



## Pienhiukkasten koostumus ja lähteet Helsingin vilkasliikenteisessä ydinkeskustassa



**Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä**

Opastinsilta 6 A  
00520 Helsinki  
puhelin 09 156 11  
faksi 09 1561 2011  
[www.hsy.fi](http://www.hsy.fi)

**Lisätietoja**

Jarkko Niemi, puhelin 09 1561 2256  
jarkko.niemi@hsy.fi

**Copyright**

Kartat, graafit, ja muut kuvat: HSY  
Kansikuva: HSY / Nelli Kaski

# Esipuhe

Ulkoilman pienhiukkaset ( $PM_{2,5}$ ) aiheuttavat merkittäviä terveyshaittoja ja lisäävät kuolleisuutta. Terveyden ja hyvinvoinnin laitoksen (THL) arvioiden mukaan ulkoilman saasteet, erityisesti pienhiukkaset, aiheuttavat lähes 2000 ennen aikaista kuolemaa vuodessa Suomessa. Polttoperäisiä pienhiukkasia pidetään erityisen haitallisina terveydelle, sillä ne sisältävät runsaasti haitallisia kemiallisia yhdisteitä ja pääsevät tunkeutumaan keuhkojen ääreisosiin saakka pienen kokonsa vuoksi.

Pienhiukkasten pitoisuus, koostumus ja lähteet vaihtelevat voimakkaasti ajan ja paikan suhteen. Pääkaupunkiseudulla korkeimmat pienhiukkaspitoisuuden vuosikeskiarvot on mitattu vilkasliikenteisissä ympäristöissä, erityisesti katukuiluissa. Pitoisuudet ovat korkeita myös lämmityskaudella tiiviisti rakennetuilla pientaloalueilla, joissa käytetään runsaasti puuta tulisijoissa. Ilmansaasteiden kaukokulkeutuminen muualta Euroopasta nostaa huomattavasti pienhiukkasten pitoisuuksia koko pääkaupunkiseudulla.

HSY mittaa ulkoilman pienhiukkasten massapitoisuutta ( $PM_{2,5}$ ) ja niiden sisältämän mustan hiilen (BC) pitoisuutta useissa erilaisissa ympäristöissä pääkaupunkiseudulla. Hiukkasten massapitoisuus kuvaa hyvin pienhiukkasille altistumisen tasoa, mutta siitä ei saada selville eri päästölähteiden osuutta. Mustan hiilen mittaukset antavat lisätietoa hiukkaslähteistä, sillä sen keskeisimmät päästölähteet pääkaupunkiseudulla ovat dieselajoneuvot ja -koneet sekä puun pienpoltto. Mustan hiilen osuus pienhiukkasmassasta on vaihdellut noin 7 ja 20 % välillä erilaisissa mittausympäristöissä pääkaupunkiseudulla. Loput pienhiukkasmassan koostumuksesta on sellaista, että sitä ei mitata nykyisillä seurantamenetelmillä. Ilmansuojelutyön kohdentamisen ja tuloksellisuuden seurannan kannalta olisi kuitenkin tärkeää tietää entistä tarkemmin hiukkasten koostumuksessa ja lähteissä tapahtuvat muutokset.

Tässä HSY:n ja Ilmatieteen laitoksen yhteistutkimuksessa mitattiin jatkuvatoimisesti pienhiukkasten kemiallista koostumusta Ilmatieteen laitoksen aerosolimassaspektrometrillä (ACSM-menetelmä) HSY:n Mannerheimintien mittausasemalla kahden vuoden ajan. Tämä on ensimmäinen pitkäkestoinen jatkuvatoiminen pienhiukkasten kemiallisten koostumuksen ja lähteiden tutkimus vilkasliikenteisestä ympäristöstä Suomessa. ACSM-menetelmällä saadaan analysoitua epäorgaaniset ionit ja orgaaniset hiukkaset. Edelleenkin pienhiukkasmassasta jää analysoimatta katupöly ja tie- ja merisuola.

Tutkimukseen osallistuivat Ilmatieteen laitoksesta Kimmo Teinilä, Minna Aurela, Sanna Saarikoski, Hilikka Timonen ja Risto Hillamo sekä HSY:stä Jarkko Niemi ja Anu Kousa. Tutkimuksessa hyödynnetyt Ilmatieteen laitoksen sääaineistot kokosivat Leena Kangas (sekoituskorkeus) ja Anna Frey (meteorologinen mittausaineisto), ja John Backman käänsi tiivistelmän ruotsiksi. HSY kiittää edellä mainittuja henkilöitä ja myös kaikkia muita tutkimukseen osallistuneita henkilöitä.

Tutkimus on saanut rahoitusta MMEA-tutkimusohjelmasta (Measurement, Monitoring and Environmental Assessment, WP4.5.2) ja Euroopan aluekehitys rahaston rahoittamasta INKA-ILMA hankkeesta Tekesin kautta. Lisäksi työ on saanut tukea Suomen Akatemian projektista (Rahoitus Nro. 259016).

Helsinki 22.6.2016

Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä

Tarja Koskentalo

Ilmansuojeluyksikön päällikkö

# Tiivistelmä

Pienhiukkasten kemiallista koostumusta ja niiden lähteitä tutkittiin yhtäjaksoisesti kaksi vuotta Helsingin vilkasliikenteisessä ydinkeskustassa HSY:n Mannerheimintien ilmanlaatuasemalla. Mittauksiin käytettiin Ilmatieteen laitoksen aerosolimassaspektrometriä (Aerosol Chemical Speciation Monitor, ACSM), jolla analysoitiin PM<sub>1</sub>-kokoluokan (halkaisijaltaan alle 1 mikrometri) hiukkasten orgaanisen aineen, sulfaatin, nitraatin, ammoniumin ja kloridin pitoisuudet jatkuvatoimisesti. Muilla menetelmillä seurattiin PM<sub>1</sub>-hiukkasten sisältämän mustan hiilen pitoisuutta sekä pienhiukkasten (PM<sub>2,5</sub>) ja hengitettävien hiukkasten (PM<sub>10</sub>) massapitoisuutta. Keskimäärin pienhiukkasten massapitoisuus oli 9,1 µg/m<sup>3</sup> ja analysoitu PM<sub>1</sub>-koostumus oli seuraava: orgaaninen aines 60 %, musta hiili 11 %, sulfaatti 12 %, nitraatti 10 % ja ammonium 7 %.

Orgaaniseen aineeseen liittyviä massaspektrejä tutkittiin faktorianalyysin avulla. Tulokseksi saadut kolme faktoria kuvaavat kemiallisilta ominaisuuksiltaan (mm. hapetusaste, haihtuvuus) erilaisten orgaanisten komponenttien pitoisuutta pienhiukkasissa. Vähiten hapettunut, hiilivedynkaltainen komponentti (HOA, hydrocarbon like organic aerosol) kuvaa yleensä liikenteen pakokaasujen suoria hiukkaspäästöjä. Hapettunein orgaaninen komponentti (LV-OOA, low volatile oxygenated organic aerosol) on vallitsevana ikääntyneessä, kaukokulkeutuneessa aerosolissa. Kolmas komponentti on hapetusasteeltaan kahden muun välissä (SV-OOA, semi volatile oxygenated organic aerosol). Tämä komponentti sisältää sekundääristä orgaanista ainesta, joka on syntynyt hapettumalla liikenteen kaasumaisista päästöistä ja mahdollisesti kasvillisuuden hiilivety-päästöistä. SV-OOA komponentti sisältää todennäköisesti ajoittain myös biomassan poltosta peräisin olevaa orgaanista ainesta, jota faktorianalyysi ei kyennyt erottamaan omaksi komponenttikseen. Eri komponenttien osuudet orgaanisessa aineksessa olivat keskimäärin seuraavat: HOA 10 %, SV-OOA 33 % ja LV-OOA 57 %.

Mittaustulokset yhdessä faktorianalyysin kanssa osoittivat, että Helsingin ydinkeskustan pienhiukkasten massapitoisuuksiin ja niiden kemialliseen koostumukseen vaikuttavat useat tekijät. Hiukkasten kaukokulkeutuminen muualta Euroopasta vaikuttaa merkittävästi pienhiukkasten pitoisuuksiin ja kemialliseen koostumukseen (erityisesti sulfaatti, ammonium, nitraatti ja LV-OOA). Paikallisen liikenteen suorat pakokaasupäästöt nostavat hiukkaspitoisuuksia varsinkin arkipäivien vilkasliikenteisinä aikoina, jolloin sekä mustan hiilen ja hiukkasten sisältämien hiilivety-yhdisteiden (HOA) pitoisuudet ilmassa nousevat. Sekundäärinen orgaanisen (SV-OOA) aineen osuus pienhiukkasten kokonaisorgaanisesta aineesta oli keskimäärin selvästi korkeampi kuin liikenteen suoriin hiukkaspäästöihin liittyvän HOA komponentin. Sekundääristä orgaanista ainesta muodostui erityisen nopeasti ilmakehässä aurinkoisina kesäpäivinä ja pitoisuudet olivat tyypillisesti korkeimmillaan iltapäivällä ja illalla. Paikallinen tai alueellinen sekundäärinen orgaanisen aineen muodostus voikin ajoittain merkittävästi lisätä Helsingin keskustan pienhiukkasmassaa.

Työssä tutkittiin myös erilaisia korkeiden pienhiukkaspitoisuuksien episoditilanteita. Korkeita pakokaasujen aiheuttamia hiukkaspitoisuuksia esiintyi talvisissa inversiotilanteissa, jolloin sääolot estävät liikenteen päästöjen sekoittumista ja laimenemista. Kesän hellejakson aikaan hiukkaspitoisuuksia nostivat puolestaan sekä Itä-Euroopan maastopalojen päästöt että paikallisen liikenteen päästöistä muodostunut sekundäärinen hiukkasmassa. Mittausjakson korkeimmat pienhiukkasten vuorokausi-pitoisuudet mitattiin talvisessa kaukokulkeumassa, jossa ilmavirtaukset saapuivat Itä-Euroopan suunnalta.

<b>Julkaisija:</b> Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä	
<b>Tekijä:</b> Teinilä, K., Aurela, M., Saarikoski, S., Timonen, H., Hillamo, R., Niemi, J., Kousa, A.	<b>Pvm:</b> 22.6.2016
<b>Julkaisun nimi:</b> Pienhiukkasten koostumus ja lähteet Helsingin vilkasliikenteisessä ydinkeskustassa	
<b>Avainsanat:</b> pienhiukkaset, päästölähteet, liikenne, pakokaasut, ilmanlaatu, pääkaupunkiseutu	
<b>Sarjan nimi ja numero:</b> HSY:n julkaisuja 7/2016	<b>Issn-l:</b> 1798-6087
<b>Isbn (nid.):</b> -	<b>Isbn (pdf):</b> 978-952-7146-18-7
<b>Issn (nid.):</b> -	<b>Issn (pdf):</b> 1798-6095
<b>Kieli:</b> suomi	<b>Sivuja:</b> 51
<b>Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä</b> PL 100, 00066 HSY, puhelin 09 156 11, faksi 09 1561 2011, <a href="http://www.hsy.fi">www.hsy.fi</a>	

# Sammandrag

Luftburna småpartiklars kemiska sammansättning och ursprung studerades i två år genom mätningar i Helsingfors livligast trafikerade område vid HSY:s mätstation för luftkvalitet på Mannerhemivägen. Mätningarna utfördes med en aerosolmasspektrometer (Aerosol Chemical Speciation Monitor, ACSM) som mäter den kemiska sammansättningen av partiklar med en diameter mindre än 1 mikrometer (PM<sub>1</sub>). Mätningar av den kemiska sammansättningen inkluderar organiskt material, sulfat, nitrat, ammonium och klorid och utförs kontinuerligt. Övriga mätmetoder bidrog till information om koncentrationen av sot i luften samt masskoncentrationen av småpartiklar (PM<sub>2,5</sub>) och grova- och småpartiklar som kan andas in (PM<sub>10</sub>). Medeltalet av masskoncentrationen av småpartiklar under mätperioden var 9,1 µg/m<sup>3</sup>. Av de uppmätta kemiska föreningarna bestod PM<sub>1</sub> partiklarna i medeltal av 60 % organiska föreningar, 11 % sot, 12 % sulfat, 10 % nitrat och 7 % ammonium.

Organiska föreningars masspektrum från aerosolmasspektrometern analyserades med hjälp av faktoranalys. Resultaten från faktoranalysen beskriver kemiskt olika organiska komponenter i luftburna partiklar så som t.ex. oxideringsgrad och avdunstningsförmåga. På så vis kan organiska föreningar delas in i tre kemiskt olika grupper. Den minst oxiderade kolvätelika komponenten (HOA, hydrocarbon like organic aerosol) härstammar från primära avgaser från trafik. Mycket oxiderade organiska föreningar (LV-OOA, low-volatile oxygenated organic aerosol) förekommer främst i fjärrtransporterade luftföroreningar som haft tid att åldras kemiskt. Mitt emellan oxiderade föreningar (semi volatile oxygenated organic aerosol, SV-OOA) indikerar att luftföroreningen har oxiderats nära källan. De olika oxiderade organiska föreningarna var fördelat enligt följande: HOA 10 %, SV-OOA 33 % och LV-OOA 57 %

Mätresultaten i kombination med faktoranalysen indikerar att flera faktorer påverkar maktkoncentrationen och den kemiska sammansättningen av småpartiklar i Helsingforsluften. Fjärrtransport från övriga Europa bidrar signifikant till koncentrationen av småpartiklar (speciellt partiklar som innehåller sulfat, ammonium, nitrat och LV-OOA). Lokala avgaser från trafik ökar partikelkoncentrationen speciellt under vardagar vid rusningstrafik då även sot och kolväte föreningarna ökar i koncentration. Forskningen visade att trafikens kolväteutsläpp (SV-OOA) kan tidvis orsaka en signifikant del av masskoncentration av småpartiklar. Sekundära organiska föreningar bildas extra snabbt i luften under soliga somrardagar och är typiskt störst på eftermiddagen och kvällen.

I forskningen undersöktes även episoder då koncentrationen av småpartiklar steg till speciellt högt under flera timmar av dygnet. Speciellt höga koncentrationer av småpartiklar förekommer främst under vinter inversion då väderleken hindrar avgaserna från trafiken att blandas och spädas ut. Under perioder med sommarvärme ökade partikelkoncentrationen främst på grund av skogsbränder i Östeuropa samt sekundär formation av partikelmassa från avgaser. Mätperiodens högsta dygnsmedeltal förekom under vintertid då fjärrtransporterade luftföroreningar kom från Östeuropa.

<b>Utgivare:</b> Samkommunen Helsingforsregionens miljötjänster	
<b>Författare:</b> Teinilä, K., Aurela, M., Saarikoski, S., Timonen, H., Hillamo, R., Niemi, J., Kousa, A.	<b>Datum:</b> 22.6.2016
<b>Publikationens namn:</b> Småpartiklars kemiska sammansättning och ursprung i en trafikmiljö av Helsingfors centrum	
<b>Nyckelord:</b> småpartiklar, utsläpp, trafik, avgaser, luftkvalitet, huvudstadsregionen	
<b>Publikationsseriens titel och nummer:</b> HMR:s publikationer 7/2016	<b>Issn-l:</b> 1798-6087
<b>Isbn (hft):</b> -	<b>Isbn (pdf):</b> 978-952-7146-18-7
<b>Issn (hft):</b> -	<b>Issn (pdf):</b> 1798-6095
<b>Språk:</b> finska	<b>Sidor:</b> 51
<b>Samkommunen Helsingforsregionens miljötjänster</b> PB 100, 00066 HSY, telefon 09 156 11, fax 09 1561 2011, <a href="http://www.hsy.fi">www.hsy.fi</a>	

# Abstract

Aerosol chemical composition was measured at a busy traffic environment in Helsinki city center, at the HSY air quality monitoring station in Mannerheimintie 5, for two years. Aerosol chemical composition, concentrations of organics, sulphate, nitrate, ammonium and chloride, were measured for submicron particles (PM<sub>1</sub>) with high time resolution using aerosol mass spectrometer (Aerosol Chemical Speciation Monitor, ACSM). Black carbon concentrations in submicron particles and mass concentration of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> particles were also continuously measured. The average mass concentration of fine particles (PM<sub>2.5</sub>) was 9.1 µg/m<sup>3</sup>. Submicron particles consisted of organic material (60%), of black carbon (11%), of sulphate (12%), of nitrate (10%) and of ammonium (7%).

The mass spectra of organic compounds measured with the ACSM were analyzed using factor analysis. The factors obtained resembles organic compounds which have different chemical properties (volatility, oxidation state). Using factor analysis, the organics could be divided into three different components with different chemical properties. The lowest oxidized component (HOA, hydrocarbon like organic aerosol) is typically indication of traffic related primary emissions. The most oxidized organic component (LV-OOA, low volatility oxygenated organic aerosol) is major organic component in aged, long range transported aerosol. The organic component which oxidation state is between these two (SV-OOA, semi volatile oxygenated organic aerosol) is formed via oxidation of gaseous organic compounds near their source areas. The average composition of these different organic components were: HOA 10%, SV-OOA 33 % and LV-OOA 57 %.

The measured chemical composition, together with factor analysis, showed that the mass concentration and chemical composition of submicron particles in Helsinki city center are affected by several factors. Long range transported submicron particles from Europe has effect on mass concentration of submicron particles as well as their chemical composition (especially sulphate, nitrate, ammonium and LV-OOA). Emissions from local traffic increase submicron particle loadings especially during rush hours on weekdays. Concentrations of black carbon and HOA are elevated during rush hours. Locally formed secondary organic aerosol (SV-OOA component) can markedly increase the PM<sub>1</sub> mass loading in Helsinki city area. The formation of SV-OOA component is highest during summer days with intense sunlight and its maximum concentrations are typically found during afternoon and evening.

In this study also different episodic situations, when submicron particle mass concentration was exceptionally high, were investigated. The episodes with high particle concentrations included strong temperature inversions during very cold winter days, summertime heat period, and period with strong long range transportation of particles. During inversion period the mixing of traffic related emissions is limited and elevated concentrations of black carbon and HOA were measured. During summertime the formation of secondary organic aerosol is responsible for the enhanced particle mass. The highest PM<sub>2.5</sub> mass concentrations were measured during period when air masses originated from Eastern Europe.

<b>Published by:</b> Helsinki Region Environmental Services Authority	
<b>Author:</b> Teinilä, K., Aurela, M., Saarikoski, S., Timonen, H., Hillamo, R., Niemi, J., Kousa, A.	<b>Date of publication:</b> 22.6.2016
<b>Title of publication:</b> Composition and sources of fine particles at a busy traffic environment in Helsinki city center	
<b>Keywords:</b> fine particles, emissions sources, traffic, exhaust gases, air quality, Helsinki metropolitan area	
<b>Publication series title and number:</b> HSY publications 7/2016	<b>Issn-I:</b> 1798-6087
<b>Isbn (print):</b> -	<b>Isbn (pdf):</b> 978-952-7146-18-7
<b>Issn (print):</b> -	<b>Issn (pdf):</b> 1798-6095
<b>Language:</b> Finnish	<b>Pages:</b> 51
<b>Helsinki Region Environmental Services Authority</b> PO Box 100, 00066 HSY, Tel. +358 9 156 11, Fax +358 9 1561 2011, www.hsy.fi	

# Sisällys

1	Johdanto	8
2	Aineisto ja menetelmät	11
2.1	Mittausaika ja -paikka	11
2.2	Mittalaitteet	12
2.2.1	Aerosolin kemiallisen koostumuksen monitorointilaitte	12
2.2.2	Mustan hiilen mittalaite	13
2.2.3	Muut mittalaitteet	13
2.3	Lähdeanalyysi	14
3	Tulokset	15
3.1	Hiukkaspitoisuudet Helsingin ydinkeskustassa	15
3.2	Pienhiukkasten kemiallinen koostumus	17
3.3	Vuorokausivaihtelut	22
3.3.1	Arkipäivät	22
3.3.2	Viikonloput	23
3.3.3	Rajakerroksen paksuuden vuorokausivaihtelun vaikutus hiukkaspitoisuuksiin	25
3.4	Pääkaupunkiseudun mittausasemien pienhiukkaspitoisuuksien vertailu	27
3.5	Hiukkasmaisen orgaanisen aineen lähteet	31
3.6	Pienhiukkasten kemiallinen koostumus erityyppisten episodien aikana	38
4	Johtopäätökset	44
5	Lähdeluettelo	47
6	Liitteet	50

# 1 Johdanto

Aerosolihiukkasia pääsee ilmakehään ihmisen toiminnasta (esim. liikenne, puun pienpoltto, energiantuotanto ja teollisuus) ja luonnon omista lähteistä (esim. meret ja kasvillisuus). Aerosolihiukkaset jaetaan niiden aerodynaamisen halkaisijan mukaan pienhiukkasiin (aerodynaaminen halkaisija alle 2,5 µm) sekä karkeisiin hiukkasiin (aerodynaaminen halkaisija 2,5–10 µm). Alle 2,5 µm olevien hiukkasten massapitoisuudelle käytetään yleisesti lyhennettä PM<sub>2,5</sub>. Vastaavasti alle 10 µm olevien hiukkasten massapitoisuudelle käytetään lyhennettä PM<sub>10</sub>. Alle 10 µm:n hiukkasia kutsutaan hengitettäviksi hiukkasiksi. Altistuminen korkeille hiukkaspitoisuuksille on merkittävä terveyshaitta (Atkinson ym., 2014). Erityisesti pienhiukkaset kulkeutuvat keuhkojen ääreisosiin ja samalla niiden sisältämiä, terveydelle haitallisia kemiallisia yhdisteitä kulkeutuu elimistöön (Zanobetti ym., 2014).

Hiukkaset voivat vapautua ilmakehään suoraan hiukkasina (primäärihiukkaset) tai niitä voi syntyä ilmakehässä kaasumolekyylien hapettuessa ja muodostaessa riittävän suuria molekyyliyrppäitä (sekundääriset hiukkaset). Hivenkaasumolekyylit, joilla on alhainen höyrynpaine myös tiivistyvät ilmakehässä jo olemassa olevien hiukkasten pinnalle muodostaen sekundääristä hiukkasmassaa. Tämä kaasu–hiukkasmuuntuma siirtää kemiallisia yhdisteitä kaasufaasista hiukkasfaasiin.

Helsingin ydinkeskustan hiukkaslähteistä tärkein on liikenne (Soares ym., 2014; Pirjola ym., 2012; Malkki & Loukkola, 2015). Ajoneuvoista ilmakehään pääsee primäärihiukkasia ja kaasumaisia yhdisteitä. Liikenne myös nostaa ilmaan katupölyä. Hengitettävien hiukkasten massasta suuri osa koostuu juuri karkeista katupölyhiukkasista. Ajoneuvojen pakokaasupäästöistä lähtöisin olevat primääri- ja sekundäärihiukkaset muodostavat valtaosan Helsingin ydinkeskustan hiukkasten lukumäärästä (dos Santos-Juusela ym., 2013).

Merkittävä osa Helsingin ydinkeskustan pienhiukkasten massasta koostuu joko Suomen rajojen ulkopuolelta tai lähialueilta kulkeutuneista pienhiukkasista (Saarnio ym., 2010; Saarikoski ym., 2007; Niemi ym., 2004; 2005). Korkeita pienhiukkaspitoisuuksia kulkeutuu varsinkin Itä-Euroopan alueelta (Niemi ym., 2009). Alueellisia pienhiukkaslähteitä pääkaupunkiseudulla ovat auto- ja laivaliikenne, puun pienpoltto ja energiantuotanto (Aurela, ym. 2011; Soares, ym., 2014; Malkki & Loukkola, 2015). Talvella puun pienpoltosta peräisin olevien pienhiukkasten osuus on merkittävä tiiviisti rakennetuilla pientaloalueilla, mutta ilmavirtaukset kuljettavat niitä myös kaupunkien keskusta-alueille (Saarnio ym., 2012). Helsinkiin kulkeutuu myös maamme rajojen ulkopuolelta maastopaloista ja peltojen kulotuksista peräisin olevia pienhiukkasia (Saarnio ym., 2010; Niemi ym., 2009; Saarikoski ym., 2006; Sillanpää ym., 2005).

Helsingin keskustan pienhiukkaspitoisuudet voivat nousta yli WHO:n vuorokausiohjearvon (25 µg/m<sup>3</sup>) (Malkki & Loukkola, 2015). Pienhiukkasten massapitoisuuksien kohonneet pitoisuustasot liittyvät yleensä erilaisiin episoditilanteisiin. Kaukokulkeuma, esimerkiksi maastopaloista peräisin olevat pienhiukkaset voivat nostaa pienhiukkaspitoisuuksia useiksi päiviksi tai jopa viikoiksi. Talven kylminä kuukausina ilmansaasteet jäävät maan pinnan läheisyyteen ja nostavat hiukkaspitoisuuksia. Keväisin päällysteen kulumasta ja hiekoituksesta peräisin olevat mineraalihiukkaset nostavat etenkin karkeiden hiukkasten pitoisuuksia ja vaikuttavat myös pienhiukkasten pitoisuuksiin (Kupiainen ym., 2012; 2013; 2015).



Tässä tutkimuksessa selvitettiin PM<sub>1</sub>-kokoluokan (aerodynaaminen halkaisija < 1,0 µm) pienhiukkasten kemiallista koostumusta ja niiden lähteitä Helsingin vilkasliikenteisessä ydinkeskustassa. Mittauksia tehtiin Helsingissä Mannerheimintie 5:ssä sijaitsevalla HSY:n mittausasemalla kaksi vuotta (toukokuu 2013 - huhtikuu 2015).

Aerosolimassaspektrometrillä (Aerosol Chemical Speciation Monitor, ACSM, Aerodyne Research Inc., USA; Ng ym., 2011a) mitattiin jatkuvatoimisesti PM<sub>1</sub>-kokoluokan hiukkasten orgaanista koostumusta ja sulfaatin, nitraatin, ammoniumin ja kloridin pitoisuuksia. Jatkuvatoimisesti mitattiin myös mustan hiilen (BC) pitoisuutta vastaavassa kokoluokassa. Mustaa hiiltä syntyy fossiilisten polttoaineiden ja biomassan epätäydellisestä palamisesta. Sen pääasiallisina lähteinä Helsingin keskustassa ovat ajoneuvojen ja työkoneiden pakokaasupäästöt (Saarikoski ym., 2008; Viidanoja ym., 2002). Talvisin puun pienpoltosta kulkeutuvat hiukkaset nostavat myös mustan hiilen pitoisuutta Helsingin alueella (Aurela ym., 2011; Kupiainen & Niemi, 2014; Malkki & Loukkola, 2015).

Pienhiukkasten sisältämää nitraattia, sulfaattia ja ammoniumia on yleensä merkittävästi ikääntyneessä, kaukokulkeutuneessa aerosolissa. Nitraatti syntyy typen oksidien ja sulfaatti rikkidioksidin hapetustuotteena ilmakehässä. Syntyneet happamat yhdisteet reagoivat kaasumaisen ammoniakkin kanssa, jolloin muodostuu ammoniumsulfaattia ja ammoniumnitraattia. Orgaanisia yhdisteitä pääsee ilmakehään suoraan hiukkasmuodossa esimerkiksi polttoprosesseista, mutta suuri osa pienhiukkasten sisältämästä orgaanisesta aineesta muodostuu ilmakehässä haihtuvista orgaanisista yhdisteistä (VOC). Polttoprosesseista ja biogeenisistä lähteistä peräisin olevat haihtuvat orgaaniset yhdisteet hapettuvat ilmakehässä ja nämä hapetustuotteet tiivistyvät pienhiukkasten pinnalle ja lisäävät siten niiden sisältämän orgaanisen aineen massaa.

Aerosolimassaspektrometrissä kemialliset yhdisteet höyrystetään ja ionisoidaan, jolloin molekyylit hajoavat (Zhang ym., 2011; Ng ym., 2011b). Nämä pilkkoutumistuotteet (fragmentit) ovat yleensä kullekin orgaaniselle yhdisteryhmälle ominaisia ja antavat tietoa pienhiukkasten orgaanisen aineen koostumuksesta ja hapetusasteesta. Jatkuvatoimisesti mitattuja orgaanisia massaspektrejä tutkittiin faktorianalyysillä (PMF, positive matrix factorization). PMF-analyysin avulla pienhiukkasten sisältämä orgaaninen aines jaettiin kemiallisilta ominaisuuksiltaan toisistaan poikkeaviin komponentteihin, jotka kuvaavat eri pienhiukkaslähteiden suhteellisia osuuksia. Löydetyt faktorit olivat seuraavat:

- HOA (Hydrocarbon-like Organic Aerosol)

Tämä komponentti edustaa vähiten hapettunutta, hiilivedyistä koostuvaa orgaanista ainesta, joka yleensä on suhteellisen haihtuvaa. HOA-tyyppinen komponentti on merkki tuoreesta primäärisestä orgaanisesta aerosolista (POA). Tämä orgaaninen aines on usein sitoutunut primääripäästöistä peräisin olevien mustahiilihiukkasten pinnalle.

- OOA (Oxygenated Organic Aerosol)

Hapettunutta orgaanista ainesta voi syntyä joko primäärisen orgaanisen aerosolin hapetustuotteena tai kaasumaisten hiilivetyjen (VOC) hapettuessa ja syntyneen hapettuneen orgaanisen aineen siirtyessä hiukkasfaasiin, joko muodostamalla uusia hiukkasia (kaasu-hiukkasmuuntuma) tai tiivistymällä jo olemassa olevien hiukkasten pinnalle. Kaasumaiset hiilivedyt voivat olla peräisin ihmisperäisistä päästölähteistä (esim.

liikenteen moottoripäästöt ja puun pienpoltto) tai biogeenisistä lähteistä (esim. kasvit ja meret). Niitä voi siirtyä ilmaan myös primäärisistä aerosolihiukkasista, jotka sisältävät suhteellisen haihtuvia hiilivetyjä (HOA komponentti). Orgaanista ainesta, joka on muodostunut alun perin kaasumaisista yhdisteistä hapettumisen ja hiukkasfaasiin siirtymisen johdosta kutsutaan sekundääriseksi orgaaniseksi aerosoliksi (SOA).

Hapettuessaan orgaanisten yhdisteiden tasapainohöyrynpaine yleensä pienenee (ts. ne muuttuvat heikommin haihtuviksi) ja vesiliukoisuus kasvaa. Yhdisteet joilla on alhaisempi höyrynpaine tiivistyvät helposti jo olemassa olevien hiukkasten pinnalle tai muodostavat uusia hiukkasia (nukleaatio). Hapettunut orgaaninen aines voidaan jakaa hapetusasteensa ja siten haihtuvuutensa puolesta edelleen kahteen komponenttiin.

- LV-OOA (Low Volatility Oxygenated Organic Aerosol)

Tämä edustaa kaikkein hapettuneinta ja samalla vähiten haihtuvaa orgaanista ainetta. LV-OOA komponentti on yleensä vallitsevana orgaanisena komponenttina ikääntyneessä (kaukokulkeutuneessa) aerosolissa.

- SV-OOA (Semi-Volatile Oxygenated Organic Aerosol)

Edellistä orgaanista komponenttia vähemmän hapettunut orgaaninen komponentti, jota tavallisesti muodostuu valokemiallisen hapetuksen seurauksena kaasumaisista hiilivedyistä lähellä päästölähteitä tai primäärisen orgaanisen aerosolin hapettuessa hiukkasten pinnalla.

Aikaisemmissa aerosolimassaspektrometrillä tehdyissä mittauksissa kaupunkialueilla on PMF-analyysillä erotettu edellä mainitut kolme eri hapetusasteella olevaa orgaanista komponenttia. Mittauksia joissa nämä kolme komponenttia on kyetty erottamaan on tehty mm. Barcelonassa (Mohr ym., 2012), Pariisissa (Petit ym., 2014), Zürichissä (Canonaco ym., 2014), sekä Helsingissä (Aurela ym., 2015; Timonen ym., 2013).

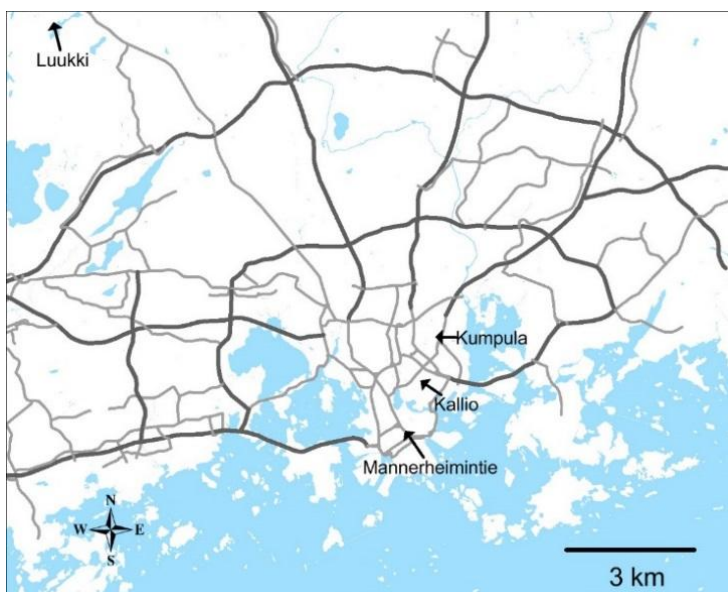
Näiden kolmen komponentin lisäksi tutkimuksissa on löydetty myös muita faktoreita, jotka kuvaavat mm. biomassan polttoa (BBOA) sekä ruuan valmistuksesta peräisin olevaa orgaanista ainesta (COA). Helsingin alueella aikaisemmin tehdyistä aerosolimassaspektrometrimittauksista on kyetty erottamaan BBOA komponentti (Aurela ym., 2015; Timonen ym., 2013) sekä paikallisen kahvinpaahtimon päästöihin liittyvä komponentti (Timonen ym., 2013).

Kaksi vuotta kestäneiden jatkuvatoimisten mittausten tavoitteena oli selvittää pienhiukkasten kemiallista koostumusta ja lähteitä Helsingin vilkasliikenteisessä ydinkeskustassa. Työssä tarkasteltiin pienhiukkasten kemiallisen koostumuksen vuodenaika- ja vuorokausivaihtelua. Pienhiukkasten kemiallisen koostumuksen tarkastelu yhdessä hivenkaasupitoisuuksien ja meteorologisten mittaustulosten kanssa antaa tietoa pienhiukkasten eri lähteistä. Orgaanisen aineen massaspektreistä tehtiin lisäksi faktorianalyysi, jonka tuloksia tulkitsemalla saadaan lisätietoa pienhiukkaslähteistä. Työssä tarkasteltiin myös episodiluonteisia tilanteita (talvinen inversio, kaukokulkeuma, paikallinen orgaanisen aerosolimassan muodostus), jotka nostivat pienhiukkaspitoisuuksia merkittävästi Helsingin ydinkeskustassa. Mittaustulosten ja faktorianalyysin perusteella arvioitiin, miten pienhiukkasten kemiallinen koostumus vaihtelee erityyppisten episodien aikana.

## 2 Aineisto ja menetelmät

### 2.1 Mittausaika ja -paikka

PM<sub>1</sub>-kokoluokan hiukkasten kemiallista koostumusta sekä PM<sub>2,5</sub> ja PM<sub>10</sub> hiukkasten massapitoisuutta mitattiin jatkuvatoimisesti kahden vuoden ajan Helsingin keskustassa. Mittauspaikkana oli HSY:n mittausasema Helsingin vilkasliikenteisessä ydinkeskustassa (Mannerheimintie 5; kuva 1a). Mittausaseman kohdalla Mannerheimintien liikennemäärä on noin 19 000 ajoneuvoa arkivuorokaudessa (raskaan liikenteen osuus 7 %). Mittausaseman lähellä on myös risteys ja risteävä vilkas katu. Mittauksia tehtiin 1.5.2013 ja 30.4.2015 välisenä aikana. Tässä työssä pienhiukkasilla tarkoitetaan jatkossa PM<sub>1</sub>-hiukkasia, kun puhutaan niiden kemiallisesta koostumuksesta ja PM<sub>2,5</sub>-kokoluokan hiukkasia, kun puhutaan niiden massapitoisuuksista.



Kuva 1a. Mittauspaikat pääkaupunkiseudun kartalla, jossa näkyy myös seudun päätiet ja -kadut. © Helsingin kaupunkimittausosasto, alueen kunnat, HSY ja Maanmittauslaitos 2014.

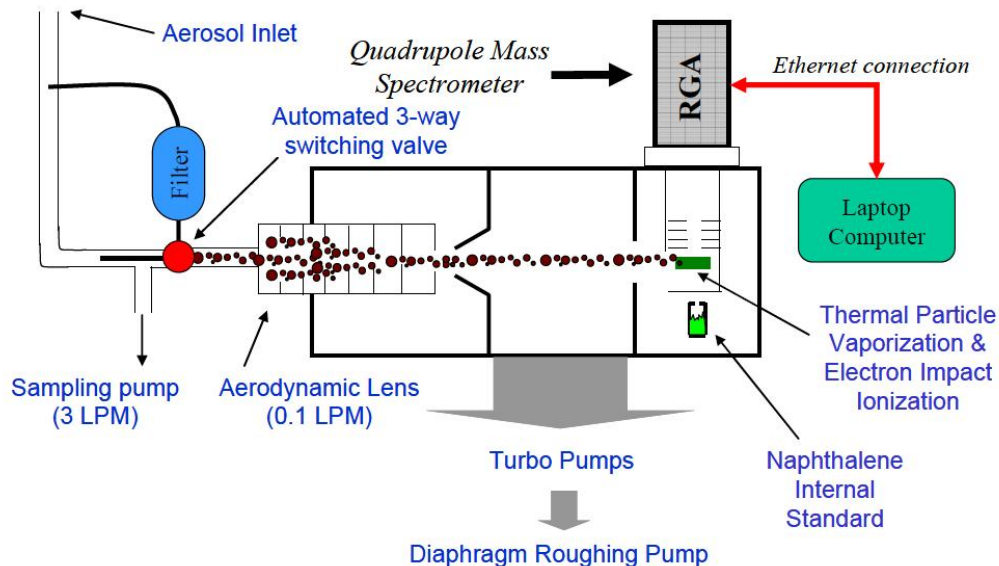
Mannerheimintien mittaustuloksia vertailtiin myös kolmella muulla ilmanlaatuasemalla tehtyihin mittauksiin. Vertailukohteista kaksi sijaitti Helsingissä ja yksi Espoossa (kuva 1a). 1) Helsingin Kalliossa sijaitseva HSY:n ilmanlaadun mittausasema on tyypiltään kaupunkitausta-asema (sijaitsee kaupunkialueella, mutta etäällä vilkkaista teistä). Kallion mittausaseman lähistöllä liikennemäärät ovat huomattavasti pienemmät kuin Mannerheimintien mittausaseman lähellä. 2) Kumpulan kampusalueella on Ilmatieteen laitoksen ja Helsingin yliopiston SMEAR III tutkimusasema (Järvi ym., 2009), jossa tehtiin mittauksia samanlaisella jatkuvatoimisella ACSM-laitteella kuin Mannerheimintiellä noin puolen vuoden ajan (19.3-13.10.2014). Kumpulan mittausasemalta vilkasliikenteiselle Kustaa Vaasan tielle on matkaa noin 150 m, joten liikenteen suora vaikutus Kumpulan mittausaseman hiukkaspitoisuuksiin on vähäinen. 3) Espoon Luukissa sijaitseva HSY:n ilmanlaadun mittausasema on tyypillinen alueellinen tausta-asema, jossa paikallisen liikenteen vaikutus on vähäinen. Luukin mittausasemalla pienhiukkasten pitoisuudet kohoavat merkittävästi vain kaukokulkeumaepisodien aikana. Tarkemmat HSY:n ilmanlaadun mittausasemien lähialueiden liikennemäärät löytyvät HSY:n ilmanlaaturaporteista (alkuperäistiedot Lilleberg & Hellman, 2014).

## 2.2 Mittalaitteet

### 2.2.1 Aerosolin kemiallisen koostumuksen monitorointilaitte

Pienhiukkasten kemiallista koostumusta mitattiin jatkuvatoimisesti **aerosolimassaspektrometrillä (Aerosol Chemical Speciation Monitor eli ACSM, Aerodyne Research Inc.; Ng, ym., 2011a)**. ACSM:llä mitattiin noin 30 minuutin aikaresoluutiolla pienhiukkasten sisältämän orgaanisen aineen, sulfaatin, nitraatin, ammoniumin ja kloridin pitoisuudet. Näyte otettiin HSY:n mittausaseman yhteisestä näytelinjasta. Esierottimen (URG 2,5 µm sykloni, virtausnopeus 3 L/min) ja aerodynaamisten linssien avulla estettiin yli 1 µm:in hiukkasten pääsy ACSM:n höyrystimelle.

ACSM pystyy analysoimaan pienhiukkasten sisältämiä yhdisteitä, jotka höyrystyvät alle 600 °C lämpötilassa. Näihin kuuluu suuri osa pienhiukkasten sisältämistä kemiallisista yhdisteistä, kuten orgaaninen aines, sulfaatti, nitraatti, ammonium ja osa kloridiyhdisteistä. Maaperästä lähtöisin olevia alumiinisilikaattiyhdisteitä tai merisuola hiukkasia ja polttoperäistä mustaa hiiltä ACSM:llä ei voi analysoida niiden korkean höyrystymislämpötilan vuoksi. ACSM koostuu näytteenotosta, kolmesta tyhjiökammioista ja massaspektrometrin (kuva 1b). Näytteenotossa aerosolihiukkaset kootaan kapeaksi hiukkasvirraksi käyttäen aerodynaamista linssiä. Hiukkassuihku ohjataan tyhjiökammioiden kautta noin 600 asteiseen uuniin, jossa hiukkaset höyrystyvät erittäin nopeasti. Kaasufaasissa olevat kemialliset yhdisteet ionisoidaan elektroneilla (70 eV), jonka jälkeen syntyneet ionit analysoidaan massaspektrometrillä. Tuloslaskennassa otettiin huomioon laitteen keräystehokkuus, joka on 50 % (Canagarathna ym., 2007).



Kuva 1b. ACSM aerosolimassaspektrometrin kaaviokuva (ACSM Manual 2010, Aerodyne Research, [www.aerodyne.com](http://www.aerodyne.com)). Aerosolinäyte kulkee näytteenottoputkea pitkin aerodynaamiseen linssisysteemiin (aerodynamic lens), joka kokoaa hiukkaset ohueksi suihkuksi, joka osuu höyrystinyksikköön (600 °C). Höyrystyneet hiukkaset ionisoidaan ja sen jälkeen analysoidaan kvadrupoli-massaspektrometrillä.



### 2.2.2 Mustan hiilen mittalaite

Mustan hiilen pitoisuutta mitattiin jatkuvatoimisella **MAAP-laitteella (Multi Angle Absorption Photometer, Thermo Electron Corporation, Model 5012)**. MAAP mittaa optisesti suodattimelle kerääntyneen aerosolihiukkasmassan absorptiokertoimen. Absorptiokertoimesta lasketaan näytteen mustan hiilen pitoisuus käyttäen muuntokertoimena (absorption cross section) arvoa 6,6 m<sup>2</sup>/g (Petzold ja Schönlinner, 2004). Yli 1,0 µm hiukkaset erotettiin näytevirrasta pois käyttäen Digitel-esierotinta.

### 2.2.3 Muut mittalaitteet

Mittausasemalla seurattiin myös hiukkasten massapitoisuutta (PM<sub>2,5</sub> ja PM<sub>10</sub>) sekä hivenkaasujen pitoisuuksia (NO, NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, CO ja SO<sub>2</sub>). Meteorologinen mittausaineisto kerättiin sekä Ilmatieteen laitoksen Kaisaniemen mittausasemalta (lämpötila, tuulen suunta ja nopeus, suhteellinen kosteus) että Kumpulan mittausasemalta (aurionvalon kokonaisintensiteetti). Meteorologisten mittausten perusteella määritettiin rajakerroksen paksuus laskennallisesti (Karppinen ym., 2001). Rajakerroksen paksuus on arvioitu Ilmatieteen laitoksella kehitetyllä meteorologisen aineiston esikäsittelymallilla (MPP-FMI), joka käyttää syöttötietoina synoptisia säähavaintoja sekä säteily- ja luotaushavaintoja.

Hiukkasten massapitoisuudet ja hivenkaasujen pitoisuudet mitattiin käyttämällä seuraavia laitteita:

- PM<sub>2,5</sub> ja PM<sub>10</sub> hiukkasmassa (kaksi erillistä monitoria, FH 62 I-R, Thermo)
- NO ja NO<sub>2</sub> (APNA-370, Horiba)
- O<sub>3</sub> (APOA-370, Horiba)
- CO (APMA-360, Horiba)
- SO<sub>2</sub> (APSA-370, Horiba)

Meteorologinen aineisto mitattiin käyttäen seuraavia laitteita:

- Lämpötila (Pt100, resistance thermometer, Pentronic AB)
- Suhteellinen kosteus (HMP35 ja HMP45D, Vaisala Oyj)
- Ilmanpaine (PTB201A ja PTB220, Vaisala Oyj)
- Tuulen suunta ja nopeus (UA2D, ultrasonic anemometer, AdolfThies GMBH & Co. KG)
- Sade (Pluvio2, weighing precipitation gauge, OTT Messtechnik GMBH & Co., KG)
- Globaalisäteily (CM11, thermopile pyranometer, Kipp & Zonen B. V.)

## 2.3 Lähdeanalyysi

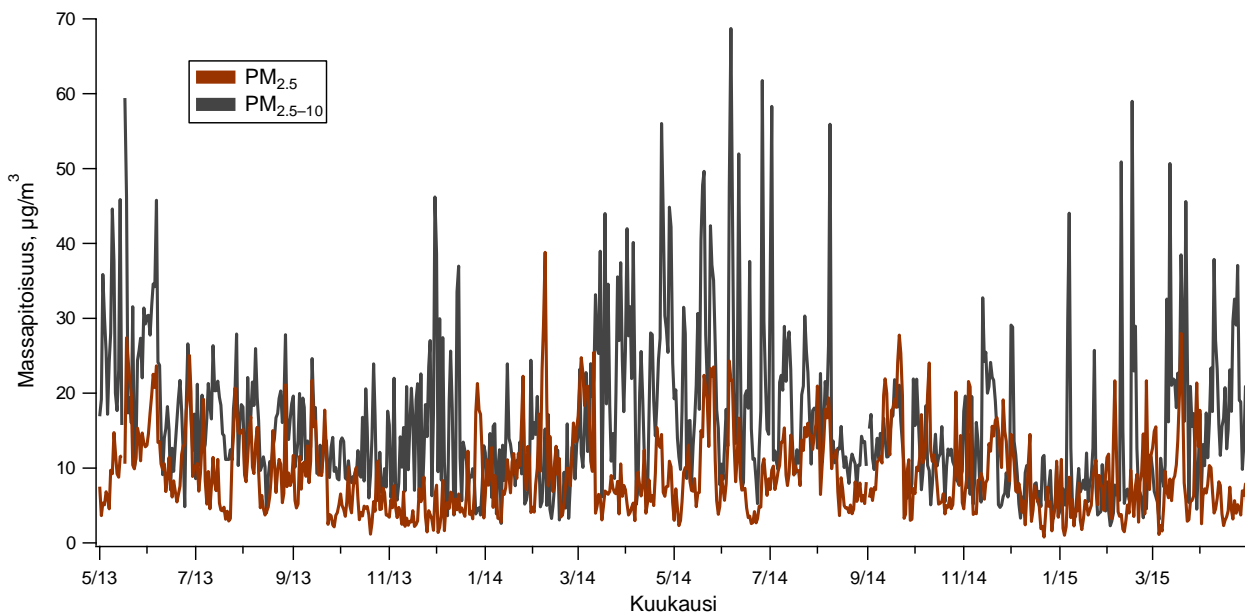
Orgaanista aerosolia tutkittiin tarkemmin jakamalla se faktorianalyysin avulla erilaisiin ryhmiin (faktoreihin) niiden primääristen lähteiden tai ilmakehässä tapahtuneiden prosessien (hapettuneisuus) mukaan. Käytetty menetelmä oli ME-2 laskenta-algoritmi (ME: multilinear engine), jossa apuna käytettiin SoFi-ohjelmistoa (Canonaco ym., 2013). Faktoreiden lukumäärä kussakin mittausaineistossa on tuntematon, joten ohjelmaa käyttävän on itse pääteltävä mahdollinen faktoreiden lukumäärä. Apuna käytetään mitattujen hiukkasten sisältämien ainesosien ja hivenkaasujen pitoisuuksia ja niiden vuorokausivaihtelua, kirjallisuudessa esitettyjä vertailumassaspektrejä sekä laskennallisesti ns. Q-arvon muutosta (liitty selittämättömän orgaanisen ainesosan määrään). Jos lähteet sekoittuvat useampaan faktoriin tai muilla menetelmillä löytynyt lähde ei erotu analyysistä, voi ME-2:n pakottaa löytämään primääriselle lähteelle ominaisen massaspektrin. Tällöin käyttäjä määrittää ns. referenssimassaspektrin ja määrittää kuinka tarkasti (ns.  $\alpha$ -arvo) sitä vastaava massaspektri on löydettävä. Tyypillisesti massaspektrin annetaan erota referenssimassaspektristä 5-30 %. Tässä tutkimuksessa käytettiin referenssinä HOA-tyyppistä standardimassaspektriä (Ng ym., 2011b). Löydetyt HOA-faktorin massaspektri ei saanut poiketa yli 20 %:ia annetusta referenssimassaspektristä.

Ilmamassojen trajektorilaskenta tehtiin käyttäen NOAA:n Air Resources Laboratoryn (ARL) HYSPLIT-malliohjelmaa (Stein ym., 2015; Rolph ym., 2016; READY website <http://www.ready.noaa.gov>). Avopaloista peräisin olevien hiukkasten kulkeutumista tarkasteltiin NAAPS-mallin tulosten perusteella (<http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol/>).

# 3 Tulokset

## 3.1 Hiukkaspitoisuudet Helsingin ydinkeskustassa

Pienhiukkasten ja karkeiden hiukkasten massapitoisuuden vuorokausikeskiarvot Helsingin ydinkeskustassa mittausjakson ajalta on esitetty kuvassa 2. Karkeiden hiukkasten pitoisuus on laskettu mitattujen hengitettävien hiukkasten ( $PM_{10}$ ) ja pienhiukkasten ( $PM_{2,5}$ ) massapitoisuuksien erotuksena. Pienhiukkasten ( $PM_{2,5}$ ) keskimääräinen pitoisuus koko mittausjaksolla oli  $9,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Karkeiden hiukkasten ( $PM_{2,5-10}$ ) keskimääräinen pitoisuus oli vastaavana aikana  $16,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Nämä pitoisuustasot ovat hyvin samanlaisia kuin aiemmissa tutkimuksissa Helsingin keskustassa (Laakso ym., 2003; Malkki & Loukkola, 2015). Pienhiukkasten ja karkeiden hiukkasten välinen korrelaatio oli melko alhainen ( $r=0,46$ ), mikä johtuu pienhiukkasten ja karkeiden hiukkasten erilaisista lähteistä, muodostumismekanismeista ja erilaisesta poistumisesta ilmakehästä. Karkeat hiukkaset poistuvat yleensä tehokkaasti suhteellisen lähellä päästölähdettä.

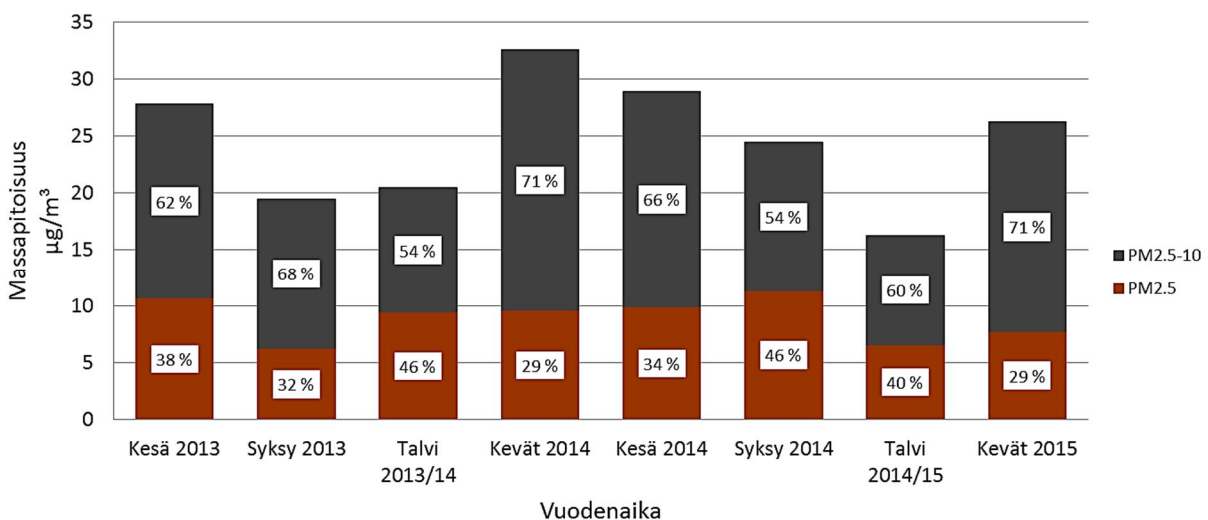


Kuva 2. Pienhiukkasten ( $PM_{2,5}$ ) ja karkeiden hiukkasten ( $PM_{2,5-10}$ ) massapitoisuuksien vuorokausikeskiarvot Helsingin ydinkeskustassa kahden vuoden mittausjakson aikana. Pienhiukkasten ja karkeiden hiukkasten massapitoisuuksien summa on hengitettävien hiukkasten ( $PM_{10}$ ) massapitoisuus.

Karkeiden hiukkasten ( $PM_{2,5-10}$ ) tärkeimpiä lähteitä Helsingin ydinkeskustassa on liikenteen nostattama katupöly (Kupiainen ym., 2012; 2013; 2015). Meren läheisyyden vuoksi myös karkeita merisuolahiuksia kulkeutuu Helsingin ydinkeskustaan. Liikenteen suorat pakokaasupäästöt ja katupöly ovat molemmat merkittäviä pienhiukkasten ( $PM_{2,5}$ ) lähteitä Helsingin keskustassa. Vain osa liikenteen suorista pakokaasupäästöistä on primäärihiuksasia. Hiuksasia muodostuu myös kaasumaisista päästöistä kaasu-hiukasmuuntuman kautta. Lisäksi pienhiuksasia kulkeutuu Helsinkiin joko Suomen rajojen ulkopuolelta tai muualta Suomesta. Muita lähteitä ovat lähialueen energiantuotanto, omakotitaloalueilta kulkeutuneet puun poltosta syntyneet pienhiukkaset ja

laivapäätöt. Pienhiukkasten viipymäaika ilmakehässä on pidempi kuin karkeiden hiukkasten, jotka poistuvat ilmakehästä suhteellisen nopeasti. Useat pienhiukkasten pitoisuuksiin vaikuttavat tekijät ovat syynä pienhiukkasten ja karkeiden hiukkasten massapitoisuuksien erilaiseen ajalliseen käyttäytymiseen, joista yksi keskeinen tekijä on hiukkasmaisen sekundääriseen aineen muodostuminen. Pienhiukkasten ja karkeiden hiukkasten pitoisuustasojen vaihtelut eivät siis välttämättä seuraa toisiaan, vaikka keskustan liikenne ajoittain voikin olla sekä pienhiukkasten että karkeiden hiukkasten pääasiallinen lähde.

Pienhiukkasten ( $PM_{2,5}$ ) keskimääräinen osuus hengitettävien hiukkasten ( $PM_{10}$ ) massapitoisuudesta oli noin kolmannes ( $9,1 \pm 2,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Pienhiukkasten osuus kuitenkin vaihteli eri vuodenaikoina (Kuva 3). Kevätkausina (maalis-toukokuu) karkeiden hiukkasten massapitoisuus oli selvästi suurempi (kevät 2014,  $23,1 \pm 22,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ja kevät 2015,  $18,6 \pm 16,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), mikä johtuu keväisistä katupölyjaksoista. Myös kesäkautena (kesä-elokuu) karkeiden hiukkasten massapitoisuus oli korkeampi (kesä 2013,  $17,2 \pm 14,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ja kesä 2014,  $19,0 \pm 35,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ), mikä selittyy katujen ja kiinteistöjen rakennustöillä Helsingin ydinkeskustassa. Kesäaikaana kuivat kadut myös pölyävät helpommin. Kesällä 2014 karkeiden hiukkasten pitoisuus ei ollut huomattavasti suurempi kuin kesällä 2013, mutta karkeiden hiukkasten pitoisuuden keskihajonta oli huomattava. Mittauspaikan läheisessä kiinteistössä tehtiin korjaustöitä kesällä 2014. Todennäköisesti rakennustyöt hetkellisesti nostivat karkeiden hiukkasten pitoisuuksia. Pienhiukkasten pitoisuus oli selvästi korkeampi syksyllä 2014 verrattuna syksyyn 2013. Hiukkasten kemiallinen koostumus (luku 3.2) osoittaa että syynä tähän on todennäköisesti kaukokulkeutuneiden pienhiukkasten suurempi osuus syksyllä 2014.

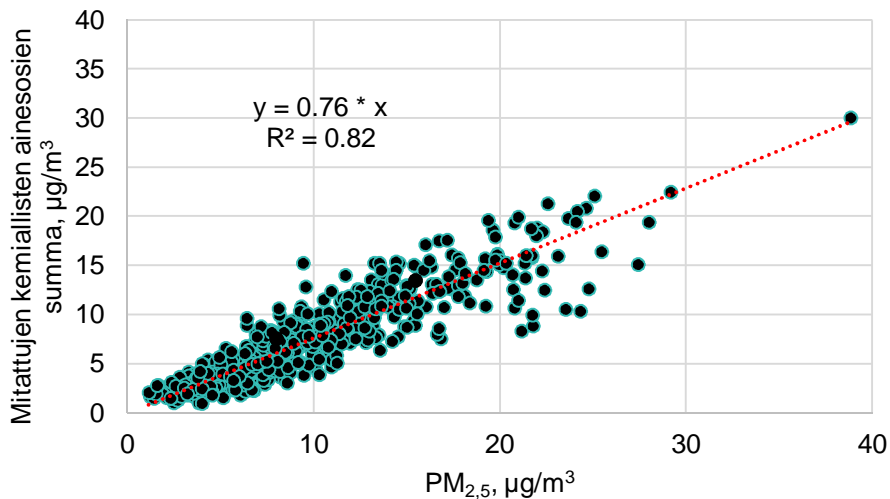


Kuva 3. Pienhiukkasten ( $PM_{2,5}$ ) ja karkeiden hiukkasten ( $PM_{2,5-10}$ ) keskiarvo-osuudet hengitettävistä hiukkasista ( $PM_{10}$ ) mittausjakson aikana eri vuodenaikoina.



## 3.2 Pienhiukkasten kemiallinen koostumus

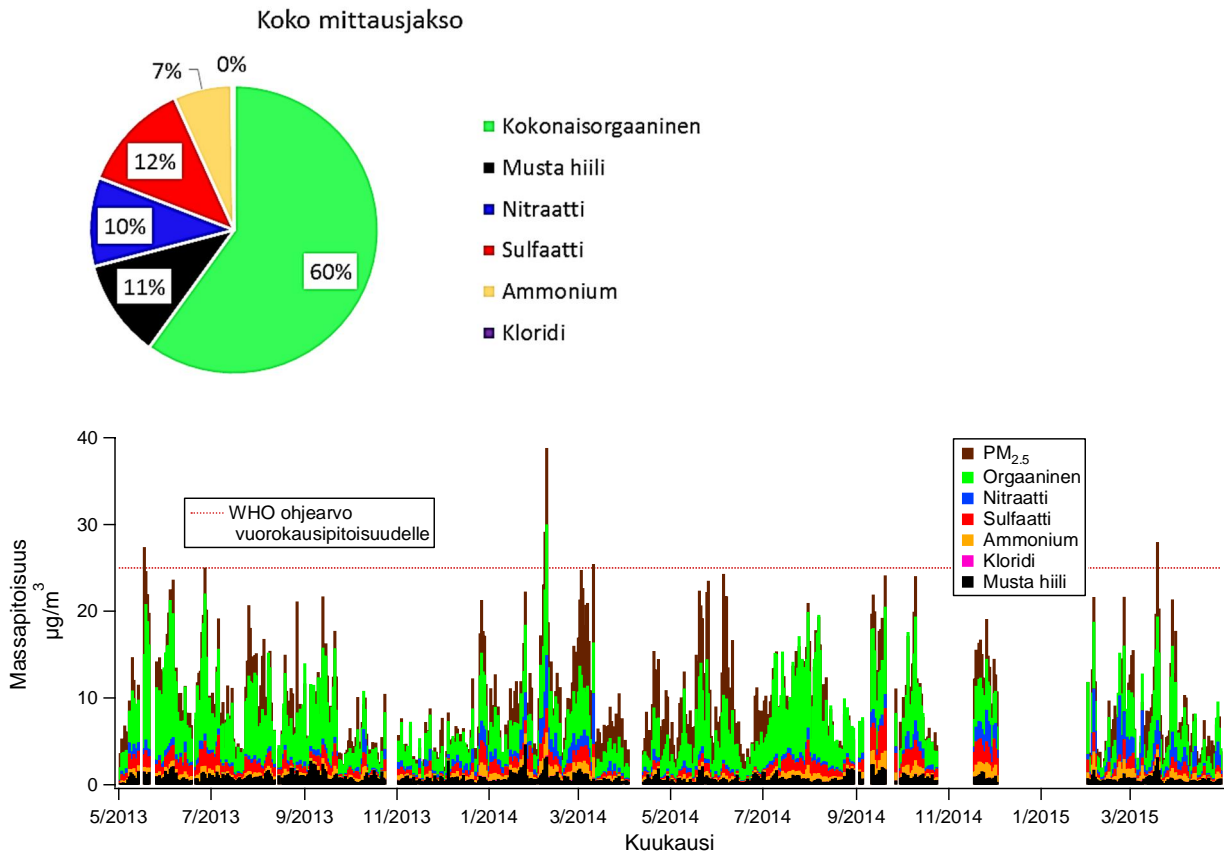
Koko mittausjakson aikana keskimäärin 80 % kaupunki-ilman pienhiukkasten kokonaismassasta pystyttiin selittämään mitatuilla kemiallisilla ainesosilla. Kuvassa 4 on esitetty mitatun  $PM_{2,5}$  -massapitoisuuden ja mitattujen kemiallisten ainesosien summan vuorokausikeskiarvojen korrelaatio koko mittausajanjaksolta. Mitatun massapitoisuuden ja mitattujen kemiallisten ainesosien summan eroon on syynä mittalaitteiden eri hiukkaskokoalue ( $< 1,0 \mu m$  kemiallisille ainesosille ja  $< 2,5 \mu m$  massalle).



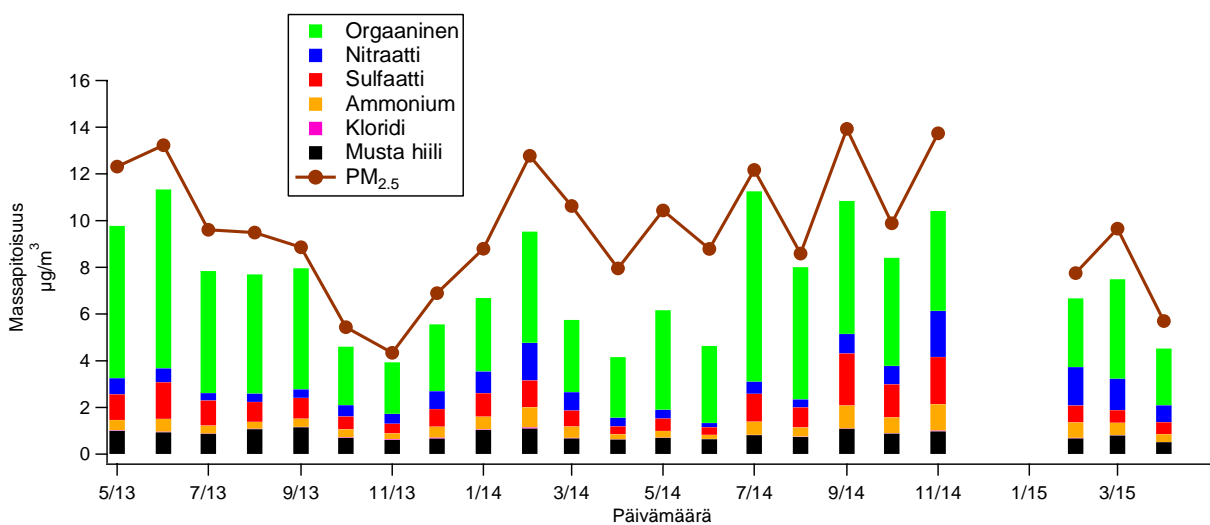
Kuva 4. Pienhiukkasten ( $PM_{2,5}$ ) massapitoisuuksien ja mitattujen kemiallisten ainesosien summan ( $< 1,0 \mu m$ ) vuorokausikeskiarvojen korrelaatio mittausjakson aikana.

Selvästi suuremmat erot mitatussa  $PM_{2,5}$  massapitoisuudessa ja kemiallisten ainesosien summassa havaittiin maaliskuun ja heinäkuun alun välisenä aikana vuoden 2014 mittauksissa (kuva 5). Kyseisenä ajanjaksona karkeiden hiukkasten massapitoisuus oli korkea (kuvat 2 ja 3). Kevään 2014 katupölyjakso ajoittui pääosin maaliskuulle, mikä nosti karkeiden hiukkasten massapitoisuutta maaliskuulla. Kevät- ja kesäkuukausina karkeita hiukkasia muodostui myös lähistön katu- ja rakennustöistä. Todennäköisesti samoista lähteistä (katupöly, rakentaminen) pääsi ilmaan myös kokoluokassa  $1,0-2,5 \mu m$ :iä olevia hiukkasia, mikä selittää tavallista suuremman eron mitatun massan ja yhteenlaskettujen kemiallisten ainesosien massan välillä. ACSM ei pysty analysoimaan suurinta osaa katupölyn sisältämistä ainesosista, sillä ne eivät haihdu  $600 \text{ }^\circ C$  asteen lämpötilassa.

Kuvassa 5 on esitetty pienhiukkasista mitattujen kemiallisten ainesosien vuorokausikeskiarvot, niiden suhteelliset osuudet sekä mitattu  $PM_{2,5}$  -massapitoisuus. Kuvassa 6 on esitetty mitattujen kemiallisten ainesosien kuukausikeskiarvot (liitteessä 1.1 esitetty lukuarvot). Mitatuista kemiallisista ainesosista eniten pienhiukkasissa oli orgaanista ainetta (60 % mitatun kemiallisen aineen  $PM_1$ -massasta) ja sen keskimääräinen massapitoisuus oli  $4,4 \mu g/m^3$ . Muiden mitattujen ainesosien  $PM_1$ -osuudet olivat seuraavat: sulfaatti 12 % ( $0,9 \mu g/m^3$ ), musta hiili 11 % ( $0,8 \mu g/m^3$ ), nitraatti 10 % ( $0,7 \mu g/m^3$ ) ja ammonium 7 % ( $0,5 \mu g/m^3$ ). Kloridin osuus oli vain noin 0,3 % ( $0,02 \mu g/m^3$ ). Pienhiukkasten massapitoisuus ( $PM_{2,5}$ ) oli keskimäärin  $9,5 \mu g/m^3$  niillä jaksoilla, joilta oli saatavissa myös kemiallisen analyysit tulokset (liite 1.1).

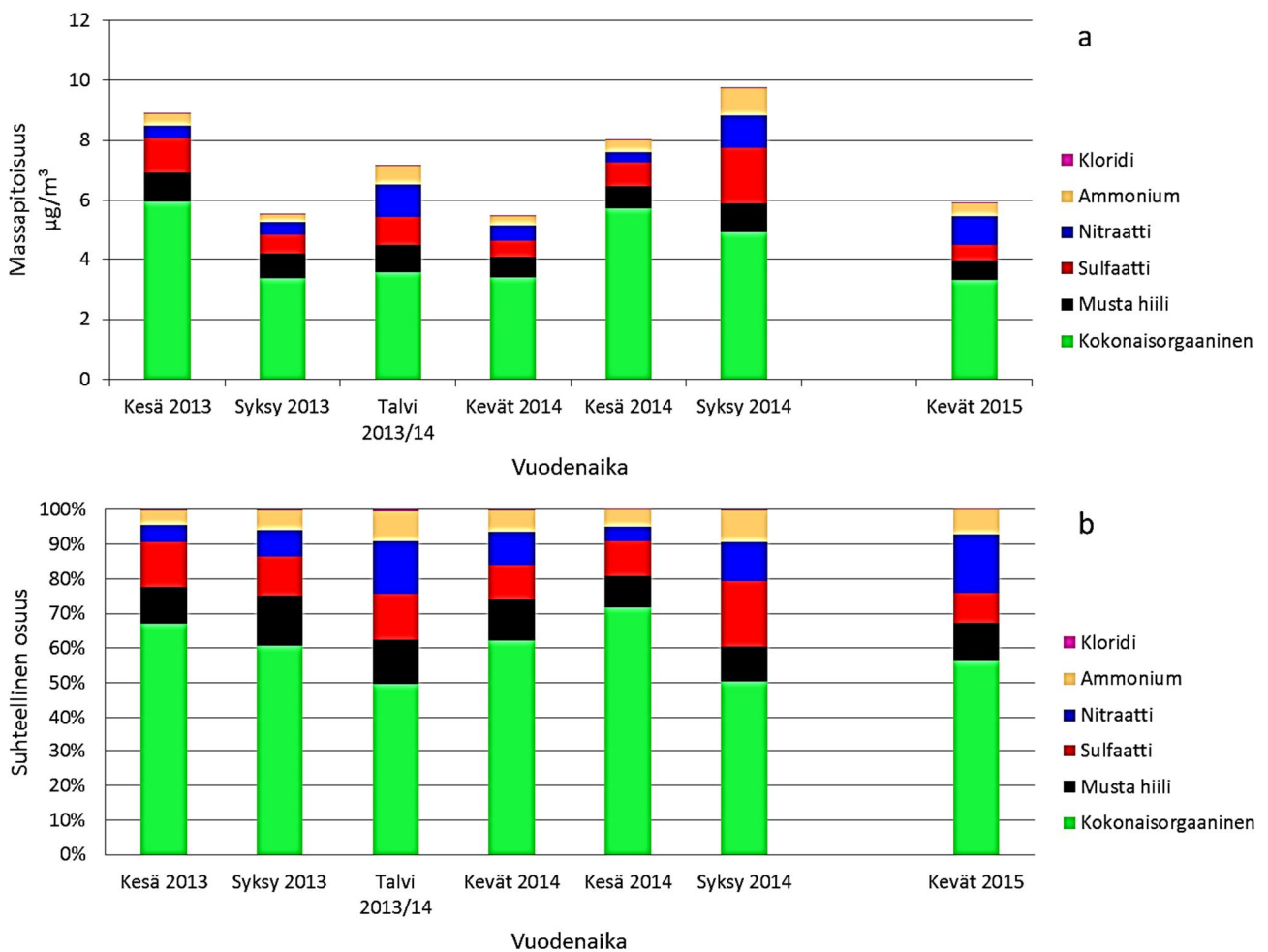


Kuva 5. Pienhiukkasten massapitoisuus (PM<sub>2,5</sub>) ja pienhiukkasista (PM<sub>1</sub>) mitatun kemiallisen koostumuksen vuorokausikeskiarvot mittausajanjaksolla. Vuorokausikeskiarvot, joista yli 50 % mittaustuloksista puuttui, on poistettu. WHO:n ohjearvo pienhiukkasten vuorokausipitoisuudelle on 25 µg/m<sup>3</sup> (punainen katkoviiva). Kuvassa on esitetty myös kemiallisten aineiden suhteelliset osuudet koko mittausajanjaksolla.



Kuva 6. Pienhiukkasten massapitoisuuksien ja niistä mitattujen kemiallisten ainesosien kuukausikeskiarvot.

Mitattujen kemiallisten ainesosien massapitoisuudet, ja niiden keskinäiset osuudet eri vuodenaikoina on esitetty kuvassa 7. Pienhiukkasten sisältämän orgaanisen aineen osuus oli selvästi suurin kaikkina vuodenaikoina. Sen keskimääräinen pitoisuus mittaussajanjaksolla oli  $4,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ja keskimäärin 60 % mitatuista kemiallisista ainesosista oli orgaanista. Orgaanisen aineen pitoisuusvaihtelu oli myös erittäin suurta, pienimmät mitatut tuntipitoisuudet olivat  $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ja korkeimmat pitoisuudet  $34 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Havaitut orgaanisen aineen korkeammat pitoisuudet kesäaikaan voivat johtua useasta eri tekijästä. Yksi syy on todennäköisesti kaasumaisten orgaanisten yhdisteiden tehokkaampi valokemiallinen hapettuminen kesäaikaan. Kesällä auringon valo sekä korkeampi suhteellinen kosteus muodostavat tehokkaammin hapetuksessa tarvittavia radikaaleja. Kesäaikaan kaasumaisia hiilivetyjä, joista sekundääristä orgaanista aerosolia syntyy, on ilmakehässä enemmän. Kesäaikaan kasvillisuus ja meri tuottavat biogeenisiä hiilivetyjä ja lisäksi primäärihiukkasiin sitoutuneet helposti haihtuvat hiilivedyt voivat siirtyä kaasufaasiin. Primäärihiukkasista kaasufaasiin haihtuneiden hiilivetyjen hapettuessa niiden molekyylimassa kasvaa, joten hiukkasiin muodostuneen sekundäärisen orgaanisen aineen massa on suurempi kuin niistä alun perin haihtuneen orgaanisen aineen.



Kuva 7. Pienhiukkasten ( $< 1,0 \mu\text{m}$ ) sisältämien kemiallisten ainesosien pitoisuudet (a) ja niiden keskinäiset osuudet (b) mittaussajanjaksolla eri vuodenaikoina. Talvikauden 2014–2015 aikana mittauksista puuttui yli 50 %, joten sille ei ole esitetty vuodenaikakeskiarvoa.

Osa pienhiukkasten sisältämästä orgaanisesta aineesta on varsinkin talvikautena peräisin puun pienpoltosta Helsingin keskustan ulkopuolella sijaitsevilta pientaloalueilta (Saarnio ym., 2012). Myös kaukokulkeutuneet pienhiukkaset sisältävät eri lähteistä peräisin olevia hapettuneita orgaanisia yhdisteitä. Helsingin alueelle kaukokulkeutuneet metsäpalojen tai kulotusten savut kohottavat myös orgaanisen ainesosan pitoisuuksia. Helsingin keskustassa havaitun orgaanisen aineen tarkempaan lähdeanalyysiin palataan luvussa 3.4.

Pienhiukkasten sisältämän mustan hiilen pitoisuus vaihteli suhteellisen vähän kuukausien välillä, vaikka sen pitoisuudessa vuorokauden sisällä olikin selvää vaihtelua. Mustan hiilen keskimääräinen pitoisuus mittausajanjaksolla oli  $0,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ja sen massaosuus mitatuista kemiallisista ainesosista oli keskimäärin 11 %. Mustan hiilen pääasiallinen lähde Helsingin ydinkeskustassa on dieselaajoneuvojen pakokaasupäästöt, joten sen pitoisuuden vuorokausivaihtelu heijastelee liikennemääriä. Liikenteen päästöjen lisäksi mustan hiilen pitoisuuksiin vaikuttavat merkittävästi kaukokulkeumaepisodit (Soares ym., 2014), ja talviaikaan myös lähiseutujen puun pienpoltto voi hetkittäin nostaa mustan hiilen pitoisuutta Helsingin ydinkeskustassa (Saarnio ym., 2012; Järvi ym., 2009). Talvinen inversiotilanne nostaa myös ajoittain mustan hiilen pitoisuuksia, koska liikenteen päästöt eivät pääse tehokkaasti sekoittumaan vaan jäävät ilmakehän alimpiin kerroksiin. Mittausten aikana pääkaupunkiseudulle ei kaukokulkeutunut korkeina pitoisuuksina metsäpaloista lähtöisin olevia pienhiukkasia, kuten usein aikaisempina vuosina (Malkki & Loukkola, 2015; Saarikoski ym., 2007), mutta itäisen Euroopan peltojen kulotuksista ja/tai maastopaloista peräisin olevat hiukkaset kohottivat selvästi pitoisuuksia joidenkin kaukokulkeumajaksojen aikaan (luku 3.6.).

Pienhiukkasten sisältämä sulfaatti, nitraatti ja ammonium ovat yleensä merkki ikääntyneistä pienhiukkasista, sillä sulfaatti ja nitraatti syntyvät kaasumaisen rikkidioksidin ja typen oksidien hapettumisen seurauksena. Happamat sulfaattihiukkaset taas reagoivat tehokkaasti ilmakehän ammoniakkin kanssa neutraloituen. Syyskaudella 2014 pienhiukkasten massapitoisuus oli selvästi suurempi ( $11,3 \pm 7,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) verrattuna syyskauteen 2013 ( $6,2 \pm 6,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Myös sulfaatin, nitraatin ja ammoniumin pitoisuudet olivat koholla syyskautena 2014. Kohonneet sulfaatin, nitraatin ja ammoniumin pitoisuudet syyskautena 2014 ovat merkki ikääntyneiden pienhiukkasten suuremmasta suhteellisesta osuudesta. On mahdollista, että syyskautena 2014 Helsinkiin saapui keskimäärin enemmän kaukokulkeutuneita pienhiukkasia, vaikka voimakkaita kaukokulkeumaepisoodeja ei esiintynytäkään (kuva 3; Malkki & Loukkola, 2015). Nitraatin selvästi pienemmät pitoisuudet kesäkausina johtuvat todennäköisesti siitä, että puolihihtuvat nitraattiyhdisteet siirtyvät ilmakehässä hiukkasfaasista kaasufaasiin korkeamman lämpötilan vuoksi.

Taulukossa 1 on esitetty hiukkasten massapitoisuuksien, mitattujen pienhiukkasten sisältämien kemiallisten ainesosien ja kaasumaisten yhdisteiden pitoisuuksien korrelaatiot. Typen oksidit ( $\text{NO}$  ja  $\text{NO}_2$ ) ovat pääosin peräisin paikallisen liikenteen suorista päästöistä ja korreloivat pienhiukkasten sisältämän mustan hiilen kanssa. Liikenne on myös keskeinen hiilimonoksidin lähde, mutta sen korkea alueellinen taustapitoisuus pienentää korrelaatiota typen oksidien ja mustan hiilen kanssa. Mitatuista kemiallisista ainesosista orgaaninen aines korreloi parhaiten pienhiukkasten massapitoisuuden kanssa. Tämä on odotettavaa sillä orgaaninen aines muodostaa keskimäärin 60 % pienhiukkasten massasta.



Taulukko 1. Mitattujen kaasujen ja hiukkasten kemiallisten ainesosien, sekä niiden massapitoisuuksien korrelaatiokertoimet. Merkittävät positiiviset tai negatiiviset korrelaatiot ( $r > 0,5$  tai  $r < -0,5$ ) on merkitty punaisella.

	O <sub>3</sub>	NO	NO <sub>2</sub>	CO	SO <sub>2</sub>	PM <sub>2,5-10</sub>	PM <sub>2,5</sub>	BC	Orgaaninen	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>
O <sub>3</sub>	1,00												
NO	-0,56	1,00											
NO <sub>2</sub>	-0,57	0,76	1,00										
CO	-0,42	0,51	0,56	1,00									
SO <sub>2</sub>	-0,15	0,34	0,49	0,17	1,00								
PM <sub>2,5-10</sub>	-0,07	0,27	0,38	0,31	0,23	1,00							
PM <sub>2,5</sub>	-0,17	0,26	0,31	0,33	0,24	0,21	1,00						
BC	-0,51	0,77	0,71	0,56	0,31	0,25	0,45	1,00					
Orgaaninen	-0,03	0,19	0,34	0,38	0,31	0,13	0,65	0,40	1,00				
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,02	0,05	0,05	0,11	0,17	-0,09	0,58	0,20	0,45	1,00			
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-0,13	0,09	0,04	0,13	0,01	-0,10	0,46	0,21	0,30	0,42	1,00		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0,10	0,07	0,03	0,10	0,03	-0,12	0,60	0,21	0,42	0,76	0,82	1,00	
Cl <sup>-</sup>	-0,07	0,00	-0,05	0,06	-0,07	-0,09	0,28	0,10	0,23	0,29	0,58	0,54	1,00

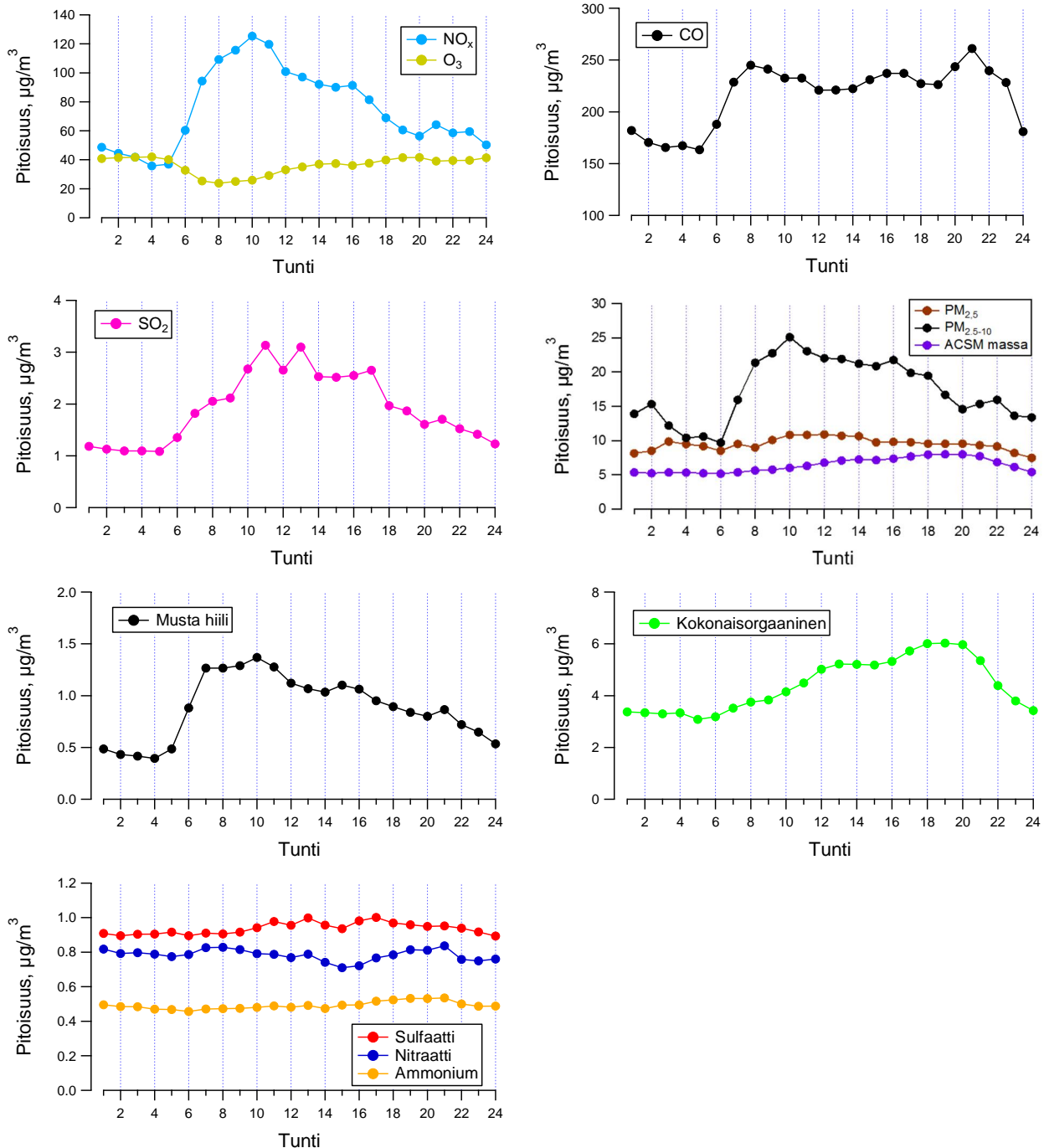
## 3.3 Vuorokausivaihtelut

### 3.3.1 Arkipäivät

Koska mittauksia tehtiin jatkuvatoimisesti ja nopealla aikaresoluutiolla, saatiin tietoa myös pienhiukkasten pitoisuustasojen vuorokausivaihteluista. Tuloksissa huomattiin eroja arkipäivien ja viikonloppujen välillä. Paikallisista pienhiukkaslähteistä liikennemäärät vaihtelevat selvästi vuorokauden eri tuntien välillä. Vilkkainta liikenne Helsingin ydinkeskustassa on aamu- ja iltaruuhkien aikana. Viikonloppuisin samanlaisia ruuhkahuippuja ei esiinny.

Kuvassa 8 on esitetty mitattujen kaasujen, pienhiukkasten ja karkeiden hiukkasten massapitoisuuksien ja pienhiukkasista mitattujen kemiallisten ainesosien massapitoisuuksien vuorokausivaihtelu arkipäivinä (maanantai-perjantai). Helsingin ydinkeskustan liikennemäärien jakautuminen tunneittain on arkipäivisin melko samanlaista. Satunnaisia arkipyhiä ei ole aineistosta poistettu. Pääosin liikennepäästöistä tulevat typen oksidien ( $\text{NO}_x$ ) pitoisuudet alkavat nousta heti aamutunteina. Samaan aikaan otsonipitoisuuksissa nähdään lasku, koska typpioksidin hapettuessa kuluu otsonia. Rikkidioksidin pitoisuus nousee myös jyrkästi aamulla ja alkaa laskea puolenpäivän jälkeen, mikä selittyy ainakin osin laivaliikenteen päästöillä satamissa ja niiden lähistöllä. Aamun ruuhkaliikenteen vaikutus näkyy selvästi hiilimonoksidin ja mustan hiilen pitoisuuksien kohoamisena aamutunteina. Karkeiden hiukkasten vuorokausivaihtelu on hyvin samanlainen kuin pienhiukkasten sisältämän mustan hiilen. Karkeat hiukkaset nousevat ilmaan liikenteen vaikutuksesta (katupöly). Pienhiukkasten ( $\text{PM}_{2,5}$ ) vuorokausivaihteluissa nähdään myös aamuruuhkan vaikutus, mutta se poikkeaa kuitenkin karkeiden hiukkasten, mustan hiilen ja hiilimonoksidin vuorokausivaihteluista. Pienhiukkasten massa muodostuu liikenteen primäärihiukkasista, paikallisesti muodostuneesta sekundäärisestä orgaanisesta aineesta sekä kaukokulkeutuneista pienhiukkasista. Näillä kaikilla on erilainen vuorokausivaihtelu, joiden summa pienhiukkasten massapitoisuuden vuorokausivaihtelu on.

Kokonaisorgaanisen aineen pitoisuus saavuttaa huipputasonsa myöhemmin kuin muiden liikenneperäisten ainesosien (klo 8–10), sillä orgaanista ainetta muodostuu valokemiallisesti päivän aikana. Kokonaisorgaanisen pitoisuuksissa on nähtävissä kaksi huippua, toinen klo 12 ja 14 välillä ja toinen illalla klo 18 ja 20 välillä. Jälkimmäinen huippu voi liittyä myös rajakerroksen paksuuden jyrkkään laskuun klo 20 aikoihin (kuva 10). Sulfaatti-, nitraatti- ja ammoniumpitoisuuksissa ei näy huomattavia muutoksia vuorokauden eri aikoina, koska näillä ainesosilla kaukokulkeuman osuus on suuri. Nitraatin alhaisimmat pitoisuudet iltapäivän aikana selittyvät todennäköisesti nitraatin haihtumisella hiukkasista kesäaikana.

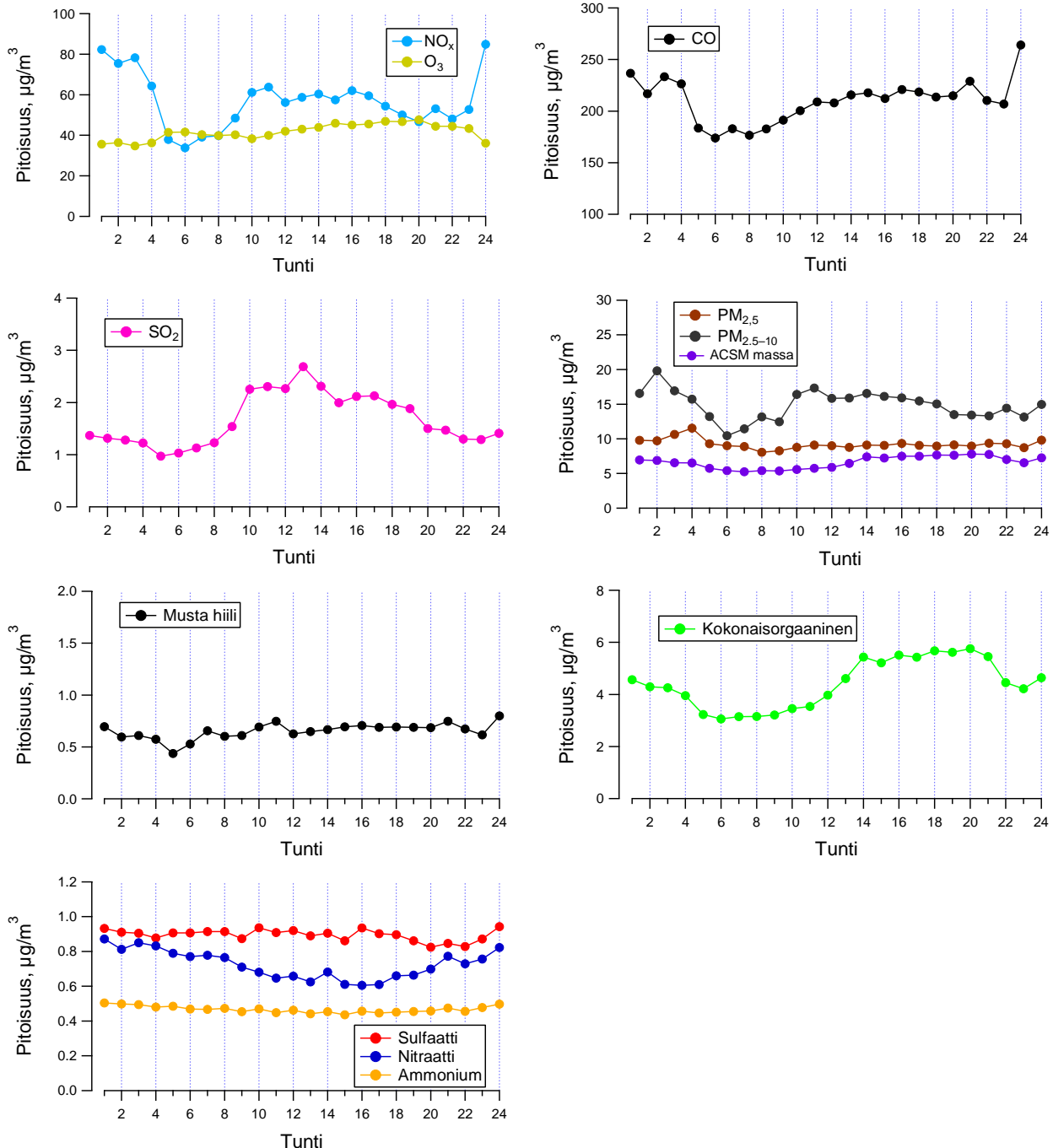


Kuva 8. Hivenkaasujen ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ , CO ja  $\text{SO}_2$ ) ja pienhiukkasten sisältämien kemiallisten ainesosien, niiden yhteenlasketun massan (ACSM massa) sekä hiukkasten massapitoisuuksien vuorokausivaihtelut arkipäivinä. Rikkidioksidimittauksia tehtiin vain vuoden ajan (toukokuu 2013 - kesäkuu 2014) ja hiilimonoksidimittauksia alle vuoden (toukokuu 2013 - joulukuu 2013). Huomaa, että CO:n y-akseli on katkaistu niin, että pienin arvo  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

### 3.3.2 Viikonloput

Suoraan liikenteen vaikutuksesta ilmaan pääsevien kaasujen ( $\text{NO}_x$  ja CO), karkeiden hiukkasten sekä mustan hiilen pitoisuuksien vuorokausivaihtelut olivat selvästi erilaisia viikonloppuisin (lauantai–sunnuntai, kuva 9). Aamuruuhkahuipun sijaan viikonloppuisin havaitaan aamuminimi näiden ainesosien pitoisuuksissa. Lisäksi pitoisuudet nousevat selvästi loivemmin aamupäivän

tunteina ja itse nousu alkaa myöhemmin. Näiden ainesosien pitoisuudet ovat kuitenkin koholla yön tunteina. Tämä saattaa liittyä pienempään rajakerroksen paksuuteen yöaikaan sekä ydinkeskustan vilkkaampaan liikenteeseen viikonloppuina. Myös pienhiukkasten sisältämän kokonaisorgaanisen ainesosan vuorokausivaihtelu poikkeaa arkipäivien vastaavasta vuorokausivaihtelusta. Rikkidioksidin vuorokausivaihtelu sen sijaan oli hyvin samanlaista viikonloppuisin, kuin arkipäivinä, mikä edelleen viittaa siihen, että rikkidioksidin lähde Helsingin keskustassa on jokin muu kuin liikennepäästöt (esim. laivaliikenne).



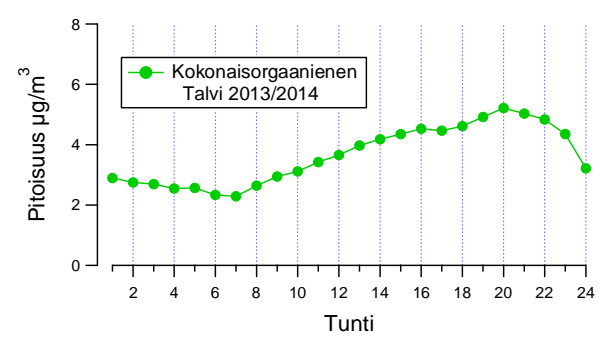
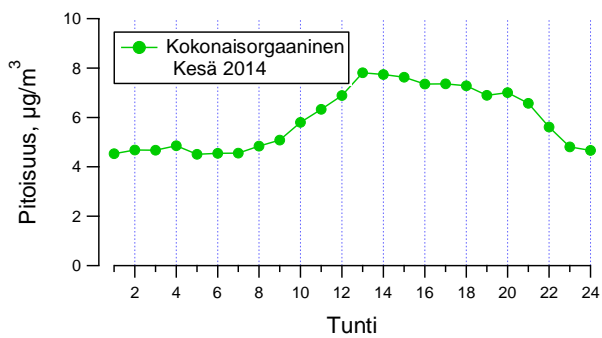
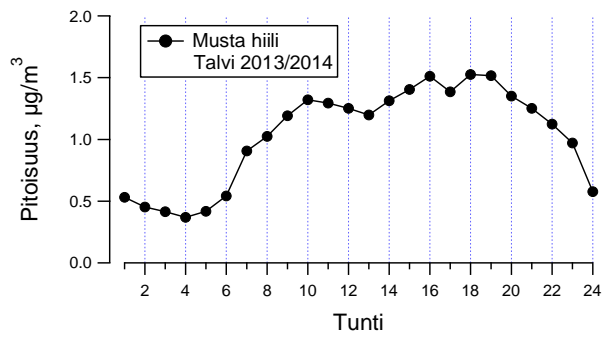
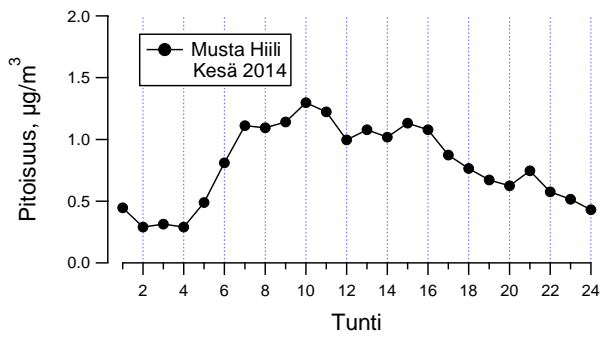
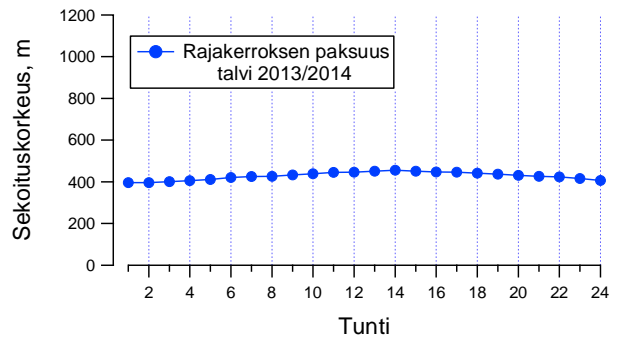
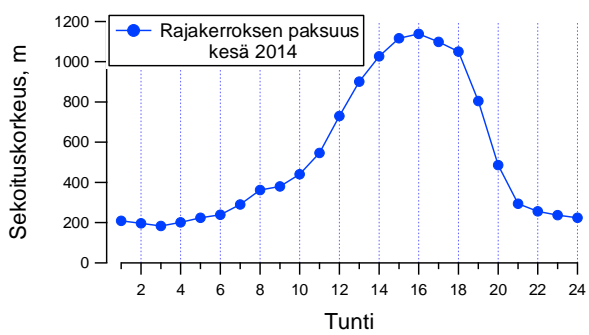
Kuva 9. Hivenkaasujen ja pienhiukkasten sisältämien kemiallisten ainesosien, niiden yhteenlasketun summan (ACSM massa), sekä hiukkasten massapitoisuuksien vuorokausivaihtelut viikonloppujen aikana. Rikkidioksidimittauksia tehtiin vain vuoden ajan (toukokuu 2013 - kesäkuu 2014) ja hiilimonoksidimittauksia alle vuoden (toukokuu 2013-joulukuu 2013).

### 3.3.3 Rajakerroksen paksuuden vuorokausivaihtelun vaikutus hiukkaspitoisuuksiin

Havaittuihin pienhiukkaspitoisuuksiin vaikuttaa myös rajakerroksen paksuus (Järvi ym., 2009). Rajakerros on ilmakehän alin kerros, joka on suoraan kosketuksissa maanpinnan ja siten paikallisten päästölähteiden kanssa. Rajakerrokselle ominaista on hyvin voimakas sekoittuminen, joten maan pinnan läheisyydestä ilmakehään päässeet kaasumaiset ja hiukkasmaiset epäpuhtaudet sekoittuvat nopeasti rajakerroksen sisällä. Rajakerroksen paksuus vaihtelee vuodenajan mukaan ja kesäaikaan rajakerroksen paksuudella on selvä vuorokausivaihtelu.

Kuvassa 10 on esitetty meteorologisten mittausten perusteella laskettu (Karppinen ym., 2001) rajakerroksen paksuuden vuorokausivaihtelu kesä- ja talviaikana. Rajakerroksen paksuus vaihtelee eniten keväällä ja kesällä. Kesäpäivinä rajakerroksen paksuus voi yltää yli 1,5 km:iin ja yöllä rajakerroksen paksuus on vain 100-200 metriä. Vuorokausivaihtelun syynä ovat rajakerroksen lämpötilan muutokset päivä- ja yöaikaan. Lämpötilan muutokset taas johtuvat siitä, että päiväaikaan auringon säteilylämpö lämmittää rajakerroksen ilmaa, kun taas yöaikaan säteilyjäähdyminen alentaa rajakerroksen lämpötilaa. Talvisin auringon säteilylämmitys on erittäin vähäistä Helsingissä, joten rajakerroksella ei talvisin ole merkittävää vuorokausivaihtelua ja rajakerroksen paksuus on hyvin tasaisesti 400-500 metriä. Talviaikaan voi tosin tuulettomalla ja kirkaalla säällä muodostua inversiotilanteita, jolloin epäpuhtaudet eivät pääse tehokkaasti sekoittumaan rajakerroksessa ja kerääntyvät maan pinnan läheisyyteen.

Rajakerroksen paksuus vaikuttaa ilmakehän epäpuhtauksien pitoisuustasoihin. Rajakerroksen paksuuntuessa maanpinnan läheisyydestä ilmakehään päässeiden kaasumaisten ja hiukkasmaisten epäpuhtauksien pitoisuudet laimenevat. Kuvassa 10 on esitetty rajakerroksen paksuuden lisäksi mustan hiilen ja orgaanisen ainesosan vuorokausivaihtelut talvi- ja kesäaikaan. Sekä mustan hiilen, että orgaanisen ainesosan pitoisuudet laskevat kesäaikaan iltapäivisin johtuen niiden laimentumisesta rajakerroksen paksuuden kasvaessa. Talviaikaan taas näiden ainesosien pitoisuustasot laskevat vasta klo 20 jälkeen, jolloin liikennemäärät ja samalla paikalliset päästöt vähenevät.



Kuva 10. Rajakerroksen paksuuden sekä pienhiukkasten sisältämän mustan hiilen ja orgaanisen ainesosan pitoisuuksien vuorokausivaihtelu kesällä (heinä-elokuu) 2014 ja talvella (joulukuu-helmikuu) 2013–2014. Mustan hiilen ja kokonaisorgaanisen vuorokausivaihtelu on laskettu vain arkipäiville.



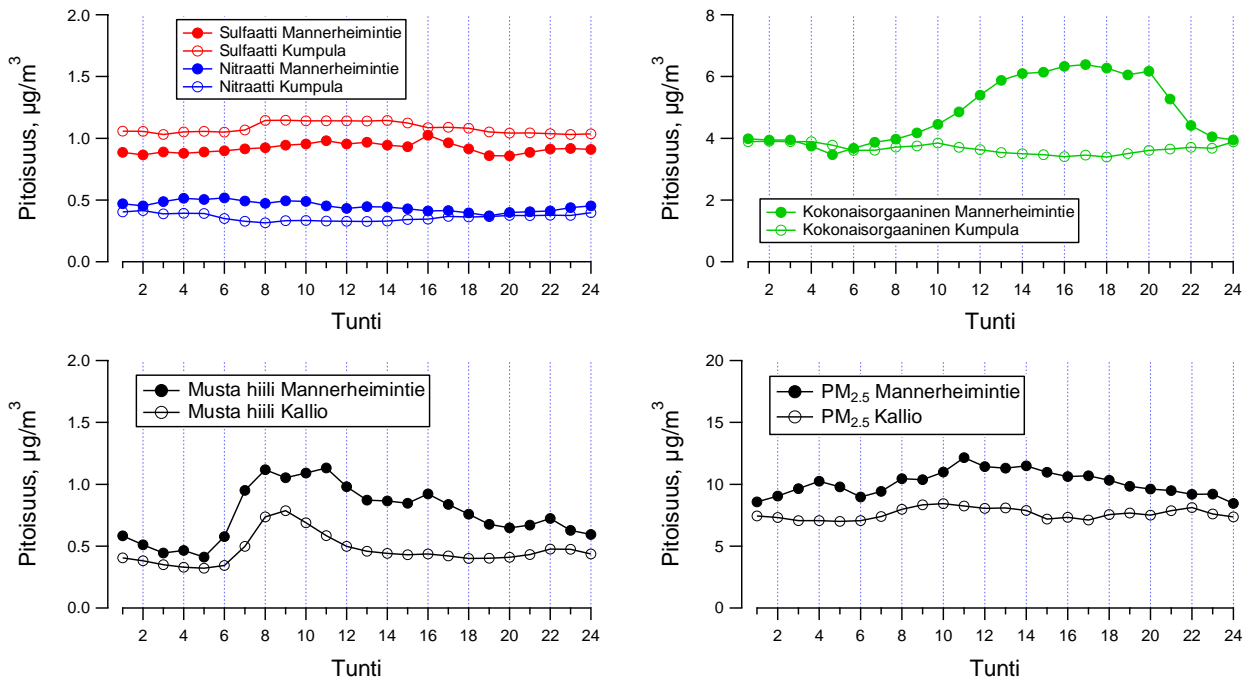
### 3.4 Pääkaupunkiseudun mittausasemien pienhiukkaspitoisuuksien vertailu

Liikenteen vaikutusta Helsingin ydinkeskustan pienhiukkaspäästöihin arvioitiin vertaamalla pienhiukkasten ( $PM_{2,5}$ ) massapitoisuuksia, mustan hiilen pitoisuuksia sekä hiukkasten kemiallista koostumusta muiden pääkaupunkiseudun ilmanlaadun mittausasemien kanssa. Kaukokulkeutuneen komponentin (LV-OOA) sekä Luukin  $PM_{2,5}$  pitoisuutta on verrattu kappaleessa 3.5. Vertailuun käytettiin Helsingin Kallion ja Espoon Luukin ilmanlaadun mittausasemia sekä Kumpulan SMEAR III mittausasemalla ACSM aerosolimassaspektrometrillä mitattua pienhiukkasten kemiallista koostumusta. Mittausasemien sijainnit on esitetty kartalla luvussa 2.1.

Mannerheimintien mittausaseman lisäksi aerosolimassaspektrometrillä (ACSM) tehtiin mittauksia myös Kumpulassa, SMEAR III asemalla 19.3-13.10.2014 välisenä aikana ja mittausaineistoa kertyi yhteensä 145 vuorokauden ajalta. Mannerheimintiellä aerosolimassaspektrometrillä mitattujen kemiallisten ainesosien pitoisuuksia verrattiin SMEAR III aseman mittaustuloksiin. Kumpulan kampusalueen liikennemäärät ovat erittäin pieniä. Lähistön vilkasliikenteisin tie on Kustaa Vaasan tie (etäisyys SMEAR III asemasta noin 150 m), mutta satunnaisia inversiotilanteita lukuun ottamatta liikennepäästöt eivät merkittävästi nosta hiukkaspitoisuuksia SMEAR III mittausasemalla (Timonen ym., 2014; Saarikoski ym., 2008). Kallion mittausasema edustaa kaupunkitaustaa ja Espoon Luukin ilmanlaadun mittausasema on pääkaupunkiseudun tausta-asema.

Kuvassa 11 on esitetty pienhiukkasista mitatun nitraatin, sulfaatin ja orgaanisen ainesosan pitoisuuksien vuorokausivaihtelut. Nitraatin ja sulfaatin pitoisuustasot ovat melko samanlaisia sekä Mannerheimintien että Kumpulan mittausasemalla eikä niillä ole voimakasta vuorokausivaihtelua. Nitraatti ja sulfaatti ovatkin pääosin peräisin alueellisesti tai kaukokulkeutuneista, ikääntyneistä pienhiukkasista. Kokonaisorgaanisen ainesosan voimakas vuorokausivaihtelu, joka näkyy Mannerheimintien mittauksissa, puuttuu miltei kokonaan Kumpulan mittauksista. Suurimmillaan kokonaisorgaanisen ainesosan ero Mannerheimintien ja Kumpulan pitoisuuksissa oli iltapäivisin (n.  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Kokonaisorgaanisen ainesosan pitoisuustason kohoaminen puolenpäivän jälkeen liittyy varsinkin kesäaikaan paikalliseen sekundääriseen orgaanisen aerosolin muodostukseen. Kumpulan mittausasemalla paikallisten liikennepäästöjen vaikutus on huomattavasti pienempää kuin Mannerheimintiellä. Sekundääriseen orgaanisen aerosolin muodostukseen tarvittavien liikenteen hiilivetypäästöjen pitoisuudet ovat todennäköisesti melko alhaiset Kumpulan mittausaseman läheisyydessä eikä sekundääristä orgaanista aerosolia muodostu huomattavasti.

Mustan hiilen vuorokausivaihtelu on samankaltaista Mannerheimintien ja Kallion mittausasemilla (kuva 11). Kummallakin asemalla nähdään aamuruuhkan vaikutus mustan hiilen pitoisuuteen. Kallion mittausasemalla mustan hiilen pitoisuus on kuitenkin alhaisempi, mikä johtuu pienemmästä liikennemäärästä Kallion mittausaseman läheisyydessä. Mustan hiilen pitoisuus myös laskee selvästi nopeammin Kallion mittausasemalla heti aamuruuhkan loputtua. Myös  $PM_{2,5}$ -kokoluokan hiukkasten kokonaisuudessa on pienempi Kallion mittausasemalla.

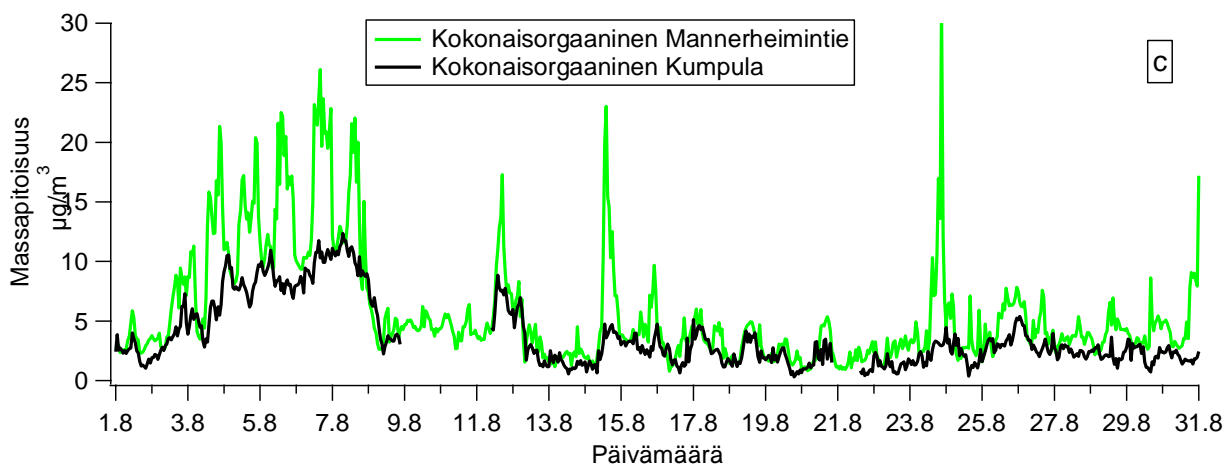
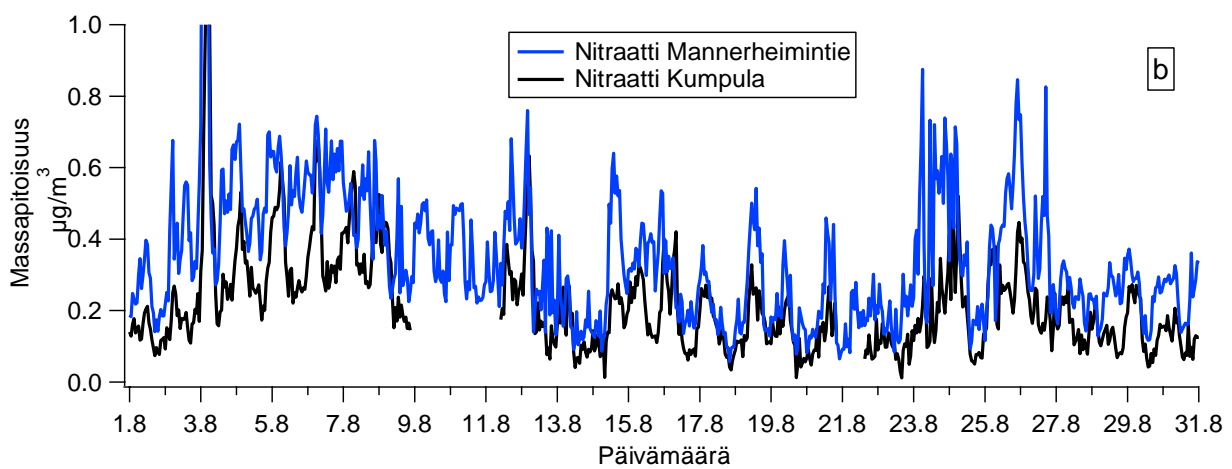
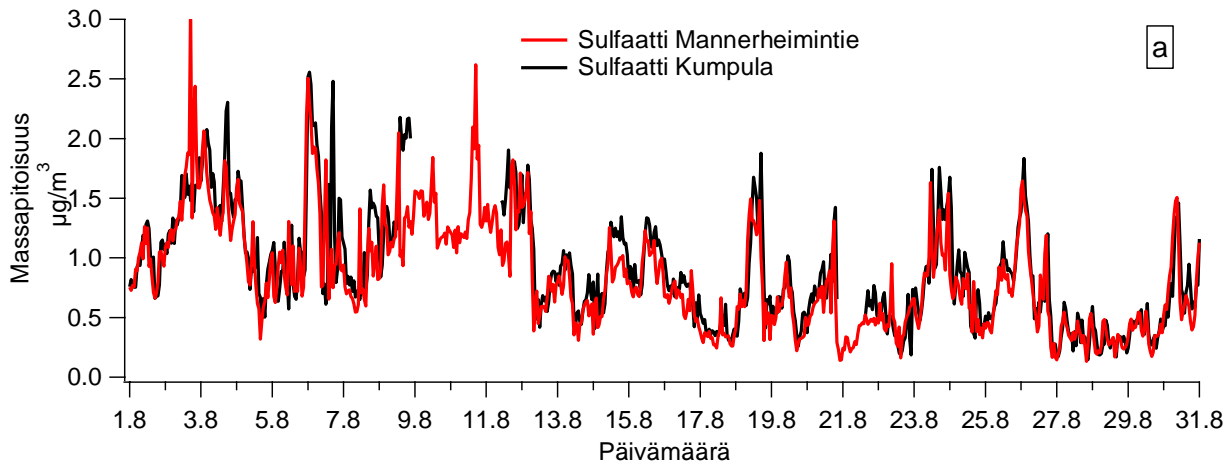


Kuva 11. Pienhiukkasten sisältämän nitraatin, sulfaatin ja kokonaisorgaanisen pitoisuuksien vuorokausivaihtelut Mannerheimintiellä ja Kumpulassa maaliskuun ja lokakuun välisenä aikana, 2014. Kuvassa on esitetty myös mustan hiilen ja  $\text{PM}_{2.5}$  massapitoisuuksien vuorokausivaihtelut Mannerheimintien ja Kallion mittausasemille samalle ajanjaksolle. Tuntikeskiarvot on laskettu kaikille niille viikonpäiville, joiden mittaustulokset olivat saatavilla kummaltakin mittausasemalta.

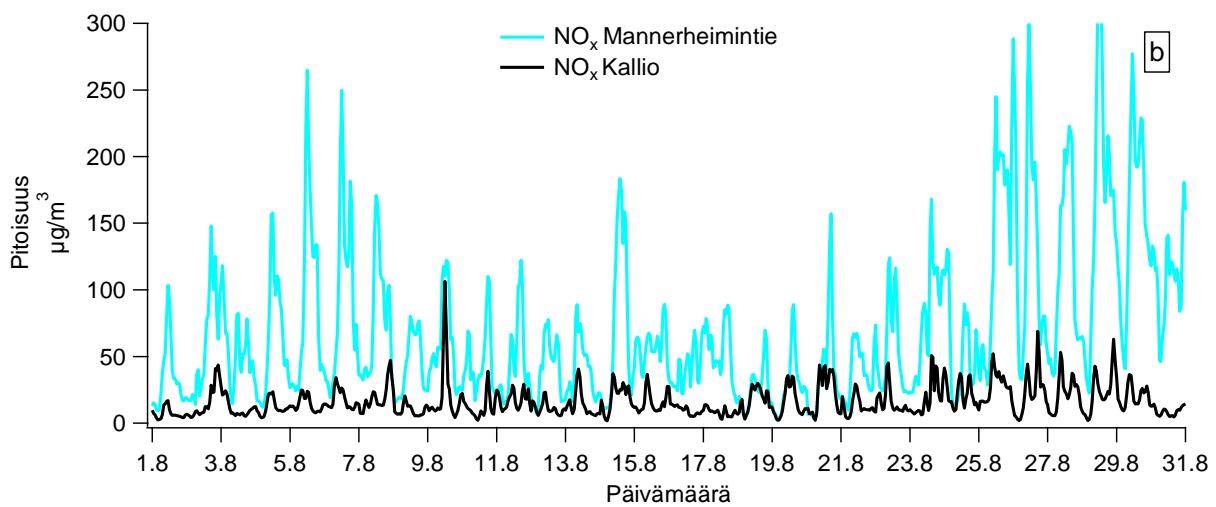
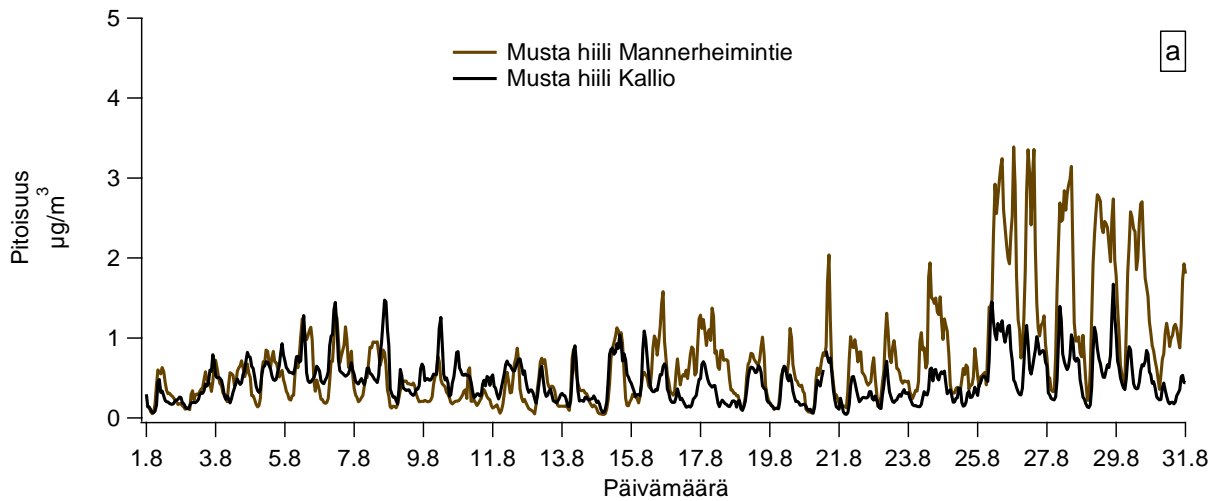
Pienhiukkasten sisältämän sulfaatin, nitraatin ja kokonaisorgaanisen mitatut pitoisuudet (tuntikeskiarvot) Mannerheimintiellä ja Kumpulassa elokuussa 2014 on esitetty kuvassa 12. Sulfaattipitoisuudet ja niiden ajallinen vaihtelu on miltei samanlainen Mannerheimintiellä ja Kumpulassa, mikä todennäköisesti johtuu siitä, että valtaosa pienhiukkasten sulfaatista on peräisin alueellisesta tai kaukokulkeutuneista pienhiukkasista. Kesäaikaan myös meri tuottaa ilmakehään sulfaattia sisältäviä pienhiukkasia.

Nitraattipitoisuudet ovat Mannerheimintiellä korkeammat, mikä johtuu Mannerheimintien selvästi suuremmista  $\text{NO}_x$  pitoisuuksista. Ajoneuvojen päästöistä tulevat typen oksidit hapettuvat typpihapoksi, joka muodostaa pienhiukkasiin nitraattia. Kuvassa 13 typen oksidien pitoisuustasoja on verrattu Mannerheimintien ja Kallion välillä, mutta voidaan olettaa, että Kumpulassa typen oksidien pitoisuustaso on samaa luokkaa tai jopa pienempi kuin Kallion mittausasemalla.

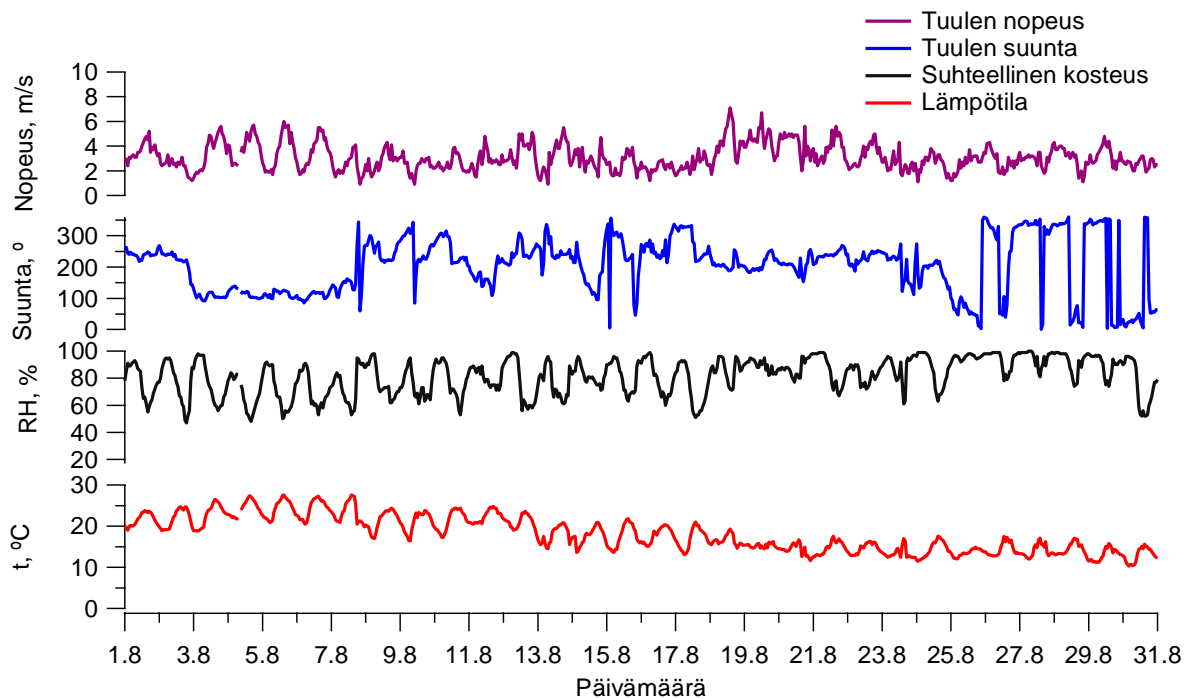
Elokuun alkupuolella kokonaisorgaanisen määrä oli Mannerheimintien mittausasemalla huomattavasti korkeammalla verrattuna Kumpulän mittausasemaan (kuva 12c). Syynä on liikenteen päästöistä paikallisesti muodostunut sekundäärinen orgaaninen aerosoli (lähemmin kappaleessa 3.6). Elokuun alussa oli kesän kuumin hellejakso (kuva 14), joka edesauttaa sekundäärisen orgaanisen aerosolin muodostusta. Mustan hiilen pitoisuustaso Mannerheimintiellä ja Kalliossa oli hyvin samanlainen lukuun ottamatta elokuun viimeistä viikkoa (kuva 13a). Mannerheimintien kohonneet mustan hiilen pitoisuudet johtuvat joko ylimääräisestä paikallisesta päästölähteestä tai sopivan tuulensuunnan vaikutuksesta. Samaan aikaan myös typen oksidien pitoisuus Mannerheimintien mittausasemalla oli kohonnut.



Kuva 12. Pienhiukkasten sisältämän sulfaatin, nitraatin ja kokonaisorgaanisen tuntikeskiarvot Mannerheimintien ja Kumpulan mittausasemilla elokuussa 2014.



Kuva 13. Mustan hiilen ja typen oksidien ( $\text{NO}+\text{NO}_2$ ) tuntikeskiarvot Mannerheimintien ja Kallion ilmanlaadun mittausasemilta elokuussa 2014.

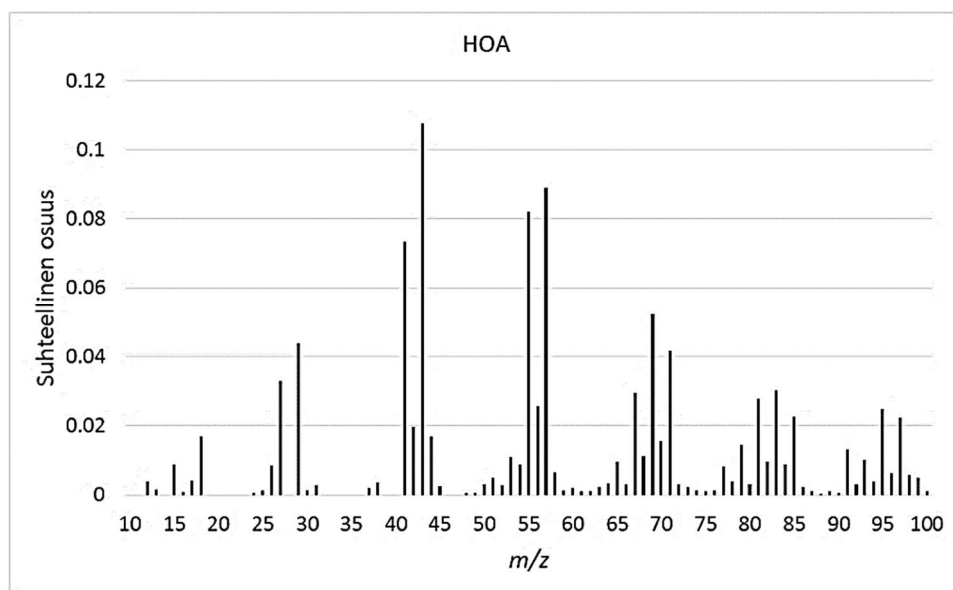


Kuva 14. Lämpötila, suhteellinen kosteus, tuulen suunta ja nopeus elokuussa 2014.

### 3.5 Hiukkasmaisen orgaanisen aineen lähteet

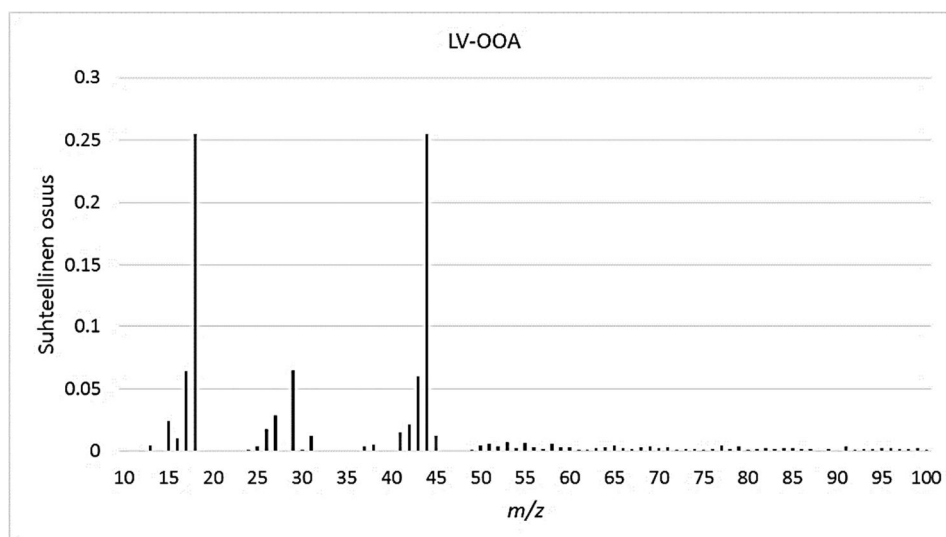
Mannerheimintiellä mitattujen pienhiukkasten sisältämän orgaanisen aineen massaspektrejä käytettiin lähdeanalyysiin kalenterikuukauden jaksoissa. Ratkaisussa saatujen faktoreiden massaspektrejä tarkastelemalla voidaan arvioida niiden edustamien orgaanisten komponenttien sisältämien ainesosien hapetusastetta. Massaspektrien perusteella sekä vertaamalla eri faktoreiden aikasarjoja muuhun mittausaineistoon (esim.  $\text{NO}_x$ , musta hiili, ammonium) pääteltiin, mitä orgaanista komponenttia kukin faktori edustaa. Kolmen faktorin ratkaisu kuvasi johdonmukaisimmin orgaanisen aerosolin lähteitä Helsingin keskustassa. Useamman kuin kolmen faktorin ratkaisussa neljännen tai sitä useamman faktorin massaspektreistä ei enää löytynyt tunnettujen yhdisteryhmien massapiikkejä. Myös analyysin löytämien faktoreiden (orgaanisten komponenttien) aikasarjat eivät enää selvästi eronneet toisistaan. Kahden faktorin ratkaisussa taas löydettiin HOA komponentti, joka etsittiin käyttäen mallispektriä, mutta toiseen löydettyyn faktoriin oli sekoittunut erilaisen hapetusasteen omaavia orgaanisia komponentteja. Lähdeanalyysillä saatujen komponenttien pitoisuudet ovat sen sisältämien orgaanisten ainesosien summa, jonka pitää onnistuneessa lähdeanalyysissä olla sama kuin orgaanisten komponenttien yhteenlaskettu summa. Lähdeanalyysissä löydetty komponentit olivat seuraavat:

- **HOA (Hiilivedynkaltainen, vähiten hapettunut orgaaninen komponentti).** HOA komponentin massaspekttrin selvimmät massapiikit ovat yleensä  $m/z=41, 43, 55, 57, 67, 69, 71, 81, 83$  ja  $85$  (kuva 15). HOA komponentti kuvaa primääristä orgaanista ainesta, joka ei ole vielä ehtinyt hapettua ilmakehässä eli sen päästölähde on suhteellisen lähellä. Autojen pakokaasut on merkittävä primäärisen orgaanisen aerosolin lähde. HOA komponentin ja mustan hiilen pitoisuudet korreloivat hyvin talviaikaan ja niiden vuorokausivaihtelut olivat hyvin samankaltaiset. Kesäaikaan HOA komponentin ja mustan hiilen välinen korrelaatio ei ollut yhtä selvä. Tämä saattaa johtua siitä, että PMF laskenta ei kyennyt täysin erottamaan HOA komponenttia hapettuneemmasta SV-OOA komponentista.



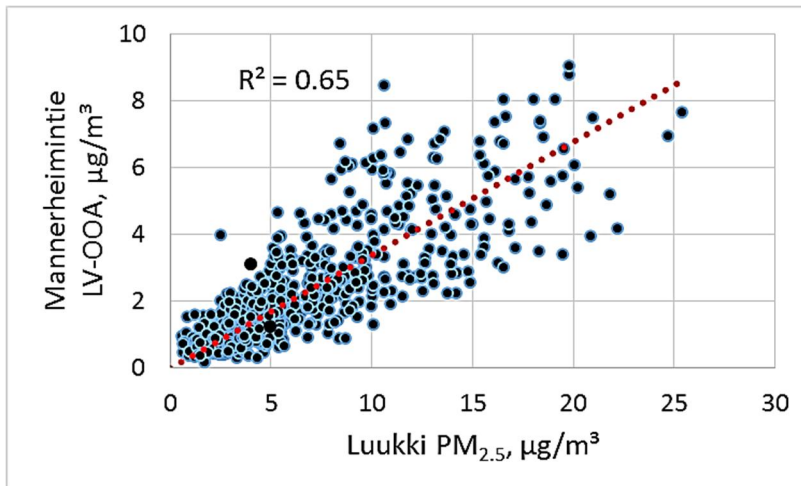
Kuva 15. Vähiten hapettuneen, hiilivedynkaltaisen orgaanisen komponentin (HOA) esimerkkimassaspektri.

- LV-OOA (Hapettuneinta orgaanista ainesta sisältävä komponentti).** Tälle komponentille ominaista on intensiteetiltään voimakas massaluku  $m/z=44$  (kuva 16), sekä massaluku  $m/z=18$ . Kaukokulkeutuneiden hiukkasten sisältämä orgaaninen aine on yleensä ehtinyt tehokkaasti hapettua ennen saapumistaan Helsingin alueelle, joten näissä ikääntyneissä aerosolihiukkasissa valtaosa orgaanisesta aineesta koostuu yleensä LV-OOA komponentista. Espoon Luukin pienhiukkaspitoisuuksien kohoaminen on merkki kaukokulkeutuneesta aerosolista, koska siellä paikallisia lähteitä ei juuri ole. Luukin  $PM_{2.5}$  massapitoisuuden vuorokausikeskiarvot korreloivat hyvin Mannerheimintien LV-OOA komponentin kanssa (kuva 17). LV-OOA komponentin vuorokausivaihtelu oli talviaikaan melko vähäistä (kuva 19), koska paikallisista liikennepäästöistä peräisin olevan orgaanisen aineen osuus siinä on vähäinen. Kesäaikaan LV-OOA komponentin pitoisuuksissa oli maksimikohta keskipäivällä. Pieni osa paikallisesti muodostuneesta sekundäärisestä orgaanisesta aerosolista on voinut hapettua korkeammalle hapetusasteelle kesäaikana, jolloin orgaanisten ainesosien hapettuminen on nopeaa. LV-OOA komponentin pitoisuuden lasku iltapäivisin liittyy todennäköisesti kesäajan voimakkaaseen rajakerroksen paksuuden kasvuun ja siitä seuraavaan pitoisuuksien laimenemiseen.



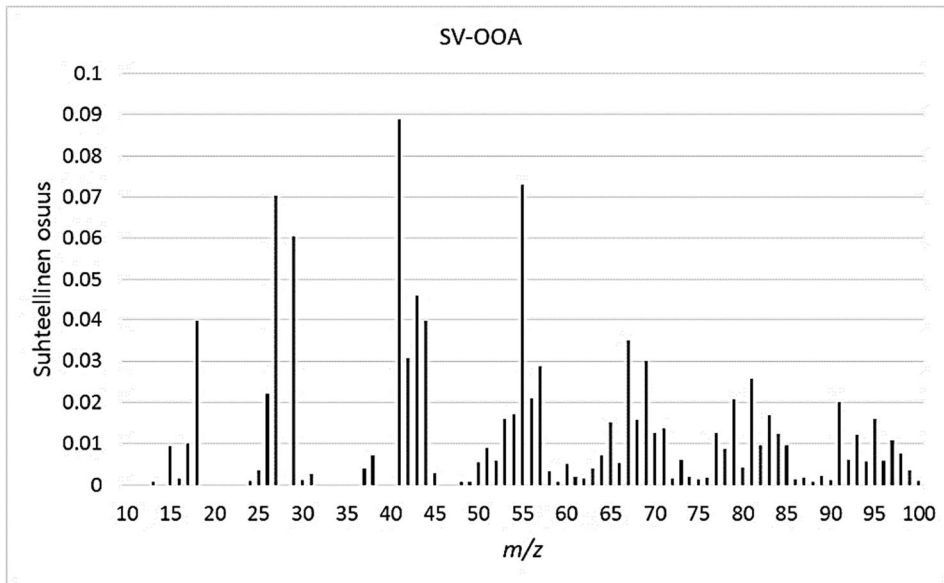
Kuva 16. Hapettuneimman orgaanisen komponentin (LV-OOA) esimerkkimassaspektri.





Kuva 17. Luukin  $PM_{2.5}$  massapitoisuuden ja Mannerheimintien mittauksista lasketun LV-OOA komponentin pitoisuuden korrelaatio (vuorokausikeskiarvot).

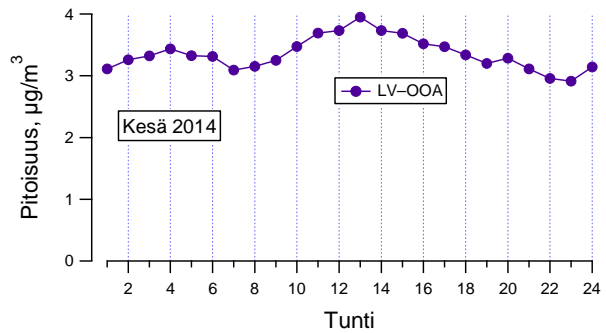
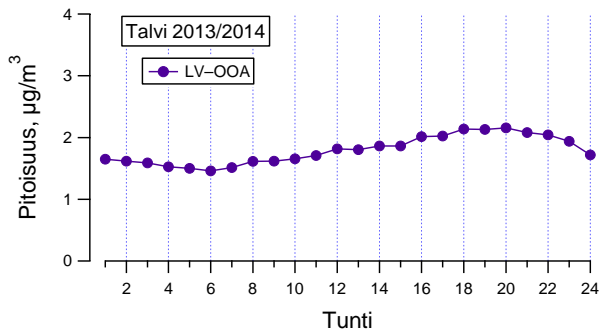
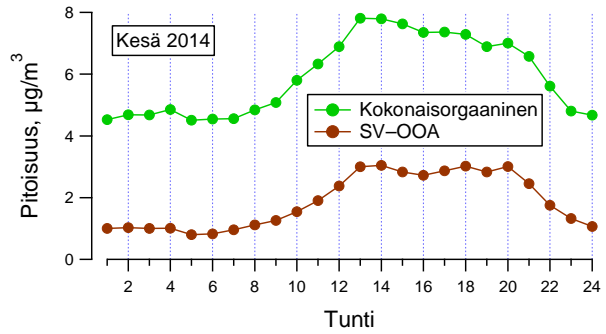
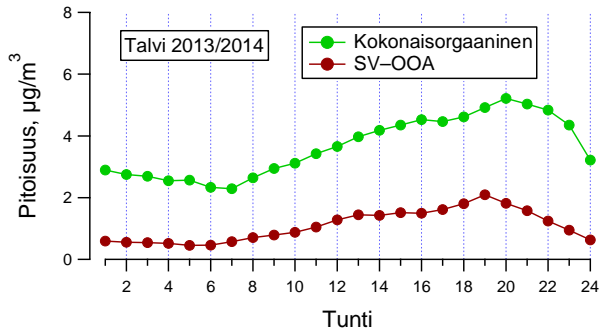
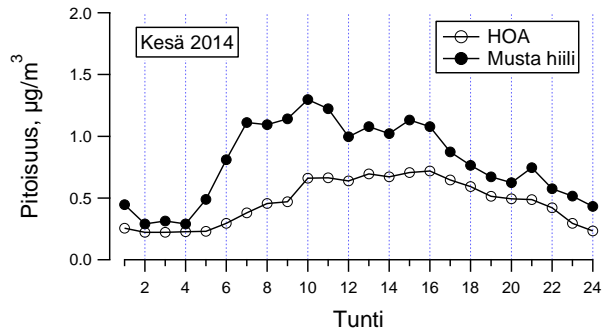
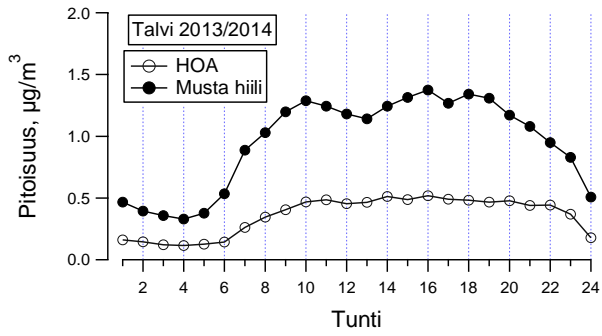
- SV-OOA (Osittain hapettunut orgaaninen komponentti)** Kolmannen orgaanisen komponentin massaspektri edusti hapettunutta orgaanista ainetta, mutta massaluku  $m/z=44$  oli intensiteetiltään selvästi pienempi kuin LV-OOA komponentin massaspektrissä (kuva 18). Tämän orgaanisen komponentin vuorokausivaihtelu poikkesi selvästi primääripäästöjä kuvaavien kemiallisten ainesosien, mustan hiilen ja typen oksidien sekä HOA komponentin vuorokausivaihteluista (kuva 19). Todennäköisesti merkittävä osa orgaanisista ainesosista tässä komponentissa on joko kaasumaisista hiilivedyistä muodostunutta sekundääristä orgaanista aerosolia (SOA) tai primäärihiukkasten pinnalla HOA komponentista hapettunutta orgaanista ainetta. Koska SV-OOA komponentti oli hapetusasteeltaan LV-OOA komponenttia alhaisempi, se on todennäköisesti paikallisten ja alueellisten hiilivetylähteiden (tai HOA:n) hapetusuote. Kesäaikana SV-OOA komponentin pitoisuus saavuttaa maksiminsa heti iltapäivän jälkeen, jonka jälkeen sen pitoisuustaso laskee (kuva 19). Aamupäivän nousu luultavasti liittyy paikallisten hiilivetypäästöjen sisältämien orgaanisten ainesosien hapettumiseen ja iltapäivän lasku rajakerroksen paksuuden voimakkaaseen kasvuun. Talvikautena, jolloin hapetusreaktiot ovat hitaampia, SV-OOA komponentin pitoisuusmaksimi on vasta klo 20 aikaan. Verrattaessa kokonaisorgaanisen ja orgaanisen SV-OOA komponentin vuorokausivaihteluita havaitaan, että kokonaisorgaanisen vuorokausivaihtelu johtuu paljolti SV-OOA komponentin muodostumisesta.



Kuva 18. SV-OOA komponentin esimerkkimassaspektri.

Pääkaupunkiseudun pientaloalueella puun pienpoltosta peräisin oleva orgaanisen aerosolin pitoisuustasot kohoavat talvisin etenkin kylminä jaksoina (Saarnio ym, 2012; Aurela ym., 2013). Tämän tutkimuksen aikana talvet olivat leutoja eikä pitkäkestoisia inversiotilanteita esiintynyt. Lämpötilan vaikutus puunpoltton päästöjen näkymiseen ilmassa on todettu myös muissa tutkimuksissa (Aurela ym., 2015). Mittauksissa oli myös pidempi katko talviaikaan 2014/2015 jolloin puun pienpolttoa todennäköisimmin on esiintynyt Helsingin alueella.

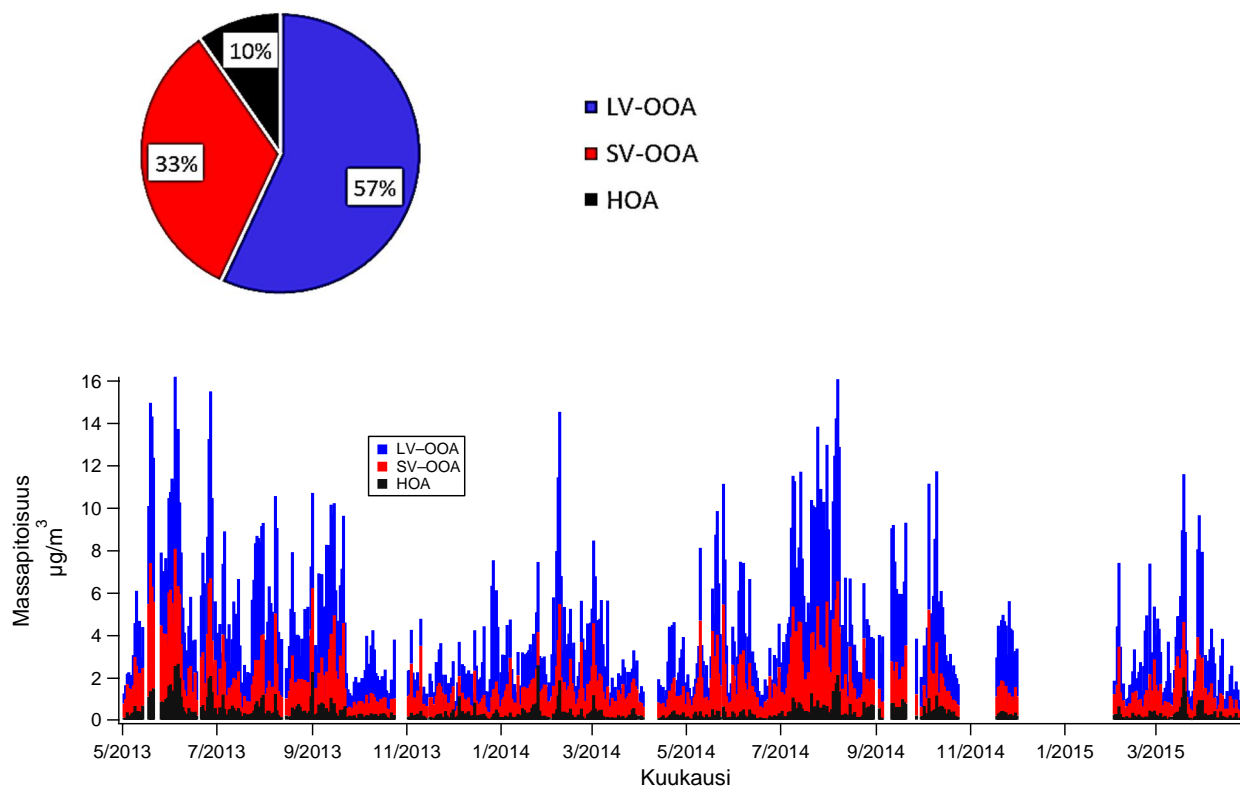
Biomassan poltolle tyypillinen massaspektrometrissä erottuva massafragmentin  $m/z$  60 osuus orgaanisesta aerosolista ( $f_{60}$ ) oli hyvin pieni Mannerheimintien mittausasemalla. On esitetty, että pelkästään taustailmassa, jossa ei ole biomassan polton savuja,  $f_{60}$  osuus olisi 0,3 %. Mittauksissamme  $f_{60}$  tuntikeskiarvot olivat tyypillisesti välillä 0,4 ja 0,5 % ja vain satunnaisesti ylittivät arvon 0,5 % talvikuukausina (joulukuu-helmikuu). Tämän perusteella voidaan olettaa, että talvikausina puun pienpoltosta muodostuneita pienhiukkasia on kulkeutunut Helsingin ydinkeskustan alueelle, mutta niiden suhteellinen osuus pienhiukkasista on ollut leudon talven vuoksi pieni, eikä lähdeanalyysi ole kyennyt löytämään niille omaa faktoria. Biomassan poltosta peräisin olevaa orgaanista aerosolia saapuu myös kevät- ja kesäaikana metsä- ja kulotuspaloalueilta. Koska biomassanpoltolle ei kyetty löytämään omaa faktoria, sisältää SV-OOA komponentti todennäköisesti myös orgaanista ainesta, joka on peräisin biomassan poltosta.



Kuva 19. HOA, LV-OOA ja SV-OOA komponenttien vuorokausivaihtelut talvella 2013/2014 (jouluhelmikuu) ja kesällä (kesä-heinäkuu).

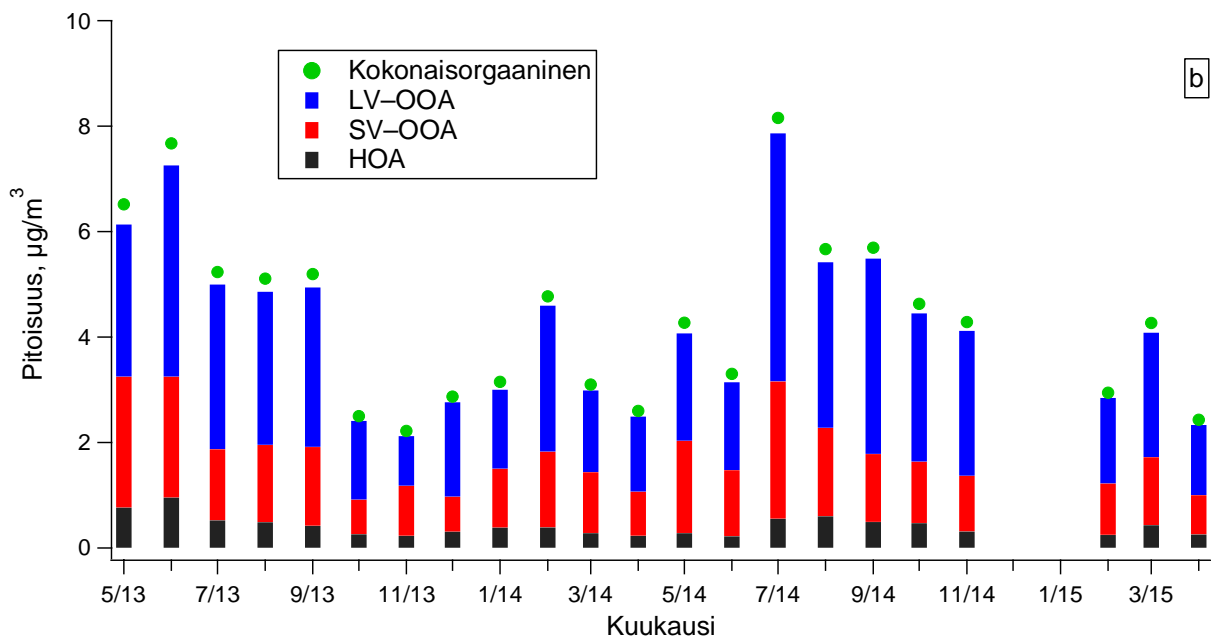
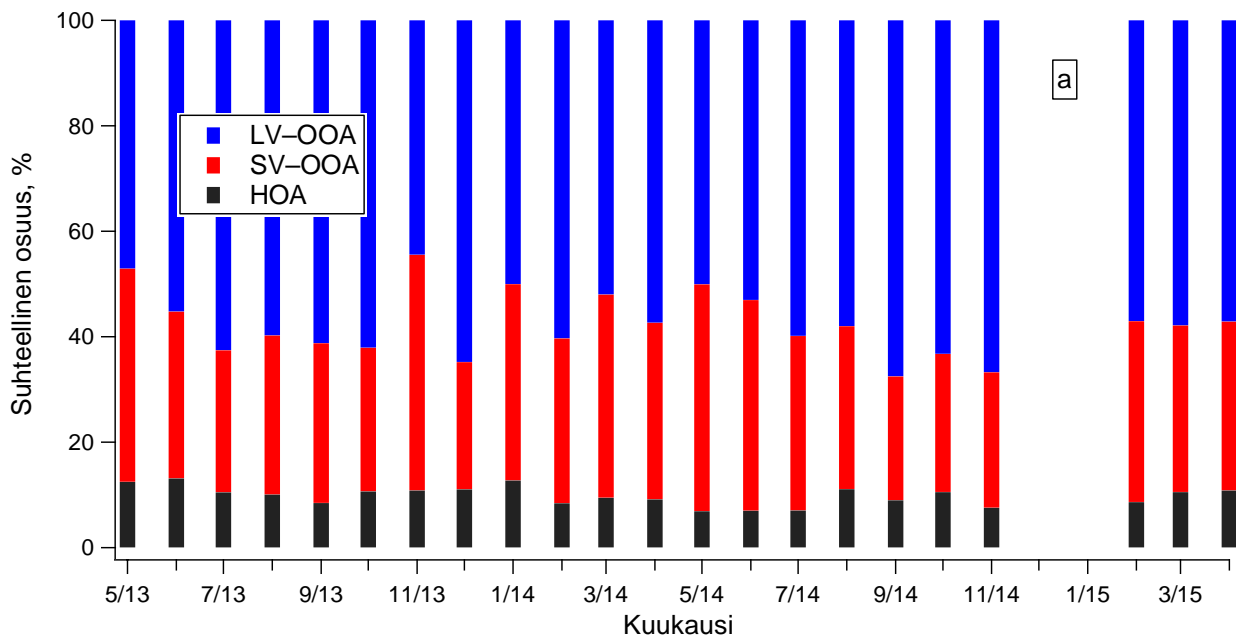
Kuvassa 20 on esitetty kolmen laskennallisesti saadun orgaanisen komponentin (HOA, LV-OOA ja SV-OOA) vuorokausipitoisuudet mittausjakson aikana sekä niiden suhteelliset osuudet koko mittausjakson aikana ja kuvassa 21 orgaanisten komponenttien pitoisuudet ja niiden suhteelliset osuudet kuukausittain.

## Koko mittausjakso



Kuva 20. Kolmen lasketun orgaanisen komponentin pitoisuudet mittausajanjakson aikana. Aikasarjassa on esitetty komponenttien vuorokausikeskiarvot ja lohkokuvassa niiden suhteelliset osuudet mittausjakson aikana.

Suurin osuus noin 57 % kokonaisorgaanisesta aineesta koostuu ikääntyneestä LV-OOA komponentista. Pienhiukkasten sisältämästä orgaanisesta LV-OOA komponentista suurin osa on todennäköisesti peräisin kaukokulkeumasta. Toiseksi eniten pienhiukkaset sisälsivät vähemmän hapettunutta SV-OOA komponenttia, jonka osuus oli 33 % kokonaisorgaanisesta aineesta. HOA komponentin osuus oli noin 10 % kokonaisorgaanisesta aineesta. Valtaosa tästä orgaanisesta HOA komponentista on peräisin Helsingin ydinkeskustan liikenteen päästöistä. SV-OOA komponentin suhteellisen suuri osuus orgaanisesta aerosolista viittaa siihen, että paikallisesti ja alueellisesti muodostuneen sekundäärisen orgaanisen aerosolin merkitys Helsingin ydinkeskusta pienhiukkasmassaan on merkittävä.



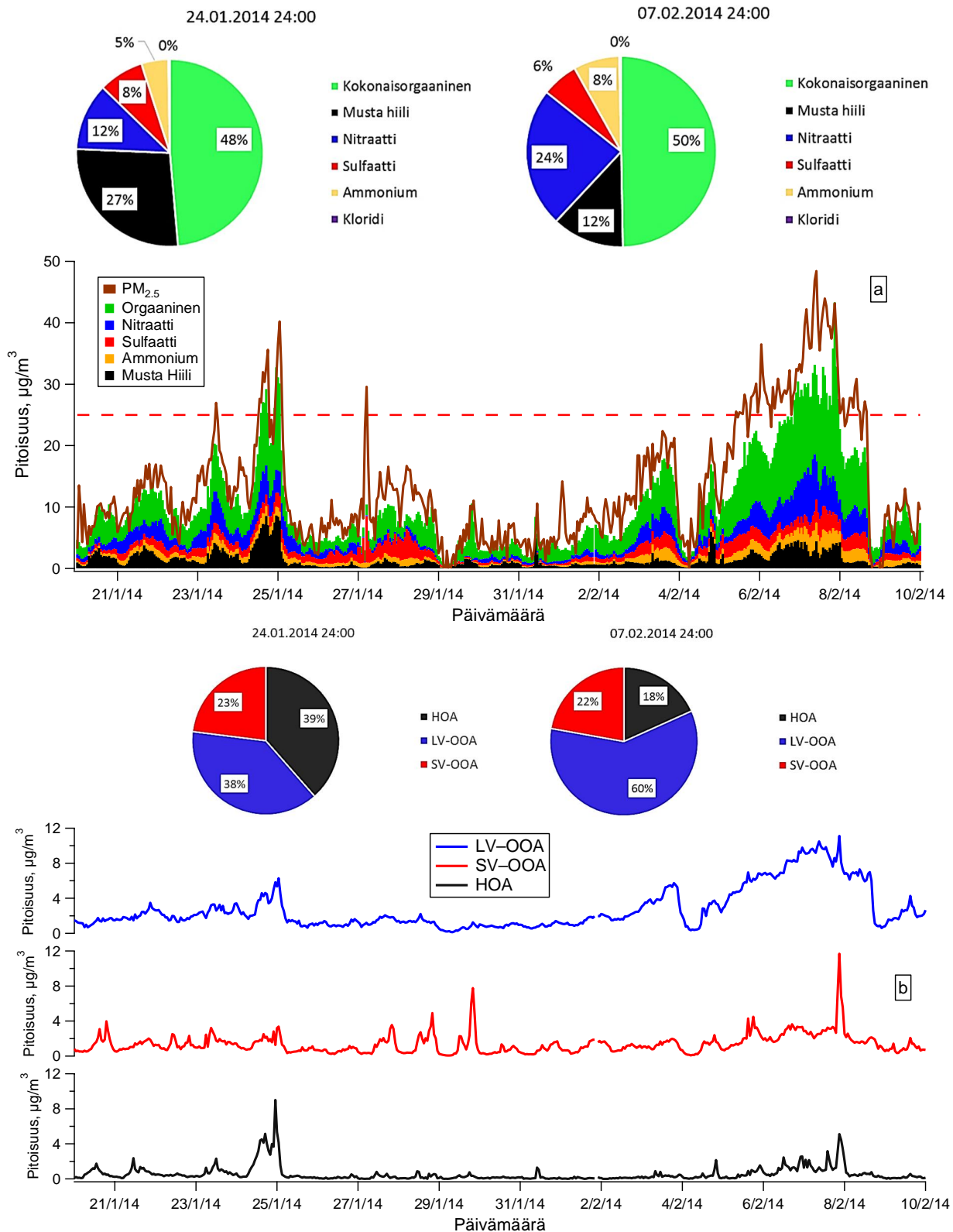
Kuva 21. Laskettujen orgaanisten komponenttien pitoisuudet, ja niiden osuudet eri kuukausina. Alakuvassa on esitetty myös kokonaisorgaanisen pitoisuus. Kuukaudet, jolloin mittausten kokonaiskattavuus oli alle 50 %, on jätetty pois.

### 3.6 Pienhiukkasten kemiallinen koostumus erityyppisten episodien aikana

Helsingin pienhiukkasten massapitoisuus voi toisinaan kohota episodiluonteisissa tilanteissa tunneiksi tai päiviksi. Pienhiukkaspitoisuudet saattavat nousta niin korkeiksi, että WHO:n asettama ohjearvo pienhiukkasten massan vuorokausikeskiarvolle ( $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ylittyy (ks. kuva 5). Pidempiaikaiset pitoisuustasojen nousut liittyvät vallitsevaan meteorologiaan. Talvisten inversiotilanteiden aikana paikallisista lähteistä peräisin olevat kaasumaiset ja hiukkasmaiset epäpuhtaudet jäävät maan pinnan läheisyyteen, mikä nostaa pienhiukkasten pitoisuustasoja. Alueelliset tai kaukokulkeutuneet pienhiukkaset voivat myös nostaa pienhiukkasten pitoisuuksia huomattavasti. Liikenteen hiilivety päästöistä muodostuu sekundääristä orgaanista aerosolimassaa. Sekundäärinen orgaaninen aerosolin muodostukselle suotuisana ajankohtana (yleensä hellekaudet) pienhiukkasten pitoisuustasot ja varsinkin niiden sisältämän orgaanisen ainesosan pitoisuudet kohoavat. Seuraavassa on tarkasteltu pienhiukkasten kemiallista koostumusta neljän erityyppisen episoditilanteen aikana. Valitut episodit edustavat talvista inversiotilannetta, kahta kaukokulkeumaepisodia, joista toinen sisälsi avopalojen päästöjä sekä kesän hellekauden viikkoa, jolloin varsinkin pienhiukkasten sisältämä kokonaisorgaanisen aineen pitoisuudet olivat koholla.

**Ensimmäinen episodi** liittyi 24.1.2014 tilanteeseen (kuva 22), jossa lämpötila alitti  $-15 \text{ }^\circ\text{C}$  ja jolloin vallitsi myös voimakas inversiotilanne (rajakerroksen paksuus 50-100 m). Inversiotilanteessa ilmansaasteet eivät pääse tehokkaasti sekoittumaan, vaan jäävät maan pintakerrokseen, jolloin niiden pitoisuudet voivat nousta huomattavasti. Kohonneita pitoisuuksia mitattiin myös 20.-23.1.2014, jolloin myös rajakerroksen paksuus oli hyvin alhainen. Inversiotilanteessa erityisesti primäärinen hiukkaspäästöjen (musta hiili ja orgaaninen HOA komponentti) pitoisuudet olivat selvästi koholla. Helsingin vilkasliikenteisen ydinkeskustan liikenne on tärkeä primäärihiukkasten lähde ja voimakkaassa inversiotilanteessa primäärihiukkaset jäävät pintakerrokseen sekoittumisen estyttyä. Myös ikääntynyttä aerosolia kuvaavan orgaanisen LV-OOA komponentin pitoisuus oli koholla 24.1. Yleensä tämä ikääntynyt sekundäärinen aerosoli liitetään kaukokulkeumaan. Voimakkaan inversiotilanteen vuoksi on myös mahdollista, että kaukokulkeutuneen aerosolin pääsy Helsingin alueelle oli estynyt ja ikääntynyt sekundäärinen aerosoli on syntynyt paikallisista primääripäästöistä, jotka ovat jääneet pidemmäksi aikaa maan pintakerrokseen.

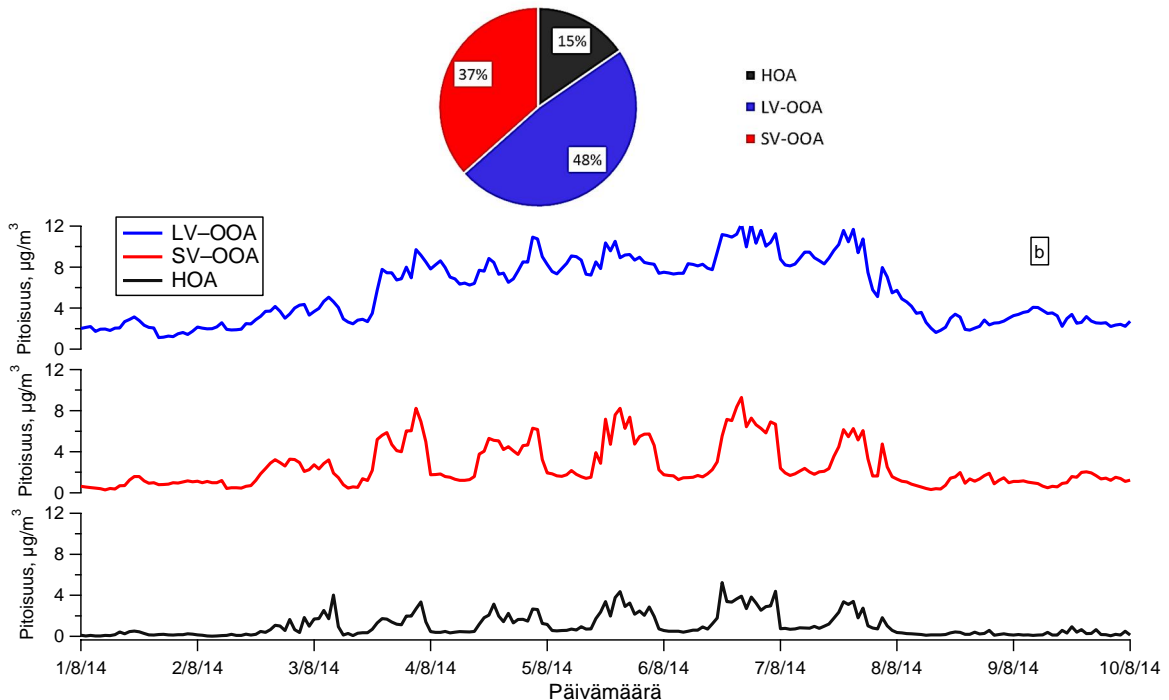
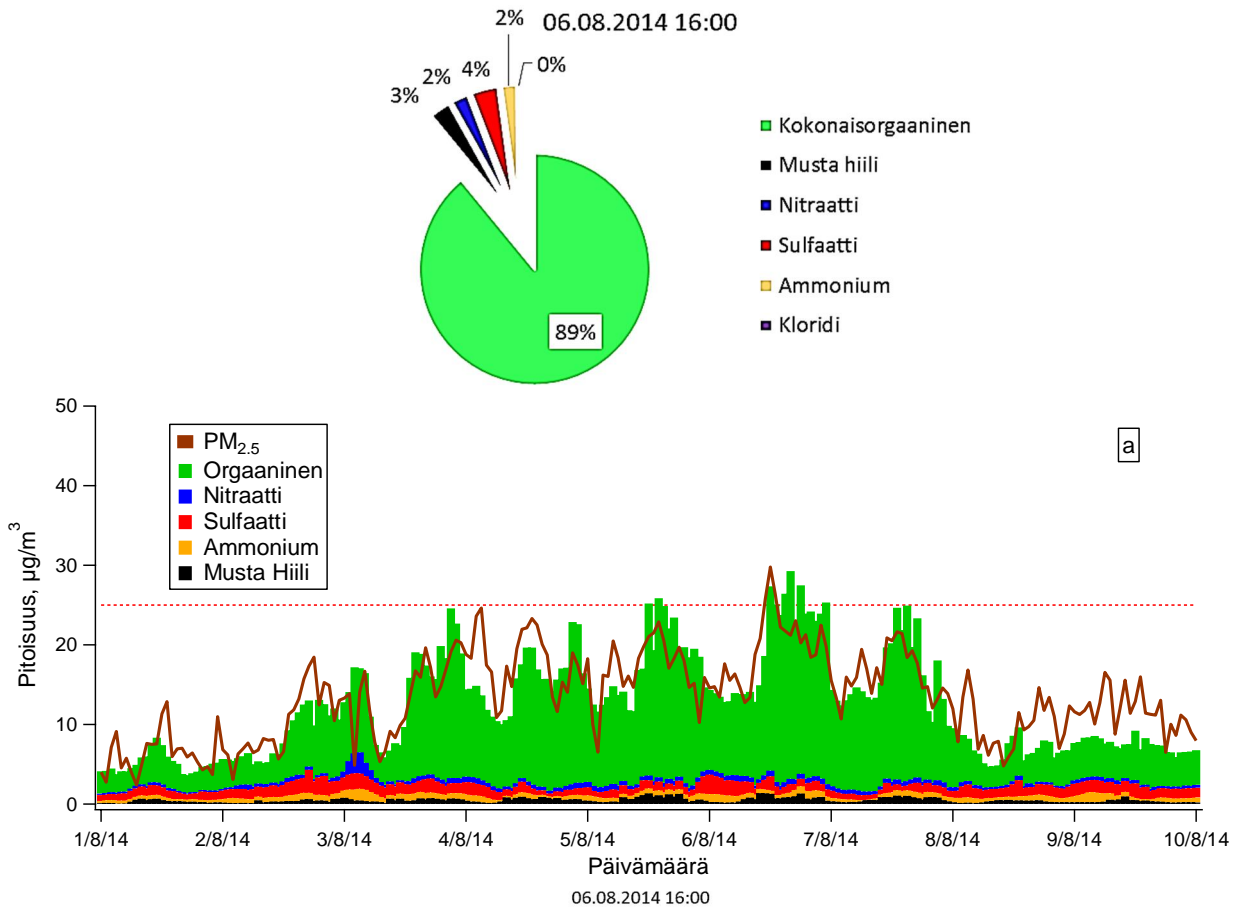




Kuva 22. Hiukkasten kemiallinen koostumus ja PMF-laskennasta saatujen orgaanisten komponenttien aikasarjat tammi-helmikuun vaihteessa jolloin pienhiukkasten pitoisuudet nousivat kahden erilaisen episodiluonteisen tilanteen johdosta. Kuvassa on esitetty myös mitattujen kemiallisten ainesosien sekä laskennallisten orgaanisten komponenttien suhteelliset osuudet laskettuina episodien huippukohtiin. 24.1.2014 tilanne, jossa lämpötila alitti  $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$  ja johon liittyi voimakas inversiotilanne sekä talven voimakkain kaukokulkeumaepisodi, joka kesti useita päiviä (2-9.2.2014). WHO:n ohjearvo vuorokausikeskiarvolle on merkitty punaisella katkoviivalla.

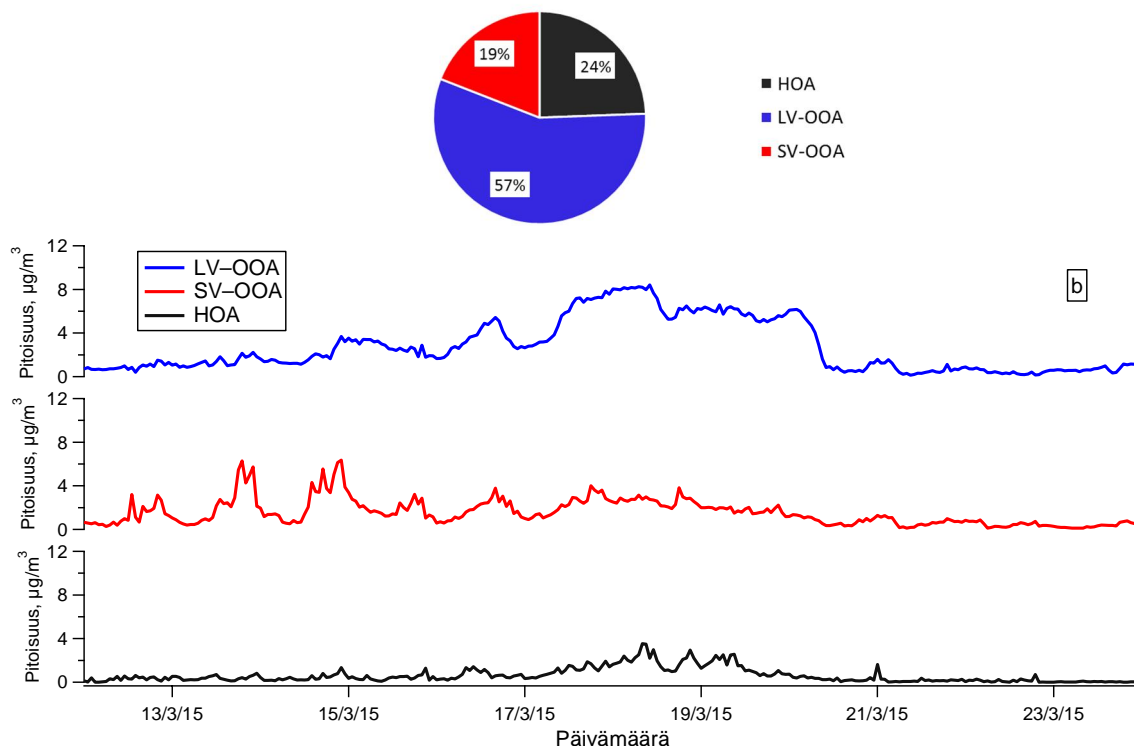
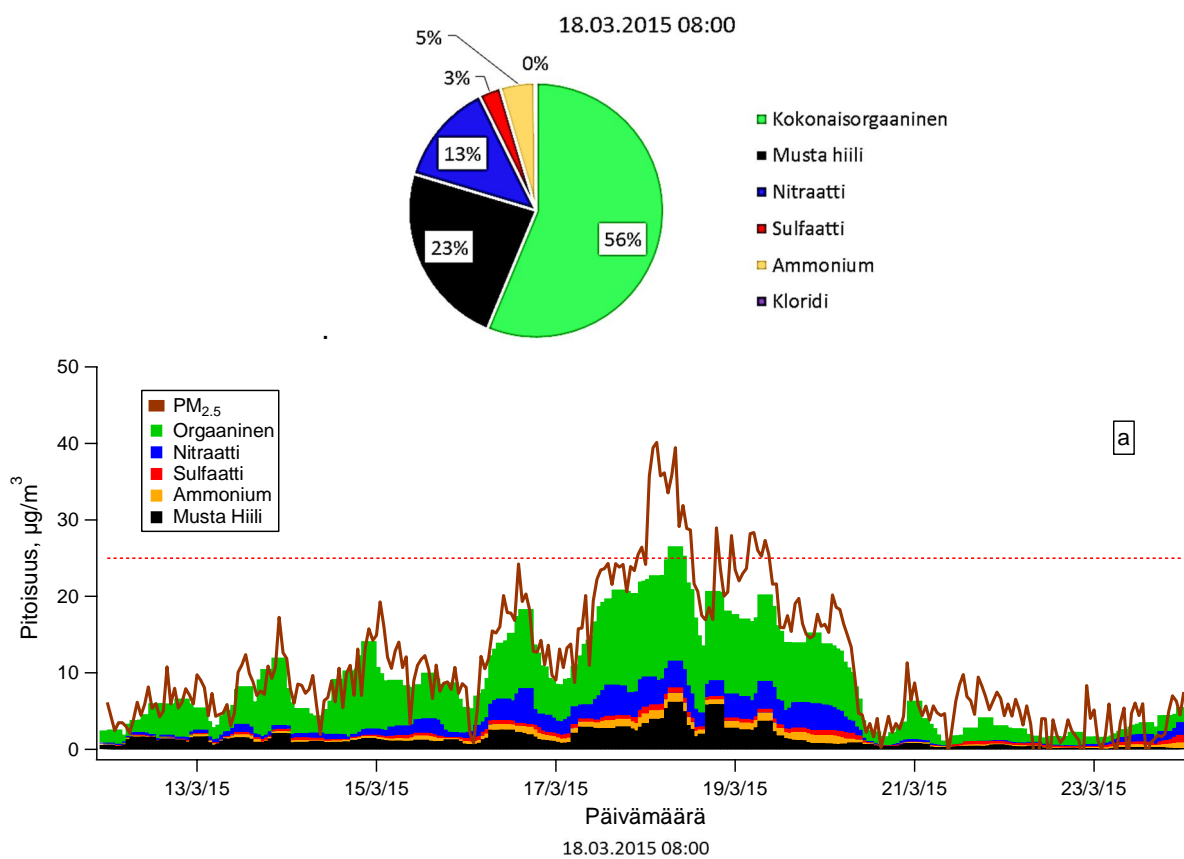
**Toinen talven episodi** oli helmikuun alussa usean päivän kestänyt voimakas kaukokulkeumaepisodi, joka saavutti maksiminsa 7.2.2014 (kuva 22). Episodin aikana mitattiin tämän mittausjakson (toukokuu 2013 - huhtikuu 2014; ks. kuva 5) suurimmat vuorokausipitoisuudet ja WHO:n vuorokausiohjearvo  $25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ylittyi mm. Mannerheimintien, Kallion ja Luukin mittausasemilla. Helsinkiin saapuneet ilmamassat olivat kulkeneet Euroopan itä- ja keskialueiden ylitse (liite 1.2). Kaikkien kemiallisten ainesosien pitoisuudet nousivat episodin aikana, merkittävimmin ammoniumin ja nitraatin pitoisuudet. Ammoniumnitraattia on tyypillisesti kaukokulkeutuneessa, ikääntyneessä aerosolissa. Ilmamassaan päässeet typen oksidit ehtivät hapettua tyypihapoksi, joka siirtyy tehokkaasti hiukkasiin. Hapan aerosoli taas kerää itseensä tehokkaasti ammoniakkikaasua, jolloin muodostuu ammoniumnitraattia. Hapettuneimman (ikääntyneen) LV-OOA komponentin pitoisuustaso nousi episodin aikana eniten, mutta myös mustan hiilen ja orgaanisen HOA komponentin pitoisuudet nousivat episodin aikana.

**Kolmas tarkasteltava episodi** ajoittuu 3.-8. elokuuta, 2014 jolloin pienhiukkaspitoisuudet nousivat merkittävästi Mannerheimintien mittausasemalla (kuva 23). Varsinkin pienhiukkasten sisältämän orgaanisen ainesosan pitoisuudet olivat koholla koko episodin ajan, mutta sen lisäksi pienhiukkasten sisältämä kokonaisorgaanisen pitoisuus nousi voimakkaasti päiväaikaan ja pysyi yleensä korkeana vuorokauden loppuun. Kuvasta 23 nähdään, että 6.8, joka oli episodin puoliväli, orgaanisen aineen osuus pienhiukkasissa iltapäivällä klo 16 oli 89 %. Erittäin korkea orgaanisen ainesosan pitoisuus liittyy todennäköisesti kahteen samanaikaiseen tilanteeseen, jotka kumpikin nostivat pienhiukkasten ja varsinkin niiden sisältämän orgaanisen ainesosan pitoisuutta. Kyseisenä ajanjaksona Itä-Euroopasta saapui Etelä-Suomeen maastopalosavuja, jotka nostivat pienhiukkasten kokonaisorgaanisen ainesosan pitoisuutta koko ajanjaksona ja erityisesti ikääntyneen, hapettuneen orgaanisen komponentin (LV-OOA) pitoisuutta. Kyseinen viikko oli myös hyvin aurinkoinen ja kuuma, minkä vuoksi valokemiallinen sekundäärinen orgaanisen aerosolin muodostus paikallisista liikenteen VOC päästöistä on ollut suotuisaa (kuva 14). Sekä primäärisessä HOA komponentissa että sekundäärisessä SV-OOA komponentissa nähdään selvä pitkäkestoinen nousu päivän aikana. SV-OOA komponentin päälähde on todennäköisesti tehokas liikenteen kaasumaisten hiilivety päästöjen paikallinen valokemiallinen hapettuminen. Samanlainen nousu HOA komponentin pitoisuuksissa samana ajanjaksona ei ole aivan yhtä yksiselitteinen. On mahdollista, että PMF laskenta ei ole kyennyt erottamaan HOA komponenttia täydellisesti SV-OOA komponentista, jolloin nämä piikit HOA pitoisuuksissa ovatkin hapettuneempaa orgaanista ainesta. Kuitenkin typen oksidien pitoisuudet olivat koholla hyvin samanaikaisesti HOA komponentin pitoisuuksien kanssa (kuva 13b). On mahdollista, että sekä liikenteen tuottamat kaasumaiset ja hiukkasmaiset primääripäästöt ovat kerääntyneet Mannerheimintien katukuiluun. Kuvasta 14 nähdään, että kyseisen viikon aikana tuulen suunta pysyi miltei vakiona, mutta tuulen nopeus nousi yöaikaan ja oli alhaisimmillaan päiväaikaan. Päivisin alhainen tuulen nopeus on todennäköisesti estänyt kaasujen ja hiukkasten tehokkaan sekoittumisen. Yöaikaan tuulen nopeus kasvoi, jolloin epäpuhtauksia poistui kaupunkikuiluista. Suuret HOA pitoisuudet yhdessä tehokkaan hapettumisen (korkea lämpötila ja auringon valoa) kanssa saattavat selittää normaalia korkeamman sekundäärinen orgaanisen aineen muodostumisen. Kesäaikana myös biogeenisten hiilivetyjen päästöt ovat korkeat (Hellén ym., 2012) ja osa sekundäärisestä orgaanisesta aerosolista voikin muodostua biogeenisistä hiilivedyistä.



Kuva 23. Hiukkasten kemiallinen koostumus, niiden suhteelliset osuudet ja faktorianalysistä saatujen orgaanisten komponenttien aikasarjat elokuun alussa 2014, jolloin kokonaisorgaanisen ainesosan pitoisuudet nousivat kahden samanaikaisen episodiluonteisen tilanteen johdosta. Kuvassa on esitetty myös mitattujen kemiallisten ainesosien sekä laskennallisten orgaanisten komponenttien suhteelliset osuudet laskettuina episodin huippukohtaan. WHO:n ohjearvo vuorokausikeskiarvolle on merkitty punaisella katkoviivalla.

**Neljäs episodi** oli voimakas kaukokulkeumaepisodi 17-19.3.2015, johon liittyi avopalojen (maastopalot tai kulotukset) savuja. WHO:n vuorokausiohjearvot ylittyivät Mannerheimintien, mutta eivät Kallion ja Luukin mittausasemilla. Pienhiukkasten sisältämistä kemiallisista aineosista kokonaisorgaanisen aineen, mustan hiilen ja nitraatin pitoisuustasot olivat koholla (kuva 24). Mustan hiilen ja vähäinen orgaanisen aineen pitoisuustasojen nousu saattaa liittyä esim. kaukokulkeutuneisiin, peltojen kulotuksista ja muista avopaloista peräisin oleviin pienhiukkaspäästöihin (liite 1.2). Hapettuneimman orgaanisen komponentin (LV-OOA) pitoisuustaso oli selvästi koholla koko kaukokulkeumaepisodin ajan. Sen sijaan SV-OOA komponentin pitoisuustasossa ei huomattavaa nousua havaittu. Suurin osa orgaanisesta aineesta oli ehtinyt hapettunut kulkeutumisensa aikana muodostaen hapettuneinta LV-OOA komponenttia. Episodin aikana myös HOA komponentin pitoisuustasossa nähtiin pientä nousua. Tämä johtui todennäköisesti siitä, että myös paikallisen liikenteen pakokaasuja (HOA ja BC) kertyi ilmaan korkeina pitoisuuksina heikkotuulisen sään vuoksi.



Kuva 24. Hiukkasten kemiallinen koostumus ja faktorianalysistä saatujen orgaanisten komponenttien aikasarjat maaliskuussa 2015, jolloin pienhiukkasia kaukokulkeutui Itä-Euroopan avopaloalueilta. Kuvassa on esitetty myös mitattujen kemiallisten ainesosien sekä laskennallisten orgaanisten komponenttien suhteelliset osuudet laskettuina episodin huippukohtaan. WHO:n ohjearvo vuorokausikeskiarvolle on merkitty punaisella katkoviivalla.

## 4 Johtopäätökset

PM<sub>1</sub>-kokoluokan (halkaisija < 1,0 µm) hiukkasten kemiallista koostumusta tutkittiin jatkuvatoimisilla laitteilla kahden vuoden ajan Helsingin vilkasliikenteisessä ydinkeskustassa. Mittaukset tehtiin HSY:n ilmanlaadun mittausasemalla (Mannerheimintie 5). Aerosolihiukkasten sisältämiä kemiallisia ainesosia (kokonaisorgaaninen, sulfaatti, nitraatti, ammonium ja kloridi) mitattiin aerosolimassaspektrometrillä (ACSM) 30 minuutin aikaresoluutiolla. Mittauskampanjan aikana mitattiin myös PM<sub>1</sub>-kokoluokan hiukkasten sisältämän mustan hiilen pitoisuutta, PM<sub>2,5</sub>-kokoluokan (< 2,5 µm) ja PM<sub>10</sub>-kokoluokan (< 10 µm) massapitoisuutta sekä hivenainekaasujen pitoisuuksia.

Pienhiukkasten (< 2,5 µm) massapitoisuus mittausajanjaksolla oli keskimäärin 9,1 µg/m<sup>3</sup> ja karkeiden hiukkasten (2,5-10 µm) massapitoisuus oli 16,2 µg/m<sup>3</sup>. Pienhiukkasten (< 1,0 µm) sisältämistä kemiallisista ainesosista suurimman osan muodosti orgaaninen aines. Sen keskimääräinen osuus mitatuista PM<sub>1</sub>-kokoluokan hiukkasten kemiallisista ainesosista oli 60 %. Mustan hiilen keskimääräinen osuus mitatuista kemiallisista ainesosista oli 11 %, sulfaatin 12 %, nitraatin 10 % ja ammoniumin 7 % mittausajanjakson aikana.

Helsingin ydinkeskustan pienhiukkasten pitoisuudet kohoavat huomattavasti episodiluonteisten tilanteiden aikana. Pienhiukkasten massapitoisuuksia nostavat mm. saastuneilta alueilta kaukokulkeutuneiden ilmassojen mukanaan tuomat pienhiukkaset ja talviset inversiotilanteet, jolloin paikallisista lähteistä peräisin olevat epäpuhtaudet eivät pääse sekoittumaan ilmakehässä, vaan jäävät alimpiin ilmakerrokseen. Kesän hellejaksoina, jolloin auringon säteily on voimakasta ja suhteellinen kosteus korkea, sekundäärinen orgaanisen aerosolin muodostumiseen tarvittavien radikaalien tuotanto on voimakasta. Tällaisina jaksoina syntynyt sekundäärinen orgaaninen aines nostaa pienhiukkasten massapitoisuutta. Pienhiukkasten ja hivenkaasujen pitoisuudet voivat kohota merkittävästikin, jos tällaiseen tilanteeseen yhdistyy alhainen tuulen nopeus, joka estää epäpuhtauksien poistumista kaupunkialueelta.

Tutkittaessa pienhiukkasten kemiallista koostumusta episodien aikana havaittiin, että talvisessa inversiotilanteessa mustan hiilen suhteellinen osuus oli selvästi korkeampi. Mustan hiilen korkea pitoisuus talvisessa inversiotilanteessa selittyy liikenteen primääripäästöjen kerääntymisestä alimpiin ilmakerrokseen. Talviseen inversiotilanteeseen liittyy yleensä alhainen ulkoilman lämpötila, joten osa mustasta hiilestä voi olla peräisin myös Helsingin alueen puun pienpoltosta. Talvikautta lukuun ottamatta myös maastopaloalueilta kaukokulkeutuneet savukaasut nostivat mustan hiilen pitoisuutta. Kesän hellekautena, jolloin sekundäärinen orgaanisen aerosolin muodostuminen kohotti pienhiukkasten pitoisuutta, niiden sisältämän kokonaisorgaanisen aineen osuus oli jopa 90 %.

Aerosolimassaspektrometrillä mitatun pienhiukkasten orgaanisia massaspektrejä tutkittiin PMF-faktorianalyysin avulla. Analyysissä voitiin mittauskauden aikana erottaa kolme kemiallisesti erilaista orgaanista komponenttia. Hiilivedynkaltainen (HOA) komponentti edustaa orgaanista ainesosaa, joka ei ole vielä ehtinyt hapettua ilmakehässä ja on siten peräisin lähialueen päästölähteistä, joista tärkein Mannerheimintien mittausaseman läheisyydessä on liikenneajoneuvojen pakokaasupäästöt. Orgaaninen HOA komponentti on primääristä orgaanista ainesta, joka on tyypillisesti sitoutunut ajoneuvojen päästöjen mustahiilihiukkasiin. Hapettunut orgaaninen komponentti (LV-OOA) on merkki ikääntyneestä orgaanisesta aerosolista, jonka hapetusaste on korkea. Tämä orgaaninen



komponentti on vallitsevana alueellisesti tai kaukokulkeutuneessa aerosolissa. Kolmas löydetty orgaaninen komponentti edustaa LV-OOA komponenttia vähemmän hapettunutta orgaanista ainesta. Tämä orgaaninen komponentti kuvastaa paikallisesti tai alueellisesti muodostunutta sekundääristä orgaanista ainesta.

Faktorianalyysin perusteella noin 10 % orgaanisesta aineesta mittausajanjaksolla oli orgaanista HOA komponenttia, jonka pääasiallinen lähde ovat paikalliset liikenneajoneuvot ja työkoneet. LV-OOA komponentin osuus oli noin 57 % ja SV-OOA komponentin noin 33 %. SV-OOA komponentin osuus oli huomattavasti suurempi verrattuna HOA komponenttiin. Paikallisesti tai alueellisesti muodostuneen sekundäärisen orgaanisen aerosolin osuus pienhiukkasten orgaanisen aineen massasta onkin merkittävä varsinkin kesäaikaan. Orgaanisen ainesosan sisältämä LV-OOA komponentti (57 %) on todennäköisesti peräisin kaukokulkeutuneista pienhiukkasista.

Pienhiukkasten sisältämän mustan hiilen ja typen oksidien pitoisuuksien vuorokausivaihtelut olivat keskenään hyvin samanlaisia, sillä molempien pääasiallinen lähde on liikenne. Myös liikenteen tienpinnasta nostattamien karkeiden hiukkasten ( $PM_{2,5-10}$ ) massapitoisuuden vuorokausivaihtelu oli hyvin samanlainen.

Pienhiukkasten sisältämän orgaanisen ainesosan vuorokausivaihtelu poikkesi liikenteen primääripäästöjen käyttäytymisestä. Huomattava osa orgaanisesta aineesta on kaukokulkeutuneissa pienhiukkasissa ja sen lisäksi sitä muodostuu valokemiallisesti päiväsaikaan liikenteen päästöistä. PMF-analyysin mukaan 90 % orgaanisesta ainesosasta on peräisin kaukokulkeutuneista pienhiukkasista ja paikallisesti muodostuneesta sekundäärisestä orgaanisesta aineesta, joten vuorokausivaihteluissa ei tule selvästi esille liikenteestä johtuvan primäärisen orgaanisen aerosolin vaikutusta. PMF laskennasta saatujen orgaanisten komponenttien vuorokausivaihtelut osoittivat, että varsinkin SV-OOA komponentin vuorokausivaihtelu oli selvästi samanlainen kuin kokonaisorgaanisen. Sekundääristä orgaanista aerosolia alkaa syntyä hiilivetyypäästöistä, joita alkaa kertyä kaupunkialueelle liikennemäärien vilkastuttua. Sekundäärisen orgaanisen aerosolin muodostuminen kuitenkin tarvitsee aikaa, minkä vuoksi pienhiukkasten sisältämän orgaanisen aineen pitoisuuden huiput ajoittuvat iltapäivään ja iltaan.

Vuorokausivaihteluja tarkasteltaessa viikonloppujen osalta huomattiin selvästi liikenteen vaikutus pienhiukkasten sisältämien kemiallisten ainesosien ja hivenkaasujen pitoisuuksien vuorokausivaihteluun. Ajoneuvojen primääripäästöjen kuten mustan hiilen ja typen oksidien pitoisuustasot nousivat huomattavasti vähemmän aamuisin, mikä selittyy aamuruuhkahuippujen puuttumisen viikonloppuisin. Pienhiukkasten sisältämän orgaanisen ainesosan pitoisuus alkoi selvästi nousta vasta puolenpäivän jälkeen viikonloppuisin, ja pitoisuus ei noussut yhtä paljon kuin arkipäivisin. Aamun ruuhkahuipun puuttuminen vähentää huomattavasti ilmakehään pääsevien hiilivetyjen ja typen oksidien määrää viikonloppuisin. Alhaisemmat hiilivetyjen ja typen oksidien pitoisuudet pienentävät sekundäärisen orgaanisen aerosolin muodostumista.

Rikkidioksidin vuorokausivaihtelu poikkesi selvästi sekä ajoneuvojen primääripäästöjen että niistä muodostuneen sekundäärisen orgaanisen aerosolin vuorokausivaihtelusta. Sen lisäksi rikkidioksidin vuorokausivaihtelussa ei ollut huomattavia eroja arkipäivien välillä. Rikkidioksidin lähteitä Helsingin alueella ovat laivaliikenne ja energiantuotanto.

Pienhiukkasten sisältämien kemiallisten ainesosien ja hivenkaasujen pitoisuuksien vuorokausivaihteluissa oli eroja myös talvikuukausien ja kesäkuukausien välillä. Rajakerroksen paksuuden vuorokausivaihtelu on kesäaikaan huomattavan voimakasta verrattuna talvikuukausiin, jolloin rajakerroksen paksuus vaihtelee hyvin vähän vuorokauden sisällä. Rajakerroksen paksuuden vuorokausivaihtelun erilaisuus kesä- ja talvikuukausien välillä onkin yksi selittävä tekijä pitoisuuksien erilaiseen vuorokausivaihteluun kesä- ja talvikuukausien välillä. Pienhiukkasten sisältämän kokonaisorgaanisen pitoisuustaso nousi iltapäivisin huomattavasti vähemmän talvikuukausina verrattuna kesäkuukausiin, mikä johtuu heikommasta sekundäärinen orgaanisen aerosolin muodostumisesta talviaikaan, jolloin valokemialliset reaktiot eivät ole niin tehokkaita.

Helsingin ydinkeskustan pienhiukkasten tärkeimmät orgaanisia primäärihiukkasia tuottavat lähteet ovat ajoneuvojen ja työkonien pakokaasupäästöjen hiukkaset. Liikenteen hiilivetyypäästöistä muodostuu valokemiallisen hapetuksen seurauksena orgaanisia ainesosia, jotka tiivistyessään jo olemassa olevien hiukkasten pinnalle lisäävät pienhiukkasten massaa ja myös muodostavat uusia hiukkasia. Näin muodostuneen sekundäärinen orgaaninen aerosolimassa voi varsinkin kesäaikaan nostaa Helsingin ydinkeskustan pienhiukkasten massapitoisuutta merkittävästi.

Helsingin ydinkeskustaan alueelliset ja kaukokulkeutuneet pienhiukkaset nostavat varsinkin episoditilanteiden aikana pienhiukkaspitoisuuksia merkittävästi. Koko mittausjaksolla alueellisten ja kaukokulkeutuneiden pienhiukkasten osuus oli yli puolet pienhiukkasten massasta. Korkeimmat kaukokulkeutuneet pienhiukkasten massapitoisuudet liittyvät yleensä ilmassoihin, jotka saapuvat Itä-Euroopan alueelta. Pienhiukkasten massapitoisuustaso nousee hyvin voimakkaasti, jos ilmassat ovat kulkeneet metsäpalo- tai kulutusalueiden kautta ennen saapumistaan Helsinkiin.

Tässä tutkimuksessa analysoitiin  $PM_1$ -kokoluokan hiukkasten kemiallista koostumusta kahdella toisiaan täydentävällä menetelmällä. ACSM-aerosolimassaspektrometrillä määritettiin 600 °C lämpötilassa höyrystyvät ainesosat. Sen lisäksi pienhiukkasista mitattiin niiden sisältämän mustan hiilen pitoisuus optisella menetelmällä (MAAP-analysaattori). Näillä kahdella menetelmällä mitattujen kemiallisten ainesosien yhteenlaskettu massa oli ajoittain huomattavasti pienempi kuin  $PM_{2,5}$ -kokoluokan hiukkasten massapitoisuus. Osa erosta selittyy sillä, että kemiallinen koostumus ja massapitoisuus määritettiin eri kokoluokan hiukkasille. Suuremmat erot varsinkin kevään katupölyaikaan sekä kesällä, jolloin kuivat kadut pölyävät helpommin johtuvat siitä, että  $PM_{2,5}$ -kokoluokan hiukkaset sisälsivät maaperästä lähtöisin olevaa mineraalipölyä, jota ei ACSM- ja MAAP-mittauksilla voitu määrittää. Aikaisemmissa tutkimuksissa biomassan polton on todettu olevan talviaikaan merkittävä orgaanisen aerosolin lähde (Saarnio ym., 2012; Saarikoski ym., 2008). Tässä mittauksessa ei faktorianalyysi kyennyt erottamaan erillistä biomassan poltosta peräisin olevaa komponenttia. Mittauskauden aikana talvet olivat suhteellisen leutoja, joten biomassan polton vaikutus Helsingin ydinkeskustan pienhiukkaspitoisuuksiin on ollut hieman tavallista vähäisempi. Puun pienpolton osuuden arviointia voitaisiin jatkossa tarkentaa esimerkiksi keräämällä suodatinnäytteitä ja analysoimalla niistä biomassan epätäydellisen poltosta syntyvän levoglukosaanin pitoisuudet.

## 5 Lähdeluettelo

Atkinson, R.W., Kang, S., Anderson, H.R., Mills, I.C. and Walton, H.A. (2014). Epidemiological Time Series Studies of PM<sub>2.5</sub> and Daily Mortality and Hospital Admissions: A Systematic Review and Meta-analysis. *Thorax* 69: 660-665, doi: 10.1136/thoraxjnl-2013-204492.

Aurela, M., Saarikoski, S., Timonen, H., Aalto, P., Keronen, P., Saartio, T., Teinilä, K., Kulmala, M., Hillamo, R., (2011). Carbonaceous aerosol at a forested and an urban background sites in Southern Finland. *Atmos. Environ.*, 45 (7), 1394-1401.

Aurela, M., Saarikoski, S., Niemi, J. V., Canonaco, F., Prevot, A. S. H., Frey, A., Carbone, S., Kousa, A., Hillamo, R., (2015), Chemical and source characterization of submicron particles at residential and traffic sites in the Helsinki Metropolitan area, Finland. *Aerosol and Air Quality Research.*, 15, 1213-1226.

Canagaratna, M.R., Jayne, J.T., Jimenez, J.L., Allan, J.D., Alfarra, M.R., Zhang, Q., Onasch, T.B., Drewnick, F., Coe, H., Middlebrook, A., Delia, A., Williams, L.R., Trimborn, A.M., Northway, M.J., DeCarlo, P.F., Kolb, C.E., Davidovits, P. and Worsnop, D.R. (2007). Chemical and Microphysical Characterization of Ambient Aerosols with the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer. *Mass Spectrom. Rev.* 26: 185-222.

Canocaco, F., Slowik, J. G., Baltensperger, U., and Prévôt, A. S. H. (2015). Seasonal Differences in Oxygenated Organic Aerosol Composition: Implications for Emission Sources and Factor Analysis. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 6993-7002, doi:10.5194/aco-15-6993-2015.

Canonaco, F., Crippa, M., Slowik, J. G., Baltensperger, U. and 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 of Aerosol Mass Spectrometer Data. *Atmos. Meas. Tech.* 6, 2649-3661.

Dos Santos-Juusela, V., Petäjä, T., Kousa, A., Hämeri, K. (2013). Spatial-temporal variations of particle number concentrations between a busy street and the urban background. *Atmos. Environ.* 79: 324-333.

Hellén, H., Tykkä, T., and Hakola, H. (2012), Importance of monoterpenes and isoprene in urban air in northern Europe. *Atmos. Environ.*, 59, 59-66.

Järvi, L., Rannik, Ü., Mammarella, I., Sogachev, A., Aalto, P. P., Keronen, P., Siivola, E., Kulmala, M., and Vesala, T. (2009). Annual particle flux observations over a heterogeneous urban area. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 7847-7856.

Karppinen, A., Joffre, S. M. and Kukkonen, J. (2001). The refinement of a meteorological preprocessor for the urban environment. *Int. J. Environmental and Pollution*, 14, 1-6.

Kupiainen, K & Niemi, J. (2014). Emission inventory of black carbon for the Helsinki Metropolitan Area. HSY:n julkaisuja 5/2014. 21 p.

Kupiainen, K., Niemi, J., Ritola, R., Stojiljkovic, A. (2012). Hiukkasten koostumus ja lähteet Mannerheimintiellä PM<sub>10</sub>-raja-arvon ylityspäivinä 2010. HSY:n julkaisuja 3/2012. 24 s.

Kupiainen, K., Pirjola, L., Ritola, R., Stojiljkovic, A., Malinen, A. (2013). Talvirenkaiden pölypäästöt ja eri katupölylähteiden osuuden kadunvarrella kerätyissä hiukkasnäytteissä. HSY:n julkaisuja 3/2013. 26 s.

Kupiainen, K., Stojiljkovic, A., Ritola, R., Niemi, J., Kousa, A. (2015). Liikenteen ei-pakokaasuperäisten hiukkasten päästöinventaario pääkaupunkiseudulle. HSY:n julkaisuja 5/2015. 28 s.

- Laakso, L., Hussein, T., Aarnio, M., Komppula, M., Hiltunen, V., Viisanen, Y., and Kulmala, M., (2003), Diurnal and annual characteristics of particle mass and number concentrations in urban, rural and Arctic environments in Finland. *Atmos. Environ.*, 37, 2629–2641, doi:10.1016/S1352-2310(03)00206-1
- Lanz, V. A., Alfarra, M. R., Baltensperger, U., Buchmann, B., Hueglin, C., and Prévôt, A. S. H. (2007). Source apportionment of submicron organic aerosols at an urban site by factor analytical modelling of aerosol mass spectra. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 1503-1522.
- Lilleberg, I. & Hellman, T., Liikenteen kehitys Helsingissä vuonna 2014, Helsingin kaupunkisuunnitteluviraston liikennesuunnitteluosaston selvityksiä, 2015:4.
- Malkki, M. and Loukkola, K. (2015). Ilmanlaatu pääkaupunkiseudulla vuonna 2014. HSY:n julkaisuja 6/2015. 56 s.
- Mohr, C., DeCarlo, P. F., Heringa, M. F., Chirico, R., Slowik, J. G., Richter, R., Reche, C., Alasuey, A., Querol, X., Seco, R., Peñuelas, J., Jiménez, J. L., Crippa, M., Zimmermann, R., Baltensperger, U. and Prévôt, A. S. H. (2012), Identification and Quantification of Organic Aerosol from Cooking and Other Sources in Barcelona using Aerosol Mass Spectrometer Data. *Atmos. Chem. Phys.*, 12, 1649-1665, doi:10.5194/acp-12-1649-2012.
- Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Zhang, Q., Jimenez, J. L., Tian, J., Ulbrich, I. M., Kroll, J. H., Docherty, K. S., Chhabra, N. M., Hildebrandt, L., Decarlo, P. F., Lanz, V. A., Prevot, A. S. H., Dinar, E., Rudich, Y., and Worsnop, D. R. (2010). Organic Aerosol Components Observed in Worldwide Datasets from Aerosol Mass Spectrometry. *Atmos. Chem. Phys.*, 10:4625-4641.
- 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. and Jayne, J. T. (2011a). An Aerosol Chemical Speciation Monitor (ACSM) for Routine Monitoring of the Composition and Mass Concentrations of Ambient Aerosol. *Aerosol Sci. Technol.* 45:770-784.
- Ng, N. L., Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Zhang, Q., Ulbrich, I. M. and Worsnop, D. R. (2011b). Real-Time Methods for Estimating Organic Component Mass Concentrations from Aerosol Mass Spectrometer Data. *Environ. Sci. Technol.* 45:910-916.
- Niemi, J.V., Tervahattu, H., Vehkamäki, H., Kulmala, M., Koskentalo, T., Sillanpää, M. and Rantamäki, M. (2004). Characterization and Source Identification of a Fine Particle Episode in Finland. *Atmos. Environ.* 38: 5003-5012.
- Niemi, J.V., Tervahattu, H., Vehkamäki, H., Martikainen, J., Laakso, L., Kulmala, M., Aarnio, P., Koskentalo, T., Sillanpää, M. and Makkonen U. (2005). Characterization of Aerosol Particle Episodes Caused by Wildfires in Eastern Europe. *Atmos. Chem. Phys.* 5: 2299-2310.
- Niemi, J.V., Saarikoski, S., Aurela, M., Tervahattu, H., Hillamo, R., Westphal, D.L., Aarnio, P., Koskentalo, T., Makkonen, U., Vehkamäki, H., Kulmala, M. (2009). Long-range transport episodes of fine particles in southern Finland during 1999-2007. *Atmos. Environ.* 43: 1255-1264.
- Petit, J.-E., Favez, O., Sciare, J., Canonaco, F., Croteau, P., Mocnik, G., Jayne, J., Worsnop, D. and Leoz-Garziandia, E. (2014), Submicron Aerosol Source Apportionment of Wintertime Pollution in Paris, France by Double Positive Matrix Factorization (PMF<sup>2</sup>) Using an Aerosol Speciation Monitor (ACSM) and a Multi-Wavelength Aethalometer. *Atmos. Chem. Phys.*, 14, 13773-13787, doi:10.5194/acp-14-13773-2014.
- Petzold, A. and Schönlinner, M. (2004). Multi-angle Absorption Photometry—A New Method for the Measurement of Aerosol Light Absorption and Atmospheric Black Carbon. *J. Aerosol Sci.* 35: 421-441.

- Pirjola, L., Lähde, T., Niemi, J.V., Kousa, A., Rönkkö, T., Karjalainen, P., Keskinen, J., Frey, A. and Hillamo, R. (2012). Spatial and Temporal Characterization of Traffic Emissions in Urban Microenvironments with a Mobile Laboratory. *Atmos. Environ.* 63:156-167.
- Rolph., G. D. (2016). Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://www.ready.noaa.gov>). NOAA Air Resources Laboratory, College Park, MD.
- Saarikoski, S., Sillanpää, M., Sofiev, M., Timonen, H., Saarnio, K., Teinilä, K., Karppinen, A., Kukkonen, J. and Hillamo, R. (2007). Chemical Composition of Aerosols during a Major Biomass Episode over Northern Europe in Spring 2006: Experimental and Modelling Assessments. *Atmos. Environ.* 41: 3577-3589.
- Saarikoski, S., Timonen, H., Saarnio, K., Aurela, M., Järvi, L., Keronen, P., Kerminen, V.-M., and Hillamo, R. (2008). Sources of organic carbon in fine particulate matter in northern European urban air. *Atmos. Chem. Phys.*, 8, 6281-6295.
- Saarnio, K., Niemi, J.V., Saarikoski, S., Aurela, M., Timonen, H., Teinilä, K., Myllynen, M., Frey, A., Lamberg, H., Jokiniemi, J. and Hillamo, R. (2012). Using Monosaccharide Anhydrides to Estimate the Impact of Wood Combustion on Fine Particles in the Helsinki Metropolitan Area. *Boreal Environ. Res.* 17: 163-183.
- Sillanpää, M., Saarikoski, S., Hillamo, R., Pennanen, A., Makkonen, U., Spolnik, Z., Van Grieken, R., Koskentalo T. and Salonen, R. O. (2005), Chemical composition, mass size distribution and source analysis of long-range transported wildfire smokes in Helsinki. *Sci. Tot. Environ.* 350, 1-3: 119-135
- Soares, J., Kousa, A., Kukkonen, J., Matilainen, L., Kangas, L., Kauhaniemi, M., Riikonen, K., Jalkanen, J.P., Rasila, T., Hänninen, O., Koskentalo, T., Aarnio, M., Hendriks, C. and Karppinen, A. (2014). Refinement of a Model for Evaluating the Population Exposure in an Urban Area. *Geosci. Model Dev.* 7: 1885-1872, doi: 10.5194/gmd-7-1855-2014.
- Stein, A.F., Draxler, R.R, Rolph, G.D., Stunder, B.J.B., Cohen, M.D., and Ngan, F., (2015). NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system. *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 96, 2059-2077, <http://dx.doi.org/10.1175/BAMS-D-14-00110.1>.
- Timonen, H., Carbone, S., Aurela, M., Saarnio, K., Saarikoski, S., Ng, N.L., Cengaratna, M.R., Kulmala, M., Kerminen, V-M., Worsnop, D.R. and Hillamo, R., (2013). Characteristics, sources and water-solubility of ambient submicron organic aerosol in springtime in Helsinki, Finland. *J. Aerosol Sci*, 56, 61-77, <http://dx.doi.org/10.1016/j.aerosci.2012.06.005>.
- Timonen, H., Aurela, M., Carbone, S., Saarnio, K., Frey, A., Saarikoski, S., Teinilä, K., Kulmala, M. and Hillamo, R. (2014). Seasonal and diurnal changes in inorganic ions, carbonaceous matter and mass in ambient aerosol particles in an urban, background area. *Boreal Environ. Res.*, 19B, 71-86.
- Viidanoja, J., Sillanpää, M., Laakia, J., Kerminen, V-M., Hillamo, R., Aarnio, P., and Koskentalo, T., (2002). Organic and black carbon in PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> : 1 year of data from an urban site, Helsinki, Finland. *Atmos. Environ.* 36, 3183-3193.
- Zanobetti, A., Austin, E., Coull, B.A., Schwartz, J. and Koutrakis, P. (2014). Health Effects of Multi-pollutant Profiles. *Environ. Int.* 71: 13-19, doi: 10.1016/j.envint. 2014.05.023.
- Zhang, Q., Jiminez, J. L., Canagaratna, M. R., Ulbrich, I. M., Ng, N. L., Worsnop, D. R. and Sun, Y. (2011). Understanding Atmospheric Organic Aerosol via Factor Analysis of Aerosol Mass Spectrometry: a review. *Anal. Bioanal. Chem.* 401:3045-3067.

# 6 Liitteet

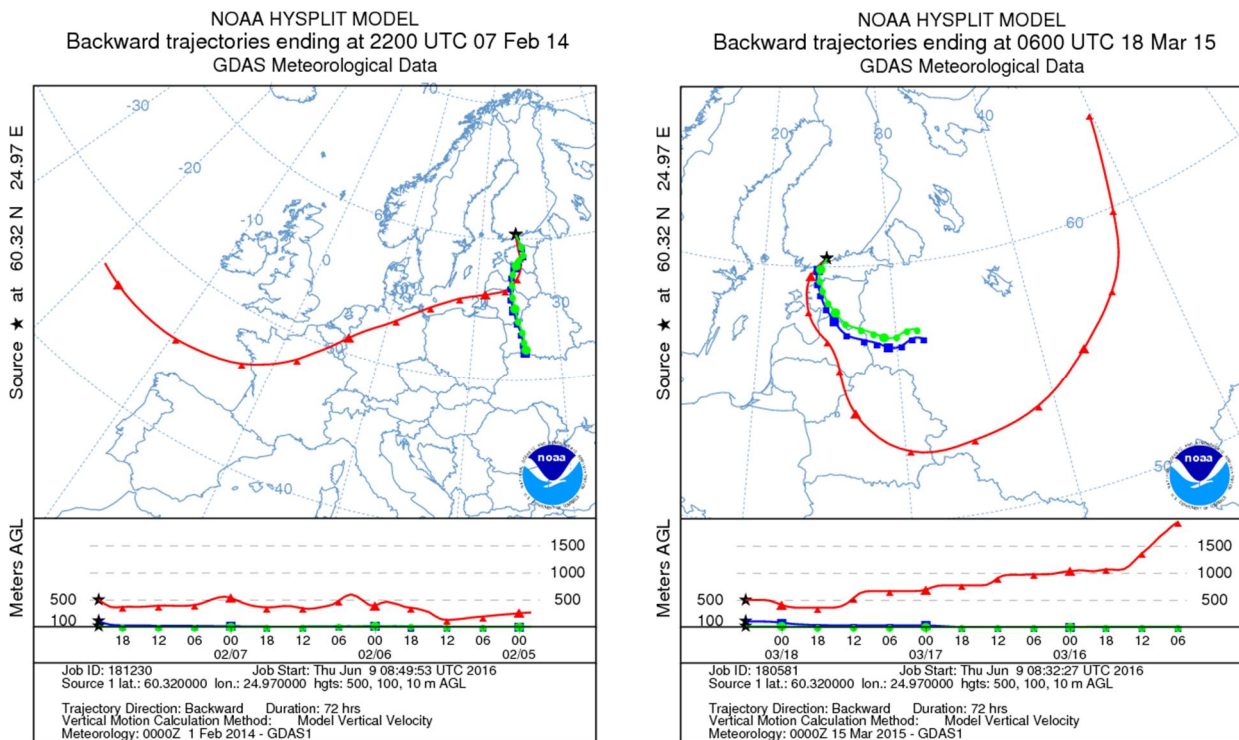
## Liite 1.1 Kuukausipitoisuudet

Mitattujen kemiallisten ainesosien (< 1,0 µm) ja pienhiukkasten (< 2,5 µm) massapitoisuuksien keskiarvot ja mittausten kattavuusprosentti eri kuukausina sekä koko mittausajanjaksolla. Joulukuu 2014 ja tammikuu 2015 on jätetty pois tulostenkäsittelystä mittausten alhaisen kattavuusprosentin vuoksi.

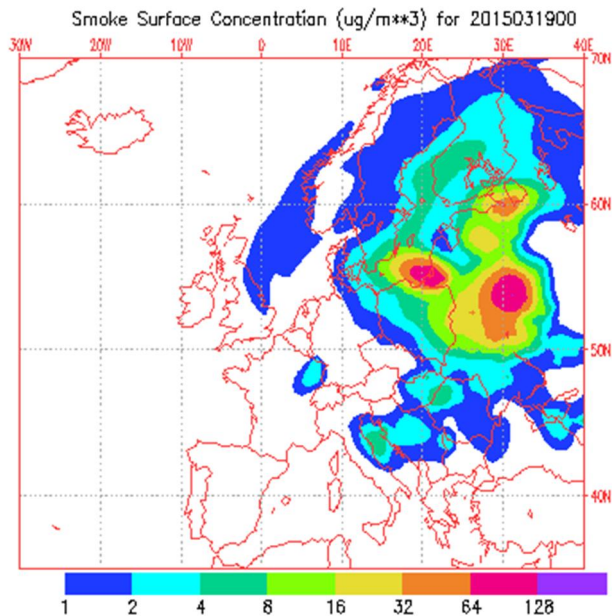
	Orgaaninen		Sulfaatti		Nitraatti		Ammonium		Musta hiili		PM <sub>2,5</sub>	
	Pitoisuus µg/m <sup>3</sup>	Kattavuus %	Pitoisuus µg/m <sup>3</sup>	Kattavuus %	Pitoisuus µg/m <sup>3</sup>	Kattavuus %	Pitoisuus µg/m <sup>3</sup>	Kattavuus %	Pitoisuus µg/m <sup>3</sup>	Kattavuus %	Pitoisuus µg/m <sup>3</sup>	Kattavuus %
5/2013	6,5	90	1,1	90	0,7	90	0,4	90	1,0	89	12,3	83
6/2013	7,7	95	1,6	95	0,6	95	0,5	95	0,9	95	13,2	95
7/2013	5,2	99	1,1	99	0,3	99	0,3	99	0,9	99	9,6	99
8/2013	5,1	99	0,9	99	0,4	99	0,3	99	1,1	99	9,5	99
9/2013	5,2	99	0,9	99	0,4	99	0,3	99	1,1	99	8,9	99
10/2013	2,5	76	0,6	76	0,5	76	0,3	76	0,7	76	5,4	76
11/2013	2,2	97	0,4	97	0,4	97	0,2	97	0,6	97	4,3	97
12/2013	2,9	99	0,8	99	0,8	99	0,5	99	0,7	99	6,9	99
1/2014	3,2	99	1,0	99	0,9	99	0,5	99	1,0	99	8,8	99
2/2014	4,8	99	1,1	99	1,6	99	0,9	99	1,1	99	12,8	98
3/2014	3,1	97	0,7	97	0,8	97	0,5	97	0,7	97	10,6	97
4/2014	2,6	71	0,3	71	0,4	71	0,2	71	0,7	71	8,0	71
5/2014	4,3	99	0,5	99	0,4	99	0,3	99	0,7	99	10,4	98
6/2014	3,3	99	0,3	99	0,2	99	0,2	99	0,6	99	8,8	99
7/2014	8,2	99	1,2	99	0,5	99	0,6	99	0,8	99	12,2	99
8/2014	5,7	99	0,9	99	0,3	99	0,4	99	0,7	99	8,6	93
9/2014	5,7	65	2,2	65	0,8	65	1,0	65	1,2	64	13,9	62
10/2014	4,6	74	1,4	74	0,8	74	0,7	74	0,9	74	9,9	74
11/2014	4,3	46	2,0	46	2,0	46	1,1	46	0,9	46	13,7	46
12/2014												
1/2015												
2/2015	2,9	99	0,7	99	1,6	99	0,7	99	0,7	99	7,8	99
3/2015	4,3	99	0,5	99	1,3	99	0,5	99	0,8	99	9,7	98
4/2015	2,4	99	0,5	99	0,7	99	0,3	99	0,5	99	5,7	99
<b>Koko mittausjakso</b>	<b>4,4</b>	<b>91</b>	<b>0,9</b>	<b>91</b>	<b>0,7</b>	<b>91</b>	<b>0,5</b>	<b>91</b>	<b>0,8</b>	<b>91</b>	<b>9,5(*)</b>	<b>90</b>

(\*) Tässä pienhiukkasten pitoisuuskeskiarvossa (9,5 µg/m<sup>3</sup>) on mukana vain ne ajanjaksot, joilta on saatavilla PM<sub>1</sub>-hiukkasten kemiallisen koostumuksen mittaustulokset. Koko kahden vuoden jaksolle laskettu pienhiukkasten pitoisuuden keskiarvo on 9,1 µg/m<sup>3</sup>, kun mukaan otetaan myös ne jaksot joilta PM<sub>1</sub>-koostumusta ei ole mitattu.

## Liite 1.2 Ilmavirtausten saapumisreitit ja avopalosavun leviämiskartta



Ilmavirtausten saapumisreitit Helsinkiin 7.2.2014 klo 24 (paikallista aikaa) sekä 18.3.2015 klo 8 (paikallista aikaa) (NOAA:n HYSPLIT-trajektorimallinnus). Trajektorit on esitetty kolmelle saapumiskorkeudelle (vihreä 10 m, sininen 100 m ja punainen 500 m).



Avopaloista kulkeutuneiden hiukkasten pitoisuusarvio yöllä 18.-19.3.2015 (NAAPS-mallinnustulos; <http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol/>).



**HSY:n julkaisuja | HRM:s publikationer 7/2016**

**ISSN-L** 1798-6087

**ISSN** 1798-6095 (pdf)

**ISBN** 978-952-7146-18-7 (pdf)

**Helsingin seudun ympäristöpalvelut -kuntayhtymä**

PL 100, 00066 HSY, Opastinsilta 6 A, 00520 Helsinki

Puh. 09 156 11, Fax 09 1561 2011, [www.hsy.fi](http://www.hsy.fi)

**Samkommunen Helsingforsregionens miljötjänster**

PB 100, 00066 HRM, Semaforbron 6 A, 00520 Helsingfors

Tfn. 09 156 11, Fax 09 1561 2011, [www.hsy.fi](http://www.hsy.fi)

**Helsinki Region Environmental Services Authority**

P.O. Box 100, FI-00066 HSY, Opastinsilta 6 A, 00520 Helsinki

Tel. +358 9 15611, Fax +358 9 1561 2011, [www.hsy.fi](http://www.hsy.fi)