



Doctoral Thesis

Chemical composition and source apportionment of atmospheric PM₁₀ in Switzerland

Author(s):

Gianini, Matthias

Publication Date:

2012

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-009753120> →

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](#).

Chemical composition and source apportionment of atmospheric PM10 in Switzerland

A dissertation submitted to the
ETH ZURICH

for the degree of
Doctor of Sciences

presented by
MATTHIAS FEDERICO DEMETRIO GIANINI
Dipl. Phys. ETH
born 24 February 1983
citizen of Capriasca TI

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Ulrike Lohmann, examiner
Dr. Christoph Hüglin, co-examiner
Prof. Dr. Xavier Querol, co-examiner

Abstract

Atmospheric particulate matter (PM) plays an important role in atmospheric processes, modifying the radiative budget and thus impacting the climate of the Earth. Several studies have demonstrated that airborne PM has negative effects on human health (increasing mortality and morbidity) and ecosystems (causing acidification, nitrification and eutrophication). In order to reduce the negative impact on human health and ecosystems, authorities have adopted air quality standards and developed several mitigation strategies aiming to reduce ambient PM concentrations. The achievement of detailed knowledge on the composition and sources of atmospheric PM is of crucial importance for the formulation of new, efficient, and effective mitigation strategies.

The goal of this thesis has been to infer information on the chemical composition and sources of airborne PM₁₀ (PM with a diameter less than 10 μm) at different site types in Switzerland, and to assess the evolution of the chemical composition and sources during the past decade. To achieve this goal, chemical composition datasets from different site types (urban roadside, urban background, suburban, and rural sites) and time periods (from 2008/2009 and 1998/1999) were analysed.

The analysis of chemical speciation data has shown that at most sites north of the Alps (i.e. urban background, suburban, and rural sites), secondary inorganic PM (nitrate, sulphate, and ammonium) constituted the largest PM₁₀ mass fraction, followed by carbonaceous matter (sum of organic matter (OM) and elemental carbon (EC)). A different situation was found at a rural site south of the Alps, where the concentrations of secondary inorganic components were much lower, and the concentrations of OM and EC were clearly higher than north of the Alps. Enhanced concentrations of EC, trace elements (as Cu, Fe, Mo, Sb, and Ba), and to a lesser extent OM and mineral dust, were found at an urban roadside site. The comparison of present-day chemical speciation data with data collected in 1998/1999 displayed consistent decreases in sulphate (relative decrease 35%), EC (relative decrease between 24-39%, with maximum absolute decrease of 2.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ at the urban roadside site), and many trace elements (e.g. heavy metals such as Pb, Ni, V, and Cd). In contrast, the concentration of nitrate increased slightly at all of the study sites (absolute increases of 0.2 - 0.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, relative increases of 6-15%).

Sources of airborne PM₁₀ were identified and quantified through receptor modelling using Positive Matrix Factorisation (PMF). Modelling of today's chemical speciation data revealed that secondary aerosols (sulphate- and nitrate-rich secondary aerosols (SSA and NSA)) were the most abundant components of PM₁₀ at sites north of the Alps. As expected, at the urban roadside site, road traffic represented the most relevant primary source of PM₁₀ (40% of PM₁₀, including road salt), while at the other sites north of the Alps, contributions from road traffic and wood combustion were similar (17% and 14%, respectively). At the rural site south of the Alps, the most relevant source of atmospheric PM was wood combustion (31% of PM), while secondary aerosols and road traffic accounted for 29% and 24% of PM, respectively.

Comparing PM10 source apportionment for the two time periods (1998/1999 and 2008/2009) revealed decreasing average contributions to PM10 from road traffic and SSA (decrease of 43-51% and 20-37%, respectively), slight increasing contributions from NSA (+17-37%) and constant contributions from wood combustion.

A major result of this study was to demonstrate that the measures implemented in Switzerland and neighbouring countries to reduce road traffic (in particular EC) and sulphate precursor emissions have been successful, while further significant reductions in NO_x emissions are certainly necessary for lowering the nitrate concentration in PM10. Furthermore, it was shown that PMF can be a useful tool for the assessment of long-term changes in source contributions to ambient particulate matter.

In the last part of this work, source apportionment of PM10 and important PM10 constituents (i.e. organic carbon (OC) and elemental carbon) as obtained by PMF modelling was compared with results from other source apportionment approaches (i.e. molecular marker chemical mass balance (MM-CMB) and the Aethalometer model (AeM)). On the one hand, this comparison was used for a mutual validation of model outputs. On the other hand, the intercomparison was helpful to identify the strengths and the weaknesses of the different approaches. In particular, this intercomparison underlined that highly correlated emission patterns represents an obstacle for a correct identification and quantification of PM sources when applying PMF. A similar situation prevails when the PM variability is predominantly driven by meteorology rather than by variability of the emissions of the PM sources. In both situations, the identified factors can represent mixtures of different emission sources rather than single emission sources.

Riassunto

Le polveri sottili (PM) giocano un ruolo importante nei processi atmosferici, modificando il budget radiativo della terra e quindi influenzando il suo clima. Molti studi hanno inoltre dimostrato che le PM sospese nell'aria hanno effetti negativi sulla salute umana (causando l'aumento della mortalità e dei casi di malattia) e sugli ecosistemi (portando alla loro acidificazione, nitrificazione ed eutrofizzazione). Al fine di ridurre il loro impatto negativo sulla salute umana e sugli ecosistemi, in molti stati sono stati introdotti standard per la qualità dell'aria e sono state sviluppate ed attuate diverse strategie che puntano alla riduzione delle concentrazioni di PM nell'atmosfera. Per la formulazione di nuove, efficienti ed effettive strategie di riduzione, il raggiungimento di una dettagliata conoscenza della composizione e delle fonti di PM è di cruciale importanza.

Lo scopo di questa tesi è stato quello di ottenere informazioni sulla composizione chimica e sulle fonti di PM₁₀ (PM con un diametro inferiore a 10 μ m) presso differenti tipologie di siti in Svizzera, e di studiare l'evoluzione della composizione chimica e delle fonti di PM₁₀ durante lo scorso decennio. Per raggiungere tale scopo, dati sulla composizione chimica raccolti presso differenti tipologie di siti (urbano stradale, urbano di sottofondo, suburbano e rurale) e durante differenti intervalli temporali (2008/2009 e 1998/1999) sono stati analizzati.

L'analisi dei dati inerenti la composizione chimica ha mostrato che presso la maggior parte dei siti posti a nord delle Alpi (urbano di sottofondo, suburbano e rurale) i composti secondari inorganici (nitrato, solfato ed ammonio) costituiscono la frazione più rilevante di PM₁₀, seguiti dal materiale carbonaceo (somma del materiale organico (OM) e del carbone elementare (EC)). Una situazione differente è stata riscontrata presso il sito rurale posto a sud delle Alpi, dove le concentrazioni delle componenti secondarie inorganiche sono molto inferiori, e le concentrazioni del materiale carbonaceo sono chiaramente superiori a quelle misurate a nord delle Alpi. Elevate concentrazioni di EC, elementi in traccia (come Cu, Fe, Mo, Sb e Ba), ed in minor parte di OM e di polvere minerale sono state osservate presso il sito stradale urbano. Il confronto della composizione chimica odierna con quella del periodo 1998/1999 mostra una consistente diminuzione del solfato (diminuzione del 35%), di EC (diminuzione relativa del 24-39%, con una diminuzione assoluta massima di 2.4 μ g/ m^3 presso il sito urbano stradale), e di diversi elementi in traccia (ad esempio di metalli pesanti come Pb, Ni, V e Cd). Al contrario le concentrazioni di nitrato sono leggermente aumentate presso tutti i siti inclusi in questo studio (aumento assoluto di 0.2 - 0.5 μ g/ m^3 , aumento relativo del 6-15%).

Le fonti di PM₁₀ sono state identificate e quantificate per mezzo di un modello a recettori, utilizzando Positive Matrix Factorisation (PMF). La modellizzazione della composizione odierna ha rilevato che gli aerosol secondari (aerosol secondari ricchi di solfato e quelli ricchi di nitrato, rispettivamente SSA e NSA) rappresentano la componente più abbondante di PM₁₀ presso i siti posti a nord delle Alpi. Come da previsione, il traffico stradale è la più importante fonte presso il sito stradale urbano (incluso il sale stradale antigelo, questa fonte emette il

40% delle PM10 misurate), mentre presso gli altri siti a nord delle Alpi la contribuzione del traffico stradale e della combustione di legna si equivalgono (17% e 14%). A sud delle Alpi la più importante fonte di PM10 è la combustione di legna (31%), mentre gli aerosol secondari ed il traffico stradale sono responsabili rispettivamente del 29% e del 24% di PM10.

Comparando l'apportionamento delle fonti nei due periodi analizzati (1998/1999 e 2008/2009) si è constatata una diminuzione delle PM emesse dal traffico stradale e di SSA (diminuzione del 43-51%, rispettivamente del 20-37%), un leggero incremento di NSA (+17-37%), mentre la contribuzione della combustione di legna è rimasta pressoché costante.

Uno dei risultati più rilevanti di questo studio è stato di dimostrare che le misure implementate in Svizzera e nei paesi confinanti per ridurre le emissioni del traffico stradale (in particolare di EC) come dei precursori di solfato hanno avuto successo. Al contrario, un'ulteriore significativa riduzione delle emissioni di NO_x è necessaria per diminuire le concentrazioni di nitrato nelle PM10. In aggiunta è stato possibile mostrare che PMF è un tool adatto per lo studio dei cambiamenti su lungo periodo delle fonti di particolato.

Nell'ultima parte di questo lavoro, i risultati nell'apportionamento delle fonti di PM10 e di importanti costituenti di PM10 (ovvero il carbone organico (OC) ed il carbone elementare) ottenuti tramite PMF sono stati comparati con gli outputs di altri modelli di apportionamento (ovvero molecular marker chemical mass balance (MM-CMB) ed Aethalometer model (AeM)). Da un lato questa comparazione è stata utilizzata per ottenere una validazione mutuale dei risultati dei differenti modelli. Dall'altro lato essa è stata utile per identificare i punti forti ed i punti deboli dei differenti approcci. In particolare, questa comparazione ha sottolineato che una forte correlazione temporale nelle emissioni delle differenti fonti rappresenta un ostacolo per una corretta identificazione e quantificazione delle fonti di PM tramite PMF. Una simile situazione è riscontrabile quando la variabilità delle concentrazioni di particolato è dominata dalle condizioni meteorologiche piuttosto che dalla variabilità delle emissioni delle fonti. In entrambe le situazioni i fattori identificati possono rappresentare l'unione di differenti fonti di emissione anziché singole fonti di emissione.