

## **Az energiaszektor légköri kibocsátásának éghajlati hatása szempontjából fontos primer és szekunder aeroszolok jellemzése**

### **Szakmai zárójelentés**

#### **Bevezetés, célkitűzések**

Az aeroszolok közvetlen és közvetett éghajlati hatása nagymértékben függ azok optikai tulajdonságaitól, kémiai összetételétől és méreteloszlásától. A különböző komponensek komplex keverékéből álló légköri aeroszol éghajlati hatása nem additívan függ az egyes komponensek hatásaitól. Az effektus függ attól, hogy az aeroszol csupán különböző típusú részecskék keveréke, vagy az egyes részecskék is különböző vegyületek keverékéből állnak.

Célunk az energiaszektor által kibocsátott, valamint a kibocsátás hatására a légkörben keletkezett, az éghajlati hatás szempontjából fontos primer és szekunder aeroszolok jellemzése volt. A főkomponensek és nyomelemek átlagos koncentrációjának meghatározásán felül kutatásaink az aeroszol-részecskék heterogenitásának tanulmányozására irányultak. Egyrészt annak megállapítása volt célunk, hogy mennyire jellemző az egyes komponensek keveredése az aeroszol-populációban, illetve az egyes aeroszol-részecskékben. Másrészt az 1  $\mu\text{m}$  alatti aeroszol-frakcióban célul tűztük ki a szén és a nitrogén kémiai állapotának meghatározását, amely az elemi összetételen felül hasznos légkörkémiail információval szolgálhat. Ennek érdekében kutatásaink főképpen nagyérzékenységű mikroanalitikai módszerek – totálreflexiós röntgenfluoreszcencia-analízis (TXRF), totálreflexiós geometriájú röntgenabszorpciós spektroszkópia (TXRF-NEXAFS), valamint elektronsugaras mikroanalízis (EPMA) – fejlesztésére és alkalmazására irányultak, beleértve a velük harmonizáló aeroszol-mintavételi technika kidolgozását. A módszerek teljesítőképességének bemutatását és a projekt keretében vett aeroszol-mintákon való alkalmazását kiegészítettük a másodlagos aeroszol keletkezését figyelembe vevő modellszámításokkal, a koncentrációk és az aeroszol optikai vastagság összevetésével, valamint kutató repülőgépes mérésekkel.

#### **Mintavételi technika kidolgozása nagyérzékenységű aeroszol-analitikai módszerekhez**

A kutatási projekt elején került sor a nagyérzékenységű aeroszol-analitikai módszerekhez megfelelő mintavételi technika kidolgozására. Ahhoz, hogy a kémiai analízis során a méreteloszlásról is megmaradjon az információ, frakcionált mintavételre van szükség. Kaszkádimpaktossal több aeroszolfrakció megfelelően éles elkülönítése oldható meg. A mintavételi technikával szemben azt a követelményt támasztottuk, hogy a gyűjtött minták alkalmasak legyenek TXRF, TXRF-NEXAFS, valamint EPMA módszerekkel történő mérésekre relokáció nélkül. A módszerek roncsolásmentessége lehetővé teszi ugyanazon minta mindhárom módszerrel való mérését. A TXRF-hez a mérendő anyagot a röntgensugarakat teljesen visszaverő felületre – ún. reflektorra – kell felvinni.

A kaszkádimpaktor rendszerének kiválasztásánál fő szempont volt a TXRF reflektorok elhelyezhetősége, az impaktálódott részecskék geometriája, illetve az impaktorlemezek cseréjének egyszerűsége. TXRF reflektorként szilíciumlapot választottunk, mert kis felületi érdességük – néhány nm – miatt alacsony spektrális háttérrel rendelkeznek, amely megfelelő kimutatási határt eredményez. Háromféle impaktorrendszer alkalmas szilíciumlapok befogadására az impaktorlemezek megfelelő átalakítása után. A Berner-rendszerrel az impaktálódott részecskék körkörös – fokozatonként változó számú és méretű – kör alakú foltban, a Battelle-rendszerrel pedig egyetlen kör alakú foltban helyezkednek el, amely geometriák megfelelőek TXRF mérésekhez. Hátrányuk azonban, hogy az impaktorlemezek cseréje nem oldható meg az impaktor szétszerelése nélkül, így nem alkalmazhatók terepi

körülmények között rövid idejű mintasorozatok vételére. Az aeroszolok méreteloszlása miatt a különböző fokozatokon - méretfrakciókban - a megfelelő borítottság eléréséhez különböző mintavételi idők szükségesek, így az impaktorlemezek gyors cseréje elengedhetetlen.

Mintavételhez a May-rendszerű kaszkádimpaktort találtuk legalkalmasabbnak, mert benne a szilícium reflektorok elhelyezése könnyen megoldható, és az impaktált részecskék 100–300  $\mu\text{m}$  széles csíkot alkotnak, amely a TXRF mérés szempontjából ideális geometria (1. ábra). Az impaktált csík elegendően hosszú, ezért a szilíciumlap mellett egyéb hordozók is könnyen elhelyezhetők, így a minták más módszerekkel való mérése is megoldható. A May-rendszerű impaktor előnye, hogy az impaktorlemezek az impaktor szétszerelése nélkül cserélhetők, a mintacsere 1 percnél rövidebb időt vesz igénybe. A hétfokozatú May-impaktor egyes fokozatainak vágási átmérői 20 l/min térfogatáram esetén: 0,25; 0,5; 1; 2; 4; 8; illetve 16  $\mu\text{m}$ . A mérésekhez az 1  $\mu\text{m}$  alatti méretfrakcióban a mintavételi helyszín aeroszol-koncentrációjának függvényében 1–20 perces mintavételi idők elegendőek voltak, amely 0,02–0,4  $\text{m}^3$  levegőtér fogatnak felel meg, így a May-impaktoros technika rövid mintavételi idővel gyorsan változó légköri folyamatok nyomon követésére is alkalmas.



1. ábra: May-impaktor (balra), a Si lapot tartalmazó impaktorlemez (jobbra)

## Mintavételi expedíciók

A projekt első évében a mintavételi expedíció célja a May-impaktoros technika háttéraeroszolon történő tesztelése volt. 2005 júniusában a Mátrában (Névtelen-bérc) az impaktor három legkisebb fokozatán (0,25–0,5  $\mu\text{m}$ , 0,5–1  $\mu\text{m}$  és 1–2  $\mu\text{m}$ ) vettünk mintákat szilíciumlapra. Egy kiválasztott napon (2005. június 14.) az aeroszol-összetétel napi változásának megfigyeléséhez a 0,5–1  $\mu\text{m}$ -es frakcióban 24 óra alatt 11 mintát vettünk, egyenként 20 perces mintavételi idővel. Kiegészítésként 24 órás ciklonos mintavétel (2,5  $\mu\text{m}$  alatti aeroszolfrakció) is történt, amelyet a szulfát-, nitrát- és ammónium koncentrációjának meghatározása érdekében teflonszűrőre végeztünk.

A továbbiakban különböző szennyezőanyag-forrás környezetben, illetve meteorológiai szituációk esetére alkalmaztuk a kifejlesztett kaszkádimpaktoros mintavételi technikát. Elsődleges célja a mintavételezéseknek a fosszilis és biomassza tüzelésű erőművekre specifikus aeroszol klaszterek megismerése volt. Ennek vizsgálatához szükséges olyan helyszíneken történő mintavételezés is, amely feltehetőleg távol esik az ilyen típusú forrásoktól, valamint annak a figyelembe vétele is, hogy a többi légszennyezővel egyetemben az aeroszol részecskék légköri terjedése – méretfrakciótól függően – elsősorban a meteorológiai paraméterek függvénye. Ezen felül a minták analízisekor, illetve az aeroszol

forrásainak meghatározásakor nagy segítséget nyújthat további légszennyező komponensek és meteorológiai paraméterek időbeli lefolyásának ismerete is, így olyan mérési helyszíneket választottunk ki, ahol ezen adatok is rendelkezésre állnak. A fenti szempontok figyelembe vételével 2006 októberében egyhetes mintavételi expedíciót szerveztünk a pécsi erőmű környezetében, amely jelenleg biomassza- és földgáztüzeléssel üzemel. Három helyszínen vettünk aeroszolmintákat, amelyek közül kettő (Pécs bel-, illetve külvárosában) az országos légszennyezettség-mérő hálózathoz tartozó mérőkonténer volt. Harmadik helyszínként a pécsi TV tornyot választottuk. Szilíciumlapra a May impaktorral a 4 kisebb méretfrakcióra történt mintavételezés (0,25–0,5  $\mu\text{m}$ ; 0,5–1  $\mu\text{m}$ ; 1–2  $\mu\text{m}$ ; 2–4  $\mu\text{m}$ ). Kiegészítésképpen párhuzamosan teflonszűrőre is gyűjtöttünk  $\text{PM}_{2,5}$  mintákat, ionos komponensek meghatározása céljából. A különböző forrásokból származó aeroszolrészecskék összehasonlítása érdekében Budapesten három helyszínen, Ausztriában (Inn-völgy) négy helyszínen, valamint Portugáliában (Terceira-sziget) három helyszínen vettünk mintákat May-impaktorral, többnyire légszennyezettség-mérő állomásokon.

## **Aeroszol-mikroanalitikai módszerek fejlesztése és alkalmazása**

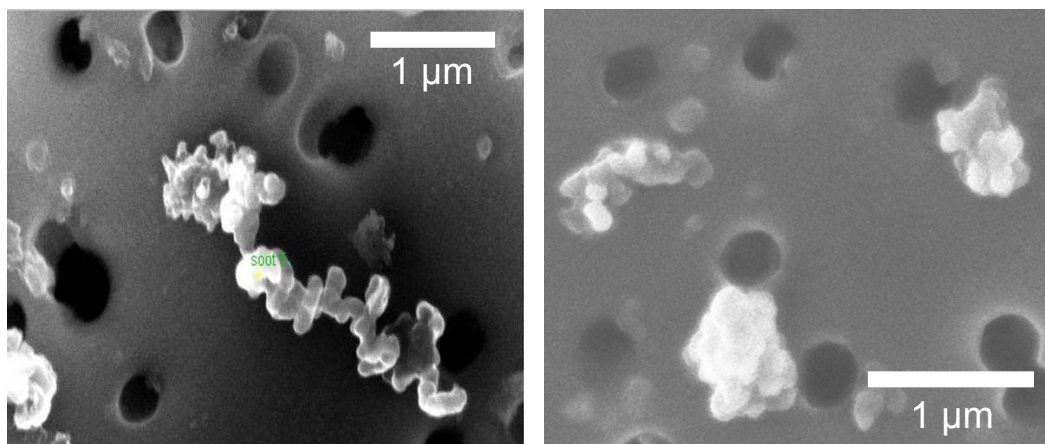
### ***Egyedi részecskék elektronmikroszkópos vizsgálata***

Egyedi mikroszkopikus részecskék fő elemi összetételének és morfológiájának egyidejű meghatározására alkalmas és széles körben alkalmazott módszer az elektronsugaras mikroanalízis (EPMA). Ezzel a módszerrel azonban teljes elemösszetételi információt csak akkor kaphatunk a részecskékről, amennyiben minden elem detektálható, hiszen a környezeti részecskék főképpen könnyű elemeket (C, N, O) tartalmaznak. Ablak nélküli vagy vékonyablakos energiadiszperzív röntgendetektorok alkalmazásával ez a feltétel teljesül. A teljes kvantitatív elemanalízisre alkalmas reverz Monte Carlo módszer kifejlesztésében kutatócsoportunk is részt vett.

A részecskék heterogenitásáról többféle gyorsítófeszültség alkalmazásával szerezhetünk információt. Monte Carlo szimulációval egyszerű heterogén részecskék – a részecske felületi tartományának kémiai összetétele más, mint a belsejének – elektrongerjesztéses röntgenspektrumait modelleztük. Amennyiben a részecske mindkét tartományának a kémiai összetétele ismert, iteratív Monte Carlo szimulációval a felületi tartomány vastagsága meghatározható. A módszer validálásához standard mikroszkopikus üveggömböket (SPI #2716) alkalmaztunk, amelyekre négy rétegben egyenként 35 nm-es szénréteget porlasztottunk. Az egyes szénrétegek felvitele után 5–20 kV gyorsítófeszültséggel felvett EPMA spektrumokból 10 nm-es pontossággal meghatározható volt az üveggömböt fedő szénréteg vastagsága. Ismert vastagságú felületi réteg esetén annak összetétele is becsülhető. A módszert kénsavgőzzel kezelt kalcium-karbonát, illetve nátrium-klorid részecskéken is sikeresen alkalmaztuk.

A projekt keretében vett mintákon kívül a 2004-ben előzetesen külvárosi környezetben (Budapest, KFKI telephely) és a világ háttérállomásainak egyikén (Antarktisz, Terra Nova Bay) vett minták mérését is elvégeztük. Mivel az 1  $\mu\text{m}$  alatti aeroszolfrakcióban nagy gyakorisággal előforduló másodlagos aeroszolrészecskék (ammónium-szulfát, ammónium-nitrát) különösen érzékenyek a gerjesztő elektronnalábra, folyékony nitrogénnel hűtött mintatartót alkalmaztunk. Ahhoz, hogy a részecskék populációjáról megfelelő képet kapjunk, mintánként 100–300 egyedi részecske mérését végeztük el. Az antarktisi mintákban nátrium-nitrát, a mátrai mintákban pedig kalcium-nitrát típusú részecskéket azonosítottunk nagy gyakorisággal. Az előbbi részecskék a tengeri só, az utóbbiak pedig a kalcium-karbonát és a légköri nitrogén-oxidokból keletkező gázfázisú salétromsav reakciója során jöhettek létre.<sup>1</sup>

Mivel a koromrészecskék klímahatását azok szerkezetétől függő optikai tulajdonságai határozzák meg, nemcsak kémiai elemzést, de elektronmikroszkópos morfológiai vizsgálatokat is végeztünk. A mérések téremissziós pásztázó elektronmikroszkópon történtek, amely nanométeres mérettartomány vizsgálatát is lehetővé teszi. A Nuclepore-szűrőre gyűjtött szubmikronos koromszemcsék többsége 20–50 nm átmérőjű gömbökből álló fűrtszerű agglomerátum. Koromszemcséket a Mátrában 2005 nyarán vett mintákban is találtunk, de a kibocsátó forrás közelében még hosszú, fűrtszerű részecskék a légköri folyamatokban eltöredezték, a nagytávolságú terjedés során már elveszítették jellegzetes alakjukat (2. ábra).

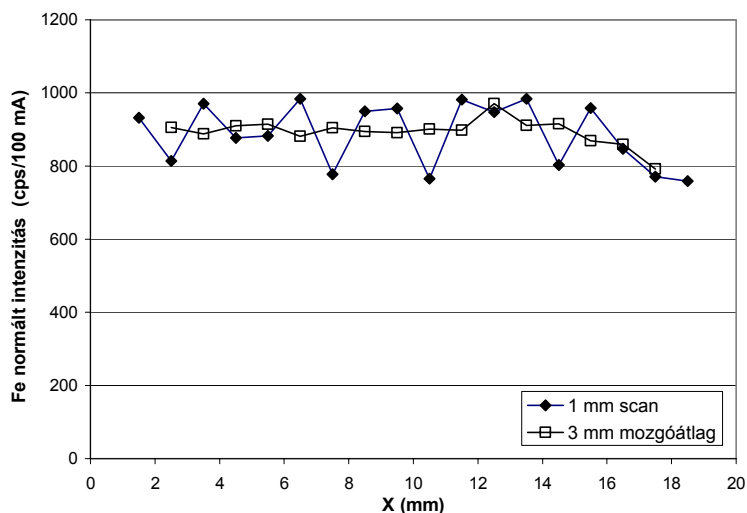


**2. ábra.** Jellemző fűrtszerű koromszemcsék 0.4  $\mu\text{m}$  pórusátmérőjű Nuclepore-szűrőn, budapesti (balra) és mátrai aeroszolminta (jobbra)

### ***Nyomelemanalízis TXRF módszerrel***

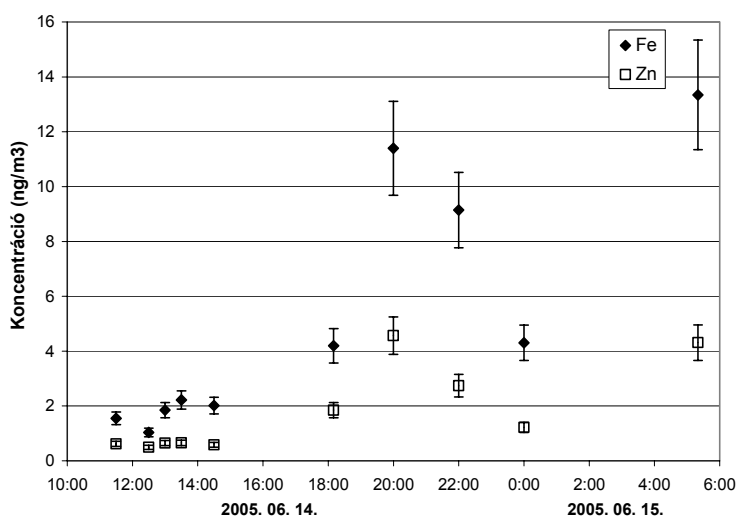
A totálreflexiós röntgenfluoreszcencia-analízis (TXRF), amelyet félvezetők tisztaságának ellenőrzésére széleskörűen alkalmaznak a félvezetőiparban, képes laboratóriumi körülmények között nanogramnyi mennyiségű (10 l városi levegőből vett aeroszolnak megfelelő) anyag elemösszetételének meghatározására. A mérendő anyagot, amely legtöbbször folyadékcsepp, a röntgensugarakat teljesen visszaverő felületre – ún. reflektorra – kell felvinni, a kvantitatív belső standard hozzáadásával érhető el. Nyomelemtartalom meghatározása céljából a levett aeroszolminták feltárása és folyadékmintából való TXRF mérése helyett roncsolásmentes módszert, a kaszkádimpaktorba helyezett reflektorra közvetlenül vett aeroszolminták TXRF analízisét fejlesztettük és alkalmaztuk.

Az aeroszolminták TXRF nyomelemanalízisét több berendezésen teszteltük. A minták homogenitását az impaktált csík hosszanti irányában megfelelőnek találtuk (3. ábra). Megoldandó probléma a minták tárolása, a laboratóriumba történő szállítása és mérése során az elszennyeződés kockázatának minimálisra csökkentése, hiszen az egyes minták nanogramnyi mennyiségű aeroszol-részecskét tartalmaznak. Legalacsonyabb kimutatási határokat szinkrotron röntgenforrás (SR) felhasználásával sikerült elérni (pl. Zn-re  $1,1 \text{ pg/m}^3$ ),<sup>2</sup> röntgensöves TXRF berendezéssel vákuumkamra felhasználásával 50-szer, levegőn történő méréskor 500-szor magasabbat. Fontos eredmény, hogy e módszerrel laboratóriumi körülmények között is megfelelően alacsony kimutatási határ érhető el, ami nagyszámú minta elemzéséhez elengedhetetlen. A nyomelem-koncentrációk kvantitatív meghatározásához a May-impaktorról vett aeroszolmintákhoz hasonló geometriájú standardok szükségesek, amelyek fejlesztéséhez nanotechnológiai módszereket alkalmaztunk.



3. ábra: Az impaktált aeroszolcsík homogenitásának ellenőrzése SR-TXRF méréssel.

Az elvégzett mérések alapján 10–20 perc alatt vett frakcionált mintákból megerősíthettük, hogy a 0,25–0,5  $\mu\text{m}$ -es mérettartományban a cink és az ólom koncentrációja olyan helyszíneken magas, ahol a közlekedési forrás domináns.<sup>3,4</sup> A 2005. június 14-én a Mátrában vett 0,5–1  $\mu\text{m}$ -es frakciójú aeroszolminták mérési eredményei alapján következtettünk az elemi koncentrációk időbeli változására. Az éjszakai mintákban a vas és a cink léghő koncentrációja egy nagyságrenddel meghaladta a nappali mintákban mért értékeket, összhangban a feltételezhetően kisebb éjszakai keveredési rétegmagassággal (4. ábra).<sup>2</sup>



4. ábra: A vas és a cink léghő koncentrációjának időbeli változása, Mátra, 0,5–1  $\mu\text{m}$ -es aeroszolfrakció

A TXRF módszer közvetlenül a reflektorra vett frakcionált aeroszolminták kéntartalmának meghatározását is lehetővé teszi. Laboratóriumi mérésel 0,2 m<sup>3</sup> levegőből vett minta esetén 10 ng/m<sup>3</sup> alatti kimutatási határt értünk el. A TXRF módszerrel mért kéntartalomról a PM<sub>2,5</sub> frakcióra számított szulfáttartalom így összehasonlíthatóvá vált a párhuzamosan teflonszűrőre vett PM<sub>2,5</sub> minták ionkromatográfiával (IC) mért szulfáttartalmával. A két módszer eredményei között jó egyezést találtunk, figyelembe véve azt, hogy a különböző mintavételi idők – TXRF-nél 20 perc, IC-nél 12 óra – miatt a meteorológiai körülményekben eltérés lehet.<sup>4</sup>

## ***Röntgenabszorpciós mérések TXRF geometriában***

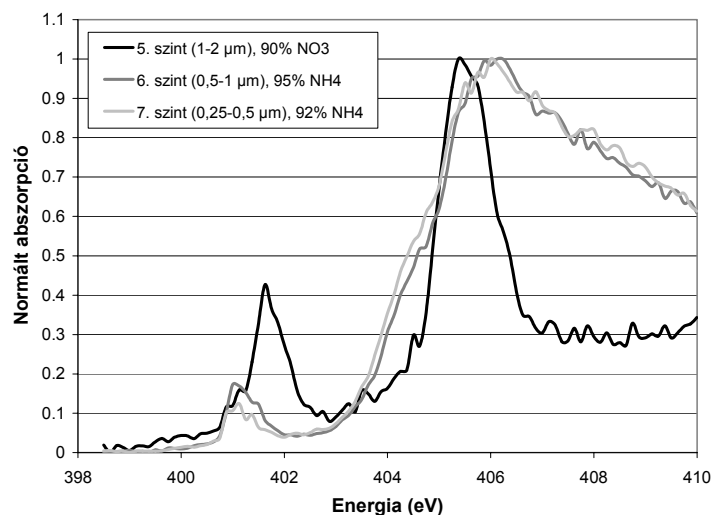
Az egyes kiválasztott elemek kémiai állapotáról a röntgenabszorpciós spektrum élközeli finomszerkezete ad információt. A totálreflexiós geometria előnye, hogy vele nagy érzékenység érhető el, így kis mennyiségű mintából vagy alacsony koncentrációban jelen levő elemre is elvégezhető az analízis. Méret szerint frakcionált aeroszolmintákon a nitrogén, szén és cink kémiai állapotát vizsgáltuk.

### *A nitrogén kémiai állapota*

A nitrogén kémiai állapotának totálreflexiós geometriájú röntgenabszorpciós spektroszkópiával (TXRF-NEXAFS) való meghatározásához kétféle módszerrel készítettünk standardokat. Szilárd aeroszolt generáltunk a légköri aeroszolban is előforduló ammónium- és nitráttartalmú vegyületekből. Achátmozsárban mikroszkopikus méretű szemcsékre porított analitikai tisztaságú  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaNO}_3$  és  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  vegyszereket polipropilén zsákban tisztított levegővel szuszpendáltunk fel, majd abból May-impaktorról vettünk mintát a légköri aeroszólnál ismertetett módon. Így a standard részecskék mérete és belőlük a szilíciumlapon impaktálódott sáv geometriája a légköri aeroszorból a megfelelő impaktorlemezre vett mintákéval megegyezett. Standardok készítéséhez nanoliteres pipettázót is alkalmaztunk, mivel azzal a mintára felvitt nitrogén mennyisége kontrollálható volt, a beszáradt csepp mérete pedig nem haladta meg a  $300\ \mu\text{m}$ -t. Szilíciumlapokra  $0,1\ \text{g/l}$  nitrogént tartalmazó  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  és  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  standard oldatokból  $10\ \text{nl}$ ,  $30\ \text{nl}$ , illetve  $100\ \text{nl}$  mennyiséget cseppentettünk fel. Az így elkészített standardok  $1\ \text{ng}$ ,  $3\ \text{ng}$ , illetve  $10\ \text{ng}$  nitrogént tartalmaztak.

Az ammónium- és nitrátrészecskéket tartalmazó standardok TXRF-NEXAFS spektrumaiban a kémiai állapotra jellemző finomszerkezetek alakja és egymáshoz viszonyított arányuk nem változott a részecskeméret függvényében a  $0,25\text{--}2\ \mu\text{m}$  mérettartományban. A vizes oldatból beszárított standardok spektrumai nem tértek el az azonos anyagból, szilárd szemcsékből generált standardokétól. Így a standard spektrumok lineáris kombinációját illesztve az ismeretlen aeroszolminta TXRF-NEXAFS spektrumához, abban az ammónium és nitrát molaránya kvantitatívan meghatározható.

A projekt keretében vett mintákon kívül a 2004-ben előzetesen Budapesten (KFKI telephely) és az Antarktison (Terra Nova Bay) vett minták mérését is elvégeztük. Az antarktisi minták vételéhez May-rendszerű kaszkádimpaktorunkat egy partner olasz kutatócsoport alkalmazta. A TXRF-NEXAFS méréseinkkel az ionkromatográfiás (IC) mérésekhez szükséges mintamennyiségnél jóval kisebb levegőtérfogatból meghatározható volt az ammónium és nitrát molaránya. A nagy térfogatú IC mérésekhez hasonló eredményre jutottunk, az ammónium főképpen az  $1\ \mu\text{m}$  alatti, míg a nitrát az  $1\text{--}2\ \mu\text{m}$  közötti frakcióban volt jelen. Az  $1\text{--}2\ \mu\text{m}$ -es aeroszolfrakcióban a mátrai és budapesti mintákban a nitrogén  $90\ \%$ -ban volt nitrát formájú (5. ábra), míg az Antarktison vett mintákban legfeljebb  $60\ \%$ -ban.<sup>1,5</sup>



5. ábra. Mátrai aeroszolminták nitrogén K élénél felvett TXRF-NEXAFS spektrumai

### *A szén kémiai állapota*

A TXRF-NEXAFS módszert a nitrogénen kívül a szén kémiai állapotának vizsgálatára is alkalmaztuk, az elemi és szerves szenet tartalmazó elsődleges aeroszolrészecskéket megcélözva. A röntgenabszorpciós spektrum finomszerkezetéből a különböző kémiai kötésben jelen levő szénatomok arányára lehet következtetni a mintában. A szénatomok kötés szerkezete befolyásolhatja a koromrészecskék optikai tulajdonságait, ezen keresztül klímahatásukat. Standardként analitikai tisztaságú grafitból és  $\text{CaCO}_3$ -ból mikroszkopikus méretre porított szemcséket vittünk fel szilíciumlapokra. Szénre vonatkozó TXRF-NEXAFS spektrumokat a 2006-ban Pécsen, illetve 2007-ben Budapesten vett, 0,25–2  $\mu\text{m}$ -es frakciójú aeroszolmintákon vettük fel. Tapasztalatunk az volt, hogy a szénre vonatkozó TXRF-NEXAFS mérésekhez sokkal nagyobb figyelmet kell fordítani a hordozó szilíciumlap tisztaságára, mint a nitrogén kémiai állapotának meghatározásához. A reflektorok tisztasága csak 100-as tisztatérrel rendelkező laboratóriumban garantálható. Méréseink rövid idejű mintavételből igazolták azt az előzetes feltételezést, hogy az 1  $\mu\text{m}$  alatti frakcióban a szén főképpen elemi és szerves formában van jelen, a karbonát pedig csak a nagyobb, 1  $\mu\text{m}$  fölötti méretfrakcióban volt kimutatható.<sup>6</sup>

### *A cink kémiai állapota*

A nyomkoncentrációban előforduló fémek kémiai állapota jellemző lehet az aeroszolrészecskék forrásaira. A TXRF geometriájú röntgenabszorpciós spektrometria teljesítőképességét a réz és a cink kémiai állapotának vizsgálatán keresztül teszteltük. Nanoliteres pipettázóval készített  $\text{ZnSO}_4$  és  $\text{Zn(NO}_3)_2$  standardok TXRF geometriában felvett abszorpciós spektrumain kívül cinkvegyületek normál geometriában felvett standard spektrumait is felhasználtuk a kémiai formák azonosításához.<sup>7</sup> A módszert a 2006-ban Pécsen, illetve 2007-ben Budapesten vett, 0,25–4  $\mu\text{m}$ -es frakciójú aeroszolmintákra alkalmaztuk. Mindkét helyszínen jellemző volt a szubmikrométeres méretfrakciókban a cink nitrát és szulfát formájú jelenléte. A feltételezhetően talajeredetű cink ( $\text{ZnCO}_3$ ) csak a 2–4  $\mu\text{m}$ -es frakcióra volt jellemző, mutatva a különböző méretű részecskék eredetében levő eltérést. Akár 100  $\text{pg/m}^3$  légköri koncentrációban jelen levő cink kémiai állapotáról is információ nyerhetünk a módszerrel.<sup>8</sup>

## Modellszámítások

A magyarországi fosszilis és biomassza-tüzelésű erőművek gáznemű légszennyező-kibocsátása módosítja a szulfát- és nitrát aeroszolok légköri koncentrációját. A másodlagos aeroszol képződésének és kiülepedésének számítására egész Európát átfogó (regionális) skálán a Windrose Trajectory Model-t (WTM) választottuk, amely a Harwell Laboratóriumban (Egyesült Királyság) kifejlesztett Harwell Trajectory Model szélrózsa-közelítésén alapszik. A WTM receptororientált Lagrange-modell, amely konstans 800 m-es keveredési rétegvastagsággal rendelkező és reprezentatív szélesebséggel mozgó légcellel számol. A receptoroknál jelentkező eredményeket 24 trajektória figyelembevételével képezi, a szél gyakoriságával súlyozva minden 15°-os szektorban. Feltételezése szerint a trajektóriák egyenes vonalúak és 96 órával a receptorpontba való érkezés előtt indulnak. A modell választását az indokolja, hogy az egyes kibocsátások járulékára való érzékenysége gyorsan becsülhető, illetve képesnek bizonyult a regionális szulfátkiülepedés-eloszlás alakjának és nagyságának reprodukálására. A vizsgált erőmű kibocsátása által okozott koncentrációnövekményt két scenárió légköri modellezésével kapott koncentrációk különbségeként képeztük, amelyek közül a háttérscenárióban csak a háttérkibocsátási adatokkal számoltunk, a vizsgált scenárióban pedig a háttérkibocsátásokon felül a vizsgált erőművet mint pontforrást vettük figyelembe. A modell az 50×50 km<sup>2</sup> felbontású EMEP rácsra vonatkozó meteorológiai adatokat (csapadék, szélirány és szélesebség) és a SO<sub>2</sub>-ra, NO<sub>x</sub>-ra és NH<sub>3</sub>-ra vonatkozó összeurópai emissziós katasztereket használja fel.

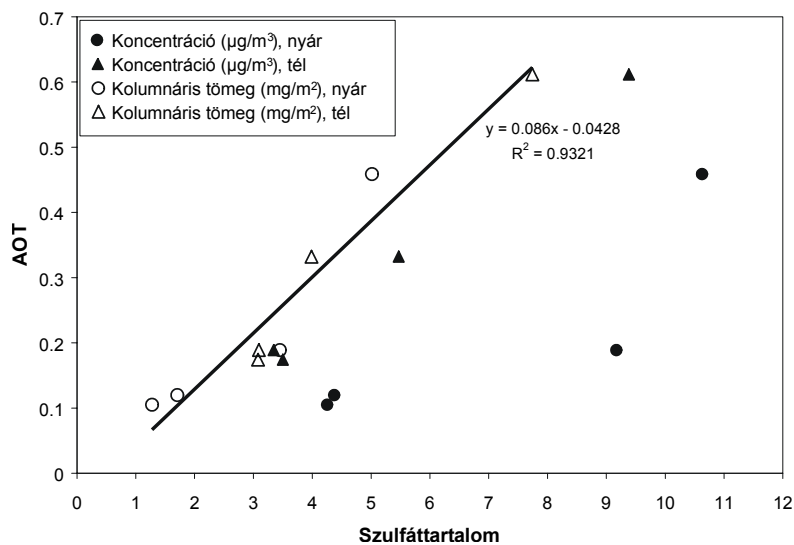
A modellt az 1998–2006. évi kibocsátási adatok felhasználásával alkalmaztuk lignit-, földgáz-, és biomassza-tüzelésű erőművekre. Egy éves folyamatos üzemet feltételezve mindhárom tüzelőanyag esetén a szulfát- és nitrátkoncentráció növekményének maximuma a pontforrás 100 km-es környezetén belül van, 600 km-es távolságban is csak mintegy 10 %-ra csökken. A keletkezett másodlagos részecskék 95 %-a 2,5 µm-nél kisebb méretfrakciójú. 800 MW beépített teljesítményű referencia-erőműveket mint pontforrásokat véve alapul, a kéntelenítő berendezések telepítése előtti időből a szulfátkoncentráció növekményének maximuma lignit- és széntüzelésnél jelentős (2–4 µg/m<sup>3</sup>), a háttérkoncentrációval összemérhető. A földgáztüzelésre a nitrátkoncentráció megemelkedése jellemző (max. 0,08 µg/m<sup>3</sup>). A kéntelenítő berendezések teljes üzembe helyezése után, 2006-ban a lignit- és széntüzelésnél a szulfátkoncentráció növekménye mintegy ötvened részére csökkent (0,05–0,1 µg/m<sup>3</sup>), a nitrátkoncentráció növekménye pedig a földgáztüzelésnél számított értékhez közeli. A Magyarországon tipikus 50 MW beépített teljesítményű biomassza tüzelésű erőmű esetén a nitrátkoncentráció növekménye jelentős (0,01 µg/m<sup>3</sup>), amely hasonló az elsődleges részecskék koncentrációnövekményéhez. Megfelelő expozíció-hatás függvények alkalmazásával a modellezés eredményei az energiatermelés egészségi kárának becslésére is alkalmazhatók.

## Légköri koncentrációk és aeroszol optikai vastagság összehasonlítása

Földfelszíni nap-spektrofotométeres aeroszol optikai vastagság (AOT) mérésekre 2006 januárjában, májusában és júniusában került sor Budapesten, az OMSZ spektrométerével (LI-1800). A budapesti értékekből az ország tetszőleges területére érvényes AOT értékekre lehet következtetni MODIS űrfelvételek alapján számolt AOT értékek alapján. Mielőtt az AOT értékekből aeroszol koncentrációra következtethetnénk, meg kell jegyezni, hogy az optikai vastagság kolumnáris mennyiség, vagyis az egész légoszlopban jelenlévő aeroszol részecskék extinkciójával arányos. Mivel számottevő aeroszol terhelést a keveredési rétegben feltételezünk, az AOT és a keveredési réteg vastagságának hányadosát hozhatjuk összefüggésbe a koncentrációval.<sup>9</sup>



Az 5. ábrán az AOT és a PM<sub>2.5</sub> szulfát aeroszol tömegfrakció közötti összefüggést láthatjuk a budapesti mérések alapján. Az ábrán háromszöggel a téli, még körrel a nyári mérések adatait jelöltük. A tömör szimbólumok a koncentráció, míg a nyitottak a kolumnáris tömeg függvényében adják meg az AOT-t. Látható, hogy a nyitott szimbólumok évszaktól függetlenül jól illeszkednek a regressziós egyenesre, míg a tömör pontokról ez nem mondható el. A téli mérések esetében azonban a koncentráció-AOT összefüggés is jól közelíthető egyenessel. Ennek oka az lehet, hogy télen a keveredési réteg sokkal kisebb határok között változik, ezért a koncentráció és a kolumnáris tömeg közötti különbség kiegyenlítettebb. Az ábrán bemutatott kolumnáris tömeg – AOT összefüggés, mint kalibrációs egyenes alapján tetszőleges földrajzi hely fölött, tetszőleges időpontban meghatározható a kolumnáris aeroszol tömeg a műholdképből származtatott AOT értékek felhasználásával. (Feltételezve természetesen, hogy ilyen kép rendelkezésre áll.) A koncentráció számításához szükségünk van még a keveredési réteg vastagságára, melyet szonda felszállások alapján vagy pedig modell számítások segítségével kaphatunk meg.



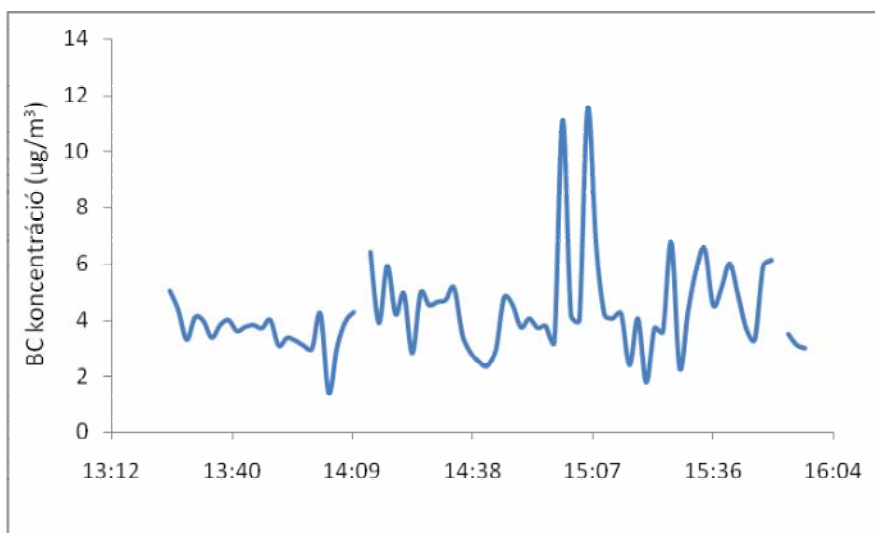
5. ábra: Összefüggés a szulfát-aeroszol-tartalom és az aeroszol optikai vastagság között

### Kutatórepülőgépes mérések

A kutatási projekt második felében az előzőleg kifejlesztett kaszkádimpaktoros mintavételezést az aeroszolok vertikális profiljának tanulmányozása céljából is teszteltük, kutatórepülőgépbe beépítve, izokinetikus mintavételt lehetővé tevő beszívócsonkkal felszerelve. Kutatórepülőgépes mérések Budapest környéki fosszilis erőművek közelében történtek, 2007 augusztusában és novemberében, illetve 2008 júliusában és szeptemberében. A repülések során lézeres aeroszol számláló (Grimm 1.108 spektrométer) mérte az aeroszolok koncentrációját a különböző méretfrakciókban, a szennyező gázok közül az ózon, szén-monoxid és nitrogén-oxidok monitorozása történt meg. A klímahatás szempontjából jelentős szerepet játszó korom légköri koncentrációját 7 csatornás aethalométerrel (Magee Scientific) mértük. Az aeroszol méreteloszlásának monitorozása lehetővé tette a kaszkádimpaktoros mintavétel idejének optimalizálását.

Itt jegyezzük meg, hogy a 2009 januári szmog epizód alkalmával is felszállt a kutató repülőgép, hogy a szennyezés vízszintes és függőleges kiterjedését mérjük. A repülések másik célja az volt, hogy a gázfelhasználás korlátozása miatt olajtüzelésre áttért erőművek, illetve fűtőművek esetleges megnövekedett részecske-kibocsátását detektáljuk.

A 6. ábrán a korom (BC) légköri repülés során mért koncentrációját láthatjuk. A koncentrációértékek 2 és 6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  között változnak. A repülőgép kétszer keresztezte az Újpesti erőmű csóváját (14:58-kor és 15:02-kor), melynek következtében kiugró BC koncentráció csúcsokat tapasztaltunk. A BC koncentráció-maximumokban az addigi érték háromszorosát mértük. A magas koromkibocsátás egyértelműen annak tudható be, hogy az erőmű földgáztüzelésről olajtüzelésre tért át.



6. ábra: Kutató repülőgéppel mért koromkoncentráció, 2009. 01. 09.

## Következtetések

A lignit- és szénttüzelésű erőművek füstgáz-kéntelenítő berendezésekkel való felszerelése, valamint a földgáztüzelés részarányának jelentős növekedése miatt a villamosenergia-szektor légköri kibocsátásához rendelhető szekunder aeroszol koncentrációnövekmény az utóbbi években nagy mértékben csökkent. A nitrát aeroszol keletkezéséért túlnyomó részben felelős közlekedés jelentősége viszont megnövekedett a villamosenergia-szektoréhoz képest. A kutatási projekt során fejlesztett és alkalmazott mintavételi és mikroanalitikai technikák teljesítőképessége nagy időfelbontással vett méret szerint frakcionált aeroszol mérését teszi lehetővé, így azok az időben gyorsan változó közlekedési források jellemzésére is alkalmazhatók.

## Irodalom

- 1 J. Osán, S. Török, B. Beckhoff, G. Ulm, H. Hwang, C.-U. Ro, C. Abete, R. Fuoco, Nitrogen and sulfur compounds in coastal Antarctic fine aerosol particles - an insight using non-destructive X-ray microanalytical methods, *Atmos. Environ.* 40 (2006) 4691-4702
- 2 J. Osán, S. Török, V. Groma, C. Strelí, P. Wobrauschek, F. Meirer, G. Falkenberg, Trace element analysis of fine aerosol particles with high time resolution using SR-TXRF, *HASYLAB Annual Report 2005*, pp. 863-864
- 3 V. Groma, F. Meirer, J. Osán, S. Török, C. Strelí, P. Wobrauschek, G. Falkenberg, Trace element analysis of urban and background aerosols using SR-TXRF, *HASYLAB Annual Report 2006*, pp. 1095-1096
- 4 V. Groma, J. Osán, S. Török, F. Meirer, C. Strelí, P. Wobrauschek, G. Falkenberg, Trace element analysis of airport related aerosols using SR-TXRF, *Időjárás* 112 (2008) 83-97
- 5 J. Osán, S. Török, B. Beckhoff, G. Ulm, C. Abete, R. Fuoco, TXRF-NEXAFS study of nitrogen compounds in coastal Antarctic fine aerosol particles, *BESSY Annual Report 2006*, pp. 39-40
- 6 J. Osán, S. Török, B. Beckhoff, F. Reinhardt, TXRF-NEXAFS study of carbon compounds in urban fine particulate matter deposited on silicon wafers, *BESSY Annual Report 2007*, pp. 27-28

- 
- 7 J. Osán, S. Török, B. Alföldy, A. Alseycz, G. Falkenberg, S.Y. Baik, R. Van Grieken, Comparison of sedimentary pollution in the rivers of the Hungarian Upper Tisza Region using non-destructive analytical techniques, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 123-136
  - 8 J. Osán, V. Groma, F. Meirer, E. Börcsök, S. Török, C. Strelci, P. Wobrauschek, G. Falkenberg, Trace element analysis and zinc speciation in size-fractionated aerosol samples using SR-TXRF and XANES, EXRS 2008 Conference, 15-20 June 2008, Cavtat, Croatia; full manuscript in preparation
  - 9 B. Alföldy, J. Osán, Z. Tóth, S. Török, A. Harbusch, C. Jahn, S. Emeis, K. Schäfer, Aerosol optical depth, aerosol composition and air pollution during summer and winter conditions in Budapest, *Sci. Total Environ.* 383 (2007) 141-163