija. Siekiant apriboti klimato pokyčius yra būtina tiksliai įvertinti didžiausią įtaką klimato kaitai darančius teršalus, nustatyti jų pagrindinius šaltinius bei pagilinti žinias apie šių teršalų fizikinius ir cheminius vyksmus. Didžiausią šildomąjį poveikį turi šiltnamio dujos (CO₂ ir CH₄) bei aerolio dalelės (1 pav.). Tačiau jei šiltnamio dujų išmetimo į aplinką kiekis yra griežtai reglamentuojamas, o jų atmosferinių procesų tyrimai gerokai pažengę, tai aerolio dalelių šiluminio poveikio įvertinime stebima viena didžiausių paklaidų, sąlygotų pilnai neištirtų ir neįvertintų fizikinių – cheminių procesų, nenustatytų šaltinių ir jiems priskiriamų koncentracijų.

Aerolio dalelės, dėl savo kompleksiško, gali tiek vėsinti, tiek kaitinti atmosferą. Siekiant įvertinti aerolio dalelių suminį efektą atmosferos šiluminei pusiausvyrai buvo įvestas parametras – pavienės sklaidos albedo (*angl. single scattering albedo (SSA)*). SSA nustatomas įvertinant šviesos sklaidą ir ekstinkciją aerolio dalelėmis. Net ir nedidelis SSA pokytis, gali lemti žymų šiluminio poveikio pasikeitimą. Hansen ir kt. (1997)

pademonstravo, kad SSA sumažėjimas nuo 0,9 iki 0,8 gali reikšti suminio šiluminio poveikio pasikeitimą nuo šaldomojo į šildomąjį. Žemesnės SSA vertės dažniausiai siejamos su šviesą sugeriančiomis miesto aplinkoje vyraujančiomis aerolio dalelėmis, o SSA lygus 1 atitinka pilnai šviesą sklaidančias aerolio daleles. Literatūroje pažymima, kad išmatuotos ir sumodeliuotos SSA vertės nesutampa (Khatri ir kt., 2016; Lacagnina ir kt., 2015). Taip pat gaunamos nevienodos SSA vertės skirtinguose klimato kaitos modeliuose (Alexandri ir kt., 2015; Fountoulakis ir kt., 2019; Raptis ir kt., 2018). Chu ir Ha (2016) pademonstravo, kad išmatuotos SSA vertės pastebimai žemesnės nei 21-ame tirtame modelyje, o didžiausi SSA verčių neatitikimai sietini su intensyvios pramonės teritorijomis. Nustatyta, kad SSA kinta skirtingai vyraujant stambioms ir smulkioms dalelėms, bei esant skirtingai jų gyvavimo trukmei. SSA vertės gali skirtis vyraujant antropogeninėms ir biogeninėms aerolio dalelėms. Dėl SSA kompleksiško reikalinga daugiaparametrinė analizė.

Kita svarbi ir didžiausią paklaidą šiluminio poveikio įvertinime turinti ekosistemos dalis – debesų ir aerolio dalelių sąsaja. Aerolio dalelės yra būtinos debesų ir lietaus lašų formavimuisi. Dalis aerolio dalelių tampa debesies nukleacijos branduoliais ant kurių kondensuojasi vandens garai taip sudarydami lašelius. Aerolio dalelės gali tiesiogiai ir netiesiogiai veikti debesodarą ir kritulius. Didesnė aerolio dalelių koncentracija gali lemti padidėjusią lašelių koncentraciją. Tai vadinama „Twomey“ efektu. Esant didesnei lašelių koncentracijai ir mažesniam jų skersmeniui reikalingas ilgesnis laikas jiems išlyti. Mažesni lašeliai taip pat lemia pakitusį debesų albedo (Ocko ir kt., 2014; Small ir kt., 2009; Wang ir kt., 2012). Padidėjęs debesų albedo lemia didesnę sklaidą, kuri lemia padidėjusią aplink debesį esančių vandens garų ir CO₂ dujų šviesos sugertį (Jacobson, 2002). Ilgesnė debesies gyvavimo trukmė sietina su debesies dydžio išplitimu į aukštesnius atmosferos sluoksnius. Dėl vėsesnių ir toliau nuo žemės paviršiaus esančių atmosferos sluoksnių, debesyje susidaro palankios sąlygos mažesnių ledo kristalų susidarymui ir kritulių formavimuisi. Jei lašelio nukleacijos branduoliu tapo šviesą sugeriančios aerolio dalelės, tai dėl padidėjusios lašelio temperatūros sumažėja kritulių kiekis (Liu ir kt., 2018). Todėl esant didesnėms šviesą sugeriančio aerolio dalelių koncentracijoms susidaro užvėlintų kritulių debesys arba debesys, kurie išsisklaido neišliję.



1 pav. Skirtingų atmosferos teršalų šiluminis poveikis klimatui. Išilginė paklaida atitinka visą pogrupį, tuo tarpu skersinė paklaida skirta įvertinti individualių elementų. Šaltinis: <https://archive.ipcc.ch/report/graphics/images>

1.2. Veiksmai siekiant sušvelninti klimato kaitą

Siekis sustabdyti klimato kaitą daugiausia siejamas su šiltnamio dujų išmetimo į atmosferą mažinimo strategijų sudarymu globaliu mastu. Jungtinių tautų Bendroji klimato kaitos konvencija įsigaliojo jau 1994 m. sulaukusi visuotinio palaikymo ir buvo ratifikuota 197 šalyse. Tačiau sekantys įstatymų paketai sulaukė žymiai mažesnio susidomėjimo: į Kijoto protokolo įgyvendinimą įsiraukė tik 38 šalys. Didesnis pokytis buvo stebimas įsteigiant Paryžiaus susitarimą (2015 m.), į kurį įsitraukė 195 šalys. Po to sekantys Katovicės susitikimo nuostatai (2018 m.) leido sėkmingai perkelti pagrindinį susitarimą dėl kovos prieš klimato kaitą į realią praktiką. Paryžiaus ir Katovicės susitarimų dėka šalys pasižadėjo kas penkerius metus supažindinti su kiekvienos narių esama situacija, pasiekimais, įstatymų rinkiniais ir

iškilusiomis problemomis siejamomis su kova prieš klimato kaitą. Šalys taip pat įsipareigojo nuolat gerinti situaciją lyginant su praėjusio laikotarpio rezultatų suvestine.

Stebimos ir kitos su klimato kaita kovoti skirtos globalaus masto iniciatyvos. Paskutiniiais metais patirtos oro temperatūrų ir kitų meteorologinių reiškinių anomalijos lėmė padidėjusį žmonių susidėjimą šia problema. Tai sudarė palankias sąlygas parengti strateginius planus dėl skirtingos energijos naudojimo. Strateginiai planai paremti iškastinio kuro, siejamo su aukštomis teršalų koncentracijomis atsisakymo, pereinant prie atsinaujinačių energijos rūšių. Vienas iš tokių pokyčių pavyzdžių stebimas Europos sąjungoje, kurioje buvo priimtas Žalioji kursas (*angl. Green Deal*) (2019). Žalioji kursas – tai įstatymų paketas skirtas iki 2050 m. sumažinti Europos sąjungos šiltnamio dujų išmetimų į aplinką kiekį iki neutralaus. Europos sąjungos šalys įsipareigojo diegti inovacijas pramonės, statybų, transporto, žemės ūkio bei kitose srityse. Tokie užsibrėžti tikslai turi didelį poveikį visai ekonomikai. Pagal Žaliojį kursą, klimato neutralumo bus siekiama kas kelis metus vis griežtinant išmetimo į aplinką normatyvas, efektyvumą bei tendencingai didinant su išmetimais į aplinką siejamus mokesčius. Tvarus Europos investicijų planas numato iki 2030 m. skirti 1 trilijoną eurų pokyčiams įgyvendinti viliantis, kad dėl šių pradinių investicijų susidarys palankios sąlygos pritraukti privačius fondus. Europos žalioji kursas paremtas šiltnamio dujų išmetimų į aplinką mažinimu, tuo tarpu juodosios anglies esančios aerolio dalelės kontroliavimas nėra minimas. Iškastinio kuro vartojimo mažinimas darys įtaką ne tik šiltnamio dujų, bet ir dalelių išmetimo į aplinką kiekiui, tačiau nėra aišku, ar naujos technologijos pagrįstos Europos žaliojo kurso reikalavimais nesukels papildomos taršos šviesą sugeriančiomis dalelėmis. Šis aerolio dalelių svarbos klimato kaitai ignoravimas rodo, kad dėl didelių paklaidų ir kompleksinių vyksmų atmosferoje, aerolio dalelių svarba klimatui lieka neįvertinta įstatymų priėmimo metu.

1.2.1. Aerolio dalelių prigimtis ir transformacija

Aerolio dalelės apibrėžiamos kaip suspenduota kietos, skystos ir garų būsenos dalelių sistema. Aerolio dalelėms taikomas įvairus skirstymas pagal prigimtį (pirminės – antrinės, biogeninės – antropogeninės), dydį (smulkiosios – stambiosios), cheminę sudėtį (organinės – ne organinės), optines savybes

(sugierančios – sklaidančios šviesą), maišymosi būdą (viduje ar išorėje) bei kilmės vietą (vietinės – tolimosios pernašos). Visos šios savybės turi įtakos aerolio dalelių daromam poveikiui atmosferos šiluminei pusiausvyrai bei žmogaus sveikatai.

Pirminio aerolio dalelės yra tiesiogiai išmetamos į aplinką degimo ar kito natūraliai vykusio proceso metu. Pagrindiniai natūralaus pirminio aerolio dalelių šaltiniai yra mineralinės dulkės, jūros druska, vulkanų pelenai, savaime kylantys miško gaisrai, erozija, biogeninės kilmės dalelės. Kiti pirminio aerolio dalelių šaltiniai siejami su žmogaus veikla ir yra vadinami antropogeniniais. Antropogeninio aerolio daleles apima juodoji ir elementinė anglis bei kitos anglies sudėtyje turinčios dalelės, susidariusios degimo metu. Miesto aplinkoje gali būti stebimas kelių abrazijos, padangų ir stabdžių nusidėvėjimo, įvairios pramonės (jėgainių, naftos valymo, kasybos), statybos sektoriaus (ekskavacijos, griovimo darbų) ir maisto gamybos antropogeninės aerolio dalelės. Tuo tarpu kaimo aplinkoje dažniau vyrauja biomasės deginimo metu susidariusios antropogeninio aerolio dalelės siejamos ne tik su pastatų šildymu, bet ir su įvairiomis ūkinėmis veiklomis. Kiekvienų metų ankstyvą pavasarį Rytų Europoje vykdomas žolės deginimas, siekiant paruošti dirvą naujam derliui. Tokia veikla nėra leistina Europos sąjungos narėms, dėl aplinkos taršos bei ekosistemų sutrikdymo, tačiau yra aktyviai vykdoma už Europos sąjungos ribų. Dėl šio proceso stebimi didelės koncentracijos dalelių išmetimai į aplinką. Antrinio aerolio dalelių susidarymas vyksta lakiesiems junginiams ir kitiems dujinio pavidalo prekursoriams pereinant į dalelių pavidalą. Tokio virsmo metu susiformuoja vos kelių milimetrų skersmens dalelės. Dalelėms susiformavus jas pradeda veikti Brauno judėjimas, dėl kurio susidūrusios dalelės koaguliuoja. Taip pat stebimas dujų nusėdimas ant jau egzistuojančių dalelių bei oksidacija. Šie procesai lemia dalelių dydžio augimą.

Aerolio dalelių dydis turi didelės įtakos atmosferos fizikiniams ir cheminiams vyksmams, atmosferos šiluminei pusiausvyrai bei žmogaus sveikatai. Iš prekursorių susidariusios aerolio dalelės yra 2-20 nm dydžio ir yra priskiriamos nukleacinei modai. Dėl augimo ir koaguliacijos procesų susidariusios aerolio dalelės, kurių skersmuo yra 20-100 nm patenka į Aitkeno modą, o dar didesnės (100 nm – 2,5 μm) – į akumuliacinę modą. Šios aerolio dalelės priskiriamos smulkiosioms dalelėms. Tuo tarpu dalelės, kurių skersmuo didesnis už 2,5 μm vadinamos stambiosiomis. Dar vienas aerolio dalelių dydžių skirstymas apima submikronines (skersmuo mažesnis už 1 μm) ir supermikronines (skersmuo didesnis už 1 μm) daleles. Stambiosios dalelės dažniausiai nepatenka į žmogaus plaučius dėl šnervėse

esančių plaukelių filtro. Tačiau smulkiosios dalelės žmogaus sveikatai daro neigiamą poveikį. Submikroninės dalelės gali ne tik nusėsti ant plaučių, bet ir perėjus per plaučių sienelės patekti į alveoles. Tai sukelia ne tik plaučių, bet ir širdies bei kraujagyslių ligas. Tuo tarpu dalelės kurių skersmuo mažesnis už 0,1 μm gali neigiamai paveikti nervų sistemą (Autrup, 2010).

Aerolio dalelių maišymosi būdai skirstomi į išorinį ir vidinį. Išorinis aerolio dalelių maišymasis vyksta, kai šalia viena kitos esančios dalelės skiriasi forma, chemine sudėtimi bei kitomis savybėmis. Tuo tarpu vidinis maišymasis stebimas tuomet, kai vienos dalelės viduje yra skirtingų cheminių komponentų, o greta esančių dalelių cheminės ir optinės savybės artimos tiriamajai. Išorinis dalelių maišymasis dažniausiai stebimas vykstant naujų teršalų išmetimui. Tuo tarpu ilgiau atmosferoje esančioms dalelėms pasireiškia senėjimo procesai, kurie apima oksidaciją, koaguliaciją bei įvairių garų kondensaciją (Xu ir kt., 2018). Taigi, senėjimo procesas lemia įvairių medžiagų nusėdimą ant jau esamų dalelių paviršiaus. Tokiu būdu ilgesnės gyvavimo trukmės aerolio dalelės pakeičia pradines savybes ir yra priskiriamos prie vidinio maišymosi tipo. Dėl šios priežasties aerolio dalelių konkrečių šaltinių nustatymas galimas tik vietinio aerolio dalelėms. Tuo tarpu tolimesios pernašos aerolio dalelės pasižymi panašiomis savybėmis ir artima chemine sudėtimi, todėl nėra įmanoma nustatyti pradines tokių aerolio dalelių kilmės.

1.3. Sudėtyje anglies turinčios aerolio dalelės

Sudėtyje anglies turinčios aerolio dalelės sudaro svarbią viso atmosferos aerolio dalelių dalį ir susideda iš įvairių cheminių komponentų. Šios aerolio dalelės sudaro 20 – 50% $\text{PM}_{2,5}$ frakcijos ir iki 70% PM_1 (Zhang ir kt., 2007). Dėl daromo poveikio aplinkai, atskirai tirama aerolio dalelėse esanti elementinė, juodoji ir organinė anglis.

1.3.1. Juodoji anglis

Aerolio dalelėse esanti juodoji anglis (*angl. Black Carbon (BC)*), yra laikoma trečiu teršalu po CO_2 ir CH_4 pagal šiluminį poveikį klimatui. BC susidarymas vyksta deginant iškastinį bei įvairų biokurą (anglį, medieną, žolę

ir kt.). Svarbiausia BC savybė yra šviesos sugertis, kuri yra labiausiai būdinga tik šio tipo aerozolio dalelėms. BC pasižymi plačiu šviesos sugerties spektru apimančiu infraraudonąją ir regimąją sritis. Vidutinis BC masės sugerties skerspjūvis (*angl. mass absorption cross-section* (MAC)) lygus $7,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ (Zangmeister ir kt., 2018). Šviesos sugertis tiesiogiai prisideda prie atmosferos šiltėjimo, o šiluminis poveikis įvertintas vidutiniškai $0,64 \text{ W/m}^2$ (IPCC, 2013). BC yra grafitinės struktūros. Dėl porėto paviršiaus BC gali lengvai adsorbuoti kitas medžiagas, pavyzdžiui organiką. BC taip pat pasižymi hidrofobinėmis savybėmis (Shrestha ir kt., 2010).

Didžiausia dalis BC patenka į $1 \text{ }\mu\text{m}$ skersmens dalelių frakciją, o gyvavimo trukmė pažemio sluoksnyje siekia iki 8 dienų (Lund ir kt., 2018). BC iš atmosferos pasišalina nusėdant arba su šlapiais krituliais, o pasišalinimo greitis gali priklausyti nuo dydžio ir tikimybės dalyvauti kondensacijos procese. Tačiau tokia gyvavimo trukmė leidžia BC patekti į aukštesnius atmosferos sluoksnius ir kartu su kitomis tolimosios pernašos dalelėmis gali nukeliauti net iki Arkties ir Antarktidos. Tai viena pagrindinių ašigalių spartaus šiltėjimo priežasčių. Ant sniego ir ledo nusėdusi BC keičia šio paviršiaus albedo. Tamsesnės spalvos sniego ir ledo paviršius žymiai paspartina tirpsimą. O ant vandens telkinių paviršiaus nusėdusi juodoji anglis gali būti toksiška vandens ekosistemai. Nustatyta, kad BC kaupiasi plaučiuose, sukelia kraujagyslių ir kvėpavimo takų ligas, neigiamai veikia kūdikių vystymąsi iki jiems gimstant bei turi kancerogeninių savybių (Bové ir kt., 2019). BC taip pat veikia debesų savybes (debesų spalvą ir dydį, lašelių kiekį bei debesies gyvavimo trukmę), taip turėdama įtakos kritulių kiekiui ir jų pasiskirstymui. Vertikalaus maišymosi metu į aukštesnius atmosferos sluoksnius patekusi BC praleidžia mažiau šviesos į Žemės paviršių. Tokiu būdu sumažėja šviesos kiekis tenkantis augalams bei sulėtėja paviršiaus vandenų garavimas. Ant augalų lapų ir spyglių paviršiaus nusėdusi BC sukuria mikro lygmens šiltnamio efektą, taip kaitindama augalą bei sumažindama saulės spinduliuotės kiekį, tenkantį augalo paviršiui. Tokio proceso metu neigiamai paveikiamos augalo funkcijos, tarp kurių yra ir fotosintezė. Dėl šių priežasčių, stebimas derliaus mažėjimas ir ekosistemų sutrikdymas. Taigi, BC neigiamai veikia ekosistemą ir žmogaus sveikatą. Siekiant sumažinti BC daromą neigiamą įtaką buvo svarstoma įvesti BC masės koncentracijos normatyvus Europos sąjungoje, tačiau iki šiol jokie apribojimai nėra patvirtinti.

Be visų išvardintų BC savybių, svarbu pažymėti, kad šioms dalelėms pasireiškus senėjimo procesams pastebimi įvairūs pokyčiai. Jei ką tik į aplinką patekusi BC yra hidrofobinė, tai vykstant senėjimo procesui, ant dalelės

kondensuojasi sulfatai ir organika, kurie keičia visos dalelės tirpumą vandenyje. Manoma, kad į atmosferą patekęs BC per 1 – 2 paras įgyja hidrofiliųjų savybių. Pasikeičia ir pati BC struktūra – iš aglomeratų pereinama į mažiau fraktalinę ar net apvalią formą. Papildomų medžiagų padengimas, lemia šviesos sugerties koeficiento pokytį.

1.3.2. Elementinė anglis

Net ir po išsamių stebėjimų ir eksperimentų, siekis standartizuoti metodą atskiriantį BC nuo elementinės anglies (*angl. elemental carbon (EC)*) liko bevaisis. EC, kaip ir BC susiformuoja nepilno degimo metu deginant įvairių kurą. EC yra refrakcinė anglis, pasižyminti grafitine struktūra. Terminai EC ir BC nėra vienas kitam lygūs ar vienas kitą pakeičiami dėl skirtingos matavimų prigimties. Jei išmatuoti BC naudojamas optinis detektavimo būdas, tai EC įvertinamas termo-optiniu būdu. Įvairių tyrimų metu nustatyta, kad EC ir BC pasižymi aukšta koreliacijos koeficiento verte. Matuojant EC, ant filtro nusodintas mėginys yra išdeginamas, tokiu būdu pirmiausia stebimas organinės anglies (OC) signalas, po kurio seka antrasis signalas priskiriamas EC. Dėl šio matavimo principo, EC nėra matuojamas vienalaikiškai ir nenutraukiamai. Tai taip pat lemia prastesnę laikinę skyrą.

1.3.3. Organinė anglis

OC gali būti tiek pirminio, tiek antrinio aerozolio dalelės, o OC šaltiniai nėra visapusiškai identifikuoti ir ištirti. Antrinės organinio aerozolio dalelės (OA) sudaro iki 90% viso OC (Calvo ir kt., 2013). Svari OC dalis yra susiformavusi iš vandenyje tirpių komponentų (*angl. water soluble organic carbon (WSOC)*). Toks OC gali egzistuoti skystoje agregatinėje būsenoje. Dalis WSOC yra vadinama „humuso tipo junginiais“ dėl cheminių junginių primenančių dirvos ir vandens mišinį. Tačiau didžiausią WSOC dalį sudaro biomasės deginimo metu susidaręs bei antrinis OA (Hecobian ir kt., 2010). Kita dalis OC yra netirpi (*angl. water insoluble organic carbon (WIOC)*). Didžiąją dalį WIOC sudaro pirminio aerozolio dalelės. Ilgą laiką buvo manoma, kad OC geba tik sklaidyti saulės spinduliuotę, tokiu būdu vėsinant

atmosferą. Pastarųjų metų tyrimai parodė, kad dalis OC gali ir sugerti saulės spinduliuotę (Chen ir kt., 2016; Li ir kt., 2016; Park ir kt., 2018).

1.3.4. Rudoji anglis

Nors BC gebėjimas sugerti šviesą ir tokiu būdu veikti atmosferos šiluminę pusiausvyrą yra žinomas nuo seniau, spalvotosios organikos svarba aplinkai dažnai lieka neįvertinta. Spalvota organinė anglis dėl šviesą sugeriančių savybių vadinama rudąja anglimi (*angl. Brown carbon (BrC)*). Pastaraisiais metais vykdytų tyrimų metu buvo nustatyta, kad BrC sugertos šviesos kiekis sudaro 20 – 40% visos aerolio dalelėms priskiriamos šviesos absorbcijos. Tai sudaro nuo +0,1 iki +0,6 W/m² šiluminio poveikio atmosferai (Jo ir kt., 2016; Wang ir kt., 2019; Wu ir kt., 2019). Zhang ir kt. (2019) parodė, kad troposferoje BrC gali turėti didesnę šildomąjį poveikį nei BC. Kitas su BrC siejamas procesas vadinasi lęšio efektu. Jis susidaro BrC nusėdus ant BC. Tokioje dalelėje BrC sugeria dalį šviesos, o kitą dalį nukreipia į BC, taip padidinant BC tenkantį spindulių kiekį. Lęšio efektas lemia pastebimai išaugusią šviesos sugertį (0,29 – 0,39 W/m²) (Saleh ir kt., 2015). BrC sugeria ultravioletinę ir regimosios šviesos spinduliuotę. Tiek pirminio, tiek antrinio aerolio dalelės gali būti priskiriamos BrC. Pirminis BrC susidaro biomasės degimo metu, tuo tarpu antrinis BrC susiformuoja vykstant aerolio dalelių susidarymui iš dujinių prekursorių ir humuso tipo junginių. Dalis bioaerolio dalelių taip pat priskiriamos BrC. Dėl didelės BrC įvairovės galimos skirtingos MAC vertės. Taigi, BrC atlieka svarbų vaidmenį atmosferos fotocheminiuose vyksmuose, o jos didžiausias indėlis į ekstinckiją stebimas vietovėse, kur vyrauja biomasės ir biokuro deginimo išmetimai į aplinką.

1.3.5. Nepilnai susiformavusių suodžių dalelės

Suodžių dalelių formavimasis atitinka suodžių evoliuciją liepsnos degimo metu. Terminas „Nepilnai susiformavusių suodžių dalelės“ aprašo suodžių daleles, susiformavusias iš karto po to, kai dėl liepsnos degimo pradedama išmesti daleles į aplinką. Šios dalelės pirmą kartą buvo identifikuotos ir aprašytos 2019 m. (Malmberg ir kt., 2019). Nepilnai susiformavusių suodžių dalelės – tai pradinio degimo dalelės, kurioms būdingas aukštas vandenilio ir

anglies santykis (H/C) ir netvarki struktūra susidedanti iš mažų ir erdvėje sulenktų policiklinių aromatinių junginių. Tokia struktūra atspindi atsitiktinį klasterių augimą ties žemomis temperatūromis. Šios dalelės pasižymi panašia į grafitinio tipo struktūra bei padidėjusiu atsparumu oksidacijai. Tuo tarpu pilnai susiformavusi suodžių dalelė yra tvarkios, pilnai grafitinės struktūros, pasižymi žemu H/C santykiu, neišsilenkusios struktūros ir BC sugerties savybėmis. Nepilnai susiformavusių suodžių dalelės dėl šviesos sugerties ties trumpesniais bangos ilgiais yra identifikuojamos kaip BrC.

2. METODINĖ DALIS

2.1. Matavimų vietų parinkimas

Nepertraukiami aerozolio dalelių cheminės sudėties ir optinių parametrų matavimai buvo vykdomi trijose skirtingose aplinkose: miesto, kaimo ir pajūrio (2 pav.). Pasirinktos matavimų vietos yra išsidėsčiusios skirtingose geografinėse padėtyse, siekiant įvertinti vyraujančius OA šaltinius ir aerozolio dalelių įtaką atmosferos šiluminei pusiausvyrai ne tik Lietuvoje, bet ir Europoje.

Pirmąją matavimų vietą pasirinkta Vilniuje esanti Fizinių ir technologijos mokslų centro būstinė ($54^{\circ}64'N$, $25^{\circ}18'E$). Netoli šios matavimų vietos yra įsikūrę industriniai pastatai. Pati būstinė nutolusi nuo miesto centro 8 km, šalia nėra didelių transporto srautų. Dėl šių priežasčių aplinka yra charakterizuojama kaip miesto foninė. Matavimai Vilniuje vyko dviejų sezonų metu: šiltuoju (2017 m. gegužės 11 d. – birželio 14 d.) bei šaltuoju (2014 m. spalio 10 d. – lapkričio 1 d.). Atliekant matavimus šioje vietovėje buvo tikimasi nustatyti transporto, biomasės deginimo ir miesto foninį OA.

Antroji matavimų vieta, priskiriama kaimo aplinkai, yra Aukštaitijos kompleksinio monitoringo stotis. Ši matavimų stotis įsikūrusi Rūgšteliškio kaime ($55^{\circ}46'N$, $26^{\circ}00'E$), nuošalioje vietovėje, kurios apie 70% ploto užima mišrūs miškai. Artimiausias didesnis miestas Utena nuo Rūgšteliškio yra nutolęs 27 km pietų kryptimi. Čia matavimai buvo vykdomi du laikotarpiais (2013 m. rugpjūčio 5 d. – spalio 30 d. bei 2016 m. balandžio 8 d. – rugsėjo 12 d.). Šioje vietovėje buvo tikimasi išskirti kelis skirtingus antrinius OA.

Trečioji pasirinkta matavimo vieta yra Preilos Aplinkos užterštumo tyrimų stotis ($55^{\circ}55'N$, $21^{\circ}00'E$) įsikūrusi Kuršių Nerijoje. Ši matavimo vieta priskiriama pajūrio aplinkai, o aerozolio dalelių cheminės sudėties ir optinių

parametrų matavimai vyko 2017 m. gruodžio 13 d. – 2018 m. kovo 27 d. Matavimų metu buvo tikimasi užfiksuoti netoli Preilos kas metus vykdomo žolės deginimo metu į aplinką išmestas daleles ir identifikuoti jų masių spektrą.

Dar viena kaimo aplinkai priskirta matavimų vietovė įsikūrusi San Pietro Capofiume kaime, esančiame Po upės slėnyje, Emilijos Romanijos regione, Italijoje (44°39'N, 11°37'E). Matavimų vietą supa dirbami laukai ir pievos. Artimiausias miestas Bolonija yra nutolęs 30 km. Matavimai San Pietro Capofiume vyko 2015 m. spalio 23 d. – lapkričio 9 d. Po upės slėnis dėl didelės drėgmės yra tinkama vieta rūko susidarymui stebėti. Būtent šį procesą buvo tikimasi stebėti matavimų metu.



2 pav. Žemėlapis su pažymėtomis matavimų vietomis. Spalvomis pažymėtas aplinkos tipas: geltona – miesto, mėlyna – pajūrio, žalia – kaimo. Šaltinis: www.worldfreemap.com

2.2. Atmosferos fizikinių ir cheminių parametų įvertinimo metodai

2.2.1. Organinio aerozolio dalelių matavimas ir šaltinių nustatymas

2.2.1.1. Aerozolio dalelių masių spektrometrija

Ore suspenduotų aerozolio dalelių cheminės sudėties tiesioginiams matavimams atlikti buvo naudojamas aerozolio dalelių cheminės sudėties monitorius ACSM (*angl. Aerosol Chemical Speciation Monitor*) (Aerodyne Research Inc., USA) (schema ir pilnas aprašymas pateikti Ng ir kt., (2011)) ir aerozolio dalelių masių spektrometras (AMS) (Aerodyne Research Inc., USA) (schema ir aprašymas pateikti DeCarlo ir kt., (2006)). Matavimų metu į šiuos prietaisus patekusios aerozolio dalelės su įsiurbtu oro srautu pereina per aerodinaminius lęšius (principinė schema pateikta Liu ir kt. (2007)). Šie lęšiai atlieka dvejopą paskirtį: nepraleidžia dalelių, kurių skersmuo didesnis už 1 μm , o likusias sufokusuoja į susiaurintą srautą (Liu ir kt., 2007). Mažos ir sufokusuotos dalelės patenka į kameras, kuriose esantys siurbliai atskiria aerozolio daleles nuo jas supančio oro srauto. Trečioje kameroje ant kaitinimo lėkštelės nusodintos aerozolio dalelės yra išgarinamos, susidarę garai jonizuojami 70 eV elektronais. Tokiu būdu susidarę molekulinę jonų fragmentai patenka į kvadrupolinį masių spektrometrą. Čia vykstančio matavimo metu nustatomas kiekvieno fragmento masės ir krūvio (m/z) santykis (Ng ir kt., 2011). Keičiant elektrinį lauką išmatuojamas aerozolio dalelių masių spektras nuo m/z 12 iki 149. ACSM laikinė skyra lygi apytiksliai 30 min, tuo tarpu AMS – 5 min.

2.2.1.2. Teigiamos matricos faktorizavimas

Aerozolio dalelių masių spektrometrijoje naudojami įvairūs metodai sugrupuoti kintamuosius į tam tikrą kiekį faktorių pagal nustatytą kriterijų. Šiuo metu labiausiai paplitęs ir nuolat naujinamas modelis, sugrupuojantis kintamuosius į matricas, vadinamas Teigiamų matricų faktorizavimas (*angl. Positive Matrix Factorisation* (PMF)). Tokiame modelyje visi duomenys paverčiami matrica X:

$$X = GF+E, \quad (1)$$

čia matrica X yra lygi sumodeliuotų matricų G ir F sandaugai ir liekanai E . Matricos G kiekvienas stulpelis j atitinka laiko eigą, o matricos F kiekviena eilutė i reiškia signalų masės ir krūvio santykio (m/z) intensyvumą (3 pav.). Toks modelis sėkmingai pritaikomas tik tuo atveju, kai F ir G matricų vertės yra teigiamos. Matricų sprendiniai nustatomi pagal mažiausio kvadrato funkciją, kuri minimaliai sumažina dydį Q^m :

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

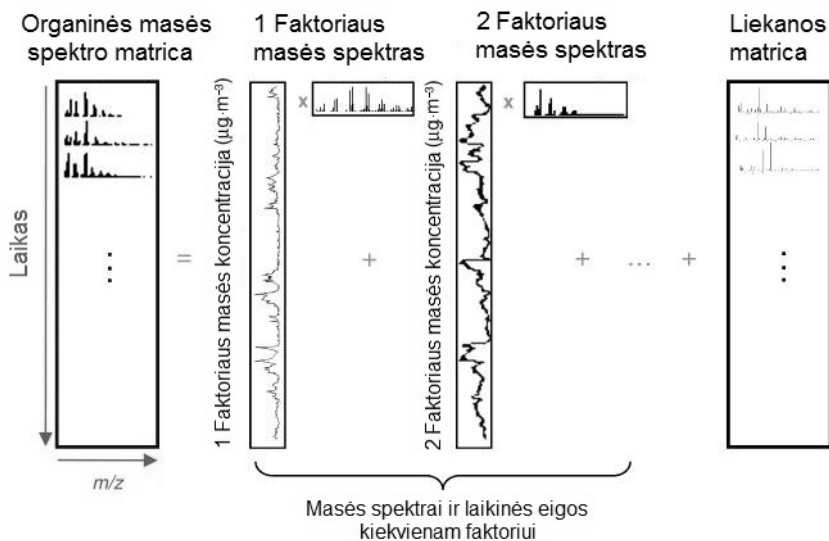
čia e_{ij} – liekanos matricos elementai, o σ_{ij} – matavimo duomenų paklaidos. Jei sprendiniui galioja nelygybė $\sigma_{ij} \ll e_{ij}$, gaunama didesnė Q^m vertė. Tai turi neigiamos įtakos modelio iteracijai bei gali susidaryti esant analizei napakankamam signalo ir triukšmo santykiui. Taip pat $\sigma_{ij} \ll e_{ij}$ gali identifikuoti nenumatytus lokalius taškinius šaltinius, iškraipiančius atmosferinius matavimus. Siekiant išvengti fizikinės prasmės neturinčių sprendinių atsirandančių dėl netikslų duomenų, modelis juos atrenka ir pašalina iš matricos. Netikslūs duomenys nustatomi pagal liekanos ir paklaidų santykį:

$$\left| \frac{e_{ij}}{\sigma_{ij}} \right| > \alpha, \quad (3)$$

čia α - ribinė vertė, nustatoma PMF modelio naudotojo. Pagal paskutinius tyrimus α vertė turėtų būti artima 4 (Canonaco ir kt., 2013). Įvertinus naują liekaną, apskaičiuojama kita Q^m vertė. Ši Q^m vertė normalizuojama pagal matematiškai optimizuotą funkciją Q_{exp} , kuri priklauso nuo duomenų matricos dydžio, kintamųjų kiekio n , jų laiko eigos m , bei pasirinkto faktorių kiekio p :

$$Q_{exp} = n \cdot m - p \cdot (m + n). \quad (4)$$

Esant matavimų duomenis pilnai atitinkančiam sprendiniui, santykis Q/Q_{exp} yra artimas 1. Jei Q/Q_{exp} yra per didelis, tuomet būtina keisti ieškomų faktorių kiekį. Tuo tarpu mažesnė už 1 vertė susidaro esant per dideliems matricos suvaržymams. Taigi, tokiu būdu galima nustatyti nežinomą faktorių kiekį p .



3 pav. Teigiamos matricos faktorizavimo modelio principinė schema. Šaltinis: Zhang ir kt., (2011).

2.2.1.3. PMF analizės atlikimo procedūra

Visiems masių spektrams buvo pritaikyta ta pati PMF analizės eiga. Igor Pro programa (versija 6.37) buvo suformuotos teigiamos organinių komponentų ir jų paklaidų matricos. Šios, kartu su pagalbiniais matavimais ir žinomais faktorių profiliais, buvo įkeltos į SoFi paprogramę. Darbe naudotos SoFi (Standard ir Pro) 6.61, 6.7, 6.8, 6.9 ir 6B versijos. Pirmiausia buvo apdorotos laiko eigos, siekiant užtikrinti, kad matavimų iškreipymai ar galimi vietiniai taškiniai šaltiniai neturėtų įtakos sprendiniui. Matricų analizė pradedama modeliuojant sprendinius apimančius nuo 2 iki 8 šaltinių. Tokia pirminė analizė suteikia informaciją apie labiausiai tikėtiną sprendinių kiekį ir leidžia įvertinti kiekvieno iš jų stabilumą. Antruoju žingsniu įvedamas suvaržymas pirmajam šaltiniui, kai paklaidų ribose (iki 10%) pritaikomas žinomas transporto kilmės angliavandenilinis OA (HOA) (Crippa ir kt., 2013). Šio šaltinio buvimas tikrinamas peržvelgiant laiko eigą: įvertinama, ar eiga turi fizikinę prasmę ir ar masės koncentracija viršija paklaidų ribą. Svarbiausias kriterijus siekiant identifikuoti HOA šaltinį, yra aiški paros eiga susidedanti iš rytinio ir vakarinio pikų, susijusių su padidėjusiu transporto priemonių aktyvumu. Nepavykus nustatyti aiškaus HOA šaltinio, ši procedūra kartojama analizės pabaigoje, siekiant įsitikinti, ar jis nepateko į sprendinio

liekaną. Jei HOA paros eiga nėra vienareikšmiškai interpretuojama, būtina patikrinti šio sprendinio laiko eigos koreliaciją su BC, NO ar NO_x. HOA spektras išsiskiria aukštais C_nH_{2n-1}⁺ ir C_nH_{2n+1}⁺ junginiams prisikiriamų signalų (*m/z* 41 (C₃H₅⁺), 43 (C₃H₇⁺, C₂H₃O⁺), 55 (C₄H₇⁺), 57 (C₃H₅O⁺) ir kt.) intensyvumais. Taip pat dalyje sprendinių buvo stebimas HOA spektrui ypač artimas profilis, kuris dėl paros eigos ir aukštesnio *m/z* 60 signalo intensyvumo pilnai ar iš dalies siejamas su pastatų šildymu. Toks OA dėl savo susidarymo būdo priskiriamas antropogeninio pirminio organinio aerozolio dalelėms (POA).

Antruju žingsniu siekiama nustatyti tai aplinkai būdingą biomasės deginimo OA (BBOA) šaltinio profilį. Yra du galimi būdai. Jei pradinės analizės metu viename ar keliuose iš sprendinių identifikuojamas BBOA profilis, tai šis yra išsaugomas kaip išorinis šablonas ir toliau yra pritaikomas su padidinta paklaida (iki 40 – 50%). Jei BBOA šaltinis nėra nustatomas eigoje, pasirenkamas ir pritaikomas Europoje vykusių matavimų metu gautų įvairių BBOA suvidurkintas spektras. Dėl didelės leistinos paklaidos (iki 40 – 50%) faktoriaus profilis pakinta taip, kad atitiktų realaus aplinkoje esančio šaltinio profilį. BBOA paros eiga šaltuoju laikotarpiu išsiskiria koncentracijos padidėjimu nakties metu, o šiltuoju gali beveik nekisti. Kiekvienos vietovės BBOA skiriasi dėl tai vietai būdingos šildymui naudojamos biomasės ar biomasės kurų mišinio bei degimo sąlygų. Taip pat, esant intensyviai biomasės deginimui, įmanoma atskirti vietinį BBOA nuo foninio. Šaltinis priskiriamas biomasės deginimui, jei *m/z* 60 (C₂H₄O₂⁺) intensyvumas sudaro bent 0,3% viso spektro (Crippa ir kt., 2014; Paglione ir kt., 2020). *m/z* 29 (C₂H₅⁺) ir 73 (C₃H₅O₂⁺) yra taip pat priskiriami prie BBOA žymenų. Šie trys signalai priskiriami levogliukozano, kuris susidaro medienos deginimo metu, masių spektrui (Weimer ir kt., 2008a).

Analizė tęsiama identifikuojant oksiduoto OA (OOA) šaltinius, jų kiekį ir dalelių oksidacijos laipsnį. Šiltuoju laikotarpiu didelė tikimybė atskirti labiau oksiduotą (MOOA) nuo mažiau oksiduoto OA (LOOA). MOOA yra dažnai siejamas su tolimosios pernašos OA, kuris pasižymi aukštais *m/z* 18 (CH₆⁺), 28 (CO⁺) ir 44 (CO₂⁺) signalų intensyvumais, jo koncentracijos kaita nepriklauso nuo paros laiko, o padidėjimas ar sumažėjimas siejamas su vyraujančiomis oro masių trajektorijomis. MOOA susideda iš skirtingų cheminių komponentų susimaišiusių dalelių viduje. Tiksliai MOOA kilmė (biogeninė ar antropogeninė) PMF modeliu nėra nustatoma. Tuo tarpu LOOA priskiriamas prie vietinės kilmės OA, kuris gali būti tiek biogeninis, tiek antropogeninis. LOOA gali būti identifikuojamas pagal pagrindinį spektrinį

žymenį m/z 43 ($C_3H_7^+$, $C_2H_3O^+$), kai jo intensyvumas yra aukštesnis už m/z 44. Siekiant nustatyti šio šaltinio prigimtį, būtina papildoma analizė įvertinant biogeninius parametrus (augalų aktyvumą, lakiųjų biogeninių organinių junginių (BVOC) ir oksidantų koncentracijos pokyčius) bei antropogeninio aerozolio dalelių kiekį atmosferoje.

Kiekvienoje analizėje patikrinama, ar nėra su maisto ruošia siejamo OA (COA). Tai atliekama panaudojant žinomą COA profilį (Crippa ir kt., 2013). Ar jis atitinka atmosferoje esantį OA nustatoma pagal laiko eigą – jei paros eigoje stebimas pietų ar vakarienės metu susidaręs padidėjimas, COA pridamas prie PMF sprendinių. Manoma, kad COA profilis tarp vietovių kinta iki 20 – 30%. Pagrindinis COA žymuo yra m/z 41. Spektre taip pat stebimi aukšti m/z 43, 55 ir 57 signalų intensyvumai kartu su biomasės įtaka (m/z 60 intensyvumas $>0,3\%$). Yra žinoma, kad COA koreliuoja su cholesterolio koncentracija ore (Zhao ir kt., 2015).

Nustačius pagrindinius šaltinius įvertinamos masių spektro bei laiko eigos liekanos. Jei masių spektro liekanoje lieka didesnio intensyvumo spektrų žymenų, analizė tęsiama pridodant galimai papildomą šaltinį arba keičiant jau esamų šaltinių profilius. Taip pat svarbu peržvelgti viso matavimo laikotarpio laiko eigos liekaną siekiant nustatyti, ar nebuvo su papildomu šaltiniu susijusio trumpalaikio epizodo. Taip pat svarbu nustatyti, ar sprendinys nekinta esant skirtingoms profilių paklaidoms. Esant mažai sunormuotos masių spektro liekanos vertei (tarp -0,2 ir 0,2), sprendinio validumas patikrinamas statistiškai. Tai atliekama kartojant modeliavimą 1000 kartų pasirinkus „patikimumo“ funkciją. Ši funkcija atsitiktinum tvarka pertvarko laiko eigą, tokiu būdu statistiškai patikrinant sprendinio patikimumą bet kuriam matavimo laikotarpiui. Iš 1000 atskirų sprendinių atrenkami keli šimtai sprendinių su geriausiai atskirtais šaltiniais. Paskutinis žingsnis apima atrinktų sprendinių suvidurkinimą ir kiekvieno šaltinio paklaidos įvertinimą. Jei matavimo laikotarpis apima kelis sezonus, kartu su „patikimumo“ funkcija naudojama ir „besislenkančio lango“ funkcija, kai vienu metu analizuojama po 14 dienų paslenkant analizuojamų duomenų imtį per 1 dieną. Tokiu būdu, modeliavimas atliekamas iki kelias dešimt tūkstančių kartų kartojant analizę. „Besislenkančio lango“ funkcija leidžia nustatyti profilių kitimą laike bei į sprendinį įtraukti laikiną šaltinį. OA masių spektro išmatuoto AMS analizėje „patikimumo“ funkcija buvo pritaikyta 100 kartų kartojant modeliavimą. Pagal kriterijus buvo atrinkti virš 10 sprendinių, jų tikslų kiekį nustatant pagal Stjudento koeficientą.

2.2.2. Šviesos sugertis aerolio dalelėmis

2.2.2.1. Šviesos sugerties matavimas

BC masės koncentracijos matavimui buvo naudojamas Aetalometras (AE31 Magee Scientific) (schema ir detalus aprašymas pateikti Arnott ir kt., (2005)). Šio prietaiso veikimas pagrįstas šviesos, perėjusios per filtrą su nusodintomis aerolio dalelėmis, intensyvumo silpimo matavimu. BC matavimai atliekami reguliariais intervalais dėl nepertraukiamo aerolio dalelių rinkimo ant filtro. Aetalometras matuoja šviesos perėjusios per filtrą su mėginiu ir kontrolinės srities (filtro be mėginio) intensyvumus. Šių intensyvumų skirtumas yra proporcingas BC masės koncentracijai. Mėginys renkamas ant pasirinkto filtro paviršiaus ploto. Mažesnis filtro paviršiaus plotas lemia sukonzentruotą mėginį, tuo tarpu didesnis – išsklaido mėginį didesniame plote. Nekeičiant oro srauto greičio, mažesnis plotas lemia pagreitintą filtro užpildymą ir padidina panaudotų filtrų kiekį, tačiau pagerina matavimų tikslumą. Šio darbo metu naudotų Aetalometrų matavimams buvo pasirinkti filtrai su $0,5 \text{ cm}^2$ mėginio plotu. Visi matavimai atlikti 7 skirtinguose bangos ilgiuose (370, 470, 520, 590, 660, 880 ir 970 nm). BC masės koncentracija nustatoma ties 880 nm.

2.2.2.2. Su šviesos sugertimi siejamų parametų įvertinimas

Šviesos intensyvumas (I_0) išmatuojamas šviesos spinduliui praėjus pro kontrolinę filtro sritį. Tuo tarpu intensyvumas, gautas šviesos spinduliui perėjus per filtrą su nusodintu BC mėginiu, žymimas I . Šviesos intensyvumo silpimas A_{tn} gali būti aprašomas lygtimi:

$$A_{tn} = 100 \cdot \ln(I_0/I). \quad (5)$$

$A_{tn} = 1$ atitinka vos matomą dėmę ant filtro, o $A_{tn} = 100$ priskiriama prie tamsiai pilkos dėmės. BC šviesos sugertis mažėja regimojoje srityje didėjant bangos ilgiui, o šviesos intensyvumo silpimas tiriamam bangos ilgiui λ yra užrašomas lygtimi:

$$A_{tn}(\lambda) = MAC\left(\frac{1}{\lambda}\right) \cdot BC, \quad (6)$$

čia BC žymima BC masės koncentracija, $MAC\left(\frac{1}{\lambda}\right)$ – masės sugerties skerspjūvis, kuris priklauso nuo bangos ilgio ir yra charakteringas sugeriančiai medžiagai.

Kitas plačiai taikomas optinis parametras vadinamas šviesos sugerties koeficientu ir yra žymimas b_{abs} . Šis dydis įvedamas per Lamberto-Bero dėsnį:

$$I = I_0 e^{(-b_{abs}x)}, \quad (7)$$

čia I ir I_0 jau apibrėžti šviesos intensyvumai, b_{abs} – šviesos sugerties koeficientas, x – šviesos pereito sluoksnio storis. Šviesos sugerties koeficientas lygus:

$$b_{abs}(\lambda) = \frac{MAC\left(\frac{1}{\lambda}\right)}{100} \cdot BC. \quad (8)$$

Kitas praktikoje naudojamas dydis – šviesos silpimo koeficientas b_{Atn} , kuris rodo šviesos susilpnėjimo pokytį per normuotą laiko tarpą Δt . Dydis b_{Atn} priklauso nuo ant filtro surinkto mėginio ploto A bei nuo į prietaisą siurbiamo oro srauto greičio Q :

$$b_{Atn} = \frac{A}{Q} \frac{\Delta ATN}{\Delta t}. \quad (9)$$

Taigi, BC koncentracija, šviesos intensyvumo silpimas ir sugerties koeficientai yra pagrindiniai parametrai, kurie įvertinami matuojant aerolio dalelių šviesos sugerties savybes.

Metodai, kuriais pagrįstas Aetalometro veikimo principas turi sisteminių netobulumų, kuriuos būtina pakoreguoti. Pirmiausia, filtro pluoštas prisideda prie šviesos intensyvumo susilpnėjimo. Tai lemia klaidingai didesnę BC masės koncentraciją. Antroji problema yra nusėdusių aerolio dalelių sukeltas šviesos silpimas dėl sklaidos. Tokiu atveju galutiniuose skaičiavimuose aerolio dalelių sklaida yra interpretuojama kaip padidėjusi šviesos sugertis. Trečioji problema, vadinama šešėlio efektu, kai ant filtro nusodinus didesnę kiekį BC, dalis dalelių užstoja viena kitą ir išmatuojamas mažesnis šviesos susilpnėjimas. Siekiant išmatuoti realias vertes skaičiavimuose būtina įvesti papildomų parametrų bei atitinkamai pakoreguoti jau esamas dydžių išraiškas.

Weingartner ir kt. (2003) pasiūlė skaičiuojant šviesos sugerties koeficientą, įvesti papildomus C ir $R(Atn)$ parametrus:

$$b_{abs} = b_{Atn} \frac{1}{C \cdot R(Atn)}, \quad (10)$$

čia C - kalibracijos faktorius. Jis aprašo matavimams naudojamo filtro pluošto daugkartinę sklaidą. Kalibracijos faktorius C daugiausia priklauso nuo filtro medžiagos ir naudojamo prietaiso. Parametras R skirtas nusėdusių dalelių

sukeltiems matavimų netikslumams koreguoti. Funkcija $R(\text{Atn})$ priklauso nuo nusėdusių aerolio dalelių kiekio. Nenaudojamiems filtrams R yra prilyginamas vienetai.

Įvairių eksperimentų metu buvo nustatyta, kad C vertės gali įgyti vertę tarp 1,9 ir 3,3 (Di Ianni ir kt., 2018; Weingartner ir kt., 2003). Pataisos parametras C nekinta matuojant ties skirtingais bangos ilgiais, tuo tarpu R gali priklausyti nuo naudojamo bangos ilgio. R parametro tyrimo metu, buvo pastebėta, kad ji priklauso nuo Atn :

$$b_{\text{Atn}} = b_{10\%}R(\text{Atn}), \quad (11)$$

čia $b_{10\%}$ yra apytikslė b_{Atn} vertė, kai Atn atitinka 10%. Tuomet R galima išreikšti lygtimi:

$$R(\text{ATN}) = \left(\frac{1}{f} - 1\right) \frac{\ln(\text{ATN}) - \ln(10\%)}{\ln(50\%) - \ln(10\%)} + 1, \quad (12)$$

čia f – funkcija aprašanti kreivės nuolydį, o jos vertės skiriasi kiekvienam bangos ilgiui ir metų laikui (Sandradewi ir kt., 2008). Apskaičiavus $R(\text{Atn})$, galima patikslinti BC masės koncentracijos išraišką:

$$\text{BC} = \frac{b_{\text{abs}}}{\sigma_{\text{abs}}} = \frac{b_{\text{ATN}}}{\sigma_{\text{ATN}} \cdot R(\text{ATN})}. \quad (13)$$

Tačiau tolimesni tyrimai parodė, kad ši skaičiavimų korekcija yra tinkama ties 880 nm, tačiau nepakankamai įvertina daugkartinę sklaidą ties trumpesniais bangos ilgiais. Dėl šios priežasties buvo įvesta papildoma pataisa (Collaud Coen ir kt., 2010):

$$C^* = C + \frac{\alpha \cdot \text{SSA}}{1 - \text{SSA}}, \quad (14)$$

$$\alpha = cb_{\text{scat}}^{d-1}, \quad (15)$$

čia C^* yra patobulintas C faktorius, vertinamas pagal šviesos sklaidos koeficientą (b_{scat}) bei SSA. Koeficientai c (0,797) ir d (0,564) yra nekintantys ir nustatyti Arnott ir kt. (2005). Šiame darbe C konstantai parinkta 3,3 vertė, pagal Italijoje vykusią BC masės koncentracijos verčių, matuotų Aetalometru ir Daugiakampiu šviesos sugerties fotometru MAAP (*angl. Multi-Angle Absorption Photometer*), sulyginimą.

Be pagrindinių dydžių detalesnei analizei būtini papildomi parametrai. Jei grafiškai atvaizduosime šviesos sugerties koeficiento priklausomybę nuo bangos ilgio, stebėsime mažėjančią kreivę didėjančio bangos ilgio kryptimi. Toks kitimas gali būti užrašomas laipsnine priklausomybe nuo bangos ilgio, o gautas dydis vadinamas šviesos sugerties Angstromo eksponentės koeficientu (*angl. absorption Angstrom exponent (AAE)*). AAE rodo neigiamą šviesos sugerties kreivės pokyčio koeficientą logaritminėje skalėje. AAE yra

proporcingas šviesos sugerties koeficientui ir gali būti išreikštas, kaip bangos ilgio λ laipsnio rodiklis:

$$b_{\text{abs}} \propto \lambda^{-\text{AAE}}. \quad (16)$$

Apskaičiuoti AAE vertei naudojamas šviesos sugerties koeficientų santykis dviem pasirinktiems bangų ilgiams:

$$\text{AAE} = -\frac{\ln\left(\frac{b_{\text{abs},\lambda_1}}{b_{\text{abs},\lambda_2}}\right)}{\ln\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)}. \quad (17)$$

Literatūroje yra nurodoma, kad naudojantis AAE vertėmis, galima identifikuoti vyraujančią degimo produktą (Favez ir kt., 2010; Lack ir Langridge, 2013; Massabò ir kt., 2015). AAE vertės nuo 0,8 iki 1,1 atitinka dominuojančias transporto kilmės aerolio daleles. Tuo tarpu kiek didesnės AAE vertės (nuo 1,2 iki 2,9) priskiriamos prie medienos ir biokuro degimo metu susidariusio BC. Didžiausios AAE vertės (AAE>3,6) naudojamos identifikuoti BrC. BrC šviesos intensyvumo koeficientas apskaičiuojamas pagal bangos ilgių priklausomybės metodą (Wang ir kt., 2016):

$$b_{\text{abs,BC}}(370 \text{ nm}) = b_{\text{abs}}(880 \text{ nm}) - \left(\frac{880}{370}\right)^{\text{AAE}_{\text{BC}}}, \quad (18)$$

$$b_{\text{abs,BrC}}(370 \text{ nm}) = b_{\text{abs}}(370 \text{ nm}) - b_{\text{abs,BC}}(370 \text{ nm}). \quad (19)$$

Pagal Sandradewi ir kt. (2008) AAE vertė identifikuojant BC šviesos sugertį (AAE_{BC}) lygi 1. BrC šviesos sugerties koeficientas ($b_{\text{abs,BrC}}$) ties 880 nm nėra reikšmingas, todėl skaičiuojamas ties 370 nm bangos ilgiu.

Siekiant įvertinti transporto kilmės OA, buvo pritaikytas Aetalometro modelis (Sandradewi ir kt., 2008), kuris leidžia atskirti BC masės koncentraciją siejamą su transporto išmetimais į aplinką (BC_{TR}) ir medienos bei biomasės deginimu (BC_{WB}):

$$b_{\text{abs,BC}_{\text{TR}}}(880 \text{ nm}) = \frac{b_{\text{abs}}(470 \text{ nm}) - \left(\frac{470}{880}\right)^{\text{AAE}_{\text{TR}}}}{\left(\frac{470}{880}\right)^{\text{AAE}_{\text{WB}}} - \left(\frac{470}{880}\right)^{\text{AAE}_{\text{TR}}}}, \quad (20)$$

$$b_{\text{abs,BC}_{\text{WB}}}(880 \text{ nm}) = \frac{b_{\text{abs}}(470 \text{ nm}) - \left(\frac{470}{880}\right)^{\text{AAE}_{\text{WB}}}}{\left(\frac{470}{880}\right)^{\text{AAE}_{\text{TR}}} - \left(\frac{470}{880}\right)^{\text{AAE}_{\text{WB}}}}, \quad (21)$$

čia AAE_{TR} ir AAE_{WB} atitinka transporto ir įvairios biomasės deginimo kilmės AAE vertes (atitinkamai 0,9 ir 1,68, pagal Zotter ir kt. (2017)).

2.2.2.3. MAC vertės priskyrimas skirtingiems OA šaltiniams

PMF modeliu nustatčius pagrindinius OA šaltinius, galima įvertinti kiekvieno jų įnašą į šviesos sugertį. Qin ir kt. (2018) pasiūlė daugiaparametrinę regresijos lygtį, leidžiančią nustatyti, atskiro OA įnašą į BrC šviesos sugerties koeficientą:

$$b_{\text{abs,BrC}} = a \cdot [\text{OA}_1] + b \cdot [\text{OA}_2] + \dots + r, \quad (22)$$

čia $[\text{OA}_1]$ ir $[\text{OA}_2]$ atitinka skirtingų OA masės koncentraciją, o daugikliai a ir b atitinkamas MAC vertes. BrC šviesos koeficiento vertė nepriskirta nei vienam OA priskiriama prie liekanos (r).

2.2.2.4. OA šaltinių įvertinimas pagal „Zotter“ metodą

PMF rezultatų palyginimui buvo pasirinktas kitas anglies turinčių dalelių (*angl. carbonaceous matter* (CM)) šaltinių identifikavimo metodas paremtas Zotter ir kt. (2017) pasiūlyta lygčių sistema:

$$\text{CM} = \text{OA} + \text{BC}, \quad (23)$$

$$\text{CM} = \text{CM}_{\text{TR}} + \text{CM}_{\text{WB}} + \text{CM}_{\text{NA}}, \quad (24)$$

$$\text{CM} = c_1 \cdot b_{\text{absTR}}(950\text{nm}) + c_2 \cdot b_{\text{absWB}}(470\text{nm}) + c_3, \quad (25)$$

čia CM pirmiausia apskaičiuojamas susdedant OA ir BC masės koncentracijas. Ši suma atitinka bendrą anglies sudėtyje turinčių dalelių masės koncentraciją, kuri gali būti išskirstyta į skirtingo tipo CM daleles. CM_{TR} atitinka transporto anglies sudėtyje turinčias daleles, CM_{WB} – biomasės ar medienos metu susidariusias anglies sudėtyje turinčias daleles, CM_{NA} – šviesos nesugėriamąsias anglies sudėtyje turinčias daleles. Daugikliai c_1 ir c_2 apskaičiuojami pagal linijinę progresiją, o liekana c_3 atitinka CM_{NA} . b_{absWB} ir b_{absTR} įvertinami pagal lygtis nr. 20 ir 21.

2.2.3. Šviesos sklaidos matavimai ir parametrų įvertinimas

2.2.3.1. Šviesos sklaidos matavimai

Šviesos sklaidos skaičiavimams buvo naudojamas integruojantis Nefelometras (TSI 3563) (detalus aprašymas pateiktas Anderson ir Ogren (1998)). Matavimų metu oro srautas su tiriamomis dalelėmis įsiurbiamas į prietaisą. Prietaiso siauroje kameroje dalelės apšviečiamos lazerio šviesa, kuri dėl sklaidos atsispindi nuo dalelių paviršiaus. $10^\circ - 170^\circ$ kampais atspindėta šviesa pasiekia fotodaugintuvą, kuris paverčia atspindėtos šviesos intensyvumą elektriniu signalu. Prietaiso kamera padengta juoda šviesą sugeriančia danga, kuri neleidžia šviesai atsispindėti nuo prietaiso sienelių, tokiu būdu neiškraipant matavimų. Taip pat matuojama atgalinė sklaida, kuri parodo, kiek šviesos atsispindima atgal į kosmosą. Tokios sklaidos matavimo metu yra uždaroma speciali sklendė, blokuojanti šviesos sklaidos signalą iš priešingos nei lazerio spindulio krypties. Nefelometras matuoja šviesos sklaidą dalelėmis ties 3 skirtingais bangos ilgiais: 450, 525/550 (matuota Italijoje/Lietuvoje) ir 700 nm, su 1 arba 5 min. laikine skyra.

2.2.3.2. Šviesos sklaidos parametrų įvertinimas

Be AAE šiame darbe buvo įvertinta ir sklaidos Angstromo eksponentės koeficientas (*angl. scattering Angstrom exponent (SAE)*), kurio vertės literatūroje naudojamos atmosferoje vyraujančių aerolio dalelių dydžiui nustatyti. SAE apskaičiuojamas pagal šviesos sklaidos koeficientų ties skirtingais bangos ilgiais santykį:

$$SAE = - \frac{\ln\left(\frac{b_{scat\lambda_1}}{b_{scat\lambda_2}}\right)}{\ln\left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2}\right)}. \quad (26)$$

Eck ir kt. (2010) pabrėžė, kad SAE vertės negali būti tiesiogiai susietos su tam tikro dydžio aerolio dalelių koncentracija, bet leidžia įvardinti smulkių ar stambių dalelių frakcija turi didesnę įtaką šviesos ekstinkcijai. Valenzuela ir kt. (2015) pabrėžė, kad SAE gali kisti nuo 0, vyraujant didelėms dalelėms, iki 4, kai atmosferoje dominuoja Reilio sklaida. Cappa ir kt. (2016) nustatė, kad $SAE > 1,3$ atitinka PM_1 dalelių frakcijos dominavimą šviesos sklaidai. Tuo

tarpu $SAE < 1,3$ priskyre dalelių, kurių skersmuo didesnis už $1 \mu\text{m}$, vyraujančiai įtakai.

Pagrindinis atmosferos šiluminę pusiausvyrą indikuojantis dydis SSA skaičiuojamas įvertinant šviesos sklaidą ir ekstinkciją aerozolio dalelėmis:

$$SSA = \frac{b_{\text{scat}}}{b_{\text{scat}} + b_{\text{abs}}}. \quad (27)$$

Visos SSA vertės nagrinėtos šiame darbe buvo apskaičiuotos ties 525/550 nm (atitinkamai Italijoje/Lietuvoje):

$$AAE_{590\text{nm}/520\text{nm}} = -\frac{\ln\left(\frac{b_{\text{abs}590\text{nm}}}{b_{\text{abs}520\text{nm}}}\right)}{\ln\left(\frac{590\text{nm}}{520\text{nm}}\right)}. \quad (28)$$

Parametro b_{scat} vertė ties 525/550 nm buvo perskaičiuota iš 520 nm atitinkančios vertės pagal Zhuang ir kt. (2015) metodiką:

$$b_{\text{abs}}(525 \text{ nm}) = b_{\text{abs}}(520 \text{ nm}) \cdot \left(\frac{525 \text{ nm}}{520 \text{ nm}}\right)^{AAE_{590\text{nm}/520\text{nm}}}. \quad (29)$$

Dėl šio šviesos sugerties koeficiento perskaičiavimo į artimą bangos ilgį, į SSA skaičiavimus įvedama papildoma 5% paklaida.

2.2.4. Ore suspenduoto vandens matavimas

Ore suspenduoto skysto vandens kiekio (*angl. liquid water content* (LWC)) matavimams buvo naudojamas tūrio monitorius PVM-100. Matavimų laikinė skyra lygi 1 min. LWC vertė lygi $0,08 \text{ g m}^{-3}$ buvo naudojama kaip indikatorius rūko susidarymui nustatyti. Rūkas – tai suspenduoti vandens lašeliai ore, kurie lemia matomumo sumažėjimą iki 1000 m (Elias ir kt., 2015). Tuo tarpu migla neturi literatūroje nustatytos LWC vertės. Migla apibūdinama, kaip ore suspenduotų lašelių sankaupa, kai matomumas yra didesnis už rūko (1000 m). Šiame darbe migla buvo identifikuojama pagal RH ir vėjo greitį.

2.2.5. ISORROPIA-II modelis

Siekiant įvertinti aerozolio dalelėje esantį skysto vandens kiekį (*angl. aerosol liquid water content* (ALWC)), buvo naudojamas modelis ISORROPIA-II (Fountoukis ir Nenes, 2007) pagrįstas termodinaminės

pusiausvyros skaičiavimais. Šis modelis susideda iš termodinaminės pusiausvyros sąlygoms tenkinti skirtų lygčių sistemos aerolio ir dujinei fazėms. Šio modelio įvade pateikiama pagrindinių aerolio dalelių cheminių komponentų masės koncentracija (SO_4 , NO_3 , NH_4 , Na, Cl), išmatuoti ACSM arba AMS, kartu su meteorologinėmis sąlygomis (santykine drėgme (RH) ir temperatūra) bei tiriama agregatinė būseną.

2.2.6. FIRMS sistema

Siekiant nustatyti, ar BC ir dalis OA susidarė žolės deginimo bei kitų galimų gaisrų metu, buvo naudojama Gaisrų informavimo ir resursų valdymo sistema FIRMS (*angl. Fire Information for Resource Management System*) (NASA). FIRMS sistema paremta duomenimis, gautais iš trijų palydovų (Terra, Aqua ir Goes). Terra ir Aqua palydovai skrenda virš tiriamos teritorijos du kartus per parą ir atlieka matavimus 1 – 5 km aukštyje. Tuo tarpu Geos yra geostacionarus palydovas, matuojantis 4 – 8 km aukštyje. Visi šie palydovai infraraudonaisiais spinduliais (4 ir 11 μm ilgio) matuoja temperatūrinius pokyčius, kurie leidžia aptikti gaisro vietą. Šis pokytis įvertinamas analizuojant termonuotraumą remiantis Planko funkcija, aprašančia juodo kūno spinduliavimą:

$$\Delta T = T_4 - T_{11}. \quad (30)$$

Pagal šią funkciją temperatūrų skirtumas tarp 4 μm (T_4) ir 11 μm (T_{11}) bangų ilgių matavimų gaisro atveju padidėja bent 20 K.

2.2.7. Worldview sistema

NASA sukurta Worldview sistema paremta įvairių palydovų ir lidarų esamu metu atliekamų matavimų duomenimis. Ši sistema skirta analizuoti pasirinktą teritoriją pagal 900 skirtingus pažemio sluoksnio ir žemės paviršiaus parametrus. Šiame darbe buvo naudota atmosferos aerolio dalelių optinių parametrų duomenys, gauti matuojant šviesos tiesioginę ir atgalinę sklaidą iš UARS palydovo.

2.2.8. HYSPLIT modelis

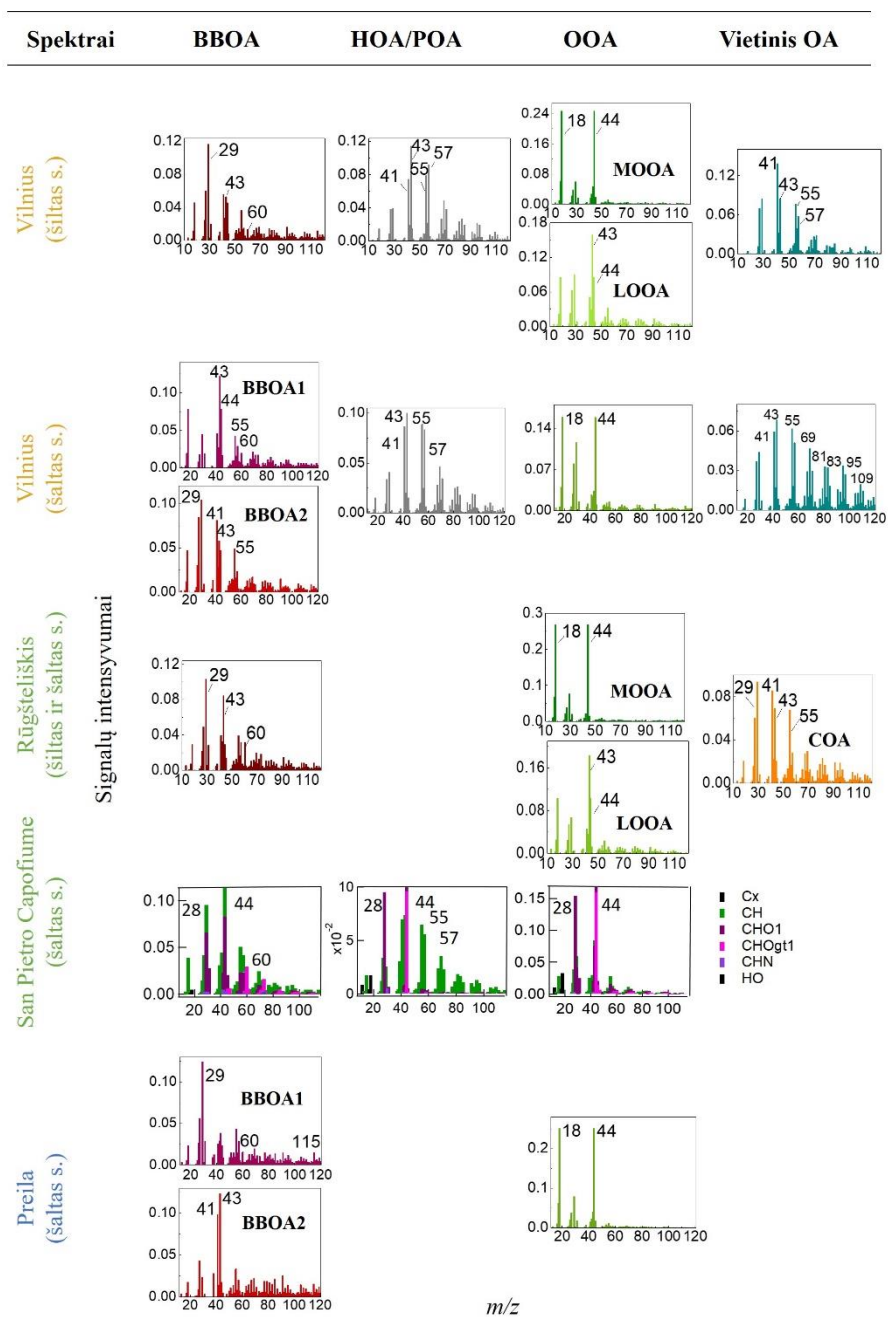
Siekiant nustatyti iš kur atnešamos oro masės naudojamas Hibridinis vienos dalelės lagranžo integruotasis modelis HYSPLIT. Šis modelis pagrįstas pavienių dalelių lagranžianų sistema, kurios sprendinys yra oro masių trajektorija bet kokiame taške x , y ir z kryptimis. Modeliui naudojami matavimai atliekami kas 3 valandas ir yra išdėstyti tinklo pavidalu 1° atstumu. Meteorologiniai duomenys naudojami maišymosi ir stabilumo koeficientams apskaičiuoti. Modelyje atsižvelgta į vertikalų ir horizontalų dalelių maišymąsi, siekiant tikslesnės dalelių judėjimo trajektorijos simuliacijos.

3. TYRIMŲ REZULTATAI

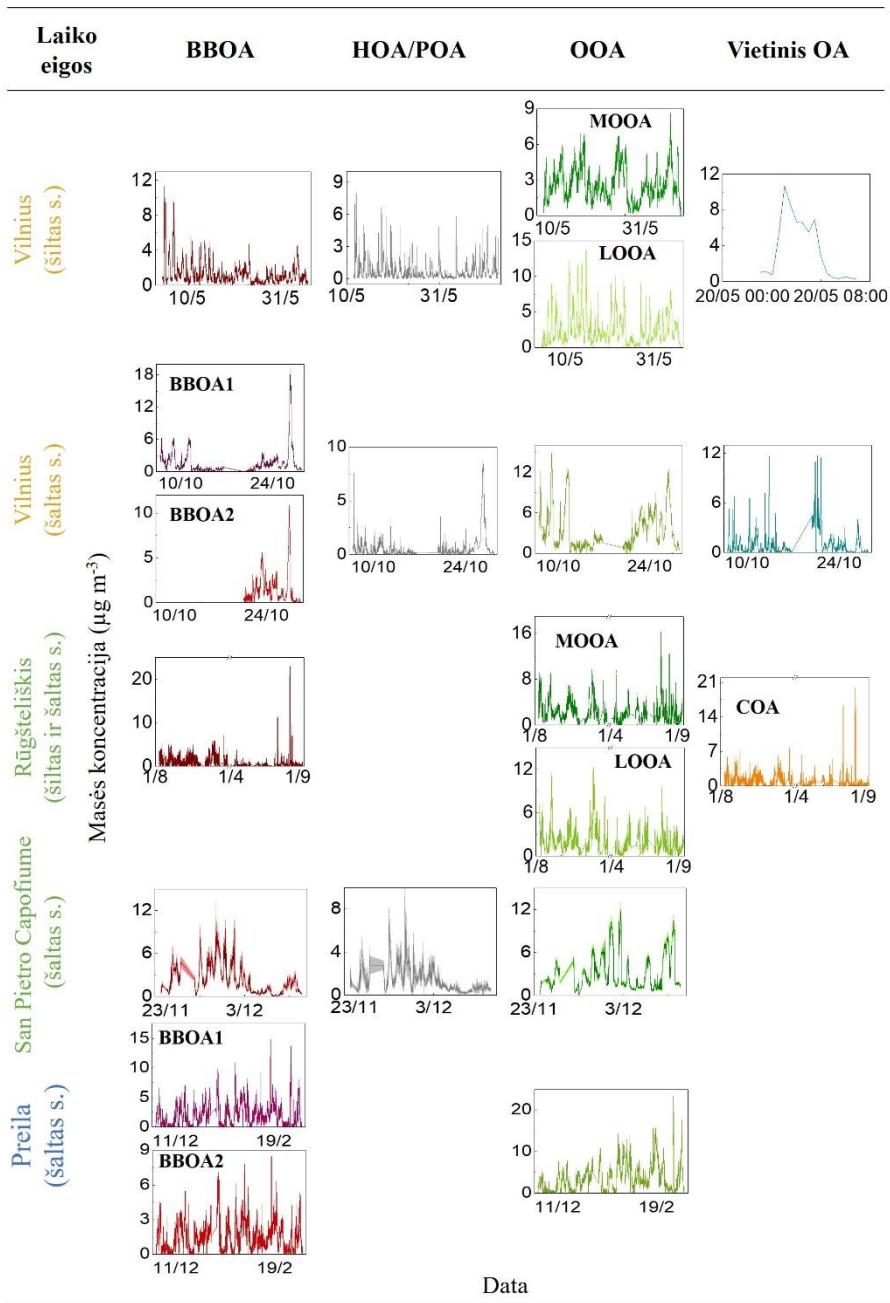
3.1. OA šaltinių nustatymas keturiose skirtingose aplinkose

3.1.1. PMF rezultatai skirtingose vietovėse

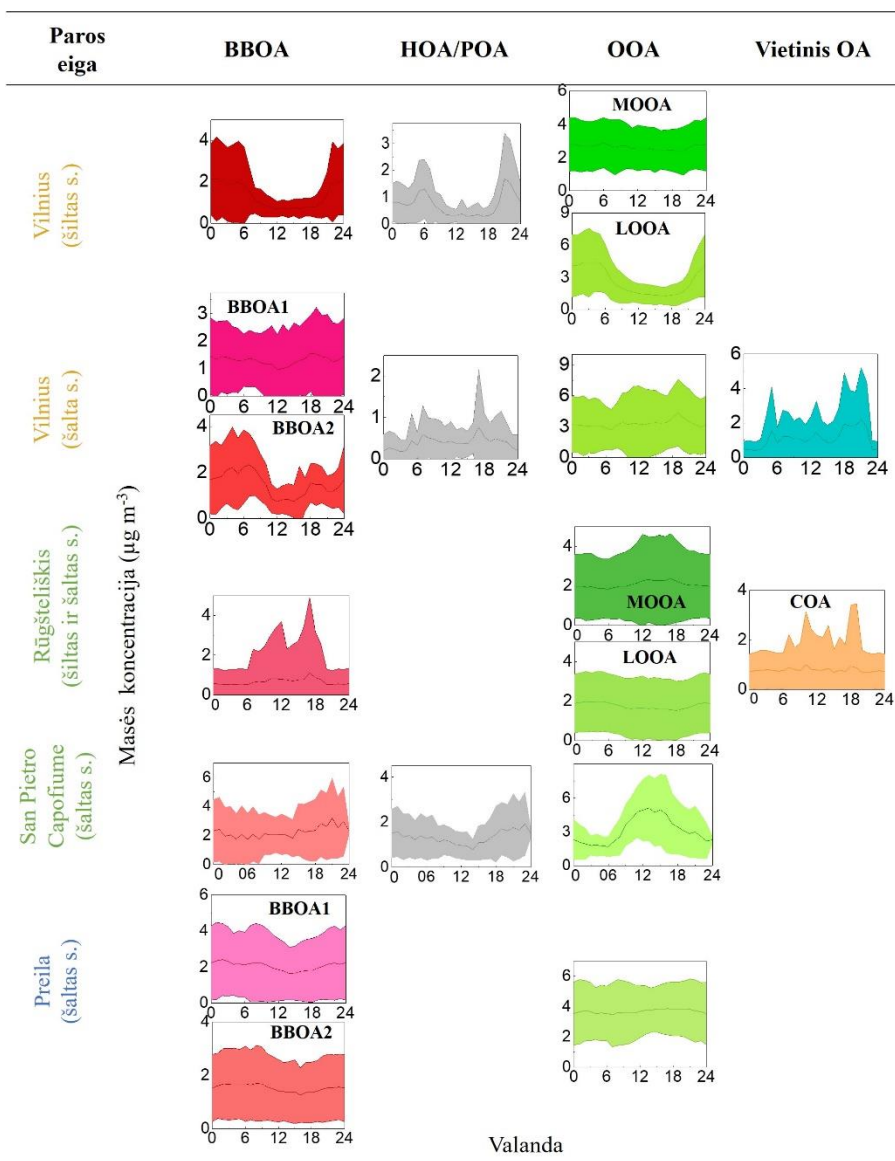
Siekiant nustatyti vyraujančius OA šaltinius skirtingose aplinkose, OA masių spektras buvo matuojamas keturiose vietovėse: Vilniuje, Rūgšteliškyje, Preiloje (Lietuva) bei San Pietro Capofiume (Italija). Lietuvoje vykę OA spektro matavimai buvo atliekami ACSM, tuo tarpu Italijoje buvo naudojamas AMS.



4 pav. PMF sprendinių skirtingoms vietovėms ir sezonams masių spektrai su žiems charakteringais signalais.



5 pav. PMF sprendinių skirtingoms vietovėms ir sezonams laiko eigos



6 pav. PMF sprendinių skirtingoms vietovėms ir sezonams paros eigos.

3.1.1.1. OA šaltiniai miesto aplinkoje (Vilniuje) šiltuoju laikotarpiu

OA masių spektro matavimai Vilniaus mieste šiltuoju laikotarpiu vyko 2017 m. gegužės 11 – birželio 14 dienomis. Penki skirtingi OA šaltiniai buvo sėkmingai nustatyti PMF modeliu: HOA, BBOA, MOOA, LOOA ir vietinės kilmės angliavandenilinis OA (LOA) (4, 5, 6 pav.). Atrenkant sprendinius buvo laikomasi šių kriterijų: aukšta HOA koreliacija su transporto kilmės BC (BC_{TR}) bei atitikimas tarp BBOA ir su medienos deginimu siejamo BC (BC_{WB}) bei f_{60} (m/z 60 signalo intensyvumas sunormuotas į organiką) laiko eigų. Nors matavimai vyko jau po oficialios šildymo sezono Vilniuje pabaigos, pirmąją savaitę buvo stebimos didesnės BBOA koncentracijos (5 pav.). Charakteringa paros eiga, kurioje stebimas žymus padidėjimas nakties metu, bei aukštas m/z 43 signalo intensyvumas leidžia teigti, kad biomasė buvo deginama netoliese esančių gyvenamųjų pastatų šildymui. BBOA sudarė 18% OA masės koncentracijos, o vidutinė vertė siekė $1,31 \mu\text{g m}^{-3}$ (standartinis nuokrypis (SD)= $1,34 \mu\text{g m}^{-3}$). MOOA ir LOOA sudarė didžiąją dalį OA (atitinkamai 34% ir 38%). Jokie žymesni pokyčiai MOOA paros eigoje nebuvo stebimi, masės koncentracija kito nežymiai (vidutinė koncentracija lygi $2,64 \mu\text{g m}^{-3}$, o SD= $1,42 \mu\text{g m}^{-3}$). MOOA laiko eiga teigiamai koreliavo su sulfatais ($r=0,49$). Tuo tarpu mažiau oksiduoto OA laiko eiga teigiamai koreliavo su nitratais ($r=0,50$), o jų paros eigoje buvo stebimas koncentracijos padidėjimas nakties metu (tarp 2 ir 5 val.) iki $4,42 \mu\text{g m}^{-3}$. Dėl antropogeninio aerolio dalelių gausos, papildoma analizė dėl LOOA galimos biogeninės kilmės nustatymo nebuvo pritaikyta. HOA masės koncentracija sudarė 10% viso OA. Paros eigoje aiškiai stebimi du koncentracijų padidėjimai: ryte (6 – 8 val.) bei vėlai vakare (22 – 23 val.). Pirmasis pikas atitinka transporto priemonių padidėjimo aktyvumą, o antrasis siejamas su atmosferoje dėl sumažėjusio maišymosi aukščio susikaupusių transporto kilmės aerolio dalelių. HOA teigiamai koreliavo su BC_{TR} ($r=0,65$). Paskutinis identifikuotas OA šaltinis LOA pasižymėjo aukštais m/z 41, 55 ir 57 signalų intensyvumais masių spektre. LOA šaltinis buvo stebimas tik vieno epizodo metu (gegužės 20 d.) ir truko 6 val. (nuo 3 iki 8 val.). Aukščiausia LOA masės koncentracija siekė $10,7 \mu\text{g m}^{-3}$. Papildoma meteorologinių parametų analizė atskleidė, kad LOA aerolio dalelės buvo atneštos iš vakarinės miesto dalies. Nei vienas gaisro ar galimo incidento atvejis nebuvo praneštas atitinkamoms institucijoms, todėl LOA kilmė nebuvo identifikuota.

3.1.1.2. OA šaltiniai miesto aplinkoje (Vilniuje) šaltuoju laikotarpiu

OA masių spektro matavimai vyko 2014 m. spalio 10 – lapkričio 1 d. Oficialiais Vilniaus savivaldybės duomenimis, centralizuotas šildymas mieste buvo įjungtas spalio 24 d., tačiau tikėtina, kad individualūs būstai pradėjo šildytis keliomis dienomis anksčiau vyraujant žemesnėms temperatūroms. Ši informacija leidžia teigti, kad matavimai vyko šaltuoju laikotarpiu esant suaktyvėjusiam pastatų šildymui. Pritaikius PMF modelį visam laikotarpiui buvo nustatyti 5 vyraujantys OA šaltiniai: du skirtingi BBOA (atitinkamai BBOA1 ir BBOA2), OOA, vietinis angliavandenilinės struktūros OA (LOA) ir POA (4, 5, 6 pav.).

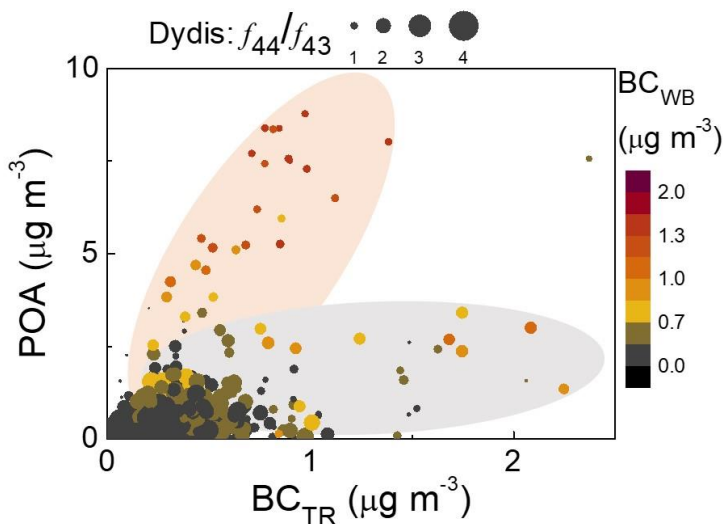
BBOA1 masių spektras pasižymėjo ypač aukštais m/z 43, 44, 55 ir 60 signalų intensyvumais. Stipri teigiama koreliacija buvo stebima tarp BBOA1 ir m/z 60 laiko eigų ($r=0,91$). Paros eigoje žymių padidėjimų nustatyta nebuvo. Nesant aiškiai paros eigai bei aukštesniam m/z 44 signalo intensyvumui, BBOA1 buvo priskirtas prie miesto foninio biomasės deginimo aerolio dalelių. Matavimų viduryje buvo identifikuotas papildomas BBOA šaltinis (BBOA2). Šiame masių spektre dominavo m/z 29 bei 41, o laiko eiga teigiamai koreliavo su chloridais ($r=0,90$), m/z 60 ($r=0,85$) ir BrC absorbcijos koeficientu ($r=0,78$). Taip pat stebima aiški paros eiga, kurioje BBOA2 įgyja didžiausias vertes nakties metu (23 – 8 val.). Tai leidžia teigti, kad BBOA2 susidarė deginant centrinio šildymo tinklų naudojamą biomasę.

OOA masių spektre stebimi 2 pagrindiniai signalai: m/z 18 ir 44. OOA sudarė didžiąją dalį OA (47%), o laiko eiga teigiamai koreliavo antrinėmis neorganinėmis aerolio dalelių cheminėmis komponentėmis: su amoniu ($r=0,75$) ir su sulfatais ($r=0,73$). Paros eigoje masės koncentracijos charakteringos eigos nebuvo pastebėta. Šie pastebėjimai leidžia priskirti OOA prie tolimosios pernašos aerolio dalelių.

POA masių spektras buvo charakterizuotas angliavandenilinės struktūros cheminėmis junginiais ($C_nH_{2n-1}^+$ ir $C_nH_{2n+1}^+$). POA paros eigoje matyti koncentracijos padidėjimas apie 17 val., o laiko eiga iš dalies koreliavo su BC_{FF} ($r=0,55$). Dėl šių savybių POA galėtų būti priskirtas prie transporto kilmės aerolio dalelių, tačiau stipresnė koreliacija buvo stebima tarp POA ir m/z 60 laiko eigų ($r=0,84$). Siekiant nustatyti POA kilmę, buvo atlikta papildoma analizė. 7 pav. pateikiama BC_{TR} priklausomybė nuo POA masės koncentracijos. Galima pastebėti, jog išsiskiria dvi taškų grupės. Pirmoji galėtų būti aproksimuota tiese $BC_{TR}=2,1 \times POA + 0,1$. Šie taškai atitinka įvairaus atmosferinio senėjimo aerolio daleles, esant nedidelei BC_{WB}

koncentracijai. Antroji taškų grupė galėtų būti aproksimuota tiese $BC_{TR}=5,1 \times POA+0,9$. Visi antrajai grupei priskirti taškai pasižymėjo trumpu atmosferiniu amžiškumu ($f_{44}/f_{43} < 2$) bei aukšta BC_{WB} koncentracija ($>1 \mu\text{g m}^{-3}$). Tai leidžia teigti, kad POA sudaro dviejų rūšių aerolio dalelės: transporto kilmės ir tam tikros naujai susidariusios bei dar nespėjusios oksiduotis biomasės deginimo priemaišų aerolio dalelės.

Paskutinis Vilniaus mieste šaltuoju laikotarpiu identifikuotas šaltinis buvo angliavandenilinio tipo lokalus OA. Šio OA masių spektre buvo stebimi itin aukšti $C_nH_{2n-1}^+$ cheminės grupės (m/z 41, 55, 69, 83, 95) ir m/z 43, 81 ir 109 signalų intensyvumai. Taip pat visos aukštesnės LOA masės koncentracijos buvo stebimos esant vakarų vėjo kryptiai. Nuo matavimų vietos žvelgiant į vakarų pusę yra išsidėstę industrinės paskirties pastatai, kurie galimai išmetė į aplinką nekokybiškai išfiltruotus deginto iškastinio kuro daleles. Norint nustatyti tikslią šių aerolio dalelių išmetimo į aplinką vietą, reikėtų papildomų matavimų arčiau aptariamų vietovės.



7 pav. POA priklausomybė nuo BC_{TR} , f_{44}/f_{43} ir BC_{WB} . Spalvotos sritys žymi dvi skirtingas taškų grupes: pilka aproksimuota tiese $BC_{TR}=2,1 \times POA+0,1$, rusva aproksimuota tiese $BC_{TR}=5,1 \times POA+0,9$.

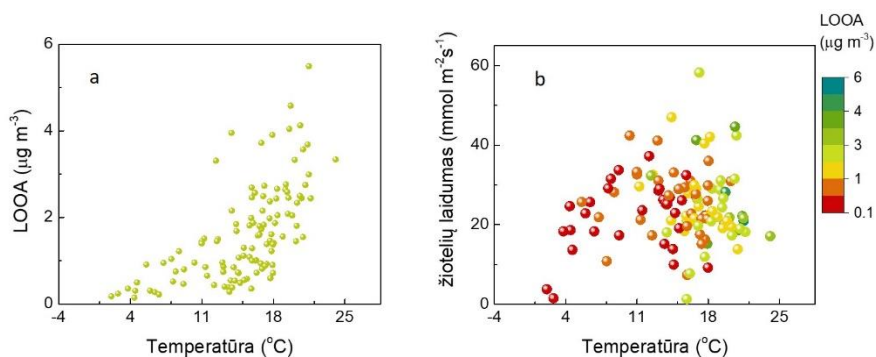
3.1.1.3.OA šaltiniai kaimo aplinkoje (Rūgšteliškyje) šiltuoju laikotarpiu

OA masių spektrai iš dviejų matavimų laikotarpių (2013 rugpjūčio – spalio bei 2016 balandžio – rugsėjo mėn.) kaimo aplinkoje Rūgšteliškyje buvo analizuojami kartu. Visi matavimai išskyrus 2013 m. spalio mėn. yra priskirti prie šiltojo sezono. 4 OA šaltiniai buvo identifikuoti: MOOA, LOOA, BBOA ir COA (4, 5, 6 pav.). BBOA masių spektre buvo stebimas aukštas m/z 43 ir 2,8 kartus žemesnis m/z 44 signalų intensyvumai. Toks signalų intensyvumų išsidėstymas rodo, kad BBOA sudarė mažiau pažengusio atmosferinio senėjimo aerolio dalelės. Taip pat, BBOA paros eigoje nakties metu padidėjusi koncentracija nebuvo stebima. Taigi, BBOA yra vietinės kilmės tačiau neskirtas gyvenamųjų pastatų šildymui. Paros eigoje stebimi masės koncentracijos padidėjimai dienos (11 – 13 val.) bei vakaro (17 – 19 val.) metu. Tokia eiga, leidžia kelti prielaidą, kad biomasė buvo deginama maisto ruošos tikslams. Šią prielaidą patvirtina identifikuotas COA šaltinis. COA paros eigoje matyti masės koncentracijos padidėjimai 11 – 12 bei 19 – 20 val. Didžiausios COA ir BBOA masės koncentracijos buvo išmatuotos vyraujant vėjo kryptiai iš aplinkinių kaimų, esančių 3 km atstumu nuo matavimų vietos. Du COA ir BBOA aukštų masės koncentracijų epizodai buvo stebėti liepos 15 d. (2016) (penktadienį) nuo 13 iki 18 val. bei rugpjūčio 13 d. (2016) (šeštadienį) nuo 9 iki 20 val. Pirmojo epizodo metu, pirmiausia padidėjo BBOA masės koncentracija (13 val., $11,0 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$), po ko iš karto sekė padidėjimas COA (14 val., $16,1 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Tuo tarpu antrojo epizodo metu BBOA ir COA masės koncentracijos padidėjo iki atitinkamai 40,4 ir $21,8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. Epizodų metu vyravo mažas vėjo greitis (atitinkamai 0,8 ir 2,4 m/s), todėl galima teigti, kad aukštos koncentracijos susidarė dėl vietinės kilmės išmetimų į aplinką. Taigi, abu šie epizodai siejami su maisto ruošą griliuose šalia esančio ežero Utenas pakrantėje (165 m nuo matavimo vietos). Šie rezultatai yra artimi Kaltsonoudis ir kt. (2017) nustatyto su maisto ruošos grilyje susieto OA masės koncentracijai, kuri sudarė iki 85% viso OA. Tuo tarpu Rūgšteliškyje epizodų metu COA sudarė atitinkamai 43% ir 30% OA masės koncentracijos.

Viso tiriamojo laikotarpio metu dominavo MOOA (39%), o didžiausios šio OA masės koncentracijos vyravo dienos metu (12 – 18 val.). MOOA laiko eiga teigiamai koreliavo su sulfatais ($r=0,61$), kurie taip pat turėjo panašią paros eigą. Kitas OOA nustatytas Rūgšteliškyje, LOOA, sudarė 33% OA masės koncentracijos. LOOA, priešingai nei MOOA, didžiausias koncentracijas įgijo nakties metu (20 – 6 val.). Lee ir kt. (2016) nustatė, kad

mažiau oksiduoto OA masės koncentracijos ore padidėjimas nakties metu gali būti siejamas su žemesne temperatūra, kuri atlieka ypatingą vaidmenį dalelių susidaryme iš prekursorių. Taip pat, yra žinoma, kad nakties metu vyksta nitratų radikalų cheminiai vyksmai, kurių metu iš monoterpenų susiformuoja neoksiduotas OOA (Lee ir kt., 2016; Ng ir kt., 2017). Rūgšteliškyje išmatuotų aerolio dalelių pavidalo nitratų paros eiga, kaip ir LOOA, įgijo didžiausią vertę (vidutiniškai $1,75 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) nakties metu (5 val.). LOOA laiko eiga taip pat koreliavo su temperatūra ($r=0,62$), o paros vidurkis kito kartu su vidutine temperatūra netiesiškai (8a pav.). Šie pastebėjimai leidžia teigti, jog temperatūra ir vietinė nitratų chemija turėjo įtakos LOOA masės koncentracijai.

Siekiant patikrinti, ar LOOA gali būti priskirtas biogeninės kilmės aerolio dalelėms, buvo atlikta augalų aktyvumo analizė. Šios analizės metu buvo įvertintas 18 medžių (7 pušų, 6 beržų ir 5 eglių) lapuose ir spygliuose esančių žiotelių laidumas (C). Šis parametras buvo naudojamas kaip BVOC koncentracijos indikatorius. Siekiant eliminuoti laiko skirtumą tarp BVOC patekimo į aplinką ir galimo naujų dalelių susidarymo bei jų užaugimo iki $0,6 - 0,9 \mu\text{m}$ dydžio trukmės, duomenys buvo suvidurkinti 24 h pradedant 6 val. ryto. Pastebėta, kad C statistiškai patikimai koreliavo su temperatūra (T) ($r=0,42$, $P<0,01$), o šis sąryšis buvo aproksimuotas tiese $C=0,4\times T+4$. Toks rezultatas yra artimas Urban ir kt. (2017) pastebėjimui, kuris teigia, kad temperatūrai pakilus 10°C , žiotelių laidumas padidėjo 40%. Žinoma, kad aukštesnė temperatūra lemia intensyvesnį augalų kvėpavimo procesą, dėl kurio suaktyvėja BVOC išmetimai į aplinką. Žiotelių laidumo kitimas laike buvo palygintas su LOOA masės koncentracijos eiga (8b pav.), tačiau šie dydžiai nekoreliavo tarpusavyje ($r=0,12$). Taigi, šis tyrimas neleido įrodyti, kad LOOA yra biogeninės kilmės, tačiau parodė, kad augalų aktyvumas negali būti vienareikšmiškai sietinas su aerolio dalelių masės koncentracija. Dėl stebimos koreliacijos su oksidantais (nitratais) manoma, kad LOOA masės koncentracija priklauso nuo oksidantų, o ne BVOC kiekio atmosferoje.



8 pav. LOOA (a) bei žiotelių laidumo (b) priklausomybės nuo temperatūros.

Papildoma augalų aktyvumo analizė apėmė medžių kamienų skersmens tyrimą. Yra žinoma, kad medžio kamieno skersmens sumažėjimą lemia abiotinis stresas, kurio metu į aplinką išskiriama kitokio tipo ir skirtingos masės koncentracijos BVOC. Šio tyrimo metu buvo identifikuoti 3 medžių kamieno skersmens susitraukimo epizodai ir 3 normalaus augimo epizodai. Buvo nustatyta, jog esant medžių kamieno skersmens susitraukimo epizodams signalų m/z 42, 43, 45, 53 ir 59 intensyvumai padidėjo nuo 5,7 iki 8,8 kartų, o antrinio OA paros masės koncentracija padidėjo nuo 2,7 iki 4,7 kartų. Tai leidžia teigti, kad Rūgšteliškyje buvo sėkmingai atskirti antropogeniniai pirminiai OA nuo su biogenika siejamo antrinio OA.

3.1.1.4. OA šaltiniai kaimo aplinkoje (San Pietro Capofiume) šaltuoju laikotarpiu

Kitoje kaimo aplinkoje esančioje San Pietro Capofiume matavimų stotyje OA masių spektras buvo matuojamas šaltuoju laikotarpiu (2015 lapkričio 23 – gruodžio 9 d.). Buvo nustatyti 3 vyraujantys OA šaltiniai: POA, OOA ir BBOA (4, 5, 6 pav.). BBOA masių spektre dominavo m/z 29 ir 43 signalų intensyvumai, o paros eigoje stebimas koncentracijos padidėjimas vakaro ir nakties metu (18 – 1 val.). Tai leidžia teigti, kad biomasės deginimo dalelių išmetimai į aplinką buvo lokalūs. Siekiant įsitikinti ar POA negali būti priskirtas prie transporto kilmės, PMF modeliavimo metu buvo naudojami įvairūs literatūroje nurodyti HOA faktorių profiliai, taip pat faktoriui buvo pritaikytas BC_{TR} laiko eigos suvaržymas, tokiu būdu identifikuojant laiko eigą

atitinkantį OA profilį. Tačiau šie žingsniai neleido išskirti „švaraus“ HOA spektro, kuris atitiktų statistškai stabilų sprendinį. Taigi, POA spektrui nebuvo pritaikytas joks papildomas literatūroje nurodytas profilis, o pats faktorius mažai kito viso modeliavimo metu. POA masių spektre stebimi intensyvūs m/z 28 ir 44 signalų intensyvumai, rodantys pažengusius atmosferinio senėjimo procesus. Taip pat, nuo POA masių spektro nepavyko atskirti biomasės degimą rodančio aukšto m/z 60 signalo intensyvumo ($>0,3\%$). Kaip ir BBOA, POA paros eigoje didžiausios vertės buvo stebimos nakties metu. Abu, BBOA ir POA teigiamai koreliavo su levogliukošanu (atitinkamai $r=0,95$ ir $r=0,91$), BrC absorbcijos koeficientu (atitinkamai $r=0,71$ ir $r=0,72$) bei elementine anglimi EC (atitinkamai $r=0,91$ ir $r=0,94$). Taigi, POA yra angliavandenilinės struktūros pirminio aerozolio dalelės, kurios galėjo susidaryti pastatų šildymui naudojant įvairius kuro mišinius arba dėl įvairių aerozolio dalelių susijungimo ir vidinio maišymosi. Vienintelis antrinis OOA sudarė pusę OA masės koncentracijos (47%). Jo masių spektre dominavo m/z 28 ir 44 signalų intensyvumai, tad OOA buvo priskirtas prie tolimosios pernašos aerozolio dalelių.

3.1.1.5. OA šaltiniai pajūrio aplinkoje (Preiloje) šaltuoju laikotarpiu

OA masių spektras pajūrio aplinkoje buvo matuojamas Preilos atmosferos užterštumo tyrimų stotyje 2017 m. gruodžio 13 – 2018 kovo 27 d. Visas matavimų laikotarpis patenka į šaltąjį sezoną. 3 vyraujantys OA šaltiniai buvo identifikuoti PMF modeliu: BBOA1, BBOA2 ir OOA (4, 5, 6 pav.). Pagrindiniai skirtumai tarp BBOA1 ir BBOA2 profilių buvo stebimi m/z 29, 41, 43 ir 91 signalų intensyvumuose. BBOA1 masių spektre dominavo m/z 29, o BBOA2 masių spektras buvo charakterizuotas m/z 41, 43 ir 91. Abiejų BBOA masių spektre m/z 60 buvo aukščiau už degimo procesus identifikuojančią intensyvumo ribą (0,03%), tačiau BBOA1 profilyje šio signalo intensyvumas buvo 2.8 kartus didesnis už BBOA2. Taip pat, abiejų BBOA paros eigoje buvo stebimas koncentracijos padidėjimas nakties metu, o laiko eigos teigiamai koreliavo su BrC absorbcijos koeficientu (su BBOA1 $r=0,92$, o su BBOA2 $r=0,85$), m/z 60 (atitinkamai $r=0,93$ ir $r=0,83$) bei BC masės koncentracija (atitinkamai $r=0,88$ ir $r=0,86$). Tai leidžia teigti, kad abu BBOA gali būti priskirti prie gyvenamųjų pastatų šildymui skirto biomasės deginimo kilmės dalelių išmetimų į aplinką. Trečiasis šaltinis, OOA, buvo priskirtas prie tolimosios pernašos OA. Iš OOA profilio matyti, kad šiam

šaltiniui priskirtų aerozolio dalelių atmosferinio senėjimo procesai yra ypatingai pažengę.

3.1.2. Įvairiose aplinkose nustatytų šaltinių palyginimas

Šaltiniams priskirtų masių spektrų palyginimui buvo naudojama θ kampo analizė (Kostenidou ir kt., 2009) (1 ir 2 lentelės). Kuo mažesnė kampo θ vertė, tuo geresnis atitikimas tarp tiriamų šaltinių masių spektrų. (Kostenidou ir kt., 2009) parodė, kad esant $\theta < 15^\circ$ galima teigti, jog šaltinių masių spektrai yra labai panašūs. Didėjant θ kampo vertei ($15^\circ < \theta < 30^\circ$) stebimas tik dalinis masių spektrų panašumas, kai tuo tarpu $\theta > 30^\circ$ rodo, kad masių spektrai negali būti siejami. Atlikus θ kampo analizę buvo pastebėta, jog Vilniuje šaltuoju laikotarpiu nustatytas BBOA2 yra spektriškai panašus į Vilniuje šiltojo laikotarpio BBOA ($\theta = 13,0^\circ$). Šis rezultatas patvirtina hipotezę, kad šiltojo laikotarpio BBOA susidarė dėl matavimo pradžioje vis dar besitęsiančio pastatų šildymo. Taip pat tai rodo, kad šie masių spektrai yra Vilniui charakteringi BBOA masių spektrai. Kitas panašumas pastebėtas tarp dviejų kaimo vietovių (San Pietro Capofiume ir Rūgšteliškio) BBOA masių spektrų ($\theta = 14,9^\circ$). Žinoma, kad vietiniai abiejų kaimo vietovių gyventojai daugiausia degina medieną, tad masių spektrų panašumas rodo, kad PMF abejose vietovėse sėkmingai išskyrė su medienos deginimo siejamą BBOA. Dalini panašumai buvo stebimi tarp BBOA1 Preiloje ir kelių skirtingų BBOA: BBOA Rūgšteliškyje ($\theta = 19,1^\circ$), BBOA2 Vilniuje (šaltuoju sezonu) ($\theta = 24,4^\circ$) ir tarp BBOA Vilniuje (šiltuoju sezonu) ($\theta = 16,1^\circ$). Šie daliniai spektriniai panašumai rodo, kad skirtingose Lietuvos dalyse deginamos biomasės kilmės dalelių išmetimai į aplinką skiriasi nežymiai.

1 lentelė. θ kampo vertės skirtingoms BBOA šaltinių poroms.

		Rūgšt.	Preila	Preila	S. Pietr. C.	Vil. (šalt. s.)	Vil. (šalt. s.)	Vil. (šilt. s.)
		BBOA	BBOA1	BBOA2	BBOA	BBOA1	BBOA2	BBOA
Rūgšt.	BB OA		19,1	38,6	14,9	32,3	23,8	17,5
Preila	BB OA1	19,1		50,9	29,5	46,6	24,4	16,1
Preila	BB OA2	38,6	50,9		34,9	36,3	38,7	43,2
S. Pietr. C.	BB OA	14,9	29,5	34,9		34,7	32,5	29,8
Vil. (šalt. s.)	BB OA1	32,3	46,6	36,3	34,7		38,6	37,5
Vil. (šalt. s.)	BB OA2	23,8	24,4	38,7	32,5	38,6		13,0
Vil. (šilt. s.)	BB OA	17,5	16,1	43,2	29,8	37,5	13,0	

2 lentelėje pateiktos θ kampo vertės skirtingoms OOA šaltinių poroms. Ypatingai mažos θ kampo vertės apskaičiuotos tarp Preiloje nustatyto OOA bei MOOA Rūgšteliškyje bei MOOA Vilniuje (šiltuoju sezonu) (atitinkamai $\theta=6,7^\circ$ ir $\theta=3,3^\circ$). Šie ypač artimi skirtingų aplinkų OOA šaltinių masių spektrai patvirtina, kad OOA sudarančios aerozolio dalelės yra teisingai priskirtos tolimajai pernašai ir atitinka Lietuvoje vyraujančias fonines aerozolio daleles. Taip pat buvo nustatytas panašumas ir tarp dviejų mažiau oksiduotų OA: LOOA Rūgšteliškyje ir LOOA Vilniuje (šiltuoju sezonu) ($\theta=9,5^\circ$). Šis rezultatas leidžia daryti prielaidą, kad galimai antropogeninių VOC kiekis Vilniaus mieste neturi didelės įtakos LOOA šaltinio masių spektrui.

Vienintelis pirminių ne-biomasės deginimo šaltinių masių spektrų panašumas buvo stebimas tarp Vilniaus šaltuoju sezonu nustatyto POA ir šiltuoju laikotarpiu nustatyto HOA ($\theta=6,6^\circ$). Tai patvirtina prielaidą, kad bent dalis POA gali būti transporto kilmės.

2 lentelė. θ kampo vertės skirtingoms OOA šaltinių poroms.

		Rūgšt.	Rūgšt.	Preila	S. Pietr. C.	Vil. (šalt. s.)	Vil. (šilt. s.)	Vil. (šilt. s.)
		MOO A	LOO A	OOA	OOA	OOA	MOOA	LOOA
Rūgšt.	MO OA		50,1	6,7	40,0	21,8	7,9	52,2
Rūgšt.	LO OA	50,1		43,8	34,7	39,1	43,2	9,5
Preila	OO A	6,7	43,8		36,1	19,4	3,3	46,3
S. Pietr. C.	OO A	40,0	34,7	36,1		34,4	35,9	35,7
Vil.(ša lt. s.)	OO A	21,8	39,1	19,4	34,4		21,2	37,5
Vil.(ši lt. s.)	MO OA	7,9	43,2	3,3	35,9	21,2		46,2
Vil.(ši lt. s.)	LO OA	52,2	9,5	46,3	35,7	37,5	46,2	

PMF modeliu nustatytų pirminių ir antrinių OA indėlis į bendrą OA masės koncentraciją buvo palygintas tarp skirtingų aplinkų ir laikotarpių. Buvo pastebėta, kad šiltuoju laikotarpiu, tiek miesto, tiek kaimo aplinkoje antrinio aeroliozolio dalelės sudarė didžiąją dalį OA (71% Vilniuje ir 83% Rūgšteliškyje). Tuo tarpu šaltuoju laikotarpiu visose aplinkose pirminio OA indėlis išaugo iki vidutiniškai 52% (Vilniuje 53%, San Pietro Capofiume 53%, Preiloje 47%).

3.1.3. Alternatyvus anglies turinčio aeroliozolio dalelių šaltinių nustatymas

Siekiant įvertinti PMF sprendinių validumą, PMF rezultatai buvo palyginti su kito šaltinių nustatymo metodo rezultatais. Kitam šaltinių nustatymo metodui buvo pasirinktas Zotter ir kt. (2017) pasiūlytas skirtingų anglies turinčių dalelių (*angl. carbonaceous material* (CM)) identifikavimo algoritmas. Šis algoritmas susideda iš Aetalometro ir ACSM išmatuotų dydžių (atitinkamai b_{abs} ir OA) linijinės regresijos sprendimo. Išsprendus linijinę

regresiją, CM masės koncentracija priskiriama prie CM-WB, CM-TR ir CM-NA kategorijų. CM-WB atitinka aerozolio daleles, kurios susidarė medienos ar kitos biomasės deginimo metu. Kadangi formulėje (lygtis nr. 25) šis dydis išskaičiuojamas ties 470 nm, CM-WB apima tiek organinio, tiek neorganinio anglies sudėtyje turinčio aerozolio daleles, t.y. visas su medienos ir biomasės deginimu siejamas BC ir BrC daleles. Tuo tarpu CM-TR nustatomas ties 950 nm. Ties šiuo bangos ilgiu stebima tik BC sugertis, tačiau linijinės regresijos sprendinyje CM-TR atspindi transporto kilmės daleles, siejamas ne tik su BC, bet ir OA, turinčiu tą pačią laiko eigą. Linijinės regresijos liekana atitinka šviesos nesugeriantį OA (CM-NA). „Zotter“ metodas buvo pritaikytas visoms tirtoms aplinkoms, o rezultatai pateikti 9 pav.

Vilniuje šiltuoju laikotarpiu dominavo CM-NA (47%) ir CM-WB (36%). Palyginus šiuos rezultatus su to paties laikotarpio PMF sprendiniais matyti, kad PMF modeliu biomasės deginimui priskirto OA (BBOA) indėlis dvigubai mažesnis nei CM-WB. BBOA ir CM-WB laiko eigos pasižymėjo gera koreliacija ($r=0,62$). Tačiau CM-WB apima ne tik BBOA, bet ir dalį MOOA, kurio dėl pažengusių senėjimo procesų nėra įmanoma priskirti prie pradinių šaltinių. Taigi galima teigti, jog dalis tolimosios pernašos dalelių susidarė biomasės deginimo metu ir vykstant senėjimo procesams išlaikė šviesos sugerties savybes, dėl kurių galėjo būti identifikuota kaip BC-WB. CM-TR sudarė 17% viso CM ir turėjo šiek tiek didesnę indėlį nei HOA į bendrą OA (10%), o jų laiko eigų koreliacija lygi $r=0,61$. Skirtumas tarp CM-TR ir HOA indėlių galėjo susidaryti dėl tos pačios priežasties – t.y. dalis transporto kilmės OA buvo priskirta prie tolimosios pernašos MOOA, o ne prie HOA. CM-NA teigiamai koreliavo tiek su MOOA ($r=0,61$), tiek su LOOA ($r=0,59$). Nepaisant skirtumų, PMF modelio ir „Zotter“ metodo rezultatai Vilniuje šiltuoju sezonu vienas kitam neprieštaravo.

Vilniuje šaltuoju sezonu PMF modelio ir „Zotter“ metodo rezultatai buvo itin artimi. CM-NA sudarė 47% viso CM, lygiai tokį patį indėlį turėjo OOA į visą OA, o jų laiko eigos koreliavo ($r=0,76$). CM-TR sudarė mažiausią indėlį į bendrą CM (11%), kaip ir POA į visą OA (8%), tačiau jų laiko eigos nekoreliavo. Likusi CM dalis (42%) buvo priskirta CM-WB. Tuo tarpu PMF analizės metu bendras biomasės deginimo OA sudarė 27%, o likusi dalis priskirta LOA. Norint nustatyti prie kurio CM buvo priskirtas LOA, būtina įvertinti LOA sugerties savybes. Pagal LOA šviesos sugerties analizės rezultatus (plačiau aptarta 3.2.1 dalyje), galima teigti, kad LOA nesugeria šviesos ir dėl to turėtų būti priskirtas prie CM-NA. Vadinas, PMF analizėje dalis CM-WB buvo priskirtas prie OOA. Šią hipotezę patvirtina gera koreliacija tarp CM-NA ir BBOA1 ($r=0,85$) bei BBOA2 ($r=0,86$). Taigi,

galima teigti, kad ir šaltuoju sezonu Vilniuje PMF modelio ir „Zotter“ metodo rezultatai buvo iš dalies suderinami bei papildantys vienas kitą.

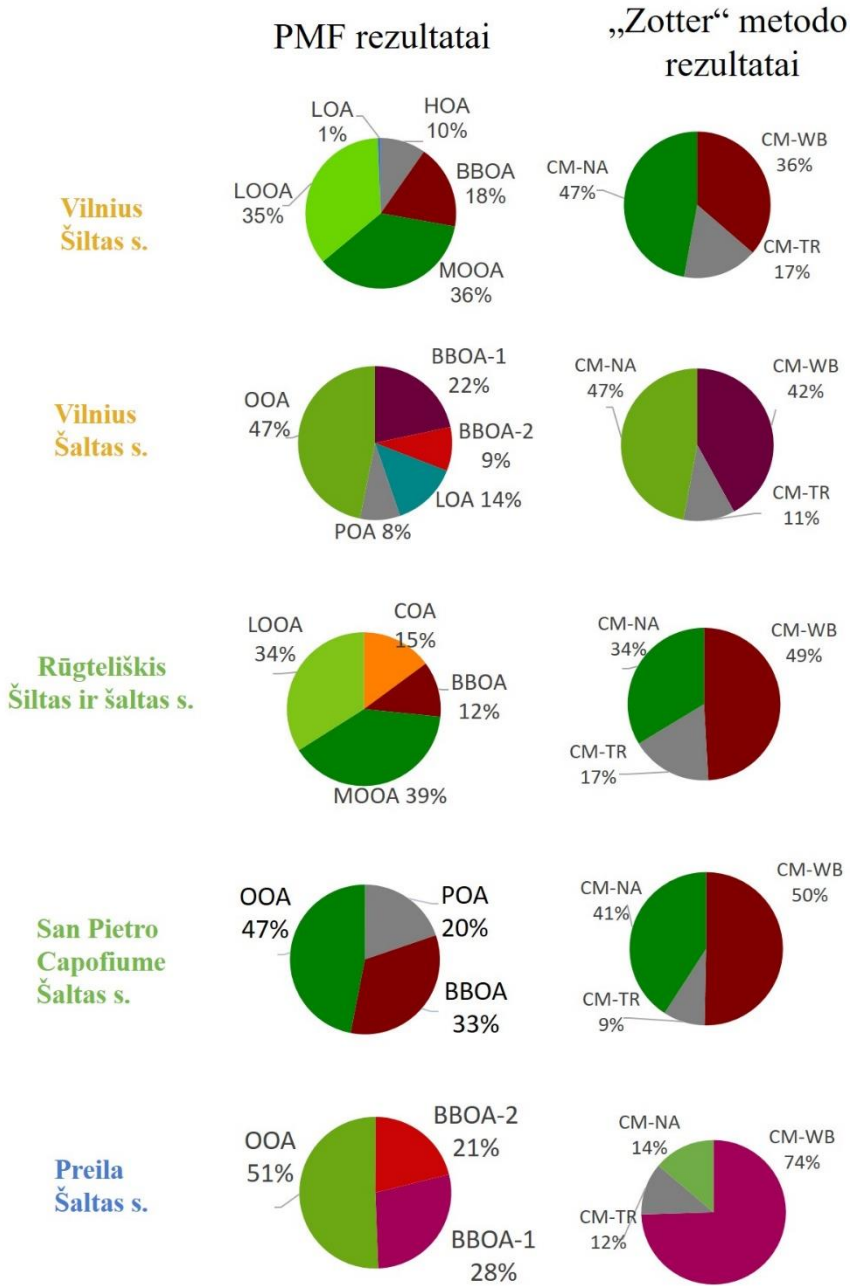
Rūgšteliškyje PMF identifikuoti šaltiniai nekoreliavo nei su vienu iš „Zotter“ metodo sprendinių. Net 49% viso CM sudarė CM-WB, kai tuo tarpu BBOA indėlis į OA buvo lygus 12%. Kadangi MOOA bei iš dalies LOOA pasižymėjo šviesos sugerties savybėmis (plačiau aptarta 3.2.1 dalyje), galima teigti, kad į CM-WB buvo priskirtas aerolio dalelėms, kurios PMF analizėje buvo identifikuojamos kaip MOOA ir LOOA. „Zotter“ analizėje 17% teko CM-TR, kai, tuo tarpu, PMF analizėje HOA nebuvo identifikuotas. Vadinas, transporto kilmės aerolio dalelės galėjo pasiekti matavimo vietą kartu su tolimosios pernašos dalelėmis. Šių aerolio dalelių šviesos sugertis nėra lygi 0, tačiau dėl pažengusių oksidacijos procesų masių spektras pakitęs negrįžtamai. Panaši situacija stebima ir Preiloje, kur net 74% viso CM priskirta CM-WB, kai tuo tarpu PMF analizės metu biomasės deginimo OA bendrai sudarė 49%. Tiek BBOA1, tiek BBOA2 gerai koreliavo su CM-WB (atitinkamai $r=0,91$ ir $r=0,86$). Taip pat gera koreliacija buvo stebima tarp CM-TR ir OOA ($r=0,79$). Taigi, dalis CM-WB, dėl pažengusių senėjimo procesų, PMF analizės metu galėjo būti priskirtas prie OOA. Taip pat, Preilos matavimams pritaikius „Zotter“ metodą buvo nustatytas CM-TR indėlis (12%), kai tuo tarpu HOA tarp PMF sprendinių nebuvo. Dėl šios priežasties galima teigti, kad CM-TR nėra vietinės kilmės, bet į matavimo vietą pateko dėl tolimosios pernašos iš aplinkinių miestų ir didesnių kelių.

San Pietro Capofiume PMF modelio ir „Zotter“ metodo rezultatai buvo artimi. CM-NA sudarė 41% viso CM, kai OOA sudarė 47% viso OA, o jų laiko eigos koreliavo ($r=0,79$). PMF analizės metu identifikuotas POA buvo priskirtas prie galimai pastatų šildymui skirto deginimo metu susidariusioms dalelėms. Šią hipotezę dar labiau patvirtina CM analizė: CM-TR ir POA laiko eigos nekoreliavo, tuo tarpu gera koreliacija nustatyta tarp POA ir CM-WB ($r=0,78$). Vienintelė reikšminga CM-TR laiko eigos koreliacija buvo stebima su OOA ($r=0,55$), kas leidžia teigti, kad transporto kilmės dalelės buvo ne vietinės kilmės ir pasiekė San Pietro Capofiume su tolimosios pernašos aerolio dalelėmis. Taigi „Zotter“ metodo rezultatai San Pietro Capofiume leido patvirtinti POA kilmę bei suteikė papildomos informacijos apie tolimosios pernašos daleles.

Apibendrinant galima teigti, jog tiek PMF modelis, tiek „Zotter“ metodas atskirai neleidžia detaliai įvertinti vietinių ir tolimosios pernašos dalelių pradinių šaltinių, tačiau šių metodų rezultatų palyginimas suteikia papildomos informacijos apie sudėtyje anglies turinčių dalelių kilmę.

3.1. Dalies išvados

OA masių spektrams, išmatuotiems 4 vietovėse, pritaikius PMF modelį buvo išskirti 3 – 5 vyraujantys šaltiniai (Vilniuje šaltuoju sezonu: BBOA1, BBOA2, POA, OOA ir LOA, šiltuoju sezonu BBOA, HOA, MOOA, LOOA ir LOA, Rūgšteliškyje: BBOA, LOOA, MOOA ir COA, San Pietro Capofiume: BBOA, POA ir OOA, Preiloje: BBOA1, BBOA2 ir OOA). Buvo pastebėta, kad kaimo aplinkose (Rūgšteliškyje ir San Pietro Capofiume) nustatyti BBOA šaltiniai pasižymėjo masių spektrų panašumu ($\theta=14,9^\circ$). Taip pat stebėti BBOA masių spektrų panašumai tarp skirtingų aplinkų Lietuvoje, leidžiantys teigti, jog skirtingose Lietuvos dalyse deginama biomasė skiriasi nežymiai. Visose Lietuvos stotyse nustatyti labiau oksiduoti OA šaltiniai (OOA Preiloje, MOOA Rūgšteliškyje ir MOOA Vilniuje šiltuoju sezonu) buvo itin artimi masių spektrais ir gali būti charakterizuojami kaip Lietuvoje vyraujančios foninės aerolio dalelės. Nustatyta, kad šiltuoju laikotarpiu visose aplinkose dominavo antrinio aerolio dalelės (sudarė 71% (Vilniuje) ir 83% (Rūgšteliškyje) viso OA). Šaltuoju laikotarpiu pirminio aerolio dalelių indėlis pastebimai išaugo iki vidutiniškai 52% (Vilniuje 53%, San Pietro Capofiume 53%, Preiloje 47%). „Zotter“ metodo analizė parodė, kad kaimo ir pajūrio aplinkose 9% – 17% tolimosios pernašos aerolio dalelių buvo transporto kilmės.



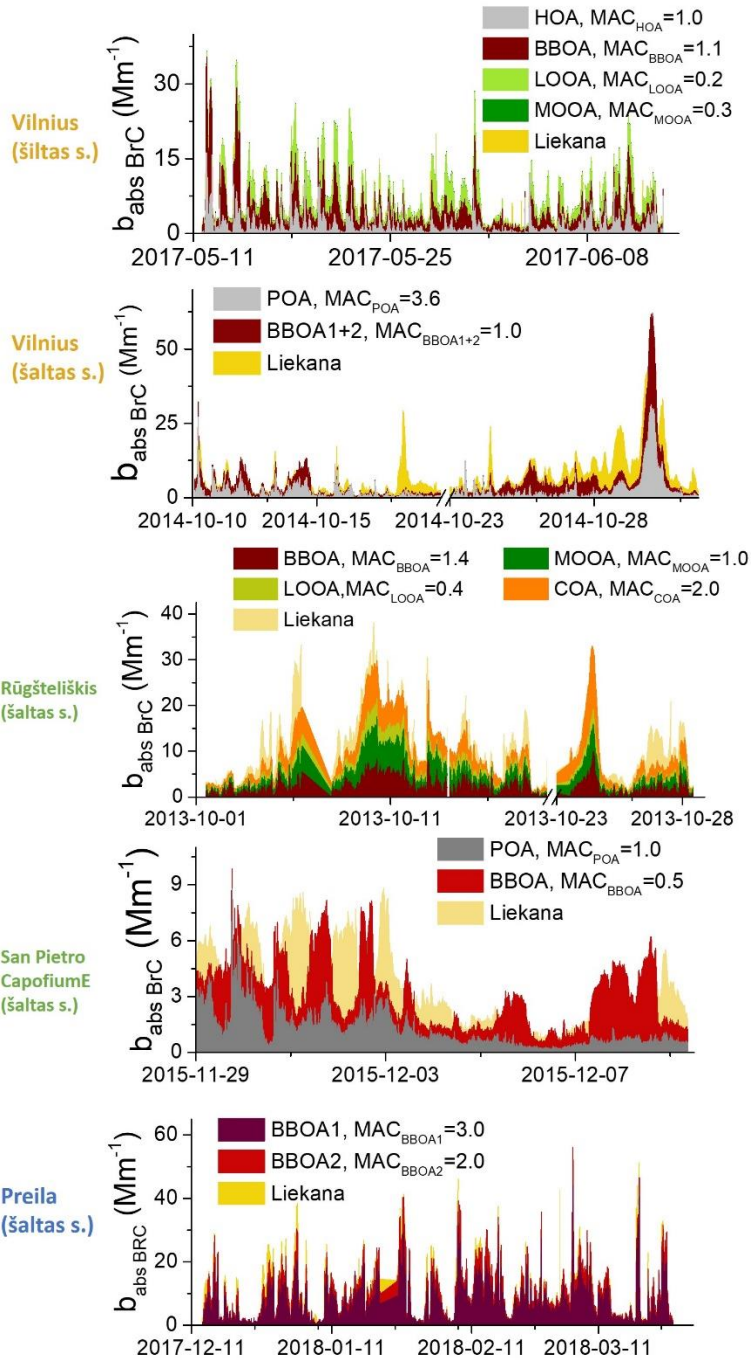
9 pav. PMF modelio ir „Zotter“ metodo rezultatai tiriamiems laikotarpiams skirtingose aplinkose.

3.2. Pavienės sklaidos albedo priklausomybė nuo OA šaltinių ir fizikinių-cheminių parametrų.

3.2.1. Masės sugerties skerspjūvio įvertinimas nustatytiems OA šaltiniams

Siekiant įvertinti kiekvieno OA šaltinio indėlį į šviesos sugertį ir svarbą atmosferos šiluminei pusiausvyrai, kiekvienai aplinkai buvo įvertintas BrC šviesos sugerties koeficientas ir aproksimuotas kiekvienam OA šaltiniui. Skaičiavimai atlikti pagal Qin ir kt. (2018) metodiką. Šios aproksimacijos metu gauti daugikliai gali būti interpretuojami kaip šaltiniui būdingas masės sugerties skerspjūvis (*angl. mass absorption cross-section* (MAC)). 10 pav. pavaizduotos BrC šviesos sugerties koeficiento, sunormuoto į skirtingą šviesą sugeriantį OA, laiko eigos. Vilniuje šiltuoju sezonu 4 OA turėjo svarų indėlį į šviesos sugertį. Didžiausia MAC vertė tirtu laikotarpiu nustatyta BBOA ($\text{MAC}=1,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Taip pat panaši vertė nustatyta HOA aerozolio dalelėms ($\text{MAC}=1,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Antrinis OA taip pat turėjo šviesą sugeriančių savybių, tačiau abiejų LOOA ir MOOA išmatuotos vertės buvo mažesnės (atitinkamai 0,2 ir $0,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). LOA aerozolio dalelėms priskirta MAC vertė nebuvo reikšminga. Be šių OA įnašų į BrC šviesos sugerties koeficientą, buvo stebima nedidelė dalis tenkanti liekanai (14%), kuri gali galėjo susidaryti dėl matavimų netikslumų ir PMF sprendinio paklaidų. Taip pat nedidelė liekana (18%) stebėta Rūgšteliškyje 2013 spalio mėn., kuris dėl ribotų Aetalometro ir Nefelometro matavimų, bus vienintelis nagrinėjamas tolimesnėse dalyse. Šio laikotarpio metu COA įgijo aukščiausią MAC vertę ($2,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Kiek mažesnė MAC vertė priskirta BBOA ($1,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Kaip ir Vilniuje, Rūgšteliškyje MOOA ir LOOA taip pat įgavo žemesnes vertes (atitinkamai 1,0 ir $0,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Mažiausia liekana (9%) nustatyta Preiloje, kur BrC šviesos sugerties koeficientas buvo aproksimuotas tik BBOA1 ir BBOA2 (atitinkamai $\text{MAC}=3,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ir $\text{MAC}=2,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Didesnė liekana stebėta Vilniuje šaltuoju sezonu (36%) bei San Pietro Capofiume (24%). Vilniuje didžiausias MAC priskirtas POA ($3,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Tuo tarpu BBOA1 ir BBOA2 dėl mažesnių skaičiavimo paklaidų buvo aproksimuoti kartu. Jų bendras MAC lygus $1,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Tačiau buvo pastebėta, kad susidariusi liekana nėra atsitiktine tvarka išsidėsčiusios vertės. Tiriamojo laikotarpio metu BrC šviesos sugerties koeficiento eigoje buvo matyti keli padidėjimo epizodai (spalio 18 – 20 d. bei 27 – 29 d.), kai iki 89% BrC šviesos sugerties koeficiento nebuvo priskirta nei vienam OA šaltiniui. Panašus fenomenas stebėtas San Pietro Capofiume BrC šviesos sugerties koeficiento laiko eigoje. BrC šviesos sugerties koeficientas

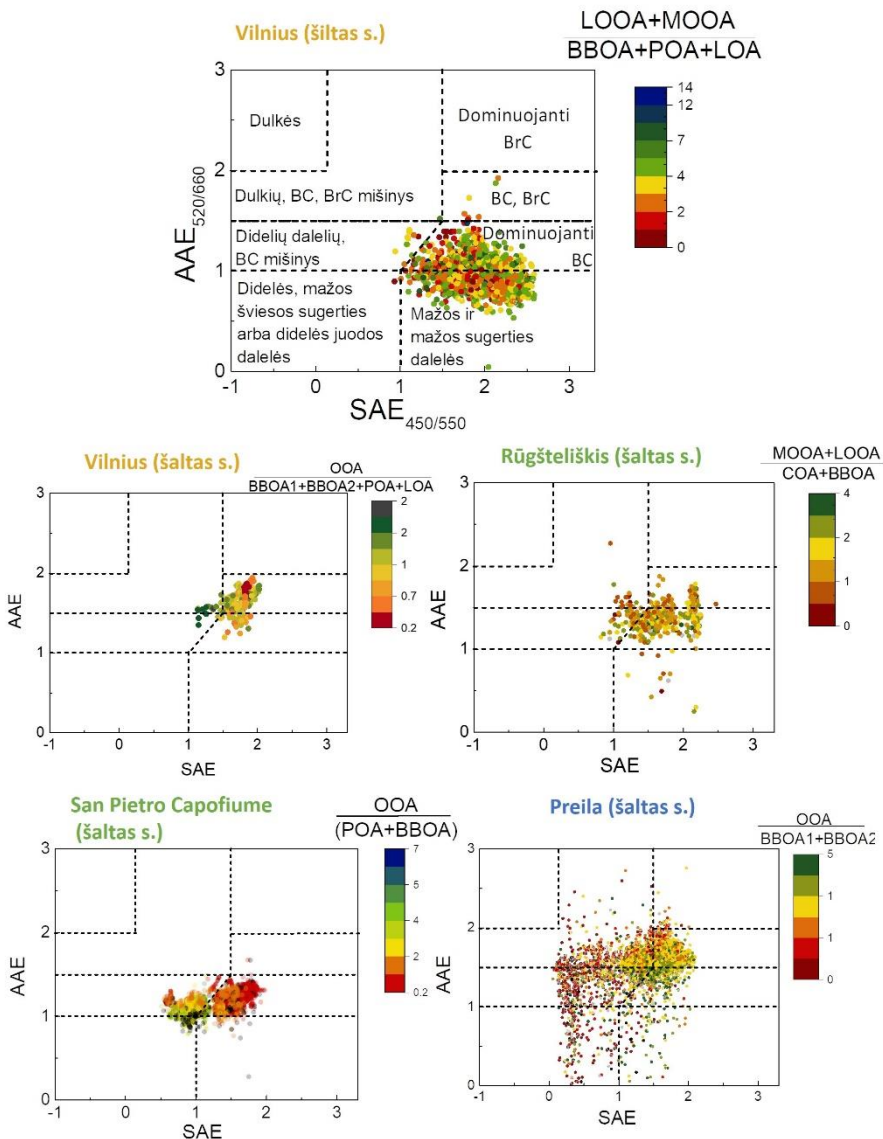
buvo aproksimuotas tik pirminiam OA ($MAC_{POA}=1,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ir $MAC_{BBOA}=0,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Tačiau esant rūko epizodams (plačiau aptariama 3.3.1 dalyje) pastebimi žymūs liekanos padidėjimai (iki 63% viso BrC šviesos sugerties koeficiento). Vykstant rūko formavimuisi, inicijuojami hidrofilinio aerolio dalelių išplovimo iš atmosferos vyksmai, todėl stebimas BBOA ir POA sumažėjimas. Išaugusi jokiam OA nepriskirta BrC šviesos sugerties koeficiento dalis rodo, kad BrC yra sudarytas ne tik iš šviesą sugeriančio OA, kaip iki šiol manyta, bet ir iš hidrofobinio neorganinio aerolio dalelių. Malmborg ir kt. (2019) kuro deginimo kameroje eksperimentų metu nustatė, kad deginant įvairių kurą žemesnėje temperatūroje susidaro nedideli amorfinės nanostruktūros junginiai, vadinami nepilnai susiformavusios suodžių dalelėmis. Šios pasižymi trumpesnės bangos ilgio šviesos sugertimi ir todėl gali būti priskiriamos BrC. Šio tyrimo metu jokiam OA nepriskirtos BrC dalelės nebuvo atskirai nagrinėtos pasitelkiant papildomus prietaisus, todėl nėra įmanoma jų priskirti prie nepilnai susiformavusių suodžių dalelių. Tačiau galima teigti, kad vykstant OA išplovimui iš aplinkos buvo stebimos neorganinės BrC dalelės.



10 pav. $b_{\text{abs BrC}}$ laiko eigos priskyrimas skirtingiems OA kartu su identifikuotomis MAC vertėmis ir po apytikslinimo likusiomis liekanomis.

3.2.2. Optinis šviesą sugeriančių aerozolio dalelių klasifikavimas

Siekiant identifikuoti šviesos ekstinkcija pasižyminčias daleles, yra naudojamos sugerties ir sklaidos Angstreimo eksponentės (atitinkamai AAE ir SAE). AAE leidžia identifikuoti šviesą sugeriančio aerozolio dalelių kilmę, t.y. leidžia priskirti prie iškastinio, biomasės deginimo ar rudosios anglies (Lack ir Langridge, 2013). Tuo tarpu SAE leidžia įvertinti ar vyraujančios aerozolio dalelės yra priskiriamos PM_{10} ($SAE > 1,3$), ar didesnės nei $1 \mu m$ skersmens dalelių frakcijai ($SAE < 1,3$) (Cappa ir kt., 2016). Tuo tarpu Cappa ir kt. (2016) pasinaudodamas AAE ir SAE verčių poromis pasiūlė aerozolio dalelių detalią klasifikaciją, kur AAE ir SAE verčių porų erdvė sudalijama į 8 atskirus segmentus: „Dulkės“, „Dulkių, BC ir BrC mišinys“, „Didelių dalelių ir BC mišinys“, „Didelės, mažos šviesos sugerties arba didelės judos dalelės“, „Mažos ir mažos sugerties dalelės“, „Dominuojanti BC“, „BC ir BrC“ bei „Dominuojant BrC“. Ši klasifikacija buvo pritaikyta visiems matavimų laikotarpiams (11 pav.) siekiant nustatyti galimą sąryšį su OA šaltiniais. Svarbu paminėti, kad iš visų matavimų atliktų Vilniuje šaltuoju sezonu, dėl Nefelometro matavimų trūkumo tik spalio 28 – lapkričio 1 d. yra pateiktos 11 pav. Tad Vilniaus duomenys šaltuoju sezonu šiame skyriuje yra pateikti tik bendram palyginimui, tačiau jie neatitinka statistiškai patikimos imties.



11 pav. AAE ir SAE verčių porų klasifikacija pagal Cappa ir kt. (2016) visiems tiramiesiems laikotarpiams. Spalva žymi pirminio ir antrinio OA santykį. Segmentų pavadinimai pateikiami Vilniaus šiltojo sezono grafike.

11 pav. pateiktos AAE ir SAE verčių poros buvo taip pat priskirtos prie vyraujančių šaltinių, įvertinant antrinių OA ir pirminių OA santykį. Vilniuje šiltuoju sezonu dauguma AAE ir SAE verčių porų buvo priskirta prie „Dominuojančios BC“ ir „Mažos ir mažos sugerties dalelės“. Vyraujantis OA

tipas (pirminis ar antrinis OA) priskyrimui vienam ar kitam segmentui įtakos neturėjo. Šis rezultatas patvirtina PMF modeliu įvertintas aerolio daleles Vilniuje: dominuoja naujai susidariusios dalelės, kurioms dar nėra pažengę atmosferinio senėjimo procesai. Tuo tarpu šaltuoju laikotarpiu Vilniuje daugiausia taškų talpinantis segmentas yra „BC ir BrC“, kuris artėja link „Dominuojančios BrC“ kartu su didėjančia pirminio OA svarba. Tai taip pat atitinka PMF analizės rezultatus, kur buvo stebimas išaugęs biomasės deginimo OA indėlis į bendrą OA. Rūgšteliškyje 2013 m. spalio mėn. dominavo AAE ir SAE verčių poros priskiriamos prie „Dominuojančios BC“ segmento. Dalis taškų buvo priskirti prie „Didelių dalelių ir BC mišinys“, „Dulkių, BC ir BrC mišinys“ bei „BC ir BrC“. Šie rezultatai buvo artimi AAE ir SAE verčių poroms stebimoms San Pietro Capofiume, kur vyravo „Dominuojančios BC“ ir „Didelių dalelių ir BC mišinio“ segmentai. San Pietro Capofiume taip pat buvo stebima, kad „Didelių dalelių ir BC mišinio“ segmentui priklausė didesnę antrinę OA indelį turinčios aerolio dalelės. Tuo tarpu „Dominuojančios BC“ segmente vyravo didesnis pirminio OA indėlis. Preiloje šaltuoju sezonu stebimas verčių išsidėstymas visuose segmentuose, išskyrus „Dulkių“. Dauguma taškų buvo priskirti 4 segmentams: „Didelių dalelių ir BC mišinys“, „Dulkių, BC ir BrC mišinys“, „BC ir BrC“ bei „Dominuojančios BC“. Sąryšio tarp šių taškų priskyrimo atskiriems segmentams ir dominuojančio OA tipo nepastebėta. Apibendrinant galima teigti, jog šiltuoju sezonu stebimas svarbus indėlis mažų ir mažos šviesos sugerties dalelių. Tuo tarpu, šaltuoju sezonu, išauga šviesą stipriai sugeriančių dalelių svarba. Šie rezultatai papildė PMF rezultatų tendencijas, kai šalčio sezono metu matomas išaugęs biomasės deginimo OA indėlis į visą OA masės koncentraciją.

3.2.3. OA šaltinių įtaka atmosferos šiluminei pusiausvyrai

Siekiant įvertinti kiekvieno OA šaltinio įtaką klimato kaitai, būtina nustatyti koks yra OA suminis efektas atmosferos šiluminei pusiausvyrai. SSA yra kompleksinis dydis leidžiantis įvertinti šildomąjį ar šaldomąjį suminį poveikį turi dalelės atmosferoje. Pokhrel ir kt. (2016) parodė, kad SSA galimai yra susijęs su OA ir EC santykiu. Cheng ir kt. (2014) nustatė, kad 0,7 μm skersmens dalelių šviesos sugertis dėl lęšio efekto gali išaugti dvigubai, tačiau dėl susidariusio organinio apvalkalo išauga ir šviesos sklaida, todėl SSA pokytis nėra vienpusiškas. Siekiant įvertinti ne tik su OA kilmės,

bet ir su OA dalelėmis susijusių parametrų svarbą SSA laiko eigai, buvo įvertinta SSA priklausomybė nuo vyraujančio OA tipo (pirminio ar antrinio), atmosferinio senėjimo parametro (f_{44}/f_{43}) bei dalelių dydžio ($1/SAE$). f_{44} ir f_{43} yra sietini su skirtingomis deguonį turinčiomis funkcinėmis grupėmis, kur f_{44} priklauso karboksirūgštims, o f_{43} yra priskiriamas karbonilams. Tuo tarpu šių masių spektrų signalų intensyvumų santykis leidžia stebėti OA atmosferinio senėjimo dinamiką (Ng ir kt., 2010). Denjean ir kt. (2015) pabrėžė, kad aerolio dalelių senėjimas yra kompleksinis procesas, apimantis tirpimo ir lakumo savybių pokyčius, pakitusį oksidacijos laipsnį, debesų kondensacinio branduolio aktyvumą, UV srities sugertį, fotocheminius procesus ir kt. Šiame darbe visi išvardinti procesai dėl matavimų metodų ribotumo nebuvo tiriami atskirai, tačiau buvo įvertintas vyraujantis dalelių dydis, iš dalies susijęs su dalelių lakumu ir oksidacijos laipsniu. Dalelių dydžiui įvertinti pasirinkta atvirkštinė SAE vertė ($1/SAE$), kuri didėja augant dalelių dydžiui. Vertės $1/SAE < 0,77$ priskiriamos prie PM_1 dalelių frakcijos, o didesnės vertės rodo, kad vyraujančių aerolio dalelių skersmuo yra didesnis už $1 \mu m$ (Cappa ir kt., 2016).

12 pav. pateiktos SSA priklausomybės nuo išvardintų parametrų visiems tiriamiesiems laikotarpiams. Pačios žemiausios SSA vertės stebėtos Vilniuje šiltuoju sezonu (iki 0,19), rodančios stiprų šildomąjį poveikį. Šios vertės buvo pasiektos vyraujant submikroninėms dalelėms, esant žemam $(LOOA+MOOA)/(BBOA+POA+LOA)$ santykiui. Taigi, stiprus atmosferos šildomasis poveikis stebėtas vyraujant pirminiam OA. Taip pat, itin žemos SSA vertės susidarė vyraujant dalelėms su dar nepažengusiu atmosferinio senėjimo procesu. Esant vis labiau pažengusiems atmosferinio senėjimo procesams, stebimos tolygiai didėjančios SSA vertės, tačiau koreliacija tarp šių dydžių nebuvo reikšminga. Šaltuoju sezonu Vilniaus mieste matyti, kad dėl atmosferinio senėjimo pirminis OA apsitraukia OOA sluoksniu, kuris lemia antrinio OA indėlio padidėjimą. Didesnės už $1 \mu m$ skersmens dalelėms priskirtos SSA vertės buvo 0,95 – 0,97 verčių diapazone. Nors Vilniaus mieste šaltojo sezono matavimų imtis nėra statistiškai patikima, tačiau visos stebimos SSA vertės yra aukštesnės nei didžioji dalis SSA šiltuoju metu.

San Pietro Capofiume taip pat stebima SSA priklausomybė nuo atmosferinio senėjimo: tik esant mažoms f_{44}/f_{43} vėrtėms susidaro šildomąjį poveikį identifikuojančios SSA vertės. Augant f_{44}/f_{43} vėrtėms, SSA didėja netiesiškai, o šių dydžių koreliacija lygi $r=0,79$. Tuo pat metu keičiasi ir $OOA/(POA+BBOA)$ santykis, rodantis didėjančią antrinio OA apvanką (koreliacija su f_{44}/f_{43} lygi $r=0,96$). Šiame grafike taip pat matyti $1/SAE$ verčių tendencija: vyraujant didelėms dalelėms SSA vertės nukrenta tik iki 0,87. Tuo

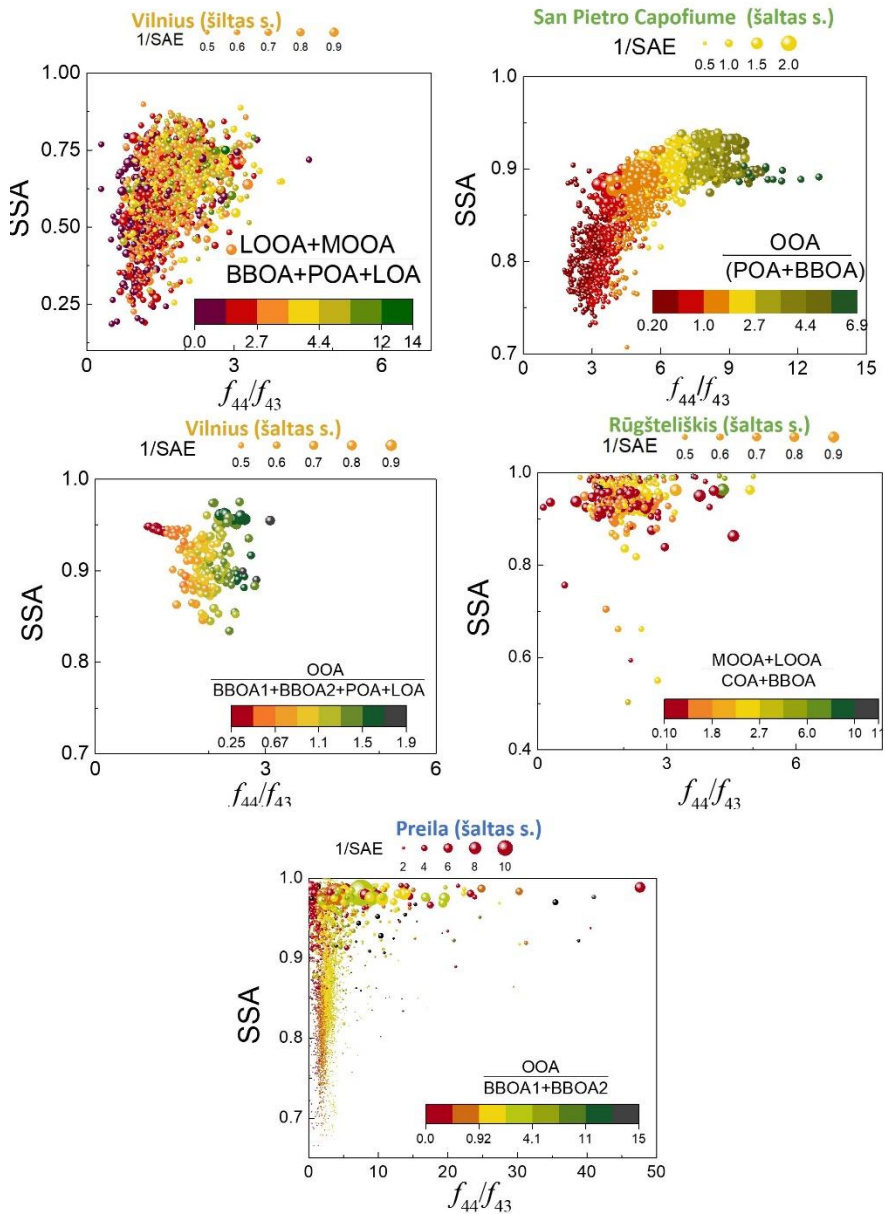
tarpu visos mažesnės SSA vertės yra siejamos su mažomis dalelėmis. Mažiausios SSA vertės San Pietro Capofiume buvo lygios 0,71.

Kitoje kaimo aplinkoje, Rūgšteliškyje, mažiausios SSA vertės taip pat siejamos su vyraujančiomis mažomis dalelėmis, $f_{44}/f_{43} < 3$ bei pirminiu OA. Tačiau nėra stebima didėjanti antrinio OA įtaka didėjant f_{44}/f_{43} vertėms. Tai gali būti paaiškinama, kad visų stebėtų dalelių f_{44}/f_{43} vertės gali būti priskiriamos prie mažai pažengusio atmosferinio senėjimo. Taigi, šios dalelės dar nėra pilnai pasidengusios OOA apvalku. SSA vertės svyravo nuo 0,52 iki 0,99.

SSA analizė buvo atlikta ir pajūrio aplinkoje, Preiloje. Čia stebėtos įvairaus atmosferinio senėjimo dalelės, o mažiausios f_{44}/f_{43} (< 4) vertės sutapo su didžiausiu pirminio OA indėliu. Pastebėta, kad tik mažos, neseniai susidariusios ir dar OA apvalkalo neturinčios dalelės lėmė SSA vertes mažesnes už 0,89. SSA vertės Preiloje svyravo nuo 0,67 iki 0,99. Tarp $1/SAE$ ir SSA nustatyta teigiama koreliacija ($r=0,81$), patvirtinanti sąryšį tarp šių parametrų.

Apibendrinant galima teigti, jog vyraujant didesnėms dalelėms, dėl susidariusio dalelių apvalkalo sklaidos įtaka tampa svarbesnė už sugerties. Tai lėmė, kad didelėms dalelėms priskirtos SSA vertės visose aplinkose buvo artimos vienetui, o žemiausios SSA vertės siekė 0,87 – 0,89.

Tiriant SSA priklausomybę nuo f_{44}/f_{43} , $1/SAE$ ir OA tipo, visose aplinkose buvo stebimos mažos ir nepažengusio atmosferinio senėjimo dalelės, kurioms buvo priskirtos SSA vertės artimos vienetui. Šiai tendencijai tirti reikalinga papildoma analizė, kuri aptarta 3.2.4 dalyje.



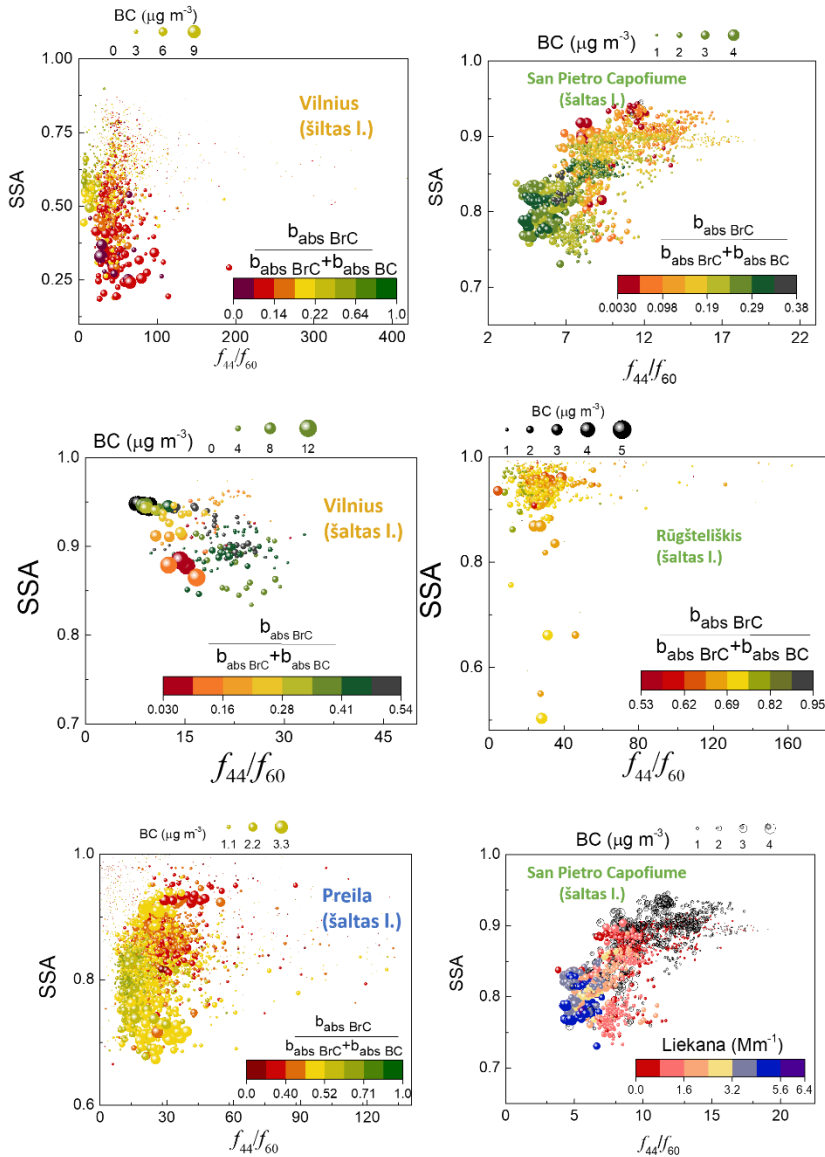
12 pav. SSA priklausomybė nuo f_{44}/f_{43} , 1/SAE bei pirminimo ir antrinio OA santykio visiems tiramiesiems laikotarpiams.

3.2.4. Degimo aplinkybių įtaka atmosferos šiluminei pusiausvyrai

Įvairių tyrimu metu buvo nustatytas BC sąryšis su SSA (Cheng ir kt., 2014; Chin ir kt., 2009; Goto ir kt., 2011), tačiau atskirai BrC ir degimo aplinkybių įtakos SSA vertėms nebuvo įvertintos. Tad siekiant detalai nustatyti, kas lėmė SSA verčių išsidėstymą, buvo įvertinta SSA priklausomybė nuo degimo proceso aplinkybių (f_{44}/f_{60}), BC masės koncentracijos ir BrC indėlio į šviesos sugertį ($b_{\text{abs BrC}}/(b_{\text{abs BrC}}+b_{\text{abs BC}})$). Pokhrel ir kt. (2016) pabrėžė, kad SSA vertės nulemtos antropogeninio aerozolio dalelių negali būti charakterizuotos analizuojant tik pagal deginamo kuro tipą, bet turi būti atsižvelgta ir į patį degimo procesą. Šiame darbe masių spektro signalų f_{44} ir f_{60} intensyvumų santykis buvo naudojamas nusakyti degimo procesą. Weimer ir kt. (2008b) nustatė, kad aukštas signalo f_{60} intensyvumas yra susijęs su medienos bei kitos biomasės pradine degimo stadija. Tuo tarpu Jolleys ir kt. (2015) pastebėjo, jog f_{44} ir f_{60} erdvė leidžia nusakyti degimo aplinkybes: esant naujai susidariusiam ugnies plūpsniui, stebimas aukštesnis signalo f_{60} intensyvumas, tuo tarpu didėjantis f_{44} intensyvumas nurodo pažengusius atmosferinio senėjimo procesus, vykstančius dėl levogliukozano tipo junginių oksidacijos. Aukštas f_{44} ir žemas f_{60} signalų intensyvumai rodo, kad dalelės susidarė rusenimo metu. Tuo tarpu liepsnos degimo metu susidaro dalelės su joms būdingomis žemomis f_{44} ir aukštomis f_{60} intensyvumų vertėmis.

SSA priklausomybė nuo minėtų parametrų buvo analizuota visiems tiriamiesiems laikotarpiams. Pastebėta, kad Vilniuje šiltuoju sezonu didžiausios BC masės koncentracijos ($4 - 9 \mu\text{g m}^{-3}$) buvo stebimos esant mažiausioms SSA vertėms ir vyraujančiai BC šviesos sugerčiai. Tuo tarpu didėjant SSA vertėms buvo matomas BC masės koncentracijos sumažėjimas. Koreliacijos tarp SSA ir BC masės koncentracijos bei tarp SSA ir f_{44}/f_{60} nebuvo reikšmingos. Esant mažiausioms f_{44}/f_{60} , vertėms stebima taškų grupė, kuriai būdingos kiek aukštesnės SSA vertės ($\text{SSA} > 0,45$) ir kuri gali būti charakterizuota vyraujančia BrC šviesos sugertimi. Šaltuoju laikotarpiu Vilniuje taip pat buvo stebima vyraujančia BrC šviesos sugertimi ir mažiausiomis f_{44}/f_{60} vertėmis charakterizuota taškų grupė. Žemiausios SSA vertės susidarė tiek esant mažoms f_{44}/f_{60} vertėms, didžiausiai BC koncentracijai ir BC priskirtai šviesos sugerčiai, tiek vyraujant didesnėms f_{44}/f_{60} vertėms bei BrC priskirtai šviesos sugerčiai. Dėl statistiškai patikimos duomenų imties trūkumo, šie rezultatai negali būti interpretuojami kaip charakteringi vietovei.

Kaimo aplinkoje San Pietro Capofiume šaltuoju laikotarpiu matyti, kad didžiausia BC masės koncentracija susidarė esant mažesnėms f_{44}/f_{60} , tuo tarpu didėjant f_{44} įtakai, BC koncentracija mažėjo. Nustatyta neigiama koreliacija tarp BC masės koncentracijos ir f_{44}/f_{60} ($r=-0,72$). San Pietro Capofiume buvo stebima kiek kitokia nei Vilniuje tendencija apimanti BrC įtaką šviesos sugerčiai ir SSA: esant mažiausioms SSA vertėms vyravo didesnė BrC įtaka šviesos sugerčiai, tačiau šioms vertėms priskiriama ir didesnė BC masės koncentracija. Siekiant paaiškinti šią tendenciją, buvo atlikta papildoma analizė. 13 pav. taip pat pavaizduotas papildomas San Pietro Capofiume SSA priklausomybės nuo f_{44}/f_{60} grafikas, kuriame spalvomis pažymėta po BrC šviesos sugerties koeficiento aproksimacijos likusi liekana, aptarta 3.2.1 dalyje. Kaip matyti 13 pav., tiriamos didžiausios BrC vertės buvo priskirtos ne kuriam nors OA, o neorganinėms BrC dalelėms. Taip pat pastebėta, kad esant mažiausioms f_{44}/f_{60} vertėms ($f_{44}/f_{60}<6$), SSA vertės svyravo tarp 0,73 ir 0,84, o vyraujant rusenimui ar jam artimam degimui ($f_{44}/f_{60}>13$), SSA vertės buvo artimos vienetui ($0,86<SSA<0,93$). Tarp SSA ir f_{44}/f_{60} nustatyta teigiama koreliacija ($r=0,74$).



13 pav. SSA priklausomybė nuo f_{44}/f_{60} , BC masės koncentracijos bei BrC indėlio į b_{abs} visiems tiriamiesiems laikotarpiams. Dešiniame apatiniame kampe pateikta SSA priklausomybė nuo liekanos, gautos priskiriant MAC vertes skirtingiems OA. Ši liekana siejama su neorganinėmis BrC dalelėmis.

Kitoje kaimo aplinkoje Rūgštelikiškyje visą laikotarpį stebėtas didesnis BrC indėlis į šviesos sugertį (>53%), o SSA vertės mažesnės už 0,83 buvo siejamos su didesne BC masės koncentracija (>2 $\mu\text{g m}^{-3}$) ir mažesnėmis f_{44}/f_{60} vertėmis (<45). Jokia reikšminga koreliacija tarp minėtų parametru nebuvo stebima.

Preiloje, kaip ir San Pietro Capofiume, esant mažiausioms f_{44}/f_{60} vertėms (<15) vyravo šviesos sugertis priskirta BrC, o mažiausios SSA vertės stebimos esant didesnei BC masės koncentracijai ($>2 \mu\text{g m}^{-3}$). SSA neigiamai koreliavo su BC masės koncentracija ($r=-0,45$). Taigi, visose aplinkose mažesnės SSA vertės buvo sietinos su mažesnėmis f_{44}/f_{60} ir didesnėmis BC masės koncentracijomis. Tai leidžia teigti, jog naujai susidariusios ir mažai oksiduotos degimo dalelės, kurioms būdingas didesnis BC masės koncentracijos kiekis, turi neigiamą poveikį SSA vertėms.

3.2. Dalies išvados

Didžiausia MAC vertė buvo priskirta pirminiam angliavandenilinės struktūros OA (POA) Vilniuje ($3,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) bei kiek mažesnė MAC vertė priskirta COA Rūgšteliškyje ($2,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). BBOA MAC vertės svyravo tarp $3,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (BBOA1 Preiloje) ir $0,5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (San Pietro Capofiume). Vilniuje šiltam ir šaltam sezonams nustatytos itin artimos BBOA MAC vertės (atitinkamai $1,1$ ir $1,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Antrinio OA MAC vertės nebuvo lygios nuliui tik Vilniuje šiltuoju sezonu ($\text{MAC}_{\text{LOOA}}=0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $\text{MAC}_{\text{MOOA}}=0,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) ir Rūgšteliškyje ($\text{MAC}_{\text{LOOA}}=0,4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, $\text{MAC}_{\text{MOOA}}=1,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Pastebėta, kad Vilniuje ir San Pietro Capofiume reikšminga dalis BrC sugerties koeficiento nebuvo priskirta OA ir galėjo susidaryti dėl neorganinių BrC dalelių sugerties trumpesniuose šviesos bangos ilgiuose.

Optinio šviesą sugeriančių dalelių klasifikavimo analizės metu buvo pastebėta, jog šiltuoju sezonu stebimas svarbus indėlis mažų ir mažos šviesos sugerties dalelių. Taip pat, reikšminga šviesos sugerties dalis buvo priskirta BC. Tuo tarpu šaltuoju sezonu dauguma AAE ir SAE verčių porų buvo priskirtos 4 segmentams: „Didelių dalelių ir BC mišinys“, „Dulkių, BC ir BrC mišinys“, „BC ir BrC“ bei „Dominuojančios BC“. Tai rodo, kad šaltuoju sezonu padidėja BrC šviesos sugerties svarba.

SSA parametro analizės metu buvo nustatyta, jog mažiausios SSA vertės susidaro esant nepažengusiam atmosferinio senėjimo procesui, mažoms dalelėms (iki $1 \mu\text{m}$ skersmens), dominuojant pirminiam OA ir didesnei BC masės koncentracijai. Taip pat neigiamą įtaką SSA vertėms turėjo neorganinės BrC dalelės. Mažiausios SSA vertės stebėtos Vilniuje šiltuoju sezonu ($\text{SSA}>0,19$), kai visose likusiose vietovėse šaltuoju laikotarpiu $\text{SSA}>0,5$, o visos SSA vertės mažesnės už $0,8$ buvo siejamos su $f_{44}/f_{43}<6$. Taip pat, mažiausios SSA vertės nustatytos, kai pirminio aerozolio dalelės susidarė

liepsnos pavidalo degimo metu, tuo tarpu rusenimo bei jam artimo degimo metu susidariusios dalelės neturi reikšmingo neigiamo poveikio SSA vertėms.

3.3. OA šaltinių ir fizikinių-cheminių parametrų reikšmė atmosferos šiluminei pusiausvyrai: 3 atvejų analizė

3.2. dalyje buvo aptarti keli parametrai turintys įtakos atmosferos šiluminei pusiausvyrai. Buvo nustatyta, jog nėra vieno SSA vertes tiesiogiai valdančio parametro, t.y. SSA yra kompleksinis dydis, apibendrinantis suminį skirtingų dalelių ir fizikinių bei cheminių procesų bendrą efektą atmosferos šiluminei pusiausvyrai. Šiame darbe norint ištirti, kuris iš parametrų turi didesnę įtaką SSA, buvo nuspręsta atlikti 3 atvejo analizes: rūko susidarymą Po slėnyje (San Pietro Capofiume), smogą Vilniuje ir žolės deginimo epizodą Preiloje. Šių atvejų analizė apims prieš tai aptartų parametrų ir SSA laiko eigų tyrimą.

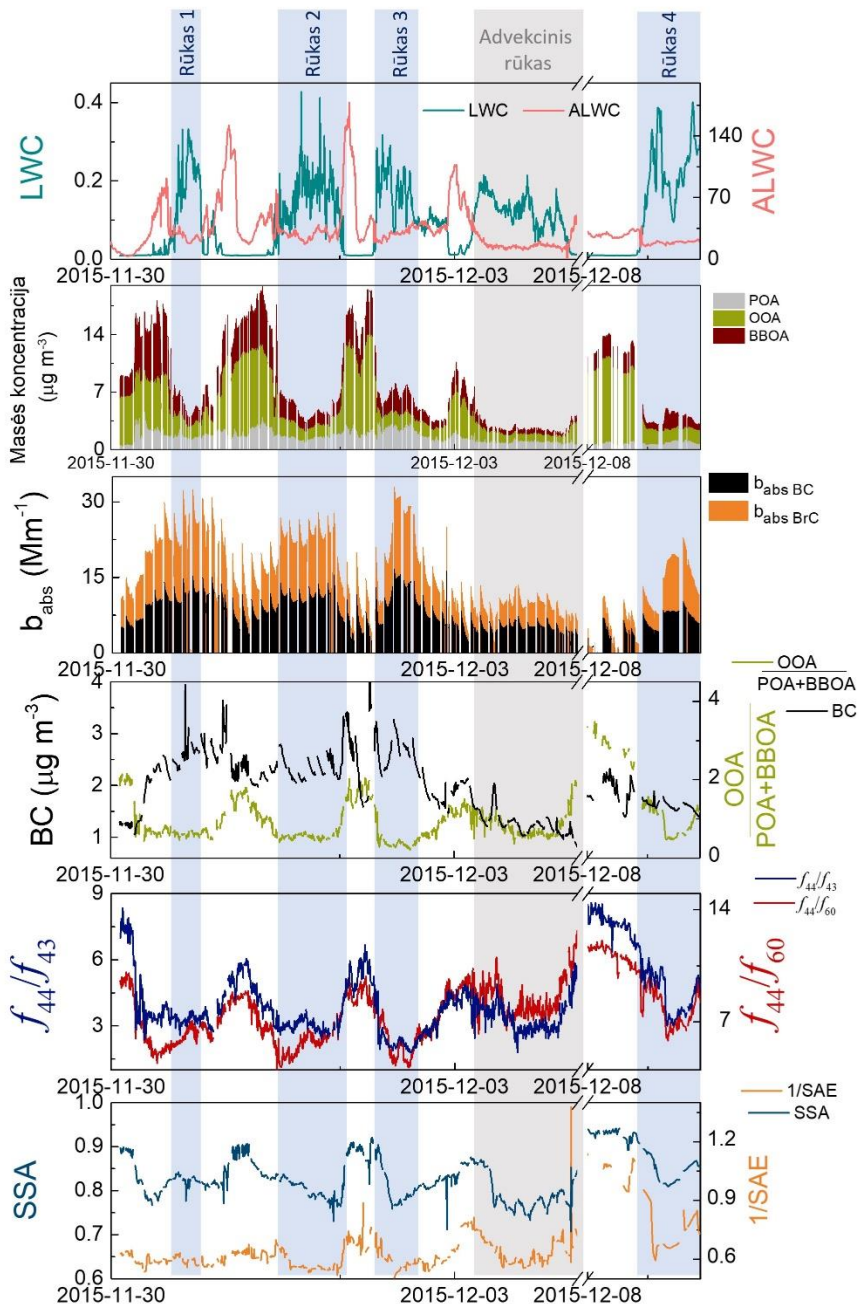
3.3.1. Rūko susidarymas Po slėnyje

Pastaraisiais metais dėl klimato kaitos literatūroje pranešama apie vis didėjantį rūkų susidarymų dažnį (Niu ir kt., 2010; Sachweh ir Koepke, 1997; Shi ir kt., 2008; Syed ir kt., 2012). Tarp lašelių esančių aeroliozolio dalelių sąveika su vandeniu rūke yra artima debesų procesams, todėl detali rūko analizė suteikia dvejopą naudą: leidžia pagilinti atmosferos vandenų (rūko, debesų bei kt.) procesus ir patobulinti klimato kaitos modelių prognozes.

Dėl rūko susidarymo metu vykstančių dalelių išplovimo iš atmosferos procesų, keičiasi OA cheminė sudėtis, optinės savybės bei dydžių pasiskirstymas (Gilardoni ir kt., 2014; Liu ir kt., 2018; Sasakawa ir kt., 2003). Aukšta instrumentų, naudotų San Pietro Capofiume, laikinė skyra įgalino detalią procesų analizę. 2015 m. spalio 30 d. ir gruodžio 1, 2 ir 8 d. buvo stebimi 4 radiacinių rūkų susidarymo epizodai. Gruodžio 4 d. stebėtas dar vieno rūko susidarymas, tačiau jis prasidėjo vidurdienį (13 val.) ir tęsėsi 38 h. Taip pat šio rūko metu buvo stebimas tik nežymus OA išplovimo iš atmosferos procesas. Šio rūko susidarymo metu vyravo didesnis vėjo greitis ($5,4 \text{ m s}^{-1}$, $SD=0,5 \text{ m s}^{-1}$). Dėl šių priežasčių manoma, kad šis rūkas buvo advekcinis ir todėl nebuvo toliau tiriamas šiame darbe. Visi rūko epizodai kartu su tiriamaisiais parametrais pavaizduoti 14 pav.

Kelios valandos prieš pirmą ir antrą rūkų formavimosi pradžią, skysto vandens kiekio ore (LWC) vertės fliuktavo iki tol kol susiformavo „tirštas“ rūkas ($LWC > 0,8 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$), o rasos taško vertė sumažėjo iki 1°C . Tuo pat metu prieš pirmą ir antrą rūką santykinė drėgmė (RH) padidėjo iki 85 – 95%. Elias ir kt. (2015) parodė, kad esant aukštai RH ir $0 < LWC < 0,7 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, galimas miglos susidarymas. Tuo tarpu prieš trečiąjį ir ketvirtąjį rūkų formavimąsi nebuvo susidariusios miglai palankios sąlygos. Rūkų susidarymų metu rasos taškas buvo žemiau 1°C . Vidutinis vėjo greitis per pirmas 3 h po rūko formavimosi pradžios siekė $3,0 \text{ m s}^{-1}$. Visi 4 rūkų susidarymai stebėti vakarais (atitinkamai 22, 20, 18 ir 17 val.), todėl analizės metu būtina atsižvelgti į naujai susidariusius pastatų šildymui skirtą biomasės deginimo išmetimus į aplinką.

Buvo įvertintas ir aerolio dalelėse esančio skysto vandens kiekis (*angl. aerosol liquid water content* (ALWC)), kuris su kiekviena rūko formavimosi pradžia pastebimai sumažėdavo. Toks pokytis susidarė dėl prasidėjusio intensyvaus išplovimo iš atmosferos proceso, būdingo hidrofilinėmis savybėmis pasižyminčioms aerolio dalelėms. Tokiu būdu atmosferoje išaugo hidrofobinių aerolio dalelių indėlis. Taigi rūko metu buvo stebimas BC indėlio į PM_{10} dalelių frakciją padidėjimas nuo 2,3 iki 3,3 kartų. Didžiausias išplovimo efektyvumas buvo nustatytas OOA šaltiniui, kuris svyravo nuo 45% (pirmojo rūko metu) iki 75% (trečiojo ir ketvirtojo rūkų metu) (3 lentelė). BBOA išplovimo efektyvumas buvo žemiausias antrojo rūko metu (24%), o ketvirtojo rūko metu siekė 66%. POA išplovimo efektyvumas buvo žemiausias (iki 30% antrojo rūko metu) arba nebuvo reikšmingas (-1% trečiojo rūko metu). Lyginant vieną valandą prieš rūko susidarymą ir po jo, BrC ir BC indėliai į šviesos sugerties koeficientą nekito. Antrojo ir trečiojo rūkų metu šviesos sugerties koeficiento vertės nežymus padidėjimas buvo sietinas su vietiniais pastatų šildymo reikmėms skirtą biomasės deginimo išmetimais į aplinką. Visą laikotarpį šviesos sugerties koeficiento vertė priskirta BC buvo didesnė už BrC.



14 pav. Tiriamų parametų laiko eigos Po slėnio rūkų epizodų metu. Mėlynos juostos žymi radiacinio, o pilka – advekinio rūko susidarymą.

3 lentelė. Išplovimo efektyvumas skirtingiems OA ir BC.

	1 Rūkas	2 Rūkas	3 Rūkas	4 Rūkas
POA	11%	30%	-1%	24%
OOA	45%	49%	75%	75%
BBOA	47%	24%	58%	66%
OA	50%	37%	48%	52%
BC	11%	-1%	14%	10%

Po kiekvieno rūko formavimosi pradžios buvo stebimas SSA verčių sumažėjimas. Per pirmas 3 h po kiekvieno rūko formavimosi, SSA vertės sumažėdavo iki 0,78 – 0,83. Pirmojo ir antrojo rūkų formavimosi pradžioje SSA vertės sumažėjo nežymiai, tačiau per kelias valandas SSA sumažėdavo atitinkamai 0,04 ir 0,07 vienetais. Tuo tarpu trečiojo ir ketvirtojo rūkų metu SSA vertės sumažėjo atitinkamai 0,13 ir 0,08 vienetų. Rūko metu taip pat išaugo pirminio OA svarba, o BC masės koncentracijai rūko susidarymas įtakos neturėjo. Kaip matyti 14 pav., rūko formavimasis neturėjo įtakos nei šviesos sugerties koeficiento vertei, nei šviesą sugeriančių komponentų (BC ir BrC) indėlių į pilną šviesos sugerties koeficientą pokyčiui. Kaip buvo aptarta 3.2.1 dalyje, susidarius rūkui dalis BrC šviesos sugerties koeficiento vertės nebuvo priskirta nei vienam iš OA, o dėl hidrofobinių savybių buvo priskirta prie neorganinių BrC dalelių.

Žvelgiant atidžiau į kiekvieno rūko susidarymo pradžią, matyti, kad OA sudėtyje stebimi staigūs pokyčiai dėl išplovimo, kurie neatitinka laipsniško SSA kitimo. Santykinis dydis $OOA/(POA+BBOA)$ pirmojo ir antrojo rūko pirmomis valandomis po susiformavimo kito nežymiai, tačiau didesnė pirminio OA įtaka išryškėjo trečiojo ir ketvirtojo rūkų pradžioje. Pirmų trijų rūkų metu $OOA/(POA+BBOA)$ vertė išliko nedaug pakitusi, kai tuo metu SSA tendencingai mažėjo. Tai leidžia teigti, kad nors cheminė sudėtis ir vyraujantys šaltiniai, kaip buvo stebėta 3.2.3 dalyje, turi ypatingą svarbą SSA vertėms, tačiau jų laiko eiga neapsprendžia SSA pokyčių.

1/SAE laiko eiga rūko metu buvo artima SSA. Zikova ir Zdimal (2016) parodė, kad išplovimo efektas mažiausiai stebimas dalelėms, kurių skersmuo yra tarp 0,1 ir 0,5 μm . Tuo tarpu Gilardoni ir kt. (2014) pastebėjo, kad didžiausias išplovimas stebimas 0,7 μm ir didesnio skersmens dalelėms. Tai leidžia teigti, dėl rūko susidarymo keičiasi aerozolio dalelių dydžių pasiskirstymas. Šie pokyčiai buvo stebimi 1/SAE laiko eigoje, kai trečiojo ir ketvirtojo rūko formavimosi momentu 1/SAE vertė sumažėdavo. Tuo tarpu

pirmojo ir antrojo rūko atveju 1/SAE verčių sumažėjimas buvo stebimas kiek anksčiau ir buvo siejamas su migla. Praėjus 3 – 4 h po kiekvieno rūko formavimo pradžios 1/SAE vertės buvo panašios (nuo 0,60 iki 0,65), indikuojančios vyraujančią PM_1 frakciją.

f_{44}/f_{43} ir f_{44}/f_{60} laiko eigos buvo itin artimos ($r=0,84$). Abiem šiems parametrams stebėta ta pati tendencija: po rūkų formavimosi pradžios, vertės sumažėdavo, indikuodamos naujų ir neoksiduotų dalelių svarbą. Tokia tendencija susidarė dėl dviejų procesų: buvo stebimi nauji ir su namų šildymu sietini biomasės deginimo išmetimai į aplinką, o jau atmosferoje esančių senesnių ir todėl labiau oksiduotų dalelių išplovimas buvo efektyvesnis. Analizuojant pirmas valandas po rūkų susidarymo, matyti esminiai skirtumai tarp f_{44}/f_{43} ir f_{44}/f_{60} . Pirmojo ir antrojo rūko metu f_{44}/f_{60} vertės nežymiai didėjo, indikuodamos senstančias biomasės deginimo daleles. Tai sietina su paros metu: pirmasis ir antrasis rūkas susidarė vėlyvą vakarą, praėjus kelioms valandoms nuo namų šildymo didžiausio intensyvumo, o susidariusioms dalelėms prasideda senėjimo procesai. Tuo metu f_{44}/f_{43} vertės pirmųjų rūkų metu išlieka žemos ir mažai kintančios dėl jau įvykusio OA išplovimo rūko formavimosi pradžioje. Palyginus šias eigas su SSA, matyti, kad f_{44}/f_{60} tendencijos pirmųjų rūkų metu yra priešingos SSA vertėms. Tuo tarpu f_{44}/f_{43} eigos tiek rūko, tiek tarpinėmis tarp rūko epizodų sąlygomis yra artimos SSA.

Nustačius, kad esant rūkui SSA vertės svyravo tarp 0,78 ir 0,83, šie rezultatai buvo palyginti su literatūroje nurodytomis įvairiose pasaulio dalyse rūko metu nustatytomis SSA vertėmis (4 lentelė). Buvo pastebėta, kad ankstesniuose rūkų tyrimuose Italijoje, Indijoje ir Kinijoje tirtų rūkų metu SSA vertės buvo artimos šiame darbe aptartoms San Pietro Capofiume SSA vertėms. Tuo tarpu rūko metu Vilniuje vyravo aukštesnės SSA vertės (0,89) (plačiau 3.3.2 dalyje) ir buvo artimos išmatuotoms Pekine (Yu ir kt., 2016).

4 lentelė. SSA vertės esant rūkui skirtingose vietovėse.

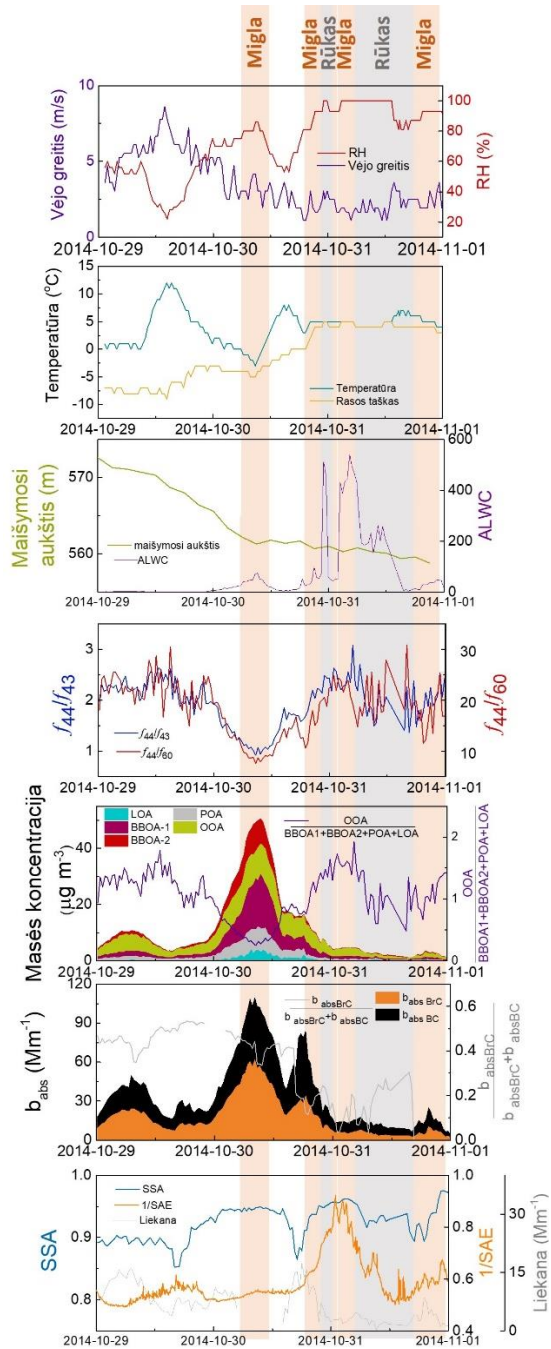
Vieta	SSA	Šaltinis
Pekinas, Kinija (miesto aplinka)	$0,76 \pm 0,03$ (550 nm)	(Li ir kt., 2017)
Pekinas, Kinija (miesto aplinka)	$0,88 \pm 0,01$ (440 nm)	(Yu ir kt., 2016)
Naujasis Delis, Indija (miesto aplinka)	$0,76 \pm 0,03$ (550 nm)	(Soni ir kt., 2010)
Naujasis Delis, Indija (miesto aplinka)	0,68 (525 nm)	(Ganguly ir kt., 2006)
Husaras, Indija (miesto foninė aplinka)	$0,72 \pm 0,08$ (500 nm)	(Das ir kt., 2008)
Husaras, Indija (miesto foninė aplinka)	0,76 (500 nm)	(Ramachandran ir kt., 2006)
San Pietro Capofiume, Italija (kaimo aplinka)	$0,75 \pm 0,06$ (573 nm)	(Gilardoni ir kt., 2014)
San Pietro Capofiume, Italija (kaimo aplinka)	0,78 – 0,83 (525 nm)	Šis darbas
Vilnius, Lietuva (miesto aplinka)	0,89 (550 nm)	Šis darbas

Taigi, apibendrinant rūko atvejo analizę galima teigti, kad $1/SAE$ ir f_{44}/f_{43} rūko pradžioje kito panašia tendencija kaip ir SSA. Tai rodo, kad atmosferos šiluminei pusiausvyrai ypatingą svarbą turi dalelių senėjimo procesų nulemtas dydžių pasiskirstymas. Dėl rūko susidarymo SSA vidutiniškai sumažėdavo 0,08 vienetais.

3.3.2. Smogo epizodas Vilniuje

Antrajai atvejo analizei, skirtai nustatyti SSA vertei didžiausią įtaką turinčius koeficientus, buvo pasirinktas smogo epizodas Vilniuje 2014 m. spalio 30 d. (15 pav.). Vidutinė PM_{10} masės koncentracija spalio 30 d. buvo lygi $88,0 \mu\text{g m}^{-3}$. Ši masės koncentracija viršija Europos sąjungos normatyvų nustatytą žmogaus sveikatai saugią ribą ($50,0 \mu\text{g m}^{-3}$), todėl masės koncentracijos padidėjimo epizodas vykęs spalio 30 d. gali būti priskiriamas smogui.

Nakties tarp spalio 29 ir 30 d. metu temperatūra pradėjo žemėti nuo $+3^{\circ}\text{C}$ (spalio 29 d. 22 val.) iki -3°C (spalio 30 d. 8 val.). Dėl žemos temperatūros, ryte buvo stebimi suintensyvėję BBOA1 ir BBOA2 išmetimai į aplinką (atitinkamai padidėjusios 6,9 ir 6,8 kartus), siejami su pastatų šildymui skirtu biomasės deginimu. Tiek su transporto, tiek su pastatų šildymui skirtu deginimo išmetimais į aplinką siejamo POA masės koncentracija per tiriamas valandas padidėjo 5,0 kartus. Stebimas ir šviesos sugerties koeficiento padidėjimas: $b_{\text{abs BC}}$ ir $b_{\text{abs BrC}}$ vertės išaugo 2,5 kartus. Naujų dalelių išmetimo į aplinką padidėjusių indėlių parodo ir sumažėjusios f_{44}/f_{43} bei f_{44}/f_{60} vertės, priskiriamos prie dar neoksiduotų degimo produktų. $1/SAE$ vertės išliko žemos ($0,53$, $SD=0,01$) rodančios vyraujančią PM_1 frakciją. Tuo tarpu vėjo greitis per šį laikotarpį sumažėjo nuo $5,3$ iki $3,6$ m/s ir toliau mažėjo visos likusios paros metu. Nors temperatūra pakilo iki $+6^{\circ}\text{C}$, tačiau atmosferos maišymosi aukštis išliko žemas ($560 - 561$ m). Tai sudarė tinkamas sąlygas aerolio dalelių kaupimuisi atmosferoje. Dėl šių meteorologinių sąlygų 9 val. buvo pasiekta aukščiausia OA ir PM_{10} masės koncentracija (atitinkamai $50,6 \mu\text{g m}^{-3}$ ir $156,7 \mu\text{g m}^{-3}$). Buvo stebimas pirminio OA indėlio į visą OA padidėjimas. OA piko metu sudarė: 34% BBOA1, 24% OOA, 18% BBOA2, 17% POA ir 4% LOA. BC masės koncentracija piko metu siekė $2,7 \mu\text{g m}^{-3}$. Šviesos sugerties koeficiento vertė siekė $108,5 \text{ Mm}^{-1}$, kurią sudarė 54% BrC ir 46% BC. Nuo pat vidurnakčio iki aptarto piko, SSA vertė nekito ($0,94$, $SD=0,01$). Įdomu tai, kad 3.2 dalyje nagrinėjant SSA vertes, buvo stebima, kad vyraujant mažoms $1/SAE$, f_{44}/f_{43} ir f_{44}/f_{60} vertėms, o taip pat dominuojant pirminiam OA, buvo stebimos pačios žemiausios SSA vertės. Šio epizodo metu, SSA vertė ($0,94$) indikavo suminį šaldomąjį poveikį atmosferai. Aukšta SSA vertė galėjo išlikti dėl didelės šviesą sklaidančių dalelių koncentracijos, kurios indėlis į šviesos ekstinkciją tapo svarbesnis už šviesos sugertį.



15 pav. Tiriamų parametų laiko eigos smogo Vilniuje epizodo metu. Rusvos juostos žymi miglos, o pilka – rūko susidarymą.

Nors maišymosi aukštis išliko žemas, o vėjo greitis tendencingai mažėjo, nuo 6 val. buvo stebima padidėjusi santykinė drėgmė (89%), o rasos taškas tapo artimas oro temperatūrai (atitinkamai -4°C ir -2°C). Šios meteorologinės sąlygos lėmė miglos susidarymą. Dėl mažesnio suspenduoto vandens kiekio ore, išplovimo procesas buvo stebimas ne iš karto. Iš ALWC laiko eigos matyti, kad 9:15 prasidėjo aerozolio dalelėse esančio vandens mažėjimas, kuris indikuoja išplovimo proceso pradžią. Tuo pat metu buvo stebimas OA masės koncentracijos sumažėjimas iki 2,8 kartų per ateinančias 5 valandas. Tos pačios dienos popietę ir vakarą, nuo 16 iki 19 val., buvo stebimas šviesos sugerties koeficiento priskirto BC vertės padidėjimas, siejamas su suintensyvėjusio transporto išmetimais į aplinką. Dėl vis dar žemo atmosferos maišymosi aukščio ir mažo vėjo greičio, šios dalelės taip pat kaupėsi atmosferoje. BC masės koncentracija vakarinio piko metu siekė $3,2 \mu\text{g m}^{-3}$. BC taip pat lėmė didžiąją dalį šviesos sugerties koeficiento (60%). Vakarinio piko metu f_{44}/f_{43} bei f_{44}/f_{60} vertės siek tiek sumažėjo, rodydamos naujų degimo dalelių išmetimus į aplinką. Tuo tarpu OA masės koncentracija ir toliau nuosekliai mažėjo, išskyrus POA, kurio masės koncentracija nuo $2,4 \mu\text{g m}^{-3}$ (16:30 val.) padidėjo iki $3,4 \mu\text{g m}^{-3}$ (17:30 val.). Didžiausią OA masės koncentracijos dalį sudarė OOA (44%). Tuo tarpu biomasės deginimo indėlis į OA masės koncentraciją buvo mažesnis (BBOA1 – 28%, BBOA2 – 5%). Šios OA tendencijos patvirtina vakarinio piko priskyrimą transporto priemonių išmetimams į aplinką. Šio piko metu $1/\text{SAE}$ vertės ir toliau išliko mažos (0,58, $\text{SD}=0,02$), o SSA laiko eigoje buvo stebimas sumažėjimas iki 0,86. Taigi, nesant reikšmingam OA masės koncentracijos pokyčiui, transporto priemonių išmetimai į aplinką turi tiesioginį neigiamą poveikį SSA vertėms.

Vakarinio piko metu buvo pastebėta ir BrC šviesos sugerties koeficiento liekanos, gautos aproksimuojant šviesą sugeriančius OA, padidėjimas. Šio epizodo metu susidariusi liekana, kaip ir tirta San Pietro Capofiume, turėjo savitą laiko eigą, kuri, labai tikėtina, negali būti apibūdinama kaip atsitiktinė. Tai leidžia teigti, kad BrC šviesos sugerties koeficiento liekana yra hidrofobinės dalelės, pasižyminčios trumpesnių bangos ilgių sugertimi. Dėl šių priežasčių, ne OA kilmės BrC dalelės gali būti priskiriamos prie neorganinių BrC dalelių.

Po spalio 30 d. 19 val. iki spalio 31 d. 24 val. buvo stebimi miglų ir rūkų susidarymai, kurie, nors ir esant žemam atmosferos maišymosi aukščiui, lėmė aerozolio dalelių išplovimą iš atmosferos pažemio sluoksnio. Dėl didesnio hidrofiliųjų aerozolio dalelių išplovimo efektyvumo, buvo stebimas BrC indėlio į šviesos sugerties koeficientą sumažėjimas (nuo 0,4 iki 0,2). Nakties

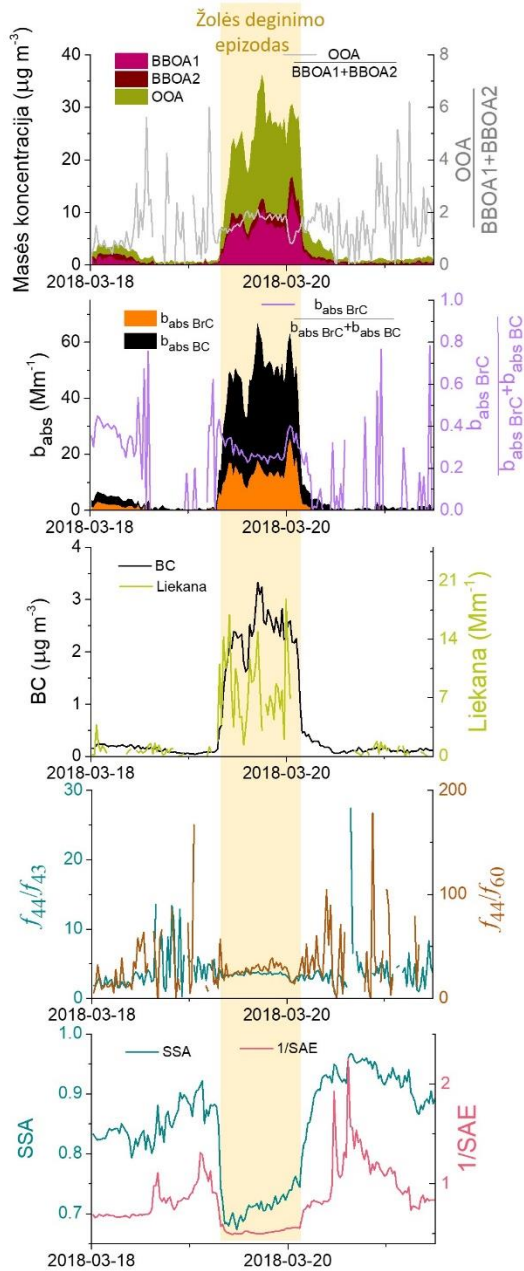
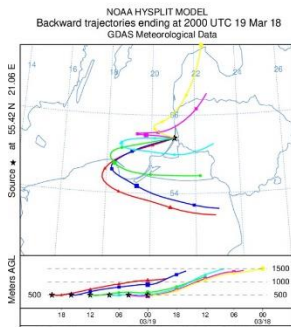
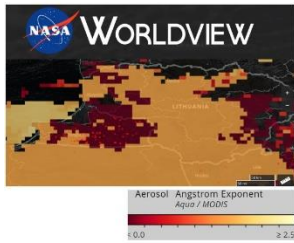
tarp spalio 30 ir 31 d. metu vyko meteorologinių sąlygų tinkamų rūko ir miglos susidarymui kaita. Todėl tik nuo spalio 31 d. 6 val. iki tos pačios dienos 19 val. buvo stebimas stabilus rūkas ir jį atitinkantys procesai. Šio rūko metu didžiausias išplovimo efektyvumas nustatytas OOA (41%), kiek mažesnis BBOA1 (31%). Kitų OA išplovimo efektyvumai buvo žymiai mažesni (LOA – 14%, POA – 11%) arba nereikšmingi (BBOA2 – 0%). Dėl didesnio išplovimo efektyvumo antriniam OA, buvo stebimas pirminio OA indėlio padidėjimas. Dėl didesnių dalelių intensyvesnio išplovimo, buvo stebimas $1/SAE$ verčių žymus sumažėjimas nuo 0,84 (vyraujanti supermikroninių dalelių frakcija) iki 0,55 (vyraujanti PM_1 dalelių frakcija). Dėl išplautų labiau oksiduotų dalelių, f_{44}/f_{43} vertė šiek tiek sumažėjo (nuo 2,7 iki 1,6). SSA vertės sumažėjo nuo 0,94 (rūko formavimosi pradžioje) iki 0,89 (rūko formavimosi pabaigoje). Visos rūko metu stebėtos tendencijos buvo artimos stebimiems rūko epizodams San Pietro Capofiume.

3.3.3. Žolės deginimo epizodas netoli Preilos esančiose teritorijose

Apie žolės deginimo Kaliningrado srityje neigiamą įtaką oro kokybei aplinkinėse teritorijose buvo rašyta literatūroje (Ulevicius ir kt., 2016). Tačiau nėra įvertinta, koks žolės deginimo epizodų poveikis atmosferos šiluminei pusiausvyrai. Kadangi šis procesas yra kartojamas kiekvienais metais ir yra globalaus masto problema, todėl nustatyta žolės deginimui būdinga SSA vertė galėtų būti įtraukta į modelius ir pagerinti klimato kaitos prognozių tikslumą.

2018 m. kovo 19 ir 20 d. Preilos Atmosferos užterštumo stotyje buvo stebimas žolės deginimo kilmės dalelių pernaša iš Rusijai priklausančios Kaliningrado srities. Preila yra nutolusi 23 km nuo Rusijos sienos, tad žolės deginimo metu buvo stebimas žymus koncentracijos padidėjimas ir Preiloje. Pagal NASA sistemos FIRMS gaisrų žemėlapi, gaisrai Kaliningrado srityje buvo stebimi nuo kovo 17 d., bet dėl oro masių judėjimo, degimo metu susidariusios dalelės ne iš karto pasiekė Preilą. Pagal HYSPLIT modelio atgalines oro masių trajektorijas matyti, jog kovo 19 d. oro masės slinko į Preilą iš Kaliningrado srities. Worldview sistemos pateiktame palydovų duomenų analizėje matyti, kad virš teritorijos, kurioje buvo deginama žolė, vyravo skirtinga Angtremo ekponentė. Siekiant detaliau įvertinti susidariusius pokyčius buvo išnagrinėtos įvairių parametrų laiko eigos epizodo metu (16 pav.). Oro masių pernaša iš žolės deginimo vietos lėmė OA masės koncentracijos padidėjimą iki $36,1 \mu\text{g m}^{-3}$. Lyginant su 18 d., 19 d. buvo

stebimas paros masės koncentracijos vidurkio pokytis visiems OA šaltiniams: OOA padidėjo 10,3, BBOA1 – 8,6 ir BBOA2 – 2,7 kartus. Yra žinoma, kad levogliukozano gyvavimo trukmė yra 8 h, o oro masių pernaša tarp gaisravietės ir Preilos įvyko ne pirmą žolės deginimo dieną. Tai lėmė, kad be naujai susidariusių biomasės dalelių buvo stebimas ir žymus oksiduoto OA (OOA) indėlis. Šio šaltinio masės spektre nebuvo aukšto m/z 60 signalo intensyvumo, būdingo naujai vykusio degimo išmetimams į aplinką. Nepaisant didelio OOA kiekio, antrinio OA indėlis epizodo metu sumažėjo. Žolės deginimo metu į aplinką išmestose dalelėse dominavo BC priskirta šviesos sugerties koeficiento dalis (58% – 74%), o BC masės koncentracija pasiekė $3,3 \mu\text{g m}^{-3}$. Žolės deginimo epizodo metu vidutiniškai 32% BrC šviesos sugerties koeficiento aproksimuoto į OA buvo priskirta liekanai. Tikėtina, kad šiai liekanai priskirtos vertės išsidėstė ne atsitikine tvarka, o turėjo charakteringą laiko eigą. Taigi, žolės deginimo metu po BrC šviesos sugerties koeficiento aproksimacijos likusi liekana susidarė ne dėl skaičiavimų netobulumų, bet gali būti priskirta neorganinėms BrC dalelėms. Epizodo metu buvo stebimos žemos f_{44}/f_{43} bei f_{44}/f_{60} vertės, rodančios vyraujančias liepsnos fazėje susidariusias ir dar neoksiduotas daleles. Tai patvirtina ir itin žemos $1/SAE$ vertės išsilaikiusios viso epizodo metu (0,52, $SD=0,02$).



16 pav. FIRMS gaisrų žemėlapis, Worldview Angstromo eksponentės rezultatai ir HYSPLIT atgalinių oro masių trajektorijos 2018-03-19 d. Tiriamų parametų laiko eigos žolės deginimo epizodo metu. Gelsva juosta žymi žolės deginimo metu į aplinką išmestų dalelių pernašos į Preila laikotarpį.

Tuo tarpu SSA vertėms stebėta skirtinga laiko eiga. Epizodo pradžioje SSA vertės sumažėjo nuo 0,92 (19 d. 1 val.) iki 0,68 (19 d. 9 – 12 val.). Tačiau tolimesnėje dienos eigoje buvo stebimas laipsniškai SSA vertės didėjimas. Vidutinė SSA vertė epizodo metu buvo 0,71, rodanti suminį šildomąjį poveikį atmosferos šiluminei pusiausvyrai. Nei vienas iš minėtų parametrų neturėjo panašios laiko eigos epizodo metu. OA, b_{absBrC} , b_{absBC} bei neorganinių BrC dalelių laiko eigoje epizodo metu galima pastebėti tris padidėjimus: 10 – 12, 17 ir 24 val., tuo tarpu nei vienas iš šių padidėjimų neturėjo įtakos SSA vertėms. $\text{OOA}/(\text{BBOA1}+\text{BBOA2})$ bei f_{44}/f_{60} laiko eigoje matyti verčių augimas iki vidurnakčio, kai buvo stebimas žymus sumažėjimas. Priešinga laiko eiga stebėta $b_{\text{absBrC}}/(b_{\text{absBrC}}+b_{\text{absBC}})$ parametrui. Tuo tarpu SSA laiko eigoje vidurnakčio metu žymių pokyčių nebuvo stebima. BC masės koncentracijos laiko eiga pasižymėjo padidėjimu pavakario metu (18 val.), po kurio masės koncentracija sumažėjo. Apibendrinant galima teigti, jog žolės deginimo epizodo pradžioje dėl mažų, nepažengusių senėjimo procesų biomasės deginimo metu susidariusių dalelių stebėtas SSA verčių žymus sumažėjimas. Dienos eigoje, didėjantis OA kiekis lėmė pokyčius šviesos ekstinkcijoje: šviesos sugerties dominavimą palaipsniui pakeitė šviesos sklaida. Šie rezultatai sutampa su SSA eigomis smogo metu Vilniuje, kai, nors esant padidėjusiai šviesos sugerčiai, dėl pakankamai didelės šviesos sklaidos, SSA vertės nekito ir išliko aukštos.

3.3. Dalies išvados

Skyriuje buvo aptarta dominuojančių OA šaltinių bei su atmosferos šilumine pusiausvyra sietinų parametrų dinamika radiacinio rūko formavimosi, smogo ir žolės deginimo metu, siekiant nustatyti SSA vertes lemiančius veiksnius. Buvo pastebėta, jog esant rūko sąlygomis, vyksta aktyvus labiau oksiduotų ir hidrofilinėmis savybėmis pasižyminčių dalelių išplovimas iš atmosferos. Tai lėmė, kad $1/\text{SAE}$ ir f_{44}/f_{43} rūko metu pradžioje kito kartu su SSA. Šie procesai rodo, kad sumažėjus OA masės koncentracijai, atmosferos šiluminei pusiausvyrai ypatingą svarbą turi dalelių senėjimo procesų nulemtas dydžių pasiskirstymas. Rūko metu SSA vertės sumažėjo vidutiniškai 0,08 vienetais.

Smogo analizė parodė, kad atmosferoje esant dideliame šviesą sklaidančių dalelių kiekiui, padidėjusi naujai susiformavusių degimo metu susidariusių dalelių šviesos sugertis neturi žymios įtakos atmosferos šiluminei

pusiausvyrai. Tuo tarpu, sumažėjus OA indėliui į PM_{10} frakciją, naujų antropogeninių dalelių įtaka lėmė SSA sumažėjimą 0,08 vienetais. Po smogo epizodo stebėtas rūko susidarymas lėmė SSA sumažėjimą per 0,05 vienetus.

Žolės deginimo epizodo analizė parodė, kad dėl nepažengusių senėjimo procesų biomasės deginimo metu susidariusios dalelės lėmė SSA verčių sumažėjimą 0,24 vienetais. Toliau besitęsiant šių dalelių pernašai, bet pasireiškiant oksidacijos bei senėjimo procesams buvo stebimos didesnės OA masės koncentracijos. Šie procesai lėmė padidėjusią šviesos sklaidą, dėl kurios vyko laipsniškas SSA verčių augimas.

IŠVADOS

- 1) Visose Lietuvos stotyse nustatyti labiau oksiduoti OA šaltiniai (OOA Preiloje, MOOA Rūgšteliškyje ir MOOA Vilniuje šiltuoju sezonu) buvo itin artimi masių spektrais ($3,3^\circ < \theta < 9,5^\circ$) ir gali būti charakterizuojami kaip Lietuvoje vyraujančios foninės aeroliozolio dalelės. Kaimo aplinkose (Rūgšteliškyje ir San Pietro Capofiume) nustatyti BBOA šaltiniai pasižymėjo masių spektrų panašumu ($\theta = 14,9^\circ$).
- 2) Nustatyta, kad šiltuoju sezonu kaimo ir miesto aplinkose dominavo antrinio aeroliozolio dalelės (atitinkamai sudarė 71% ir 83% viso OA). Šaltuoju sezonu pirminio aeroliozolio dalelių indėlis pastebimai išaugo iki vidutiniškai 52%.
- 3) Didžiausias OA masės sugerties skerspjūvis buvo priskirtas pirminiam OA ($MAC_{POA} = 3,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Vilniuje), $MAC_{BBOA} = 0,5 - 3,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (skirtingose vietovėse)). Antrinio OA MAC vertės buvo reikšmingos tik šiltuoju sezonu ir įgijo vertes tarp $0,2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ir $1,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
- 4) SSA vertės rodančios šildomąjį poveikį atmosferos šiluminei pusiausvyrai buvo siejamos su naujai susidariusiomis ($f_{44}/f_{43} < 6$) PM_{10} frakcijos dalelėmis, padidėjusia BC masės koncentracija ir su neorganinėmis BrC dalelėmis. Mažiausios SSA vertės stebėtos Vilniuje šiltuoju sezonu ($SSA > 0,19$). Kaimo ir pajūrio aplinkose šaltuoju laikotarpiu žemiausios SSA vertės siekė $0,5 - 0,7$.
- 5) Dėl radiacinio rūko metu vykusių hidrofiliųjų dalelių išplovimo iš atmosferos proceso, SSA vertės sumažėjo 0,08 vienetais. Smogo epizodo metu padidėjusi šviesą sugeriančių dalelių masės koncentracija SSA vertėms įtakos neturėjo dėl pakankamai didelės šviesos sklaidos. Žolės deginimo metu susidariusios dalelės lėmė SSA verčių sumažėjimą 0,24 vienetais.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- Ackerman, A.S., Toon, O.B., Taylor, J.P., Johnson, D.W., Hobbs, P. V., Ferek, R.J., 2000. Effects of Aerosols on Cloud Albedo: Evaluation of Twomey's Parameterization of Cloud Susceptibility Using Measurements of Ship Tracks. *Journal of the Atmospheric Sciences* 57, 2684–2695. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(2000\)057<2684:EOAOCA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(2000)057<2684:EOAOCA>2.0.CO;2)
- Alexandri, G., Georgoulas, A.K., Zanis, P., Katragkou, E., Tsikerdekis, A., Kourtidis, K., Meleti, C., 2015. On the ability of RegCM4 regional climate model to simulate surface solar radiation patterns over Europe: An assessment using satellite-based observations. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 13195–13216. <https://doi.org/10.5194/acp-15-13195-2015>
- Anderson, T.L., Ogren, J.A., 1998. Determining Aerosol Radiative Properties Using the TSI 3563 Integrating Nephelometer. *Aerosol Science and Technology* 29, 57–69. <https://doi.org/10.1080/02786829808965551>
- Arnott, W.P., Hamasha, K., Moosmüller, H., Sheridan, P.J., Ogren, J. a., 2005. Towards Aerosol Light-Absorption Measurements with a 7-Wavelength Aethalometer: Evaluation with a Photoacoustic Instrument and 3-Wavelength Nephelometer. *Aerosol Science and Technology* 39, 17–29. <https://doi.org/10.1080/027868290901972>
- Autrup, H., 2010. Ambient Air Pollution and Adverse Health Effects. *Procedia - Social and Behavioral Sciences* 2, 7333–7338. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2010.05.089>
- Bové, H., Bongaerts, E., Slenders, E., Bijmens, E.M., Saenen, N.D., Gyselaers, W., Van Eyken, P., Plusquin, M., Roeffaers, M.B.J., Ameloot, M., Nawrot, T.S., 2019. Ambient black carbon particles reach the fetal side of human placenta. *Nature Communications* 10, 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11654-3>
- Calvo, a. I., Alves, C., Castro, a., Pont, V., Vicente, a. M., Fraile, R., 2013. Research on aerosol sources and chemical composition: Past, current and emerging issues. *Atmospheric Research* 120–121, 1–28. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2012.09.021>
- Canonaco, F., Crippa, M., Slowik, J.G., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2013. SoFi , an IGOR-based interface for the efficient use of the generalized multilinear engine (ME-2) for the source apportionment : ME-2 application to aerosol mass spectrometer data 3649–3661. <https://doi.org/10.5194/amt-6-3649-2013>
- Cappa, C.D., Kolesar, K.R., Zhang, X., Atkinson, D.B., Pekour, M.S., Zaveri, R.A., Zelenyuk, A., Zhang, Q., 2016. Understanding the optical properties of ambient sub- and supermicron particulate matter: results from the CARES 2010 field study in northern California. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 6511–6535. <https://doi.org/10.5194/acp-16->

6511-2016

- Chen, Q., Ikemori, F., Mochida, M., 2016. Light Absorption and Excitation–Emission Fluorescence of Urban Organic Aerosol Components and Their Relationship to Chemical Structure. *Environmental Science & Technology* 50, 10859–10868. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02541>
- Cheng, T., Wu, Y., Chen, H., 2014. Effects of morphology on the radiative properties of internally mixed light absorbing carbon aerosols with different aging status. *Optics Express* 22, 15904. <https://doi.org/10.1364/oe.22.015904>
- Chin, M., Diehl, T., Dubovik, O., Eck, T.F., Holben, B.N., Sinyuk, A., Streets, D.G., 2009. Light absorption by pollution, dust, and biomass burning aerosols: A global model study and evaluation with AERONET measurements. *Annales Geophysicae* 27, 3439–3464. <https://doi.org/10.5194/angeo-27-3439-2009>
- Chu, J.E., Ha, K.J., 2016. Quantifying organic aerosol single scattering albedo over the tropical biomass burning regions. *Atmospheric Environment* 147, 67–78. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.09.069>
- Collaud Coen, M., Weingartner, E., Apituley, a., Ceburnis, D., Fierz-Schmidhauser, R., Flentje, H., Henzing, J.S., Jennings, S.G., Moerman, M., Petzold, a., Schmid, O., Baltensperger, U., 2010. Minimizing light absorption measurement artifacts of the Aethalometer: Evaluation of five correction algorithms. *Atmospheric Measurement Techniques* 3, 457–474. <https://doi.org/10.5194/amt-3-457-2010>
- Crippa, M., Canonaco, F., Lanz, V.A., Äijälä, M., Allan, J.D., Carbone, S., Capes, G., Ceburnis, D., Dall’Osto, M., Day, D.A., DeCarlo, P.F., Ehn, M., Eriksson, A., Freney, E., Ruiz, L.H., Hillamo, R., Jimenez, J.L., Junninen, H., Kiendler-Scharr, A., Kortelainen, A.M., Kulmala, M., Laaksonen, A., Mensah, A.A., Mohr, C., Nemitz, E., O’Dowd, C., Ovadnevaite, J., Pandis, S.N., Petäjä, T., Poulain, L., Saarikoski, S., Sellegri, K., Swietlicki, E., Tiitta, P., Worsnop, D.R., Baltensperger, U., Prévôt, A.S.H., 2014. Organic aerosol components derived from 25 AMS data sets across Europe using a consistent ME-2 based source apportionment approach. *Atmospheric Chemistry and Physics* 14, 6159–6176. <https://doi.org/10.5194/acp-14-6159-2014>
- Crippa, M., Decarlo, P.F., Slowik, J.G., Mohr, C., Heringa, M.F., Chirico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozic, J., Di Marco, C.F., Elsasser, M., Nicolas, J.B., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, A., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., Nemitz, E., Zimmermann, R., Jaffrezo, J.L., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., 2013. Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 961–981. <https://doi.org/10.5194/acp-13-961-2013>
- Crippa, Monica, El Haddad, I., Slowik, J.G., Decarlo, P.F., Mohr, C., Heringa, M.F., Chirico, R., Marchand, N., Sciare, J., Baltensperger, U., Prévôt,

- A.S.H., 2013. Identification of marine and continental aerosol sources in Paris using high resolution aerosol mass spectrometry. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 118, 1950–1963. <https://doi.org/10.1002/jgrd.50151>
- Das, S.K., Jayaraman, A., Misra, A., 2008. Fog-induced variations in aerosol optical and physical properties over the Indo-Gangetic Basin and impact to aerosol radiative forcing. *Annales Geophysicae* 26, 1345–1354. <https://doi.org/10.5194/angeo-26-1345-2008>
- DeCarlo, P.F., Kimmel, J.R., Trimborn, A., Northway, M.J., Jayne, J.T., Aiken, A.C., Gonin, M., Fuhrer, K., Horvath, T., Docherty, K.S., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L., 2006. Field-Deployable, High-Resolution, Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer. *Analytical Chemistry* 78, 8281–8289. <https://doi.org/10.1021/ac061249n>
- Denjean, C., Formenti, P., Picquet-Varrault, B., Camredon, M., Pangui, E., Zapf, P., Katrib, Y., Giorio, C., Tapparo, A., Temime-Roussel, B., Monod, A., Aumont, B., Doussin, J.F., 2015. Aging of secondary organic aerosol generated from the ozonolysis of α -pinene: Effects of ozone, light and temperature. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 883–897. <https://doi.org/10.5194/acp-15-883-2015>
- Di Ianni, A., Costabile, F., Barnaba, F., Di Liberto, L., Weinhold, K., Wiedensohler, A., Struckmeier, C., Drewnick, F., Gobbi, G., 2018. Black Carbon Aerosol in Rome (Italy): Inference of a Long-Term (2001–2017) Record and Related Trends from AERONET Sun-Photometry Data. *Atmosphere* 9, 81. <https://doi.org/10.3390/atmos9030081>
- Eck, T.F., Holben, B.N., Sinyuk, A., Pinker, R.T., Goloub, P., Chen, H., Chatenet, B., Li, Z., Singh, R.P., Tripathi, S.N., Reid, J.S., Giles, D.M., Dubovik, O., O'Neill, N.T., Smirnov, A., Wang, P., Xia, X., 2010. Climatological aspects of the optical properties of fine/coarse mode aerosol mixtures. *Journal of Geophysical Research* 115, D19205. <https://doi.org/10.1029/2010JD014002>
- Elias, T., Dupont, J.C., Hammer, E., Hoyle, C.R., Haeffelin, M., Burnet, F., Jolivet, D., 2015. Enhanced extinction of visible radiation due to hydrated aerosols in mist and fog. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 6605–6623. <https://doi.org/10.5194/acp-15-6605-2015>
- Favez, O., El Haddad, I., Piot, C., Boréave, A., Abidi, E., Marchand, N., Jaffrezo, J.L., Besombes, J.L., Personnaz, M.B., Sciare, J., Wortham, H., George, C., D'Anna, B., 2010. Inter-comparison of source apportionment models for the estimation of wood burning aerosols during wintertime in an Alpine city (Grenoble, France). *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 5295–5314. <https://doi.org/10.5194/acp-10-5295-2010>
- Fountoukis, C., Nenes, A., 2007. ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K^+ – Ca^{2+} – Mg^{2+} – NH_4^+ – Na^+ –

- SO₄—NO₃—Cl—H₂. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 7, 1893–1939. <https://doi.org/10.5194/acpd-7-1893-2007>
- Fountoulakis, I., Natsis, A., Siomos, N., Drosoglou, T., Bais, A.F., 2019. Deriving aerosol absorption properties from solar ultraviolet radiation spectral measurements at Thessaloniki, Greece. *Remote Sensing* 11. <https://doi.org/10.3390/rs11182179>
- Ganguly, D., Jayaraman, A., Rajesh, T.A., Gadhavi, H., 2006. Wintertime aerosol properties during foggy and nonfoggy days over urban center Delhi and their implications for shortwave radiative forcing. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 111, 1–15. <https://doi.org/10.1029/2005JD007029>
- Gilardoni, S., Massoli, P., Giulianelli, L., Rinaldi, M., Paglione, M., Pollini, F., Lanconelli, C., Poluzzi, V., Carbone, S., Hillamo, R., Russell, L.M., Facchini, M.C., Fuzzi, S., 2014. Fog scavenging of organic and inorganic aerosol in the Po valley. *Atmospheric Chemistry and Physics* 14, 6967–6981. <https://doi.org/10.5194/acp-14-6967-2014>
- Goto, D., Badarinath, K.V.S., Takemura, T., Nakajima, T., 2011. Simulation of aerosol optical properties over a tropical urban site in India using a global model and its comparison with ground measurements. *Annales Geophysicae* 29, 955–963. <https://doi.org/10.5194/angeo-29-955-2011>
- Gryspeerd, E., Quaas, J., Ferrachat, S., Gettelman, A., Ghan, S., Lohmann, U., Morrison, H., Neubauer, D., Partridge, D.G., Stier, P., Takemura, T., Wang, H., Wang, M., Zhang, K., 2017. Constraining the instantaneous aerosol influence on cloud albedo. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114, 4899–4904. <https://doi.org/10.1073/pnas.1617765114>
- Hansen, J., Sato, M., Ruedy, R., 1997. Radiative forcing and climate response. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 102, 6831–6864. <https://doi.org/10.1029/96JD03436>
- Hecobian, A., Zhang, X., Zheng, M., Frank, N., Edgerton, E.S., Weber, R.J., 2010. Water-soluble organic aerosol material and the light-absorption characteristics of aqueous extracts measured over the Southeastern United States. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 5965–5977. <https://doi.org/10.5194/acp-10-5965-2010>
- Heintzenberg, J., 1989. Fine particles in the global troposphere A review. *Tellus B* 41 B, 149–160. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.1989.tb00132.x>
- Ilotoviz, E., Khain, A.P., Benmoshe, N., Phillips, V.T.J., Ryzhkov, A. V., 2016. Effect of Aerosols on Freezing Drops, Hail, and Precipitation in a Midlatitude Storm. *Journal of the Atmospheric Sciences* 73, 109–144. <https://doi.org/10.1175/JAS-D-14-0155.1>
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S.K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., Midgley, P.M., (eds.), 2013. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth*

Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

- Jacobson, M.Z., 2012. Investigating cloud absorption effects: Global absorption properties of black carbon, tar balls, and soil dust in clouds and aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 117, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2011JD017218>
- Jacobson, M.Z., 2002. Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming. *Journal of Geophysical Research* 107, 4410. <https://doi.org/10.1029/2001JD001376>
- Jo, D.S., Park, R.J., Jeong, J.I., Curci, G., Lee, H.-M., Kim, S.-W., 2017. Key factors affecting single scattering albedo calculation: Implications for aerosol climate forcing. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 1–44. <https://doi.org/10.5194/acp-2017-1104>
- Jo, D.S., Park, R.J., Lee, S., Kim, S.W., Zhang, X., 2016. A global simulation of brown carbon: Implications for photochemistry and direct radiative effect. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 3413–3432. <https://doi.org/10.5194/acp-16-3413-2016>
- Jolleys, M.D., Coe, H., McFiggans, G., Taylor, J.W., O’Shea, S.J., Le Breton, M., Bauguitte, S.J.B., Moller, S., Di Carlo, P., Aruffo, E., Palmer, P.I., Lee, J.D., Percival, C.J., Gallagher, M.W., 2015. Properties and evolution of biomass burning organic aerosol from Canadian boreal forest fires. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 3077–3095. <https://doi.org/10.5194/acp-15-3077-2015>
- Kaltsonoudis, C., Kostenidou, E., Louvaris, E., Psychoudaki, M., Tsiligiannis, E., Florou, K., Liangou, A., Pandis, S.N., 2017. Characterization of fresh and aged organic aerosol emissions from meat charbroiling. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 7143–7155. <https://doi.org/10.5194/acp-17-7143-2017>
- Khatri, P., Takamura, T., Nakajima, T., Estellés, V., Irie, H., Kuze, H., Campanelli, M., Sinyuk, A., Lee, S.-M., Sohn, B.J., Pandithurai, G., Kim, S.-W., Yoon, S.C., Martinez-Lozano, J.A., Hashimoto, M., Devara, P.C.S., Manago, N., 2016. Factors for inconsistent aerosol single scattering albedo between SKYNET and AERONET. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 121, 1859–1877. <https://doi.org/10.1002/2015JD023976>
- Kokhanovsky, A., 2004. Optical properties of terrestrial clouds. *Earth-Science Reviews* 64, 189–241. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(03\)00042-4](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(03)00042-4)
- Kostenidou, E., Lee, B.-H., Engelhart, G.J., Pierce, J.R., Pandis, S.N., 2009. Mass Spectra Deconvolution of Low, Medium, and High Volatility Biogenic Secondary Organic Aerosol. *Environmental Science & Technology* 43, 4884–4889. <https://doi.org/10.1021/es803676g>
- Lacagnina, C., Hasekamp, O.P., Bian, H., Curci, G., Myhre, G., van Noije, T.,

- Schulz, M., Skeie, R.B., Takemura, T., Zhang, K., 2015. Aerosol single-scattering albedo over the global oceans: Comparing PARASOL retrievals with AERONET, OMI, and AeroCom models estimates. *Journal of Geophysical Research* 120, 9814–9836. <https://doi.org/10.1002/2015JD023501>
- Lack, D.A., Langridge, J.M., 2013. On the attribution of black and brown carbon light absorption using the Ångström exponent. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 10535–10543. <https://doi.org/10.5194/acp-13-10535-2013>
- Lee, A.K.Y., Abbatt, J.P.D., Leaitch, W.R., Li, S.M., Sjostedt, S.J., Wentzell, J.J.B., Liggio, J., Macdonald, A.M., 2016. Substantial secondary organic aerosol formation in a coniferous forest: Observations of both day- and nighttime chemistry. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 6721–6733. <https://doi.org/10.5194/acp-16-6721-2016>
- Lee, A.K.Y., Chen, C.L., Liu, J., Price, D.J., Betha, R., Russell, L.M., Zhang, X., Cappa, C.D., 2017. Formation of secondary organic aerosol coating on black carbon particles near vehicular emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 15055–15067. <https://doi.org/10.5194/acp-17-15055-2017>
- Li, R., Hu, Y., Li, L., Fu, H., Chen, J., 2017. Real-time aerosol optical properties, morphology and mixing states under clear, haze and fog episodes in the summer of urban Beijing. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 5079–5093. <https://doi.org/10.5194/acp-17-5079-2017>
- Li, X., Chen, Y., Bond, T.C., 2016. Light absorption of organic aerosol from pyrolysis of corn stalk. *Atmospheric Environment* 144, 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.09.006>
- Lin, Y., Wang, Y., Pan, B., Hu, J., Liu, Y., Zhang, R., 2016. Distinct Impacts of Aerosols on an Evolving Continental Cloud Complex during the RACORO Field Campaign. *Journal of the Atmospheric Sciences* 73, 3681–3700. <https://doi.org/10.1175/JAS-D-15-0361.1>
- Liu, C., Chung, C.E., Yin, Y., Schnaiter, M., 2018. The absorption Ångström exponent of black carbon: From numerical aspects. *Atmospheric Chemistry and Physics* 18, 6259–6273. <https://doi.org/10.5194/acp-18-6259-2018>
- Liu, J., Li, Z., Cribb, M., 2016. Response of Marine Boundary Layer Cloud Properties to Aerosol Perturbations Associated with Meteorological Conditions from the 19-Month AMF-Azores Campaign. *Journal of the Atmospheric Sciences* 73, 4253–4268. <https://doi.org/10.1175/JAS-D-15-0364.1>
- Liu, L., Zhang, J., Xu, L., Yuan, Q., Huang, D., Chen, J., Shi, Z., Sun, Y., Fu, P., Wang, Z., Zhang, D., Li, W., 2018. Cloud scavenging of anthropogenic refractory particles at a mountain site in North China. *Atmospheric Chemistry and Physics* 18, 14681–14693. <https://doi.org/10.5194/acp-18-14681-2018>

- Liu, P.S.K., Deng, R., Smith, K. a., Williams, L.R., Jayne, J.T., Canagaratna, M.R., Moore, K., Onasch, T.B., Worsnop, D.R., Deshler, T., 2007. Transmission Efficiency of an Aerodynamic Focusing Lens System: Comparison of Model Calculations and Laboratory Measurements for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Aerosol Science and Technology* 41, 721–733. <https://doi.org/10.1080/02786820701422278>
- Lund, M.T., Samset, B.H., Skeie, R.B., Watson-Parris, D., Katich, J.M., Schwarz, J.P., Weinzierl, B., 2018. Short Black Carbon lifetime inferred from a global set of aircraft observations. *npj Climate and Atmospheric Science* 1, 31. <https://doi.org/10.1038/s41612-018-0040-x>
- Malmborg, V.B., Eriksson, A.C., Török, S., Zhang, Y., Kling, K., Martinsson, J., Fortner, E.C., Gren, L., Kook, S., Onasch, T.B., Bengtsson, P.-E., Pagels, J., 2019. Relating aerosol mass spectra to composition and nanostructure of soot particles. *Carbon* 142, 535–546. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.072>
- Martinsson, B.G., Swietlicki, E., Hansson, H.-C., Wiedensohler, A., Noone, K.J., Ogren, J.A., Hallberg, A., 1992. Elemental composition of fog interstitial particle size fractions and hydrophobic fractions related to fog droplet nucleation scavenging. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 44, 593–603. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v44i5.15571>
- Massabò, D., Caponi, L., Bernardoni, V., Bove, M.C., Brotto, P., Calzolari, G., Cassola, F., Chiari, M., Fedi, M.E., Fermo, P., Giannoni, M., Lucarelli, F., Nava, S., Piazzalunga, A., Valli, G., Vecchi, R., Prati, P., 2015. Multi-wavelength optical determination of black and brown carbon in atmospheric aerosols. *Atmospheric Environment* 108, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.02.058>
- Ng, N.L., Brown, S.S., Archibald, A.T., Atlas, E., Cohen, R.C., Crowley, J.N., Day, D.A., Donahue, N.M., Fry, J.L., Fuchs, H., Griffin, R.J., Guzman, M.I., Herrmann, H., Hodzic, A., Iinuma, Y., Jimenez, J.L., Kiendler-Scharr, A., Lee, B.H., Luecken, D.J., Mao, J., McLaren, R., Mutzel, A., Osthoff, H.D., Ouyang, B., Picquet-Varrault, B., Platt, U., Pye, H.O.T., Rudich, Y., Schwantes, R.H., Shiraiwa, M., Stutz, J., Thornton, J.A., Tilgner, A., Williams, B.J., Zaveri, R.A., 2017. Nitrate radicals and biogenic volatile organic compounds: oxidation, mechanisms, and organic aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 2103–2162. <https://doi.org/10.5194/acp-17-2103-2017>
- Ng, N.L., Canagaratna, M.R., Zhang, Q., Jimenez, J.L., Tian, J., Ulbrich, I.M., Kroll, J.H., Docherty, K.S., Chhabra, P.S., Bahreini, R., Murphy, S.M., Seinfeld, J.H., Hildebrandt, L., Donahue, N.M., Decarlo, P.F., Lanz, V. a., Prévôt, a. S.H., Dinar, E., Rudich, Y., Worsnop, D.R., 2010. Organic aerosol components observed in Northern Hemispheric datasets from Aerosol Mass Spectrometry. *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, 4625–4641. <https://doi.org/10.5194/acp-10-4625-2010>
- Ng, N.L., Herndon, S.C., Trimborn, A., Canagaratna, M.R., Croteau, P.L.,

- Onasch, T.B., Sueper, D., Worsnop, D.R., Zhang, Q., Sun, Y.L., Jayne, J.T., 2011. An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol. *Aerosol Science and Technology* 45, 780–794. <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.560211>
- Niu, F., Li, Z., Li, C., Lee, K.-H., Wang, M., 2010. Increase of wintertime fog in China: Potential impacts of weakening of the Eastern Asian monsoon circulation and increasing aerosol loading. *Journal of Geophysical Research* 115, D00K20. <https://doi.org/10.1029/2009JD013484>
- Niu, S., Lu, C., Yu, H., Zhao, L., Lü, J., 2010. Fog research in China: An overview. *Advances in Atmospheric Sciences* 27, 639–662. <https://doi.org/10.1007/s00376-009-8174-8>
- Norouzi, N., Fani, M., Ziarani, Z.K., 2020. The fall of oil Age: A scenario planning approach over the last peak oil of human history by 2040. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 188, 106827. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106827>
- Ocko, I.B., Ramaswamy, V., Ming, Y., 2014. Contrasting Climate Responses to the Scattering and Absorbing Features of Anthropogenic Aerosol Forcings. *Journal of Climate* 27, 5329–5345. <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-13-00401.1>
- Paglione, M., Gilardoni, S., Rinaldi, M., Decesari, S., Zanca, N., Sandrini, S., Giulianelli, L., Bacco, D., Ferrari, S., Poluzzi, V., Scotto, F., Trentini, A., Poulain, L., Herrmann, H., Wiedensohler, A., Canonaco, F., Prévôt, A.S.H., Massoli, P., Carbone, C., Facchini, M.C., Fuzzi, S., 2020. The impact of biomass burning and aqueous-phase processing on air quality: a multi-year source apportionment study in the Po Valley, Italy. *Atmospheric Chemistry and Physics* 20, 1233–1254. <https://doi.org/10.5194/acp-20-1233-2020>
- Park, S., Son, S.C., Lee, S., 2018. Characterization, sources, and light absorption of fine organic aerosols during summer and winter at an urban site. *Atmospheric Research* 213, 370–380. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2018.06.017>
- Pokhrel, R.P., Wagner, N.L., Langridge, J.M., Lack, D.A., Jayarathne, T., Stone, E.A., Stockwell, C.E., Yokelson, R.J., Murphy, S.M., 2016. Parameterization of single-scattering albedo (SSA) and absorption Ångström exponent (AAE) with EC/OC for aerosol emissions from biomass burning. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 9549–9561. <https://doi.org/10.5194/acp-16-9549-2016>
- Qin, Y.M., Bo Tan, H., Li, Y.J., Jie Li, Z., Schurman, M.I., Liu, L., Wu, C., Chan, C.K., 2018. Chemical characteristics of brown carbon in atmospheric particles at a suburban site near Guangzhou, China. *Atmospheric Chemistry and Physics* 18, 16409–16418. <https://doi.org/10.5194/acp-18-16409-2018>
- Ramachandran, S., Rengarajan, R., Jayaraman, A., Sarin, M.M., Das, S.K.,

2006. Aerosol radiative forcing during clear, hazy, and foggy conditions over a continental polluted location in north India. *Journal of Geophysical Research Atmospheres* 111, 1–12. <https://doi.org/10.1029/2006JD007142>
- Raptis, I.P., Kazadzis, S., Eleftheratos, K., Amiridis, V., Fountoulakis, I., 2018. Single scattering albedo's spectral dependence effect on UV irradiance. *Atmosphere* 9, 1–19. <https://doi.org/10.3390/atmos9090364>
- Sachweh, M., Koepke, P., 1997. Fog dynamics in an urbanized area. *Theoretical and Applied Climatology* 58, 87–93. <https://doi.org/10.1007/BF00867435>
- Saleh, R., Marks, M., Heo, J., Adams, P.J., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2015. Contribution of brown carbon and lensing to the direct radiative effect of carbonaceous aerosols from biomass and biofuel burning emissions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 120, 238. <https://doi.org/10.1002/2015JD023697>
- Sandradewi, J., Prévôt, 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. *Atmospheric Environment* 42, 101–112. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.034>
- Sasakawa, M., Ooki, A., Uematsu, M., 2003. Aerosol size distribution during sea fog and its scavenge process of chemical substances over the northwestern North Pacific. *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres* 108, 1–9. <https://doi.org/10.1029/2002jd002329>
- Sato, Y., Goto, D., Michibata, T., Suzuki, K., Takemura, T., Tomita, H., Nakajima, T., 2018. Aerosol effects on cloud water amounts were successfully simulated by a global cloud-system resolving model. *Nature Communications* 9, 985. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03379-6>
- Shi, C., Roth, M., Zhang, H., Li, Z., 2008. Impacts of urbanization on long-term fog variation in Anhui Province, China. *Atmospheric Environment* 42, 8484–8492. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.08.002>
- Shrestha, G., Traina, S.J., Swanston, C.W., 2010. Black carbon's properties and role in the environment: A comprehensive review. *Sustainability* 2, 294–320. <https://doi.org/10.3390/su2010294>
- Small, J.D., Chuang, P.Y., Feingold, G., Jiang, H., 2009. Can aerosol decrease cloud lifetime? *Geophysical Research Letters* 36, L16806. <https://doi.org/10.1029/2009GL038888>
- Soni, K., Singh, S., Bano, T., Tanwar, R.S., Nath, S., Arya, B.C., 2010. Variations in single scattering albedo and Angstrom absorption exponent during different seasons at Delhi, India. *Atmospheric Environment* 44, 4355–4363. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.07.058>
- Syed, F.S., Körnich, H., Tjernström, M., 2012. On the fog variability over south Asia. *Climate Dynamics* 39, 2993–3005.

- <https://doi.org/10.1007/s00382-012-1414-0>
- Ulevicius, V., Byčėnkiene, S., Bozzetti, C., Vlachou, A., Plauškaite, K., Mordas, G., Dudaitis, V., Abbaszade, G., Remeikis, V., Garbaras, A., Masalaite, A., Bles, J., Fröhlich, R., Dällenbach, K.R., Canonaco, F., Slowik, J.G., Dommen, J., Zimmermann, R., Schnelle-Kreis, J., Salazar, G.A., Agrios, K., Szidat, S., El Haddad, I., Prévôt, A.S.H., 2016. Fossil and non-fossil source contributions to atmospheric carbonaceous aerosols during extreme spring grassland fires in Eastern Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 5513–5529. <https://doi.org/10.5194/acp-16-5513-2016>
- Urban, J., Ingwers, M., McGuire, M.A., Teskey, R.O., 2017. Stomatal conductance increases with rising temperature. *Plant Signaling & Behavior* 12, e1356534. <https://doi.org/10.1080/15592324.2017.1356534>
- Valenzuela, A., Olmo, F.J., Lyamani, H., Antón, M., Titos, G., Cazorla, A., Alados-Arboledas, L., 2015. Aerosol scattering and absorption Angström exponents as indicators of dust and dust-free days over Granada (Spain). *Atmospheric Research* 154, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.atmosres.2014.10.015>
- Wang, M., Ghan, S., Liu, X., L'Ecuyer, T.S., Zhang, K., Morrison, H., Ovchinnikov, M., Easter, R., Marchand, R., Chand, D., Qian, Y., Penner, J.E., 2012. Constraining cloud lifetime effects of aerosols using A-Train satellite observations. *Geophysical Research Letters* 39, 3–9. <https://doi.org/10.1029/2012GL052204>
- Wang, Q., Han, Yongming, Ye, J., Liu, S., Pongpiachan, S., Zhang, N., Han, Yuemei, Tian, J., Wu, C., Long, X., Zhang, Q., Zhang, W., Zhao, Z., Cao, J., 2019. High Contribution of Secondary Brown Carbon to Aerosol Light Absorption in the Southeastern Margin of Tibetan Plateau. *Geophysical Research Letters* 46, 4962–4970. <https://doi.org/10.1029/2019GL082731>
- Wang, X., Heald, C.L., Sedlacek, A.J., de Sá, S.S., Martin, S.T., Alexander, M.L., Watson, T.B., Aiken, A.C., Springston, S.R., Artaxo, P., 2016. Deriving brown carbon from multiwavelength absorption measurements: method and application to AERONET and Aethalometer observations. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 12733–12752. <https://doi.org/10.5194/acp-16-12733-2016>
- Weimer, S., Alfarra, M.R., Schreiber, D., Mohr, M., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., 2008a. Organic aerosol mass spectral signatures from wood-burning emissions: Influence of burning conditions and wood type. *Journal of Geophysical Research* 113, D10304. <https://doi.org/10.1029/2007JD009309>
- Weimer, S., Alfarra, M.R., Schreiber, D., Mohr, M., Prévôt, A.S.H., Baltensperger, U., 2008b. Organic aerosol mass spectral signatures from wood-burning emissions: Influence of burning conditions and type.

- Journal of Geophysical Research Atmospheres 113, 1–10.
<https://doi.org/10.1029/2007JD009309>
- Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., 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.
[https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(03\)00359-8](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(03)00359-8)
- Wu, C., Wang, G., Li, Jin, Li, Jianjun, Cao, C., Ge, S., Xie, Y., Chen, J., Li, X., Xue, G., Wang, X., Zhao, Z., Cao, F., 2019. The characteristics of atmospheric brown carbon in Xi'an, inland China: sources, size distributions and optical properties. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 1–34. <https://doi.org/10.5194/acp-2019-640>
- Xu, X., Zhao, W., Qian, X., Wang, S., Fang, B., Zhang, Q., Zhang, W., Venables, D.S., Chen, W., Huang, Y., Deng, X., Wu, B., Lin, X., Zhao, S., Tong, Y., 2018. The influence of photochemical aging on light absorption of atmospheric black carbon and aerosol single-scattering albedo. *Atmospheric Chemistry and Physics* 18, 16829–16844.
<https://doi.org/10.5194/acp-18-16829-2018>
- Yu, X., Kumar, K.R., Lü, R., Ma, J., 2016. Changes in column aerosol optical properties during extreme haze-fog episodes in January 2013 over urban Beijing. *Environmental Pollution* 210, 217–226.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.12.021>
- Zangmeister, C.D., You, R., Lunny, E.M., Jacobson, A.E., Okumura, M., Zachariah, M.R., Radney, J.G., 2018. Measured in-situ mass absorption spectra for nine forms of highly-absorbing carbonaceous aerosol. *Carbon* 136, 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.04.057>
- Zhang, A., Wang, Y., Zhang, Y., Weber, R.J., Song, Y., Ke, Z., Zou, Y., 2019. Modeling global radiative effect of brown carbon: A larger heating source in the tropical free troposphere than black carbon. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 1–36. <https://doi.org/10.5194/acp-2019-594>
- 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., Shimojo, A., Hatakeyama, S., Takegawa, N., Kondo, Y., Schneider, J., Drewnick, F., Borrmann, S., Weimer, S., Demerjian, K., Williams, P., Bower, K., Bahreini, R., Cottrell, L., Griffin, R.J., Rautiainen, J., Sun, J.Y., Zhang, Y.M., Worsnop, D.R., 2007. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes. *Geophysical Research Letters* 34, n/a-n/a.
<https://doi.org/10.1029/2007GL029979>
- Zhang, Q., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., Ulbrich, I.M., Ng, N.L., Worsnop, D.R., Sun, Y., 2011. Understanding atmospheric organic

- aerosols via factor analysis of aerosol mass spectrometry: A review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 401, 3045–3067. <https://doi.org/10.1007/s00216-011-5355-y>
- Zhao, X., Hu, Q., Wang, X., Ding, X., He, Q., Zhang, Z., Shen, R., Lü, S., Liu, T., Fu, X., Chen, L., 2015. Composition profiles of organic aerosols from Chinese residential cooking: case study in urban Guangzhou, south China. *Journal of Atmospheric Chemistry* 72, 1–18. <https://doi.org/10.1007/s10874-015-9298-0>
- Zhuang, B.L., Wang, T.J., Liu, J., Ma, Y., Yin, C.Q., Li, S., Xie, M., Han, Y., Zhu, J.L., Yang, X.Q., Fu, C.B., 2015. Absorption coefficient of urban aerosol in Nanjing, west Yangtze River Delta, China. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 13633–13646. <https://doi.org/10.5194/acp-15-13633-2015>
- Zikova, N., Zdimal, V., 2016. *Tellus B : Chemical and Physical Meteorology* Precipitation scavenging of aerosol particles at a rural site in the Czech Republic Precipitation scavenging of aerosol particles at a rural site in the Czech Republic 0889. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v68.27343>
- Zotter, P., Herich, H., Gysel, M., El-Haddad, I., Zhang, Y., Mocnik, G., Hüglin, C., Baltensperger, U., Szidat, S., Prévôt, A.S.H., 2017. Evaluation of the absorption Ångström exponents for traffic and wood burning in the Aethalometer-based source apportionment using radiocarbon measurements of ambient aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 4229–4249. <https://doi.org/10.5194/acp-17-4229-2017>

ENGLISH SUMMARY

CONTENTS

Introduction	102
Scientific problem	102
The aim of the work	102
Novelty of the work.....	103
Work relevance	103
Author’s input	103
Statements to defend	103
List of publications included in this thesis	104
Results of this study were included in 4 published articles:.....	104
List of conferences	105
1. REVIEW OF THE LITERATURE.....	108
1.1. Uncertainties in the Radiative Forcing Estimation	108
1.2. Single Scattering Albedo	108
1.3. Light absorbing aerosols	109
1.3.1. Black Carbon.....	109
1.3.2. Brown Carbon	109
2. METHODS	110
2.1. Sampling Sites Description	110
2.2. Measurement Techniques.....	111
2.2.1. Aerosol Mass Spectroscopy	111
2.2.1.1. Positive Matrix Factorisation method.....	111
2.2.1.2. Procedure of PMF.....	112
2.2.2. Aethalometer.....	113
2.2.3. Nephelometer	113
2.2.4. Evaluation of Optical Parameters.....	113
2.2.5. Aerosol liquid water content	114

2.2.6. Auxiliary methods.....	114
3. RESULTS	115
3.1. Identification of OA sources in different environments.....	115
3.1.1. OA sources in urban environment (Vilnius) during warm season ...	119
3.1.2. OA sources in urban environment (Vilnius) during cold season	119
3.1.3. OA sources in rural environment (Rūgštelėškis) during warm and cold seasons	121
3.1.4. OA sources in rural environment (San Pietro Capofiume) during cold season	122
3.1.5. OA sources in marine environment (Preila) during cold season.....	122
3.1.6. Inter-comparison of factor profiles	123
3.2. The influence of OA sources and physical and chemical parameters on atmospheric radiative balance	123
3.2.1. Assessment of mass absorption cross section values for different OA sources	123
3.2.2. Impact of OA sources on atmospheric radiative balance.....	126
3.2.3. Impact of the combustion related parameters on atmospheric radiative balance	128
3.3. The influence of OA sources and physical and chemical parameters on atmospheric radiative balance: the case study.....	130
3.3.1. Case study of Po Valley fog formation.....	130
3.3.2. Case study of smog in Vilnius	132
3.3.3. Case study of grass burning close to Preila.....	133
Conclusions	135
References	136

INTRODUCTION

Scientific problem

Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) assigned the largest uncertainty of the Earth's climate system radiative forcing assessment to the aerosols and clouds (Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2013). This uncertainty is a result of complex chemical and physical processes in the atmosphere, which remain not fully understood to this day. Aerosols due to their ability to scatter and absorb light play a significant role in climate radiative budget. Optical properties often are driven by chemical composition and size but can alter due to aging and other atmospheric processes. For many years, it was thought that only black carbon (BC) could absorb light. Recent studies showed that the part of organic carbon (OA) has light absorption properties as well. Due its absorbance in shorter wavelengths this type of organics is so called Brown Carbon (BrC). In order to investigate aerosols impact on climate it is crucial to broaden the understanding of BC and BrC sources, their aging and oxygenating processes together with their impact on atmospheric radiative budget.

OA sources and BC mass concentration were investigated in recent years in Lithuania. Meantime BrC and aerosol radiative forcing was not studied in Lithuania a priori to this work.

The aim of the work

The aim of this work was to identify main sources of organic aerosol, assess the importance of these sources together with aerosol main physical and chemical properties to the atmospheric radiative balance.

To target this aim the following tasks were set:

- To identify main sources of organic aerosol in urban, rural and marine environments.
- To assess the impact of different aerosol sources and parameters on single scattering albedo.
- To evaluate the importance of fog, smog and grass burning events for atmospheric radiative balance.

Novelty of the work

- Based on organic aerosol and black carbon measurements the complex analysis (6 – 10 parameters) of atmospheric radiative balance was performed.
- For the first time non organic brown carbon was detected not in the chamber experiment.
- The impact of fog, smog and grass burning on atmospheric radiative balance was evaluated.

Work relevance

The highest uncertainty in global radiative forcing assessment is associated with aerosols. This study deepened the understanding of the impact of different aerosol sources and main parameters to the atmospheric radiative balance. Results of this study will enable to improve climate models and will serve while taking decisions about the usage of different energy resources.

Author's input

Author performed detailed data analysis which consisted of Brown carbon separation, absorption and scattering Angstrom exponent, mass absorption cross-section and “angle θ “ evaluation, source apportionment by “PMF” model, “Zotter” and “Aethalometer” methods, application of external ISORROPIA-II and Hysplit methods, assessment of FIRMIS and Worldview satellites data and biogenic parameters.

Statements to defend

1. Secondary organic aerosol was dominant during warm season (71% – 73%). During cold season, the contribution of primary organic aerosol increased to 45% – 55%.
2. The highest mass absorption cross-section value was attributed to hydrocarbon-like primary organic aerosol and biomass burning primary organic aerosol. Mass absorption cross-section of secondary organic aerosol was meaningful only during warm season.

3. All single scattering albedo values lower than 0.8 were associated with the dominance of PM₁ fraction and increased BC mass concentration. The lowest values of single scattering albedo were observed in city during warm season.

4. Single scattering albedo decreased by 0.08 units during radiative fog formation and 0.24 units during grass burning event. Smog did not result in changed single scattering albedo values.

List of publications included in this thesis

Results of this study were included in 4 published articles:

1. **J. Pauraite**, K. Plauškaitė, V. Dudoitis, V. Ulevicius, “Relationship between the Optical Properties and Chemical Composition of Urban Aerosol Particles in Lithuania“, *Advances in Meteorology*, (2018) 8674173 (IF: 1.645).
2. **J. Pauraite**, A. Pivoras, K. Plauškaitė, S. Byčenkienė, G. Mordas, A. Augustaitis, V. Marozas, G. Mozgeris, M. Baumgarten, R. Matyssek, V. Ulevicius, “Characterization of Aerosol Mass Spectra Responses to Temperature over a Forest Site in Lithuania“, *Journal of Aerosol Science*, (2019) (IF: 2.281).
3. **J. Pauraite**, S. Byčenkienė, K. Plauškaitė, A. Augustaitis, V. Marozas, G. Mozgeris, A. Pivoras, G. Pivoras, V. Ulevicius, “Abiotic Stress Impact on Aerosol Mass Spectra over a Forest Site in Lithuania“, *Lithuanian Journal of Physics*, (2019), 59 (3), p 169-178, (IF: 0.875).
4. A. Kristensson, S. Ausmeel, **J. Pauraite**, A. Eriksson, E. Ahlberg, S. Byčenkienė, A. Degórska, “Source Contributions to Rural Carbonaceous Winter Aerosol in North-Eastern Poland“, *Atmosphere* (2020) (IF: 2.046).

Based on results from this thesis 3 articles are under preparation:

1. **J. Pauraite**, S. Gilardoni, F. Costabile, L. Diliberto, G. Gobbi, F. Barnaba, M. Rinaldi, M. Paglione, S. Decesari, M.C. Facchini, G. Pavese, V. Ulevicius, S. Byčenkienė “Key parameters of Single Scattering Albedo: The Case Study of Fog Formation in the Po Valley” (in preparation).

2. **J. Pauraite**, E. Ahlberg, K. Plauškaitė, A. Kristensson, V. Ulevčius, S. Byčenkienė and A. Eriksson, “Simultaneous physicochemical PM characterization at Preila and Hyltemossa in the winter of 2017-2018 – Connecting the dots across the Baltic Sea“ (in preparation).
3. A. Minderytė, **J. Pauraite**, S. Byčenkienė, “Source Apportionment and Optical Properties of Black Carbon Aerosol Particles” (in preparation).

List of conferences

Results concerning this thesis were presented in the following conferences:

1. 2020 **J. Pauraite**, K. Plauškaitė, V. Ulevičius, S. Byčenkienė, „Šviesos sklaida ir sugertis aerolio dalelėmis vyraujant skirtingiems šaltiniams Lietuvoje“, „Klimato kaita Lietuvoje: globalūs ir nacionaliniai iššūkiai, stebėseną ir politikos gairės“, Vilnius (Lithuania).
2. 2020 A. Minderytė, **J. Pauraite**, S. Byčenkienė, “Source Apportionment and Optical Properties of Black Carbon Aerosol Particles”, „Klimato kaita Lietuvoje: globalūs ir nacionaliniai iššūkiai, stebėseną ir politikos gairės“, Vilnius (Lithuania).
3. 2020 **J. Pauraite**, S. Byčenkienė, K. Plauškaitė and V. Ulevičius, “Single Scattering Albedo Dependence on Aerosol Size and Chemical Composition”, Open Readings, Vilnius (Lithuania).
4. 2020 A. Minderytė, **J. Pauraite**, S. Byčenkienė, “Source Apportionment and Optical Properties of Black Carbon Aerosol Particles”, Open Readings, Vilnius (Lithuania).
5. 2020 A. Minderytė, **J. Pauraite**, S. Byčenkienė, “Carbonaceous Aerosol Particles: Source Apportionment and Optical Properties”, GEIA, conference online.
6. 2019 **J. Pauraite**, S. Gilardoni, F. Costabile, L. Diliberto, G. Gobbi, F. Barnaba, M. Rinaldi, M. Paglione, S. Decesari, M.C. Facchini, G. Pavese, V. Ulevičius, K. Plauškaitė, S. Byčenkienė, „Fog Induced Changes in Optical Properties of Interstitial Aerosol Particles in the Po Valley (Italy)“ EAC2019, Gothenburg (Sweden).
7. 2019 **J. Pauraite**, S. Gilardoni, F. Costabile, L. Diliberto, G. Gobbi, F. Barnaba, M. Rinaldi, M. Paglione, S. Decesari, M.C. Facchini, G. Pavese, V. Ulevičius, K. Plauškaitė, S. Byčenkienė, „Rūko įtaka aerolio dalelių cheminei sudėčiai ir optinėms savybėms Po slėnyje (Italija)“ LNFK, Kaunas (Lithuania).

8. 2019 **J. Pauraite**, S. Gilardoni, F. Costabile, L. Diliberto, G. Gobbi, F. Barnaba, M. Rinaldi, M. Paglione, S. Decesari, M.C. Facchini, G. Pavese, V. Ulevicius, K. Plauškaitė, S. Byčenkienė, „Optical Properties of Fog Interstitial Aerosol Particles in the Po Valley (Italy)“, Open Readings, Vilnius (Lithuania).
9. 2019 A. Minderytė, **J. Pauraite**, S. Byčenkienė, “Juodosios anglies aerolio dalelėse šaltinių kilmės nustatymas“, FizTech, Vilnius (Lithuania).
- 10.2018 **J. Pauraite**, V. Ulevicius, K. Plauškaitė, S. Byčenkienė, „Miesto aerolio dalelių cheminės sudėties sąryšis su optinėmis savybėmis“, FizTech, Vilnius (Lithuania).
- 11.2018 **J. Pauraite**, S. Gilardoni, F. Costabile, L. Diliberto, G. Gobbi, F. Barnaba, M. Rinaldi, M. Paglione, S. Decesari, M.C. Facchini, G. Pavese, V. Ulevicius, K. Plauškaitė, S. Byčenkienė, „Effect of fog on aerosol optical properties in the Po Valley”, PM2018 – Matera (Italy).
- 12.2018 S. Gilardoni, A. Marinoni, F. Volpi, D.A. Orsini, P. Cristofanelli, D. Putero, M. Rinaldi, M. Paglione, I. El Haddad, M. Aurela, **J. Pauraite**, V. Ulevicius, D. Bacco, V. Poluzzi, P. Bonasoni, „Optical properties of secondary organic aerosol at three platforms during ACTRIS-2”, PM2018 – Matera (Italy).
- 13.2018 S. Gilardoni, A. Marinoni, F. Volpi, D.A. Orsini, P. Cristofanelli, M. Rinaldi and M. Paglione, El Haddad, M. Aurela, **J. Pauraite**, V. Ulevicius, D. Bacco, V. Poluzzi, P. Bonasoni, „Brown carbon at three platforms during the ACTRIS-2 experiment in summertime in the Po Valley (Italy)”, IAC2018, Misuri (USA).
- 14.2018 K. Plauskaite, **J. Pauraite**, S. Bycenkiene, A. Augustaitis, V. Marozas, G. Mozgeris, V.Ulevicius, „Responses of Aerosol Mass Spectra to Temperature Related Tree Stress”, IAC2018, Misuri (USA).
- 15.2018 **J. Pauraite**, K. Plauškaitė, G. Mordas, V. Ulevičius, „Optical Properties of the Urban Aerosol Particles in Vilnius”, Open Readings, Vilnius (Lithuania).
- 16.2017 K. Plauškaitė, **J. Pauraite**, S. Byčenkienė, A. Augustaitis, V. Marozas and V. Ulevičius, „Biogenic secondary organic aerosol relation to temperature depending tree stress emissions”, EAC2017, Zurich (Switzerland).
- 17.2017 **J. Pauraite**, G. Mordas, V. Ulevičius, „Aerolio masių spektro atsako į medžių abiotinį stresą Lietuvoje tyrimas”, LNFK, Vilnius (Lithuania).

- 18.2017 **J. Pauraite**, G. Mordas, V. Ulevičius, „Temperatūrinio medžių streso tyrimas aerozolio masių spektrometrijos metodu”, FizTech, Vilnius (Lithuania).
- 19.2017 G. Mordas, **J. Pauraite**, V. Dudoitis, A. Augustaitis, V. Marozas and V. Ulevičius, „Biogenic Organic Aerosol as an Indicator of the Forest Abiotic Stress”, IUFRO 2017, Freiburg (Germany).
- 20.2017 **J. Pauraite**, G. Mordas, V. Ulevičius, „Temperature depending emissions of biogenic secondary organic aerosol from forests”, Open Readings, Vilnius (Lithuania).
- 21.2016 K. Plauškaitė, **J. Pauraitė**, S. Byčenkienė, G. Mordas, V. Ulevičius, „Temperature Depending Emissions of Biogenic Secondary Organic Aerosol and Relationship with BVOC“, EAC 2016, Tours (France).

1. REVIEW OF THE LITERATURE

1.1. Uncertainties in the Radiative Forcing Estimation

Aerosol particles are the fundamental seeds for the formation of cloud and fog droplets (Martinsson et al., 1992). The interaction between aerosol and atmospheric water (such as within fog and cloud) can affect microphysical and chemical properties of atmospheric particles (Das et al., 2008) and contributes to the uncertainty in the assessment of radiative forcing on climate (Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2013). Aerosol particles can affect cloud in different ways (Jacobson, 2012). Higher aerosol concentration results in increased droplet concentration (indirect effect known as “Twomey effect”) and therefore enhanced cloud albedo (Ackerman et al., 2000; Gryspeerdt et al., 2017; Ocko et al., 2014). Furthermore, it modifies clouds lifetime (Small et al., 2009; Wang et al., 2012). Indirect effect leads to enhanced cloud scattering which together might increase absorption of solar radiation by absorbing aerosols, water vapour and CO₂ around the cloud (Jacobson, 2002). Absorbing species play important role in reducing precipitation, leading to rainout effect and resulting in an increased heating rate (Heintzenberg, 1989; L. Liu et al., 2018). These and many other effects of interstitial particles–cloud interaction are in the particular interest of scientists due to their complexity and importance to the global impact (Iltoviz et al., 2016; Kokhanovsky, 2004; Lin et al., 2016; Liu et al., 2016; Sato et al., 2018).

1.2. Single Scattering Albedo

Single scattering albedo (SSA) shows the importance of scattering comparing to the total extinction and is known as an essential parameter to investigate the radiative forcing by aerosols (Jo et al., 2017). Even a slight change in SSA could be associated with significant changes in aerosol radiative forcing. Hansen et al. (1997) showed that the decrease from 0.9 to 0.8 in SSA could indicate the change of aerosol radiative forcing from cooling to warming. Several studies reported a mismatch between modelled and measured SSA values (Khatri et al., 2016; Lacagnina et al., 2015) together with differences within models (Alexandri et al., 2015; Fountoulakis et al.,

2019; Raptis et al., 2018). Therefore, there is an urge to deepen knowledge of processes responsible for changes in SSA.

1.3. Light absorbing aerosols

1.3.1. Black Carbon

Black Carbon (BC) a graphitic like aerosol which is characterised by its strong radiative forcing (0.64 W/m^2 , (IPCC, 2013)) features. BC is a primary aerosol emitted from incomplete burning of different fossil and biomass materials. BC strongly absorbs light in visible and infrared light with the highest absorption at 880 nm. On average, BC mass absorption cross section is equal $7.5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Furthermore, it is hydrophobic but after adsorbing other materials it gradually transforms into hydrophilic. Main part of BC is associated with PM_{10} fraction and has a lifetime of 8 days. BC can enter higher spheres and move together with other long-range particles. Due to this process BC reach poles and deposit on snow. This sedimentation leads to enhanced snow albedo and accelerated melting process. BC can be harmful for humans as well. It is known that BC can accumulate in lungs, can cause vascular, heart and lungs diseases. BC deposition on plants and surface waters negatively affect ecosystems.

1.3.2. Brown Carbon

While the input of BC to planets radiative budget is known, the importance of light absorbing organic aerosol (OA) so-called Brown Carbon (BrC) remains not evaluated. Several studies showed that BrC could account for 20 – 40% of the total light absorption by aerosols and as a result could obtain radiative forcing from $+0.1$ to $+0.6 \text{ W/m}^2$ (Jo et al., 2016; Wang et al., 2019; Wu et al., 2019). Furthermore, Zhang et al. (2019) discovered that in free troposphere BrC could be more important heating source than BC. In addition, Lee et al. (2017) observed that up to 20% of OA and some secondary inorganic aerosols could be internally mixed with BC. This kind of internal mixing is called “lensing effect” which results in increased light absorption by 0.29 – 0.39 W/m^2 (Saleh et al., 2015). Thus, it is important to broaden the

understanding of BrC sources, its atmospheric processes and possible impact on atmospheric radiative balance.

2. METHODS

2.1. Sampling Sites Description

Aerosol chemical composition and optical properties were measured at San Pietro Capofiume rural station (44°39'N, 11°37'E.) during the period of 23rd November – 9th December 2015. The station is located in the Po Valley (Italy, Province of Emilia Romagna) surrounded by harvested fields and a flat terrain. The nearest city Bologna (400 thousands inhabitants) is located about 30 km away while the closest highway is about 10 km away. Stable atmospheric conditions together with cold and humid winters are in a favour of the frequent formation of radiative fog.

Rūgštelėškis is another rural site which holds in Aukštaitija integrated monitoring station (55°46'N, 26°00'E.). Surroundings can be characterized as a dense forest which consists of a great variety of species: from steppe to tundra. The climate consists of middling cold with higher humidity and considerable rainfall. The bigger city Utena is located about 27 km away from Rūgštelėškis. Measurements were performed over two periods: August – October 2013 and April – September 2016.

Two periods (warm and cold) of continuous measurements of aerosol mass concentration and optical properties were performed from 11th May to 14th June 2017 and from 10th October to 1st November 2014 in urban background site. The site is located in Vilnius (0.5 million habitants) (Lithuania) (54°38'N, 25°10'E). Measuring site is located at the Center for Physical Science and Technology campus and is surrounded by an industrial area. The main local anthropogenic particle source is traffic with addition of domestic biomass burning emissions during cold season. The site can be described as an urban background since it is located 8 km away from the city centre and is relatively far from the main traffic roads or large local pollution source. The climate in Vilnius could be described as continental.

The last sampling site is located at the Preila Environmental pollution research station (55°55'N, 21°00'E) and represents marine environment. Preila is a village in the Curonian Spit which is located between the Baltic Sea and Curonian Lagoon. 40 km away from Preila is the port of the nearest

industrial city Klaipėda. Meantime 30 km to the opposite direction there is a region of Kaliningrad which belongs to Russia. The climate in Preila can be characterized as marine where winter is tender, summer - middling and meteorological conditions are changing rapidly. Measurements were performed 13th of December 2017 – 27th of March 2018.

2.2. Measurement Techniques

2.2.1. Aerosol Mass Spectroscopy

Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) (in Lithuania) and the Aerosol Mass Spectrometer (AMS) (in Italy) measured aerosol mass spectra together with main chemical species of submicron aerosol particles. ACSM operates with time resolution of 30 min while AMS performs measurements every 5 min. The Collection Efficiency (CE) was calculated following Middlebrook et al. (2012). Further analysis of organic aerosol mass spectra was performed via Positive Mass Factorization (PMF).

2.2.1.1. Positive Matrix Factorisation method

In order to assign organic aerosol (OA) to different sources Positive Matrix Factorisation model (PMF) (Paatero, 1997) was applied. PMF is a statistical tool, which converts mass spectra of OA to a linear combination of several factor profiles. As a result, it separates several time series together with them associated mass spectra profiles. Briefly, PMF is based on organic mass spectra presented in a system of matrix (x) together with source profiles and sub matrices of time-series (f and g):

$$x_{ij} = \sum_p g_{ip} \cdot f_{pj} + e_{ij}, \quad (1)$$

where x_{ij} stands for different elements of matrix x , p represents the number of investigated factors, f_{pj} and g_{ip} are elements of matrices f and g , respectively. The last element in the equation is a residual.

2.2.1.2. Procedure of PMF

All PMF analyses are performed following the same steps. Matrixes of m/z signals intensity and errors are formed using Igor (IgorPro 6.37) tool. After removing spikes, PMF is ran for results containing from 2 to 8 factors. This allows having an initial idea about the possible number of factors together with their stability. In addition, this step helps to investigate if matrix error is composed correctly and if any down-weighting of individual m/z signals is needed. Following step includes the constrain of the first factor profile by known traffic related hydrocarbon like OA (HOA). If this factor is stable, time series is not noisy, there are rush-hours related peaks in diurnal trend and it is correlating with external time series of BC, NO or NO_x then HOA is a valid source of the study. For the next step the influence of biomass burning related OA (BBOA) is investigated. If until this step any possible BBOA spectra is observed then it should be saved and used as external profile to lock it in. If not, then external profile from previous studies is needed. BBOA factors is recognised by the intensity of m/z 60. It has to be at least 0.3% of the spectra to indicate emissions from biomass burning (Crippa et al., 2014; Paglione et al., 2020).

It is important to understand the quantity of oxygenated OA (OOA) factors. In some cases, it is possible to separate less oxidized OA (LOOA) from more oxidized OA (MOOA). In some studies, LOOA is associated with aerosols formed by partitioning process of biogenic volatile organic compounds (BVOC). However, anthropogenic LOOA origin is well known too. Unfortunately, PMF does not enable a further investigation of LOOA origin. Meantime MOOA is usually associated with long-range transport aerosol. Therefore, it is highly oxidized, internally mixed and does not have a characteristic diurnal pattern.

After investigating these factors, some additional OA could be observed. The appearance of cooking related OA (COA) should be checked by adding additional factor with constrained factor profile. It can be confirm if only the diurnal trend of COA indicates the increased mass concentration over lunch and dinnertime. In some cases, additional local OA (LOA) could be observed. Usually they are connected to local fire, pollution evens or some kind of nearby industrial emissions.

After finding the solution fitting atmospheric OA, the statistical analysis should be implemented. For this aim, 1000 runs are performed under the 'robust mode', which randomly reassembles time series. In case the

measurement campaign is longer than several months or contains more than one season then ‘moving window’ mode should be selected. In ‘moving window’ only two weeks per one run is analysed and then shifted by 1 or 2 days. This mode allows to investigate not just uncertainty of each source but also gives an inside of changes within them.

2.2.2. Aethalometer

Aerosol light absorption coefficient (b_{abs}) was measured using Aethalometer (Magee Scientific). A quartz fiber filter with a flow of 4 L min^{-1} and a collecting area of 0.5 cm^2 was used for this study. Every 5 minutes light attenuation was sampled for 7 different wavelengths. Several corrections were implemented (Weingartner et al., 2003) to reduce ‘shadow’, multiscattering and other effects causing incorrect measurements. Since the filter-loading artifact was still noticeable, we implemented the correction suggested by Virkkula et al., (2007). In order to assign BC to fossil fuels and biomass burning origin, ‘Aethalometer model’ was applied (Sandradewi et al., 2008). For this method Absorption Angström Exponent (AAE) with selected wavelengths of 470 and 880 nm were used. Sandradewi et al. (2008) suggested that $\text{AAE}=1$ indicates fossil fuel, while $\text{AAE}=2$ corresponds to wood burning.

2.2.3. Nephelometer

Aerosols light scattering properties particles were measured using an integrating Nephelometer (Aurora 3000) which operates at three different wavelengths (450, 525/550 and 700 nm). The scattering Angström exponent (SAE) was calculated using scattering coefficient (b_{scat}) at 450 and 700 nm. It is known that SAE depends on aerosol size (Eck et al., 2010).

2.2.4. Evaluation of Optical Parameters

Both Aethalometer and Nephelometer measurements were used in order to calculate single scattering albedo (SSA):

$$SSA = \frac{b_{scat}}{b_{scat} + b_{abs}}. \quad (2)$$

SSA is a complex function of the size and composition of the aerosols (Bergstrom et al., 2007; Costabile et al., 2013) and it can determine aerosol radiation effects (Lewis et al., 2008). The lower values of SSA are usually related to the dominance of light absorbing urban pollutants (Bergstrom et al., 2007), while SSA=1 indicates purely scattering components. Nevertheless, it is not clear which aerosol have a direct impact on SSA.

BrC light absorption was attributed to different OA following Wang et al. (2016). This method is called wavelength dependence of AAE method (WDA). It is based on assumption that light absorption at 880 nm represents only BC while absorption at 370 nm could be both BC and BrC related. WDA method can be expressed as following:

$$AAE_{370/880}^{BC} = AAE_{660/880} + WDA \quad (3)$$

$$b_{abs,BrC}(370 \text{ nm}) = b_{abs}(370\text{nm}) - b_{abs,BC}(370\text{nm}). \quad (4)$$

2.2.5. Aerosol liquid water content

Water content in the particle is important to the climate due to enhanced optical and chemical features. In our study aerosol liquid water content (ALWC) was evaluated by a thermodynamic equilibrium model ISORROPIA-II (Fountoukis and Nenes, 2007). This method calculates equilibrium partitioning given for total concentration of different species. ISORROPIA-II determines the system of equilibrium equations and solves them for equilibrium state using the chemical potential method (Fountoukis and Nenes, 2007). ALWC was evaluated using aerosol secondary inorganic chemical components measured by ACSM together with temperature and relative humidity (RH).

2.2.6. Auxiliary methods

Air masses backward trajectory analysis was performed using HYSPLIT model. Active fire locations were observed via FIRMIS system based on satellites measurements.

3. RESULTS

3.1. Identification of OA sources in different environments

In order to investigate main OA sources in different environments the OA mass spectrum were measured in 4 different locations: Vilnius, Rūgštelėškis, Preila (Lithuania) and San Pietro Capofiume (Italy). OA mass spectra measurements in Lithuanian were performed using ACSM, meantime AMS was used in Italy.

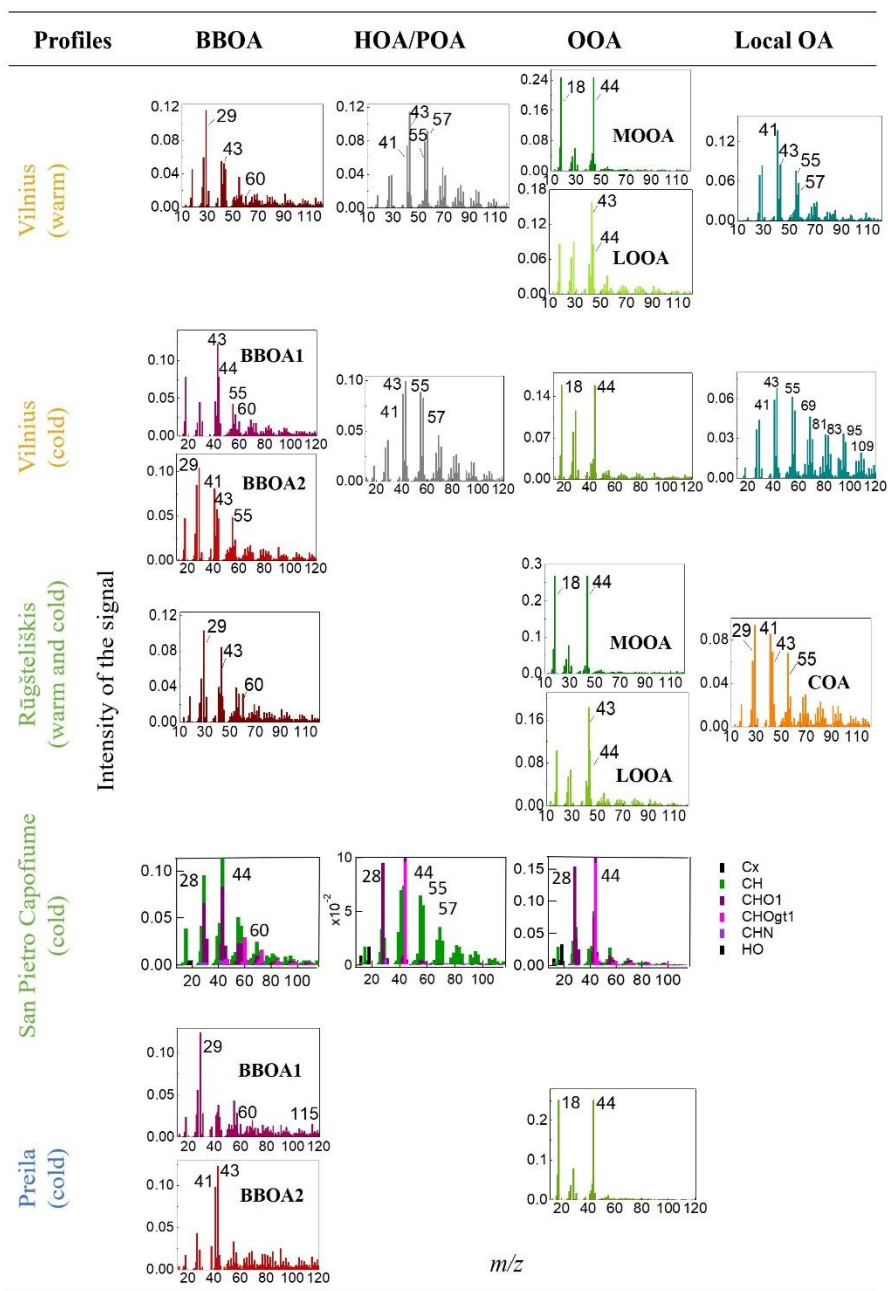


Fig 1. Mass spectra of PMF results for different environments and seasons.

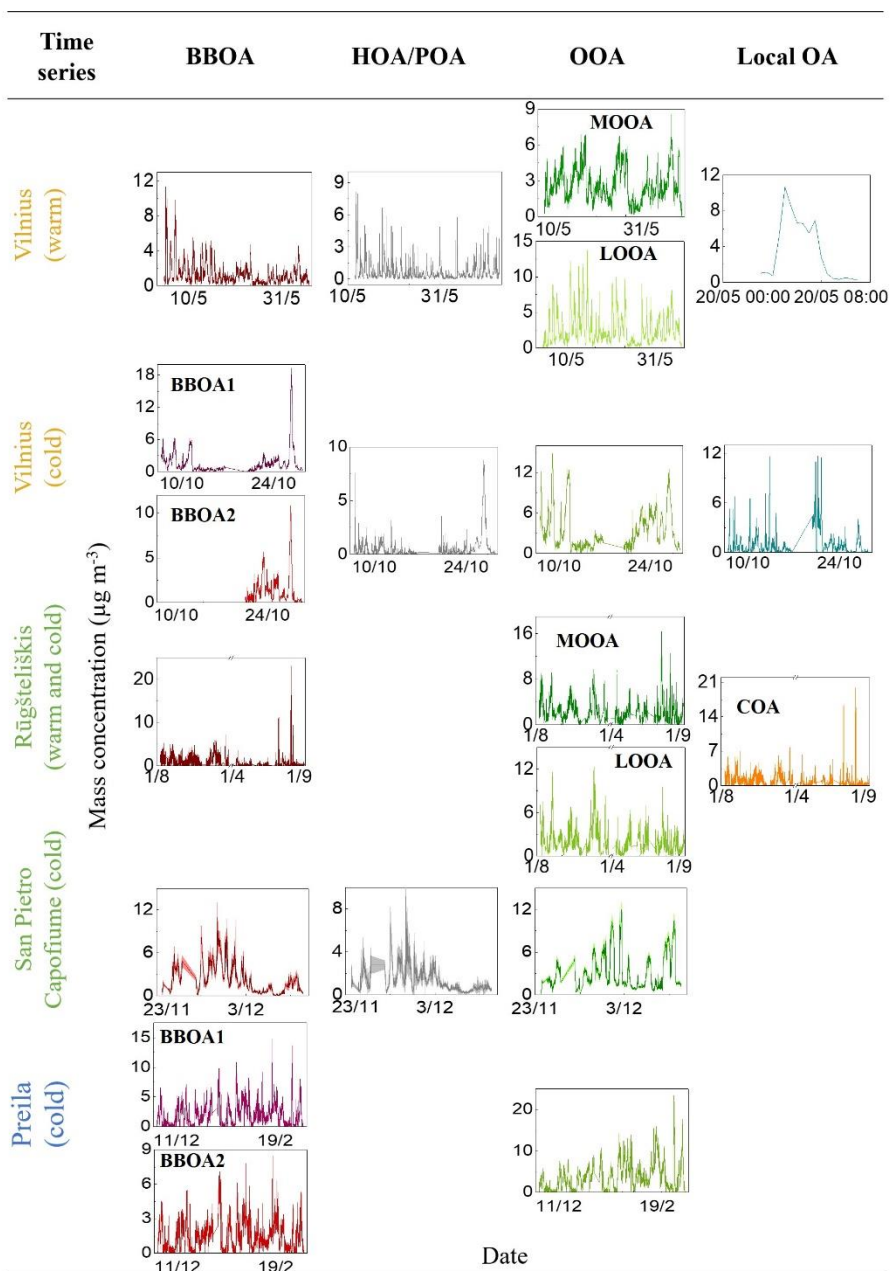


Fig 2. Time series and pie charts of PMF results for different environments and seasons.

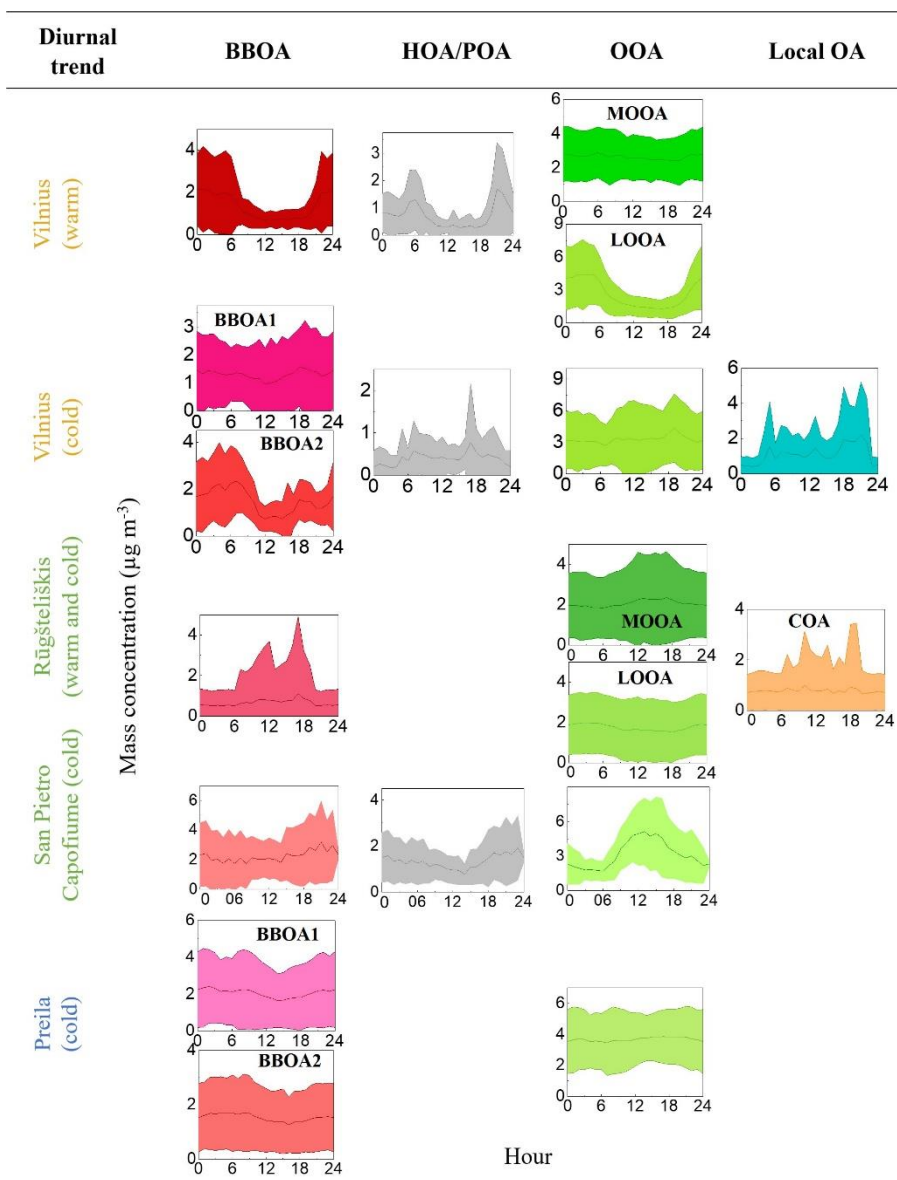


Fig 3. Diurnal plots of PMF results for different environments and seasons.

3.1.1. OA sources in urban environment (Vilnius) during warm season

Five different OA sources were observed in Vilnius during warm season: HOA, BBOA, MOOA, LOOA and LOA (Fig 1, 2, 3). The measurements were conducted after the end of the residential heating season. Nevertheless, higher BBOA mass concentration was observed during first week and had a significant increase over the night-time. Furthermore, the mass spectra of BBOA had an intensive peak of m/z 43 indicating fresh emissions. Therefore, it could be still associated with residential heating of private houses. Another primary OA called HOA was correlating with transport related BC_{TR} ($r=0.65$) and had morning (6 – 8 am) and late afternoon (10 – 11 pm) peaks. First peak could be associated with more intensive traffic related emissions during rush hours. While the second could be a results of accumulation of traffic emissions under lowered atmospheric mixing height conditions.

Two secondary OA were observed: MOOA and LOOA. While MOOA showed no significant fluctuations in diurnal trend, LOOA showed an increased mass concentration during night-time (2 – 5 am). Furthermore, LOOA showed a moderate correlation with NO_3 ($r=0.50$) therefore it could be linked with nitrogen night-chemistry related aerosol formation.

The last identified OA was associated with local sources (LOA). The mass spectra of LOA had a hydrocarbon like structure and was observed over one night in 20th of May from 3 to 8 am. The analysis of wind speed and wind direction showed that aerosol associated with LOA were transported from the west side of city. Maximum concentrated of LOA reached $10.7 \mu g m^{-3}$. Since none of fire or other possible incident was reported, LOA origin remained not understood.

3.1.2. OA sources in urban environment (Vilnius) during cold season

According to the official announcement of the municipality of the city of Vilnius, the residential heating season started in the middle of measuring campaign (22th of October). Nevertheless, it is possible that several private houses initiated domestic heating a few days earlier due to low air temperatures. For the entire campaign PMF indicated 5 different sources: BBOA1, BBOA2, OOA, primary OA (POA) and LOA (Fig 1,2,3). Several differences between BBOA1 and BBOA2 allowed their separation. First of

all, BBOA2 was observed only during domestic heating season while BBOA1 was present during all measuring campaign. In addition, mass spectra of BBOA1 could be characterised by higher signals of m/z 43, 44, 55 and 60. While BBOA2 mass spectra had an important contribution from m/z 29 and 41. Time series of BBOA1 showed a strong correlation with m/z 60 ($r=0.91$) which is known as a most distinctive signal of levoglucosan. Meantime, correlation between BBOA2 and m/z 60 was slightly lower ($r=0.85$). Also, BBOA2 was strongly correlating with chloride ($r=0.90$) and absorption coefficient of BrC ($r=0.78$). Diurnal trends of BBOA1 showed no significant pattern. In view of the above, BBOA1 was associated with city background biomass burning OA while BBOA2 was rather formed due to local residential heating. Only one secondary OA was observed. Due to dominant peak at m/z 44 and lack of specific pattern in diurnal trend OOA was considered as a long-range transport related OA. POA mass spectra shows features of hydrocarbon like factor. Diurnal trend has a significant peak at 5 pm, which could be associated with rush hours. Correlation between POA and BC_{FF} was moderate ($r=0.55$). Additional analysis of POA vs BC_{FF} space showed that all data points could be divided in two groups (Fig. 4). First one could be approximated with $BC_{TR}=2.1\times POA+0.1$ and is associated with lower BC_{WB} mass concentration. The second group is located around line $BC_{TR}=5.1\times POA+0.9$. These data points appear together with less aged ($f_{44}/f_{43}<2$) particles with $BC_{WB}>1\ \mu\text{g m}^{-3}$. Thus, it is likely that POA consists of both HOA and fuel impurities related OA. An unusual LOA factor was observed. LOA mass spectra could be characterised by high intensity hydrocarbon-like signals (m/z 41, 55, 69, 83, 95) together with m/z 43, 81 and 109. High concentrations were associated with west side of the city where several industrial buildings are located. In order to further investigate these aerosols, additional measurements closer to the possible source are needed.

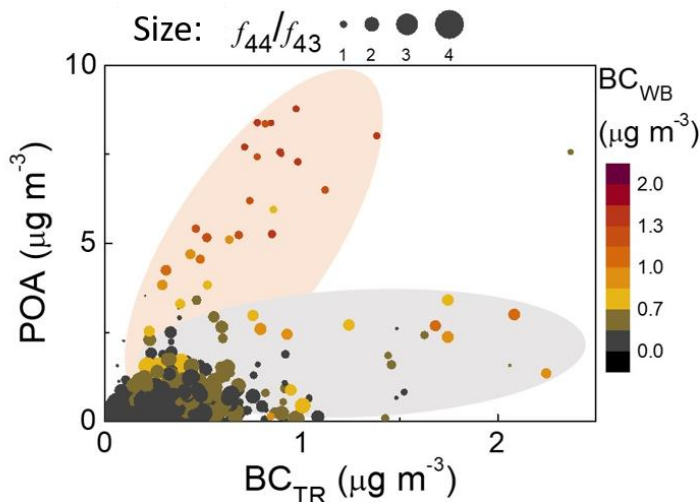


Fig. 4 POA versus BC_{TR} , f_{44}/f_{43} and BC_{WB} . Color areas represents groups of data points: $BC_{TR}=2.1 \times POA+0.1$ (grey) and $BC_{TR}=5.1 \times POA+0.9$ (brown).

3.1.3. OA sources in rural environment (Rūgšteliškis) during warm and cold seasons

Four-factor solution was selected for the dataset measured in Rūgšteliškis. The solution consists of MOOA, LOOA, BBOA and COA (Fig 1, 2, 3). MOOA showed the highest concentration during day-time (12 am - 6 pm) and showed moderate correlation with sulphates ($r=0.61$). In contrast to MOOA, LOOA increased over the night-time (8 pm - 6 am). Furthermore, LOOA correlated with averaged diurnal temperature ($r=0.61$). Additional analysis of plants was performed in order to link LOOA to the biogenic origin. The first study of stomatal conductance showed that emissions from the plants are connected to the temperature but does not directly influence LOOA mass concentration. The second study of plants activity consisted of 18 trees trunk circumferences analysis. It is known that shrinkage of tree trunk circumferences indicates abiotic stress conditions, which could result in changed plants emissions. The study showed that shrinkage of tree trunk circumferences was linked with increased intensities of some individual m/z signals (m/z 42, 43, 45, 48, 50) (by 5.7 - 8.8 times) and from 2.7 to 4.7 times higher secondary OA concentration. These studies showed that LOOA could not be directly associated with plants activity but PMF analysis correctly separated anthropogenic OA from OOA.

BBOA diurnal trend showed that the highest mass concentration values occurred not over the night but rather during lunch and dinner hours (11 am – 1 pm and 7 – 8 pm, respectively). In addition, COA factor was observed with similar diurnal trend (peaks at 11 – 12 am and 7 – 8 pm). All higher concentrations of COA and BBOA occurred when wind was coming from neighbourhood villages located up to 3 km away from sampling site. Two high COA and BBOA mass concentration events occurred during 15th of July (Friday) and 13th of August (Saturday). During the first event COA and BBOA increased up to 16.1 and 11.0 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectively. Meantime during the second event peaks of 40.4 and 21.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ were attributed to BBOA and COA, respectively. These events were linked to the barbecue activity close to the lake Utenas, which is 165 m away from the sampling site and is popular place for relaxation among locals.

3.1.4. OA sources in rural environment (San Pietro Capofiume) during cold season

Three factor solution was selected for the OA study in San Pietro Capofiume. The solution consisted of POA, BBOA and OOA (Fig 1, 2, 3). Both POA and BBOA showed the highest mass concentrations over the night-time. Since POA mass spectra has elements of hydrocarbon-like structure and high intensity of m/z 60 (>0.3%), further analysis was performed in order to investigate its origin. Time series of both BBOA and POA showed a strong correlation with levoglucosan ($r=0.95$ and $r=0.91$, respectively), b_{absBrC} ($r=0.71$ and $r=0.72$, respectively) and elemental carbon (EC) ($r=0.91$ and $r=0.94$, respectively). Therefore, it is likely that POA at least partly could be associated with residential heating related emissions. The third factor was labeled as OOA. OOA mass spectra could be characterized by two high peaks at m/z 28 and 44 which are known as indicators of advanced oxidation processes. Thus, OOA was linked to the long-range transport OA.

3.1.5. OA sources in marine environment (Preila) during cold season

Three main OA sources were identified in Preila during cold season: BBOA1, BBOA2 and OOA (Fig 1, 2, 3). Main differences between BBOA1

and BBOA2 appeared in intensities of m/z 41, 43, 60 and 91. BBOA1 mass spectra was dominated by m/z 29 while BBOA2 mass spectra had high intensities of m/z 41, 43 and 91. Mass concentration of both BBOA1 and BBOA2 increased over the night and strongly correlated with b_{absBrC} ($r=0.92$ and $r=0.85$, respectively) and m/z 60 ($r=0.93$ and $r=0.83$, respectively). Therefore, both BBOAs could be associated with domestic heating related biomass burning emissions. Meantime, OOA mass spectra was similar to the OOA observed in San Pietro Capofiume and was associated to the long-range transport OA too.

3.1.6. Inter-comparison of factor profiles

In order to compare different OA profiles between each other, θ angle analysis introduced by Kostenidou et al. (2009) was performed in this study. While $\theta < 15^\circ$ means that profiles are very similar to each other, $15^\circ < \theta < 30^\circ$ shows somehow similar profiles. Higher θ angle values corresponds to completely different mass spectra. It was observed, that BBOA2 of Vilnius cold season was very similar to BBOA of Vilnius warm season ($\theta=13.0^\circ$), indicating that these profiles reflect well on local biomass burning. Similar BBOA profiles were observed at both rural locations ($\theta=14.9^\circ$). Both LOOA profiles observed in Vilnius and Rūgštelėškis showed a good similarity ($\theta=9.5^\circ$) which could indicate that possible anthropogenic precursors in urban environment do not necessary have a significant impact on LOOA profile. Both hydrocarbon-like factors in Vilnius during warm season (HOA) and cold season (POA) were alike ($\theta=6.6^\circ$). This confirms the hypothesis that POA was at least partly linked to the traffic related emissions.

3.2. The influence of OA sources and physical and chemical parameters on atmospheric radiative balance

3.2.1. Assessment of mass absorption cross section values for different OA sources

Since the part of OA has an ability to absorb light, the mass absorption cross-section (MAC) was evaluated for each OA source (Fig. 5). The

calculations were performed following Qin et al. (2018). 4 different OA showed light absorbing features in Vilnius during cold season: BBOA (MAC=1.1 m² g⁻¹), HOA (MAC=1.0 m² g⁻¹), MOOA (MAC=0.3 m² g⁻¹) and LOOA (MAC=0.2 m² g⁻¹). 14% of b_{absBrC} was accounted for a residual of calculations. Because of the lack of Aertholometer and Nephelometer measurements, only October (2013) was used for MAC evaluation in Rūgšteliškis. Here also 4 different OA were linked with significant MAC values: COA (2.0 m² g⁻¹), BBOA (1.4 m² g⁻¹), MOOA (1.0 m² g⁻¹) and LOOA (0.4 m² g⁻¹). Slightly higher residual was observed in Rūgšteliškis (18%). In Preila only BBOA1 and BBOA2 showed meaningful MAC values (3.0 m² g⁻¹ and 2.0 m² g⁻¹, respectively) and 9% of MAC was associated with the residual. Meantime in Vilnius during cold season and in San Pietro Capofiume higher contribution of b_{absBrC} was linked to residual (36% and 24%, respectively). In Vilnius during cold season both BBOAs were investigated together, in order to decrease uncertainty and its MAC was 1.0 m² g⁻¹. The highest MAC was associated with POA (3.6 m² g⁻¹). Several episodes of the increased residual was observed. During one of these episodes, the highest contribution of the residual reached 89%. In San Pietro Capofiume light absorption was attributed only to primary OA (POA (MAC=1.0 m² g⁻¹) and BBOA (MAC=0.5 m² g⁻¹)). Here the residual was increasing up to 63% of the total absorption of BrC. In addition, it was observed that the highest residual appeared during the fog events when OA was scavenged from the atmosphere. Therefore, the higher residual could be associated with different than organic material which absorbs light in shorter wavelengths. Malmberg et al. (2019) observed that during initial stages of fire due to lower temperature so called immature soot particles are produced. Immature particles has not fully formed graphitic structure, which cause light absorption in shorter wavelength. Due to its hydrophilic properties, it is possible that the part of the residual in MAC assessment could be associated with immature soot particles. Nevertheless,

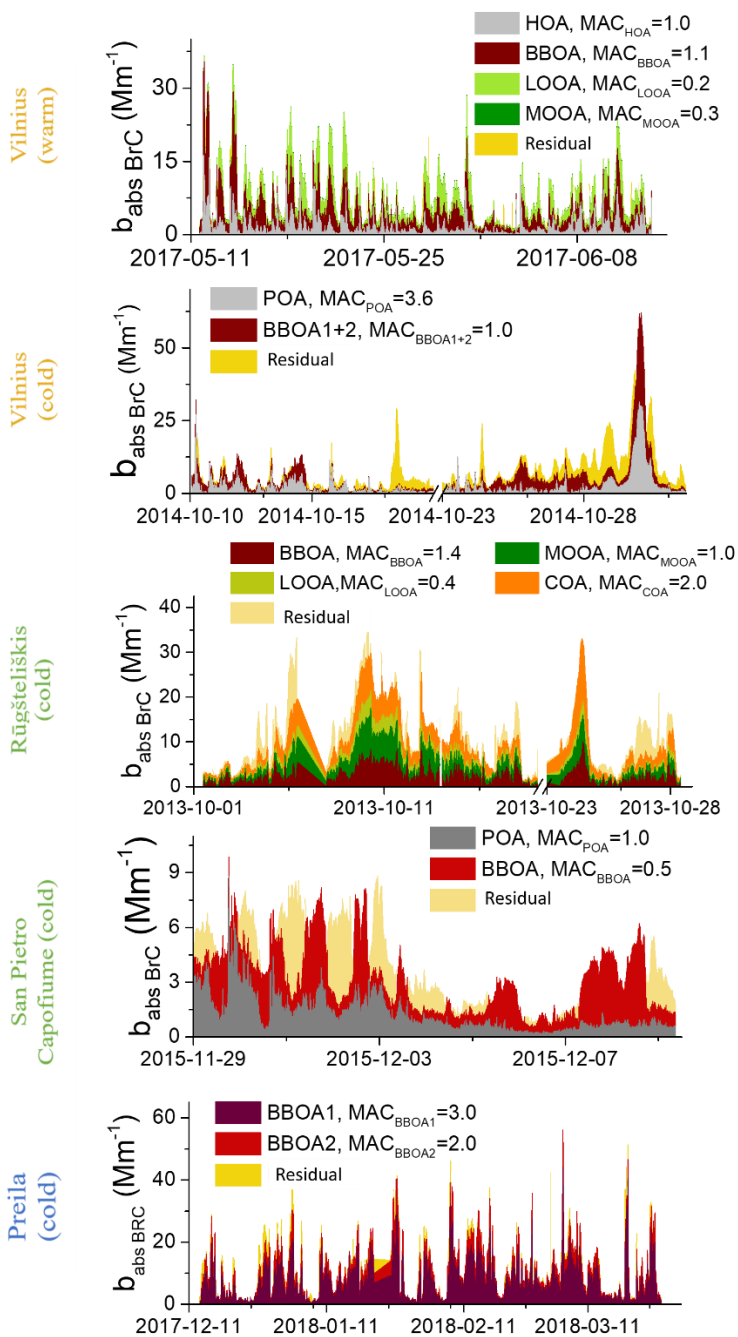


Fig. 5 Time series of $b_{\text{abs BrC}}$ with associated Mass absorption cross-section for different OA sources in all measurement sites.

due to the lack of detailed measurements, this direct link to the immature soot particles is not possible. Therefore, in our study the residual attributed BrC was labeled as non organic BrC.

3.2.2. Impact of OA sources on atmospheric radiative balance

In order to understand the importance of each OA source to the climate, OA scattering and absorbing properties should be assessed. Due to the complex atmospheric processes aerosol impact on radiative balance could change in time. Therefore, SSA was assessed by confronting its values with OA sources, dominant aerosol size ($1/SAE$) and aging (f_{44}/f_{43}) parameters (Fig. 6). $1/SAE < 0.77$ indicates the dominance of PM_1 fraction (Cappa et al., 2016).

The lowest (0.19) SSA values were observed at urban environment during warm season which indicated strong warming effect. The lowest SSA values were associated with dominant PM_1 fraction and low $(LOOA+MOOA)/(BBOA+POA+LOA)$ ratio. Thus, primary OA played important role in atmospheric warming. During cold season in Vilnius f_{44}/f_{43} increased together with a greater contribution of secondary OA. This indicates that with aging particles tend to encrust with secondary organic material and their heating features get weakened. All SSA associated with superb micron size were between 0.95 and 0.97.

In San Pietro Capofiume only under conditions of the lowest f_{44}/f_{43} and $OOA/(POA+BBOA)$ ratios SSA was indicating a warming effect ($SSA=0.71$). SSA values associated with dominance of superb micron particles were always higher than 0.87. In Rūgšteliškis the lowest values of SSA were associated with $f_{44}/f_{43} < 3$ but the link with OA sources was not observed. SSA varied between 0.52 and 0.99. In Preila the lowest f_{44}/f_{43} values (< 4) occurred together with the highest contribution of primary OA which resulted in $SSA < 0.89$. SSA values in Preila varied between 0.67 and 0.99. Thus, in all environments with superb micron particles associated SSA values were higher than 0.87-0.89.

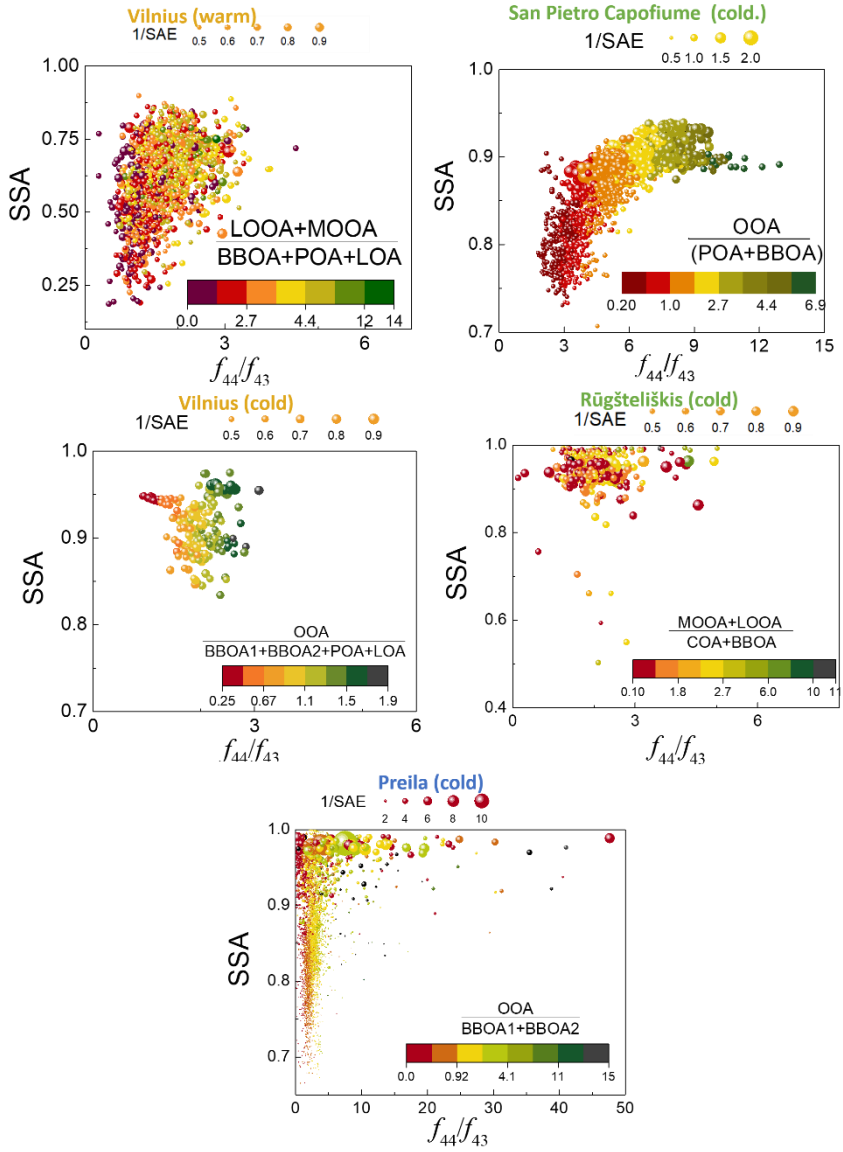


Fig. 6 SSA versus f_{44}/f_{43} , $1/SAE$ and ratio between secondary and primary OA for all sites.

3.2.3. Impact of the combustion related parameters on atmospheric radiative balance

For the further investigation SSA values were depicted together with f_{44}/f_{60} and $b_{\text{abs BrC}}/(b_{\text{abs BrC}}+b_{\text{abs BC}})$ ratios together with BC mass concentration (Fig. 7). Ratio f_{44}/f_{60} has lower values for fire type of the combustion while higher f_{44}/f_{60} values are associated with smoldering.

In Vilnius during warm season high BC mass concentration ($4 - 9 \mu\text{g m}^{-3}$) was associated with the lowest SSA values. It was observed a group of data points with the lowest f_{44}/f_{60} ratio with higher influence of BrC to total absorption strongly contribute to total absorption. For this group of data points $\text{SSA} > 0.45$ was associated. The same type data points group was observed in Vilnius during cold season. In San Pietro Capofiume BC mass concentration was decreasing together with increasing f_{44}/f_{60} ratio ($r = -0.72$). The lowest SSA value was associated with dominant BrC light absorption. Additional analysis showed that this BrC was not attributed to organic aerosol but was possibly linked to different origin BrC. For the lowest f_{44}/f_{60} ratio value (< 6) SSA varied between 0.73 and 0.84 while $f_{44}/f_{60} > 13$ where associated with $0.86 < \text{SSA} < 0.96$. In Rūgštelis all the time BrC contribution to the light absorption coefficient was higher than BC. SSA values lower than 0.83 were associated with increased BC mass concentration ($> 2 \mu\text{g m}^{-3}$). In Preila results were similar to those from San Pietro Capofiume: a group of data points of dominant BrC light absorption and the lowest f_{44}/f_{60} ratio (< 15) was observed. The lowest SSA values were linked to $\text{BC} > 2 \mu\text{g m}^{-3}$. To conclude, in all environments higher BC mass concentration together with the lowest f_{44}/f_{60} ratio were associated with the lowest SSA values. This indicates that fresh combustion particles have a stronger influence on SSA than aged ones.

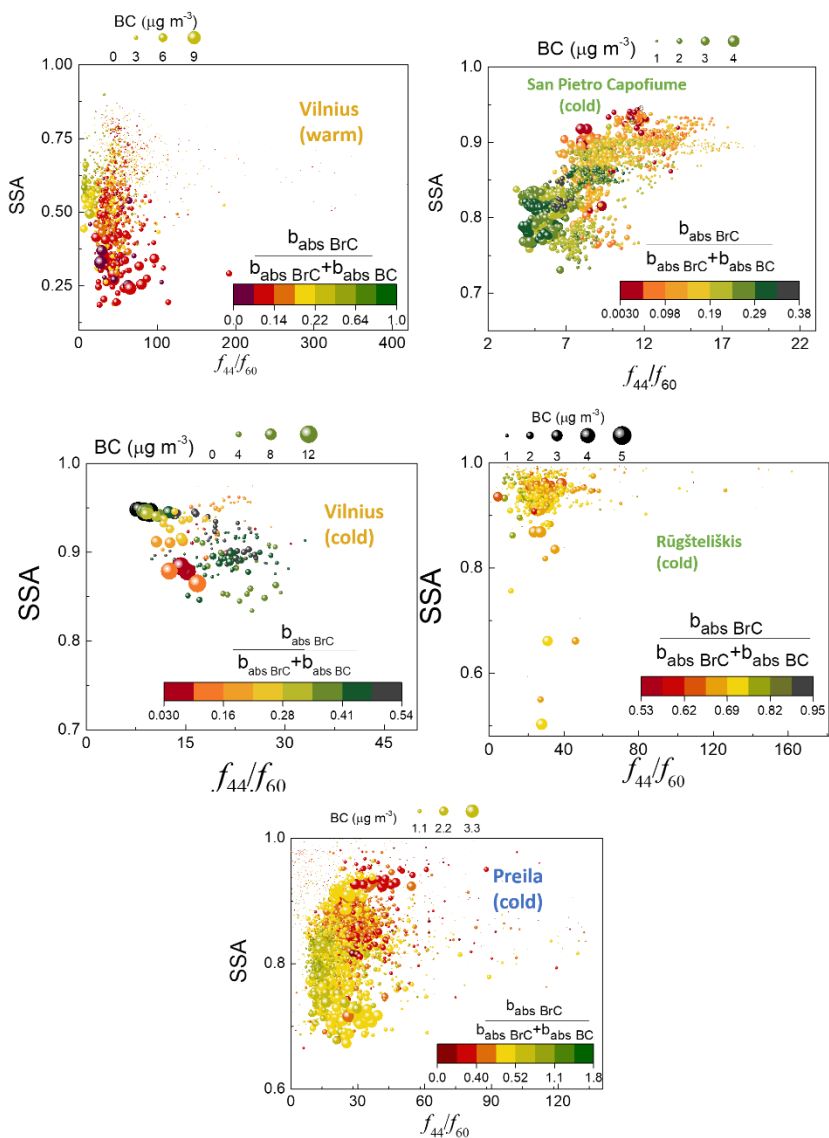


Fig. 7 SSA versus f_{44}/f_{60} , BC mass concentration BrC contribution to b_{abs} for all sites.

3.3. The influence of OA sources and physical and chemical parameters on atmospheric radiative balance: the case study

3.3.1. Case study of Po Valley fog formation

Fog could be described as fine water droplets suspended in the air near the Earth's surface, which reduce visibility to less than 1 km (Elias et al., 2015). During the last decay increased frequency of fog appearance was reported in several developing economy regions (F. Niu et al., 2010; Shi et al., 2008; Syed et al., 2012), especially in areas close to cities (Sachweh and Koepke, 1997). Thus, it is important to understand due to fog induced changed in atmospheric processes and chemical composition of aerosols together with their impact on SSA.

4 radiative fog events were observed in San Pietro Capofiume (Fig. 8). This measurement site is located in Po valley therefore fog formation is often observed. All fog events appeared in the evening or night-time of 30th of November, 1st, 2nd and 8th of December. Liquid water content (LWC) higher than 0.08 g m⁻³ was an indicator of fog appearance together with a significant decrease in aerosol liquid water content (ALWC). Before the first and the second fog events the mist was formed which might initiated some scavenging processes a priori fog formation. Mist is described as not dense fog with visibility lower than 1000 m.

During fog all hydrophilic species were to some extent scavenged from the atmosphere. The highest scavenging efficiency was accounted for OOA (between 45% and 75%), while for BBOA was slightly lower (from 24% to 66%). POA scavenging coefficient was not meaningful during the third event and varied from 11% to 30% for the rest of fog events. The lowest scavenging efficiency was observed for BC (up to 14%) confirming its hydroscopic properties. Thus, due to fog formation, BC contribution to PM₁ increases. In addition, no changes were observed in b_{abs} coefficient even if a part of OA which contributed to BrC was scavenged. This could be explain by an increased importance of non organic BrC which was emitted from domestic heating appliances.

SSA decreased after each fog formation. After 3 h of the beginning of fog formation SSA decreased by 0.04 – 0.13 units. Dynamics in aerosol chemical composition was observed through changes in OOA/(POA+BBOA). With the beginning of each fog event OOA/(POA+BBOA) decreased instantly which

was not following the slight decrease of SSA. This indicates that even if OA sources had an impact on SSA, they were not determining SSA.

Variations of f_{44}/f_{43} and f_{44}/f_{60} were investigated as well. During each fog event f_{44}/f_{60} increased due to fresh biomass burning emissions. While during the first and the second fog events f_{44}/f_{43} remained almost unchanged, with the beginning of third and fourth fog formations f_{44}/f_{43} decreased. This could be associated with aged particles scavenging processes together with fresh emissions of domestic heating. Changes in f_{44}/f_{43} were similar to those of SSA.

Changes of $1/SAE$ induced by fog formation were closely following tendencies of SSA. Gilardoni et al. (2014) observed that scavenging processes were the most efficient for particles bigger than $0.7 \mu\text{m}$ while the highest scavenging efficiency was linked to particles of $0.1 - 0.5 \mu\text{m}$ size. Thus, smaller particles were less affected by fog formation and therefore aerosol size distribution was impacted. This explains the decrease of $1/SAE$ to $0.60 - 0.65$ units after 3 – 4 h after each fog formation.

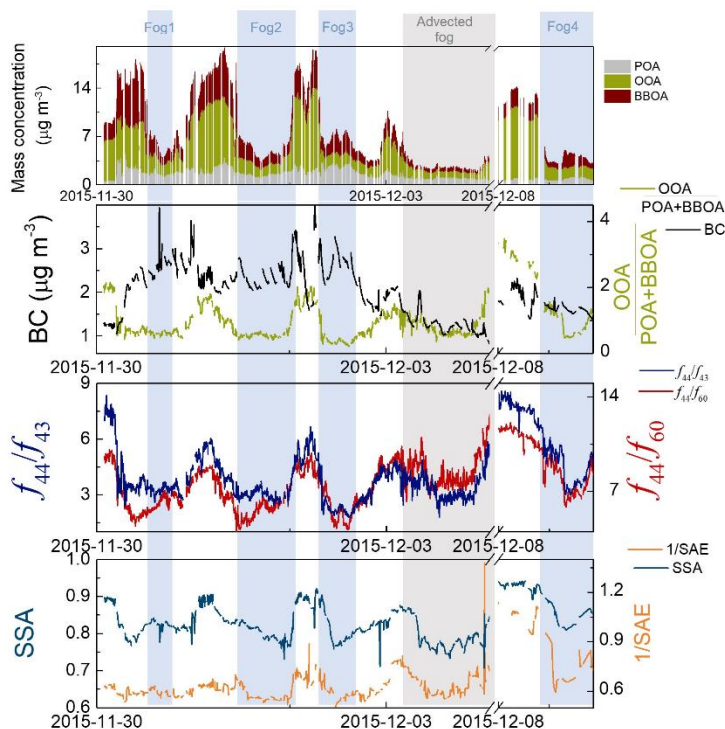


Fig. 8 Time series of SSA and other physical and chemical parameters during fog formation events in San Pietro Capofiume.

To conclude, SSA with fog formation decreased by 0.08 units on average. This change was most likely the result of new particle emissions together with more efficient scavenging of bigger particles.

3.3.2. Case study of smog in Vilnius

In 30th of October 2020, daily averaged PM₁₀ mass concentration in Vilnius increased to 88.0 $\mu\text{g m}^{-3}$. In European Union 50.0 $\mu\text{g m}^{-3}$ is an established limit for acceptably harmful PM₁₀ concentration for humans. Therefore, this event of increased mass concentration could be labeled as smog event.

Smog started due to suddenly decreased temperature to -3°C in the same day morning (8 am). As a result mass concentration of BBOA1 and BBOA2 increased by 6.9 and 6.8 times, respectively (Fig. 9). POA mass concentration increased 5.0 times. Due to new emissions, f_{44}/f_{43} and f_{44}/f_{60} decreased while 1/SAE remained low (0.53). Low wind speed (3.6 m/s) and mixing height (560 m) created suitable conditions for the PM accumulation. This resulted in increased mass concentration of OA (to 50.6 $\mu\text{g m}^{-3}$) and PM₁₀ (to 156.7 $\mu\text{g m}^{-3}$). BC mass concentration reached 2.7 $\mu\text{g m}^{-3}$. Despite high concentration of fresh and small particles, SSA remained high (0.94). This indicates that due to high concentration of light scattering particles the total effect of aerosol radiative forcing remains cooling.

Later the same day, RH increased leading to the formation of the mist. The formation of mist caused delayed scavenging processes, which resulted in decreased OA and PM₁₀ levels. In the afternoon of the same day (4 – 7 pm) another peak of pollution was observed. Due to evening rush hour BC concentration increased up to 3.2 $\mu\text{g m}^{-3}$. f_{44}/f_{43} and f_{44}/f_{60} slightly decreased indicating new emissions and 1/SAE remained low (0.58). In agreement with BC, slight increase in POA mass concentration was observed (from 2.4 $\mu\text{g m}^{-3}$ to 3.4 $\mu\text{g m}^{-3}$) while mass concentrations of other OA were decreasing. Furthermore, the increase of the residual of b_{absBrC} assignment to OA was observed.

Thus, the second peak had similar levels of light absorbing particles but lower concentration of light scattering particles. As a result of all above, SSA decreased to 0.86. This shows that only decreased light scattering material led to the decrease in SSA.

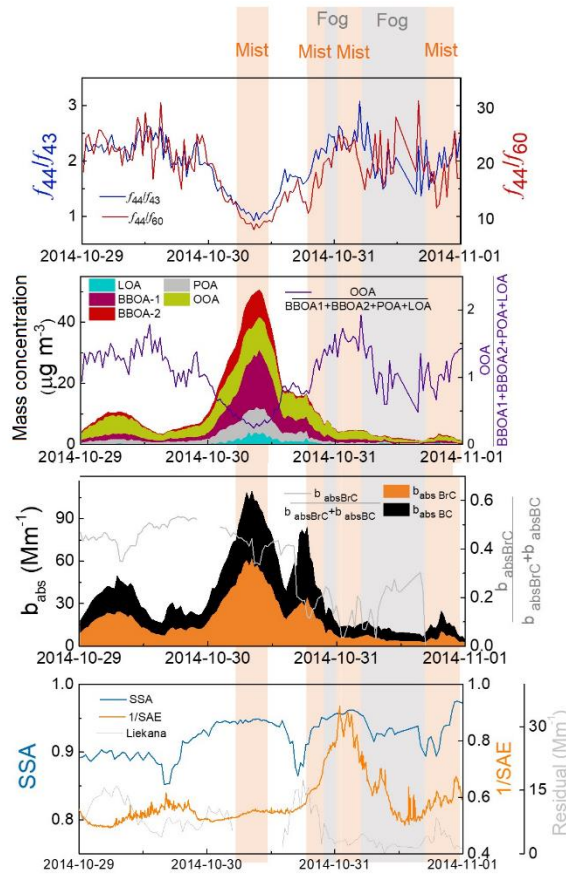


Fig. 9 Time series of SSA and other main parameters during smog event in Vilnius.

3.3.3. Case study of grass burning close to Preila

According to European Union's law, it is forbidden to burn grass for agriculture purpose but this rule is not followed by non-EU countries. Therefore every spring grass burning events are observed over Kaliningrad. Kaliningrad is a region of Russia which is located between Lithuania and Poland. In 19th and 20th of March 2018, the transfer of grass burning emissions from Kaliningrad to Preila was observed. The distance between these territories is 23 km. The grass burning event was observed via FIRMIS fire map and the transfer of emissions were confirmed via HYSPLIT backwards air mass trajectories plot.

Due to grass burning emissions mass concentration of OA increased to from $2 \mu\text{g m}^{-3}$ to $36 \mu\text{g m}^{-3}$: OOA increased by 10.3, BBOA1 – 8.6 and BBOA2 – 2.7 times (Fig. 10). BC mass concentration increased to $3.3 \mu\text{g m}^{-3}$ and its contribution to light absorption coefficient varied between 58% and 74%. During the event f_{44}/f_{43} , f_{44}/f_{60} and $1/\text{SAE}$ values were low and the residual from MAC calculations was present. As a result, SSA decreased from 0.92 to 0.68. Even if during all grass burning event f_{44}/f_{43} , f_{44}/f_{60} , $1/\text{SAE}$ and $\text{OOA}/(\text{BBOA1}+\text{BBOA2})$ values were not significantly changed, SSA was slightly increasing. That could be explained as increased mass concentration of OA caused enhancement of scattering material which has a direct impact on SSA.

Thus, grass burning event led to decrease in SSA by 0.24 but over the time increased scattering material had a direct impact on SSA.

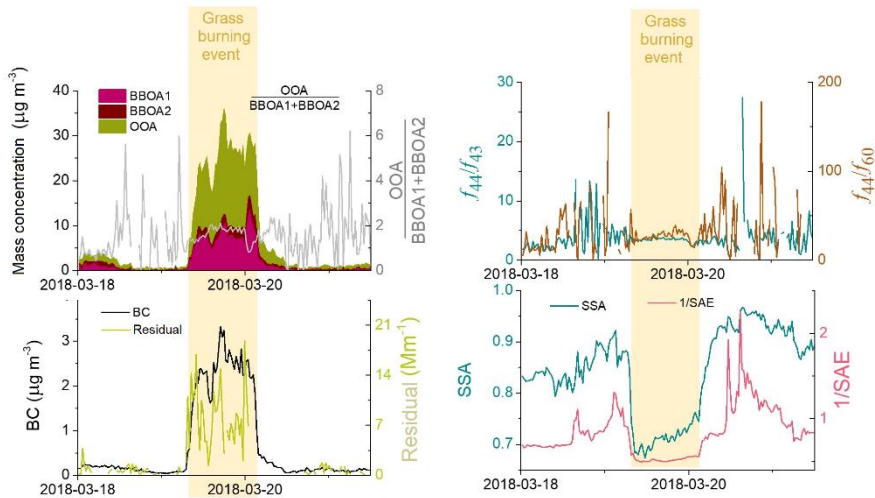


Fig. 10 Time series of SSA and other main parameters during grass burning event in Preila.

Conclusions

- 1) OOA in different environments in Lithuania (OOA in marine, MOOA in rural and MOOA in urban environments) showed a great similarity ($3.3^\circ < \theta < 9.5^\circ$) and therefore could be characterised as local background aerosol. BBOA profiles in rural environments (Rūgštelėškis and San Pietro Capofiume) were similar ($\theta = 14.9^\circ$).
- 2) During warm season in rural and urban environments secondary OA was dominating (71% and 83%, respectively). During cold season the contribution of primary OA increased on average to 52%.
- 3) The highest MAC value was attributed to primary OA ($MAC_{POA} = 3,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Vilnius), $MAC_{BBOA} = 0,5 - 3,6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (various locations)). Secondary OA had meaningful MAC values only during warm season and varied between $0.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ and $1.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.
- 4) SSA values indicating warming effect on atmosphere were associated with dominating fresh ($f_{44}/f_{43} < 6$) PM_{10} fraction, increased BC mass concentration and different origin BrC. The lowest SSA values were observed during warm season in Vilnius ($SSA > 0.19$) while in rural and marine environments during cold season lowest SSA ranged between 0.5 – 0.7.
- 5) Due to radiative fog formation and induced scavenging processes SSA decreased by 0.08 units on average. During smog event increased levels of light absorbing materials did not effect SSA due to high concentration of light absorbing particles. Grass burning event caused decrease in SSA by 0.24 units.

REFERENCES

- Ackerman, A.S., Toon, O.B., Taylor, J.P., Johnson, D.W., Hobbs, P. V., Ferek, R.J., 2000. Effects of Aerosols on Cloud Albedo: Evaluation of Twomey's Parameterization of Cloud Susceptibility Using Measurements of Ship Tracks. *Journal of the Atmospheric Sciences* 57, 2684–2695. [https://doi.org/10.1175/1520-0469\(2000\)057<2684:EOAOCA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1520-0469(2000)057<2684:EOAOCA>2.0.CO;2)
- Alexandri, G., Georgoulas, A.K., Zanis, P., Katragkou, E., Tsikerdekis, A., Kourtidis, K., Meleti, C., 2015. On the ability of RegCM4 regional climate model to simulate surface solar radiation patterns over Europe: An assessment using satellite-based observations. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 13195–13216. <https://doi.org/10.5194/acp-15-13195-2015>
- Costabile, F., Barnaba, F., Angelini, F., Gobbi, G.P., 2013. Identification of key aerosol populations through their size and composition resolved spectral scattering and absorption. *Atmospheric Chemistry and Physics* 13, 2455–2470. <https://doi.org/10.5194/acp-13-2455-2013>
- Das, S.K., Jayaraman, A., Misra, A., 2008. Fog-induced variations in aerosol optical and physical properties over the Indo-Gangetic Basin and impact to aerosol radiative forcing. *Annales Geophysicae* 26, 1345–1354. <https://doi.org/10.5194/angeo-26-1345-2008>
- Eck, T.F., Holben, B.N., Sinyuk, A., Pinker, R.T., Goloub, P., Chen, H., Chatenet, B., Li, Z., Singh, R.P., Tripathi, S.N., Reid, J.S., Giles, D.M., Dubovik, O., O'Neill, N.T., Smirnov, A., Wang, P., Xia, X., 2010. Climatological aspects of the optical properties of fine/coarse mode aerosol mixtures. *Journal of Geophysical Research* 115, D19205. <https://doi.org/10.1029/2010JD014002>
- Elias, T., Dupont, J.C., Hammer, E., Hoyle, C.R., Haeffelin, M., Burnet, F., Jolivet, D., 2015. Enhanced extinction of visible radiation due to hydrated aerosols in mist and fog. *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, 6605–6623. <https://doi.org/10.5194/acp-15-6605-2015>
- Fountoukis, C., Nenes, A., 2007. ISORROPIA II: a computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K^+ – Ca^{2+} – Mg^{2+} – NH_4^+ – Na^+ – SO_4^{2-} – NO_3^- . *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 7, 1893–1939. <https://doi.org/10.5194/acpd-7-1893-2007>
- Gryspeerd, E., Quaas, J., Ferrachat, S., Gettelman, A., Ghan, S., Lohmann, U., Morrison, H., Neubauer, D., Partridge, D.G., Stier, P., Takemura, T., Wang, H., Wang, M., Zhang, K., 2017. Constraining the instantaneous aerosol influence on cloud albedo. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 114, 4899–4904. <https://doi.org/10.1073/pnas.1617765114>
- Hansen, J., Sato, M., Ruedy, R., 1997. Radiative forcing and climate response.

- Journal of Geophysical Research: Atmospheres 102, 6831–6864. <https://doi.org/10.1029/96JD03436>
- Heintzenberg, J., 1989. Fine particles in the global troposphere A review. *Tellus B* 41 B, 149–160. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0889.1989.tb00132.x>
- Ilotoviz, E., Khain, A.P., Benmoshe, N., Phillips, V.T.J., Ryzhkov, A. V., 2016. Effect of Aerosols on Freezing Drops, Hail, and Precipitation in a Midlatitude Storm. *Journal of the Atmospheric Sciences* 73, 109–144. <https://doi.org/10.1175/JAS-D-14-0155.1>
- Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Stocker, T.F., Qin, D., Plattner, G.-K., Tignor, M., Allen, S.K., Boschung, J., Nauels, A., Xia, Y., Bex, V., Midgley, P.M., (eds.), 2013. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.* Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.
- Jacobson, M.Z., 2012. Investigating cloud absorption effects: Global absorption properties of black carbon, tar balls, and soil dust in clouds and aerosols. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 117, n/a-n/a. <https://doi.org/10.1029/2011JD017218>
- Jacobson, M.Z., 2002. Control of fossil-fuel particulate black carbon and organic matter, possibly the most effective method of slowing global warming. *Journal of Geophysical Research* 107, 4410. <https://doi.org/10.1029/2001JD001376>
- Jo, D.S., Park, R.J., Jeong, J.I., Curci, G., Lee, H.-M., Kim, S.-W., 2017. Key factors affecting single scattering albedo calculation: Implications for aerosol climate forcing. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 1–44. <https://doi.org/10.5194/acp-2017-1104>
- Jo, D.S., Park, R.J., Lee, S., Kim, S.W., Zhang, X., 2016. A global simulation of brown carbon: Implications for photochemistry and direct radiative effect. *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, 3413–3432. <https://doi.org/10.5194/acp-16-3413-2016>
- Khatri, P., Takamura, T., Nakajima, T., Estellés, V., Irie, H., Kuze, H., Campanelli, M., Sinyuk, A., Lee, S.-M., Sohn, B.J., Pandithurai, G., Kim, S.-W., Yoon, S.C., Martinez-Lozano, J.A., Hashimoto, M., Devara, P.C.S., Manago, N., 2016. Factors for inconsistent aerosol single scattering albedo between SKYNET and AERONET. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 121, 1859–1877. <https://doi.org/10.1002/2015JD023976>
- Kokhanovsky, A., 2004. Optical properties of terrestrial clouds. *Earth-Science Reviews* 64, 189–241. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(03\)00042-4](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(03)00042-4)
- Kostenidou, E., Lee, B.-H., Engelhart, G.J., Pierce, J.R., Pandis, S.N., 2009. Mass Spectra Deconvolution of Low, Medium, and High Volatility Biogenic Secondary Organic Aerosol. *Environmental Science &*

- Technology 43, 4884–4889. <https://doi.org/10.1021/es803676g>
- Lacagnina, C., Hasekamp, O.P., Bian, H., Curci, G., Myhre, G., van Noije, T., Schulz, M., Skeie, R.B., Takemura, T., Zhang, K., 2015. Aerosol single-scattering albedo over the global oceans: Comparing PARASOL retrievals with AERONET, OMI, and AeroCom models estimates. *Journal of Geophysical Research* 120, 9814–9836. <https://doi.org/10.1002/2015JD023501>
- Lee, A.K.Y., Chen, C.L., Liu, J., Price, D.J., Betha, R., Russell, L.M., Zhang, X., Cappa, C.D., 2017. Formation of secondary organic aerosol coating on black carbon particles near vehicular emissions. *Atmospheric Chemistry and Physics* 17, 15055–15067. <https://doi.org/10.5194/acp-17-15055-2017>
- Lewis, K., Arnott, W.P., Moosmüller, H., Wold, C.E., 2008. Strong spectral variation of biomass smoke light absorption and single scattering albedo observed with a novel dual-wavelength photoacoustic instrument. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 113, 1–14. <https://doi.org/10.1029/2007JD009699>
- Lin, Y., Wang, Y., Pan, B., Hu, J., Liu, Y., Zhang, R., 2016. Distinct Impacts of Aerosols on an Evolving Continental Cloud Complex during the RACORO Field Campaign. *Journal of the Atmospheric Sciences* 73, 3681–3700. <https://doi.org/10.1175/JAS-D-15-0361.1>
- Liu, J., Li, Z., Cribb, M., 2016. Response of Marine Boundary Layer Cloud Properties to Aerosol Perturbations Associated with Meteorological Conditions from the 19-Month AMF-Azores Campaign. *Journal of the Atmospheric Sciences* 73, 4253–4268. <https://doi.org/10.1175/JAS-D-15-0364.1>
- Liu, L., Zhang, J., Xu, L., Yuan, Q., Huang, D., Chen, J., Shi, Z., Sun, Y., Fu, P., Wang, Z., Zhang, D., Li, W., 2018. Cloud scavenging of anthropogenic refractory particles at a mountain site in North China. *Atmospheric Chemistry and Physics* 18, 14681–14693. <https://doi.org/10.5194/acp-18-14681-2018>
- Martinsson, B.G., Swietlicki, E., Hansson, H.-C., Wiedensohler, A., Noone, K.J., Ogren, J.A., Hallberg, A., 1992. Elemental composition of fog interstitial particle size fractions and hydrophobic fractions related to fog droplet nucleation scavenging. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 44, 593–603. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v44i5.15571>
- Middlebrook, A.M., Bahreini, R., Jimenez, J.L., Canagaratna, M.R., 2012. Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data. *Aerosol Science and Technology* 46, 258–271. <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.620041>
- Niu, F., Li, Z., Li, C., Lee, K.-H., Wang, M., 2010. Increase of wintertime fog in China: Potential impacts of weakening of the Eastern Asian monsoon circulation and increasing aerosol loading. *Journal of Geophysical*

- Research 115, D00K20. <https://doi.org/10.1029/2009JD013484>
- Ocko, I.B., Ramaswamy, V., Ming, Y., 2014. Contrasting Climate Responses to the Scattering and Absorbing Features of Anthropogenic Aerosol Forcings. *Journal of Climate* 27, 5329–5345. <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-13-00401.1>
- Raptis, I.P., Kazadzis, S., Eleftheratos, K., Amiridis, V., Fountoulakis, I., 2018. Single scattering albedo's spectral dependence effect on UV irradiance. *Atmosphere* 9, 1–19. <https://doi.org/10.3390/atmos9090364>
- Sachweh, M., Koepke, P., 1997. Fog dynamics in an urbanized area. *Theoretical and Applied Climatology* 58, 87–93. <https://doi.org/10.1007/BF00867435>
- Saleh, R., Marks, M., Heo, J., Adams, P.J., Donahue, N.M., Robinson, A.L., 2015. Contribution of brown carbon and lensing to the direct radiative effect of carbonaceous aerosols from biomass and biofuel burning emissions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 120, 238. <https://doi.org/10.1002/2015JD023697>
- Sandradewi, J., Prévôt, 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. *Atmospheric Environment* 42, 101–112. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2007.09.034>
- Sato, Y., Goto, D., Michibata, T., Suzuki, K., Takemura, T., Tomita, H., Nakajima, T., 2018. Aerosol effects on cloud water amounts were successfully simulated by a global cloud-system resolving model. *Nature Communications* 9, 985. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03379-6>
- Shi, C., Roth, M., Zhang, H., Li, Z., 2008. Impacts of urbanization on long-term fog variation in Anhui Province, China. *Atmospheric Environment* 42, 8484–8492. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2008.08.002>
- Small, J.D., Chuang, P.Y., Feingold, G., Jiang, H., 2009. Can aerosol decrease cloud lifetime? *Geophysical Research Letters* 36, L16806. <https://doi.org/10.1029/2009GL038888>
- Syed, F.S., Körnich, H., Tjernström, M., 2012. On the fog variability over south Asia. *Climate Dynamics* 39, 2993–3005. <https://doi.org/10.1007/s00382-012-1414-0>
- Virkkula, A., Mäkelä, T., Hillamo, R., Yli-Tuomi, T., Hirsikko, A., Hämeri, K., Koponen, I.K., 2007. A Simple Procedure for Correcting Loading Effects of Aethalometer Data. *Journal of the Air & Waste Management Association* 57, 1214–1222. <https://doi.org/10.3155/1047-3289.57.10.1214>
- Wang, M., Ghan, S., Liu, X., L'Ecuyer, T.S., Zhang, K., Morrison, H., Ovchinnikov, M., Easter, R., Marchand, R., Chand, D., Qian, Y., Penner, J.E., 2012. Constraining cloud lifetime effects of aerosols using A-Train satellite observations. *Geophysical Research Letters* 39, 3–9.

- <https://doi.org/10.1029/2012GL052204>
- Wang, Q., Han, Yongming, Ye, J., Liu, S., Pongpiachan, S., Zhang, N., Han, Yuemei, Tian, J., Wu, C., Long, X., Zhang, Q., Zhang, W., Zhao, Z., Cao, J., 2019. High Contribution of Secondary Brown Carbon to Aerosol Light Absorption in the Southeastern Margin of Tibetan Plateau. *Geophysical Research Letters* 46, 4962–4970. <https://doi.org/10.1029/2019GL082731>
- Weingartner, E., Saathoff, H., Schnaiter, M., Streit, N., Bitnar, B., 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. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(03\)00359-8](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(03)00359-8)
- Wu, C., Wang, G., Li, Jin, Li, Jianjun, Cao, C., Ge, S., Xie, Y., Chen, J., Li, X., Xue, G., Wang, X., Zhao, Z., Cao, F., 2019. The characteristics of atmospheric brown carbon in Xi'an, inland China: sources, size distributions and optical properties. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 1–34. <https://doi.org/10.5194/acp-2019-640>
- Zhang, A., Wang, Y., Zhang, Y., Weber, R.J., Song, Y., Ke, Z., Zou, Y., 2019. Modeling global radiative effect of brown carbon: A larger heating source in the tropical free troposphere than black carbon. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions* 1–36. <https://doi.org/10.5194/acp-2019-594>

PADĖKA

I wouldn't stand here without three people. First of all, Stefania Gilardoni – my internship supervisor in CNR ISAC and ISP. She taught me not just new scientific methods but also how to be a good researcher, how to ask questions and how to keep looking for the right answers. Second, my beloved husband Jerzy who believed in me more than I did, kept encouraging me to apply for many proposals, to travel, to connect with a scientific community and not to be afraid of all of this. And third, Kristina Plauškaitė-Šukienė who always had my back in my home institution, was there for my questions in the late evenings and knew how to solve all issues that I faced during this PhD. I have no words to express how thankful I am to all three of you.

Norėčiau padėkoti doktorantūros vadovui Vidmantui Ulevičiui už kvietimą įsijungti į Aplinkos fizikos ir chemijos laboratorijos grupę prieš aštuonerius metus. Džiaugiuosi čia atlikusi bakalauro, magistro ir doktorantūros darbus. Taip pat esu labai dėkinga Steigvilei Byčenkienei už atneštą pavasarį į mūsų skyrių. Be galo gražu stebėti, kaip daugybė naujų žiedų skleidžiasi pučiant permainų vėjui.

Grazie mille a Marco per tutte le ore che ha speso per insegnarmi il PMF: è stato molto paziente con me! Ringrazio Franco e Fabrizio per l'aiuto di trovare CNR. Grazie a Francesco – grande sposo! – per tutte le pause caffè! Grazie ai gruppi di ISAC e ISP per una meravigliosa compagna.

I am grateful to Axel Ericsson and all Lund university aerosols group for a great collaboration. Also I would like to thank PSI group and COST COLOSSAL researchers for helping me to dive into the depth of PMF.

Esu dėkinga tėveliams už laisvę rinktis savo kelią. Taip pat sesei už palaikymą.

Norėčiau padėkoti dviem žmonėms, kurių nebėra mūsų tarpe. Ponui Sipavičiui už nuoširdžią pagalbą ieškant man tinkančios ir patinkančios laboratorijos. Labai tikėjausi, kad dar pakviesiu Jus į šios disertacijos gynimą. Ir, svarbiausia, seneliui Vincui, kuris savo nepaprastu pavyzdžiu įžiebė negėstančią meilę Dievui, artimui ir Tėvynei.

UŽRAŠAMS

UŽRAŠAMS

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, III rūmai, LT-10222 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt, www.leidykla.vu.lt
Tiražas 20 egz.