

TARTU ÜLIKOOL
Füüsika-keemia teaduskond
Keskkonnanfüüsika instituut

ANNA PUGATŠOVA

**ATMOSFÄÄRIAEROSOO LI MÕÕTMESPEKTRI ISELOOMU JA
OSAKESTE KOGUKONTSENTRATSIOONI SEOSE UURIMINE
ÕHUMASSI PÄRITOLUGA**

Magistritöö

Eriala: keskkonnanfüüsika

Juhendaja: Erakorraline vanemteadur EDUARD TAMM

Tartu 2004

SISUKORD

Sissejuhatus	3
1. Aerosoolide klassifikatsioon. Aerosooliosakeste suurused ja kujud	5
1.1. Aerosoolide klassifikatsioon, aerosooliosakeste suurused ja kujud	5
1.2. Aerosooli osakeste jaotused	10
2. Mõõtmiste korraldamise kirjeldus. Kasutatud aparatuur	19
3. Uurimistöö kirjeldus. Saadud tulemused	23
3.1. Ülesande püstitus	23
3.2. Kogutud andmete kirjeldus	23
3.3. Peakomponentide meetodi kirjeldus. Faktoranalüüsi kirjeldus.	28
3.4. Faktoranalüüsi kasutamine käesolevas uurimistöös	32
3.4.1. Faktoranalüüsi mooduli kirjeldus	32
3.4.2. Mooduli rakendamine	32
3.4.3. Mõõdetud kontsentratsiooni määramine, kasutades teised STATISTICA võimalused	34
4. Saadud tulemuste analüüs	35
Kokkuvõtte	47
Kasutatus kirjandus	49
Summary	51

SISSEJUHATUS

Minu magistritöö teema on atmosfääriaerosooli mõõtmespektri iseloomu ja osakeste kogukontsentratsiooni seose uurimine õhumassi päritoluga. See uurimistöö on minu diplomitöö järg. Teema valiku põhjuseks on olulise statistilise analüüsi teostamise ja õppeprotsessi jooksul kogutud teadmiste rakenduse võimalused sellises valdkonnas nagu keskkonnanäüsika. See annab võimaluse veelgi lähemaks uurida meie atmosfääri ja protsesse, mis toimuvad atmosfääris, seisundi. Uurimistöö annab veel võimaluse rakendada kogutud teadmisi statistikaprogrammide pakettide kasutamisel.

Nagu eespool oli öeldud, aerosooliosakesed – õhus hõljuvad vedelad või tahked osakesed, mis võivad olla loodusliku või inimtekkelise päritoluga. Aerosooli mikrofüüsikalised omadused on määratud selle osakeste jaotusega nende läbimõõdu järgi (mõõtmespektriga). Mõõtmespekter kujuneb osakeste tekkeprotsesside, nende mitmesuguste kasvu- ja kahanemise protsesside ja väljasadestumise protsesside tulemusena. Nimetatud protsesside intensiivsus sõltub oluliselt õhumassi eelajaloost – selle päritolust ja liikumise trajektooriga. Nende protsesside uurimiseks on viimase ligi paarikümne aasta jooksul keskkonnanäüsika instituudis ehitatud originaalse elektrilise aerosoolispektromeetritega tehtud Eesti erinevates kohtades suur hulk lühemaid ja pikemaid (paar nädalat kuni mitu kuud) atmosfääriaerosooli mõõtmespektri mõõteseriaid. Kogutud aegread võimaldavadki teha, kasutades ka õhumasside tagasiarvutatud trajektoore, mõõtmespektri õhumassi päritolust sõltuvuse analüüsi. Siin tuleb ka arvesse võtta aerosoolsaastet, mille tase on määratud lähedaste või kaugete saasteallikate paigutuse ja

võimsusega. Saasteallikate määramiseks tuleb kasutada majandusgeograafia kaarte. Kõik kogutud andmed tuleb statistiliselt töödeldada, kasutades multivariatiivseid statistikameetodeid. Sealjuures saab kasutada olemasolevaid statistikaprogrammide pakette. Selles uurimistöös on kasutatud interaktiivsete programmide paketti STATISTICA®.

1.AEROSOOLIDE KLASSIFIKATSIOON. AEROSOOLIOSAKESTE SUURUSED JA KUJUD. AEROSOOLIOSAKESTE JAOTUSED

1.1 Aerosoolide klassifikatsioon, aerosooliosakeste suurused ja kujud

Aerosoolid ehk aerodispersned süsteemid on tahkete või vedelate osakeste suspensioon gaasis, enamasti õhus. Mõiste „aerosool“ tähistab seega kahefaasilist süsteemi – gaasiline keskkond koos tahke või vedela dispersse faasiga, see mõiste ühendab gaasilise keskkonna ja selles hõljuvad osakesed.

Aerosoolide klassifitseeritakse mitmel erineval alusel:

- tekkemehhanismi alusel,
- osakeste agregaatoleku alusel,
- osakeste suuruse alusel,
- osakeste mõõtmete erinevuse alusel,
- sega-alusel.

Tekkemehhanismi alusel jagatakse aerosoolid kaheks klassiks: dispersioonaaerosoolid ja kondensatsioonaaerosoolid. Dispersioonaaerosoolid moodustuvad tahkete või vedelate ainete dispergeerimise (peenestamise, pihustamise) teel või pulbritaoliste ainete suspendeerunud olekusse ülemineku protsessi jooksul. Kondensatsioonaaerosoolid moodustatakse üleküllastatud aurude ruumikondensatsiooni teel ja gaasireaktsioonide teel, mille jooksul moodustuvad mittelenduvad produktid, näiteks

tahm ja väävelhape. Nende kahe klassi vahe, peale tekkemehhanismi, seisneb ka selles, et paljudel juhtudel dispesiooniaerosoolide osakesed on tunduvalt jämedamad kui kondensatsiooniaerosoolidel, need aerosoolid on polüdisperssemad, ja tahke dispersse faasi puhul koosnevad nad individuaalsetest või väheagregeeritud täiesti ebakorrapärase kujuga osakestest. Kondensatsiooniaerosoolide tahked osakesed kujutavad endast sageli hõredaid agregate, mis koosnevad suurest arvust korrapärase kujuga kristalli- või kerakujulistest esialgsetest osakestest.

Osakeste agregaatoleku alusel jagatakse aerosoolid tahke ja vedela dispersse faasiga aerosoolideks. Nende põhiline erinevus on selles, et vedelatel osakestel on korrapärane kerakuju, ja koaguleerumisprotsessis nad kleepuvad teineteise külge nii, et annavad jälle kerakujulise osakese. Tahked osakesed võivad aga olla väga mitmesuguse kujuga ja koaguleerumisprotsessis tekivad enam-vähem hõredad agregaadid, millel võib olla ka väga mitmesugune kuju, ja nende näivtihedus võib olla mitu korda väiksem aine tihedust, millest nad koosnevad.

Osakeste mõõtmete erinevuse alusel jagatakse aerosoolid mono- ja polüdispersseteks aerosoolideks. Monodispersne aerosool sisaldab ühe suurusega osakesi, polüdispersne aerosool aga erineva suurusega osakesi. Ideaalsed monodisperssed aerosoolid looduses puuduvad, praktikas loetakse monodispersseks kitsa suurusjaotusega aerosooli. Siin on mono- ja polüdispersse aerosooli vaheline piir väga tinglik.

Sega-alusel on käibel mitu erinevat klassifikatsiooni. Neist kõige täpsemini on määratletud Fuchs'i oma (1955, 1964).

Udud on nii kondensatsiooni- kui ka dispesiooniaerosoolid vedelate osakestega, sõltumata nende disperssusest. Siia kuuluvad sellised mõisted nagu looduslik ehk kondensatsioonudu, udu, mis moodustatakse vee pihustamise teel, jne. Udude põhiline tunnus on see, et nende osakesed on rangelt kerakujulised.

Suitsud on kondensatsiooniaerosoolid tahke dispersse faasiga. Siia võivad kuuluda ka kondensatsioonisüsteemid, mis sisaldavad tahkeid ja vedelaid osakesi. Olulisemad

esindajad on suitsud, mis moodustuvad kütuse mittetäielikul põlemisel; hügrokoopsetest ainetest moodustunud suitsud, mille osakesed võivad olla kas tahked, poolvedelad või vedelad, sõltuvalt keskkonna niiskusest; kergesti ülejahutatavatest orgaanilistest ainetest moodustatud suitsud, kui toimub vedelate osakeste järg-järguline kristalliseerumine.

Tolmud on dispersiooniaerosoolid tahkete osakestega, jälle sõltumata nende disperssusest.

Praktikas tuleb tihti tegeldada aerosoolidega, mis sisaldavad nii dispersiooni- kui ka kondensatsioonpäritoluga osakesi. Küttekollete suits sisaldab suuremal või vähemal hulgal tuhka (kütuse mineraalne, mittepõlev komponent, mis lendub koos kollet läbiva õhuga); pilve- ja udutilkade tekkimiseks vajalikeks kondensatsioonituumadeks on nii kuivanud merevee piisad (dispersiooniaerosool), kui ka väävelhappe piisad, mis moodustuvad nii loodusliku kui ka inimtekkelise väävelanhüdriidi oksüdeerumisprotsessis. Tööstusrajooni õhk sisaldab suurel hulgal tahma, tuhka, kivisöe kuivadestilatsiooni produktidest ja atmosfääriveest tekkinud osakeste agregate, millel on lai suurusjaotuse spekter. Need aerosoolid ei mahu Fuchs'i klassifikatsiooni alla, nendele on antud erinimi – sudu, inglise keeles „smog“ (smoke – suits + fog – udu).

Inglisekeelses kirjanduses on käibel detailsemad segaalusel klassifikatsioonid, kuid klasside määratlus on sel juhul hoopis ebamäärasem (Hinds, 1999; Reist, 1984, tõlge Райт, 1987). Siin pakutakse järgmisi definitsioone.

Reisti ja Hindsi klassifikatsiooniskeemides tolmu mõiste kattub Fuchsi tolmu mõistega; vedelate osakestega aerosooli (Fuchsil “udu”) nimetatakse siin kergeks uduks. Tahkete osakestega kondensatsiooniaerosoolid (Fuchsi “suits”) on jagatud kaheks klassiks: suits ja udu. Nende mõistete määratlus on üsna udune; näidetest selgub, et suitsuks loetakse orgaaniliste ainete põlemisproduktina tekkivaid aerosoole, uduks aga mitmesugustes kuumutamise seotud tootmisprotsessides tekkivaid, põhiliselt anorgaanilisi osakesi (näit. metalloksiidid PbO , Fe_2O_3 , ZnO) sisaldavaid aerosoole. Sudu mõiste kattub siin eeltooduga – see on suitsu ja kerge udu segu, mis reeglina sisaldab fotokeemiliste

reaktsioonide produkte. Lisaks figureerib selles skeemis veel mõiste “somp”, mille sisu jääb aga üpris ebamääraseks – osakesed ja nende peale kondenseerunud vesi. “Vine” tähistab siin peendisperseeritud aerosooli, mis hajutab valgust, vähendades atmosfääri läbipaistvust.

Kõik nimetatud aerosoolitüübid omavad erinevat disperssust, mis avaldab suurt mõju peaaegu kõigile aerodispersse süsteemi omadustele, sellepärast kasutatakse sageli osakeste suuruse alusel tehtud klassifikatsiooni. Osakeste suuruse saab defineerida, kasutades sellist mõistet nagu raadius või diameeter. Teoreetilistes vaatlustes kasutatakse raadiuse mõistet, praktikas aga rohkem diameetri mõistet. Raadiuse suuruse järgi saab aerosooli jagada kõrg-, kesk- ja jämedisperseeritud aerosoolideks.

Kõrgdispersse aerosooli osakeste raadius on väiksem kui 50 – 100 nm. Seda aerosooligruppi iseloomustab see, et osakeste keskkonnatakistus, aurumise ja jahtumise kiirus on võrdeline r^2 , valguse hajutamine on võrdeline r^6 ja koagulatsioonikonstant sõltub r -ist. Osakesi ei saa näha tavalise mikroskoobi abil ja ainult eriti soodsate tingimuste puhul on nad nähtavad ultramikroskoobi abil. Dispersse faasi auru rõhk selliste aerosoolide puhul on palju suurem kui aine küllastava auru rõhk tasapinna kohal; sellest järeldub, et siin võib tekkida selline olukord, kui jämedamad osakesed „söövad“ peenemaid osakesi. Ja Brown'i liikumise keskmine kiirus on palju suurem kui raskusjõu mõjul sadestumise kiirus.

Jämedisperseeritud aerosooli osakeste raadius on suurem kui 1 μm . Selliste aerosoolide puhul saab mikroskoobi abil määrata nii osakeste suurust kui ka nende kuju. Koagulatsioonikonstant ei sõltu r -ist. Sadestumine on domineeriv protsess, võrreldes Brown'i liikumisega. Osakeste keskkonnatakistus, aurumise ja jahtumise kiirus on võrdeline r -ga ja valguse hajutamine on võrdeline r^2 -ga.

Süsteeme, mille osakeste raadiused kuuluvad vahemikku 50 – 100 nm kuni 1 μm , nimetatakse keskmise disperssusega aerosoolideks. Nende aerosoolide füüsikalistel omadustel on üleminekuväärtused kahe eelnimetatud klassiga võrreldes. Sellised aerosoolid

mängivad suurt rolli atmosfääris, sest enamus kondensatsiooni teel tekkinud osakesi kasvab just sellese suuruste vahemikku, kus nad püsivad küllalt kaua.

Aerosooliosakesi võib liigitada ka nende kuju järgi. Kuju järgi saab jagada kolmeks klassiks:

1. Isomeetrilised osakesed. Need on sellised osakesed, mille mõõtmed kolmes ristuvast suunas on ühesugused. Siia kuuluvad kerad, korrapärased hulktahukad või osakesed, mille kuju on nende lähedane.
2. Plaadid – osakesed, mille lineaarmõõde ühes suunas on palju väiksem kui ülejäänud kahes ristuvast suunas.
3. Kiud – osakesed, mille lineaarmõõde ühes suunas on palju suurem kui kahes sellega ristuvast suunas. Nende hulka kuuluvad prisma- või nõelakujulised kristallid, niidid või miniraalsed kiud (näit. asbest).

Ebakorrapärase kujuga osakeste liikumist on teoreetiliselt küllalt raske kirjeldada, nende suurusejaotust on eksperimentaalselt samuti väga keerukas mõõta. Seepärast tuuakse sisse osakese mudel – kerakujuline osake, mille mingi omaduse (füüsikalise suuruse) väärtus on võrdne vaadeldava reaalse osakese omaga. Sellise kera raadiust (diameetrit) nimetatakse vaadelduva osakese ekvivalentseks mõõtmeks. Kasutatakse erinevaid ekvivalentse mõõtme definitsioone, need on kasutusel eksperimendis erinevate mõõtmismeetodite korral:

- Ruumekvivalentne diameeter d_v (raadius r_v) – sellise mõeldava kera diameeter (raadius), mille ruumala on sama suur, kui vaadeldavate osakeste ruumala.

- Pindekivalentne diameeter d_s (raadius r_s) – sellise mõeldava kera diameeter (raadius), mille välispindala on sama suur, kui vaadeldava osakese välispindala – optilised mõõteriistad.
- Pindekivalentse projektsiooniga kera diameeter $d_{s'}$ (raadius $r_{s'}$) – sellise mõeldava kera diameeter (raadius), mille projektsiooni pindala on võrdne vaadeldava osakese projektsiooni pindalaga samal tasandil – mikroskoopilised mõõteriistad.
- Aerodünaamiline diameeter d_A (raadius r_A) – aine tihedusega $\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$ kera diameeter (raadius), mis langeb raskusväljas sama kiirusega kui vaadeldav osake – osakese inerts kasutamisel põhinevad mõõteriistad.
- Stokesi diameeter e. liikuvuse diameeter d_{St} (raadius r_{St}) – sama, mis aerodünaamiline diameeter, kuid selle kujuteldava kera tihedus loetakse võrdseks osakese näivtihedusega ρ_p , raskusväljas või elektriväljas liikumise kiiruse mõõtmisel põhinevad mõõteriistad.

1.2 Aerosooliosakeste jaotused

Aerosoole, mis koosnevad erineva suurusega osakestest, nimetatakse polüdispersseteks aerosoolideks. Tavaliselt tekkivad just polüdisperssed aerosoolid. Aerosoolisüsteemi kirjeldamiseks piisab mõnikord ühest mingis mõttes keskmisest osakeste suurusest. Kuid paljudel juhtudel on vaja informatsiooni osakeste suuruse jaotuse kohta. Mõnikord saab osakeste suuruste jaotuse esitada graafiliselt, kuid enamasti ei ole selline esitus piisav selleks, et täielikult arvuliselt defineerida polüdispersne aerosoolisüsteem. Sellepärast on olemas rida matemaatilisi meetodeid, mille abil saab kirjeldada polüdispersseid aerosoole.

Kõige lihtsam karakteristik erinevate diameetritega osakeste grupi jaoks on kõigi osakeste diameetrite summa, jagatatud nende koguarvuga:

$$\overline{D}_p = \frac{\sum_{i=1}^n D_{pi}}{n}, \quad (1.2.1)$$

kus D_{pi} on i -nda osakese mingi ekvivalentne diameeter, n – osakeste arv. Sellist suurust $\overline{D}_p$ nimetatakse osakeste keskmiseks diameetriks. Kui aga me kirjutame kõikide osakeste diameetrid nende kasvu järjekorras ja leiame sellise diameetri, mis jagab saadud rea pooleks, siis sellise võtte abil defineerime mediaandiametri.

Eespool nimetatud suurused määravad osakeste vaadeldava grupi mingis mõttes keskmise asukoha osakeste läbimõõdu arvteljel, kuid ei anna mingit informatsiooni osakeste diameetrite jaotuse muude omaduste (jaotuse laius, sümmeetria keskpunkti suhtes jne.) kohta.

Osakeste suuruste jaotust saab esitada histogrammi abil. Sellisel juhul diameetri skaala jagatakse (tavaliselt võrdseteks) vahemikeks. Histogramm kujutab endast kõrvuti asetsevate ristkülikute kogumit, kus iga ristküliku kõrgus on võrdne osakeste kontsentratsiooniga, mille diameeter sattub antud vahemikku, ristküliku laius võrdub diameetri vahemike laiusel. Kui nende vahemike laiust järjest vähendada, siis histogramm läheb üle sujuvaks kõverjooneks, see annab võimaluse esitada jaotus sujuva kõverjoone abil. Seda kõverjoont saab kirjeldada mingi funktsiooniga, mille argumendiks on osakeste ekvivalentne diameeter D_p . Kui histogrammi sammaste kõrgused ehk osakeste fraktsioonikontsentratsioonid jagada sammaste laiusel, mis on esitatud osakeste diameetri ühikutes, ja veel ka osakeste kogukontsentratsiooniga, siis läheb histogramm ülalkirjeldatud vahemike kokkusurumisel sujuvaks kõverjooneks, mis nüüd esitab tõenäosusteooriast tuntud jaotuse tihedusfunktsiooni.

Niimodi siis saab aerosooliosakeste jaotust mingi nende ekvivalentse suuruse (ekvivalentse diameetri D_p) järgi kirjeldada osakeste arvkontsentratsiooni N jaotuse tihedusfunktsiooniga:

$$f_N(D_p) = \frac{dN}{N \cdot dD_p}, \quad (1.2.2)$$

kus $\frac{dN}{N}$ on diameetri vahemikku $(D_p, D_p + dD_p)$ kuuluvate osakeste suhteline arvkontsentratsioon. Selle funktsiooni eksperimentaalseks määramiseks mõõdetakse osakeste kontsentratsioonid diameetri lõplikes vahemikes ΔD_{pi} ja jaotust saab esitada sellisel juhul fraktsioonikontsentratsioonide N_i kogumina (vektorina). Pideva funktsiooni $f_N(D_p)$ hinnang saadakse vahemike ΔD_{pi} keskpunktide jaoks:

$$f_N(D_p) \approx \frac{N_i}{\sum N_i \cdot \Delta D_{pi}}. \quad (1.2.3)$$

Arvkontsentratsiooni kõrval kasutatakse ka osakeste diameetri-, pindala-, ruumala- ja massikontsentratsiooni diameetri järgi jaotuse tihedusefunktsioone $f_D(D)$, $f_S(D)$, $f_V(D)$ ja $f_m(D)$, mis defineeritakse analoogselt valemiga (1.2.2), näiteks:

$$f_V(D) = \frac{dV}{V \cdot dD}. \quad (1.2.4)$$

Siin $\frac{dV}{V}$ on diameetri vahemikku $(D, D + dD)$ jäävate osakeste suhteline ruumala õhu (aerosooli) ruumalaühikus.

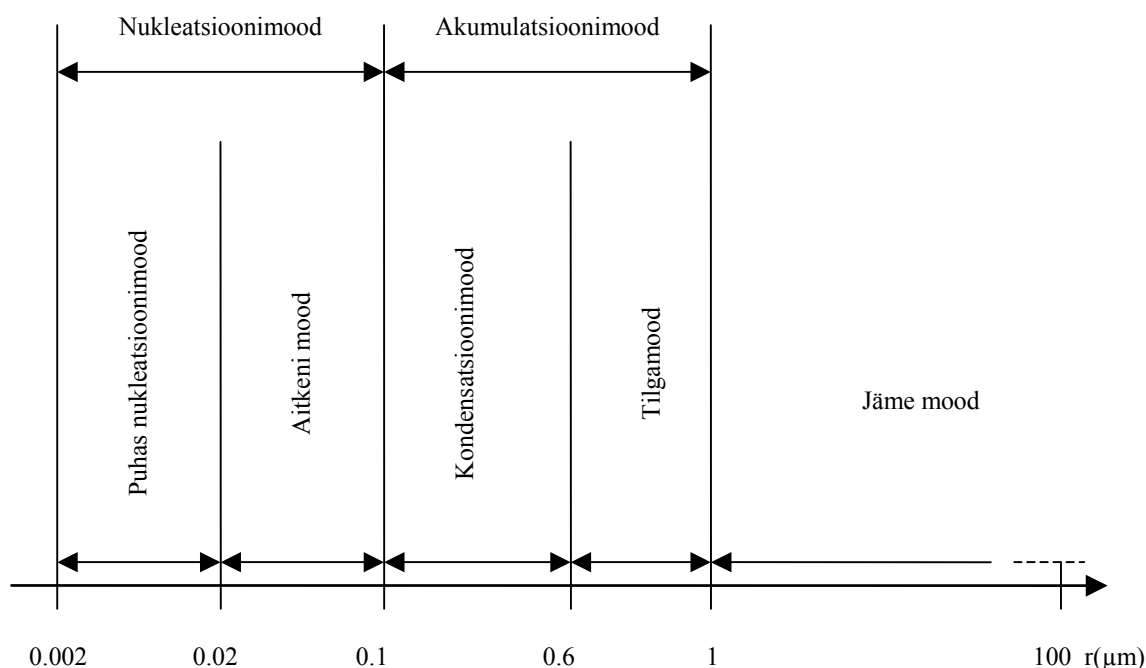
Aerosooliosakeste tekke ja edasise kasvu protsesse mõjutab alati terve rida juhuslikke, täpselt mitteprognoositavaid tegureid, mis enamasti on enam-vähem võrdse mõjuga osakese diameetri väärtuse määramisel. Normaaljaotushüpoteesi alusel võiks arvata, et osakeste suurus allub normaaljaotusele. Normaaljaotus on aga alati defineeritud argumenti väärtuste vahemikus $-\infty$ -st $+\infty$ -ni, kuid osakese diameeter ei saa olla

negatiivne. Diameeter saab omada väärtusi 0-st kuni $+\infty$ -ni, ja sellepärast osakeste diameetri normaaljaotus pole printsiipsaalselt võimalik. Diameetri logaritmi võib omada väärtusi vahemikus $(-\infty, +\infty)$; võiks arvata, et $\log D$ skaalas on osakeste suurusel normaaljaotus. Arvukad eksperimentaalsed uuringud näitavad, et nii see tõepoolest on. Sellist jaotust nimetatakse logaritmi–normaalseks ehk lühendatult lognormaalseks jaotuseks, selle tihedusfunktsiooni kirjeldab valem:

$$f_N(\log D_p) = \frac{N}{\sqrt{2\pi} \cdot \log \sigma_g} \exp \left[\frac{(\log D_p - \log D_g)^2}{-2 \log^2 \sigma_g} \right], \quad (1.2.5)$$

kus N on summaarne arvkontsentratsioon, D_g ja σ_g on geomeetriline keskmine diameeter ja geomeetriline standardhälve. Viimane suurus kujutab endast diameetrite logaritmi standardhälbe antilogaritmi.

Atmosfääriaerosooli osakeste suuruste jaotuste tähtis eripära on selle multimodaalne iseloom. Väga tihti iseloomustatakse osakeste jaotust kolme komponendi abil. Neid komponente nimetatakse (matemaatilises mõttes ebaõnnestunult) moodideks. Maismaa kohal on osakeste jaotusel tavaliselt kolm moodi: nukleatsioonimood (osakeste diameeter on väiksem kui $0.1 \mu\text{m}$), akumulatsioonimood (osakeste diameeter on vahemikus $0.1 \mu\text{m}$ kuni $1 \mu\text{m}$) ja jäme mood (osakeste diameeter on suurem kui $1 \mu\text{m}$) (Whitby and Sverdrup, 1980). Ülalkirjeldatud atmosfääriaerosooli spektri modaalne struktuur on toodud joonisel 1.2.1. Nimetatud moodide definitsioonid põhinevad osakeste massi- või ruumalajaotusel. Kui moodid määrata arv- või pindalajaotuse abil, siis nende piirid võivad erineda ülaltoodutest.



Joonis 1.2.1 Atmosfääriaerosoolide tüüpilise multimodaalse struktuuri skeem

Multimodaalse aerosooli osakeste suuruse jaotust võib kirjeldada n lognormaalse jaotuste summaga:

$$f_N(\log D_p) = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{\sqrt{2\pi} \cdot \log \sigma_{gi}} \exp \left[\frac{(\log D_p - \log D_{gi})^2}{-2 \log^2 \sigma_{gi}} \right], \quad (1.2.6)$$

kus N_i on arvkontsentratsioon, D_{gi} – geomeetiline keskmine diameeter ja σ_{gi} – geomeetiline standardhälve i -nda lognormaalse moodi jaoks. Ülalöeldu põhjal on tavaliselt $n = 3$. Tihedusfunktsioonid (1.2.) ja (1.2.) on normeeritud summaarse arvkontsentratsiooni.

Moodid on suhteliselt sõltumatud, s.t. osakeste summaarsed kontsentratsioonid moodides on omavahel nõrgalt korreleeritud. Põhjuseks on osakeste erinevad tekkeviisid erinevate moodide korral. Et jäme mood on peaaegu puhas dispersioonaaerosool, teised

kaks moodi on aga peaaegu puhtakujulised kondensatsiooniaerosoolid, siis vahel kasutatakse ka osakeste kaheastmelist klassifikatsiooni.

Osakesi, mille läbimõõt on (ligikaudu) suurem kui 1 μm (supermikroonsed osakesed), nimetatakse “jämedateks” (*coarse*), kui samal ajal väiksemaid osakesi nimetatakse “peenteks” (*fine*). Peente ja jämedate osakeste allikad ja keemiline koostis on erinevad. Jämedad osakesed genereeritakse aine mehaanilise purustamise protsessis, nad koosnevad mulla, meresoola, lendtuha jne materjalist. Nukleatsiooni- ja akumulatsioonimoodid sisaldavad põlemisprotsessides tekkivaid primaarosakesi ja sekundaarsetest aerosoolainetest (sulfaadid, nitraadid, orgaanilised ained) koosnevaid osakesi, mis tekivad atmosfääri lisandgaasidest keemiliste reaktsioonide ja järgneva nukleatsiooni tulemusena. Kui akumulatsioonimoodi osakeste kontsentratsioon on madal, aga nukleatsiooniprotsessid (osakeste moodustumine gaasist) on intensiivsed, siis kõige väiksemate osakeste kiire kondensatsiooniline kasv nukleatsioonimoodis viib selle moodi lõhestumisele. Selle protsessi jooksul moodustub puhas nukleatsioonimood (osakeste diameetrid on vahemikus 1.5 kuni 20 nm) ja Aitkeni mood (osakeste diameetrid on vahemikus 20 kuni 100 nm). Osakeste nukleatsioonimoodist akumulatsioonimoodi ülemineku peamised mehhanismid on koagulatsiooniline ja kondensatsiooniline kasv ning kasv osakeste pinnal toimuvate katalüütiliste keemiliste reaktsioonide saadestuste ladestumise tõttu. Akumulatsioonimoodi osakeste omavaheline koagulatsioon on nii aeglane protsess, et selle protsessi tõttu osakesed ei jõua minna jämedasse moodi, enne kui nad eemaldatakse õhust kuiva ja (või) märja väljasadestumise protsesside poolt.

Nukleatsioonimoodi jämedama otsa ($D \geq 80\text{nm}$) ja akumulatsioonimoodi osakesed võivad kasvada mottesadestuvatest pilvedest ja ududest „läbi käies“. Need osakesed võivad olla kondensatsioonituumadeks pilve- ja udutilkade moodustamisel. Kui suhteline niiskus on ligikaudu 100%, on need tilgad suhteliselt stabiilsed, nende eluiga on küllalt pikk, nii et tilkades toimuvad absorbeerunud gaasidega keemilised reaktsioonid, mis võivad viia mittelenduvate ainete (näiteks sulfaadid) tekkimisele. Pärast vee aurumist järelejäänud osakesed on juba suuremad kui algsed kondensatsioonituumad. Need muutumised võivad viia kahte moodi moodustamisele suuruste diapsoonis 0.1 kuni 1 μm

(akumulatsioonimoodi lõhustumisele). Väiksemat nendest moodidest nimetatakse kondensatsioonimood ja suuremat – tilgamoodiks.

Geograafilise asendiga määratud looduslikud tingimused ja inimtegevuse iseloom ning intensiivsus määravad osakeste tekke- ja kaomehhanismide vahekorra vaadeldaval territooriumil, seega ka atmosfääriaerosooli osakeste jaotuse kuju. Selle alusel eristatakse atmosfääriaerosooli järgmisi tüüpe: linna-, mere-, maakohtade-, kontinentaalne fooniaerosool, vaba troposfääri, polaarne ja kõrbeaerosool. Edasi on esitatud lühike ülevaade nimetatud aerosoolitüüpide kohta. Ülevaade on tehtud, kasutades J. H. Seinfeld, S. N. Pandis “Atmospheric chemistry and physics” (429 – 440).

Linnaaerosool kujutab endast tootmisettevõtete ja transpordivahendite poolt tekitatud primaarosakeste ja eelnimetatud tegurite poolt emiteeritavate heitgaaside nukleatsioonil ja kondensatsioonil tekkivate sekundaarosakeste segu. Arvjaotuses domineerivad osakesed, mille diameetrid on väiksemad kui $0.1\ \mu\text{m}$, kuid samal ajal põhiline osa osakeste pinna pindalast on jaotatud diameetrite diapsoonis $0.1\ \mu\text{m}$ -ist kuni $0.5\ \mu\text{m}$ -ni. Aerosooli massijaotuses on selgesti eristatavad akumulatsioonimood ja jäme mood. Aerosooliosakeste suurusjaotus on üsna muutlik linna territooriumil. Allikate lähedal (näiteks intensiivse liiklusega tänava lähedal) on akumulatsioonimoodi ja Aitken moodi peente osakeste kontsentratsioon erakordselt suur, kuid see väheneb kiiresti kaugnemisel allikast. Osakeste massikontsentratsioon jaguneb enam-vähem võrdselt akumulatsiooni- ja jämeda moodi vahel enamusel linna territooriumidest. Puhas nukleatsioonimood on esitatud jaotuses väga nõrgalt, (välja arvatatud territooriumid, mis on lähedased põlemisallikatele), sest lisandgaaside suure kontsentratsiooni tõttu kasvavad tekkivad osakesed kiiresti Aitkeni moodi.

Kui puudub kontinentaalsete aerosoolide intensiivne transport, osakesed ookeanide kohal merelise päritoluga. Nende suurusjaotus on tavaliselt ka kirjeldatav kolme moodi abil – nukleatsioonimood (osakeste diameeter on väiksem kui $0.1\ \mu\text{m}$), akumulatsioonimood (osakeste diameeter on $0.1\ \mu\text{m}$ -ist kuni $0.6\ \mu\text{m}$ -ni), ja jäme mood (osakeste diameeter on suurem kui $0.6\ \mu\text{m}$). Jämeda moodi osakesed, mis esitavad 95% üldisest massist, kuid

ainult 5 – 10% üldisest osakest arvust, moodustuvad merevee piisade aurustumise tulemusel. Merevee piisad tekivad enamasti mullide lõhkemisel või ka tuule tekkitatud lainete murdumisel. Peente osakeste tekkeprotsess on sarnane mandriliste aerosoolide juhuga; lähteaineks on põhiliselt meretaimedele lagunemisel eralduv dimetüülsulfiid.

Maapiirkondade aerosoolid on moodustatud peamiselt looduslike allikate poolt antropogeensete allikate mõõduka mõjuga. Arvkontsentratsioon on tavaliselt esindatud kahe moodiga, mille modaaldiameetrid on ligikaudu 0.02 μm ja 0.08 μm , kuid samal ajal massijaotuses domineerib jäme mood, modaaldiameetriga 7 μm ümbruses; akumulatsioonimood on massijaotuses nõrgalt esindatud, nukleatsioonimood aga ei paista üldse välja.

Kontinentaalse fooniaerosool peamised sisaldab põhiliselt looduslikke primaarosakesi (näiteks tolm, õietolm, taimevaha) ja sekundaarseid oksüdeerumisprodukte. Sellise aerosooli arvjaotust saab iseloomustada kolme moodi abil, mille modaalsed diameetrid on ligikaudu 0.02, 0.1 ja 2 μm .

Vaba troposfääri aerosool asub keskmises ja ülemises troposfääris pilvedest ülalpool. Kuigi ta võtab tunduva osa troposfääri ruumalast, temale eraldatakse suhteliselt vähe tähelepanu. Enamus vaba troposfääri osakeste spektri mõõtmisest on sooritatud kas kõrgmägedes või laskuvates õhumassides, need tulemused iseloomustavad põhiliselt keskmist troposfääri. Selle aerosooli arvjaotuse moodid vastavad keskmistele diameetritele 0.01 ja 0.25 μm .

Polaarsed aerosoolid moodustavad maa pinna lähedal Arktikas ja Antarktikas. Nende kontsentratsioon on väga madal. Nende aerosoolide arvjaotuses domineerib hästi kitsas mood keskmise diameetriga ligikaudu 0.15 μm . Massijaotuses domineerivad kaks moodi keskmiste diameetritega 0.75 ja 8 μm . On avastatud antropogeensete allikate mõju polaarsetele aerosoolidele Arktikas talve ja varakevade jooksul, ja selline nähtus nimetatakse arktiliseks vineks (*Arctic Haze*). Selle perioodi jooksul kasvab tugevasti aerosooli arvkontsentratsioon. Nukleatsioonimoodi keskmine diameeter on võrdne 0.05 μm , akumulatsioonimoodi keskmine diameeter on 0.2 μm . Polaarne aerosool sisaldab

orgaanilisi osakesi ja sulfaate, mis tulevad keskmiste laiuste saasteallikatest, meresoola ümbritsevast ookeanist ja mineraalset tolmu vastava poolkera põuastest regioonidest.

Kõrbeaerosoolid eksisteerivad kõrbete kohal, kuid kantakse horisontaalsete õhuvooludega ka naaberalade, sealhulgas ookeanide kohale. Nende aerosoolide suurusjaotuse kuju on mõneti sarnane kontinentaalse fooniaerosooli omaga, kuid see sõltub tugevasti tuule kiirusest. Arvjaotus sisaldab osaliselt kattuvaid moode, mille keskmised diameetrid on ligikaudu 0.01 μm , 0.05 μm ja 10 μm .

2.MÕÕTMISTE KORRALDAMISE KIRJELDUS. KASUTATUD APARATUUR

Atmosfääraerosooli mõõtmespektrite mõõtmised toimusid Eesti erinevates kohtades perioodil 1992 kuni 2001. On tehtud suur hulk lühemaid ja pikemaid (paar nädalat kuni mitu kuud) atmosfääriaerosooli mõõtmespektri mõõteseeriaid; selles uurimistöös on vaadatud ja töödeldatud 15 mõõteseeria andmeid. Täpsem informatsioon mõõtmiste toimumise aegade ja kohtade kohta on toodud tabelis 2.1.

Tabel 2.1. Mõõteseeriade ajad ja kohad

Mõõtmise koht	Mõõtmise periood
Võlumäe + Böisto	Juuni '92
Õismäe	24.11 – 20.11.1995
Tõravere	08.12 – 30.12.1993
Tõravere + Tahkuse	14.04 – 21.05.1994
Tahkuse	12.10 – 08.11.1994
Tartu	10.12.1994 – 05.02.1995
Tartu	08.06 – 30.06.1995
Kellasaare + Tõravere	31.10 – 20.11.1995
Kellasaare + Tõravere	24.04 – 15.05.1996
Õismäe	07.02 – 17.03.1997
Tahkuse + Pärnu	19.08 – 18.09.1998
Tahkuse + Viljandi	20.05 – 03.06.1999
Tahkuse	28.03 – 02.05.2000
Tahkuse	20.03 – 16.05.2001
Tahkuse	18.09 – 19.11.2001

Atmosfääriaerosooli mõõtmespektreid mõõdeti unikaalse elektrilise aerosoolispektromeetri (EAS) abil, mis on ehitatud Tartu Ülikooli keskkonnanafüüsika instituudis kahekümneaastase uurimistöö ja arendustöö tulemusena (Mirme et al., 1984, Kikas et al., 1996, Tammet et al., 2002). EAS on seade aerosooliosakeste suuruste jaotuste mõõtmiseks, kusjuures andmed töödeldakse reaaliajas.

Mõõtmistulemusi võib esitada arv-, diameetri-, pindala- või ruumalaspektritenas fraktsioonikontsentratsioonide vektori või jaotuse tihedusfunktsiooni väärtuste vektorina. Jaotuse argumendiks on ekvivalentne diameeter, mis on lähedane Stokesi diameetrile. EAS on unikaalne tänu laiale mõõtepiirkonnale osakeste diameetri järgi, kõrgele ajalisele lahutusele ja tema võimele töötada osakeste kiiresti ja laiades piirides muutuva kontsentratsiooni tingimustes. Peale selle, ta ei nõua kuluvaid materjale ja võib töötada pika aja jooksul ilma teenindamiseta.

EAS-i kõik mehaanilised ja elektroonika sõlmed on monteeritud ühises korpuses, väljaspool on ainult arvuti ja kaks kaablit – toitekaabel ja signaalikaabel EAS ja arvuti vahel. Arvuti juhib kõiki mõõtmisoperatsioone interaktiivse kasutajaliidese kaudu. Ta teostab töökorralduse parameetrite diagnostikat ja töötleb andmeid reaaliaja režiimis. Diagnostika tulemused, elektromeetrite väljundsignaalide mõõtmise otsetulemused ja töödeldud andmed saab salvestada arvuti kõvakettale, mis võimaldab edaspidist analüüsi ja mõõtmiste kvaliteedi uurimisi. EAS saab ka ühendada Internet-iga, mis võimaldab jälgida seadme korraolekut ja kasutada mõõtmiste tulemusi suurel kaugusel.

EAS töö aluseks on osakeste mõõtmespektri mõõtmise elektriline printsiip. Osakesed laaditakse elektriliselt unipolaarses ionatmosfääris, kus nad omandavad läbimõõdust sõltuva laengu ja elektrilise liikuvuse, seejärel mõõdetakse osakeste jaotus liikuvuse järgi ja spektrometri matemaatilist mudelit ning kalibratsioonil määratud aparaadimaatriksit kasutades arvutatakse jaotus läbimõõdu järgi – mõõtmespekter.

EAS plokkskeem on esitatud joonisel 2.1. kaks differententsiaalset liikuvuseanalüsaatorit (D – *analyzer* ja E – *analyzer*) on varustatud kahe erinevat tüüpi laaduriga: nõrga elektriväljaga e . Difusioonlaadur (D – *charger*) ja tugeva elektriväljaga

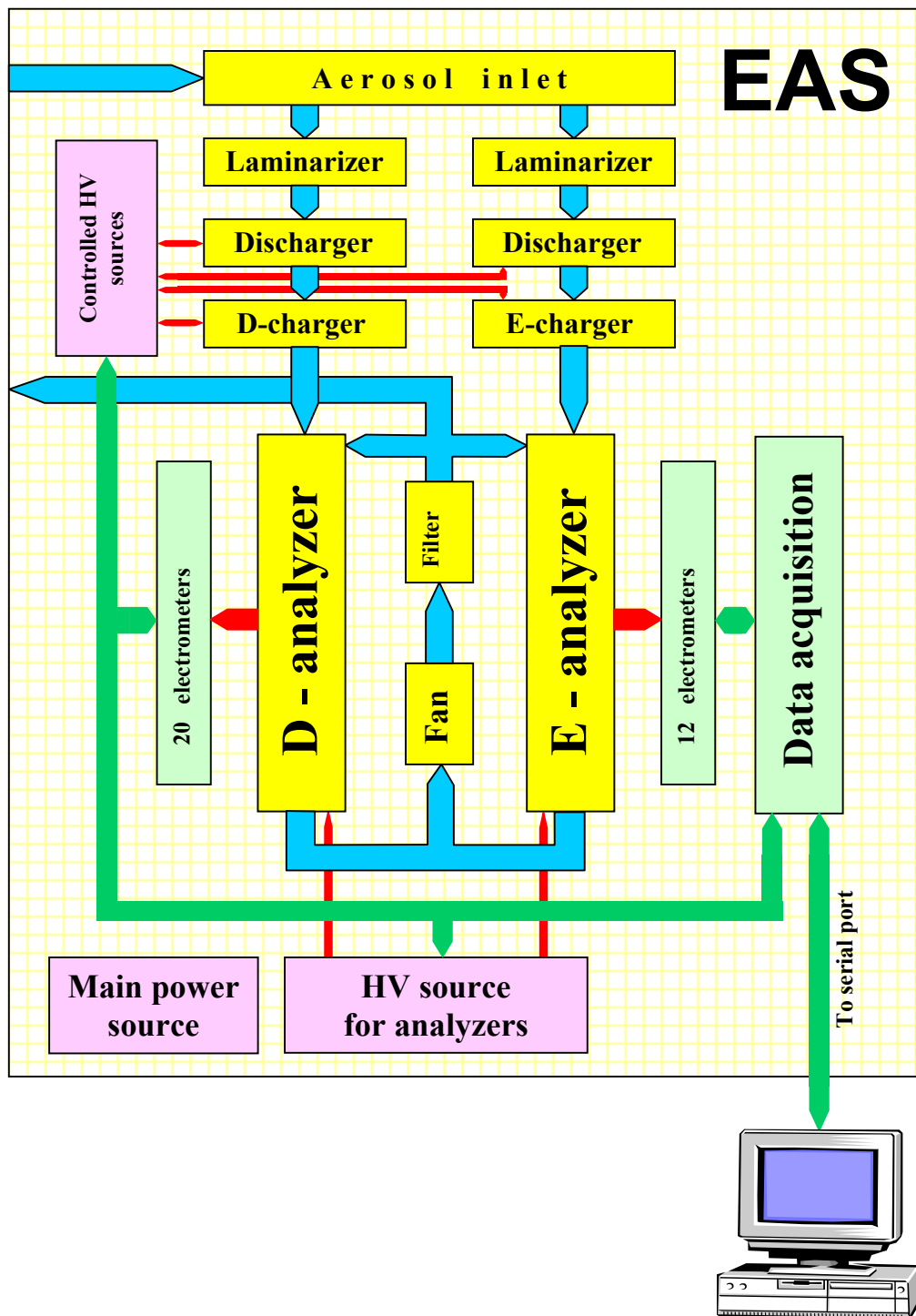
laadur (*E – charger*). Kahe erineva laadimisprintsipi kasutamine tagab spektromeetri unikaalselt laia mõõtepiirkonna. Silindriliste liikuvuseanalüsaatorite telgsümmeetrilises elektriväljas sadestuvad osakesed välisele, isoleeritud sektsioonideks jaotatud elektrodile. Iga sektsioon on varustatud elektromeetriga osakeste poolt ülekantava voolu mõõtmiseks. Selline paljukanaline mõõtesüsteem võimaldab mõõta kõik osakesed üheaegselt, sellepärast saabki EAS-i kasutada fluktueruva kontsentratsiooniga aerosooli korral – ta annab üle mõõteaja keskmistatud moonutamata spektri.

Spektromeetri mõlema mõõtekanali sisendis on kärjekujuline laminarisaator (*laminarizer*) sisendõhu turbulentsi mahasurumiseks ja eellaadur (*discharger*) sisenevate osakeste võimaliku laengu mahavõtmiseks.

EAS-i mõõtepiirkond osakeste diameetri järgi on 3 nm kuni 10 μm (enne 1998 oli 10 nm kuni 10 μm), see on jagatud 14 fraktsiooniks. Fraktsioonide piirid on jaotatud ühtlaselt osakeste diameetri logaritmilises skaalas: 0.003, 0.006, 0.01, 0.018, 0.032, 0.056, 0.1, 0.18, 0.32, 0.56, 1.8, 3.2, 5.6 ja 10 μm .

Ajaliselt keskmine osakeste mõõtmespekter mõõdeti iga 5 või 10 minuti jooksul. Kokku oli mõõdetud 78768 mõõtmespektrit kõikide mõõtmisperioodide jooksul, välja arvatud mõned perioodid. Täpne informatsioon mõõdetud mõõtmespektrite kohta on toodud järgmise peatükki esimeses osas.

Osakeste mõõtmespektri õhumassi päritolust sõltuvuse uurimiseks on kasutatud õhumasside trajektoore, mis on joonestatud Interneti kaudu tasuta kättesaadava atmosfäärimudeli HYSPLIT ja NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) meteoroloogiliste andmete arhiivandmebaasi abil.



Joonis 2.1. Elektrilise aerosoolispektromeetri EAS plokkskeem

3. UURIMISTÖÖ KIRJELDUS. SAADUD TULEMUSED

3.1 Ülesande püstitus

Selle uurimistöö eesmärk on atmosfääriaerosooli mõõtmespektri iseloomu ja osakeste kogukontsentratsiooni seose uurimine õhumassi päritoluga, võttes arvesse erinevaid maapealseid saasteallikaid, mida õhumass oma teel ületab. Saasteallikate määramiseks tuleb kasutada majandusgeograafia kaarte. Kõik kogutud andmed tuleb statistiliselt töödeldada, kasutades multivariatiivseid statistikameetodeid statistikapaketi STATISTICA® abil.

3.2 Kogutud andmete kirjeldus

Eesti erinevates kohtades on elektrilise aerosoolispektromeetri EAS abil tehtud suur hulk lühemaid ja pikemaid mõõtmespektri mõõteseriaid, mille andmed olid kogutud erinevasse failidesse. Failide nimekiri on toodud tabelis 3.1.

Tabel 3.1. Kasutatud failide nimekiri.

No	Faili nimi	Ridade arv
1	Kellasaare24_04-15_05_96.STA	3024
2	Kellasaare31_10-20_11_95.STA	2880
3	N_Oismae24_11-04_12_92.STA	1728
4	N_Toravere08_12-30_12_93.STA	1584
5	N_Volumae+Boisto_juuni_92.STA	1296
6	Oismae07_02-17_03_97.STA	5616
7	Parnu19_08-18_09_98.STA	4320

8	Tah_Vana-Voidu20_05-03_06_99.STA	2160
9	Tahkuse12_10-08_11_94.STA	4032
10	Tahkuse14_04-21_05_94.STA	2736
11	Tahkuse18_09-19_11_01.STA	9072
12	Tahkuse19_08-18_09_98.STA	4320
13	Tahkuse20_03-16_05_01.STA	8352
14	Tahkuse28_03-02_05_00.STA	5184
15	Tartu08_06-30_06_95.STA	3312
16	Tartu10_12_94-05_02_95.STA	8352
17	Toravere14_04-02_05_94.STA	2736
18	Toravere24_04-15_05_96.STA	3024
19	Toravere31_10-20_11_95.STA	2880
20	Vil_Vana-Voidu20_05-03_06_99.STA	2160

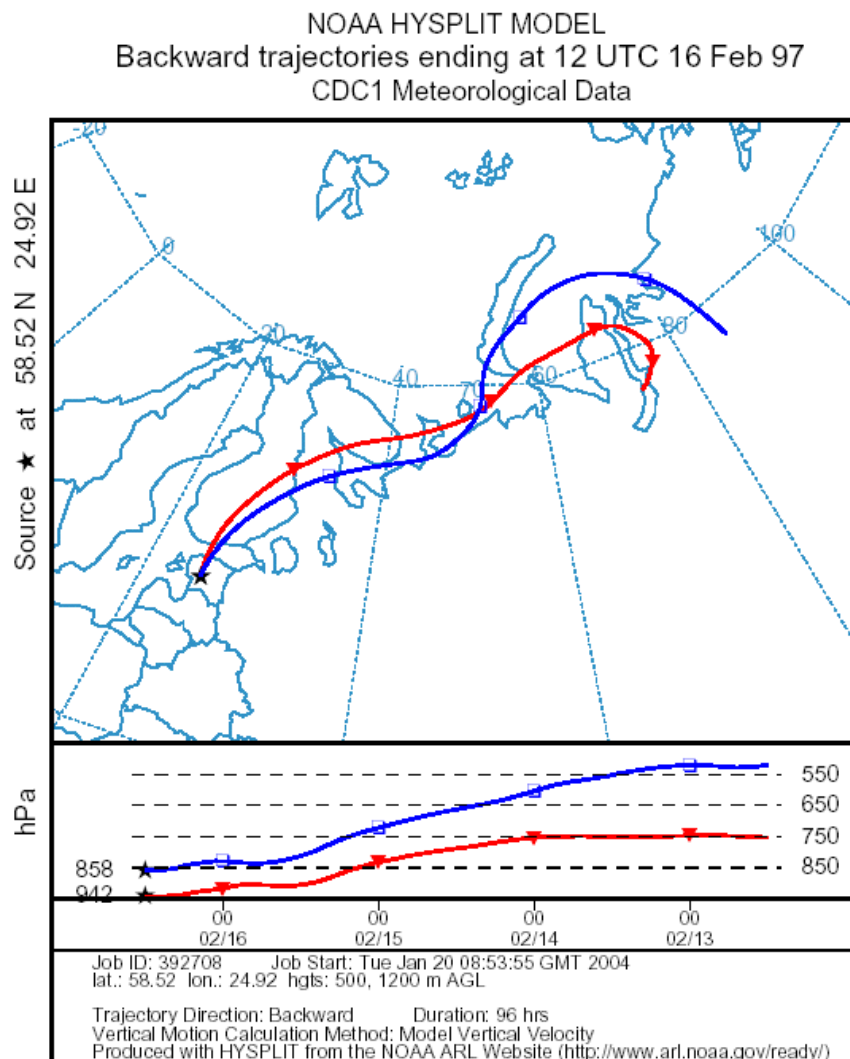
Iga fail kujutab endast tabelit, kuhu on sisse kantud mõõdetud atmosfääriaerosooli mõõtmespektri järjestikuste võrdsete ajavahemike jaoks mõõdetud keskmised väärtused fraktsioonikontsentratsioonidena. Minule antud faile oli varem andmeanalüüsil kasutatud, nendesse oli lisatud mitmesuguseid abimuutujaid, põhimuutujate nimed olid ka standardiseerimata. Mul tuli failid puhastada abimuutujatest, standardiseerida põhimuutujate nimed ja liita tabelis 3.1 nimetatud failid üheks suureks andmefailiks.

Et osa faile sisaldasid 5–minuti keskmisi spektreid, teine osa aga 10 minuti keskmisi, siis tuli viie minuti andmed kahekaupa keskmistada, et saada ühendatud faili jaoks ühtne ajaskaala. Selleks kasutasin programmeerimiskeeles Statistica Basic kirjutatud programmi.

Ühendatud andmefail sisaldab 24 muutujat, mille nimed on DATE, TO TIME, AIRCODE, ORIGIN, POL1–POL6 ja F1–F14.

DATE näitab mõõtmise kuupäeva. TO TIME määrab kümneminutiliste mõõteperioodide lõpphetke kellaaja. Ja muutujad F1–F14 sisaldava osakeste mõõtmespektri vektori komponente – need on arvkontsentratsioonid ülalkirjeldatud EAS fraktsioonide jaoks. Enne 1998. a. tehtud mõõteseeriadele vastavates ridades on F1 ja F2 tühjad, sest sel ajal oli EAS mõõtepiirkonna alumine piir 10 nm; hilisematel andmetel on lisaks veel kaks fraktsioonikontsentratsiooni peenemate osakeste jaoks.

Kaks muutujat – AIRCODE ja ORIGIN lisasin faili õhumasside päritolu ja iseloomu määratlemiseks. Selleks kasutasin õhumasside trajektoore, mis on joonestatud Interneti kaudu tasuta kättesaadava atmosfäärimudeli HYSPLIT ja NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) meteoroloogiliste andmete arhiivandmebaasi abil (näidistrajektor on toodud joonisel 3.1, kokku oli joonistatud 456 trajektoori).



Joonis 3.1 Õismäe 07.02 – 17.03.1997 kampaania ühe päeva jaoks joonistatud trajektoor

ORIGIN määrab õhumasside tüübi ja tal võib olla kolm võimalikku kodeeritud väärtust:

2 – modifitseerunud mereline (*modified maritime*) õhumass – on liikunud vähemalt kolm päeva viimasest neljast mere kohal, kuid tuli Eestisse maa poolt või piki rannikut;

3 – modifitseerunud kontinentaalne (*modified continental*) õhumass – on liikunud vähemalt kolm päeva viimasest neljast maa kohal, kuid tuli Eestisse mere poolt või piki rannikut;

4 - kontinentaalne (*pure continental*) õhumass – selline õhumass, mis on liikunud nelja päeva jooksul maa kohal ja tuli Eestisse maa poolt.

Muutuja AIRCODE määrab suuna, millest on saabunud õhumass, ja tal võib olla järgmised kolm kood-väärtust:

1 – arktiline õhumass – kontinentaalne arktiline õhumass (KAÕ) formeerub Arktiliste merede ja saarte jää kohal, mereline (MAÕ) aga Põhja-Jäämere lääneosa kohal;

2 – polaarne õhumass – kontinentaalne polaarne õhumass formeerub Euraasia mandri kohal, sageli kas KAÕ-st või MAÕ-st. Mereline polaarne õhumass moodustub Atlandi ookeani põhjaosa kohal;

3 – troopiline õhumass – troopiline kontinentaalne õhumass formeerub subtroopiliste ja troopiliste rajoonide kohal Põhja-Aafrikas, Väike-Aasias, Iraani ja Afganistani territooriumi kohal, Põhja-Kaukaasia, Alam-Volgamaa ja Kaspia-ääresete steppide ning poolkõrbete, ka Kasahstani, Usbekistani ja Turkmeenia territooriumi kohal.

Muutujad POL1 – POL6 määravad õhusaaste allikate tüüpe, mis on määratud, kasutades joonestatud trajektoore ja majandusgeograafia kaarte. Need kuus muutujat omavad järgmisi väärtusi:

1 – must metallurgia,

2 – värviline metallurgia,

3 – alumiiniumitööstus,

4 – naftatöötlemine,

5 – keemiatööstus,

6 – tseluloosi- ja paberitööstus.

Selliste kogutud andmete alusel saab uurida mõõtmespektri iseloomu seost õhumassi päritolu ja selle massi tüübiga (mereline või mandriline), s.t. sõltuvust ühelt poolt muutujate AIRCODE ja ORIGIN ning POL1–POL6 ja teiselt poolt spektrit iseloomustavate muutujate F1–F14 vahel. Need andmed tuleb töödelda, kasutades olemasolevat interaktiivsete statistikaprogrammide paketti STATISTICA®.

3.3 Peakomponentide meetodi kirjeldus. Faktoranalüüsi kirjeldus

Multivariatiivse statistilise analüüsi korral iseloomustatakse objekte mingi arvu otse mõõdetavate tunnustega (muutujatega), mis on tavaliselt omavahel korreleeritud. Nende tunnuste n -mõõtmelises ruumis on objektid jaotatud mittehomogeenselt ja mitteisotroopselt. Nende tunnuste lineaalkombinatsioon (ilma vabaliikmeta) nimetatakse tuletatud tunnusteks ja interpreteeritakse nagu koordinaattelgede pöörded n -mõõtmelises ruumis. Kui pöörded teostada nii, et üks uutest tunnustest omab maksimaalselt võimalikku dispersiooni hajutatud objektide kogumis (s.t. ta kirjeldab suurimat osa objektide hajuvusest), ja kõik ülejäänud tuletatud tunnused ei ole korreleeritud esimesega ja omavahel (s.t. vastavad teljed n -mõõtmelises ruumis on omavahel risti) ja iga järgmise tunnuse dispersioon on väiksem kui eelmise tunnuse dispersioon, kuid suurem kui järgmise tunnuse dispersioon, siis neid uusi tunnuseid nimetatakse antud tunnuste hulga peakomponentideks. Peakomponentide arv on võrdne originaaltunnuste arvuga. Peakomponentide määramise tähendus seisneb selles, et sageli esimesed nendest on suurused, mis füüsiliselt määravad objektide statistilise käitumise, kuid neid pole võimalik otseselt mõõta.

Matemaatiliselt on peakomponendid tunnuste hulga korrelatsioonimaatriksi omavektorid vaadeldava objektide hulga jaoks. Peakomponentide dispersioonid on korrelatsioonimaatriksi omaväärtused. Sel viisil peakomponentide meetod ja temaga tihedalt seotud faktoranalüüs oma olemuselt uurivad korrelatsioonimaatriksite sisemist struktuuri.

Korrelatsioonimaatriksite struktuuri analüüsil kasutatakse kõige sagedamini kahte lähenemisviisi, mis mõningas mõttes on sarnased, kuid neil on erinevad eesmärgid.

Üks nendest on peakomponentide meetod Pearsoni (Pearson, 1901) ja Hotellingu (Hotelling, 1933) järgi, ja teine on faktoranalüüs, mis meetodina on tekkinud Spearmani töödes (Spearman, 1904, 1926).

Faktoranalüüsi aluseks on eeldus (oletus), et objektide hajuvuse põhilise osa saab kirjeldada mõningase arvu $k < n$ faktorite–tunnuste abil, kuid sel juhul on alati olemas väike hajuvuse osa, mis jääb kirjeldamata. Siin põhiline kasu seisneb selles, et objekte saab kirjeldada väiksema arvu tunnustega. On olemas mitu meetodit faktorite eraldamiseks. Lihtsaim ja kõige sagedamini kasutatav nendest on see meetod, milles faktoritena mõistetakse teatud arvu esimestest peakomponentidest.

Peakomponentide meetodi kasutamisel reeglina ie püstitata eelnevalt mingeid hüpoteese mõõdetud muutujate korrelatsioonide põhjuste kohta. Pärast peakomponentide leidmist muidugi selgub, et on olemas teatud väike arv peakomponente, mis on mõõdetud tunnustega tugevasti korreleeritud; ülejäänute korrelatsioon nende tunnustega on nõrk. Faktoranalüüsi kasutamisel eeldatakse juba algselt, et mõõdetud muutujate vahelised korrelatsioonid on seletavad teatud väikese arvu sisemiste, mittemõõdetavate muutujate (faktorite) olemasoluga, millega mõõdetud muutujad on tugevasti korreleeritud. Need faktorid kirjeldavad objektide sisemist struktuuri, mõõdetud tunnused on faktorite fraktsioonid, mille tõttu nad on ka omavahel korreleeritud.

Ülalöeldust on selge, miks faktoritena võib kasutada esimesi peakomponente.

Nende mõlema meetodi korral kas komponendid (komponentanalüüsis), või faktorid (faktoranalüüsis) tuletatakse nagu muutujate kaalutud summad. Praktikas faktormudel annab võimaluse adekvaatselt arvutada välja suhteliselt suure arvu vaadeldavate muutujate vahelised korrelatsioonid vähema arvu lihtsamate faktorite kaudu.

Peakomponentide meetodi rakendamisel saab peakomponentide väärtused täpselt arvutada, sest nende ja originaaltunnuste väärtuste vahel on olemas üks-ühene vastavus. Faktoranalüüsis aga faktorite väärtusi ei saa hinnata tavalises statistilises mõttes. Faktoranalüüsi korral võib hindamise protsessi vaadata kahejärgulisena. Alguses hinnatakse faktorne struktuur; selle all mõistetakse vajalikku faktorite arvu selleks, et seletada korrelatsioone muutujate vahel, ja muutujate faktorkoormusi (*faktor loadings*). Oma olemuselt on faktorkoormused korrellatsioonikoefitsiendid faktorite ja originaaltunnuste vahel. Faktorkoormuste järgi saab otseselt hinnata originaaltunnusi faktorite lineaarkombinatsioonina, kuid siin seos ei ole üks-ühene, alati jääb mingi juhuslik jääkliige, mille väärtust ei saa täpselt määrata.

Faktoranalüüsis kasutatakse alati normeeritud muutujaid, mille keskväärtus on võrdne nulliga ja standardhälve on võrdne ühega. Normeeritud muutujad arvutatakse valemi

$$z = \frac{x - \mu_x}{\sigma_x}, \quad (3.3.1)$$

abil, kus μ_x on originaaltunnuse x keskväärtus ja σ_x on selle standardhälve.

Sel juhul normeeritud originaaltunnused avaldatakse faktorite f_j järgi valemi

$$z_i = \sum_{j=1}^k a_{ij} f_j + \Delta_i, \quad (3.3.2)$$

abil, kus koefitsiendid a_{ij} on faktorite koormused ja Δ_i on võrdsed korrellatsioonikoefitsientidega i -nda normeeritud tunnuse ja j -nda faktori vahel; Δ_i on juhuslik jääkliige, mis on põhjustatud mõõtmiste ebatäpsusest ja tunnuse spetsifikatsioonist.

Koormuste ruutude summat antud originaaltunnuse jaoks nimetatakse selle tunnuse kommunaliteediks, see näitab, milline antud tunnuse hajuvuse osa on seletatav kõikide valitud faktorite abil. Tunnuste kommunaliteet arvutatakse valemi

$$h_i^2 = \sum_{j=1}^k a_{ij}^2 . \quad (3.3.3)$$

abil.

Koormuste ruutude summa antud faktori jaoks osutub võrdseks antud faktori dispersiooniga ehk korrellatsioonimaatriksi j -nda omaväärtusega. Faktorile vastava dispersiooni saab arvutada valemi:

$$s_j = \sum_{i=1}^n a_{ij}^2 . \quad (3.3.4)$$

abil. Faktorite dispersioon näitab, millise originaaltunnuste arvuga ekvivalentselt antud faktor kirjeldab objektide hajumist.

Pärast seda, kui on kirjeldatud faktorne struktuur, jääb hinnata faktorite väärtused valimi individuaalsete liikmete (objektide) jaoks. On olemas kaks meetodit, mis võimaldavad seda teha, üks on Thomsoni meetod (Thomson, 1936, 1951) ja teine on Bartletti oma (Bartlett, 1937).

Meie konkreetsel juhul on originaaltunnusteks osakeste fraktsioonkontsentratsioonid, objektideks on mõõdetud aerosoolispektrid (14 muutuja väärtuste kogum). Uurimistöö ja faktoranalüüsi rakendamise eesmärk on leida spektri objektiivne füüsikaline struktuur erineva päritoluga õhumasside jaoks.

3.4 Faktoranalüüsi kasutamine käesolevas uurimistöös

Antud uurimistöös faktoranalüüsi teostamiseks on kasutatud statistilise analüüsi programmide paketti STATISTICA. Faktoranalüüs ja peakomponentide analüüs on üks selle programmide paketi moodul.

3.4.1 Faktoranalüüsi mooduli kirjeldus

See moodul sisaldab suurt statistikute ja faktoranalüüsi meetodite valikut laiendatud diagnoosivõimalustega ja laia valikuga analüüsi tulemuste graafiliseks esitamiseks nende hindamise ja interpreteerimise eesmärgil. Siin võib teha peakomponentide analüüsi ja peafaktorite analüüsi andmete hulgaga, mis sisaldavad kuni 300 muutujat. Väljastatavad tulemused sisaldavad omaväärtusi (tavalised, kumulatiivsed ja suhtelised), faktorite koormusi ja faktorite väärtuste koefitsiente (mida saab lisada esialgsete andmete faili sisse või vaadata ja muuta interaktiivses režiimis), ja veel mõnesid rohkem spetsiifilisi statistikuid ja diagnoosiandmeid. Kasutaja saab rakendada järgmisi faktorite pööramismeetodeid: varimaks, bikvartimaks, kvartimaks ja ekvimaks (normaliseeritud või esialgsete faktorite koormuste jaoks). Faktoreid saab vaadeldada ka visuaalselt, kasutades selleks kahe- või kolmemõõtmelisi hajuvusdiagramme, histogramme, lineaarseid graafikuid jne. Pärast seda, kui faktorid on määratud, saab kasutaja arvutada korrelatsioonimaatriksi selleks, et hinnata faktormudeli kooskõlastatust kasutades selleks jääkkorrelatsioonimaatriksi analüüsi (või dispersiooni- või kovariatsioonimaatriksi analüüsi). Sisendina saab kasutada nii esialgseid andmeid kui ka nende andmete korrelatsioonimaatriksit.

3.4.2 Mooduli rakendamine

STATISTICA kasutamisel valitakse faktoranalüüsi moodul *STATISTICA Module Switcher*. Faktoranalüüsi aknas tuleb valida muutujad (*Variables*), mida pärast kasutatakse faktoranalüüsis, ja veel ka määrata mõõdetud spektrite – faili ridade (*Cases*) valiku tingimused konkreetse analüüsi jaoks (*Case Selection Conditions*). Muutujateks valitakse F1–F14; ridade valiku tingimused määratakse muutujate AIRCODE, ORIGIN ja POL1–

POL6 erinevate väärtuste abil selleks, et uurida osakeste mõõtespektri sõltuvust õhumassi päritolust. Kui see kõik on määratud, siis saab valida faktorite eristamise meetodi (*Define Method of Extraction*), milleks siin oli valitud peakomponentide meetod (*Principal components*). Sellel etapil saab veel määrata eristavate faktorite maksimaalse arvu (*Maximum no. of factors*) ja korrelatsioonimatriksi omaväärtuse minimaalse väärtuse (*Minimum eigenvalue*). Viimati nimetatud valik tehti esialgu Kaiseri kriteeriumi alusel (Kaiser, 1960), mille puhul säilitatakse ainult need komponendid, mille omaväärtus on suurem kui üks. Selle kriteeriumi eelis on selles, et selle kasutamisel jäävad ainult kõige tähtsamad faktorid, ja kõrvaldatakse need faktorid, mis ei oma praktilisust tähtsust. Seda kriteeriumi saab kasutada, kui muutujate arv on väiksem kui 30, ja komunaliteedid (*communalities*) on väiksemad kui 0.70. Kommunaliteet on originaalse muutuja ja kõikide faktorite vaheliste korrelatsioonikoefitsientide ruutude summa – s.t. ta määrab, millise osa antud tunnuse hajuvusest osa kirjeldavad faktorid. Kaiseri kriteerium osutus siiski liiga tugevaks; mõõtmespektri struktuuri detailsemaks kirjeldamiseks osutus otstarbekamaks lubada omaväärtuse miinimumina 0.7; faktorite maksimaalne arv oli valitud 5, selleks, et põhjalikult kirjeldada aerosooli spektri modaalne struktuur, sest erineva päritoluga õhumassi puhul aerosooli spektrites ilmuvad aerosooli osakeste jaotuse lisamoodid, ja siin juba ei saa vaadeldada aerosoolistruktuur kolmemodaalsena, nagu see on mereaerosooli puhul. Selleks, et parandada faktorite interpretatsiooni võimalust, kasutati ka faktorite pööramist, konkreetselt normeeritud koormuste maksimaalse dispersiooni meetodil (*Varimax normalized*).

Varimax faktorite pööramise protseduur oli pakutud Kaiseri poolt lihtsama ja interpreteeritud struktuuri leidmiseks, ja pööramise eesmärk on selles, et ta maksimiseerib uue faktori dispersiooni, ehk muutlikkuse, ja minimiseerib hajuvuse tema ümber. *Varimax*, ehk maksimaalse dispersiooni algoritm seisneb selles, et ta pöörab faktorite teljed nii viisi, et faktorite koormuste dispersioon igal teljel tuleb maksimaalne. Geomeetria keeles see tähendab, et faktori telg suunatakse n -ruumis nii, et mõned muutujad omavad maksimaalselt suured koormused selles faktoris ja madalad koormused teiste faktorite puhul. Selline võte teeb saadud faktorite interpretatsiooni lihtsamaks.

Selle töö tulemusena on saadud erinevad faktorkoormused muutujate AIRCODE, ORIGIN ja POL1–POL6 erinevate väärtuste puhul. Järgmiseks etapiks on nende faktorkoormuste esitamine graafikutena ja proovimine defineerida antud faktorite füüsikaline sisu.

3.4.3 Mõõdetud kontsentratsiooni määramine, kasutades teised STATISTICA võimalused

Saadud faktorid kirjeldavad aerosooli osakeste spektri objektiivset struktuuri. Spektri struktuur on meil nüüd esitatud faktorkoormustegraafikute abil, mille peal on joonistatud erinev moodide arv. Spekter ise peaks olema esitatud moodide lineaarse superpositsioonina, ehk moodide summana. Üldtunnustatud hüpoteesi põhjal võib väita, et tegemist on erinevate tekkeviisidega lognormaalselt jaotunud spektrikomponentidega. Viie moodi määramine keskmises spektris ainult 14 fraktsioonikontsentratsiooni kaudu on võimalik vaid modaalsstruktuuri graafikutelt leitava lisinfo kasutamisel komponentide keskpunktide ja laiuse kohta. Selle ülesande lahendamist ei võimaldanud minu käsutuses olnud ajaressurss. Faktoritega määratud moodide osakeste arvkontsentratsiooni ligikaudseks määramiseks kasutame STATISTICA teisi võimalusi. *Basic Statistics* mooduli rakendamisel on leitud fraktsioonide keskmised kontsentratsioonid kõigi kasutatud valikukriteeriumide korral, mille abil faktorite koormuste graafikutele on joonistatud keskmise fraktsioonikontsentratsiooni kõverad. Nende kõverjoonte abil saame määrata ligikaudse kontsentratsiooni iga moodi jaoks, jaotades faktorite kattuvates punktides vastava fraktsioonikontsentratsiooni moodide vahel “silma järgi”.

4.SAADUD TULEMUSTE ANALÜÜS

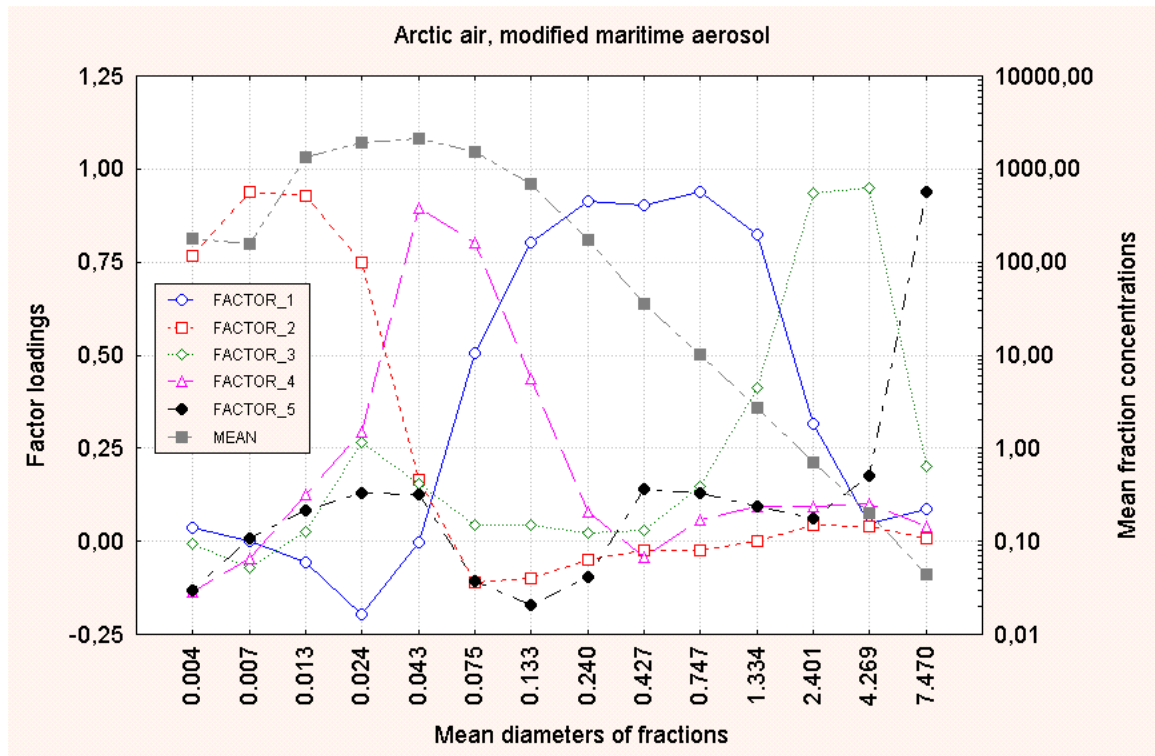
Analüüsi esimesel etapil liigitati kõik mõõdetud spektrid muutujate AIRCODE ja ORIGIN väärtuste erinevate kombinatsioonide alusel. Kombinatsioonid, mis oli valitud, on esitatud tabelis 4.1.

Tabel 4.1 Muutujate AIRCODE ja ORIGIN kombinatsioonid

Nr	Muutujate kombinatsioonid	Kirjeldus
1	A_MM	arktiline õhk, modifitseerunud mereline õhumass
2	A_MC	arktiline õhk, modifitseerunud kontinentaalne õhumass
3	A_PC	arktiline õhk, kontinentaalne õhumass
4	P_MM	polaarne õhk, modifitseerunud mereline õhumass
5	P_MC	polaarne õhk, modifitseerunud kontinentaalne õhumass
6	P_PC	polaarne õhk, kontinentaalne õhumass
7	T_MM	troopiline õhk, modifitseerunud mereline õhumass
8	T_MC	troopiline õhk, modifitseerunud kontinentaalne õhumass
9	T_PC	troopiline õhk, kontinentaalne õhumass

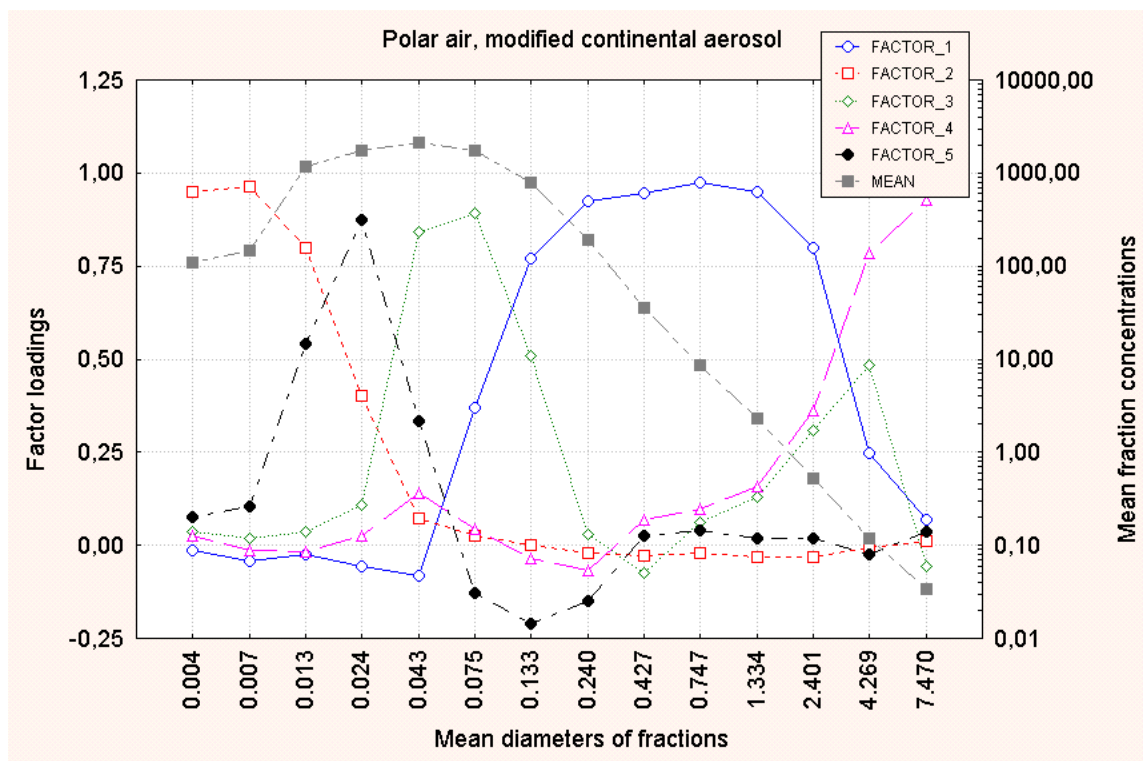
Nende põhjal on saadud järgmised faktorkoormuste sõltuvuse fraktsioonsetest arvkontsentratsioonidest. Enamuse nende kombinatsioonide jaoks määrati viie varimax-pööratud faktori koormused originaalmuutujatele – osakeste fraktsioonikonsentratsioonidele. Ühe kombinatsiooni (arktiline õhk, kontinentaalne

õhumass) korral oli ridu failis liiga vähe faktoranalüüsi jaoks; kahe kombinatsiooni (arktiline õhk, modifitseeritud kontinentaalne õhumass; troopiline õhk, mereline õhumass) korral ei olnud koormuste pilt selgesti interpreteeritav.



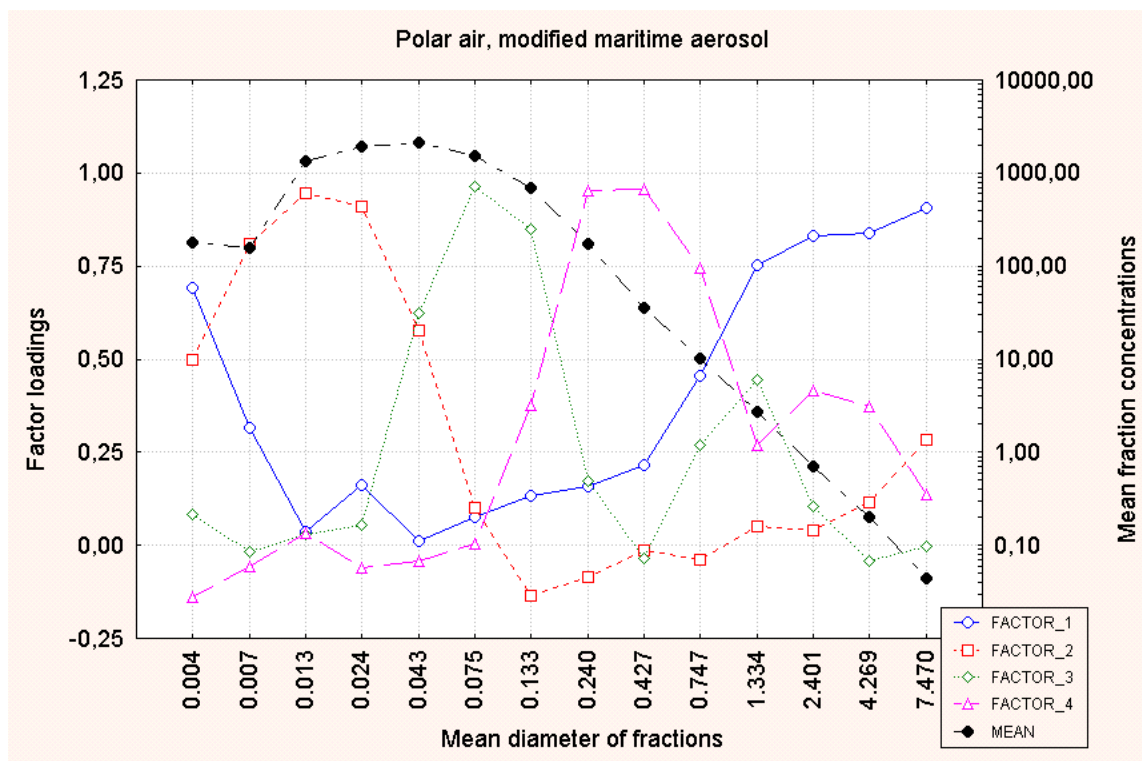
Joonis 4.1 Arktiline õhumass, modifitseerunud mereline aerosool

Puhas mereline aerosool moodustab klassikalise kolme–modaalse struktuuri. Siin aga on selgesti väljendunud neljamodaalne struktuur, hästi on näha akumulatsioonimood, nukleatsioonimood on lõhestud kaheks: puhas nukleatsioonimood ja Aitkeni mood. Jämeda moodi kaheks lõhestumine võib olla aparatuurne effect – EAS kalibratsioon viimas kahe fraktsiooni piires on seni ebakindel vastavate kalibratsiooniaerosoolide puudumise tõttu. Arktilised õhumassid tulevad Eestisse üle Soome metsade, sellepärast nad ei sisalda väga palju akumulatsioonimoodi osakeseid, kuid siin on esitatud niklatsioonimoodi osakeste suure arvu olemus.



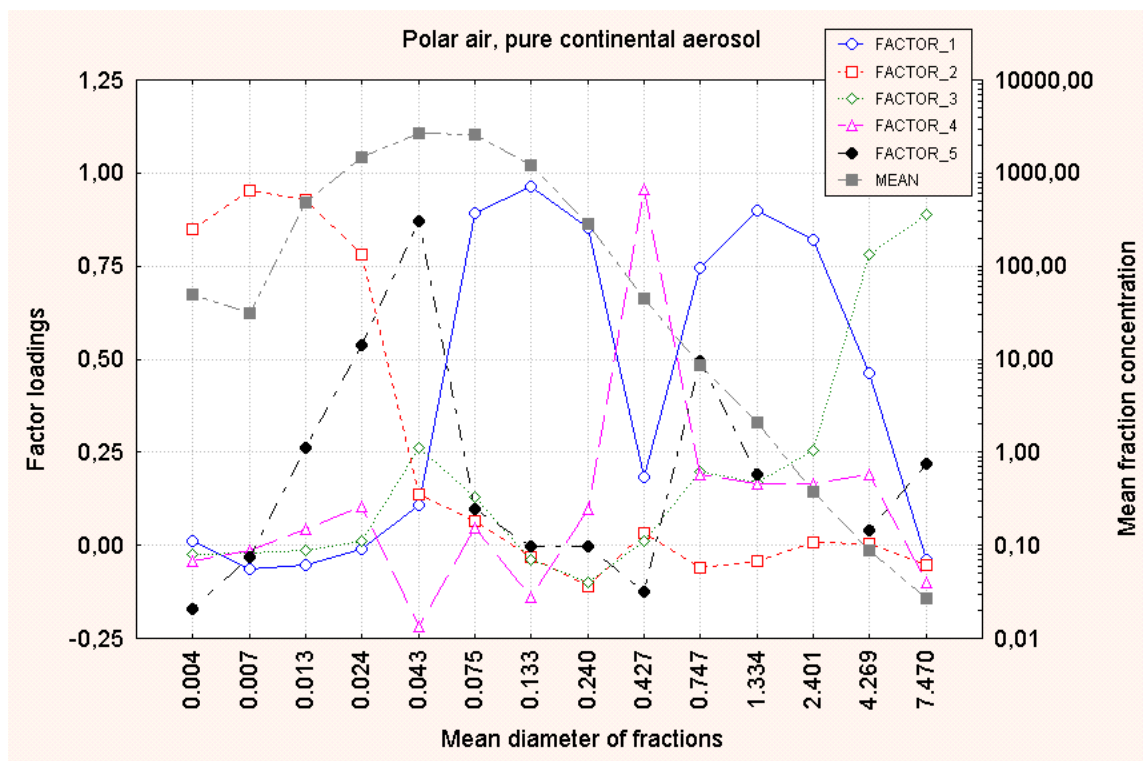
Joonis 4.2 Polaarse õhumass, modifitseerunud kontinentaalne aerosool

Polaarse õhu, modifitseerunud kontinentaalse aerosooli puhul võib jälgida huvitavat efekti: diameetri vahemikus 3 – 100 nm on selgesti eristunud kolm moodi. Kolmanda faktori poolt esitatava moodi tekkemehhanism vajab lähemat uurimist – kas on tegemist Aitkeni moodi lõhestumisega või on see erakordselt väikestest osakestest koosnev kondensatsioonimood. Väga selgesti eristuv puhas nukleatsioonimood kajastab ilmselt polaarse õhumassi korral sagedasti esinevaid nukleatsioonipuhanguid. Jäme mood on esitatud väga nõrgalt.



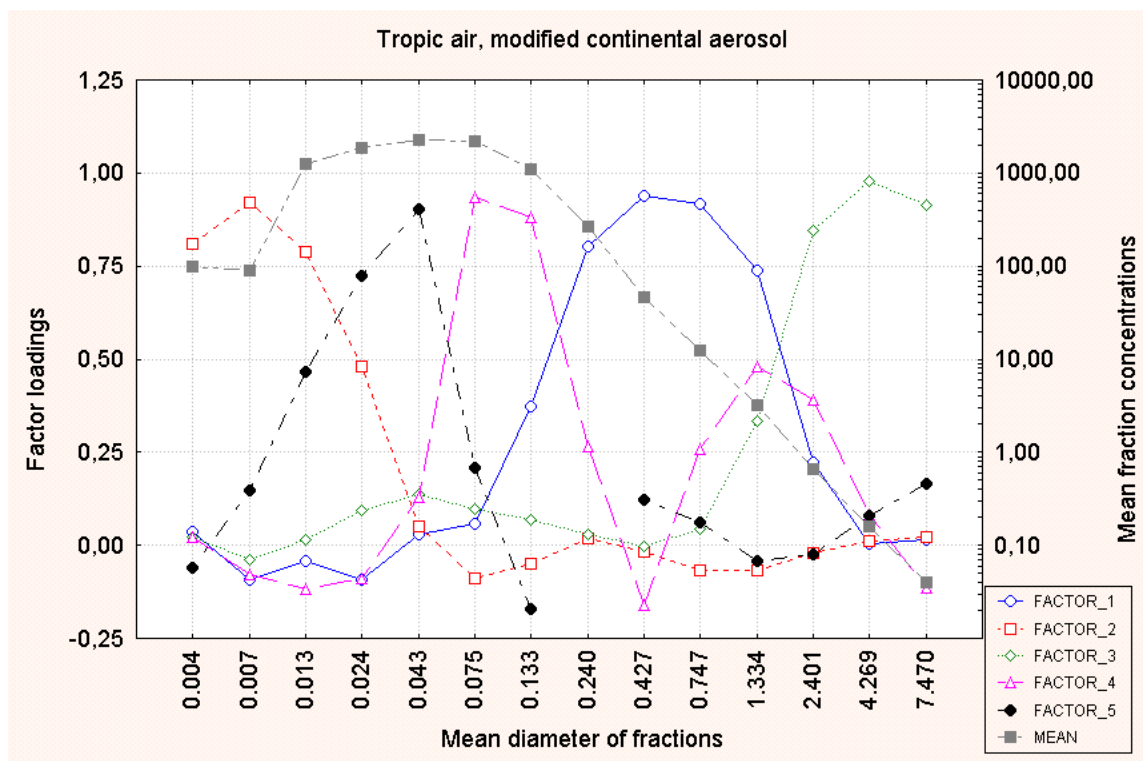
Joonis 4.3 Polaarne õhumass, modifitseerunud mereline aerosool

Polaarse õhu, modifitseerunud merelise aerosooli puhul on puhas nukleatsioonimood esindatud väga nõrgalt (kui sellest üldse rääkida saab). Sellel juhul tulevad õhumasside trajektoorid üle industriaalsete regioonide, ja uute osakeste moodustamise protsess on maha surutud. Siin ilmnevat tugevat korrelatsiooni puhta nukleatsiooni- ja jämeda moodi vahel saab tõlgendada aparatuuri efektina: ilmselt aparadimaatriks ei suuda täielikult elimineerida väikeste osakeste poolt kõige suurematele osakestele vastavates mõõtekanalites põhjustatud signaali. Kolmanda faktori poolt esitatava moodi päritolu on sama problemaatiline nagu polaarse õhumassi, modifitseerunud kontinentaalse aerosooli korral.



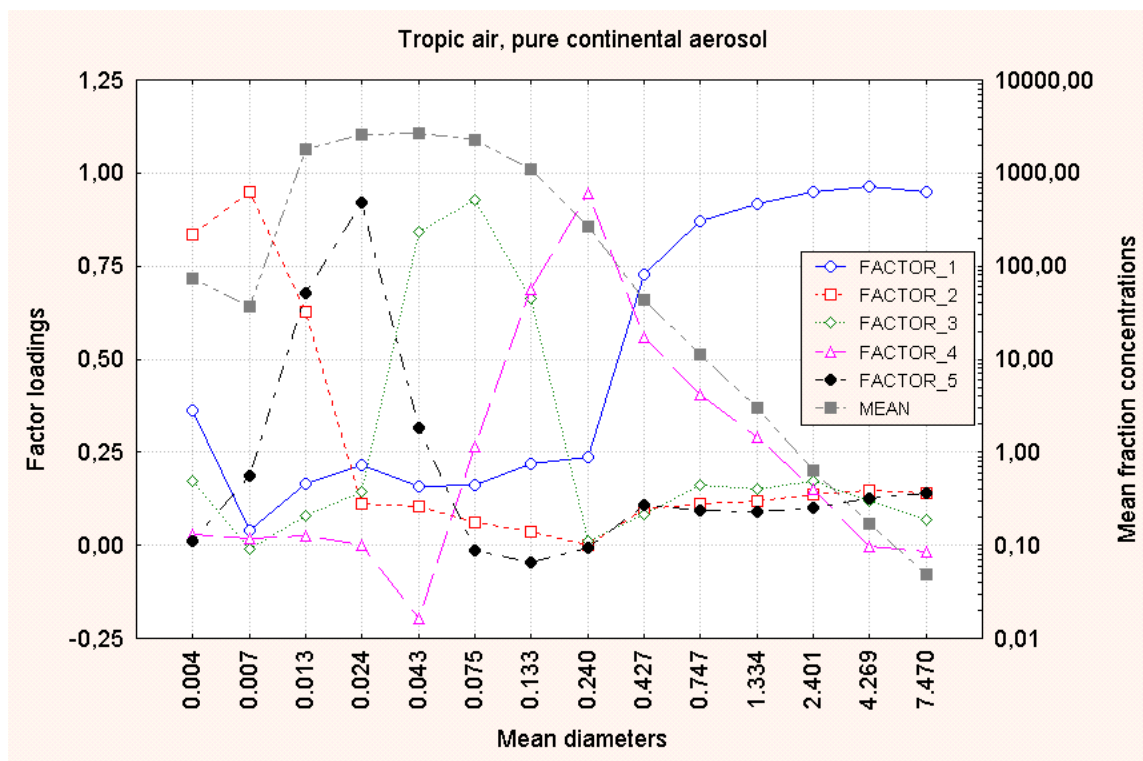
Joonis 4.4 Polaarne õhumass, kontinentaalne aerosool

Polaarse õhumassi, kontinentaalse aerosooli puhul pärisasti väljendunud nukleatsioonimood, mis on lõhestunud kaheks: puhtaks nukleatsioonimoodiks ja Aitkeni moodiks. Akumulatsioonimood on ka lõhestunud kaheks moodiks: kondensatsiooni- ja tilkade moodid. Jäme mood on esindanud väga nõrgalt. Problemaatiline on siin neljas factor – kas on tegemist mingi lokaalse allika poolt genereeritud väga iseloomuliku kitsa jaotusega aerosooliga või on see “statistiline vale”. Problem väärrib easiest uurimist.



Joonis 4.5 Troopiline õhumass, modifitseerunud kontinentaalne aerosool

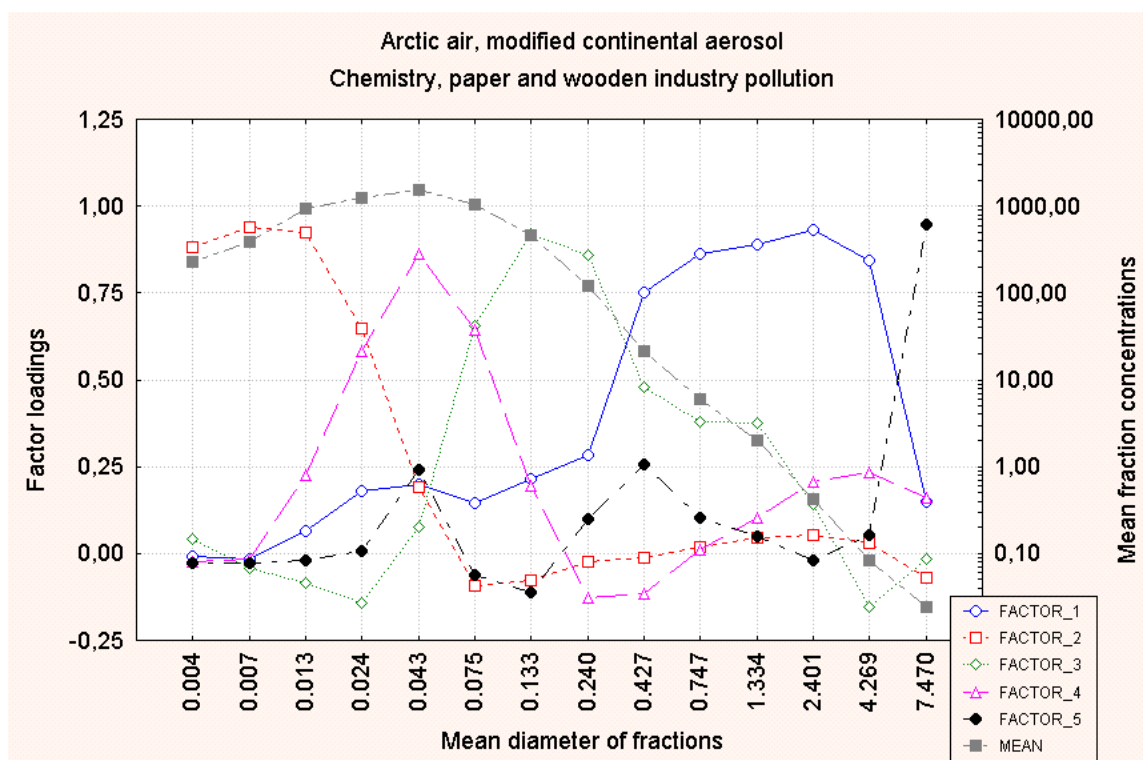
Selle õhumassi korral on hästi esitatud viie-modaalne struktuur. Nukleatsioonimood on lõhestunud kaheks: puhaks nukleatsioonimoodiks ja Aitkeni moodiks. Akumulatsioonimood on ka lõhestunud kaheks moodiks: kondensatsiooni- ja tilkade moodid. Raskesti on seletatav ilmnenud korrelatsioon kondensatsioonimoodi (läbimõõdu vahemik ($\sim 100 - 130$) nm) ja ($1 - 3$) μm läbimõõdu vahemikku jäävate osakeste kontsentratsioonide vahel.



Joonis 4.6 Troopiline õhumass, kontinentaalne aerosool

Troopilise õhumassi, kontinentaalse aerosooli korral on eriti selgesti, laias läbimõõdu vahemikus esindatud jäme mood. See on ilmselt põhjustatud pinnase tuuleerosioonist neil kontinentaalsetel aladel, mille kohalt õhumassid pärinevad. Ülejäänud neli moodi kujutavad endist ilmselt lõhestunud nukleatsiooni- ja akumulatsioonimoodi.

Analüüsi järgmisel etapil üritati avastada majandustegevuse eelvaadeldud kombinatsioonidele, kasutades POL1–POL6 väärtuseid. Selle rakendamisel on saadud järgmised tulemused: iseloomu mõju atmosfääriaerosooli mõõtespektri struktuurile. Selleks liigitati mõõdetud spektrid muutujate POL1–POL6 väärtuste kombinatsioonide alusel.

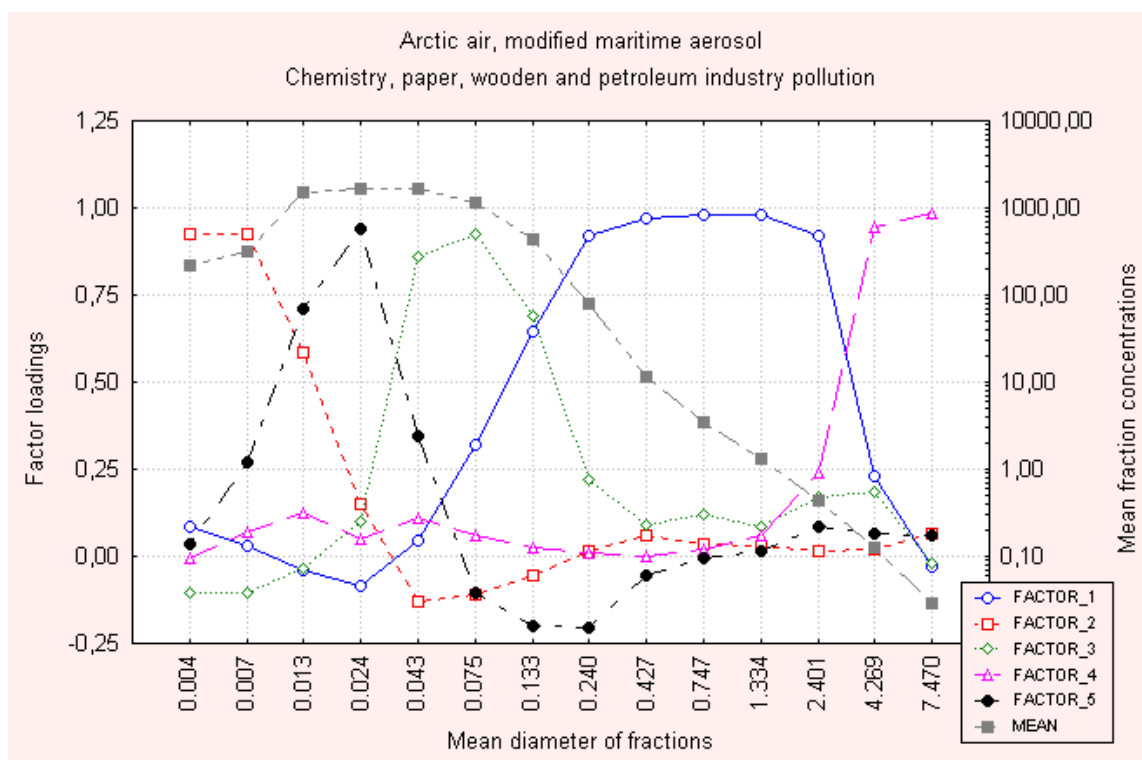


Joonis 4.7 Arktiline õhumass, modifitseerunud kontinentaalne aerosool; keemia-, tselluloosi- ja pabertööstuse poolt tehtud saasted

Arktilise õhumassi, modifitseerunud kontinentaalse aerosooli puhul on joonisel 4.7 näidatud saasteallikate korral näha viiemodaalne struktuur, nukleatsioonimood on lõhestunud kaheks moodiks: puhas nukleatsioonimood ja Aitkeni mood, kusjuures need kaks moodi sisaldavad väga suure arvu osakesi (selle moodi puhul on keskmised fraktsioonikontsentratsioonid suhteliselt suured). Akumulatsioonimood on ka lõhestunud kaheks, kondensatsioonimoodiks, mis sisaldab natuke vähem osakesi kui puhas nukleatsioonimood (seda näitab keskmine fraktsioonikontsentratsiooni graafik);

tilgamoodi osakeste arvkontsentratsioon on tunduvalt väiksem kui kondensatsioonimoodi oma; iseloomulik on siin see, et tilgamoodis on esindatud tavalisest tunduvalt suuremad osakesed. Põhjuseks võib olla udu (sudu) sage esinemine neil põhjapoolsetel tööstusaladel ja kaoprotsesside suhteline aeglus. Jäme mood on siin esindatud väga nõrgalt.

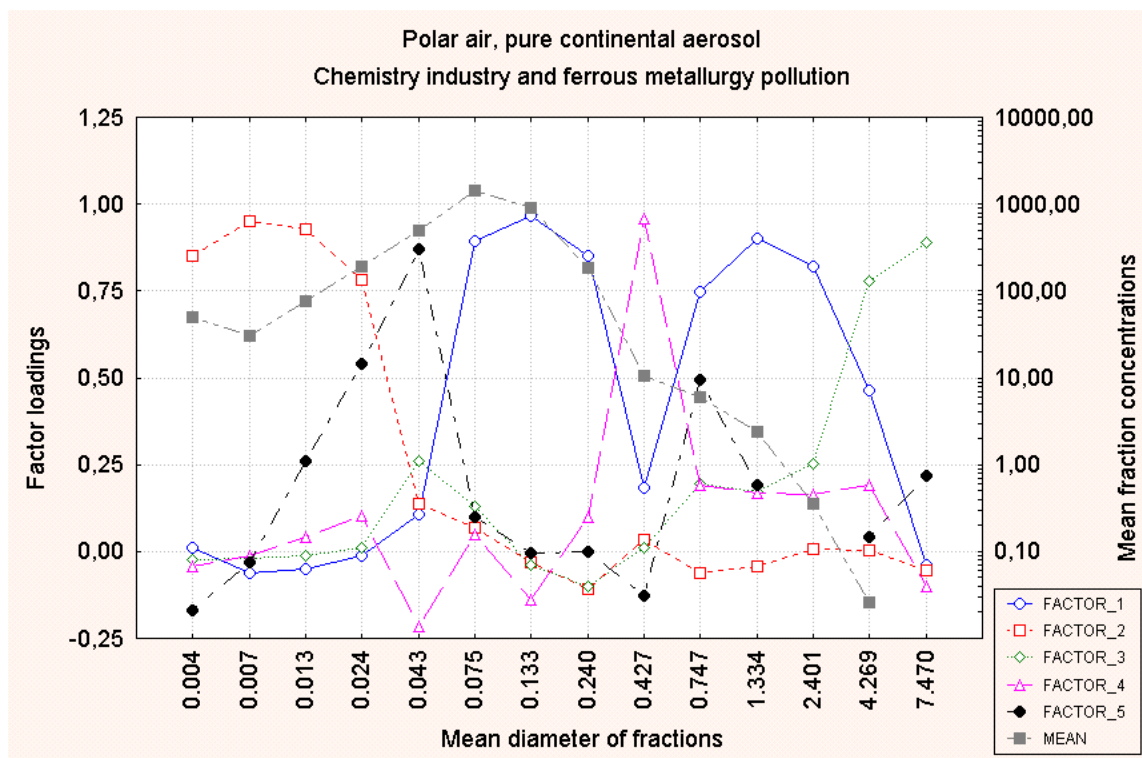
Nagu eespool mainitud, ei olnud õhumasside tüübi A_MC korral ühendfaili kõiki vastavaid ridu arvestav faktorkoormuste pilt selgesti interpreteeritav, nüüd konkreetseid saasteallikaid arvestava valiku korral saime aga interpreteeritava pildi. Siin antud juhul ilmselt avaldub saasteallikate iseloomu mõju osakeste spektrile.



Joonis 4.8 Arktiline õhumass, modifitseerunud mereline aerosool; keemia-, tselluloosi-, pabertööstuse ja naftatöötlemise poolt tehtud saasted

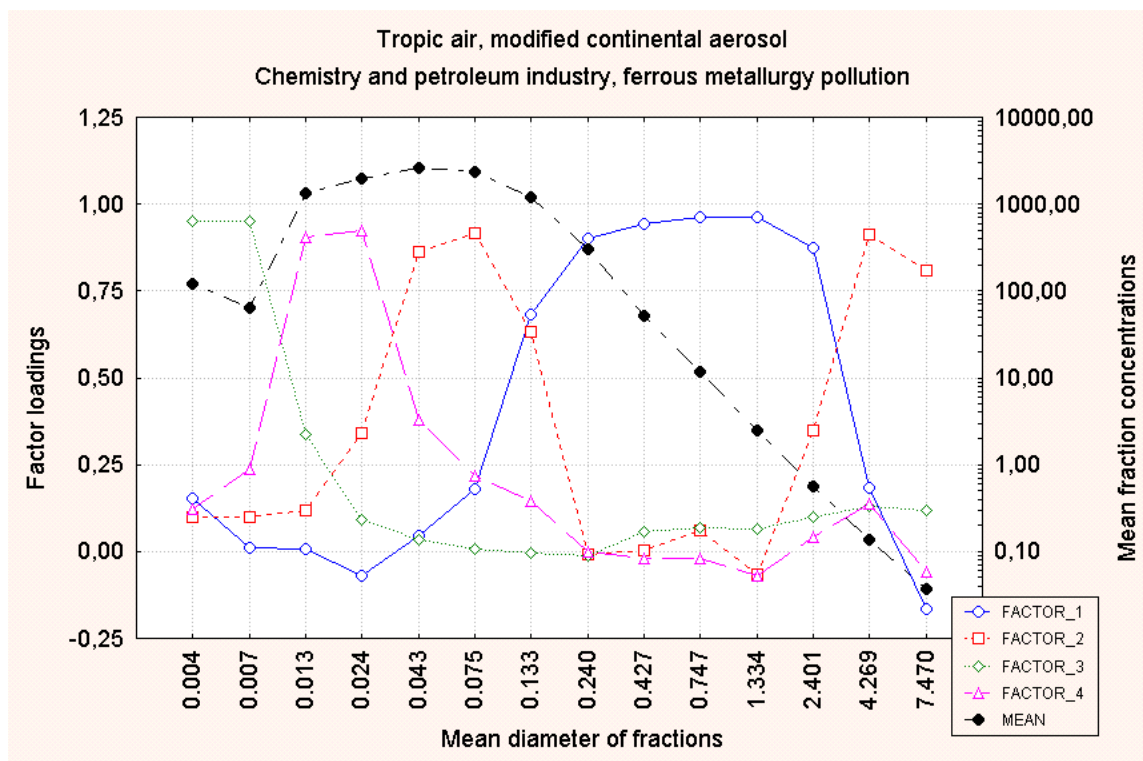
Arktilise õhumassi, modifitseerunud merelise aerosooli (A_MM) puhul on joonisel 4.8 näidatud saasteallikate korral näha viie-modaalne struktuur, mis on selgemini väljendunud kui A_MM kõiki ridu arvestaval juhul (joon. 4.2). Nukleatsioonimood on siin selgesti lõhestunud kaheks moodiks: puhas nukleatsioonimood ja Aitkeni mood, kusjuures

osakeste kontsentratsioon esimeses on palju väiksem kui teises. Kolmandale faktorile vastava moodi päritolu on raskesti selgitatav; see on ilmselt vastav neljandale moodile joonisel 4.2, olles kergelt nihutatud suuremate läbimõõtude suunas. Siin võib olla tegemist Aitkeni moodi lõhestumisega kaheks. Väga hästi on esindatud akumulatsioonimood, samuti ka jäme mood.



Joonis 4.9 Polaarne õhumass, kontinentaalne aerosool; keemiatööstuse ja must metallurgia poolt tehtud saasted

Polaarse õhumassi, kontinentaalse aerosooli (P_PC) korral ei õnnestunud identifitseerida saasteallikate iseloomu mõju spektri modaalkonstruktuurile. Seda näitab modaalkonstruktuuri pildi peaaegu täielik kokkulangevus joonistel 4.3 ja 4.9, kuigi keskmise spektri pildis on erinevusi. Kui vaadelda iga saasteallika mõju eraldi, on pilt sama.



Joonis 4.10 Tropiline õhumass, modifitseerunud kontinentaalne aerosool; keemiatööstuse, naftatöötlemise ja must metallurgia poolt tehtud saastad

Troopilise õhumassi, modifitseerunud kontinentaalse aerosooli (T_{MC}) puhul avaldub joonisel 4.10 näidatud saasteallikate mõju selles, et esimesed kolm moodi on nihkunud väiksemate diameetrite suunas, võrreldes T_{MC} totaalse pildiga joonisel 4.4, akumulatsiooni- ja jäme mood on aga nihutatud suuremate diameetrite suunas. Aitkeni moodi, teisele faktorile vastava, esialgu serlgusetu päritoluga moodi ja akumulatsioonimoodi osekeste suhteliselt kõrged arvkontsentratsioonid selgitavad puhta nukleatsioonimoodi osakeste madala kontsentratsiooni põhjuse neis saastunud õhumassides – suured osakesed “söövad ära” nukleatsioonil tekkivad nanoosakesed.

Kõigi graafikute alusel on tehtud proov hinnata aerosooli spektrite osakeste fraksioonikontsentratsioone, tulemused on kantud järgmisse tabelisse:

Tabel 4.2 Mõõdetud spektrite arvkontsentratsioonid.

Moodi number graafikus	Joonis 4.1	Joonis 4.2	Joonis 4.3	Joonis 4.4	Joonis 4.5	Joonis 4.6	Joonis 4.7	Joonis 4.8	Joonis 4.9	Joonis 4.10
1	2025	1223	2381	1478	1123	1375	1159	993	305	1022
2	1200	919	1250	1262	1163	1417	604	822	682	1895
3	1088	1314	555	3023	1298	1413	677	811	1773	1606
4	4	1043	148	141	914	1141	527	722	90	1117
5	0	1	–	2	5	134	0	0	5	1
Totaalne fraktsioonkontsentratsioon	4317	4500	4334	6106	4603	5480	3369	3348	2855	5641

ATMOSFÄÄRIAEROSOO LI MÕÕTMESPEKTRI ISELOOMU JA OSAKESTE KOGUKONTSENTRATSIOONI SEOSE UURIMINE ÕHUMASSI PÄRITOLUGA

Anna Pugatšova

KOKKUVÕTE

Märksõnad: ATMOSFÄÄRIAEROSOO LI, AEROSOO LI OSAKESTE SUURUSTE
SPEKTER, MULTIVARIATIIVNE ANALÜÜS

Keywords: ATMOSPHERIC AEROSOL, AEROSOL SIZE SPECTRUM,
MULTIVARIATE ANALYSIS

Selle uurimistöö eesmärgiks oli atmosfääriaerosooli mõõtmespektri iseloomu ja osakeste kogukontsentratsiooni seose uurimine õhumassi tüübi ja päritoluga, samuti õhumassi trajektoori alla jäävate antropogeensete saasteallikate iseloomuga.

Töö alguses on toodud aerosooli definitsioon ja selle põhikarakteristikute kirjeldus. Lähemalt on käsitletud atmosfääriaerosooli tüüpe ja selle aerosooli spektri seniste uurimistööde põhjal üldtunnustatud modaalselt struktuuri. Edasi on toodud aparatuuri ja töös kasutatud andmete mõõtmise metoodika kirjeldus.

Töös on kasutatud Eesti territooriumil mitmes erinevas kohas ajavahemikus 1992 – 2001 toimunud viieteistkümne mõne nädala kuni mõne kuu pikkuse mõõtmekampaania jooksul kogutud atmosfääriaerosooli mõõtmespektreid (kokku 78768 kümneminutilise mõõteaja keskmist spektrit), mis on tehtud unikaalse elektrilise aerosoolispektromeetri (EAS) abil. See seade on välja töötatud Tartu Ülikooli aroelektrilaboris 20 aasta uurimis- ja arendustöö tulemusena (Mirme jt., 1984 ja Kikas jt., 1996, Tammet jt., 2002). EAS

kujutab endast seadet, mis on mõeldud reaalajas aerosooliosakeste suurusejaotuse ehk mõõtmispektri, s.t. osakeste arvu, diameetri, pindala või ruumala jaotuse mõõtmiseks nende suuruse järgi (ekvivalentse diameetri järgi, mis on lähedane Stokes'i diameetrile). EAS on unikaalne tänu osakeste diameetri laiale mõõtepiirkonnale, suurele ajalisele lahutusvõimele ja võimalusele töötada osakeste süstemaatiliselt või juhuslikult muutuva kontsentratsiooni tingimustes. Ja veel: EAS ei nõua kuluvaid materjale ja võib töötada pika aja jooksul ilma igasuguse teeninduseta.

Nimetatud kampaaniate jooksul kogutud andmete baasil osutus võimalikuks analüüsida aerosooliosakeste mõõtmispektri sõltuvust õhumassi päritolust, kasutades multivariatiivseid statistilisi meetodeid. Õhumassi tüüp ja päritolu ning saasteallikate iseloom määrati Interneti kaudu tasuta kättesaadava atmosfäärimudeli HYSPLIT ja NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration) meteoroloogiliste andmete arhiivandmebaasi abil; trajektooride alla jäävate saasteallikate iseloom määrati majandusgeograafia kaarte kasutades.

Spektri füüsikaliselt objektiivselt eksisteeriva modaalse struktuuri selgitamiseks on kasutatud faktoranalüüsi meetodit, kusjuures faktoriteks võeti mõned esimesed peakomponendid.

Faktoranalüüsiga (statistilise andmeanalüüsi tarkvarapaketi STATISTICA® abil) eraldati välja kõige määravamad faktorid, mille alusel ehitati graafikud, mis väljendavad faktorite koormuste ja aerosooliosakeste suuruse vahelist sõltuvust. Nende graafikute alusel on püütud anda eraldatud faktoritele füüsikaline interpretatsioon. Selle juures on kasutatud veel kõigi analüüsitud juhtude jaoks arvutatud osakeste keskmisi arvspektreid, mis on esitatud fraktsioonikontsentratsioonide komplektina.

Saadud tulemusi tuleb vaadelda kui esialgseid, minu arvates küllaltki huvipakkuvaid andmeid atmosfääriaerosooli modaalse struktuuri kohta. Mõnel juhul on saadud traditsioonilistest seisukohtadest erinevaid andmeid moodide paiknemise kohta. Probleem peaks väärima edasist uurimist.

KASUTATUD KIRJANDUS

Лоули, Д., Максвелл, А. *Факторный анализ как статистический метод*. Москва, Мир, 1967, 144 стр.

Пугачева, А. Исследование зависимости микрофизических характеристик атмосферного аэрозоля от происхождения воздушной массы. Дипломная работа Тарту, 2002.

Райст, П. Аэрозоли. *Введение в теорию*. Москва, Мир, 1987, 278 стр.

Covert, D. S. and Heintzenberg, J. Size distribution and chemical properties of aerosol at NY Ålesund, Svalbard. *Atmos. Environ.*, 1993, **27A**, 2989–2997.

Covert, D. S., Wiedensohler, A., Aalto, P., Heintzenberg, J., McMurry, P. H., Leck, C. Aerosol number size distribution from 3 to 500 nm diameter in the arctic marine boundary layer during summer and autumn. *Tellus*, 1996, **48B**, 197–212.

Fitzgerald, J. W. Marine aerosols: a review. *Atmos. Environ.*, 1991, **25A**, 533–545.

Jürissaar, M. *Meteoroloogia*. Tartu Lennukolledž, 1998, 187 lk.

Jaenicke, R., Dreiling V., Lehmann, E., Koutsenogii, P. K., Stengl, J. Condensation nuclei at the German Antarctic Station Vonnemayer. *Tellus*, 1992, **44B**, 311–317.

Jaenicke, R., Schutz, L. Tropospheric aerosols. *Aerosol–Cloud–Climate Interactions*, edited by P. V. Hobbs. Academic Press. San Diego, CA; 1993, 1–31.

Kikas, Ü., Mirme, A., Tamm, E. Statistical Characteristics of aerosol in Baltic Sea region. *J. Geophys. Res.*, 1996, **101**, 19319–19327.

Kleinbaum David G., Kupper Lawrence L., Muller Keith E. *Applied Regression Analysis and Other Multivariable Methods*. Boston, PWS–Kent Publishing Company, 718 p.

Meng, Z., Seinfeld, J. H. On the source of the submicrometer droplet mode of urban and regional aerosols. *Aerosol Sci. Technol.*, 1994, **20**, 253–265.

Pugatsova, A., Tamm, E. Characteristics of the size spectrum and particle total concentration of the atmospheric aerosol depending on air mass origin and its meteorological parameters.

Seinfeld, J., H., Pandis, S., N. *Atmospheric chemistry and physics*. John Willey & Sons, 1998, 1326 p.

Stevens, J. *Applied multivariate statistics for the social sciences*. Lawrence Erlbaum Associates, 1996, 659 p.

Tammet, H. *Statistikameetodid arvuti Nairii-2 kasutajale*. Tallinn, Valgus, 1976, 232 lk.

Tammet, H., Mirme, A., Tamm, E. Electrical aerosol spectrometer of Tartu University. *Atmospheric Research*, 2002, **62**, 315–324.

Whitby, K. T., Sverdrup, G. M. California aerosols: their physical and chemical characteristics. in *The Character and Origins of Atmospheric Aerosols: A Digest of Results from the California Aerosol Characterization Experiment (ACHEX)*, Hidy, G. M., Mueller, P. K., Grosjean, D., Appel, B. R., Wesolowski, J. J. (Eds.), *Advances in Environmental Science and Technology*, Willey, New York, NY; 1980, **9**, 477–517

(1994) Statistica (quick refrence). User manual, StatSoft, Tusla.

ON THE CHARACTERISTICS OF THE SIZE SPECTRUM AND PARTICLE TOTAL CONCENTRATION OF THE ATMOSPHERIC AEROSOL DEPENDING ON AIR MASS ORIGIN

Anna Pugatchova

SUMMARY

The aim of this research is to study the dependence of the characteristics of the atmospheric aerosol particle size distribution, especially its modal structure, depending on the type and origin of the air mass, using multivariate analysis.

The first part of the paper states the definition of aerosol and offers a short description of its basic characteristics. Types of the atmospheric aerosol and the conventional modal structure of it, generally recognised on the basis of the previous research, is given in more details. It is followed by the description of the apparatus and data measurement methods used in the paper.

For analysis we used data of 15 measurement campaigns of different duration of atmospheric aerosol size spectra, which were held all over Estonia during a period from 1992 to 2001, and were organized by the Institute of Environmental Physics of the University of Tartu, Estonia. Measurements of the particle size spectrum were performed in the uniquely wide diameter range from 3 nm to 10 μm (10 nm – 10 μm before 1998) by means of the original electrical aerosol spectrometer (EAS) designed at the Institute of Environmental Physics of the University of Tartu, Estonia (Tammet et. al., 2002). EAS is an instrument for measuring the size distribution of aerosol particles (size spectrum) – the distribution of number, diameter, surface or volume of particles according to their sizes (equivalent diameter, close to Stokes' diameter) in real time. EAS is a unique instrument due to its wide measurement range according to particle diameter, high time resolution and its ability to work at highly fluctuating concentration of particles. Besides, it requires no consumables and can work for a long time without any servicing. It is a multichannel (parallel-principle) spectrometer, signals for all fractions are collected simultaneously; thus

the spectrum is a real mean for the measurement time interval even in case of a very fluctuating or systematically changing particle concentration. The mean spectra for each 10 minutes were measured and recorded, totaling up to 79769 recordings during all the campaigns. The spectra are presented as a set of 12 (before 1998) or 14 (number or volume) fraction concentrations, the fraction boundaries being uniformly distributed in a logarithmic diameter scale. Joint database for all 15 measurement campaigns was created, it was used by subsequent analysis of the dependence of the size spectrum of an aerosol on the origin of air mass and pollution by means of selection criteria. The information about these pollution sources was acquired by means of the maps of economic geography.

The four-day back-calculated air mass trajectories on 500 m AGL and 1200 m AGL levels were prepared by the atmospheric model HYSPLIT and the archive of the meteorological database NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), which are freely accessible over the Internet. Air mass trajectories were conventionally classified by means of three different classifications.

The analysis was done by using the multivariate statistical methods.

To determine physically the objectively existing modal structure of a spectrum, factor analysis was used. Some number of the first principal components were used as factors, and then the varimax rotation procedure was used.

By applying factor analysis, using the software package for the statistical analysis of data STATISTICA, the most essential factors were allocated. The fourth part of the paper states the description of the results of analysis. The graphs of the dependence of factor loadings on the particle diameter were built, and the attempt for physical interpretation of the factors was made. The attempt was made to determine number concentrations for all fractions.

TÄNUAVALDUS

Ma tänan Eduard Tamme, kelle juhendamisel käesolev töö valmis. Samuti tänan Tartu Ülikooli keskkonnafüüsika institudi töötajaid igakülgse abi eest ning Mihhali Karutini, kes aitas mulle valmistada trajektooreid ja leida nende trajektoride jaoks saaste allikad.