

The role of ammonia and nitric acid on new particle formation and growth in urban environments

A thesis submitted to attain the degree of

DOCTOR OF SCIENCES of ETH ZURICH

(Dr. sc. ETH Zurich)

presented by

Ruby Marten

Master in Science in Chemistry with Industrial Experience with First Class Honours
University of Bristol, UK

born on 25.04.1993

Citizen of the United Kingdom and Canada

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Urs Baltensperger (examiner)

Dr. Imad El Haddad (co-examiner)

Prof. Dr. Ruth Signorell (co-examiner)

Prof. Dr. Gordon McFiggans (co-examiner)

Summary

Aerosols are an important part of the atmosphere, they are defined as liquid or solid particles suspended in air, ranging from one nanometer to tens of micrometers in diameter. Aerosols affect the climate directly, via aerosol-radiation interactions, and indirectly, via aerosol-cloud interactions. While pollution in cities does not have the largest impact on global climate, it does affect local climate and weather. Aerosols can also be deadly; in 2019 lower respiratory infections were reported as the third leading cause of death globally, which are largely caused by aerosols. Since around 55% of the world's population live in cities, it is important to understand the key drivers of urban aerosol formation and growth. Ammonium nitrate is an important component of aerosols, but not much is known about its contribution to aerosol formation and early growth. In this thesis, we aim to understand how nitric acid (HNO_3) and ammonia (NH_3) can impact aerosol formation in urban environments.

Previous understanding of urban air conditions led to a puzzle of competing growth rates and loss rates, where it appeared that measured growth rates in cities were not high enough to explain the persistence of particle number concentrations in the face of high loss rates from coagulation with pre-existing large particles. Results from the CLOUD chamber at CERN presented in this thesis show a newly discovered mechanism of rapid growth by formation of ammonium nitrate onto pre-existing particles. We find that in situations of excess NH_3 and HNO_3 , with respect to ammonium nitrate saturation ratios, particles can grow orders of magnitude faster than previously measured in ambient environments. Since this mechanism is consistent with the nano-Köhler theory, there is an activation diameter above which ammonium nitrate can form on the particles, and particles as small as a few nanometers can be affected. Furthermore, this mechanism was found to have a strong temperature dependence where at lower temperatures the same gas phase concentrations result in higher growth rates. At temperatures as low as -25°C , ammonia and nitric acid were found to be able to nucleate even in the absence of sulfuric acid or other known nucleating species.

In order to determine whether these rapid growth rates are in fact high enough to overcome high coagulation loss rates, further experiments were undertaken at the CLOUD chamber at

CERN at 5°C in the presence of a high condensation sink, analogous to haze. Experimental results showed that in experiments with higher NH₃ and HNO₃ concentrations, particle number concentrations were sustained with a steady formation of 2.5 nm particles. Newly formed particles are found to be effectively lost to the condensation sink, thus confirming that loss rates have not been over-estimated, and high growth rates are more likely to be the explanation for particle survival in haze conditions. Alongside experimental results, a kinetic model was developed which is capable of quantitatively reproducing growth from ammonium nitrate formation. We used this model to predict particle survival over a wide range of NH₃ and HNO₃ concentrations and condensation sinks. Results showed that survival of newly formed particles was drastically increased in the presence of supersaturated conditions of NH₃ and HNO₃.

Since supersaturation of NH₃ and HNO₃ is needed in order to achieve these high growth rates, and since ambient environments typically tend towards equilibrium, the third and final chapter of this thesis investigates whether expected inhomogeneities in concentrations and temperatures in a city are sufficient to cause substantial changes in the particle size distribution. The kinetic model was adapted to be able to quantitatively reproduce experiments at -10°C as well as 5°C. Using the model, a simulation was performed of an air parcel moving up in altitude, and thus down in temperature. Results show that the resulting perturbation from equilibrium is sufficient to grow small particles through the most vulnerable size range. Even after returning to equilibrium conditions at the surface, the newly grown particles continue to survive and grow via condensation of other gases. The effect was even more considerable when multiple temperature changes were simulated, as an air parcel rises and falls. Testing inhomogeneities in the gas phase NH₃ concentration, e.g. from car emissions, yielded similar results where small particles grew rapidly during the short bursts of supersaturation. In conclusion, short and rapid changes in temperature and gas-phase concentrations are sufficient to cause drastic changes in the particle size distribution, and can lead to an increase in CCN, thus sustaining haze and pollution. Since the inhomogeneities used in the model were based on ambient measurements, it is plausible that ammonium nitrate formation has an important impact on aerosol number and size distribution in polluted environments.

Zusammenfassung

Aerosole sind ein wichtiger Bestandteil der Atmosphäre. Dabei handelt es sich um flüssige oder feste Partikel in der Luft. Der Durchmesser von Aerosolpartikeln liegt zwischen 1 nm bis zu knapp 100 μm . Aerosole beeinflussen das Klima direkt über Aerosol-Strahlung-Wechselwirkungen und indirekt über Aerosol-Wolken-Wechselwirkungen. Die Luftverschmutzung in Städten hat nicht den grössten Einfluss auf das globale Klima, jedoch beeinflusst sie das lokale Klima und das Wetter. Aerosole können auch tödlich sein; 2019 wurden Infektionen der unteren Atemwege weltweit als dritthäufigste Todesursache gemeldet, diese wurden grösstenteils durch Aerosole verursacht. Da rund 55 % der Weltbevölkerung in Städten leben, ist es wichtig, die Quellen der städtischen Aerosolbildung und des Wachstums zu verstehen. Ammoniumnitrat ist ein wichtiger Bestandteil von Aerosolen, aber über seinen Beitrag zur Aerosolbildung und zum frühen Wachstum ist nicht viel bekannt. In dieser Arbeit wollen wir verstehen, wie Salpetersäure (HNO_3) und Ammoniak (NH_3) die Aerosolbildung in städtischen Umgebungen beeinflussen können.

Vorherige Studien der städtischen Luftbedingungen führten zu einem Rätsel konkurrierender Wachstumsraten und Verlustraten, bei denen es den Anschein hatte, dass die gemessenen Wachstumsraten in Städten nicht hoch genug waren, um die anhaltende Partikelanzahlkonzentrationen angesichts der hohen Verlustraten durch Koagulation mit bereits existierenden grossen Partikeln zu erklären. Ergebnisse aus der CLOUD-Kammer am CERN, die in dieser Dissertation vorgestellt werden, zeigen einen neu entdeckten Mechanismus des schnellen Wachstums durch Bildung von Ammoniumnitrat auf bereits existierenden Partikeln. Wir stellen fest, dass in Situationen mit überschüssigem NH_3 und HNO_3 in Bezug auf die Ammoniumnitrat-Sättigungsverhältnisse Partikel erheblich schneller wachsen können als zuvor in Feldstudien gemessen wurde. Da dieser Mechanismus mit der Nano-Köhler-Theorie übereinstimmt, gibt es einen Aktivierungsdurchmesser, oberhalb dessen sich Ammoniumnitrat auf den Partikeln bilden kann, wobei Partikel, die nur wenige Nanometer gross sind, betroffen sein können. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass dieser Mechanismus eine starke Temperaturabhängigkeit aufweist, indem bei niedrigeren Temperaturen die gleichen Gasphasenkonzentrationen zu höheren Wachstumsraten führen. Es wurde festgestellt, dass

Ammoniak und Salpetersäure bei so niedrigen Temperaturen wie -25 °C selbst in Abwesenheit von Schwefelsäure, oder anderen bekannten nukleierenden Spezies, Keime bilden können.

Um festzustellen, ob diese schnellen Wachstumsraten tatsächlich hoch genug sind, um hohe Koagulationsverlusten zu überwinden, wurden weitere Experimente an der CLOUD-Kammer am CERN bei 5 °C in Gegenwart einer hohen Kondensationssenke, analog zu einer Smog-Situation, durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, dass in Experimenten mit höheren NH_3 und HNO_3 Konzentrationen Partikelanzahlkonzentrationen mit einer stetigen Bildung von 2.5 nm Partikeln aufrechterhalten wurden. Es wurde festgestellt, dass neu gebildete Partikel effektiv an die Kondensationssenke verloren gehen, was bestätigt, dass die Verlusten nicht überschätzt wurden und dass hohe Wachstumsraten eher die Erklärung für das Überleben der Partikel auch in Smog-Situationen sind. Neben experimentellen Ergebnissen wurde ein kinetisches Modell entwickelt, das in der Lage ist, das Wachstum aus der Ammoniumnitratbildung quantitativ abzubilden. Wir haben dieses Modell verwendet, um das Überleben von Partikeln über einen breiten Bereich von NH_3 und HNO_3 Konzentrationen und Kondensationssenken vorherzusagen. Die Ergebnisse zeigten, dass das Überleben neu gebildeter Partikel in Gegenwart von übersättigten Bedingungen von NH_3 und HNO_3 drastisch erhöht wurde.

Da eine Übersättigung von NH_3 und HNO_3 erforderlich ist, um diese hohen Wachstumsraten zu erreichen, und da atmosphärische Bedingungen typischerweise zum Gleichgewicht tendieren, untersucht das dritte und letzte Kapitel dieser Arbeit, ob erwartete Inhomogenitäten in Konzentrationen und Temperaturen in einer Stadt ausreichen, um erhebliche Veränderungen in der Partikelgrößenverteilung zu verursachen. Das kinetische Modell wurde angepasst, um Experimente sowohl bei -10 °C als auch bei 5 °C quantitativ reproduzieren zu können. Unter Verwendung des Modells wurde eine Simulation eines Luftpakets durchgeführt, das sich in der Höhe und damit in der Temperatur nach oben bewegt. Die Ergebnisse zeigen, dass die resultierende Störung des Gleichgewichts ausreicht, um kleine Partikel durch den anfälligsten Größenbereich wachsen zu lassen. Selbst nach der Rückkehr zu Gleichgewichtsbedingungen an der Oberfläche überleben die neu gewachsenen Partikel weiter und wachsen durch Kondensation anderer Gase. Noch deutlicher war der Effekt, wenn mehrere Temperaturwechsel

simuliert wurden, also ein Luftpaket auf- und absteigt. Prüfung von Inhomogenitäten in der NH_3 Konzentration in der Gasphase, z.B. aus Autoabgasen, ergaben ähnliche Ergebnisse, bei denen kleine Partikel während der kurzen Übersättigungsschübe schnell wuchsen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass kurze und schnelle Änderungen der Temperatur und der Gasphasenkonzentrationen ausreichen, um drastische Änderungen der Partikelgrößenverteilung zu verursachen, und zu einer Erhöhung des CCN führen können, wodurch Dunst und Verschmutzung aufrechterhalten werden. Da die im Modell verwendeten Inhomogenitäten auf Umgebungsmessungen basierten, ist es plausibel, dass die Bildung von Ammoniumnitrat einen wichtigen Einfluss auf die Aerosolanzahl und -größenverteilung in verschmutzten Umgebungen hat.