

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

Doktorský studijní program

Autoreferát disertační práce

Detailní studie rozdělení velikosti částic aerosolu ve vnitřním a venkovním prostředí s důrazem na přeměny dusičnanu amonného

Nicholas Talbot MSc

Školitel: Ing. Vladimír Ždímal, Dr.

Praha 2016

Abstrakt

Vzhledem k tomu, že dusičnan amonný je v atmosféře nad hustě osídlenými oblastmi po celém světě hojně zastoupen, je velice důležitou sloučeninou také z hlediska aerosolového výzkumu. Současně však, a to především díky snadné disociaci i při běžných laboratorních podmínkách (či malých změnách teplot), je poměrně obtížné dusičnan amonný ve formě aerosolových částic měřit. Míra disociace dusičnanu amonného závisí na teplotě, relativní vlhkosti, konkrétním složení dané aerosolové částice a dostupnosti příslušných plynných prekurzorů. Výzkum popsany v této disertační práci se zabývá stanovením hlavních aspektů procesu disociace dusičnanu amonného a to zejména z hlediska změn při jeho přechodu z vnějšího do vnitřního prostředí, ale také z hlediska případných chyb v jeho stanovení díky nepřesnostem měření použitých přístrojů. Cílem laboratorních experimentů popsanych v prvním článku bylo vyhodnotit závislost disociace dusičnanu amonného na teplotě a počáteční velikosti částic. Experimenty byly prováděny v průtočném reaktoru s nastavitelnou teplotu při nízké relativní vlhkosti vzduchu s čistým dusičnanem amonným. Tento výzkum dále odhalil závislost rychlosti zmenšování aerosolových částic dusičnanu amonného na jejich původní velikosti (rostoucí rychlost disociace se zmenšující se původní velikostí částic).

Další dvě publikace (Články 2 a 3) jsou věnovány letní a zimní kampani, provedené v srpnu 2014 a únoru 2015, které se zaměřily na transformaci aerosolů během jejich přechodu mezi vnějším a vnitřním prostředím. Měření byla prováděna v přízemním experimentálním bytě, který se nacházel v lokalitě městského pozadí. Využití systému přepínacích ventilů umožnilo téměř současně vzorkování vzduchu z vnějšího a vnitřního prostředí rozsáhlou sadou přístrojů měřících s vysokým časovým rozlišením. V průběhu letní kampaně byly sledovány především změny v denním chodu hmotnostních koncentrací, zatímco pro zimní kampaň bylo hlavním rysem zmenšování aerosolových částic při jejich přechodu z vnějšího (nižší teplota/vysoká vlhkost) do vnitřního (vyšší teplota/nížší vlhkost) prostředí. Úbytek hmoty všech sledovaných chemických sloučenin při přechodu do vnitřního prostředí byl větší v zimním období v porovnání s letní kampaní. Tento úbytek je připisován zejména většímu výskytu částečně

těkavých sloučenin ve venkovním prostředí, větším teplotním gradientům mezi vnějším a vnitřním prostředím a silnějšímu proudění vzduchu v průběhu zimní kampaně. Souběžná měření pomocí impaktorů (tzv. offline měření s následnou analýzou) ve vnějším a vnitřním prostředí potvrdila zmenšování aerosolových částic z oblasti jemných (fine mode, $< 1 \mu\text{m}$) do oblasti velmi jemných částic (ultra-fine mode, $< 100 \text{ nm}$), přičemž u dusičnanů byla patrná také jejich přítomnost v oblasti hrubých částic (coarse mode, $> 1 \mu\text{m}$). To může být mimo jiné důkazem přeměny NaCl na NaNO_3 . Koncentrace dusičnanu amonného ve vnitřním prostředí naměřené pomocí impaktoru byly nižší než hodnoty získané z hmotnostního spektrometru, což dokazuje význam časového rozlišení při měření koncentrací dusičnanu amonného.

Čtvrtý článek je zaměřen na porovnání hmotnostních velikostních distribucí ultrajemných částic naměřených čtyřmi různými kaskádními impaktory. Takováto studie, pokud je autorům známo, nebyla dosud publikována. Bernerův nízkotlaký kaskádní impaktor (BLPI) byl použit jako interní standard a s ním byly porovnávány všechny ostatní použité impaktory. Z hlediska velikostně rozlišené hmotnostní koncentrace se nejlépe s BLPI shodoval nano-BLPI (BLPI určený primárně pro monitorování nanočástic) a to nezávisle na množství navzorkovaného aerosolu a jeho chemickém složení. Další z použitých impaktorů, nano-Moudi, vykazoval dobrou shodu s BLPI pro částice $>320 \text{ nm}$, zatímco pro částice menší byly naměřeny vyšší hmotnostní koncentrace ve vnějším prostředí. Rozdíly byly způsobeny odrazem částic a jejich přeskokem na patra zachycující menší částice, dále disociací dusičnanu amonného, vypařováním částečně těkavých látek na vyšších patrech impaktoru (větší částice) a/nebo zmenšováním částic při průchodu impaktorem díky ztrátě molekul vody (tento impaktor má ohřívané mechanické součásti).

V posledním článku jsou shrnuty poznatky získané během měření ve stanici pražského metra. Měření probíhalo po 24 hodin a zahrnovalo monitorování počtu částic, jejich hmoty (PM_{10} , $\text{PM}_{2.5}$ a PM_1) a měření početní a hmotnostní velikostní distribuce aerosolových částic s následnou chemickou analýzou. Studie ukázala, že situace v dané stanici metra není z hlediska čistoty ovzduší příliš dobrá, se značně

zvýšenými hodnotami hmotnostních koncentrací oproti běžným venkovním koncentracím v dané lokalitě. Zvýšení koncentrací bylo způsobeno vířením vzduchu a následnou resuspenzí částic při příjezdu a odjezdu vlaků metra ze stanice a také emisemi z provozu metra (mechanické otěry brzd/kolejnic a brzdných destiček). Druhý největší příspěvek k celkové hmotnostní koncentraci může být připsán celkovému uhlíku (TC) a sekundárním organickým aerosolům, které mají svůj původ s největší pravděpodobností ve venkovním prostředí. Tento poznatek dokazuje, že při posuzování vlivu aerosolových částic na lidské zdraví je velmi důležité důkladně dokumentovat i transport těchto částic do vnitřních prostor.

1. Úvod

Aerosoly, nepatrné pevné či kapalné částičky rozptýlené ve vzduchu, jsou přítomné všude, od neobydlených polárních oblastí po tropické deštné pralesy. Tyto částice jsou neustále produkovány zejména z přírodních zdrojů, zahrnujících prašné bouře, erupce vulkánů, emise z vegetace, přírodní požáry a mořský sprej. V posledních desítkách let začala k celkovému množství atmosférických aerosolů přispívat ve větší míře i lidská aktivita a to především díky změnám přirozeného přírodního povrchu, emisím průmyslových polutantů a spalováním fosilních paliv. Tyto nepříznivé vlivy pak způsobují přímé i nepřímé negativní dopady na biosféru i na lidstvo samé (Giere & Querol, 2010). Vzhledem k tomu, že lidé tráví čím dále více času ve vnitřním prostředí, naše expozice vnitřním aerosolům stále narůstá. Navíc se zdá, že vnitřnímu prostředí stále není věnována dostatečná pozornost a to i vzhledem k tomu, že obvykle nevidíme či necítíme zvýšené koncentrace částic, protože ve většině případů nejsou provázeny viditelnými projevy, např. kouřem či toxickým zápachem. Výsledkem je potom nižší povědomí o možných rizicích, které toto ohrožení dále zvyšuje. Vnitřní mikroprostředí je obvykle uzavřeno či přímo utěsněno, pro vyšší pohodlí a udržení tepla, což na druhou stranu omezuje ventilaci, uzavírá případné venkovní polutanty uvnitř, přispívá k transformaci částic a/nebo přímo generuje částice nové. Transport částic z vnějšího do vnitřního prostředí a jejich případná přeměna je také hlavní motivací této disertační práce.

Je obecně známé, že některé chemické sloučeniny se vypařují již při normálních laboratorních podmínkách. To může mít za následek změnu fyzikálně chemických vlastností dané aerosolové částice (Hussein et al., 2004). K těmto změnám většinou dochází ve vnějším prostředí v závislosti na denní době, meteorologickým podmínkách a ročním období. V takovémto případě pak vnější aerosol přímo ovlivňuje dynamické chování aerosolu ve vnitřním prostředí. Nicméně, při transportu aerosolu do nového (vnitřního) prostředí s novými podmínkami může dojít k další fyzikálně chemické přeměně. Tyto změny pak vytvářejí nejistoty v datech z měřicích kampaní, snižují komfort ve vnitřním prostředí, mohou být i zdraví škodlivé a mohou urychlovat degradaci uměleckých děl (Mašková et al., 2015).

Výsledky popsané a diskutované v této disertační práci by měly přispět k většímu porozumění dynamického chování aerosolů ve vnitřním prostředí. Přičemž význam důležitosti těchto poznatků narůstá zejména s přihlédnutím ke stále se prodlužující době, kterou rostoucí lidská populace ve vnitřním prostředí tráví.

2. Cíle práce

Hlavní cíle a úkoly této disertační práce a přiložených odborných článků mohou být stručně vyjádřeny pomocí následujících otázek:

- Jak se chovají částice dusičnanu amonného (v téměř čisté podobě a při nízkém obsahu molekul vody), pokud se mění velikost částic, teplota a zdržná doba v průtočném reaktoru?
- Jak se liší data charakterizující disociaci dusičnanu amonného vypočtená modelem od dat získaných z experimentálních měření?
- Mohou být dynamické změny ve složení aerosolu popsány s použitím přístrojů s vysokým časovým rozlišením?
- Do jaké míry může chemické složení aerosolu změřené ve vnitřním prostředí vypovídat o chemickém složení aerosolu ve vnějším prostředí?
- Existují sezónní změny v chování dusičnanů? Existují takové změny ve vnitřním prostředí?
- Jaké je porovnání online a offline přístrojů z hlediska hmotnostních koncentrací různých složek aerosolu ve vnitřním a

vnějším prostředí?

3. Materiál a metodika

Vzhledem k nutnosti pokrýt velký dynamický rozsah velikostí aerosolových částic (10 nm - 10 μ m) a zároveň analyzovat množství běžných chemických sloučenin, bylo nezbytné použít poměrně rozsáhlou sadu různých aerosolových přístrojů. Použité metody a přístroje byly vybrány tak, aby poskytly kompletní obrázek z hlediska velikosti aerosolových částic, jejich počtu, hmoty a chemického složení. Nicméně přístroje byly vždy vybírány s ohledem na konkrétní požadavky dané kampaně.

Takováto sada přístrojů se obvykle skládala z online přístrojů s vysokým časovým rozlišením, např. aerosolový spektrometr pro měření velikostního rozdělení submikronových aerosolových částic (Scanning Mobility Particle Sizer, SMPS) a aerosolový hmotnostní spektrometr (Aerosol Mass Spectrometer, AMS).

SMPS byl jediným přístrojem použitým v případě všech 5 přiložených článků. Tento přístroj umožňuje měření velikostní distribuce aerosolových částic, v našem případě většinou v rozsahu 14-710 nm (electrical mobility diameter, průměr částic na základě jejich pohyblivosti v elektrostatickém poli). SMPS systém se skládá z elektrostatického klasifikátoru a detektoru částic. Elektrostatický klasifikátor třídí částice dle velikosti na základě jejich pohyblivosti v elektrostatickém poli a zahrnuje tři nejdůležitější součásti - impaktor, neutralizátor a DMA (Differential Mobility Analyzer). Jako detektor částic byl použit kondenzační čítač částic (CPC, Condensation Particle Counter).

Přístroj AMS byl použit v měřicích kampaních zahrnutých v člancích 2 a 3. V dalších měřeních nebyl použit především díky svým rozměrům, nárokům na provozní podmínky a obtížnému transportu. AMS, v našem případě konkrétně c-ToF-AMS (compact Time of Flight Aerosol Mass Spectrometer), poskytuje v reálném čase informace o chemickém složení a zároveň o velikostní distribuci submikronových aerosolových částic, které se vypaří do 600°C, s rozsahem velikostí 30-600 nm (aerodynamický průměr částic ve vakuu). Částice menších či větších rozměrů jsou

transportovány k hmotnostnímu detektoru s nižší účinností, nicméně celková měřená frakce je obecně aerosolovou komunitou chápána jako $\sim\text{PM}_{10}$.

Výše uvedené online aerosolové analyzátoři byly doplněny offline kaskádními impaktory, které vzorkují delší dobu a poskytují tak integrální hodnoty za dané období - pro naše měření 24 hodin. Kaskádní impaktory neposkytují informaci o dynamických změnách ve velikostním rozlišení nebo chemickém složení, ale umožňují získání vzorků pro následnou chemickou analýzu a měření velikostní distribuce ve větším rozsahu (25 nm - 10 μm v případě BLPI) než online přístroje. Kaskádní impaktory pracují na principu setrvačného zachytu částic, přičemž proud vzduchu s částicemi je urychlen na trysece a částice se setrvačností větší než limit pro dané patro kaskádního impaktoru jsou zachyceny na impakční ploše. Rychlost proudění se postupně zvětšuje (se zmenšující se velikostí otvorů-trysek a celkovou volnou plochou) a tímto způsobem dochází k odlučování menších a menších částic ze vzorku původně nasátého vzduchu. Vnitřní uspořádání trysek a impakčních podložek je různé pro různé typy impaktorů. V rámci článku 4 byly využity 4 různé typy kaskádních impaktorů, zahrnující 10-ti patrový Bernerův nízkotlaký impaktor (Berner Low Pressure Impactor, BLPI), 8-mi patrový Bernerův nano-impaktor, nano-MOUDI impaktor (Micro Orifice Uniform Deposit Impactor) a Sioutasův osobní kaskádní impaktor (Personal Cascade Impactor Sampler, PCIS).

4. Výsledky a diskuse

V této kapitole je uveden stručný přehled všech článků přiložených k disertační práci a vyzdvihuje hlavní výsledky získané v rámci každé jednotlivé práce.

Článek 1 (Article 1)

- Kontrolované laboratorní experiment potvrdily že teplota je dle očekávání hlavní hnací silou disociace dusičnanu amonného. Nicméně také původní velikost částic dusičnanu amonného hraje důležitou roli při sledování disociačního chování.

- Změnou průtoku vzduchu s čistým dusičnanem amonným průtočným reaktorem byla nastavována zdržná doba v reaktoru v rozmezí 80-130 sekund. Zdržná doba se ukázala jako další důležitý parameter ovlivňující rychlost disociace dusičnanu amonného.
- Zjištěné rychlosti disociace byly v souladu s předchozími publikovanými daty.

Článek 2 (Article 2)

- V tomto článku byla popsána letní kampaň zabývající se měřením vztahu mezi vnitřním a vnějším prostředím. V rámci tohoto měření byl použit automatický přepínací systém umožňující téměř současně vzorkování z vnějšího a vnitřního prostředí. Výsledkem této měřicí kampaně je sada dat s vysokým časovým rozlišením zabývající se přeměnou aerosolových částic při přechodu z vnějšího do vnitřního prostředí. V rámci této kampaně byly použity online aerosolové analyzátoři c-ToF-AMS, SMPS a EC/OC, které v kombinaci umožňují sledovat dynamické chování venkovního aerosolu pronikajícího do vnitřního prostředí bez zdrojů aerosolových částic.
- Změny v denním chodu chemického složení venkovního aerosolu byly sledovány pomocí modelu s použitím hmotnostní bilance. Model odhalil, že koncentrace dusičnanů byly zvýšené v průběhu chladnějších ranních hodin, ale v průběhu dne docházelo k jejich snížení až k odpoledním minimům. Model připisuje 18% ztrát dusičnanů mezi dopoledním a odpoledním obdobím zvýšení mezní vrstvy atmosféry a tím zvýšením promíchávání s vyššími vrstvami atmosféry způsobující větší zředění.
- Poměr mezi koncentracemi ve vnitřním a vnějším prostředí (I/O) v reálném čase byl stanoven na základě penetrace nově vzniklých částic ve vnějším prostředí do prostředí vnitřního. Tento poměr nabývá hodnot v rozmezí od 0,46, pro nejmenší částice <40 nm, do 0,67, pro částice z Aitkenova a z akumulárního módu.
- Vnitřní koncentrace byly úměrné koncentracím změřeným ve vnějším prostředí. Dominantními složkami vnitřního aerosolu byly organické hmota [2.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$] a sírany [1.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$]. Ve vnitřním prostředí byla potvrzena přítomnost dusičnanů ve frakci jemných částic jak pomocí online AMS tak i pomocí offline BLPI měření.

Větší ztráty hmoty v porovnání vnějšího a vnitřního prostředí byly pozorovány při odběrech na filtry. Tento výsledek je přičítán zejména poměrně rychlé penetraci aerosolových částic do vnitřního prostředí, vnitřnímu prostředí bez přítomnosti zdrojů aerosolových částic a nižším odpoledním teplotním gradientům mezi vnitřním a vnějším prostředím.

Článek 3 (Article 3)

- Výsledky z online přístrojů ukázaly, že poměr vnitřních a vnějších koncentrací (I/O) aerosolových částic v akumulacím módu byl značně nižší v zimním než v letním období. Tento rozdíl je přičítán především zmenšování částic při jejich přechodu mezi vnějším (nižší teplota, vyšší relativní vlhkost) a vnitřním (vyšší teplota, nižší relativní vlhkost) prostředím.
- Podobné rozdíly byly zjištěny také ve velikostních distribucích z offline měření pomocí impaktorů, kde bylo naměřeno více hmoty síranů a amonných iontů na patrech pro velikosti <200 nm.
- Výsledky chemického složení získané pomocí c-ToF-AMS ukázaly nižší hmotnostní koncentrace ve vnitřním prostředí v zimním období. Zatímco změny ve velikosti částic mohou být vysvětleny ztrátou vody z částic, tento argument neospravedlňuje ztrátu hmoty. Pro zimní období výpočty ukázaly pokles poměru I/O o 31-37% pro všechny měřené chemické sloučeniny. Podobnost procentuálního úbytku všech sloučenin tedy ukazuje spíše na procesy fyzikálního než chemického rázu.
- Relativní vliv jednotlivých fyzikálních faktorů na poměr I/O byl stanoven pomocí statistických testů. Tyto testy zjistily, že rychlost větru vykazuje negativní korelaci s vnitřní koncentrací všech chemických složek. V rámci dalších analýz byly vytvořeny větrné růžice se zahrnutými změnami v poměru I/O, které ukázaly, že rychlost a směr větru mají velmi malý vliv na změny ve složení vnitřního aerosolu.
- Při přeměně aerosolu při přechodu mezi vnějším a vnitřním prostředím hrají nejdůležitější roli následující faktory: koncentrace každé chemické sloučeniny ve vnějším prostředí, rozdíl teploty mezi vnějším a vnitřním prostředím, a variabilita rychlosti větru.

Článek 4 (Article 4)

- Různé typy kaskádních imaktorů umožňují vzorkování velmi jemných částic (<100 nm, UFP). Nicméně do současné doby, pokud je autorům známo, nebylo provedeno porovnání takových zařízení v rámci měřicí kampaně (zejména z hlediska účinnosti jednotlivých imaktorů pro částice o různých velikostech).
- V rámci tohoto porovnání byl BLPI použit jako interní standard. Měření ukázala, že nejlepší soulad s BLPI vykázal nano-BLPI a to nezávisle na množství navzorkované hmoty a chemickém složení měřeného aerosolu. Nano-MOUDI vykázal dobrou shodu pro velikosti částic >320 nm, zatímco pro částice menší tento imaktor měřil vyšší hmotnostní koncentrace ve vnějším prostředí než referenční BLPI.
- Zjištěné rozdíly jsou připisovány především odrazu částic na patrech, disociaci dusičnanu amonného a vypařování částečně těkavých látek na patrech pro hrubé částice a/nebo zmenšování částic v průběhu transportu částic imaktorem díky vyšší teplotě uvnitř imaktoru (veškeré výše uvedené argumenty se vztahují k nano-MOUDI), což podporuje zjištění uvedená v článcích 1-3.
- Velikostně rozlišené hmotnostní koncentrace změřené pomocí PCIS byly porovnatelné s ostatními imaktory pro PM₁, PM₂ a PM₁₀, ale mezní průměr částic pro nejmenší patro tohoto imaktoru, 250 nm, se nezdál být v souladu s referenčním BLPI.

Článek 5 (Article 5)

- Tato studie ukazuje, že kvalita vzduchu ve stanici pražského metra je poměrně špatná, se značně zvýšenými hmotnostními koncentracemi aerosolu v porovnání s běžnými koncentracemi ve vnějším prostředí v dané lokalitě. Hlavním důvodem pro změny v koncentracích jsou zde bezpochyby jednotlivé vlaky metra.
- Početní koncentrace aerosolových částic ve stanici metra nejsou význačně ovlivněné provozem metra a nemění se významně ani v průběhu dne, což značí, že zdroj submikronových částic je odlišný od zdroje ovlivňujícího celkové hmotnostní koncentrace (především

koncentrace hrubých částic) a nejspíše pochází z vnějšího prostředí (přes ventilační systém metra).

- Složkami s druhou nejvyšší hmotnostní koncentrací naměřenou ve stanici pražského metra byly celkový uhlík (TC) a sekundární organické aerosoly. Přítomnost těchto látek dokladuje migraci aerosolových částic z vnějšího prostředí, což je další faktor významně ovlivňující expozici cestujících a následně jejich zdraví.

5. Závěry

Výzkum prezentovaný v rámci předložené disertační práce jasně dokládá, že koncentrace aerosolových částic ve vnitřním prostředí (bez přítomnosti zdrojů částic) závisí na koncentracích ve vnějším prostředí. Při průniku částic z vnějšího do vnitřního prostředí dochází k jejich přeměně, přičemž tyto transformační procesy jsou významnější v zimním období (v porovnání s letním obdobím). Tento rozdíl může být připisován především vyššímu gradientu teploty a relativní vlhkosti mezi vnějším a vnitřním prostředím v průběhu chladnějšího ročního období. Dalším faktorem je také odlišné složení aerosolu ve vnějším prostředí a to zejména přebytek dusičnanů v zimním období. Jedním z projevů přeměny částic je jejich zmenšování způsobené jejich rychlou dehydratací při přechodu z vnějšího do vnitřního prostředí. Tento efekt byl pozorován na měřených velikostních distribucích a to jak z online aerosolových spektrometrů tak také z offline kaskádních impaktorů. Příkladem takového chování jsou zvýšené hmotnostní koncentrace síranů a amonných iontů ve vnitřním prostředí na patrech impaktorů pro částice < 200nm. Velikostní distribuce z online SMPS v tomto případě jasně ukazují, že k největší ztrátě hmoty dochází v oblasti akumulárního módu velikostní distribuce, kde se obecně vždy nachází nejvíce hmoty anorganické frakce aerosolu.

Dynamické přeměny aerosolu při přechodu mezi vnějším a vnitřním prostředím byly pozorovány detailně pomocí online přístrojů s vysokým časovým rozlišením s pomocí automatického prepínacího ventilu. Ztráta hmoty částic pro každou chemickou sloučeninu při tomto přechodu je připisována fyzikálním vlivům, především meteorologickým, což bylo potvrzeno statistickou analýzou s využitím Spearmanových korelačních koeficientů. V případě kaskádních impaktorů byla provedena

porovnávací kampaň mezi několika různými typy impaktorů. I přesto, že všechny použité impaktory pracují na stejném principu, byly během měření zjištěné nezanedbatelné odchylky v získaných výsledcích. Rozdíly mezi jednotlivými impaktory byly především v naměřených koncentracích částečně těkavých složek aerosolu, které byly způsobeny zejména tlakovou ztrátou na každém patře impaktoru, vnitřním zdrojem tepla v případě nano-MOUDI impaktoru a odlišnými typy použitých impakčních substrátů. Tato zjištění ohledně případných chyb v měření s impaktory se vztahují i k naměřeným hodnotám v případě měřicí kampaně ve stanici pražského metra.

Všechna výše uvedená zjištěná mohou být vztažena také k části disertační práce zabývající se experimentálním studiem disociace dusičnanu amonného v kontrolovaných laboratorních podmínkách, považované za základní stavební kámen této disertační práce. Zcela zřejmá je zde silná teplotní závislost rychlosti disociace, ale ani vliv původní velikosti částic čistého dusičnanu amonného nemůže být opomenut (se zmenšující se velikostí původní aerosolové částice rostoucí rychlost disociace). Tyto argumenty ukazují důležitost rychlosti vzorkování v případě měření koncentrací dusičnanu amonného, což je velmi úzce spojeno i s výsledky získanými během porovnání dat z offline kaskádních impaktorů a z online aerosolových spektrometrů.

Literatura

Giere, R., & Querol, X. (2010). Solid Particulate Matter in the Atmosphere. *Elements*, 6(4), 215–222.

Hussein, T., Hameri, K., Aalto, P., Asmi, A., Kakko, L., & Kulmala, M. (2004). Particle size characterization and the indoor-to-outdoor relationship of atmospheric aerosols in Helsinki. *Scand J Work Environ Health*, 30 Suppl 2, 54–62.

Mašková, L., Smolík, J., & Vodička, P. (2015). Characterisation of particulate matter in different types of archives. *Atmospheric Environment*, 107, 217–224.

Charles University in Prague, Faculty of Science

Institute for Environmental Studies

Ph.D. study program

Summary of the Ph.D. Thesis

A detailed study on aerosol particle size distribution in indoor and outdoor environments with attention to ammonium nitrate transformations.

Nicholas Talbot MSc.

Supervisor: Ing. Vladimír Ždímal, Dr.

Prague 2016

Abstract

Due to its abundance over large, densely populated areas, ammonium nitrate is an important chemical species in aerosol science. However, due to its volatility at ambient temperatures and over low temperature gradients, ammonium nitrate can be a difficult species to accurately measure. The volatility of ammonium nitrate is known to be dependent on temperature, relative humidity, the particles internal mixing state, and the availability of the precursor gas constituents. The research described and discussed in this thesis assesses different aspects of this dissociation process, focusing on outdoor to indoor transformations and instrument uncertainties. To commence, fundamental ammonium nitrate dissociation behaviour was the focus of laboratory experiments detailed in Article 1. These experiments precisely evaluated the relationship between increasing temperature and accelerated dissociation by transporting ‘pure’ ammonium nitrate through a temperature controlled, low humidity reactor. The experiments also revealed a size dependent rate of shrinking of the ammonium nitrate, with the shrinking and dissociating rates increasing with decreasing particle size. To investigate changes to ammonium nitrate in a real-world setting, two campaigns were carried out from a ground floor flat in a suburb of Prague during summer 2014 and winter 2015. These focused on outdoor to indoor aerosol transformations in dependence on season and composition. The use of an automated switching valve allowed for almost simultaneous sampling from outdoor and indoor environments, whilst the sampled aerosol was directed to online, high time resolution instrumentation. Diurnal variations in mass concentrations were observed outside during summer, whilst winter measurements showed that particles shrank as they migrated from an outdoor (lower temperature / high humidity) to indoor (higher temperatures / lower humidity) environment. All chemical species lost more mass during their migration indoors during winter than during summer. We ascribed these losses to a higher prevalence of semi-volatile species outdoors, increased temperature gradients from outdoors to indoors, and stronger winds during the winter campaign. Offline impactor measurements demonstrated the shrinking of aerosol from the fine to ultra-fine modes, whilst a coarse-mode fraction for

nitrate was also evident. This was evidence of transformation of NaCl to NaNO₃. Impactor measurements also recorded lower concentrations of ammonium nitrate indoors than the online mass spectrometer. This highlighted an important time dependent factor when observing ammonium nitrate. With cascade impactors providing crucial results during the summer and winter campaigns, different types of impactors were the subject of intercomparison experiments carried out in Prague and Barcelona. Several impactors have been developed to enable the collection of ultrafine particles (UFP) (<100 nm). However, until now, there have been no field campaigns to-date intercomparing impactor collection of UFP. Taking the well described attributes of the BLPI as an internal reference, the best agreement regarding mass size distributions was obtained with the nano-BLPI, independently of the aerosol load and aerosol chemical composition. The nano-Moudi, which has a heated mechanical structure showed a good agreement for particle sizes >320 nm, whereas for particle diameters <320 nm this instrument recorded larger mass concentrations in outdoor air than the internal reference. The differences were attributed to particle bounce, to the dissociation of semi volatiles in the coarser stages and/or to particle shrinkage during transport through the impactor due to higher temperature inside this impactor. Finally, particle mass and number size distributions were measured on a Prague metro station for 24 hours during October, 2013, with chemical composition of PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ fractions determined. The study showed that the air quality in the Prague underground microenvironment was quite severely polluted, with elevated concentrations of PM relative to normal outdoor levels. The main driving force behind the variation in PM levels was trains, both through wind turbulence by incoming and outgoing trains causing resuspension, and from emissions as a result of the operation of the trains (mechanical wheel/rail abrasion, brake pad wear). Total carbon (TC) and secondary inorganic aerosol are the second most abundant compounds in Prague Metro, and had penetrated into the metro from ground level, outdoors. This illustrated that the migration of aerosol particles from outdoor to indoor environments is a crucial consideration for public health.

1. Introduction

Aerosols, tiny particles suspended in air, are everywhere, from the Polar Regions to the Tropics. They are consistently emitted from natural sources, including dust storms, volcanic eruptions, vegetation and sea spray. More recently, human activity has contributed to the total aerosol loading through the alteration of natural surface cover, release of industrial pollutants and the burning of fossil fuels resulting in direct and indirect harmful effects to ourselves and the biosphere (Giere & Querol, 2010). As populations spend ever increasing amounts of time indoors, our proportional exposure to indoor aerosols increases. There appears to be little perception of threatening air quality indoors, i.e. there are usually no brown clouds or toxic smells. The result is that there is less awareness of the risks, which only amplifies the threat. Indoor micro-environments are usually sealed to enhance warmth and comfort, yet this reduces ventilation, trapping outdoor pollutants indoors, physically transforms particles, or generates new particles. It is this inward migration of outdoor particulate and the transformations to the particles during and after transportation from outdoor to indoor environments that is the primary motivation for this thesis. It is understood that some chemical species are volatile under what are considered normal atmospheric conditions. This can result in changes to the physico-chemical properties of the particle. These changes can occur outdoors, according to the time of the day, usually, but not exclusively, due to meteorology and season. The outdoor aerosol then directly affects indoor aerosol dynamics. However, within the new environment, aerosol meets the new conditions that can then further enhance physico-chemical transformations of the aerosol (Hussein et al., 2004). These changes create uncertainties within datasets from measurement campaigns, reduce comfort, can be physiologically harmful to humans and can increase the rate of degradation of antiquities (Mašková et al., 2015). With an ever increasing amount of the world's population spending increasing amounts of time indoors, the results described and discussed within this document will generate a greater understanding of the dynamic nature of indoor aerosols.

2. Aims of the study

The aims and objectives of this thesis and the Articles contained within can be described by the following questions,

- How does ammonium nitrate behave in an unmixed state when subjected to changes in particle size, temperature and residence time within a reactor, under low water contents?
- How does a modelled response to ammonium nitrate dissociation behaviour compare to observations from laboratory experiments?
- Can aerosol compositional dynamics be observed when utilising high temporal resolution instrumentation?
- Do indoor chemical species represent those observed outdoors?
- Are there seasonal differences in the behaviour of nitrate? Is there a seasonal response indoors?
- How do online and offline instrumentation compare when observing indoor and outdoor mass concentrations of different species?

3. Material and methods

The need to observe 3-orders of magnitude of particle sizes (10nm-10 μ m) and a variety of common aerosol chemical species results in the requirement for a suite of different instrumentation. The methods and instruments were chosen to provide a complete picture through observations of aerosol size, mass and chemical composition, however within the confines of the nature and physical restrictions encountered in each campaign.

The suite of instrumentation typically consisted of online, high time resolution, instrumentation such as the Scanning Mobility Particle Sizer (SMPS), and the Aerosol Mass Spectrometer (AMS). The SMPS was the only instrument used in all 5 articles. It provides a complete scan of particle size distribution from 14nm to 710nm (electrical mobility diameter). The SMPS system comprises of an electrostatic classifier and particle detector. The electrostatic classifier contains an impactor, Differential Mobility Analyser (DMA) and a neutralizer. This system segregates particles according to their mobility in an electrostatic field. For particle detection after size separation a Condensation Particle Counter is used. The AMS

was deployed in campaigns for Article 2 and 3, with restrictions in its availability due to its size and calibration demands. The c-ToF-AMS provides real-time measurements of chemical composition and size distribution of non-refractory (NR) submicron aerosol particles within the vacuum aerodynamic diameter (d_{va}) range of 30–600 nm. Particles of other sizes are transmitted into the detection region with lower efficiencies with a total fraction count of $\sim PM_{10}$. These high time resolution online instrumentation were backed up by offline impactor measurements, which collect samples over 24 hours for the campaigns discussed within. Cascade impactors do not provide evidence of dynamic changes in aerosol composition, however, deliver samples for composition analysis and present a wider size distribution than the online instrumentation. Cascade impactors operate on the principle of inertial impaction, which is a function of particle size and velocity. Cascade impactors consist of a series of stages, each made up of a plate with nozzles to adjust the sample flow. The specific nozzle structures and different collection surface depends on impactor type. 4 different types of cascade impactors were the subject of an instrument intercomparison for Article 4 including 10 stage Berner low pressure impactor, a Nano 8-stage Berner impactor, a Nano-Micro-orifice Uniform Deposit Impactor, and Sioutas personal cascade impactors.

4. Results and discussion

This section presents a brief overview of each research article and then highlight the key results from each.

Article 1

- A laboratory-based controlled experiment found temperature was, as expected, the key driving force for dissociation rates of ammonium nitrate, however the particle size is clearly an important factor to consider when assessing dissociation behaviour.
- Through changing the flow rate of a sample, residence time within the reactor was adjusted between 80-130 seconds. This residence time was found to greatly affect the rate of dissociation.
- The observed shrinking rates were in line with the findings of previous research.

Article 2

- A warm season indoor/outdoor campaign was described using an automated switching system. This allowing for concurrent I/O sampling, which resulted in high temporal resolution of aerosol particle transformations via online C-ToF-AMS, SMPS and OC/EC, revealed the dynamic behaviour of outdoor aerosols migrating indoors into a source-free micro-environment
- Diurnal fluctuations in chemical composition outdoors were investigated through a mass balance model, which revealed that nitrate concentrations were raised during the cooler morning periods but were subsequently lost during the afternoon period. The model attributed 18% AM/PM losses to increased mixing during daytime.
- A real-time Indoor/Outdoor (I/O) ratio was derived from the indoor penetration of outdoor originating new particles, which revealed a ratio from 0.46 for the smallest <40 nm particles to 0.67 for upper-Aitken and accumulation modes.
- Indoor concentrations were found to be proportional to those outdoors, with organic matter [$2.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$] and sulfate [$1.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$] as the most prominent species indoors. Fine fraction nitrate was observed indoors in both real-time AMS PM_{10} and offline BLPI measurements. Greater mass concentration losses were observed from filter measurements. We conclude that the results are indicative of fairly rapid aerosol penetration, a source-free indoor environment and small afternoon I/O temperature gradients.

Article 3

- Online results showed that accumulation mode indoor / outdoor (I/O) ratios were significantly lower in winter than in summer. This difference was attributed to the shrinking undergone by particles when moving from outdoor (low temperature, high humidity) to indoor (high temperature, low humidity) environments.
- Differences were also notable within size distributions from offline impactor measurements, where more mass was recorded on <200 nm stages for sulfate and ammonium.
- C-ToF-AMS-obtained chemical composition measurements showed lower indoor mass during winter. Whilst loss of water from particles

explained the changes to size, it would not adequately explain the extra loss of mass. Calculations showed a 31-37% decrease in I/O ratios for all chemical species during winter. The similarity in reduction for all species indicated the action of physical, rather than chemical, processes.

- To assess the relative influence of physical factors on I/O relationships, statistical tests were carried out. These identified wind speed as an anti-correlated to indoor concentrations for all species. Further investigations applied wind roses with incorporated changes in I/O ratios, which indicated that the wind direction and wind speed had a minor influence on changes to indoor composition.
- This paper concludes that the concentration of each chemical species outdoors, difference in I/O temperature, and wind speed variability were the most influential factors when considering I/O aerosol transformations.

Article 4

- Several impactors have been adjusted to enable the collection of ultrafine particles (UFP) (<100 nm). However, until now, there have been no field campaigns to-date intercomparing impactor collection of UFP.
- Taking the BLPI as an internal reference the best agreement regarding mass size distributions was obtained with the nano-BLPI, independently of the aerosol load and aerosol chemical composition. The nano-Moudi showed a good agreement for particle sizes >320 nm, whereas for particle diameters <320 nm this instrument recorded larger mass concentrations in outdoor air than the internal reference.
- The differences were attributed to particle bounce, to the dissociation of semi volatiles in the coarser stages and/or to particle shrinkage during transport through the impactor due to higher temperature inside this impactor, which supports findings from Articles 1-3.
- With regard to the PCIS, their size-resolved mass concentrations were comparable with other impactors for PM₁, PM₂ and PM₁₀, but

the cut-off at 250 nm did not seem to be consistent with that of the internal reference.

Article 5

- This study showed that the air quality in the Prague metro micro-environment was polluted, with elevated concentrations of PM relative to normal outdoor levels. The main driving force behind the variation in PM levels was undoubtedly the trains.
- Unlike particle mass concentrations, particle number concentrations were not significantly affected by the trains and did not vary substantially throughout the day in the metro environment. This indicated that the source of submicron particles was separate to that of PM, and were most likely of outdoor origin.
- Total carbon (TC) and secondary inorganic aerosol were the second most abundant compounds in Prague metro. The sources were most likely from ground level, outdoors. This illustrated that the migration of aerosol particles from an outdoor to indoor environments should be considered a crucial factor impacting public health.

5. Conclusions

The research described herein has clearly demonstrated that indoor aerosol concentrations are dependent on those outdoors when indoor sources are not present. When aerosol particles penetrate indoors transformations occur to the particles. These transformational processes are more significant in winter than in summer. We attribute this to an increased thermal and humidity gradient from outdoors to indoors during the cool season and to the change in composition outdoors, most notably the prevalence of nitrate during the cooler months. The amount of shrinking observed on size distributions was indicative of a fast dehydration of particles, which was notable on both impactor measurements and on the online instrumentation. This was demonstrated by the recording of more sulfate and ammonium mass indoors than outdoors on the <200nm impactor stages. Size distributions from SMPS measurements clearly revealed that most of the loss occurred in the accumulation mode sizes, where most of the

inorganic fraction can be found. Aerosol transformational dynamics was observed in great detail by the online instrumentation, via the timed switching valve. Observed losses of mass for each chemical species were attributed to physical, not chemical factors, mostly meteorological, where Spearman statistical analysis showed the greatest statistical significance. For impactor measurements, direct comparisons were made due to the similarity in collection techniques between the instruments. The differences between the various inter-compared impactors showed that the volatile component of aerosol composition resulted in significant differences between instruments, this variability in results was attributed to the pressure drop behind each impactor stage, internal instrument heating, and capture medium (filter type). These findings are relevant and should be considered to those results obtained by impactor measurements in Prague Metro. All of the findings can be related back to the foundational research carried out during the ammonium nitrate dissociation experiments described in Article 1. Clearly there is a strong temperature dependence to dissociation behaviour of ammonium nitrate, however, the aerosol size played a large part in the rate of shrinkage, with rapid increase in loss as the particle shrinks. This informs of an important time dependency factor when collecting nitrate data, which is directly allied to findings from the impactors compared to online data collection techniques.

References

- Giere, R., & Querol, X. (2010). Solid Particulate Matter in the Atmosphere. *Elements*, 6(4), 215–222.
- Hussein, T., Hameri, K., Aalto, P., Asmi, A., Kakko, L., & Kulmala, M. (2004). Particle size characterization and the indoor-to-outdoor relationship of atmospheric aerosols in Helsinki. *Scand J Work Environ Health*, 30 Suppl 2, 54–62.
- Mašková, L., Smolík, J., & Vodička, P. (2015). Characterisation of particulate matter in different types of archives. *Atmospheric Environment*, 107, 217–224.

Curriculum vitae

Nicholas Talbot MSc

Date of Birth: 30/04/1974

Email: niktalbot@gmail.com

Mobile: +420 722664685

Relevant Experiment and Employment

February 2008 -April 2013

National Institute of Water and Atmospheric Research (NIWA).

Air Quality Technician / Scientist, Auckland, New Zealand.

Working closely with other technicians and scientists within the urban air quality and health team, my position involves a diverse and extensive array of challenges and responsibilities. These include scientific application, exceptional organisational and communication skills and maintaining expected high standards whilst often working under challenging conditions.

International Projects

- Participation on board a 1-month Secondary Organic Aerosol Production (SOAP) Voyage in January 2011.
- Ultrafine Particles and The Effects of Children's Health (UPTECH)

Primary Responsibilities

- Regular calibration of analysers and equipment including maintenance and repairs.
- Quality assuring data and release of reports, including monthly reporting of data to Auckland Council.
- Liaising with the scientists to help set up and execute specific research projects from conception to execution.

Awards and certifications

- Twice awarded QE2 technician award grants to fund training abroad.
- Certification awarded for Calpuff and Ausplume air dispersal modelling.
- Health and safety representative for 2 years with basic lifesaving training.
- BOC safe handling certification.

January 2007 – February 2008

Air Resource Management.

Environmental consultant: Auckland, New Zealand

This position incorporated a range of skilled activities demanding incisive scientific application, exceptional organisational and communication skills. Attention to detail was vital in this position as it often involved working in dangerous situation.

Awards and certifications

- Twice awarded employee of the month awards for successful execution of projects.

Education and Qualifications

May 2013 – May 2016

PhD: Environmental Science. *In the field of air quality research*

Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, v. v. i.

Charles University, Faculty of Science. Prague, Czech Republic

Thesis title:

On the transformation of aerosol particles from an outdoor to indoor environment with attention to ammonium nitrate.

Undertaken as part of a 7th Framework, Marie Curie backed European wide project called HEXACOMM: Human EXposure to Aerosol Contaminants in Modern Microenvironments.

Information regarding the project can be found at: <http://hexacomm.nilu.no/>

Awards: European Aerosol Conference, 2015: Masters award for best presentation.

January – December 2011

MSc Environmental Science.

University of Auckland: Auckland, New Zealand.

Thesis title:

An investigation into winter brown haze occurrences over Auckland.

Final grade: B+

Awards: *Scholarship awarded to cover costs of academic courses.*

Peer-reviewed papers from PhD

1. Talbot N., Ondráček J., Schwarz J., Ždímal V.: On the Dissociation of Ammonium Nitrate. Atmospheric Environment. . *In Prep*
2. Talbot N., Kubelová L., Makeš O., Cusack M., Ondráček J., Vodička P., Schwarz J., Ždímal V.: Outdoor and Indoor Aerosol Dynamics from Urban Background Measurements during Warm Season. Atmos. Environ. 131, 171-184 (2016)..
3. Talbot N., Kubelová L., Makeš O., Ondráček J., Cusack M., Schwarz J., Vodička P., Zíková N., Ždímal V.: Transformations of Aerosol Particles from an Outdoor to Indoor Environment. Aerosol and Air Quality Research, submitted. .
4. Fonseca A.S., Talbot N., Schwarz J., Ondráček J., Ždímal V., Kozáková J., Viana M., Karanasiou A., Querol X., Alustuey A., Vu T.V., Delgado-Saborit J.M.: Intercomparison of Four Different Cascade Impactors for Fine and Ultrafine Particle Sampling in Two European Locations. Atmos. Chem. Phys. Discuss.,accepted.
5. Cusack M., Talbot N., Ondráček J., Minguillón M.C., Martins V., Klouda K., Schwarz J.: Variability of Aerosols and Chemical Composition of PM₁₀, PM_{2.5} and PM₁ on a Platform of the Prague Underground Metro. Atmos. Environ. 118, 176-183 (2015).