

Pääkaupunkiseudun
julkaisusarja B 2003:10

Hiukkasten kaukokulkeumaepisodit Suomessa maalisi- ja elokuussa 2002



Pääkaupunkiseudun julkaisusarja B 2003:10

Jarkko Niemi, Heikki Tervahattu, Tarja Koskentalo, Markus Sillanpää, Risto Hillamo, Markku Kulmala, Hanna Vehkamäki

**HIUKKASTEN
KAUKOKULKEUMAEPISODIT SUOMESSA
MAALIS- JA ELOKUUSSA 2002**

Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta (YTV)
Helsinki 2003

Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta (YTV)

Opastinsilta 6 A
00520 HELSINKI
Puh. 09 - 15 611
www.ytv.fi

Huvudstadsregionens samarbetsdelegation (SAD)

Semaforbron 6 A
00520 HELSINGFORS
Tfn 09 - 15 611
www.ytv.fi

ISBN 951-798-541-X
ISSN 0357-5470
YTV:n monistamo
Helsinki 2003

KUVAILEHTI

<i>Julkaisija</i>	Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta (YTV)	<i>Päivämäärä</i>	12.6.2003
<i>Rahoittaja/ Toimeksiantaja</i>	Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta (YTV) ja Helsingin yliopiston ympäristötutkimuskeskus		
<i>Tekijät</i>	Jarkko Niemi, Heikki Tervahattu, Tarja Koskentalo, Markus Sillanpää, Risto Hillamo, Markku Kulmala, Hanna Vehkamäki		
<i>Julkaisun nimi</i>	Hiukkasten kaukokulkeumaepisodit Suomessa maaliskuu- ja elokuussa 2002		
<i>Julkaisusarjan nimi</i>	Pääkaupunkiseudun julkaisusarja PJS B	<i>Nro</i>	2003: 10
		<i>ISBN</i>	951-798-541-X
		<i>ISSN</i>	0357-5470
		<i>Kieli</i>	suomi
<i>Tiivistelmä</i>	<p>Pääkaupunkiseudulla oli voimakas ilman pienhiukkasten (PM_{2,5}) kaukokulkeumaepisoodi 17.-22.3.2002. Helsingin Kalliossa pienhiukkasten korkein mitattu vuorokausipitoisuus oli 43 µg m⁻³, mikä on yli viisinkertainen Kallion vuosikeskiarvoon (8 µg m⁻³) verrattuna. Episodi havaittiin myös muualla Suomessa, joskin pohjoisempana hieman myöhemmin ja heikompana. Hiukkaspitoisuudet nousivat myös Ruotsissa ja Virossa. Trajektoreiden perusteella ilmamassat tulivat pääkaupunkiseudulle Baltian maiden läpi Valko-Venäjän, Ukrainan ja Puolan suunnalta. Samoilla alueilla oli laajamittainen peltojen kevätkulotusjakso.</p> <p>Suurin osa episodin kaukokulkeutuneesta hiukkasmassasta oli aerodynaamiselta halkaisijaltaan alle 1 µm kokoluokassa. Akkumulaatiomoodin hiukkasten lukumääräpitoisuus oli moninkertainen verrattuna referenssipäiviin. Hiukkasten kaliumipitoisuus oli episodin aikana huomattavasti korkeampi kuin referenssipäivinä. Kaliumia pidetään biomassan poltosta peräisin olevien hiukkasten merkkiaineena, joten peltojen kevätkulotukset Baltian ja Valko-Venäjän alueella olivat ilmeisesti hiukkasten päälähde. Myös hiukkasmassan sisältämien suoraketjuisten alkaanien pitoisuusosuudet indikoivat hiukkasten olleen peräisin biomassan poltosta.</p> <p>Maaliskuun episodin hiukkaset sisälsivät runsaasti myös sulfaattia, nitraattia, ammoniumia ja hiiltä, joita kaikkia syntyy suoraan tai kaasu-hiukkasmuuntuman kautta biomassan poltosta. Hiukkasten rikkipitoisuus oli kuitenkin niin suuri, että hiukkasiin oli ilmeisesti kertynyt kulkeutumisen aikana myös fossiilisten polttoaineiden käytöstä peräisin olevaa rikkidioksidia ja sulfaattia. Fossiilisten polttoaineiden päästöihin viittasivat lisäksi hiukkasten kohonneet vanadiinipitoisuudet. Episodin aikana hiukkasmassassa muodossa olleiden polyaromaattisen hiilivetyjen (PAH) pitoisuudet olivat myös korkeat.</p> <p>Elokuussa 2002 havaittiin pääkaupunkiseudulla kaksi pienhiukkasten kaukokulkeumaepisodia (12.-16.8. ja 26.-29.8.). 1. episodin aikaan hiukkaspitoisuudet nousivat pääkaupunkiseudun lisäksi myös muualla Etelä- ja Länsi-Suomessa. Episodi havaittiin lisäksi Ruotsissa ja Virossa. 2. episodin aikaan hiukkaspitoisuudet nousivat laajalla alueella Suomessa, mutta pohjoisessa episodi oli heikompi kuin etelässä. Episodi havaittiin myös Ruotsissa. Trajektoreiden perusteella ilmamassat tulivat pääkaupunkiseudulle episodien aikaan Baltian ja Länsi-Venäjän suunnalta. Samoilla alueilla oli monia maastopaloalueita.</p> <p>Elokuun episodien kaukokulkeutuneesta hiukkasmassasta suurin osa oli aerodynaamiselta halkaisijaltaan alle 1 µm kokoluokassa. Akkumulaatiomoodin hiukkasten lukumäärä-pitoisuus kasvoi selvästi 1. episodin aikaan ja hieman myös 2. episodin aikaan. Elokuun episodien hiukkaset olivat alkuainesuhteiltaan ja ionikoostumukseltaan hyvin samankaltaisia kuin maaliskuussa. Hiukkasten kaliumipitoisuus ei kuitenkaan noussut kovin voimakkaasti varsinkaan 2. episodin aikaan. 2. episodin aikaan kuitenkin useiden biomassan polton päästöihin viittaavien karboksyylihappojen osuus hiukkasista kohosi. Tulokset viittaavat siihen, että episodien päälähteinä olivat maastopalot. Hiukkasten korkean rikkipitoisuuden perusteella kaukokulkeutuneeseen hiukkasmassaan oli ilmeisesti sekoittunut myös fossiilisten polttoaineiden päästöjä. Varsinkin elokuun 1. episodin aikaan pääkaupunkiseudulle kaukokulkeutui</p>		

luultavasti myös jonkin verran karkeita hiukkasia ($PM_{2,5-10}$). 1. episodin aikaan ainakin osa näistä hiukkasista oli pallomaisia lentotuhkahiukkasia, jotka saattoivat olla trajektoreiden ja alkuainesuhteidensa perusteella peräisin Narvan ja/tai Slantsin alueiden energia- ja teollisuuslaitoksista.

Tämän tutkimuksen valossa Baltian ja Venäjän sekä Valko-Venäjän lähialueiden maastopalot ja laajamittainen kasvintähteiden kulutus pelloilla yhdessä fossiilisten polttoaineiden päästöjen kanssa vaikuttavat sopivissa sääoloissa melko voimakkaasti ilman pienhiukkaspitoisuuksiin myös Suomessa. Tutkittujen episodien aikaan ilman pienhiukkaspitoisuudet kohosivat muutamien päivien ajaksi jopa satojen kilometrien päässä päästölähteistä. Näin ollen episodien aikaan ihmisiä on altistunut tavallista korkeammille hiukkaspitoisuuksille melko laajoilla alueilla.

Avainsanat hiukkaset, kaukokulkeuma, koostumus, kokojakauma, hiukkaslähteet

Jakelu Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta (YTV), ympäristötoimisto
Opastinsilta 8 E, 00520 HELSINKI, p. 15 611, sähköposti: ymt@ytv.fi, Internet: www.ytv.fi

PRESENTATIONSBLAD

<i>Utgivare</i>	Huvudstadsregionens samarbetsdelegation (SAD)	<i>Datum</i>	12.6.2003
<i>Finansiär/ Uppdragsgivare</i>	Samarbetsdelegationen för huvudstadsregionen (SAD) och miljöforskningscentralen vid Helsingfors universitet		
<i>Författare</i>	Jarkko Niemi, Heikki Tervahattu, Tarja Koskentalo, Markus Sillanpää, Risto Hillamo, Markku Kulmala, Hanna Vehkamäki		
<i>Publikationens titel</i>	Episoder med höga partikelhalter orsakade av långväga transport av luftföroreningar i Finland i mars och augusti 2002		
<i>Publikationsserie</i>	Pääkaupunkiseudun julkaisusarja PJS B	<i>Nr</i>	2003: 10
		<i>ISBN</i>	951-798-541-X
		<i>ISSN</i>	0357-5470
		<i>Språk</i>	Finska
<i>Sammandrag</i>	<p>I huvudstadsregionen inträffade den 17 till den 22 mars 2002 en kraftig episod med förhöjda halter av finpartiklar ($PM_{2.5}$) orsakade av långväga transporter. Den högsta uppmätta halten av finpartiklar per dygn i Kallio i Helsingfors uppgick till $43 \mu\text{g m}^{-3}$, vilket är mer än femfalt högre än årsmedelvärdet för Kallio ($8 \mu\text{g m}^{-3}$). Episoden kunde observeras också på andra håll i Finland, om än något senare och svagare längre norrut. Också i Sverige och Estland kunde man uppmäta förhöjda partikelhalter. Enligt trajektorierna kom luftmassorna till huvudstadsregionen från Vitryssland, Ukraina och Polen via de baltiska länderna. I samma områden brändes just då åkrar i stor skala, något som gjordes på våarna.</p> <p>Merparten av den långdistanstransporterade partikelmassan bestod av partiklar med en aerodynamisk diameter under $1 \mu\text{m}$. Antalskoncentrationen av partiklar i ackumuleringsmoden var mångfalt högre än under referensperioden. Partiklarnas kaliumhalt var betydligt högre under episoden än under referensperioden. Förekomsten av kalium i partiklarna anses vara en indikator på att det förekommit förbränning av biomassa, och det är därför troligt att vårens bränning av åkrar på Baltikum och i Vitryssland var den huvudsakliga partikelkällan. Också koncentrationsförhållandena i de ogrenade alkankedjor som ingår i partikelmassan var en indikation på att partiklarna härstammade från förbränning av biomassa.</p> <p>De partiklar som undersöktes i samband med episoden i mars innehöll också rikligt med sulfat, nitrat, ammonium och kol, vilka alla uppstår direkt eller genom omvandling av gas till partiklar i samband med förbränning av biomassa. Svavelhalten i partiklarna var emellertid synnerligen hög och man kan därför anta att också svaveldioxid och sulfat som härstammar från användningen av fossila bränslen samlats i partiklarna under den långväga transporten. Partiklarna innehöll dessutom förhöjda halter av vanadin, vilket talar för att det var fråga om utsläpp från fossila bränslen. Under episoden uppmättes också förhöjda halter av polyaromatiska kolväten (PAH) i partikelform.</p> <p>I augusti 2002 observerades i huvudstadsregionen två episoder med långväga transport av finpartiklar (12-16.8 och 26-29.8). Under den första episoden steg partikelhalterna förutom i huvudstadsregionen också på andra håll i södra och västra Finland. Dessutom märktes episoden i Sverige och i Estland. Under den andra episoden steg partikelhalterna på stora områden i Finland, men episoden var svagare i norr än i söder. Också i Sverige märktes episoden. Enligt trajektorierna kom luftmassorna vid tiden för episoden till huvudstadsregionen från Baltikum och västra Ryssland. På många platser i dessa områden förekom det just då markbränder.</p> <p>Merparten av den partikelmassa som ingick i episoderna i augusti bestod av partiklar med en aerodynamisk diameter under $1 \mu\text{m}$. Antalskoncentrationen av partiklar i ackumuleringsmoden ökade påtagligt under den första episoden och i viss mån även under den andra episoden. Beträffande de partiklar som undersöktes vid episoderna i augusti var förhållandet mellan de partikelbundna grundämnena och jonsammansättningen mycket lika dem i mars. Koncentrationen av kalium i partiklarna var emellertid mycket måttlig, i synnerhet under den</p>		

andra episoden. När det gäller flera karboxylsyror steg deras andel av partiklarna emellertid under den andra episoden, vilket pekar på utsläpp från förbränning av biomassa. Resultaten tyder på att episodernas huvudkällor var markbränder. Den höga koncentrationen av svavel i partiklarna indikerar att även utsläpp från fossila bränslen torde ha tillförts den långväga transporten av partiklar. I synnerhet vid tiden för den första episoden i augusti förekom i huvudstadsregionen också i någon mån långväga transporterade grova partiklar ($PM_{2.5-10}$). Vid tiden för den första episoden var åtminstone en del av dessa partiklar bolliknande flygaskepartiklar som enligt trajektorierna och förhållandet mellan de partikelbundna grundämnena kunde härstamma från energi- och industrianläggningarna i regionerna Narva och/eller Slantsy.

I ljuset av denna undersökning verkar det som om dels markbränderna på Balticum och i Ryssland och trakterna kring Vitryssland, dels den omfattande förbränningen av växtrester på åkrarna liksom utsläppen från fossila bränslen vid tjanliga väderleksförhållanden tämligen kraftigt påverkar halten av finpartiklar i luften även i Finland. Vid tiden för episoderna steg luftens koncentration av finpartiklar under några dagar också i sådana områden som låg hundratals kilometer från utsläppskällorna. Under episoderna utsattes följaktligen människor på tämligen stora områden för ovanligt höga partikelhalter.

Nyckelord partiklar, långväga transport, sammansättning, storleksfördelning, partikelkällor

Distribution Huvudstadsregionens samarbetsdelegation (SAD), miljöbyrå
Semaförbron 8 E, 00520 HELSINGFORS, tfn 15 611, e-post: ymt@ytv.fi, Internet: www.ytv.fi

DOCUMENTION PAGE

<i>Publisher</i>	Helsinki Metropolitan Area Council	<i>Date</i>	12.6.2003
<i>Financier/ Comissioner</i>	Helsinki Metropolitan Area Council and Helsinki University Environmental Research Center		
<i>Authors</i>	Jarkko Niemi, Heikki Tervahattu, Tarja Koskentalo, Markus Sillanpää, Risto Hillamo, Markku Kulmala, Hanna Vehkamäki		
<i>Title of Publication</i>	Studies on the long-range transport episodes of particles in Finland in March and August 2002		
<i>Publication series</i>	Pääkaupunkiseudun julkaisusarja PJS B	<i>Number</i>	2003: 10
		<i>ISBN</i>	951-798-541-X
		<i>ISSN</i>	0357-5470
		<i>Language</i>	finnish
<i>Abstract</i>	<p>A strong long-range transport episode of fine particles ($PM_{2.5}$) was observed in Helsinki metropolitan area on 17-22 March, 2002. During the episode, the highest daily mean value of $PM_{2.5}$ concentration was $43 \mu g m^{-3}$ at Kallio air monitoring station in Helsinki. That is more than five times higher compared to annual mean value ($8 \mu g m^{-3}$). The episode was also observed in other parts of Finland, but later and weaker in the north. Elevated concentrations of particulate matter were also measured in Sweden and Estonia. According to trajectory calculations air masses arrived in Helsinki through the Baltic region from the direction of Russia, Belarus and Poland. At the same time, agricultural straw-waste burning was performed on large areas in the same region.</p> <p>Most of the long-range-transported particle mass concentration was in below $1 \mu m$ (aerodynamic diameter) size range during the episode. The number concentration of accumulation mode particles was many times higher compared to reference days. The potassium concentration of particles was significantly higher during the episode compared to reference days. Potassium is a tracer of particulate matter originated from biomass burning and therefore the straw-waste burning in Baltic countries and Belarus is considered to be the main source of the episode. Ratios of different n-alkanes also indicated the origin from biomass burning.</p> <p>The particle mass of the March episode contained much sulphate, nitrate, ammonium and carbon. Biomass burning is the source of all these components directly and/or indirectly through gas-to-particle conversion. However, the sulphur concentration of particles was so high that sulphur dioxide and sulphate from fossil fuel burning have probably accumulated into the particles. The elevated concentrations of vanadium in the particle mass also suggest the origin from fossil fuel burning. Additionally, the concentrations of particulate polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) were high during the episode.</p> <p>Two long-range transport episodes of fine particles were observed on 12-16 and 26-29 August, 2002. During the 1st episode particle concentration increased in Helsinki metropolitan area and also in the other parts of southern and western Finland. The episode was also observed in Sweden and Estonia. During the 2nd episode particle concentrations increased in the large areas of Finland but weaker in the north than in the south. The episode was also observed in Sweden. Trajectory calculations showed that during the episodes air masses came to Helsinki metropolitan area from the direction of the Baltic region and the western Russia. There were many forest fires in these areas.</p> <p>Most of the long-range-transported particle mass concentration was in the submicrometer size range during the August episodes. The number concentration of accumulation mode particles rose clearly during the 1st episode and somewhat during the 2nd episode. The composition of particles was very similar during the episodes of August and March. However, the potassium concentration of particles was not so high especially during the 2nd episode. During the 2nd episode concentrations of many carboxyl acids increased in the particle mass. Some of them are considered to be tracers of biomass burning. Forest fires were probably the main source</p>		

of the episodes. The high sulphur concentration of particles suggests that sulphate has also accumulated from the emissions of fossil fuel burning during the transportation. Especially, during the 1st episode of August also some coarse particle mass ($PM_{2.5-10}$) was probably long-range-transported. At least part these particles were spherical fly ash particles during the 1st episode. Trajectories and the elemental composition of the fly ash particles indicated that the origin of them could be the energy and industrial plants of the Narva and/or Slantsy region.

These studies showed that strong forest fires and large agricultural straw-waste burning in the surrounding areas of the Baltic counties, Russia and Belarus increase in suitable weather conditions quite strongly concentration of fine particles also in Finland. Also the emissions from fossil fuel burning increase the long-range-transported particulate mass. During the studied episodes, concentrations of fine particles increased for a few days even hundreds of kilometres away from the sources. Therefore, people were exposed to higher concentrations of particles than usually in quite large areas.

Keywords particles, long-range transport, chemical composition, size distribution, sources

Distribution Helsinki Metropolitan Area (YTV), Environmental Office
Opastinsilta 8 E, 00520 HELSINKI, tel. + 358 9 15 611, e-mail: ymt@ytv.fi, Internet: www.ytv.fi

ESIPUHE

Pääkaupunkiseudun ilmanlaatua heikentävät erityisesti paikallisen liikenteen ja energiantuotannon päästöt. Ilmansaasteiden kaukokulkeumalla on kuitenkin voimakas vaikutus otsonin (O₃) ja pienhiukkasten (PM_{2,5}) pitoisuuksiin ilmassa. Viimeaikaisissa tutkimuksissa on arvioitu, että pääkaupunkiseudulla yli puolet ilman pienhiukkasmassasta on kaukokulkeutunutta. Ajoittain hiukkaspitoisuudet nousevat korkeiksi jopa useiden päivien ajaksi, kun muualta Euroopasta kulkeutuu poikkeuksellisen runsaasti hiukkasmaisia epäpuhtauksia. Tällaisten kaukokulkeumaepisodien lähteet ja hiukkaskoostumus tunnetaan heikosti sekä pääkaupunkiseudulla että yleisemmin Suomessa.

Tässä tutkimuksessa selvitettiin maaliskuussa (17.-22.3.) ja elokuussa (12.-16.8. ja 26.-29.8.) vuonna 2002 esiintyneiden hiukkasten kaukokulkeumaepisodien laajuutta, lähteitä ja hiukkaskoostumusta. Episodit havaittiin YTV:n jatkuvien ilmanlaatumittausten perusteella. YTV:n ilmanlaatatulokset ja niiden mittaamisen yhteydessä kerätyt hiukkasnäytteet muodostivat tärkeän osan tutkimusaineistosta. Tutkimuksessa hyödynnettiin myös Ilmatieteen laitoksen ilmanlaatumittausten tuloksia. Lisäksi ilmanlaatatietoja saatiin monista kaupungeista ja tausta-asemilta niin kotimaasta kuin ulkomailta.

Suuret kiitokset yhteisesti niille monille henkilöille, jotka osallistuivat työhön liittyviin kemiallisiin analyyseihin, tutkimuksessa hyödynnettyjen ilmanlaatumittausten tekemiseen ja toimittamiseen sekä raportin kommentointiin. Erityiskiitokset Kari Hartoselle Helsingin yliopiston analyyttisen kemian laboratoriosta hiukkasmassan orgaanisen kemiallisen koostumuksen analysoimisesta, Sanna Saarikoskelle Ilmatieteen laitoksesta hiukkasmassan ionikoostumuksen analysoimisesta, Timo Lukkariselle Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen ympäristölaboratoriosta hiukkasmassan kemiallisista analyytituloksista, Kari Lounatmaalle Teknillisestä korkeakoulusta FESEM/EDX-analyyysien yhteistyöstä, Pasi Aallolle ja Veijo Hiltuselle Helsingin yliopiston ilmakehätieteiden osastosta hiukkasten lukumäärä- ja massapitoisuusdatan keräämisestä ja analysoimisesta, Toivo Truutsille Viron ympäristötutkimuskeskuksesta ilmanlaatatiedoista ja hiukkasnäytteistä, Kaisa Salmiselle, Sisko Laurilalle ja Timo Salmelle Ilmatieteen laitoksesta monista ilmanlaatatiedoista ja Kaarle Kupiaiselle sekä Mika Räisäselle Nordic Envicon Oy:stä työhön liittyvistä arvokkaista kommentaareista. Kiitokset myös Pekka Teelahdelle Baltian kevätkulotuksista otetusta valokuvasta, joka on raportin kansikuvana.

Helsingissä 12.6.2003

PÄÄKAUPUNKISEUDUN YHTEISTYÖVALTUUSKUNTA (YTV) YMPÄRISTÖTOIMISTO

Ympäristöpäällikkö

Kari Wallenius

Tutkimuspäällikkö

Tarja Koskentalo

SISÄLLYSLUETTELO

<u>1. JOHDANTO</u>	1
<u>2. AINEISTO JA MENETELMÄT</u>	3
<u>2.1 Episodien havaitseminen</u>	3
<u>2.2 Mittauslaitteet ja hiukkasnäytteiden kerääminen</u>	3
<u>2.3 Tutkitut hiukkasnäytteet ja niiden analysointi</u>	4
<u>2.4 Referenssipäivien kuvaus</u>	6
<u>3. MAALISKUUN EPISODI</u>	9
<u>3.1 Episodin laajuus ja voimakkuus</u>	9
<u>3.2 Sää Helsingissä, trajektorit ja lähdealueiden päästötietoja</u>	11
<u>3.3 Hiukkastutkimusten tulokset ja niiden tarkastelua</u>	14
<u>3.3.1 Hiukkasten koko ja muoto</u>	14
<u>3.3.2 Yksittäishiukkasten alkuainesuhteet ja hiukkastyypit</u>	17
<u>3.3.3 Hiukkasmassan alkuaine- ja ionipitoisuudet</u>	23
<u>3.3.4 Hiukkasmassan PAH-pitoisuudet ja alkaanisuhteet</u>	26
<u>4. ELOKUUN EPISODIT</u>	29
<u>4.1. Elokuun 1. episodi</u>	29
<u>4.1.1 Laajuus ja voimakkuus</u>	29
<u>4.1.2 Sää Helsingissä, trajektorit ja lähdealueiden palokartta</u>	31
<u>4.2 Elokuun 2. episodi</u>	33
<u>4.2.1 Laajuus ja voimakkuus</u>	33
<u>4.2.2 Sää Helsingissä, trajektorit ja lähdealueiden palokartta</u>	34
<u>4.3 Hiukkastutkimusten tulokset elokuun molempien episodien osalta</u>	36
<u>4.3.1 Hiukkasten koko ja muoto</u>	36
<u>4.3.2 Yksittäishiukkasten alkuainesuhteet ja hiukkastyypit</u>	40
<u>4.3.3 Hiukkasmassan ionipitoisuudet</u>	46
<u>5. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSIÄ</u>	51
<u>6. LÄHDELUETTELO</u>	54

1. JOHDANTO

Viimeaikaiset kansainväliset tutkimukset ovat osoittaneet, että ilman hiukkasmassalla epäpuhtauksilla on vakavia terveysvaikutuksia. Hengitettävien hiukkasten (PM_{10}) ja erityisesti pienhiukkasten ($PM_{2,5}$) pitoisuuksilla on havaittu olevan yhteys mm. akuutteihin hengityselinoireisiin ja keuhkojen toiminnan heikkenemiseen sekä kuolleisuuteen (Dockery ja Pope 1994; Schwartz ym. 1996; Pekkanen ym. 1997; Laden ym. 2000; Penttinen ym. 2001).

Hiukkasten kaukokulkeumalla on keskeinen vaikutus pienhiukkaspitoisuuksiin. Pienhiukkasten viipymääjat ilmakehässä ovat sateettomissa oloissa vuorokausista viikkoihin ja kulkeutumismatkat sadoista tuhansiin kilometreihin (Seinfeld ja Pandis 1998, s.443). Esimerkiksi pääkaupunkiseudulla vain alle puolet pienhiukkasmassasta on peräisin paikallisista lähteistä (Ojanen ym. 1998; Pakkanen ym. 2001b; Karppinen ym. 2003). Joskus pienhiukkaspitoisuudet nousevat erittäin korkeiksi jopa useiden päivien ajaksi poikkeuksellisen voimakkaan kaukokulkeuman vuoksi.

Tähän mennessä ainoastaan kaksi hiukkasten kaukokulkeumaepisodia on tutkittu yksityiskohtaisemmin pääkaupunkiseudulla. Helmikuussa 1998 havaitun reilun vuorokauden mittaisen episodin pienhiukkaset olivat Atlantilta kulkeutuneita, orgaanisen kalvon peittämiä meriaerosoleja (Tervahattu ym. 2002a; Tervahattu ym. 2002c). Syyskuussa 2001 puolestaan karkeita hiukkasia kulkeutui Etelä-Suomeen ja Ruotsiin saakka Virosta palavaa kiveä polttoaineenaan käyttävistä voimalaitoksista, koska hiukkasia kuljettaneiden ilmavirtausten sekoittuminen oli erityisen heikkoa mm. Suomen lahden yllä olleen inversiokerroksen vuoksi (Tervahattu ym. 2002b).

Globaalissa mittakaavassa suuret maastopalot ovat tyypillisiä voimakkaiden kaukokulkeumaepisodioiden aiheuttajia (Kreidenweis ym. 2001; Tanner ym. 2001). Myös rajut hiekkamyrskyt nostattavat ajoittain hiukkaspitoisuuksia laajoilla alueilla hyvinkin kaukana aavikoista (Kim ja Park 2001; Ryall ym. 2002). Yleisesti voidaan sanoa, että *kaukokulkeumaepisodit johtuvat poikkeuksellisen suurista päästöistä ja/tai epäpuhtauksia kuljettavien ilmamassojen erityisen heikosta sekoittumisesta kulkeutumisen aikana sopivien sääolojen vuoksi.*

Kaukokulkeutuneiden hiukkasten alkuperän jäljittämässä on käytettävissä monia keinoja. *Ilmanlaadun seuranta- ja tutkimusverkoston mittaustulokset* ovat tärkeä perusta, kun tarkastellaan ilman epäpuhtauspitoisuuksien ajallista ja paikallista vaihtelua. Kaukokulkeumaepisodioiden lähteiden selvittämisessä tarvitaan lisäksi tietoa päästölähteistä ja meteorologisista olosuhteista. Hiukkasten potentiaalisia lähdealueita voidaan tutkia selvittämällä, mistä hiukkasia kulkeutuneet ilmavirrat ovat peräisin erilaisten *taaksepäin simulointien avulla (esim. leviämismallit ja trajektorit)*. Kun mahdollinen päästölähde on selvillä, voidaan päästöjen kulkeutumista tarkastella tekemällä *eteenpäin simulointeja*.

Hiukkasten mahdollisilla lähdealueilla on oltava voimakkaita päästölähteitä. Tavanomaisten jatkuvien päästöjen osalta on useimmista maista saatavilla *päästökarttoja*, mutta tavallisista poikkeavien päästöjen selvittäminen voi olla huomattavasti hankalampaa. Nykyään satelliiteista käsin tapahtuva *kaukokartoitus* on helpottanut myös poikkeuksellisten päästöjen havainnoimista. Esimerkiksi maastopaloalueista on saatavilla satelliittimittauksiin perustuva karttoja, ja joiltakin alueilta on tarjolla myös ilman hiukkaspitoisuuksia kuvaavia mittaustuloksia.

Hiukkasten fysikaaliset ja kemialliset ominaisuudet antavat runsaasti tärkeää tietoa hiukkasten mahdollisesta lähteestä sekä hiukkasten vaikutuksista ympäristöön ja ihmisten terveyteen. Hiukkasten kokoa, muotoa ja kemiallista koostumusta voidaan verrata erilaisten päästölähteiden hiukkasten ominaisuuksiin. Tyypillisiä tutkittavia tekijöitä voivat olla mm. hiukkasten lukumäärän ja massan kokojakauma, erilaisten kemiallisten komponenttien kokonaismassa tai komponenttien massajakeiden kokojakauma sekä yksittäisen hiukkasten muoto ja alkuainesuhteet (Breed ym. 2002; Morawska ja Zhang 2002).

E erityisen tärkeitä hiukkasten kemiallisia tunnusmerkkejä ovat ns. *merkkiaineet*. Merkkiaine on peräisin pääosin tietyistä, juuri sille ominaisesta lähteestä. Esimerkiksi hyvinä biomassan polton merkkiaineina pidetään kaliumia (mm. Tanner ym. 2001) ja monia orgaanisia yhdisteitä (mm. levoglukosaani ja kampesteroli, Simoneit 2002). Kun alkuainekoostumus analysoidaan yksittäisistä hiukkasista, voidaan hiukkasen alkuainesuhteita käyttää ns. *sormenjälkinä*, joita verrataan tunnettujen lähteiden alkuainesuhteisiin. Hiukkasten muotoon liittyvistä tärkeistä tunnusmerkeistä mainittakoon esimerkkinä lentotuhkahiukkasten pallomaisuus ja maaperähiukkasten kulmikkuus. Usein lentotuhkahiukkasten ja maaperähiukkasten kemiallinen koostumus on niin lähellä toisiaan, ettei niiden erottaminen onnistu ilman tietoa hiukkasten muodosta.

Tämän työn tavoitteena on saada lisätietoa hiukkasten kaukokulkeumaepisodeista pääkaupunkiseudulla, sillä niiden lähteet ja hiukkaskoostumus tunnetaan heikosti. *Työssä tutkittiin kolme episodua, jotka havaittiin maaliskuussa (17.-22.3.) ja elokuussa (12.-16.8. ja 26.8.-29.8.) vuonna 2002. Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää episodien ajallinen ja paikallinen laajuus sekä voimakkuus, hiukkasmassan koostumus sekä todennäköiset hiukkaslähteet.*

2. AINEISTO JA MENETELMÄT

2.1 Episodien havaitseminen

Kaukokulkeumaepisodit havaittiin YTV:n jatkuvatoimisten PM_{10} - ja $PM_{2,5}$ -mittausten perusteella. Kaukokulkeumaepisodien aikaan hiukkaspitoisuudet nousivat samanaikaisesti suunnilleen yhtä korkealle tasolle kaikilla pääkaupunkiseudun ilmanlaadun mittausasemilla mukaan lukien myös tausta-asetat. Episodien laajuutta, voimakkuutta ja kestoa selvitettiin tarkemmin hankkimalla monien kaupunkien ja tausta-asettien ilmanlaatu-tietoja Suomesta, Ruotsista ja Virosta.

2.2 Mittauslaitteet ja hiukkasnäytteiden kerääminen

Hiukkasten massakojakaumasta saatiin tietoa tarkastelemalla Helsingin yliopiston *SMEAR II -aseman kolmiasteimpaktorilla* (DEKATI PM_{10}) tehtyjä mittauksia. *SMEAR II -asema* sijaitsee Hyytiälän metsäasemalla, Tampereelta noin 50 km koilliseen. Eri impaktoriasteiden leikkausrajat (d_{50} -arvot) olivat 1, 2,5, ja 10 μm . Hiukkasten koolla tarkoitetaan tässä työssä niiden aerodynaamista halkaisijaa, mikäli ei toisin mainita. Hiukkasten keruuajat olivat 2-3 vuorokautta. Eri impaktoriasteille ja pohjasuodattimelle kertynyt hiukkasmassa punnittiin, ja näin saatiin selville keräysjaksojen aikana ollut keskimääräinen hiukkasten massapitoisuus eri kokoluokissa (<1, 1-2,5, 2,5-10 ja >10 μm). *SMEAR II -aseman* jatkuvien *DMPS-mittausten* (Differential Mobility Particle Sizer, ks. Aalto ym. 2001) avulla selvitettiin lisäksi *pienimpien hiukkasten (3-500 nm) lukumäärää ja kokojakaumaa* episodien aikana. Laitteisto on ollut jatkuvassa käytössä 31.1.1996 alkaen ja sitä on käytetty mm. uusien aerosolihiukkasten muodostumisen tutkimiseen (esim. Kulmala ym. 2001). Myös *Helsingissä Kumpulán kampuksella* mitattiin hiukkasten lukumäärää ja kokojakaumaa vastaavalla laitteistolla. Tosin tällä laitteella kokojakauma mittaukset tehdään kokovälillä 7-350 nm.

Hiukkasten kemiallisiin ja fysikaalisiin analyysihin valitut hiukkasnäytteet olivat peräisin YTV:n mittausasemilta pääkaupunkiseudulta, Tallinnasta Öismäen mittausasemalta ja Ilmatieteenlaitoksen Helsingin Herttoniemessä elo-syyskuussa (23.8.-23.9.2002) olleesta mittauskampanjasta. Tässä yhteydessä kuvataan vain keräysmenetelmät ja -paikat, ja eri analyysissä käytetyt näytteet mainitaan seuraavassa luvussa.

YTV:n hiukkasnäytteistä analyysihin valittiin PM_{10} - ja $PM_{2,5}$ -vuorokausinäytteitä, jotka oli kerätty lasikuitusuodatinnauhoille jatkuvatoimisilla hiukkanalyysaattoreilla (Eberline FH 62 I-R) Luukissa, Kalliossa ja Vallilassa. Episodihuippujen aikaan joidenkin näytteiden keruuajat olivat alle vuorokauden mittaisia, ja ne mainitaan erikseen seuraavassa luvussa (taulukko 1). Tutkimuksissa käytettiin myös Vallilassa suurtehokeräimellä (Wedding) lasikuitusuodattinarkkeille kerättyjä PM_{10} -vuorokausinäytteitä. Luokin näytteet edustavat pääkaupunkiseudun maaseututausta- aluetta, Kallio Helsingin kaupungin tausta- aluetta ja Vallila Helsingin melko vilkasliikenteistä ympäristöstä. Tarkempaa tietoa mittausasemista löytyy mm. YTV:n julkaisemista Ilmanlaatu pääkaupunkiseudulla -vuosiraporteista (Aarnio ym. 2002).

Tallinnan PM_{10} -vuorokausinäytteet kerättiin Eberline FH 62 I-R -hiukkanalyysaattorilla (Estonian Environmental Center). Ne olivat peräisin Öismäen mittausasemalta, jossa liikenteen vaikutus hiukkaspitoisuuksiin on vähäinen.

Ilmatieteen laitoksen elo-syyskuun mittauskampanjassa Herttoniemessä vertailtiin erilaisia hiukkasten keräysmenetelmiä. Tässä työssä esitetään Bernerin alipaineimpaktorilla (BLPI) kerättyjen 0,16-2,0 μm kokoluokan hiukkasten analyysitulokset ja joitain tuloksia myös 2,0-

10 µm kokoluokasta. Näytteiden keräysajat olivat 3-4 vuorokautta. Herttoniemen siirrettävä mittausasema sijaitsi Ilmatieteen laitoksen Herttoniemen yksikön pihalla melko vähäliikenteisellä alueella.

Lisäksi tässä raportissa esitetään Ilmatieteen laitoksen Utön ja Virolahden tausta-asemien ilmanlaatumittausten tuloksia. Näiden tausta-asemien hiukkasmaisten ja kaasumaisten ilman epäpuhtauksien mittausten menetelmät on kuvattu mm. vuosittain ilmestyvässä Ilmatieteen laitoksen Ilmanlaatumittauksia -sarjassa (Leinonen 2001).

2.3 Tutkitut hiukkasnäytteet ja niiden analysointi

Yksittäisten hiukkasten kokoa, muotoa ja alkuainekoostumusta tutkittiin pyyhkäiselektronimikroskoopilla (SEM, malli ZEISS DSM 962), johon oli kytketty energiadiispersiivinen röntgenmikroanalysaattori (EDX, malli LINK ISIS, mittaushjelma ZAF 4). Analyysiin valittiin Eberline FH 62 I-R -hiukkasanalysaattoreilla kerättyjä hiukkasnäytteitä episodien ajalta sekä referenssipäiviltä ennen tai jälkeen episodien (taulukko 1). Lisäksi hiukkasia tutkittiin myös Teknillisen korkeakoulun, resoluutioltaan korkealuokkaisella kenttäemissiotykillä varustetun FESEM/EDX-laitteiston avulla, jotta hiukkasten koosta ja muodosta saataisiin mahdollisimman hyvä käsitys.

Taulukko 1. SEM/EDX-tutkimuksissa käytetyt hiukkasnäytteet. Näytteiden keräysaika oli yksi vuorokausi ellei toisin mainita. Referenssinäytteet on erotettu episodinäytteistä lihavoivilla.

Aika	Paikka ja koko	Aika	Paikka ja koko
Pe 8.3.	Kallio PM_{2,5}	Ti 13.8. klo 00-22	Luukki PM ₁₀
Su 10.3.	Kallio PM_{2,5}	Ti 13.8.	Luukki PM _{2,5}
La 16.3.	Kallio PM_{2,5}	Ti 13.8.	Kallio PM _{2,5}
La 16.3.	Tallinna PM ₁₀	Su 18.8.	Kallio PM_{2,5}
Su 17.3.	Kallio PM _{2,5}	To 22.8.	Kallio PM_{2,5}
Ti 19.3.	Tallinna PM ₁₀	Ti 27.8.	Kallio PM _{2,5}
Ti 19.3. klo 00-14	Vallila PM ₁₀	Ke 28.8.	Kallio PM ₁₀
Ti 19.3. klo 00-18	Vallila PM _{2,5}	Ke 28.8.	Kallio PM _{2,5}
Ti 19.3. klo 00-16	Luukki PM ₁₀		
Ti 19.3.	Kallio PM _{2,5}		
Ke 20.3. klo 00-17	Vallila PM ₁₀		

Hiukkasnäytteistä tehtiin preparaatti kiinnittämällä hiukkasmassaa kaksipuoliselle teipille, joka oli asetettu halkaisijaltaan 2,5 cm alumiinikiekolle. Näytteiden päälle höyrystettiin ohut hiilikalvo, jotta pintojen sähköjohtavuus paranisi. Kustakin näytteestä tutkittiin sata satunnaisesti valittua hiukkasta tai hiukkasagglomeraattia. Kallion PM_{2,5}-näytteestä (19.3.) analysoitiin kuitenkin poikkeuksellisesti 300 hiukkasta ja Tallinnan kummastakin näytteestä vain 50 hiukkasta. Tutkittujen hiukkasten yhteismäärä oli 2000 kpl. Analysoitujen hiukkasten tuli olla *geometriselta halkaisijaltaan* vähintään 1 µm (Jambers ym. 1995; Kupiainen ym. 2002).

Kvantitatiiviseen alkuaineanalyysiin valittiin seuraavat alkuaineet: (C), (O), Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti ja Fe. Hiilen tuloksia voidaan pitää vain suuntaa antavana, sillä varsinkin jos hiukkaset ovat hyvin pieniä ja harvarakenteisia, aiheutuu teippialustasta ja hiilipäällystyksestä

positiivinen artefakti. Myös hapen tuloksiin sisältyy epävarmuutta, sillä hapen määrittäminen perustuu sen stökiometriin suhteisiin muiden alkuaineiden kanssa.

SEM/EDX-laitteistolla hiukkasista mitatut alkuaineiden painoprosenttisuhteet eivät ole kvantitatiivisessa mielessä kovin tarkkoja. Tarkassa kvantitatiivisessa alkuaineanalyysissä tutkittavien näytteiden tulee olla homogeenisia ja sileitä. SEM/EDX-menetelmällä saadut hiukkasten alkuainesuhteet sopivat kuitenkin hyvin erilaisten hiukkasten luokitteluun hiukkastyyppeihin (Paoletti ym. 1999; Esbert ym. 2001; de Miranda ym. 2002; Kupiainen ym. 2002; Paoletti ym. 2002). Tässä tutkimuksessa hiukkastyyppeihin luokittelu tapahtui hiukkasten sisältämien yleisimpien alkuaineiden perusteella sekä hierarkisen klusterianalyysin avulla (Wardin menetelmä ja etäisyysmittoina euklidiset neliöt, SPSS10-ohjelmisto).

Maaliskuun episodin osalta hiukkasmassan sisältämien alkuaineiden ja polyaromaattisten hiilivetyjen (PAH) pitoisuuksia mitattiin Helsingin kaupungin ympäristökeskuksen ympäristölaboratoriossa. Tutkitut vuorokausinäytteet kerättiin Vallilassa suurtehokeräimellä 1.3. (referenssipäivä), 17.3. (episodin alku) ja 19.3. (episodin huippu). Näytteet uutettiin suodattimelta typpihappo-suolahappoliuokseen (SFS-5008 1984). Alkuainepitoisuudet mitattiin induktiivisesti kytketyllä plasmalaitteella, joka oli varustettu massaspektrometrilla (ICP-MS). PAH-pitoisuudet puolestaan analysoitiin toluenuuton jälkeen kaasukromatografilla, johon oli kytketty massaspektrometri (GC-MS). Useita analysoituja alkuaineita liukeni uuton yhteydessä myös suodatinmateriaalista melko runsaasti verrattuna hiukkasmassasta liuenneisiin määriin. Tämän vuoksi joidenkin alkuaineiden mittaustulokset jouduttiin hylkäämään heikon luotettavuuden vuoksi ja tulokset esitetään vain seuraavien alkuaineiden osalta: K, V, Mn, Zn, As, Se ja Pb.

Hiukkasmassan orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksia mitattiin Helsingin yliopiston kemian laitoksen analyttisen kemian laboratoriossa GC-MS-laitteistolla. Nämä analyysit ovat vielä kesken ja tässä raportissa esitetään vain lyhyesti alustavia tuloksia suoraketjuisten alkaanien pitoisuussuhteista maaliskuun episodin osalta. Tutkitut hiukkasnäytteet olivat samoja 1.3., 17.3. ja 19.3. kerättyjä Vallilan suurtehokeräinnäytteitä, joista myös edellisessä kappaleessa kuvatut analyysit tehtiin.

Elo- ja syyskuussa Herttoniemessä Bernerin alipaineimpaktorin (BLPI) alumiinikalvoille kerätyistä hiukkasnäytteistä määritettiin ilmakehän hiukkasissa yleisesti esiintyvät anionit ja kationit. Näytteet liuotettiin ionivapaaseen veteen (Millipore Alpha-Q) ja analysoitiin kahdella Dionex DX500 ionikromatografilla. Taulukossa 2 on lyhyesti kuvattu analyysimenetelmät. Anioneista määritettiin asetaatti (Ac), formaatti (For), metaanisulfonaatti (MSA), kloridi (Cl), nitraatti (NO₃), glutaraatti (Glu), sukkiinaatti (Suc), malonaatti (Mal), sulfaatti (SO₄) ja oksalaatti (Ox). Kationeista määritettiin natrium (Na), ammonium (NH₄), kalium (K), magnesium (Mg) ja kalsium (Ca). Analyytit identifioitiin niiden retentioaikojen perusteella ja kvantitoitiin ulkoisten standardien avulla. Analyysin eri vaiheet on kuvailtu yksityiskohtaisesti seuraavassa artikkelissa: Kerminen ym.(2000).

Taulukko 2. IC-menetelmät anionien ja kationien määrittämiseen.

	Anionit	Kationit
Erotuskolonne	AS11	CS12A
Esikolonne	AG11	CS12A
Eluentti	NaOH	Metaanisulfonihappo (MSA)
Injektiomäärä (μl)	1000	300
Ajo-ohjelma	Gradientti (12 min)	Isokraattinen (12 min)
Suppressointimenetelmä	Kemiallinen (H_2SO_4)	Sähköinen (100 μS)
Detektointi	Sähkönjohtokyky	Sähkönjohtokyky

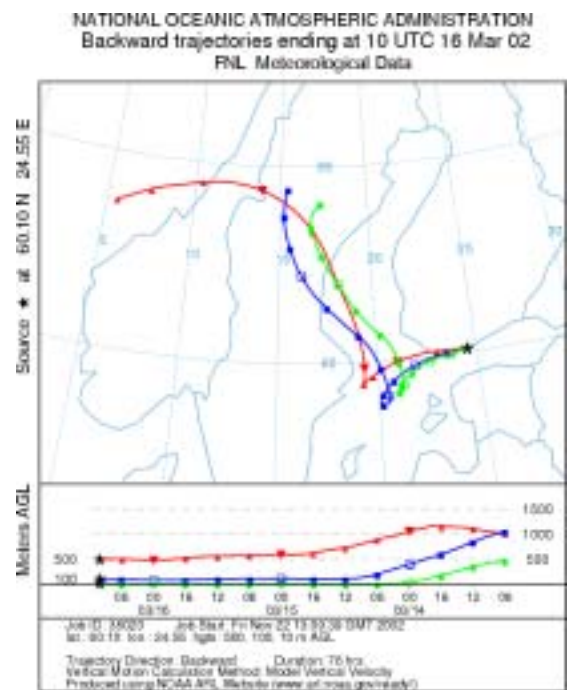
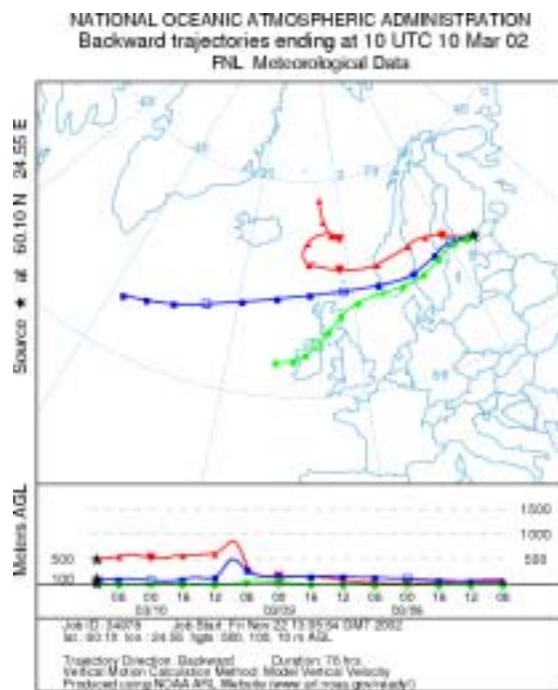
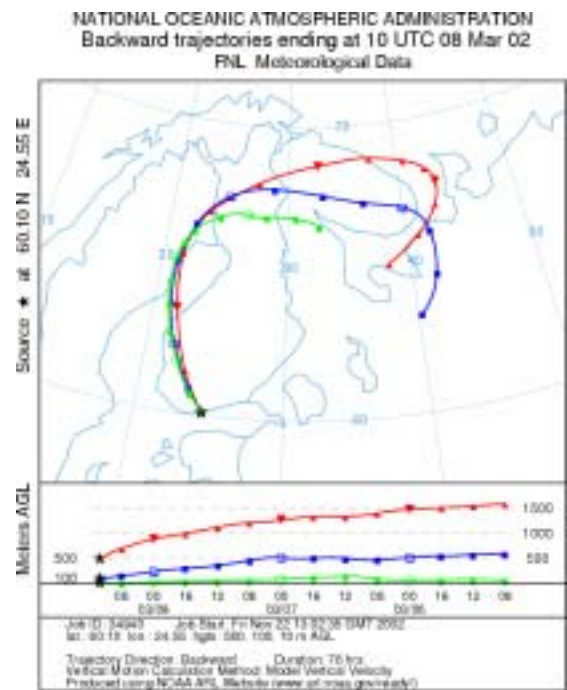
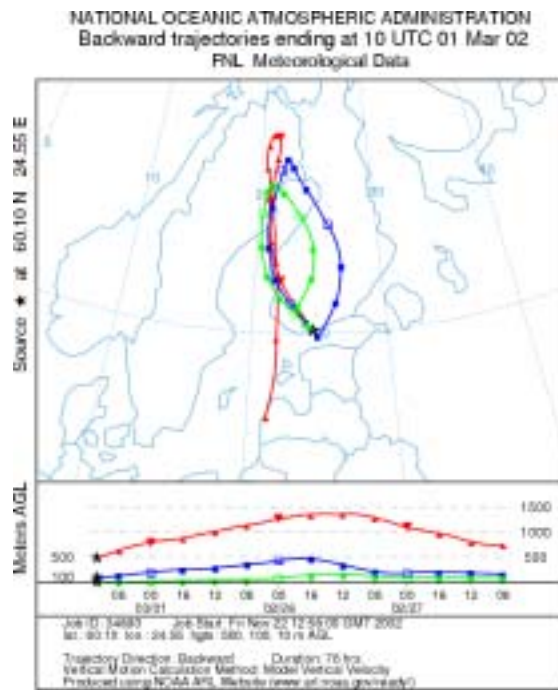
2.4 Referenssipäivien kuvaus

Referenssipäiviksi valittiin sateettomia, sääoloiltaan mahdollisimman samankaltaisia päiviä kuin episodien aikana. Lisäksi PM_{10} :n katupölypitoisuuksien tuli olla matalat, jotta paikallisten päästöjen vaikutus hiukkaspitoisuuksiin olisi mahdollisimman vähäinen. Taulukkoon 3 on koottu tutkimuksessa käytettyjen referenssinäytteiden keruupäiviltä YTV:n Pasilan aseman säätietoja sekä Kallion $\text{PM}_{2,5}$ ja Vallilan PM_{10} vuorokausikeskiarvoja. Episodien ajalta sääolot esitetään myöhemmissä luvuissa episodien kuvausten yhteydessä.

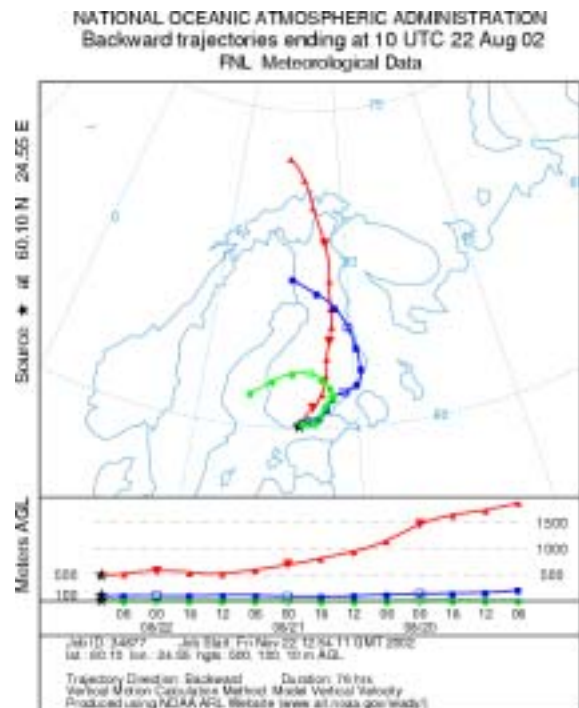
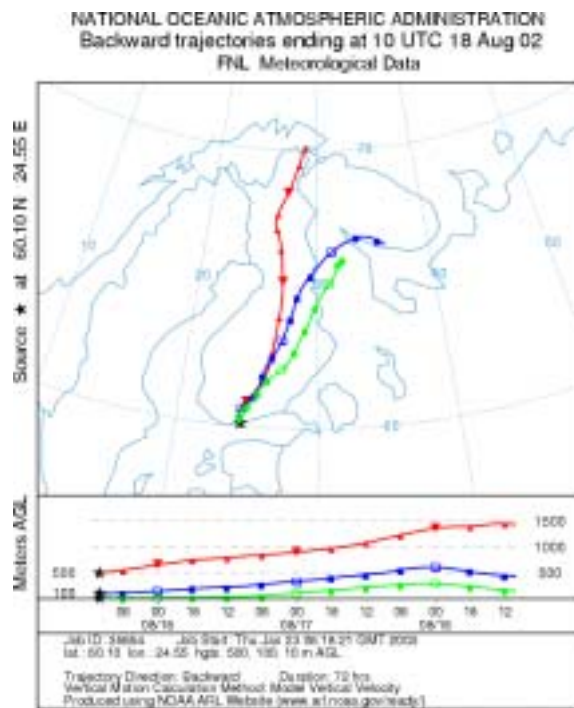
Taulukko 3. Referenssipäivien sääolot Pasilassa sekä $\text{PM}_{2,5}$ - ja PM_{10} -pitoisuudet Kalliassa.

PVM	Kallio $\text{PM}_{2,5}$ $\mu\text{g m}^{-3}$	Kallio PM_{10} $\mu\text{g m}^{-3}$	Keski- lämpötila $^{\circ}\text{C}$	Suhteellinen kosteus %	Tuulen suunta	Tuulen nopeus m s^{-1}
Pe 1.3.	6,6	10,8	-2,1	72	luode	3,3
Pe 8.3.	5,3	16,3	-4,5	67	luode	5,8
Su 10.3.	4,5	7,3	1,0	71	länsi-luode	5,5
La 16.3.	6,2	14,3	1,0	74	länsi	3,7
Su 18.8.	8,0	12,0	18,6	61	koillinen-lounas	3,3
To 22.8.	9,1	15,7	19,2	74	länsi-itä	2,7

Referenssipäivien trajektorit Helsinkiin on esitetty kuvissa 1a ja 1b. Trajektorit saatiin käyttäen NOAA:n HYSPLIT-mallia (Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model). Trajektoreiden aloituskorkeuksiksi valittiin 10, 100 ja 500 metriä, joista 10 ja 100 metrin korkeudet edustanevat rajakerroksen alapuolisten ilmassojen kulkeutumista ja 500 metrin korkeus sen yläpuolisten ilmapvirtausten suuntaa. Episodien ajalta trajektoreita esitetään myöhemmissä luvuissa episodien kuvausten yhteydessä. Ilmapvirtaukset saapuivat Helsinkiin referenssipäivien aikaan aivan eri suunnista verrattuna episodipäiviin. Referenssipäivät edustanevatkin hyvin tilannetta, jossa kaukokulkeutuneen hiukkasmassan lähteet ja lähdealueet ovat erilaiset kuin episodipäivinä.



Kuva 1a. Trajektoreita Helsinkiin referenssipäivinä 1., 8., 10. ja 16. maaliskuuta klo 12.00 (kuvissa näkyy myös UTC-aika eli Coordinated Universal Time, joka on 2 tuntia vähemmän kuin Suomen aika). Trajektorit on laskettu kolmen vuorokauden jaksolle ja aloituskorkeudet ovat 10 m (vihreä), 100 m (sininen) ja 500 m (punainen).

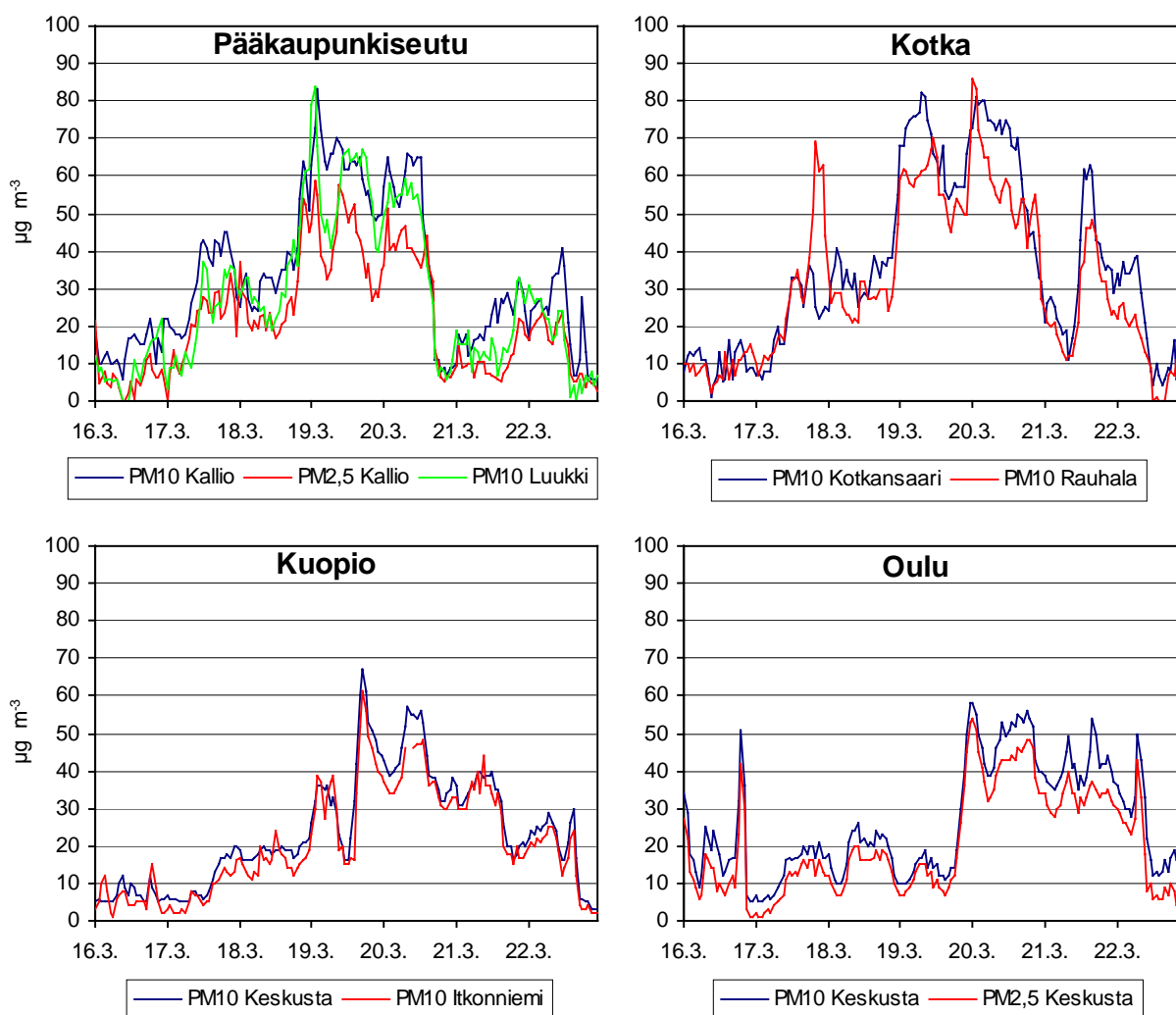


Kuva 1b. Trajektoreita Helsinkiin referenssipäivänä 18. ja 22. elokuuta klo 12.00 (UTC-aika klo 10.00). Trajektorit on laskettu kolmen vuorokauden jaksolle ja aloituskorkeudet ovat 10 m (vihreä), 100 m (sininen) ja 500 m (punainen).

3. MAALISKUUN EPISODI

3.1 Episodin laajuus ja voimakkuus

Maaliskuun 17.-22. välisenä aikana havaittiin hengitettävien hiukkasten (PM_{10}) ja erityisesti pienhiukkasten ($PM_{2,5}$) pitoisuuksien voimakas nousu ja lasku pääkaupunkiseudulla (kuva 2). Esimerkiksi Kallion mittausasemalla PM_{10} - ja $PM_{2,5}$ -vuorokausikeskiarvot olivat episodihui-pun aikana 19. maaliskuuta 63 ja $43 \mu\text{g m}^{-3}$. Luvut ovat moninkertaisia verrattuna Kallion vuosikeskiarvoihin, jotka olivat esimerkiksi vuonna 2001 16 ja $8 \mu\text{g m}^{-3}$ (Aarnio ym. 2002). Samana päivänä ylittyi kaikilla pääkaupunkiseudun mittausasemilla myös EU:n hengitettävi-en hiukkasten vuorokausipitoisuudelle annettu raja-arvon numeroarvo ($50 \mu\text{g m}^{-3}$) (YTV; <<http://air.ytv.kaapeli.fi/tiedotteet/raja.html>>).

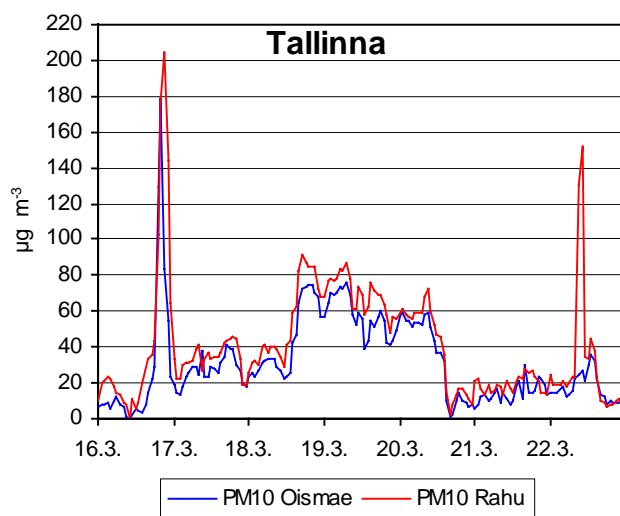


Kuva 2. PM_{10} - ja $PM_{2,5}$ -pitoisuuksia pääkaupunkiseudulla (YTV), Kotkassa (Kotkan kaupungin ympäristökeskus), Kuopiossa (Kuopion kaupungin ympäristökeskus) ja Oulussa (Oulun kaupungin ympäristövirasto) 16.-22.3.2002.

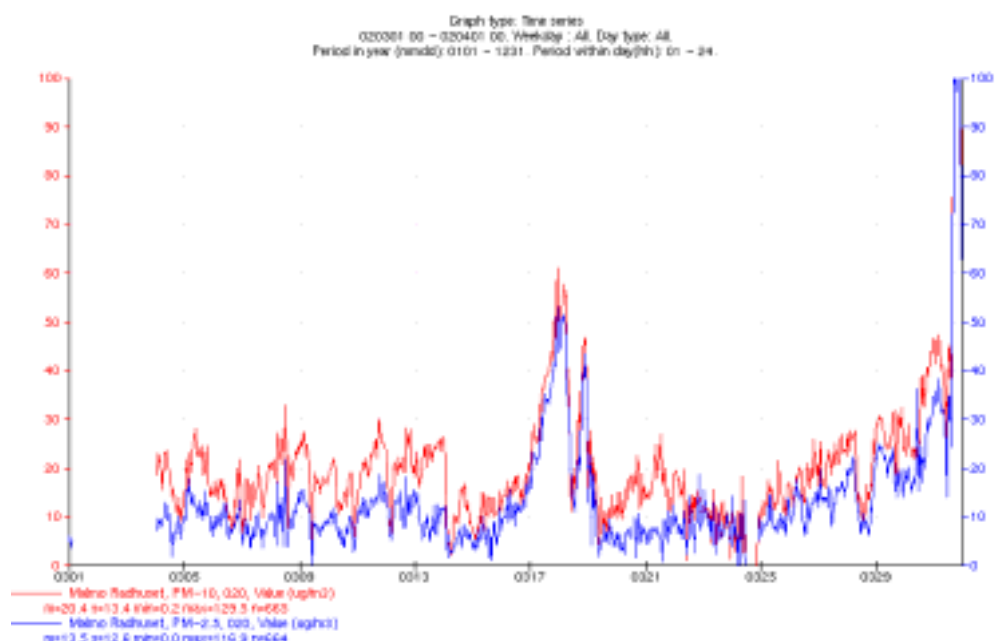
Episodin alkuvaiheessa (17.-18.3.) Kallion ja Luukin PM_{10} - ja $PM_{2,5}$ -pitoisuuskäyrät kulkevat melkein samaa rataa, mikä viittaa siihen että erittäin suuri osa ilmassa leijuvista hiukkasista on tällöin ollut peräisin pienhiukkasten kaukokulkeumasta. Episodihui-pun aikaan (19.-20.3.) Kallion ja Luukin PM_{10} -pitoisuuskäyrät kulkevat hyvin lähellä toisiaan, ja jonkin verran

korkeammalla tasolla kuin Kallion PM_{2,5}-pitoisuuskäyrä. Tämä viittaa siihen, että episodihui-
pun aikaan kaukokulkeutuneessa hiukkasmassassa on saattanut olla mukana myös hieman
karkeita (aerodynaaminen halkaisijaltaan > 2,5 µm) hiukkasia.

Hiukkaspitoisuudet kohosivat voimakkaasti myös muualla Suomessa, joskin pohjoisempaa
hieman myöhemmin ja heikommin kuin etelässä (kuva 2). Esimerkiksi Oulussa episodihuippu
oli noin vuorokautta myöhemmin kuin pääkaupunkiseudulla, mutta pienhiukkasten pitoisuu-
det kohosivat lähes yhtä korkeiksi. Korkeita ilman hiukkaspitoisuuksia mitattiin melkein
samoihin aikoihin myös Tallinnassa (kuva 3) ja Ruotsissa mm. Malmössä (kuva 4), Uumajasa-
sa ja Tukholmassa (ITM luftlaboratoriet; <<http://itm12.itm.su.se/avgraf/kartlagg.html>>).
Tallinnassa kahden eri mittausaseman pitoisuudet kulkevat aivan samalla tasolla, ja Malmössä
karkeiden sekä hienojen hiukkasten pitoisuudet nousevat samaan aikaan. Siten sekä Tallinnan että
Malmön tulokset viittaavat kaukokulkeumaan.



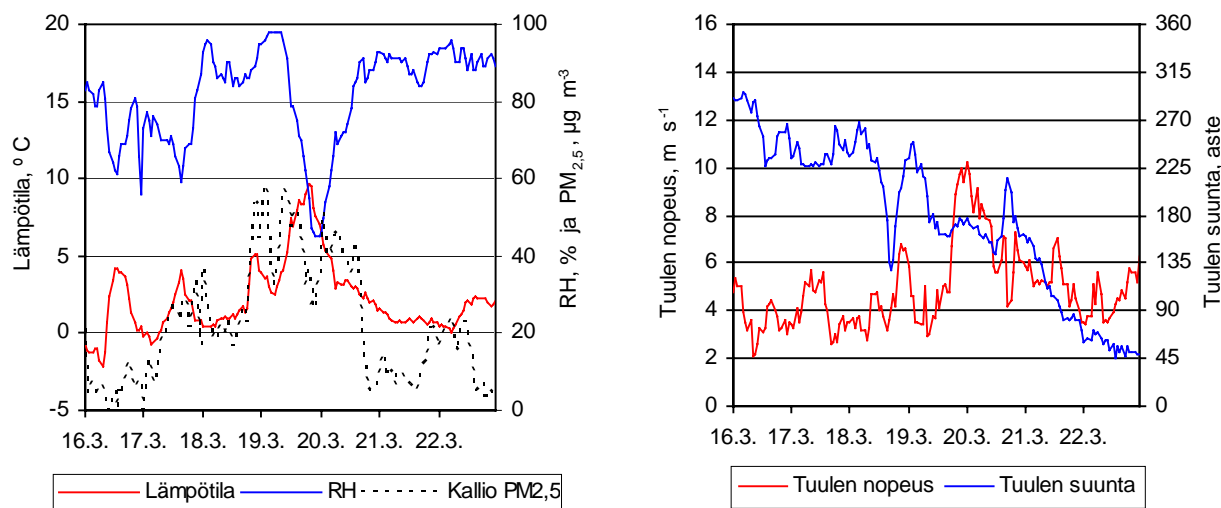
Kuva 3. PM₁₀-pitoisuudet Tallinnassa 16.-22.3.2002 (Estonian Environmental Center).



Kuva 4. PM₁₀-pitoisuus (punainen viiva) ja PM_{2,5}-pitoisuus (sininen viiva) Malmössä
maaliskuussa 2002 (ITM luftlaboratoriet; <<http://itm12.itm.su.se/avgraf/kartlagg.html>>).

3.2 Sää Helsingissä, trajektorit ja lähdealueiden päästötietoja

Sää oli pääkaupunkiseudulla episodin aikana pääosin poutainen. Erittäin vähäisiä sadekuuroja oli 18., 20. ja 22. päivänä maaliskuuta, mutta näiden kuurojen kokonaissademäärä jäi YTV:n Pasilan sääasemalla alle yhden millimetrin. Kuvassa 5 on esitetty YTV:n Pasilan sääaseman tietoja. Lämpötila vaihteli episodin aikana noin 0–10 °C välillä. Ilman suhteellinen kosteus oli tyypillisesti noin 90 % vaihdellen kuitenkin runsaasti. Tuulen nopeus oli episodin aikana 3–10 m s⁻¹ ja sen suunta oli episodin voimakkaimpien päivien aikana etelän ja lounaan välillä.

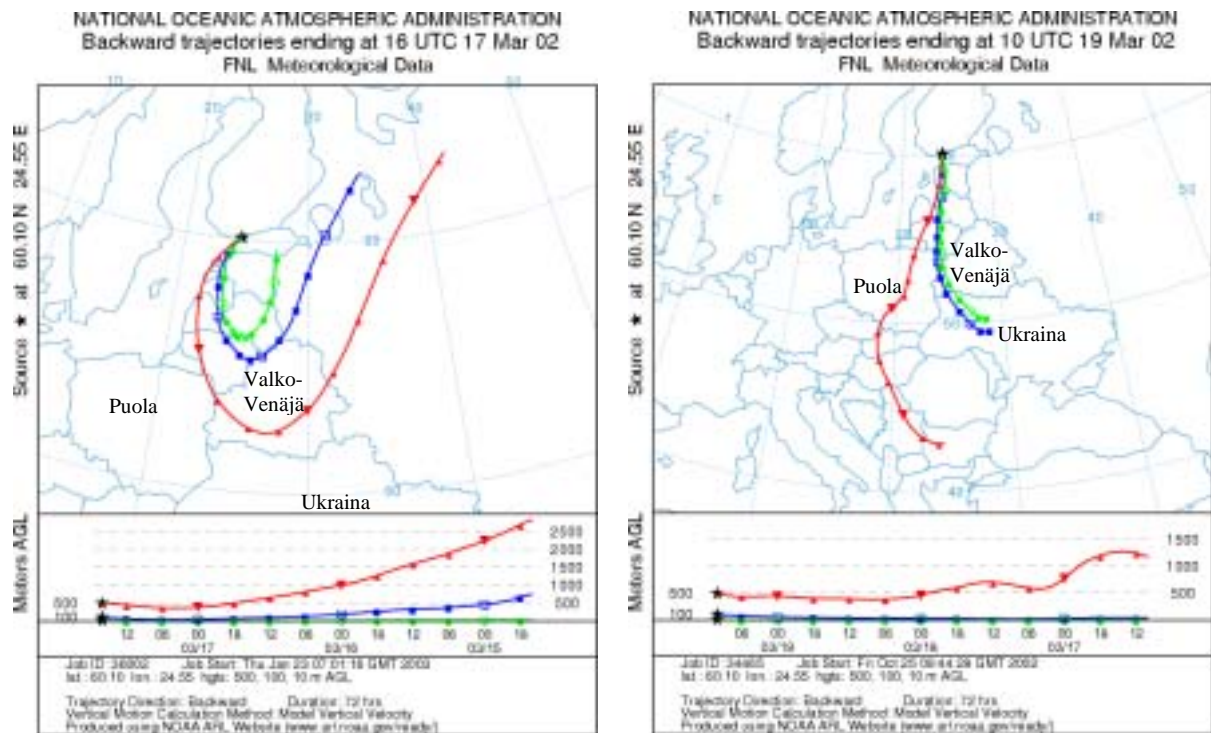


Kuva 5. Lämpötila, ilman suhteellinen kosteus (RH), tuulen nopeus ja tuulen suunta Pasilasella 16.-22.3.2002. Kuvassa on esitetty myös katkoviivalla Kallion PM_{2,5}-pitoisuus samaan aikaan.

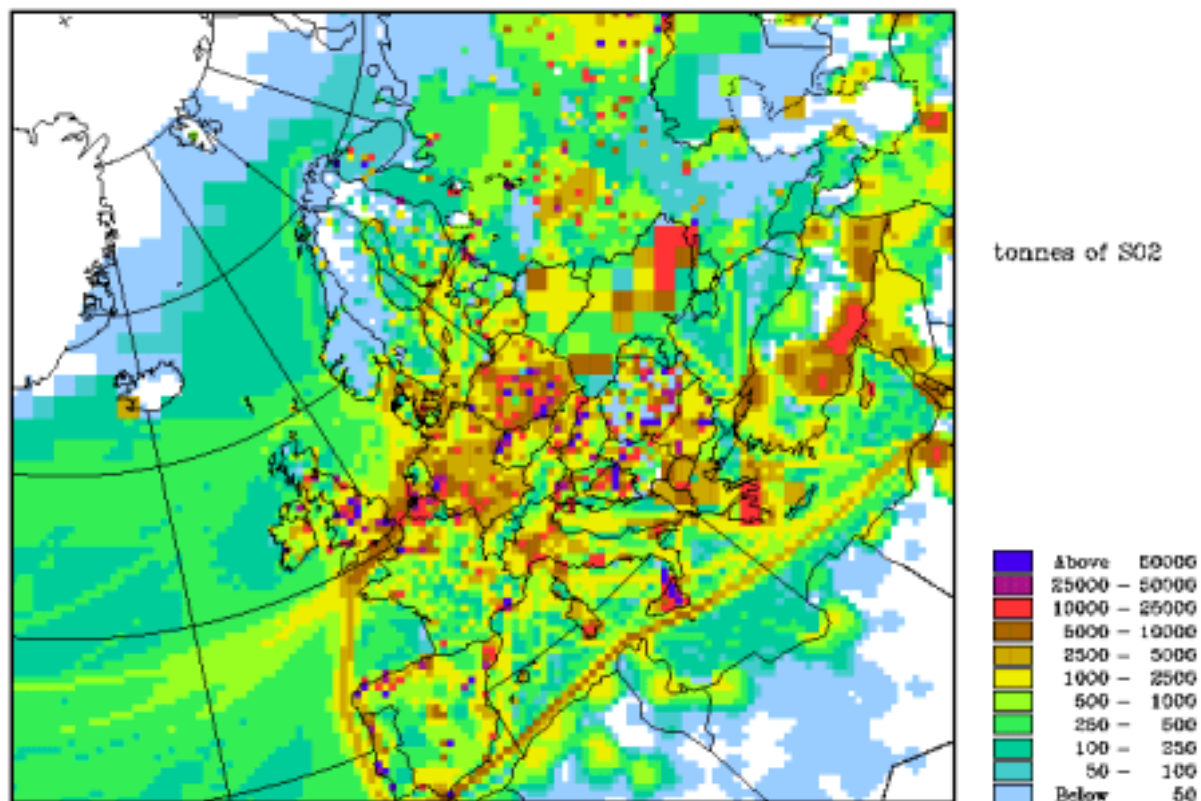
Kuvassa 6 esitetään kahdelle eri ajankohdalle tyypilliset trajektorit episodin aikana. Episodin alussa (17.3.) ilmassat kulkeutuivat kaakosta Venäjän suunnalta ja kaartuivat Baltian maiden yli. Rajakerroksen yläpuolella ilmavirtaukset kulkivat hieman eteläisempää reittiä Valko-Venäjän suunnalta Baltian maiden yli. Episodihuipun aikaan (19.3.) ilmassat tulivat Helsinkiin melko suoraan etelästä Baltian maiden läpi Valko-Venäjän ja Ukrainan suunnalta. Rajakerroksen yläpuolella ilmavirtaukset tulivat episodihuipun aikaan Puolan suunnalta.

Episodin aikana hiukkasissa osoittautui olevan erityisen runsaasti rikkiä. Koska suuri osa hiukkasten sisältämästä ristikästä on syntynyt rikkidioksidin hapettuessa ilmakehässä sulfaatiksi, esitetään kuvassa 7 Euroopan rikkidioksidipäästökartta vuodelta 1999. Hiukkasia kuljettanut ilmavirta on kulkeutunut melko suurten rikkidioksidipäästöalueiden kautta. Episodin aikaan osui myös voimakas peltojen kevätkulutusjakso Baltiassa. Useat tähän aikaan Baltiassa liikkuneet ihmiset kertoivat siellä olleiden laajoilla alueilla kulotettavien peltoalueita ja sankkaa savua. Suurimmat näistä kulotusalueista näkyivät myös paloalueita seuraavien satelliittien avulla¹. Esimerkiksi 16.-19.3. paloalueita oli runsaasti juuri Baltian seudulla ja Valko-Venäjällä, kun taas maaliskuun alkupuoliskolla paloalueiden määrä oli vähäinen näillä samoilla alueilla (kuva 8).

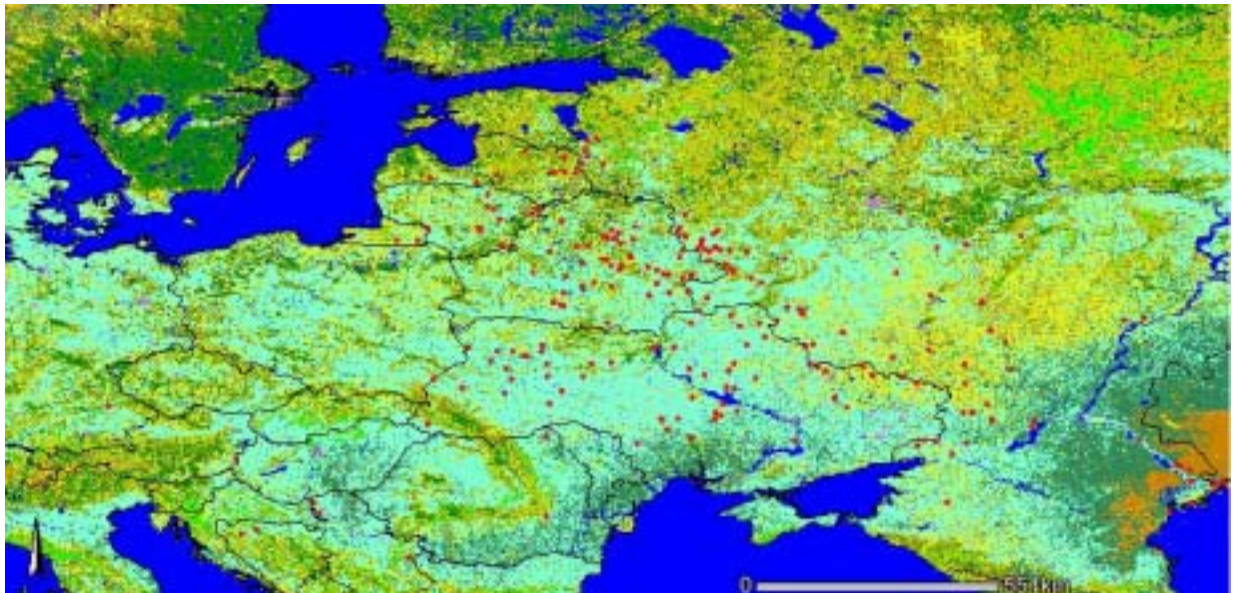
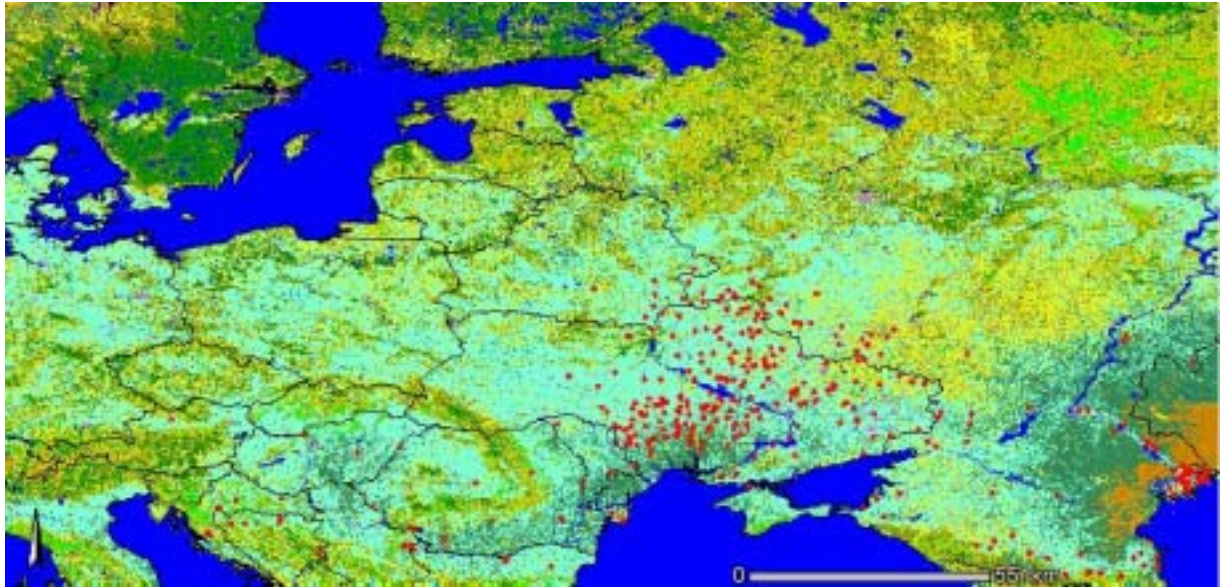
¹ Satelliittiseuranta perustuu infrapunasäteilyn voimakkuuseroihin paloalueilla ja niiden lähistöllä. Mikäli palon lämpötila on matala, palon ajallinen kesto on lyhyt, paloalue on pieni ja/tai alueilla on pilvistä, jää palo helposti havaitsematta. Kun pelloilta poltetaan keväällä olkia tai muita kasvintähteitä, monien pienten ja lyhytkestoisten palojen mosaiikki ei näin ollen välttämättä erotu kunnolla satelliittihavainnossa varsinkaan jos sää on pilvinen.



Kuva 6. Trajektoreita Helsinkiin 17.3. klo 18.00 (UTC-aika klo 16.00) ja 19.3. klo 12.00 (UTC-aika klo 10.00). Trajektorit on laskettu kolmen vuorokauden jaksolle ja aloituskorkeudet ovat 10 m (vihreä), 100 m (sininen) ja 500 m (punainen). Huomaa karttojen mittakaavaero.



Kuva 7. Rikkidioksidipäästöjen paikallinen jakautuminen Euroopassa vuonna 1999. Kartan resoluutio on 50 km (EMEP eli Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Pollutants in Europe; <www.emep.int/emissions.html>).

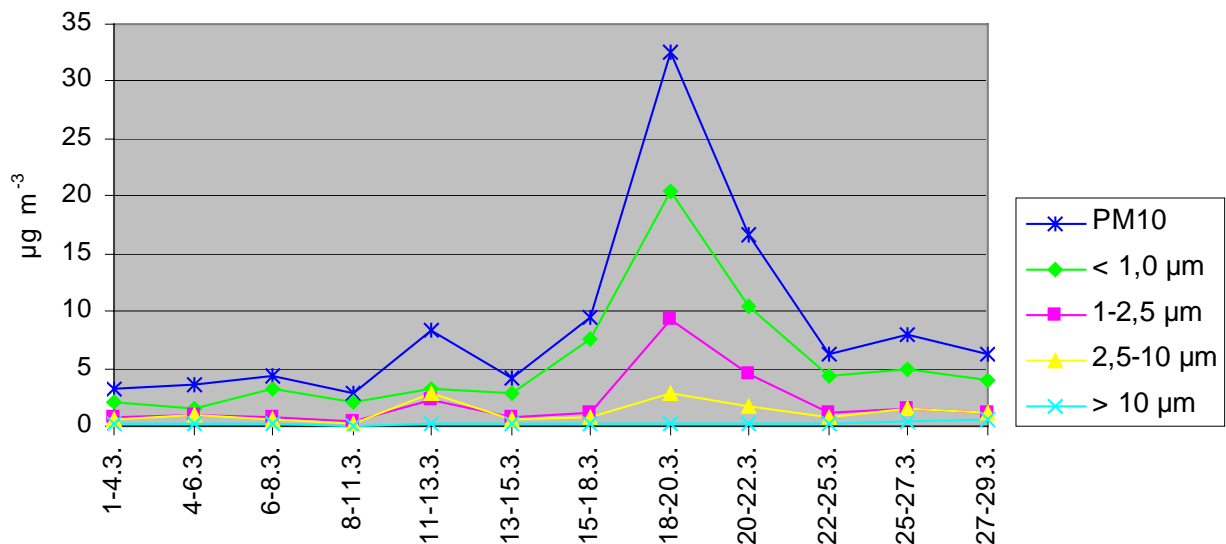


Kuva 8. Satelliittien avulla tehtyjä paloaluehavaintoja 1.-15.3.2002 (ylempi kuva) ja 16.-19.3.2002 (alempi kuva) (<http://firemaps.geog.umd.edu/GlobalFires_HTML/viewer.htm>; MODIS-14-järjestelmä).

3.3 Hiukkastutkimusten tulokset ja niiden tarkastelua

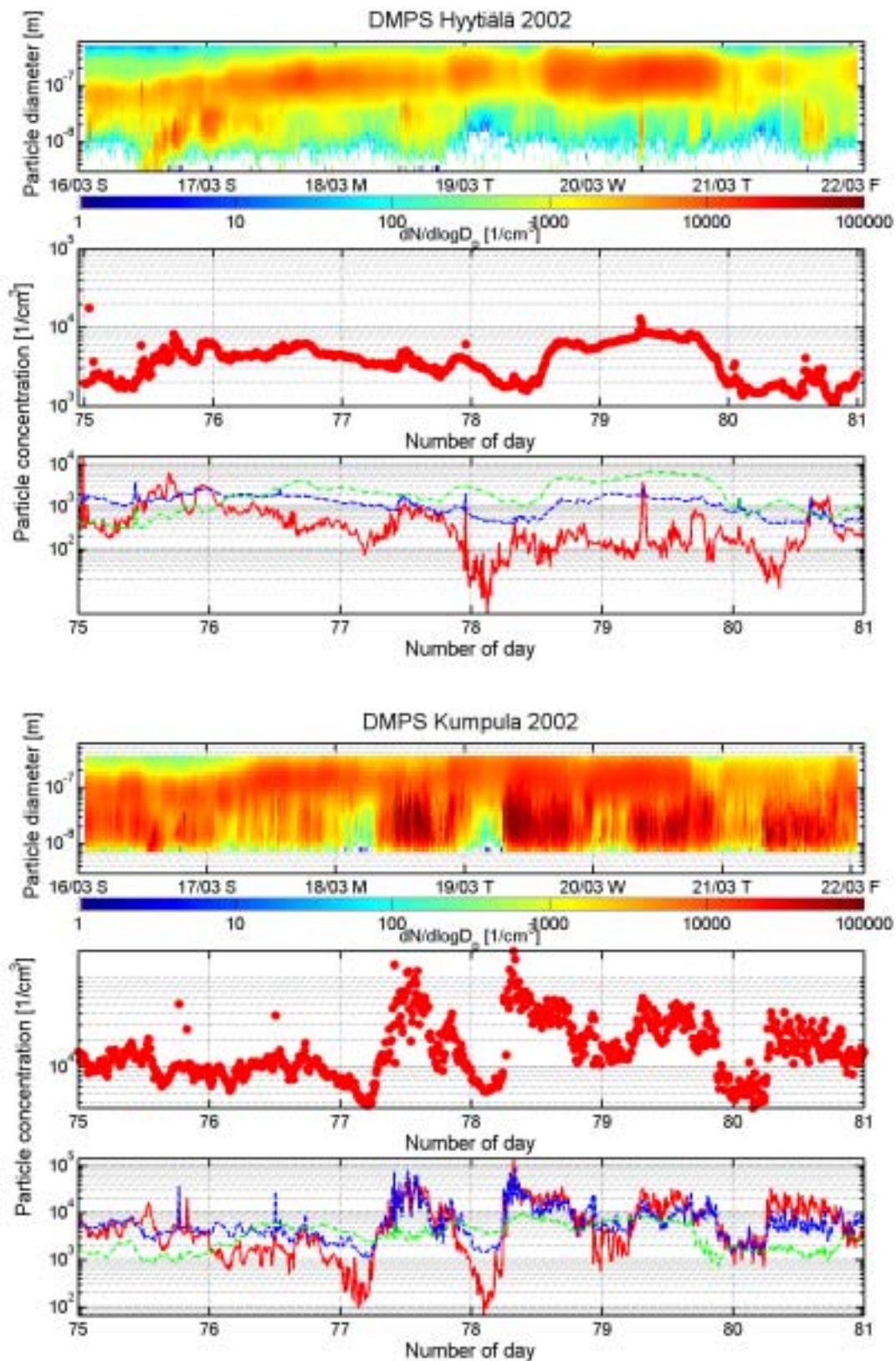
3.3.1 Hiukkasten koko ja muoto

Pääkaupunkiseudulla ja muissa kaupungeissa (kuva 2) tehdyt seurantamittaukset osoittivat, että suurin osa episodin aikana kaukokulkeutuneista hiukkasista oli aerodynaamiselta halkaisijaltaan alle 2,5 µm. Episodi havaittiin voimakkaana myös Hyytiälässä SMEAR II-asemalla, noin 50 km Tampereesta koilliseen. Asema sijaitsee melko puhtaalla tausta-alueella, joten mittaus-tulokset kuvaavat erityisen hyvin episodin hiukkasten pitoisuuksia eri kokoluokissa. Kolmias-teimpaktorilla mitattu PM₁₀-massa oli 18.3. klo 8.08 – 20.3. klo 8.07 välisenä aikana peräti 33 µg m⁻³, kun se muissa maaliskuussa kerätyissä hiukkasnäytteissä oli yleensä reilusti alle 10 µg m⁻³ (kuva 9). Episodin huipun aikaan pitoisuudet ovat olleet mitä ilmeisimmin huomattavasti korkeampia kuin mitatut kahden vuorokauden keskiarvopitoisuudet. Episodin aikana PM₁₀-hiukkasmassasta oli PM₁-jakeessa peräti 63 %, PM_{1-2,5}-jakeessa 28 % ja PM_{2,5-10}-jakeessa vain 9 %. Suurin osa episodin aikaisista hiukkasista oli siis kooltaan alle 1,0 µm (ainakin Tampe-reen lähetyvillä). Tämän kokoluokat hiukkaset ovat tyypillisiä kaukokulkeuman hiukkasia, sillä akkumulaatiomoodin (PM_{0,09-1,0}) hiukkasten poistuminen ilmakehästä on erityisen hidasta.

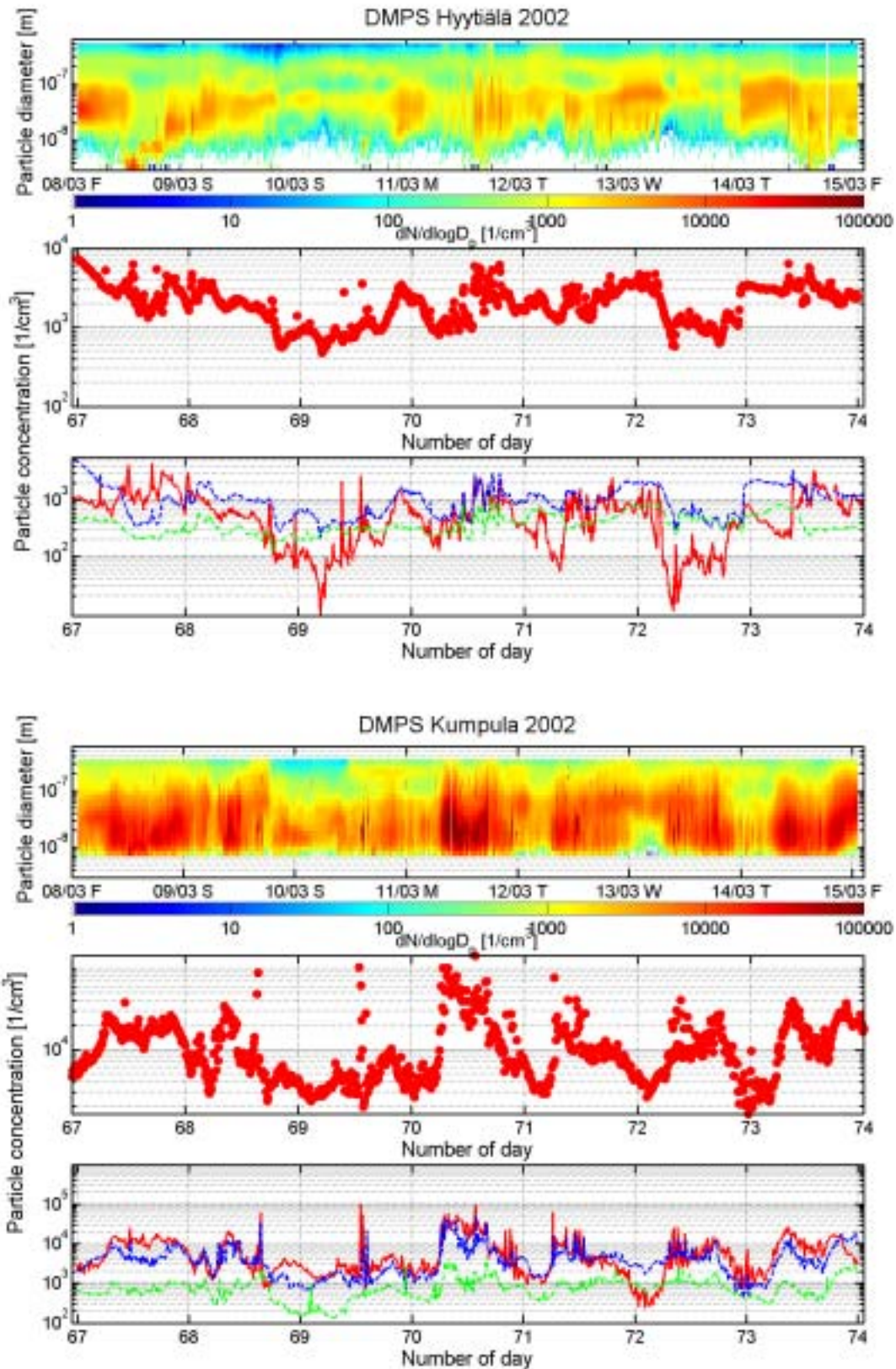


Kuva 9. Eri kokoluokkien osuudet hiukkasmassasta SMEAR II -asemalla Hyytiälässä maaliskuussa 2002. Keräysjaksot vaihtuivat aamuisin noin klo 8.

Kuvassa 10 on esitetty hiukkasten kokojakauma ja lukumäärä maaliskuun episodin aikaan Hyytiälässä SMEAR II -asemalla (3-500 nm kokoluokka) ja Helsingin Kumpulassa (7-350 nm kokoluokka). Kuvassa 11 on vastaavat diagrammit referenssipäiviltä. Kuvissa on esitetty myös hiukkaspitoisuudet kolmessa eri hiukkasmoodissa eli nukleaatio- (halkaisija alle 25 nm), Aitken- (halkaisija 25-90 nm) ja akkumulaatiomoodissa (halkaisija >90 nm). Episodin aikana akkumulaatiomoodin hiukkasten lukumääräpitoisuudet olivat paljon suuremmat kuin referenssipäivinä: Kumpulassa noin 5-10-kertaiset ja Hyytiälässäkin 2-5-kertaiset. Akkumulaatiomoodin pitoisuudet olivat Hyytiälässä selvästi Kumpulaa pienemmät. Vastaavasti nukleaatiomoodin hiukkasten pitoisuudet olivat kummassakin paikassa episodin aikana selvästi pienempiä kuin referenssipäivinä. Tämä johtuu siitä, että suuret isojen hiukkasten (ks. PM₁₀ ja PM_{2,5}) ja akkumulaatiomoodin hiukkasten pitoisuudet estävät uusien hiukkasten muodostumisen (ks. esim. Kulmala ym. 2000).

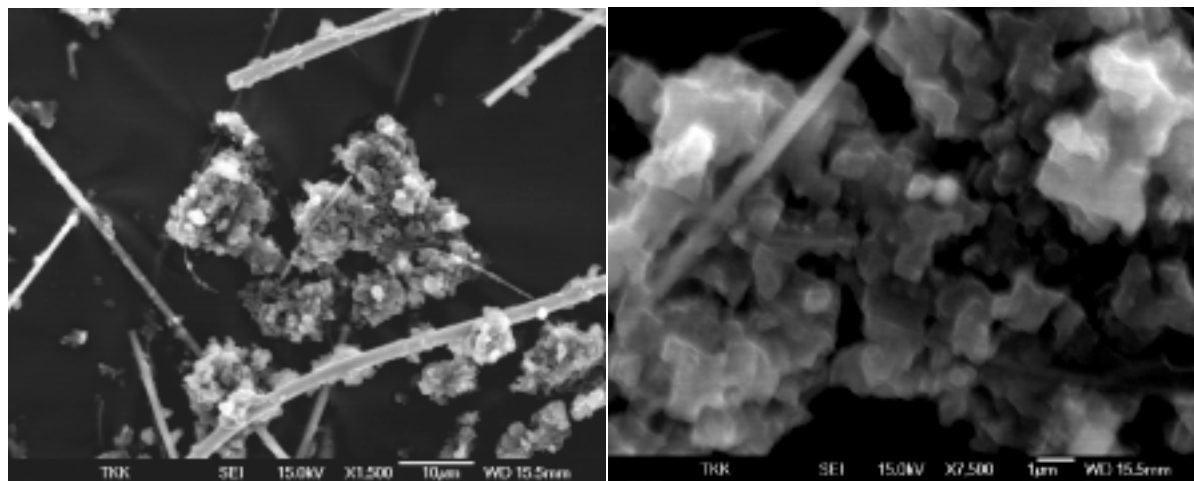


Kuva 10. Hiukkasten kokojakauma ja lukumääräpitoisuus maaliskuun episodin aikaan (episodi voimakkain 17.-20.3.) Hyytiälässä (3-500 nm kokoluokka) ja Helsingin Kumpulassa (7-350 nm kokoluokka). Kuvien keskimmaisissa diagrammeissa esitetään hiukkasten kokonaispitoisuus ja alemmissä diagrammeissa hiukkasten pitoisuudet nukleatio- (punainen viiva), Aitken- (sininen viiva) ja akkumulaatiomoodissa (vihreä viiva).



Kuva 11. Hiukkasten kokojakauma ja lukumääräpitoisuus maaliskuun referenssipäivinä (8.-14.3.) Hyytiälässä (3-500 nm kokoluokka) ja Helsingin Kumpulassa (7-350 nm kokoluokka). Kuvien keskimmaisissa diagrammeissa esitetään hiukkasten kokonaispitoisuus ja alemmissa diagrammeissa hiukkasten pitoisuudet nukleatio- (punainen viiva), Aitken- (sininen viiva) ja akkumulaatiomoodissa (vihreä viiva).

Hiukkasten kokoa ja erityisesti muotoa selvitettiin myös kenttäemissiotykillä varustetulla pyyhkäiselektronimikroskooppilla (FESEM). Tarkastelu osoitti, että hiukkasten geometrinen halkaisija oli usein alle mikrometrin. Nämä pienet hiukkaset muodostivat tyypillisesti useiden mikrometrien kokoisia agglomeraatteja (kuva 12). Agglomeroituneet hiukkaset olivat usein pakkautuneet melko tiivisti toisiaan vasten ja muodostivat joissain tapauksissa jopa yhteensulautuneita levymäisiä rakenteita. Suuri osa hiukkasten agglomeraatioista on saattanut tapahtua hiukkasten keräämisen aikana ja näytteen esikäsittelyssä elektronimikroskopointia varten.

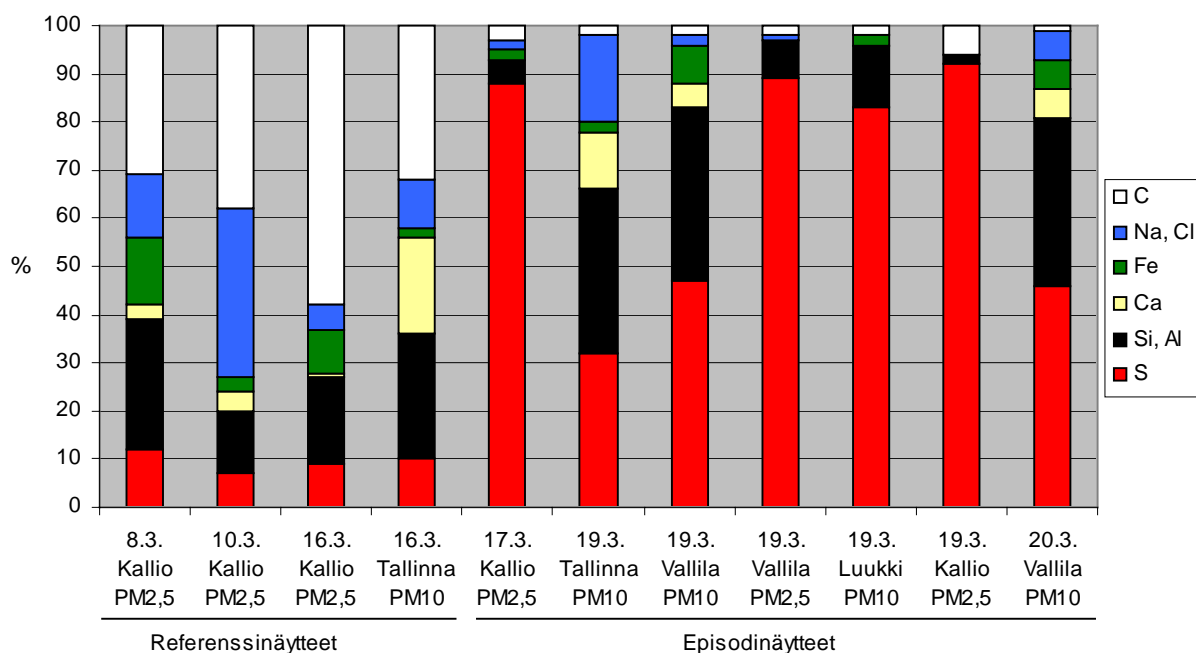


Kuva 12. FESEM-kuvia tyypillisistä hiukkasagglomeraateista maaliskuun episodin ajalta.

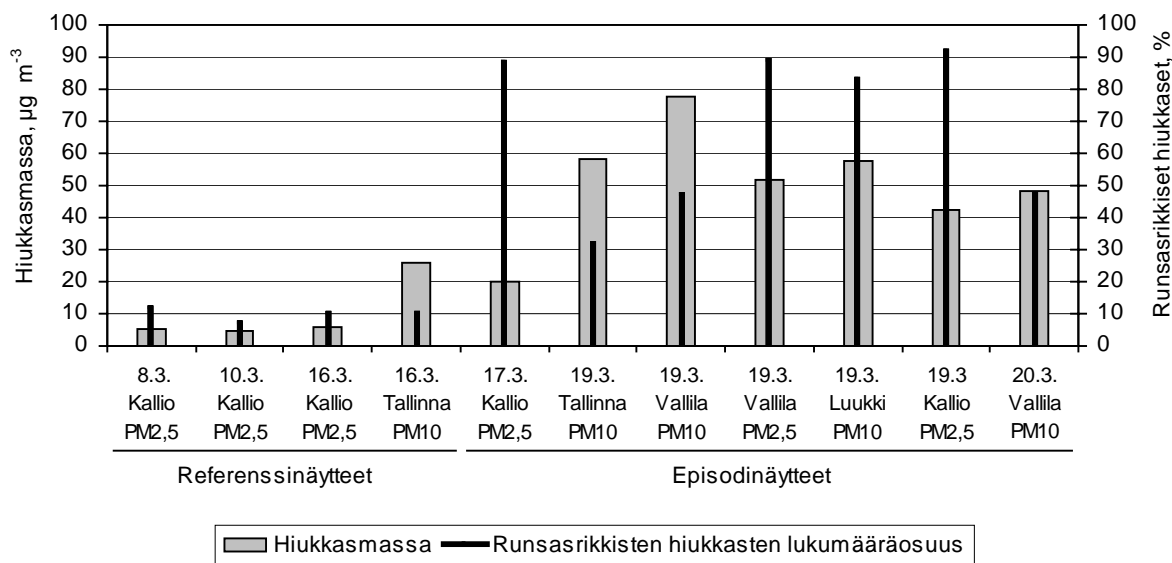
3.3.2 Yksittäishiukkasten alkuainesuhteet ja hiukkastyypit

SEM/EDX-laitteistolla tutkittiin yksittäisten hiukkasten ja agglomeraattien alkuainekoostumusta. Kaukokulkeumaepisodin hiukkasten alkuainekoostumus osoittautui olevan hyvin homogeeninen. Tämän vuoksi hiukkasten luokittelussa päädyttiin aiemmista tutkimuksista (mm. Haapala 1999) poiketen hyvin yksinkertaiseen, tämän tutkimuksen tuloksia hyvin havainnollistavaan luokittelutapaan. Hiukkaset jaettiin yleisimmän alkuaineensa perusteella kuuteen luokkaan: 1) S, 2) Si tai Al, 3) Ca, 4) Fe, 5) Na tai Cl ja 6) C. Koska Mg, K tai Ti oli yleisin alkuaine vain muutamassa hiukkasessa 1200 hiukkasen aineistossa, sisällytettiin nämä hiukkaset edellä mainittuihin luokkiin. Hiukkasten happipitoisuutta ei huomioitu luokittelussa ollenkaan, sillä happea oli runsaasti lähes kaikissa hiukkastyypeissä (ja teippialustassa). Koska hiilianalyysin luotettavuus ei ollut kovin hyvä, rajattiin hiililuokkaan vain sellaiset hiukkaset, joissa hiilen lisäksi ei havaittu happea lukuun ottamatta juuri lainkaan muita alkuaineita. Osa hiililuokan hiukkasista oli niin pieniä ja harvarakenteisia, että todellisuudessa hiilen signaali on saattanut tulla pääosin teippialustasta.

Episodin aikana runsasrikkisten hiukkasten lukumääräosuus tutkituista hiukkasista oli moninkertainen verrattuna referenssipäiviin (kuva 13). Esimerkiksi episodin aikana (17.3. ja 19.3.) Kallion ja Vallilan PM_{2,5}-hiukkasten geometriselta halkaisijaltaan yli 1 µm hiukkasten lukumäärästä noin 90 % oli runsasrikkisiä, kun taas referenssipäivinä (8.3., 10.3. ja 16.3.) runsasrikkisten hiukkasten osuus oli vain 7-12 %. Myös PM₁₀-näytteissä runsasrikkisten hiukkasten lukumääräosuudet olivat korkeat, mutta ne vaihtelivat runsaasti eri mittausasemien välillä ja olivat matalampia kuin PM_{2,5}-näytteissä.



Kuva 13. Episodi- ja referenssinäytteistä tutkittujen hiukkasten luokittelu hiukkasissa yleisimpinä esiintyneiden alkuaineiden perusteella.



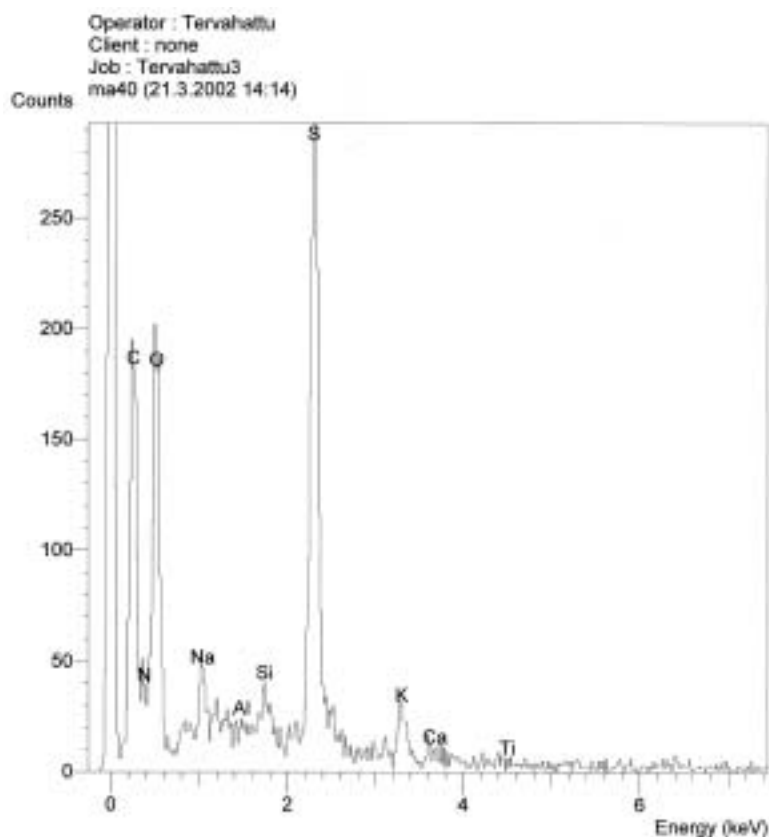
Kuva 14. Hiukkasten massapitoisuuksien vuorokausikeskiarvot ja runsasrikkisten hiukkasten (geometrinen halkaisija >1 µm) lukumääräosuus referenssi- ja episodipäivien näytteissä pääkaupunkiseudulla ja Tallinnassa.

Erot runsasrikkisten hiukkasten lukumääräosuudessa eri mittausasemien ja kokofraktioiden välillä johtuvat pääosin paikallisista karkeiden hiukkasten päästöistä. Esimerkiksi Vallilan vilkasliikenteisessä ympäristössä katupölyn (Si,Al-luokka) runsas määrä nostattaa PM₁₀- ja PM_{2,5}-pitoisuudet korkeammiksi kuin Kalliossa tai Luukissa laskien näin runsasrikkisten hiukkasten lukumääräosuutta (kuva 14). Luukin PM₁₀-näytteessä runsasrikkisten hiukkasten lukumääräosuus oli peräti yli 80 %. Tämä osoittaa, että episodin aikaan puhtaalla tausta-

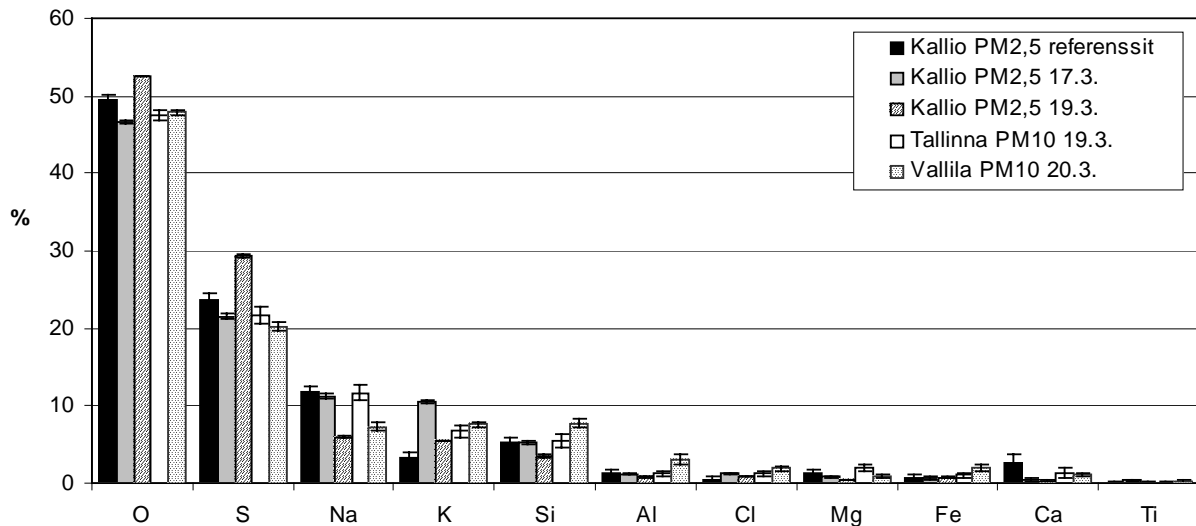
alueella valtaosa ilmassa leijuvista hiukkasista oli kaukokulkemaepisodin hiukkasia myös PM₁₀-kokoluokassa. Runsasrikkisten hiukkasten lukumääräosuus suhteessa hiukkasten massapitoisuuteen oli erityisen korkea sunnuntaina 17.3. Kalliossa. Tämä johtunee siitä, että paikallisen liikenteen päästöjen osuus hiukkasmassasta on ollut erityisen pieni sunnuntain vähäisen liikennemäärän vuoksi.

Lähes kaikki episodin aikana esiintyneet runsasrikkiset hiukkaset sisälsivät rikin lisäksi runsaasti myös happea ja hiiltä sekä vähän natriumia, piitä ja kaliumia (kuva 15). Muiden alkuaineiden määrät olivat yleensä erittäin pieniä. Runsasrikkisten hiukkasten alkuaineiden keskimääräiset painoprosenttisuhteet olivat hieman erilaiset referenssipäivinä ja episodin eri vaiheissa (kuva 16). Yhteistä kaikille episodin aikana kerätyille hiukkasnäytteille oli se, että niiden sisältämien runsasrikkisten hiukkasten kaliumpitoisuus oli suurempi kuin referenssipäivinä (tilastollisesti erittäin merkitsevät erot, Mannin-Whitneyn U-testi $p < 0,001$). Episodin alussa (17.3.) kaliumin painoprosenttiosuus oli erityisen suuri verrattuna referenssipäiviin ja episodihuippuun (19.3.). Episodihuipun aikana puolestaan rikin ja hapen suhteelliset määrät olivat erityisen korkeat Kalliossa, mikä pienensi muiden alkuaineiden prosenttiosuuksia.

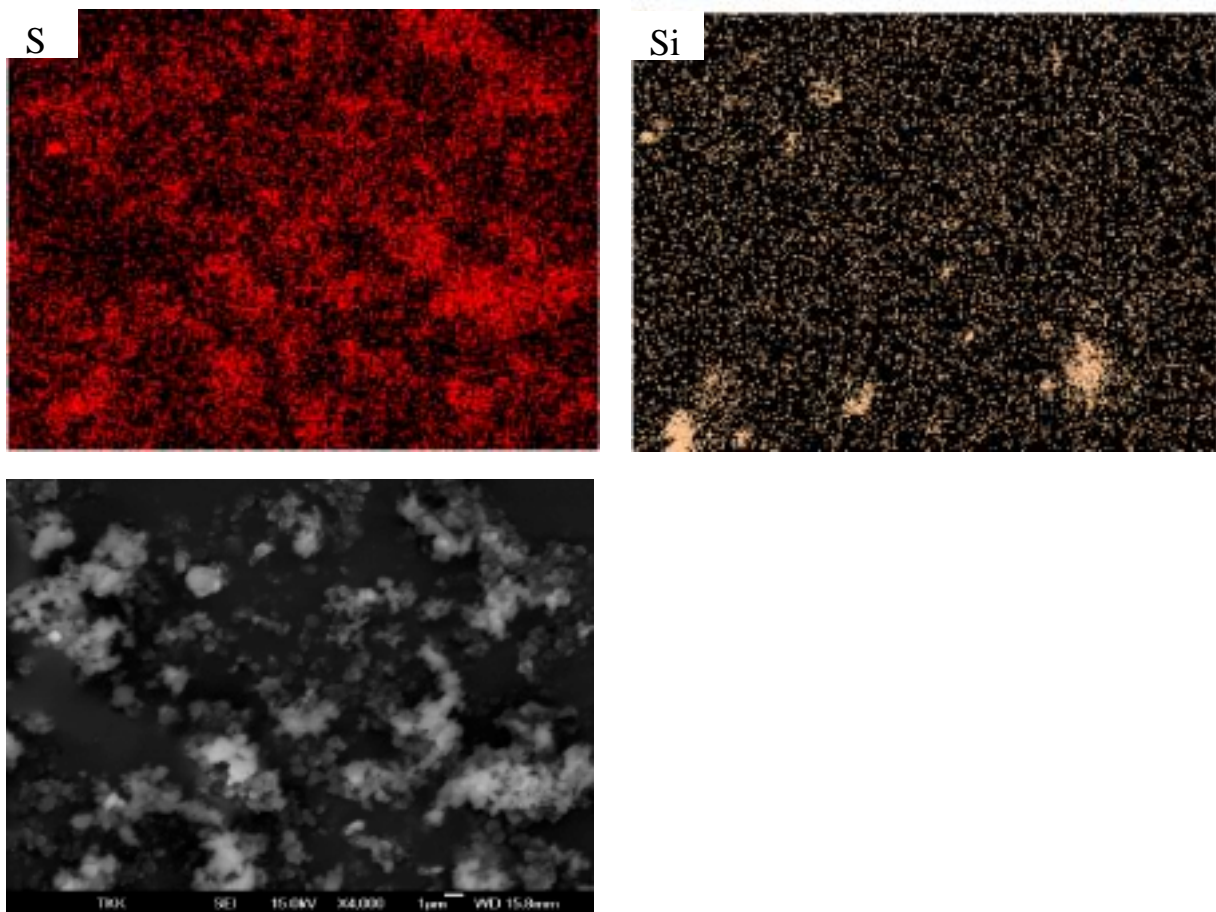
Myös Tallinnassa episodihuipun aikaan 19.3. runsasrikkiset hiukkaset olivat alkuainesuhteiltaan hyvin samankaltaisia kuin Kalliossa, joskaan rikkipitoisuus ei ollut aivan yhtä korkea. Vallilan PM₁₀-näytteessä 20.3. piin korkeampi pitoisuus selittyy ilmeisesti sillä, että runsasrikkisiin hiukkasagglomeraatteihin oli sekoittunut pieniä katupölyhiukkasia Vallilan vilkasliikenteisessä ympäristössä. Tämä käy hyvin esiin kuvasta 17, jossa runsasrikkisten hiukkasagglomeraattien seassa näkyy piikeskittymiä. Kuva 17 on otettu päivää aikaisemmasta Vallilan PM₁₀-näytteestä (19.3.), mutta se kuvaa hyvin myös tilannetta 20.3. kerätyn Vallila PM₁₀-näytteen osalta.



Kuva 15. SEM/EDX-spektri tyypillisestä maaliskuun episodin hiukkasagglomeraatista.

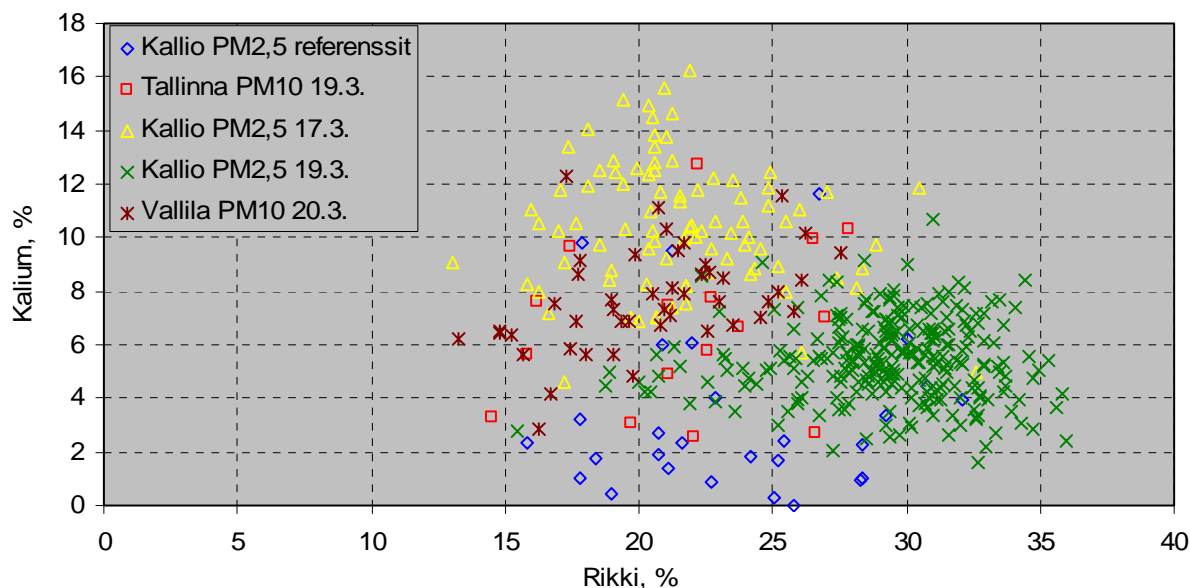


Kuva 16. Runsasrikkisten hiukkasten alkuainesuhteet painoprosentteina referenssinäytteissä sekä episodin eri vaiheissa ja eri paikoissa. Näytteet olivat seuraavat: Kallio PM_{2,5} referenssipäivinä (n=28), episodin alussa (17.3., n=88) ja episodihuipun aikana (19.3., n=275) sekä Tallinna PM₁₀ episodihuipun aikana (19.3., n=16) ja Vallila PM₁₀ episodihuipun jälkeen (20.3., n=46). Hajontapalkit kuvaavat keskivirhettä (SE).



Kuva 17. FESEM/EDX-menetelmällä ja INCA-ohjelmalla tehdyt rikki- ja piipitoisuuskartat alemman kuvan hiukkasagglomeraateista Vallilan PM₁₀-näytteessä 19.3.2002. Rikkiä esiintyy runsaasti koko hiukkasmassassa, mutta pii on keskittynyt muutamiin hiukkasiin, jotka ovat ilmeisesti katupölyhiukkasia.

Kuvassa 18 esitetään vielä tarkemmin runsasrikkisten hiukkasten rikin ja kaliumin pitoisuudet hajontakuviona episodin eri vaiheissa ja referenssipäivinä. Kuvassa 16 esitetyt kaliumin ja rikin keskiarvot on laskettu juuri näiden hiukkasten perusteella. Hajontakuviosta antanee kuitenkin havainnollisemman käsityksen rikin ja kaliumin pitoisuusvaihtelusta eri näytteissä kuin pelkkä keskiarvojen esittäminen. Episodin aikana esiintyi hyvin vähän runsasrikkisiä hiukkasia, joiden kaliumin prosenttiosuus oli alle 2,5 %. Referenssipäivinä tällaisten vähän kaliumia sisältävien hiukkasten osuus oli puolestaan erittäin suuri. Samaa asiaa voidaan havainnollistaa myös S/K-suhteella. S/K-suhteen arvo oli esimerkiksi Kallion PM_{2,5}-näytteissä referenssipäivinä 14,0, episodin alussa (17.3.) 2,2 ja episodihuipun aikaan (19.3.) 5,8.



Kuva 18. Runsasrikkisten hiukkasten rikki- ja kaliumpitoisuuden (yksikkönä painoprosentti) hajontakuviosta episodin eri vaiheissa ja eri paikoissa.

Monissa tutkimuksissa kaliumin on havaittu olevan hyvä biomassan poltosta peräisin olevien hiukkasten merkkiaine (mm. Liu ym. 2000; Tanner ym. 2001; Watson ym. 2001). Edellä esitetyt kaliumsuhteet viittaavat siihen, että episodin aikaisten hiukkasten keskeinen lähde on ollut biomassan poltto. Jo aiemmin mainittiin, että Baltian ja Valko-Venäjän alueella oli episodin aikaan intensiivistä peltojen kevätkulotusta. Kulotuksen päästöt ovat mitä ilmeisimmin olleet keskeinen episodin hiukkasmassan lähde.

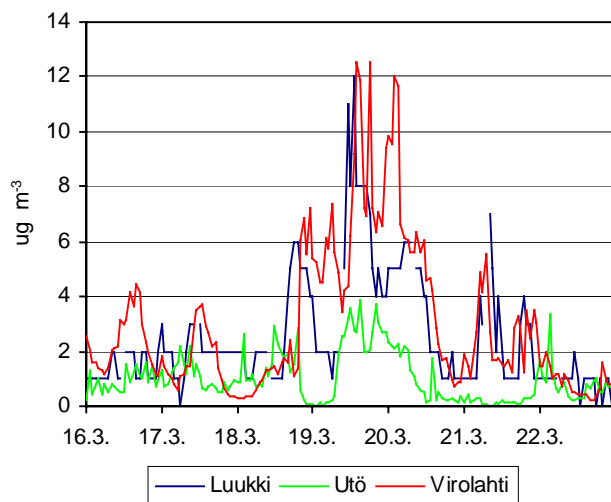
Biomassan (ja olkien) polttamisesta peräisin olevien hiukkasten keskeisimpiä kemiallisia komponentteja ovat erityisesti orgaaninen hiili (OC) ja musta hiili (BC), jotka muodostavat yleensä yli puolet hiukkaspäästöjen massasta (Turn ym. 1997; Andreae ja Merlet 2001; Watson ym. 2001). Muita tyypillisiä biomassan palamisesta peräisin olevia hiukkasten kemiallisia komponentteja ovat kaliumkloridi (KCl) ja kaliumsulfaatti (K₂SO₄) ja ammoniumkloridi (NH₄Cl) (Turn ym. 1997; Christensen ym. 1998; de Zarate ym. 2000; Liu ym. 2000; Andreae ja Merlet 2001). Lisäksi biomassan palamisessa syntyy myös runsaasti typen oksideja (NO_x) ja ammoniakkaa (NH₃) sekä jonkin verran rikkidioksidia (SO₂), joista voi muodostua ajan kuluessa sekundaarista hiukkasmassaa (NO₃⁻, NH₄⁺ ja SO₄²⁻) kaasuhiukkasmuuntumassa (Andreae ja Merlet 2001; Ezcurra ym. 2001). Biomassan laatu, palamisen vaihe ja palamisolosuhteet vaikuttavat siihen, mitkä palamisessa syntyvien kemiallisten komponenttien määrät ja suhteet lopulta ovat.

Episodin runsasrikkiset hiukkaset sisälsivät myös piitä ja natriumia. Pii on varsin tavallinen alkuaine biomassan poltosta peräisin olevissa hiukkasissa, joskin hyvin yleisenä alkuaineena sitä on voinut kertyä hiukkasiin myös muiden lähteiden päästöistä (esim. kivihiilen poltosta). Myös osa natriumista lienee peräisin biomassan poltosta, mutta sillä voi olla lisäksi monia muita lähteitä (esim. meriaerosolit ja fossiiliset polttoaineet, Ojanen ym. 1998; Ooki ym. 2002).

Biomassan palamisesta peräisin olevien hiukkasten S/K-suhteen arvo on yleensä alle yksi (Gaudichet ym. 1995; Turn ym. 1997; Christensen ym. 1998; Watson ym. 2001; Hedberg ym. 2002). Siihen nähden episodin hiukkaset sisälsivät runsaasti rikkiä suhteessa kaliumin määrään. S/K-suhde oli episodin alussa 2,2 ja episodihuipun aikaan 5,8. Toisaalta yksittäishiikkasmenetelmillä saadut mittaustulokset eivät ole suoraan vertailukelpoisia hiukkasmassan kokonaisanalyseista saatujen mittaustulosten kanssa. Esimerkiksi TEM/EDX-menetelmällä tehtyjen yksittäishiikkasanalyysien perusteella S/K-suhde oli Australiassa metsäpaloalueen lähetyvillä noin 2-5 km korkeudella ilmassa 2.6-4.0 (Ikegami ym. 2001) eli samaa suuruusluokkaa kuin tässä tutkimuksessa.

Hiukkasten S/K-suhteen muutokset episodin kuluessa selittynevät ainakin osin sillä, kuinka paljon ilmassa on ollut hiukkasten kulkeutumisen aikana rikkidioksidia ja sulfaattia. Biomassan palamisesta peräisin olevien hiukkasten sisältämän kloorin on havaittu korvautuvan helposti sulfaatilla kulkeutumisen aikana (Liu ym. 2000). Biomassan poltosta peräisin oleviin hiukkasiin siirtyy ilmasta jopa paljon enemmän sulfaattia kuin pelkän kloorin korvautumisen perusteella voisi olettaa, mikäli ilmassa on runsaasti sulfaattipitoisia yhdisteitä (mm. H_2SO_4 , $(NH_4)HSO_4$, tai $(NH_4)_2SO_4$) tai rikkidioksidia (Liu ym. 2000; Ikegami ym. 2001; Kreidenweis ym. 2001). Esimerkiksi Indonesian metsäpaloissa mitattiin TEM/EDX-menetelmällä hiukkasten S/K-suhteen olevan jopa 9-18, sillä samanaikainen turpeen palaminen aiheutti poikkeuksellisen suuret rikkidioksidipäästöt (Ikegami ym. 2001).

Yksi todennäköinen syy episodin hiukkasten melko korkeaan S/K-suhteeseen onkin se, että osa hiukkasten sisältämästä rikistä on kertynyt fossiilisten polttoaineiden käytöstä peräisin olevasta rikkidioksidista ja sulfaatista. Tätä väitettä tukee myös se, että trajektoreiden mukaan ilmavirrat kulkeutuivat melko runsaiden rikkidioksidin päästölähteiden kautta erityisesti juuri episodihuipun aikaan (kuvat 6 ja 7). Episodihuipun aikaan havaittiin myös selkeä ilman rikkidioksidipitoisuuden nousu Suomessa (kuva 19). Ilmeisesti episodin alussa



Kuva 19. Ilman rikkidioksidipitoisuudet pääkaupunkiseudun tausta-asemalla Luukissa (YTV) sekä Utön ja Virolahden tausta-asemilla (Ilmatieteen laitos) 16.3.-22.3.2002.

(17.3.) kaukokulkeutunut hiukkasmassa on ollut ”puhtaimmin” peräisin biomassan poltosta, ja episodihuipun (19.3.) aikaan siihen on sekoittunut runsaammin fossiilisten polttoaineiden päästöjä. Seuraavassa luvussa esitettävät hiukkasten kokonaismassan analyysitulokset antavat tälle väitteelle lisätukea.

3.3.3 Hiukkasmassan alkuaine- ja ionipitoisuudet

Helsingin Vallilan PM₁₀-suurtehokeräinnäytteistä mitattujen alkuaineiden pitoisuudet ja hiukkasmassan pitoisuudet referenssipäivänä sekä episodin eri vaiheissa on esitetty taulukossa 4. Episodin alussa K-, V- ja Pb-pitoisuudet olivat selvästi korkeammat kuin referenssipäivänä. Episodihuipun aikana puolestaan kaikkien mitattujen alkuaineiden pitoisuudet olivat paljon korkeammat kuin referenssipäivänä ja episodin alussa. Pitoisuudet olivat korkeita myös verrattuna vuonna 1996-1997 ja 2001 tehtyihin mittauksiin Vallilassa. Tämän tutkimuksen ja edellä mainittujen tutkimusten tulokset eivät kuitenkaan ole täysin vertailukelpoisia, sillä analysoitujen hiukkasten kokoluokat vaihtelevat eri tutkimusten välillä. Lisäksi vuonna 1996-1997 tehdyssä tutkimuksessa hiukkasten kerääminen tapahtui lähempänä tietä ja hiukkasten uuttomenetelmä oli erilainen. Edellä esitettyjen erojen vuoksi episodin aikana mitatut pitoisuudet olisivat ilmeisesti vieläkin hieman korkeampia, mikäli mittaukset olisi tehty samalla tavalla kuin aiemmissa tutkimuksissa.

Taulukko 4. Alkuaineiden pitoisuuksia (ng m⁻³) ja hiukkasten massapitoisuus (µg m⁻³) Vallilassa PM₁₀-kokoluokassa referenssipäivänä (1.3.), episodin alussa (17.3.) ja episodihuipun aikaan (19.3.). Lisäksi taulukossa esitetään aiemmissa tutkimuksissa mitattuja pitoisuuksia Vallilassa.

	Vallilan PM ₁₀ tämä tutkimus			Vallilan TSP vuosi 2001*	Vallilan PM ₁₅ 10.4.1996-4.6.1997 **
	Pe 1.3.	Su 17.3.	Ti 19.3.	Keskiarvo (Keskihajonta)	Keskiarvo (Keskihajonta)
K	120	520	930	-	277 (219)
V	5,2	12,2	30,6	5,0 (1,8)	6,1 (4,0)
Mn	5,2	4,9	15,5	7,3 (3,0)	11,7 (8,0)
Zn	49	51	115	24 (7,0)	20,9 (10,9)
As	1,5	1,2	4,1	0,6 (0,3)	0,94 (0,73)
Se	0,8	1,0	2,2	-	-
Pb	5,7	10,8	55	5,9 (1,8)	7,3 (5,5)
Massapitoisuus	11,9	29,1	57,8	33	23,1 (14,9)

* YTV:n aineisto. Kultakin kuukaudelta yksi kokoomanäyte, johon kuului keskimäärin 14 vuorokausinäytettä. Alkuaineiden kemiallinen analyysi tehtiin samalla tavalla kuin tässä tutkimuksessa.

** 53 vuorokausinäytettä (Ojanen ym. 1998)

Hiukkasmassan alkuainepitoisuuksien suhteelliset muutokset episodin alun (17.3.) ja huipun (19.3.) aikana verrattuna referenssipäivään on esitetty kuvassa 20. Tarkastelu perustuu ainoastaan kahden episodinäytteen ja yhden referenssinäytteen mittaustuloksiin, joten esitetyt suhdeluvut ovat suuntaa antavia. Suhdeluvut laskettiin taulukossa 4 esitettyjen alkuaineiden ja hiukkasmassan pitoisuuksista seuraavan laskentatavan avulla:

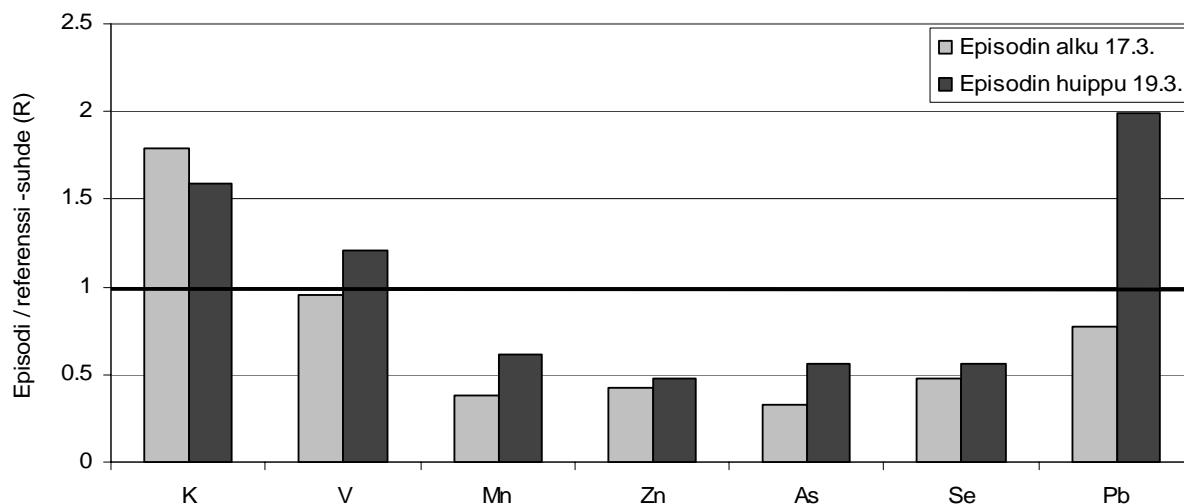
Alkuaineen suhteellinen osuus hiukkasmassassa (S) saadaan kaavasta

$$S_{e,r} = C_{e,r} / M_{e,r} \text{ jossa}$$

$C_{e,r}$ on alkuaineen konsentraatio (ng m^{-3}) episodinäytteessä (e) tai referenssinäytteessä (r) ja $M_{e,r}$ on kyseisen näytteen hiukkaspitoisuus (ng m^{-3})

Alkuaineen suhdeluku episodinäytteen ja referenssinäytteen välillä (R) saadaan kaavasta

$$R = S_e / S_r$$



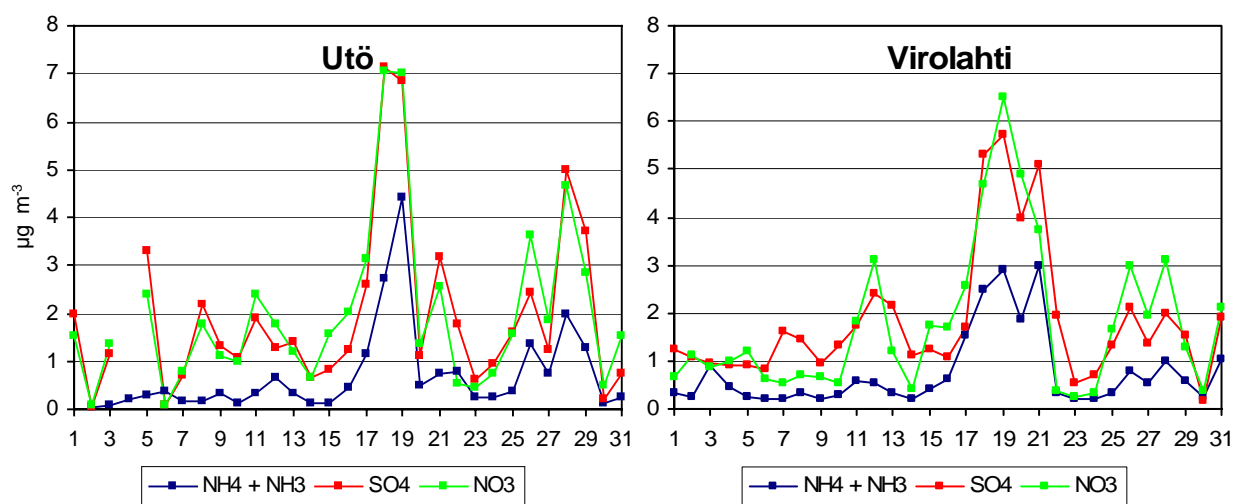
Kuva 20. Alkuaineiden suhteellinen osuus hiukkasmassasta episodin alussa (17.3.) ja episodihuipun (19.3.) aikaan suhteessa referenssipäivään (1.3.). Suhdeluvun (R) laskutapa on esitetty tekstissä.

Kaliumin osuus hiukkasmassasta on sekä episodin alun että huipun aikaan suurempi kuin referenssipäivänä (suhdeluku yli 1), mikä sopii hyvin yhteen aiemmin esitettyjen yksittäis-hiukkastulosten kanssa. Vanadiinin ja lyijyn osuudet hiukkasmassasta olivat suuremmat episodihuipun aikaan mutta pienemmät episodin alussa verrattuna referenssipäivään. Muiden alkuaineiden (Mn, Zn, As ja Se) osuudet hiukkasmassasta olivat pienemmät sekä episodin alun että huipun aikaan. Erityisesti merkille pantavaa on se, että kaliumin osuus hiukkasmassasta on hieman pienempi episodihuipun aikaan kuin episodin alussa, mutta muilla alkuaineilla muutos on päinvastainen. Tämä tukee jo edellisessä luvussa S/K-suhteen muutosten perusteella tehtyä päätelmää siitä, että varsinkin episodihuipun aikaan peltojen kevätkulutuksista Baltiasta ja Valko-Venäjän seudulta peräisin olevaan hiukkasmassaan on sekoittunut runsaasti myös muita päästöjä. Biomassan polton päästöjen raskasmetallipitoisuudet ovat niin vähäisiä, että ne eivät voi yksin selittää kohonneita raskasmetallipitoisuuksia.

Fossiilisten polttoaineiden käytöstä peräisin olevien päästöjen kulkeutuminen voisi selittää hiukkasten S/K-suhteen muutoksen ohella myös raskasmetallipitoisuuden kohoamisen erityisesti episodihuipun aikaan. Esimerkiksi kivihiilen polton päästöissä on runsaasti mm. arseenia, seleeniä ja mangaania sekä lyijyä ja öljyn polton päästöissä vanadiinia (Gordon 1988; Kauppinen ja Pakkanen 1990; Watson ym. 2001). Kunnollista selitystä vaille jää kuitenkin se, miksi lyijyn suhteellinen osuus hiukkasmassasta nousi voimakkaasti episodin aikana mutta muilla kivihiilen polttoon yhdistetyillä raskasmetalleilla (Mn, Zn, As ja Se) hiukkasmassaan suhteutetut pitoisuudet olivat noin puolet pienemmät episodin aikana

verrattuna referenssipäivään. Raskasmetalleilla on energiantuotannon lisäksi muitakin suuria päästölähteitä, mm. jätteen poltto, metalliteollisuus ja liikenne. Näin ollen tietyn raskasmetallin (esim. lyijy) liittäminen suoraan tiettyyn kaukokulkeumalähteeseen on hankalaa. Lisäksi myös paikallisilla päästölähteillä on ollut vaikutusta ilman raskasmetallipitoisuuksiin sekä referenssipäivänä että episodin aikaan. Tulosten yleislinja kuitenkin viittaa siihen, erityisesti episodihuipun aikaan biomassan polton päästöihin on sekoittunut raskasmetalleja (erityisesti V) sisältäviä päästöjä, mikä yhdessä hiukkasten korkean rikkipitoisuuden ja kohonneen ilman rikkidioksidipitoisuuden kanssa viittaavat fossiilisten polttoaineiden päästöihin.

Ilmatieteen laitoksen Utön ja Virolahden tausta-asemien mittaustulosten perusteella tarkasteltiin hiukkasmassan ionipitoisuuksia. Nitraatin, sulfaatin sekä ammoniumin ja ammoniakkin yhteismäärän pitoisuudet kasvoivat voimakkaasti episodin aikana (kuva 21). Episodihuipun aikaan (19.3.) edellä mainittujen yhdisteiden yhteismassa oli Virolahdella noin $18 \mu\text{g m}^{-3}$ ja Utössä $15 \mu\text{g m}^{-3}$. Samaan aikaan PM_{10} -pitoisuudet olivat Kotkassa ja pääkaupunkiseudun tausta-aseamalla Luukissa noin $60 \mu\text{g m}^{-3}$, joten nitraatin, sulfaatin ja ammoniumin osuus episodin hiukkasmassasta on ilmeisesti ollut melko suuri.



Kuva 21. Nitraatin ja sulfaatin pitoisuudet sekä ammoniumin ja ammoniakkin kokonaispitoisuus ilmassa Utön ja Virolahden tausta-asemissa maaliskuussa 2002 (Ilmatieteen laitos). Ammoniumin ja ammoniakkin keskinäistä suhdetta ei ole mitattu ja niiden kokonaispitoisuus laskettiin olettaen kumpaakin olevan yhtä paljon. Vuorokausinäytteiden keruujaksot vaihtuivat klo 8.00.

Sulfaatin ja nitraatin kaasumaisten esiasteiden tyypillisiä lähteitä ovat erilaiset polttoprosessit (Seinfeld ja Pandis 1998, s. 59 ja 70). Ammoniakkin ja ammoniumin suurin päästölähde on maatalous, mutta sitä syntyy melko runsaasti myös biomassan poltossa (Seinfeld ja Pandis 1998, s. 75). Korkeaa ammoniumpitoisuutta on käytetty yhtenä biomassan polton päästöjen indikaattorina joissain tutkimuksissa (mm. Jaffrezo ym. 1998). Ammoniumin ja ammoniakkin yhteismäärän pitoisuus kasvoikin episodin aikana voimakkaammin verrattuna nitraattiin ja sulfaattiin. Esimerkiksi ammoniumin ja ammoniakkin yhteismäärän suhde nitraattipitoisuuteen oli Virolahdella episodin aikana (17.-21.3.) 0,55 ja muina maaliskuun päivinä keskimäärin 0,43. Ammoniumin ja ammoniakkin yhteismäärän vastaavat suhteet sulfaatin kanssa olivat puolestaan 0,58 ja 0,38.

3.3.4 Hiukkasmassan PAH-pitoisuudet ja alkaanisuuhteet

Helsingin Vallilan PM₁₀-suurtehokeräinnäytteistä mitatut PAH-pitoisuudet referenssipäivänä ja episodin eri vaiheissa on esitetty taulukossa 5. Kemiallisen analyysin määrittämissä rajat jäivät melko korkeiksi, sillä näytemäärät olivat pienet. Pitoisuudet jäivät alle määrittämissä rajojen erityisesti niillä PAH-yhdisteillä, joiden molekyylipaino on pienempi kuin fenantreenilla, sillä ne esiintyvät ilmakehässä lähes yksinomaan kaasumaisessa muodossa. Fenantreenin ja useimpien sitä raskaampien PAH-yhdisteiden pitoisuudet olivat episodin aikana erittäin korkeita verrattuna referenssipäivään ja vuonna 1993 Helsingin Töölössä vilkasliikenteisessä ympäristössä mitattuihin pitoisuuksiin. Useiden yhdisteiden pitoisuudet olivat episodin aikaan jopa samaa suuruusluokkaa kuin Ruotsissa vilkasliikenteisessä tunnelissa mitatut pitoisuudet (Wingfors ym. 2001). Jotkut korkeina pitoisuuksina esiintyneistä yhdisteistä kuuluvat luokituksestaan todennäköisesti tai mahdollisesti karsinogeenisiin aineisiin (ks. taulukko 5).

Taulukko 5. Hiukkasmuodossa olleiden PAH-yhdisteiden pitoisuuksia (ng m⁻³) ja PM₁₀-pitoisuudet (µg m⁻³) referenssipäivänä (1.3.), episodin alussa (17.3.) ja episodihuipun aikaan (19.3.) Vallilassa. Lisäksi esitetään vertailuaineisto vuodelta 1993.

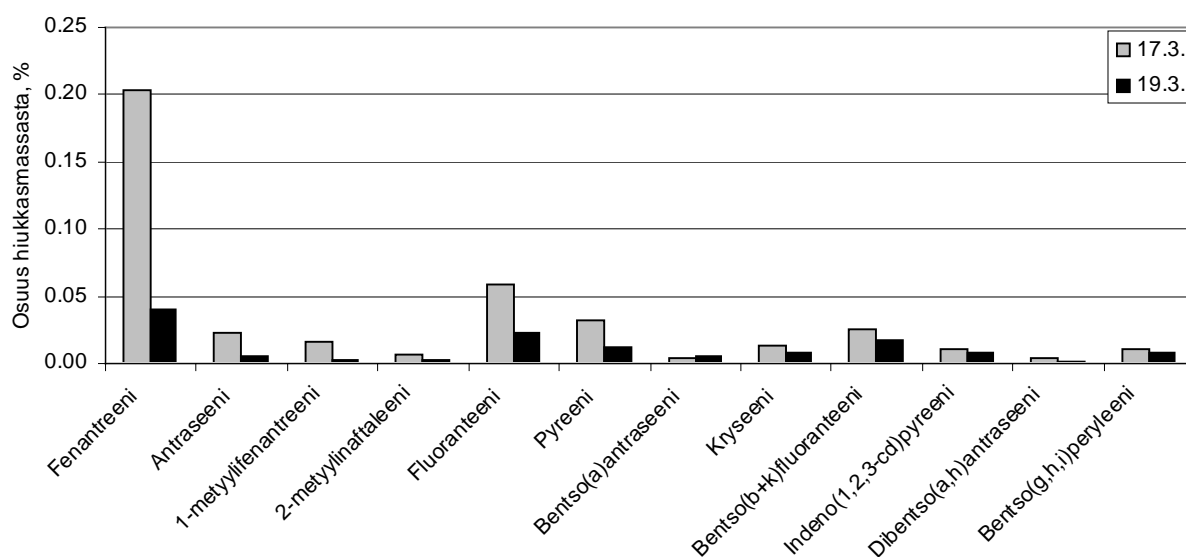
YHDISTE (suluissa hiilirenkaiden määrä)	Mole- kyyli- paino	Kar- sino- geeni- suus*	Vallila PM ₁₀ , tämä tutkimus			Töölö PM ₁₀ , vuosi 1993**		
			Pe 1.3.	Su 17.3.	Ti 19.3.	Vuosi- keskiar- vo	Kuukausi- minimi	Kuukau- si- maksimi
Naftaleeni (2)	128	2B	<1	<1	<1	0,004	0	0,15
2-metyyli-naftaleeni (2)	142	-	<1	2	1	0,004	0	0,015
1-metyyli-naftaleeni (2)	142	-	<1	<1	<1	0,002	0	0,008
Bifenyylä (2)	154	-	<1	<1	<1	0,003	0	0,01
2,6-dimetyyli-naftaleeni (2)	156	-	<1	<1	<1	-	-	-
Acenaftyleeni (3)	152	-	<1	<1	<1	-	-	-
Acenafteneeni (3)	154	-	<3	<3	<3	0,002	0	0,008
2,3,5-trimetyyli-naftaleeni (2)	170	-	<3	<3	<3	-	-	-
Fluoreeni (3)	166	3	<1	<8	<3	0,032	0	0,093
Fenantreeni (3)	178	3	<16	59	24	0,487	0,110	1,079
Antraseeni (3)	178	3	<3	7	3	0,049	0,011	0,114
1-metyylifenantreeni (3)	192	3	<1	5	1	0,103	0,050	0,181
Fluoranteeni (4)	202	3	<4	17	13	0,912	0,308	1,681
Pyreeni (4)	202	3	<3	9	7	1,181	0,414	1,816
Bentso(a)antraseeni (4)	228	2A	<1	1	3	0,542	0,253	0,862
Kryseeni (4)	228	3	<1	4	4	0,808	0,399	1,275
Bentso(b+k)fluoranteeni (5)	252	2B	<3	7	10	0,939	-	-
Bentso(e)pyreeni (5)	252	3	<3	<3	<6	0,574	0,334	0,814
Bentso(a)pyreeni (5)	252	2A	<1	<3	<3	0,524	0,056	0,933
Peryleeni (5)	252	3	<1	<1	<1	0,098	0,043	0,148
Indeno(1,2,3-cd)pyreeni (6)	276	2B	<1	3	4	0,701	0,366	0,993
Dibentso(a,h)antraseeni (5)	278	2A	<1	1	<1	0,039	0,019	0,067
Bentso(g,h,i)peryleeni (6)	276	3	2	3	4	1,117	0,707	1,562
Hiukkasmassa			11,9	29,1	57,8	-	-	-

* Eri yhdisteiden syöpävaarallisuus on kuvattu IARC:n (The International Agency for Research on Cancer, WHO) luokituksella: 1) karsinogeenin ihmisille, 2A) todennäköisesti karsinogeeninen, 2B) mahdollisesti karsinogeenin ja 3) ei luokiteltu karsinogeeniseksi (<<http://monographs.iarc.fr/monoeval/crthall.html>>).

** YTV:n aineisto. Kultakin kuukaudelta koottiin kuusi vuorokausinäytettä kokoomänäytteeksi.

Hieman yllättävältä tulokselta vaikuttaa se, että osalla PAH-yhdisteistä korkeimmat pitoisuudet olivat episodin alussa 17.3., vaikka hiukkaspitoisuudet olivat korkeimmat vasta 19.3. Karkeasti ottaen voidaan sanoa, että molekyylipainoltaan kevyempien ja melko helposti haihtuvien (fenantreeni – pyreeni) PAH-yhdisteiden maksimipitoisuudet esiintyivät episodin alussa, kun taas raskailla ja heikosti haihtuvilla (pyreeniä raskaammat) PAH-yhdisteillä maksimipitoisuudet olivat episodihuipun aikaan.

Kuvassa 22 esitetään vielä molekyylipainoltaan fluoreenia raskaampien PAH-yhdisteiden suhteelliset (prosentti)osuudet hiukkasmassasta episodin alun ja huipun aikaan. Kuvaan valittiin vain sellaiset yhdisteet, joiden pitoisuudet pystyttiin määrittämään sekä episodin alun että huipun aikaan. Referenssipäivän osalta samanlaista tarkastelua ei valitettavasti voitu tehdä korkeiden määritysrajojen vuoksi. Episodin alussa PAH-yhdisteiden osuus hiukkasmassasta oli selvästi korkeampi kuin episodihuipun aikaan. Ainoastaan bentso(a)antraseenin pitoisuusosuus oli suunnilleen sama episodin eri vaiheissa.



Kuva 22. Hiukkasmuodossa olleiden PAH-yhdisteiden prosenttiosuus PM₁₀-hiukkasmassasta Vallilassa episodin alussa (17.3.) ja episodihuipun aikaan (19.3.)

PAH-yhdisteiden suurin lähde on orgaanisen aineksen epätäydellinen palaminen (Seinfeld ja Pandis 1998, s. 745). Määritellyissä PAH-yhdisteissä ei ole selkeitä lähdespesifejä merkkiaineita, sillä useimpia PAH-yhdisteitä syntyy runsaasti monissa erilaisissa polttoprosesseissa (Seinfeld ja Pandis 1998, s. 719; Simoneit 2002). Eri päästölähteistä peräisin olevien PAH-yhdisteiden määrasuhteet kuitenkin vaihtelevat, ja monissa tutkimuksissa PAH-suhteiden avulla on pyritty erottamaan toisistaan mm. bensiini- ja dieselajoneuvojen sekä öljyn, hiilen, biomassan ja jätteiden polton päästöt toisistaan (Freeman ja Cattell 1990; Harrison ym. 1996; Simcik ym. 1999; Kendall ym. 2001; Dachs ym. 2002; Park ym. 2002; Slater ym. 2002; Yunker ym. 2002). Biomassan polton ja fossiilisen energiantuotannon päästöille esitetyt PAH-suhteet olivat kuitenkin niin päällekkäisiä, ettei episodin eri vaiheiden päästölähteiden identifioiminen niiden avulla onnistunut.

Monet aiemmin esitetyt tutkimustulokset ovat kuitenkin viitanneet siihen, että episodin alkuvaiheessa (17.3.) hiukkasmassa oli ”puhtaammin” peräisin biomassan poltosta ja episodihuipun aikaan (19.3.) hiukkasmassaan oli sekoittunut enemmän fossiilisista polttoaineista peräisin olevia päästöjä. Tämän tutkimuksen tulosten perusteella (taulukko 5, kuva 22)

näyttääkin siltä, että molekyylipainoltaan kevyemmät PAH-yhdisteet luonnehtivat mahdollisesti paremmin peltojen kevätkulotuksesta peräisin olevia biomassan palamisen päästöjä ja raskaammat PAH-yhdisteet fossiilisten polttoaineiden päästöjä. PAH-yhdisteiden suurempi osuus hiukkasmassasta episodin alussa verrattuna episodihuippuun viittaa puolestaan siihen, että peltojen kevätkulotuksen päästöt ovat ilmeisesti sisältäneet erityisen runsaasti PAH-yhdisteitä. Edelliset johtopäätökset jäävät kuitenkin epävarmoiksi, sillä myös paikallisilla ja muilla kauempana sijaitsevilla PAH-yhdisteiden lähteillä on ollut vaikutusta PAH-yhdisteiden pitoisuuksiin.

PAH-yhdisteiden lisäksi orgaanisen aineksen palamisessa vapautuu lukuisia muita yhdisteitä, joista on löydetty joitain hyviä biomassan polttamisen merkkiaineita (Simoneit 2002). Niiden avulla pystytään parhaimmillaan tunnistamaan jopa kuuluiko poltettu kasvilaji havupuihin, lehtipuihin tai heiniin. Näihin orgaanisten merkkiaineisiin liittyvät kemialliset analyysit ovat vielä keskeneräiset. Alustavien tulosten mukaan episodin aikana hiililuvultaan parittomien suoraketjuisten alkaanien pitoisuudet olivat selvästi korkeammat kuin parillisten hiililuvun ollessa 23-31. Tämä viittaa siihen, että ne olisivat peräisin putkilokasvien vahoista, jotka ovat haihtuneet kasvien pinnoilta kuumuuden noustessa (Fang ym. 1999; Simoneit 2002). Korkein pitoisuus esiintyi C29:llä, mikä yhdessä C23-31 koostumuksen ja lyhytketjuisten alkaanien puuttumisen ohella sopii parhaiten juuri heinäkasvien palamisen alkanisuhteisiin (Simoneit 2002). Tämä vahvistaa jälleen, että episodin keskeinen lähde oli peltojen kevätkulotus.

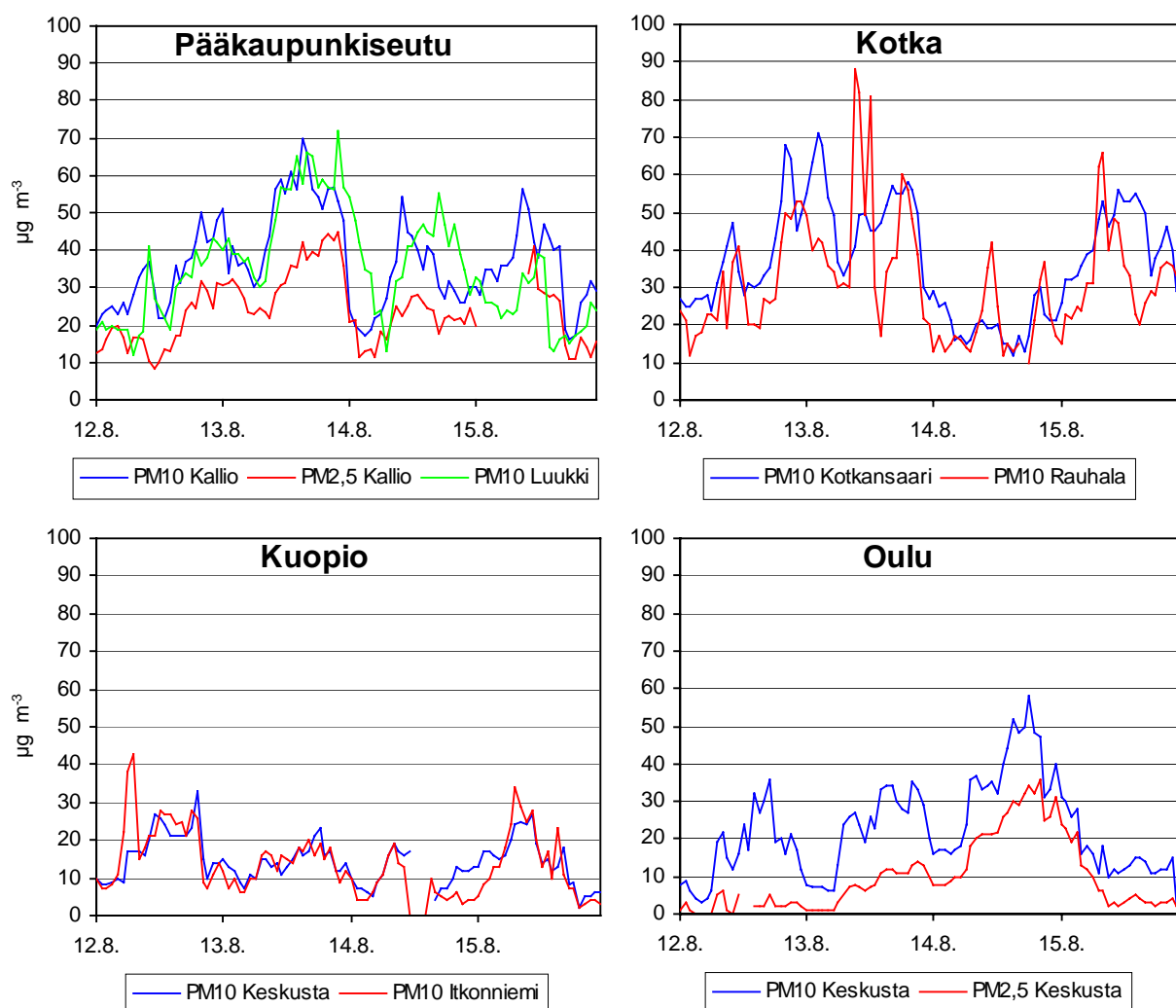
4. ELOKUUN EPISODIT

Elokuussa 2002 oli kaksi hiukkasten kaukokulkeumaepisodia 12.-16.8. ja 26.-29.8. Aluksi kuvataan kummankin episodin osalta erikseen niiden laajuus ja voimakkuus sekä potentiaaliset lähdealueet. Tämän jälkeen esitetään fysikaalisten ja kemiallisten analyysien tulokset yhteisesti molempien episodin osalta.

4.1. Elokuun 1. episodi

4.1.1 Laajuus ja voimakkuus

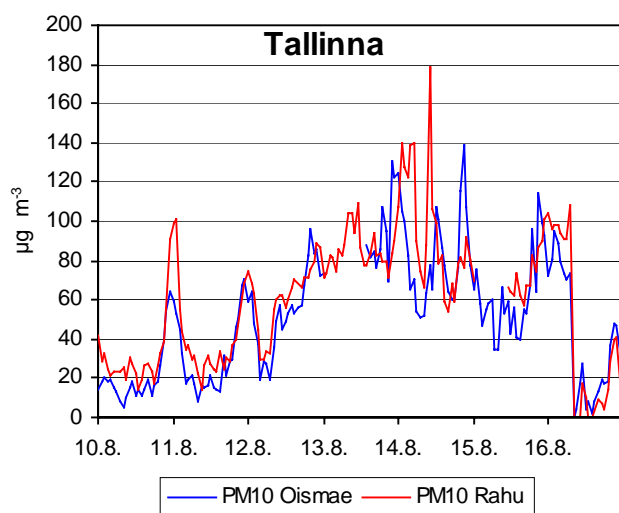
Elokuun 12.-16. hengitettävien hiukkasten ja erityisesti pienhiukkasten pitoisuudet olivat huomattavasti tavallista korkeammat pääkaupunkiseudulla (kuva 23). Pitoisuudet olivat korkeimmillaan tiistaina 13. elokuuta, ja esimerkiksi pienhiukkasten vuorokausikeskiarvo oli Kalliossa tällöin $33 \mu\text{g m}^{-3}$. Samana päivänä hengitettävien hiukkasten vuorokausipitoisuudelle annettu raja-arvon numeroarvo ($50 \mu\text{g m}^{-3}$) ylittyi useilla mittausasemilla (YTV; <<http://air.ytv.kaapeli.fi/tiedotteet/raja.html>>).



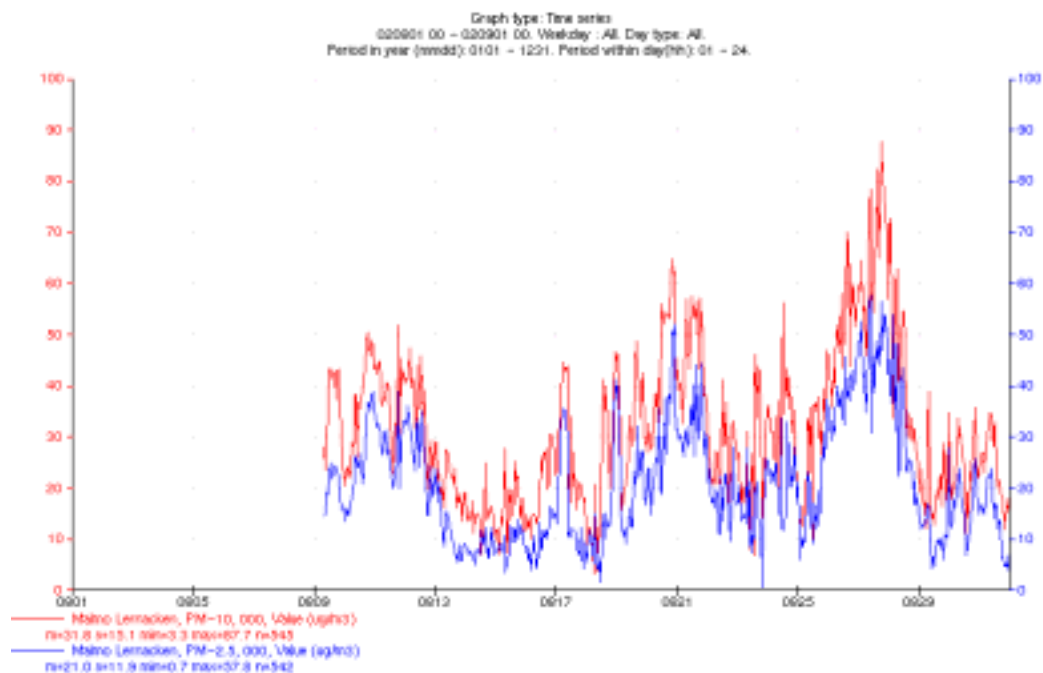
Kuva 23. PM₁₀- ja PM_{2,5}-pitoisuuksia pääkaupunkiseudulla (YTV), Kotkassa (Kotkan kaupungin ympäristökeskus), Kuopiossa (Kuopion kaupungin ympäristökeskus) ja Oulussa (Oulun kaupungin ympäristövirasto) 12.-15.8.2002.

Episodin alun ja huipun aikaan (12.-13.8.) Kallion ja Luukin PM₁₀-pitoisuuskäyrät kulkevat hyvin lähellä toisiaan, ja selvästi korkeammalla tasolla kuin Kallion PM_{2,5}-pitoisuuskäyrä. Tämä viittaa siihen, kaukokulkeutuneessa hiukkasmassassa on ollut mukana myös jonkin verran karkeita (aerodynaaminen halkaisija >2,5 µm) hiukkasia.

Episodi havaittiin myös muualla Etelä-Suomessa sekä Länsi-Suomessa. Esimerkiksi Vaasassa PM_{2,5}-pitoisuus nousi jopa hieman korkeammaksi kuin pääkaupunkiseudulla, kun taas Kuopiossa episodista ei havaittu lainkaan. Pohjoisessa episodi havaittiin myöhemmin kuin etelässä. Kaukokulkeumaan viittaava yhtäaikainen hiukkaspitoisuuksien nousu eri mittaus- asemilla havaittiin episodin aikaan myös Tallinnassa (kuva 24). Lisäksi Ruotsissa hiukkaspitoisuudet ja erityisesti PM_{2,5}-pitoisuudet nousivat suunnilleen samaan aikaan mm. Malmössä (kuva 25) ja Tukholmassa (ITM luftlaboratoriet; <<http://itm12.itm.su.se/avgraf/kartlagg.html>>).



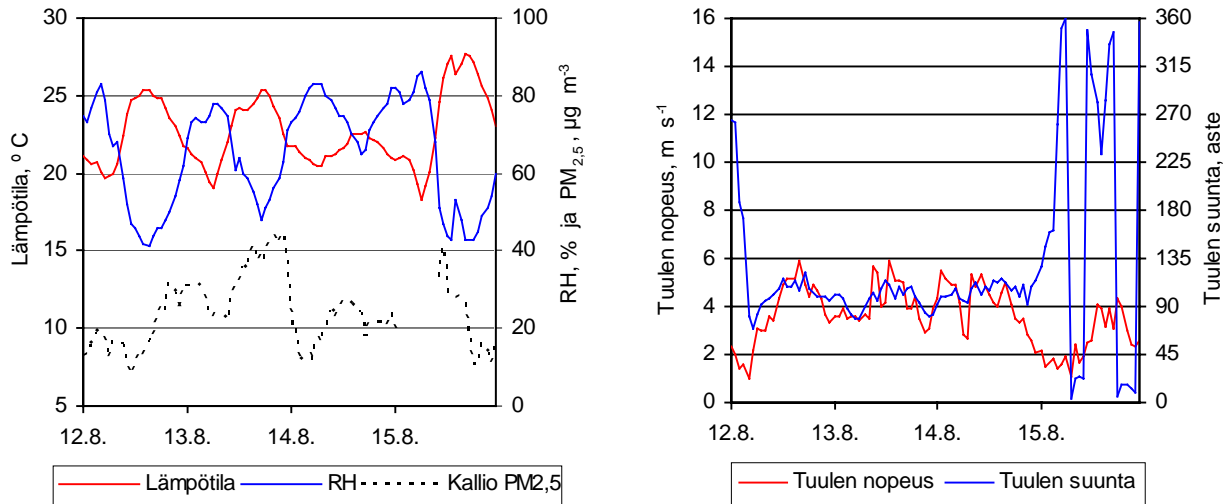
Kuva 24. PM₁₀-pitoisuudet Tallinnassa 16.-21.8.2002 (Estonian Environmental Center).



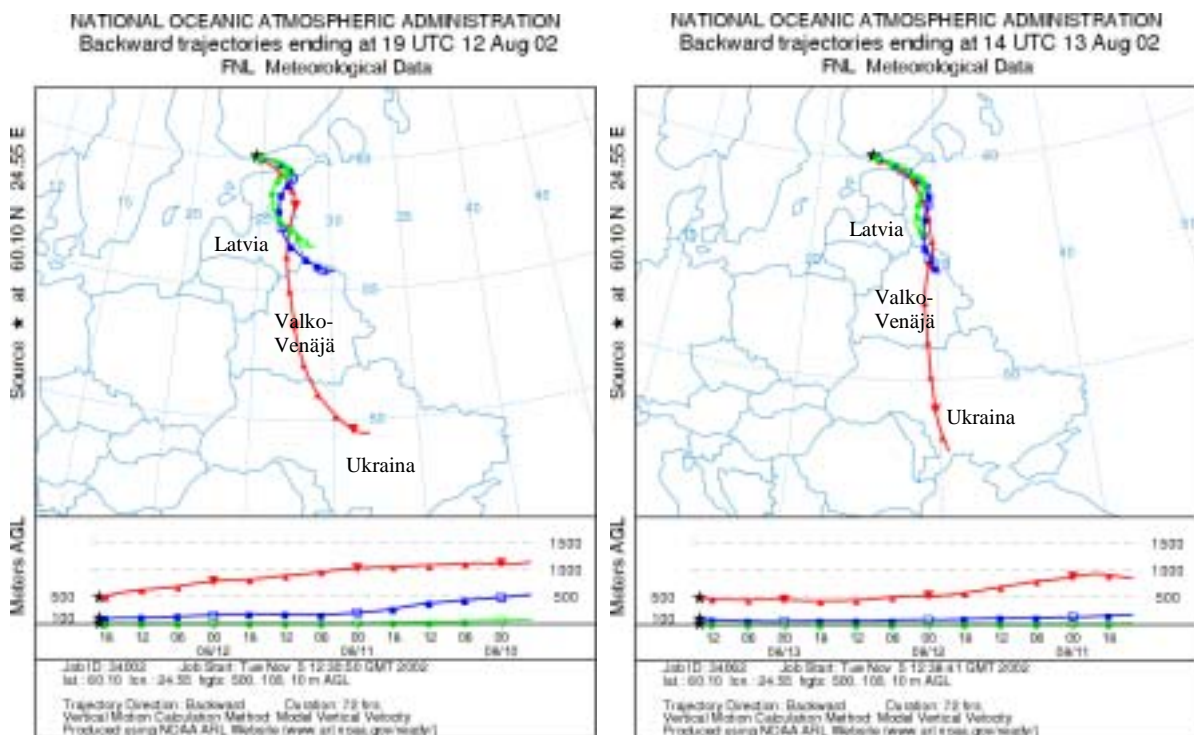
Kuva 25. PM₁₀-pitoisuus (punainen viiva) ja PM_{2,5}-pitoisuus (sininen viiva) Malmössä elokuussa 2002 (ITM luftlaboratoriet; <<http://itm12.itm.su.se/avgraf/kartlagg.html>>).

4.1.2 Sää Helsingissä, trajektorit ja lähdealueiden palokartta

Sää oli pääkaupunkiseudulla episodin aikana sateeton ja helteinen. Kuvassa 26 on esitetty YTV:n Pasilan sääaseman tietoja. Lämpötila vaiheli 18-28 °C välillä ja ilman suhteellinen kosteus oli noin 40-85 %. Tuulen nopeus oli episodin aikana 2-6 m s⁻¹ ja sen suunta vaihteli episodin voimakkaimman vaiheen aikana idän ja kaakon välillä.

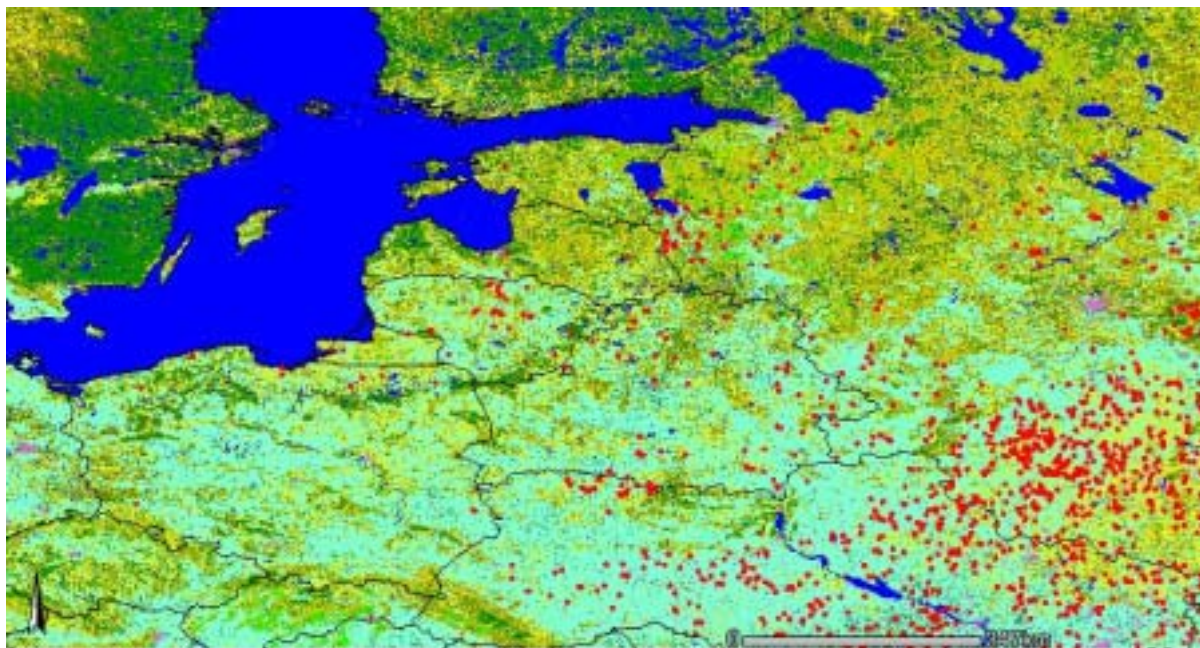


Kuva 26. Lämpötila, ilman suhteellinen kosteus (RH), tuulen nopeus ja tuulen suunta Pasilassa 12.8.-15.8.2002. Kuvassa on esitetty myös katkoviivalla Kallion PM_{2,5}-pitoisuus samaan aikaan.



Kuva 27. Trajektoreita Helsinkiin 12.8.2002 klo 21.00 (UTC-aika klo 19.00) ja 13.8.2002 klo 15.00 (UTC-aika klo 13.00). Trajektorit on laskettu kolmen vuorokauden jaksolle ja aloituskorkeudet ovat 10 m (vihreä), 100 m (sininen) ja 500 m (punainen). Huomaa karttojen mittakaavaero.

Hiukkasia kuljettaneiden ilmassojen kulkeutumisreittejä pääkaupunkiseudulle tarkasteltiin trajektorien avulla. Kuvassa 27 esitetään kahdelle eri ajankohdalle lasketut tyypilliset trajektorit episodin aikana. Trajektoreiden perusteella ilmassat tulivat pääkaupunkiseudulle Länsi-Venäjän ja Itä-Viron sekä Itä-Latvian raja-alueen kautta Valko-Venäjän suunnalta. Näillä alueilla esiintyi monia maastopaloja satelliittihavaintojen mukaan (kuva 28). Pääkaupunkiseudulla tuntui myös selvä savun haju (Helsingin Sanomat B2 15.8.2002).

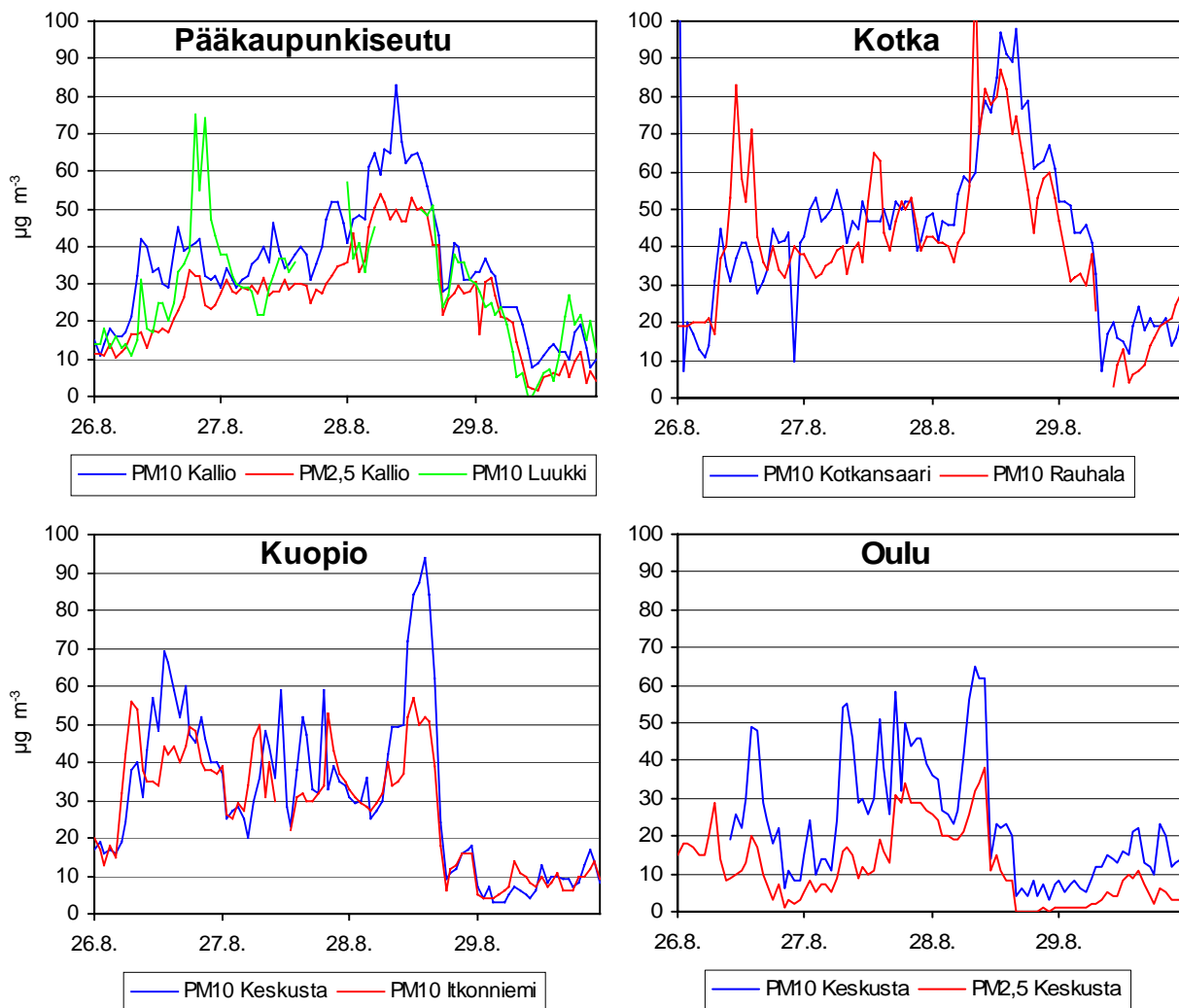


Kuva 28. Satelliittien avulla tehtyjä paloaluehavaintoja 10.-16.8.2002 (MODIS-14-järjestelmä; <http://firemaps.geog.umd.edu/GlobalFires_HTML/viewer.htm>).

4.2 Elokuun 2. episodi

4.2.1 Laajuus ja voimakkuus

Elokuun 26.-29. hengitettävien hiukkasten ja erityisesti pienhiukkasten pitoisuudet nousivat pääkaupunkiseudulla (kuva 29). Episodin huippu oli 28. elokuuta, jolloin esimerkiksi Kalliossa pienhiukkasten vuorokausikeskiarvo oli $41 \mu\text{g m}^{-3}$. Samana päivänä hengitettävien hiukkasten vuorokausipitoisuudelle annettu raja-arvon numeroarvo ($50 \mu\text{g m}^{-3}$) ylittyi useilla pääkaupunkiseudun mittausasemilla (YTV; <<http://air.ytv.kaapeli.fi/tiedotteet/raja.html>>). Kallion ja Luukin PM_{10} - ja $\text{PM}_{2,5}$ -pitoisuuskäyrät kulkevat melko lähellä toisiaan, mikä viittaa siihen että kaukokulkeutuneesta hiukkasmassasta suurin osa on ollut pienhiukkasia. Karkeiden (aerodynaaminen halkaisija $> 2,5 \mu\text{m}$) hiukkasten mahdollinen kaukokulkeutuminen episodin aikaan on ilmeisesti ollut melko vähäistä, joskin sen arviointi on hankalaa, sillä Luukin mittausdata on episodin aikaan katkonainen ja 26.8. Luukissa oli myös ilmeisesti paikallisista päästölähteistä johtunut pitoisuushuippu. Myöhemmin esitettävät Ilmatieteen laitoksen Herttoniemen mittauskampanjan tulokset ja yksittäishiukkasanalyysien tulokset kuitenkin viittaavat siihen, että episodin aikana on saattanut kaukokulkeutua myös hieman karkeita hiukkasia.

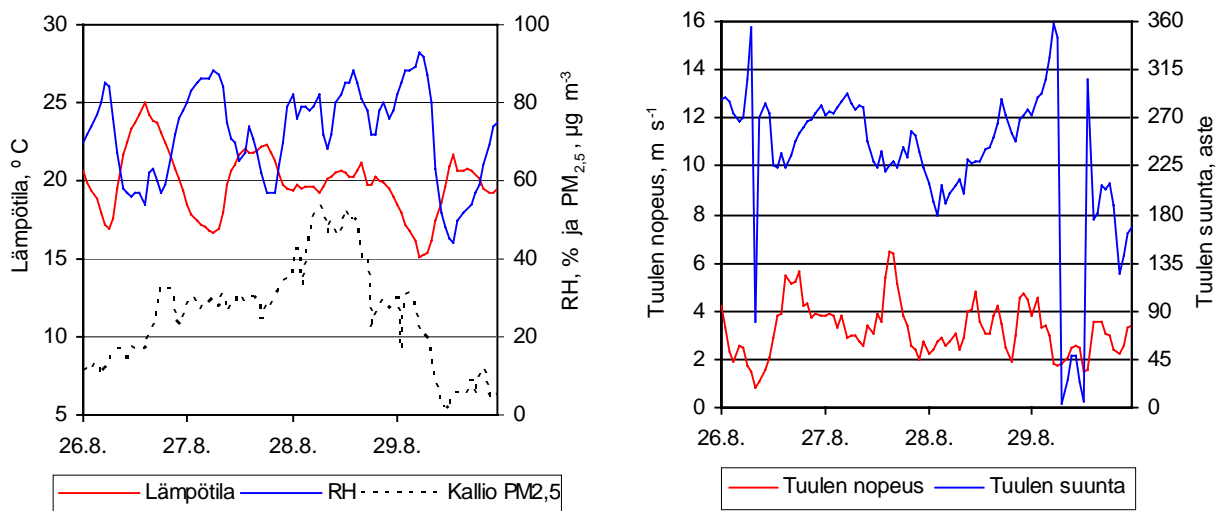


Kuva 29. PM_{10} - ja $\text{PM}_{2,5}$ -pitoisuuksia pääkaupunkiseudulla (YTV), Kotkassa (Kotkan kaupungin ympäristökeskus), Kuopiossa (Kuopion kaupungin ympäristökeskus) ja Oulussa (Oulun kaupungin ympäristövirasto) 26.-29.8.2002.

Episodi havaittiin myös muualla Suomessa, mutta pohjoisessa pitoisuuksien nousu oli huomattavasti vähäisempää. Erityisen korkeiksi hiukkaspitoisuudet nousivat Kotkassa. Hiukkaspitoisuudet olivat samaan aikaan korkeita myös Ruotsissa mm. Malmössä (kuva 25) ja Tukholmassa (ITM luftlaboratoriet; <<http://itm12.itm.se/avgraf/kartlagg.html>>). Tallinnan mittausdata oli tämän episodin ajalta puutteellinen laiteongelmien vuoksi ja myös paikalliset rakennustyöt aiheuttivat suuria hiukkaspitoisuushuippuja. Näin ollen kaukokulkeumaepisodin mahdollista esiintymistä Tallinnassa ei pystytty selvittämään.

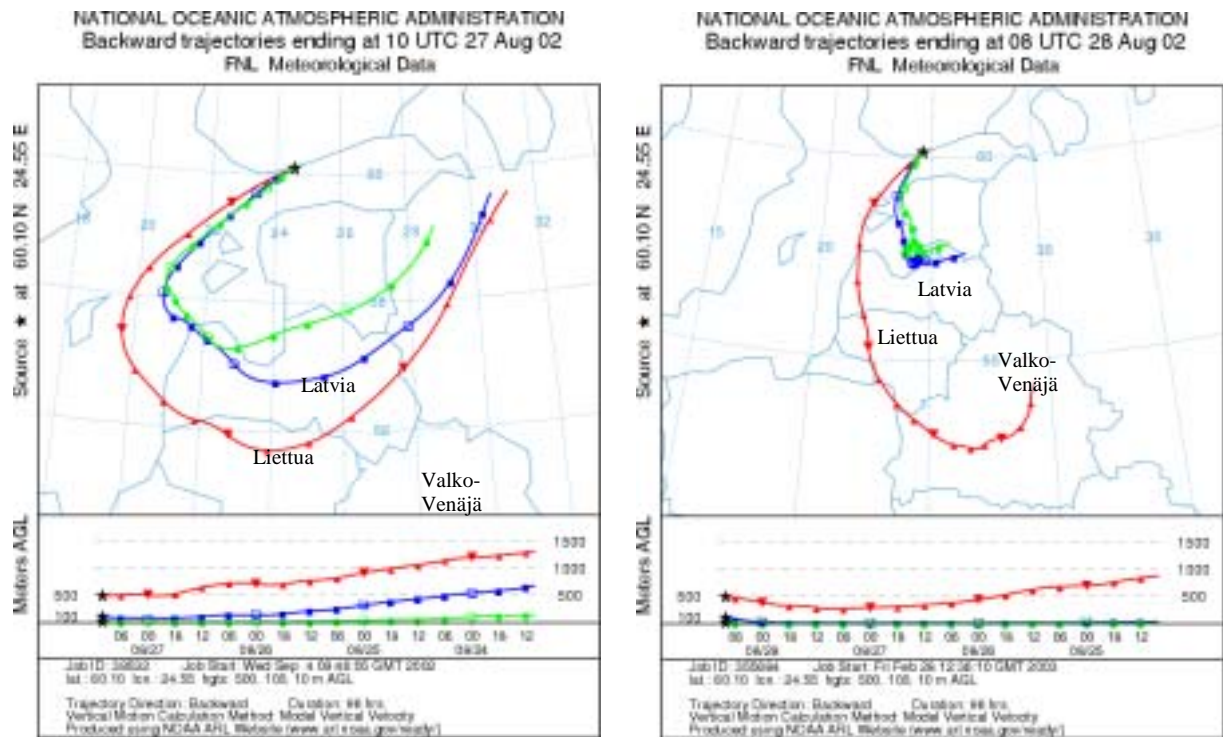
4.2.2 Sää Helsingissä, trajektorit ja lähdealueiden palokartta

Sää oli pääkaupunkiseudulla episodin aikana pääosin poutainen. 28.8. iltapäivällä oli pieni sadekuuro (YTV:n Pasilan sääasemalla 1,4 mm), mikä näkyi ilman hiukkaspitoisuuden jyrkkänä pudotuksena. Kuvassa 30 on esitetty episodin ajalta YTV:n Pasilan sääaseman tietoja. Lämpötila vaihteli 15–20 °C välillä ja ilman suhteellinen kosteus oli noin 50-90 %. Tuulen nopeus oli episodin aikana 2–6 m s⁻¹ ja sen suunta vaihteli etelän ja lännen välillä.

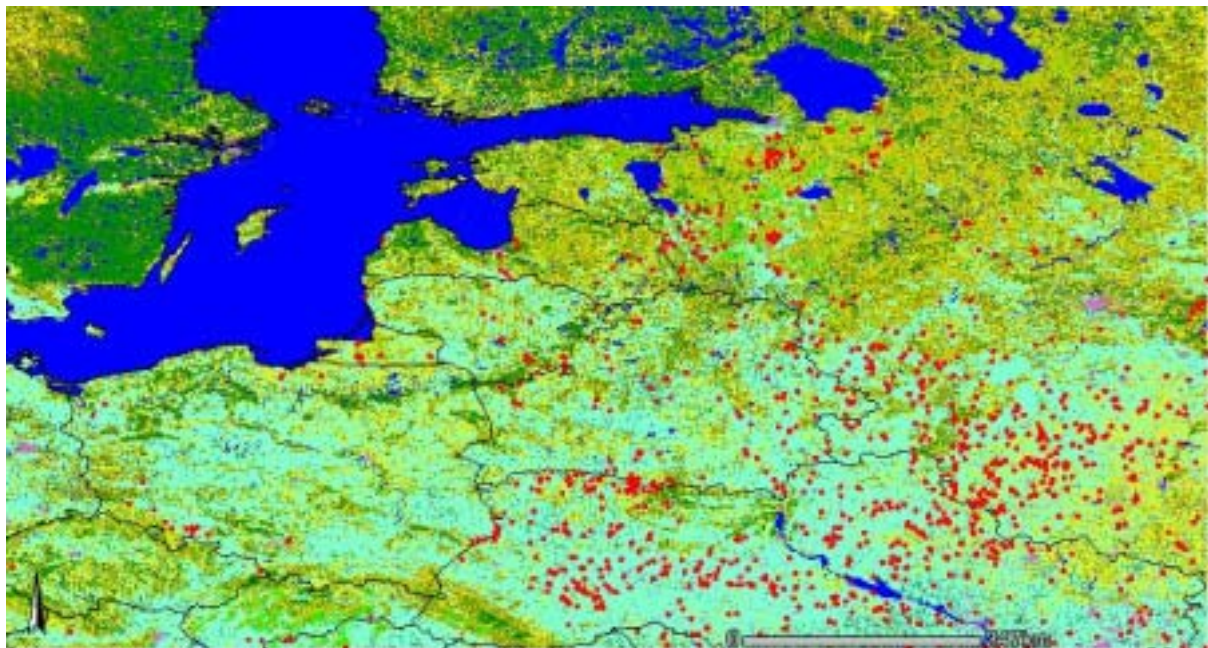


Kuva 30. Lämpötila, ilman suhteellinen kosteus (RH), tuulen nopeus ja tuulen suunta Pasilassa 26.-29.8.2002. Kuvassa on esitetty myös katkoviivalla Kallion PM_{2,5}-pitoisuus samaan aikaan.

Kuvassa 31 esitetään kahdelle eri ajankohdalle laskeutut tyypilliset trajektorit episodin aikana. Trajektoreiden perusteella matalalla kulkeutuneet ilmamassat tulivat pääkaupunkiseudulle Latvian ja Länsi-Venäjän suunnalta Itämeren tai Länsi-Viron kautta. Korkeammalla ilmekehässä (500 metrin lähtökorkeus) ilmavirrat kulkeutuivat eteläisempää reittiä Liettuan ja Valko-Venäjän suunnasta. Näillä alueilla oli useita maastopaloja satelliittihavaintojen mukaan (kuva 32).



Kuva 31. Trajektoreita Helsinkiin 27.8.2002 klo 12.00 (UTC-aika klo 10.00) ja 28.8.2002 klo 10.00 (UTC-aika klo 8.00). Trajektorit on laskettu neljän vuorokauden jaksolle ja aloituskorkeudet ovat 10 m (vihreä), 100 m (sininen) ja 500 m (punainen). Huomaa karttojen mittakaavaero.

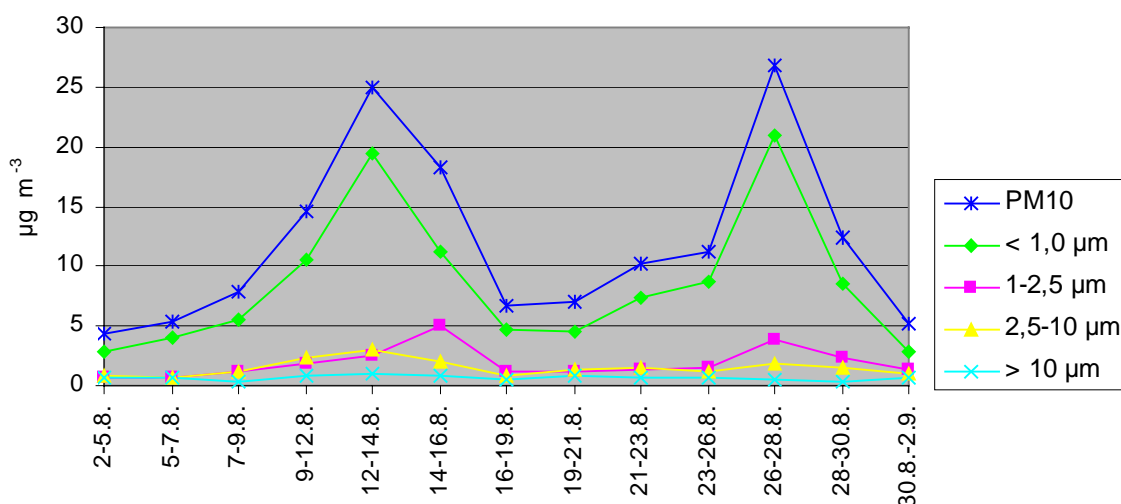


Kuva 32. Satelliittien avulla tehtyjä paloaluehavaintoja 24.-28.8.2002 (MODIS-14-järjestelmä; <http://firemaps.geog.umd.edu/GlobalFires_HTML/viewer.htm>).

4.3 Hiukkastutkimusten tulokset elokuun molempien episodien osalta

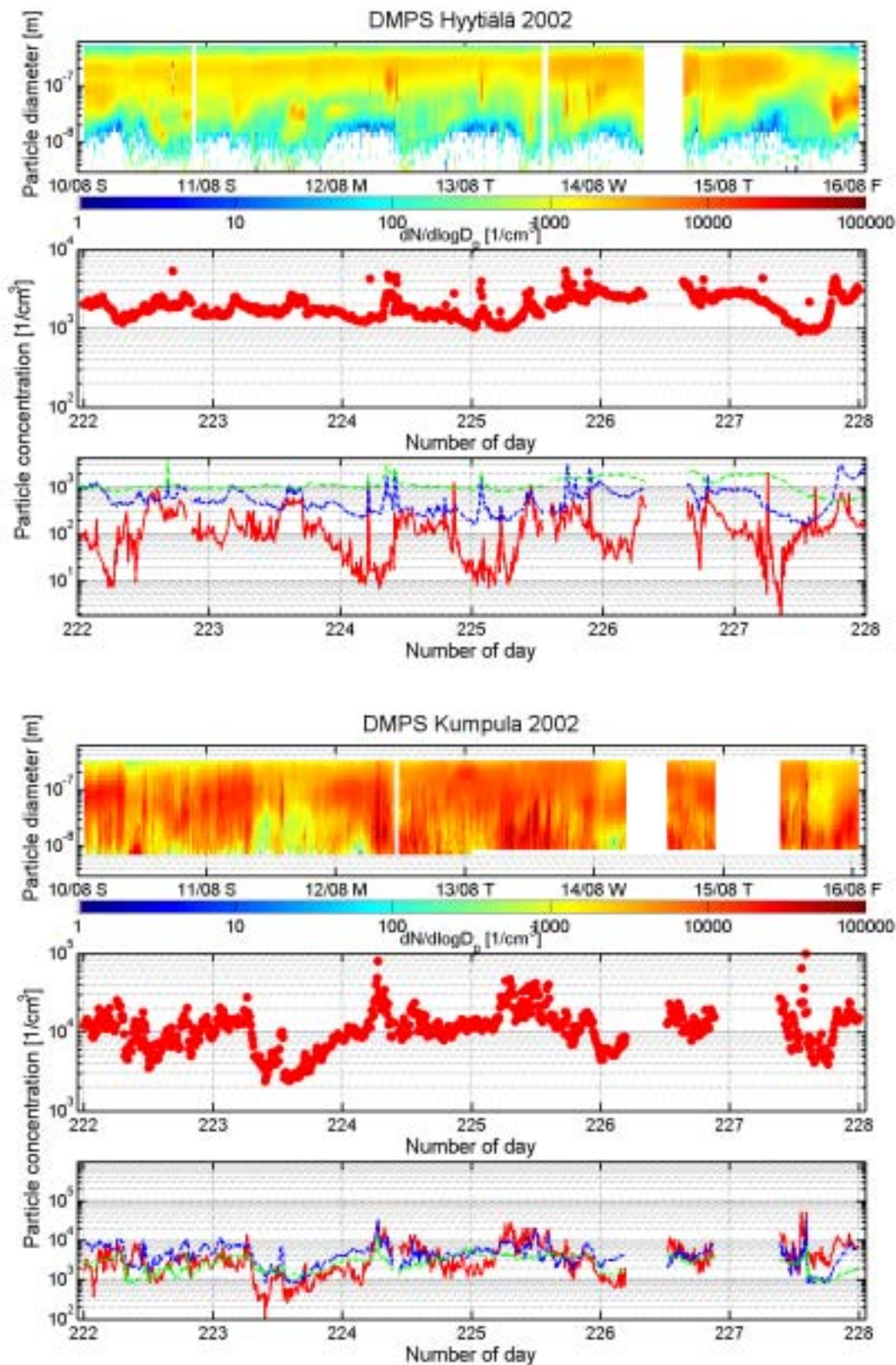
4.3.1 Hiukkasten koko ja muoto

Pääkaupunkiseudulla ja muissa kaupungeissa (kuvat 23 ja 29) tehdyt mittaukset osoittivat, että suurin osa episodien aikana kaukokulkeutuneista hiukkasista oli aerodynaamiselta halkaisijaltaan alle $2,5 \mu\text{m}$. Episodit havaittiin voimakkaana myös SMEAR II -asemalla, noin 50 km Tampereesta koilliseen. Kolmiasteimpaktorilla mitattu PM_{10} -massa oli 12.8. klo 8.03 – 14.8. klo 7.52 välisenä aikana $25 \mu\text{g m}^{-3}$ ja 26.8 klo 8.08 - 28.8 klo 8.10 välisenä aikana $27 \mu\text{g m}^{-3}$, kun se tavallisina päivinä oli yleensä alle $10 \mu\text{g m}^{-3}$ (kuva 33). Episodihuippujen aikaan pitoisuudet ovat olleet mitä ilmeisimmin vielä korkeampia kuin mitatut kahden vuorokauden keskiarvopitoisuudet. Episodien aikana PM_{10} -hiukkasmassasta oli PM_{1-} -jakeessa peräti lähes 80 %. Sekä elokuun episodeissa että maaliskuun episodissa oli PM_{1-} -jakeen hiukkaspitoisuus kaikissa suunnilleen sama, noin $20 \mu\text{g m}^{-3}$. Elokuun episodeissa kuitenkin $\text{PM}_{1-2,5}$ -kokoluokan hiukkasten pitoisuus oli hieman pienempi kuin maaliskuussa.

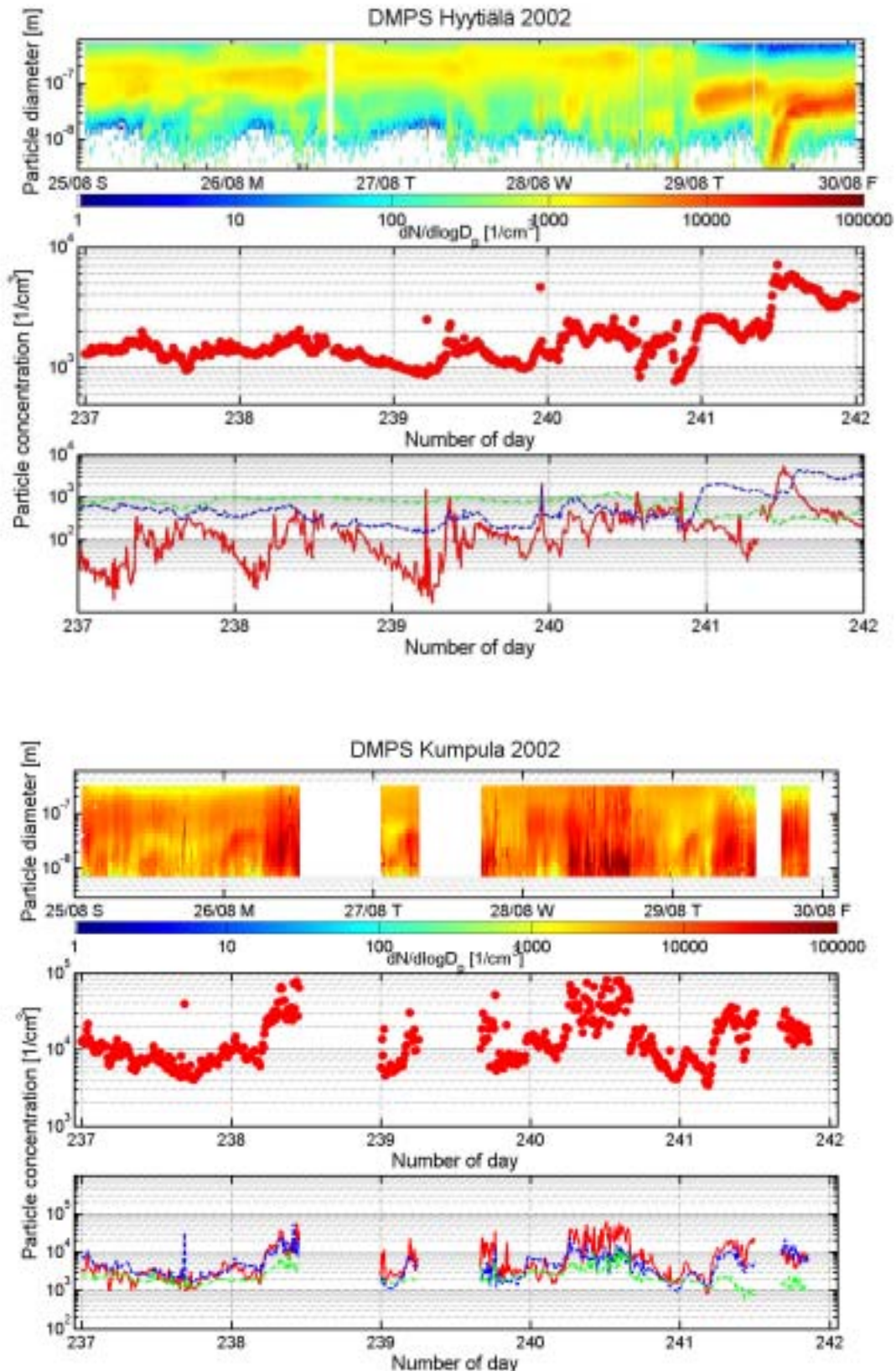


Kuva 33. Eri kokoluokkien osuudet hiukkasmassasta Hyytiälän SMEAR II -asemalla elokuussa 2002. Keräysjaksot vaihtuivat aamuisin noin klo 8.

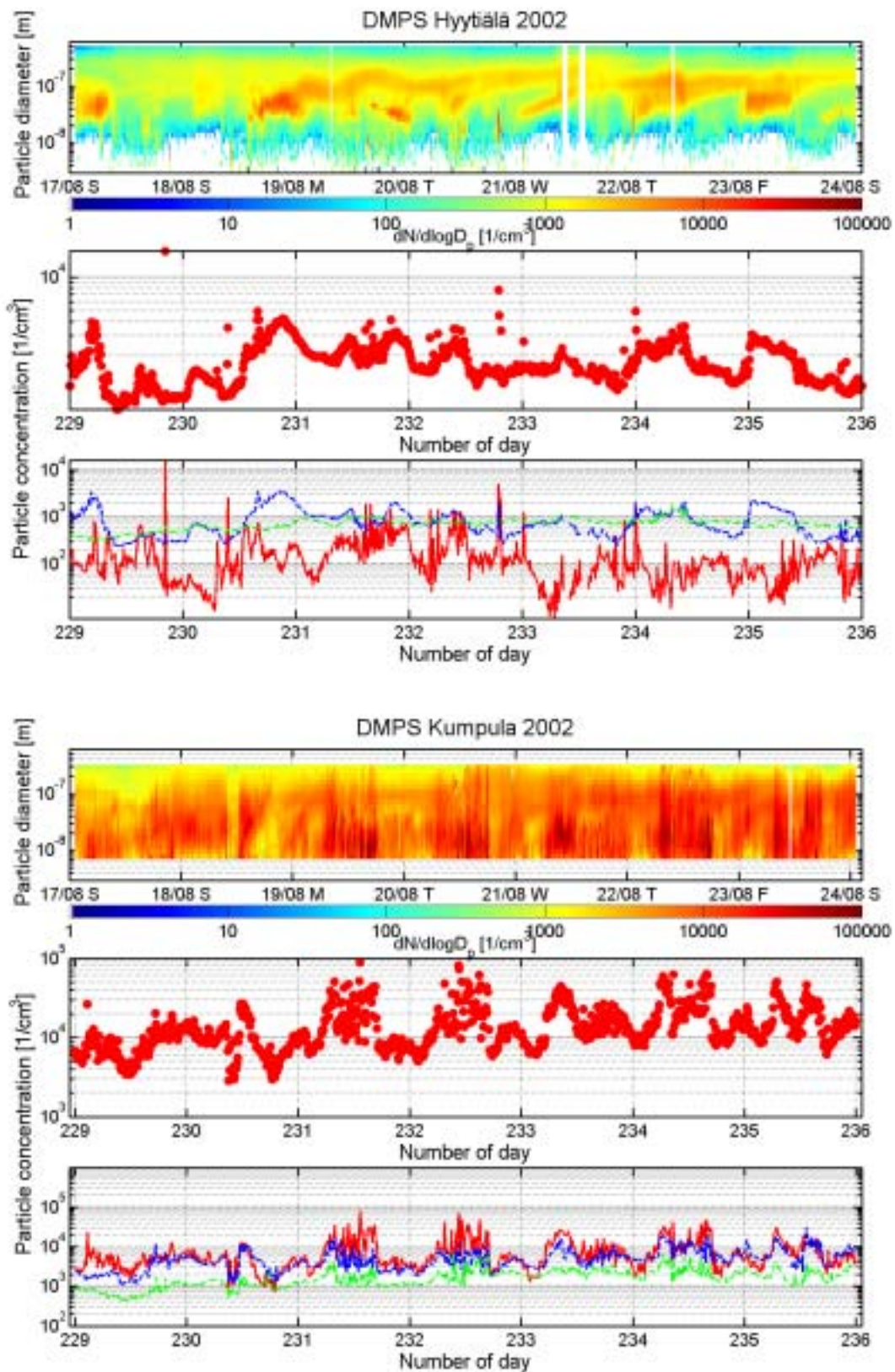
Kuvissa 34 ja 35 on esitetty hiukkasten kokojakauma ja lukumääräpitoisuus elokuun episodien aikana Hyytiälässä SMEAR II -asemalla (3-500 nm kokoluokka) ja Helsingin Kumpulassa (7-350 nm kokoluokka). Kuvissa on esitetty myös hiukkaspitoisuudet kolmessa eri hiukkasmoodissa eli nukleaatio- (halkaisija alle 25 nm), Aitken- (halkaisija 25-90 nm) ja akkumulaatiomoodissa (halkaisija >90 nm). Elokuun 1. episodin aikaan akkumulaatiomoodin hiukkasten lukumääräpitoisuus oli selvästi suurempi verrattuna referenssipäiviin (kuva 36). Myös elokuun 2. episodin aikaan akkumulaatiomoodinhiukkasten lukumääräpitoisuudet olivat hieman tavallista korkeammat. Elokuun episodien aikaan hiukkasten lukumääräpitoisuudet eivät nousseet läheskään yhtä korkeiksi kuin maaliskuun episodin aikaan (vrt. kuva 10). Kuitenkin varsinkin Hyytiälässä akkumulaatiomoodin hallitseva asema on selvä. Yleensä Hyytiälässä Aitken moodin pitoisuus on suurin paitsi kun muodostuu uusia hiukkasia, jolloin nukleaatiomoodi on hallitseva. Hyytiälässä episodien tunnusmerkkinä voidaankin pitää sitä, että akkumulaatiomoodin lukumääräpitoisuus nousee selvästi ylittäen Aitken moodin lukumääräpitoisuuden. Kokojakauma-aineisto mahdollistaa episodien kehityksen tarkemman seuraamisen. Esimerkiksi lyhytaikaiset huippupitoisuudet ja niiden kesto saadaan suoraan selville.



Kuva 34. Hiukkasten kokojakauma ja lukumääräpitoisuus elokuun 1. episodin aikaan (episodi voimakkain 12.-15.8.) Hyytiälässä (3-500 nm kokoluokka) ja Helsingin Kumpulassa (7-350 nm kokoluokka). Kuvien keskimmaisissa diagrammeissa esitetään hiukkasten kokonaispitoisuus ja alemmissä diagrammeissa hiukkasten pitoisuudet nukleatio- (punainen viiva), Aitken- (sininen viiva) ja akkumulaatiomoodissa (vihreä viiva).



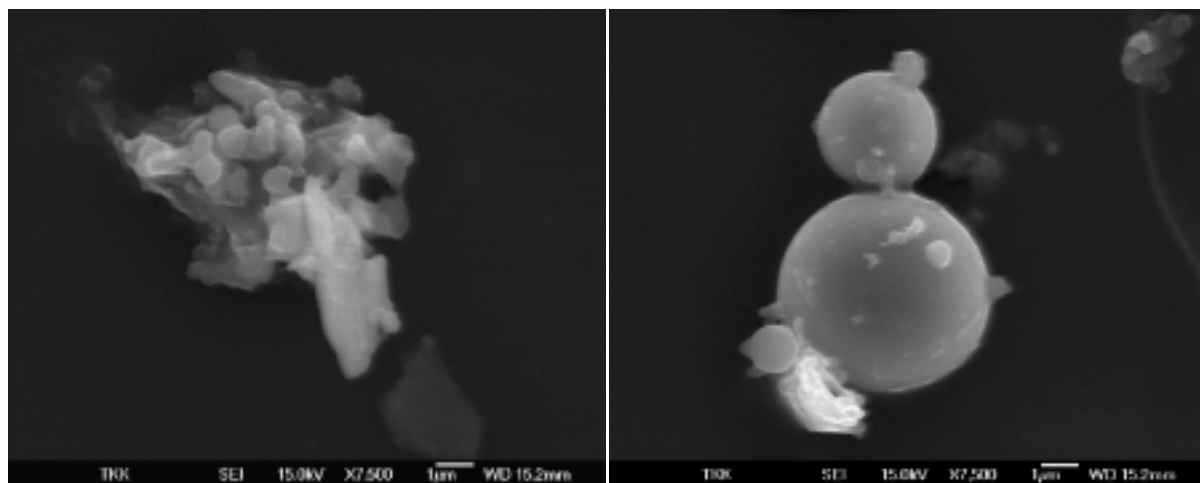
Kuva 35. Hiukkasten kokojakauma ja lukumääräpitoisuus elokuun 2. episodin aikaan (episodi voimakkain 26.-29.8.) Hyytiälässä (3-500 nm kokoluokka) ja Helsingin Kumpulassa (7-350 nm kokoluokka). Kuvien keskimmaisissa diagrammeissa esitetään hiukkasten kokonaispitoisuus ja alemmissä diagrammeissa hiukkasten pitoisuudet nukleatio- (punainen viiva), Aitken- (sininen viiva) ja akkumulaatiomoodissa (vihreä viiva).



Kuva 36. Hiukkasten kokojakauma ja lukumääräpitoisuus elokuun referenssipäivinä (17.-23.8.) Hyytiälässä (3-500 nm kokoluokka) ja Helsingin Kumpulassa (7-350 nm kokoluokka). Kuvien keskimmaisissa diagrammeissa esitetään hiukkasten kokonaispitoisuus ja alemmissa diagrammeissa hiukkasten pitoisuudet nukleaatio- (punainen viiva), Aitken- (sininen viiva) ja akkumulaatiomoodissa (vihreä viiva).

Kenttäemissiotykillä varustetulla pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (FESEM) tehty tarkastelu osoitti, että suurin osa elokuun episodien hiukkasista oli kooltaan ja muodoltaan hyvin samankaltaisia kuin maaliskuun episodin aikaan. Hiukkasten geometrinen halkaisija oli yleensä alle 1 μm ja ne muodostivat usein jopa useiden mikrometrien kokoisia agglomeraatteja (kuva 37, vasen kuva). Elokuun episodien hiukkasagglomeraatit eivät kuitenkaan olleet aivan yhtä suuria ja tiiviitä verrattuna maaliskuun episodiin. Yksi syy tähän eroon lienee se, että elokuun episodien aikana ilman hiukkaspitoisuus oli matalampi kuin maaliskuussa. Lisäksi elokuun episodien aikana sää oli helteinen ja ilmankosteus hyvin matala verrattuna maaliskuuhun. Tämän vuoksi hiukkasiin kondensoituneen veden määrä on ollut vähäisempi elokuussa ja hiukkasten taipumus takertua ja sulautua toisiinsa on näin ollen saattanut olla heikompi. Suuri osa hiukkasten agglomeraatioista on kuitenkin voinut tapahtua vasta hiukkasten keräämisen aikana ja näytteiden esikäsittelyssä elektronimikroskopointia varten.

Elokuun 1. episodin PM_{10} -hiukkasissa esiintyi 13.8. Luukissa myös jonkin verran pallomaisia lentotuhkahiukkasia (kuva 37, oikea kuva). Niiden koko vaihteli 1-6 μm välillä ja oli useimmiten noin 2,5 μm .

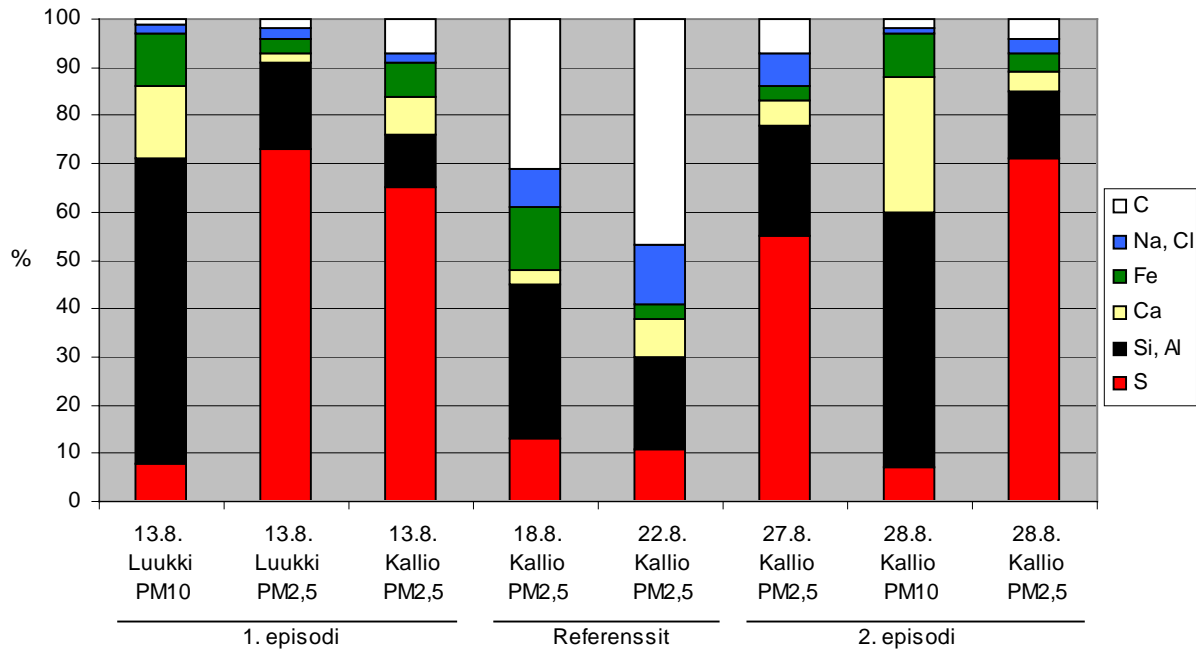


Kuva 37. FESEM kuva tyypillisestä hiukkasagglomeraatista elokuun episodien aikana (vasen kuva). Elokuun 1. episodissa oli myös jonkin verran lentotuhkahiukkasia karkeiden hiukkasten kokoluokassa Luukin PM_{10} -näytteessä 13.8. (oikea kuva).

4.3.2 Yksittäishiukkasten alkuainesuhteet ja hiukkastyypit

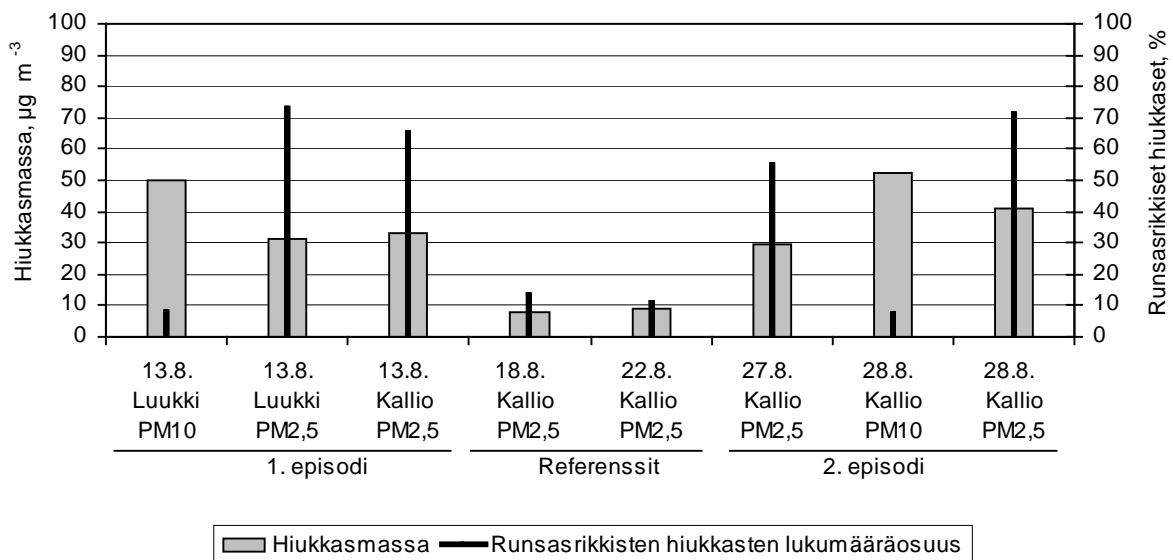
SEM/EDX-laitteistolla tutkittiin yksittäisten hiukkasten (geometrinen halkaisija $>1 \mu\text{m}$) ja agglomeraattien alkuainekoostumusta. Hyvän yleiskuvan episodi- ja referenssipäivien hiukkasten alkuainekoostumuksen vaihtelusta sai luokittelemalla hiukkaset yleisimmän alkuaineensa perusteella ryhmiin samalla tavalla kuin maaliskuun episodin yhteydessä.

Episodien aikana runsasrikkisten hiukkasten lukumääräosuus tutkittujen $\text{PM}_{2,5}$ -näytteiden hiukkasista oli moninkertainen verrattuna referenssipäiviin (kuva 38). Esimerkiksi elokuun 1. episodin huipun aikana (13.8.) runsasrikkisten hiukkasten lukumääräosuus oli Kallion $\text{PM}_{2,5}$:ssä 65 % ja Luukin $\text{PM}_{2,5}$:ssä 73 %, kun taas referenssipäivinä runsasrikkisten hiukkasten osuus oli Kallion $\text{PM}_{2,5}$:ssä vain 11-13 %. Elokuun 2. episodin huipun aikana (28.8.) Kallion $\text{PM}_{2,5}$:ssä runsasrikkisten hiukkasten osuus oli puolestaan 71 %. PM_{10} -näytteissä runsasrikkisten hiukkasten osuus oli sitä vastoin hyvin pieni, alle 10 % kummassakin episodissa.



Kuva 38. Episodi- ja referenssinäytteistä tutkittujen hiukkasten luokittelu hiukkasissa yleisimpinä esiintyneiden alkuaineiden perusteella.

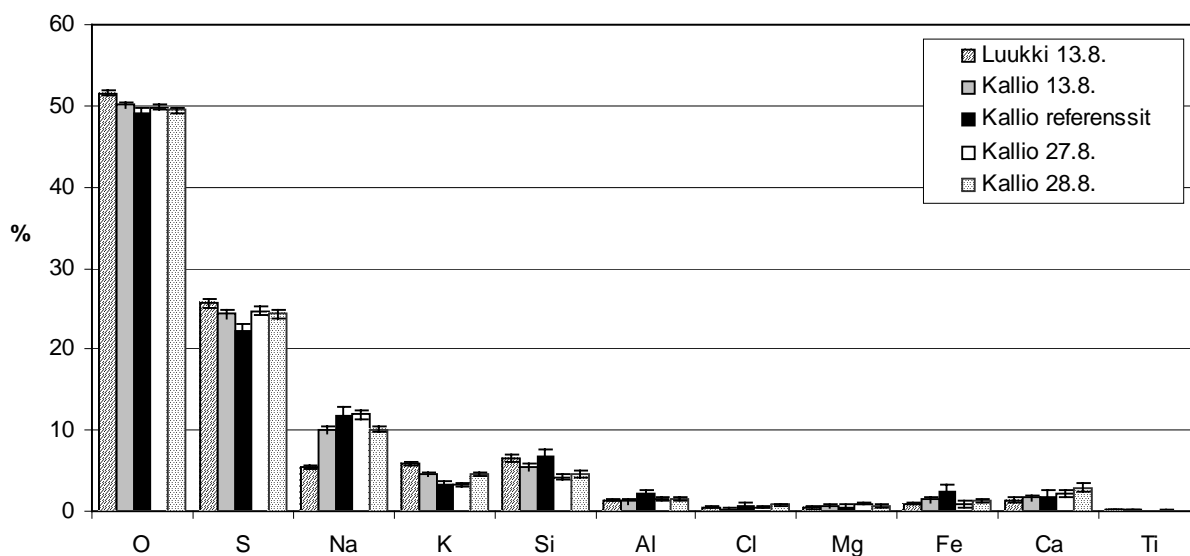
Erot PM_{2,5}-näytteiden sisältämissä runsasrikkisten hiukkasten lukumääräosuuksissa selittyvät hyvin mittausasemien sijainnin ja episodien ajallisen vaiheen perusteella. Runsa-rikkisten hiukkasten lukumääräosuus 13.8. on Luukissa hieman suurempi kuin Kalliossa, sillä Luukissa paikalliset hiukkaspäästöt ovat hyvin pienet (kuva 39). Elokuun 28., episodihuipun aikaan, runsasrikkisten hiukkasten lukumääräosuus oli suurempi kuin episodin alussa, elokuun 27.



Kuva 39. Hiukkasten massapitoisuuksien vuorokausikeskiarvot ja runsasrikkisten hiukkasten lukumääräosuus (geometrinen halkaisija >1 µm) referenssi- ja episodipäivien näytteissä pääkaupunkiseudulla.

PM₁₀-kokoluokassa runsasrikkisten hiukkasten lukumääräosuus oli kummankin episodin aikana hyvin pieni verrattuna PM_{2,5}-kokoluokkaan (kuva 39). Maaliskuun episodin aikaan tämä ero ei ollut läheskään näin voimakas, sillä esimerkiksi Kallion PM_{2,5}-näytteessä oli silloin runsasrikkisiä hiukkasia yli 90 % ja Luukin PM₁₀-näytteessä noin 70 % (kuva 13). Tämä ero maaliskuun ja elokuun episodien välillä selittyy ainakin osin sillä, että maaliskuussa episodin aikana kaukokulkeutuneen hiukkasmassan määrä oli suurempi kuin elokuussa ja näin ollen paikallisten päästöjen suhteellinen osuus vähäisempi. Lisäksi elokuun episodien kaukokulkeutuneessa hiukkasmassassa on ollut ilmeisesti mukana jonkin verran vähärikkisiä karkeita hiukkasia. Vähärikkisten karkeiden hiukkasten koostumusta käsitellään myöhemmin tarkemmin klusterianalyysillä tehdyn hiukkasluokituksen ja ionipitoisuustulosten yhteydessä.

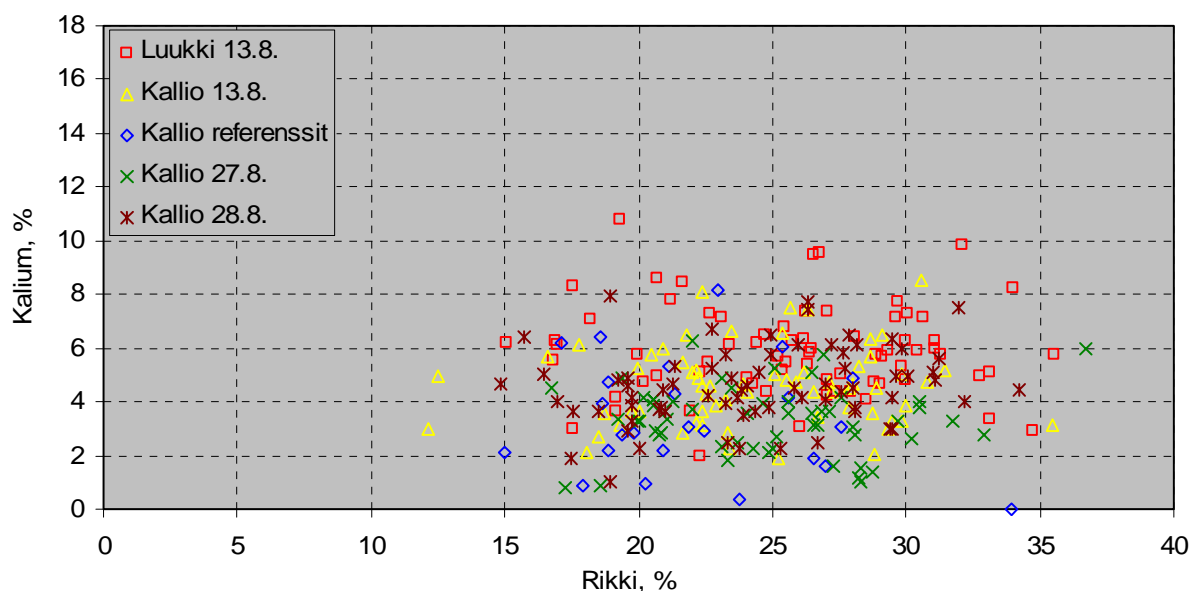
Lähes kaikki episodin aikana esiintyneet runsasrikkiset hiukkaset sisälsivät rikin lisäksi runsaasti myös happea ja hiiltä sekä vähän natriumia, piitä ja kaliumia (kuva 40). Ne olivat näin ollen hyvin samankaltaisia kuin maaliskuun episodin runsasrikkiset hiukkaset (vrt. kuvaa 40 ja 16). Hieman yllättävä kuvasta 40 ilmi käyvä yksityiskohta on se, runsasrikkisten hiukkasten keskimääräinen natriumin painoprosentti oli Luukissa 13,8. noin puolet matalampi kuin Kalliossa 13,8. Yksi selitys Luukin näytteen matalampaan natriumprosenttiin saattaisi olla se, että Luukissa merellisten aerosolien vaikutus on vähäisempi kuin lähempänä merta sijaitsevassa Kalliossa.



Kuva 40. Runsasrikkisten hiukkasten alkuainesuhteet painoprosentteina referenssinäytteissä sekä episodin eri vaiheissa ja paikoissa. Kaikki näytteet kuuluivat PM_{2,5}-kokoluokkaan. Elokuun 1. episodiin kuuluivat 13.8. Luukin (n=73) ja Kallion (n=65) näytteet. Elokuun 2. episodiin kuuluivat 27.8. Kallion (n=55) ja 28.8. Kallion (n=71) näytteet. Referenssinäytteet kerättiin 18.8. ja 22.8. Kalliossa (n=24). Hajontapalkit kuvaavat keskivirhettä (SE).

Runsasrikkisten hiukkasten kaliumipitoisuudet olivat tilastollisesti merkitsevästi korkeammat elokuun episodien aikana kuin referenssipäivinä lukuun ottamatta Kallion 27.8. näytettä (t-testin p-arvot: 13.8. Luukki < 0,0001, 13.8. Kallio = 0,014, 27.8. Kallio = 0,91 ja 28.8. Kallio = 0,014). Maaliskuun referenssiaineistoon verrattuna erot olivat vielä suuremmat, mutta Kallion 27.8. näytteen kaliumipitoisuudessa ei ollut tilastollisesti merkitsevää eroa tässäkään vertailussa. Myöskään seuraavassa luvussa elokuun 2. episodin osalta esitettävien hiukkas-massan ionipitoisuustulosten perusteella hiukkasten kaliumipitoisuus ei ollut erityisen korkea.

Kuvassa 41 esitetään vielä tarkemmin runsasrikkisten hiukkasten rikin ja kaliumin pitoisuudet hajontakuviona episodien eri vaiheissa ja referenssipäivinä. Elokuun episodien runsasrikkisten hiukkasten kaliumpitoisuus on selvästi alempi kuin maaliskuun episodin alussa (vrt. kuvaa 41 ja 18). Samaa asiaa voidaan havainnollistaa myös S/K-suhteella. S/K-suhteen arvo oli maaliskuussa esimerkiksi Kallion PM_{2,5}-näytteissä referenssipäivinä 14,0, episodin alussa (17.3.) 2,2 ja episodihuipun aikaan (19.3.) 5,8. Elokuun referenssinäytteiden S/K-suhteen arvo oli 10,3 ja episodinäytteiden osalta S/K-suhteet olivat seuraavat: 13.8. Luukissa 4,7, 13.8. Kalliolla 5,9, 27.8. Kalliolla 9,0 ja 28.8. Kalliolla 5,9.



Kuva 41. Runsa-rikkisten hiukkasten rikki- ja kaliumpitoisuuden (yksikkönä painoprosentti) hajontakuva PM_{2,5}-näytteissä episodien eri vaiheissa ja eri paikoissa.

Edellä esitetyn alkuaineiden painoprosenttitarkastelun ja S/K-suhteiden perusteella runsasrikkisten hiukkasten kaliumin painoprosentti ei noussut elokuun episodien kuluessa niin korkeaksi kuin maaliskuun episodin alussa. Yksi syy tähän voi olla se, että maaliskuussa poltettiin heinäkasveja kun taas elokuussa suurin osa päästöistä oli ilmeisesti peräisin metsäpaloista. Heinäkasvien palamisessa syntyvien hiukkasten kaliumpitoisuus on yleensä korkeampi kuin puuvartisen kasvien (Turn ym. 1997). On myös hyvin mahdollista, että elokuun episodien päästöt ovat olleet ainakin osin peräisin kyteivistä metsä- tai turvepaloista. Kytevästä biomassan palamisesta peräisin olevien hiukkasten kaliumpitoisuus on matalampi kuin liekehtivästä palamisesta peräisin olevien hiukkasten. Kaliumia ei pidetäkään kovin hyvänä kytevien palojen päästöjen merkkiaineena (Echalar ym. 1995). Suurelta osin korkeat S/K-suhteet selittynevät kuitenkin samalla tavalla kuin maaliskuun episodin yhteydessä: biomassan poltosta peräisin oleviin hiukkasiin on kertynyt kulkeutumisen aikana runsaasti sulfaattia. Sulfaatti on osittain peräisin biomassan polton rikkidioksidipäästöistä, mutta korkeiden rikkipitoisuuksien osalta ilmeisesti myös fossiilisten polttoaineiden käytöstä syntyvistä rikkipäästöistä.

Koska elokuun episodien aikaan esiintyi runsasrikkisen hiukkaskluokan lisäksi muitakin melko suuria hiukkaskluokkia (erityisesti PM₁₀-näytteissä) ja FESEM/EDX-tarkastelun (edellisessä luvussa) perusteella elokuun 1. episodin hiukkasissa esiintyi myös pallomaisia lentotuhka-hiukkasia, päätettiin hiukkasten luokitusta tarkentaa klusterianalyysin avulla. Taulukossa 6 on esitetty elokuun episodinäytteiden hiukkasista tehty 18 klusterin luokittelu. Hiililuokan

hiukkaset eivät olleet mukana klusteroinnissa, vaan niistä muodostettiin oma luokkansa jo ennen klusterointia hiilianalyysin heikon luotettavuuden vuoksi.

Taulukko 6. Elokuun episodinäytteiden hiukkasten luokittelu 18 hiukkastyypin hierarkisen klusterianalyysin avulla. Lihavoinnilla korostettuja alkuaineita on kyseisessä hiukkastyypissä yli 10 painoprosenttia. Kussakin näytteessä oli yhteensä sata hiukkasta.

ELOKUUN 1. EPISODI				ELOKUUN 2. EPISODI			
Hiukkastyypit	Luukki PM ₁₀ 13.8.	Luukki PM _{2,5} 13.8.	Kallio PM _{2,5} 13.8.	Hiukkastyypit	Kallio PM _{2,5} 27.8.	Kallio PM ₁₀ 28.8.	Kallio PM _{2,5} 28.8.
S-Na-Si-K	4	41	30	S-Na-Si-K	21	1	29
S-Na-Si-K	1	0	22	S-Na-Si-K	18	2	28
S-K-Na	1	13	2	S-Na-Si	14	1	3
S-Si-Na-K	3	18	4	S-Na-Si	8	11	8
S-Ca-Na-Si	1	3	5	S-Si-Na-K	3	2	7
Si	11	3	0	Si	3	10	0
Si-Al-Fe	18	3	5	Si-Al-Fe-Ca	3	14	4
Si-Al-Na	13	4	2	Si-Na-Al	9	9	1
Si-K-Al	13	2	1	Si-K-Al	2	5	1
Si-S-Na	3	4	1	Si-Na-S-Al	5	0	6
Si-Fe-S-Al	1	0	4	Si-Fe-Al	1	9	1
Si-Ca-Al	5	0	3				
Ca	2	0	1	Ca	0	6	0
Ca-S-Si	11	2	4	Ca-Si-S-Al	2	9	2
				Ca-Si-S-Na	1	2	1
				Ca-Mg-Si	0	8	0
Fe	2	1	3	Fe	0	6	2
Fe-Si-Al	8	2	1	Fe-Si-Na-S	0	3	0
Fe-S-Na-Si	1	0	3	Fe-Na-S	3	0	3
Na-S-Si	1	2	2				
C	1	2	7	C	7	2	4

Klusteroinnin avulla saa tarkennetun kuvan episodin aikana esiintyneistä runsasrikkisistä hiukkastyypeistä. Runsasrikkisten hiukkasten pii-, natrium- ja kaliumsuhteissa esiintyi jonkin verran vaihtelua. Esimerkiksi **S-Na-Si-K** -ryhmän hiukkasia oli 13.8. Kallion PM_{2,5}-näytteessä 22 kappaletta, mutta 13.8. Luukin PM_{2,5}-hiukkasissa niitä ei ollut yhtään. Tämä vahvistaa jo aiemmin esitettyä epäilyä, että Kallion mittausasemalla osaan hiukkasagglomeraateista on kertynyt enemmän natriumia, joka saattaa olla peräisin mereltä tai muista paikallisista lähteistä.

Runsaasti kalsiumia sisältäviin klustereihin kuului Luukin PM₁₀-näytteessä (13.8.) 18 % hiukkasista (laskettu myös **Si-Ca-Al** -ryhmä) ja Kallion PM₁₀-näytteessä (28.8.) peräti 25 % hiukkasista. Näin suuret kalsiumrikkaiden hiukkasten määrät ovat poikkeuksellisen korkeat aikaisempiin tutkimuksiimme verrattuna. Esimerkiksi Vallilassa 10.3.-16.4.1998 kerätyissä

PM₁₀-näytteissä runsaasti kalsiumia sisältäviä hiukkasia oli keskimäärin vain 4,4 % (Haapala 1999).

FESEM/EDX-tutkimusten perusteella elokuun 1. episodin Luukin PM₁₀-näytteessä oli jonkin verran pallomaisia lentotuhkahiukkasia, jotka olivat tyypillisesti kooltaan 1-6 µm. Niissä oli yleensä runsaasti piitä ja melko paljon kalsiumia, alumiinia ja/tai kaliumia. Alkuainekoostumukseltaan erittäin samankaltaisia, runsaasti kalsiumia sisältäviä hiukkasia esiintyi 18.-19.9.2001 olleessa kaukokulkeumaepisodissa, jolloin poikkeuksellisissa sääoloissa (mm. inversiokerros Suomenlahden yllä) Narvan energialaitoksista peräisin olleita lentotuhkahiukkasia kulkeutui Etelä-Suomeen Koillis-Virosta (Tervahattu ym. 2002b). Edellä mainitun episodin hiukkasten merkittäviksi lähteiksi epäiltiin Narvan energialaitosten palavan kiven polton päästöjen lisäksi myös Slantsin teollisuus- ja energialaitosten (mm. sementtituotantoa ja palavan kiven jalostusta) päästöjä. Slantsi sijaitsee Venäjällä, vain muutaman kymmenen kilometrin päässä Narvasta etelään.

Trajektoreiden perusteella ilmapäästöt saapuivat pääkaupunkiseudulle 13.8. juuri Narvan ja Slantsin alueiden kautta (kuva 27). Ilmamassojen kulkeutumiseen Suomenlahden yli kului trajektorien mukaan elokuun 1. episodin aikaan 13.8. noin 12 tuntia. Olisiko Narvan tai Slantsin energialaitosten savupiipuista korkealle kohonneita lentotuhkahiukkasia kulkeutunut tällöin pääkaupunkiseudulle saakka? Kuvassa 23 esitetyt Kallion ja Luukin PM₁₀- ja PM_{2,5}-pitoisuustulokset viittasivat siihen, että pääkaupunkiseudulle olisi todella kaukokulkeutunut elokuun 1. episodin aikaan myös jonkin verran karkeita hiukkasia. SMEAR II -aseman mittaustulosten perusteella karkeita hiukkasia ei kantautunut kuitenkaan Hyytiälään saakka ainakaan merkittäviä määriä (kuva 33).

Koska sekä trajektorit että pallomaisten lentotuhkahiukkasten ja kalsiumrikkaiden hiukkasten runsas määrä viittaavat Narvan ja Slantsin alueen päästöihin, on karkeita lentotuhkahiukkasia saattanut hyvinkin kulkeutua Suomenlahden yli samaan aikaan maastopalojen hiukkaspäästöjen kanssa. Näin pienen aineiston perusteella varmuutta asiaan ei kuitenkaan saada. Kalsiumrikkaita hiukkasia on saattanut kulkeutua myös hieman maastopalojen päästöistä. Monissa tutkimuksissa on havaittu, että voimakkaat maastopalot voivat nostattaa ilmavirtojen mukaan runsaasti maaperähiukkasia, jotka ovat peräisin palavien kasvien pinnoilta tai suoraan palon paljastamasta maasta (Radke ym. 1991; Allen ja Miguel 1995; Echalar ym. 1995; Pereira ym. 1996; Andreae ym. 1998; Tanner ym. 2001). Baltiassa kalsiumpitoiset mineraalit ovat luonnostaan melko yleisiä maaperässä. Lisäksi Koillis-Virosta ja Länsi-Venäjällä, erityisesti Narvan ja Slantsin lähetyillä, maaperän ja neulasten kalsiumpitoisuus on poikkeuksellisen korkea tuhansien neliökilometrien alueella kalsiumrikkaiden hiukkasten suuren laskeuman vuoksi (Haapala ym. 1996a; Haapala ym. 1996b; Haapala ym. 2001). Kaukokulkeumalähteiden lisäksi pallomaiset lentotuhkahiukkaset ja kalsiumrikkaat hiukkaset voinevat olla ainakin osin peräisin myös pääkaupunkiseudun paikallisista lähteistä.

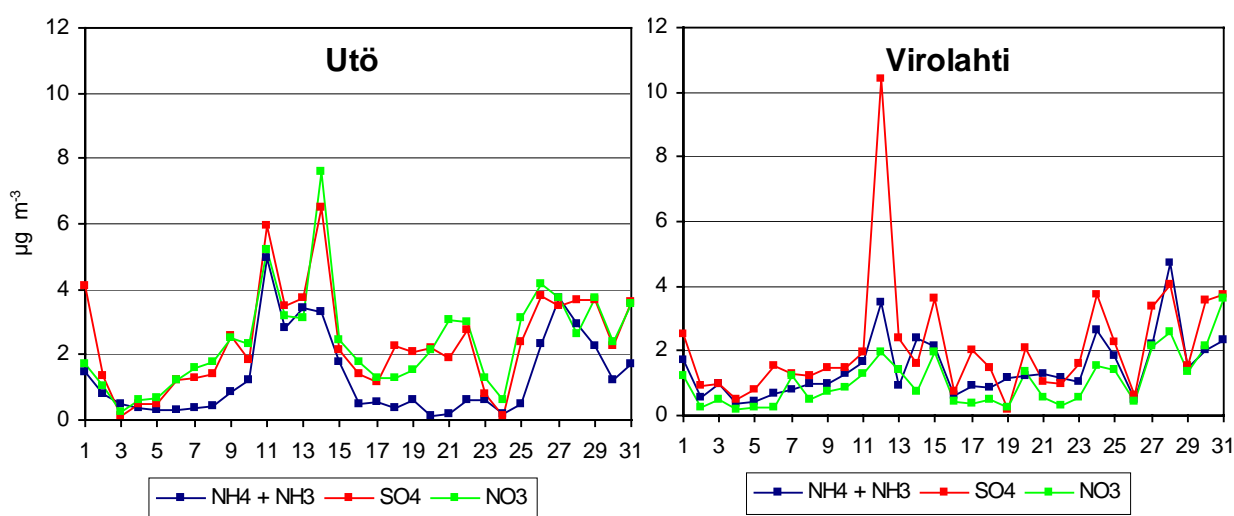
Elokuun 2. episodin Kallion PM₁₀-näytteessä oli myös epätavallisen paljon runsaasti kalsiumia sisältäviä hiukkasia. Karkeiden hiukkasten kalsiumpitoisuudet olivat tavallista korkeammat myös Herttoniemessä elokuun 2. episodin aikana seuraavassa luvussa esitettävien hiukkasten kokonaisuutensa ionipitoisuustulosten perusteella (kuva 48 ja 49). Karkeiden hiukkasten pitoisuusnousu ei kuitenkaan ollut elokuun 2. episodin aikaan kovin suuri. Tähän viittasivat jo kuvassa 29 esitetyt Kallion ja Luukin PM₁₀- ja PM_{2,5}-pitoisuustulokset. Lisäksi seuraavassa luvussa esitettävien Herttoniemen mittausten perusteella karkeiden hiukkasten pitoisuus kasvoi hieman episodin aikaan (kuva 43). Hyytiälässä elokuun 2. episodin aikaan PM_{2,5-10}-kokojakeen hiukkaspitoisuus ei noussut ollenkaan, joten mahdollinen karkeiden hiukkasten kaukokulkeutuminen ei ulottunut ainakaan sinne asti.

Elokuun 2. episodin karkeissa hiukkasissa oli hyvin vähän pallomaisia hiukkasia toisin kuin elokuun 1. episodin osalta edellä esitettiin. Tämä viittaa siihen, että elokuun 2. episodin karkeat kalsiumriikkaat hiukkaset eivät ilmeisesti olleet ainakaan merkittävässä määrin lentotuhkahiukkasia. On kuitenkin syytä pitää mielessä, että osa lentotuhkahiukkasista on jo syntyessään kulmikkaita ja pallomaistenkin lentotuhkahiukkasten muoto voi muuttua melko epämääräiseksi kulkeutumisen aikana (Tervahattu ym. 2002b). Pallomaisten hiukkasten puuttuminen yhdessä trajektoreiden kanssa (kuva 31) viittaavat kuitenkin siihen, että elokuun 2. episodin aikaan karkeiden kalsiumrikkaiden hiukkasten lähteenä eivät olisi olleet Narvan tai Slantsin energia- ja teollisuuslaitosten päästöt vaan jotkin muut päästölähteet.

Maastopalojen nostattamat mineraalihiukkaset ovat jälleen yksi mahdollinen karkeiden kalsiumrikkaiden hiukkasten lähde. Trajektoreiden perusteella ilmassojen kulkeutuminen kesti kuitenkin esimerkiksi 28.8. Latvian maastopaloalueilta noin 1,5 vuorokautta. Olisivatko tyypillisesti noin 3-4 μm kokoiset kalsiumriikkaat hiukkaset voineet kulkeutua niin pitkän matkan? Kysymys jää vastausta vaille. On mahdollista, että elokuun 2. episodin karkeat kalsiumriikkaat hiukkaset ovat olleet ainakin osin peräisin pääkaupunkiseudun paikallisista lähteistä.

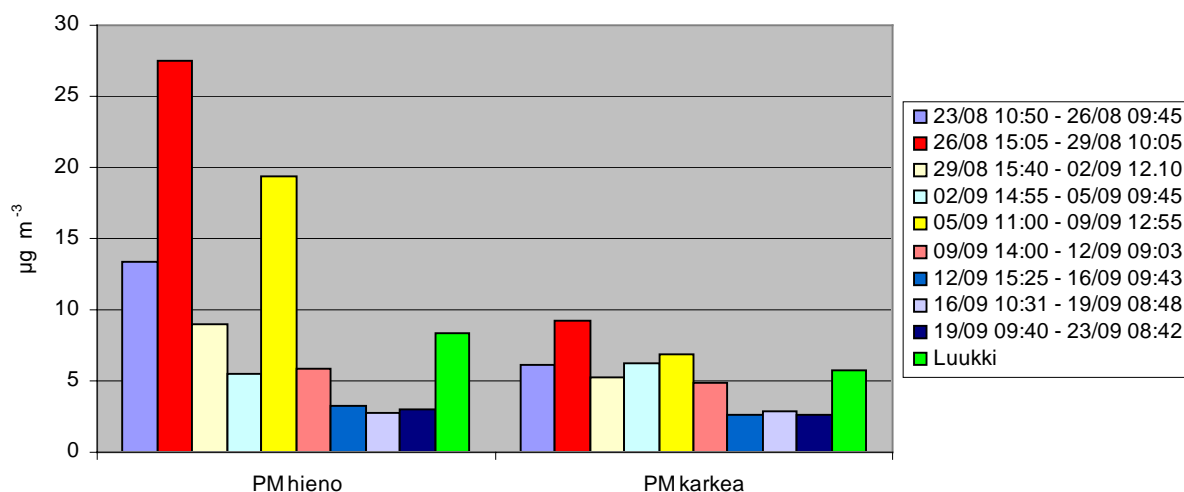
4.3.3 Hiukkasmassan ionipitoisuudet

Ilmatieteen laitoksen tausta-asevilla Utössä ja Virolahdella tehtyjen mittausten perusteella ammoniakkin ja ammoniumin kokonaispitoisuus sekä sulfaatin ja nitraatin pitoisuudet nousivat voimakkaasti elokuun 1. episodin aikaan ja hieman heikommin elokuun 2. episodin aikaan (kuva 42). Korkeaa ammoniumpitoisuutta on käytetty yhtenä biomassan polton päästöjen indikaattorina joissain tutkimuksissa (mm. Jaffrezo ym. 1998). Utössä ammoniakkin ja ammoniumin kokonaispitoisuus kasvoi hieman voimakkaammin suhteessa sulfaatin ja nitraatin pitoisuusmuutoksiin episodien aikaan. Virolahden ammoniumin ja ammoniakkin pitoisuusnousu ei kuitenkaan ollut erityisen voimakas ja esimerkiksi elokuun 1. episodin aikaan sulfaattipitoisuus kasvoi voimakkaasti. Näin ollen Utön ja Virolahden ionipitoisuus-suhteiden muutosten perusteella ei saa kovin tarkkaa indikaatiota kaukokulkeutuneen hiukkasmassan lähteistä.



Kuva 42. Nitraatin ja sulfaatin pitoisuudet sekä ammoniumin ja ammoniakkin kokonaispitoisuus Utön ja Virolahden tausta-aseilla elokuussa 2002 (Ilmatieteen laitos). Ammoniumin ja ammoniakkin keskinäistä suhdetta ei ole mitattu ja niiden kokonaispitoisuus laskettiin olettaen kumpaakin olevan yhtä paljon. Vuorokausinäytteiden keruujaksot vaihtuivat klo 8.00.

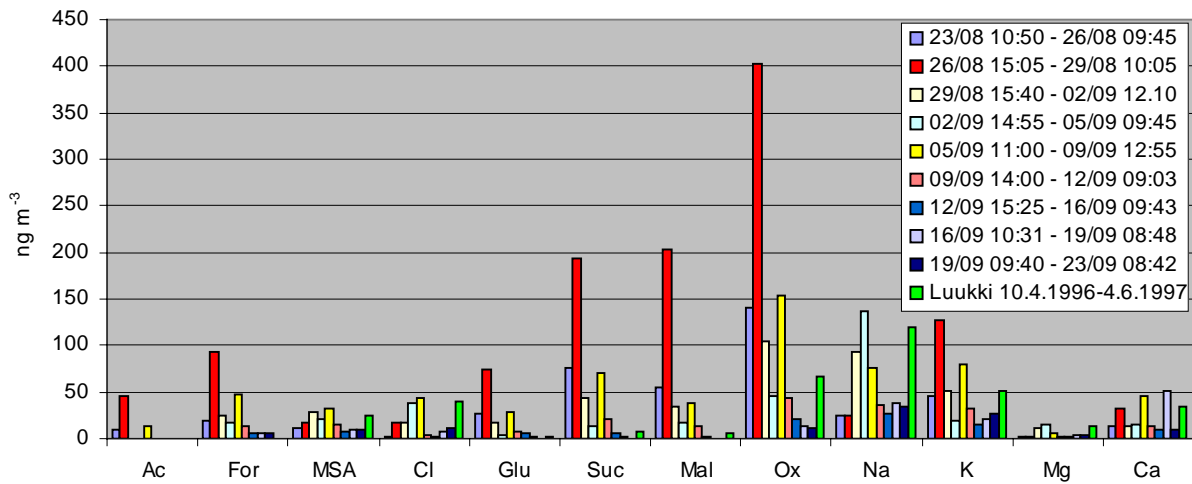
Elokuun 2. episodin ajalle osui Ilmatieteen laitoksen mittauskampanja Helsingin Herttoniemessä 23.8.-23.9.2002. Mittauskampanjan aikana kerättyjen hienojen ($PM_{0,16-2,0}$) ja karkeiden ($PM_{2,0-10}$) hiukkasnäytteiden massapitoisuudet on esitetty kuvassa 43. Elokuun 2. episodin aikaan (26.8.-29.8. näyte, punainen pylväs diagrammissa) sekä syyskuun alussa (5.9.-9.9. näyte, keltainen pylväs diagrammissa) hienojen hiukkasten pitoisuudet nousivat voimakkaasti. Myös karkeiden hiukkasten pitoisuus nousi hieman elokuun 2. episodin aikaan. Sekä karkeiden että varsinkin hienojen hiukkasten massapitoisuudet olivat melko korkeat verrattuna Luukin keskimääräisiin hiukkaspitoisuuksiin.



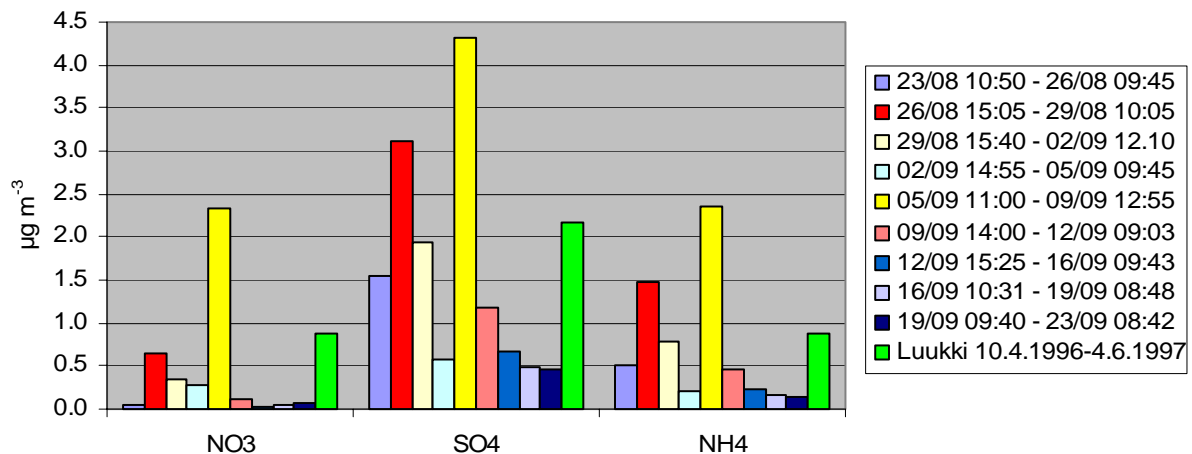
Kuva 43. Hienojen ($PM_{0,16-2,0}$) ja karkeiden ($PM_{2,0-10}$) hiukkasten massapitoisuuksia Herttoniemessä Ilmatieteen laitoksen mittaussarjan aikana elo-syyskuussa 2002. Lisäksi esitetään vertailuaineistona keskimääräinen $PM_{2,3}$ -pitoisuus (10.4.1996-4.6.1997) ja $PM_{2,3-15}$ -pitoisuus (10.4.-20.8.1996) Luukissa (Pakkanen ym. 2001a).

Kuvissa 44 ja 45 on esitetty hienojen hiukkasten ionipitoisuudet. Monokarbonsyilihappojen (asetatti ja formaatti), dikarbonsyilihappojen (glutaraatti, sukkiinaatti, malonaatti ja oksalaatti), kaliumin, nitraatin, sulfaatin ja ammoniumin pitoisuudet nousivat voimakkaasti elokuun 2. episodin aikaan. Episodihiipun aikaan pitoisuudet ovat olleet vielä korkeampia kuin (lähes) kolmen vuorokauden keskiarvopitoisuudet. Myös syyskuun episodissa (5.-9.9. näyte) samojen ionien pitoisuudet kohosivat, mutta tällöin karbonsyilihapoilla ja kaliumilla pitoisuusnousu oli heikompi ja nitraatilla, sulfaatilla ja ammoniumilla voimakkaampi kuin elokuun 2. episodissa. Useimpien edellä mainittujen ionien pitoisuudet olivat korkeat elokuun 2. episodin ja syyskuun episodin aikaan myös verrattuna Luukin keskimääräisiin pitoisuuksiin vuonna 1996-1997.

Kuvissa 46 ja 47 on esitetty eri ionien suhteellinen (prosentti)osuus hienojen hiukkasten massasta. Elokuun 2. episodin aikaan karbonsyilihappojen osuus hiukkasmassasta oli tavallista suurempi, mutta kaliumin, nitraatin, sulfaatin ja ammoniumin osuus hiukkasmassasta ei juuri muuttunut episodin aikaan. Syyskuun episodissa puolestaan vain nitraatin ja ammoniumin osuudet hiukkasmassasta olivat selvästi tavallista korkeammat.



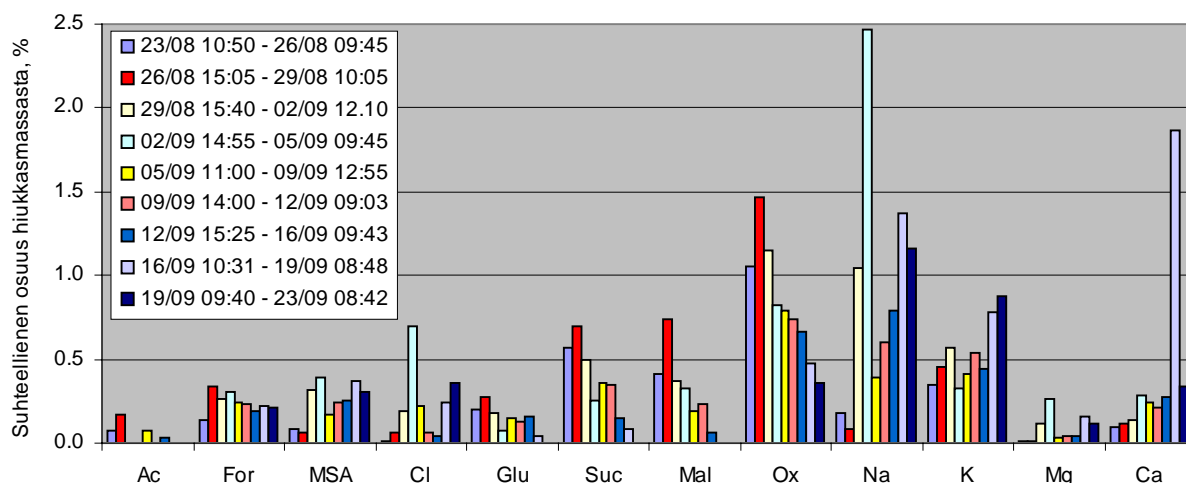
Kuva 44. Orgaanisten ja epäorgaanisten ionien pitoisuuksia hienossa kokofraktioissa ($PM_{0,16-2,0}$) Herttoniemessä Ilmatieteen laitoksen mittaussarjan aikana elo-syyskuussa 2002. Lisäksi esitetään vertailuaineistona Luukin $PM_{2,3}$ -kokoluokan mittaustuloksia 10.4.1996-4.6.1997 (asettiin ja formaatin pitoisuutta ei mitattu, Pakkanen ym. 2001a). Ionien lyhenteet on esitetty luvussa 2.3.



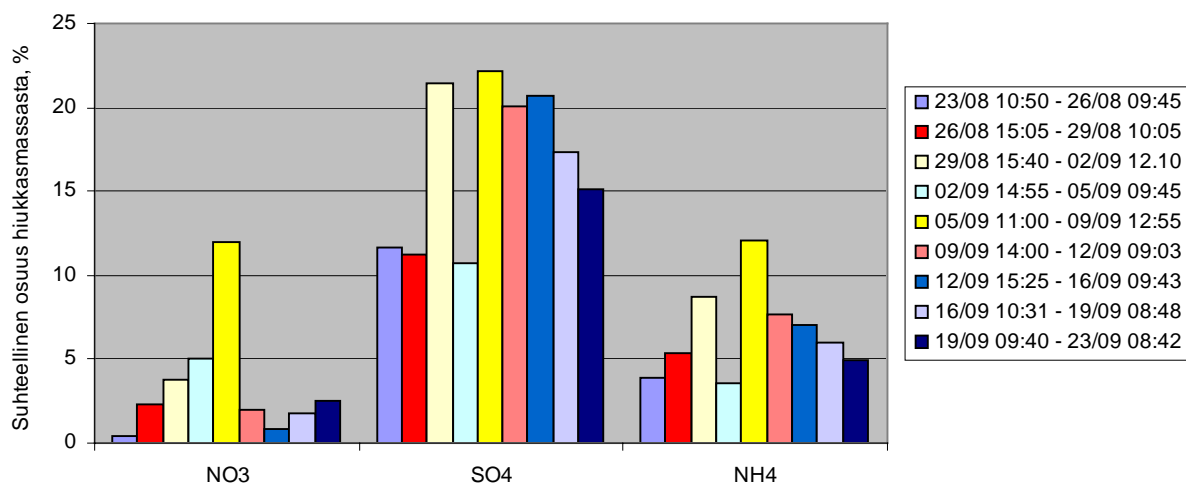
Kuva 45. Nitraatin, ammoniumin ja sulfaatin pitoisuuksia hienossa kokofraktioissa ($PM_{0,16-2,0}$) Herttoniemessä Ilmatieteen laitoksen mittaussarjan aikana elo-syyskuussa 2002. Lisäksi esitetään vertailuaineistona Luukin $PM_{2,3}$ -kokoluokan mittaustuloksia 10.4.1996-4.6.1997 (Pakkanen ym. 2001a).

Monissa tutkimuksissa useita molekyylipainoltaan kevyitä mono- ja dikarboksyylihappoja (mm. asetaatti, formaatti, glutaraatti ja oksalaatti) on pidetty biomassan poltosta peräisin olleiden päästöjen inkaattoreina (Jaffrezo ym. 1998; Ruellan ym. 1999; Zhong ym. 2001; Mayol-Bracero ym. 2002), joskin karboksyylihapoilla on myös monia muita lähteitä (mm. fossiilisten polttoaineiden päästöt, Chebbi ja Carlier 1996). Näin ollen elokuun 2. episodin aikaan kohonnut karboksyylihappojen osuus hiukkasmassasta viittaa biomassan polton päästöihin. Hiukkasten kaliumpitoisuuden pysyminen tavanomaisella tasolla viittaa puolestaan siihen, että elokuun 2. episodin hiukkasmassan päälähteenä eivät ilmeisesti ole olleet liekehtivät metsäpalot kuten jo yksittäishiukkastulosten yhteydessä pohdittiin. On syytä pitää mielessä, että ionipitoisuusmittaukset edustavat noin kolmen vuorokauden keräysjakson keskimääräisiä pitoisuuksia. Esimerkiksi yksittäishiukkasmittausten perusteella hiukkasten kaliumpitoisuus oli episodihuipun aikaan (28.8.) korkeampi kuin referenssipäivinä, mutta

episodin alussa (27.8.) kaliumpitoisuus oli referenssipäivien tasolla (kuvat 40 ja 41). Pääkaupunkiseudulle saapuneiden ilmapvirtausten reitit vaihtelivat episodin kuluessa (kuva 31). Myös maastopalojen peräisin olevien hiukkasten koostumus muuttuu palon eri vaiheissa (liekehtiminen vs. kyteminen). Näin ollen episodin kaukokulkeutuneeseen hiukkasmassaan on ilmeisesti sekoittunut vaihtelevia määriä eri vaiheissa olevien metsäpalojen ja/tai turvepalojen päästöjä sekä myös vaihtelevia määriä päästöjä muista lähteistä, joista keskeisin lienee fossiilisten polttoaineiden käyttö.



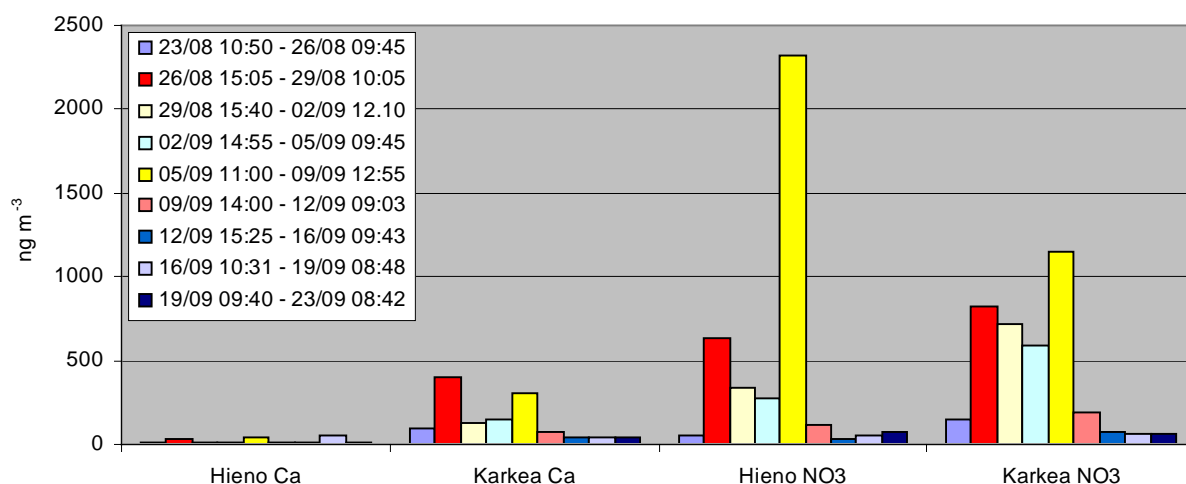
Kuva 46. Orgaanisten ja epäorgaanisten ionien prosenttiosuus hienojen hiukkasten ($PM_{0,16-2,0}$) massapitoisuudesta Herttoniemessä Ilmatieteen laitoksen mittaussarjan aikana elo-syyskuussa 2002.



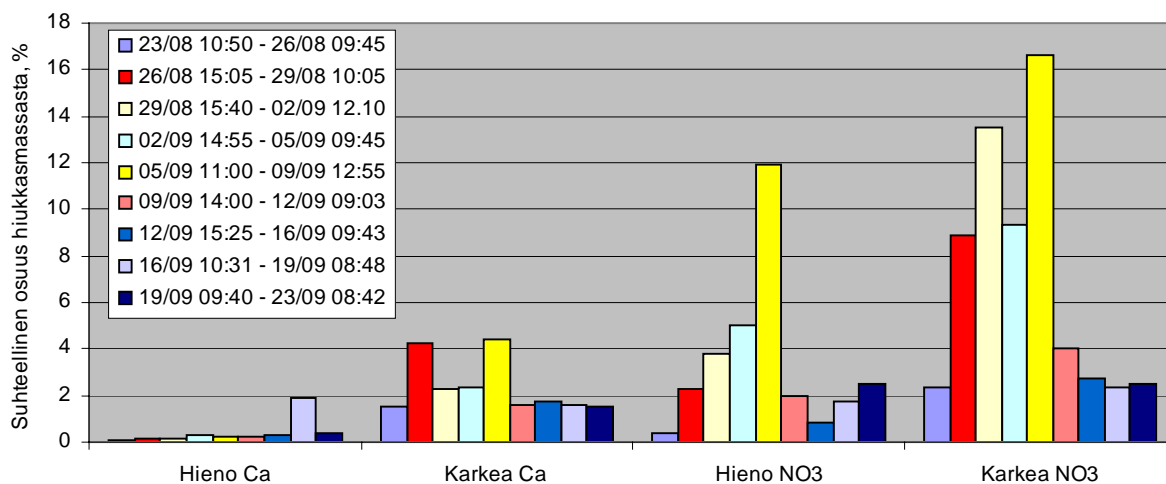
Kuva 47. Nitraatin, ammoniumin ja sulfaatin prosenttiosuus hienojen hiukkasten ($PM_{0,16-2,0}$) massapitoisuudesta Herttoniemessä Ilmatieteen laitoksen mittaussarjan aikana elo-syyskuussa 2002.

Myös syyskuun episodin päälähteeksi on arveltu maastopaloja, sillä tällöin Venäjän metsä- ja turvepalot nostattivat hiukkaspitoisuudet poikkeuksellisen korkeiksi etenkin Kaakkois-Suomessa (Helsingin Sanomat C1 ja A7 6.9.2002). Syyskuun episodista ollaan tekemässä jatkotutkimuksia erityisesti Kaakkois-Suomen osalta ja näin ollen tarkemmat tulokset syyskuun episodin osalta tullaan esittämään myöhemmässä raportissa.

Kuten jo kuvasta 43 kävi ilmi, myös karkeiden hiukkasten massapitoisuus ($PM_{2,0-10}$) oli elokuun 2. episodin aikaan (26.-29.8. näyte) hieman tavallista korkeampi. Elokuun 2. episodin (ja syyskuun episodin) aikaan kalsiumin ja nitraatin pitoisuudet nousivat erityisesti juuri karkeassa kokofraktiossa (kuva 48). Kalsiumin ja nitraatin (prosentti)osuudet hiukkasmassasta olivat myös tavallista korkeampia karkeassa fraktioissa (kuva 49). Koska muilla mitatuilla ioneilla (alustavia mittaustuloksia ei esitetä tässä raportissa) pitoisuudet eivät nousseet samaan aikaan karkeassa fraktioissa, on syytä olettaa, että nitraatti ja kalsium ovat olleet samoissa hiukkasissa. Monissa tutkimuksissa onkin havaittu, että erityisesti juuri karkeiden hiukkasten pinnoille kertyy helposti kulkeutumisen aikana nitraattia kaasuhiukkasmuuntumassa (Kerminen ym. 1997; Song ja Carmichael 1999; Zhuang ym. 1999; Tervahattu ym. 2003). Koska elokuun 2. episodin aikaan karkeiden kalsiumrikkaiden hiukkasten määrä oli tavallista korkeampi Herttoniemessä ionimittausten perusteella ja Kalliossa yksittäishiukkastulosten perusteella, on ilmeisesti ainakin osa näistä hiukkasista kaukokulkeutunut Suomenlahden yli. Ne saattavat olla maastopalojen nostattamia mineraalihiukkasia, mutta paikallisia tai muita kaukaisempia karkeiden hiukkasten lähteitä ei kuitenkaan pystytä sulkemaan pois tämän tutkimuksen perusteella.



Kuva 48. Kalsiumin ja nitraatin pitoisuudet hienossa ($PM_{0,16-2,0}$) ja karkeassa ($PM_{2,0-10}$) kokofraktiossa Herttoniemessä Ilmatieteen laitoksen mittaussarjan aikana elo-syyskuussa 2002.



Kuva 49. Kalsiumin ja nitraatin prosenttiosuus hienojen ($PM_{0,16-2,0}$) ja karkeiden ($PM_{2,0-10}$) hiukkasten massapitoisuudesta Herttoniemessä Ilmatieteen laitoksen mittaussarjan aikana elo-syyskuussa 2002.

5. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSIÄ

Maaliskuun episodi

Pääkaupunkiseudulla oli voimakas ilman pienhiukkasten (PM_{2,5}) kaukokulkeumaepisodi 17.-22.3.2002. Helsingin Kalliossa pienhiukkasten korkein mitattu vuorokausipitoisuus oli tällöin 43 µg m⁻³, mikä on yli viisinkertainen Kallion vuosikeskiarvoon (8 µg m⁻³) verrattuna. Episodi havaittiin myös muualla Suomessa, joskin pohjoisempana hieman myöhemmin ja heikompana kuin etelässä. Hiukkaspitoisuudet nousivat episodin aikaan myös Ruotsissa ja Virossa. Trajektoreiden perusteella ilmamassat tulivat pääkaupunkiseudulle episodin kuluessa Baltian maiden läpi Valko-Venäjän, Ukrainan ja Puolan suunnalta. Samaan aikaan Baltian ja Valko-Venäjän alueella oli voimakas peltojen kevätkulotusjakso.

Suurin osa maaliskuun episodin kaukokulkeutuneesta hiukkasmassasta oli aerodynaamiselta halkaisijaltaan alle 1 µm kokoluokassa. Akkumulaatiomoodin hiukkasten lukumääräpitoisuus oli episodin aikaan moninkertainen verrattuna referenssipäiviin. Yksittäisten hiukkasten ja koko hiukkasmassan kemiallinen tutkimus osoitti, että kaliumin suhteellinen osuus verrattuna muiden mitattujen alkuaineiden pitoisuuksiin ja hiukkasmassan kokonaispitoisuuteen oli episodin aikana huomattavasti korkeampi kuin referenssipäivinä. Kaliumia pidetään hyvänä biomassan poltosta peräisin olevien hiukkasten merkkiaineena, joten kohonnut kaliumpitoisuus viittaa siihen että peltojen kevätkulotukset Baltian ja Valko-Venäjän alueella olivat ilmeisesti kaukokulkeutuneiden hiukkasten päälähde. Myös hiukkasmassan sisältämien suoraketjuisten alkaanien pitoisuussuhteet indikoivat hiukkasten olleen peräisin biomassan poltosta.

Episodin hiukkaset sisälsivät runsaasti myös sulfaattia, nitraattia, ammoniumia ja hiiltä, joita kaikkia syntyy suoraan tai kaasu-hiukkasmuuntuman kautta biomassan poltosta. Hiukkasissa oli jonkin verran myös piitä ja natriumia, jotka olivat peräisin biomassan polton lisäksi mahdollisesti fossiilisten polttoaineiden käytön päästöistä ja natrium myös meriaerosoleista. Hiukkasten rikkipitoisuus oli melko suuri suhteessa kaliumpitoisuuteen varsinkin episodihuipun aikaan. Muissa tutkimuksissa on havaittu, että biomassan poltosta peräisin oleviin hiukkasiin kertyy helposti runsaasti sulfaattia mikäli sulfaattiyhdisteitä tai rikkidioksidia on paljon ilmassa. Kevätkulotuksista peräisin oleviin hiukkasiin on näin ollen kertynyt ilmeisesti sulfaattia myös fossiilisten polttoaineiden päästöistä, sillä niillä on keskeinen vaikutus ilman rikkipitoisuuksiin teollisuusmaissa. Fossiilisten polttoaineiden päästöihin viittasivat myös erityisesti episodin huipun aikana kohonneet hiukkasten vanadiinipitoisuudet. Hiukkasmaisten PAH-yhdisteiden pitoisuudet olivat myös korkeat episodin aikaan. Ne olivat ilmeisesti peräisin sekä biomassan polton että fossiilisten polttoaineiden päästöistä ja osin myös paikallisista ja/tai muista kauempana sijaitsevista lähteistä.

Elokuun episodit

Elokuussa havaittiin pääkaupunkiseudulla kaksi hiukkasten kaukokulkeumaepisodia (12.-16.8. ja 26.-29.8.2002), jotka eivät kuitenkaan olleet aivan yhtä voimakkaita kuin maaliskuun episodi. Elokuun 1. episodin aikaan hiukkaspitoisuudet nousivat pääkaupunkiseudun lisäksi myös muualla Etelä-Suomessa sekä Länsi-Suomessa. Episodi havaittiin myös Ruotsissa ja Virossa. Elokuun 2. episodin aikaan hiukkaspitoisuudet nousivat laajalla alueella Suomessa, mutta pohjoisessa episodi oli huomattavasti heikompi kuin etelässä. Episodi havaittiin myös Ruotsissa.

Trajektoreiden perusteella elokuun 1. episodin aikaan ilmamassat tulivat pääkaupunkiseudulle Länsi-Venäjän ja Itä-Viron sekä Itä-Latvian raja-alueen kautta Valko-Venäjän suunnalta. Elokuun 2. episodin aikana ilmamassat kulkeutuivat Itämeren tai Länsi-Viron kautta Latvian, Länsi-Venäjän ja Valko-Venäjän suunnalta. Episodien aikaan ilmamassojen kulkeutumisreiteillä oli monia maastopaloja.

Elokuun episodien kaukokulkeutuneesta hiukkasmassasta suurin osa oli aerodynaamiselta halkaisijaltaan alle 1 µm kokoluokassa. Akkumulaatiomoodin hiukkasten lukumääräpitoisuus kasvoi selvästi elokuun 1. episodin aikaan ja hieman myös elokuun 2. episodin aikaan. Yksittäishiukkasten alkuaineanalyysi osoitti, elokuun episodien hiukkaset olivat alkuainesuhteiltaan hyvin samankaltaisia kuin maaliskuussa. Kaliumin suhteellinen osuus hiukkasissa oli elokuun 1. episodin aikaan korkeampi kuin referenssipäivinä, mutta ei kuitenkaan kohonnut niin korkeaksi kuin maaliskuun episodin aikaan. Elokuun 2. episodin aikaan kaliumin osuus oli episodin alussa tavanomaisella tasolla ja episodihuiipun aikaan hieman tavallista korkeampi.

Elokuun episodien aikaan nousivat myös ammoniummin ja ammoniakkin yhteispitoisuus sekä nitraatin ja sulfaatin pitoisuudet. Elokuun 2. episodin osalta mitattiin tarkemmin lisäksi useiden muiden ionien pitoisuuksia sekä hienossa (PM_{0,16-2,0}) että karkeassa (PM_{2,0-10}) kokoluokassa. Kaliumin, nitraatin, sulfaatin, ammoniumin ja useiden molekyyliainoltaan kevyiden mono- ja dikarboksyylihappojen pitoisuudet (mm. asetaatti, formaatti, glutaraatti ja oksalaatti) kasvoivat voimakkaasti hienossa hiukkasfraktioissa elokuun 2. episodin aikaan. Kuitenkin ainoastaan karboksyylihappojen suhteellinen osuus hienojen hiukkasten massasta oli tavallista korkeampi.

Kaliumin lisäksi myös molekyyliainoltaan kevyitä mono- ja dikarboksyylihappoja (mm. asetaatti, formaatti, glutaraatti ja oksalaatti) pidetään biomassan polton merkkiaineina, joten elokuun episodien keskeinen hiukkaslähde on ilmeisesti ollut Baltian, Länsi-Venäjän ja/tai Valko-Venäjän alueilla olleet maastopalot. Kaliumin suhteellinen osuus hiukkasista oli kuitenkin varsinkin elokuun 2. episodin aikaan matalampi kuin maaliskuun episodin aikaan. Yksi syy tähän voi olla se, että maaliskuussa poltettiin heinäkasveja kun taas elokuussa suurin osa päästöistä oli ilmeisesti peräisin metsäpaloista. Heinäkasvien palamisessa syntyvien hiukkasten kaliumipitoisuus on yleensä korkeampi kuin puuvartisen kasvien. On myös hyvin mahdollista, että elokuun episodien päästöt ovat olleet ainakin osin peräisin kyteivistä metsä- tai turvepaloista. Kytevästä biomassan palamisesta peräisin olevien hiukkasten kaliumipitoisuus on matalampi kuin liekehtivästä palamisesta peräisin olevien hiukkasten. Myös hiukasten rikkipitoisuus oli korkea suhteessa kaliumin pitoisuuteen elokuun episodien aikaan. Suurelta osin kaliumin melko matala suhteellinen osuus hiukkasista ja hiukkasten korkea S/K-suhde selittyneekin samalla tavalla kuin maaliskuun episodin yhteydessä: biomassan poltosta peräisin oleviin hiukkasiin on kertynyt runsaasti sulfaattia, joka on osittain peräisin biomassan polton rikkidioksidipäästöistä, mutta korkeiden rikkipitoisuuksien osalta myös fossiilisten polttoaineiden käytöstä syntyvistä rikkipäästöistä.

Elokuun 1. episodin aikaan pääkaupunkiseudulle kaukokulkeutui pienhiukkasten lisäksi myös ilmeisesti jonkin verran karkeita hiukkasia (PM_{2,5-10}). Myös elokuun 2. episodin aikaan saattoi kaukokulkeutua melko vähäinen määrä karkeita hiukkasia. Yksittäishiukkasmittausten perusteella episodien aikaan karkeissa hiukkasissa oli tavallista suurempia määriä runsaasti kalsiumia sisältäviä hiukkasia. Myös elokuun 2. episodin osalta tehtyjen ionimittausten perusteella kalsiumin suhteellinen osuus karkeasta hiukkasmassasta kohosi episodin aikaan. Elokuun 1. episodissa ainakin osa näistä karkeista hiukkasista oli pallomaisia lentotuhkahiukkasia, jotka saattoivat olla trajektoreiden ja alkuainesuhteidensa perusteella

peräisin Narvan ja/tai Slantsin alueiden energia- ja teollisuuslaitoksista. Molempien episodien aikaan runsaasti kalsiumia sisältäviä ja muita mineraalihiukkasia on myös saattanut kulkeutua hieman maastopalojen aiheuttamien kuumien ilmavirtausten nostattamina kasvien pinnoilta ja maaperästä paloalueita. Paikallisia tai muita kaukaisempia kalsiumrikkaiden karkeiden hiukkasten lähteitä ei kuitenkaan pystytty sulkemaan pois tämän tutkimuksen perusteella.

Johtopäätöksiä

Tämän tutkimuksen perusteella maaliskuun hiukkasepisodin keskeinen lähde oli peltojen kevätkulotuksen päästöt Baltian ja Valko-Venäjän alueilla. Elokuun episodien hiukkasmassan keskeinen lähde oli ilmeisesti Baltian, Länsi-Venäjän ja/tai Valko-Venäjän alueilla olleet maastopalot. Sekä maaliskuun että elokuun episodien kaukokulkeutuneeseen hiukkasmassan oli sekoittunut myös vaihtelevia määriä päästöjä muista lähteistä, joista keskeisin lienee fossiilisten polttoaineiden käyttö. Elokuun 1. episodin aikaan pääkaupunkiseudulle kaukokulkeutui myös ilmeisesti myös jonkin verran karkeita hiukkasia, jotka saattoivat olla peräisin Narvan ja/tai Slantsin alueen energia- ja teollisuuslaitoksista. Kummankin elokuun episodin aikaan myös maastopalojen nostattamia karkeita hiukkasia on saattanut kaukokulkeutua hieman pääkaupunkiseudulle.

Tämän tutkimuksen valossa Baltian ja Venäjän sekä Valko-Venäjän lähialueiden maastopalot ja laajamittainen kasvintähteiden kulutus pelloilla yhdessä fossiilisen polttoaineiden päästöjen kanssa vaikuttavat sopivissa sääoloissa melko voimakkaasti ilman pienhiukkaspitoisuuksiin myös Suomessa. Tutkittujen episodien aikaan ilman pienhiukkaspitoisuudet kohosivat muutamien päivien ajaksi jopa satojen kilometrien päässä päästölähteistä. Näin ollen episodien aikaan ihmisiä on altistunut tavallista korkeammille hiukkaspitoisuuksille melko laajoilla alueilla. Suurin osa episodien kaukokulkeutuneista hiukkasista oli pienhiukkasia, jotka ovat terveydelle erityisen haitallisia sillä ne pääsevät tunkeutumaan keuhkorakkuloihin saakka. Polttoperäisten hiukkasten tiedetään sisältävän runsaasti terveydelle haitallisia yhdisteitä, ja esimerkiksi maaliskuun episodin aikaan PAH-yhdisteiden pitoisuudet olivat melko korkeat.

6. LÄHDELUETTELO

- Aalto, P., Hameri, K., Becker, E., Weber, R., Salm, J., Makela, J.M., Hoell, C., O'Dowd, C.D., Karlsson, H., Hansson, H.C., Vakeva, M., Koponen, I.K., Buzorius, G., & Kulmala, M. 2001. Physical characterization of aerosol particles during nucleation events. *Tellus Series B-Chemical and Physical Meteorology* 53 (4): 344-358.
- Aarnio, P., Haaparanta, S., & Koskentalo, T. 2002. Ilmanlaatu pääkaupunkiseudulla vuonna 2001. Pääkaupunkiseudun julkaisusarja C 2002: 17. Helsinki, Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta (YTV). 92 s.
- Allen, A.G. & Miguel, A.H. 1995. Biomass Burning in the Amazon - Characterization of the Ionic Component of Aerosols Generated from Flaming and Smoldering Rain-Forest and Savanna. *Environmental Science & Technology* 29 (2): 486-493.
- Andreae, M.O., Andreae, T.W., Annegarn, H., Beer, J., Cachier, H., le Canut, P., Elbert, W., Maenhaut, W., Salma, I., Wienhold, F.G., & Zenker, T. 1998. Airborne studies of aerosol emissions from savanna fires in southern Africa: 2. Aerosol chemical composition. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 103 (D24): 32119-32128.
- Andreae, M.O. & Merlet, P. 2001. Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochemical Cycles* 15 (4): 955-966.
- Breed, C.A., Arocena, J.M., & Sutherland, D. 2002. Possible sources of PM10 in Prince George (Canada) as revealed by morphology and in situ chemical composition of particulate. *Atmospheric Environment* 36 (10): 1721-1731.
- Chebbi, A. & Carlier, P. 1996. Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review. *Atmospheric Environment* 30 (24): 4233-4249.
- Christensen, K.A., Stenholm, M., & Livbjerg, H. 1998. The formation of submicron aerosol particles, HCl and SO₂ in straw-fired boilers. *Journal of Aerosol Science* 29 (4): 421-444.
- Dachs, J., Glenn, T.R., Gigliotti, C.L., Brunciak, P., Totten, L.A., Nelson, E.D., Franz, T.P., & Eisenreich, S.J. 2002. Processes driving the short-term variability of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Baltimore and northern Chesapeake Bay atmosphere, USA. *Atmospheric Environment* 36 (14): 2281-2295.
- de Miranda, R.M., Andrade, M.D., Worobiec, A., & Van Grieken, R. 2002. Characterisation of aerosol particles in the Sao Paulo Metropolitan Area. *Atmospheric Environment* 36 (2): 345-352.
- de Zarate, I.O., Ezcurra, A., Lacaux, J.P., & Van Dinh, P. 2000. Emission factor estimates of cereal waste burning in Spain. *Atmospheric Environment* 34 (19): 3183-3193.
- Dockery, D.W. & Pope, C.A. 1994. Acute Respiratory Effects of Particulate Air-Pollution. *Annual Review of Public Health* 15: 107-132.
- 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.
- Esbert, R.M., Diaz-Pache, F., Grossi, C.M., Alonso, F.J., & Ordaz, J. 2001. Airborne particulate matter around the Cathedral of Burgos (Castilla y Leon, Spain). *Atmospheric Environment* 35 (2): 441-452.
- Ezcurra, A., de Zarate, I.O., Dhin, P.V., & Lacaux, J.P. 2001. Cereal waste burning pollution observed in the town of Vitoria (northern Spain). *Atmospheric Environment* 35 (8): 1377-1386.
- Fang, M., Zheng, M., Wang, F., To, K.L., Jaafar, A.B., & Tong, S.L. 1999. The solvent-extractable organic compounds in the Indonesia biomass burning aerosols - characterization studies. *Atmospheric Environment* 33 (5): 783-795.

- Freeman, D.J. & Cattell, F.C.R. 1990. Wood-Burning as a Source of Atmospheric Polycyclic Aromatic-Hydrocarbons. *Environmental Science & Technology* 24 (10): 1581-1585.
- Gaudichet, A., Echalar, F., Chatenet, B., Quisefit, J.P., Malingre, G., Cachier, H., Buatmenard, P., Artaxo, P., & Maenhaut, W. 1995. Trace-Elements in Tropical African Savanna Biomass Burning Aerosols. *Journal of Atmospheric Chemistry* 22 (1-2): 19-39.
- Gordon, G.E. 1988. Receptor Models. *Environmental Science & Technology* 22 (10): 1132-1142.
- Haapala, H., Goltsova, N., Pitulko, V., & Lodenius, M. 1996a. The effects of simultaneous large acidic and alkaline airborne pollutants on forest soil. *Environmental Pollution* 94 (2): 159-168.
- Haapala, H., Goltsova, N., Seppala, R., Huttunen, S., Kouki, J., Lamppu, J., & Popovichev, B. 1996b. Ecological condition of forests around the eastern part of the Gulf of Finland. *Environmental Pollution* 91 (2): 253-265.
- Haapala, H. 1999. Millaista pölyä hengitämme. Leijuma-analysointoreiden hiukkasnäytteiden tutkiminen. Pääkaupunkiseudun julkaisusarja C 1999: 18. Helsinki, Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta (YTV). 37 s.
- Haapala, H., Goltsova, N., & Lodenius, M. 2001. Heavy metal solubility in podzolic soils exposed to the alkalizing effect of air pollutants. *Environmental Pollution* 115 (1): 33-41.
- Harrison, R.M., Smith, D.J.T., & Luhana, L. 1996. Source apportionment of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons collected from an urban location in Birmingham, UK. *Environmental Science & Technology* 30 (3): 825-832.
- Hedberg, E., Kristensson, A., Ohlsson, M., Johansson, C., Johansson, P.-A., Swietlicki, E., Vesely, V., Wideqvist, U., & Westerholm, R. 2002. Chemical and physical characterization of emissions from birch wood combustion in a wood stove. *Atmospheric Environment* 36 (30): 4823-4837.
- Ikegami, M., Okada, K., Zaizen, Y., Makino, Y., Jensen, J.B., Gras, J.L., & Harjanto, H. 2001. Very high weight ratios of S/K in individual haze particles over Kalimantan during the 1997 Indonesian forest fires. *Atmospheric Environment* 35 (25): 4237-4243.
- Jaffrezo, J.L., Davidson, C.I., Kuhns, H.D., Bergin, M.H., Hillamo, R., Maenhaut, W., Kahl, J.W., & Harris, J.M. 1998. Biomass burning signatures in the atmosphere of central Greenland. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 103 (D23): 31067-31078.
- Jambers, W., Debock, L., & Vangrieken, R. 1995. Recent Advances in the Analysis of Individual Environmental Particles - a Review. *Analyst* 120 (3): 681-692.
- Karppinen, A., Härkönen, J., Kukkonen, J., Aarnio, P., & Koskentalo, T. 2003. Statistical model for assessing the portion of fine particulate matter transported regionally and long range to urban air. *Scandinavian Journal of Work, Environment & Health* (in press).
- Kauppinen, E.I. & Pakkanen, T. 1990. Coal combustion aerosols: a field study. *Environmental Science & Technology* 24: 1811-1818.
- Kendall, M., Hamilton, R.S., Watt, J., & Williams, I.D. 2001. Characterisation of selected speciated organic compounds associated with particulate matter in London. *Atmospheric Environment* 35 (14): 2483-2495.
- 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., Ojanen, C., Pakkanen, T., Hillamo, R., Aurela, M., & Merilainen, J. 2000. Low-molecular-weight dicarboxylic acids in an urban and rural atmosphere. *Journal of Aerosol Science* 31 (3): 349-362.

- Kim, B.G. & Park, S.U. 2001. Transport and evolution of a winter-time Yellow sand observed in Korea. *Atmospheric Environment* 35 (18): 3191-3201.
- Kreidenweis, S.M., Remer, L.A., Bruintjes, R., & Dubovik, O. 2001. Smoke aerosol from biomass burning in Mexico: Hygroscopic smoke optical model. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 106 (D5): 4831-4844.
- Kulmala, M., Pirjola, U., & Makela, J.M. 2000. Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles. *Nature* 404 (6773): 66-69.
- Kulmala, M., Hameri, K., Aalto, P.P., Makela, J.M., Pirjola, L., Nilsson, E.D., Buzorius, G., Rannik, U., 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 Series B-Chemical and Physical Meteorology* 53 (4): 324-343.
- Kupiainen, K., Tervahattu, H., & Räisänen, M. 2003. Experimental studies about the impact of traction sand on urban road dust composition. *The Science of the Total Environment* 308 (1-3): 175-184.
- Laden, F., Neas, L.M., Dockery, D.W., & Schwartz, J. 2000. Association of fine particulate matter from different sources with daily mortality in six US cities. *Environmental Health Perspectives* 108 (10): 941-947.
- Leinonen, L. 2001. *Ilmanlaatumittauksia 2000*. Helsinki, Ilmatieteen laitos. 224 s.
- Liu, X.D., Van Espen, P., Adams, F., Cafmeyer, J., & Maenhaut, W. 2000. Biomass burning in southern Africa: Individual particle characterization of atmospheric aerosols and savanna fire samples. *Journal of Atmospheric Chemistry* 36 (2): 135-155.
- Mayol-Bracero, O.L., Guyon, P., Graham, B., Roberts, G., Andreae, M.O., Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S., & Artaxo, P. 2002. Water-soluble organic compounds in biomass burning aerosols over Amazonia - 2. Apportionment of the chemical composition and importance of the polyacidic fraction. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 107 (D20): art. no.-8091.
- Morawska, L. & Zhang, J.F. 2002. Combustion sources of particles. 1. Health relevance and source signatures. *Chemosphere* 49 (9): 1045-1058.
- 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. Helsinki, Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta (YTV). 74 s.
- Ooki, A., Uematsu, M., Miura, K., & Nakae, S. 2002. Sources of sodium in atmospheric fine particles. *Atmospheric Environment* 36 (27): 4367-4374.
- Pakkanen, T., Loukkola, K., Hillamo, R., Aarnio, P., & Koskentalo, T. 2001a. Hengitettävien hiukkasten kokojakauma, koostumus ja lähteet pääkaupunkiseudulla - jatkotutkimukset. Pääkaupunkiseudun julkaisusarja C 2001: 14. Helsinki, Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta (YTV). 35 s.
- Pakkanen, T.A., Loukkola, K., Korhonen, C.H., Aurela, M., Makela, T., Hillamo, R.E., Aarnio, P., Koskentalo, T., Kousa, A., & Maenhaut, W. 2001b. Sources and chemical composition of atmospheric fine and coarse particles in the Helsinki area. *Atmospheric Environment* 35 (32): 5381-5391.
- Paoletti, L., Diociaiuti, M., De Berardis, B., Santucci, S., Lozzi, L., & Picozzi, P. 1999. Characterisation of aerosol individual particles in a controlled underground area. *Atmospheric Environment* 33 (22): 3603-3611.
- Paoletti, L., De Berardis, B., & Diociaiuti, M. 2002. Physico-chemical characterisation of the inhalable particulate matter (PM10) in an urban area: an analysis of the seasonal trend. *Science of the Total Environment* 292 (3): 265-275.

- Park, S.S., Kim, Y.J., & Kang, C.H. 2002. Atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons in Seoul, Korea. *Atmospheric Environment* 36 (17): 2917-2924.
- Pekkanen, J., Timonen, K.L., Ruuskanen, J., Reponen, A., & Mirme, A. 1997. Effects of ultrafine and fine particles in urban air on peak expiratory flow among children with asthmatic symptoms. *Environmental Research* 74 (1): 24-33.
- Penttinen, P., Timonen, K.L., Tiittanen, P., Mirme, A., Ruuskanen, J., & Pekkanen, J. 2001. Ultrafine particles in urban air and respiratory health among adult asthmatics. *European Respiratory Journal* 17 (3): 428-435.
- Pereira, E.B., Setzer, A.W., Gerab, F., Artaxo, P.E., Pereira, M.C., & Monroe, G. 1996. Airborne measurements of aerosols from burning biomass in Brazil related to the TRACE a experiment. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 101 (D19): 23983-23992.
- Radke, L.F., Hegg, D.A., Hobbs, P.V., Nance, J.D., Lyons, J.H., Laursen, K.K., Weiss, R.E., Riggan, P.J., & Ward, D.E. 1991. Particulate and trace gas emissions from large biomass fires in North America. Teoksessa: Levine, J.S. (toim.). *Global Biomass Burning*. Cambridge, The MIT Press. 209-224 ss.
- Ruellan, S., Cachier, H., Gaudichet, A., Masclet, P., & Lacaux, J.P. 1999. Airborne aerosols over central Africa during the experiment for regional sources and sinks of oxidants (EXPRESSO). *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 104 (D23): 30673-30690.
- Ryall, D.B., Derwent, R.G., Manning, A.J., Redington, A.L., Corden, J., Millington, W., Simmonds, P.G., O'Doherty, S., Carslaw, N., & Fuller, G.W. 2002. The origin of high particulate concentrations over the United Kingdom, March 2000. *Atmospheric Environment* 36 (8): 1363-1378.
- Schwartz, J., Dockery, D.W., & Neas, L.M. 1996. Is daily mortality associated specifically with fine particles? *Journal of the Air & Waste Management Association* 46 (10): 927-939.
- Seinfeld, J.H. & Pandis, S.N. 1998. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. New York, John Wiley & Sons, Inc. 1326 s.
- SFS-5008 1984. Ilmansuojelu. Leijuvan pölyn sisältämän lyijyn massakonsentraation määrittäminen. Atomiabsorptiospektrometrinen määrittäminen. Helsinki, Suomen standardisoimisliitto. 7 s.
- Simcik, M.F., Eisenreich, S.J., & Liroy, P.J. 1999. Source apportionment and source/sink relationships of PAHs in the coastal atmosphere of Chicago and Lake Michigan. *Atmospheric Environment* 33 (30): 5071-5079.
- Simoneit, B.R.T. 2002. Biomass burning - A review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Applied Geochemistry* 17 (3): 129-162.
- Slater, J.F., Currie, L.A., Dibb, J.E., & Benner, J., B. A. 2002. Distinguishing the relative contribution of fossil fuel and biomass combustion aerosols deposited at Summit, Greenland through isotopic and molecular characterization of insoluble carbon. *Atmospheric Environment* 36 (28): 4463-4477.
- Song, C.H. & Carmichael, G.R. 1999. The aging process of naturally emitted aerosol (sea-salt and mineral aerosol) during long range transport. *Atmospheric Environment* 33 (14): 2203-2218.
- Tanner, R.L., Parkhurst, W.J., Valente, M.L., Humes, K.L., Jones, K., & Gilbert, J. 2001. Impact of the 1998 Central American fires on PM2.5 mass and composition in the southeastern United States. *Atmospheric Environment* 35 (36): 6539-6547.
- 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-Atmospheres* 107 (D7-D8): art. no.-4053.

- Tervahattu, H., Hongisto, M., Aarnio, P., Kupiainen, K., Sillanpää, M., & Saarikoski, S. 2002b. Hiukkasten kaukokulkeuma syyskuussa 2001. Pääkaupunkiseudun julkaisusarja C 2002:7. Helsinki, Pääkaupunkiseudun yhteistyövaltuuskunta (YTV). 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-Atmospheres* 107 (D16): art. no.-4319.
- Tervahattu, H., Hongisto, M., Aarnio, P., Kupiainen, K., & Sillanpää, M. 2003. Identification of a transborder particle pollutant episode in Finland. - submitted.
- 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-Atmospheres* 102 (D3): 3683-3699.
- Watson, J.G., Chow, J.C., & Houck, J.E. 2001. PM_{2.5} chemical source profiles for vehicle exhaust, vegetative burning, geological material, and coal burning in Northwestern Colorado during 1995. *Chemosphere* 43 (8): 1141-1151.
- Wingfors, H., Sjodin, A., Haglund, P., & Brorstrom-Lunden, E. 2001. Characterisation and determination of profiles of polycyclic aromatic hydrocarbons in a traffic tunnel in Gothenburg, Sweden. *Atmospheric Environment* 35 (36): 6361-6369.
- Yunker, M.B., Macdonald, R.W., Vingarzan, R., Mitchell, R.H., Goyette, D., & Sylvestre, S. 2002. PAHs in the Fraser River basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition. *Organic Geochemistry* 33 (4): 489-515.
- Zhong, Z.C., Victor, T., & Balasubramanian, R. 2001. Measurement of major organic acids in rainwater in Southeast Asia during burning and non-burning periods. *Water Air and Soil Pollution* 130 (1-4): 457-462.
- Zhuang, H., Chan, C.K., Fang, M., & Wexler, A.S. 1999. Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles. *Atmospheric Environment* 33 (26): 4223-4233.