

**Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta
Ústav pro životní prostředí**

**Charles University in Prague, Faculty of Science
Institute for Environmental Studies**

Doktorský studijní program: Environmentální vědy
Ph.D. study program: Environmental Science

Autoreferát disertační práce
Summary of the Ph.D. Thesis



Studium vlastností aerosolu s vysokých časovým rozlišením
Study of aerosol properties with high time resolution

Ing. et Ing. Lucie Kubelová

Školitel/Supervisor: Ing. Vladimír Ždímal, Dr.
Školitel-konzultant/Supervisor-consultant: Ing. Jaroslav Schwarz, CSc.

Praha, 2017

Abstrakt

Tato práce se zabývá fyzikálními a chemickými vlastnostmi atmosférického aerosolu studovaných s vysokým časovým rozlišením na měřicích stanicích v České republice. Velikostní distribuce, chemické složení a těžavost submikronových aerosolových částic byly studovány ve vztahu k meteorologickým podmínkám a dalším okolnostem. Pro dosažení větší proměnlivosti okolních podmínek byl zkoumán atmosférický aerosol během dvou ročních období (léto a zima) a na dvou lokalitách (městská pozad'ová stanice Praha Suchdol a pozad'ová stanice Košetice). Díky tomu bylo možné lépe rozlišit vliv sezónních zdrojů například domácích topenišť v zimě a biogenních emisí během léta. Dále byly vlastnosti aerosolových částic ovlivněny sezónními rozdíly v meteorologických podmínkách (především teplota, vlhkost a sluneční záření). Porovnání vlastností aerosolu na dvou různých lokalitách, konkrétně na městské pozad'ové a pozad'ové stanici, umožnilo lépe popsat význam pozad'ového aerosolu a vlivu města. Tato práce se také zabývá přeměnou aerosolových částic přecházejících z vnějšího do vnitřního prostředí, konkrétně například vlivem gradientu teploty a vlhkosti na tento proces. Měření s vysokým časovým rozlišením umožnilo odhalit mechanismy dynamiky aerosolů, které nebyly popsány v předchozích studiích s nižším časovým rozlišením.

Abstract

This thesis focuses on physical and chemical characteristics of atmospheric aerosol measured with high time resolution. Size distribution, chemical composition, and volatility of submicron particles were studied in relation to meteorological conditions and other factors. To reach higher variability in ambient conditions, we considered atmospheric aerosol during two seasons of the year (summer and winter) and at two different locations (suburban site Prague Suchdol and rural site Košetice). Measurement during two different seasons enabled us to better distinguish the influence of seasonal sources such as domestic heating in winter and increased biogenic emissions in summer. Also, seasonal differences in meteorological conditions mainly in case of temperature, humidity, and solar radiation were shown to play a role in aerosol characteristics. A comparison of aerosol properties at two different measurement sites, namely a rural and suburban, enabled us to better characterize the role of background aerosol and the influence of the city. Furthermore, a transformation of aerosol particles entering indoors from outdoors was also studied within this thesis. The influence of indoor/outdoor temperature and humidity gradient as well as presence of new particle formation events on the indoor/outdoor ratio was described. The high time resolution measurement of chemical composition and size distribution enabled us to reveal mechanisms of aerosol dynamics that remained hidden for previous studies with lower time resolution at the same locations.

1. Úvod

Atmosférický aerosol ovlivňuje řadu procesů jako je změna klimatu, úbytek stratosférického ozonu, snižování viditelnosti, a také může negativně působit na lidské zdraví (Turner et al., 2008). Účinky atmosférického aerosolu na životní prostředí a zdraví jsou dány zejména jeho vlastnostmi, jako je chemické složení, velikostní distribuce a těkavost (Pöschl, 2005). I přes to, že důležitost přesného popisu aerosolových částic je známa, existuje stále poměrně malý počet studií týkajících se chemického složení a rozložení velikosti atmosférického aerosolu měřených s vysokým časovým rozlišením v některých oblastech střední a východní Evropy.

Se zvyšující se dobou pobytu ve vnitřních prostorách roste také důležitost kvality vnitřního ovzduší (Klepeis et al., 2001). Při nepřítomnosti vnitřních zdrojů se vlastnosti aerosolových částic ve vnitřním prostředí silně podobají vlastnostem částic venku, nicméně vnější meteorologické podmínky jako je teplota, vlhkost, rychlost a směr větru také hrají roli. Stále existují otázky v oblasti vlivu meteorologických podmínek na průnik částic různých velikostí a chemického složení. Studie zabývající se přechodem částic různého chemického složení z vnějšího do vnitřního prostředí navíc obvykle nejsou prováděny s vysokým časovým rozlišením.

2. Cíle práce

Studie měla tři hlavní cíle. Za prvé, prozkoumat fyzikální a chemické vlastnosti atmosférického aerosolu na městské pozad'ové stanici Praha Suchdol. Na rozdíl od předchozích studií na daném místě mělo být provedeno měření nejen rozdělení velikosti, ale také chemického složení s vysokým časovým rozlišením. Díky měření s vysokým časovým rozlišením bylo možné pochopení zdrojů a přeměny látek podílejících se na znečištění ovzduší. Dalším krokem bylo srovnání výsledků z příměstské lokality Praha Suchdol s výsledky z venkovské stanice Košetice (viz třetí cíl) a vyhodnocení vlivu Prahy na kvalitu ovzduší. Naše hypotéza byla, že chemické složení submikronové frakce nerefrakčního aerosolu bylo na příměstské stanici Praha Suchdol rozdílné od venkovské stanici Košetice.

Druhým cílem bylo studium přeměny aerosolových částic při přechodu z venkovního do vnitřního prostředí v různých obdobích. Bylo provedeno měření s vysokým časovým rozlišením a diskutován vliv meteorologických podmínek na přeměnu částic různé velikosti a chemického složení. Zabývali jsme se také sezónními rozdíly. Naše hypotéza byla, že poměr vnitřní k venkovní koncentraci byl nižší v zimě než v létě.

Třetím záměrem bylo měření těkavosti atmosférického aerosolu na venkovské měřicí stanici Košetice. Těkavost je důležitou vlastností atmosférického aerosolu, neboť ovlivňuje vznik, přeměny i zánik aerosolových částic. Znalost těkavosti atmosférického aerosolu je také důležitá pro výpočet ztrát v měřicích přístrojích, klimatických modelech a také hodnocení zákonných limitů znečištění v různých sezónách. Měření měla být provedena v letní a zimní sezóně. Naší hypotézou bylo, že volatilita částic atmosférického aerosolu byla v létě nižší než v zimě.

3. Materiál a metodika

Měřicí kampaně byly prováděny na dvou měřicích stanicích: na městské pozad'ové stanici Praha Suchdol a na venkovské pozad'ové stanici Košetice. Stanice Praha Suchdol se nachází v areálu Akademie věd ČR, asi 6 km severozápadně od centra města. V areálu se nachází také měřicí stanice Českého hydrometeorologického ústavu (ČHMÚ), který sleduje koncentrace plyných znečišťujících látek (SO_2 , CO , NO_x , O_3) a aerosolových částic (PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$).

Monitorují se také meteorologické podmínky (rychlost a směr větru, teplota, tlak, sluneční záření, relativní vlhkost vzduchu). Stanice (ČHMÚ) je umístěna přibližně 20 metrů od místa měření (Kubelová et al., 2015).

Venkovská pozad'ová stanice Košetice se nachází cca 100 km jihovýchodně od Prahy a je obklopena zemědělskými pozemky a lesy. Měřicí přístroje byly umístěny v areálu Českého hydrometeorologického ústavu, kde se také nachází meteorologická stanice pro standardní měření kvality ovzduší (viz výše) a odborná meteorologická měření (Zíková a Ždímal, 2013).

Hlavním nástrojem použitým v měřicích kampaních popsaných v této práci byl aerosolový hmotnostní spektrometr (c-ToF-AMS, Aerodyne, USA) (Drewnick et al., 2005). C-ToF-AMS umožňuje měření chemického složení a rozdělení velikosti submikronových aerosolových částic s vysokým časovým rozlišením (1 min). Dále je přístroj také schopen přiřadit detekovaný signál následujícím látkám: dusičnanům, síranům, amonným kationtům, organickým látkám a chloridům. Dále jsme použili skenovací třídič pohyblivosti částic (Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), TSI, USA), který umožňuje online měření velikostní distribuce aerosolových částic. SMPS se skládá ze dvou částí: diferenciálního analyzátoru pohyblivosti částic (DMA) a kondenzačního čítače částic (CPC). DMA vybírá frakci částic, jejichž velikost se nachází v relativně úzkém rozmezí. Následně se měří početní koncentrace vybrané frakce pomocí CPC. Dále jsme vzorkovali pomocí impaktoru typu BLPI a shromážděné vzorky na filtrech jsme později analyzovali pomocí iontové chromatografie (IC, Dionex ICS 5000 (Thermo Scientific, USA)). Díky dvěma detektorům jsme paralelně analyzovali jak kationty (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+}), tak anionty (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , H_2PO_4^-).

Pro studium těkavosti jsme použili termodenuder vyvinutý na univerzitě v Kalifornii, USA ve spolupráci se společností Aerodyne Research Inc. (Huffman et al., 2008). Termodenuder je trubka o délce 55 cm, ve které je první část zahřívána na určitou teplotu (v našem případě 140 °C) a druhá část má vnitřní stěny pokryté aktivním uhlím, na které se adsorbují odpařené sloučeniny. Přístroj AMS měřil střídavě vždy 10 minut termodenudovaný a 10 minut netermodenudovaný vzorek.

Pro studium přeměny částic mezi vnitřním a venkovním prostředím jsme měřili vlastnosti aerosolových částic uvnitř a vně. Díky použití jedinečného přepínacího ventilu jsme tato měření mohli provádět téměř souběžně. Protože nebyly přítomny žádné vnitřní zdroje, bylo možné pozorovat odezvu vnitřního prostředí na změnu meteorologických podmínek a změnu vlastností vnějšího prostředí obecně.

4. Výsledky a diskuse

Výsledky této práce jsou prezentovány ve formě čtyř článků přijatých nebo zasláných do časopisů s impakt faktorem. Článek I ("A study of summer and winter highly time-resolved submicron aerosol composition measured at a suburban site in Prague", publikováno v Atmospheric Environment v roce 2015) se zabývá chemickým složením a velikostní distribucí AA studovaného s vysokým časovým rozlišením na městské pozad'ové stanici Praha Suchdol. Tato studie představuje první zveřejněné výsledky na základě měření s C-ToF-AMS v České republice. Hlavní nálezy proto souvisí s analýzou denních chodů různých chemických sloučenin, jelikož je dříve vzhledem k nízkému časovému rozlišení použitému během předchozích studií (zpravidla 24 h) nebylo možné popsat. U všech sledovaných složek kromě síranů jsme pozorovali pokles hmotnostní koncentrace v odpoledních hodinách, což bylo způsobeno zvýšením výšky mezní vrstvy, a tudíž nařazením celkového znečištění. V případě síranu byl denní chod ovlivněn jejich fotochemickým původem a pronikáním znečištění z vyšších vrstev atmosféry.

Články II ("Outdoor and indoor aerosol size, number, mass and compositional dynamics at an urban background site during warm season", publikovaný v Atmospheric Environment v roce 2016) představuje téměř simultánní měření chemického složení a velikostní distribuce ve

vnitřním a venkovním prostředí. Měření probíhalo bez známých vnitřních zdrojů, a proto vnitřní velikostní distribuce reflektovala změny ve venkovním prostředí. Pro vnitřní i venkovní prostředí byla pozorována nejvyšší celková početní koncentrace částic v odpoledních hodinách, kdy byla zároveň zaznamenána nejnižší celková hmotnostní koncentrace, tj. došlo k nárůstu počtu malých částic. Poměr vnitřní / venkovní hmotnostní koncentrace byl vyšší pro částice u horní hranice Aitkenova módu a pro částice akumulárního módu než pro nukleační mód.

Článek III ("Transformations of Aerosol Particles from an Outdoor to Indoor Environment", published in 2017 in *Aerosol and Air Quality Research*) navazuje na článek II, protože představuje výsledky z obdobné studie v zimním období a srovnává letní a zimní data. V letním i zimním období jsme pozorovali podobnou celkovou úroveň koncentrací. V létě docházelo k nárůstu početní koncentrace v odpoledních hodinách především kvůli vzniku nových částic a vzniku sekundárního organického aerosolu. Naproti tomu v zimě došlo k nárůstu početní koncentrace ve večerních hodinách vlivem domácích topenišť a nižší úrovně hraniční vrstvy. Diskutován byl také vliv meteorologických podmínek na vlastnosti částic. Rychlost větru byla negativně korelována s hmotnostní koncentrací ve vnitřním i vnějším prostředí, ale mezi rychlostí větru a poměrem vnitřní a vnější koncentrace, tj. penetrací do vnitřního prostředí, nebyla žádná korelace.

Článek IV ("Seasonal differences in atmospheric aerosol volatility at a rural site in Central Europe", odesláno do *Atmospheric Environment* v roce 2017) představuje první výsledky měření přístrojem C-ToF-AMS v kombinaci s termodenudérem v České republice. Publikace se věnuje sezónním rozdílům v chemickém složení, velikostní distribuci a těkavosti pozorovaným na pozad'ové stanici v Košetcích. V zimě byla zaznamenána vyšší hmotnostní koncentrace a těkavost dusičnanů a amoniaku než v létě. To bylo způsobeno hlavně místními sezónními zdroji např. domácím vytápěním, a také rozdílnými meteorologickými podmínkami, zejména nižšími teplotami, během kterých dochází ke kondenzaci polo těkavých složek (např. dusičnanu amonného) v zimě. Naproti tomu v létě byl zřetelný efekt „zředění“ (tj. vyšší výška mezní vrstvy umožňující rozptyl znečišťujících látek ve větším objemu) a důsledek vyšších průměrných teplot způsobujících odpařování více těkavých složek. Během nukleačních událostí se zvýšil poměr početní koncentrace v netermodenudovaném a termodenudovaném vzorku. Vzhledem k tomu, že obdobné zvýšení nebylo pozorováno u poměru hmotnostních koncentrací, jednalo se zjevně o hlavně malé nově vzniklé částice, které vymizely z velikostní distribuce. Nelze však říci, zda došlo k vypaření částic v celém objemu nebo pouze zmenšení velikosti pod detekční limit přístroje.

5. Závěry

Předložené studie ukázaly, že měření vlastností atmosférického aerosolu s vysokým časovým rozlišením může odhalit nové mechanismy změn koncentrace aerosolu, které zůstávaly skryty, když bylo měření prováděno s nižším časovým rozlišením. Například bylo zjištěno, že na městské pozad'ové stanici Praha Suchdol je denní chod koncentrace síranů ovlivněn fotochemickým původem síranu (tj. radiačním zářením) a pronikáním znečišťujících látek z vyšších atmosférických vrstev. Pokud jde o transformaci mezi venkovním a vnitřním prostředím, v zimě docházelo k výraznému zmenšení velikosti částic po přechodu do vnitřního prostředí. Důvodem byl vyšší teplotní a vlhkostní gradient v zimě, což také vedlo u amonných kationtů a dusičnanů k nižšímu poměru vnitřní a vnější koncentrace v zimě v porovnání s létem.

Pokud jde o výše uvedené tři hypotézy, nepodařilo se nám potvrdit, že by se chemické složení frakce NR-PM1 AA významně lišilo mezi městskou pozad'ovou stanicí Praha Suchdol a venkovskou stanicí Košetice. V člancích I a IV lze vidět, že chemické složení měřené přístrojem C-ToF-AMS bylo velmi podobné. To může být způsobeno rozdílnými

meteorologickými podmínkami během měřících kampaní a / nebo relativně podobnými zdroji na obou místech během léta (biogenní zdroje) a zimy (domácí vytápění).

Druhá hypotéza, že poměr hmotnostní koncentrace ve vnitřním a vnějším prostředí bude vyšší v létě než v zimě, byla potvrzena. Za vyšším poměrem koncentrací v zimě je vyšší teplotní a vlhkostní gradient mezi venkovním a vnitřním prostředím v porovnání s létem. U částic, které vstupovaly do vnitřních prostor, kde byla teplota vyšší a vlhkost nižší, docházelo jak částečnému tak úplnému vypaření, což vedlo ke snížení hmotnostní koncentrace po přestupu do vnitřního prostředí. Vypařování částic tak způsobilo, že poměr početní koncentrace mezi vnitřním a vnějším prostředím byl u akumulacího módu v zimě výrazně nižší než v létě, zatímco u Aitkenova a nukleačního módu byl sezónní rozdíl v podílu početní koncentrace nevýznamný.

Třetí hypotézu týkající se vyšší těkavosti atmosférického aerosolu v létě než v zimě se také nepodařilo potvrdit. V článku IV je ukázáno, že těkavost NR-PM₁ byla v zimě nižší než v létě, a to mimo jiné kvůli specifickým sezónním zdrojům, mezi které patří místní vytápění domácností v zimě. Naproti tomu vyšší těkavost aerosolových sloučenin v létě byla částečně způsobena zvýšenou emisí biogenních sloučenin vedoucích k vzniku sekundárních organických aerosolů v létě.

6. Použitá literatura

- Brown, L.M., Collings, N., Harrison, R.M., Maynard, A.D.L., Maynard, D.L., 2003. *Ultrafine Particles in the Atmosphere*. Imperial College Press.
- Drewnick, F., Hings, S.S., DeCarlo, P., Jayne, J.T., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J.L.L., Demerjian, K.L.L., Borrmann, S., Worsnop, D.R.R., 2005. A New Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (TOF-AMS) -Instrument Description and First Field Deployment. *Aerosol Sci. Technol.* 39, 637–658. doi:10.1080/02786820500182040
- Huffman, J.A., Ziemann, P.J., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L., 2008. Development and Characterization of a Fast-Stepping/Scanning Thermodenuder for Chemically-Resolved Aerosol Volatility Measurements. *Aerosol Sci. Technol.* 42, 395–407. doi:10.1080/02786820802104981
- Klepeis, N.E., Nelson, W.C., Ott, W.R., Robinson, J.P., Tsang, A.M., Switzer, P., Behar, J. V., Hern, S.C., Engelmann, W.H., 2001. The National Human Activity Pattern Survey (NHAPS): a resource for assessing exposure to environmental pollutants. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 11, 231–252. doi:10.1038/sj.jea.7500165
- McMurry, P.H., 2000. A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmos. Environ.* 34, 1959–1999. doi:10.1016/S1474-8177(02)80020-1
- Pöschl, U., 2005. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 44, 7520–7540. doi:10.1002/anie.200501122
- Turner, J., Colbeck, I., Laaksonen, A., Lehtinen, K.E.J., Clement, C.F., Lazaridis, M., Grgić, I., Topping, D., MacKenzie, R., Baltensperger, U., Furger, M., 2008. *Environmental chemistry of aerosols*. Wiley-Blackwell. doi:10.1002/9781444305388.fmatter
- Zíková, N., Ždímal, V., 2013. Long-Term Measurement of Aerosol Number Size Distributions at Rural Background Station Košetice. *Aerosol Air Qual. Res.* 1464–1474. doi:10.4209/aaqr.2013.02.0056

1. Introduction

Atmospheric aerosol influence many areas such as visibility, climate change, stratospheric ozone depletion, and also human health (Turner et al., 2008). The environmental and health effect of atmospheric aerosol is determined by its physical and chemical characteristics, such as chemical composition, size distribution, and volatility (Pöschl, 2005). However, there is still a relatively small number of studies of chemical composition and size distribution of atmospheric aerosol measured with high time resolution in certain areas of Central and Eastern Europe.

Furthermore, as people are spending more time indoors, the importance of indoor air quality is on the rise (Klepeis et al., 2001). When indoor sources are absent, the indoor air strongly resembles air quality outdoors with meteorological conditions such as temperature, humidity, wind speed and wind direction also playing role. However, there are knowledge gaps regarding effect of meteorological conditions on penetration of particles of various size and chemical composition. Moreover, studies dealing with penetration particles of various chemical composition did not usually possess high time resolution.

2. Aims of the study

There were three main aims of the study. Firstly, to investigate physical and chemical properties of atmospheric aerosol at the urban background site Prague Suchdol. In contrast to previous studies at the site, measurement of not only size distribution but also chemical composition with high time resolution which enabled deeper understanding of sources and transformations of air pollution was to be performed. After comparison of results from a suburban site Prague Suchdol with results from site Košetice, influence of the city of Prague on ambient air quality was to be evaluated. Our hypothesis was that chemical composition of submicron fraction of non-refractory aerosol differed between the suburban site Prague and rural site Košetice.

Second aim was to study transformation of aerosol particles from outdoor to indoor environment during different seasons. High time resolution measurements was to be performed to study the transformation and effect of meteorological conditions on penetration of particles of various size and chemical composition. The seasonal differences were also to be discussed. Our hypothesis was that indoor/outdoor ratio would be lower in winter than in summer.

Thirdly, measurement of volatility of atmospheric aerosol at a rural measurement site Košetice was to be performed. Volatility is an important characteristics of atmospheric aerosol as it influences formation, life time, and removal of particles. Knowledge of aerosol volatility is important for calculation of losses in measurement instrumentation, climate models, and also assessment of legal limits of pollution during various seasons. As we planned to conduct measurements during two different seasons, our hypothesis was that volatility of atmospheric aerosol particles was lower in summer than in winter.

3. Material and methods

The measurement campaigns were conducted at two measurement sites: urban background site Prague Suchdol and background site Košetice. The urban background site Prague Suchdol is located in a campus of the Czech Academy of Sciences circa 6 km north west from the city centre. The campus serves also as a measurement site of the Czech Hydrometeorological Institute, which monitors here the concentrations of gaseous pollutants (SO_2 , CO , NO_x , O_3) and particulate matter (PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$). It also monitors meteorological conditions (wind speed and direction, temperature, pressure, solar radiation, relative humidity). The station is placed approximately 20 meters from the measurement site (Kubelová et al., 2015).

The Košetice background measurement site is located cca 100 km south east from Prague and it is surrounded by agricultural lands and forests. The measuring instruments were located on the compounds of the Czech Hydrometeorological Institute, which runs there a background meteorological station equipped for both standard air quality measurements (see above) and professional meteorological measurements (Zíková and Ždímal, 2013).

The main instrument deployed in measurement campaigns discussed in this thesis was the compact-Time of Flight-Aerosol Mass Spectrometer (c-ToF-AMS, Aerodyne, USA) (Drewnick et al., 2005). The c-ToF-AMS enables measurement of chemical composition and size distribution of submicron aerosol particles with high time resolution (1 min). The c-ToF-AMS is able to assign the detected signal to the following species: nitrates, sulphates, ammonium, organic matter, and chlorides.

Another instrument deployed during the campaigns was the Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS, TSI, USA) which enables online measurement of size distribution of aerosol particles. The SMPS consist of two parts: the Differential Mobility Analyzer (DMA) and Condensation Particle Counter (CPC). The DMA selects a fraction of particles with mobility diameter within a narrow range. Subsequently, the number concentration of the selected fraction is measured by the CPC.

We have also deployed the Berner type Low Pressure Impactor (BLPI) and collected samples on filters which we later analysed using the Ion Chromatography (IC, Dionex ICS-5000 (Thermo Scientific, USA)). Thanks to two detectors, we analysed both cations (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca_2^+ , Mg_2^+ , Zn_2^+) and anions (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , NO_2^- , Br^- , H_2PO_4^-) in the sample in parallel.

For the volatility measurement, we deployed a thermodenuder developed at the University of California, USA in cooperation with Aerodyne Research Inc. (Huffman et al., 2008). The thermodenuder was a 55 cm long tube, in which the first part was heated up to 140 °C and the second part had inner walls covered with active charcoal on which the evaporated compounds adsorbed. Measurement of thermodenuded and non-thermodenuded sample by the AMS alternated every 10 minutes.

To study transformation of particles between the indoor and outdoor environment, we measured the indoor and outdoor properties of aerosol particles nearly concurrently using a unique switching system. As no indoor sources were present, it was possible to observe the response of indoor environment to the diurnal changes in outdoor air and also the influence of meteorological condition on penetration of particles.

4. Results and discussion

The results of this thesis are presented in a form of four articles accepted or submitted to impacted journals. The main results of each of the articles will be briefly presented here.

Articles I („A study of summer and winter highly time-resolved submicron aerosol composition measured at a suburban site in Prague”, published in *Atmospheric Environment* in 2015) deals with chemical composition and size distribution of AA studied with high time resolution at a suburban site Prague Suchdol. This study presents the first published results from C-ToF-AMS measurement in the Czech Republic. Therefore, the main findings are related to analyses of daily cycles of different chemical compounds as the daily cycles were not part of previous local studies due to low time resolution of measurements. We observed afternoon decrease by all species except sulphate caused by increase in boundary level height leading to dilution. In case of sulphate, the daily cycle was governed by photochemical origin and entrainment of species from higher atmospheric levels.

Articles II („Outdoor and indoor aerosol size, number, mass and compositional dynamics at an urban background site during warm season“, published in *Atmospheric Environment* in 2016) presents nearly simultaneous measurement of chemical composition and size distribution in an indoor and outdoor environment in summer. Size distribution modes were temporally responsive to changes in outdoors. For both indoors and outdoors, the highest number concentrations were observed in the afternoon, when the lowest mass concentrations occurred. The indoor/outdoor ratio of mass concentration was higher for the upper Aitken and accumulation modes than for the nucleation mode.

Articles III (“Transformations of Aerosol Particles from an Outdoor to Indoor Environment“, published in 2017 in *Aerosol and Air Quality Research*) follows on Article II as it presents results from a similar study in winter and compares the summer and winter data. We observed similar overall levels of number concentrations in summer and winter. However, in summer we observed increase in number concentration in the afternoon mainly due to new particle formation and origin of secondary organic aerosol. In contrast, in winter the increase in number concentration took place in the evening because of an increase in domestic heating and lower boundary layer height. We discussed also the influence of meteorological conditions. Wind speed was negatively correlated with outdoor and indoor mass concentration, but there has not been any correlation between wind speed and the I/O ratio itself.

Article IV (“Seasonal differences in atmospheric aerosol volatility at a rural site in Central Europe“, submitted to *Atmospheric Environment* in 2017) presents the first results of C-ToF-AMS measurement with a thermodenuder in the Czech Republic. The seasonal differences in chemical composition, size distribution, and volatility observed at a rural measurement site Košetice were discussed. In winter, mass concentration and volatility of nitrates and ammonium were higher than in summer. This was caused mainly by season specific local sources such as domestic heating and also by different meteorological conditions, mainly lower temperatures promoting condensation of semi-volatile species (e.g. ammonium nitrate) in winter. In contrast, in summer the dilution effect (i.e. higher boundary layer height enabling dispersion of pollutants in higher volume) and higher temperatures causing evaporation of more volatile species. During new particle formation events, the non-thermodenuded to thermodenuded ratio of number concentrations has increased. As this was not observed for mass concentration, the small and newly generated particles have disappeared from the size distribution. However, it cannot be stated with certainty whether these particles evaporated in an entire volume or shrank under the detection limit of the instrument.

5. Conclusions

The presented studies have showed that measurements of atmospheric aerosol chemical composition with high time resolution may reveal new mechanisms of changes in aerosol concentration which were hidden when only instruments with low time resolution were used. For instance, we found that at a measurement site in Prague sulphate diurnal cycle was governed by photochemical origin of sulphate and entrainment of aged species from higher atmospheric layers. Regarding the transformation between outdoor and indoor environment, by sulphate in winter we observed significant shrinkage of particles size after penetration indoors. The reason was high temperature and humidity gradient in winter, which have also caused a lower I/O ratio in winter compared to summer by ammonium and nitrate.

Regarding the three hypotheses, we disapproved that chemical composition of NR-PM1 fraction of AA would differ between the suburban site Prague Suchdol and rural site Košetice. It can be seen in Articles I and IV that the chemical composition measured by C-ToF-AMS was very similar. This might be caused by specific meteorological conditions during the campaigns and/or relatively similar sources at both sites during summer (biogenic sources) and winter (domestic heating also by coal).

The second hypothesis that summer I/O ratio would be higher than the I/O ratio in winter was confirmed. The winter I/O ratio was smaller due to higher temperature and humidity gradient between outdoors and indoors than in summer. Particles entering indoors, where temperature was higher and humidity lower, underwent partial and total evaporation leading to decrease in mass concentration. The particle shrinkage caused that by particle number concentration the I/O ratio was significantly lower in winter compared to summer by accumulation mode, whereas by Aitken and nucleation mode the I/O seasonal difference was insignificant.

The third hypothesis that volatility of atmospheric aerosol in summer would be lower than in winter was disapproved. In Article IV we showed that volatility of NR-PM1 was lower in winter also due to season specific sources such as local domestic heating. In contrast, higher volatility of aerosol compounds in summer was partially caused by increased emissions of biogenic compounds leading to origin of SOA in summer.

6. References

- Brown, L.M., Collings, N., Harrison, R.M., Maynard, A.D.L., Maynard, D.L., 2003. *Ultrafine Particles in the Atmosphere*. Imperial College Press.
- Drewnick, F., Hings, S.S., DeCarlo, P., Jayne, J.T., Gonin, M., Fuhrer, K., Weimer, S., Jimenez, J.L.L., Demerjian, K.L.L., Borrmann, S., Worsnop, D.R.R., 2005. A New Time-of-Flight Aerosol Mass Spectrometer (TOF-AMS) -Instrument Description and First Field Deployment. *Aerosol Sci. Technol.* 39, 637–658. doi:10.1080/02786820500182040
- Huffman, J.A., Ziemann, P.J., Jayne, J.T., Worsnop, D.R., Jimenez, J.L., 2008. Development and Characterization of a Fast-Stepping/Scanning Thermodenuder for Chemically-Resolved Aerosol Volatility Measurements. *Aerosol Sci. Technol.* 42, 395–407. doi:10.1080/02786820802104981
- Klepeis, N.E., Nelson, W.C., Ott, W.R., Robinson, J.P., Tsang, A.M., Switzer, P., Behar, J. V., Hern, S.C., Engelmann, W.H., 2001. The National Human Activity Pattern Survey (NHAPS): a resource for assessing exposure to environmental pollutants. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 11, 231–252. doi:10.1038/sj.jea.7500165
- McMurry, P.H., 2000. A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmos. Environ.* 34, 1959–1999. doi:10.1016/S1474-8177(02)80020-1
- Pöschl, U., 2005. Atmospheric aerosols: Composition, transformation, climate and health effects. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 44, 7520–7540. doi:10.1002/anie.200501122
- Turner, J., Colbeck, I., Laaksonen, A., Lehtinen, K.E.J., Clement, C.F., Lazaridis, M., Grgić, I., Topping, D., MacKenzie, R., Baltensperger, U., Furger, M., 2008. *Environmental chemistry of aerosols*. Wiley-Blackwell. doi:10.1002/9781444305388.fmatter
- Zíková, N., Ždímal, V., 2013. Long-Term Measurement of Aerosol Number Size Distributions at Rural Background Station Košetice. *Aerosol Air Qual. Res.* 1464–1474. doi:10.4209/aaqr.2013.02.0056

Lucie Kubelová

Chuchelská 1736/8, Prague 12, Czech Republic 00420775324912

Email: kubelovalucie@gmail.com

EDUCATION

Ph.D. Environmental Sciences Charles University, Prague	Expected 2017
M.Sc. Entrepreneurship and Commercial Engineering in Industry Czech Technical University, Prague Graduated summa cum laude	February 2016
M.Sc. Physical Chemistry Institute of Chemical Technology, Prague	June 2012
B.Sc. Physical Chemistry Institute of Chemical Technology, Prague	June 2010
ERASMUS scholarship University of Konstanz, Germany	September 2007 - August 2008
Secondary school leaving examination Secondary school Přípotoční, Prague	June 2006

PROFESSIONAL EXPERIENCE

Research Assistant, Laboratory of Aerosols Chemistry and Physics, Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, v.v.i., Prague (participation on measurement campaigns focusing on atmospheric aerosol, analysis of data from the Aerosol Mass Spectrometer, comparison of various measurements, writing scientific articles, editor of a book of abstracts, lecturer during popularization events such as Open Door Days, organization and administration of events such as COST workshop)	October 2012 - present
Intern, Department of Experimental Aerosol and Cloud Microphysics, Working Group Tropospheric Aerosol, Leibniz Institute for Tropospheric Research, Leipzig, Germany (analysis of data from the Aerosol Chemical Speciation Monitor, source apportionment study using Positive Matrix Analysis, comparison of various measurements)	March 2016 – May 2016

LIST OF PUBLICATIONS

- Kubelová L.**, Vodička P., Zíková N., Schwarz J., Makeš O., Ondráček J., Ždímal V. Seasonal differences in atmospheric aerosol volatility at a rural site in Central Europe. Submitted to Atmospheric Environment Submitted 2017
- Talbot N., **Kubelová L.**, Makeš O., Cusack M., Ondráček J., Vodička P., Schwarz J., Zíková N., Ždímal V. Transformations of Aerosol Particles from an Outdoor to Indoor Environment. Aerosol Air Qual. Res., 2017, 17(3), s. 653-665. 2017
- Schwarz J., Makeš O., Ondráček J., Cusack M., Talbot N., Vodička P., **Kubelová L.**, Ždímal V.: A Single Usage of a Kitchen Degreaser Can Alter Indoor Aerosol Composition for Days. Environ. Sci. Technol. 51(11), 5907-5912. 2017
- Talbot N., **Kubelová L.**, Makeš O., Cusack M., Ondráček J., Vodička P., Schwarz J., Ždímal V. Outdoor and Indoor Aerosol Size, Number, Mass and Compositional Dynamics at an Urban Background Site during Warm Season. Atmospheric Environment, 131, s. 171-184. 2016
- Kubelová L.**, Vodička P., Schwarz J., Cusack M., Makeš O., Ondráček J., Ždímal V. A study of summer and winter highly time-resolved submicron aerosol composition measured at a suburban site in Prague. Atmospheric Environment, 118, s. 45-57. 2015
- Svoboda O., **Kubelová L.**, Slaviček P., Enabling Forbidden Processes: Quantum and Solvation Enhancement of Nitrate Anion UV Absorption, Journal of Physical Chemistry A, 117(48), 12868-12877 2013

INTERNATIONAL CONFERENCES

- European Aerosol Conference, Tours** 2016
Atmospheric aerosol volatility at a suburban and rural measurement site
Kubelová L., Vodička P., Schwarz J., Makeš O., Ždímal V. - **Poster**
- European Aerosol Conference, Milan** 2015
Comparison of summer and winter highly time resolved submicron aerosol composition measured at a suburban site in Prague, Kubelová L., Vodička P., Makeš O., Schwarz J., Ždímal V. - **Oral presentation**
- Goldschmidt Conference, Prague** 2015
Kubelová L., Vodička P., Makeš O., Schwarz J., Ždímal V. Seasonal Differences in Chemical Composition of Atmospheric Aerosol Studied with High Resolution in Prague – **Poster**
- European Aerosol Conference, Prague** 2013
Kubelová L., Vodička P., Schwarz J., Ždímal V., Detailed study of fine particulate matter during 2013 New Year's celebrations – **Poster**

SPECIALIZED COURSES AND INTERNSHIPS

- ERASMUS+ Internship, Leipzig** March 2016 – May 2016
Leibniz-Institut für Troposphärenforschung e.V.
Analysis of data from the Aerosol Chemical Speciation Monitor,
Source apportionment study using Positive Matrix Analysis
- Summer School on Atmospheric Aerosol Physics, Measurements, and Sampling Finland** May 2014
Advanced course on physics, measurement principles, and sampling of aerosol

