



Doctoral Thesis

Investigation of the chemical composition and sources of PM_{2.5} and relevant trace gases at multiple urban sites using mobile and stationary measurements

Author(s):

Elser, Miriam

Publication Date:

2016

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-010872931> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

DISS. ETH NO. 23794

**Investigation of the chemical composition and
sources of PM_{2.5} and relevant trace gases at multiple
urban sites using mobile and stationary
measurements**

A thesis submitted to attain the degree of
DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH
(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

MIRIAM ELSER

M. sc. in Physics, Università degli Studi di Milano

born on 30.12.1988

citizen of Andwil SG

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Urs Baltensperger (examiner)
Prof. Dr. Kristopher McNeill (co-examiner)
Dr. André S.H. Prévôt (co-examiner)
Dr. Olivier Favez (co-examiner)

2016

Summary

Atmospheric aerosols comprise particles with a wide variety of sizes, chemical composition and physical properties. Such particles affect the Earth's climate by scattering and absorbing sunlight, and modifying cloud characteristics. Moreover, exposure to PM_{2.5} has been linked to 3.15 million premature deaths worldwide in 2010. Due to higher population density and increased emissions, the negative health effects of aerosols are enhanced in urban areas, especially in newly industrialized countries like China and India. In order to develop effective strategies for the prevention, control and abatement of particulate pollution, the major emission sources and processes leading to aerosol formation in the atmosphere need to be identified and characterized.

The major aerosol components in urban areas include organic aerosol (OA), inorganic aerosol (IA) and black carbon (BC). Aside from direct emissions of particles from anthropogenic and natural sources (primary emissions), aerosol is also formed in the atmosphere via gas to particle conversion processes (secondary formation). BC is a primary product of incomplete combustion processes, OA can originate from both primary emissions (e.g. combustion processes or biological emissions) and secondary aerosol formation (condensation of volatile organics), while most of the IA in the fine fraction have secondary origin (reaction and subsequent condensation of precursor gases, such as nitrogen oxides, sulfur dioxide, and ammonia). As secondary aerosol typically represent a large fraction of the PM_{2.5} mass, a detailed knowledge of gaseous atmospheric chemistry and gas-particle interactions is also required to fully understand the formation and evolution processes of aerosol particles.

In this work, we studied the sources of air pollution in five cities with contrasted emissions: Xi'an (China), Beijing (China), Tartu (Estonia), Tallinn (Estonia), and Zurich (Switzerland). An aerosol mass spectrometer (AMS) was deployed to measure the chemical composition of the non-refractory aerosol (including OA and IA), and an Aethalometer was used to determine the equivalent black carbon (eBC) concentrations. The AMS was equipped with a newly-developed lens which extends the measured aerosol size to the full PM_{2.5} fraction. Some of the most important gas-phase pollutants, including carbon dioxide (CO₂), carbon monoxide (CO), methane (CH₄) and ammonia (NH₃), were also measured during the mobile measurements in Estonia and Switzerland. A new measurement set-up was developed to decrease the adsorption of NH₃ on the inlet lines and reduce the associated measurement delay, which was required for the identification of point sources with the mobile laboratory. Moreover, a deconvolution algorithm was applied to correct for the remaining time-delays. Improved source apportionment approaches were applied to identify and characterize the major sources of organic aerosols (positive matrix factorization and multilinear engine) and of black carbon (aethalometer model). The use of the mobile laboratory in Estonia and Switzerland allowed for the identification of particular source areas within the cities. Moreover, the inclusion of background locations in the measurement route in Tartu permitted the determination of regional background concentrations and urban increments of the individual compounds and their sources in this city.

Extremely high concentrations of PM_{2.5} were recorded during severe haze events in Xi'an (537 µg m⁻³, on average) and Beijing (243 µg m⁻³, on average). The extreme haze events were caused by a combination of primary emissions of OA (strongest contribution from wood burning in Xi'an and coal combustion in Beijing) and generation of secondary aerosol (i.e. ammonium nitrate, ammonium sulfate and oxygenated organic aerosol) during stagnant meteorological conditions. Much lower concentrations were recorded during the mobile measurements in Tartu (9.1 µg m⁻³, on average), Tallinn (15.6 µg m⁻³, on average) and Zurich (17.8 µg m⁻³, on average). OA was found to be the major PM_{2.5} component in these three European cities, dominated by primary emissions from traffic, wood burning and residential emissions during day-time, and by oxygenated organic aerosols during night-time. The analysis of the spatial distributions showed that the primary OA sources are strongly enhanced in particular areas of the cities, while the secondary components are homogeneously distributed over the measurement areas. In Tartu, the PM_{2.5} showed an average increment in the city of 6.0 µg m⁻³ over an average regional background concentration of 4.0 µg m⁻³. This urban increment was strongly related to enhanced traffic emissions within the city. Traffic was also found to be the dominant source of NH₃ in urban areas (in terms of increases over the regional background concentrations). The mobile measurements (including also tunnel measurements in Zurich), allowed for the determination of traffic emission factors (EF) of the various related pollutants (including NH₃, eBC and HOA) for Tartu, Tallinn and Zurich. The estimated EFs showed a high variability (characteristic for real world EFs), but clearly higher EFs were obtained for the two Estonian cities (especially for eBC and HOA in Tartu) compared to Zurich. Such differences were attributed to the older vehicle fleet in Estonia.

Riassunto

Il particolato atmosferico è costituito da particelle di varie dimensioni, composizione chimica e proprietà fisiche. Tali particelle hanno un impatto sul clima, sia attraverso la dispersione e l'assorbimento della luce solare, sia influenzando le caratteristiche delle nuvole. Inoltre, l'esposizione al $PM_{2.5}$ è stata collegata a 3.15 milioni di morti premature in tutto il mondo nel 2010. A causa della maggiore densità di popolazione e delle incrementate emissioni, gli effetti negativi dell'aerosol sulla salute umana sono più rilevanti in aree urbane, soprattutto in paesi di recente industrializzazione come Cina e India. Al fine di sviluppare strategie efficaci per la prevenzione, il controllo e la riduzione dell'inquinamento da particolato, le principali sorgenti di emissione e i processi che portano alla formazione di aerosol secondario devono essere identificati e ben caratterizzati.

I principali costituenti dell'aerosol in aree urbane sono l'aerosol organico (OA), l'aerosol inorganico (IA) e il black carbon (BC). In aggiunta alle emissioni dirette di particelle provenienti da sorgenti antropiche e naturali (emissioni primarie), l'aerosol può anche essere formato in atmosfera tramite processi di conversione gas-particella (aerosol secondario). Il BC è un prodotto primario dei processi di combustione incompleta mentre l'OA può derivare da emissioni primarie (e.g. processi di combustione o emissioni biologiche) o dalla formazione di aerosol secondario (condensazione di composti organici volatili). La maggior parte dell'IA nella frazione fine ha invece origine secondaria (reazione di gas precursori come gli ossidi di azoto, il biossido di zolfo e l'ammoniaca e successiva condensazione). Siccome l'aerosol secondario tipicamente rappresenta una significativa frazione della massa di $PM_{2.5}$, è necessaria un'approfondita conoscenza della chimica atmosferica dei gas e delle interazioni gas-particella per la completa comprensione dei processi di formazione ed evoluzione dell'aerosol.

Questo lavoro è incentrato sullo studio delle sorgenti d'inquinamento dell'aria in cinque città con emissioni variabili: Xi'an (Cina), Pechino (Cina), Tartu (Estonia), Tallinn (Estonia) e Zurigo (Svizzera). Un aerosol mass spectrometer (AMS) è stato utilizzato per discriminare la composizione chimica dell'aerosol non refrattario (compresi OA e IA), e un Aethalometer è stato utilizzato per determinare le concentrazioni di black carbon equivalente (eBC). L'AMS è stato implementato con una lente di recente sviluppo che amplia il range dimensionale misurato alla frazione $PM_{2.5}$. Alcuni dei gas inquinanti più rilevanti, tra cui il biossido di carbonio (CO_2), il monossido di carbonio (CO), il metano (CH_4) e l'ammoniaca (NH_3), sono stati inoltre misurati nelle misure con il laboratorio mobile in Estonia e in Svizzera. Un nuovo settaggio è stato sviluppato per ridurre l'adsorbimento di NH_3 sulle superfici dell'inlet dello strumento al fine di ridurre l'associato ritardo nella misurazione, requisito necessario per l'identificazione di sorgenti puntiformi con il laboratorio mobile. Ulteriormente, un algoritmo di deconvoluzione è stato applicato per correggere il ritardo rimanente. Perfezionate tecniche di source apportionment sono state applicate per identificare e caratterizzare le principali sorgenti di aerosol organico (positive matrix factorization e multilinear engine) e black carbon (l'Aethalometer model). L'uso del laboratorio mobile in Estonia e Svizzera ha reso possibile l'individuazione di aree di sorgenti all'interno delle città. L'inserimento di siti di background nel

percorso di misura in Tartu ha permesso la determinazione delle concentrazioni regionali di fondo e la misura degli incrementi dei singoli composti e le loro sorgenti in questa città.

Concentrazioni particolarmente alte di $PM_{2.5}$ sono state registrate durante gli episodi di extreme haze a Xi'an ($537 \mu\text{g m}^{-3}$, in media) e Pechino ($243 \mu\text{g m}^{-3}$, in media). Gli eventi di extreme haze sono stati causati dalla combinazione di emissioni primarie di OA (provenienti principalmente dalla combustione di biomassa a Xi'an e dalla combustione di carbone a Pechino) e la generazione di aerosol secondario (nitrato di ammonio, solfato di ammonio e aerosol organico ossigenato) durante una condizione meteorologica stagnante. Concentrazioni notevolmente inferiori sono state registrate durante le misurazioni mobili a Tartu ($9.1 \mu\text{g m}^{-3}$, in media), Tallinn ($15.6 \mu\text{g m}^{-3}$, in media) e Zurigo ($17.8 \mu\text{g m}^{-3}$, in media). In queste tre città europee, l'OA rappresenta il principale componente del $PM_{2.5}$ ed è dominato dalle emissioni primarie del traffico, della combustione di biomassa e di altre emissioni residenziali durante il giorno e dall'aerosol organico ossidato durante la notte. L'analisi delle distribuzioni spaziali ha dimostrato che le sorgenti di OA primarie sono intensificate in certe aree delle città, mentre le componenti secondarie sono omogeneamente distribuite sulle aree di misurazione. In Tartu, il $PM_{2.5}$ mostra un incremento medio nella città di $6.0 \mu\text{g m}^{-3}$ su una concentrazione regionale di fondo media di $4.0 \mu\text{g m}^{-3}$. Questo incremento urbano è strettamente correlato all'incremento delle emissioni da traffico all'interno della città. Il traffico è anche stato la principale fonte di NH_3 nelle aree urbane (in termini di aumenti oltre le concentrazioni regionali di fondo). Le misurazioni mobili (incluso anche misurazioni all'interno di sottopassi a Zurigo), hanno permesso di determinare fattori di emissione (EF) dei vari inquinanti legati al traffico (NH_3 , eBC e HOA) per Tartu, Tallinn e Zurigo. Gli EFs stimati mostrano un'elevata variabilità (caratteristica degli EFs del mondo reale), ma EFs chiaramente più alti sono risultati per le due città estoni (in particolare per eBC e HOA a Tartu) rispetto a Zurigo. Tali differenze sono state attribuite a un parco auto più vecchio in Estonia rispetto alla Svizzera.