

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Environmentální vědy

Studijní obor: Environmentální vědy



Ing. Otakar Makeš

Atmosférický aerosol ve vysokém časovém rozlišení
Atmospheric aerosol in high time resolution

Disertační práce

Školitel: Ing. Jaroslav Schwarz, CSc.

Praha, 2021

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Abertamech, 23. 10. 2021

Poděkování:

Chtěl bych poděkovat všem, kteří přispěli ke vzniku této práce.

Zejména bych chtěl poděkovat mému školiteli a kolegům za spolupráci a mým rodičům a manželce za podporu.

Financování:

Tato práce byla podpořena financováním EU Horizon 2020 program Výzkum a inovace, číslo grantu 654109, Grantovou agenturou České republiky, číslo grantu CSF P209/11/1342, ministerstvem Školství, mládeže a tělovýchovy, číslo grantu LM2015037, EU Seventh Framework Programme (FP7/2007e2013) číslo grantu 315760 HEXACOMM., a Grantovou agenturou České republiky, číslo grantu GJ18-15065Y

Obsah

Abstrakt	6
Abstract	7
1. Úvod	8
2. Cíle práce	11
3. Metodika	12
3.1. Instrumentace	12
3.1.1. AMS	12
3.1.2. Principy dalších měřících přístrojů použitých během kampaní:.....	15
3.2. Odběrová místa	16
3.3. Průběh měření a analýza dat.....	16
3.3.1. Kampaň 1 / velikostní a chemické složení AA a jejich vývoj v čase	16
3.3.2. Kampaň 2 / Interakce vnitřního a vnějšího prostředí.....	19
3.3.3. Kampaň 3 / Proces aktivace částic	20
4. Výsledky a diskuse	22
4.1. Kampaň 1.....	22
4.2. Kampaň 2.....	25
4.3. Kampaň 3.....	26
5. Závěr	29
6. Literatura	30
7. Přílohy.....	34

Abstrakt

V průběhu posledních dekad se ukazuje, že velikostní a chemické složení atmosférického aerosolu (AA) má zásadní vliv jak na lidské zdraví, tak na řadu procesů probíhajících v atmosféře. Ačkoliv stále roste snaha o popis chování AA, mnoha jevům stále nerozumíme dostatečně, abychom byli schopni chování aerosolů a jevy s nimi spojené v uspokojivé míře předpovídat.

Tato dizertační práce popisuje chování aerosolu ve vysokém časovém rozlišení v rámci tří hlavních témat. Prvním tématem je popis chemického a velikostního složení frakce non-refractory PM_{10} (NR- PM_{10}) na příměstské stanici Praha-Suchdol a studium vlivu meteorologických jevů na chování tohoto aerosolu. Kvůli identifikaci sezónních vlivů probíhala měření v letním i zimním období. V souvislosti s popisem aerosolu na stanici byla provedena Positive Matrix Factorization (PMF) analýza, která identifikovala chemicky rozlišené hmotnostní profily zdrojů aerosolu a jejich časový průběh.

Druhým tématem je pronikání aerosolových částic z venkovního do vnitřního prostředí. Souběžným měřením vně a uvnitř budovy byl prozkoumán vliv velikostního a chemického složení částic na jejich penetraci z venkovního do vnitřního prostředí. Také byl zkoumán vliv meteorologických podmínek a sezónnosti na míru penetrace. Během tohoto experimentu byl identifikován zdroj monoethylaminu (MEA) ve vnitřním prostředí, pro který byla nejprve nově vyvinuta metodika identifikace MEA pomocí aerosolového hmotnostního spektrometru (AMS).

Třetím tématem byl popis procesu aktivace aerosolových částic, tedy velikostní charakteristika částic, které slouží jako kondenzační jádra oblačných kapek a definování podmínek, za kterých aktivace nastává. Měřicí kampaň probíhala na observatoři Milešovka s dlouhodobě velmi častým výskytem mlh. Byla identifikována velikostní spektra aktivovaných částic a byla vypočtena aktivovaná frakce pro každou velikostní třídu. Dále byly popsány podmínky v atmosféře, za kterých dochází k aktivaci částic a identifikovány vzduchové hmoty, při kterých dochází k aktivaci nejčastěji.

Abstract

Over the last decades, it has become clear that the size and chemical composition of atmospheric aerosol (AA) has a major impact on both human health and a number of processes in the atmosphere. Although there are increasing efforts to describe the behavior of AA, many phenomena are still not sufficiently understood to be able to predict aerosol behavior and associated phenomena to a satisfactory degree.

This PhD thesis describes aerosol behavior at high temporal resolution within three main topics. The first topic is the description of the chemical and size composition of the non-refractory PM_{10} (NR- PM_{10}) fraction at the Prague-Suchbátar suburban station and the study of the influence of meteorological phenomena on the behavior of this aerosol. In order to identify seasonal effects, measurements were carried out in summer and winter. Positive Matrix Factorization (PMF) analysis was performed in connection with the aerosol description at the station, which identified chemically resolved mass profiles of aerosol sources and their temporal evolution.

The second topic is the penetration of aerosol particles from the outdoor to the indoor environment. The influence of particle size and chemical composition on the penetration of particles from the outdoor to the indoor environment was investigated by simultaneous measurements outside and inside the building. The effect of meteorological conditions and seasonality on penetration rates was also investigated. During this experiment, a source of monoethylamine (MEA) in the indoor environment was identified, for which a new methodology for MEA identification using an aerosol mass spectrometer (AMS) was first developed.

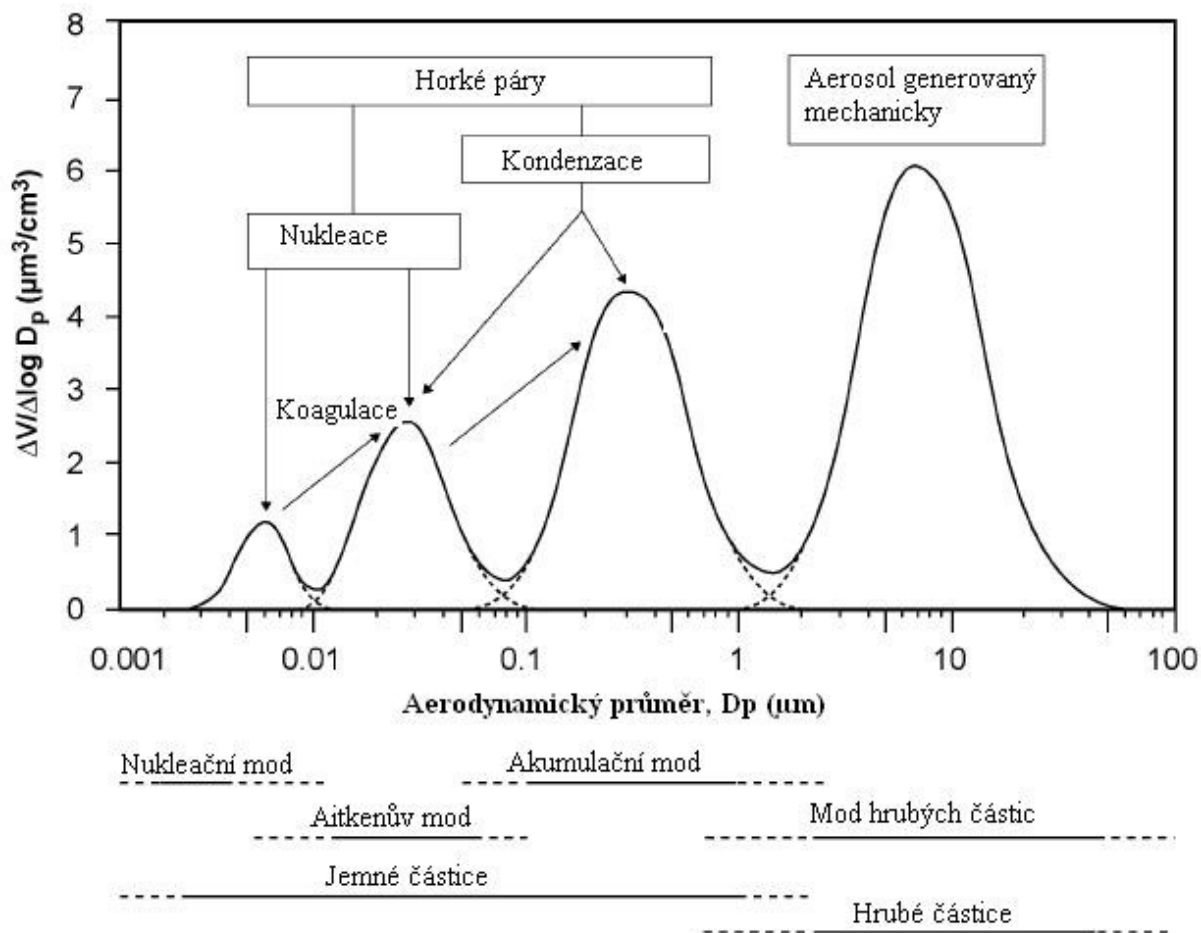
The third topic was the description of the aerosol particle activation process, i.e. the size characteristics of the particles that serve as condensation nuclei of cloud droplets and the definition of the conditions under which activation occurs. The measurement campaign was carried out at the Milešovka Observatory with a long term very frequent occurrence of fogs. The size spectra of activated particles were identified and the activated fraction for each size class was calculated. Furthermore, the conditions in the atmosphere under which particle activation occurs were described and the air masses at which activation occurs most frequently were identified.

1. Úvod

Atmosférický aerosol (AA) je směs pevných, kapalných nebo kombinovaných částic suspendovaných ve vzduchu, které mají různé chemické složení a rozpětí velikosti od jednotek nanometrů až do sta mikrometrů (Hinds, 1999). Aerosolové částice hrají významnou roli v mnoha přírodních procesech jako je koloběh vody (Pan et al., 2021; Tuckermann & Cammenga, 2004), globální změna klimatu (Engling & Gelencsér, 2010; IPCC, 2014), dohlednost (Singh & Dey, 2012) a v neposlední řadě mají vliv také na lidské zdraví. Mnoho studií (Chalbot et al., 2014; Khalaf et al., 2020; Saxena & Sonwani, 2019) ukazuje, že znečištěné ovzduší významně zvyšuje riziko infarktu, astmatu, rakoviny plic a dalších nemocí dýchací a oběhové soustavy.

Při měření aerosolů máme k dispozici v zásadě dva přístupy. První možností je použití offline metod, tedy vzorkování částic na vhodný filtrační substrát, který je následně analyzován v laboratoři jednou nebo postupně i více metodami, které máme k dispozici. Tento přístup má výhodu, že můžeme provádět vysoce citlivé analýzy zpravidla s vyšší přesností než v terénu. Druhou možností je využití online přístrojů, které jsou schopny měřit kontinuálně přímo v místě odběru. Pokud chceme lépe porozumět dynamickým procesům probíhajícím v atmosféře, jako je vznik a růst aerosolových částic a jejich odstraňování z atmosféry, je velmi žádoucí měřit částice a jejich složení ve vysokém časovém rozlišení - v rádech jednotek až desítek minut (WMO, 2016). Pokud není měření dostatečně časově rozlišené, nejen že se nedozvíme nic o průběhu těchto dějů, ale navíc hrozí, že budeme dostávat zkreslené výsledky. Za chyby v nich obsažené mohou být zodpovědné děje související s délkou vzorkování jako je vypařování těkavějších aerosolů, adsorpce, nebo chemické reakce probíhající na navzorkovaných filtrech.

Spolu s chemickým složením aerosolu je nejdůležitější charakteristikou částic jejich velikost, která má největší vliv na chování částic. S měnící se velikostí částic se mění také míra vlivu jednotlivých fyzikálních zákonů, které řídí chování těchto částic (Hinds, 1999). Pokud chceme popsat velikost částice, je třeba nejprve definovat veličinu, kterou k popisu použijeme. Aerodynamický průměr (někdy označován jako ekvivalentní aerodynamický průměr) je průměr kulové částice s hustotou 1 g / cm^3 , která se usazuje v gravitačním poli Země stejnou rychlostí jako částice měřená (Baron & Willeke, 2001). Nejběžněji používané označení velikostních frakcí je značeno jako PM_x , kde x označuje maximální velikost částice v mikrometrech, tedy např. všechny částice PM_1 jsou menší než $1 \text{ } \mu\text{m}$. Jiné označení velikostí částic popisuje typické velikosti, ve kterých se vyskytují početní maxima částic v atmosféře při různých jevech. Na obrázku 1 jsou znázorněny čtyři velikostní módy. Jsou to postupně od nejmenšího: (1) nukleační mod, (2) Aitkenův mod, (3) akumulační mod a (4) mod hrubé frakce. Oba výše zmíněné způsoby označování velikostí částic jsou použity v dále přiložených člácích.



(zdroj: U.S.EPA (2004))

Obrázek 1: Schématické znázornění velikostních modů a mechanismů, které mají zásadní vliv na jejich tvorbu. Na ose x je vynesena aerodynamický průměr, na ose y je vynesena normalizovaný objem částic.

Z hlediska způsobu vzniku můžeme AA rozdělit na částice primární a částice sekundární. Jako primární aerosolové částice označujeme ty, které jsou z různých zdrojů vypouštěny přímo do atmosféry. Tyto zdroje částic lze dále rozdělit do kategorií přírodní a antropogenní. Mezi primární přírodní zdroje patří například přirozeně vzniklé požáry, sopečná činnost, mořský aerosol, resuspenze prachových částic vlivem větru či bioaerosol. Antropogenní primární zdroje zahrnují převážně spalovací procesy, ale i částice z dopravy vznikající z otěru brzd a pneumatik (Vojtíšek-Lom et al., 2021) a také aerosol vznikající v souvislosti s přípravou pokrmů (Mohr et al., 2009). Sekundární aerosol pak vzniká přímo v atmosféře z plynných prekurzorů, které kondenzují na zárodečných jádrech, nebo heterogenní nukleací.

Odhaduje se, že přibližně 90 % našeho času trávíme uvnitř budov (Williamson et al., 2021), a proto je důležité soustředit se i na koncentrace aerosolu ve vnitřních prostorech. Koncentrace aerosolů ze zdrojů ve vnitřních pobytových prostorech mohou dosahovat velmi vysokých hodnot, ale bývají zpravidla krátkodobé. Typickými příklady těchto zdrojů jsou resuspenze, příprava pokrmů a vznik

nových částic nukleací při používání čisticích prostředků (Schwarz et al., 2017). Při porovnání průměrných koncentrací aerosolu ve vnitřních nevýrobních prostorách s hodnotami z vnějšku zjistíme, že koncentrace uvnitř sledují koncentrace venkovní (Talbot et al., 2016). Je tedy zřejmé, že za množství částic uvnitř budovy je zodpovědná také penetrace částic z venkovního prostředí.

Pokud měříme aerosolové částice v terénu, jednou z klíčových otázek je určení zdroje těchto částic. Situaci na měřicí stanici obvykle komplikuje fakt, že v jednu chvíli měříme částice z více různých zdrojů, které navíc mohou mít v čase různou intenzitu. Další nejistotu do procesu identifikace částic vnáší dynamické děje, jako jsou proudění vzduchu, posun výšky mezní vrstvy (Kubelová et al., 2015), nebo míra fotooxidace, soustavně probíhající v atmosféře. Vhodným nástrojem pro tento typ úlohy se ukazuje být receptorové modelování. Velkou výhodou tohoto přístupu je relativní jednoduchost těchto modelů v porovnání s modelováním šíření částic přímo ze zdroje (Watson, 1984). Receptorový model může poskytnout odhad příspěvku hmoty všech identifikovaných zdrojů v místě měření na základě nalezení optimální lineární kombinace chemických profilů jednotlivých zdrojů (Jung et al., 2019). Skupinu receptorových modelů můžeme rozdělit na dvě kategorie. První skupinou jsou Chemical Mass Balance (CMB) modely (Steiger et al., 1990), které přiřazují hmotu změřenou v receptoru jednotlivým známým zdrojům. Tento přístup je ale podmíněn předpokladem, že se chemické sloučeniny emitované z jednotlivých zdrojů v čase nemění, což nebývá v atmosféře splněno téměř nikdy (Hopke, 2016). Druhou skupinou jsou multilineární regresní metody, které nevyžadují znalost chemického profilu zdroje (Henry et al., 1984). Často využívaným zástupcem této skupiny je Positive Matrix Factorization (PMF) model (Francesco Canonaco et al., 2021; Paatero & Tapper, 1994) umožňující identifikaci zdrojů AA i kvantitativní odhad jejich příspěvku v receptoru.

PMF analýza se ukazuje jako optimální nástroj pro identifikaci zdrojů AA a proto je jádro této práce věnováno komplexnímu popisu přípravy dat a PMF analýzy samotné. Zároveň je analýza chemického složení AA a identifikace jeho zdrojů mým hlavním odborným zaměřením.

2. Cíle práce

Předkládaná práce obsahuje soubor sedmi impaktovaných vědeckých článků, které vznikly na základě třech nezávislých měřicích kampaní. Pořadové číslovky uváděné u článků souhlasí s pořadím, ve kterém jsou články seřazeny v příloze této práce.

Cílem první kampaně bylo popsat velikostní a chemické složení AA a jejich vývoj v čase na pozadřové stanici Praha-Suchdol. Dalším cílem bylo určit chemické profily zdrojů, které přispívají k celkové koncentraci aerosolů na této stanici a prozkoumat vliv různých meteorologických prvků na změny koncentrací a chemického složení částic. Výsledky této kampaně jsou publikovány v prvním a druhém článku.

Cílem druhé kampaně bylo určit, do jaké míry jsou koncentrace částic ve vnitřním prostředí ovlivňovány koncentracemi ve vnějším prostředí a jak rychle se změny koncentrací venku projeví uvnitř budovy. Dalším cílem bylo popsat změny ve velikostních distribucích a chemickém složení částic po jejich transportu z vnějšího do vnitřního prostředí. Jedna z otázek se vynořila až v průběhu kampaně, kdy byla při provádění experimentu ve vnitřním prostředí rozpoznána nestandardní odezva jednoho z přístrojů, která spočívala v chybném určení chemického složení aerosolu. Dalším cílem tedy bylo nalezení vysvětlení pro tuto chybu. Výsledky této kampaně, která probíhala rovněž na Suchdole jsou publikovány v člancích tři, čtyři a pět.

Třetí kampaň, která proběhla na observatoři Milešovka měla za úkol popsat proces aktivace částic AA, ze kterých vzniknou oblačné kapénky a faktory, které ovlivňují efektivitu a rychlost této přeměny a závislost těchto faktorů na velikosti částic AA pro různé typy hydrometeorů. Výsledky této kampaně jsou publikovány v člancích šest a sedm,

3. Metodika

Následující kapitola se komplexně zabývá metodikou výzkumu. První část popisuje měřicí zařízení a jeho charakteristiky a možné využití ve výzkumu. Následující podkapitola obsahuje popis numerických metod, které analyzují data získaná z popsanych měřicích zařízení. Závěrečná podkapitola poté popisuje měřicí kampaně, které byly provedeny a popsány v příložených člancích.

3.1. Instrumentace

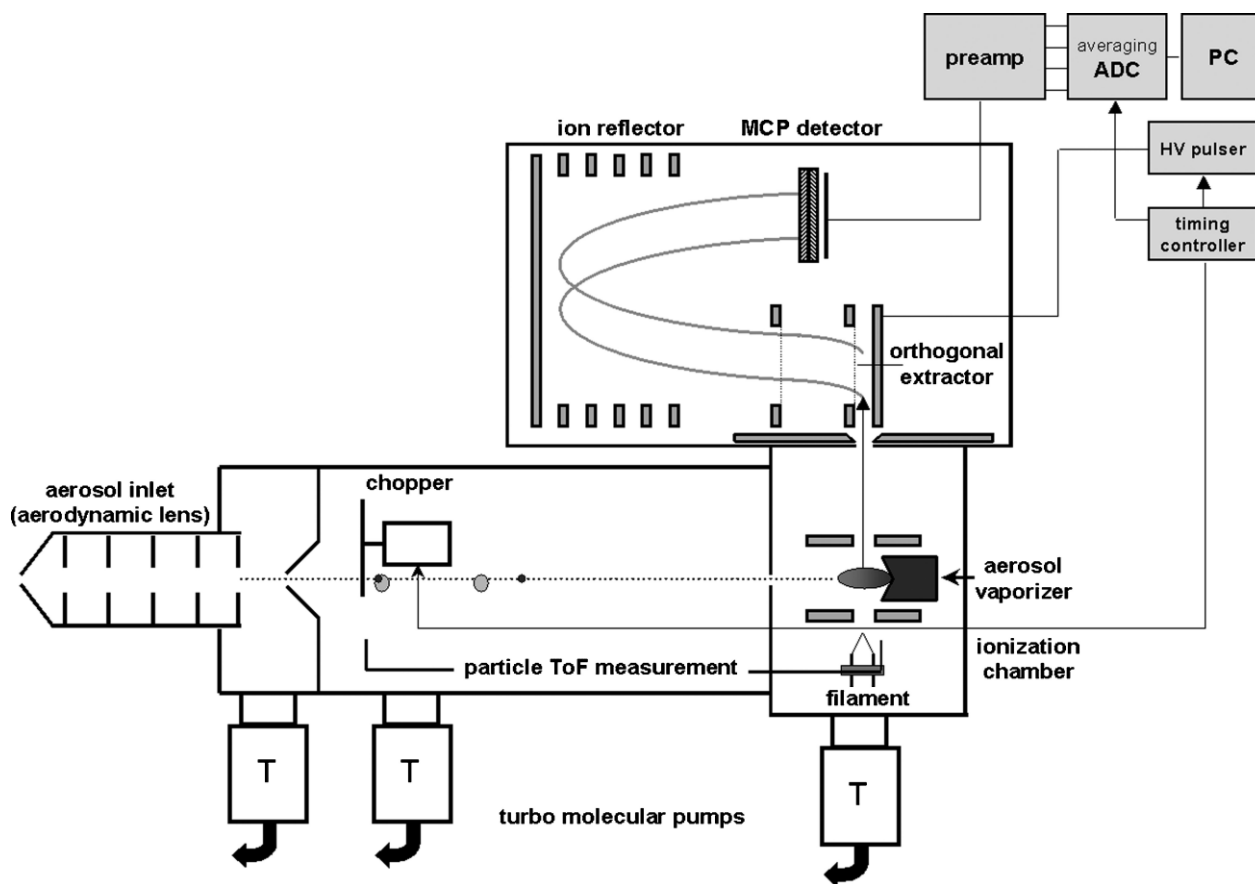
3.1.1. AMS

Klíčovým přístrojem v měřicí kampani pro určení velikostního a chemického složení AA byl aerosolový hmotnostní spektrometr (AMS), konkrétně Compact Time-of-Flight Mass Spectrometer (C-ToF AMS, Aerodyne, MA, USA) (Drewnick et al., 2005), který umožňuje získávat údaje o chemickém složení aerosolu s časovým rozlišením 1 min. AMS je věnována v této části textu zvláštní pozornost, protože je zásadní pro analýzu chemického složení a PMF analýzu. Zároveň je AMS v porovnání s ostatními použitými přístroji náročnější na provozování i korekci dat. Schéma přístroje lze nalézt na obrázku 2. Aerosol je nasáván do přístroje, kde je svazek částic zacílen soustavou aerodynamických čoček. Při opuštění inletu jsou částice akcelerovány na své terminální rychlosti v závislosti na jejich rozměru, hmotnosti a tvaru, protože vnitřek přístroje je evakuován pomocí pěti turbomolekulárních vývěv. Z doby, za kterou urazí částice dráhu skrze hlavní komoru přístroje, je možné získat informace o jejich velikostním rozdělení. K tomu účelu slouží chopper, což je rotující disk, ve kterém je vyříznuta štěrbinu. Chopper pracuje ve třech pozicích:

1. Zavřeno – Disk blokuje dráhu svazku částic. Ty se o něj zastavují a nepokračují dále k detektoru. V této pozici měří detektor jen plynné pozadí. To se následně odečte od signálu, který dostaneme, když je chopper v jiné pozici.
2. Otevřeno – Disk je mimo dráhu letu částic, takže můžeme měřit jejich celkovou hmotu.
3. Chopp – Rotující disk je v dráze svazku částic, takže skrz štěrbinu v disku prochází jen malé procento částic. Přístroj zaznamená dobu, za kterou částice proletí komorou. Díky různé rychlosti částic můžeme v této pozici získat informaci o jejich velikosti.

Během kampaně automaticky střídá chopper všechny pozice po 20 s. Z toho pak ovládací program dopočítá celkové koncentrace. Po průletu komorou dopadnou částice do pece zahřáté na 600 °C, kde se odpaří a následně jsou ionizovány elektrony sršícími z vlákna, na které je přivedeno napětí. Kladně nabitě ionty jsou pak nasměrovány elektrickým polem na MCP (Multi Channel Plate) detektor, který je tvořen dvěma rovnoběžnými destičkami orientovanými kolmo ke směru příletu iontů. Ionty při dopadu na první destičku vyrazí elektrony, které vyvolají na druhé destičce signál. Detektor tedy měří velikost

náboje přeneseného ionty. Proto se jako veličina udává hmota / náboj (m/z). Signál z detektoru je následně zesílen, digitalizován a průměrován na data s rozlišením 1 min.



(Drewnick et al., 2005)

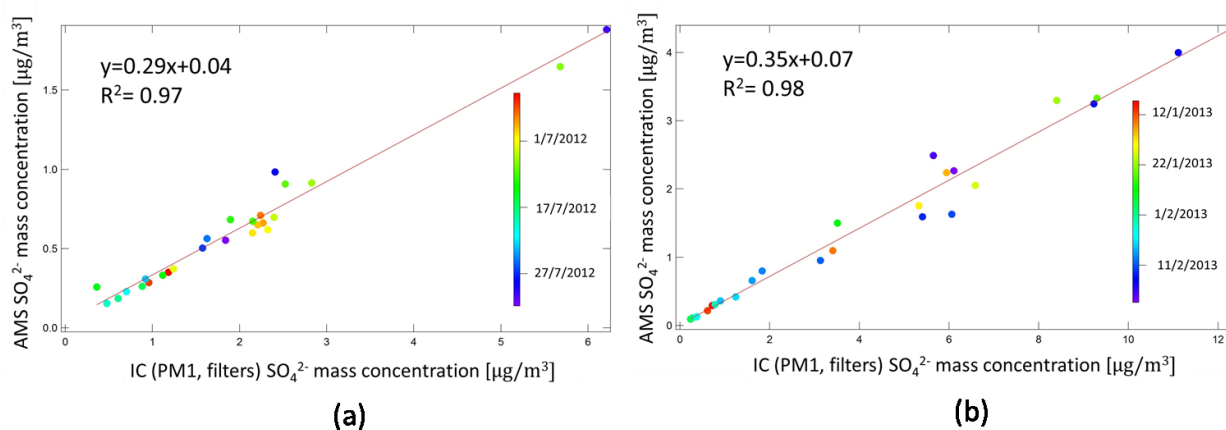
Obrázek 2: Schéma přístroje AMS

Na začátku každé kampaně je nutné provést kalibrace několika parametrů přístroje AMS. Pokud je přístroj převážen na nové měřící stanoviště, provádí se kalibrace vycentrování vstupních aerodynamických čoček. Ta spočívá ve velmi jemném pohybování inletem pomocí mikrometrických šroubů a zároveň se hledá pozice inletu, ve které dává AMS největší odezvu signálu. Po vycentrování čoček se provádí kalibrace ionizační účinnosti (ionization efficiency, IE) pomocí generovaných částic NH_4NO_3 známého rozměru (Jayne et al., 2000). IE je parametr, který převádí intenzitu měřeného signálu NO_3^+ iontů na hmotnostní koncentraci. Aby bylo možné stanovit hmotnostní koncentrace i pro jiné ionty, zavádí se relativní IE, která se uvádí v násobcích IE (Drewnick et al., 2005). Další procedurou je kalibrace velikosti částic, která slouží k převodu doby průletu částice komorou na její aerodynamický průměr vakua. Kalibrace se opět provádí pomocí částic NH_4NO_3 , kdy se do přístroje postupně pouští částice různých známých velikostí a zároveň se zaznamenává doba odezvy přístroje pro každou velikost. Hledaný parametr se pak získá pomocí lineární regrese velikost versus čas. Také je nutné provést kalibraci tlakového čidla, které po kalibraci dává hodnoty objemového průtoku skrze inlet. Kromě těchto kalibrací je vhodné po dobu měření přístroje kontrolovat denně následující parametry. Nastavení hladiny

šumu (baseline), pozici jednotlivých peaků m/z spektra (m/z kalibrace) a hodnotu „airbeam“, která udává množství iontů N^+ zachycených detektorem. Skoková změna této hodnoty zpravidla indikuje problém s měřením.

M/z spektra získaná z AMS je nutné následně zkalibrovat a očistit od měřících artefaktů v programu ToF-AMS Analysis Toolkit (Squirrel, verze 1.53, 1.56D), který zároveň slouží k analýze dat. Jak bylo již zmíněno, datovým výstupem AMS jsou m/z spektra a ta sama o sobě nenesou informaci o chemickém složení, ale jen o hmotě detekovaného iontu. V případě, že měříme dva různé ionty s velmi podobnou hmotností, např. NH_2^+ a O^+ , nemá přístroj dostatečné rozlišení, abychom byli schopni ionty odlišit. Proto je v programu Squirrel implementována tak zvaná Fragmentační tabulka, která pro každé m/z stanoví podíl naměřené hodnoty pro všechny ionty, které mají stejné m/z (Allan et al., 2004). Pokud tedy budu chtít celkovou hmotu například amonných iontů, Squirrel nasčítá příslušné podíly všech m/z , ve kterých se amonné ionty vyskytují, tedy NH^+ (m/z 15), NH_2^+ (m/z 16), NH_3^+ (m/z 17). Nevýhodou tohoto přístupu je, že Fragmentační tabulka je kalibrována na běžné složení atmosféry, takže při některých typech experimentů může Squirrel nesprávně určit chemické složení částic.

Abychom získali co nejpřesnější představu o celkové koncentraci aerosolu, je nutné pro každou měřící kampaň stanovit účinnost, s jakou je AMS schopna částice detekovat. Tato účinnost se nazývá Collection Efficiency (CE) (Jayne et al., 2000) a má rozměr skaláru, jehož převrácenou hodnotou se vynásobí naměřené hmotnostní koncentrace. V literatuře je popsáno několik způsobů, jak stanovit hodnotu CE (Alfarra et al., 2004; Huffman et al., 2009; Middlebrook et al., 2012), my jsme pro obě kampaně zvolili variantu založenou na porovnání koncentrací síranů naměřených pomocí AMS s koncentrací síranů z filtračního vzorkování frakce PM_{10} získanou pomocí iontové chromatografie (IC) (obrázek 3). Sklon přímky lineární regrese udává hodnotu $CE = 0,29$ v létě a $CE = 0,35$ v zimě.



Obrázek 3: Porovnání koncentrací síranů měřenými pomocí AMS s výsledky IC z měření na filtry (a) v létě; (b) v zimě.

3.1.2. Principy dalších měřících přístrojů použitých během kampaní:

- Semi-Continuous OC-EC Field Analyzer (Sunset Laboratories) (Bae et al., 2004), který na základě termo-optické analýzy získává informace o elementárním uhlíku (EC) a organickém uhlíku (OC). V průběhu kampaní publikovaných v článku 1 a 2 byla z tohoto přístroje získány časové řady ekvivalentního černého uhlíku (BC) (Vodička et al., 2013; Zíková et al., 2016) v 30-ti minutovém rozlišení.
- PM₁ měření na křemenné vláknité filtry s časovým rozlišením 24 h. Filtry byly následně analyzovány pomocí iontové chromatografie.
- Bernerův nízkotlaký impaktor (Berner Low-Pressure Impactor, BLPI) je sekvenční impaktor s deseti patry s následujícími hranicemi: 0.026, 0.057, 0.1, 0.16, 0.25, 0.44, 0.87, 1.8, 3.5 a 6.7 μm . Na každém patru se vzorkovalo na polykarbonátovou fólii natřenou vazelínou, kvůli zabránění odrazu částic od fólie.
- Kondenzační čítač částic (Condensation Particle Counter, CPC) zaznamenává početní koncentrace aerosolových částic ve velikostech od jednotek nanometrů v závislosti na modelu přístroje. Přístroj je schopen detekovat ultrajemné částice tak, že na nasátých částicích v přístroji zkondenzuje pára, díky které se částice zvětší a následně je jejich průlet zaznamenán laserovou diodou.
- Elektrostatický klasifikátor slouží k výběru částic zvolené velikosti. Elektromobilitní průměr částice určuje na základě její pohyblivosti v elektrickém poli.
- Skenovací třídič pohyblivosti částic (Scanning Mobility Particle Sizer SMPS) je spojením elektrostatického klasifikátoru a CPC, který měří spektra velikostně rozlišeného aerosolu. Velikostní rozsah měření a délka časového kroku lze nastavit uživatelem. Během kampaní nejčastěji přístroj měřil ve velikostním rozsahu 15 nm – 720 nm v 5-ti minutovém časovém kroku.
- Data popisující chod meteorologických prvků byla poskytnuta Českým Hydrometeorologickým Ústavem (ČHMÚ) a byla naměřena stanicí Automatického Imisního Monitoringu (AIM), která se nachází v areálu měřící stanice.
- Aerodynamický spektrometr částic (Aerodynamic Particle Sizer, APS) měří velikostní spektra pro částic od velikosti 0.5 μm do 20 μm . Přístroj měří na principu urychlení částice tryskou. Aerodynamický průměr částice je pak spočítán díky změření doby, za kterou částice překoná vzdálenost od trysky k detektoru.
- Present-Weather Detector (PWD) je senzor, který rozlišuje meteorologické fenomény podle kódovací tabulky Světové meteorologické organizace (World Meteorological Organization, WMO).

3.2. Odběrová místa

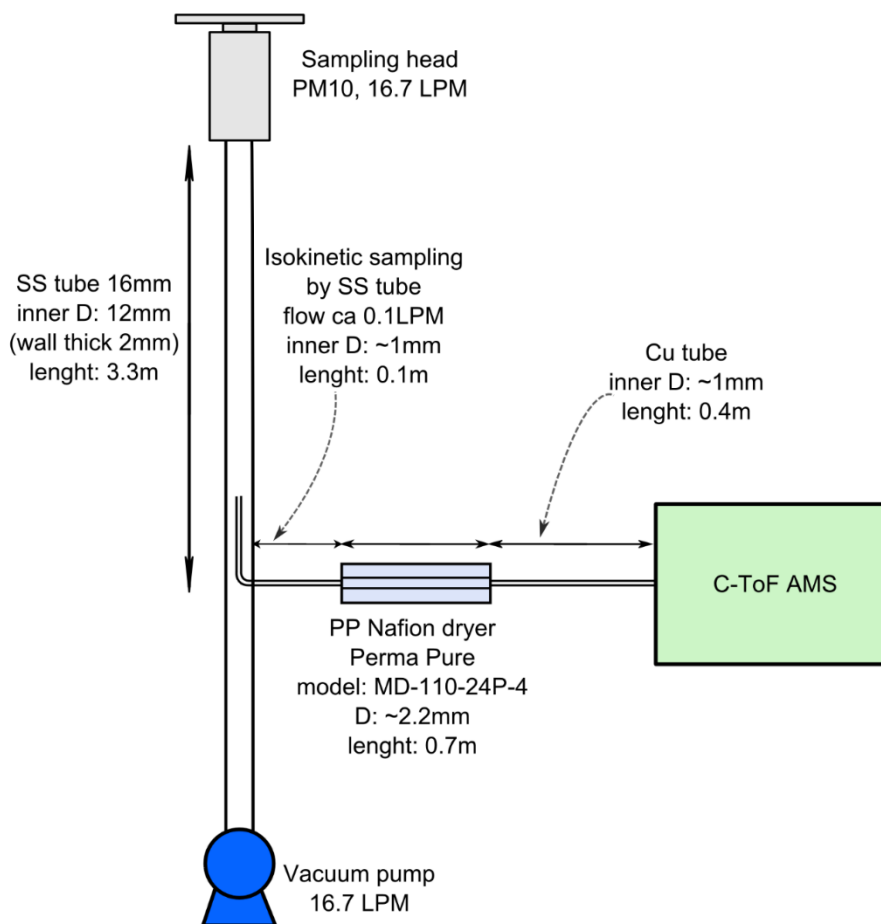
Obě měřicí kampaně publikované v článcích 1 – 5 proběhly na stanici Praha-Suchdol (50°07'36.473'' S, 14°23'05.513'' V), která se nachází na severozápadním předměstí Prahy ve výšce 277 m. n. m. a ve vzdálenosti přibližně 5 km od centra města. Areál měřicí stanice na východní straně přímo sousedí s novou obytnou zástavbou. Nejbližší starší obytná zástavba se nachází ve vzdálenosti 500 m severovýchodním směrem od stanice. Místní komunikace s provozem přibližně 15 000 aut za den se nachází přibližně ve vzdálenosti 200 m severně od stanice. 8 km západním směrem od stanice se pak nachází mezinárodní Letiště Václava Havla. Měřicí kampaň publikovaná ve článcích 1 a 2 probíhala ve dvou fázích v létě 2012 (21. 6. – 31. 7.) a v zimě 2013 (8. 1. – 19. 2.). Kampaň probíhající v létě 2014 (16. 8. – 8. 9.) a v zimě 2015 (5. 2. – 24. 2.) byla publikována v článcích 3, 4 a 5.

Články 6 a 7 se zabývají velikostním rozdělením částic, které slouží jako zárodečná jádra oblačných kapek. Jako optimální místo pro tento výzkum byla vybrána observatoř Milešovka patřící Ústavu Fyziky Atmosféry AV ČR, protože se jedná o místo s častým výskytem mlžných epizod (Fisak et al., 2009) a stanice je vybavena širokým spektrem přístrojů sloužících k měření meteorologických prvků a jevů. Observatoř se nachází na vrcholu hory Milešovka (837 m), která stojí v krajině osamoceně a převyšuje okolní terén přibližně o 400 m.

3.3. Průběh měření a analýza dat

3.3.1. Kampaň 1 / velikostní a chemické složení AA a jejich vývoj v čase

Měřicí aparatura použitá při této kampani (obrázek 4) se nacházela v samostatném venkovním klimatizovaném kontejneru. PM₁₀ inlet byl umístěn na střeše kontejneru přibližně ve výšce 5 m nad zemí. Rychlost vzorkování skrze inlet byla 16.4 l/min. Z hlavní odběrové trubky byla vyvedena odběrová sonda tak, aby směřovala rovnoběžně s hlavní odběrovou trubkou. Odběr sondou byl prováděn isokineticky, tedy rychlosti proudění v hlavní trubce a v ústí sondy byly stejné. Proudění v hlavní trubce i v odběrové sondě bylo udržováno v laminárním režimu. Odběrná sonda pokračovala skrze Nafionový sušič (Perma Pure) sloužící ke snížení vlhkosti vzorku dále do AMS. Nafionový sušič má podobu soustředných kapilár, kdy vnitřní kapilárou tvořenou částečně propustnou membránou Nafion proudí vzduch, který je sušen a vnější kapilárou proudí v opačném směru vzduch, který odvádí pryč vodní páru propuštěnou přes membránu.



(zdroj: Petr Vodička, nepublikováno)

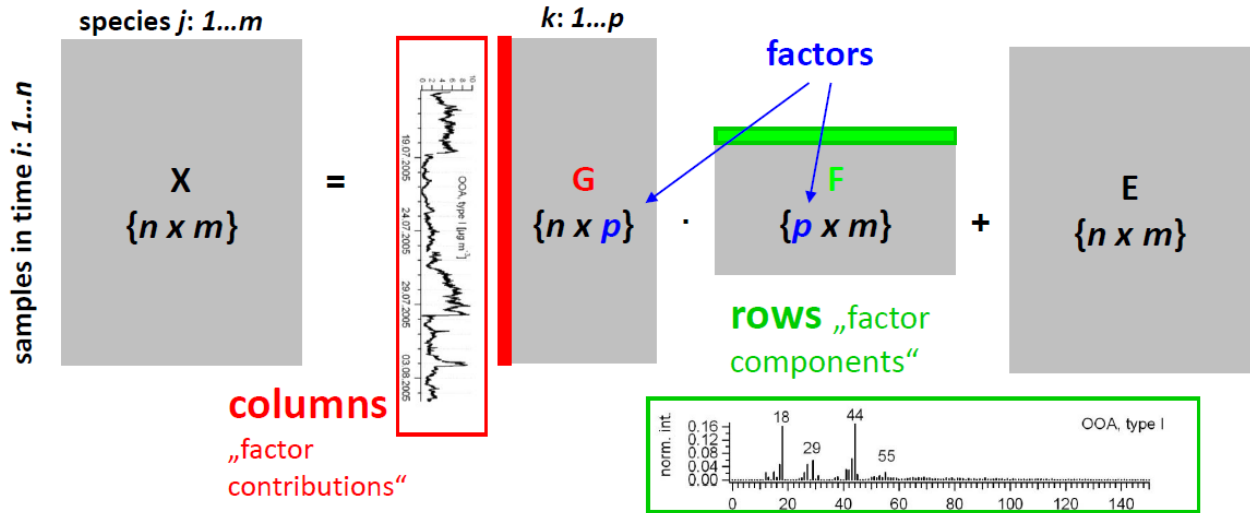
Obrázek 4: Schéma odběrové aparatury pro kampaň Praha-Suchdol

Data z AMS byla následně analyzována v programu Squirrel. Výsledky ve formě časových řad hmotnostních koncentrací hlavních chemických složek a jejich velikostní distribuce byly porovnány mezi sezónami a s vybranými meteorologickými prvky. Tyto výsledky byly publikovány v článku 1.

Zároveň byla AMS data použita jako vstup pro PMF analýzu (Paatero & Tapper, 1994), která byla provedena v programu SoFi Pro (verze 8.0.3.1) využívajícím algoritmus Multilinear Engine (ME-2) (F. Canonaco et al., 2013; Paatero, 1999). Do PMF modelu stupovaly dvě datové matice, vygenerované v programu Squirrel. Prvním z nich je matice koncentrací jednotlivých hmot (m/z) v čase. Druhým je matice stejného rozměru obsahující nejistoty měření pro všechny hodnoty matice koncentrací. Pro správný průběh algoritmu nesmí vstupní matice obsahovat záporné hodnoty. SoFi obsahuje proceduru umožňující tyto nežádoucí hodnoty identifikovat a odstranit. Dalším doporučeným postupem je snížení váhy proměnným, které obsahují malou informaci v poměru k jejich nejistotě (Paatero & Hopke, 2003). Proto byla na data aplikována funkce Signal to Noise Ratio (SNR), která je definována předpisem

$$SNR = \sqrt{\sum x_{i,j}^2 / \sum \sigma_{i,j}^2} , \quad (1)$$

kde $x_{i,j}$ je koncentrace změřená v bodě ij a $\sigma_{i,j}$ je nejistota měření v bodě ij . Takto připravená data byla použita jako vstup do modelu. Model popisuje vstupní matici koncentrací \mathbf{X} jako maticový součin dvou matic \mathbf{G} a \mathbf{F} plus matice reziduí \mathbf{E} , tedy té části dat, která nebyla modelem vysvětlena. Maticový zápis je podrobně znázorněn na obrázku 5 (Paatero & Tapper, 1994).



(Crippa et al., 2013)

Obrázek 5: Vstupní datová matice \mathbf{X} jako součin matice \mathbf{F} představující hmotnostní profil faktoru a matice \mathbf{G} představující jeho časový průběh. Matice \mathbf{E} představuje rezidua nevysvětlená modelem.

Hledání optimálních hodnot matic \mathbf{G} a \mathbf{F} je prováděno iterativně pomocí metody nejmenších čtverců, kterou je hledáno minimum funkce Q , dané vzorcem:

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

kde $\sigma_{i,j}$ jsou nejistoty měření v bodě ij a $e_{i,j}$ jsou rezidua modelu v bodě ij .

Pro případ, že se ve vstupních datech objeví odlehlé hodnoty, které mohou ovlivňovat řešení díky vysokému poměru $e_{i,j}/\sigma_{i,j}$, byla při výpočtu použita varianta Robust mode (F. Canonaco et al., 2013). Tato metoda definuje odlehlou hodnotu jako

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

kde α je hodnota stanovená uživatelem. V našem případě byla na základě doporučení (Paatero, 1997) použita hodnota 4. Reziduím těchto odlehlých hodnot je následně změněna váha tak, aby

$$\frac{dQ}{dE_{odlehlá}} \cong 0 . \quad (4)$$

Nevýhodou PMF analýzy je, že při iteračním způsobu výpočtu může řešení konvergovat v lokálním minimu a nevíme, zda se v okolí nenachází jiné lokální minimum, které poskytuje výsledek lépe odpovídající realitě. Výsledné matice \mathbf{G} a \mathbf{F} navíc nejsou unikátním řešením, takže pokud použijeme transformační matici \mathbf{T} , dostaneme

$$\bar{\mathbf{G}} = \mathbf{G}\mathbf{T} \text{ a } \bar{\mathbf{F}} = \mathbf{T}^{-1}\mathbf{F} , \quad (5)$$

kde \mathbf{T}^{-1} je inverzní k \mathbf{T} a $\bar{\mathbf{G}}$ a $\bar{\mathbf{F}}$ jsou rotované matice, které mají stejnou hodnotu Q jako původní matice \mathbf{G} a \mathbf{F} (Paatero et al., 2002).

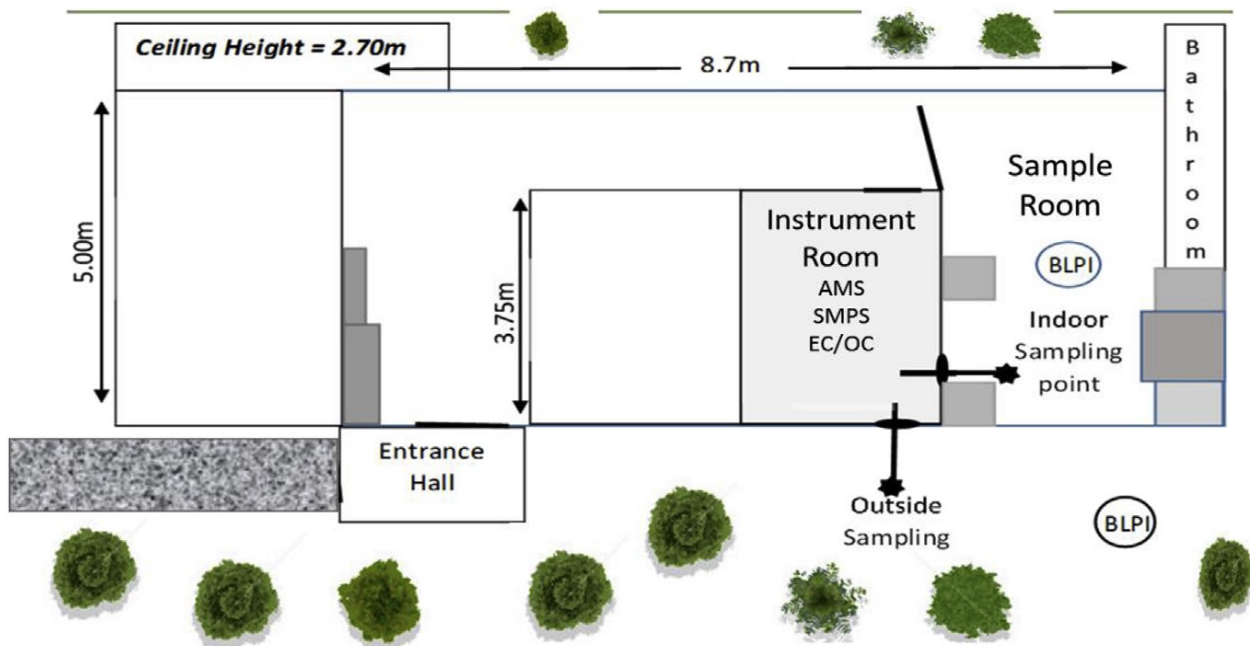
Při analýze kombinovaných spekter byla proto použita metoda a value, která omezuje možnosti rotace řešení a umožňuje snáze nacházet řešení více odpovídající realitě (Francesco Canonaco et al., 2021). Princip metody a value spočívá v přidání jednoho, nebo více hmotnostních profilů f_i jako vstupní informaci do modelu. Hodnota a říká, jak moc se může výsledný hmotnostní profil lišit od zadaného (Paatero & Hopke, 2009)

$$f_{i,solution} = f_i \pm a \cdot f_i , \quad (6)$$

Jako vstupní hmotnostní profily pro analýzu kombinovaných spekter byly použity výsledky předchozí analýzy organických spekter. Hodnota a , která se může pohybovat v rozsahu 0 – 1, byla stanovena na 0,15 pro oba zadané profily. To znamená, že výsledné kombinované hmotnostní profily se mohly ve své organické části spektra lišit o 15 % od zadaných organických hmotnostních profilů. V anorganické části spektra nebyly výsledné profily při výpočtu omezeny. Tato metoda již poskytla finální výsledky, jimiž jsou hmotnostní profily zdrojů aerosolových částic a jejich časové řady. Tyto výsledky jsou publikované v článku 2.

3.3.2. Kampaň 2 / Interakce vnitřního a vnějšího prostředí

Kampaň publikovaná v článcích 3, 4 a 5 se konala v termínech 16. 8. – 8. 9. 2014 a 5. 2. – 24. 2. 2015. Jejím cílem bylo popsat pronikání aerosolových částic z venkovního do vnitřního prostředí. Proto byla celá aparatura situována do neobývaného přízemního bytu, který se nachází v areálu měřicí stanice (obrázek 6). Přístroje AMS, SMPS a EC/OC byly umístěny do samostatné uzavřené místnosti, aby jejich provoz neovlivnil mikroklima odběrové místnosti (kuchyně), do které byla skrze vyvrtaný otvor ve zdi prostrčena odběrová sonda a ve které byl umístěn BLPI. Odběr z venkovního prostoru byl zajištěn pomocí sondy vedené skrze okno.



Obrázek 6: Schéma bytu, ve kterém se konala měřicí kampaň k publikacím 3 a 4. Na obrázku je vyznačena místnost s měřicí aparaturou a názvy jednotlivých přístrojů. Dále jsou znázorněny sondy vedoucí do vnitřního a venkovního odběrného místa

Odběrové sondy byly připojeny k automaticky ovládanému tří cestnému ventilu, který každých 10 min přepínal mezi vzorkováním zvenku nebo zevnitř. Naměřená data velikostních distribucí a chemického složení z vnějšího a vnitřního prostředí byla porovnána při různých meteorologických podmínkách i ročních sezónách. Tyto výsledky jsou publikovány ve článcích 4 a 5.

Během kampaně byla provedena také řada kratších experimentů v odběrové místnosti, např. smažení klobásy na pánvi nebo otírání kuchyňské linky čisticím prostředkem. Tyto experimenty, které byly vždy spojeny s prudkým nárůstem koncentrací částic, byly z analýz celkových dat vyjmuty a zkoumány odděleně. Při vyhodnocování dat z výše zmíněného experimentu s kuchyňským čisticím bylo zjištěno, že AMS naměřil vysoké koncentrace dusičnanů, pravděpodobně v důsledku nesprávně identifikovaných iontů fragmentační tabulkou. Následně bylo zjištěno, že se jedná především o ionty monoethanolaminu (MEA). Vhodnou úpravou fragmentační tabulky se pak podařilo identifikovat MEA pomocí AMS. Tyto výsledky jsou publikovány v článku 5.

3.3.3. Kampaň 3 / Proces aktivace částic

Přístrojové vybavení, které se skládalo z CPC (TSI, 3010), SMPS (TSI, elektrostatický klasifikátor 3080 a CPC 3775), APS (TSI, 3021), teplotního čidla a vlhkostního čidla bylo umístěno v konstantně vyhřívaném kontejneru deponovaném na pozemku měřicí stanice. Přístroje byly připojeny na dva inlety přes trojcestný automaticky ovládaný ventil, který se přepínal každých 5 min. Doba trvání vzorkování jednotlivých spekter byla proto u přístrojů APS a SMPS nastavena tak, aby se vešla do intervalu mezi

přepnutím ventilu. Prvním inletem byl tak zvaný Whole-Air Inlet (WAI) (Wiedensohler et al., 2014) vyhřívaný odporovým drátem, který odebíral ze vzduchu částice všech velikostí a druhým byl PM_{2.5} inlet. Za oběma inletry byly umístěny difuzní silikagelové sušiče, které udržovaly průměrnou 21% relativní vlhkost (RH) měřeného aerosolu. To znamená, že všechny navzorkované mlžné kapénky se vypařily a zůstala pouze jejich pevná aktivační jádra. Vzhledem k tomu, že velikostní distribuce mlžných kapének se pohybují v rozpětí 5 μm – 20 μm, můžeme získat informace o velikostních distribucích aktivačních jader (aPNSD, activated particle number size distribution) prostým rozdílem distribucí mezi WAI a PM_{2.5} inletem. Dále bylo možné stanovit aktivovanou frakci jako

$$AF_i = \frac{N_{WAI_i} - N_{PM_i}}{N_{WAI_i}} \quad , \quad (7)$$

kde N_{WAI_i} a N_{PM_i} jsou početní koncentrace částic v i -tém binu spektra měřeného WAI, resp. PM_{2.5}. Vedle kontejneru s přístroji byl PWD, ze kterého byla získána data o výskytu mlh, takže v následujících analýzách bylo možné zabývat se pouze časovými úseky obsahující mlhy nebo mrznoucí mlhy nebo opar. Na datech o velikostních distribucích aktivačních jader byla provedena PMF analýza.

4. Výsledky a diskuse

V této kapitole se budu zabývat zhodnocením výsledků a mým příspěvkem k těmto výsledkům v rámci jednotlivých kampaní. Nedůležitější výsledky a závěry shrnuté v bodech budou uvedeny na začátku samostatné podkapitoly pro každou kampaň. Výsledky budou následně diskutovány a na závěr podkapitoly bude uveden můj podíl na jejich dosažení.

4.1. Kampaň 1

Kampaň probíhající v létě 2012 a v zimě 2013 na měřicí stanici Praha-Suchdol měla za cíl popsat velikostní a chemické složení atmosférického aerosolu a časový vývoj jeho složek v měření na pozadřové stanici Praha-Suchdol. Druhým cílem bylo určit chemické profily zdrojů, které přispívají k celkové koncentraci aerosolů na této stanici a prozkoumat dopad různých meteorologických vlivů na změny koncentrací a chemického složení částic.

Výsledky kampaně

- V zimním období dosahovaly koncentrace částic vyšších hodnot u všech chemických sloučenin. Největší vliv v tomto případě má spalování pevných paliv v lokálních topeništích.
- Vyšší míra znečištění se vyskytovala ve vzdušných masách kontinentálního původu.
- Zejména v zimním období má velký vliv na denní chod koncentrací aerosolu vertikální pohyb mezní vrstvy atmosféry.
- Ve srovnání s létem byla maxima velikostních spekter v zimním období posunuta směrem k větším částicím. Důvodem je pravděpodobně vyšší RH v zimním období.
- Pomocí PMF analýzy bylo v obou sezónách identifikováno šest zdrojů aerosolu frakce NR-PM₁, z nichž dva jsou primární a dva převážně anorganické. Přehled zdrojů identifikovaných v obou sezónách s krátkým popisem jejich vlastností je uveden v tabulce 1.

léto	zima	popis zdroje
HOA	HOA	(Hydrocarbon-like aerosol) je čerstvý aerosol v létě pocházející zejména z dopravy.
BBOA	BBOA	(Biomass burning aerosol) pochází ze spalování biomasy.
AMON	AMON	(Ammonium nitrate) je tvořen převážně anorganickými ionty pocházejícími z dusičnanu amonného.
AMOS	AMOS	(Ammonium sulphate) je další anorganický zdroj tvořený zejména síranem amonným.
AROA		(Ammonium rich oxygenated aerosol) je více oxidovaným zdrojem s vyšším obsahem amonných iontů.
LVOA		(Low volatile oxygenated aerosol) je oxidovaný aerosol s dlouhou dobou setrvání v atmosféře.

	LROA	(Long range oxygenated aerosol) je oxidovaným aerosolem z dálkového a regionálního transportu.
	LOA	(Local oxygenated aerosol) je také oxidovaný aerosol, ale místního původu.

Tabulka 1: Identifikované zdroje aerosolů v letní a zimní sezóně s krátkým popisem jejich vlastností.

- Hmotnostní profily zejména u primárních zdrojů se mezi sezónami částečně odlišují, což je způsobeno tím, že do HOA v zimním období přispívá spalování uhlí a do BBOA přispívá spalování dřeva v lokálních topeništích.

Průměrné chemické složení hlavních sloučenin je zobrazeno v tabulce 2. Průměrné hmotnostní koncentrace NR-PM₁ byly 8,3 mg/m³ v létě a 21,2 mg/m³ v zimě.

	Léto [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]	Zima [$\mu\text{g}/\text{m}^3$]
Organické látky	4,2	8,4
Sírany	2,0	4,4
Amonné ionty	1,2	2,8
Dusičnany	0,8	5,4
Chloridy	0,1	0,23

Tabulka 2: Průměrné hmotnostní koncentrace během letní a zimní sezóny pro hlavní detekované složky frakce NR-PM₁.

Rozdíly v chemickém složení mezi létem a zimou jsou způsobeny přítomností specifických sezónních zdrojů, jako je vytápění pevnými palivy (zima), nebo biogenní aerosol (léto) a různými fyzikálními vlastnostmi jednotlivých sloučenin souvisejícími s meteorologickými rozdíly mezi sezónami.

V zimě byl zjištěn zřetelný inverzní vztah mezi výškou mezní vrstvy atmosféry a celkovou úrovní znečištění. Na nízkou úroveň znečištění měl vliv nejen ředící efekt zvýšené mezní vrstvy, ale také vyšší rychlost větru a vyšší teplota, která měla za následek méně intenzivní vytápění domácností. V obou ročních obdobích byly nízké koncentrace aerosolů spojeny také s maritimními vzduchovými hmotami, zatímco v kontinentálních hmotách byly průměrné koncentrace aerosolů vyšší.

V obou sezónách byla při vyšších koncentracích aerosolu posunuta maxima jemného módu směrem k větším částicím ve srovnání s epizodami s nižšími koncentracemi.

Poměr mezi organickou hmotou měřenou pomocí AMS a organickým uhlíkem měřeným OC/EC analyzátozem byl 1,89 ($\pm 0,49$) v létě a 1,31 ($\pm 0,19$) v zimě. Velmi nízký poměr v zimě ukazuje

na vliv vytápění domácností uhlím. Naopak relativně vysoká letní hodnota je pravděpodobně způsobena zejména fotochemickými reakcemi vedoucími k většímu množství oxidovaných organických látek.

Obecně lze říci, že vysoce časově rozlišené měření NR-PM1 složení aerosolu umožnilo identifikovat další mechanismy změn aerosolové zátěže ve srovnání s předchozími pracemi na lokalitě Praha Suchdol.

Následně byla data naměřená přístrojem C-ToF AMS analyzována metodou PMF. Nejprve byly analyzovány pouze organické části hmotnostních spekter. V dalším kroku byly výsledky této analýzy použity jako dodatečné vstupy pro zpřesnění analýzy celých hmotnostních spekter včetně anorganických iontů. Výsledky jsou pak diskutovány nejen z hlediska rozdílů mezi jednotlivými sezónami, ale také rozdílů mezi analýzami organických a kombinovaných spekter v rámci jedné sezóny.

Analýzou organické části hmotnostních spekter byly v obou sezónách shodně identifikovány čtyři faktory, z nichž dva jsou primární a dva sekundární. Analýza celých hmotnostních spekter kombinujících organické a anorganické ionty vedla v obou sezónách k šesti-faktorovému řešení. Ke čtyřem faktorům, jejichž organické části profilů jsou velmi podobné výsledkům analýzy organických spekter, přibyly v létě i v zimě dva faktory zahrnující převážně anorganické ionty. Tyto dva anorganické faktory se v jednotlivých ročních obdobích lišily jen nepatrně. Přestože faktory organických spekter mají velmi podobné profily jako faktory spekter kombinovaných, jejich denní trendy se v některých případech výrazně liší, zejména v zimním období. Konkrétně denní průběhy faktorů HOA a faktorů lokálního oxidovaného aerosolu vykazují velmi nízkou shodu. Výsledky obou analýz nejen mapují chemické složení aerosolu a jeho sezónní změny v dané oblasti, ale také ukazují stabilitu nalezených řešení a zároveň naznačují, jak mohou různé modelové vstupy ovlivnit výsledné zatížení faktorů, a tím i jejich interpretaci

Můj příspěvek k této kampani spočíval v provozování a pravidelné kalibraci přístroje C-ToF AMS, který byl v době této kampaně jediný svého druhu ve střední Evropě. Dále jsem prováděl primární úpravu dat z tohoto přístroje v programu ToF-AMS Analysis Toolkit, která spočívá v provedení sady kalibrací sloužící k převedení naměřených hmotnostních spekter na časové řady koncentrací jednotlivých chemických sloučenin. Tato data jsem také očistil od artefaktů měření a odlehlých hodnot a vygeneroval datové matice sloužící jako vstup pro PMF analýzu. Následně jsem provedl v programu SoFi Pro analýzu nejprve pouze organických částí hmotnostních spekter a následně i analýzu kombinovaných (organická i anorganická část) spekter. Výsledky této analýzy jsem sepsal a publikoval v článku „Determination of NR-PM1 sources at the Prague background station using PMF analysis of combined aerosol mass spectra“, který byl publikován v časopise Atmosphere (IF = 2,686).

4.2. Kampaň 2

Cílem kampaňe probíhající v létě 2014 a v zimě 2015 na stanici Praha-Suchdol bylo určit, jak jsou koncentrace částic ve vnitřním prostředí ovlivňovány koncentracemi ve vnějším prostředí a jak rychle se změny koncentrací venku projeví uvnitř budovy. Dalším cílem bylo analyzovat, jak se mění velikostní distribuce a chemické složení naměřených částic po jejich transportu z vnějšího do vnitřního prostředí.

Výsledky kampaňe

- Koncentrace částic ve vnitřním prostředí jsou pevně navázané na koncentrace ve vnějším prostředí
- Během zimy byl poměr pronikajících částic nižší než v létě. Důvodem je větší rozdíl teplot a RH mezi vnějším a vnitřním prostředím během zimy.
- Ačkoliv absolutní množství částic ve venku i uvnitř je záporně korelováno s rychlostí větru, tak poměr pronikajících částic se nemění.
- Čištění kuchyňských ploch běžným čističem bylo identifikováno jako zdroj MEA.
- Bylo kvantifikováno množství MEA v pevné frakci produkované při experimentu s kuchyňským čističem.
- Bylo zjištěno, že sloučeniny MEA setrvávají ve vzduch ve vnitřních prostorech až 60 hodin.

Denní trendy hmotnostních koncentrací se chovaly v letní sezóně inverzně k trendům početních koncentrací částic. Nejnižší naměřené hmoty v interiéru i exteriéru jsou pozorovány v odpoledních hodinách, kdy byly početní koncentrace nejvyšší. Z měření pomocí AMS vyplývá, že nejvyšších koncentrací dosahovaly organické látky a sírany. Průměrné hmotnostní koncentrace za celou kampaň představovaly u organických látek polovinu celkové hmotnosti aerosolů venku [$3,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$] i uvnitř [$2,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$], zatímco sírany představovaly téměř třetinu hmoty venku [$2,1 \mu\text{g}/\text{m}^3$] i uvnitř [$1,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$]. Vzhledem k tomu, že tyto poměry jsou velmi podobné pro interiér i exteriér, lze předpokládat, že podobné byly i teploty a relativní vlhkosti v interiéru a exteriéru během dne. Díky tomu se dají předpokládat minimální fyzikálně-chemické změny při penetraci částic do vnitřního prostředí.

Navzdory sezónním rozdílům ve zdrojích a propadech byly celkové početní koncentrace částic v letním a zimním období podobné. Tyto sezónní rozdíly zachycují velikostně rozlišená spektra částic, která v létě zobrazují odpolední nárůst koncentrací částic způsobený formováním sekundárních organických aerosolů a v zimě podvečerní maxima způsobená vytápěním domácností a nízkou výškou mezní vrstvy atmosféry. Pozorovaná průměrná denní velikostně rozlišená spektra početních koncentrací ve venkovních prostorech vykazovala trimodální strukturu typickou pro městské pozad'ové lokality. Uvnitř byl zjištěn dominantní mód mezi 70 a 100 nm. Mody menších částic nebyly ve vnitřních

prostředích detekovatelné, což bylo přičítáno difuznímu zachytávání ultrajemných částic na povrchu budovy. Mody velikostních distribucí uvnitř budovy reagovaly na změny distribucí venku a vykazovaly silný vztah mezi vnitřními a venkovními prostory.

Poměr částic penetrujících do vnitřních prostor se pohyboval v rozmezí od 0,4 (pro částice < 40 nm) do 0,65 (pro částice 80-200 nm). Tento I/O poměr, který byl vypočten během epizody tvorby nových částic, byl testován na základě srovnání I/O pro AMS, SMPS a BLPI. Všechna porovnání potvrdila poměr I/O mezi 0,65 a 0,69. Síran, elementární uhlík a organické látky vykazovaly vyšší hodnoty I/O, než předpokládaný poměr 0,65. Předpokládá se, že navázání organických látek na částice elementárního uhlíku a nízká těkavost síranů mohou umožnit pozorování vyšších poměrných koncentrací těchto druhů v interiéru.

Studie publikovaná v pátém článku představuje první pozorování vícedenní přeměny aerosolu v interiéru v souvislosti s kuchyňským odmašťovacím přípravkem obsahujícím monoethanolamin (MEA). MEA, který zůstal na čištěných površích a na papírové utěrce v odpadkovém koši, byl schopen transformovat síran amonný a dusičnan amonný na $(\text{MEA})_2\text{SO}_4$ a $(\text{MEA})\text{NO}_3$. Tento vliv přetrvával po dobu nejméně 60 h navzdory vysoké průměrné rychlosti větrání. Tento vliv byl pozorován jak pomocí offline (filtry a impaktory analyzované iontovou chromatografií), tak online (AMS) technik a představuje novou cestu expozice osob MEA ve vnitřním prostředí. Stabilizační účinek na dusičnany ve vnitřním prostředí také způsobuje vyšší expozici dusičnanům v jemné velikostní frakci ve vnitřním prostředí.

Můj příspěvek k této kampani spočíval v provozování a pravidelné kalibraci přístroje C-ToF AMS. Dále jsem prováděl primární úpravu dat (kalibrace a očištění od odlehlých hodnot), aby bylo možné použít výsledné časové řady jednotlivých chemických sloučenin pro další analýzy. Dále jsem se podílel významným způsobem na stanovení koncentrací MEA tím, že jsem upravil fragmentační tabulku přístroje AMS tak, aby byl schopen identifikovat a kvantifikovat ionty MEA. Detailní popis úpravy fragmentační tabulky jsem pak popsal v příloze článku „Single Usage of a Kitchen Degreaser Can Alter Indoor Aerosol Composition for Days“, který byl publikován v časopise *Environmental Science & Technology*.

4.3. Kampaň 3

V podzimních a jarních měsících od listopadu 2018 do dubna 2020 byla provedena první pozemní měření nízkých oblaků typu Stratus nebo mlh ve střední Evropě. Kampaň probíhající na observatoři Milešovka měla za primární úkol popsat proces aktivace částic AA, ze kterých vzniknou oblačné kapénky. Dalším cílem bylo identifikovat faktory, které ovlivňují efektivitu a rychlost této přeměny a závislost těchto faktorů na velikosti částic AA pro různé typy hydrometeorů.

Výsledky kampaně

- Ačkoliv byly analyzovány všechny epizody trvající alespoň 30 min, při kterých se vyskytla mlha, mrznoucí mlha, nebo opar, pouze v epizodách s mlhou a mrznoucí mlhou došlo k aktivaci jader.
- Rozdíly v množství aktivované frakce mezi mlhou a mrznoucí mlhou nebyly statisticky signifikantní.
- Pro částice větší než 450 nm dosáhl podíl aktivované frakce 90 %.
- Nejmenší průměr aktivované částice byl 130 nm pro mlhu i mrznoucí mlhu.
- S rostoucí mírou přesycení klesala minimální velikost částic schopných aktivace.

Ačkoliv se soubor dat skládá z měření zaznamenaných na podzim a na jaře, aktivační vlastnosti byly v obou ročních obdobích téměř totožné, což naznačuje malou závislost aktivačního procesu na složení AA a/nebo velmi podobné podmínky na stanici v průběhu celého roku. Hlavní rozdíl v aktivaci mezi čtyřmi typy epizod (mlha, mrznoucí mlha, opar a dešť s mlhou) byl zjištěn u oparu. Během epizod, kdy byl detekován opar, nebyly v aPNSD pozorovány žádné mody, což naznačuje, že částice odpovědné za snížení viditelnosti nebyly aktivovány, ale pouze hydratovány.

Během dešťových epizod se většina výsledků lišila od epizod mlhy a mrznoucí mlhy, s výjimkou viditelnosti (někdy přesahující 1000 m). Byl pozorován silnější vztah mezi dohledností, efektivním poloměrem kapek a původem vzduchové hmoty než u ostatních jevů. To pravděpodobně souvisí s vymýváním částic, protože byly pozorovány nižší koncentrace intersticiálních ($PM_{2.5}$) i aktivovaných částic. Méně účinná aktivace a menší oblačné kapičky mohly souviset s dešťovými srážkami, které z oblaků odstranily část obsahu vody.

Při porovnání aktivovaných částic během epizod mlhy a mrznoucí mlhy se většina rozdílů vešla do rozmezí nejistot měření, přestože pro každý jev bylo odebráno více než 1000 spekter aPNSD. Aktivovaný podíl dosáhl více než 90 % u částic větších než 450 nm během mlhy a 510 nm během mrznoucí mlhy. Nejmenší aktivovaný průměr byl během mlhy i mrznoucí mlhy shodný, a to 130 nm. Rychlost aktivačního procesu byla během mlhy a mrznoucí mlhy rovněž podobná. Přibližně 120 min po zahájení mlžné epizody dosáhne proces ustáleného stavu, opět srovnatelného během mlhy i mrznoucí mlhy.

Analýza vztahu mezi meteorologickými podmínkami a aktivací jader naznačila, že různé hydrometeory pozorované na observatoři byly často spojeny s různými vzduchovými hmotami s různými podmínkami. Hlavní rozdíl byl zjištěn mezi pomalými kontinentálními vzduchovými hmotami a vzduchovou hmotou s maritimní historií v předchozích třech dnech. Při popisu změn aktivace nebyl zjištěn vliv fotochemie, naopak se ukázala určitá závislost na relativní vlhkosti, teplotě, rychlosti větru a zejména na obsahu kapalné vody ve vzduchu.

Rychlost větru neměla výrazný vliv na aktivaci až do rychlosti 10 ms^{-1} . Při rychlostech větru nad 10 ms^{-1} se rozptýl v aktivaci zvýšil. Pravděpodobně v důsledku vyšší turbulence, nebo díky narušení inverzní vrstvy.

Můj příspěvek k této kampani spočíval v instalaci, pravidelném servisu a kalibraci měřící aparatury, která byla umístěna v temperovaném boxu na stanici Milešovka, ve všech fázích kampaně. Dále jsem instaloval a prováděl pravidelný servis pro přidružené měření na nákladní lanovce na Milešovku. Pro toto měření jsem také upravoval software použitý pro logování dat z použitého PM_{10} měřiče. Data z tohoto přidruženého měření nebyla dosud publikována. Také jsem se podílel na korekturách textu obou článků dosud publikovaných v souvislosti s touto kampaní.

5. Závěr

Předložená disertační práce se zabývá zkoumáním atmosférického aerosolu ve vysokém časovém rozlišení, jeho vlastnostmi a jeho chemickými a velikostními změnami v závislosti na daných podmínkách. Ukazuje se, zejména v kontextu klimatických změn a možném příspěvku AA k lidskému zdraví, že důležitost výzkumu AA v poslední době významně roste.

Hlavním cílem práce bylo popsat vlastnosti a změny AA ve vysokém rozlišení v různých zkoumaných podmínkách. Prvním cílem bylo získat popis chemického a velikostního složení frakce NR-PM1 na příměstské stanici Praha – Suchdol a popis vlivu meteorologických jevů na chování tohoto aerosolu. Druhým tématem bylo zkoumání pronikání aerosolových částic z venkovního do vnitřního prostředí. Třetím tématem byl popis procesu aktivace aerosolových částic, tedy velikostní charakteristika částic, které slouží jako kondenzační jádra oblačných kapének a definování podmínek, za kterých aktivace nastává.

Hlavními přínosy práce jsou popis chemického a velikostního složení AA na stanici Praha-Suchdol a identifikace zdrojů znečištění na této stanici. Dalšími přínosy práce jsou identifikace a analýza faktorů ovlivňující míru penetrace částic do vnitřního prostředí, vytvoření metodiky pro identifikaci MEA pomocí AMS a popis stavů atmosféry, při kterých dochází k aktivaci kondenzačních jader.

Hlavními přínosy práce jsou tak zjištění komentovaná v sekci 4 – Výsledky a diskuse, které naplnily všechny cíle uvedené v druhé kapitole.

6. Literatura

- Alfarra, M. R., Coe, H., Allan, J. D., Bower, K. N., Boudries, H., Canagaratna, M. R., Jimenez, J. L., Jayne, J. T., Garforth, A. a., Li, S. M., & Worsnop, D. R. (2004). Characterization of urban and rural organic particulate in the Lower Fraser Valley using two Aerodyne Aerosol Mass Spectrometers. *Atmospheric Environment*, *38*, 5745–5758.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.01.054>
- Allan, J. D., Delia, A. E., Coe, H., Bower, K. N., Alfarra, M. R., Jimenez, J. L., Middlebrook, A. M., Drewnick, F., Onasch, T. B., Canagaratna, M. R., Jayne, J. T., & Worsnop, D. R. (2004). A generalised method for the extraction of chemically resolved mass spectra from Aerodyne aerosol mass spectrometer data. *Journal of Aerosol Science*, *35*, 909–922.
<https://doi.org/10.1016/j.jaerosci.2004.02.007>
- Bae, M. S., Schauer, J. J., DeMinter, J. T., Turner, J. R., Smith, D., & Cary, R. A. (2004). Validation of a semi-continuous instrument for elemental carbon and organic carbon using a thermal-optical method. *Atmospheric Environment*, *38*(18), 2885–2893.
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.02.027>
- Baron, P. A., & Willeke, K. (2001). *Aerosol Measurement*. John Wiley & Sons, inc., publication.
- Canonaco, F., Crippa, M., Slowik, J. G., Baltensperger, U., & Prévôt, a. S. H. (2013). SoFi, an IGOR-based interface for the efficient use of the generalized multilinear engine (ME-2) for the source apportionment: ME-2 application to aerosol mass spectrometer data. *Atmospheric Measurement Techniques*, *6*, 3649–3661. <https://doi.org/10.5194/amt-6-3649-2013>
- Canonaco, Francesco, Tobler, A., Chen, G., Sosedova, Y., Gates Slowik, J., Bozzetti, C., Rudolf Daellenbach, K., El Haddad, I., Crippa, M., Huang, R. J., Furger, M., Baltensperger, U., & Prévôt, A. S. H. (2021). A new method for long-term source apportionment with time-dependent factor profiles and uncertainty assessment using SoFi Pro: Application to 1 year of organic aerosol data. *Atmospheric Measurement Techniques*, *14*(2), 923–943.
<https://doi.org/10.5194/amt-14-923-2021>
- Chalbot, M. C. G., Jones, T. A., & Kavouras, I. G. (2014). Trends of non-accidental, cardiovascular, stroke and lung cancer mortality in Arkansas are associated with ambient PM_{2.5} reductions. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, *11*(7), 7442–7455.
<https://doi.org/10.3390/ijerph110707442>
- Crippa, M., Decarlo, P. F., Slowik, J. G., Mohr, C., Heringa, M. F., Chirico, R., Poulain, L., Freutel, F., Sciare, J., Cozic, J., Di Marco, C. F., Elsasser, M., Nicolas, J. B., Marchand, N., Abidi, E., Wiedensohler, a., Drewnick, F., Schneider, J., Borrmann, S., ... Baltensperger, U. (2013). Wintertime aerosol chemical composition and source apportionment of the organic fraction in the metropolitan area of Paris. *Atmospheric Chemistry and Physics*, *13*, 961–981.
<https://doi.org/10.5194/acp-13-961-2013>
- Drewnick, F., Hings, S. S., DeCarlo, P., Jayne, J. T., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J. L., Demerjian, K. L., Borrmann, S., & Worsnop, D. R. (2005). A New Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (TOF-AMS)—Instrument Description and First Field Deployment. *Aerosol Science and Technology*, *39*, 637–658. <https://doi.org/10.1080/02786820500182040>
- Engling, G., & Gelencsér, A. (2010). Atmospheric brown clouds: From local air pollution to climate change. *Elements*, *6*(4), 223–228. <https://doi.org/10.2113/gselements.6.4.223>
- Fisak, J., Tesar, M., & Fottova, D. (2009). Pollutant concentrations in the rime and fog water at the milesovka observatory. *Water, Air, and Soil Pollution*, *196*(1–4), 273–285.
<https://doi.org/10.1007/s11270-008-9775-z>

- Henry, R. C., Lewis, C. W., Hopke, P. K., & Williamson, H. J. (1984). Review of receptor model fundamentals. *Atmospheric Environment (1967)*, *18*(8), 1507–1515. [https://doi.org/10.1016/0004-6981\(84\)90375-5](https://doi.org/10.1016/0004-6981(84)90375-5)
- Hinds, W. C. (1999). *Aerosol technology*. JOHN WILEY & SONS LTD. [https://doi.org/10.1016/0048-9697\(83\)90099-2](https://doi.org/10.1016/0048-9697(83)90099-2)
- Hopke, P. K. (2016). Review of receptor modeling methods for source apportionment. *Journal of the Air and Waste Management Association*, *66*(3), 237–259. <https://doi.org/10.1080/10962247.2016.1140693>
- Huffman, J. a., Docherty, K. S., Aiken, a. C., Cubison, M. J., Ulbrich, I. M., DeCarlo, P. F., Sueper, D., Jayne, J. T., Worsnop, D. R., Ziemann, P. J., & Jimenez, J. L. (2009). Chemically-resolved aerosol volatility measurements from two megacity field studies. *Atmospheric Chemistry and Physics Discussions*, *9*, 2645–2697. <https://doi.org/10.5194/acpd-9-2645-2009>
- IPCC. (2014). Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change. In *Working Group III Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415416>
- Jayne, J. T., Leard, D. C., Zhang, X., Davidovits, P., Smith, K. a., Kolb, C. E., & Worsnop, D. R. (2000). Development of an Aerosol Mass Spectrometer for Size and Composition Analysis of Submicron Particles. *Aerosol Science and Technology*, *33*(January 2014), 49–70. <https://doi.org/10.1080/027868200410840>
- Jung, C. H., Lee, J. Y., Um, J., Lee, S. S., Yoon, Y. J., & Kim, Y. P. (2019). Estimation of source-based aerosol optical properties for polydisperse aerosols from receptor models. *Applied Sciences (Switzerland)*, *9*(7). <https://doi.org/10.3390/app9071443>
- Khalaf, H. N. B., Mostafa, M. Y. A., & Zhukovsky, M. (2020). Particulate matter variation for different types of cigarettes in indoor air. *AIP Conference Proceedings*, *2313*(December). <https://doi.org/10.1063/5.0032162>
- Kubelová, L., Vodička, P., Schwarz, J., Cusack, M., Makeš, O., Ondráček, J., & Ždímal, V. (2015). A study of summer and winter highly time-resolved submicron aerosol composition measured at a suburban site in Prague. *Atmospheric Environment*, *118*, 45–57. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.07.030>
- Middlebrook, A. M., Bahreini, R., Jimenez, J. L., & Canagaratna, M. R. (2012). Evaluation of Composition-Dependent Collection Efficiencies for the Aerodyne Aerosol Mass Spectrometer using Field Data. *Aerosol Science and Technology*, *46*, 258–271. <https://doi.org/10.1080/02786826.2011.620041>
- Mohr, C., Huffman, J. A., Cubison, M. J., Aiken, A. C., Docherty, K. S., Kimmel, J. R., Ulbrich, I. M., Hannigan, M., & Jimenez, J. L. (2009). Characterization of primary organic aerosol emissions from meat cooking, trash burning, and motor vehicles with high-resolution aerosol mass spectrometry and comparison with ambient and chamber observations. *Environmental Science and Technology*, *43*, 2443–2449. <https://doi.org/10.1021/es8011518>
- Paatero, P. (1997). Least squares formulation of robust non-negative factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, *37*(1), 23–35. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(96\)00044-5](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(96)00044-5)
- Paatero, P. (1999). The Multilinear Engine—A Table-Driven, Least Squares Program for Solving Multilinear Problems, Including the n -Way Parallel Factor Analysis Model. *Journal of Computational and Graphical Statistics*, *8*(4), 854–888. <https://doi.org/10.1080/10618600.1999.10474853>

- Paatero, P., & Hopke, P. K. (2003). Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models. *Analytica Chimica Acta*, 490(1–2), 277–289. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(02\)01643-4](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(02)01643-4)
- Paatero, P., & Hopke, P. K. (2009). Rotational tools for factor analytic models. *Journal of Chemometrics*, 23(August 2008), 91–100. <https://doi.org/10.1002/cem.1197>
- Paatero, P., Hopke, P. K., Song, X. H., & Ramadan, Z. (2002). Understanding and controlling rotations in factor analytic models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 60(1–2), 253–264. [https://doi.org/10.1016/S0169-7439\(01\)00200-3](https://doi.org/10.1016/S0169-7439(01)00200-3)
- Paatero, P., & Tapper, U. (1994). Positive matrix factorization: A non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics*, 5(2), 111–126. <https://doi.org/10.1002/env.3170050203>
- Pan, C., Zhu, B., Fang, C., Kang, H., Kang, Z., Chen, H., Liu, D., & Hou, X. (2021). The fast response of the atmospheric water cycle to anthropogenic black carbon aerosols during summer in East Asia. *Journal of Climate*, 34(8), 3049–3065. <https://doi.org/10.1175/JCLI-D-20-0492.1>
- Saxena, P., & Sonwani, S. (2019). Criteria Air Pollutants: Chemistry, Sources and Sinks. In *Criteria Air Pollutants and their Impact on Environmental Health*. https://doi.org/10.1007/978-981-13-9992-3_2
- Schwarz, J., Makeš, O., Ondráček, J., Cusack, M., Talbot, N., Vodička, P., Kubelová, L., & Ždímal, V. (2017). Single Usage of a Kitchen Degreaser Can Alter Indoor Aerosol Composition for Days. *Environmental Science and Technology*, 51(11), 5907–5912. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06050>
- Singh, A., & Dey, S. (2012). Influence of aerosol composition on visibility in megacity Delhi. *Atmospheric Environment*, 62, 367–373. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.08.048>
- Steiger, M., Naumann, K., Schulz, M., Schwikowski, M., & Dannecker, W. (1990). Quantitative determination of sources in urban aerosols using chemical receptor models. *Journal of Aerosol Science, Volume 21, Supplement 1, 1990, Pages S271-S274*, 21, S271–S274.
- Talbot, N., Kubelova, L., Makes, O., Cusack, M., Ondracek, J., Vodička, P., Schwarz, J., & Zdímal, V. (2016). Outdoor and indoor aerosol size, number, mass and compositional dynamics at an urban background site during warm season. *Atmospheric Environment*, 131, 171–184. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.01.055>
- Tuckermann, R., & Cammenga, H. K. (2004). The surface tension of aqueous solutions of some atmospheric water-soluble organic compounds. *Atmospheric Environment*, 38(36), 6135–6138. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.08.005>
- Vodička, P., Schwarz, J., & Ždímal, V. (2013). Analysis of one year's OC/EC data at a Prague suburban site with 2-h time resolution. *Atmospheric Environment*, 77, 865–872. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.06.013>
- Vojtíšek-Lom, M., Vaculík, M., Pechout, M., Hopan, F., Arul Raj, A. F., Penumarti, S., Horák, J. S., Popovicheva, O., Ondráček, J., & Doušová, B. (2021). Effects of braking conditions on nanoparticle emissions from passenger car friction brakes. *Science of the Total Environment*, 788. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147779>
- Watson, J. G. (1984). Overview of Receptor Model Principles. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 34(6), 619–623. <https://doi.org/10.1080/00022470.1984.10465780>
- Wiedensohler, A., Birmili, W., Putaud, J. P., & Ogren, J. a. (2014). *Aerosol Science: Technology and Applications*. Willey. <https://doi.org/10.1002>

Williamson, K., Das, S., Ferro, A. R., & Chellam, S. (2021). Elemental composition of indoor and outdoor coarse particulate matter at an inner-city high school. *Atmospheric Environment*, 261(June), 118559. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2021.118559>

WMO. (2016). *WMO/GAW Aerosol Measurement Procedures, Guidelines and Recommendations* (Issue WMO-No. 1177; GAW Report-No. 227). https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=3073

Zíková, N., Vodička, P., Ludwig, W., Hitzenberger, R., & Schwarz, J. (2016). On the use of the field Sunset semi-continuous analyzer to measure equivalent black carbon concentrations. *Aerosol Science and Technology*, 50(3), 284–296. <https://doi.org/10.1080/02786826.2016.1146819>

7. Přílohy

- Článek 1: A study of summer and winter highly time-resolved submicron aerosol composition measured at a suburban site in Prague
- Článek 2: Determination of NR-PM₁ sources at the Prague background station using PMF analysis of combined aerosol mass spectra
- Článek 3: Outdoor and indoor aerosol size, number, mass and compositional dynamics at an urban background site during warm season
- Článek 4: Transformations of Aerosol Particles from an Outdoor to Indoor Environment
- Článek 5: Single Usage of a Kitchen Degreaser Can Alter Indoor Aerosol Composition for Days
- Článek 6: Activation of atmospheric aerosols in fog and low clouds
- Článek 7: Variability in Activation Properties in Relation to Meteorological Phenomena