



Pienhiukkasten kaukokulkeumaepisodit Etelä-Suomessa jaksolla 1999-2005

Jarkko V. Niemi, Sanna Saarikoski, Minna Aurela, Heikki Tervahattu, Risto Hillamo, Tea Luoto, Päivi Aarnio, Tarja Koskentalo, Ulla Makkonen, Jyrki Martikainen, Hanna Vehkamäki, Tareq Hussein, Markku Kulmala

Pienhiukkasten kaukokulkeumaepisodit Etelä-Suomessa jaksolla 1999-2005

YTV Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta
Seutu- ja ympäristötieto,
PL 521 (Opastinsilta 6 A)
00521 Helsinki
Puhelin (09) 156 11

www.ytv.fi

PJS B 2006:18
ISBN 951-798-614-9
ISSN 0357-5470

Valopaino Oy
Helsinki 2006

ESIPUHE

Tuoreet kansainväliset tutkimukset ovat osoittaneet, että pienhiukkaset (PM_{2,5}) aiheuttavat vakavia terveyshaittoja. Kuitenkin kysymys siitä, mitkä hiukkasten ominaisuudet ovat pääsyynä havaittuihin terveysvaikutuksiin, on edelleen selvää vastausta vailla. Suomessa suurin osa ilmassa leijuvasta pienhiukkasmassasta on kaukokulkeutunut maamme rajojen ulkopuolelta. Jopa pääkaupunkiseudun vilkasliikenteisillä alueilla keskimäärin 50-70 % pienhiukkasmassasta on peräisin kaukokulkeumasta. Ajoittain pienhiukkaspitoisuudet nousevat poikkeuksellisen korkeiksi kaukokulkeuman vuoksi, mutta tällaisten kaukokulkeumaepisodien yleisyys, voimakkuus, lähdealueet ja lähteet tunnetaan vielä melko puutteellisesti.

Tässä tutkimuksessa pyritään luomaan kokonaiskuva kaukokulkeumaepisodeista vuodesta 1999 alkaen, jolloin aloitettiin pienhiukkasten massapitoisuusmittaukset YTV:n Kallion kaupunkitausta-aseamalla Helsingissä ja Helsingin yliopiston Hyytiälän metsäasemalla. Työssä hyödynnettiin myös Ilmatieteen laitoksen tausta-aseamalla tehtyjen ionimittausten tuloksia. Lisäksi Hyytiälässä kerättyjä hiukkasnäytteitä analysoitiin useilla menetelmillä jakson 2001-2005 episodien ajalta. Myös ulkomaisten tutkimuslaitosten tuottamia meteorologisia ja kaukokartoitusaineistoja käytettiin hiukkaslähteiden selvittämisessä.

Tutkimuksen vastuullisena johtajana toimi Heikki Tervahattu Nordic Envicon Oy:stä ja päättäjänä Jarkko Niemi Helsingin yliopistosta. Tutkimuksen tekemiseen osallistuivat lisäksi Sanna Saarikoski, Minna Aurela, Risto Hillamo ja Ulla Makkonen Ilmatieteen laitokselta, Päivi Aarnio ja Tarja Koskentalo YTV:n Seutu- ja ympäristötiedosta sekä Tea Luoto, Jyrki Martikainen, Hanna Vehkamäki, Tareq Hussein ja Markku Kulmala Helsingin yliopistosta. Suuret kiitokset myös niille monille muille henkilöille, jotka osallistuivat työssä käytettyjen ilmanlaatuaineistojen tuottamiseen.

Helsingissä 15.8.2006

YTV Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta
Seutu- ja ympäristötieto

Irma Karjalainen
Tietopalvelujohtaja

Päivi Aarnio
Ympäristöryhmän päällikkö

Kuvailulehti

<i>Julkaisija</i>	Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta (YTV)		<i>Päivämäärä</i>
			15.8.2006
<i>Rahoittaja / Toimeksiantaja</i>	Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta (YTV), Helsingin yliopiston ympäristötutkimusyksikkö (HERC), Suomen Kulttuurirahasto (SKR), Suomen Akatemia (projektinnumero 201131), Maj ja Tor Nesslingin säätiö		
<i>Tekijät</i>	Jarkko V. Niemi, Sanna Saarikoski, Minna Aurela, Heikki Tervahattu, Risto Hillamo, Tea Luoto, Päivi Aarnio, Tarja Koskentalo, Ulla Makkonen, Jyrki Martikainen, Hanna Vehkamäki, Tareq Hussein, Markku Kulmala		
<i>Julkaisun nimi</i>	Pienhiukkasten kaukokulkeumaepisodit Etelä-Suomessa jaksolla 1999-2005		
<i>Julkaisusarjan nimi</i>	Pääkaupunkiseudun julkaisusarja PJS		<i>Nro</i> B2006:18
<i>Sivuja</i> 47	<i>ISSN</i> 0357-5470	<i>ISBN</i> 951-798-614-9	<i>Kieli</i> suomi
<i>Tiivistelmä</i>	<p>Tässä työssä tutkittiin pienhiukkasten (PM_{2.5}) kaukokulkeumaepisoodeja Etelä-Suomessa ja erityisesti pääkaupunkiseudulla vuosina 1999-2005. Tässä työssä pienhiukkasten kaukokulkeumaepisoodeiksi määriteltiin pääkaupunkiseudulla sellaiset jakso, jolloin pienhiukkasten 24-h liukuva keskiarvo nousi yli 25 µg m⁻³ Kallion kaupunkitausta-aseamalla ja samaan aikaan hiukkaspitoisuudet nousivat korkeiksi myös Luukin alueellisella tausta-aseamalla. Kallion keskimääräinen PM_{2.5}-pitoisuus oli 8,5 µg m⁻³ jaksolla 1999-2005, joten kaukokulkeumaepisodien aikaan pienhiukkasten 24-h keskiarvopitoisuudet olivat vähintään kolminkertaisia tavanomaiseen tasoon verrattuna. Kaukokulkeumaepisodien tunnistamisessa ja varmentamisessa hyödynnettiin myös Utön, Virolahden ja Hyytiälän maaseututausta-asemien ilmanlaatumittausten tuloksia.</p> <p>Valitut kriteerit täyttäviä pienhiukkasten kaukokulkeumaepisoodeja oli pääkaupunkiseudulla yhteensä 30 jaksolla 1999-2005. Niiden määrä oli 1-7 kpl/vuosi. Vuonna 2002 kaukokulkeumaepisodit heikensivät ilmanlaatua erityisen voimakkaasti, sillä episodit olivat melko pitkäkestoisia (yhteiskesto 9,3 vrk) ja hiukkaspitoisuudet nousivat ajoittain erittäin korkeiksi. Kuukausittaisen tarkastelun perusteella episoodeja esiintyi lähes vuosittain maaliskuussa ja satunnaisesti tammi-helmikuussa sekä elo-lokakuussa. Kaukokulkeumaepisodien aikaan pienhiukkasten 24-h maksimipitoisuudet vaihtelivat 25 ja 46 µg m⁻³ välillä, joten hiukkaspitoisuudet nousivat pääkaupunkiseudulla episodien aikaan suunnilleen samalle tasolle kuin Euroopan saasteisimpien kaupunkien tavanomaiset pitoisuudet. Ilmavirtaukset saapuvat episodien aikaan yleensä aina seuraavilta Itä-Euroopan alueilta: Baltian maat (Viro, Latvia ja Liettua), Venäjä, Valko-Venäjä, Ukraina ja/tai Puola.</p> <p>Pääkaupunkiseudulla oli episodien lähdeanalyysijaksolla (2001-2005) yhteensä 20 pienhiukkasten kaukokulkeumaepisodia. Noin puolet episoodeista johtui Itä-Euroopan tavanomaisten saasteiden (peräisin energiantuotannosta, liikenteestä, teollisuudesta, pienpoltosta jne.) kaukokulkeutumisesta Suomeen ja noin puolet episoodeista oli sellaisia, että Itä-Euroopan avopalojen (erilaisia maastopaloja ja kasvintähteiden polttoa pelloilla) päästöt nostattivat hiukkaspitoisuuksia voimakkaasti tavanomaisten saasteiden kaukokulkeutumisen lisäksi.</p>		
<i>Avainsanat</i>	Pienhiukkaset, kaukokulkeumaepisodit, kemiallinen koostumus		
<i>Jakelu</i>	YTV Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta		

Presentationsblad

<i>Publikationen har gitts ut av</i>	YTV Huvudstadsregionens samarbetsdelegation		<i>Datum</i>	15.8.2006
<i>Finansiär / Utgivare</i>	YTV Huvudstadsregionens samarbetsdelegation, Helsingfors universitets miljöforskningsenhet, Finska Kulturfond, Finlands Akademi (projektnummer 201131), Maj och Tor Nesslings stiftelse			
<i>Författare</i>	Jarkko V. Niemi, Sanna Saarikoski, Minna Aurela, Heikki Tervahattu, Risto Hillamo, Tea Luoto, Päivi Aarnio, Tarja Koskentalo, Ulla Makkonen, Jyrki Martikainen, Hanna Vehkamäki, Tareq Hussein, Markku Kulmala			
<i>Publikationens titel</i>	Episoder av fjärrtransport av finpartiklar i Södra Finland under perioden 1999-2005			
<i>Publikationsserie</i>	Huvudstadsregionens publikationsserie PJS		<i>Nr</i>	B2006:18
<i>Sidantal</i> 47	<i>ISSN</i> 0357-5470	<i>ISBN</i> 951-798-614-9	<i>Kieli</i>	finska
<i>Sammandrag</i>	<p>I detta arbete undersöktes episoder av fjärrtransport av finpartiklar (PM_{2.5}) i Södra Finland och speciellt i huvudstadsregionen åren 1999-2005. I detta arbete definierades sådana perioder för episoder av fjärrtransport av finpartiklar i huvudstadsregionen, då det 24-h glidande medelvärde steg över 25 µg m⁻³ i Berghälls stadsbakgrundsstation och samtidigt steg partikelhalterna högt även i Luks regionala bakgrundsstation. Den genomsnittliga PM_{2.5}- halten var 8,5 µg m⁻³ under perioden 1999-2005, således var 24-h genomsnittshalterna för finpartiklar vid tiden för fjärrtransport minst trefaldiga jämfört med den vanliga nivån. För att identifiera och säkerställa episoderna utnyttjades också resultat från luftkvalitetsmätningar i landsbygdsbakgrundsstationerna på Utö, Vederlax och Hyytiälä.</p> <p>Episoder av fjärrtransport, som uppfyllde de valda kriterierna, var sammanlagt 30 i huvudstadsregionen under perioden 1999-2005. De var 1-7 till antalet per år. År 2002 försvagade fjärrtransportsepisoder luftkvaliteten särskilt kraftigt, för episoderna var rätt långvariga (sammanlagd varaktighet 9,3 dygn) och partikelhalterna steg tidvis till synnerligen hög nivå. På basen av en månatlig observation förekom episoder närapå årligen i mars- april och sporadiskt i januari- februari, samt i augusti- oktober. Vid tiden för fjärrtransportsepisoderna varierade småpartiklarnas maximikoncentrationer mellan 25 och 46 µg m⁻³, så att partikelkoncentrationerna i huvudstadsregionen steg vid tiden för episoderna till ungefär samma nivå, som de sedvanliga koncentrationerna i Europas mest förorenade städer. Luftströmningarna anlände vid tiden för episoderna i allmänhet alltid från följande områden i Östeuropa: Baltiska staterna (Estland, Lettland och Litauen), Ryssland, Vitryssland, Ukraina och/eller Polen.</p> <p>I Huvudstadsregionen förekom under episodernas källanalysperiod (2001-2005) sammanlagt 20 episoder av långväga der av finpartiklar. Cirka hälften av episoderna berodde på fjärrtransport av Östeuropas sedvanliga föroreningar (härstammande från energiproduktion, trafik, industri, småskalig vedeldning, osv.) till Finland och cirka hälften av episoderna var sådana, att utsläppen från Östeuropas öppna bränder (olika terrängbränder och förbränning av växtrester på åkrarna) kraftigt höjde koncentrationerna av finpartiklar utöver den sedvanliga fjärrtransporten av föroreningar.</p>			
<i>Nyckelord</i>	finpartiklar, episoder av fjärrtransport, kemisk sammansättning			
<i>Distribution</i>	YTV Huvudstadsregionens samarbetsdelegation Semaforbron 6 A, 00520 HELSINGFORS, tfn 15 611			

Documentation page

<i>Publisher</i>	Helsinki Metropolitan Area Council (YTV)		<i>Date</i>	15.8.2006
<i>Financed by/ Commissioned by</i>	Helsinki Metropolitan Area Council (YTV), Helsinki University Environmental Research Centre (HERC), Finnish Cultural Foundation (SKR), Academy of Finland (contract no. 201131), Maj and Tor Nessling Foundation			
<i>Authors</i>	Jarkko V. Niemi, Sanna Saarikoski, Minna Aurela, Heikki Tervahattu, Risto Hillamo, Tea Luoto, Päivi Aarnio, Tarja Koskentalo, Ulla Makkonen, Jyrki Martikainen, Hanna Vehkamäki, Tareq Hussein, Markku Kulmala			
<i>Title of publication</i>	Long-range transport episodes of fine aerosol particles in southern Finland during 1999-2005			
<i>Series</i>	The Helsinki Metropolitan Area Publication Series PJS		<i>Nro</i>	B2006:18
<i>Pages</i> 47	<i>ISSN</i> 0357-5470	<i>ISBN</i> 951-798-614-9	<i>Language</i> Finnish	
<i>Abstract</i>	<p>In this study long-range transport (LRT) episodes of fine aerosol particles (PM_{2.5}) were investigated in Southern Finland, especially in Helsinki metropolitan area, during 1999-2005. The following criteria were defined for the detection of PM_{2.5} LRT episodes in Helsinki metropolitan area; 24-h PM_{2.5} concentration is higher than 25 µg m⁻³ at Kallio monitoring site (urban background) in Helsinki, and particle concentrations increase simultaneously at Luukki monitoring site (regional background) in Espoo. Furthermore, the results of air quality measurements performed at Hyytiälä, Utö and Virolahti stations were utilized to confirm the origin of long-range transported particles. During the LRT episodes 24-h PM_{2.5} concentrations varied between 25 and 46 µg m⁻³, which are 3-5 times higher than the average value (8.5 µg m⁻³) at Kallio during 1999-2005.</p> <p>The number of PM_{2.5} LRT episodes varied between 1 - 7 per year during 1999-2005, the total number being thirty. LRT episodes deteriorated air quality especially in 2002 strongly because the durations of the episodes were quite long (total time 9.3 days). At monthly level, the LRT episodes occurred almost annually in March and April and occasionally in January and February as well as in August-October. During the episodes, backward air mass trajectories typically arrived from the neighbouring countries of Eastern Europe: Estonia, Latvia, Lithuania, Russia, Belarus, Ukraine and Poland.</p> <p>In Helsinki metropolitan area, twenty PM_{2.5} LRT episodes occurred during the source analysis period (2001-2005). Approximately half of the episodes were caused by the LRT of ordinary anthropogenic pollutants (from energy production, traffic, industry, residential burning, etc.) originated from Eastern Europe. Other half of the episodes contained abundant particles from open biomass burning fires in Eastern Europe as well as pollutants from the ordinary anthropogenic pollutant sources of the same region.</p>			
<i>Key words</i>	fine particles, long-range transport episode, chemical composition			
<i>Distributed by</i>	YTV Helsinki Metropolitan Area Council Opastinsilta 6 A, 00520 HELSINKI, Finland phone + 358 9 15 611			

SISÄLLYSLUETTELO

1. TUTKIMUKSEN TAUSTA JA TAVOITTEET	1
2. AINEISTOT JA MENETELMÄT.....	3
2.1 YTV:n ilmanlaatu- ja säämittaukset pääkaupunkiseudulla	3
2.2 Ilmatieteen laitoksen ionimittaukset Utössä ja Virolahdella	3
2.3 Helsingin yliopiston hiukkasmittaukset Hyytiälässä.....	3
2.4 Hyytiälän episodinäytteistä tehdyt analyysit	5
2.4.1 SEM/EDX	5
2.4.2 SSR, IC ja LC/MS.....	6
2.5. Trajektorit, MODIS-palohavainnot ja NAAPS-savukartat	6
3. TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU	7
3.1 Kaukokulkeumaepisodit pääkaupunkiseudulla jaksolla 1999-2005	7
3.1.1 Episodien tunnistaminen, voimakkuus, kesto ja määrä.....	7
3.1.2 Ilmavirtausten saapumisreitit ja tuulen suunta.....	15
3.2 Episodihiukkasten koostumus Hyytiälässä ja lähdearviot jaksolla 2001-2005	18
3.2.1 Episodinäytteiden hiukkaspitoisuudet ja ilmavirtausten saapumisreitit	18
3.2.2 Hiukkasten kemiallinen koostumus ja arviot lähteistä	21
3.2.2.1 SEM/EDX -analyysien tulokset.....	21
3.2.2.2 SSR-, IC- ja LC/MS-analyysien tulokset.....	24
3.2.2.3 Biomassan polton päästöjen osuus ja lähteet	26
3.2.2.4 Kooste episodihukkasten lähdearvioista.....	33
4. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	36
LÄHDELUETTELO	38
LIITTEET	

1. TUTKIMUKSEN TAUSTA JA TAVOITTEET

Tuoreet kansainväliset tutkimukset osoittavat, että pienhiukkaset (PM_{2,5}, halkaisija alle 2,5 µm) aiheuttavat vakavia terveyshaittoja (WHO 2003). Pienhiukkaspitoisuuksien on havaittu olevan yhteydessä mm. sydän- ja verisuonitautikuolleisuuteen sekä keuhkosityöpään. Erilaisista päästölähteistä peräisin olevien pienhiukkasten koon, kemiallisen koostumuksen ja terveydellisten haittojen välisiä yhteyksiä ei kuitenkaan tunneta vielä kunnolla. Tähänastisissa tutkimuksissa ei ole havaittu turvallista pitoisuusrajaa, jonka alapuolella haittoja ei esiintyisi.

Suomessa pienhiukkasten päästömäärät ja pitoisuudet ovat melko matalia verrattuna Keski- ja Itä-Euroopan saasteisiin alueisiin (EMEP 2001, 2002; Euroopan komissio 2005; Ruuskanen ym. 2001; Van Dingenen ym. 2004), ja suurin osa ilman pienhiukkasmassasta on peräisin maamme rajojen ulkopuolelta. Jopa Helsingissä vilkasliikenteisessä ympäristössä (Vallila) keskimäärin noin 50-70 % pienhiukkasmassasta on peräisin kaukokulkeumasta (Karppinen ym. 2004; Vallius ym. 2003). Kaukokulkeuman aiheuttaman taustapitoisuuden suuruus vaihtelee voimakkaasti ilmavirtausten lähdealueen suunnan ja muiden sääolosuhteiden mukaan. Jäämeren ja Atlantin suunnalta saapuvat ilmavirtaukset ovat yleensä erityisen puhtaita, kun taas Itä- ja Keski-Euroopan saasteisilta alueilta saapuvat ilmavirtaukset nostavat hiukkaspitoisuudet usein korkeiksi Suomessa (Sogacheva ym. 2005).

Hiukkaspitoisuudet nousevat ajoittain poikkeuksellisen korkeiksi, kun heikosti sekoittuneet ilmavirtaukset saapuvat sateettomalla säällä alueilta, joissa on erityisen runsaasti hiukkaspäästöjä. Tällaisia kaukokulkeumaepisodien hiukkasten koostumusta ja lähteitä on tutkittu tähän mennessä Suomessa kuuden episodin ajalta.¹ Tutkittujen episodien päälähteet ovat olleet seuraavat: helmikuussa 1998 merisuolaa Atlantilta ja fossiilisten polttoaineiden päästöjä Länsi-Euroopasta (Tervahattu ym. 2002a; Tervahattu ym. 2002c), syyskuussa 2001 palavan kiven polton päästöistä lentotuhkaa Viron Narvan suunnalta ja maaperäpölyä kuivilta alueilta Kazakstanin suunnalta (Tervahattu ym. 2002b; Tervahattu ym. 2004), maaliskuussa 2002 peltojen kevätkulotusten ja fossiilisten polttoaineiden päästöjä Itä-Euroopasta (Niemi ym. 2003; Niemi ym. 2004) sekä elo-syyskuussa 2002 maastopalojen ja fossiilisten polttoaineiden päästöjä Itä-Euroopasta (Hänninen ym. 2003; Niemi ym. 2003; Niemi ym. 2005; Räisänen ym. 2004; Sillanpää ym. 2005b).

Vaikka edellä mainitut kaukokulkeumaepisodit on tutkittu perusteellisesti, jää yleiskuva episodien määrästä, voimakkuudesta, hiukkaskoostumuksesta ja lähteistä varsin epäselväksi näiden yksittäisten episodien perusteella. Tässä tutkimuksessa pyrittiin luomaan tarkempi kokonaiskuva kaukokulkeumaepISODEISTA pääkaupunkiseudulla ja yleisemmin Etelä-Suomessa. Työn päätavoitteet olivat seuraavat:

¹ Lisäksi kuivilta alueilta kaukokulkeutuneiden maaperähiukkasten voimakkaita laskeumia on tutkittu Suomessa, mutta näiden menneinä vuosikymmeninä tapahtuneiden episodien vaikutusta ilman hiukkaspitoisuuksiin ei tunneta kunnolla. Huhtikuussa 1965 tuli heikon sateen mukana silmin havaittavaa pölyä, jonka sisältämät siitepölyt viittasivat lähteen olevan Ukrainan ja Mustanmeren alueen arot (tietolähteenä Kulmala 2006). Joulukuussa 1968 Mustanmeren suunnalta kaukokulkeutunut multa värjäsi lumen laajoilla alueilla Itä-Suomessa punertavan mustanpuhuvaksi (ns. "mustan lumen talvi", tietolähteenä Kulmala 2006). Maaliskuussa 1991 Saharasta kulkeutunutta pölyä havaittiin Pohjois-Skandinaviassa saakka lumen pinnalla (Franzén ym. 1991).

- 1) Kehittää kaukokulkeumaepisodien tunnistamiseen ja kuvaamiseen sopivat menetelmät ja kriteerit pääkaupunkiseudulle.
- 2) Selvittää pääkaupunkiseudulla esiintyneiden kaukokulkeumaepisodien määrä, kesto, voimakkuus ja potentiaaliset lähdealueet jaksolla 1999-2005.
- 3) Tutkia kaukokulkeumaepisodien hiukkaskoostumusta ja potentiaalisia päästölähteitä jaksolla 2001-2005. Erityisesti pyrittiin selvittämään biomassan poltosta peräisin olevien hiukkasten määrää ja avopaloja niiden lähteenä.

Pääkaupunkiseudulta ei ollut saatavilla kattavaa hiukkanäytesarjaa kaukokulkeumaepisodien ajalta, minkä vuoksi episodien hiukkaskoostumusta tutkittiin Hyytiälässä kerätyistä näytteistä. Tutkimusjakso rajattiin alkamaan vuodesta 2001, sillä tällöin alettiin kerätä sekä PM_{1-} että $PM_{1-2.5}$ -kokojakeen näytteitä Hyytiälässä. Lisäksi vuodesta 2001 alkaen on saatavilla satelliittihavaintoihin perustuvat päivittäiset MODIS-avopalopistekartat.

2. AINEISTOT JA MENETELMÄT

Tutkimuksessa käytetyt YTV:n, Helsingin yliopiston ja Ilmatieteen laitoksen ilmanlaatu- ja sääaineistot on koottu taulukkoon 1. Mittauspaikkojen sijainnista esitetään kartta liitteessä 1. Lisäksi tutkimuksessa hyödynnettiin ilmapvirtausten kulkeutumisreittejä kuvaavia trajektoreita, satelliittihavaintoja avopaloalueista ja avopalosavujen leviämistä kuvaavia mallinnustuloksia. Kaikki edellä mainitut aineistot ja niiden tuottamisessa käytetyt menetelmät kuvataan lyhyesti seuraavissa luvuissa.

2.1 YTV:n ilmanlaatu- ja säämittaukset pääkaupunkiseudulla

Tässä työssä käytettiin erityisesti YTV:n Kallion ja Luukin mittausasemien PM_{2.5}- ja PM₁₀-tuloksia, sillä Kallion tulokset kuvaavat Helsingin kaupunkitaustapitoisuuksia ja Luukki pääkaupunkiseudun alueellista taustapitoisuutta. Kallion PM_{2.5}-mittausarjasta korvattiin joitain lyhyitä puuttuvia jaksoja erityisesti Helsingin Vallilan aseman (liikenneympäristö) vastaavilla tuloksilla. Kallion NO- ja NO₂-pitoisuuksia käytettiin paikallisen liikenteen päästöjen indikaattorina. Tuulen suuntaa ja nopeutta tarkasteltiin Kallion (vuodet 1999-2001) ja Pasilan (vuodet 2002-2005) mittausten perusteella. Kaikkien edellä mainittujen mittausten ajallinen resoluutio on yksi tunti. Tarkempaa tietoa mittausmenetelmistä ja -asemista löytyy YTV:n julkaisemista Ilmanlaatu pääkaupunkiseudulla -vuosiraporteista (Aarnio ym. 2005) ja YTV:n verkkosivuilta (<http://www.ytv.fi/FIN/ilmanlaatu/>).

2.2 Ilmatieteen laitoksen ionimittaukset Utössä ja Virolahdella

Ilmatieteen laitoksen Utön ja Virolahden tausta-asemien ionimittausten tuloksia käytettiin pääkaupunkiseudulla havaittujen kaukokulkeumaepisodien varmentamisessa. Tässä työssä esitetään seuraavien kemiallisten komponenttien yhteispitoisuus (=“ionisumma”): SO₄²⁻ + (NO₃⁻ + HNO₃ g) + (NH₄⁺ + NH₃ g). Ionipitoisuudet mitattiin hiukkasten kokonaismassasta (TSP, hiukkasten kokonaisleijuma). Mittausten ajallinen resoluution on vuorokausi ja näytteiden vaihto aika kello 8. Mittausmenetelmät on kuvattu lyhyesti Ilmatieteen laitoksen Ilmanlaatumittauksia -sarjassa (Leinonen 2001), ja mittausasemista löytyy kuvaus seuraavilta verkkosivuilta: <http://www.nilu.no/projects/ccc/sitedescriptions/fi/index.html>.

2.3 Helsingin yliopiston hiukkasmittaukset Hyytiälässä

Helsingin yliopiston SMEAR II -aseman hiukkasten massa- ja lukumääräpitoisuusmittausten tuloksia hyödynnettiin pääkaupunkiseudulla havaittujen kaukokulkeumaepisodien varmentamisessa ja episodihiuksien koon kuvaamisessa. Lisäksi jakson 2001-2005 episodien aikaan kerätyistä PM₁- ja PM_{1-2.5}-kokoluokan hiukkasnäytteistä tehtiin kemiallisia analyysejä, jotka kuvataan seuraavissa luvuissa. SMEAR II -asema sijaitsee Hyytiälän metsäasemalla, Tampeleelta noin 50 km koilliseen. Mittausasemasta on kuvaus seuraavilla verkkosivuilta: <http://www.atm.helsinki.fi/SMEAR/index.php?action=1>.

Taulukko 1. Tutkimuksessa käytetyt kotimaiset ilmanlaatu- ja sääaineistot, hiukkasnäytteet ja niiden analyysimenetelmät sekä tulosten tuottaja-organisaatiot.

Mitattut komponentit	Analyysimenetelmä	Ilmanlaatuaineistot ja hiukkasnäytteet: organisaatiot, keräyspaikat ja ajallinen kattavuus					
		YTV					
		Kallio	Luuksi	Vallila	Pasila	Ilmatieteen laitos	Helsingin yliopisto
		1 h	1 h	1 h	1 h	Utö ja Virolahti 1 vrk (~ klo 08-08)	Hyytiälä 2-3 vrk (~ klo 08-08)
1) Hiukkasten massapitoisuus:							
TSP							1999-2005
PM ₁₀		1999-2005	1999-2003				1999-2005
PM _{2.5}		1999-2005	2004-2005	1999-2005			1999-2005
PM ₁							2001-2005
2) Hiukkasten lukumäärämääräpitoisuus:							
90-500 nm kokoluokka (~ akkumulaatiomoodin hiukkaset)							1999-2005 ¹
3) NO- ja NO₂-pitoisuudet		1999-2005					
4) Tuulen nopeus ja suunta		1999-2001			2002-2005		
5) Analyysit TSP-näytteistä							
Seuraavien kemiallisten komponenttien pitoisuudet (=ionisumma): SO ₄ ²⁻ + (NO ₃ + HNO ₃ g) + (NH ₄ ⁺ + NH ₃ g)	Ionikromatografia (IC), Ilmatieteen laitos					1999-2005	
6) Analyysit PM₁- ja PM_{1+2.5}-näytteistä:							Episodinäytteet 2001-2005
Hiukkasten morfologia ja seuraavien alkuaineiden semi-kvantitatiiviset painoprosenttisuhteet: Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti ja Fe	Elektronimikroskopia (SEM/EDX), Helsingin yliopisto						
7) Analyysit PM₁-näytteistä:							
a) Seuraavien monosakkaridien summapitoisuus (=ΣMA): levoglukosaani, + galaktosaani + mannosaaani	Nestekromatografia-massaspektrometria (LC/MS), Ilmatieteen laitos						Episodinäytteet 2001-2005
b) Musta hiili (BC)	Smoke Stain Reflectometer (SSR), Ilmatieteen laitos						
c) Seuraavien ionien pitoisuudet: SO ₄ ²⁻ , NO ₃ , NH ₄ ⁺ , K ⁺ , oksalaatti, sukkinnaatti ja malonaatti	Ionikromatografia (IC), Ilmatieteen laitos						

¹ Hiukkasten lukumääräpitoisuusmittausten aikaresoluutio on 10 minuuttia.

Hyytiälässä on kerätty kokoeroteltuja hiukkasnäytteitä kaskadi-impaktorilla vuodesta 1999 alkaen. Jaksolla 1999-2000 mitattiin kolmen eri kokoluokan massapitoisuuksia: $PM_{2.5}$, $PM_{2.5-10}$ ja $PM_{>10}$. Vuodesta 2001 alkaen on käytetty kolmiasteimpaktoria (DEKATI PM_{-10}). Impaktoriasteet keräävät seuraavien kokoluokkien hiukkasia: $PM_{1-2.5}$, $PM_{2.5-10}$ ja $PM_{>10}$. Lisäksi alle yhden mikrometrin kokoiset hiukkaset (PM_1) kerätään pohjasuodattimelle. Impaktiotasoilla hiukkaset kerätään polykarbonaattikalvoille (Nuclepore 800 203, halkaisija 25 mm, pinnassa laimennettua Apiezon L vakuumirasvaa) ja pohjasuodattimena on reiällinen teflonsuodatin (Gelman Teflo R2P J047, suodattimen halkaisija 47 mm, reikien halkaisija 2 μ m). Hiukkasten keräysaika on 2-3 vuorokautta. Tarkempi kuvaus hiukkaskeräyksestä ja näytteiden punnituksesta on seuraavassa artikkelissa: Laakso ym. (2003).

SMEAR II -asemalla seurataan jatkuvien (resoluutio 10 min) DMPS-mittausten (Differential Mobility Particle Sizer, ks. Aalto ym. 2001) avulla 3-500 nm kokoisten hiukkasten lukumäärää ja kokojakaamaa. Laitteisto on ollut jatkuvassa käytössä 31.1.1996 alkaen ja sitä on käytetty mm. uusien aerosolihiukkasten muodostumisen tutkimiseen (esim. Kulmala ym. 2001). Tässä tutkimuksessa esitetään 90-500 nm kokoisten hiukkasten lukumääräpitoisuustuloksia, sillä kyseinen kokoluokka (~ akkumulaatiomoodi) kuvaa hyvin kaukokulkeutuneiden hiukkasten pitoisuuksia.

2.4 Hyytiälän episodinäytteistä tehdyt analyysit

Hyytiälän SMEAR II -asemalla kerättyjen hiukkasnäytteiden koostumusta tutkittiin 29 keräysjakson ajalta, jolloin pienhiukkaspitoisuudet nousivat erityisen korkeiksi Hyytiälässä ja/tai Helsingissä. Analyysihin valittiin PM_{1-} ja $PM_{1-2.5}$ -kokoluokan hiukkasnäytteitä, sillä kaukokulkeumaepisodien hiukkaset olivat pääosin näissä kokoluokissa (erityisesti PM_{1-} -kokoluokassa). PM_{1-} -näytteet analysoitiin neljällä eri menetelmällä: SEM/EDX (hiukkasmassan visuaalinen tarkastelu ja valikoidut alkuainesuhteet), SSR (musta hiili), IC (valikoitujen ionien pitoisuudet) ja LC/MS (valikoitujen monosakkaridien yhteispitoisuus). $PM_{1-2.5}$ -näytteet analysoitiin ainoastaan SEM/EDX -menetelmällä. Analyysimenetelmät kuvataan seuraavissa luvuissa.

2.4.1 SEM/EDX

Hyytiälän PM_{1-} ja $PM_{1-2.5}$ -kokoluokan hiukkasnäytteistä analysoitiin valikoitujen alkuaineiden (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti ja Fe) painoprosenttisuhteet pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM, malli ZEISS DSM 962), johon oli kytketty energiadiispersiivinen röntgenmikroanalyysaattori (EDX, malli LINK ISIS, mittausohjelma ZAF 4). Analyysit tehtiin käyttäen 20 kV jännitettä ja röntgenspektrien keräysaika oli 20-30 sekuntia.

SEM/EDX-analyysejä varten hiukkasnäytteistä leikattiin pieni pala (koko noin 0,5 cm^2), joka kiinnitettiin kaksipuolisella teipillä alumiinikiekon päälle. Näytteiden päälle höyrystettiin ohut hiilikalvo, jotta pintojen sähköjohtavuus paranisi. Kustakin näytteestä tehtiin kymmenen alkuaineanalyysiä noin 60 x 40 μ m kokoisilta alueilta (2000 x suurennus), joissa oli runsaasti hiukkasia. Joissain PM_{1-} -näytteissä hiukkasia oli melko vähän, minkä vuoksi analyysit tehtiin pienemmältä, runsaasti hiukkasia sisältäviltä alueelta (5000-10000 x suurennus). Analyysien

aikana tarkasteltiin myös hiukkasmassan visuaalista yleisilmettä ja erityisesti suurikokoisten (geometrisen halkaisija \sim yli 1 μm) biologisten hiukkasten esiintymistä näytteissä.

PM_{1-2.5}-näytteistä hiukkaset olivat usein topografialtaan epätasaisina kasaumina, mikä heikentää SEM/EDX-analyysin kvantitatiivista tarkkuutta. Mitatut alkuainesuhteet sopivat kuitenkin hyvin eri näytteiden vertailuun. PM₁-näytteissä hiukkaset eivät sitä vastoin muodostaneet korkeita kasaumia, joten varsinkin korkeina pitoisuuksina esiintyneiden alkuaineiden (S, K ja Si) tulosten luotettavuus on melko hyvä. Esimerkiksi SEM/EDX- ja IC-analyysien (kuvattu seuraavassa luvussa) perusteella lasketut K/S-suhteet olivat erittäin lähellä toisiaan PM₁-näytteissä (Regressiosuoran kerroin $\alpha=1,0$ ja selitysaste $r^2=0,96$).

2.4.2 SSR, IC ja LC/MS

Smoke Stain Reflektometrillä (SSR) mitattiin hiukkasnäytteiden tummuusastetta (reflectance) kustakin PM₁-näytteestä kolmesta eri kohdasta. Näiden kolmen tuloksen keskiarvosta laskettiin absorptiokerroin, jonka perusteella laskettiin muuntokerrointa käyttäen mustan hiilen (BC) pitoisuus samalla tavalla kuin Sillanpään ym. (2005b) tutkimuksessa.

Ionikromatografilla (IC) mitattiin PM₁-näytteistä seuraavien ionien pitoisuudet: sulfaatti (SO₄²⁻), nitraatti (NO₃⁻), sukkiniaatti, malonaatti, oksalaatti, ammonium (NH₄⁺) ja kalium (K⁺). Nestekromatografi-massaspektrometrillä (LC/MS) mitattiin samoista näytteistä seuraavien monosakkaridianhydriidien yhteispitoisuus (ΣMA): levoglukosaani, galaktosaani ja mannoosaani. Kustakin PM₁-näytteestä leikattiin yhden kolmasosan kokoinen pala (koko suodattimen halkaisija 47 mm), ja hiukkaset uutettiin ionivapaaseen veteen (Millipore Alpha-Q). Kemialliset analyysit tehtiin samasta uuttoliuoksesta: IC-analyysit tehtiin kahdella Dionex-500-laitteistolla ja LC/MS-analyysit Agilent 1100-laitteistolla. IC- ja LC/MS-analyysimenetelmistä on tarkempi kuvaus seuraavassa artikkelissa: Sillanpää ym. (2005b).

2.5. Trajektorit, MODIS-palohavainnot ja NAAPS-savukartat

Kaukokulkeumaepisodien hiukkasten potentiaalisia lähdealueita tarkasteltiin ilmvirtausten kulkeutumisreittejä kuvaavien trajektoreiden avulla. Trajektorit tehtiin käyttäen HYSPLIT4 (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model, Draxler ja Rolph 2003) -mallia NOAA:n (National Oceanic and Atmospheric Administration, USA) internet-palvelimella (Rolph 2003). Trajektorit laskettiin kolmelle eri korkeudelle (50, 250 ja 500 m), joista 50 ja 250 metrin korkeudet edustanevat yleensä rajakerroksen alapuolisten ilmassojen kulkeutumista ja 500 metrin korkeus sen yläpuolisten ilmvirtausten suuntaa.

Avopalojen esiintymistä tarkasteltiin MODIS (MODerate-resolution Imaging Spectroradiometer) -satelliittimittausten perusteella (Justice ym. 2002). Päivittäiset palopistekartat on saatavilla Web Fire Mapper -verkkopalvelimesta (<http://maps.geog.umd.edu>). Avopaloista peräisin olevan savun leviämistä tarkasteltiin NAAPS (The Navy Aerosol Analysis and Prediction System) -mallin tulosten perusteella (Naval Research Laboratory, Monterey, California, USA). NAAPS-mallin kuvaus ja savukartat on saatavilla seuraavilta verkkosivuilta: <http://www.nrlmry.navy.mil/aerosol/>.

3. TULOKSET JA NIIDEN TARKASTELU

Tulokset ja niiden tarkastelu on jaettu kahteen pääluokkaan. Luvussa 3.1 esitetään kooste kaukokulkeumaepisodien yleisyydestä, voimakkuudesta ja lähdealueista pääkaupunkiseudulla jaksolla 1999-2005. Luvussa 3.2. tarkastellaan episodin hiukkaskoostumusta Hyytiälässä ja esitetään lähdearviot jaksolle 2001-2005.

3.1 Kaukokulkeumaepisodit pääkaupunkiseudulla jaksolla 1999-2005

3.1.1 Episodien tunnistaminen, voimakkuus, kesto ja määrä

Hiukkasten kaukokulkeutumisen voimakkuutta voidaan seurata pääkaupunkiseudulla niin, että tarkastellaan kaikkien YTV:n mittausasemien hiukkaspitoisuustuloksia samanaikaisesti: voimakkaiden kaukokulkeumajaksojen aikaan hiukkaspitoisuudet nousevat kaikilla mittausasemilla yhtä aikaa korkealle tasolle. Kaukokulkeutuneiden hiukkasten pitoisuuksien seuraamiseen sopivat parhaiten mittausasemat, joiden läheisyydessä on vain vähän paikallisia hiukkaslähteitä. Pääkaupunkiseudulla tällaisia mittauspaikkoja ovat Helsingin kaupunkitausta-asema Kalliossa ja erityisesti pääkaupunkiseudun alueellinen tausta-asema Luukissa (Pohjois-Espoossa). Tässä tutkimuksessa kaukokulkeuman voimakkuutta tarkasteltiin Kallion PM_{2,5}-pitoisuuksien (jakso 1999-2005) sekä Luukin PM₁₀- (jakso 1999-2003) ja PM_{2,5}-pitoisuuksien (jakso 2004-2005) avulla.

Voimakkaiden kaukokulkeumajaksojen tunnistamista sekä niiden voimakkuuden ja keston kuvaamista varten tuntikeskiarvotulokset ovat liian lyhyitä, sillä yksittäisten tai muutamien tuntien pitoisuuspiikit johtuvat usein paikallisista hiukkaspäästöistä. Vuorokausikeskiarvot ovat puolestaan liian pitkiä lyhyiden kaukokulkeumajaksojen kuvaamiseen. Esimerkiksi yhden vuorokauden mittainen kaukokulkeumajakso voi ajoittua kahden peräkkäisen päivän ajalle, jolloin episodi jää helposti havaitsematta liian heikon aikaresoluution vuoksi. Tässä työssä tuntipitoisuudet muunnettiin 24 tunnin liukuviksi keskiarvoiksi, jotka "häivyttävät" yksittäiset korkeat tuntiarvot ja tuovat esiin myös lyhyehköt, peräkkäisille päiville jakautuvat episodit. 24-h liukuva keskiarvo tarkoittaa sitä, että jokaiselle tunnille lasketaan sitä edeltävän ja seuraavan 12 tunnin ajalta keskiarvopitoisuus. Esimerkiksi klo 13 24-h liukuva keskiarvopitoisuus on klo 01-24 välisen jakson tuntipitoisuuksien keskiarvo.

Kaukokulkeumaepisodi määritellään tässä työssä seuraavasti: Kallion PM_{2,5} 24-h liukuva keskiarvopitoisuus ylittää arvon 25 µg m⁻³ vähintään yhden tunnin ajan ja samaan aikaan pitoisuudet nousevat korkeiksi myös Luukissa. Koska Luukissa mitattiin jaksolla 1999-2003 vain PM₁₀-pitoisuutta ja jaksolla 2004-2005 vain PM_{2,5}-pitoisuutta, jouduttiin kaukokulkeumaepisodien tunnistamisessa käytetyt ehdot määrittämään kummallekin jaksolle erikseen. Kaukokulkeumaepisoodeiksi määriteltiin jaksot, joiden aikana täytyivät seuraavat kriteerit:

1) Vuodet 1999-2003:

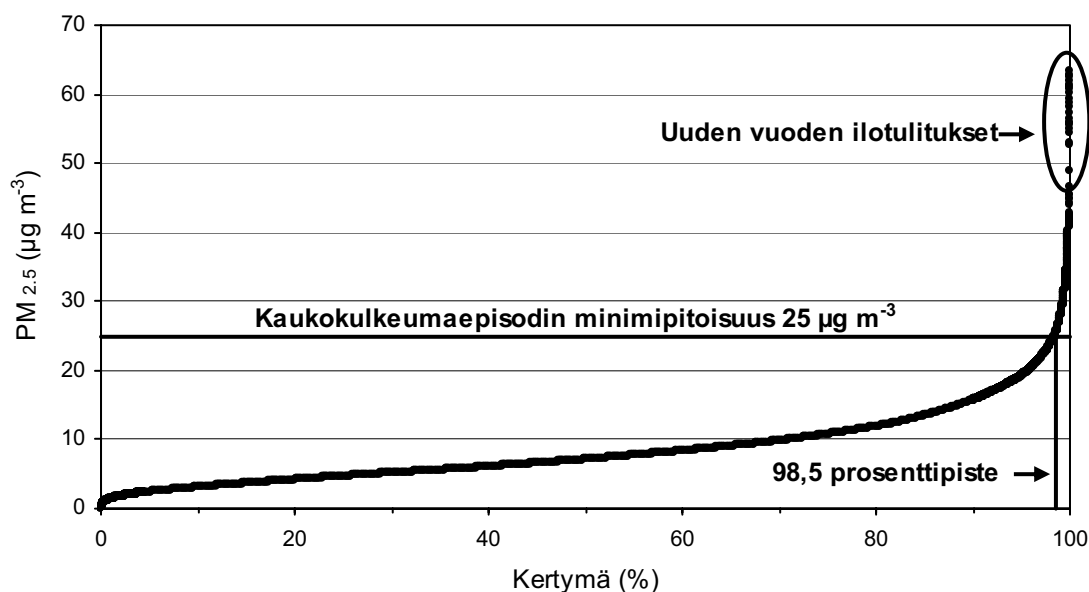
Kallion PM_{2,5} 24-h liukuva keskiarvo > 25 µg m⁻³ ja samaan aikaan Luukin PM₁₀ liukuva 24-h keskiarvo > 25 µg m⁻³.

2) Vuodet 2004-2005:

Kallion PM_{2.5} liukuva 24-h keskiarvo > 25 µg m⁻³ ja samaan aikaan Luukin PM_{2.5} liukuva 24-h keskiarvo > 20 µg m⁻³.

Kaukokulkeumaepisodin PM_{2.5} 24-h liukuvan keskiarvopitoisuuden raja-arvoksi valittiin 25 µg m⁻³, sillä Euroopan komissio on ehdottanut samaa arvoa PM_{2.5}-vuosipitoisuuskatoksi, joka tulisi saavuttaa vuoteen 2010 mennessä (Euroopan komissio 2005; Lahtinen 2005). Kyseinen vuosikattopitoisuus on noin kolminkertainen verrattuna Kallion keskimääräiseen PM_{2.5}-pitoisuustasoon, joka oli 8,5 µg m⁻³ jaksolla 1999-2005. Euroopan komission ehdottamaa vuosipitoisuuskattoa on kritisoitu varsin korkeaksi, sillä esimerkiksi Yhdysvalloissa kaupunkitausta-alueiden vuosipitoisuusstandardi on 15 µg m⁻³ (Kaliforniassa 12 µg m⁻³) ja WHO:n globaali PM_{2.5}-vuosiohjearvo on 10 µg m⁻³ (Salonen 2005). Tähänastisissa tutkimuksissa ei ole havaittu turvallista pitoisuusrajaa, jonka alapuolella terveyshaittoja ei esiintyisi (WHO 2003).

Kaukokulkeumaepisodien rajan (> 25 µg m⁻³) ylittäviä 24-h liukuvia keskiarvopitoisuusarvoja oli 1,5 % (= 38 vrk) Kallion mittaustuloksista seitsemän vuoden aikana jaksolla 1999-2005 (Kuva 1). Alla esitettävien tulosten perusteella tästä ajasta ~1,3 prosenttiyksikköä (= 33 vrk) luokiteltiin johtuvaksi pääosin kaukokulkeumaepisodeista, ~0,1 prosenttiyksikköä (= 3 vrk) sekä paikallisista päästöistä että kaukokulkeumasta (kaukokulkeumaepisodille valitut pitoisuuskriteerit eivät ylittyneet Luukissa) ja ~0,07 prosenttiyksikköä (= 2 vrk) paikallisista uuden vuoden ilotulitusten päästöistä. Kaukokulkeumaepisodit muodostivat 4,7 % jakson 1999-2005 pitoisuuskertymästä (= aika * pitoisuus, eli kuvan 1 käyrän alla jäävä pinta-ala). Koska kaikki yli 46 µg m⁻³ suuruiset PM_{2.5} 24-h liukuvat keskiarvopitoisuudet johtuivat ilotulitusten aiheuttamista paikallisista hiukkaspäästöistä, kaukokulkeumaepisodien aikaan pitoisuudet vaihtelivat 25 ja 46 µg m⁻³ välillä.



Kuva 1. Kallion PM_{2.5}-pitoisuudet (24-h liukuva KA) suuruusjärjestyksessä jaksolla 1999-2005. Kalliosta puuttui mittaustuloksia joiltain lyhyitä jaksoilta (< 2 % mittausajasta), ja nämä puuttuvat jaksot on korvattu muiden mittausasemien (erityisesti Vallilan) PM_{2.5}-tuloksilla.

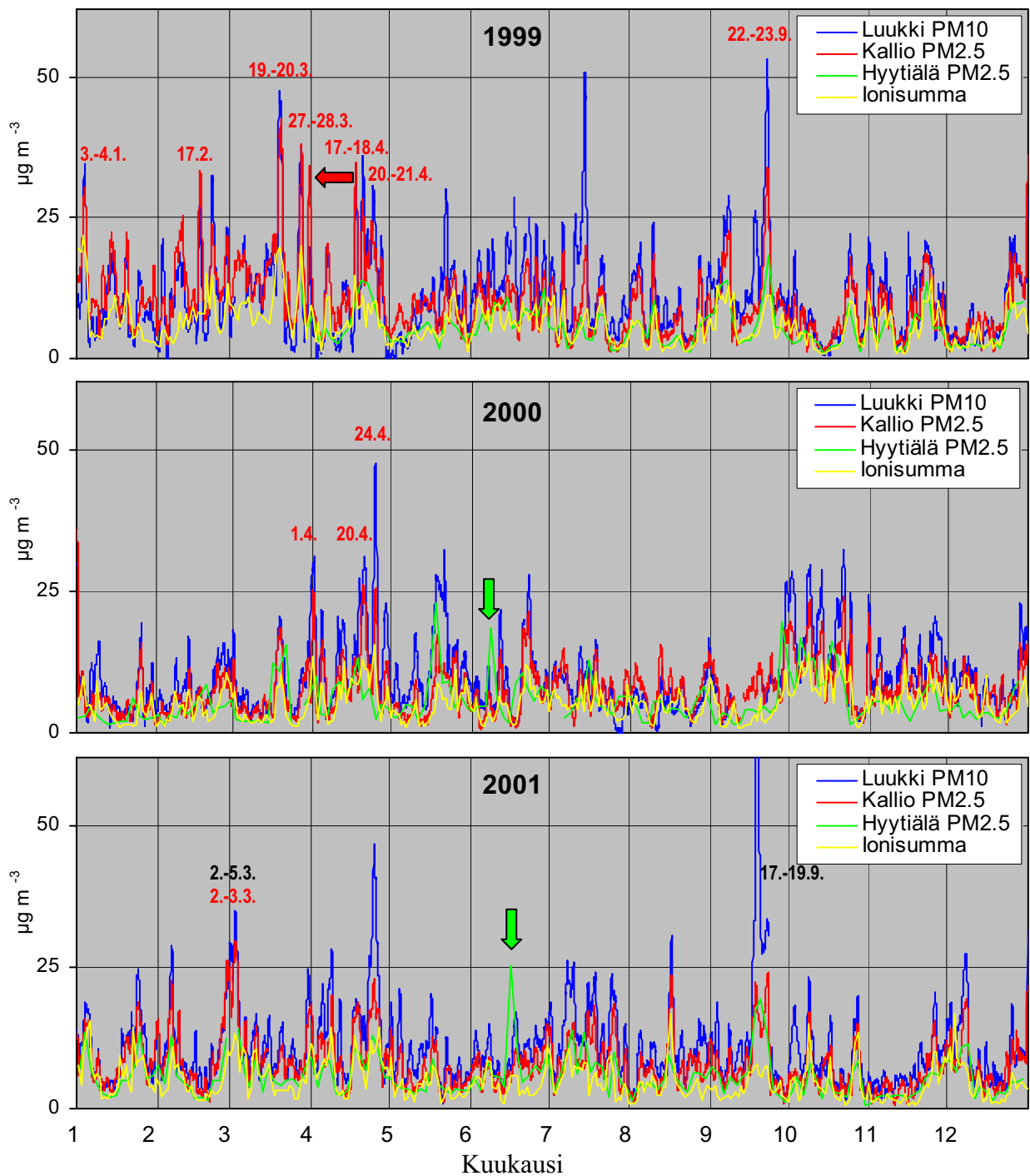
Kuvassa 2 on esitetty jaksolla 1999-2005 mitatut hiukkaspitoisuustulokset (24-h liukuvina keskiarvoina) Kalliosta ja Luukissa, ja kaukokulkeumaepisodit on merkitty punaisilla päivämäärillä. Koska kaukokulkeutuneiden hiukkasten pitoisuuden tarkkaa seuranta vaikeuttavat pääkaupunkiseudun paikalliset hiukkaspäästöt², kuvassa esitetään mittaustuloksia myös Hyytiälän, Utön ja Virolahden tausta-asemilta kaukokulkeumaepisodien varmentamiseksi. Hyytiälästä esitetään PM_{2,5}-pitoisuus. Utöstä sekä Virolahdelta esitetään ionisummapitoisuus (= SO₄²⁻ + (NO₃⁻ + HNO₃ g) + (NH₄⁺ + NH₃ g)) niin, että kullekin päivälle valittiin ionisummatulos siltä mittausasemalta jossa pitoisuus oli korkein.

Kaikkien kuvassa 2 esitettyjen kaukokulkeumaepisodien kestot ja niiden voimakkuutta kuvaavat hiukkaspitoisuudet on koottu taulukkoon 2. Jakson 1999-2005 aikana oli yhteensä 30 kaukokulkeumaepisodia. Niiden kesto vaihteli 3 tunnin (30.10.2003 episodi) ja 3,6 vuorokauden välillä (4.-8.3.2003 episodi), ja keskimääräinen episodin pituus oli 1,1 vuorokautta. Episodin kestolla tarkoitetaan niiden tuntien lukumäärää, jonka aikana kaukokulkeumaepisodin kriteerit täyttyivät. Esimerkiksi jos episodin kesto on kolme tuntia, kaukokulkeuma on voinut nostattaa pitoisuuksia lähelle 25 µg m⁻³ tasoa pitkäksi aikaa sekä ennen että jälkeen episodihuippua, mutta kaukokulkeumaepisodin kriteerit ylittävän, riittävän voimakkaan vaiheen kesto on ollut vain kolme tuntia. Episodin keston ei siis lasketa mukaan sellaisia episodin heikompia vaiheita, joissa episodikriteerit eivät ole täyttyneet.

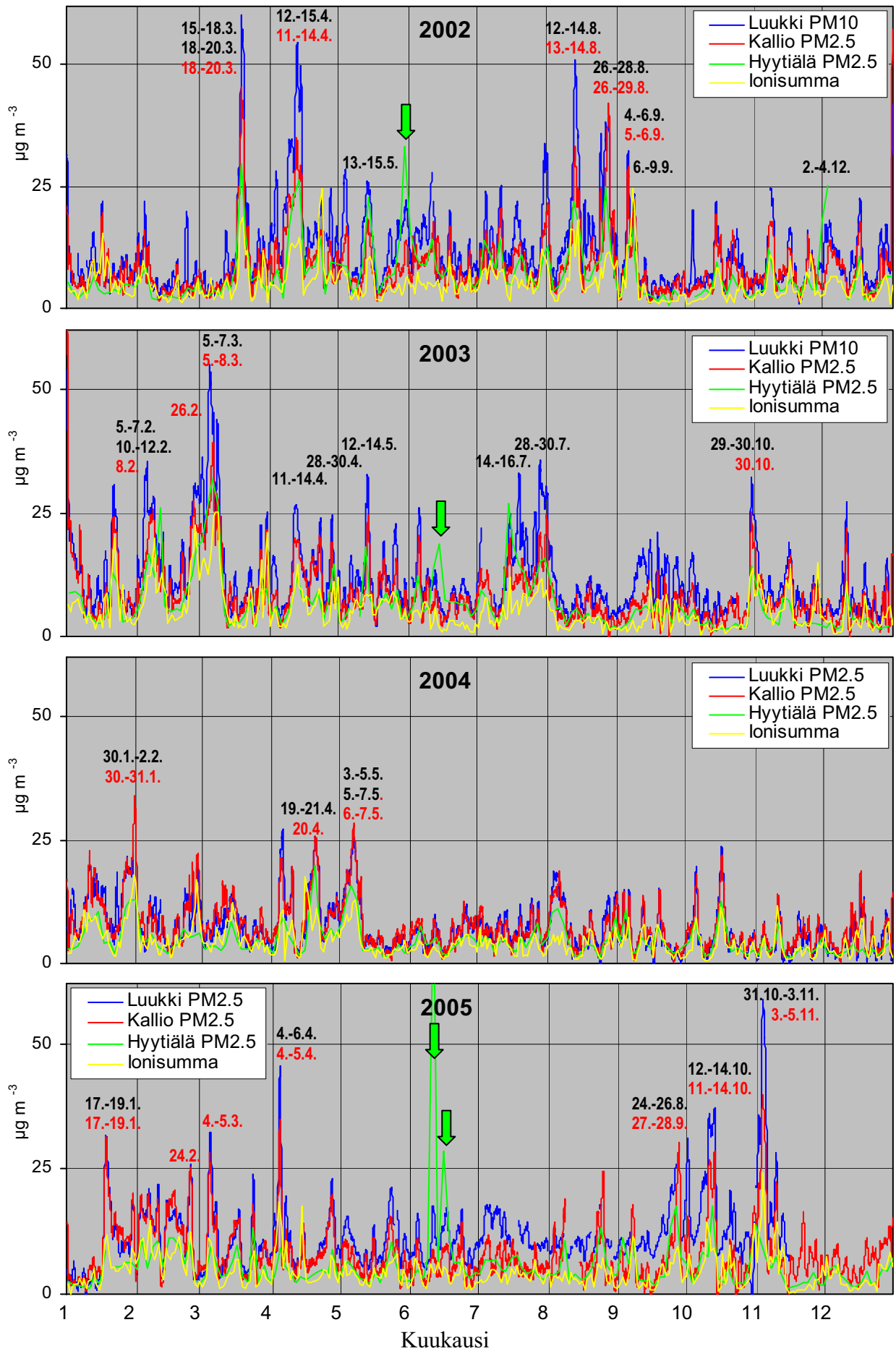
Episodien aikana mitattuja Kallion PM_{2,5}-pitoisuuksia on kuvattu taulukossa 2 kolmella eri tavalla: 1) keskiarvopitoisuus (KA) on laskettu episodin keston ajalle 24-h liukuvista keskiarvoista, 2) 24-h_{max} on 24-h liukuvan keskiarvon saavuttama korkein tuntiarvo ja 3) 1 h_{max} on episodin aikana mitattu korkein tuntiarvo. Korkein keskiarvopitoisuus (37 µg m⁻³) ja 24-h_{max}-pitoisuus (46 µg m⁻³) havaittiin 18.-20.3.2002 olleen episodin aikaan. Korkein 1 h_{max}-pitoisuus (81 µg m⁻³) havaittiin puolestaan 5.-6.9.2002 olleen episodin aikaan.

Taulukossa 2 on esitetty episodien ajalta myös Kallion PM₁₀-pitoisuus sekä Luukin PM₁₀- (jakso 1999-2003) ja PM_{2,5}-pitoisuus (jakso 2004-2005). Joidenkin episodien aikaan Kalliossa on ollut selvästi ilmassa myös paikallisista lähteistä peräisin olevia karkeita (PM_{10-2,5}) (katupöly)hiukkasia, jolloin Kallion PM₁₀-pitoisuus on ollut huomattavasti korkeampi kuin Kallion PM_{2,5}-pitoisuus ja Luukin PM₁₀-pitoisuus. Tällaisten episodien aikaan Kallion PM_{2,5}/PM₁₀-suhteen arvo on matala, mutta Kallion ja Luukin PM₁₀-pitoisuuksien suhteen arvo ovat korkea (esim. 17.-18.4.1999 episodi). Myös kaukokulkeutuneessa hiukkasmassassa on ollut mukana hieman karkeita hiukkasia useissa episodeissa. Näiden episodien aikaan Kallion ja Luukin PM₁₀-pitoisuudet ovat olleet selvästi korkeampia kuin Kallion PM_{2,5}-pitoisuus, jolloin sekä Kallion PM_{2,5}/PM₁₀-suhteen arvo että Kallion ja Luukin PM₁₀-pitoisuuksien suhteen arvo ovat matalia (esim. 22.-23.9.1999 episodi). Erityisen poikkeuksellinen kaukokulkeumajakso oli syyskuussa

² Pääkaupunkiseudun päästöt voivat kohottaa hieman Luukin hiukkaspitoisuuksia, kun heikosti sekoittuneet ilmajoukko saapuvat etelän ja idän väliseltä sektorilta. Esimerkiksi Espoon keskusta sijaitsee ~12 km etelään Luukista ja Helsingin keskusta ~20 km kaakkoon Luukista. Lisäksi Luukin paikallisen leirintäalueen päästöt voivat nostattaa satunnaisesti pitoisuuksia. Kallion hiukkaspitoisuudet voivat kohota paikallisen liikenteen päästöjen vuoksi erityisesti heikkotuulisissa olosuhteissa. Tämän vuoksi paikallisten lähteiden ja kaukokulkeuman tarkkaa osuutta on mahdoton erottaa täysin luotettavasti toisistaan.



Kuva 2. Kallion $\text{PM}_{2.5}$ -pitoisuus (24-h liukuva KA) ja Luukin PM_{10} - tai $\text{PM}_{2.5}$ -pitoisuus (24-h liukuva KA), Hyytiälän $\text{PM}_{2.5}$ -pitoisuus (2-3 vrk:n KA) sekä Utön tai Virolahden Ionisumma (1 vrk:n KA) jaksolla 1999-2005. Luukin $\text{PM}_{2.5}$ -mittausmenetelmä vaihtui vuonna 2005, minkä vuoksi kyseiset tulokset eivät ole täysin vertailukelpoisia ja luotettavia. Punaiset päivämäärät osoittavat kaukokulkeumaepisodit pääkaupunkiseudulla. Mustat päivämäärät osoittavat ne Hyytiälän keräysjaksot, joiden näytteistä tehtiin kemiallisia analyysejä. Punainen nuoli vuoden 1999 diagrammissa osoittaa Kalliossa olleen hiukkaspitoisuushuipun ($> 25 \mu\text{g m}^{-3}$), joka ei johtunut kaukokulkeumasta sillä Luukissa hiukkaspitoisuudet olivat samaan aikaan matalat. Vihreät nuolet osoittavat Hyytiälän $\text{PM}_{2.5}$ -pitoisuushuippuja, jotka johtuivat mittausvirheestä korkean siitepölypitoisuuden vuoksi. Pitoisuushuiput vuosien vaihteissa johtuvat paikallisen ilotulituksen päästöistä (esim. erityisen voimakas Kalliossa vuoden 2002-2003 vaihteessa).



Taulukko 2. Ilmanlaatuammittausten tuloksia pääkaupunkiseudulla, Utössä ja Virolahdella kaukokulkeumaepisodien aikaan jaksolla 1999-2005.¹

Episodin alku	Episodin loppu	Kesto		PM _{2,5}		PM _{2,5}		PM _{2,5}		PM ₁₀		PM _{2,5} /PM ₁₀		PM ₁₀		PM _{2,5}		PM _{2,5} /PM ₁₀		PM _{2,5} /PM _{2,5}		Tuulen nop.		NO		NO ₂		IS		IS/PM _{2,5}				
		Kal.	Kal.	PM _{2,5}	PM _{2,5}	Kal.	Kal.	PM _{2,5}	PM _{2,5}	Kal.	Kal.	PM _{2,5}	PM _{2,5}	Kal.	Kal.	PM _{2,5}	PM _{2,5}	Kal.	Kal.	PM _{2,5}	PM _{2,5}	Kal.	Kal.	Pas., Kal.	Pas., Kal.	Kal.	Kal.	NO	NO ₂	Kal.	Kal.	Virol., Utö	Virol., Utö	
		vrk	KA	KA	KA	KA	KA	KA	KA	KA	KA	KA	KA	KA	KA	KA	KA	KA	KA	KA	KA	KA	KA	m s ⁻¹	KA	KA	KA	KA	KA	KA	KA	KA	KA	KA
			µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³	µg m ⁻³
03/01/1999 14:00	04/01/1999 14:00	1,0	28	31	39	36	0,80	31	-	1,16	-	-	4,0 Kal.	8	17	22	0,71																	
17/02/1999 04:00	17/02/1999 14:00	0,5	33	33	39	39	0,84	27	-	1,44	-	-	3,0 Kal.	18	45	8	0,24																	
19/03/1999 02:00	21/03/1999 02:00	2,0	37	43	54	46	0,80	39	-	1,18	-	-	3,9 Kal.	4	36	20	0,47																	
27/03/1999 13:00	28/03/1999 14:00	1,1	33	38	56	40	0,84	33	-	1,21	-	-	2,8 Kal.	4	36	20	0,53																	
17/04/1999 22:00	18/04/1999 13:00	0,7	32	35	47	44	0,72	30	-	1,47	-	-	5,6 Kal.	2	22	15	0,43																	
20/04/1999 16:00	21/04/1999 01:00	0,4	27	28	73	51	0,53	34	-	1,50	-	-	4,8 Kal.	4	34	11	0,39																	
22/09/1999 01:00	23/09/1999 15:00	1,6	30	34	44	47	0,64	43	-	1,09	-	-	4,4 Kal.	8	33	11	0,32																	
01/04/2000 00:00	01/04/2000 02:00	0,1	25	25	36	43	0,59	29	-	1,48	-	-	1,9 Kal.	5	39	14	0,56																	
20/04/2000 04:00	20/04/2000 09:00	0,3	26	26	73	57	0,45	28	-	2,04	-	-	2,0 Kal.	30	61	13	0,50																	
24/04/2000 20:00	25/04/2000 00:00	0,2	25	25	39	52	0,48	47	-	1,11	-	-	3,8 Kal.	3	36	16	0,64																	
02/03/2001 05:00	03/03/2001 14:00	1,4	28	30	35	32	0,88	32	-	1,00	-	-	4,1 Kal.	6	36	13	0,43																	
18/03/2002 10:00	20/03/2002 16:00	2,3	37	46	58	53	0,71	48	-	1,10	-	-	5,9 Pas.	6	30	19	0,41																	
11/04/2002 22:00	14/04/2002 20:00	3,0	29	35	44	57	0,51	46	-	1,24	-	-	3,2 Pas.	6	47	15	0,43																	
13/08/2002 01:00	14/08/2002 06:00	1,3	30	33	45	44	0,67	47	-	0,94	-	-	4,3 Pas.	3	24	18	0,55																	
26/08/2002 21:00	29/08/2002 00:00	2,2	34	42	54	44	0,77	36	-	1,22	-	-	3,5 Pas.	3	28	12	0,29																	
05/09/2002 18:00	06/09/2002 08:00	0,6	27	29	81	41	0,67	31	-	1,32	-	-	3,6 Pas.	8	32	13	0,45																	
08/02/2003 01:00	08/02/2003 05:00	0,2	25	26	36	33	0,76	27	-	1,22	-	-	1,3 Pas.	28	45	20	0,77																	
26/02/2003 01:00	26/02/2003 16:00	0,7	26	27	36	33	0,80	30	-	1,10	-	-	3,5 Pas.	17	38	23	0,85																	
04/03/2003 09:00	08/03/2003 21:00	3,6	30	39	49	43	0,71	45	-	0,96	-	-	3,5 Pas.	7	41	25	0,64																	
30/10/2003 13:00	30/10/2003 14:00	0,1	25	25	40	33	0,75	32	-	1,03	-	-	6,0 Pas.	6	31	14	0,56																	
30/01/2004 12:00	31/01/2004 19:00	1,3	29	34	47	31	0,94	-	-	-	-	-	5,4 Pas.	4	26	18	0,53																	
20/04/2004 05:00	20/04/2004 13:00	0,3	25	26	37	53	0,48	-	25	-	1,00	-	3,7 Pas.	4	46	11	0,42																	
06/05/2004 21:00	07/05/2004 14:00	0,8	27	28	40	63	0,42	-	25	-	1,08	-	4,8 Pas.	8	40	13	0,46																	
17/01/2005 22:00	19/01/2005 02:00	1,2	29	31	38	36	0,80	-	30	-	0,97	-	6,5 Pas.	4	20	12	0,39																	
24/02/2005 20:00	24/02/2005 23:00	0,2	25	25	42	49	0,52	-	26	-	0,96	-	2,5 Pas.	38	65	12	0,48																	
04/03/2005 23:00	05/03/2005 14:00	0,7	27	28	35	37	0,72	-	30	-	0,90	-	3,2 Pas.	1	30	10	0,36																	
04/04/2005 17:00	05/04/2005 15:00	1,0	31	35	50	53	0,58	-	41	-	0,76	-	5,1 Pas.	2	24	18	0,51																	
27/09/2005 23:00	28/09/2005 19:00	0,9	28	30	36	40	0,69	-	-	-	-	-	3,1 Pas.	5	34	9	0,30																	
11/10/2005 15:00	14/10/2005 10:00	1,4	27	29	39	36	0,74	-	34	-	0,79	-	3,7 Pas.	11	39	12	0,41																	
03/11/2005 15:00	05/11/2005 23:00	2,4	33	40	55	39	0,84	-	50	-	0,66	-	5,6 Pas.	3	21	24	0,60																	
Episodien keskiarvo		1,1	29	32	47	44	0,69	36	33	1,24	0,89	-	4,0	9	35	15	0,49																	
Jakson 1999-2005 keskiarvo		-	8,5	-	-	15,8	0,54	11,1	7,4	1,42	-	-	-	7,0	24,1	5,1	0,60																	

¹ Pääkaupunkiseudun mittausasemien kaikki keskiarvot (KA) on laskettu 24-h liukuviista keskiarvoista. Taulukossa käytetyt lyhenteet ovat seuraavat: IS=Ionisumma (= SO₄²⁻ + NO₃⁻ + HNO₃(g) + NH₄⁺ + NH₃(g)), Pas.=Pasila, Kal.=Kallio, Luuk.=Luukki ja Virol.=Virolahti. Keltaisella korostetut arvot ovat poikkeuksellisen suuria arvoja ja sinisellä korostetut poikkeuksellisen pieniä.

² Kallion mittausalusta ei ollut saatavilla, ja se on korvattu Vallilan PM_{2,5}-tuloksella. ³ Luukin mittausmenetelmä vaihtui vuonna 2005, ja tulokset eivät ole täysin vertailukelpoisia ja luotettavia.

2001; tällöin kaukokulkeutui pääosin karkeita ($PM_{2.5-10}$) hiukkasia, ja tässä työssä käytetyt pienhiukkasten kaukokulkeumaepisodin kriteerit eivät ylittyneet (ks. kuva 2, episodi ei mukana taulukossa 2). Episodihiuksien pitoisuuksia jaksolla 2001-2005 eri kokojakeissa tarkastellaan lisää Hyytiälän tulosten perusteella luvussa 3.2.1.

Taulukkoon 2 on koottu myös useita erilaisia ilmanlaatuun ja tuulen nopeuteen liittyviä tuloksia ja suhteita, joiden avulla voidaan arvioida suuntaa antavasti, ovatko paikalliset päästöt saattaneet nostattaa merkittävästi Kallion ja Luukin $PM_{2.5}$ -hiukkaspitoisuuksia episodien aikaan. Alla on listattu lyhyesti näiden indikaattoriarvojen tulkinta:

1) Tuulen nopeus hyvin matala

- paikalliset päästöt sekoittuvat heikosti ja voivat nostattaa hiukkaspitoisuuksia

2) Kalliossa NO - ja/tai NO_2 -pitoisuus korkea

- erityisesti paikallisen liikenteen pakokaasupäästöistä peräisin olevia saasteita ilmassa

3) Kallion ja Luukin $PM_{2.5}$ -pitoisuuksien suhde korkea

- Kalliossa runsaasti paikallisista alkuperää olevia pienhiukkasia

4) Virolahden ja Utön ionisumma nousee vain vähän verrattuna hiukkaspitoisuuden nousuun Kalliossa

- Virolahdella ja Utössä on ollut episodien aikaan vain vähän kaukokulkeumalle tyypillisiä kemiallisia komponentteja sisältäviä aerosoleja. On kuitenkin tärkeää huomata se, että ionisumma ei toimi kovin hyvänä kaukokulkeuman indikaattorina sellaisille episodeille joiden hiukkasmassa koostuu pääosin mineraalihiukkasista, runsashiilisistä hiukkasista tai merisuolasta.

Edellä mainittujen indikaattoreiden poikkeavat arvot on korostettu taulukossa 2 keltaisella ja sinisellä värillä. Erityisesti näiden kaukokulkeumaepisodien aikaan myös pääkaupunkiseudun paikalliset päästöt ovat voineet nostattaa merkittävästi pienhiukkaspitoisuuksia. Korkeat ionisumman pitoisuudet episodien aikaan viittaavat kuitenkin siihen, että suurin osa episodien aikaisesta $PM_{2.5}$ -massasta on todennäköisesti ollut kaukokulkeutunutta näidenkin episodien aikaan. Ainoastaan yhden episodien (17.2.1999) aikaan ionisummapitoisuus ei noussut juurikaan (ks. myös kuva 2), joten tämän episodien osalta jää epävarmaksi, oliko kaukokulkeuma pääsyy korkeisiin pienhiukkaspitoisuuksiin pääkaupunkiseudulla. Mikäli kaukokulkeuman voimakkuutta haluttaisiin seurata nykyistä tarkemmin pääkaupunkiseudulla, tarvittaisiin Luukin lisäksi toinen puhtaan tausta-alueen mittaussasema (esimerkiksi Helsingin edustalle saareen).

Suomessa on saatavilla $PM_{2.5}$ -pitoisuuksista useiden vuosien pituinen mittaussarja Helsingin lisäksi vain Hyytiälästä (26.3.1999 alkaen yhtenäinen mittaussarja). Mikäli $PM_{2.5}$ -pitoisuudet nousevat korkeiksi sekä Helsingissä että Hyytiälässä, on se selkeä varmistus kaukokulkeumaepisodin esiintymisestä. Useimpien episodien aikaan hiukkaspitoisuudet nousivat voimakkaasti myös Hyytiälässä, mikä osoittaa että monet episodeista ulottuivat laajoille alueille Suomessa. Koska Hyytiälä sijaitsee melko kaukana Helsingistä (~ 200 km) ja Hyytiälän hiukkasmassamittausten ajallinen resoluutio on melko karkea (2-3 vrk keräysjaksot), jäävät heikot ja lyhytkestoiset sekä vain pääkaupunkiseudulle ulottuvat episodit havaitsematta siellä.

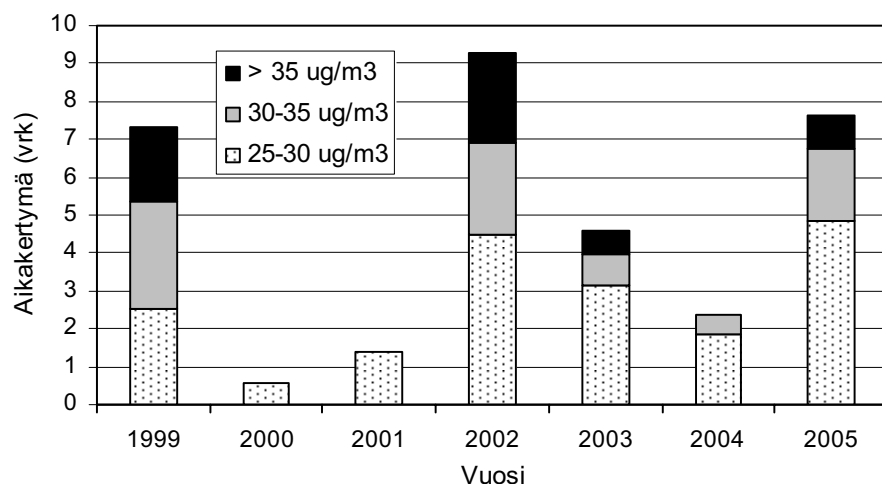
Episodioiden lukumäärät kuukausittain ja vuosittain jaksolla 1999-2005 on koottu taulukkoon 3. Episodein määrä vaihteli voimakkaasti eri vuosien välillä. Esimerkiksi vuosina 1999 ja 2005 oli 7 episodia kun taas vuonna 2001 esiintyi vain yksi pienhiukkasepisodi. Kuukausittaisen tarkastelun perusteella kaukokulkeumaepisodeja näyttäisi esiintyvän lähes vuosittain maaliskuuhun ja satunnaisesti tammi-helmikuussa sekä elo-lokakuussa. Muiden kuukausien aikaan (episodikriteerit ylittäviä) kaukokulkeumaepisodeja oli erittäin harvoin (0-1 kpl/kk) jaksolla 1999-2005.

Episodioiden ajallinen yhteiskesto ja voimakkuus eri vuosina on esitetty kuvassa 3. Vuonna 2002 kaukokulkeumaepisodit heikensivät ilmanlaatua erityisen voimakkaasti; episodein yhteiskesto oli 9,3 vrk ja voimakkaita (24-h liukuva KA = 30-35 µg m⁻³) sekä erittäin voimakkaita (24-h liukuva KA > 35 µg m⁻³) episodijaksoja oli molempia 2,4 vuorokauden ajan. Myös vuosina 1999 ja 2004 kaukokulkeumaepisodioiden yhteiskesto oli pitkä (7-8 vrk) ja osa episodeista sisälsi voimakkaita ja erittäin voimakkaita jaksoja. Vuonna 2000 kaukokulkeumaepisodioiden yhteiskesto oli erityisen lyhyt (0,6 vrk) ja episodit eivät olleet kovin voimakkaita.

Taulukko 3. Kaukokulkeumaepisodioiden lukumäärä pääkaupunkiseudulla kuukausittain vuosina 1999-2005.

	Tammi	Helmi	Maalis	Huhti	Touko	Kesä	Heinä	Elo	Syys	Loka	Marras	Joulu	Yhteensä
1999	1	1	2	2					1				7
2000				3									3
2001			1						*				1
2002			1	1				2	1				5
2003		2	1							1			4
2004	1			1	1								3
2005	1	1	1	1					1	1	1		7
Yhteensä	3	4	6	8	1	0	0	2	3	2	1	0	30

* Syyskuussa 2001 esiintyi voimakas karkeiden hiukkasten kaukokulkeumaepisodi, jolloin pienhiukkasten pitoisuus ei noussut kovin voimakkaasti (tässä työssä valitut pienhiukkasten kaukokulkeumaepisodioiden kriteerit eivät ylittyneet).



Kuva 3. Kaukokulkeumaepisodioiden ajallinen kesto ja voimakkuus pääkaupunkiseudulla vuosina 1999-2005.

3.1.2 Ilmavirtausten saapumisreitit ja tuulen suunta

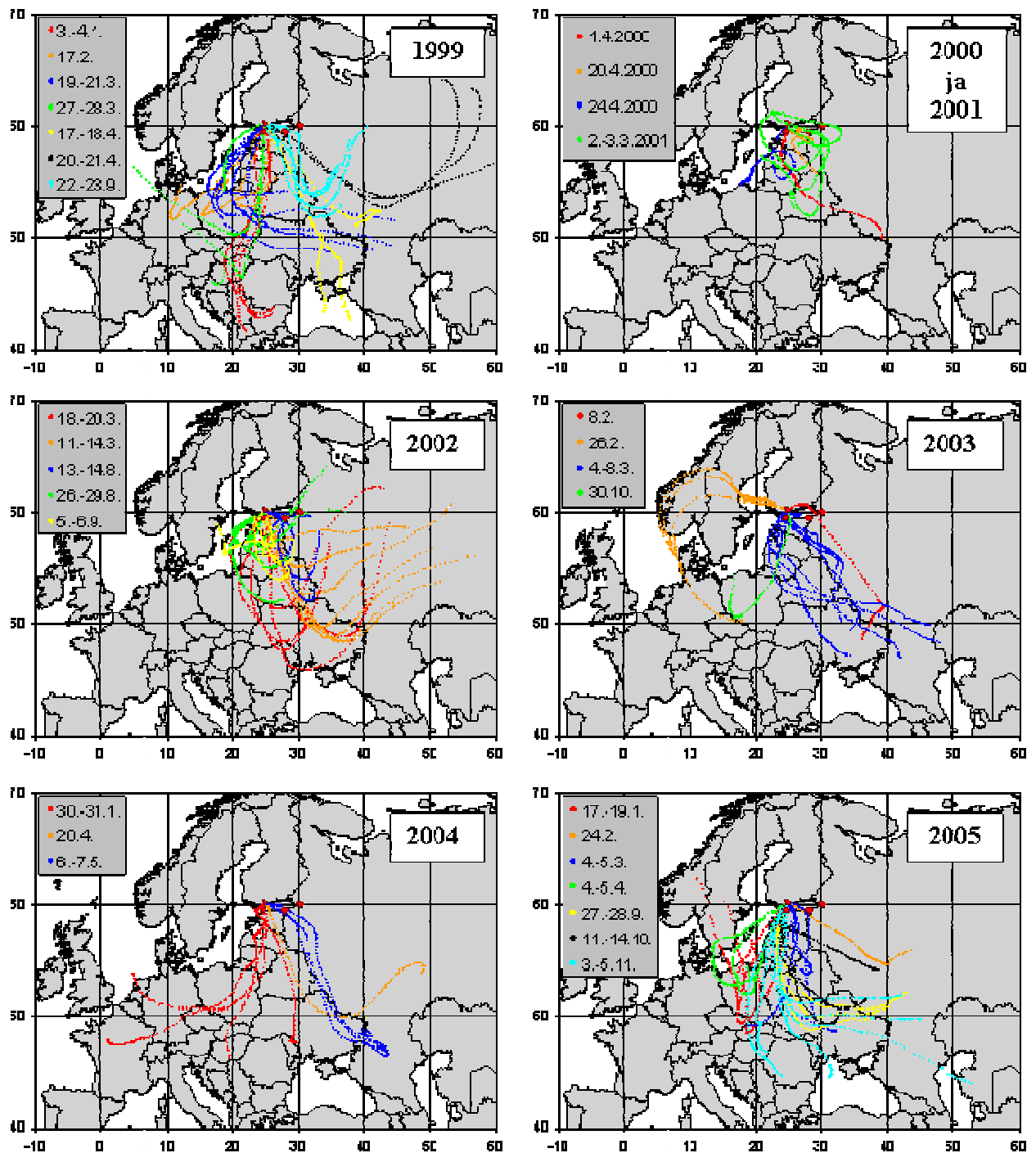
Ilmavirtausten saapumisreitit Helsinkiin kuvataan tässä työssä 96 tunnin pituisilla takautuvilla trajektoreilla kaukokulkeumaepisodioiden ajalle. Trajektorit laskettiin käyttäen kolmea lähtökorkeutta (50, 250 ja 500 m) episodien alku- ja loppuhetken ajalle sekä lisäksi noin puolen vuorokauden välein (yleensä keskiyöllä ja -päivällä) koko episodien keston ajalle. Trajektorin korkeus vaikutti usein melko selvästi sen kulkurataan; matalalle (50 m) lasketut trajektorit saapuivat yleensä kaikkein itäisintä reittiä ja korkealle (500 m) lasketut saapuivat yleensä kaikkein läntisintä reittiä. Lisäksi matalalle lasketut trajektorit olivat usein selvästi lyhyemmät verrattuna korkeammalle laskettuihin trajektoreihin. Koska 50 ja 250 metrin trajektorit edustanevat melko hyvin kulkeutumista rajakerroksen alla, tässä työssä esitetään pääasiassa 250 metrin trajektoreita ja vertailun vuoksi myös joitain 50 metrin trajektoreita.

Kuvaan 4 on koottu trajektorit vuosittain kaikkien episodien ajalle (yhteensä 98 trajektoria). Lähes kaikki trajektorit tulivat sektorilta, joka rajautuu Puolan ja Pietarin välille. Toisin sanoen episodien aikaan ilmavirtaukset saapuvat yleensä seuraavilta alueilta: Baltian maat (Viro, Latvia ja Liettua), Venäjä, Valko-Venäjä, Ukraina ja/tai Puola. Ainoastaan 26.2.2003 episodissa ilmavirtaukset saapuivat selvästi läntisempää reittiä, mutta tällöinkin trajektorit kiertyivät lopuksi Itä-Eurooppaa kohti.

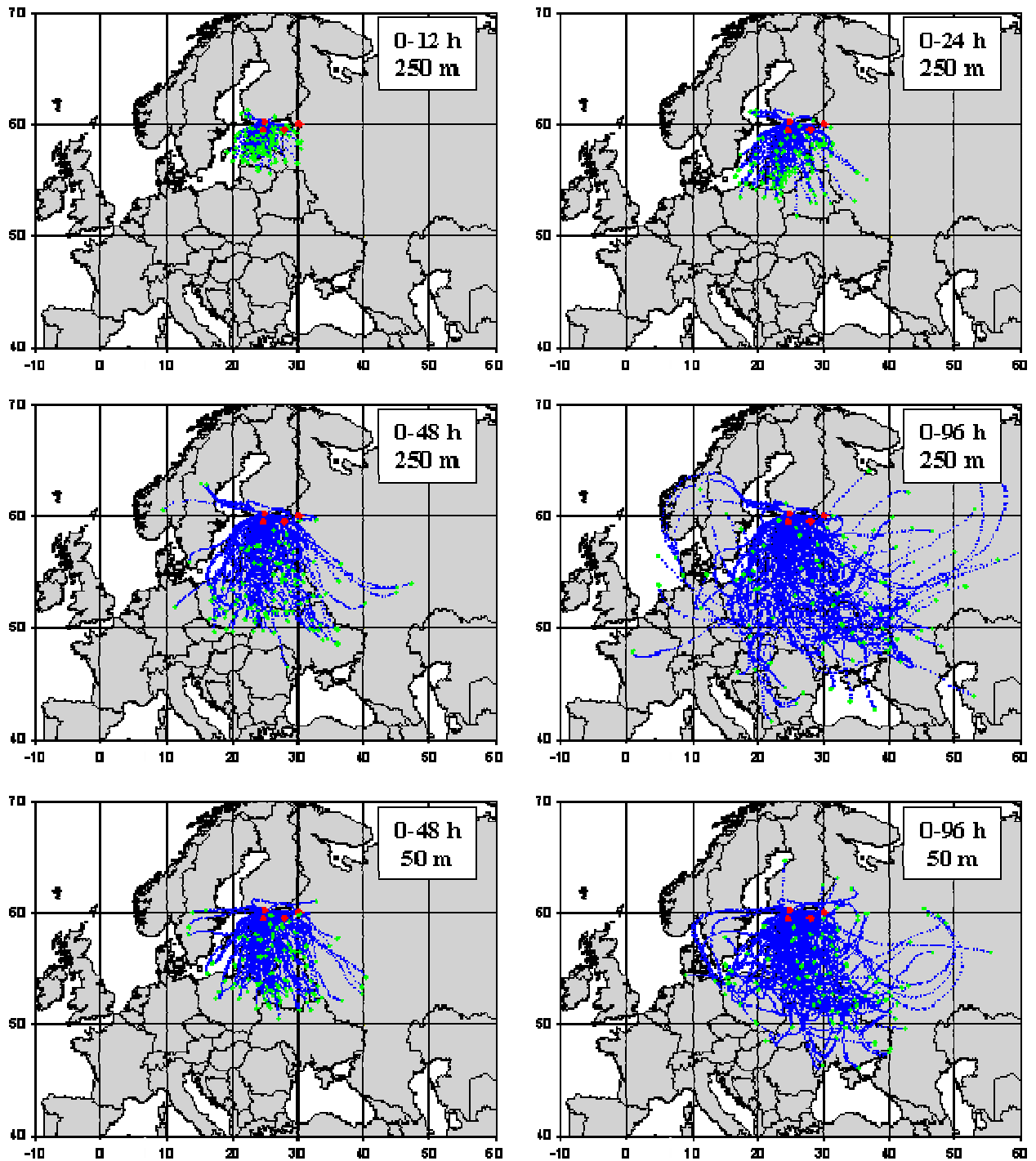
Kuvassa 5 esitetään ilmavirtausten kulkeutumismatkan ja ajan välinen yhteys episodien aikaan, ja lisäksi verrataan eri korkeudelle laskettujen trajektoreiden kulkeutumissuuntaa ja -matkaa. Helsinkiin *250 metrin korkeudelle* lasketut trajektorit kulkivat puolen vuorokauden jaksolla tavallisesti alle 350 km. Ilmavirtaukset tulivat yleensä Viron kautta, ja useat trajektorit ulottuivat myös Latviaan tai Länsi-Venäjälle lähelle Viron ja Latvian rajaa. Yhden vuorokauden pituiset trajektorit saapuivat yleensä alueelta joka oli alle 700 km etäisyydellä Helsingistä, ja useat trajektorit ulottuivat Latviaan ja Valko-Venäjälle saakka. Kahden vuorokauden trajektorit ulottuivat usein jo 1200 km etäisyydelle Puolaan eteläosaan ja Ukrainaan saakka. Jotkut neljän vuorokauden trajektoreista ulottuivat jopa yli 2000 kilometrin etäisyydelle Helsingistä, kun taas osa trajektoreista oli lyhyitä tai erittäin voimakkaasti kaartuneita (ks. esim. vuoden 2000 ja 2001 trajektorit kuvasta 4).

Neljän vuorokauden kuluessa trajektorit kulkivat useimmiten seuraavien maiden alueilla: Viro (84 % trajektoreista osui ainakin hieman ko. alueelle), Latvia (63 %), Liettua (45 %), Venäjä (56 %, luvussa ei mukana Kaliningradin alue), Valko-Venäjä (53 %), Ukraina (43 %) ja Puola (36 %). On kuitenkin tärkeä huomata, että kun trajektorit laskettiin 50 metrin korkeudelle Helsingin ylle, niin trajektorit kulkivat usein hieman itäisempää reittiä ja lyhyemmän matkan (kuvan 5 kaksi alinta trajektorikarttaa). Esimerkiksi Puolaan osui vain 20 % trajektoreista (vs. 36 % 250 metrin trajektoreista), kun trajektorit laskettiin 50 metrin korkeudelle.

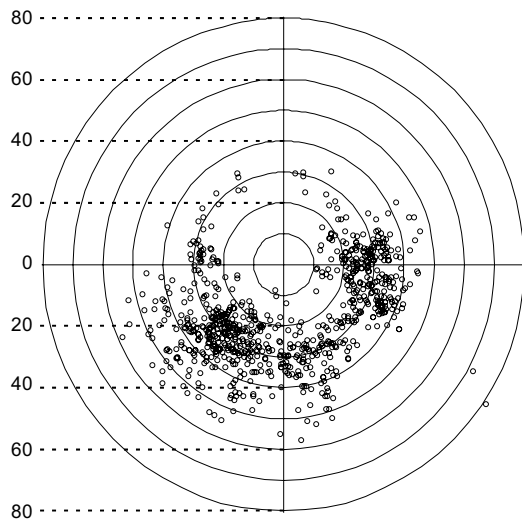
Kuvassa 6 esitetään episodien ajalta tuulen suunta ja Kallion PM_{2.5}-tuntipitoisuudet. Episodioiden aikaan tuulen suunta oli yleensä lounaan ja idän välillä. Itäisten tuulten osuus näyttää melko suurelta verrattuna trajektorikarttoihin, joiden perusteelta suoraan idästä saapuvia trajektoreita oli melko vähän. Tämä selittyneen niin, että lounaasta Venäjän, Valko-Venäjän ja Ukrainan



Kuva 4. Trajektorit Helsinkiin kaukokulkeumaepisodien aikaan vuosina 1999-2005. Trajektori-
en lähtökorkeus Helsingistä on 250 m ja kesto 96 tuntia. Helsinki, Tallinna, Narva ja Pietari on
merkitty kuvaan punaisilla pisteillä.



Kuva 5. Ilmavirtausten kulkeutumismatkan ja trajektoreiden keston välinen yhteys kaukokulkeumaepisodien aikaan jaksolla 1999-2005. Kuvassa esitetään 12, 24, 48 ja 96 tunnin trajektorit Helsinkiin 250 metrin korkeudelle ja vertailun vuoksi myös 48 ja 96 tunnin trajektorit 50 metrin korkeudelle. Vihreät pisteet osoittavat trajektorin loppupisteen. Punaiset pisteet osoittavat Helsingin, Tallinnan, Narvan ja Pietarin sijainnin.



Kuva 6. Tuulen suunta kaukokulkeumaepisodien aikaan Helsingissä (Pasila tai Kallio) ja samanaikaiset Kallion PM_{2.5}-tuntipitoisuudet (µg m⁻³) jaksolla 1999-2005.

suunnasta saapuva trajektorit kaartuvat usein kulkeutumisen aikana (kuvat 4 ja 5) jolloin ilmvirtaukset saapuvat Helsinkiin idästä lähellä maan pintaa. Pelkkä tuulen suunta tai trajektoreiden loppupisteet eivät näin ollen yksin riitä kuvaamaan kunnolla ilmvirtausten kulkureittiä.

3.2 Episodihiukkasten koostumus Hyytiälässä ja lähdearviot jaksolla 2001-2005

3.2.1 Episodinäytteiden hiukkaspitoisuudet ja ilmvirtausten saapumisreitit

Hyytiälästä analysoitiin hiukkasnäytteitä vuosien 2001-2005 kaikilta sellaisilta keräysjaksoilta, jolloin PM_{2.5}-pitoisuus oli 2-3 vuorokauden keräysjakson aikaan vähintään 14,5 µg m⁻³. Lisäksi tutkittiin useita sellaisia näytteitä, joiden keräämisen aikaan kaukokulkeumaepisodin kriteerit ylittyivät pääkaupunkiseudulla (eli Kallion PM_{2.5} 24-h liukuva KA >25 µg m⁻³ ja samaan aikaan korkea hiukkaspitoisuus myös Luukissa), vaikka Hyytiälässä PM_{2.5}-pitoisuus ei noussutkaan yli 14,5 µg m⁻³. Vuosina 2001-2005 pääkaupunkiseudulla oli 20 (episodikriteerit täyttävää) pienhiukkasten kaukokulkeumaepisodia, ja näistä 16 episodin osalta analysoitiin Hyytiälän hiukkasnäytteitä. Neljän episodin osalta analyysyjä ei tehty, koska näytteet joko puuttuivat (26.2.2003 ja 27.-28.9.2005 episodit Helsingissä) tai episodit olivat hyvin heikkoja Hyytiälässä (24.2.2005 ja 4.-5.3.2005 episodit Helsingissä).

Hyytiälän PM_{2.5}-pitoisuudet ja tutkittujen näytteiden keräysjaksot on merkitty kuvaan 2 (mustat päivämäärät). Taulukoon 4 on koottu näiden jaksosten ajalta hiukkasten massapitoisuudet eri kokojakeissa (PM₁, PM_{1-2.5}, PM_{2.5-10} ja PM_{>10}). Lisäksi taulukossa esitetään hiukkasten lukumääräpitoisuus 90-500 nm kokoluokassa, sillä kaukokulkeutuneiden hiukkasten lukumäärä on yleensä suuri tässä kokoluokassa (~akkumulaatiomoodi).

Taulukko 4. Hiukkasten massa- ja lukumääräpitoisuudet eri kokoluokissa ja niiden valikoituja suhteita Hyytiälässä kaukokulkeumaepisodioiden aikaan jaksolla 2001-2005.¹

Näyte nro	Keräysjakso päivämäärä	PM ₁ µg m ⁻³	PM _{1-2,5} µg m ⁻³	PM _{2,5-10} µg m ⁻³	PM _{>10} µg m ⁻³	PM _{2,5} µg m ⁻³	PM ₁₀ µg m ⁻³	PM ₁ /PM _{2,5} suhde	PM _{2,5} /PM ₁₀ suhde	Akku. kpl cm ⁻³	Akku./PM ₁ suhde
1	2.-5.3.2001	12,0	2,0	0,6	0,2	14,0	14,6	0,86	0,96	850	71
2	17.-19.9.2001	12,9	4,5	5,2	0,2	17,4	22,6	0,74	0,77	1440	112
3	15.-18.3.2002	7,6	1,1	0,8	0,1	8,7	9,5	0,87	0,92	674	89
4	18.-20.3.2002	20,4	9,3	2,9	0,3	29,6	32,6	0,69	0,91	2801	137
5	12.-15.4.2002	23,9	2,5	3,2	3,5	26,4	29,6	0,90	0,89	2883	121
6	13.-15.5.2002	15,5	7,4	2,8	2,8	22,8	25,7	0,68	0,89	2021	131
7	12.-14.8.2002	19,4	2,5	3,0	0,9	21,9	24,9	0,89	0,88	1286	66
8	26.-28.8.2002	21,0	3,9	1,9	0,5	24,9	26,8	0,84	0,93	898	43
9	4.-6.9.2002	8,7	2,6	2,3	0,7	11,3	13,6	0,77	0,83	994	115
10	6.-9.9.2002	13,3	3,7	2,2	0,8	16,9	19,2	0,78	0,88	909	68
11	2.-4.12.2002	23,3	1,9	1,3	0,6	25,2	26,5	0,92	0,95	887	38
12	5.-7.2.2003	13,3	3,3	0,2	0,1	16,6	16,8	0,80	0,99	1529	115
13	10.-12.2.2003	15,8	10,4	1,2	0,1	26,2	27,4	0,60	0,96	534	34
14	5.-7.3.2003	23,7	8,2	1,6	0,1	31,9	33,5	0,74	0,95	1432	60
15	11.-14.4.2003	11,2	1,1	0,6	0,3	12,4	12,9	0,91	0,96	936	83
16	28.-30.4.2003	10,5	4,3	1,6	0,2	14,8	16,4	0,71	0,90	1618	154
17	12.-14.5.2003	16,1	1,9	2,8	4,9	18,0	20,8	0,89	0,87	1637	102
18	14.-16.7.2003	25,2	1,8	1,5	1,9	27,0	28,5	0,93	0,95	1033	41
19	28.-30.7.2003	9,9	5,2	2,1	1,1	15,1	17,2	0,65	0,88	1304	132
20	29.-31.10.2003	7,1	7,4	1,8	0,2	14,5	16,3	0,49	0,89	1208	171
21	30.1.-2.2.2004	9,6	3,3	0,4	0,2	12,9	13,3	0,74	0,97	973	101
22	19.-21.4.2004	18,0	2,0	2,7	1,3	20,0	22,7	0,90	0,88	3301	183
23	3.-5.5.2004	10,6	2,6	2,2	2,0	13,2	15,4	0,80	0,86	1330	125
24	5.-7.5.2004	13,3	2,6	3,0	2,7	15,9	18,9	0,83	0,84	1700	128
25	17.-19.1.2005	7,4	1,3	0,4	0,1	8,7	9,1	0,85	0,96	1024	139
26	4.-6.4.2005	8,0	1,3	1,3	1,6	9,3	10,6	0,86	0,88	1301	163
27	24.-26.8.2005	11,6	1,6	2,3	1,5	13,2	15,5	0,88	0,85	1628	140
28	12.-14.10.2005	15,8	1,9	1,4	0,5	17,7	19,1	0,89	0,93	2053	130
29	31.10.-2.11.2005	11,5	2,4	1,3	0,1	13,9	15,2	0,83	0,91	1873	163
Episodioiden keskiarvo (KA)		14,4	3,6	1,9	1,0	17,9	19,8	0,80	0,90	1450	109
Jakson 2001-2005 KA		4,6	1,3	1,0	0,8	5,9	6,9	0,78	0,86	604	131
Episodit/(2001-2005) ²		3,1	2,8	1,9	1,3	3,0	2,9	1,03	1,05	2,4	0,83

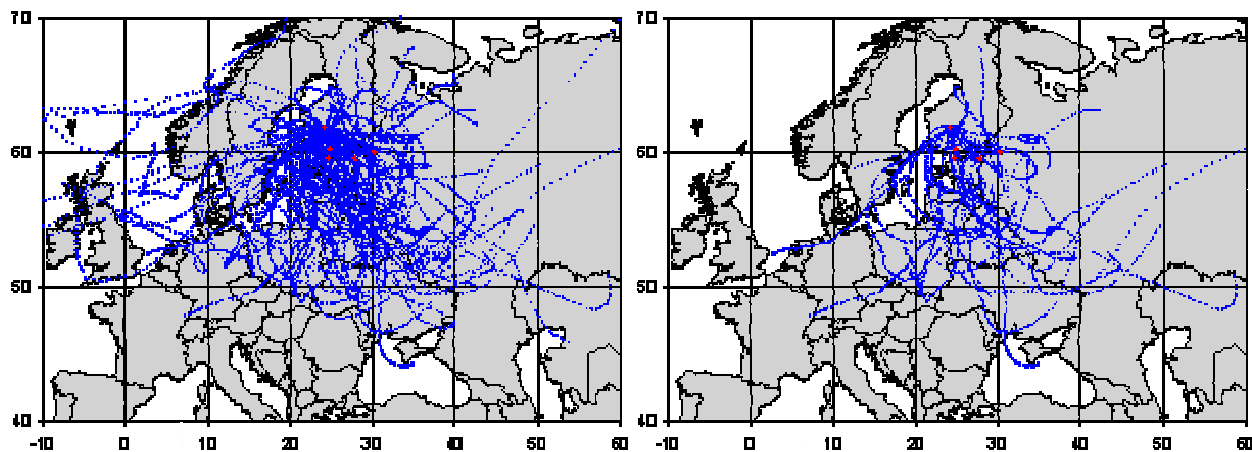
¹ Lihavoidut näytenuumerot osoittavat ne keräysjaksot, joiden aikana pienhiukkasten kaukokulkeumaepisodin kriteerit ylittyivät pääkaupunkiseudulla. Akku.-lyhenne tarkoittaa akkumulaatiomoodia (90-500 nm kokoluokan lukumääräpitoisuus). Keltaisella korostetut arvot ovat poikkeuksellisen suuria ja sinisellä poikkeuksellisen pieniä.

² Episodioiden keskiarvo / Jakson 2001-2005 keskiarvo -suhde

Episodioiden aikaan hiukkasmassasta suurin osa kuului aina PM₁-kokoluokkaan Hyytiälässä, mutta lähes kaikissa episodeissa myös PM_{1-2,5}-kokoluokan hiukkaspitoisuus oli selvästi tavalista korkeampi. PM₁-pitoisuus oli episodeiden aikaan keskimäärin 3,1-kertainen verrattuna Hyytiälän keskiarvopitoisuuteen jaksolla 2001-2005. Karkeammassa kokoluokassa vastaavat arvot olivat seuraavat: PM_{1-2,5}-pitoisuus oli 2,8-kertainen, PM_{2,5-10}-pitoisuus 1,3-kertainen ja PM_{>10}-pitoisuus 0,8-kertainen. PM_{2,5-10}-hiukkasten pitoisuus nousi voimakkaasti vain yhden poikkeuksellisen episodeiden aikaan (17.-19.9.2001 näyte), jolloin erityisesti Suomen eteläosaan kaukokulkeutui lentotuhkahiukkasia palavan kiven poltosta Viron Narvan ja Venäjän Slantsin seuduilta sekä maaperäpölyä kuivilta alueilta Kazakstanin suunnalta (Tervahattu ym. 2004). PM_{>10}-kokoluokassa hiukkaspitoisuus nousi voimakkaasti ainoastaan 12.-14.5.2003 episodeiden aikaan, jolloin ilmassa oli kaukokulkeutuneiden hiukkasten lisäksi runsaasti myös suurikokoisia siitepölyhiukkasia (ks. luku 3.2.2.1).

Akkumulaatiomoodin hiukkasten (mitattu 90-500 nm kokoluokka) lukumääräpitoisuus oli episodien aikaan keskimäärin 2,4-kertainen verrattuna jakson 2001-2005 keskiarvoon (Taulukko 4). Joidenkin episodien aikaan akkumulaatiomoodin hiukkasten lukumääräpitoisuus ei kasvanut kovin voimakkaasti verrattuna saman jakson PM₁-massapitoisuuteen. Tämä viittaa siihen, että näiden episodien PM₁-näytteissä oli tavallista enemmän suurikokoisia hiukkasia. Yhdessä episodissa (2.-4.12.2002) PM₁-näytteen massapitoisuus oli todennäköisesti liian korkea punnitusvirheen vuoksi (ks. luku 3.2.2.2).

Kuvan 7 vasemmassa kartassa esitetään trajektorit hiukkasnäytteiden keräysjaksojen ajalle Hyytiälään 250 metrin korkeudelle. Kullekin näytteelle laskettiin trajektorit vuorokauden välein keräysjakson alusta loppuun. Koska keräysjaksojen pituus oli joko 2 tai 3 vuorokautta, trajektoreita tehtiin 3-4 kpl/jakso. Trajektorien yhteismääräksi tuli 93 kappaletta. Valitettavasti monet kaukokulkeumaepisodit olivat joko kestoltaan lyhempiä kuin 2-3 vuorokautta tai episodit jakautuivat kahdelle eri keräysjaksolle. Näin ollen myös osa trajektoreista edustaa sellaisia keräysjakson osia, jolloin ilmavirtaukset ovat peräisin puhtaammilta alueilta ja hiukkasten kaukokulkeuma on ollut vähäistä. Tämän vuoksi kunkin näytteen osalta selvitettiin kaukokulkeuman voimakkain ajankohta akkumulaatiomoodin hiukkasten lukumääräpitoisuuden perusteella, sillä lukumääräpitoisuusmittausten ajallinen resoluution oli kymmenen minuuttia. Kullekin näytteelle valittiin yksi kaukokulkeuman voimakasta vaihetta edustava trajektorit, ja ne on esitetty kuvan 7 oikeanpuoleisessa kartassa sekä jokaiselle näytteelle erikseen liitteessä 2. Ilmavirtaukset saapuivat kaukokulkeumaepisodien aikaan Hyytiälään hyvin samoilta alueilta kuin Helsinkiin (vrt. kuva 5) eli erityisesti Baltian maista, Venäjältä, Valko-Venäjältä, Ukrainasta ja/tai Puolasta.



Kuva 7. Neljän vuorokauden takautuvat trajektorit Hyytiälään 250 metrin korkeudelle kaukokulkeumaepisodinäytteiden keräysjaksoilla vuosina 2001-2005 (vasen yläkuva) ja trajektorit episodien voimakkaimman vaiheen aikaan (oikea yläkuva). Punaisilla pisteillä on merkitty Hyytiälä, Helsinki, Tallinna, Narva ja Pietari.

3.2.2 Hiukkasten kemiallinen koostumus ja arviot lähteistä

Edellisessä luvussa kuvatuilta episodijaksoilta analysoitiin Hyytiälän PM_{1-} ja $PM_{1-2.5}$ -näytteet. PM_{1-} -näytteet tutkittiin neljällä eri menetelmällä: SEM/EDX (hiukkasmassan visuaalinen tarkastelu ja valikoidut alkuainesuhteet), SSR (musta hiili), IC (valikoitujen ionien pitoisuudet) ja LC/MS (valikoitujen monosakkaridien yhteispitoisuus). $PM_{1-2.5}$ -näytteet analysoitiin ainoastaan SEM/EDX -menetelmällä. Kemiallisten analyysien tulokset esitetään kahdessa seuraavassa luvussa (3.2.2.1 ja 3.2.2.2), jonka jälkeen luvussa 3.2.2.3 tarkastellaan biomassan polton päästöjen osuutta ja lähteitä. Lopuksi luvussa 3.2.2.4 esitetään episodihiuksien lähde- ja lähdealuearvioista yhteenveto.

3.2.2.1 SEM/EDX -analyysien tulokset

Pyyhkäisyelektronimikroskoopiin (SEM) kytketyllä energiadisersiivisellä röntgenmikroanalyysaattorilla (EDX) määritettiin alkuaineiden painoprosenttisuhteet PM_{1-} ja $PM_{1-2.5}$ -näytteistä (Taulukko 5). PM_{1-} -kokoluokassa rikin painoprosenttiosuus oli kaikissa näytteissä erittäin suuri (> 50 %) verrattuna muihin analysoituihin alkuaineisiin, sillä alkuaineanalyyseissä eivät olleet mukana natriumia kevyemmät alkuaineet (mm. H, C, N ja O). Alkuaineanalyyssi osoittaa selkeästi, että kaliumin ja piin osuudet vaihtelivat runsaasti suhteessa rikin määrään. Joissain näytteissä Si/S suhde oli melko korkea, mikä viittaa siihen että näiden episodien aikaan kaukokulkeutui myös mineraalihiukkasia eli maaperähiukkasia ja/tai lentotuhkaa. Kaliumin osuus ja K/S-suhde olivat joissain episodinäytteissä erittäin korkeat, mikä viittaa puolestaan siihen että hiukkasmassassa oli runsaasti biomassan poltosta peräisin olevia hiukkasia (Andreae 1983). Mineraalihiukkasten määrää sekä biomassan poltosta peräisin olevien hiukkasten osuutta ja lähteitä eri episodeissa tarkastellaan yksityiskohtaisemmin seuraavissa luvuissa IC- ja LC/MS-tulosten yhteydessä.

$PM_{1-2.5}$ -näytteiden alkuainesuhteet poikkesivat yleensä erittäin voimakkaasti verrattuna PM_{1-} -näytteisiin. Useimmissa näytteissä oli runsaasti piitä, alumiinia ja rautaa, mitkä ovat tyypillisiä "mineraalihiukkasten" alkuaineita. Näytteiden visuaalisen tarkastelun perusteella suuri osa näistä mineraalihiukkasista oli kulmikkaita maaperähiukkasia, mutta myös pallomaisia poltto-prosesseista peräisin olevia lentotuhkahiukkasia havaittiin. Tässä työssä ei kuitenkaan esitetä episodikohtaisia arvioita pallomaisten ja kulmikkaiden hiukkasten osuuksista eri näytteissä, sillä niiden selvittämistä varten olisi tarvittu perusteellisemmat yksittäishiukkastutkimukset korkeamman resoluution omaavalla FESEM/EDX -laitteistolla.

Mineraalihiukkasten lisäksi $PM_{1-2.5}$ -näytteissä oli yleensä runsaasti rikkiä, ja muutamissa näytteissä rikki oli lähes ainoa havaittu alkuaine. Esimerkiksi 10.-12.2.2003 näytteessä $PM_{1-2.5}$ pitoisuus oli poikkeuksellisen korkea ($10,4 \mu\text{g m}^{-3}$) ja rikin osuus oli peräti 78 % analysoiduista alkuaineista. Myös kalsiumin prosenttiosuus ja Ca/Si-suhde vaihtelivat melko voimakkaasti ja nousivat joissain episodeissa hyvin korkeiksi. Ca/Si-suhteen muutosten ja hiukkasten lähdealueiden suunnan välistä yhteyttä tarkasteltiin trajektoreiden avulla. Hiukkasmassan Ca/Si-suhde oli usein korkea kun trajektorit saapuivat ainakin osan näytteen keräysajasta Narvan ja Slantsin alueilta (näytteet nro 2, 7, 12, 16, 17, 20, 21, 22 ja 24 merkitty taulukon 5 oikeaan sarakkeeseen, trajektorit liitteessä 2), joissa on runsaasti Ca-rikkaiden hiukkasten päästöjä

Taulukko 5. Hyytiälän PM₁₋ ja PM_{1-2,5}-näytteistä analysoituiden alkuaineiden painoprosenttisuhteet kaukoliikenneaepisodien aikaan jaksolla 2001-2005. Lisäksi esitetään valikoitujen alkuaineiden painoprosenttisummaa ja -suhteita.¹

Näyte nro	Keräysjakso päivämäärä	PM ₁ µg m ⁻³	Na %	Mg %	Al %	Si %	P %	S %	Cl %	K %	Ca %	Ti %	Fe %	K/S suhde	Si/S suhde	PM _{1-2,5} µg m ⁻³	Na %	Mg %	Al %	Si %	P %	S %	Cl %	K %	Ca %	Ti %	Fe %	Na+Cl %	Al+Si+Fe %	Ca/Si suhde	Traj. Narva	
1	2.-5.3.2001	12,0	2	0	1	1	1	87	1	6	0	0	1	0,07	0,02	2,0	6	0	9	21	0	38	0	7	6	1	12	6	41	0,30		
2	17.-19.9.2001	12,9	0	0	4	10	1	67	1	11	1	1	3	0,17	0,16	4,5	4	3	15	38	1	14	1	8	7	1	9	5	61	0,19	**	
3	15.-18.3.2002	7,6	0	0	2	4	1	70	2	17	1	1	2	0,24	0,05	1,1	18	5	11	28	1	17	3	7	6	1	5	20	44	0,20		
4	18.-20.3.2002	20,4	1	0	1	2	0	77	1	15	0	1	2	0,19	0,02	9,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
5	12.-15.4.2002	23,9	3	1	5	12	1	54	1	16	3	1	3	0,29	0,23	2,5	4	5	14	38	1	8	1	7	13	0	8	5	60	0,35		
6	13.-15.5.2002	15,5	0	0	4	10	0	74	1	7	2	1	1	0,09	0,13	7,4	3	3	16	43	0	14	1	6	4	1	10	4	68	0,08		
7	12.-14.8.2002	19,4	0	1	4	10	1	59	1	19	3	1	2	0,32	0,16	2,5	8	5	13	33	1	13	1	6	14	0	5	9	51	0,43	**	
8	26.-28.8.2002	21,0	3	0	2	6	1	74	2	10	1	0	1	0,13	0,08	3,9	7	4	13	40	1	16	1	6	7	0	5	8	59	0,16		
9	4.-6.9.2002	8,7	0	1	1	3	1	74	2	14	1	1	2	0,18	0,04	2,6	15	4	10	25	1	15	4	6	14	1	5	19	40	0,54		
10	6.-9.9.2002	13,3	0	0	1	2	0	89	1	3	0	1	1	0,04	0,03	3,7	14	5	9	20	1	35	2	3	4	0	7	16	36	0,20		
11	2.-4.12.2002	23,3	1	0	1	2	1	68	1	23	1	1	1	0,34	0,03	1,9	12	2	13	39	1	12	1	5	1	1	13	13	65	0,02		
12	5.-7.2.2003	13,3	0	0	2	4	1	78	2	9	1	1	2	0,11	0,05	3,3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	*
13	10.-12.2.2003	15,8	2	0	1	1	0	91	1	3	0	0	1	0,03	0,01	10,4	9	1	1	2	1	78	2	3	3	0	1	11	4	-	-	
14	5.-7.3.2003	23,7	1	0	0	3	1	85	1	5	0	1	2	0,06	0,03	8,2	14	3	14	30	1	13	1	4	9	1	9	15	54	0,29		
15	11.-14.4.2003	11,2	1	0	2	3	0	86	1	4	0	1	2	0,05	0,04	1,1	8	2	12	23	1	31	0	6	8	1	7	9	42	0,36		
16	28.-30.4.2003	10,5	0	1	1	1	1	78	2	15	1	1	1	0,19	0,02	4,3	4	3	11	29	1	39	1	6	1	0	5	6	45	0,05	*	
17	12.-14.5.2003	16,1	0	1	5	11	2	52	2	19	4	1	4	0,36	0,21	1,9	14	6	12	30	1	9	2	8	10	0	7	17	49	0,32	*	
18	14.-16.7.2003	25,2	0	1	3	4	1	80	1	5	0	1	3	0,07	0,05	1,8	11	1	7	19	2	37	0	9	6	0	7	11	33	-	-	
19	28.-30.7.2003	9,9	0	1	1	1	1	89	1	3	1	1	1	0,04	0,02	5,2	4	1	13	41	3	15	1	5	1	2	14	5	69	0,02		
20	29.-31.10.2003	7,1	0	0	1	2	1	74	2	15	1	2	3	0,21	0,03	7,4	9	1	4	8	1	63	2	7	1	1	2	12	14	-	-	*
21	30.1.-2.2.2004	9,6	1	0	1	2	0	84	1	6	1	1	1	0,07	0,02	3,3	13	1	3	4	0	70	1	4	1	1	2	14	8	-	-	*
22	19.-21.4.2004	18,0	1	1	2	6	0	56	1	26	3	1	3	0,47	0,11	2,0	7	5	13	31	1	11	1	9	15	1	7	8	50	0,47	**	
23	3.-5.5.2004	10,6	1	1	3	6	1	73	1	10	3	1	1	0,14	0,08	2,6	4	4	13	37	1	19	0	5	10	0	7	4	57	0,28		
24	5.-7.5.2004	13,3	0	1	3	6	1	74	2	9	1	1	3	0,13	0,08	2,6	8	3	13	34	1	14	1	6	12	1	8	9	55	0,36	**	
25	17.-19.1.2005	7,4	3	1	1	3	1	78	2	9	1	1	1	0,12	0,04	1,3	18	6	7	15	1	21	12	6	6	1	8	30	30	-	-	
26	4.-6.4.2005	8,0	0	1	3	11	0	68	4	8	2	1	4	0,11	0,16	1,3	22	7	9	22	1	8	14	5	7	1	6	36	36	0,31		
27	24.-26.8.2005	11,6	0	0	3	6	1	58	1	27	1	1	2	0,46	0,11	1,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	*
28	12.-14.10.2005	15,8	2	1	1	5	1	61	2	24	0	1	2	0,40	0,08	1,9	11	3	9	29	1	17	1	10	8	1	10	12	49	0,26		
29	31.10.-2.11.2005	11,5	0	0	1	3	0	77	2	13	0	0	3	0,17	0,04	2,4	16	3	9	22	1	16	7	7	11	0	7	23	39	0,49		
Episodien keskiarvo		14,4	1	0	2	5	1	74	2	12	1	1	2	0,18	0,07	3,6	10	3	11	27	1	25	2	6	7	1	7	12	45	0,27		

¹ Tulokset ovat semikvantitatiivisia, painoprosenttien summa 100 %, ja alle 2 prosentin arvot ovat usein alle luotettavan havaitsemisrajan. Lihavoituiden näyttenumerot osoittavat ne keräysjaksot, joiden aikana pienhiukkasten kaukoliikenneaepisodin kriteerit ylittyivät pääkaupunkiseudulla. "Traj. Narva" kuvaa ovatko trajektorit kulkeneet Narvan seudun kautta (*=hieman ja **=paljon). Painoprosenttilukujen värikorostusten raja-arvot ovat seuraavat: punainen vähintään 30, oranssi 20-29 ja keltainen 10-19. Suhdelukujen värikorostuksen raja-arvot ovat seuraavat: punainen vähintään 0,30, keltainen 0,20-0,29 ja keltainen 0,10-0,19.

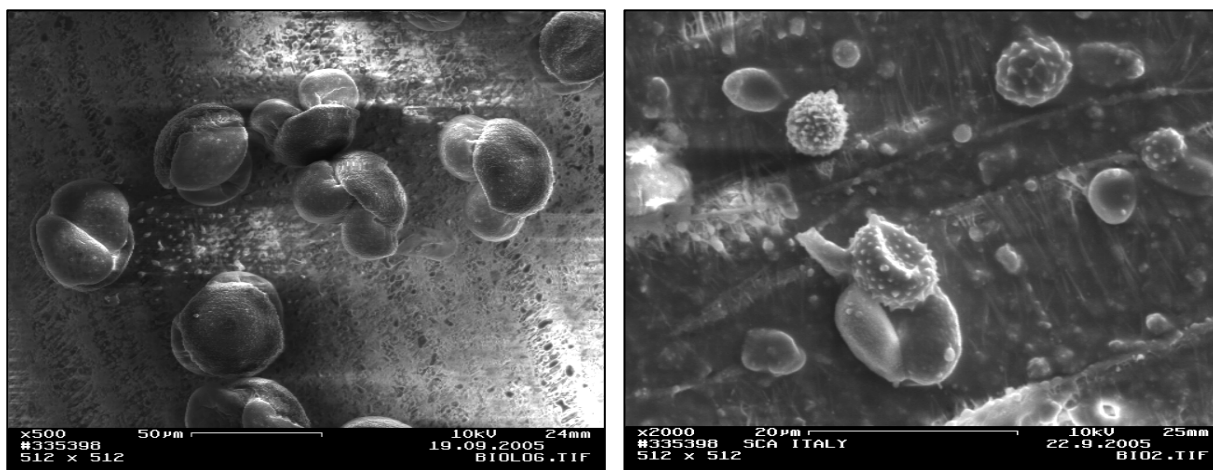
erityisesti palavan kiven poltosta ja myös sementtiteollisuudesta. Toisaalta Ca/Si-suhde oli myös korkea useissa näytteissä, joiden trajektorit saapuivat selvästi muista suunnista (näytteet nro 1, 5, 9, 15, 23, 26 ja 29). Näin ollen selkeää riippuvuutta kaukokulkeumaepisodien lähdealueiden ja Ca/Si-suhteen välillä ei voitu osoittaa. Kalsiumilla on palavan kiven polton ja sementtiteollisuuden lisäksi monia muita lähteitä, kuten esimerkiksi biomassan poltto, maaperän kalsiumrikkaat mineraalit, metalliteollisuus sekä kivihiilen polton päästöt ja niiden puhdistusjätteet.

Useissa $PM_{1-2.5}$ -näytteissä oli myös melko runsaasti natriumia ja hieman klooria, jotka ovat tyypillisiä merisuolan alkuaineita. Kloorin määrä oli vähäinen suhteessa natriumin määrään, joten lähes kaikki kloori oli poistunut suola-hiukkasista. Merisuola-hiukkaset "keräävät" kulkeutumisen aikana tehokkaasti monia ilman epäpuhtauksia (esim. SO_2 ja NO_x suolaan nitraatiksi ja sulfaatiksi), kun suola-hiukkaset reagoivat kemiallisesti ilmansaasteiden kanssa ja samalla kloori poistuu kaasuna ilmaan (Kerminen ym. 1997; Kerminen ym. 1998). Monissa näytteissä merisuola oli todennäköisesti peräisin täysin eri suunnasta kuin varsinaisen voimakkaan kaukokulkeumaepisodin hiukkaset. Tähän viittaa se, että merisuolan osuus oli usein suuri sellaisissa näytteissä, joissa pitkät trajektorit (eli korkea tuulen nopeus) saapuivat Atlantin suunnalta joko ennen tai jälkeen varsinaista episodihuippua (esim. näyte nro 3, 9, 17, 20, 21 ja 26, trajektorit liitteessä 2). Joissain näytteissä merisuola oli ilmeisesti peräisin samalta suunnalta kuin varsinainen hiukkasepisodi, ja Keski- tai Itä-Euroopasta kulkeutuvaan saasteeseen ilmapirtaukseen oli sekoittunut merisuolaa Itämeren yllä (esim. näyte nro 25, 28 ja 29).

SEM/EDX -alkuaineanalyysien yhteydessä tarkasteltiin visuaalisesti suurikokoisten (geometrisen halkaisija \sim yli 1 μm) biologisten hiukkasten esiintymistä erityisesti PM_1 -näytteissä. Kahdessa näytteessä havaittiin melko runsaasti biologisia hiukkasia. 12.-14.5.2003 näytteessä oli kooltaan noin 40-50 μm siitepölyhiukkasia. Samankokoisia siitepölyhiukkasia oli myös $PM_{>10}$ -kokoluokan näytteessä, joten ne olivat kertyneet PM_1 -kokoluokkaan hiukkaskeräimen virheellisen toiminnan vuoksi. Siitepölyhiukkasia "pomppii" karkeiden kokojakeiden keräystasoilta aina PM_1 -pohjasuodattimelle asti kun siitepölyä on runsaasti ilmassa ja keräysaika on pitkä. Siitepölyhiukkasia oli 12.-14.5.2003 episodinäytteessä kuitenkin sen verran vähän, että suurin osa hiukkasmassasta oli ilmeisesti peräisin pienhiukkasten kaukokulkeumasta sillä akkumulaatiomoodin hiukkasten lukumääräpitoisuus (ks. taulukko 4) ja useiden kemiallisten komponenttien pitoisuudet olivat korkeat (mm. musta hiili ja monosakkaridisumma, ks. seuraavan luvun taulukko 6) ja lisäksi episodi oli melko voimakas myös pääkaupunkiseudulla (ks. kuva 2). Jaksolla 1999-2005 siitepölyhiukkaset (esimerkki siitepölyhiukkasista kuvassa 8, vasemmalla) aiheuttivat useita virheellisiä voimakkaita $PM_{2.5}$ -pitoisuushuippuja (merkitty vihreillä nuolilla kuvaan 2).

Toinen melko runsaasti biologisia hiukkasia sisältänyt PM_1 -näyte kerättiin 24.-26.8.2005. Näytteen biologiset hiukkaset olivat visuaalisen tarkastelun perusteella (kuva 8, oikealla) paljon pienempiä (\sim 1-10 μm) kuin edellä mainitut keväiset siitepölyhiukkaset. Pienimmät hiukkaset kuuluivat selvästi PM_1 -kokoluokkaan, mutta osa suurimmista hiukkasista on voinut

kertyä alle mikrometrin kokoluokkaan hiukkaskeräimen virheellisen toiminnan vuoksi. Suurin osa näytteen hiukkamassasta oli selvästi peräisin pienhiukkaset kaukokulkeumasta, sillä akkumulaatiomoodin hiukkasten lukumääräpitoisuus (ks. taulukko 4) ja useiden kemiallisten komponenttien pitoisuudet (ks. taulukko 6) olivat korkeat, ja lisäksi episodi oli voimakas myös pääkaupunkiseudulla (ks. kuva 2).



Kuva 8. Suuria siitepölyhiukkasia (vasen kuva, hiukkasten halkaisija ~ 40-50 µm, todennäköisesti männyn siitepölyä, PM₁-näyte kerätty 29.-31.5.2002), joita kertyy voimakkaiden siitepölyjaksojen aikaan erityisesti touko-kesäkuussa hiukkaskeräimen virheellisen toiminnan vuoksi myös PM₁-näytteisiin Hyytiälässä, ja muita pienempiä biologisia hiukkasia (oikea kuva, hiukkasten halkaisija ~1-10 µm, PM₁-näyte kerätty 24.-26.8.2005).

3.2.2.2 SSR-, IC- ja LC/MS-analyysien tulokset

Smoke Stain Reflektometrilla (SSR), ionikromatografilla (IC) ja nestekromatografimassaspektrometrilla (LC/MS) määritettyjen kemiallisten komponenttien pitoisuudet ja painoprosenttiosuudet PM₁-hiukkasmassasta on esitetty taulukossa 6. Lisäksi taulukossa esitetään mineraalihiukkasten määrästä arvio, joka on laskettu IC- ja SEM/EDX- tulosten perusteella.³ Kaikkien episodien aikaan sulfaatti muodosti suurimman osan mitattujen kemiallisten komponenttien massaprosentista. Sen osuus oli 6-43 % ja keskimäärin 21 %. Ammonium oli lähes aina toiseksi yleisin kemiallinen komponentti ja sen määrä oli keskimäärin 7,1 %. Sulfaatti/ammonium-suhde oli useimmissa episodeissa suunnilleen 2,7 tai vain hieman sitä korkeampi, joten suurin osa sulfaatista oli luultavasti ammoniumsulfaatin ((NH₄)₂SO₄ → sulfaatti/ammonium-suhde = 2.66) muodossa. Kolmanneksi yleisin kemiallinen komponentti oli yleensä musta hiili, jonka osuus oli 1-11 % ja keskimäärin 5,2 %. Nitraatin osuus oli keskimäärin vain 1,8 % hiukkasmassasta, mutta 29.-31.10.2003 episodinäytteessä sen osuus oli peräti 11,7 %. Oksalaatin, kaliumin, monosakkaridisumman ja mineraalihiukkasten osuudet vaihtelivat eri episodeissa yhden prosentin molemmiin puolin. Malonaatin ja sukkiniaatin osuus oli kaikissa näytteissä alle 1 %.

³ Laskelmassa oletettiin, että kaikki näytteissä ollut rikki oli sulfaattimuodossa. Ensin laskettiin arvio piipitoisuudesta SEM/EDX-menetelmällä mitatun Si/S-suhteen ja IC-menetelmällä mitatun sulfaattipitoisuuden perusteella (Si-pitoisuus = Si/S-suhde_{SEM/EDX} * SO₄²⁻-pitoisuus_{IC}/3). Tämän jälkeen mineraalihiukkasten määrä arvioitiin perustuen oletukseen että mineraalihiukkasten massasta 28 % on piitä (mineraalihiukkasten pitoisuus = Si-pitoisuus * 100/28).

Taulukko 6. Hyötyilän PM₁₀-näytteistä analysoitujen kemiallisten komponenttien pitoisuudet ja prosentiosuudet kaukokuumeaepisodien aikaan jaksolla 2001-2005. Taulukossa esitetään myös mineraalihiukkasten pitoisuudesta arvio, joka on laskettu IC- ja SEM/EDX-tulosten perusteella. ¹

Näyte nro	Keräysjakso päivämäärä	PM ₁₀ µg m ⁻³	BC ng m ⁻³	NO ₃ ng m ⁻³	Suk. ng m ⁻³	Mal. ng m ⁻³	SO ₄ ²⁻ ng m ⁻³	Oksa. ng m ⁻³	NH ₄ ⁺ ng m ⁻³	K ⁺ ng m ⁻³	ΣMA ng m ⁻³	M.H. ng m ⁻³	N.A. µg m ⁻³	BC NO ₃ %	Suk. NO ₃ %	Suk. Mal. %	SO ₄ ²⁻ %	Oksa. %	NH ₄ ⁺ %	K ⁺ %	ΣMA %	M.H. %	N.A. %	K/S suhde		
1	2.-5.3.2001	12,0	731	29	17	34	3513	102	940	89	55	70	6,4	6,1	0,2	0,1	0,3	29,3	0,9	7,8	0,7	0,5	0,6	54	0,08	
2	17.-19.9.2001	12,9	989	62	66	43	2696	159	883	198	39	500	7,3	7,7	0,5	0,5	0,3	20,9	1,2	6,9	1,5	0,3	3,9	56	0,22	
3	15.-18.3.2002	7,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	18.-20.3.2002	20,4	1305	764	62	40	3410	215	1386	234	260	100	12,6	6,4	3,7	0,3	0,2	16,7	1,1	6,8	1,1	1,3	0,5	62	0,21	
5	12.-15.4.2002	23,9	1208	347	57	51	4547	268	1631	463	155	1230	13,9	5,1	1,5	0,2	0,2	19,1	1,1	6,8	1,9	0,7	5,1	58	0,31	
6	13.-15.5.2002	15,5	502	96	104	65	2584	206	903	65	12	410	10,6	3,2	0,6	0,7	0,4	16,7	1,3	5,8	0,4	0,1	2,6	68	0,08	
7	12.-14.8.2002	19,4	665	33	85	31	3230	89	1092	323	-	630	13,2	3,4	0,2	0,4	0,2	16,7	0,5	5,6	1,7	-	3,2	68	0,30	
8	26.-28.8.2002	21,0	721	63	154	104	2299	393	933	103	61	230	15,9	3,4	0,3	0,7	0,5	10,9	1,9	4,4	0,5	0,3	1,1	76	0,13	
9	4.-6.9.2002	8,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
10	6.-9.9.2002	13,3	469	73	62	37	4438	151	1649	83	15	130	6,2	3,5	0,6	0,5	0,3	33,4	1,1	12,4	0,6	0,1	1,0	47	0,06	
11	2.-4.12.2002	23,3	669	914	6	0	1150	41	615	114	134	40	19,6	2,9	3,9	0,0	0,0	4,9	0,2	2,6	0,5	0,6	0,2	84	0,30	
12	5.-7.2.2003	13,3	1248	196	12	18	4409	123	1460	153	120	250	5,3	9,4	1,5	0,1	0,1	33,1	0,9	11,0	1,1	0,9	1,9	40	0,10	
13	10.-12.2.2003	15,8	779	12	19	23	6166	121	937	63	15	60	7,6	4,9	0,1	0,1	0,1	39,1	0,8	5,9	0,4	0,1	0,4	48	0,03	
14	5.-7.3.2003	23,7	1143	11	58	36	10191	97	2089	218	-	360	9,5	4,8	0,0	0,2	0,2	43,0	0,4	8,8	0,9	-	1,5	40	0,06	
15	11.-14.4.2003	11,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
16	28.-30.4.2003	10,5	751	369	34	23	1959	166	835	148	181	40	6,0	7,2	3,5	0,3	0,2	18,7	1,6	8,0	1,4	1,7	0,4	57	0,23	
17	12.-14.5.2003	16,1	755	183	33	26	1482	155	552	223	83	380	12,2	4,7	1,1	0,2	0,2	9,2	1,0	3,4	1,4	0,5	2,4	76	0,45	
18	14.-16.7.2003	25,2	239	28	145	59	1528	112	513	37	0	100	22,4	0,9	0,1	0,6	0,2	6,1	0,4	2,0	0,1	0,0	0,4	89	0,07	
19	28.-30.7.2003	9,9	357	20	79	42	2312	107	874	31	0	40	6,0	3,6	0,2	0,8	0,4	23,5	1,1	8,9	0,3	0,0	0,4	61	0,04	
20	29.-31.10.2003	7,1	803	826	12	14	1613	75	793	118	79	50	2,7	11,3	11,7	0,2	0,2	22,8	1,1	11,2	1,7	1,1	0,7	38	0,22	
21	30.1.-2.2.2004	9,6	716	208	10	17	2671	74	902	88	97	80	4,7	7,4	2,2	0,1	0,2	27,8	0,8	9,4	0,9	1,0	0,8	49	0,10	
22	19.-21.4.2004	18,0	786	249	51	40	3339	251	1153	598	155	450	10,9	4,4	1,4	0,3	0,2	18,6	1,4	6,4	3,3	0,9	2,5	61	0,54	
23	3.-5.5.2004	10,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	5.-7.5.2004	13,3	551	67	66	28	4112	150	1337	151	18	400	6,4	4,2	0,5	0,5	0,2	31,0	1,1	10,1	1,1	0,1	3,0	48	0,11	
25	17.-19.1.2005	7,4	489	253	0	0	1576	49	676	68	110	70	4,1	6,6	3,4	0,0	0,0	21,3	0,7	9,1	0,9	1,5	0,9	55	0,13	
26	4.-6.4.2005	8,0	389	193	10	14	1273	70	535	54	15	240	5,2	4,9	2,4	0,1	0,2	15,9	0,9	6,7	0,7	0,2	3,0	65	0,13	
27	24.-26.8.2005	11,6	370	27	46	25	1554	93	546	227	-	200	8,5	3,2	0,2	0,4	0,2	13,4	0,8	4,7	2,0	-	1,7	73	0,44	
28	12.-14.10.2005	15,8	660	487	43	49	2365	156	1031	323	134	230	10,3	4,2	3,1	0,3	0,3	15,0	1,0	6,5	2,0	0,8	1,5	65	0,41	
29	31.10.-2.11.2005	11,5	802	98	14	18	2002	68	772	136	106	100	7,4	7,0	0,9	0,1	0,2	17,4	0,6	6,7	1,2	0,9	0,9	64	0,20	
Episodien keskiarvo		14,4	724	224	50	33	3057	140	1002	172	84	250	9,4	5,2	1,8	0,3	0,2	21,0	0,9	7,1	1,1	0,6	1,4	60,6	0,20	

¹ Lihavoidut näyttenumerot osoittavat ne keräysjaksot, joiden aikana pienhiukkasten kaukokuumeaepisodin kriteerit ylittyivät pääkaupunkiseudulla. Taulukossa käytetyt lyhenteet ovat seuraavat: BC = musta hiili, Suk. = sukinaatti, Mal. = malonaatti, Oksa. = oksalaatti, ΣMA = monosakkariidsumma (= levoglukosaani + galaktosaani + mannosaaani), M.H. = mineraalihiukkaset ja N.A. = ei analysoitu. Keltaisella on korostettu joitain kiinnostavia poikkeuksellisen suuria arvoja ja sinisellä pieniä arvoja.

Kaikki edellä mainitut yhdisteet ovat tavanomaisia saasteisilta alueilta kaukokulkeutuneiden hiukkasten kemiallisia komponentteja, ja useimmilla niistä on monia lähteitä. Sulfaatin päälähte on fossiilisten polttoaineiden käyttö, ammoniumia syntyy tyypillisesti sekä maatalouden että polttoprosessien päästöistä, nitraatti on peräisin mm. liikenteen ja fossiilisen energiantuotannon sekä biomassan polton päästöistä, mustaa hiiltä syntyy lähes kaikissa polttoprosesseissa ja mineraalihiukkasia joutuu ilmaan mm. suoraan maaperästä ja kaduilta sekä kivihilen polton ja maastopalojen päästöistä. Kaliumin, monosakkaridisumman ja oksalaatin osuutta tarkastellaan yksityiskohtaisemmin seuraavassa luvussa, sillä niitä kaikkia on runsaasti biomassan polton päästöissä.

Analysoimattomien kemiallisten komponenttien määrä vaihteli eri episodeissa 38 ja 89 % välillä ja oli keskimäärin 61 %. Suurimman osan analysoimattomasta hiukkasmassasta muodostaneet kaikissa näytteissä orgaaninen hiili. Joissain episodeissa myös kosteus (eli vesi) on voinut nostaa hieman analysoimattomien komponenttien osuutta, sillä Hyytiälän näytteet kuivataan tavallisessa huoneilmassa ennen punnitusta joten kosteus- ja lämpöolosuhteet voivat vaihdella.

Punnitusvirhe oli todennäköisesti osasyynä 2.-4.12.2002 kerätyn näytteen korkeaan analysoimattomien kemiallisten kemiallisen komponenttien osuuteen (84 %), sillä kahden seuraavan keräysjakson punnitustulokset oli poistettu kokonaan staattisen sähkönsä aiheuttamien mittaussongelmien vuoksi. Tämän näytteen punnitusvirheeseen viittaavat myös kuvassa 2 ja taulukossa 4 esitettävät mittaustulokset: Hyytiälän PM_{2.5}-näytteen massapitoisuus on poikkeavan korkea verrattuna muiden mittausasemien tuloksiin ja akkumulaatiomoodin hiukkasten lukumääräpitoisuuden suhde PM₁-pitoisuuteen on poikkeuksellisen matala.

Analysoimattomien kemiallisten komponenttien osuus oli erityisen korkea (89 %) 14.-15.7.2003 näytteessä. Myös tämän näytteen keräämisen aikaan akkumulaatiomoodin hiukkasten lukumääräpitoisuus oli melko matala suhteessa hiukkasmassaan (taulukko 4) ja Hyytiälän PM_{2.5}-pitoisuus on hieman korkeampi verrattuna Helsingin pitoisuuksiin (kuva 2). Syytä analysoimattomien kemiallisten komponenttien osuuteen ei saatu varmuudella selville, mutta lyhyet ja voimakkaasti kaartuneet trajektorit (Liite 2, kartta nro 18) ja koholla oleva fosforipitoisuus PM_{1-2.5} kokoluokassa (taulukko 5) viittaavat siihen, että paikallisista biogeenisistä lähteistä peräisin olevan primaarisen ja sekundaarisen orgaanisen aineksen määrä on voinut olla poikkeuksellisen korkea.

3.2.2.3 Biomassan polton päästöjen osuus ja lähteet

Biomassan poltosta peräisin olevat hiukkaspäästöt sisältävät erityisen paljon orgaanista hiiltä ja myös mustaa hiiltä (yhteensä ~70 % PM_{2.5} massasta) (Andreae ja Merlet 2001). Lisäksi päästöissä on runsaasti kaasumaisia yhdisteitä (mm. paljon VOC, SVOC ja NO_x, hieman NH₃ ja vähän SO₂), joista osa muuntuu hiukkasmuotoon (OC, NO₃⁻, NH₄⁺ ja SO₄²⁻) kulkeutumisen aikana ennen kuiva- tai märkädepositiota. Biomassan poltosta peräisin olevissa aerosoleissa on myös hieman (osuus ~ 1 % kertaluokkaa) kaliumia, levoglukosaania (sekä hieman myös muita monosakkaridianhydridejä kuten galaktosaania ja mannosaania) ja oksalaattia, joita on

käytetty monissa tutkimuksissa merkkiaineina biomassan poltosta peräisin olevien hiukkasten tunnistamisessa (mm. Sillanpää ym. 2005b). Useissa tutkimuksissa myös hiukkasten korkeaa K/S-suhdetta on käytetty biomassan polton päästöjen indikaattorina (mm. Li ym. 2003; Niemi ym. 2004), sillä biomassan polton päästöjen K/S-suhte on korkea verrattuna esimerkiksi fossiilisten polttoaineiden päästöihin.

Taulukkoon 7 on koottu analysoitujen kemiallisten komponenttien, PM₁-massapitoisuuden ja K/S-suhteen väliset Spearmanin korrelaatiokertoimet (Liitteessä 3 esitetään vastaavat hajontakuviot). Korrelaatiokertoimista käy ilmi, että monosakkaridisumman ja kaliumin välillä on selvä positiivinen korrelaatio (r=0,76), mutta oksalaatti ei korreloinut selvästi kaliumin eikä monosakkaridisumman kanssa. Myös nitraatin korrelaatiokerroin on erittäin korkea (r = 0,80) monosakkaridisumman kanssa, sillä biomassan polton päästöt sisältävät runsaasti myös nitraattia. K/S-suhteen ja nitraatin korrelaation oli 0,54. Kaliumin ja nitraatin välillä ei kuitenkaan ollut selvää korrelaatiota, ja syitä oksalaatin, kaliumin ja monosakkaridisumman (sekä nitraatin) välisiin eroihin pohditaan alla.

Taulukko 7. Hyytiälän PM₁-näytteistä analysoitujen kemiallisten komponenttien, massapitoisuuden ja K/S-suhteen väliset Spearmanin korrelaatiokertoimet kaukokulkeumaepisodien aikaan jaksolla 2001-2005.¹

	PM ₁	BC	NO ₃ ⁻	Suk.	Mal.	SO ₄ ²⁻	Oksa.	NH ₄ ⁺	K ⁺	ΣMA	M.H.	N.A.	K/S
PM ₁				0,50	0,56		0,44				0,41	0,91	
BC						0,47		0,47	0,55	0,62			
NO ₃ ⁻				-0,48						0,80			0,54
Suk.	0,50		-0,48		0,87		0,60				0,43	0,52	
Mal.	0,56			0,87			0,76				0,45	0,56	
SO ₄ ²⁻		0,47						0,92					
Oksa.	0,44			0,60	0,76			0,47			0,44	0,39	
NH ₄ ⁺		0,47				0,92	0,47		0,42		0,40		
K ⁺		0,55						0,42		0,76	0,56		0,75
ΣMA		0,62	0,80						0,76				0,74
M.H.	0,41			0,43	0,45		0,44	0,40	0,56				
N.A.	0,91			0,52	0,56								
K/S			0,54						0,75	0,74			

¹ Taulukossa esitetään korrelaatiokertoimet, joiden p-arvot ovat alle 0,05 (N=25, monosakkaridisumman osalta N=22). Lyhenteet on selostettu taulukossa 6.

Levoglukosaania syntyy selluloosan epätäydellisen palamisen yhteydessä (selluloosan depolymerisoituminen > 300 °C lämpötilassa), minkä vuoksi se on erinomainen biomassan polton päästöjen orgaaninen merkkiaine (Simoneit ym. 1999; Simoneit 2002). Lisäksi se on melko pysyvä yhdiste ilmakehässä, ja sen määrän ei pitäisi vähentyä merkittävästi ilmakeiallisten reaktioiden vuoksi muutaman päivän kaukokulkeutumisen aikana (Fraser ja Lakshmanan 2000). Levoglukosaanin lisäksi biomassan polton päästöt sisältävä myös hieman muita monosakkaridianhydridejä, kuten galaktosaania ja mannosaaia (Medeiros ym. 2006).

Kaliumia on runsaasti biomassassa ja suuri osa siitä päätyy hiukkasiin palamisen yhteydessä. Kaliumilla on kuitenkin myös muita päästölähteitä, ja sitä on hieman esimerkiksi tietyissä maaperämineraaleissa, merisuolassa, biologisissa hiukkasissa sekä fossiilisten polttoaineiden ja erityisesti palavan kiven polton päästöissä (Häsänen ym. 1997). Tämä mutkistaa kaliumia käyttöä biomassan polton päästöjen kvantitatiivisena indikaattorina.

Oksalaatti ei korreloinut monosakkaridisumman, kaliumin ja K/S-suhteen kanssa, mikä viittaa siihen että oksalaatti ei ole kovin yksiselitteinen biomassan polton merkkiaine. Oksalaatin, sukkiinaatin ja malonaatin pitoisuudet korreloivat voimakkaasti keskenään ja ne korreloivat myös hiukkasten massapitoisuuden kanssa. Dikarboboksyylihappojen suuri pitoisuus näyttää olevan yhteydessä yleisemmin hiukkasten massapitoisuuteen ja orgaanisen hiilen määrään eikä niin selkeästi biomassan poltosta peräisin olevien päästöjen määrään. Sekä fossiilisten polttoaineiden että biomassan polton päästöt ovat karboboksyylihappojen keskeisiä lähteitä, ja karboboksyylihappoja muodostuu myös kaasumaisista esiasteista fotokemiallisissa reaktioissa (Chebbi ja Carlier 1996; Mochida ym. 2003).

Taulukossa 8 vasemman laidan sarakkeissa esitetään kooste kaliumiin (K^+ -pitoisuus, K^+ -prosenttiosuus ja K/S-suhde) ja monosakkaridisummaan (ΣMA -pitoisuus ja ΣMA -prosenttiosuus) liittyvistä indikaattoriarvoista. Nämä indikaattoriarvot kuvaavat karkeasti biomassan poltosta peräisin olevien hiukkasten pitoisuutta ja osuutta hiukkamassa.⁴ Useissa episodeissa sekä kalium- että monosakkaridisummapitoisuus olivat erittäin korkeita verrattuna Hyytiälässä mitattuihin tavanomaisiin pitoisuuksiin, joskin suoraan vertailukelpoisia pitkän aikavälin mittausarvoja ei ole tehty Hyytiälässä. K^+ -pitoisuus oli hiukkasten kokonaisuudesta (TSP) mitattuna 58 ng m^{-3} jaksolla huhtikuu 2004 - joulukuu 2005 Ilmatieteen laitoksen mittauksien perusteella (vuoden 2005 tulokset eivät ole vielä laatuvarmennettuja). PM_{10} -kokoluokassa K^+ -pitoisuus olisi vielä huomattavasti pienempi. Esimerkiksi pääkaupunkiseudun tausta-aseamalla Luukissa K^+ -pitoisuus oli PM_{15} -kokoluokassa 89 ng m^{-3} ja $PM_{2.3}$ -kokoluokassa 52 ng m^{-3} jaksolla 10.4.1996-14.5.1997 (Ojanen ym. 1998). Edellä mainittujen jaksoiden keskimääräinen K/S-suhde oli Hyytiälän TSP-kokoluokassa 0,16 ja Luukissa $PM_{2.3}$ -kokoluokassa 0,07. Tässä tutkimuksessa havaittu korkein K^+ -pitoisuus (598 ng m^{-3}) ja korkein K/S-suhde (0,54) olivat noin yhtä kertaluokkaa suurempia verrattuna tavanomaisiin arvoihin.

Levoglukosaanin ja/tai monosakkaridisumman pitoisuuksia on mitattu Hyytiälässä ainakin kolmen lyhyen mittauskampanjan aikana. Levoglukosaanipitoisuus oli PM_{10} -kokoluokassa 1.-16.8.2001 alle $2,5 \text{ ng m}^{-3}$ (Alves ym. 2006) ja PM_{10} -kokoluokassa heinä-elokuussa 2004 $\sim 10 \text{ ng m}^{-3}$ sekä syys-lokakuussa 2004 $\sim 30 \text{ ng m}^{-3}$ (Kourtchev ym. 2005). Monosakkaridisummapitoisuus oli toukokuussa 2004 $\sim 6 \text{ ng m}^{-3}$ $PM_{1.3}$ -kokoluokassa (Niemi ym. 2006). USA:n ja Kanadan puhtailla tausta-alueilla levoglukosaanin pitoisuudet ovat tyypillisesti $< 10 \text{ ng}$ (Brown ym. 2002; Medeiros ym. 2006; Rinehart ym. 2006). Tässä tutkimuksessa havaittu korkein

⁴ Biomassan polton päästöistä peräisin olevien hiukkasten osuuden arvioimista merkkiaineiden määrän perusteella hankaloittaa se, että palavan biomassan laatu ja palamisolosuhteet vaikuttavat merkkiaineiden osuuteen hiukkasmassassa. Esimerkiksi kaliumin osuus on suurempi ruohokasvien polton hiukkaspäästöissä kuin puuvartisten kasvien poltosta peräisin olevissa hiukkasissa (Turn ym. 1997). Kytevässä palamisessa kaliumin osuus hiukkaspäästöistä on sitä vastoin pienempi verrattuna liekehtivään palamiseen (Echalar ym. 1995; Robinson ym. 2004). Levoglukosaanin (ja orgaanisen hiilen) päästöt ovat puolestaan korkeat kun palamisolosuhteet ovat melko heikot (esim. avopalot) ja matalat kun palamisolosuhteet ovat korkealuokkaiset (esim. biomassan poltto nykyaikaisen energialaitoksen kattilassa) (Hedberg Larsson ym. 2005). Myös etäisyys biomassan polton päästölähteestä vaikuttaa merkkiaineiden suhteelliseen osuuteen hiukkasmassasta, koska kaasumaisia yhdisteitä muuntuu hiukkasmaiseen muotoon aerosolien kulkeutumisen aikana.

Taulukko 8. Erilaisia indikaattoreita biomassan poltosta peräisin olevien hiukkasten osuuden arvioimiseen (K^+ , K/S -suhde ja ΣMA eli monosakkariidisumma), kolme erilaista monosakkariidisumman perusteella laskettua arviota (Mat.=matala, Kes.=keski ja Kor.=korkea, ks. laskutapa tekstistä) biomassan poltosta peräisin olevien hiukkasten määrästä ja osuudesta Hyytiälässä PM_{10} -kokoluokassa, arvio avopaloista peräisin olevien aerosolien määrästä ja trajektoritarkastelu Narvan seudun päästöjen mahdollisesta vaikutuksesta $K/\Sigma MA$ -suhteeseen.

Näyte nro ¹	Keräysjakso päivämäärä	PM_{10} $\mu g m^{-3}$	IC				LC/MS		Biomassan polton hiukkasten osuus						Avo-palo-savu ²	Traj. Narva ³	$K/\Sigma MA$ -suhde
			K^+ $ng m^{-3}$	K^+ %	K/S suhde	K/S suhde	ΣMA $ng m^{-3}$	ΣMA %	Mat. $\mu g m^{-3}$	Kes. $\mu g m^{-3}$	Kor. $\mu g m^{-3}$	Mat. %	Kes. %	Kor. %			
1	2.-5.3.2001	12,0	89	0,7	0,08	0,07	55	0,5	0,9	1,6	2,8	8	13	23			1,6
2	17.-19.9.2001	12,9	198	1,5	0,22	0,17	39	0,3	0,7	1,1	2,0	5	9	15		**	5,1
3	15.-18.3.2002	7,6	-	-	-	0,24	-	-	-	-	-	-	-	-	**		-
4	18.-20.3.2002	20,4	234	1,1	0,21	0,19	260	1,3	4,3	7,4	13,0	21	36	64	**		0,9
5	12.-15.4.2002	23,9	463	1,9	0,31	0,29	155	0,7	2,6	4,4	7,8	11	19	32	**		3,0
6	13.-15.5.2002	15,5	65	0,4	0,08	0,09	12	0,1	0,2	0,3	0,6	1	2	4			5,4
7	12.-14.8.2002	19,4	323	1,7	0,30	0,32	-	-	-	-	-	-	-	-	**	**	-
8	26.-28.8.2002	21,0	103	0,5	0,13	0,13	61	0,3	1,0	1,7	3,1	5	8	15	*		1,7
9	4.-6.9.2002	8,7	-	-	-	0,18	-	-	-	-	-	-	-	-	**		-
10	6.-9.9.2002	13,3	83	0,6	0,06	0,04	15	0,1	0,3	0,4	0,8	2	3	6			5,5
11	2.-4.12.2002	23,3	114	0,5	0,30	0,34	134	0,6	2,2	3,8	6,7	10	16	29			0,9
12	5.-7.2.2003	13,3	153	1,1	0,10	0,11	120	0,9	2,0	3,4	6,0	15	26	45		*	1,3
13	10.-12.2.2003	15,8	63	0,4	0,03	0,03	15	0,1	0,3	0,4	0,8	2	3	5			4,2
14	5.-7.3.2003	23,7	218	0,9	0,06	0,06	-	-	-	-	-	-	-	-			-
15	11.-14.4.2003	11,2	-	-	-	0,05	-	-	-	-	-	-	-	-			-
16	28.-30.4.2003	10,5	148	1,4	0,23	0,19	181	1,7	3,0	5,2	9,1	29	49	86	**	*	0,8
17	12.-14.5.2003	16,1	223	1,4	0,45	0,36	83	0,5	1,4	2,4	4,2	9	15	26	*	*	2,7
18	14.-16.7.2003	25,2	37	0,1	0,07	0,07	0	0	0	0	0	0	0	0			?
19	28.-30.7.2003	9,9	31	0,3	0,04	0,04	0	0	0	0	0	0	0	0			?
20	29.-31.10.2003	7,1	118	1,7	0,22	0,21	79	1,1	1,3	2,3	4,0	19	32	56		*	1,5
21	30.1.-2.2.2004	9,6	88	0,9	0,10	0,07	97	1,0	1,6	2,8	4,9	17	29	51		*	0,9
22	19.-21.4.2004	18,0	598	3,3	0,54	0,47	155	0,9	2,6	4,4	7,8	14	25	43	**	**	3,9
23	3.-5.5.2004	10,6	-	-	-	0,14	-	-	-	-	-	-	-	-	*		-
24	5.-7.5.2004	13,3	151	1,1	0,11	0,13	18	0,1	0,3	0,5	0,9	2	4	7	*	**	8,4
25	17.-19.1.2005	7,4	68	0,9	0,13	0,12	110	1,5	1,8	3,1	5,5	25	42	74			0,6
26	4.-6.4.2005	8,0	54	0,7	0,13	0,11	15	0,2	0,3	0,4	0,8	3	5	9			3,6
27	24.-26.8.2005	11,6	227	2,0	0,44	0,46	-	-	-	-	-	-	-	-	**	*	-
28	12.-14.10.2005	15,8	323	2,0	0,41	0,40	134	0,8	2,2	3,8	6,7	14	24	42	*		2,4
29	31.10.-2.11.2005	11,5	136	1,2	0,20	0,17	106	0,9	1,8	3,0	5,3	15	26	46	*		1,3
Episodien keskiarvo			172	1,1	0,20	0,18	84	0,6	1,4	2,4	4,2	10,3	17,6	30,8			3,8
Väriluokittelu:																	
Erittäin korkea			>300	>2,0	>0,4	>0,4	>150	>1,5	>4	>4	>4	>40	>40	>40			>6
Korkea			>200	>1,5	>0,3	>0,3	>100	>1,0	>3	>3	>3	>30	>30	>30			>4
Melko korkea			>140	>1,0	>0,2	>0,2	>60	>0,6	>2	>2	>2	>20	>20	>20			>2
Kohtalainen			>90	>0,7	>0,15	>0,15	>30	>0,3	>1	>1	>1	>10	>10	>10			>1
Matala			>50	>0,5	>0,1	>0,1	>10	>0,1	>0,5	>0,5	>0,5	>5	>5	>5			>0,5

¹ Lihavoidut näytenumerot osoittavat ne keräysjaksot, joiden aikana pienhiukkasten kaukokulkeumaepisodin kriteerit ylittyivät pääkaupunkiseudulla.

² Avopaloista kaukokulkeutuneiden aerosolien määrä on arvioitu kuvassa 9 esitettyjen avopalopiste- ja savukarttojen perusteella (* = hieman ja ** = paljon).

³ Trajektorit kulkevat Narvan seudun kautta (*=hieman ja **=paljon).

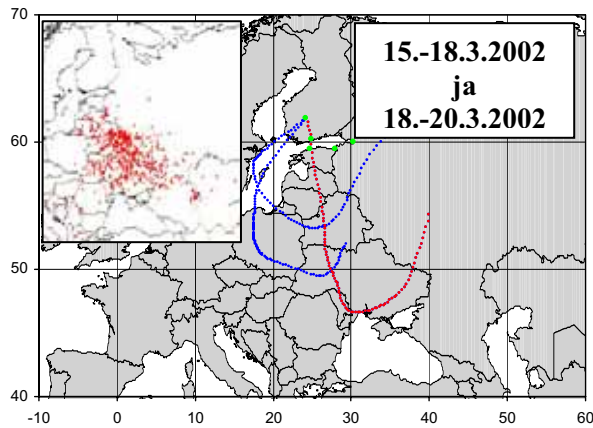
monosakkariidisumman pitoisuus (260 $ng m^{-3}$, 18.-20.3.2002 näyte) oli noin kertaluokkaa suurempi verrattuna edellä mainittuihin pitoisuuksiin. Samaa suuruusluokkaa olevia pitoisuuksia on havaittu metsäpalojen sekä peltojen kulutuksista kaukokulkeutuneiden hiukkasepisodien yhteydessä (Engling ym. 2006; Jimenez ym. 2006). Esimerkiksi 26.-29.8.2002 monosakkariidisumma oli 365 $ng m^{-3}$ $PM_{2,5}$ -kokoluokassa Helsingissä, kun Itä-Euroopasta kaukokulkeutui hiukkasia metsäpaloista (Sillanpää ym. 2005b). Runsas paikallinen puun pienpoltto nostaa

levoglukosaanipitoisuudet taajamissa helposti satoihin ja jopa tuhansiin nanogrammoihin kuutiometrissä (Hedberg Larsson ym. 2005; Rinehart ym. 2006).

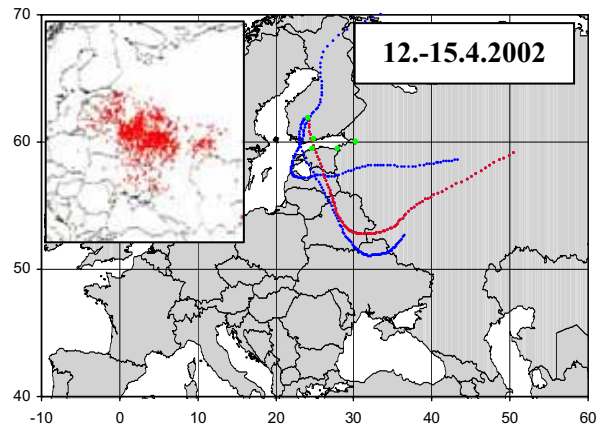
Taulukossa 8 (sarakkeet "biomassan polton hiukkasten osuus") esitetään myös suuntaa antavat puolikvantitatiiviset arviot biomassan polton päästöjen määrästä ja osuudesta perustuen monosakkaridisummapitoisuuksiin. Laskelmat tehtiin kolmella erilaisella oletuksella monosakkaridisumman osuudesta biomassan polton PM₁-päästöistä (Brown ym. 2002; Engling ym. 2006; Hays ym. 2005; Lee ym. 2005): 6 %, 3,5 % ja 2 %. Kun monosakkaridipäästöjen massaosuuden oletetaan olevan kuusi prosentti biomassan polton PM₁-hiukkaspäästöistä, saadaan matala arvio biomassan polton päästöjen osuudesta kaukokulkeutuneessa PM₁-hiukkasmassa. Kahden prosentin oletus johtaa korkeaan arvion ja 3,5 prosentin oletus keskimääräiseen arvioon. Biomassan poltosta peräisin olevan PM₁-massan pitoisuus oli korkein 18.-20.3.2002 näytteessä. Arvioista riippuen sen osuus oli 21-64 % ja määrä 4,3-13,0 µg m⁻³. Korkein biomassan poltosta peräisin olevien hiukkasten osuus oli puolestaan 28.-30.4.2003 näytteessä. Arvioista riippuen sen osuus oli 29-86 % ja massa 3,0-9,1 µg m⁻³. Mikäli edellä mainitut pitoisuusarviot laskettaisiin samoin oletuksin PM_{2,5}-massapitoisuuksille, vastaavat pitoisuudet olisivat 6,3-18,9 µg m⁻³ (18.-20.3.2002 näyte) ja 4,3-12,8 µg m⁻³ (28.-30.4.2003 näyte).

Suuren mittakaavan avopalojen (=erilaiset maastopalot sekä laajamittaiset metsien ja peltojen kulotukset) osuutta biomassan polton päästöjen lähteenä tarkasteltiin satelliittimittauksiin perustuvien MODIS-palopistekarttojen avulla sekä näistä avopaloista peräisin olevan savun leviämistä simuloivien NAAPS-savupitoisuuskarttojen avulla (kuva 9). Itä-Euroopasta kaukokulkeutui avopalosavua Suomeen 14 näytteen keräämisen aikaan, mikä on noin puolet tutkituista näytteistä (29 kpl). Palopiste- ja savukarttoihin perustuvat arviot kaukokulkeutuneen avopalosavun määrästä (*=hieman ja **=paljon) koottiin episodinäytteittäin taulukon 8 sarakkeeseen "avopalosavu". Näiden näytteiden monosakkaridisumma, kaliumpitoisuus ja/tai K/S-suhde vahvistavat sen, että kaikkien näiden keräysjaksojen aikaan biomassan poltosta peräisin olevien hiukkasten määrä oli korkea tai erittäin korkea verrattuna tavanomaiseen tasoon. Osa biomassan polton päästöistä on voinut olla peräisin näidenkin episodien aikaan biomassan poltosta tulisijoissa ja energialaitoksissa, mutta kaukokartoitustulokset viittaavat siihen että suuri(n) osa oli peräisin avopaloista.

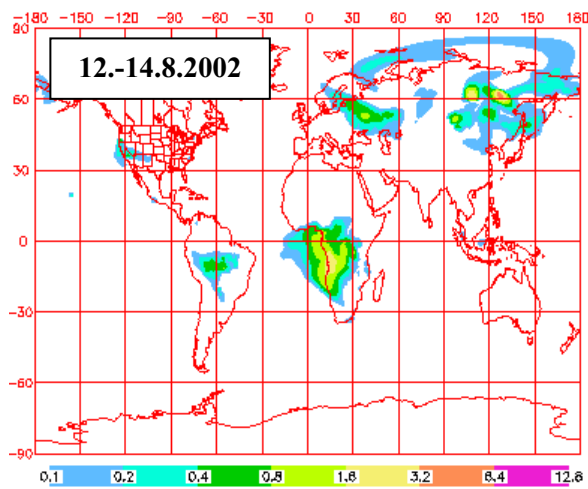
Useissa episodinäytteissä K⁺-pitoisuus oli selvästi suurempi verrattuna monosakkaridisumman pitoisuuteen (taulukko 8). Myös K/S-suhteen arvo vaihtelee melko paljon eri episodien aikaan. Kuvassa 10 tarkastellaan monosakkaridisumman ja K⁺-pitoisuuden sekä K/S-suhteen välistä yhteyttä avopaloista peräisin oleviin päästöihin (vs. muu biomassan poltto). Koska Narvan energialaitosten palavan kiven poltosta peräisin olevien päästöjen K⁺-pitoisuus on melko korkea, tarkasteltiin kuvassa lisäksi onko poikkeuksellisen korkean K⁺-pitoisuuden ja Narvan suunnalta tulleiden trajektoreiden välillä yhteyttä. Kuvan 10 hajontadiagrammit osoittavat, että monosakkaridisumman, K⁺-pitoisuuden ja K/S-suhteen välillä ei ollut yksiselitteistä yhteyttä, joka olisi liittynyt avopalojen (vs. muu biomassan poltto) tai Narvan päästöihin (vs. ilmvirtaukset muusta suunnasta). Kaikkein korkein K⁺-pitoisuus, K/S-suhde ja K/ΣMA-suhde havaittiin kuitenkin juuri sellaisen episodien aikaan (19.-21.4.2004), jossa trajektorit tulivat erittäin suo-



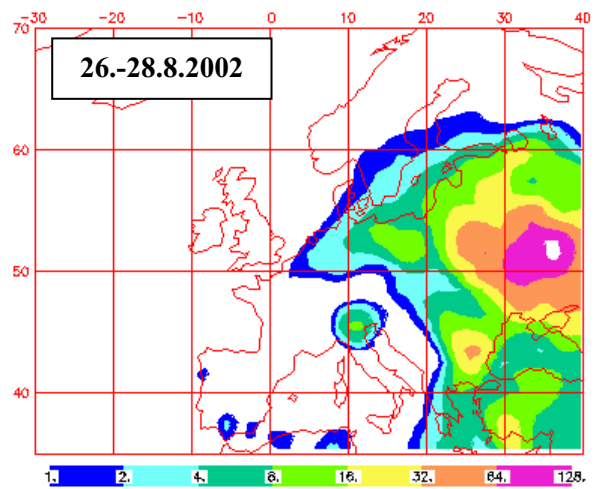
NAAPS Smoke Optical Depth for 18:00Z 12 Aug 2002
Contoured at 0.1, 0.2, 0.4, 0.8 etc.



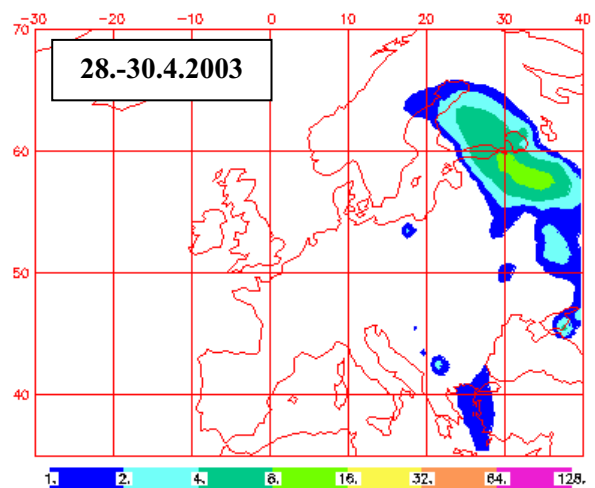
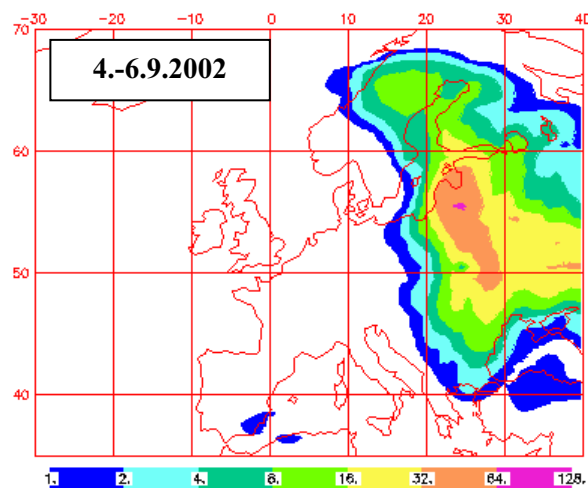
NAAPS Surface Concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
for 06:00Z 28 Aug 2002 Smoke



NAAPS Surface Concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
for 18:00Z 05 Sep 2002 Smoke

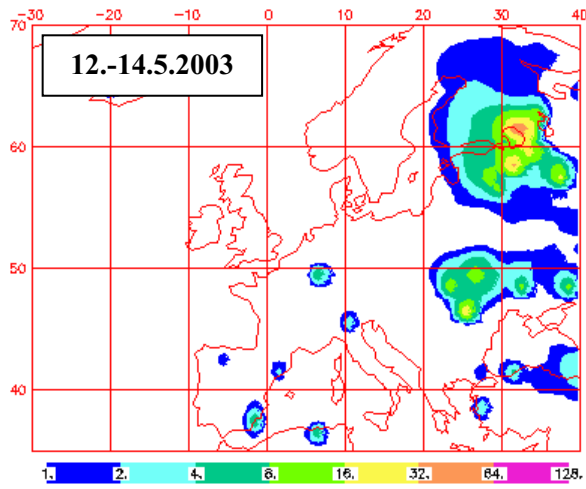


NAAPS Surface Concentration ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)
for 06:00Z 28 Apr 2003 Smoke

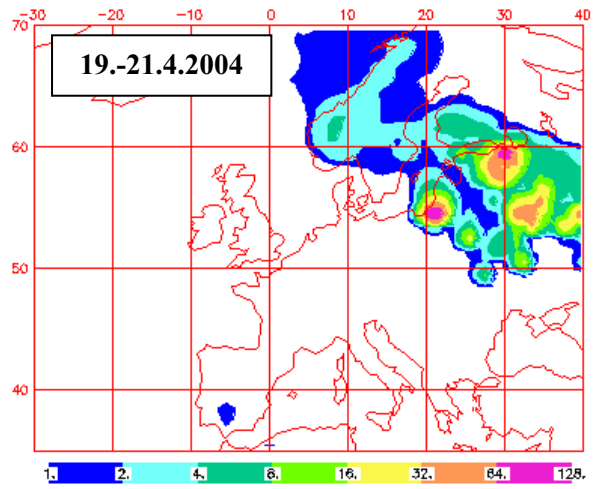


Kuva 9. Avopaloit aerosolien lähteenä kaukokulkeumaepisodien aikaan jaksolla 2001-2004. Päivämäärät osoittavat mihin näytteisiin kartat liittyvät. Kahdessa yläkuvassa esitetään MODIS-palopistekartat ja trajektorit (punainen trajektoria episodihuiipun ajalta) maaliskuuhuhtikuun 2002 episodeille ja 12.-14.8.2002 episodille esitetään globaali savukartta (kuva poikkeuksellisesti optista tiheyttä), koska näiltä jaksoilta ei ollut saatavilla Euroopan osalta NAAPS-mallilla tuotettuja savupitoisuuskarttoja. Muut kartat kuvaavat avopaloista kaukokulkeutuneen savun hiukkasten pitoisuutta ($\mu\text{g m}^{-3}$) maan pinnan lähellä. Karttoja on lisää seuraavalla sivulla.

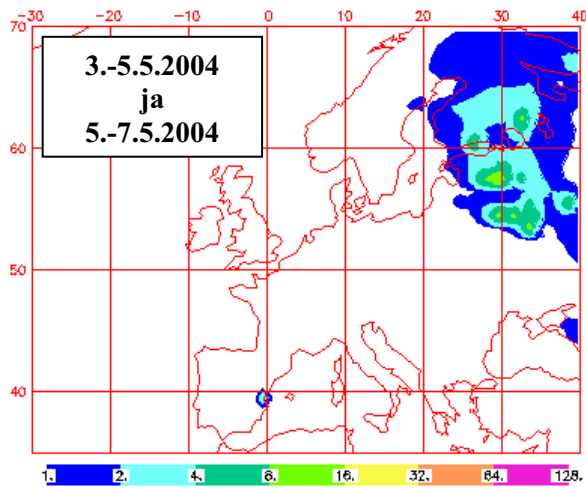
NAAPS Surface Concentration ($\mu\text{g}-\text{m}^{-3}$)
for 18:00Z 13 May 2003 Smoke



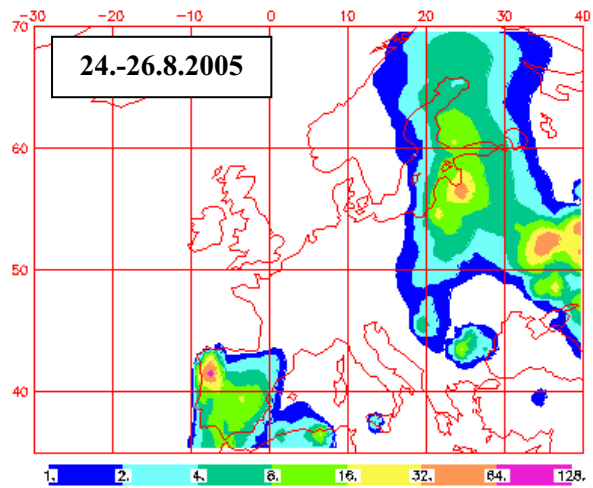
NAAPS Surface Concentration ($\mu\text{g}-\text{m}^{-3}$)
for 18:00Z 20 Apr 2004 Smoke



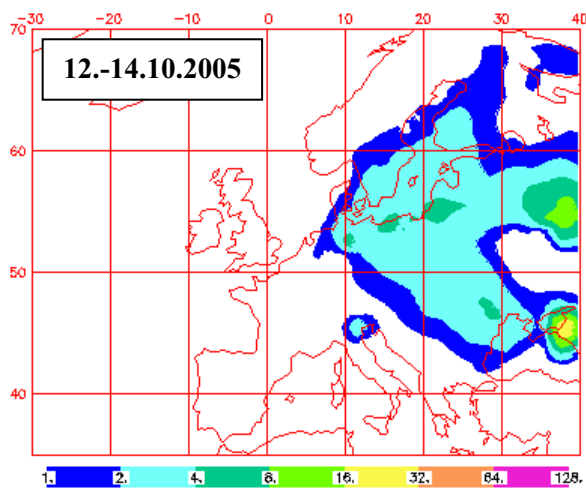
NAAPS Surface Concentration ($\mu\text{g}-\text{m}^{-3}$)
for 12:00Z 06 May 2004 Smoke



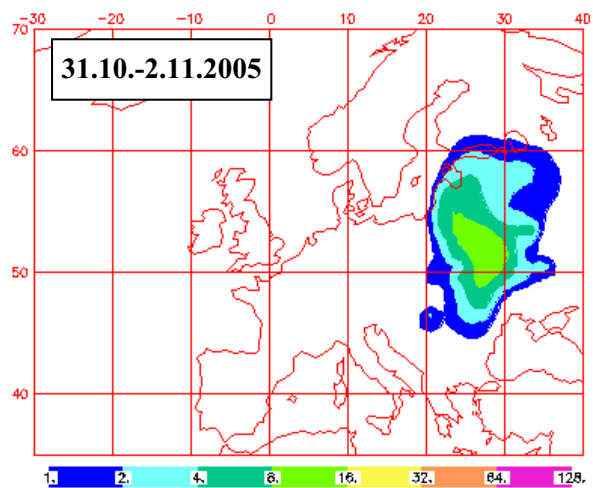
NAAPS Surface Concentration ($\mu\text{g}-\text{m}^{-3}$)
for 18:00Z 25 Aug 2005 Smoke

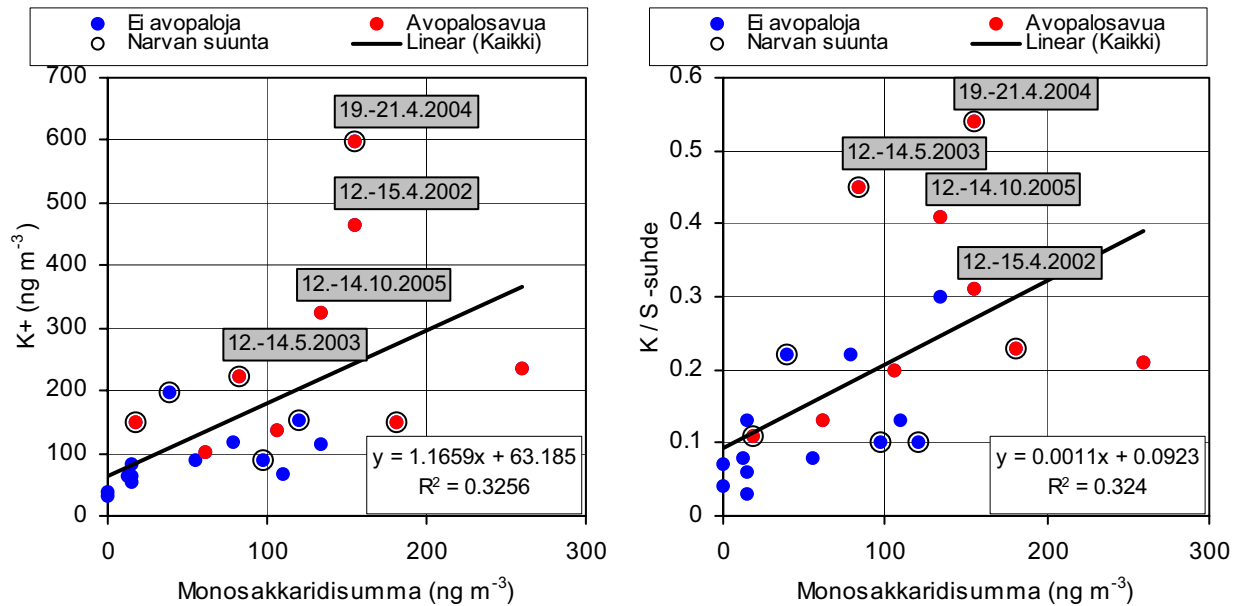


NAAPS Surface Concentration ($\mu\text{g}-\text{m}^{-3}$)
for 00:00Z 14 Oct 2005 Smoke



NAAPS Surface Concentration ($\mu\text{g}-\text{m}^{-3}$)
for 06:00Z 02 Nov 2005 Smoke





Kuva 10. Monosakkaridisumman ja kalium-ionin sekä K/S-suhteen väliset hajontakuviot Hyytiälän PM₁-näytteistä. Punaisella merkittyjen episodien aikaan kaukokulkeutui avopaloista savua Suomeen ja sinisellä merkittyjen episodien aikaan avopaloista peräisin olevaa savua ei ollut ilmassa. Mustalla ympyröityjen episodien aikaan trajektorit tulivat ainakin hetken aikaan Narvan seudun yli.

raan ja koko näytteen keräämisen ajalta Narvan suunnalta (Liite 2, kartta nro 22). Saman keräysjakson PM_{1-2.5}-näytteessä Ca-prosentti oli kaikkien korkein (15 %) tutkituista näytteistä, mikä myös viittaa Narvan energialaitosten päästöihin sillä palavan kiven polton kalsiumin päästöjen osuus on erityisen suurin juuri karkeassa kokoluokassa (Häsänen ym. 1997).

3.2.2.4 Kooste episodihukkasten lähdearvioista

Taulukkoon 9 on koottu arviot kunkin episodinäytteen hiukkasten päälähteistä perustuen edellisissä luvuissa esitettyihin hiukkasten massa- ja lukumääräpitoisuusmittauksiin, trajektorihin, hiukkasten kemialliseen koostumukseen ja avopaloista peräisin olevan savun leviämiskarttoihin. Lähes kaikkien kaukokulkeumaepisodioiden aikaan ilmavirtaukset saapuivat Itä-Euroopan suunnalta (Baltian maat, Venäjä, Valko-Venäjä, Ukraina ja/tai Puola) ja hiukkaset sisälsivät PM₁-kokoluokassa runsaasti tavanomaisia saasteisen ilman kemiallisia komponentteja kuten mustaa hiiltä ja sulfaattia.

Biomassan poltosta peräisin olevien hiukkasten osuus vaihteli voimakkaasti eri episodien välillä. Osassa episodeista biomassan polton päästöt olivat peräisin tulisijojen ja energialaitosten päästöistä, ja osassa voimakkaista avopaloista eli kasvintähteiden laajamittaisesta poltosta pelloilla ja maastopaloista. Avopaloista peräisin olevia hiukkasia oli noin puolessa (14 kpl) tutkituista näytteistä (yhteensä 29 kpl). Näytteiden keräämisen aikaan Itä-Euroopassa oli runsaasti paloalueilta (satelliittimittaukset) ja niistä kaukokulkeutui savua Suomeen leviämismallinnustulosten perusteella. Viidessä näytteessä avopaloista peräisin olevien hiukkasten

Taulukko 9. Hyytiälän episodinäytteiden hiukkasten päälähteet ja lähdealueet jaksolla 2001-2005. Lähdearviot perustuvat satelliittihavaintoihin avopaloista sekä biomassan polton päästöistä peräisin olevien hiukkasten, mustan hiilen, sulfaatin ja analysoimattomien kemiallisten komponenttien osuuksiin PM₁-näytteissä. Lisäksi esitetään PM_{1-2,5}-näytteiden koostumuksesta tarkempi arvio, kun niiden massapitoisuus on korkea (> 4 µg m⁻³).

Näyte nro	Keräysjakso päivämäärä	PM ₁ µg m ⁻³	Avopalo-hiukkaset ¹	Kaikki biopoltto lähdearvio %	BC %	SO ₄ ²⁻ %	N.A. %	Episodien päälähteet ²	Traj. suunta ³	PM _{1-2,5} µg m ⁻³ ⁴	Episodi PK ⁵	Lisätietoja ⁶
1	2.-5.3.2001	12,0		~13	6,1	29	54	S	I	2,0	*	
2	17.-19.9.2001	12,9		~9	7,7	21	56	S	I	4,5 a	(**)	a,b
3	15.-18.3.2002	7,6	**	Melko paljon	-	-	-	A+S	I	1,1		c,d
4	18.-20.3.2002	20,4	**	~36	6,4	17	62	A+S	I	9,3 b	**	c,d,e
5	12.-15.4.2002	23,9	**	~19	5,1	19	58	A+S	I	2,5	**	
6	13.-15.5.2002	15,5		~2	3,2	17	68	S	I	7,4 c		
7	12.-14.8.2002	19,4	**	Paljon	3,4	17	68	A+S	I	2,5	**	d,e,f
8	26.-28.8.2002	21,0	*	~8	3,4	11	76	A+S+?	I	3,9	**	d,f,g,h
9	4.-6.9.2002	8,7	**	Kohtalaisesti	-	-	-	A+S	I	2,6	*	e,f,g,h,i
10	6.-9.9.2002	13,3		~3	3,5	33	46	S	KL	3,7		f,g,h,i
11	2.-4.12.2002	23,3		~16	2,9	5	84	S+V?	I	1,9		
12	5.-7.2.2003	13,3		~26	9,4	33	40	S	I	3,3	*	
13	10.-12.2.2003	15,8		~3	4,9	39	48	S	I	10,4 d		
14	5.-7.3.2003	23,7		Ei / vähän	4,8	43	40	S	I	8,2 e	**	
15	11.-14.4.2003	11,2		Ei / vähän	-	-	-	S	I	1,1		
16	28.-30.4.2003	10,5	**	~49	7,2	19	57	A+S	I	4,3 f		
17	12.-14.5.2003	16,1	*	~15	4,7	9	76	A+S+V	I	1,9		
18	14.-16.7.2003	25,2		~0	0,9	6	89	BSOC?	P?	1,8		
19	28.-30.7.2003	9,9		~0	3,6	24	61	S	I	5,2 g		
20	29.-31.10.2003	7,1		~32	11,3	23	38	S	I	7,4 h	*	
21	30.1.-2.2.2004	9,6		~29	7,4	28	49	S	I	3,3	**	
22	19.-21.4.2004	18,0	**	~25	4,4	19	61	A+S	I	2,0	*	
23	3.-5.5.2004	10,6	*	Vähän	-	-	-	S+A	I	2,6		
24	5.-7.5.2004	13,3	*	~4	4,2	31	48	S+A	I	2,6	*	j
25	17.-19.1.2005	7,4		~42	6,6	21	55	S	I	1,3	*	
26	4.-6.4.2005	8,0		~5	4,9	16	65	S	I	1,3	**	
27	24.-26.8.2005	11,6	**	Erit. paljon	3,2	13	73	A+S+BP	I	1,6		
28	12.-14.10.2005	15,8	*	~24	4,2	15	65	A+S	I	1,9	*	
29	31.10.-2.11.2005	11,5	*	~26	7,0	17	64	A+S	I	2,4	**	

¹ Avopaloista kaukokulkeutuneiden hiukkasten määrä satelliittihavaintoihin perustuen:

*=hieman ja **=runsaasti

² Kirjainlyhenteet tarkoittavat:

S=Saasteet yleisesti (energiantuotanto, liikenne, teollisuus, pienpoltto jne)

A=Avopalot (maastopalot ja laajamittainen kasvintähteiden poltto pelloilla)

V=Virheellinen PM₁-pitoisuustulos (syynä hiukkaskeräimen toimintavirhe runsaan siitepölyn määrän vuoksi tai punnitusvirhe)

BSOC=Biogeenistä sekundaarista OC-massaa (kaasu-hiukkasmuuntumasta)

BP=Biologisia primaarisia hiukkasia (esim. itiöitä)

³ Kirjainlyhenteet tarkoittavat:

I=Itä-Eurooppa (Baltian maat, Venäjä, Valko-Venäjän, Ukraina ja/tai Puola)

K=Keski- ja Länsi Eurooppa

P=Paikallinen

⁴ PM_{1-2,5} kokoluokan koostumusarvio:

a Mineraalihiukkasia, poikkeuksellisesti myös PM_{2,5-10} -kokoluokassa hiukkaspitoisuus on korkea

b Ei analysoitu (näyte puuttui)

c Mineraalihiukkasia

d Sulfaattia ja vähän merisuolaa

e Mineraalihiukkasia ja vähän merisuolaa

f Sulfaatti ja mineraalihiukkasia

g Mineraalihiukkasia ja biologisia hiukkasia (kohonnut fosfori-%)

h Sulfaattia ja vähän merisuolaa

⁵ Voimakas kaukokulkeumaepisodi samaan aikaan pääkaupunkiseudulla:

*=tässä työssä määritellyt episodikriteerit täyttyvät, **= erityisen voimakas episodi ja (**)= karkeiden hiukkasten episodi

⁶ Lisätietoja mm. episodien alueellisesta laajuudesta sekä hiukkasten koosta, koostumuksesta ja lähteistä:

a Tervahattu ym. (2004)

d Niemi ym. (2003)

g Sillanpää ym. (2005b)

j Niemi ym. (2006)

b Tervahattu ym. (2002b)

e Tervahattu ym. (2005)

h Hänninen ym. (2003)

c Niemi ym. (2004)

f Niemi ym. (2005)

i Räisänen ym. (2004)

osuuden arvioitiin olevan melko korkea (~ yli 20 %) ja neljässä näytteessä korkea (~ yli 30 %). Koska Hyytiälän näytteiden keräysjaksot olivat pitkiä (2-3 vrk), ovat avopaloista peräisin olevien hiukkasten osuudet nousseet lyhyemmillä jaksoilla paljon korkeammiksi.

Kahdessa Hyytiälän episodinäytteistä korkea PM₁-pitoisuus saattoi johtua osin mittausvirheestä (2.-4.12.2002 mahdollisesti punnitusvirhe ja 12.-14.5.2003 hiukkaskeräimen toimintavirhe suuren siitepölyn määrän vuoksi). Yhden näytteen (14.-16.7.2003) hiukkasten lähdeanalyysi jäi erityisen epävarmaksi, ja hiukkaset saattoivat olla suurelta osin paikallista biogeenista alkuperää.

PM_{1-2.5}-kokoluokassa hiukkaspitoisuus nousi voimakkaasti vain muutaman episodin aikaan, ja hiukkasten kemiallinen koostumus poikkesi yleensä voimakkaasti verrattuna PM₁-kokoluokan hiukkasiin. Tyypillisiä ainesosia olivat mineraalihiukkaset, merisuola ja sulfaatti. Merisuola oli kertynyt joihinkin näytteisiin todennäköisesti eri aikaan ja eri suunnalta verrattuna varsinaisen voimakkaan kaukokulkeumaepisodin päälähteeseen (esim. 29.-31.10.2003 näyte).

Pääkaupunkiseudulla jaksolla 2001-2005 oli yhteensä 20 pienhiukkasten kaukokulkeuma-episodia ja yksi selkeästi pääosin karkean kokoluokan hiukkasten episodi. Tutkituista Hyytiälän näytteistä 17 kappaletta osui näiden episodien ajalle. Neljän episodin ajalta Hyytiälän näytteitä ei tutkittu, koska näytteet joko puuttuivat (26.2.2003 ja 27.-28.9.2005 episodit Helsingissä) tai episodit olivat hyvin heikot Hyytiälässä (24.2.2005 ja 4.-5.3.2005 episodit Helsingissä).

Avopaloista peräisin olevia hiukkaspäästöjä kaukokulkeutui pääkaupunkiseudulle kymmenen (episodikriteerit ylittävän) episodin aikaan (27.-28.9.2005 episodi laskettu myös mukaan NAAPS-avopalosavukarttojen perusteella vaikka Hyytiälästä ei ollutkaan analyysituloksia puuttuvan näytteen vuoksi). Kaksi näistä episodeista oli maaliskuussa 2002, kolme elokuussa 2002, kaksi huhti-toukokuussa 2004 ja kolme elokuussa 2005. Lisäksi Hyytiälän näytteiden kemiallisten analyysien ja NAAPS-karttojen perusteella avopalosavua kaukokulkeutui Itä-Euroopasta pääkaupunkiseudulle 15.-18.3.2002, 28.-30.4.2003, 12.-14.5.2003 ja 3.-5.5.2004, mutta nämä episodit tai niiden vaiheet olivat sen verran heikkoja, että tässä työssä käytetyt kaukokulkeumaepisodin kriteerit eivät ylittyneet pääkaupunkiseudulla. Itä-Euroopassa on runsaasti avopaloja (erilaisia maastopaloja sekä peltojen ja metsien kulutuksia) maaliskuussa ja heinä-lokakuussa.

4. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä työssä tutkittiin pienhiukkasten ($PM_{2.5}$) kaukokulkeumaepisodeja Etelä-Suomessa ja erityisesti pääkaupunkiseudulla vuosina 1999-2005. Pienhiukkasten kaukokulkeumaepisodilla tarkoitetaan jaksoa, jonka aikana pitoisuudet nousevat poikkeuksellisen korkeiksi kaukokulkeutuneiden hiukkasten vuoksi. Tässä työssä pienhiukkasten kaukokulkeumaepisodeiksi määriteltiin pääkaupunkiseudulla sellaiset jaksot, jolloin pienhiukkasten 24-h liukuva keskiarvo nousi yli $25 \mu\text{g m}^{-3}$ Kallion kaupunkitausta-aseamalla ja samaan aikaan hiukkaspitoisuudet nousivat korkeiksi myös Luukin alueellisella tausta-aseamalla. Kallion keskimääräinen pienhiukkaspitoisuus oli $8,5 \mu\text{g m}^{-3}$ jaksolla 1999-2005, joten episodien aikaan 24-h keskiarvopitoisuudet olivat vähintään kolme kertaa tavallista korkeammat. Kaukokulkeumaepisodien tunnistamisessa ja varmentamisessa hyödynnettiin myös Utön, Virolahden ja Hyytiälän maaseutu- tausta-asemien ilmanlaatumittausten tuloksia.

Valitut kriteerit täyttäviä pienhiukkasten kaukokulkeumaepisodeja oli pääkaupunkiseudulla yhteensä 30 jaksolla 1999-2005. Lisäksi syyskuussa 1999 oli voimakas karkeiden hiukkasten kaukokulkeumaepi- sodi (Tervahattu ym. 2002b; Tervahattu ym. 2004), jonka aikaan edellä mainitut pienhiukkasten kaukokulkeumaepisodin pitoisuuskriteerit eivät ylittyneet pääkaupunkiseudulla. Episodien määrä vaihteli voimakkaasti eri vuosien välillä. Esimerkiksi vuosina 1999 ja 2005 oli 7 episodia kun taas vuonna 2001 esiintyi vain yksi pienhiukkasepisi-odi. Vuonna 2002 kaukokulkeumaepisodit heikensivät ilmanlaatua erityisen voimakkaasti, sillä episodit olivat melko pitkäkestoisia (yhteiskesto 9,3 vrk) ja hiukkaspitoisuudet nousivat erittäin korkeiksi. Myös vuosina 1999 ja 2005 kaukokulkeumaepisodien yhteiskesto oli pitkä (7-8 vrk) ja osa episodeista sisälsi voimakkaita pitoisuushuippuja. Vuonna 2000 kaukokulkeumaepisodien yhteiskesto oli erityisen lyhyt (0,6 vrk) ja episodit eivät olleet kovin voimakkaita. Kuukausittaisen tarkastelun perusteella kaukokulkeumaepi- sodeja esiintyi lähes vuosittain maaliskuuhuhtikuussa ja satunnaisesti tammi-helmikuussa sekä elo-lokakuussa. Muiden kuukausien aikaan kaukokulkeumaepi- sodeja oli erittäin harvoin.

Kaukokulkeumaepisodien rajan ($> 25 \mu\text{g m}^{-3}$) ylittäviä 24-h liukuvia keskiarvopitoisuusarvoja oli 1,5 % (= 38 vrk) Kallion mittaustuloksista seitsemän vuoden aikana jaksolla 1999-2005. Tästä ajasta $\sim 1,3$ prosenttiyksikköä (= 33 vrk) luokiteltiin johtuvaksi pääosin kaukokulkeumaepisodeista, $\sim 0,1$ prosenttiyksikköä (= 3 vrk) sekä paikallisista päästöistä että kaukokulkeumasta (kaukokulkeumaepisodille valitut pitoisuuskriteerit eivät ylittyneet Luukissa) ja $\sim 0,07$ prosenttiyksikköä (= 2 vrk) paikallisista uuden vuoden ilotulitusten päästöistä. Kaukokulkeumaepisodien aikaan Kallion $PM_{2.5}$ 24-h liukuvat keskiarvopitoisuudet vaihtelivat 25 ja $46 \mu\text{g m}^{-3}$ välillä, ja kaikki yli $46 \mu\text{g m}^{-3}$ suuruiset pitoisuudet johtuivat ilotulitusten aiheuttamista paikallisista hiukkaspäästöistä (ilotulituksen tuntimaksimi $\sim 200 \mu\text{g m}^{-3}$). Korkein kaukokulkeumaepisodin aikaan havaittu tuntipitoisuus oli $81 \mu\text{g m}^{-3}$ pääkaupunkiseudulla, kun Itä-Euroopan metsäpaloista kaukokulkeutui savua syyskuun 2002 alussa. Sama episodi aiheutti ennätyskallisen korkeita pitoisuushuippuja Kaakkois-Suomessa, jossa PM_{10} -tuntipitoisuudet ($PM_{2.5}$ ei mitattu) olivat jopa $\sim 220 \mu\text{g m}^{-3}$ ja 24-h pitoisuudet noin $\sim 120 \mu\text{g m}^{-3}$ (Niemi ym. 2005). Kaukokulkeumaepisodien aikaan hiukkaspitoisuudet nousivat pääkaupunkiseudulla suunnilleen samalle tasolle kuin Euroopan saasteisten kaupunkien tavanomaiset hiukkaspitoisuudet (Sillanpää ym. 2005a; Van Dingenen ym. 2004).

Kaukokulkeumaepisodien potentiaalisia lähdealueita tarkasteltiin ilmapvirtausten kulkureittejä kuvaavien trajektoreiden avulla. Lähes kaikkien episodien aikaan ilmapvirtaukset saapuivat seuraavilta Itä-Euroopan alueilta: Baltian maat (Viro, Latvia ja Liettua), Venäjä, Valko-Venäjä, Ukraina ja/tai Puola. Episodien aikaan sää oli yleensä sateeton ja ilmapvirtausten sekoittuminen melko heikkoa (esim. tuulen nopeus yleensä $\sim 2-6 \text{ m s}^{-1}$), mikä mahdollisti hiukkasten kulkeutumisen korkeina pitoisuuksina Suomeen saakka.

Episodien päälähteitä arvioitiin hiukkasten kemiallisen koostumuksen, trajektoreiden sekä avopaloista tehtyjen satelliittihavaintojen ja savun leviämismallinnustulosten perusteella jaksolla 2001-2005. Kemiallisiin analyysihin käytetyt hiukkasnäytteet oli kerätty Hyytiälän metsäasemalla, ja niistä analysoitiin valikoituja alkuainesuhteita (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, ja Fe) SEM/EDX-menetelmällä, valikoituja ionipitoisuuksia (sulfaatti, nitraatti, sukki-naatti, malonaatti, oksalaatti, ammonium ja kalium) IC-menetelmällä, musta hiili (BC) SSR-menetelmällä sekä levoglukosaanin, galaktosaanin ja mannosaaanin yhteispitoisuus (=“monosakkaridisumma”) LC/MS-menetelmällä. Biomassan poltosta peräisin olleiden hiukkasten osuutta arvioitiin näytteiden kalium- ja monosakkaridisummapitoisuuden perusteella, sillä ne ovat biomassan polton päästöjen merkkiaineita.

Pääkaupunkiseudulla oli episodien lähdeanalyysijaksolla (2001-2005) yhteensä 20 pienhiukkasten kaukokulkeumaepisodia. Noin puolet pienhiukkasten kaukokulkeumaepisoideista johtui Itä-Euroopan tavanomaisten saasteiden (peräisin energiantuotannosta, liikenteestä, teollisuudesta, pienpoltosta jne.) kulkeutumisesta Suomeen ja noin puolet episoideista oli sellaisia, että Itä-Euroopan avopalojen päästöt nostattivat hiukkaspitoisuuksia voimakkaasti tavanomaisten saasteiden kaukokulkeutumisen lisäksi. Itä-Euroopassa on runsaasti erilaisia maastopaloja ja kasvintähteiden polttoa pelloilla (mm. kevätkulotukset). Avopalojen hiukkaspäästöjä sisältäviä episoideista kaksi oli maaliskuussa 2002, kolme elokuussa 2002, kaksi huhtikuussa 2004 ja kolme elokuussa 2005.

Suomessa suurin osa ilmassa leijuvasta pienhiukkasmassasta on peräisin kaukokulkeumasta. Valtaosa kaukokulkeutuneesta hiukkasmassasta saapuu muulloin kuin kaukokulkeumaepisodien aikaan (eli kun kaukokulkeuman aiheuttama taustapitoisuus on “tavanomaisella” tasolla). Koska lounaanpuoleiset tuulet ovat yleisimpiä Suomessa, on merkittävä osa kaukokulkeutuneesta hiukkasmassasta peräisin läntisemmiltä lähdealueilta verrattuna kaukokulkeumaepisodien tyypillisiin (itäisiin) lähdealueisiin.

Koska suurin osa pienhiukkasmassasta on Suomessa peräisin kaukokulkeumasta, ovat mahdollisuudet alentaa pienhiukkaspitoisuuksia kansallisin ja paikallisin toimin rajalliset, ja pitoisuuksien alentamiseen tarvitaan kansainvälistä yhteistyötä hiukkaspäästöjen vähentämiseksi. Esimerkiksi kasvintähteiden polttaminen pelloilla on kielletty monissa Länsi- ja Keski-Euroopan maissa, mutta joissain Itä-Euroopan maissa se näyttää olevan vielä yleinen käytäntö. Episodiennusteiden kehittäminen ja episoideista tiedottamisen tehostaminen ovat esimerkkejä keinoista, jotka auttaisivat erityisesti herkkiä väestöryhmiä ennakoimaan ja vähentämään heikentyvän ilmanlaadun aiheuttamia haitallisia terveysvaikutuksia.

LÄHDELUETTELO

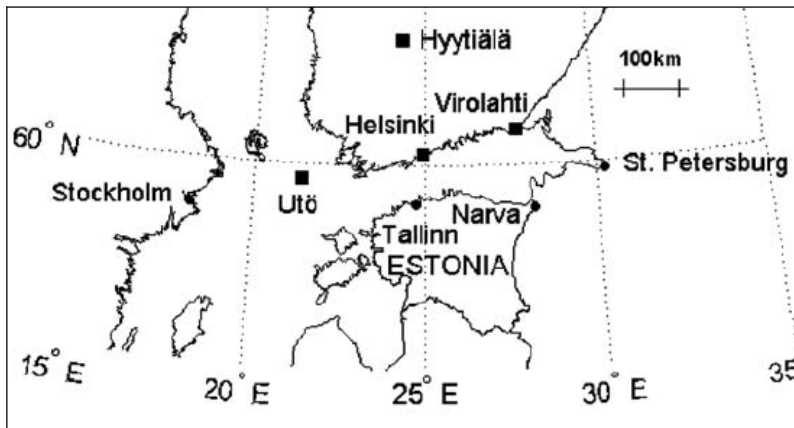
- Aalto, P., Hämeri, K., Becker, E., Weber, R., Salm, J., Mäkelä, J.M., Hoell, C., O'Dowd, C.D., Karlsson, H., Hansson, H.C., Väkevä, M., Koponen, I.K., Buzorius, G. & Kulmala, M. 2001. Physical characterization of aerosol particles during nucleation events. *Tellus B* 53B(4): 344-358.
- Aarnio, P., Myllynen, M. & Koskentalo, T. 2005. Ilmanlaatu pääkaupunkiseudulla vuonna 2004. Pääkaupunkiseudun julkaisusarja B 2005: 8. Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta (YTV), Helsinki, 52 s.
- Alves, C., Pio, C., Carvalho, A. & Santos, C. 2006. Atmospheric carbonaceous aerosols over grasslands of central Europe and a Boreal forest. *Chemosphere* 63(1): 153-164.
- Andreae, M.O. 1983. Soot carbon and excess fine potassium: Long-range transport of combustion derived aerosols. *Science* 220(4602): 1148-1151.
- Andreae, M.O. & Merlet, P. 2001. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochemical Cycles* 15(4): 955-966.
- Brown, S.G., Herckes, P., Ashbaugh, L., Hannigan, M.P., Kreidenweis, S.M. & Collett, J.L. 2002. Characterization of organic aerosol in Big Bend National Park, Texas. *Atmospheric Environment* 36(38): 5807-5818.
- Chebbi, A. & Carlier, P. 1996. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review. *Atmospheric Environment* 30(24): 4233-4249.
- Draxler, R.R. & Rolph, G.D. 2003. HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory). Model access via NOAA ARL READY Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Echalar, F., Gaudichet, A., Cachier, H. & Artaxo, P. 1995. Aerosol Emissions by Tropical Forest and Savanna Biomass Burning - Characteristic Trace-Elements and Fluxes. *Geophysical Research Letters* 22(22): 3039-3042.
- EMEP 2001. Transboundary acidification and eutrophication and ground level ozone in Europe. Joint CIAM & CCC & MSC-W report. EMEP Summary Report 1/2001.
- EMEP 2002. Transboundary particulate matter in Europe: Status Report 2002, EMEP Report 5/2002, 89 s.
- Engling, G., Herckes, P., Kreidenweis, S.M., Malm, W.C. & Collett, J., Jeffrey L. 2006. Composition of the fine organic aerosol in Yosemite National Park during the 2002 Yosemite Aerosol Characterization Study. *Atmospheric Environment* 40(16): 2959-2972.
- Euroopan komissio 2005. Impact Assessment of the Thematic Strategy and the CAFE Directive. SEC(2005) 1133. Commission of the European Communities, Brussels, 170 s.
- Franzén, L.G., Hjelmroos, M., Källberg, P., Rapp, A., Mattsson, J.O. & Brorström-Lundén, E. 1991. The saharan dust episode of south and central Europe, and northern Scandinavia, March 1991. *Weather* 50: 313-318.
- Fraser, M.P. & Lakshmanan, K. 2000. Using levoglucosan as a molecular marker for the long-range transport of biomass combustion aerosols. *Environmental Science & Technology* 34(21): 4560-4564.
- Hays, M.D., Fine, P.M., Geron, C.D., Kleeman, M.J. & Gullett, B.K. 2005. Open burning of agricultural biomass: Physical and chemical properties of particle-phase emissions. *Atmospheric Environment* 39(36): 6747-6764.
- Hedberg Larsson, E., Johansson, C., Johansson, L., Swietlicki, E. & Brorström-Lunden, E. 2005. Is levoglucosan a suitable quantitative tracer for wood burning? - Comparison with receptor modeling on trace elements in Lycksele, Sweden. NOSA Aerosol Symposium Göteborg, Sweden 3-4 November 2005.
- Hänninen, O., Salonen, R.O., Koistinen, K., Lanki, T. & Jantunen, M. 2003. Venäjän metsäpalojen savusumu Suomessa syyskuussa 2002. *Ilmasuojelu* 3/2003: 21-27.
- Häsänen, E., Aunela Tapola, L., Kinnunen, V., Larjava, K., Mehtonen, A., Salmikangas, T., Leskelä, J. & Loosaar, J. 1997. Emission factors and annual emissions of bulk and tra-

- ce elements from oil shale fueled power plants. *Science of the Total Environment* 198(1): 1-12.
- Jimenez, J., Wu, C.-F., Claiborn, C., Gould, T., Simpson, C.D., Larson, T. & Sally Liu, L.-J. 2006. Agricultural burning smoke in eastern Washington--part I: Atmospheric characterization. *Atmospheric Environment* 40(4): 639-650.
- Justice, C.O., Giglio, L., Korontzi, S., Owens, J., Morisette, J.T., Roy, D., Descloitres, J., Alleaume, S., Petitcolin, F. & Kaufman, Y. 2002. The MODIS fire products. *Remote Sensing of Environment* 83(1-2): 244-262.
- Karppinen, A., Härkönen, J., Kukkonen, J., Aarnio, P. & Koskentalo, T. 2004. Statistical model for assessing the portion of fine particulate matter transported regionally and long range to urban air. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health* 30(suppl 2): 47-53.
- Kerminen, V.-M., Pakkanen, T.A. & Hillamo, R.E. 1997. Interactions between inorganic trace gases and supermicrometer particles at a coastal site. *Atmospheric Environment* 31(17): 2753-2765.
- Kerminen, V.-M., Teinilä, K., Hillamo, R. & Pakkanen, T. 1998. Substitution of chloride in sea-salt particles by inorganic and organic anions. *Journal of Aerosol Science* 29(8): 929-942.
- Kourtchev, I., Ruuskanen, T., Maenhaut, W., Kulmala, M. & Claeys, M. 2005. Observation of 2-methyltetrols and related photo-oxidation products of isoprene in boreal forest aerosols from Hyytiälä, Finland. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5: 2761-2770.
- Kulmala, A. 2006. Terveysturvasta ilmansuojeluun. Teoksessa: K. Huutoniemi ym. (Toim.), Savutarkastajista päästökauppiaisiin. Suomalaisen ilmansuojelun historiaa. Ilmansuojeluyhdistys ry., Helsinki, ss. 19-50.
- Kulmala, M., Hämeri, K., Aalto, P.P., Mäkelä, J.M., Pirjola, L., Nilsson, E.D., Buzorius, G., Rannik, Ü., Dal Maso, M., Seidl, W., Hoffman, T., Janson, R., Hansson, H.C., Viisanen, Y., Laaksonen, A. & O'Dowd, C.D. 2001. Overview of the international project on biogenic aerosol formation in the boreal forest (BIOFOR). *Tellus B* 53(4B): 324-343.
- Laakso, L., Hussein, T., Aarnio, P., Komppula, M., Hiltunen, V., Viisanen, Y. & Kulmala, M. 2003. Diurnal and annual characteristics of particle mass and number concentrations in urban, rural and Arctic environments in Finland. *Atmospheric Environment* 37(19): 2629-2641.
- Lahtinen, T. 2005. Ilmanlaatudirektiivi kokoaa yhteen ilmanlaatua koskevan lainsäädännön. *Ilmansuojelu* 4/2005: 14-19.
- Lee, S., Baumann, K., Schauer, J.J., Sheesley, R.J., Naeher, L.P., Meinardi, S., Blake, D.R., Edgerton, E.S., Russell, A.G. & Clements, M. 2005. Gaseous and particulate emissions from prescribed burning in Georgia. *Environmental Science & Technology* 39(23): 9049-9056.
- Leinonen, L. (Editor) 2001. Ilmanlaatumittauksia 2000. Ilmatieteen laitos, Helsinki, 224 s.
- Li, J., Pósfai, M., Hobbs, P.V. & Buseck, P.R. 2003. Individual aerosol particles from biomass burning in southern Africa: 2, Compositions and aging of inorganic particles. *Journal of Geophysical Research* 108(D13): 8484, doi: 10.1029/2002JD002310.
- Medeiros, P.M., Conte, M.H., Weber, J.C. & Simoneit, B.R.T. 2006. Sugars as source indicators of biogenic organic carbon in aerosols collected above the Howland Experimental Forest, Maine. *Atmospheric Environment* 40(9): 1694-1705.
- Mochida, M., Kawamura, K., Umemoto, N., Kobayashi, M., Matsunaga, S., Lim, H.J., Turpin, B.J., Bates, T.S. & Simoneit, B.R.T. 2003. Spatial distributions of oxygenated organic compounds (dicarboxylic acids, fatty acids, and levoglucosan) in marine aerosols over the western Pacific and off the coast of East Asia: Continental outflow of organic aerosols during the ACE-Asia campaign. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108(D23): 8638, doi:10.1029/2002JD003249.
- Niemi, J., Tervahattu, H., Koskentalo, T., Sillanpää, M., Hillamo, R., Kulmala, M. & Vehkamäki, H. 2003. Hiukkasten kaukokulkeumaepisodit Suomessa maaliskuussa ja elokuussa 2002. Pääkaupunkiseudun julkaisusarja B 2003:10. Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta (YTV), Helsinki, 58 s.

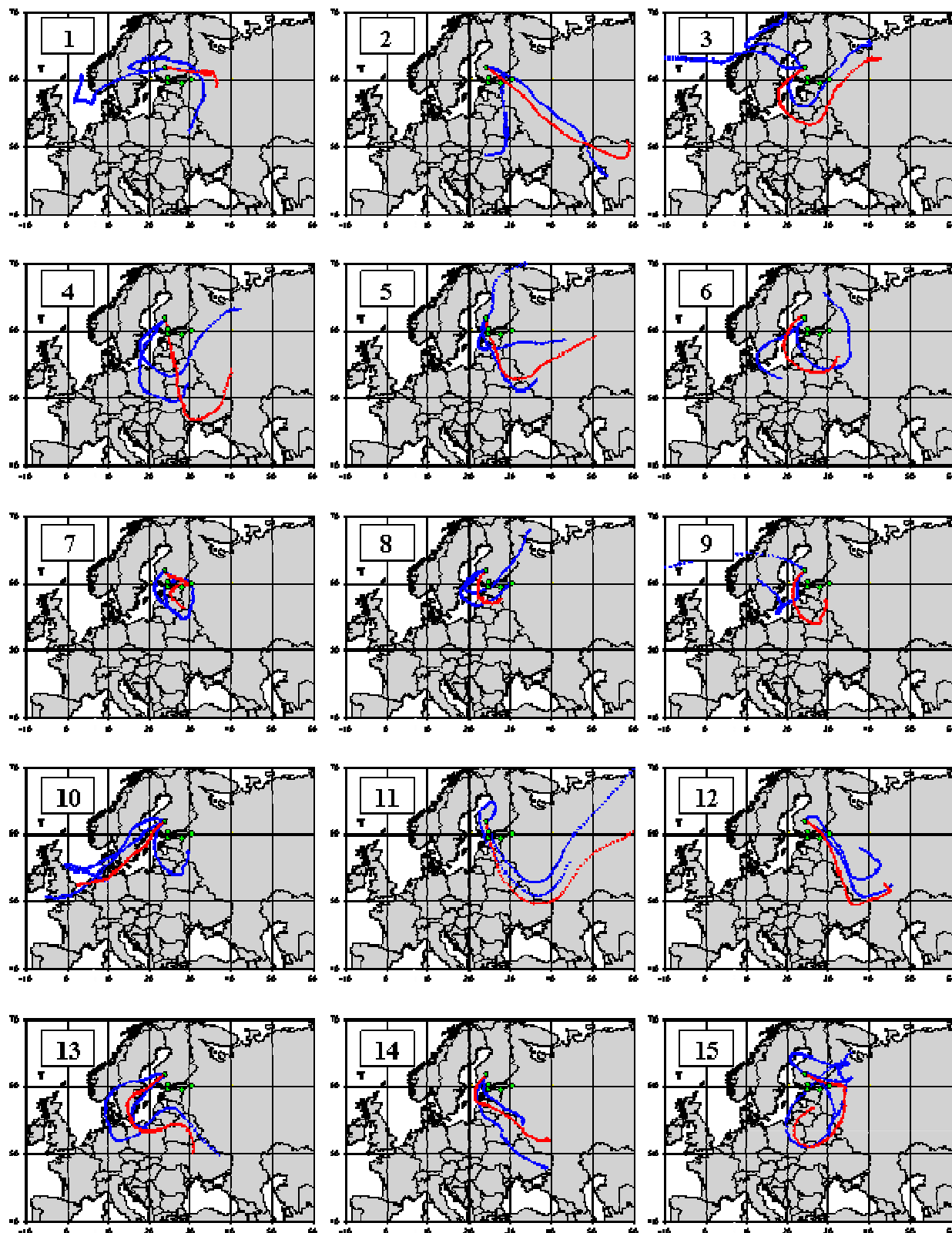
- Niemi, J.V., Tervahattu, H., Vehkamäki, H., Kulmala, M., Koskentalo, T., Sillanpää, M. & Rantamäki, M. 2004. Characterization and source identification of a fine particle episode in Finland. *Atmospheric Environment* 38(30): 5003-5012.
- Niemi, J.V., Tervahattu, H., Vehkamäki, H., Martikainen, J., Laakso, L., Kulmala, M., Aarnio, P., Koskentalo, T., Sillanpää, M. & Makkonen, U. 2005. Characterization of aerosol particle episodes in Finland caused by wildfires in Eastern Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5: 2299-2310.
- Niemi, J.V., Saarikoski, S., Tervahattu, H., Hillamo, R., Vehkamäki, H., Sogacheva, L. & Kulmala, M. 2006. Changes in background aerosol composition in Finland during polluted and clean periods studied by TEM/EDX individual particle analysis. Submitted to *Atmospheric Chemistry and Physics Discussion* 6: 6753-6799.
- Ojanen, C., Pakkanen, T., Aurela, M., Mäkelä, T., Meriläinen, J., Hillamo, R., Aarnio, P., Koskentalo, T., Hämeikoski, K., Rantanen, L. & Lappi, M. 1998. Hengitettävien hiukkasten kokojakauma, koostumus ja lähteet pääkaupunkiseudulla. Pääkaupunkiseudun julkaisusarja C 1998:7. Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta (YTV), Helsinki, 74 s.
- Rinehart, L.R., Fujita, E.M., Chow, J.C., Magliano, K. & Zielinska, B. 2006. Spatial distribution of PM_{2.5} associated organic compounds in central California. *Atmospheric Environment* 40(2): 290-303.
- Robinson, M.S., Chavez, J., Velazquez, S. & Jayanty, R.K.M. 2004. Chemical speciation of PM_{2.5} collected during prescribed fires of the Coconino national forest near Flagstaff, Arizona. *Journal of the Air & Waste Management Association* 54(9): 1112-1123.
- Rolph, G.D. 2003. Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.
- Ruuskanen, J., Tuch, T., Ten Brink, H., Peters, A., Khlystov, A., Mirme, A., Kos, G.P.A., Brunekreef, B., Wichmann, H.E. & Buzorius, G. 2001. Concentrations of ultrafine, fine and PM_{2.5} particles in three European cities. *Atmospheric Environment* 35(21): 3729-3738.
- Räisänen, M., Niemi, J., Tervahattu, H. & Kupiainen, K. 2004. Lappeenrannan leijuvan pölyn koostumus vuosina 2002-2003. Lappeenrannan kaupunki, Ympäristötoimi, 57 s.
- Salonen, R.O. 2005. Pienhiukkasten ja otsonin terveystaikutukset. *Ilmansuojelu* 4/2005: 26-31.
- Sillanpää, M., Frey, A., Hillamo, R., Pennanen, A.S. & Salonen, R.O. 2005a. Organic, elemental and inorganic carbon in particulate matter of six urban environments in Europe. *Atmospheric Chemistry and Physics* 5: 2869-2879.
- Sillanpää, M., Saarikoski, S., Hillamo, R., Pennanen, A., Makkonen, U., Spolnik, Z., Van Grieken, R., Koskentalo, T. & Salonen, R.O. 2005b. Chemical composition, mass size distribution and source analysis of long-range transported wildfire smokes in Helsinki. *Science of The Total Environment* 350: 119-135.
- Simoneit, B.R.T., Schauer, J.J., Nolte, C.G., Oros, D.R., Elias, V.O., Fraser, M.P., Rogge, W.F. & Cass, G.R. 1999. Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmospheric Environment* 33(2): 173-182.
- Simoneit, B.R.T. 2002. Biomass burning - A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry* 17(3): 129-162.
- Sogacheva, L., Dal Maso, M., Kerminen, V.-M. & Kulmala, M. 2005. Probability of nucleation events and aerosol particle concentration in different air mass types arriving at Hyttälä, southern Finland, based on back trajectories analysis. *Boreal Environment Research* 10: 479-491.
- Tervahattu, H., Hartonen, K., Kerminen, V.M., Kupiainen, K., Aarnio, P., Koskentalo, T., Tuck, A.F. & Vaida, V. 2002a. New evidence of an organic layer on marine aerosols. *Journal of Geophysical Research* 107(D7): 4053, doi:10.1029/2000JD000282.
- Tervahattu, H., Hongisto, M., Aarnio, P., Kupiainen, K., Sillanpää, M. & Saarikoski, S. 2002b. Hiukkasten kaukokulkeuma syyskuussa 2001. Pääkaupunkiseudun julkaisusarja C 2002:7. Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta (YTV), Helsinki, 29 s.

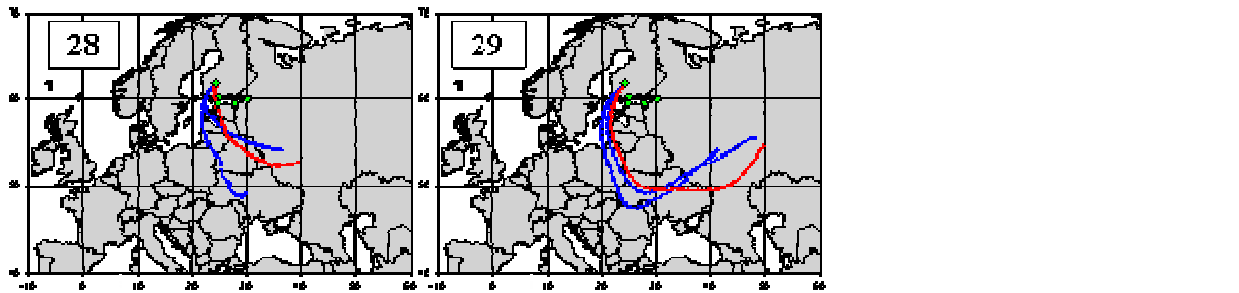
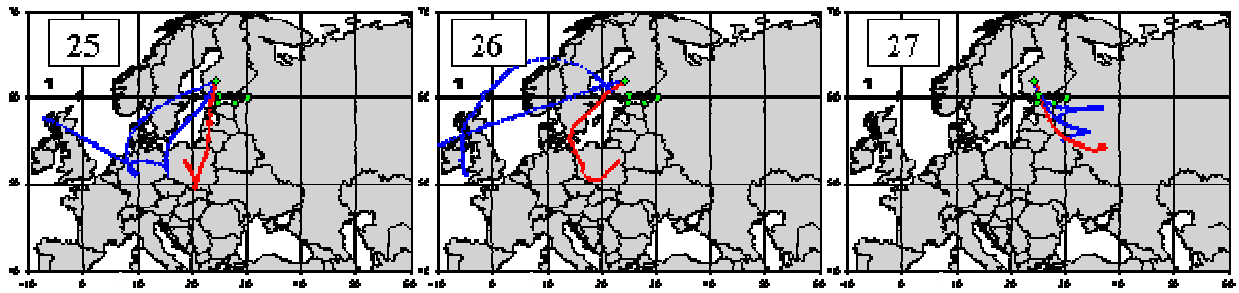
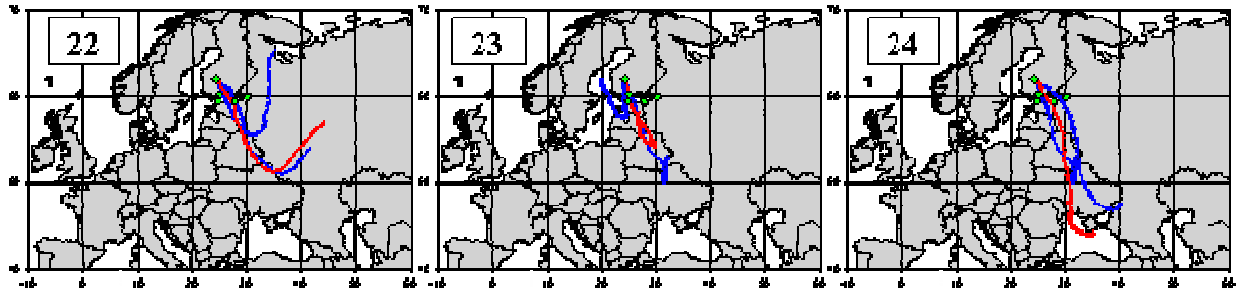
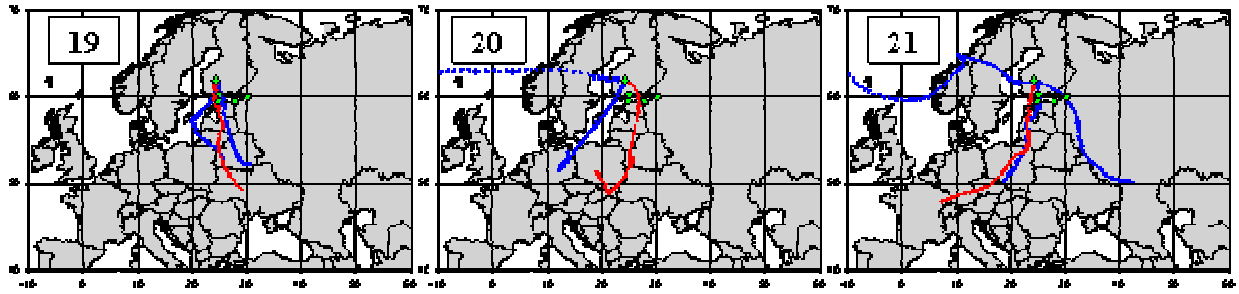
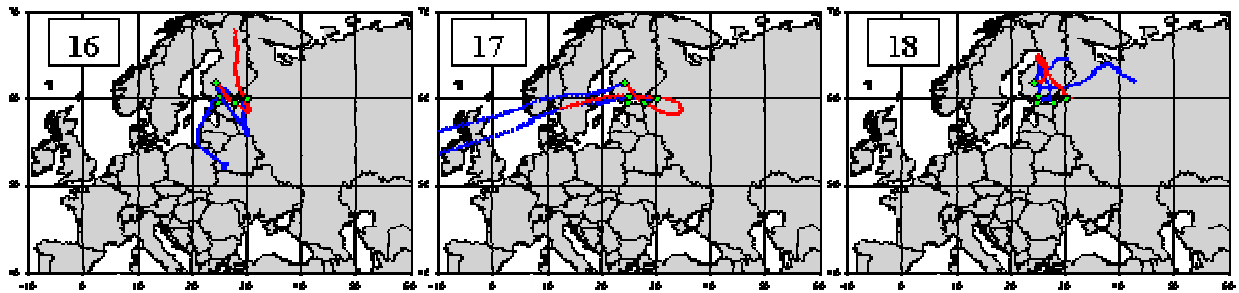
- Tervahattu, H., Juhanoja, J. & Kupiainen, K. 2002c. Identification of an organic coating on marine aerosol particles by TOF-SIMS. *Journal of Geophysical Research* 107(D16): 4319, doi:10.1029/2001JD001403.
- Tervahattu, H., Hongisto, M., Aarnio, P., Kupiainen, K. & Sillanpää, M. 2004. Composition and origins of aerosol during a high PM₁₀ episode in Finland. *Boreal Environment Research* 9: 335-345.
- Tervahattu, H., Juhanoja, J., Vaida, V., Tuck, A.F., Niemi, J.V., Kupiainen, K., Kulmala, M. & Vehkamäki, H. 2005. Fatty acids on continental sulfate aerosol particles. *Journal of Geophysical Research* 110: D06207, doi:10.1029/2004JD005400.
- Turn, S.Q., Jenkins, B.M., Chow, J.C., Pritchett, L.C., Campbell, D., Cahill, T. & Whalen, S.A. 1997. Elemental characterization of particulate matter emitted from biomass burning: Wind tunnel derived source profiles for herbaceous and wood fuels. *Journal of Geophysical Research* 102(D3): 3683-3699.
- Vallius, M., Lanki, T., Tiittanen, P., Koistinen, K., Ruuskanen, J. & Pekkanen, J. 2003. Source apportionment of urban ambient PM_{2.5} in two successive measurement campaigns in Helsinki, Finland. *Atmospheric Environment* 37(5): 615-623.
- Van Dingenen, R. et al. 2004. A European aerosol phenomenology-1: physical characteristics of particulate matter at kerbside, urban, rural and background sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38(16): 2561-2577.
- WHO 2003. Health aspects of air pollution with particulate matter, ozone and nitrogen dioxide. Working group report, 13-15 January 2003. World Health Organization, Bonn.

LIITE 1. Mittausasemien sijainti (merkitty neliöllä).



LIITE 2. Neljän vuorokauden takautuvat trajektorit Hyytiälään 250 metrin korkeudelle episodi-
näytteiden (numero = näytenumero) keräämisen aikaan jaksolla 2001-2005. Episodihuippujen
trajektorit on esitetty punaisella värillä. Vihreillä pisteillä on merkitty Hyytiälä, Helsinki,
Tallinna, Narva ja Pietari. Karttoja on lisää seuraavalla sivulla.





www.ytv.fi

**YTV Pääkaupunkiseudun
yhteistyövaltuuskunta**

Seutu- ja ympäristötieto,
PL 521 (Opastinsilta 6 A), 00521 Helsinki
Puhelin (09) 156 11, faksi (09) 156 1369
etunimi.sukunimi@ytv.fi

**Huvudstadsregionens
samarbetsdelegation**

Region- och miljööinformation
PB 521 (Semaforbron 6 A), 00521 Helsingfors
Telefon (09) 156 11, telefax (09) 156 1369
fornamn.efternamn@ytv.fi

Julkaisun numero PJS B 2006:18

ISBN 951-798-614-9
ISSN 0357-5470