

Abstrakt

Dusičnan amonný je důležitou chemickou sloučeninou z hlediska aerosolového výzkumu především pro své široké zastoupení nad velkými hustě zalidněnými oblastmi. Nicméně díky své těkavosti za normálních podmínek a při nízkých teplotních gradientech je poměrně obtížné přesně měřit jeho koncentraci. Je všeobecně známo, že těkavost dusičnanu amonného je závislá na teplotě, relativní vlhkosti, konkrétním složení dané aerosolové částice a dostupnosti příslušných plynných prekurzorů. Skupenství dané částice ovlivňuje hodnotu rovnovážné konstanty reakce dusičnan amonný - kyselina dusičná/amoniak a následně i rychlost disociace. Z hlediska aerosolového výzkumu zabývajícího se vnitřním prostředím jsou tyto termodynamické procesy umocněny přechodem částic pocházejících z vnějšího prostředí do nových podmínek v prostředí vnitřním. Náhlé změny teploty a relativní vlhkosti, spolu s povrchovými reakcemi v uzavřeném vnitřním mikroprostředí urychlují disociaci dusičnanu amonného. Tato zvýšená rychlost disociace může způsobovat chyby v měřených datech, zvyšovat tvorbu nových částic ve vnitřním prostředí a urychlovat korozi kulturních památek jejich okyselením. Míra těchto dopadů je nejistá především díky nedostatku znalostí o přeměně částic při jejich přechodu z venkovního do vnitřního prostředí. Proto bylo v rámci této disertační práce provedeno pět experimentálních kampaní, z nichž každá byla pozorně navržena tak, aby zodpověděla určitou otázku týkající se přeměny částic. Speciální pozornost byla věnována chování dusičnanu amonného a to především, nikoliv však výhradně, ve vztahu k vnitřnímu prostředí.

Nejprve bylo nutné získat širší porozumění základního chování dusičnanu amonného v „čistém“ prostředí. Za tímto účelem byly provedeny kontrolované laboratorní experimenty, které jsou popsány v Článku 1 (Article 1). Tyto experimenty umožnily sledovat rychlost disociace čistého dusičnanu amonného na kyselinu dusičnou a amoniak v uzavřeném systému v závislosti na velikosti částic. V rámci experimentů byly generovány monodisperzní částice čistého dusičnanu amonného o třech velikostech (50, 100 a 200 nm). Výsledky ukázaly, že při transportu částic 2 m dlouhým reaktorem s kontrolovanou teplotou docházelo k nejrychlejšímu zmenšování 200 nm částic v porovnání s ostatními dvěma velikostmi (50 a 100 nm). Proces zmenšování probíhal rychleji při delších zdržných dobách a vyšších teplotách v reaktoru. Nicméně při výpočtu rychlostí disociace na základě naměřené integrální hmoty byly dosaženy přesně opačné výsledky. Menší částice dle výpočtu ztrácely hmoty rychleji než částice větší. Tento rozdíl mezi matematickým modelem a reálnými experimenty ukazuje, že i přes snahu zajistit, aby byl vygenerovaný dusičnan amonný ve formě suchých krystalických částic, nejspíše stále zůstával v částicích jistý obsah vody. Molekuly vody se pak postupně vypařovaly během transportu reaktorem a tím docházelo ke zmenšování částic.

Pro ověření výsledků laboratorních experimentů (Article 1) v reálných podmínkách byla provedena intenzivní měřicí kampaň v průběhu léta 2014 a její výsledky jsou uvedeny v Článku 2 (Article 2). Cílem této kampaně bylo sledování změn ve složení částic mezi vnějším a vnitřním prostředím s vysokým časovým rozlišením při typických okolních podmínkách. Pro téměř souběžné vzorkování z vnějšího a vnitřního prostředí s vysokým časovým rozlišením bylo nutné využít systém přepínacího ventilu. Těžištěm výzkumu v této kampani bylo především vnitřní prostředí. Nicméně získaná data s vysokým časovým rozlišením umožnila provedení detailní analýzy denních fluktuací $\text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{HNO}_3/\text{NH}_3$ koncentrací ve vnějším prostředí. Z naměřených dat bylo zjištěno, že sledované koncentrace byly přímo ovlivněné teplotou, solárním zářením a změnami výšky mezní vrstvy.

V průběhu tohoto experimentu byl pozorován také vznik nových částic ve vnějším prostředí, což následně způsobilo nárůst počtu částic menších než 100 nm pronikajících do vnitřního prostředí. Tato epizoda byla využita pro zjištění infiltračních rychlostí v reálném čase, vypočtených v závislosti na velikosti částic, čase a dynamické změně koncentrací. Poměr koncentrací ve vnitřním a vnějším prostředí (I/O) vypočtených pro tento případ byl následně porovnán s celkovým průměrným poměrem I/O vypočteným z početních koncentrací naměřených pomocí spektrometru SMPS (pro částice <0.71 μ m). Dále bylo pozorováno snížení hmotnostní koncentrace dusičnanů při přechodu z vnějšího do vnitřního prostředí, přesně jak bylo očekáváno. Data naměřená pomocí aerosolového hmotnostního spektrometru (AMS) ukázala, že chemické složení naměřené ve vnitřním prostředí bylo úměrné chemickému složení ve vnějším prostředí. Tato podobnost může být vysvětlena malým rozdílem teplot mezi vnějším a vnitřním prostředím v průběhu dne. Vyšší venkovní teploty snižují koncentraci dusičnanu amonného již před transportem do vnitřního prostředí, a tudíž následně nedochází k tak výraznému poklesu jeho koncentrace. Tyto závěry byly potvrzeny i daty z off-line Bernerových nízkotlakých impaktorů (BLPI) umístěných současně ve vnějším a vnitřním prostředí.

Díky výrazné teplotní závislosti stability dusičnanu amonného, byla v zimě 2014-2015 provedena srovnávací experimentální kampaň, jejíž výsledky jsou uvedeny v Článku 3 (Article 3). Metodika měření byla zachována shodná s předcházející letní kampaní. Výsledky naměřené ve venkovním prostředí ukázaly značný nárůst koncentrací dusičnanů v porovnání s výsledky z letní kampaně. Odpařitelná (non-refractory - NR) složka organických sloučenin a dusičnany vykazovaly podobné trendy průměrných koncentrací ve vnějším prostředí. Sezónní změny v chemickém složení byly vypočteny z hmotnostních koncentrací naměřených pomocí AMS a byl zjištěn 33-37% pokles I/O pro všechny měřené složky při porovnání zimního a letního období. Shodný pokles poměrů I/O pro všechny složky ukazuje na spíše fyzikální než chemický mechanismus úbytku částic. Výsledky z BLPI impaktorů potvrdily toto zjištění, když ukázaly více hmoty síranů a dusičnanů ve vnitřním prostředí na patrech pro tři nejmenší frakce aerosolu (<200 nm).

Důvodem pro tento posun ve velikostní distribuci směrem k menším částicím je zmenšování částic při jejich přechodu z vnějšího do vnitřního prostředí v zimním období a to za následujících předpokladů: není aktivní žádný vnitřní zdroj částic a možný odraz částic na patrech pro větší částice je minimalizován díky mazání impakčních fólií. Toto zmenšování částic nebylo zjištěno v průběhu letní kampaně a ani výsledky z AMS nebyly v tomto ohledu průkazné. Nicméně I/O poměr, získaný z SMPS měření, pro částice akumulárního módu v zimním období (0,56) dosáhl odlišné hodnoty od stejného poměru naměřeného v letním období (0,80). Bylo zjištěno, že díky relativně vysokým venkovním teplotám a nižší relativní vlhkosti v letním období byl venkovní aerosol suchý nebo téměř suchý před vstupem do vzorkovacích potrubí nebo vstupem do přístrojů umístěných ve vnitřním prostředí. Ve výsledku tak byly venkovní částice v letním období již ve venkovním prostředí v podobném stavu, jaký dosáhly částice v zimním období teprve při přechodu do vnitřního prostředí.

Na závěr Článku 3 (Article 3) byly vypočteny Spearmanovy korelační koeficienty a s nimi spojený P-test na datech vnitřních a vnějších hmotnostních koncentrací ze zimního období a meteorologických datech. Celá sada dat byla zpracována jako 24-hodinové průměry. Na základě statistické analýzy bylo zjištěno, že rychlost proudění vzduchu vykazovala korelaci s koncentracemi všech analyzovaných chemických sloučenin. Pomocí této analýzy byl také odhalen částečný vliv směru a rychlosti větru na poměr I/O.

Na základě nejistot v měření mezi různými přístroji odhalených v Článku 3 (Article 3), byl Článek 4 (Article 4) zaměřen na porovnání různých kaskádních impaktorů. V průběhu zimy 2014 v Praze a léta 2015 v Barceloně byly provedeny dvě porovnávací kampaně. Tyto kampaně byly zaměřeny na porovnání několika různých typů kaskádních impaktorů ve dvou různých prostředích s dobře definovaným typem aerosolu - kontinentální (v Praze) a přímořský (v Barceloně). V rámci kampaně byly použity 4 různé typy kaskádních impaktorů: (i) Sioutasův osobní kaskádní impaktor - Personal Cascade Impactor Sampler (PCIS; 250 nm - 10 μ m), (ii) Bernerův nízkotlaký impaktor - Berner Low-Pressure Impactor (BLPI; 25nm -13.5 μ m), (iii) Bernerův nízkotlaký impaktor v úpravě pro měření nanočástic - nano-Berner Low-Pressure Impactor (nano-BLPI; 11nm-1.95 μ m) a (iv) impaktor pro měření nanočástic s rovnoměrnou depozicí vzorkovaného aerosolu - nano Micro-Orifice Uniform Deposit Impactor (nano-MOUDI; 10nm-10 μ m). V rámci porovnávací kampaně byl BLPI stanoven interním standardem, a to především díky jeho detailní znalosti a charakterizaci v rámci předchozích kalibračních měření. Z hlediska porovnání velikostního rozdělení hmotnostní koncentrace vykazoval nejlepší shodu s referenčním BLPI nano-BLPI impaktor a to nezávisle na ročním období (celkové hmotě aerosolu) a prostředí (chemickém složení aerosolu). Nano-MOUDI impaktor ukázal dobrou shodu s referenčním BLPI pro částice >320 nm. Naopak pro částice <320 nm byly hodnoty hmotnostních koncentrací ve venkovním prostředí naměřené nano-MOUDI impaktorem vyšší než hodnoty BLPI. Vysvětlení pro rozdíly v daném velikostním rozmezí jsou ne zcela dobře definovatelné, i když jedním z hlavních důvodů bude pravděpodobně disociace dusičnanu amonného.

Toto vysvětlení je velmi pravděpodobné zejména pro výsledky získané z měřicí kampaně v Praze, kde mohlo dojít ke zmenšování větších částic díky umístění nano-MOUDI impaktoru ve vnitřním, i když nevytápěném, prostředí. Mechanická rotující patra tohoto impaktoru a kovová schránka mohou způsobovat zahřívání celého impaktoru a tak podporovat případnou disociaci a vypařování. Dalším faktorem, který mohl způsobovat zmenšování částic v nano-MOUDI impaktoru jsou ztráty díky rozptýlování vzorku na celou plochu impakčního substrátu, což následně zvyšuje možné interakce. Také ztráty z Teflonových filtrů (použitých v nano-MOUDI) mohou být významnější než z polykarbonátových filtrů, které byly použity v ostatních impaktorech. Předchozí výzkumné práce odhalily významný nárůst rychlosti disociace v případech, kdy teplota vzorkovaného vzduchu byla nejméně o 5°C vyšší než teplota filtru (Hering & Cass, 1999). I přesto, že není možné učinit zcela nezpochybnitelné závěry ohledně odlišného chování jednotlivých impaktorů, je zcela jasné, že dusičnany hrají klíčovou úlohu v případných odlišnostech v měření těchto impaktorů. Tato fakta zdůrazňují důležitost této disertační práce z hlediska většího porozumění vlivu chování dusičnanu amonného na jednotlivé přístroje, sběr dat a dynamické chování aerosolových částic při jejich přechodu z vnějšího do vnitřního prostředí.

Závěrem nelze nezmínit měřicí kampaň uskutečněnou ve stanici pražského metra za reálných podmínek. Měření probíhalo po 24 hodin během provozu metra. Měření zahrnovalo umístění rozsáhlé sady měřících online a offline přístrojů ve velmi hustě zalidněném vnitřním prostředí. Mechanicky uvolněné částice z kolejnic, brzd a dalších součástí vozů metra tvořily největší příspěvek k celkové hmotě aerosolu. Nicméně, sekundární organické aerosoly tvořily nezanedbatelnou složku naměřeného aerosolu, přičemž tento aerosol pocházel z vnějšího prostředí. Tato zjištění dokládají důležitost a význam vlivu dynamického chování aerosolových částic na lidské zdraví při každodenní expozici v dopravním prostředk.

