

————— Doktori értekezés —————

BORSÓS TIBOR

Az ultrafinom léghőri aeroszol keletkezése és tulajdonságai városi környezetekben

Témavezető: Dr. Salma Imre, egyetemi tanár



Eötvös Loránd Tudományegyetem
Kémiai Intézet, Analitikai Kémiai Tanszék

Kémia Doktori Iskola

Vezető: Dr. Inzelt György, egyetemi tanár

Analitikai-, kolloid- és környezetkémiai, elektrokémiai program

Vezető: Dr. Záray Gyula, egyetemi tanár

Budapest, 2013.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzések	4
1.1 Egészségügyi hatások	5
1.2 Éghajlati hatások	8
2. Irodalmi háttér	13
2.1 A légköri aeroszol alapvető tulajdonságai	13
2.2 A méreteloszlás meghatározásának módszerei	16
2.3 Az ultrafinom aeroszol részecskék keletkezése és folyamatai	19
2.3.1 Emissziós források	22
2.3.2 A nukleáció	23
2.3.3 A meteorológiai paraméterek hatása	28
3. Kísérleti rész	30
3.1 Az elektromos mozgékonyágon alapuló részecskeméret szeparátor	31
3.1.1 A neutralizáló	32
3.1.2 Az elektromos mozgékonyág analízátor	33
3.1.3 A kondenzációs részecskeszámoló	39
3.2 Az adatok kiértékelése	43
3.2.1 Invertálás	43
3.2.2 A napok osztályozása	44
3.2.3 Képződési sebesség	47
3.2.4 Növekedési sebesség	49
3.2.5 Kénsav proxy	50
3.3 Terepi mérések	51
3.3.1 Belvárosi környezet	52
3.3.2 Közlekedési mikrokörnyezet	53
3.3.3 Utcakanyon	54
3.3.4 Városközeli háttérhelyszín	56
3.3.5 Beltéri mérések	57
4. Eredmények és értelmezésük	59
4.1 Részecskeszám koncentrációk	59
4.1.1 Átlagos és szélsőértékek	59
4.1.3 Havi változékonyság	72
4.2 A részecskék számának méreteloszlása	78
4.2.1 Átlagos méreteloszlások	78
4.2.2 Méreteloszlások napi változása	81
4.3 Újrészecske-képződés	84
4.3.1 Az újrészecske-képződés gyakorisága	87
4.3.2 Képződési sebesség	91
4.3.3 Növekedési sebesség	92
4.4 Három közép-európai főváros összehasonlítása	94
4.4.1 A városok jellemző meteorológiai paraméterei	96

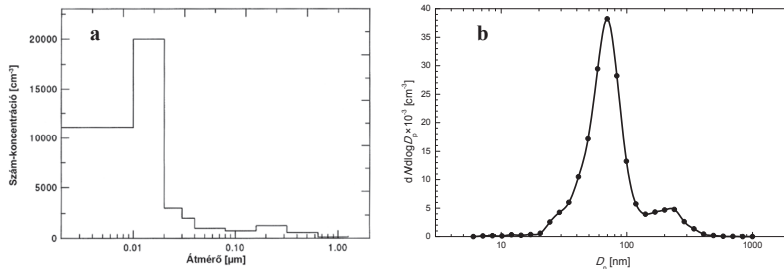
4.4.2 Légekőri koncentrációk.....	98
4.4.3 Átlagos méreteloszlások.....	100
4.4.4 Az aeroszol koncentrációk napi menete.....	101
4.5 Beltéri környezet.....	104
5. Összefoglalás.....	108
6. Irodalomjegyzék.....	113
6.1 Hivatkozások.....	113
6.2 Saját publikációk.....	125
Köszönetnyilvánítás.....	127
Kivonat.....	128
Abstract.....	129

1. Bevezetés és célkitűzések

A légköri aeroszol diszperz kolloid rendszer, melyben a diszpergáló közeg a levegő, a diszpergált részecskék pedig folyadék vagy szilárd halmazállapotúak. A definícióból egyúttal az is következik, hogy nem csak a részecskék (a kondenzált fázis), hanem az összes gáznemű komponens, tehát a légszennyező gázok is részei a légköri aeroszonnak (Pöschl, 2005). A részecskék mérete nagy mérettartományt, nagyjából öt nagyságrendet ölel át, körülbelül 1 nm-től mintegy 100 μm -ig terjed. Az alsó határ azért nem adható meg pontosan, mert nem lehet meghatározni egy olyan méretet, amitől kezdve a molekulák, klaszterek, már aeroszol részecskének tekinthetők. A felső határ pedig azért nem egyértelmű, mert a részecskemérettel a légköri tartózkodási idő jelentősen csökken a gravitációs ülepedés miatt, így a 100 μm -nél nagyobb átmérőjű részecskék légköri és levegőkémiai hatása nagyon korlátozott.

Az elmúlt évtizedekben egyre jelentősebb tudományos érdeklődés övezi az aeroszol részecskék folyamatainak, valamint éghajlatot és bioszférát befolyásoló tulajdonságainak vizsgálatát (Albrecht, 1989; Novakov és Penner, 1993; Pincus és Baker, 1994; Ramanathan *et al.*, 2001; Kulmala, 2003; Andreae, 2005; Sipilä *et al.*, 2010; Kirkby *et al.*, 2011; Kulmala *et al.*, 2013). Eddig elsősorban a durva és a finom aeroszol vizsgálata történt meg, az ultrafinom részecskék tanulmányozása viszont az aerodinamikai vagy optikai elven működő készülékek fizikai korlátai, valamint módszertani okok miatt háttérben maradt. A mérés technika gyors és nagymértékű fejlődésének köszönhetően a korábban elérhetetlen mérettartomány is vizsgálhatóvá vált. Az 1 μm -nél kisebb részecskék, a finom frakció – különböző készülékekkel (kaskád impaktor) kis időbeli felbontással ugyan, de jól tanulmányozható volt.

A 100 nm-nél kisebb átmérőjű részecskék, az ultrafinom részecskék esetében azonban már erősebb korlátokba ütköztek. Az aerodinamikai elven működő, inerciális készülékek csatornái (fokozatai) szélesek voltak, és fizikai korlátok miatt sem az időbeli, sem az átmérőre vonatkozó felbontásuk nem volt megfelelő a nanorészecskék, valamint környezeti hatásainak vizsgálatához. Optikai számlálókkal (optical particle counter, OPC) a detektálási határ körülbelül 160–180 nm-ig csökkenthető (Czitrovsky, 2010; Kulmarni, Baron és Willeke, 2011). Egy 9 fokozatú kaskád impaktor és egy modern, elektrosztatikus elven működő 30 csatornás DMPS közötti jelentős felbontásbeli különbség az 1. ábrán jól látható.



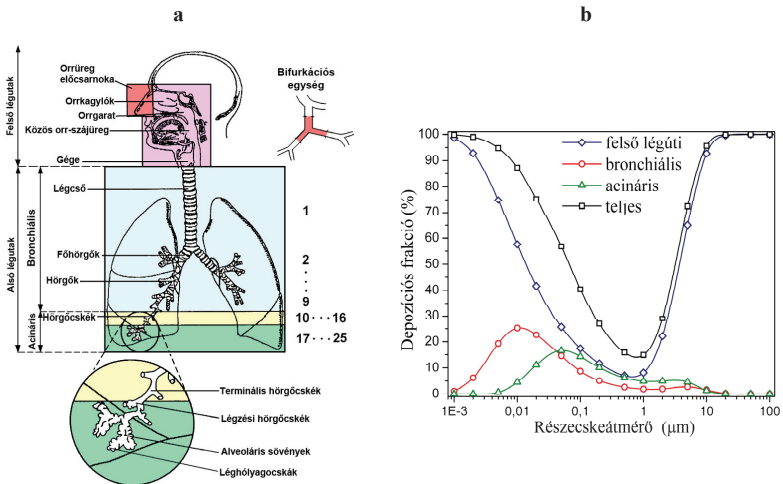
1. ábra: Részecskeszám méreteloszlás (a) egy 9 fokozatú, aerodinamikai elven működő kaszkád impaktor mért adataiból számolva (Seinfeld és Pandis, 2006), és (b) egy modern, elektrosztatikus elven működő áramlásváltó DMPS-sel mérve (saját adatsor).

1.1 Egészségügyi hatások

A vizsgálatok egyik fő irányvonala az egészségügyi hatások tanulmányozása. Mindannyian folyamatosan kölcsönhatásban vagyunk a levegővel és a benne diszpergált részecskével, melyek a szervezetbe juthatnak a bőrön, valamint az emésztőrendszeren keresztül is. Legfontosabb azonban a részecskék tüdőn keresztüli, légzés általi szervezetbe jutása. A légköri aeroszol részecskék kémiai összetétele forrásaiktól és nyelőiktől is függ, valamint időben és térben is változik. A részecskék tüdőbeli kiülepedése (depozíciója, 2a ábra) a tüdő geometriájától, a légzési paraméterektől (fizikai igénybevétel, nem, életkor, egészségi állapot), valamint az aeroszol méreteloszlásától függ (Salma *et al.*, 2002a, 2002b; Farkas és Balásházy, 2007; Balásházy, 2010).

A részecske-depozíciónak több mechanizmusa is van, melyek hatékonysága szintén méretfüggő. Nagy részecskéknél elsősorban a gravitációs ülepedés, a tehetlenségi impakció, a kisméretű (ultrafinom) részecskéknél pedig leginkább a turbulens diffúzió a meghatározó folyamat (Oberdörster *et al.*, 2005). A 10 μm -nél kisebb aerodinamikai átmérőjű részecskéket, amelyek a PM_{10} méretfrakció alkotják, már nem tudja hatékonyan kiszűrni az emberi orrüreg és szájüreg, így azok bejutnak a tüdőbe. Ezt a folyamatot szemlélteti a 2b ábra. Látható, hogy a durva részecskék nagyrészt már a felső légutakban kiválnak, az ultrafinom részecskék viszont a légzőszerv-rendszer összes szakaszába eljutnak, a felső légutaktól egészen az alveólusokig (Oberdörster *et al.*, 2005). Az alsó légutakban az ultrafinom részecskék ülepednek ki a leghatékonyabban.

Az ultrafinom részecskék szám-koncentrációja szennyezett környezetekben meghaladhatja a 10^5 cm^{-3} értéket, ezért testiúton anyagként jelentős problémát okoznak szervezetünk védelmi mechanizmusainak. Ezen méretfrakció tömeg-koncentrációja viszont elhanyagolható, kevesebb, mint 1%-a a teljes aeroszol tömegnek (Pakkanen *et al.*, 2001). Bizonyított, hogy a kisebb méretű, de a nagyobb részecskékhez hasonló, vagy azzal megegyező kémiai összetételű részecskék toxikusabbak lehetnek, és ezáltal súlyosabb egészségügyi problémákat okozhatnak. Kis méretük révén ugyanis nagyobb a fajlagos felületük, ezért nagyobb a biológiai aktivitásuk (Oberdörster *et al.*, 2005).



2. ábra: Az emberi légzőrendszer nagyobb anatómiai régiói (ICRP, 1994) (a) és az inhalált részecskék százalékos depozíciója (lerakódása) a légzőrendszer különböző régióiban orrlégzés esetén, felnőttnél, ülő embernél (Balásházy, 2010).

A légköri aeroszol tartalmazhat potenciálisan toxikus anyagokat is, például átmenetifémeket, illékony szerves anyagokat, VOC-kat (volatile organic compounds), valamint poliaromás szénhidrogéneket, PAH-okat (polyaromatic hydrocarbons). Az aeroszol részecskék speciális kölcsönhatásokba léphetnek a test anyagaival, a fehérjékkel komplexeket képezhetnek, befolyásolva azok alapvető tulajdonságait. Ilyen kölcsönhatások során megváltozhat például a vér alvadékonysága. Ugyanakkor különbséget kell tenni a vízdoldható és a vízdoldhatatlan aeroszol-összetevők között: a vízdoldható komponensek és metabolitjaik oldódásuk és felszívódásuk révén közvetlenül a

vérkeringésbe kerülhetnek, az oldhatatlan komponensek felülete viszont reaktív szubsztrátként funkcionálhat. Ezen részecskék katalizátorként is viselkedhetnek a sejtekben, megzavarhatják azok metabolizmusát a citoszolban specifikus reakciók katalizálása által. Míg a legtöbb toxikus anyag hatása dózis-, illetve tömegfüggő, addig a katalitikusan aktív anyagok újra és újra kölcsönhatásba lépnek a sejtekkel (Limbach *et al.*, 2007).

Epidemiológiai vizsgálatok és idősorok elemzése alapján (Kreyling, 2004; HEI Review Panel on Ultrafine Particles, 2013) kapcsolatot mutattak ki az ultrafinom légköri aeroszol expozíció, valamint a halálozási és megbetegedési statisztikák között. A légköri aeroszol légzőrendszerre kifejtett hatásának vizsgálata során kiderült, hogy az egészségügyi hatások nem magyarázhatóak teljes mértékben a durva és finom részecskékkel, illetve ezen frakciók tömeg méreteloszlásával. Ezek alapján várható, hogy az eddig nem megmagyarázott egészségügyi hatásokhoz nagymértékben járulnak hozzá az ultrafinom részecskék (Kreyling *et al.*, 2002). Az ember az evolúciója során folyamatosan ki volt téve az ultrafinom aeroszolnak, a részecskék koncentrációja viszont nagyon gyorsan nőtt az elmúlt évszázadban (Oberdörster *et al.*, 2005). A testidegen anyagokat elimináló falósejtek ennyire nagyszámú idegen anyag bekebelezésére már nincsenek felkészülve. A falósejtek nagymértékű pusztulása megbetegedéseket, a szöveti védelem gyengülését, gyulladások kialakulását, valamint a meglévő egészségügyi problémák fokozódását eredményezheti. Súlyosabb esetben rákos elváltozások is kialakulhatnak.

Egyre több tudományos ismeret utal arra is, hogy az ultrafinom részecskék a finom és a durva frakciónál sokkal nagyobb mértékben képesek gyököket (például -OH-t) létrehozni, amelyek azután oxidatív stresszhatást válthatnak ki a légzőszervekben (Schulz *et al.*, 2005). Elsősorban az átmenetifémek és a szerves vegyületek, például PAH-ok képeznek szabad gyököket, így elsősorban ezen vegyületek felelősek az oxidatív stresszhatásért (Pöschl, 2005; Ayres *et al.*, 2008; Sameenoi, 2012). Az ultrafinom részecskék bekerülhetnek a vérkeringésbe is, és eljuthatnak létfontosságú szervekbe, például a májba, a lépbe, a csontvelőbe, a szívbe, a központi idegrendszerbe, így az agyba is (Oberdörster *et al.*, 2005). Az ultrafinom részecskék a szaglóidegeken keresztül akár közvetlenül is az agyba juthatnak (HEI Review Panel on Ultrafine Particles, 2013).

A küszöbértékhez nem köthető egészségügyi hatások az elvesztett egészséges évek számával fejezhető ki szemléletesen (Murray *et al.*, 2002). Az Európai Unió (EU) Tiszta Levegőt Európának (Clean Air for Europe, CAFE projekt) elnevezésű, hosszútávú levegőkörnyezet-politikai stratégiájának kidolgozását szolgáló programja keretében

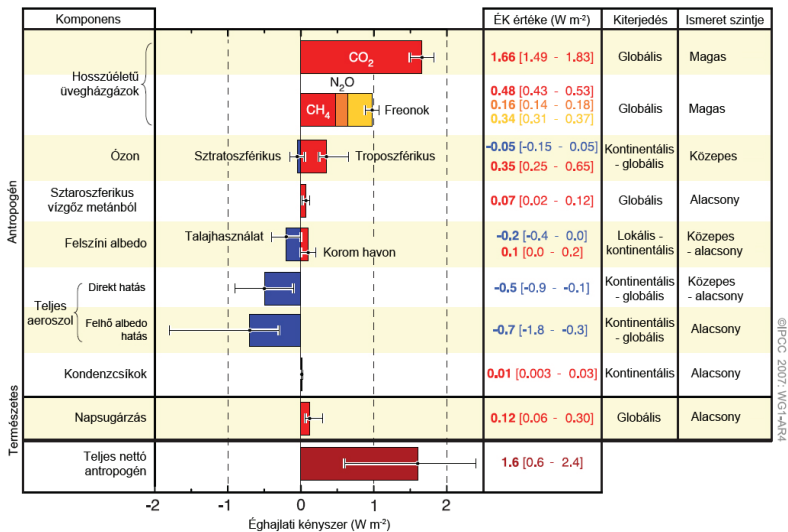
készített modell alapján az antropogén eredetű finom frakciójú részecskék átlagosan mintegy 8 hónappal csökkentik a várható élettartamot a 30 évnél idősebb lakosság körében a 2000. évi adatok alapján. Budapesten a kilátások jóval rosszabbak, az életkor átlagos csökkenése akár a három évet is elérheti a tanulmány szerint (SEC Report 1133, 2005). A jelenleg előirányzott, nemzetközi levegőtisztasági előírásokat maradéktalanul teljesítve a várható élettartam rövidülése Európában előreláthatólag 6 hónapra, míg hazánkban 8 hónapra csökken 2020-ig. Ezen okok miatt a városi környezetnek, különösen a közlekedési mikrokozmoszoknak nagy jelentősége van az egészségügyi hatások szempontjából.

Az ultrafinom aeroszol koncentrációját fokozza a dízelüzemű közúti gépjárművek nagymértékű emissziója, továbbá a nanotechnológia és termékei egyre szélesebb körű elterjedése is, az egészségügyi kockázatokat növelik a zárt terekben fénymásoláskor vagy lézernyomtatáskor a festékszemszemből keletkező ultrafinom részecskék (He *et al.*, 2007).

1.2 Éghajlati hatások

A légköri aeroszol közvetve és közvetlenül is befolyásolja a Föld energiamérlegét, és ezáltal az éghajlatot. Az aeroszol részecskék szórják (például szulfát aeroszol), illetve elnyelik (például korom aeroszol) a Naptól érkező elektromágneses sugárzást. Ezt az aeroszol részecskék közvetlen hatásának nevezik. A fényszórásnak hűtő, míg az abszorpciónak fűtő hatása van. A két folyamat eredőjeként alakul ki a klímabefolyásoló hatás. Ha az éghajlati kényszer pozitív, akkor hűtő, míg ha negatív, akkor hűtő hatásról beszélhetünk.

A 100 nm-nél nagyobb részecskék felhőkondenzációs magvakként (cloud condensation nuclei, CCN) viselkedhetnek (Pierce és Adams, 2007), tehát felhőcseppek képződhetnek rajtuk. A felhők színe – a felhőt alkotó cseppek méretétől függően – fehér és sötétszürke között változik. Minél világosabb egy felhő, annál nagyobb a fényvisszaverő képessége, az albedója. Mivel a felhők miatt kevesebb napfény éri el a földfelszínt, így a felszín kevésbé melegszik fel. Az aeroszol részecskék tehát közvetett módon mérséklék az üvegházhatást, mivel hűtő hatást fejtenek ki. Ezt a jelenséget, a Föld, illetve a felhők sugárzási mérlegét befolyásoló hatást közvetett aeroszol hűtő hatásnak nevezzük (Lohmann és Feichter, 2005; IPCC Report, 2007). Az éghajlati kényszer egyes komponensei a 3. ábrán láthatóak.



3. ábra: Az éghajlati kényszer változása 1750 és 2005 között (IPCC Report, 2007).

A közvetlen és a közvetett aeroszol hatás fontos részét képezi a klíma modelleknek, ugyanis a jelenlegi ismeretek szerint abszolútértékben is jelentős az éghajlati kényszerük. Jelenlegi tudományos ismereteink mellett azonban az effektusok nagyságának megbecslését jelentős bizonytalanság övezi. Az ismeretek bővítéséhez átfogó, összehangolt interdiszciplináris kutatómunkára van szükség. Az aeroszol részecskék folyamatainak megismerésével az egyelőre széles bizonytalansági sávok jelentősen csökkenthetőek lesznek. A hűtő hatás mértéke a részecskéképződési folyamatoktól, a források és nyelők dinamikájától, valamint a transzporttól függ. Jelenlegi ismereteink alapján a legfontosabb befolyásoló tényező az új aeroszol részecskék képződéséhez vezető folyamat, a nukleáció, melynek tanulmányozása az aeroszol kémia és fizika egyik legfontosabb kutatási területe az elmúlt években. A legújabb eredmények alapján a felhőkondenzációs magvak legalább fele nukleáció következtében, majd a nukleálódott részecskék növekedése által jön létre (Merikanto *et al.*, 2009).

Az aeroszol részecskék, illetve a felhőkondenzációs magvak koncentrációjának a csapadékhullásra is jelentős hatása van (Rosenfeld *et al.*, 2008). Csapadékképződéshez, a vízcseppek kondenzációjához ugyanis túltelítettségre van szükség. Homogén

(kondenzációs mag nélküli, „spontán”) nukleáció esetén többszáz százalékos túltelítettségre lenne szükség a cseppképződés megindulásához, míg heterogén (kondenzációs magot igénylő) nukleáció esetén már néhány tizedszázalékos túltelítettség is elegendő (Seinfeld és Pandis, 2006). Ha több kondenzációs mag (CCN) van jelen ugyanakkora – kondenzációhoz rendelkezésre álló – vízmennyiséghez, akkor a cseppek átlagos mérete kisebb, a számuk viszont nagyobb lesz. Ez hatással van a felhők színére is: a kisebb részecskék jobban szórják a fényt, aminek köszönhetően fehérebbek, világosabbak lesznek, ezért nagyobb lesz az aledójuk, ráadásul az átlagos légköri tartózkodási idejük is megnő. A nagyobb CCN koncentráció miatt pedig előfordul, hogy a felhőcseppek nem tudnak kellően nagyra nőni ahhoz, hogy a levegőből csapadék formájában távozzanak (Ramanathan *et al.*, 2001). A ritkább és kevesebb csapadék, illetve az egyenetlenebb csapadékeloszlás pedig súlyos környezeti és gazdasági károkat okoz (Bozó, 2011).

Már viszonylag régóta ismert, hogy az új aeroszol részecskék keletkezésének és növekedésének a stabil mérettartományok szakaszáig kiemelkedő szerepe van a levegőkémiai és éghajlati folyamatokban (Preining, 1998). A nukleáció leírására eddig négy mechanizmust dolgoztak ki: a biner kénsav–vízgőz (Kulmala, 2003), a terner kénsav–vízgőz–ammónia/amin (Napari *et al.*, 2002) és az ionindukált nukleáció (Yu és Turco, 2000; Laakso *et al.*, 2002; Lee *et al.*, 2003; Lovejoy *et al.*, 2004; Yu *et al.*, 2008) mellett rendhagyó vegyületeket tartalmazó speciális nukleációs mechanizmusokat is vizsgáltak (például dijódmétán fotooxidációja, Jimenez *et al.*, 2003). Mindegyiket reprodukálták laboratóriumi körülmények között, bár ezen kísérletek során a levegő összetétele többnyire eltért a természetes légkör összetételétől. A valós körülmények között megvalósuló nukleáció laboratóriumi reprodukálása csak az elmúlt években vált lehetővé (biner kénsav–víz nukleáció, Sipilä *et al.*, 2010; terner kénsav–víz–ammónia/amin nukleáció, Berndt *et al.*, 2005, 2010; a kozmikus sugárzás hatása a nukleációra – CLOUD kísérlet a CERN-ben, Kirkby *et al.*, 2011; a nukleáció közvetlen megfigyelése, Kulmala *et al.*, 2013). Ezen kísérletek révén jóval közelebb kerültünk a nukleáció mechanizmusának alapos megismeréséhez. Az éghajlati modellek pontosításához és az egészségügyi hatások alaposabb ismeretéhez azonban a laboratóriumi kísérleteken túl továbbra is szükség van a terepi aeroszol és a gáznemű komponensek hosszútávú mérésére különböző környezetekben (Kulmala *et al.*, 2004), valamint a kísérleti adatok elméleti kiértékelésére, modellezésére.

Az elmúlt évtizedben a nanoméretű léghőri aeroszol részecskék képződését, illetve növekedését több helyen, valamint több platformon (földön, hajókon, repülőkön), különböző mérési időtartammal (az 1–2 hetes mérési kampányoktól a 10 évnél is hosszabb monitorozásig) is megfigyelték (Kulmala *et al.*, 2004, Kulmala *et al.*, 2010). Az utóbbi 5–6 évben jelentősen bővült a mérések száma hazánkban (K-pusztza, Yli-Juuti *et al.*, 2009; Molnár és Bécsi, 2012; Bécsi *et al.*, 2012a; Bécsi *et al.*, 2012b) és szerte a világon, elsősorban háttérhelyeken (például O’Dowd *et al.*, 2002; Dal Maso *et al.*, 2005) és egzotikus környezetekben (Vakkari *et al.*, 2013). Az intenzív bővülés ellenére továbbra is viszonylag kevés mérési eredmény áll rendelkezésre a világon és Magyarországon is. Városi környezetekben még kevesebb mérési adat van, ráadásul azok jelentős része néhány hetes (Jeong *et al.*, 2010) vagy 1–2 hónapos mérési kampányokból (Yue *et al.*, 2010; Dall’Osto *et al.*, 2013) származik. Hosszabb távú, legalább néhány hónapos kampányok kevés városban zajlottak vagy zajlanak, különböző városi mikrokörnyezetekből származó adatok pedig lényegében nincsenek. Ezáltal a városi aeroszol tulajdonságainak idő- és térbeli változásairól nagyon kevés információ áll rendelkezésünkre.

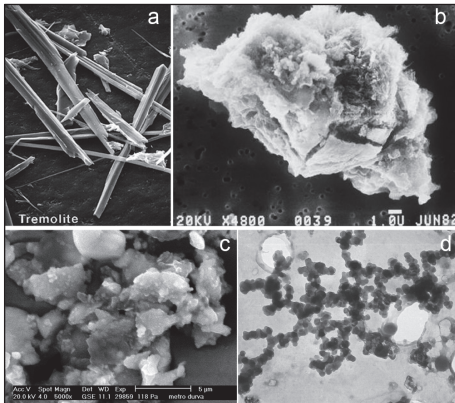
Doktori munkám során ezen ismereteink kibővítését és a Budapesten megvalósuló nukleációs folyamatok megismerését tűztem ki magam elé. Fő célom az aeroszol részecskeszám-koncentrációk és -méreteloszlások időbeli és térbeli változásainak tanulmányozása volt. A vizsgálatok központi műszere egy elektromos mozgékonyan alapuló, áramlászó részecskeméret szeparátor (flow-switching DMPS) volt, ami 6 és 1000 nm közötti mobilitási átmérő-tartományban képes a részecskeszám-méreteloszlások, valamint a koncentrációk meghatározására. Méréseket végeztünk Budapest négy, légszennyezettségi és közlekedési szempontból eltérő típusú környezetében: a belvárosban (ELTE Lágymányosi Telephely, 1 év), egy közlekedési mikrokörnyezetben (Várhegy-alagút, 2 hét), egy utcakanyonban (ELTE Rákóczi úti telephelye, 2 hónap), valamint a városközei háttérhelyen (KFKI Telephely, 2 hónap). A kültéri mérések mellett fontosnak tartottuk, hogy beltéri méréseket is végezzünk végeztünk (ELTE TTK, Ortvy Rudolf előadóterem, 1 hét), hiszen a levegő minősége az egészségünk mellett a jó közérzetünk, komfortunkra is nagy hatással van. Vizsgálatok alapján (Jantunen *et al.*, 1999; Schweizer *et al.*, 2007) az emberek az idejük 80%-át zárt térben töltik, emiatt egészségügyi szempontból jelentős hatása van a beltéri levegő minőségének. Az egyes helyszínekre kapott mérési adatok kiértékelésével, az eredmények összehasonlításával megvizsgáltam a léghőri aeroszol tulajdonságait Budapesten. A lágymányosi eredményeket összehasonlítottam Prága és Bécs egyéves adatsorával. A méreteloszlások időbeli

változásának tanulmányozásával megvizsgáltam az aeroszol részecskék legfontosabb forrásának, a légköri nukleációnak az alapvető tulajdonságait, a részecske-képződési (J_6) és -növekedési sebességet (GR). Megvizsgáltam a legfontosabb nyelő folyamatokat, a koagulációt és a kondenzációt. A koncentrációkat és a méreteloszlásokat összehasonlítottam az egyes helyszíneken különböző időszakokra vonatkozóan: nukleációs és nukleációmentes napokra, valamint munkanapokra és munkaszüneti napokra. Előbbi időszakok összehasonlításával meghatároztam a nukleációnak kedvező meteorológiai körülményeket, az utóbbival pedig megbecsülhető az antropogén forrás nagysága. A koncentrációk és méreteloszlások, valamint a meteorológiai paraméterek napi változásának összehasonlításával részletesebb képet lehet kapni az egyes tényezők időbeli változásáról, és ezáltal meghatározhatóak a források és a nyelők tulajdonságai. A méreteloszlásokra lognormális függvények illesztésével meghatároztam a modális paramétereket (koncentráció, medián átmérő, geometriai szórás), és megvizsgáltam azok változékonyságát is.

2. Irodalmi háttér

2.1 A légköri aeroszol alapvető tulajdonságai

Egy aeroszol részecske legalapvetőbb tulajdonsága a kémiai összetétele és a mérete. A részecskék méretének értelmezését nehezíti azonban, hogy az esetek nagy részében nem határozható meg geometriai átmérővel, ugyanis az alakjuk – különösen a nagyobb méretű részecskékénél – többnyire szabálytalan. A légköri aeroszol ezen kívül még számos tulajdonsága alapján jellemezhető, többek között a légköri koncentráció, a méreteloszlás, a speciáció, vagy az optikai sajátságok által. Ezen paraméterek közül a méreteloszlás a legfontosabb, mert meghatározza, befolyásolja a többi mennyiséget, illetve kapcsolatban áll velük. A méreteloszlásból következtetni lehet arra, hogy az adott aeroszol milyen folyamatok során képződött. Az aeroszol részecskék valamilyen tulajdonságának részecskemérettől való függését méreteloszlásnak nevezzük. A részecskeszám, a felület és a tömeg szerinti méreteloszlások a legfontosabbak közé tartoznak. A méreteloszlásokat a részecskék keletkezése, keveredése és transzportja, valamint a források és nyelők jellege és erőssége határozza meg. Az egyes folyamatok pillanatnyi hatékonysága a környezeti feltételek függvénye. A 4. ábrán különböző típusú, morfológiailag, méretben és kémiai tulajdonságaiban is jelentősen eltérő aeroszol részecskéket mutatok be.



4. ábra: Különböző alakú aeroszol részecskék (a: azbeszt szálak, b: kozmikus por, c: beltéri aeroszol részecskék a budapesti metróból, d: dízel korom)

A szabálytalan alakú, irreguláris részecskék leírásának megkönnyítésére vezették be az ekvivalens átmérőt, melynek sok fajtája létezik (Hinds, 1999). Ezek közül a legfontosabbak és legerterjedtebben használtak az aerodinamikai átmérő (D_a) és az elektromos mobilitási átmérő (D_m vagy D_p).

Az elektromos mobilitási átmérő (D_p) az aerodinamikai átmérőhöz hasonlóan definiálható: azon homogén, egységnyi sűrűségű gömb átmérője, amelynek állandó erősségű elektromos térben a migrációs sebessége megegyezik a vizsgált részecskéjével. Ennek az átmérőnek az ultrafinom aeroszol vizsgálatánál van jelentősége, ugyanis ezek a részecskék már nagyrészt a molekuláris áramlás tartományába esnek. Emiatt aerodinamikai módszerekkel (például impaktorokkal vagy ciklonokkal) már nem szeparálhatóak, hanem elektrodinamikai módszereket kell használni a meghatározásukra. A két ekvivalens átmérő nem egyezik meg, viszont a részecskék sűrűségének ismeretében egymásba átszámolható (Khlystov *et al.*, 2004). A mobilitási átmérő meghatározását részletesen a 2.2 és 3.2 fejezetekben tárgyalom.

A különböző részecskefrakciók tulajdonságai jelentős térbeli és időbeli változékonyságot mutatnak a viszonylag rövid (részecskemérettől függően néhány óra, nap, legfeljebb két hét) légköri tartózkodási idők miatt. A légköri aeroszol részecskék aerodinamikai átmérőjük alapján három fő mérettartományba sorolhatóak: a durva, a finom és az ultrafinom frakcióba. Az általánosan elfogadott nevezéktan szerint a 2,0–2,5 μm -nél kisebb átmérőjű részecskéket a finom, a 100 nm-nél kisebb mérettűeket az ultrafinom, míg a 20 nm-nél kisebbeket a nanoméretű aeroszol frakcióba sorolják (Preining, 1998); utóbbi két csoportnál már nem aerodinamikai, hanem mobilitási átmérőről (D_p) beszélünk. A durva módusba tartozó részecskék átmérője hozzávetőleg 2 és 10 μm közé esik. A felosztás nem önkényes, hanem az eltérő képződési folyamatokon, emissziós forrásokon és a fizikai-kémiai tulajdonságokon alapul (Raes *et al.*, 2000). A részecskeméret ugyanis kapcsolatban van a kémiai összetétellel, a légköri tartózkodási idővel, ugyanakkor befolyásolja az aeroszol optikai tulajdonságait is.

Légköri mérések alapján Whitby (1978) hárommódusú méreteloszlást javasolt. Ez a három módus az Aitken-módus (20–90 nm), az akkumulációs módus (90–1000 nm) és a durva módus (>1000 nm). Nukleáció során egy negyedik módus, a nukleációs módus is megjelenik, mely elsősztályú nukleációs esemény esetén (lásd 2.3.2 és 4.2.2 fejezet) „belenő” az Aitken-módusba, és ezáltal eltűnik. A módusok egyenként logaritmikusan normális (lognormális) eloszlással (lásd 5. ábra) írhatóak le (Seinfeld és Pandis, 2006):

$$\frac{dN}{d \ln D} = \frac{N_T}{\sqrt{2\pi} \cdot \ln \sigma_g} \cdot \exp\left(-\frac{(\ln D - \ln D_g)^2}{2 \ln^2 \sigma_g}\right), \quad (1)$$

ahol N azon részecskék száma, amelyek átmérőjének logaritmusai $\ln D$ és $\ln D + d \ln D$ közé esik, N_T a teljes részecskeszám-koncentráció a módusban, σ_g a geometriai szórás (geometric standard deviation, *GSD*), D_g pedig a részecskék átmérőjének mértani (geometriai) középértéke, amely lognormális eloszlások esetében megegyezik a mediánnal (number median mobility diameter, *NMMD*). A „valós” eloszlások többnyire két vagy három módussal jellemezhetőek, ami jelentősen megnehezíti az illesztést és a modális paraméterek meghatározását. A gyakorlatban a méreteloszlások megadására a tízes alapú logaritmust szokták a leggyakrabban használni.

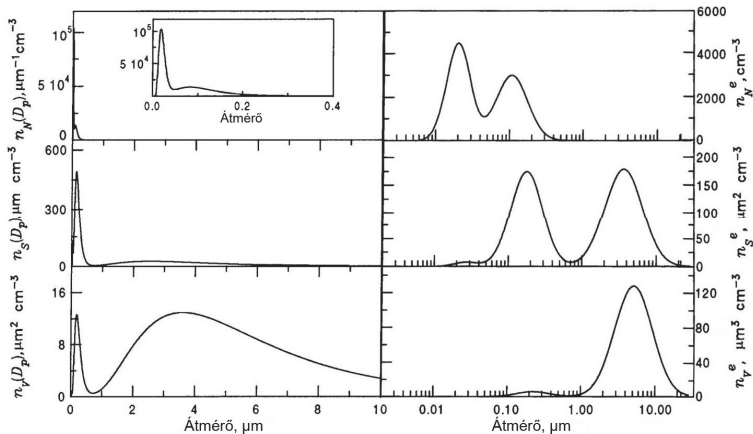
A logaritmikusan normális eloszlás sajátossága, hogy a változó tetszőleges momentumának eloszlása is logaritmikusan normális, a momentumoknak pedig fizikai jelentése is van. A második momentum, a felület ($S, \propto D^2$), a harmadik momentum, a térfogat ($V, \propto D^3$) vagy tömeg ($m, \propto D^3$) méret szerinti eloszlása is logaritmikusan normális. A konverzió az alábbi egyenletek szerint végezhető el:

$$\frac{dS}{d \log D_p} = \pi D_p^2 \frac{dN}{d \log D_p}, \quad (2)$$

$$\frac{dV}{d \log D_p} = \frac{\pi}{6} D_p^3 \frac{dN}{d \log D_p}, \quad (3)$$

$$\frac{dm}{d \log D_p} = \frac{\pi}{6} D_p^3 \rho \frac{dN}{d \log D_p}. \quad (4)$$

Mivel az egyes módusokhoz tartozó jellemző részecskeméretekből jelentős különbség van, ezért az (2–3) egyenletek alapján a részecskeszám, felület és térfogat méreteloszlások között szignifikáns a különbség, ahogy az az 5. ábrán is jól látható. Minden egyes momentum szerinti eloszlásban más módus dominál. Az eloszlásfüggvények görbe alatti területei megadják a részecskék szám-koncentrációját, összfelületét, összterfogatát vagy össztömegét az adott integrálási tartományban.



5. ábra: Az aeroszol részecskék számának, felületének és térfogatának méreteloszlása. A bal oldali ábrák lineáris abszcisszán mutatják az eloszlásokat, míg a jobb oldali ábrák logaritmikus skálájú ábrázolásban tüntetik fel ugyanazokat a függvényeket (Seinfeld és Pandis, 2006).

A szám-méreteloszlást az Aitken-módus részecskéi dominálják, az akkumulációs módus koncentrációja emissziós források környezetében kisebb, a durva módus járuléka pedig lényegében elhanyagolható. A felület méreteloszlásban viszont szignifikánsan lecsökken az Aitken-módus járuléka. Ezt a momentumot az akkumulációs módus dominálja. A durva módus relatív járuléka nagymértékben megnő a részecskék nagy felületének köszönhetően, a kis koncentrációjuk miatt viszont többnyire kisebb a szerepük, mint az akkumulációs módusnak. A térfogat (vagy tömeg) méreteloszlásban az Aitken-módus járuléka gyakorlatilag elhanyagolható; viszont hiába nagyobb az akkumulációs módus részecskéinek koncentrációja a durva módushoz képest, ez már nem kompenzálja azt, hogy a durva módus részecskéinek térfogata jelentősen nagyobb. Emiatt ezt a momentumot a durva módus uralja.

2.2 A méreteloszlás meghatározásának módszerei

Ha egy töltött részecskét állandó elektromos térbe helyezünk, akkor F_E elektrosztatikus erő hat rá, ami a következőképp számolható:

$$F_E = neE = qE, \quad (5)$$

ahol n a részecskén lévő elemi elektromos töltések száma, e az elemi töltés ($1,602 \cdot 10^{-19}$ C), q a részecskén lévő összes töltés, E pedig az elektromos térerősség. A részecske ezen erő hatására a végső elektrosztatikus sebességére (v_{TE}) gyorsul (Hinds, 1999). A részecskék Stokes-tartományban ($Re < \sim 2000$, ahol Re a Reynolds-szám) való mozgásánál a végső elektrosztatikus sebesség kiszámolható az elektrosztatikus erő és a Stokes-erő egyenlőségéből:

$$neE = 3\pi\eta Z_p ED_p / C_c, \quad (6)$$

ahol η a levegő dinamikus viszkozitása (szobahőmérsékleten $1,84 \cdot 10^{-5}$ Pa s), Z_p az elektromos mozgékonyosság ($m^2 V^{-1} s^{-1}$ egységben), D_p a részecskeméret, C_c pedig a részecskemérettől függő korrekciós tényező, a csúszási korrekció (slip correction, Allen és Raabe, 1982), ami a következő összefüggés szerint határozható meg (Seinfeld és Pandis, 2006):

$$C_c = 1 + \frac{2\lambda}{D_p} \cdot \left(1,257 + 0,400 \cdot e^{-1,1 \frac{D_p}{2\lambda}} \right), \quad (7)$$

ahol λ a közepes szabad úthossz a levegőben. A hibakorrekcióra a Stokes-törvény miatt van szükség. A részecskére ható közegellenállás ugyanis lecsökken, ha a diszpergáló közeg (a levegő) relatív sebessége a részecskefelületen nem tekinthető nullának, tehát ha a légáramlásnak van egy nullától eltérő normális komponense a felületen. Az ellenállás csökkenése akkor válik jelentőssé, ha a részecske körüli légáram már nem tekinthető kontinuumnak, vagyis ha $Kn > 0,1$. A csúszási korrekciót 10 μm -nél nagyobb részecskék esetében elhanyagolják, mert ekkor még kevesebb, mint 2% hibát okoz. A hiba azonban 2 μm -nél már 8%-ra nő (Seinfeld és Pandis, 2006), ezért attól kisebb részecskéknél már elkerülhetetlen az alkalmazása. A részecskeméret csökkenésével a C_c értéke gyorsan nő, a közepes szabad úthossztól való függése miatt pedig a hőmérséklettől és a légnyomástól is függ.

Az elektromos mozgékonytságot a (6) egyenlet alapján definiálhatjuk (Hinds, 1999):

$$Z_p = \frac{neC_c}{3\pi\eta D_p}. \quad (8)$$

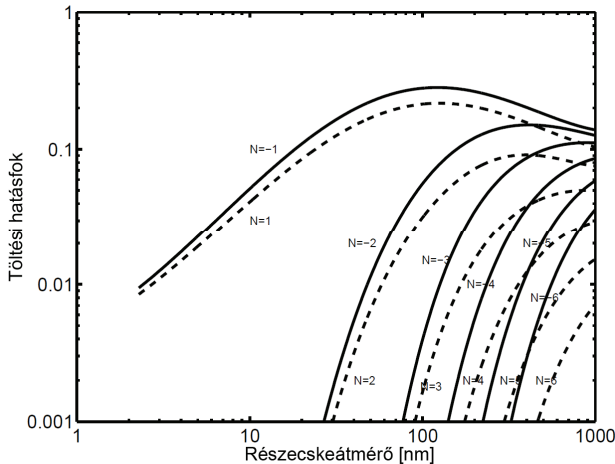
Mivel a gázmolekulák sebességeloszlása Boltzmann-eloszlás, ezért az ütközések következtében kialakuló töltéseloszlásról azt várnánk, hogy az is Boltzmann-eloszlású. A nanorészecskéket viszont alulbecsli a Boltzmann-eloszlás, ezért a körülbelül 50 nm-nél

kisebb részecskék esetében a Fuchs-modellt érdemes használni. Wiedensohler (1988) a Fuchs-modell továbbfejlesztéseként az alábbi szemiempirikus képletet vezette be a töltéloszlás jellemzésére:

$$f(n) = \frac{e}{\sqrt{4\pi^2 \varepsilon_0 D_p k T}} \cdot \exp \left[- \frac{\left[n - \frac{2\pi \varepsilon_0 D_p k T}{e^2} \ln \left(\frac{c_{nl+} \cdot Z_{l+}}{c_{nl-} \cdot Z_{l-}} \right) \right]^2}{2 \frac{2\pi \varepsilon_0 D_p k T}{e^2}} \right], \quad (9)$$

ahol ε_0 a vákuum permittivitás, k a Boltzmann-állandó, T a termodinamikai hőmérséklet, $c_{l\pm}$ az ionkoncentráció, $Z_{l\pm}$ pedig az ionmozgékonyosság. A képlet valamelyest egyszerűsíthető, mivel a feltételezések szerint a pozitív és a negatív ionok koncentrációja azonos ($c_{l+} = c_{l-}$), az ionmozgékonyságok aránya (Z_{l+}/Z_{l-}) pedig Wiedensohler *et al.*, 1986 alapján 0,875. Jelenleg ez a legelterjedtebben használt elmélet, mely a kísérleti mérésekkel jó egyezést mutat.

A (9) képlet segítségével az 1 nm és 1 μm közötti mobilitási átmérőjű részecskék töltéloszlása határozható meg (Koponen, 2003); 1 μm -nél nagyobb részecskeméret esetén nehézkessé válik a dekonvolúció, mivel a többszörösen töltött nagy részecskéknek ugyanakkora az elektromos mobilitása, mint az egyszeres töltésű kisebb részecskéknek.

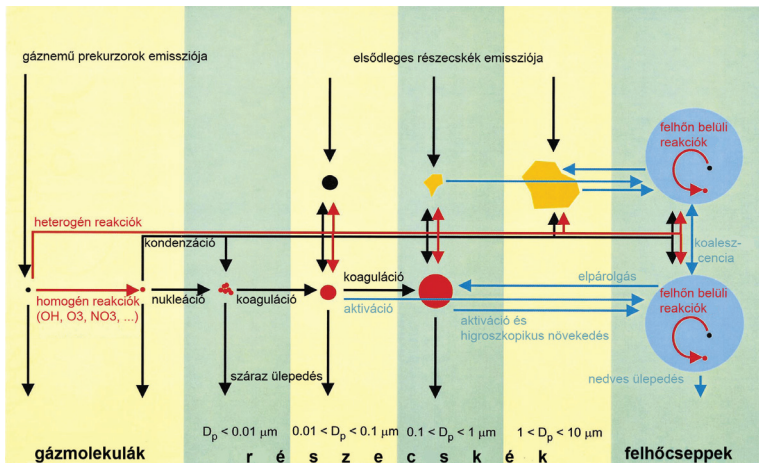


6. ábra: A Fuchs-elmélet alapján számolt bipoláris töltéloszlás Wiedensohler *et al.*, 1988 alapján (Koponen, 2003).

A 6. ábrán jól látszik, hogy a részecskének csak igen kis hányada rendelkezik töltéssel, ráadásul csak egyféle polaritású részecskéket tudunk meghatározni. A részecskeméret csökkenésével a töltött részecskék aránya gyorsan és jelentős mértékben csökken; 10 nm alatt mindössze néhány százalékból kell meghatározni a (teljes) sokaság koncentrációját. Az egyensúlyi töltéseloszlás elérése ezért rendkívül fontos.

2.3 Az ultrafinom aeroszol részecskék keletkezése és folyamatai

Az aeroszol részecskék legfontosabb forrásait és nyelőit, átalakulási folyamatait a 7. ábra szemlélteti. A durva módusba tartozó aeroszol részecskék közvetlenül kerülnek a levegőbe. Fontos forrásaik a szél- és a talajerózió (aprózódás), vagyis elsősorban mechanikai folyamatok során keletkeznek. A szél erodálja, tördeli a felszín kőzeteit, apró szemcséket szakít le róluk, és a felszínen lévő port is felkavarja, reszuszpendálja. A pollen (bioaeroszol), a por (a vulkáni hamu is) és a tengeri permet részecskéi is a durva módusba tartoznak. Az időszakos források közé tartozik a biomassza égetése által okozott reszuszpenzió: tüzelés (antropogén), valamint az erdőtüzek (természetes és antropogén eredetű is).



7. ábra: Aeroszol részecskék képződésénél végbemenő főbb folyamatok. (Raes *et al.*, 2000).

A részecskék légköri tartózkodási ideje méretfüggő (Seinfeld és Pandis, 2006). Mivel a durva részecskék nagyméretűek, ezért viszonylag rövid ideig tartózkodnak a levegőben, s így gyakran a forrás közelében jutnak vissza a felszínre. Elhagyhatják a léggört száraz- (szedimentáció és turbulens diffúzió) és nedves ülepedéssel is. A tengerek, óceánok hullámainak tarajáról cseppek szakadnak le a szél hatására, melyek azonban olyan nagyméretűek, hogy csak nagyon rövid ideig maradnak a levegőben. Tengeri permet keletkezik a felszínre kerülő buborékok (helyesebben üregek) szétpattanásával is. A permet részecskéinek mérete és koncentrációja a buborék nagyságától és keletkezésének gyakoriságától függ. A tengeri permetnek már mérsékelt, 5 m s^{-1} körüli szélesebség esetén is nagy a tömegjáruléka (24%) a szubmikrométeres részecskék össztömegéhez a háttér tengeri határrétegben (Raes *et al.*, 2000).

A finom frakcióba tartozó aeroszol részecskék nem keletkeznek mechanikai folyamatok során, hanem fázisátmenet révén, kémiai reakciók során képződnek prekursor gázokból. Ezt az új aeroszol részecskék képződéséhez vezető folyamatot nukleációnak nevezik. A nukleációt, ami a finom és ultrafinom részecskék legfőbb természetes és antropogén forrása, a 2.3.2 fejezetben részletesen tárgyalom. Az aeroszol részecskék másik két legfontosabb folyamatát, a kondenzációt és a koagulációt pedig ebben a fejezetben mutatom be.

Kondenzáció

A folyadék fázis (csepp) felszínébe folyamatosan gázmolekulák ütköznek. Ha a csepp nincs termodinamikai egyensúlyban az azt körülvevő gőzzel, akkor a körülményektől függően a gázmolekulák vagy beépülnek a cseppbe (kondenzáció, pozitív nettó fluxus), vagy pedig molekulák távoznak a csepp felszínéről (párolgás, negatív nettó fluxus). A légköri aeroszol részecskék növekedésének legfontosabb folyamata a kondenzáció. A kondenzáció hajtóereje a cseptől távoli környezet (p_∞) és a csepp felszíne között fennálló gőznyomásbeli (p_s), illetve koncentrációbeli ($C_\infty - C_s$) különbség. Egykomponensű, gömb alakú részecskék átmérőjének változása a következő egyenlettel adható meg (Seinfeld és Pandis, 2006):

$$\frac{dD_p}{dt} = \frac{4D_i M}{\rho D_p} \beta_M (C_\infty - C_s), \quad (10)$$

ahol t az idő, D_i , M és ρ a kondenzálódó gőz biner diffúziós állandója levegőben, moláris tömege és sűrűsége, $\beta_M(D_{p,i})$ pedig a tömegfluxus korrekciós faktora, ami a kis és nagy

részecskék közötti kondenzációs fluxusbeli (eltérő felületnagyság miatti) különbségeket veszi korrekcióba. Kis cseppméretnél ugyanis a gőzmolekulák diszkrét entitások (molekuláris áramlás tartománya), nagy átmérők esetében viszont folytonos közegnek tekinthetőek (kontinuum tartomány). Ezen tényező a Fuchs–Sutugin egyenletből számítható ki (Fuchs és Sutugin, 1971):

$$\beta_M = \frac{1 + Kn}{1 + \left(\frac{4}{3\alpha} + 0,337\right)Kn + \frac{4}{3\alpha}Kn^2}, \quad (11)$$

ahol α a tapadási vagy térkitöltési hányados.

Koaguláció

Az aeroszol részecskék nem csak a diszpergáló közeg gázmolekuláival, hanem egymással is ütköznek. Azt a folyamatot, amely során két összeütköző részecske összetapad, és a továbbiakban egy részecskét alkot, koagulációnak nevezzük (Mészáros, 1997). A folyamat során tehát csökken a részecskeszám-koncentráció, a részecskeméret viszont nő. A koaguláció sebessége a részecskék koncentrációjától és az ütközés (koaguláció) hatékonyságától függ. A hatékonyság viszont az ütköző részecskék relatív sebességének és az ütközési hatáskeresztmetszetek függvénye.

A koaguláció hatásfokát két, $[u, u+du]$, illetve $[v, v+dv]$ közötti térfogatú részecskére a koagulációs tényező vagy koagulációs kernel, $K(u,v)$ adja meg. A kondenzációra vonatkozó megfontolások (szabad molekuláris áramlás, kontinuum tartomány) a koagulációra is érvényesek. A koagulációs tényező a következő képlettel számolható ki (Fuchs, 1964; Dal Maso, 2006):

$$K(v, u) = \frac{K_C}{\frac{r_{uv}}{r_{uv} + \sigma_{uv}} + \frac{4D_{uv}}{\bar{c}_{uv}r_{uv}}} \quad (12)$$

ahol r_{uv} a részecskék ütközési távolsága: $r_{uv} = \frac{1}{2}[D_p(u) + D_p(v)]$, σ_{uv} az ütközési hatáskeresztmetszet, D_{uv} a biner diffúziós állandó (ha a részecskék egymástól függetlenül mozognak, akkor értéke $D_u + D_v$), \bar{c}_{uv} pedig a részecskék relatív termikus sebessége:

$\bar{c}_{uv} = \sqrt{\bar{c}_u^2 + \bar{c}_v^2}$. K_C , a kontinuum tartomány koagulációs együtthatója pedig a következő képlettel számolható ki:

$$K_C = 4\pi r_{uv} D_{uv}. \quad (13)$$

A koaguláció akkor igazán hatékony, ha az ütköző részecskék között nagy méretkülönbség van, továbbá a nagyméretű részecske lassan, a kicsi pedig gyorsan mozog (Dal Maso, 2006). Emiatt ha a frissen nukleálódott, gyorsan mozgó (nagy diffúziós állandójú) részecskék nem nőnek elég gyorsan, akkor a nagyobb méretű részecskék könnyen bekebelezik őket („koagulációs scavenging”). Ez akár azt is eredményezheti, hogy a nukleáció során keletkezett új aeroszol részecskék nem nőnek a műszeresen detektálható mérettartományba.

2.3.1 Emissziós források

A finom és ultrafinom részecskéknek biogén és antropogén forrásai is vannak. Mechanikai folyamatok során azonban $1\ \mu\text{m}$ -nél kisebb részecskék már nem keletkeznek. Ilyen részecskék antropogén forrásból magashőmérsékletű folyamatok során keletkeznek. A finom és ultrafinom részecskék legfőbb forrása a gépjárműközlekedés, illetve a fűtés és égetés. Előbbi forrás tipikusan a háztartásokhoz, míg utóbbi inkább az iparhoz, erőművekhez köthető. A gépjárművek általában 20–100 nm átmérőjű (Ristovski *et al.*, 1998; Shi és Harrison, 1999; Wählin *et al.*, 2001) részecskéket emittálnak, míg fűtés, tüzelés során leginkább 35–100 nm átmérőjű részecskék kerülnek a levegőbe (Qian *et al.*, 2007). A szubmikrométeres mérettartományba tartoznak még a vírusok és néhány baktérium (bioaeroszol), valamint a füstöt alkotó részecskék.

A részecskeképződés végbemehet a gépjárművek motorjában vagy a kipufogógázában is. A részecskék mindkét esetben forró gőzökből képződnek (például VOC-k, PAH-ok), az elegy hőmérséklete pedig folyamatosan és gyorsan csökken. Az ennek hatására kialakuló túltelítettség miatt a gőzök kondenzálódni fognak a meglévő kondenzációs magokon. Mivel a motorban és a kipufogógázban is rendkívül nagy a gőzök koncentrációja, ezért a részecskék nagyon gyorsan megnőnek, és jóval nagyobbak lesznek, mint frissen nukleálódott társaik, amelyek mindössze 1–1,5 nm átmérőjűek. A dízelüzemű gépjárművek régebben sok kormot emittáltak (egy ilyen, gömbökből felépülő klaszter látható a 4d ábrán), a katalizátorok fejlődésével és részecskeszűrők alkalmazásával azonban a töredékére csökkent az emissziójuk.

2.3.2 A nukleáció

A nukleáció vagy gócképződés egy olyan, fázisváltással járó folyamat, mely során egy adott fázisból egy másik, rendezettebb fázis keletkezik. Jó példa erre többek között a fagyás, buborékképződés a folyadékban, vagy a túltelített oldatból történő kristályosítás. A nukleáció a légköri aeroszol részecskék egyik legfontosabb képződési folyamata, mely során gáz- vagy gőzfázisú molekulákból kondenzált – tehát folyadék vagy szilárd – fázis, részecskék keletkeznek.

A nukleáció elméleti leírásának többféle megközelítése létezik: a fenomenologikus, a kinetikus és a mikroszkopikus (molekuláris) megközelítés. A fenomenologikus megközelítésben a klaszterképződést a szabadentalpia megváltozásával fejezik ki. A számolás során makroszkopikus mennyiségeket (felületi feszültség, sűrűség) is használnak. Ebbe a csoportba tartozik az egyik legismertebb leírás, a klasszikus nukleációs elmélet (classical nucleation theory, CNT), melynek alapjait már az 1920-as években lerakták (Volmer és Weber, 1925; Farkas, 1927). A klasszikus nukleációs elmélet hiányossága, hogy kapilláris megközelítés használatával kontinuum termodinamikai számításokat végez a klaszterekre, vagyis azt feltételezi, hogy azok fizikai tulajdonságai megegyeznek a tömbfázis tulajdonságaival. A klaszterek azonban csak néhányszor tíz molekulából állnak, ezért a fenti megközelítés érvényessége erősen kérdéses. Az elmúlt évtizedekben azonban sokat pontosítottak az elméleten, elsősorban a kapilláris megközelítés korrekcióba vételével.

A kinetikus nukleációs elméletben a klaszterképződési energiák megbecslése nélkül lehet meghatározni a nukleációs sebességet. Ebben az elméletben egy sor sebességi (kinetikai) egyenlettel írják le a különböző méretű klaszterek koncentrációváltozását, melyben a klaszterekbe molekulák (monomerek) épülnek be, vagy lépnek ki abból (Seinfeld és Pandis, 2006). A molekuláris megközelítés során a klaszterek szerkezetét és a klaszterképződés szabadentalpia-változását leginkább számítógépes szimulációkkal. A szimulációk során egy túltelített, gázszerű szerkezetből indulnak ki, és minden egyes molekulára megoldják a mozgásegyenleteket. A szimulációk során gyakran használnak sűrűségfüggő számításokat (density functional theory, DFT). A sűrűségfüggő elmélet alapján minden nukleáló rendszer szerkezete inhomogén, a nemegyes rendszer szabadentalpiája pedig az átlagos sűrűség egy egyedi funkcionálja, melyben a sűrűségminimumok határozzák meg a termodinamikai állapotokat egy adott hőmérsékleten.

A klasszikus megközelítésben (CNT) nukleáció előfeltétele, hogy a rendszer termodinamikailag instabil állapotba kerüljön, a folyamat pedig tulajdonképp az új fázis egy magjának, részecskéjének *irreverzibilis* képződése. A keletkezett *részecskék* tehát már új fázisba tartoznak. A nukleáció során klaszterek képződnek, ezért több molekulára, illetve azok aggregációjára van szükség. Az, hogy adott körülmények között melyik fázis stabil, az energia-minimalizálás és az entrópia-maximalizálás közötti kompetitív folyamatoktól függ. A molekulák aggregációja révén csökken az entrópia, és ezáltal a szabadentalpia is. Ez energetikailag kedvező folyamat. Emellett azonban új felületet is létre kell hozni, ami viszont energiabefektetéssel jár (megváltozik a határfelületi energia). Feltételezvé, hogy a keletkező részecske gömb alakú, a szabadentalpia megváltozása a klaszterképződés során a következő egyenlettel fejezhető ki homomolekuláris, homogén nukleáció esetén (Seinfeld és Pandis, 2006):

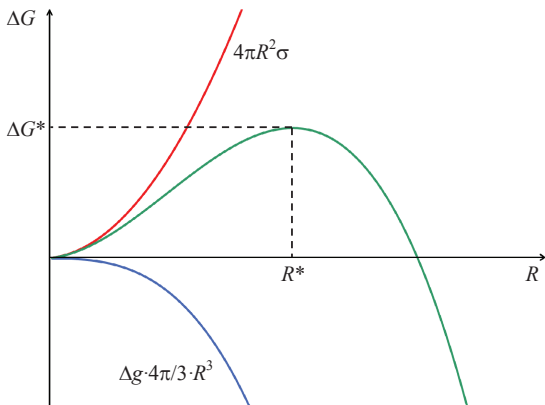
$$\Delta G = -\frac{4\pi}{3}R^3 \frac{kT}{v_l} \ln S + 4\pi R^2 \sigma, \quad (14)$$

ahol R a részecske (klaszter) sugara, v_l egy molekula térfogata a folyadék fázisban, σ a felületi feszültség, S pedig a túltelítettség, ami a parciális gőznyomás (p_A) és az egyensúlyi (telítési) gőznyomás $p_A^\circ(T)$ hányadosaként határozható meg:

$$S = \frac{p_A}{p_A^\circ(T)}. \quad (15)$$

A (14) egyenlet jobb oldalának első tagja a gőz–folyadék átmenet során végbemenő szabadentalpia-csökkenést fejezi ki, értéke a túltelítettségtől függően pozitív ($S < 1$), negatív ($S > 1$) és zérus ($S = 1$) is lehet. A második tag a folyadék–gőz határfelület közötti energiatöbbletet adja meg; új felület létrehozása energiabefektetést igényel, így ez a tag mindig pozitív, és a sugárral négyzetesen nő.

Ha a rendszer telítetlen ($S < 1$), akkor a (14) egyenlet első és második tagja is pozitív, tehát a klaszterképződés során $\Delta G > 0$. Ez energetikailag kedvezőtlen, ezért ilyen körülmények között nem megy végbe nukleáció, a kondenzáció tiltott. Még telített gőz ($S = 1$) esetében se mehet végbe nukleáció, mert a szabadentalpia-változás még ekkor is pozitív. Ha azonban túltelítettség alakul ki, tehát $S > 1$, akkor a (14) egyenlet jobb oldalának első tagja negatív lesz, ráadásul a sugár harmadik hatványával csökken az értéke. A két folyamat, illetve ezek eredője a 8. ábrán látható szemléletesen.



8. ábra: A szabadentalpia változása klaszterképződés során, túltelítettség ($S > 1$) esetén. A piros vonal a felület létrehozásához szükséges energiát, a kék tag a fázisátmenet során végbemenő energiacsökkenést, a zöld vonal pedig a kettő összegét szemlélteti. R^* a kritikus klaszterméretet, ΔG^* pedig a kritikus klaszter létrehozásával járó szabadentalpia-változást jelöli.

A klaszternövekedés (kondenzáció) az adott fázisban jelen levő molekulák véletlenszerű ütközésének sorozata. Kis klaszterek esetében a fázisátmenetből származó energianyereség ($\propto R^3$) kisebb, mint az új felület létrehozásához szükséges energia ($\propto R^2$), viszont a részecskeméret növekedésével nagyobb lesz annál. Emiatt azonban kialakul egy energiagát (ennél a sugárnál a szabadentalpiának maximuma van, illetve $\Delta G = 0$). A kritikus energiához tartozó sugarat a kritikus klaszter sugarának nevezzük, és R^* -gal, az ehhez tartozó szabadentalpiát pedig ΔG^* -gal jelöljük. A klaszternek le kell győznie az energiagátát ahhoz, hogy utána (ha $R > R^*$) a növekedése energetikailag kedvezővé váljon, és ezáltal spontán végbemelessen, mely $R < R^*$ esetében reverzibilis. Az $R = R^*$ metastabil egyensúlyi helyzet. Feltételezve, hogy $\partial \Delta G / \partial R = 0$, R^* és ΔG^* értéke a (14) egyenletből a következő módon fejezhető ki:

$$R^* = \frac{2\sigma v_l}{kT \ln S}, \quad (16)$$

$$\Delta G^* = \frac{4\pi}{3} R^{*2} \sigma = \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3 v_l^2}{(kT \ln S)^2}. \quad (17)$$

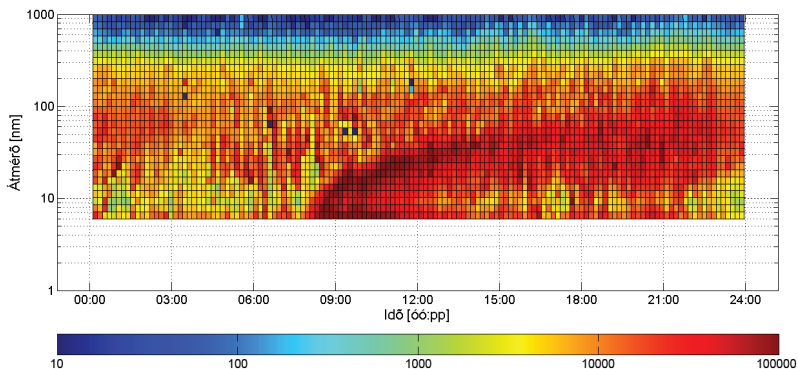
A kritikus klaszterhez tartozó sugárig a részecskék instabilak (könnyen elpárologhatnak) és lassan nőnek, a kritikus sugár után viszont már stabilak, és gyorsan nőnek. A növekedést azonban erősen korlátozza, hogy a görbült felületekhez tartozó egyensúlyi gőznyomás jóval nagyobb, mint a sík felületek esetében. Ezt Kelvin-effektusnak nevezik (Zhang *et al.*, 2012). A nukleáció legfontosabb paramétere a nukleációs sebesség (J), ami az atmoszféra modellek egy lényeges szimulációs paramétere (Zhang, 2010). A klasszikus nukleációs elméletben (CNT) a J kifejezhető a ΔG^* ismeretében:

$$J = J_0 \cdot \exp(-\Delta G^*/k_B T), \quad (18)$$

ahol a J_0 preexponenciális faktor kísérleti adatokból meghatározható.

Nukleációhoz kondenzációképes gőzökre van szükség. Olyan vegyületek lehetnek tehát potenciális kondenzációs magok, amelyeknek kicsi a gőznyomásuk, hiszen így könnyebben tudnak kondenzálódni. Egyúttal az is szükséges, hogy a nukleáció végbemeneteléhez kellően nagy koncentrációban jelen legyenek a levegőben. Ezen megfontolások, valamint kísérleti és terepi mérések alapján a kénsav potenciális nukleálódó, nukleációt „beindító” (trigger) anyag a kénsav. Gőznyomása kicsi, <0,001 hPa 25°C-on (Chronic Toxicity Summary, 2001), átlagos koncentrációja pedig nagyságrendileg 10^5 – 10^7 molekula cm^{-3} (Kulmala, Pirjola és Makela, 2000), ami mintegy 10^{-19} – 10^{-17} mol (0,1–10 amol) cm^{-3} .

Minden újrézecske-képződés első, meghatározó lépése a nukleáció, azonban nem minden nukleációból lesz észlelhető újrézecske-képződés. Ez elméleti és gyakorlati okokra is visszavezethető. A legkisebb részecskénél relatíve nagyon nagy a koagulációs nyelő, ezért ha kellően nagy koncentrációban vannak jelen nagyobb (néhány 100 nm-es, esetleg pár mikronos) „öreg” részecskék, akkor előfordulhat, hogy bár történik nukleáció, de a nagyobb részecskék lényegében azonnal „bekebelezik” a frissen nukleálódottakat, és így nem történik újrézecske-képződés. Ettől függetlenül természetesen szennyezettebb levegőben is végbemehet újrézecske-képződés, ha a források elég nagyok a nyelőkhöz képest, és a részecskék gyorsan nőnek. Az indiai Újdelhiben a fejlettebb országokban átlagos 10 – $20 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ -es koncentráció többszörösénél, az erősen szennyezettnek számító $100 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ koncentrációsint felett is észleltek újrézecske-képződést (Kulmala *et al.*, 2005). Ha nem is ennyire szélsőségesen nagy koncentrációknál, de az átlagosnál jóval szennyezettebb levegőben, Budapest belvárosában, a Rákóczi úton (utcakanyon) is volt tapasztalható újrézecske-képződés, amelyre a 9. ábrán látható egy példa.



9. ábra: Újrészecske-képződés Budapesten a Rákóczi úton 2011. április 24-én, erősen szennyezett környezetben.

Kirkby és kutatócsapata 2011-ben igazolta a CERN Proton Szinkrotron részecskegyorsítóban végzett kísérletsorozatával (CLOUD Experiment), hogy a keveredési határretegben uralkodó hőmérséklet- és nyomásviszonyok között nem lehet végbe homogén biner kénsav–vízgőz nukleáció (Kirkby *et al.*, 2011). A kísérletek során egy 26,1 m³-es acéltartályba nukleációban részt vevő gázokat (kéndioxid, ammónia, ózon) engedtek, majd a tartályt a kozmikus sugárzás imitálására nagyenergiájú pionnyalábbal sugározták be. A részecskék koncentrációjának változását a legmodernebb analitikai készülékekkel (NAIS, SMPS, CPC-k, részecskeméret-növelők (particle size magnifier, PSM), tömegspektrométerek, gázkoncentráció-mérők, hőmérséklet, nyomás, UV sugárzás szenzorok) vizsgálták. A gázkoncentrációkon kívül a hőmérsékletet és a relatív nedvességet is szabályozták. Méréseik alapján már nyomnyi mennyiségű (100 ppt) ammónia is akár a százszorosára-ezerszeresére gyorsítja a nukleáció sebességét. A hőmérséklet változtatásával egyúttal azt is alátámasztották, hogy a homogén, biner nukleáció csak a szabad troposzférában jelentős.

Ionindukált nukleáció (ion induced nucleation, IIN) esetén a gőzök az ionokon kondenzálódnak (Winkler *et al.*, 2008). A töltés elektrosztatikus stabilizáló hatása miatt a nukleáció „gátja” lecsökken, mivel az ionokon végbemenő nukleáció termodinamikailag kedvezőbb, mint neutrális klasztereken. Nukleáció a levegőben lévő ionokon is megindulhat. A levegőben lévő ionok – melyek koncentrációja körülbelül $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ (Mészáros, 1997) – forrása a kozmikus sugárzás (Dickinson, 1975; Carslaw *et al.*, 2002),

valamint a radon radioaktivitása. A kozmikus sugárzás az ionképzés révén befolyásolhatná a légköri aeroszol részecskék keletkezését az ionindukált nukleáción keresztül (Yu és Turco, 2000; Laakso *et al.*, 2002; Lovejoy *et al.*, 2004; Yu, 2006; Yu *et al.*, 2008; Yu, 2010). A hosszútávú, nagyjából egy napciklusnyi ideig tartó mérési eredmények (Kulmala *et al.*, 2010) viszont azt mutatták, hogy az IIN a nukleációs napok átlagosan kevesebb, mint 10%-át adja. Ezen felül nem találtak semmilyen korrelációt a nukleációs napok száma és a kozmikus sugárzás intenzitása között, így kijelenthető, hogy a kozmikus sugárzásnak nincs szignifikáns hatása a légköri nukleációra (Kulmala *et al.*, 2010).

2.3.3 A meteorológiai paraméterek hatása

A légkörben végbemenő nukleáció hatására bekövetkező koncentrációváltozás bonyolult kémiai reakciók (többek között fotooxidáció) és fizikai folyamatok (kondenzáció, koaguláció) összességének eredője. A forrásokat és a nyelőket azonban a mikrometeorológiai paraméterek is jelentősen befolyásolják. A legnagyobb hatása a napsugárzásnak van, mivel a nukleáció kezdeti szakaszában végbemenő reakciók fényt igényelnek. A napsugárzás jelentősége elsősorban a hidroxilgyök képzésében mutatkozik meg, ami a levegőben lévő vízgőzből keletkezik (Bozó, Mészáros és Molnár, 2006). A hidroxilgyök és a kéndioxid kétféle reakciójában pedig kénsav keletkezik (Finlayson-Pitts és Pitts Jr., 2000), aminek kulcsfontosságú szerepe van a légköri nukleációban. Mivel a globálisugárzás intenzitása a nap folyamán napkeltétől napnyugtáig erősen változik, ezért a hidroxilgyök és a kénsav koncentrációja is nagymértékben ingadozik.

A napsugárzás intenzitása a földrajzi szélesség és a domborzat mellett az évszaktól is függ. Többek között ezért is van az, hogy a legtöbb, planetáris határretegben található mérsékelt övezeti környezetben a nukleáció gyakorisága, sőt többnyire a képződési és növekedési sebességek nagysága is – átlagban – nagyobbak tavasszal és nyáron, mint ősszel vagy télen. Ezen paramétereket természetesen erősen befolyásolja a források és nyelők (évszakos) változása is. Tiszta környezetben, ahol a biogén emisszió a fő forrás, nagyobb fluktuációk lehetségesek, mint egy szennyezettebb, például nagyvárosi környezetben, ahol a biogén forrás mellett van egy többé-kevésbé állandó forrásereőségű antropogén járuléka is.

Mivel a fotokémiai folyamatok intenzív napsugárzást igényelnek, ezért a nukleációs napok átlagban valamivel melegebbek, mint a nukleációmentes napok. A hőmérséklet, vagy annak fluktuációja alapján azonban még egyáltalán nem lehet következtetni a nukleációra,

mivel a hőmérsékletnövekedés pusztán következmény, de nem ok. Jelentős tényező a relatív nedvesség (RH) is, ugyanis a hidroxilgyök koncentrációja a napsugárzás intenzitása mellett a levegő vízgőz-koncentrációjától is függ (Hamed, 2010). A nagy RH azonban limitálja a hidroxilgyök, ezáltal pedig a kénsav képződését, de más, a nukleációban vagy az azt követő növekedésben részt vevő vegyület keletkezését is korlátozhatja. Nagy RH esetében a napsugárzás intenzitása (az UV sugárzás) is csökken, ami kedvezőtlen a fotokémiai reakciók szempontjából, ráadásul a részecskék intenzívebb higroszkopikus növekedése révén a koagulációs és a kondenzációs nyelő is nő (Hamed *et al.*, 2011). Ugyan a koagulációs nyelő növekedésének viszonylag kicsi a hatása, de a fenti tényezőkkel együtt a forráserősség csökkenését idézi elő. Összességében a nagy relatív nedvesség nem kedvez a nukleációnak. Ha mégis végbemegy újrézecske-képződés nagy RH-n, akkor a képződési sebesség relatíve kicsi lesz (Hamed *et al.*, 2011). A napsugárzás és a *relatív* nedvesség között antikorrreláció van: a napsugárzás (növekvő hőmérséklet) hatására a relatív nedvesség akkor is csökken, ha az abszolút nedvesség nem változik.

A nukleációnak a környezettől függően lehet szélirány-függősége, ugyanis az eltérő eredetű, „minőségű” légtömegek között jelentős eltérés lehet a nukleáció paramétereinek (a források és nyelők intenzitásának) befolyásolásában. Eltérés mutatkozhat az emissziós források (mind biogén, mind antropogén) erősségében, az emittált vegyületek összetételében, a légszennyezettségben (gáznemű- és aeroszol komponensek), a légtömegben lévő aeroszol méreteloszlásában. A hosszútávú transzporthoz kellően nagy légköri tartózkodási idő szükséges, ezek a részecskék pedig az akkumulációs módusba tartoznak. Ha egy adott területen nagy a biogén emisszió (például egy tiszta levegőjű, erdővel borított területen), és ezáltal számottevő a VOC-k koncentrációja, akkor az a terület, az onnan származó légtömeg növeli a források intenzitását, és ezáltal a nukleációs „robbanás”, „burst” esélyét és nagyságát is, az oda érkező szennyezett levegő (nagy háttéraeroszol-koncentráció) viszont elfojthatja az újrézecske-képződést.

Míg egyes légszennyező komponensek (kéndioxid, ammónia, VOC-k, ózon, illetve az aminok) a (foto)kémiai reakciók révén közvetve vagy közvetlenül növelik a nukleációs magok vagy a kondenzációképes gőzök mennyiségét, és ezáltal a forráserősséget, addig a meglévő aeroszol részecskék (háttér aeroszol – tipikusan az akkumulációs módus részecskéi) növelik a nyelőket. A koagulációs és a kondenzációs nyelő (*CoagS* és *CS*) nagyságát erősen befolyásolja az aeroszol koncentrációja és méreteloszlása.

3. Kísérleti rész

A különböző aeroszol mérés technikák tulajdonságait nagy alaposággal összefoglalta Flagan (1998) és McMurry (2000a és 2000b), valamint Czitrovsky (2010). A készüléket három főbb csoportba, az aerodinamikai, optikai és elektrosztatikus elven működő rendszerek közé lehet besorolni. Mindhárom csoport készülékei alkalmasak az aeroszol részecskék méreteloszlás vizsgálatára, azonban az ideális készülék erősen alkalmazásfüggő.

A klasszikus, aerodinamikai elven működő kaszkád impaktorok különböző változatai már több, mint negyven éve ismertek és széleskörűen használtak. Időbeli felbontásuk erősen korlátozott. Mérettartományuk néhány tized μm -tól nagyjából 10–20 μm -ig terjed, ám a részecskéket – a készüléktől is függően – viszonylag kevés fokozatra gyűjtik, úgyhogy a felbontásuk erősen korlátozott. Az optikai elven működő készülékek (Czitrovsky, 2010) csoportjába tartozik többek között az OPC (Optical Particle Counter), illetve a magyar fejlesztésű, két hullámhosszú, négy detektoros aeroszol analizátor (dual wavelength optical particle spectrometer, DWOPS; Czitrovsky, Nagy és Kerekes, 2009) is. A készülékek időbeli és csatornák közötti felbontása nagy. Ezeknél a készülékeknél a legkisebb detektálható részecskeméret azonban 100 nm-nél nagyobb, ezért elsősorban a finom légköri aeroszol vizsgálatára, méreteloszlásának meghatározására alkalmasak, a nukleáció vizsgálatára már kevésbé ideálisak.

Az elektrosztatikus elven működő készülékek a részecskék elektromos mozgékonyágát mérik. A jelenlegi módszerek közül ezzel a technikával érhető el a legkisebb detektálható részecskeméret, ami az aeroszol részecskék folyamatainak, elsősorban a nukleáció vizsgálatához elengedhetetlen. Az Air Ion Spectrometer (AIS) és a Balanced Scanning Mobility Analyzer (BSMA) a kisebb, nukleáló részecskék, ionok vizsgálatára alkalmas a viszonylag szűk, rendre a 0,5–55 nm, illetve a 0,4–6,3 nm közötti átmérő-tartományban (Laakso *et al.*, 2004). Az aeroszol-kutatás számára leginkább érdekes mérettartomány (<100 nm) vizsgálatára azonban az elektromos mozgékonyágon alapuló részecskeméret szeparátor, a DMPS (Differential Mobility Particle Sizer), részben pedig a kereskedelmi forgalomban is kapható SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) rendszerek terjedtek el. Ezek olyan analitikai készülékek, amelyek több mint két, de akár közel három nagyságrendnyi átmérő-tartományban képesek viszonylag nagy térbeli és időbeli felbontással, nagy koncentráció-tartományt átfogó, emellett megbízható online mérési

adatokat szolgáltatni, míg a többi eszköz a vizsgálható mérettartományban, koncentrációkban és/vagy a felbontásban erősebb korlátokat szab. A kutatási céljaimhoz – amely magában foglalta a légköri nukleáció tanulmányozását is – a DMPS jellemző paraméterei voltak a legideálisabbak, ezért méréseinket egy ilyen készüléken végeztük.

3.1 Az elektromos mozgékonyágon alapuló részecskeméret szeparátor

Az elektromos mozgékonyágon alapuló részecskeméret szeparátor (Differential Mobility Particle Sizer, DMPS) az ultrafinom méretű aeroszol részecskék méreteloszlásának meghatározására szolgáló rendszer, mely a részecskéket azok elektromos mozgékonyága alapján választja el, a koncentrációjukat pedig adiabatikus expanzió után, fényszórás segítségével határozza meg. Méréstartománya nagyjából 3 nm-től 1 μm -ig terjed az alkalmazási területtől és a készülék típusától függően. Az alsó méréshatár a légköri folyamatok és a nukleáció vizsgálata szempontjából kritikus. Az áramlászó (Vakkari, 2008) és a kettős DMPS-ek (twin DMPS: 2 DMA + 2 CPC; tulajdonképp 2 DMPS kombinációja) rendelkeznek a legkisebb, 10 nm alatti alsó detektálási határral (D_{50} , ahol a detektálási hatásfok 50%), ami alkalmassá teszi ezen készülékeket a nukleáció vizsgálatára.

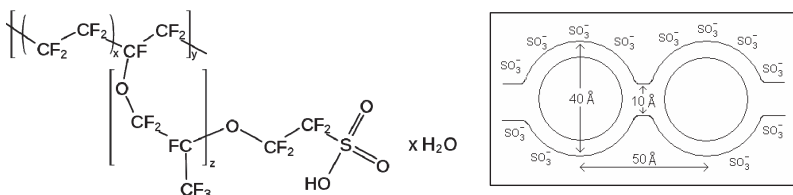
A DMPS három fő részből áll: a neutralizálóból, ami egy bipoláris töltő (radioaktív sugárforrás), az elektromos mozgékonyág analizátorból (Differential Mobility Analyzer, DMA) és a kondenzációs részecskeszámológóból (Condensation Particle Counter, CPC). A DMPS-sel mért koncentráció–feszültség adatok csak abban az esetben konvertálhatóak méreteloszlássá, ha az aeroszol egyensúlyi töltéseloszlása biztosított. Ezt a célt szolgálja a neutralizáló. Többféle módszer is ismeretes, unipoláris (például koronakisülés) és bipoláris neutralizálókat egyaránt használnak. A gyakorlatban azonban leginkább a bipoláris diffúziós típusok terjedtek el, melyek mind α - vagy lágy β -sugárzó radioaktív források. A leggyakrabban használt sugárforrások közül α -sugárzó például a ^{241}Am vagy a ^{210}Po , a ^{63}Ni és a ^{85}Kr pedig β -sugárzó. Az átlagos aktivitások α - illetve β -sugárforrások esetében nagyságrendileg 30 kBq, illetve 300 MBq. Az α - vagy β -részecskék ütköznek a levegő molekuláival, és részben ionizálják azokat. Ezek az ionizált molekulák pedig az aeroszol részecskékkal ütköznek, a sorozatos ütközések hatására pedig kialakul az egyensúlyi töltéseloszlás. Külső (elektromos) teret ilyenkor tehát nem használnak.

3.1.1 A neutralizáló

A DMA-ba jutó aeroszol részecskék (lásd 11. ábra) elektromos töltése először tehát a radioaktív sugárforrás segítségével egyensúlyi töltéseloszlássá alakul. A részecskék egy bizonyos hányada töltéssel rendelkezik (Wiedensohler, 1988). Ezen töltött részecskék állandó elektromos térben az elektromos mozgékonyaságuknak megfelelő sebességgel mozognak a belső elektród felé (sugár irányban). Az elektromos mozgékonyaság pedig a részecske töltésének és méretének függvénye, ami a (8) egyenlet alapján meghatározható.

Az ionizáló folyamatok során a poláris molekulákból – amilyen a víz is – képződött kisméretű ionok nagyobb méretű, stabilis klaszterekké – víz esetén hidrónium klaszterekké (Thurman, 1977) – alakulhatnak. Nedves levegőben könnyebben keletkezhet elektromos ív (rövidzárlat), ezért a DMPS-sel megbízhatóan csak száraz levegő mérhető. A DMA-ban ugyanis az elektromos térerősség megközelíti a 10 kV cm^{-1} -es értéket (az 1000 nm-es csatorna esetén a feszültségesés körülbelül $7,3 \text{ kV } 0,8 \text{ cm}$ -en), amelynél nagyobb térerősség esetén már keletkezhetne elektromos ívkisülés (Vakkari, 2008). Ez egyrészt károsítaná a DMA-t, és rontaná a későbbi megbízhatóságát, másrészt a fém felület marása során keletkező aeroszol részecskék a mérési eredményt is pontatlanná tennék. A fenti okok miatt a vizsgálandó levegő vízgőztartalmát célszerű lecsökkenteni; a cél az, hogy a relatív nedvesség mindig 30% alatt maradjon. A száraz átmérők mérése a különböző légköri helyzetekre vonatkozó adatok összehasonlítását is elősegíti. A relatív nedvesség csökkentésére szárítót használnak, ami a modernebb készülékeknél nafion membrán alapú.

A nafion egy speciális, szulfonált tetrafluoretilén alapú fluoropolimer-kopolimer (Heitner-Wirguin, 1996; Mauritz és Moore, 2004), aminek kémiai felépítése a 10. ábrán látható. Speciális tulajdonsága, hogy szelektíven vízáteresztő. A membrán hidratálódásával megváltozik a nafion morfológiája, és egy klaszter-csatorna/hálózatszerű szerkezetből (egyfajta inverz micella) rúdszerűvé változik (Mauritz és Moore, 2004).

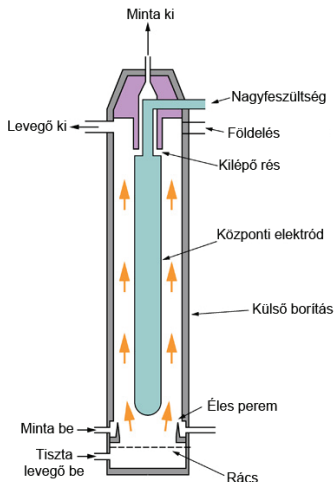


10. ábra: A nafion szerkezete és a klaszter-hálózat modell.

A nafion szárító működéséhez ellenáramlás kell, melyhez száraz, részecskementes levegő szükséges. Az általunk használt áramlászváltó DMPS-nél a relatív nedvesség mindig 30% alatt maradt, az esetek többségében azonban még 20%-nál is kevesebb volt.

3.1.2 Az elektromos mozgékony analízátor

Az elektromos mozgékony analízátor, a DMA (Differential Mobility Analyzer) szeparálja, frakciókba rendezi a részecskéket azok elektromos mozgékonyasága alapján (Flagan, 1998). Mivel az elektromos mozgékonyaság arányos a részecske mobilitási átmérőjével (lásd (8) egyenlet), ezért a részecskék a méretük szerint is szeparálhatóak. A DMA felépítése a 11. ábrán látható. A fém házban, ami külső elektródként szolgál, egy koaxiális, henger alakú belső elektród van elhelyezve. A mérés során egy szivattyúval rögzített áramlási sebességgel nagytisztaságú száraz, részecskementes levegőt (sheath air, „pajzs” levegő, Q_{sh}) áramoltatunk végig a DMA belső elektródja körül, a vizsgálandó aeroszol mintát pedig a pajzs levegő és a külső elektród közé vezetjük. A pajzs levegő a DMA-n belüli párolgás megakadályozását szolgálja (Vakkari, 2008). A belső elektródra kapcsolt feszültség, azaz a külső és a belső henger közötti potenciálkülönbség – tulajdonképp az elektromos térerősség – változtatásával elérhető, hogy a kilépő résen csak



11. ábra: Az elektromos mozgékony analízátor (DMA) elvi felépítése.

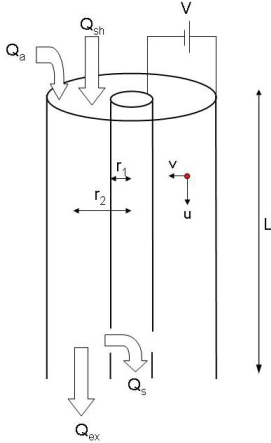
az adott elektromos mozgékonyaságú aeroszol részecskék tudjanak áthaladni. A nagyobb elektromos mozgékonyaságú (kisebb) részecskék a rés elérése előtt a belső elektródnak ütköznek, a kisebb mozgékonyaságú (nagyobb méretű, nagyobb tehetetlenségű) részecskék pedig a levegőfelesleggel (exhaust) távoznak. Ezen okok miatt a résen átáramló aeroszol közel monodiszperz lesz. Bár a DMA-val csak a töltött részecskék szeparálhatóak, de a részecskeméret-függő egyensúlyi töltéseloszlás ismeretében a teljes, a töltetlen részecskéket is tartalmazó koncentráció is meghatározható. Ha pedig a mérés során változtatjuk a feszültséget, akkor mindig különböző mozgékonyaságú (méretű) részecskéket tudunk szeparálni, vagyis meghatározhatjuk a részecskeszám méreteloszlást.

Az áramlásváltó DMPS-ben Hauke-típusú, 28 cm hosszúságú, úgynevezett hosszú DMA található. Ez az analizátor hengeres típusú. Külső elektródjának sugara 33 mm, a belső hengeré pedig 25 mm. Elvileg egyetlen (hosszú) DMA is elég lehetne az aeroszol részecskék vizsgálatára a 3–1000 nm-ig terjedő mérettartományban, azonban ez két technikai korlát miatt nem valósítható meg. Egyrészt 10 nm alatt a diffúziós veszteség a hosszú DMA-ban nagyon megnő, a DMA átviteli függvénye pedig annyira kiszélesedik, hogy ezen részecskéket ilyen geometriájú analizátorral rendkívül nehéz pontosan megmérni. A 10 nm-nél kisebb részecskék elválasztására a rövid DMA az ideális, annál viszont a nagy részecskék mérésének vannak korlátai: túlságosan széles feszültségtartományra lenne szükség (kevesebb, mint 10 V-tól több, mint 10 kV-ig), amire a jelenlegi nagyfeszültségű tápegységek nem alkalmasak, mert nem elég pontosak és stabilak ilyen széles tartományban. Ezen felül a levegő átütési szilárdsága is korlátot szab; száraz levegőben körülbelül 10 kV cm^{-1} térerősség a felső határ (Vakkari, 2008), ami az elektródok közötti 8 mm-es távolság esetén 8 kV-os felső feszültséghatárt szab, ami viszont még nem lenne elegendő a legnagyobb részecskék szelektálásához. Nedvesebb levegőben tovább romlik a helyzet, ott ugyanis a felső térerősség-határ kisebb.

A hosszú DMA valamivel több, mint két nagyságrendnyi mérettartományt elérhetővé tesz aeroszol részecskék méréséhez. Az optimális mérési tartománya 20 nm-től 800 nm-ig, a teljes mérési tartománya pedig 10 nm-től 1 μm -ig terjed. Nagy hossza miatt azonban az igazán kisméretű részecskék ($D_p < 10 \text{ nm}$) szeparálására nem ideális a jelentős diffúziós veszteségek miatt. Ezen mérettartományban a kettős DMPS-ekben külön DMA-t és CPC-t használnak a pontosabb detektálás érdekében. A rövid vagy nano DMA-nak nevezett analizátor kifejezetten az ultrafinom részecskék mérésére (3–150 nm) lett kifejlesztve, amiből egyúttal az is következik, hogy a nagyobb méretű részecskék elválasztására – a fentebb leírt okok miatt – nem alkalmas. A veszteségek minimalizálása érdekében jóval

rövidebb a hosszú DMA-nál, mindössze 10,9 cm hosszú. Egy másik lehetséges megoldás az áramlászváltó DMPS, melyet ezen fejezet végén mutatok be részletesen.

A 12. ábrán látható hengeres DMA-ban, Q_a térfogatáramban, V feszültség hatására mozgó részecske sebessége két komponensre bontható, a v radiális és az u axiális komponensre, az L távolságra lévő résen pedig Q_s (monodiszperz) részecskeáram halad át.



12. ábra: Az aeroszol részecske mozgása a DMA-ban.

Jelölések: Q_a : aeroszol térfogatáram, Q_s : monodiszperz részecskéket tartalmazó áramlás, Q_{sh} : „pajzs” (sheath) levegő térfogatárama, Q_{ex} : levegőfelesleg (excess); r_1 : a belső elektród (henger) sugara, r_2 : a külső elektród sugara, V : potenciálkülönbség az elektródok között, v , u : radiális és axiális sebességkomponensek, L : a belső elektród hossza (távolság a kilépő résig).

Vegyük a Q_{sh} és Q_{ex} áramlások átlagát:

$$Q = \frac{Q_{sh} + Q_{ex}}{2}. \quad (19)$$

Lamináris, dugószerű áramlást feltételezve az aeroszol részecske axiális (tengely irányú) sebességkomponensét az áramlási sebesség és a DMA geometriája (az elektródok sugara) határozza meg:

$$u = \frac{Q}{\pi(r_2^2 - r_1^2)}. \quad (20)$$

A radiális (sugár irányú) sebesség, a végső elektrosztatikus sebesség (v_{TE}) az elektromos térerősségtől és a részecske elektromos mozgékonyaságától függ:

$$v_{TE} = E \cdot Z_p. \quad (21)$$

A térerősséget pedig a következőképp fejezhetjük ki:

$$E = \frac{V}{r \ln \frac{r_2}{r_1}}. \quad (22)$$

A részecskék radiális sebességét az alábbi módon írhatjuk le:

$$\frac{dr}{dt} = -v_{TE} = -Z_p E(r). \quad (23)$$

A részecskéknek t_r idő kell ahhoz, hogy v_{TE} sebességgel r_2 -től r_1 -ig jussanak. A (22) és (23) egyenletek alapján a következő kifejezést kapjuk:

$$t_r = -\int_{r_2}^{r_1} \frac{r \ln \frac{r_2}{r_1}}{V Z_p} dr = \frac{\ln \frac{r_2}{r_1}}{V Z_p} \cdot \frac{1}{2} (r_2^2 - r_1^2). \quad (24)$$

A részecskéknek t_f idő kell ahhoz, hogy a Q térfogatáramban haladva eljussanak az L távolságban lévő kilépő résig:

$$t_f = \frac{L}{u} = \frac{L \pi (r_2^2 - r_1^2)}{Q}. \quad (25)$$

A DMA-t elhagyó monodiszperz áramlásban (Q_s) a DMA kilépő rését elérő részecskék esetében $t_f = t_r$. Így (24)-ből és (25)-ből:

$$\frac{L \pi (r_2^2 - r_1^2)}{Q} = \ln \frac{r_2}{r_1} \frac{r_2}{2 Z_p V} (r_2^2 - r_1^2), \quad (26)$$

amelyből Z_p kifejezhető:

$$Z_p = \frac{Q \ln \frac{r_2}{r_1}}{2 \pi L V}. \quad (27)$$

A mobilitási átmérő definíciója alapján (lásd (8) egyelet) a részecskeátmérő a (27) egyenlet felhasználásával az alábbi módon fejezhető ki:

$$D_p = \frac{2neC_c LV}{3Q\eta \ln \frac{r_2}{r_1}} = \frac{4neC_c LV}{3(Q_{sh} + Q_{ex})\eta \ln \frac{r_2}{r_1}}, \quad (28)$$

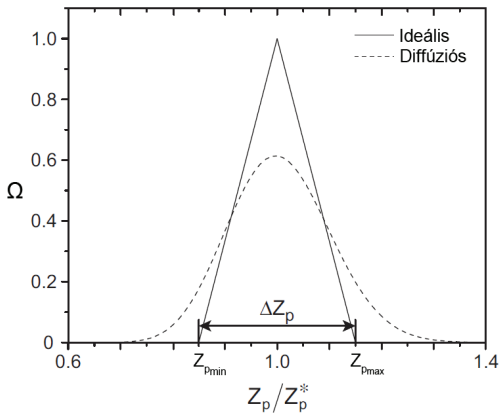
melyben az összes paraméter ismert vagy mérhető. A (28) egyenlet jobb oldala tartalmazza a C_c korrekciós tényezőt, amelyben szerepel a D_p (lásd (7) egyenlet), ezért az egyenlet megoldása kizárólag iterációval lehetséges.

A (28) egyenlet azonban csak akkor lenne teljes mértékben érvényes, ha a DMA által szeparált áramlás tökéletesen monodiszperz lenne, azonban ez fizikai okok miatt nem teljesülhet. Knutson és Whitby (1975) bevezették a DMA átviteli függvényét (Ω), amely

megadja egy adott elektromos mozgékonyaságú, DMA-ba jutó részecske DMA-n való átjutásának valószínűségét. Az átviteli függvény a következő egyenlettel adható meg (Knutson és Whitby, 1975):

$$\Omega = \frac{1}{Q_a} \max \left[0, \min \left(Q_a, Q_s, \left[\frac{1}{2}(Q_a + Q_s) - \left| 2\pi Z_p \Delta\Phi + \frac{1}{2}(Q_{sh} + Q_{ex}) \right| \right] \right) \right] \quad (29)$$

Egy idealizált DMA esetében a kiválasztott Z_p -nél az átviteli függvény értéke 1, minden más esetben pedig 0. A valós DMA-k átviteli függvénye viszont, amennyiben $Q_a = Q_s$, valamint $Q_{sh} = Q_{ex}$ (ami az esetek döntő többségében megvalósul), első közelítésben háromszög alakú, amit a 13. ábrán szemléltetnek. Az átviteli függvény középvonalához tartozó elektromos mobilitást Z_p^* -gal jelöljük. Ehhez az elektromos mozgékonyasághoz tartozik a mérendő mobilitási átmérő, D_p^* . A belépő rés fizikai kiterjedése miatt az elektromos mozgékonyaságnak diszperziója van. Az ebből adódó alsó és felső mobilitási határ pedig rendre $Z_{p_{min}}$ és $Z_{p_{max}}$, melyek között ΔZ_p a távolság (a mobilitás sáv szélessége). A DMA annál jobban közelíti az ideális esetet, minél jobban közelíti a Z_p^* -nál az átviteli függvény értéke az 1-et, és minél kisebb a ΔZ_p . A valós DMA-k esetében azonban a részecskék diffúziója miatt tovább torzul az átviteli függvény alakja, amely a háromszög csúcsai körül lekerekedik. Minél kisebbek a részecskék, annál nagyobb a diffúzió csúcshézagító hatása, ami egyúttal a csúcsmaximum jelentős csökkenését is jelenti.



13. ábra: A DMA idealizált és valós átviteli függvénye.

A 13. ábra alapján tehát $Z_{\rho_{\min}} = Z_p^* - \frac{\Delta Z_p}{2}$ és $Z_{\rho_{\max}} = Z_p^* + \frac{\Delta Z_p}{2}$. (30)

Mivel (8) alapján $Z_p \propto D_p^{-1}$, ezért a $Z_{\rho_{\min}}$, a legkisebb elektromos mozgékonyság a DMA-n még éppen átjutó „polidiszperz” áramlás felső, míg a maximumot jelentő $Z_{\rho_{\max}}$ a „polidiszperz” áramlás alsó részecskeméret-határát adja meg. Az elektromos mozgékonyság középértéke, Z_p^* a következő módon számolható ki a (27) egyenlet alapján:

$$Z_p^* = \frac{Q_{sh} + Q_{ex}}{4\pi L V} \ln \frac{r_2}{r_1}. \quad (31)$$

A ΔZ_p pedig a következő egyenlettel határozható meg:

$$\Delta Z_p = \frac{Q_a + Q_s}{2\pi L V} \ln \frac{r_2}{r_1}. \quad (32)$$

A $\Delta Z_p / Z_p$ arány pedig, ami az átviteli függvény relatív szélességét adja meg, kifejezhető az áramlási sebességek arányából:

$$\frac{\Delta Z_p}{Z_p} = 2 \cdot \frac{Q_a + Q_s}{Q_{sh} + Q_{ex}}. \quad (33)$$

Mivel az általunk használt DMPS zárt áramlási rendszerű, ezért – feltételezve, hogy nincs lyukadás a rendszerben – $Q_a = Q_s$, valamint $Q_{sh} = Q_{ex}$ mindkét áramlási módban. Így a (33) egyenlet tovább egyszerűsödik:

$$\frac{\Delta Z_p}{Z_p} = 2 \cdot \frac{Q_a}{Q_{sh}}. \quad (34)$$

A (30) és (34) egyenletek alapján $Z_{\rho_{\min}}$ és $Z_{\rho_{\max}}$ a következőképp is felírható:

$$Z_{\rho_{\min}} = Z_p^* - \frac{\Delta Z_p}{2} = Z_p^* - \frac{Q_a}{Q_{sh}} Z_p^* = Z_p^* \left(1 - \frac{Q_a}{Q_{sh}} \right), \quad (35)$$

$$\text{és } Z_{\rho_{\max}} = Z_p^* + \frac{\Delta Z_p}{2} = Z_p^* + \frac{Q_a}{Q_{sh}} Z_p^* = Z_p^* \left(1 + \frac{Q_a}{Q_{sh}} \right). \quad (36)$$

Ezekből pedig a $D_{\rho_{\min}}$ és $D_{\rho_{\max}}$:

$$D_{\rho_{\min}} = D_p^* \frac{C_{c,\min}}{C_c^*} \frac{1}{1 + \frac{Q_a}{Q_{sh}}}, \quad (37)$$

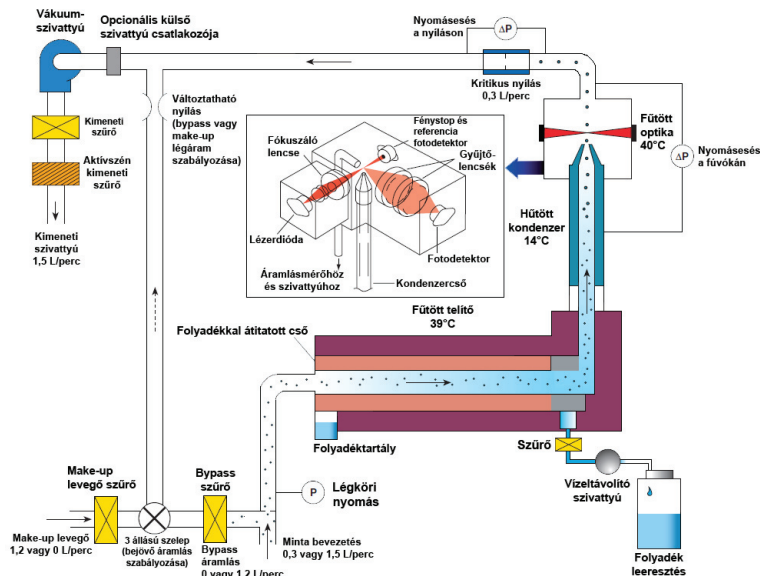
illetve

$$D_{p_{\max}} = D_p^* \frac{C_{c,\max}}{C_c^*} \frac{1}{1 - \frac{Q_a}{Q_{sh}}} \quad (38)$$

Mivel az általunk használt áramlásváltó DMPS rendszerénél a Q_a/Q_{sh} térfogatáramok aránya mindkét áramlási módban 0,1, ezért a $\Delta Z_p/Z_p$ hányados pedig mindig 0,2. A DMA átviteli függvénye, Ω kalibrálással meghatározható, pontos ismerete pedig nagyon fontos a részecskeméret-eloszlás pontos meghatározásához.

3.1.3 A kondenzációs részecskeszámoló

A közel monodiszperz aeroszol a DMA után egy részecskeszámolóba áramlik, ami a DMPS rendszer detektoraként szolgál. A kondenzációs részecskeszámoló felépítése a 14. ábrán látható. A részecskék számának meghatározása egy lézertióda fényének szórásával, egy fotodetektor segítségével történik.



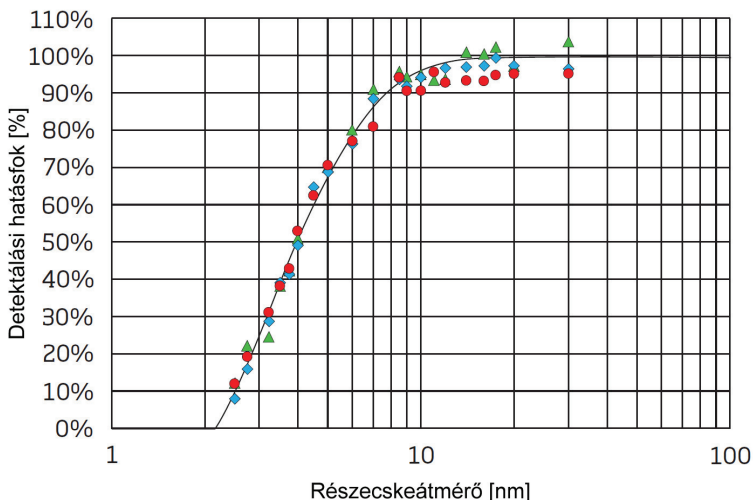
14. ábra: A kondenzációs részecskeszámoló (CPC) elvi felépítése (TSI CPC3775 manual).

Az ultrafinom mérettartományban azonban már nem hatékony a fényszórás (mivel a részecskék lényegesen kisebbek a lézerefény hullámhosszánál), ezért azokat először az optikailag jól detektálható mérettartományba kell „növeszteni” (Kulmala *et al.*, 2004). Ez a művelet (adiabatikus expanzió) egy munkafolyadék gőzének kondenzációjával megoldható. A munkafolyadékot egy telítőben (speciális anyagú fűtött cső) melegítik, ahol az áthaladó aeroszol minta összekeveredik a munkafolyadék gőzével, egyúttal hőmérsékleti egyensúlyt alakítanak ki.

Ezután a gőzzel telített mintát a kondenzzerben hirtelen lehűtjük, aminek hatására a gőz túltelítetté válik és kondenzálódni kezd. Ilyenkor az aeroszol részecskék kondenzációs magvakként szolgálnak. A legkisebb, 10 nm-nél kisebb részecskéket leszámítva a részecskék egységesen aktiválódnak (Saros *et al.*, 1996), és mindegyik körülbelül 10 μm méretűre növekszik. Az így létrejött részecskék már könnyen és hatékonyan megszámlálhatóak. A fókuszáló lencsén átbocsátott lézernyalábra merőlegesen bevezetett aeroszol minta egyedi részecskéinek fényszórását egy fotodetektor segítségével mérjük, az impulzusok száma pedig a részecskék számával arányos.

A gyakorlatban leginkább három munkafolyadékot használnak: 1-butanolt, vizet és izopropanolt. Mindegyik különböző kutatási területekhez ideális. Mivel az 1-butanol gőzének kicsi a diffuzivitása, ezért könnyebb gőzfázisban tartani, ráadásul nehezebben diffundál bele a víz, mint az izopropanolba. Ezen két kedvező tulajdonságának köszönhetően stabil, megbízható működésre képes, ezért a hosszútávú mérésekhez elsősorban a butanos CPC-k ajánlottak (TSI Application Note CPC-002, 2012).

Az általunk használt részecskeszámláló CPC3775 típusú (TSI, USA). D_{50} értéke – ahogy az a 15. ábrán is látható – 4 nm, munkafolyadéknak pedig 1-butanolt használ. Telítőjében a hőmérséklet 39°C, míg az optika 40°C, a kondenzzer pedig 14°C hőmérsékletű. Az optika a legmelegebb pont a készülékben, ezáltal biztosítható, hogy gőz ne kondenzálódhasson a lencséken. A készülékek alsó detektálási határát elsősorban a telítő és a kondenzzer közötti hőmérsékletkülönbség mértéke határozza meg; minél nagyobb a hőmérsékletkülönbség (ΔT), annál kisebb a D_{50} . A CPC gyári beállításainak megváltoztatásával – a hőmérsékletkülönbség növelésével – a D_{50} akár több nanométerrel is csökkenthető.



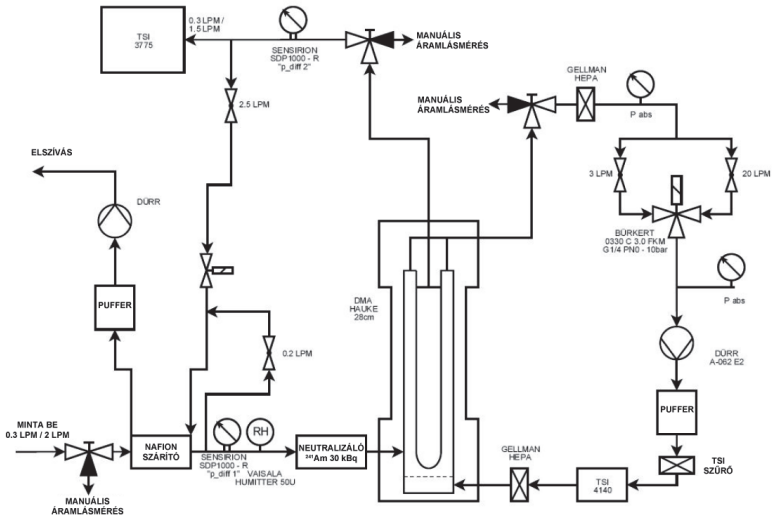
15. ábra: A TSI CPC3775 detektálási hatásfoka (TSI CPC3775 manual).

A ΔT azonban nem növelhető tetszőleges mértékben, ugyanis a hőmérséklet-különbség néhány °C-os emelése is jelentősen növeli a munkafolyadék homogén nukleációjának esélyét. Ez azt jelenti, hogy a háttér megnő, és ezáltal a mért koncentráció (a téves pozitív mérések miatt) nagyobb a valódi értéktől. A koncentrációkat pedig még invertálni is kell, ami különösen a kisméretű részecskéknél érzékeny a művi hatásokra.

A DMPS kalibrálása során meghatározzák a kernel mátrix (lásd (39) egyenlet) részét képező [DMA] és [CPC] mátrixokat, a [csőveszteség]-et pedig a készülékben található teljes csőhosszra vonatkoztatják (lamináris áramlást feltételezve). A kalibráció során egy referencia DMA segítségével közel monodiszperz aeroszolt állítanak elő, az egyensúlyi töltéeloszlást pedig ^{241}Am forrás segítségével biztosítják. A kalibráció során vagy a polisztirol-latex (PSL) kopolimer szuszpenzióját használják, vagy valamilyen szilárd anyagot – leggyakrabban ezüstöt, ammóniumsulfátot vagy nátriumkloridot – hevítenek általában 900–1200°C közötti hőmérsékleten, az oxidáció megelőzése érdekében nagy tisztaságú nitrogén atmoszférában. Ezen hőmérséklettartományban 3–25 nm közötti *NMMD* méretű részecskék keletkeznek (Aalto, 2004), amelyek alkalmasak a CPC-k detektálási hatásfokának meghatározására. Mivel a generált részecskék nem teljesen monodiszperzek, ezért úgy kell beállítani a méreteloszlásukat, hogy annak *NMMD*-je minél közelebb legyen a kalibrálandó mérethez, hiszen így biztosítható a platon történő mérés.

Megfelelő beállítások esetén a kalibrálás pontatlansága nem haladja meg a $\pm 0,2$ nm-t (Aalto, 2004).

Kutatómunkám során áramláváltó (flow-switching) DMPS-t használtam. Ez egy olyan rendszer, amelynél egy CPC és egy DMA használatával is megközelíthető a két DMA-t és két CPC-t használó kettős DMPS-ek mérési teljesítménye. A készülék felépítése a 16. ábrán látható. A rendszer a 6–1000 nm közötti mobilitási átmérő-tartományban határozza meg a méreteloszlást 30 csatornában, mintegy 10 perces időfelbontással. Egy teljes mérési ciklus (egy méreteloszlás meghatározása) két részből áll: high flow módban ($Q_a = 2$ LPM (liter per⁻¹), $Q_{sh} = 20$ LPM) a 6 és 200 nm közötti mobilitási átmérőjű részecskéket mérjük meg, 20 csatornában. A nagyobb áramlási sebesség ideális a kisebb részecskékhöz, mert így kisebb a diffúziós veszteség.



16. ábra: Az áramláváltó DMPS blokkdiagramja (Vakkari, 2008).

Az első mérési szakasz után áramláváltás történik kisebb áramlási sebességekre (low flow mód). Ebben a mérési módban a 200–1000 nm átmérőjű részecskék mérése valósul meg 10 csatornában, ekkor a $Q_a = 0,3$ LPM és a $Q_{sh} = 3$ LPM. A kisebb áramlás a nagyobb részecskék mérésénél kedvező, így ugyanis kisebb a részecskék tehetetlenségéből

eredő, elsősorban a csövek kanyarulataiban jelentkező veszteség. A részecskeméret pontos meghatározásának érdekében az áramlási rendszerben egy hőmérséklet-érzékelő szenzor, valamint több ponton áramlásmérő szenzorok vannak elhelyezve. A készülék ugyanis fix csatornákhöz (mobilitási átmérőkhöz) számolja ki a feszültséget. Mivel a hőmérséklet és az áramlási sebesség is kismértékben változik az idővel, ezért a készülék mindig úgy állítja be a feszültséget, hogy változó körülmények között is mindig ugyanaz a részecskeméret legyen detektálva.

3.2 Az adatok kiértékelése

3.2.1 Invertálás

Azt a folyamatot, mely során a mért, „nyers” koncentrációból határozzuk meg a valós méreteloszlást, tehát a beütésszám–feszültség adatokat koncentráció–részecskeméret térre képezzük le, invertálásnak nevezzük. Ez a művelet egy mátrix invertálási (dekonvolúciós) probléma. Egy adott, elektromos mozgékonyaságon alapuló részecskeméret-szeparátorra (Differential Mobility Particle Sizer, DMPS) jellemző „munkafüggvény”, az úgynevezett kernel mátrix az alábbi komponensekből áll össze (Vakkari, 2008):

$$[\text{DMPS}] = [\text{DMA}] [\text{CPC}] [\text{töltéseloszlás}] [\text{csőveszteség}], \quad (39)$$

ahol [DMPS] a kernel mátrix, [DMA] a DMA átviteli függvénye, [CPC] a kondenzációs részecskeszámláló detektálási határfokának korrekciója, [töltéseloszlás] a bipoláris egyensúlyi töltéseloszlás (Wiedensohler, 1988), [csőveszteség] pedig a készülék belsejében végbemenő, lamináris áramlást feltételező (becsült) lineáris csőveszteségek korrekcióba vétele a DMPS összes méretcsatornájára. Az aeroszol méreteloszlás mérése az alábbi mátrixműveletként értelmezhető:

$$[\text{nyers adatok}] = [\text{DMPS}] [\text{aeroszol}], \quad (40)$$

ahol [nyers adatok] a mért nyers koncentrációk („beütésszám”)-feszültségek mátrixa, [DMPS] a DMPS kernel mátrixa, [aeroszol] pedig a valós méreteloszlás. Ebből a valódi méreteloszlás egy egyszerű mátrixinverzióval meghatározható:

$$[\text{aeroszol}] = [\text{DMPS}]^{-1} [\text{nyers adatok}]. \quad (41)$$

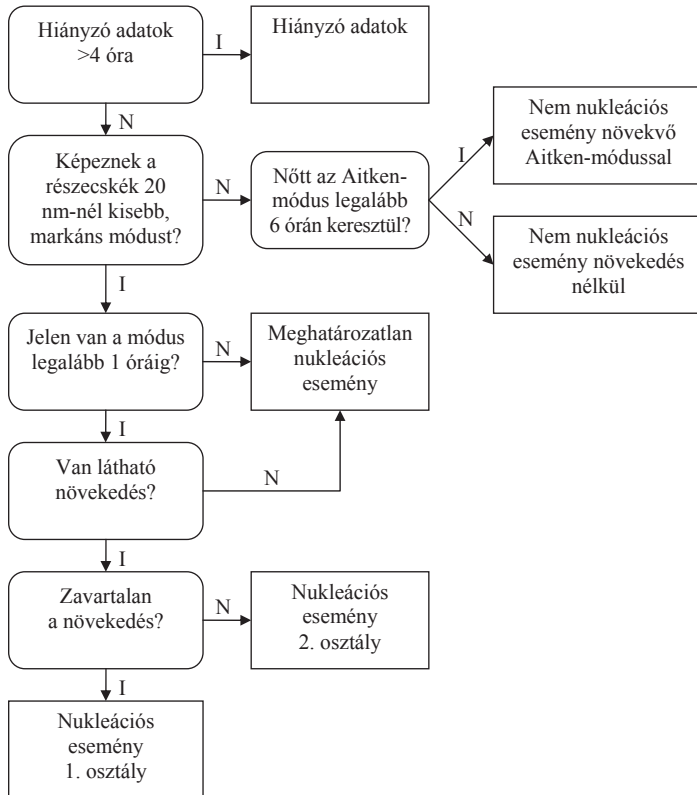
A számolások során használt MATLAB szkript a nemnegatív legkisebb négyzetek módszerét használja, amely kellően stabil, és így megbízható eredményeket szolgáltat. A DMPS vezérlőprogramját és a szkriptet a Helsinki Egyetem kutatói írták.

3.2.2 A napok osztályozása

A méreteloszlások napi változását az úgynevezett kontúrábrákon szokták megjeleníteni. Az ábra háromdimenziós, mivel az idő (abszcissza) és részecskeméret (ordináta) adatok mellett a koncentrációkat is szemlélteti (z tengely, színskála). A méreteloszlások napi menetének vizuális vizsgálata nagyon fontos, mivel ennek segítségével lehet osztályozni a napokat a szennyezettség, valamint az újrézecske-képződés szempontjából. Az egyes napokat a méreteloszlások napi menetének vizsgálatával, az újrézecske-képződési jelenség alapján osztályokba soroltuk. Az osztályozás – ami a (Dal Maso *et al.*, 2005) folyamatábrájának módosítása – logikai döntéseit a 17. ábrán mutatom be. A módosításra a nagyvárosi környezet miatt volt szükség, ugyanis míg az alig szennyezett környezetekben, háttérhelyeken nincs jelentősége az antropogén emisszióból származó esetleges fluktuációknak (a kontúrábrákon időnként kialakuló vörös „szigetek”), addig városi környezetben ezen események helytelen kezelése az egyes napok téves osztályokba való sorolásához vezethet.

Az osztályozás annak az ellenőrzésével kezdődik, hogy a vizsgált nap folyamán volt-e méréskimaradás (például áramszünet vagy tervezett leállítás, karbantartás miatt) vagy rossz mérés (a mérőrendszer meghibásodása miatt). Ha ezen hibás mérések összesített hossza a nap folyamán meghaladja a 4 órát, akkor az adott nap nem osztályozható, és a „Hiányzó adatok” kategóriába kerül. Megjegyzendő, hogyha egy adott napon 4 óránál kevesebb mérési adat hiányzik ugyan, viszont az adathiány az újrézecske-képződés szempontjából leginkább meghatározó időszakban, 10 és 14 óra között van, akkor azt a napot szintén a „Hiányzó adatok” csoportba soroltuk. Ez a csoport csökkenti a releváns napok számát,

ezért a torzítatlanság érdekében a részecske-képződés gyakoriságának meghatározásakor ezeket a napokat figyelmen kívül hagyjuk.



17. ábra: A nukleációs napok osztályozásának folyamatábrája a kontúrbrák alapján.

Ezután megvizsgáljuk, hogy a 20 nm-nél kisebb részecskék képeznek-e markáns módot. Ez kulcsfontosságú kérdés a nukleáció szempontjából, ugyanis 20 nm alatt közvetlen emisszióval már nem keletkeznek aeroszol részecskék, hanem kizárólag nukleációval, amely esetben a részecskék növekedése körülbelül 1 nm-ről indul meg. Ha nincs jelen markáns módus, akkor megvizsgáljuk, hogy az Aitken-módus nőtt-e 6 órán keresztül. Ez a városi helyszín miatti módosítás. Városi környezetben ugyanis lehetséges,

hogy közvetlen emisszióból, például a gépjármű-forgalomból származó nagyobb részecskék (melyek átmérője nagyobb 20 nm-nél) a gázokkal vagy a kondenzációképes gőzökkel – melyek szintén származhatnak a gépjárművek emissziójából – fotokémiai reakciók révén részecskeméret-növekedést produkálnak. Egy ilyen példát a 40d ábrán mutatok be. Ha a növekedés legalább 6 óráig tart, akkor szignifikánsnak tekinthető, és ez esetben az adott nap a „Nem nukleációs esemény növekvő Aitken-módussal” osztályba kerül. Amennyiben a módus nem nőtt ennyi ideig, vagy egyáltalán nem nőtt, akkor a „Nem nukleációs esemény növekedés nélkül” a megfelelő csoport.

Ha a 20 nm-nél kisebb módus nincs jelen legalább 1 órán keresztül, akkor „Meghatározatlan esemény”-ről beszélünk, ekkor ugyanis nem lehet meghatározni a jelenség eredetét. Amennyiben jelen van a módus legalább 1 óráig, viszont nincs látható részecskénövekedés, akkor az adott nap ugyanúgy a „Meghatározatlan esemény” osztályba sorolandó. Amennyiben jelen van a módus legalább 1 óráig, és van látható növekedés is, ráadásul a növekedést nem zavarja semmilyen külső körülmény, akkor „1. osztályú nukleációs esemény”-ről beszélünk. Ezek a „legszebb”, legegységelműbb nukleációk, melyekre meg lehet határozni az új részecske-képződés (J_6), valamint a nukleációs módus növekedésének sebességét is. Ha a részecskék növekedése nem zavartalan (méreteloszlásbeli és/vagy koncentrációbeli fluktuációk miatt, melyek bekövetkezhetnek például szélirány-változás vagy intenzív primer emisszió hatására; hibás mérés, stb.), akkor a nukleációs és/vagy a növekedési sebesség vagy nem határozható meg, vagy nem határozható meg elég pontosan. Ezek az esetek „2. osztályú nukleációs esemény”-nek tekintendők.

Fontos megjegyezni, hogy az 1. és 2. osztályú nukleációs események szétválasztása nem teljesen egyértelmű; a döntő szempont az, hogy a fentebb említett számolások elvégezhetőek-e (kellő pontossággal). Ha a kontúrábra vizuális vizsgálata által 1. osztályúnak besorolt eseménynél a számolások megbízhatósága nem lenne kielégítő, akkor azt átsoroltuk 2. osztályúvá. Az átjárás természetesen a másik irányba is lehetséges, viszont jóval kisebb a valószínűsége.

3.2.3 Képződési sebesség

A méreteloszlásokból, illetve a $dN/d\log D_p$ értékekből meghatározható a nukleáció, illetve az újrézecske-képződés sebessége, J_D (ahol D a keletkező részecskék átmérője nm-ben, $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ egységben). Nukleációs sebességről szigorúan véve akkor beszélhetünk, ha $D \approx 1$ nm, de még a legjobb DMPS-ek alsó mérés határa is 3 nm körüli, így valójában csak újrézecske-képződési, és nem nukleációs sebességről van szó. J_D szemléletesen azt adja meg, hogy egy másodperc alatt egy cm^3 levegőben hány darab D átmérőjű részecske keletkezik. Esetünkben $J_D = J_6$.

A képződési sebesség első közelítésben a nukleálódó részecskék koncentrációjának időváltozásaként adható meg, tehát $J_D \approx dN_{\text{nuc}}/dt$. A frissen nukleálódott részecskék száma azonban jelentősen csökken azok koagulációja (F_{coag}) és növekedése (F_{growth}) által. Utóbbi korrekciós tag a vizsgált mérettartományból kinövő részecskéket veszi figyelembe (Kulmala *et al.*, 2001). A képződési sebesség tehát a következő egyenlettel számolható ki:

$$J_D = \frac{dN_{\text{nuc}}}{dt} + F_{\text{coag}} + F_{\text{growth}}. \quad (42)$$

A nukleálódó részecskék koncentrációja, N_{nuc} a 6–25 nm közötti mobilitási átmérőjű részecskék koncentrációjaként becsülhető, tehát $N_{\text{nuc}} \approx N_{6-25}$. Emiatt viszont az F_{growth} tag elhanyagolható, mivel a részecskék ritkán nőnek ki ebből az intervallumból a részecskéképződés befejeződése előtt (Dal Maso *et al.*, 2005):

$$J_D = \frac{dN_{6-25}}{dt} + F_{\text{coag}}. \quad (43)$$

A dN_{6-25}/dt meghatározható az $N_{6-25}-t$ grafikon lineáris szakaszára illesztett egyenes meredekségéből, ha azt feltételezzük, hogy a nukleáció sebessége a kezdeti szakaszban állandó. A feltétel az esetek többségében teljesül. Egy ilyen esetet a 41. ábrán mutatok be részletesen. A koagulációs nyelő meghatározása a Dal Maso *et al.* (2005) alapján történt. A nyelő ($\text{Coag}S_{\text{nuc}}$) ismeretében a (teljes) koagulációs sebesség, F_{coag} az alábbi képlettel határozható meg:

$$F_{\text{coag}} = \text{Coag}S_{\text{nuc}} N_{\text{nuc}} \approx \text{Coag}S_{\text{NMMD}} N_{6-25}. \quad (44)$$

A koagulációs nyelő, $\text{Coag}S_{\text{nuc}}$ nagysága a nukleációs módus *NMMD*-jéhez tartozó értékkel ($\text{Coag}S_{\text{NMMD}}$) becsülhető meg.

A kondenzációs nyelő (Condensation Sink, *CS*) kifejezi az aeroszol populáció azon sajátosságát, amellyel az a levegőből eltávolítja a kondenzációképes gőzöket; tulajdonképp a (gőz)molekula-méretű részecskék koagulációs nyelőjeként is értelmezhető. A nyelő nagysága erősen függ az aeroszol részecskék koncentrációjától és méreteloszlásától. Nagyobb koncentrációk esetében nagyobb a gőzök kondenzációjához potenciálisan rendelkezésre álló felület. Mivel ezen fázisváltás során az aeroszol részecskék a kondenzációs magvak, ezért a nyelő nagysága hatással van a részecskék növekedési sebességére is. A kondenzációs nyelőt a következő összefüggéssel számíthatjuk ki (Dal Maso *et al.*, 2005):

$$CS = 2\pi D \int D_p \beta_M(D_p) n(D_p) dD_p = 2\pi D \sum_i \beta_M(D_{p,i}) D_{p,i} N_i, \quad (45)$$

ahol D a kondenzálódó gőz diffúziós állandója, $D_{p,i}$ és N_i rendre az adott mérettartományban (csatornában) lévő részecskék átmérője és koncentrációja, $\beta_M(D_{p,i})$ pedig a tömegfluxus korrekciós faktora (lásd 2.3 fejezet). Mivel a DMPS száraz átmérőket mér, és a dolgozat írásának időpontjáig nem állt rendelkezésünkre információ a részecskék higroszkópikus növekedéséről, ezért a számolt *CS* értékek alulról becslik a valós értékeket. A kondenzációs nyelő hasonlóan viselkedik, mint a koagulációs nyelő, ezért a *CS* értékekből megbecsülhető a koagulációs nyelő (Coagulation Sink, *CoagS*) értéke is:

$$CoagS_{D_p} = \left(\frac{0,71}{D_p} \right)^{-m} CS. \quad (46)$$

A képletben a 0,71 a kénsav hidrátjának az átmérője nm-ben, m pedig egy empirikus faktor, aminek az értéke állandó, megközelítőleg 1,7 (Dal Maso *et al.*, 2008). A kondenzációs és koagulációs nyelők értékeinek ismeretében pedig meghatározható a gőzök, illetve az újonnan keletkezett részecskék átlagos légköri tartózkodási ideje, egyszerűen a nyelők inverzéből.

3.2.4 Növekedési sebesség

A méreteloszlások nukleáció utáni időbeli változásának másik fontos jellemző paramétere a nukleációs módus mediánjának, *NMMD*-jének eltolódása. Ez az „eltolódás” a növekedési sebességgel (growth rate, *GR*) jellemezhető, ami az alábbi képlettel határozható meg:

$$GR = \frac{dNMMD}{dt} \quad (47)$$

A számoláshoz tehát szükségesek az *NMMD* átmérők, amiket az egyes mérésekre (méreteloszlásokra) illesztett lognormális eloszlásokból (lásd (1) egyenlet) lehet meghatározni. Ezen illesztések elvégzésére egy automatizált, a DoFit algoritmust használó MATLAB szkriptet (Hussein *et al.*, 2005) használtam. Az így kapott *NMMD*-k ismeretében a növekedési sebesség egyszerűen meghatározható, ám a pontosság érdekében célszerű grafikusán ábrázolni az eredményeket (lásd 45. ábra), hogy csak a növekedés lineáris szakaszára illesszünk egyenest, illetve így a lognormális függvények automatizált illesztésének esetleges hibái miatt előforduló, az eredményeket akár jelentősen is torzító *NMMD* fluktuációk is könnyen kiszűrhetők.

A növekedési sebesség is változik az időben. A kisebb részecskék ($D_p < 10$ nm) gyorsabban nőnek, mivel a kis térfogatuk miatt adott mennyiségű gőz kondenzálódása nagyobb változást eredményez. Nagyobb átmérők esetében ($D_p > 20$ nm) viszont már jóval kisebb a relatív változás, ezért a növekedési sebesség abban a tartományban is gyakorlatilag állandó, ami a 45. ábrán jól látható. Mivel $dN/d\log D_p = D_p \cdot dN/dD_p$, ezért nem csak az *NMMD* növekedésének a sebessége állandó egy adott tartományban, hanem a nukleációs módus csúcsmagassága is lineárisan függ a D_p -től. Ez is alátámasztja azt az elképzelést, hogy a növekedési folyamat számára rendelkezésre álló gőz mennyisége lényegében állandó (Lehtinen és Kulmala, 2003). A lineáris növekedés azonban csak akkor teljesülne, ha a részecskék ütközése nem végződne koagulációval (Lehtinen és Kulmala, 2003). A linearitásnak elsősorban a „háttér” részecskék szabnak korlátot, de a csúcsmagasság növekedése egy viszonylag szűk mérettartományban – a fentebb említett cikkben nagyjából 15 nm-ig – így is lineáris marad.

3.2.5 Kénsav proxy

A nukleáció korai szakaszában, a klaszterek aktiválódásában és kezdeti növekedésében a kénsavgőz koncentrációjának meghatározó szerepe van a biner víz-kénsav és a terner víz-kénsav-ammónia/amin nukleáció esetén is. A kénsav koncentrációjának meghatározása nehézkes, részben a rendkívül kis koncentrációja miatt (átlagosan 10^5 – 10^7 molekula cm^{-3}), ráadásul igen drága műszerek, tömegspektrométerek – szükségesek a méréséhez. A kénsav az atmoszférában viszonylag kis koncentrációban, de állandóan jelen lévő kéndioxid oxidációja során keletkezik, többlépcsős reakcióban. Az általánosan elfogadott képződési mechanizmusa (Finlayson-Pitts és Pitts Jr., 2000):



A kéndioxid fő forrása a kőszén és fa (elsősorban ipari) tüzelése, valamint a gázolaj égetése. Önmagában a kéndioxid koncentrációjából még nem lehet megbecsülni a kénsav mennyiségét, már csak azért se, mert a SO_2 mennyisége a nap folyamán nagyjából állandó, ugyanis a bevezetett környezetvédelmi szigorítások miatt már nincs jelentős forrása. A másik reaktáns viszont, a hidroxilgyök rendkívül reaktív, instabil, és így kis élettartamú speciesz, melynek koncentrációja erősen függ a napsugárzástól. Emiatt a (48–50) egyenletek figyelembe vételével a kénsavgőz koncentrációja viszonylag jól megbecsülhető a következő egyenlettel („kénsav proxy”, Petäjä *et al.*, 2009):

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] \propto \frac{[\text{SO}_2] \times \text{Rad}}{CS} \quad (51)$$

ahol $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ a kénsav, $[\text{SO}_2]$ a kéndioxid koncentrációja, Rad a globálsugárzás intenzitása, CS pedig a kondenzációs nyelő nagysága. Ha a részecskék kellően nagyra – körülbelül 5 nm-nél nagyobbra – nőnek, akkor már nem a jelenlévő kénsav mennyisége a meghatározó, mert a további növekedés elsősorban az illékony szerves vegyületek (VOC-k) hatására megy végbe.

3.3 Terepi mérések

Méréseinket Budapest különböző, légszennyezettségi szempontból eltérő helyszínein végeztük. A belvárosi átlagos, nyitott környezetet az ELTE Lágymányosi Telephelye, az utcakanyont (korlátozott légmozgású városi környezetet) az ELTE Rákóczi úti Telephelye reprezentálja. Közlekedési mikrokörnyezetnek a Várhegy-alagutat, városközeli háttérhelynek pedig a KFKI Atomenergia Kutatóintézetének telephelyét választottuk. A helyszínek városon belüli elhelyezkedését a 18. ábrán mutatom be.



18. ábra: A négyféle típusú városi környezet elhelyezkedése Budapesten.

Budapesten és Pest megyében a gépjárművek 87%-a személyautó, 0,46%-a pedig autóbusz volt. A dízelüzemű járművek aránya a személygépkocsik esetében 18%, az autóbuszok esetében pedig 97% volt 2009-ben, a járművek átlagos életkora pedig 9,9 év volt a személygépkocsikra, és 13,9 év az autóbuszokra (OKJ, 2010). Magyarországon 1999 óta a közúti gépjárművekbe kizárólag ólommentes üzemanyag kapható (Salma *et al.*, 2000; Salma és Maenhaut, 2006), 2005 júliusától pedig a gázolaj kéntartalmát – az EU ajánlásoknak megfelelően – 10 ppm alá csökkentették (Directive 2009/30/EC, 2009).

Az uralkodó szélirány Magyarországon és Budapesten is északnyugati. A Pilis, a Budai- és a Visegrádi-hegység irányából tiszta levegő érkezik a belváros fölé, ami

keveredik az ott található szennyezett levegővel, felhígítván azt, majd lényegében akadály nélkül távozik dél, délkelet irányába.

3.3.1 Belvárosi környezet

A belvárosi nyitott környezet reprezentálására első mérőhelyünknek az ELTE Lágymányosi Telephelyét (É 47° 28' 25,22", K 19° 03' 48,65", 115 m tengerszint feletti magasság) választottunk. A helyszín, mely a 19. ábrán látható, a belvárostól délre, a Petőfi híd közelében, a Duna partjától mindössze 80 m távolságra, a folyó fölött kialakuló szélcsatorna közvetlen közelében található (Salma *et al.*, 2011b). Az uralkodó északkeleti szélirány miatt jól reprezentálja az átlagos belvárosi környezetet. A közelben található egyetemi és irodaépületekben több ezer ember dolgozik, illetve tanul. A Duna melletti autópályát négy sávján intenzív közlekedés zajlik, a délelőtti és a délutáni csúcsgorgalomban pedig gyakran alakulnak ki forgalmi dugók.



19. ábra: A DMPS és elhelyezkedése a belvárosban (a jobb oldali ábra háttérében a Petőfi híd látható).

A DMPS méréseit számos segédparaméterrel egészítettük ki, a 10 perc időfelbontású mikrometeorológiai adatokat (hőmérséklet, globálsugárzás, relatív nedvesség, csapadék, szélsebesség és szélirány) az egyetem Lágymányosi Telephelyén, a Meteorológiai Tanszék által üzemeltetett mérőállomásról kaptuk. A különböző légszennyező gázok (SO₂, NO, NO_x, O₃), valamint a PM₁₀ óras felbontású koncentrációi pedig az Országos Levegő-

szennyezettség Mérőállomás (OLM) körülbelül 1,6 km-re lévő, Kosztolányi Dezső téri állomásáról származnak.

3.3.2 Közlekedési mikrokörnyezet

A Várhegy-alagút (É 47° 29' 54,49", K 19° 02' 24,57", 106 m tengerszint feletti magasság a keleti kapunál) egy 350 m hosszú, egyenes alagút, melyet 1853–1857 között építettek. Szélessége körülbelül 9,3 m, magassága pedig 7,9 és 10,7 m között változik. Az alagút a Dunára merőleges, keleti kapuja a folyóparttól körülbelül 130 m távolságra található. A nyugati kapu felé enyhén, 1,8%-ban emelkedik, ezzel is segítve a természetes szellőzést (kéményhatás), valamint az esővíz elfolyását. Az alagút a Lánchídat köti össze Krisztinavárossal. Legutolsó jelentősebb felújítását 1973-ban (Budapest megalapításának centenáriumán) végezték; ekkor új vízszigetelő és -elvezető rendszert építettek ki, a falakat pedig üvegmozsaiakkal fedték be. A felújítás részeként az alagút melletti járatban elhelyeztek két, 1900 m³ h⁻¹ névleges légszállítási kapacitású bányaventilátort. Az alagút keleti, Clark Ádám tér (Lánchíd) felőli bejárata a 20. ábrán látható.



20. ábra: A Várhegy-alagút a keleti bejárat felől. A mérés helyszínét a piros pont jelöli.

Az alagút jelentős gépjármű-forgalmat bonyolít, egy átlagos munkanapon nagyjából 20 000 gépjármű haladt át rajta. Az intenzív forgalomnak és a jelentősen korlátozott légmozgásnak köszönhetően az alagút levegője jelentős mértékben szennyezett, amire a keleti bejáratnál egy tábla is figyelmeztet. A bányaventilátor segítségével a súlyosan szennyezett levegő hígítására munkanapokon körülbelül 8 és 18 óra között az Alagút feletti és melletti területről viszonylag tiszta, szűretlen levegőt fűjnek be.

Az alagút 2 forgalmi sávot, a déli oldalon egy gyalogos járdát, az északi oldalon pedig egy szervizjáratot tartalmaz. A nyugati kapu közelében lévő forgalmi lámpák vezérlésére online hurokszámológó berendezéseket használnak. Az alagútba behajtó gépjárművek számát mindkét irányban mérik. A hurokszámológók azonban csak a gépjárművek számát érzékelik, azok fajtáját (személyautó, busz) viszont nem. A gyalogos-közlekedés megengedett, viszont a nagy légszennyezettség miatt nem ajánlott, amire a (20. ábrán látható) keleti kapunál egy tábla is figyelmeztet. Az alagútban 50 km h^{-1} -s sebességkorlátozás van érvényben, a tehergépjárművek közlekedése pedig tiltott.

A méréseket nyáron, 2010. július 12–26. között végeztük. A DMPS-t a keleti bejáratról 226 m-re, az északi oldalon lévő tartalékszellőző-gépházban helyeztük el. A körülbelül 1,5 m hosszú, 4 mm belső átmérőjű mintavevő rézcső a talajszintől nagyjából 1,2 m magasságban helyeztük el.

3.3.3 Utcakanyon

Az utcakanyonban végzett méréseket a Rákóczi út 5. alatt (É $47^{\circ} 29' 39,36''$, K $19^{\circ} 03' 36,30''$, 111 m tengerszint feletti magasság), az ELTE BTK épületének 2. emeletén, a talajszintől körülbelül 8 m-re történtek. A mintavevő cső vége körülbelül 0,8 m-re volt a faltól. A helyszínt a 21. ábrán mutatom be. A helyszín kiválasztását az is indokolta, hogy korábban már végeztek ott aeroszol méréseket (Salma *et al.*, 2004). Az utcakanyon teljes hossza a Fiumei úttól az Erzsébet hídig körülbelül 2 km, a szélessége 25–40 m között változik, az épületek magassága pedig nagyjából 25–30 m. Két jelentősebb kereszteződés található az utcakanyonban, a Nagykörútnál (Blaha Lujza tér) és a Kiskörútnál (Múzeum körút, Astoria). A mérések a két kereszteződés közötti 600 m-es szakaszon, a Múzeum körúttól körülbelül 110 m-re zajlottak.



21. ábra: Az ELTE BTK épülete (balra) és a DMPS elhelyezkedése (piros ponttal jelölve) a Rákóczi úton. A kereszteződésnél a Múzeum körút (Astoria) látható (norc.hu).

A Rákóczi út hat forgalmi sávot tartalmaz, melyből a két szélső buszsáv. Az utcakanyon nyugati vége az Erzsébet hídra vezet, részben ennek is köszönhető, hogy igen jelentős gépjárműforgalmat bonyolít. Emellett a buszforgalom is kifejezetten intenzív, a buszok reggel 6 órától körülbelül este 22 óráig néhány perces követési távolsággal közlekednek. A buszok átlagéletkora 2012-ben 18 év volt (BKK, 2012), ezért a járműpark korszerűtlennek számít. A BKV autóbusz flottájának több, mint felét kitevő, körülbelül 21 éves átlagos életkorú Ikarus 260-as és 280-as típusok Euro 0, 1 és 2, de még a legújabb, Budapesten legkorszerűbbnek számító, 2011-ben 5–7 éves Volvo buszok is csak Euro 3 motorral rendelkeznek. A régebbi motorokból származó aeroszol ökotoxicitása jelentősen nagyobb (Turóczy *et al.*, 2012).

A mérőpont közelében két buszmegálló is található, a kereszteződésben pedig lámpás forgalomirányítás van. Emiatt, továbbá a nagy forgalomnak köszönhetően a gépjárművek forgalmi sebessége általában kicsi, amit a közlekedési lámpák miatti fékezések és a várakozás tovább ront. A légmozgás a viszonylag szűk utcák és a magas épületek miatt erősen korlátozott, így a nagy forgalommal párosulva jelentős légszennyezettség alakulhat ki, ami az intenzív légkeveredés, levegőcsere hiányában akár tartósan is megmaradhat. A 2011. március 28. és május 31. között zajló mérések fő célja a koncentrációk és a

méreteloszlások paramétereinek meghatározásán túl annak vizsgálata volt, hogy hogyan befolyásolja a szennyezett környezet az újrézecske-képződés tulajdonságait.

3.3.4 Városközeli háttérhelyszín

Városközeli háttérhelynek definíció szerint az olyan helyszínek számítanak, amelyeknek a nagyobb szennyező forrásoktól vett távolsága 3–10 km, városi háttérhelynek pedig azok a területek, melyek 50 méteres körzetében a forgalom kevesebb, mint 2500 gépjármű nap⁻¹ (Putaud *et al.*, 2010; EEA Air Quality Monitoring, 1999). Az általunk választott helyszín, mely a belvárostól körülbelül 10 km távolságban, a budai hegyek között, a KFKI Atomenergia Kutatóintézetének csillebérci telephelyén (É 47° 29' 12,50", K 18° 57' 17,71") helyezkedik el, és városközeli háttérhelyszínnek tekinthető. A mérőhely, mely a 22. ábrán látható, erdővel határolt területen fekszik. A legközelebbi, egyébként igen kis forgalmat bonyolító közút a mérőhelyszíntől körülbelül 200 m-re található. A telephely közelében nincsenek ipari üzemek, és nagyjából 0,5–1 km-en belül lakóházak se. Ennek köszönhetően ez a környezet kiválóan alkalmas volt a városközeli háttérhelyszín reprezentálására.



22. ábra: A városközeli háttérhely környezete. A DMPS mintavevő csöve a tölcserrel a kép jobb szélén látható.

Méréseinket 2011. június 1. és augusztus 10. között végeztük. A DMPS-t a Sugárvédelmi és Környezetfizikai Laboratórium épületének egyik laboratóriumában

helyeztük el. A mintavevő cső körülbelül 1,5 m hosszú volt, nagyjából 1,2 m-re volt a talajszinttől, a faltól pedig mintegy 0,5 m-re. A mintavevő csőhöz nem csatlakoztattunk előleválasztót, csupán egy tölcsért tettünk a végére az eső elleni védelemre.

3.3.5 Beltéri mérések

Beltéri vizsgálatainkat az ELTE TTK Lágymányosi Telephelyén, az Északi tömbben található 0.81-es számú Ortway Rudolf előadóteremben végeztük. Az épületben a magyar jogszabályoknak megfelelően tilos a dohányzás. A 120 fő befogadására alkalmas helység teljes területe 126 m², térfogata pedig 485 m³. A terem lépcsős elrendezését, 8 emelkedő sorból áll, mindegyik sor lépcsőjénél szellőzőnyílások vannak. Ezeken keresztül friss, szűrt levegő áramlik be az előadó alatt található szellőztető berendezésnek köszönhetően, amely egyúttal fűtésre és légkondicionálásra is alkalmas. A mennyezetet öt sorban helyezték el a levegőelvezető nyílásokat. Az épületek zártsága miatt a beltéri levegőminőség szempontjából nagyon fontos a gyakori légcseré. Ha a kintről beszívott levegő szennyezettebb, mint a beltéri, akkor aktív szűrésre van szükség. A terembe érkező levegő EU4 minőségi osztályú, 90%-nál nagyobb arrestanciájú (a teljes tömeg legalább 90%-át kiszűrő) száraz, zsákos szűrőkön halad át, a légcseré mértéke körülbelül 6,8 h⁻¹. A szellőztetőrendszer munkanapokon reggel 6 órakor automatikusan be-, 21 órakor pedig automatikusan kikapcsol.

A terem négy ajtón át közelíthető meg, melyek a földszinten és az első emeleten is a terem sarkaiban találhatóak. Az ajtók az előadások alatt és éjszaka is zárva vannak. A terem az épület belsejében találtató, ablakmentes, emiatt nem éri közvetlen napsugárzás. Hagyományos, nagyméretű táblák vannak az előadóban, melyek felülete táblakrétával írható. A szellőztető berendezés manuálisan is szabályozható, és ki is kapcsolható. A tanteremben nincsenek növények.

Az ultrafinom részecskék koncentrációjának és méreteloszlásának vizsgálatára szolgáló DMPS-en túl számos készülékkel próbáltuk teljesebbé tenni a 2011. április 8–15. (csütörtök–csütörtök) között, szorgalmi időszakban lezajlott egyhetes mérési kampányt. Az alkalmazott műszerek: hőmérők több ponton, szónikus anemométer (a levegőáramlás mérésére), sugárzásmérők, relatív nedvesség-mérő, CO₂-mérő, tömegkoncentráció (PM₁₀) mérés kúpos elemű mikromérleggel (TEOM), a terem alatti raktárban pedig szélesség-mérők. A szenzorokat és a mintavevő csöveket a tanterem közepén, a padok között, körülbelül 1,5–2 m magasságban helyeztük el (23a ábra), a mérésvezérlő készülékek és a

szivattyúk pedig a szellőzőgépházba kerültek (23b ábra). Az online méréseken túlmenően több alkalommal gyűjtöttünk mintákat a durva ($PM_{10-2,0}$) és a finom ($PM_{2,0}$) mérettartományban.



23. ábra: Az Ortvyay Rudolf előadóteremben elhelyezett szenzorok és mintavevő csövek (a), valamint a mérőműszerek elhelyezése a terem alatti raktárban (b).

A mérési kampány során minden, a méréseket befolyásoló adat (áramlás, szellőzés változása: ajtók nyitása/zárása; források, nyelők: hallgatók létszáma az órákon, táblára írás krétával, a tábla törlése) rögzítve lett a kampány mérési naplójába. A kampány elején meleg (20–21°C), száraz időjárás volt Budapesten, április 10-én azonban hidegfront érkezett, a napi maximumhőmérséklet 11–15°C-ra csökkent, és a kampány végéig minden nap esett kismennyiségű (2–10 mm) eső. A méréseket az ELTE Meteorológiai Tanszékével és a BME Áramlástan Tanszékével közösen végeztük.

4. Eredmények és értelmezésük

4.1 Részecskeszám koncentrációk

A részecskeszám-koncentráció egy összegparaméter, amely a 10 perces egyedi méreteloszlásokból határozható meg, a vizsgálni kívánt mérettartományhoz (például 6–25 nm) tartozó csatornák értékeinek integrálásával. Két intervallumot vizsgáltam kiemelt figyelemmel, az ultrafinom (N_{6-100}) és a teljes (N_{6-1000}) koncentráció-tartományt. Az előbbi frakcióban zajlik a nukleáció, illetve a közvetlen emisszió nagy része is ezt a mérettartományt érinti (lásd 2.3.1 fejezet), ezért városi környezetben az összkoncentráció jelentős részét, mintegy 70–90%-át az ultrafinom részecskék adják. Emellett vizsgáltam azt is, hogy időben hogyan változik a két frakció hányadosa, az N_{6-100}/N_{6-1000} , vagyis az ultrafinom járulék.

4.1.1 Átlagos és szélsőértékek

Különböző környezetek jellemzésénél elengedhetetlen a koncentrációk átlagos és szélsőértékeinek meghatározása és összehasonlítása. Az átlagértékekből általános és tipikus információ kapható a környezetről, ami a hosszútávú változások megfigyelésének, illetve egészségügyi vagy éghajlati modellek alapjául szolgálhat, míg a szórásokból és a szélsőértékekből a forrásösszeg ingadozásáról lehet következtetéseket levonni. A következő fejezetekben ezekkel foglalkozom.

A belvárosi környezetre vonatkozó részecske-koncentrációk, valamint az ultrafinom járulék átlagos és szélsőértékei az 1. táblázatban láthatóak. A koncentráció-minimum 2009. március 8-án, a maximum pedig 2009. január 9-én alakult ki. A január 10-i levegőminőségi értékek (PM_{10}) alapján rendelték el az első budapesti szmogriadót. A koncentráció $11,8 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ éves mediánja viszonylag kedvező képet fest a belvárosról, mert sok városban tapasztalhatóak ettől az értéktől jóval nagyobb koncentrációk. Városi környezetekre az alábbi átlagos koncentrációkat publikálták: $7,4 \times 10^3$ – $8,8 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ a dél-koreai Gwangjuban (Park *et al.*, 2008), $(10,5 \pm 6,0) \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ Torontóban (N_{8-100} koncentráció, Jeong *et al.*, 2010), Augsburgban 2004 novembere és 2006 novembere között $12,2 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ (Birmili *et al.*, 2010), Helsinkiben $16 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ (Ruuskanen *et al.*, 2001), Lipszéban $16 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ (Wehner és Wiedensohler, 2003), Alkmaarban és Erfurtban

$18 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ (Ruuskanen *et al.*, 2001), Koppenhágában 7×10^3 és $24 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ (Ketzel *et al.*, 2004), Atlantában $21 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ (Woo *et al.*, 2001), Pittsburghben $22 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ (Stanier *et al.*, 2004), Pekingben $33 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ (Wehner *et al.*, 2008), Rómában $47 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ (Marconi *et al.*, 2003), St. Louisban $48 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ (Qian *et al.*, 2007), Újdelhiben pedig nem ritkák a $100 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ -nél nagyobb értékek se (Kulmala *et al.*, 2005). Érdeemes megjegyezni, hogy – mint Budapest példáján is látni fogjuk – a koncentrációk erősen függenek a városi környezet típusától, ezért az értékek közvetlen összehasonlítása a részletes információk nélkül félrevezető lehet.

1. táblázat: A teljes (N_{6-1000}) és az ultrafinom részecskék (N_{6-100}) napi koncentrációjának, valamint az ultrafinom részecskék járulékának tartománya és mediánja, illetve átlaga és szórása a belvárosban.

Statistikai paraméter	$N_{6-1000} \times 10^{-3}$	$N_{6-100} \times 10^{-3}$	Ultrafinom járulék
	[cm^{-3}]	[cm^{-3}]	[%]
Minimum	3,8	2,7	58
Medián	11,8	9,3	80
Maximum	29	20	92
Átlag±szórás	12,1±4,4	9,5±3,4	79±6

Az ultrafinom járulék 58–92% között változott, (79±6)% átlag±szórás értékkel. A részecskék jelentős része tehát az ultrafinom mérettartományba tartozik. Ez azzal magyarázható, hogy az antropogén emisszió – melynek legfőbb forrása városi környezetben a gépjármű-közlekedés – nagyrészt ebben a mérettartományban történik.

A közlekedési mikrokörnyezetben mért részecske-koncentrációk napi mediánjának, valamint az ultrafinom részecskék járulékának statisztikai jellemzőit a 2. táblázatban tüntetem fel. A részecske-koncentrációk rendkívül nagyok a belvárosi értékekhez képest. A teljes részecske-koncentráció mediánja közel 12-szerese a belvárosban mért mediánnak, az ultrafinom részecskék esetében pedig a koncentráció több, mint 13-szor nagyobb. A minimumoknál még markánsabb az eltérés, a teljes koncentrációra vonatkoztatva 33-szoros, az ultrafinomra pedig 40-szeres. Az ultrafinom járulék nagyobb a belvárosban tapasztalt értéknél, sőt már a minimuma is meghaladja a belvárosban vagy a háttérhelyen tapasztalt átlagértékeket.

2. táblázat: A teljes (N_{6-1000}) és az ultrafinom részecskék (N_{6-100}) napi koncentrációjának, valamint az ultrafinom részecskék járulékanak tartománya és mediánja, illetve átlaga és szórása a közlekedési mikrokörnyezetben.

Statisztika	$N_{6-1000} \times 10^{-3}$	$N_{6-100} \times 10^{-3}$	Ultrafinom járulék
	[cm^{-3}]	[cm^{-3}]	[%]
Minimum	126	108	84
Medián	140	124	86
Maximum	214	187	90
Átlag±szórás	146±22	126±19	86±2

A koncentrációk szórása nagyobb ugyan a többi helyszínen tapasztalt értéktől, a relatív szórás azonban kisebb, mint a fele a többi városi helyszínrre meghatározott értéknek. Ez azt jelenti, hogy az alagútban kialakult körülmények változtak a legkevésbé, amit még a ventiláció ki/bekapcsolása se befolyásolt nagymértékben. Hiába csökken a koncentráció nagyjából a felére a szellőztetés hatására, a környezet zárt jellege jobban meghatározza a kialakuló körülményeket.

Az utcakanyonra vonatkozó részecske-koncentrációk és az ultrafinom járulék napi mediánjának statisztikai paramétereit a 3. táblázatban foglalom össze. A teljes részecske-koncentráció napi mediánja a belvárosi érték kétszerese, a városközeli háttérhelyen tapasztaltnak pedig több, mint az ötszöröse. Az eltérés nagysága a belvárosra vonatkoztatva hasonló a minimum-koncentrációk esetében is, bár valamivel kisebb a különbség, a teljes részecskekonzentráció esetében az eltérés 66%, az ultrafinom részecskénél pedig 81%. Az ultrafinom járulék is egyértelműen nagyobb, mint a másik két városi helyszínen, átlagosan (86±3)%. Ez is alátámasztja, hogy ebben a környezetben nagyobb az antropogén hatás, mint a belvárosban vagy a városi háttérhelyen, amit az ultrafinom járulék 80%-os minimum értéke is megerősít.

3. táblázat: A teljes (N_{6-1000}) és az ultrafinom részecskék (N_{6-100}) napi koncentrációjának, valamint az ultrafinom részecskék járulékának kiterjedése az utcakanyonban.

Statisztikai paraméter	$N_{6-1000} \times 10^{-3}$ [cm ⁻³]	$N_{6-100} \times 10^{-3}$ [cm ⁻³]	Ultrafinom járulék [%]
Minimum	6,3	4,9	80
Medián	23	19	85
Maximum	47	41	95
Átlag±szórás	24±11	20±9,4	86±3

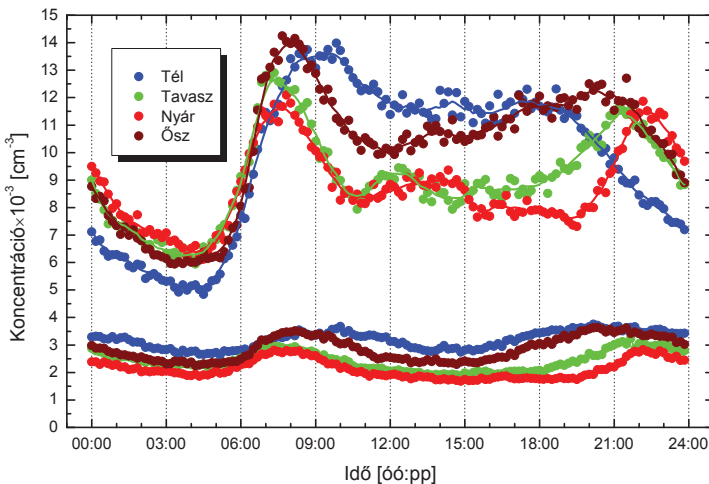
A városközeli háttérhelyen a részecske-koncentrációk és az ultrafinom járulék napi mediánjának statisztikai paraméterei a 4. táblázatban láthatóak. A koncentrációk jelentősen kisebbek a többi városi helyszínhez viszonyítva, az N_{6-1000} mediánja alig 36%-a a belvárosban, 19%-a az utcakanyonban, és mindössze 3%-a a közlekedési mikrokörnyezetben tapasztalt mediánoknak, és összevethető a kontinentális háttérhelyen (K-pusztán) jellemző értékekkel (Yli-Juuti *et al.*, 2009). Ilyen értékek vidéki háttérhelyeken, illetve nagyon tiszta környezetekben jellemzőek. Az ultrafinom részecskék (76±9)%-os átlagos járuléka is valamivel kisebb a többi városi helyszínen tapasztalttól.

4. táblázat: A teljes (N_{6-1000}) és az ultrafinom részecske-koncentráció (N_{6-100}) napi mediánja, valamint az ultrafinom részecskék járuléka a teljes koncentrációhoz a városközeli háttérhelyen.

Statisztikai paraméter	$N_{6-1000} \times 10^{-3}$ [cm ⁻³]	$N_{6-100} \times 10^{-3}$ [cm ⁻³]	Ultrafinom járulék [%]
Minimum	1,7	1,3	56
Medián	4,3	3,1	77
Maximum	13	10	93
Átlag±szórás	4,7±2,1	3,4±1,8	76±9

4.1.2 Napi változékonyság

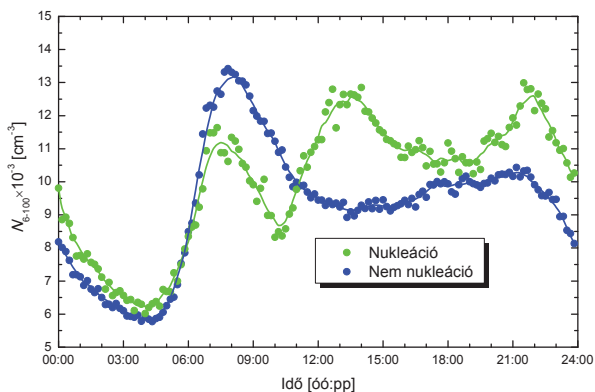
A részecske-koncentráció napi változékonyságának vizsgálatával következtetéseket vonhatunk le a források és a nyelők intenzitásáról, azok időbeli változásáról, valamint a meteorológiai paraméterek hatásáról. A Lágymányosi Telephelyen végzett egyéves mérési kampány lehetővé tette, hogy megvizsgáljam az ultrafinom és az $N_{100-1000}$ részecske-koncentráció átlagos napi menetét és annak évszakos változását, melyet a 24. ábrán mutatok be. A görbék bizonyos szakaszain jelentős eltérés tapasztalható, elsősorban a hideg (ősz, tél) és a meleg (tavasz, nyár) évszakok között.



24. ábra: Az ultrafinom részecskék (N_{6-100} , felső görbék) és a regionális aeroszol ($N_{100-1000}$, alsó görbék) koncentrációjának időváltozása az évszakok során. A vonalak az óras simított görbét jelölik.

A görbék hasonló jelleget mutatnak éjjeltől reggel 8 óráig. Éjjél után a koncentráció minden évszakban monoton csökken körülbelül 4–5 óráig. A télen mért értékek jelentősen kisebbek kora hajnalban (éjjél és 5 óra között), mint a többi évszakban, de a görbe profilja ugyanolyan. A másik három görbe hibahatáron belül egyforma lefutású. A reggeli csúcsokat (6–9 óra) a közlekedésből származó emisszió okozza. Az antropogén eredetet az is alátámasztja, hogy a téli időszámítás (óraátállítás) ellenére a koncentráció-maximum lényegében ugyanakkor, 7–8 óra között tapasztalható mindegyik évszakban, télen azonban egy kicsit később, 9 óra körül.

A reggeli csúcsgorgalom csökkenése után a koncentrációk is jelentősen csökkennek. Ez a változás legkevésbé télen tapasztalható, melyben valószínűleg szerepet játszik a nap közben tapasztalható intenzív fűtés: ősszel és télen a fűtésből származó emisszió lassítja a koncentráció csökkenését a reggeli forgalmi csúcs utáni időszakban. A tavaszi és a nyári görbe 11 óráig nagyon hasonló alakú, míg a koncentráció-csökkenés lassabb és kisebb mértékű. Ez részben a keveredési rétegmagasság változásával magyarázható: a melegebb évszakokban napközben jóval vastagabb ez a réteg, ezért a szennyezett levegő jóval jobban hígul, vagyis nagyobb a koncentráció csökkenése. A tavaszi görbén a 11 óra körül megjelenő, nagyjából délig tartó kis csúcs az intenzív nukleációs tevékenységnek köszönhető. Ezt megerősíti a nukleációs és nukleációmentes napokra átlagolt napi menet jellege (25. ábra), amelyen markánsan megjelenik a dél körüli csúcs.

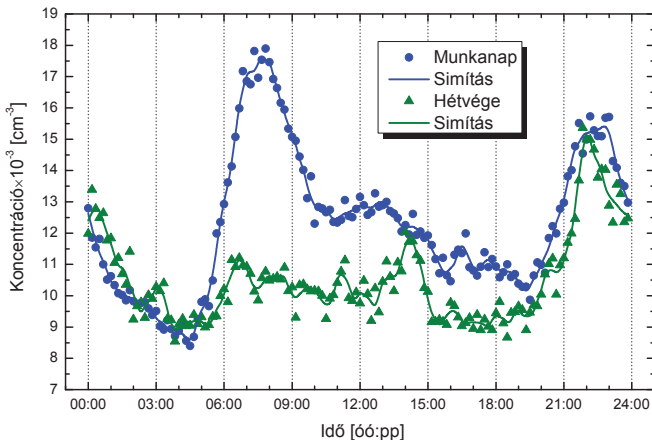


25. ábra: Az ultrafinom részecskék (N_{6-100}) koncentrációjának időváltozása nukleációs és nukleációmentes. A vonalak az órák simított görbét jelölik.

Az újrézecske-képződés maximuma más helyszínekhez hasonlóan Budapesten is tavasszal volt megfigyelhető (lásd 2.3.2). Az újrézecske-képződés hirtelen és jelentős koncentráció-növekedéssel jár, ami viszont nem tart sokáig, mert a „friss” – tehát kisméretű – aeroszol részecskék koagulálódnak a meglévő nagyobb részecskével, így a részecskék átlagos mérete nő, a koncentrációjuk viszont csökken. Emellett a részecskék a koagulációtól függetlenül, a kondenzálódó gőzök (például VOC-k oxidációs termékei) révén is növekedhetnek, és előfordulhat az is, hogy „kinőnek” az ultrafinom tartományból, ami a koncentrációt tovább csökkenti.

A tavaszi és nyári évszakban a koncentráció értéke 11 óra után késő délutánig jó közelítéssel jellegtelen, és csak fluktuációt, kisebb ingadozásokat mutat. Ez a tipikusan stabil, kismértékben változó keveredési rétegvastagsággal, valamint a közel állandó intenzitású és térben kiterjedt elhelyezkedésű forrásokkal, illetve nyelőkkel magyarázható. A tavaszi és nyári kora esti csúcsmaximum a délutáni csúcsgalamból származó emisszió eltolódásával magyarázható. Késő este, 22 óra után a források intenzitásának csökkenésével a részecske-koncentráció is csökken, egészen kora hajnalig. Télen a csökkenés jóval korábban, nagyjából 19 óra körül kezdődik. Ez a hamarabb kezdődő sötétedéssel, és az emberek hétköznapi tevékenységének átrendeződésével magyarázható.

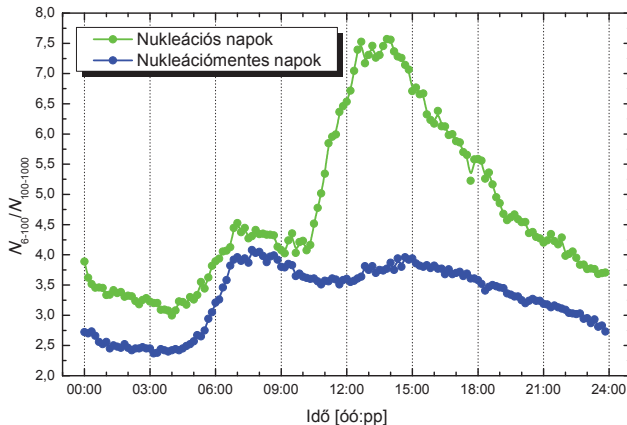
A gépjárműforgalom mint emissziós forrás hatásának megbecslésére összehasonlítottam a teljes részecske-koncentráció (N_{6-1000}) napi változását munkanapokra és munkaszüneti napokra 2009 nyarán. Ahogy az a 26. ábrán is látszik, szignifikáns eltérés van a két időszak között. A görbe éjfélről körülbelül hajnali 4 óráig gyakorlatilag megegyezik. Ugyanez elmondható a 20 óra és éjfél közötti időszakra is. (Mindez megerősíti az előző bekezdésben a meteorológia hatásáról adott magyarázatot is.) Munkanapokon azonban a koncentráció reggel 7 órára, tehát alig 3 óra alatt lényegében megduplázódik, 7 és 8 óra között pedig $18 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ körüli értékkel eléri a maximumát, ami aztán a forgalom csökkenése, illetve a keveredési határreteg növekedése hatására gyorsan és nagymértékben lecsökken.



26. ábra: A teljes részecskekoncentráció (N_{6-1000}) munkanapokon és hétvégéken 2009 nyarán a belvárosban. A vonalak az 1 órás simított görbét mutatják.

Ezzel szemben hétvégén a koncentráció 4 és 20 óra között alig változik, ami a kisebb forgalomnak és a határréteg kedvező változásának is köszönhető. Jól látszik tehát, hogy elsődlegesen a gépjárművek emissziója és a meteorológia határozza meg a részecskék átlagos koncentrációját.

A 24. ábrán jól látszik az is, hogy nem csak az ultrafinom részecskék koncentrációjának napi menete változik az évszakok során, hanem a regionális jellegű aeroszol (az „öregedett” aeroszol) koncentrációja is. Ez elsősorban a meteorológiai paraméterek változásától (hőmérséklet, relatív nedvesség, keveredési határréteg vastagsága) függ, melyeknek évszakai változékonysága van. A regionális aeroszolnak ugyan viszonylag kicsi a koncentrációja, de az aeroszol részecskék felületének legnagyobb részét ezen frakció adja (lásd 2.1 fejezet, illetve 5. ábra), és ezért érzékenyen befolyásolja a nyelőt. A regionális aeroszol hatásának vizsgálatára meghatároztam az ultrafinom részecskék (N_{6-100}) és az $N_{100-1000}$ koncentráció-arányának napi átlagos menetét a nukleációs és nukleációmentes napokra. A 27. ábrán jól látszik, hogy jelentős eltérés van a két időszak között.

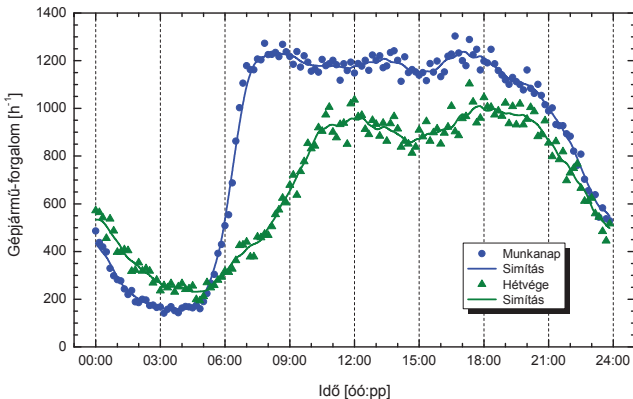


27. ábra: Az ultrafinom részecskék (N_{6-100}) és a regionális aeroszol ($N_{100-1000}$) koncentrációjának aránya nukleációs, illetve nukleációmentes napokon a belvárosban.

Az eltérés két tényezővel magyarázható. Nukleációs napokon általában kisebb az akkumulációs módus koncentrációja, ez ugyanis kedvez a nukleációnak, mivel így kisebb a fő nyelő. A nukleáció révén 10 órától kezdődően jelentősen megnő az ultrafinom

részecskék koncentrációja, egyúttal a keveredési határréteg is vastagabb lesz, ami az akkumulációs módus koncentrációjának további csökkenésével jár. Ezáltal azonban még gyorsabban nő a hányados, ami 13 és 14 óra között éri el a maximumát. Délután a részecskék koagulációja révén az N_{6-100} csökkenni kezd, aminek következtében a hányados is kisebb lesz.

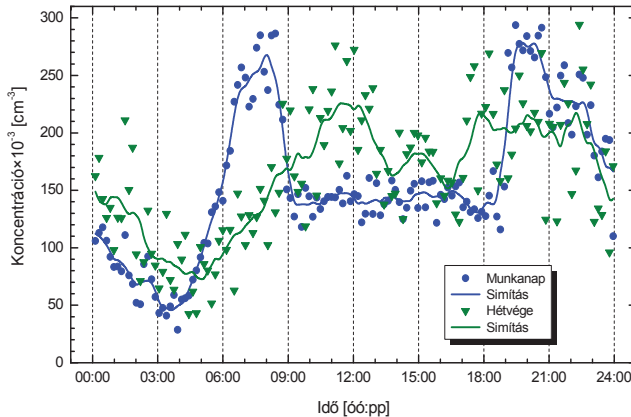
Az alagútban végzett mérés idején, 2010 júliusában nagyon meleg és száraz volt a levegő, a hőmérséklet gyakran elérte a 35°C-ot is. A Margit híd felújítása és forgalomtól való lezárása miatt az alagút forgalmi terhelése valószínűleg nagyobb volt az átlagos helyzetnél (körülbelül 1200 gépjármű h^{-1}), és mint az a 28. ábrán is jól látszik, reggeltől (nagyjából 7 órától) késő délutánig (körülbelül 18 óráig) gyakran alakultak ki torlódások. A gépjármű-forgalom intenzitásának számottevő csökkenése csak körülbelül 21 óra után következett be, míg a minimumát – a maximális forgalom nagyjából hatodát (mintegy 200 gépjármű h^{-1}) – hajnali 3 és 4 óra között érte el. Ez az időpont egybeesett a levegőszennyezettség minimumával.



28. ábra: A gépjárműforgalom átlagos intenzitása a Várhegy-alagútban munkanapokon és hétféteken. A vonalak az 1 órás simított görbét mutatják.

A 29. ábrán látható, hogy munkanapokon az aeroszol koncentráció napi változása körülbelül 20 óra és reggel 8 óra között jól követte a gépjárműforgalom alakulását – sőt a hétféteken lényegében megegyezett a két görbe alakja –, napközben viszont 8 óra után, alig egy óra alatt a felére csökkent, míg 18 órától 19 óráig nagyjából megduplázódik a

koncentráció. A nap többi részében, 9 órától 18 óráig a koncentráció alig változik, értéke nagyjából $150 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$. A reggeli és kora esti hirtelen koncentrációváltozások a szellőztetéssel magyarázhatóak. A ventilátort minden hétköznap 8 óra körül kapcsolják be, melynek hatására az addigra körülbelül $280 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ értéket is elérő koncentráció gyorsan és jelentős mértékben csökken. A maximális mért 10 perces koncentráció $465 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ volt (2010. július 20-án, 19:32 órákor), ami a belvárosban tapasztalt éves napi medián közel 40-szerese.



29. ábra: A részecskeszám-koncentráció napi változása a Várhegy-alagútban. A vonalak az 1 órás simított görbékét mutatják.

Nap közben a szennyezett és a beszívott, tisztább levegő intenzív keveredésnek és a gyakorlatilag állandó gépjármű-forgalom miatt a koncentráció alig változik. A szellőztetés 18 óra körüli kikapcsolása után a koncentráció gyorsan eléri a reggel tapasztalt maximumot, majd a forgalom fokozatos csökkenésével a hajnali órákra körülbelül $50 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ -re csökken. Ez az érték azonban még mindig nagyjából négyszerese a belvárosban mért éves átlagnak, és több, mint 60%-kal nagyobb a 2009 januári szmogriadó idején tapasztalt átlagos koncentrációnak.

Hétvégéken a gépjármű-forgalom intenzitása átlagosan körülbelül 29%-kal volt kisebb, és az emberek hétvégi tevékenységei miatt eltolódott a hétköznap értékéhez képest – éjjel nagyobb a forgalom, és így nagyobb a hajnali minimum is, viszont a forgalom a maximumát később, csak dél körül éri el, szemben a hétköznap 7–8 órával. Az átlagban számottevően kisebb forgalom ellenére a részecske-koncentráció – melynek

alakja egész nap követte a forgalom változását – 9 és 19 óra között egyértelműen meghaladta a hétköznapi mért értékeket. A különbséget az okozza, hogy hétvégén a szellőztetés nincs bekapcsolva. A fenti két ábra alapján megállapítható, hogy a munkanapok és a szellőztetés hatása a koncentrációk átlagértékében egyértelműen megjelenik. A 29. ábra alapján a szellőztetést hamarabb, már 6 óra körül érdemes lenne bekapcsolni, kikapcsolni viszont később, legkorábban 22–23 óra körül lenne célravezető. Ezen felül pedig valószínűleg hétvégén is érdemes lenne üzemeltetni, nagyjából a 9–20 óráig terjedő időintervallumban.

Az 5. táblázatban összehasonlítom a hétköznapi és a hétvégi gépjármű-forgalom, valamint az N_{6-100} és N_{6-1000} koncentrációk arányait. Látszik, hogy a forgalom intenzívebb a munkanapokon, és nagyobb mértékben is változik. A részecske-koncentrációk minimum- és átlagértékei nagyobbak, a maximumok viszont kisebbek hétvégén. Ez azzal magyarázható, hogy a ventilátor nincs bekapcsolva hétvégeken, ezért kevesebb gépjármű is nagyobb légszennyezettséget idéz elő. Az eltérés különösen a minimum-koncentrációk esetében szignifikáns. A maximális koncentrációk viszont a munkanapokon nagyobbak, hiszen az alagút a ventilátor bekapcsolása előtt és után is lényegében elérte áteresztőképessége határát.

5. táblázat: A gépjármű-forgalom, az ultrafinom (N_{6-100}) és a teljes (N_{6-1000}) részecskeszám-koncentráció hétköznapi és hétvégi értékeinek aránya a közlekedési mikrokozmoszban.

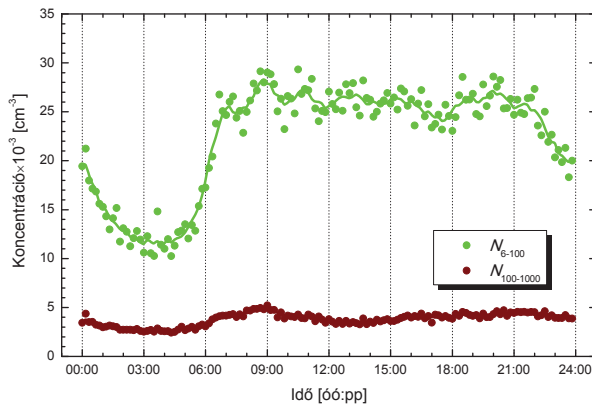
Statisztikai paraméter	Forgalom arány	N_{6-100} arány	N_{6-1000} arány
Minimum	0,59	0,29	0,25
Medián	1,41	0,84	0,86
Maximum	1,24	1,24	1,17

A 6. táblázatban a forgalmi adatok, valamint a részecske-koncentráció és az ultrafinom járulékos statisztikai paramétereit foglalom össze. A teljes részecske-koncentráció (N_{6-1000}) mediánja rendkívül nagy, $143 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, ez az érték a 33-szorosa a városközeli háttérhelyen, ötszöröse az utcakanyonban, és 12-szerese a belvárosban tapasztalt napi mediánoknak. A 10 perces egyedi értékekre számolt ultrafinom járulékos minimuma nem sokkal haladja meg a belvárosban tapasztalt minimumot, a medián viszont jóval nagyobb az alagútban.

6. táblázat: A forgalom, a teljes (N_{6-1000}) és az ultrafinom részecske-koncentráció (N_{6-100}), valamint az ultrafinom részecskék járuléka a teljes koncentrációhoz a közlekedési mikro környezetben.

Statisztika	Forgalom [h ⁻¹]	$N_{6-1000} \times 10^{-3}$ [cm ⁻³]	$N_{6-100} \times 10^{-3}$ [cm ⁻³]	Ultrafinom járulék [%]
Minimum	87	5,1	3,7	61
Medián	960	143	123	85
Maximum	1560	465	392	98
Átlag±szórás	839±390	159±86	134±71	85±5

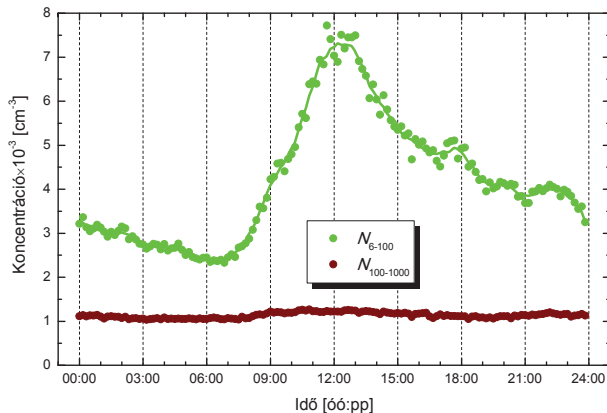
Az ultrafinom részecskék (N_{6-100}) és a regionális aeroszol ($N_{100-1000}$) koncentrációjának napi menete az utcakanyonban a 30. ábrán látható. A görbe éjfél és 4 óra között nagyon hasonlít a belvárosban tapasztaltakra. Az ultrafinom részecske-koncentráció minimuma 4 óra körül tapasztalható, de még ekkor is csak $10 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ körüli értékre csökken le, ami alig kisebb a belvárosban mért teljes koncentráció éves mediánjánál. Ezután az ultrafinom részecske-koncentráció gyorsan nő, reggel 7 és 8 óra között eléri a $25\text{--}30 \times 10^3$ közötti maximumát, ami késő estig, körülbelül 21 óráig alig változik. Ez az állandó, intenzív forgalommal, valamint a korlátozott (természetes) szellőzéssel magyarázható.



30. ábra: Az ultrafinom részecskék (N_{6-100}) és az akkumulációs frakció ($N_{100-1000}$) koncentrációjának napi változása az utcakanyonban.

A szennyezett, illetve tiszta levegőjű napok között sokkal nagyobb eltérés tapasztalható, mint Lágymányos esetében. A teljes részecske-koncentráció (N_{6-1000}) egy átlagosan szennyezett napon gyakran $50-60 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ volt, az egyedi, 10 perces koncentrációértékek pedig időnként a $100 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ -t is meghaladták.

A koncentráció-változás napi menete a városközeli háttérhelyen a 31. ábrán látható. A többi városi helyszínen megfigyelnél jóval kisebb koncentrációkról beszélhetünk itt. Nem jelenik meg sem délelőtti, sem délutáni, közlekedési eredetű lokális maximum, és a koncentrációk sem fluktuálnak annyira, mint a szennyezettebb helyszíneken, az utcakanyonban vagy a közlekedési mikrokörnyezetben. A koncentráció értéke egészen reggel 7 óráig kismértékben csökken, majd a napsugárzás és a biogén emisszió által kiváltott fotokémiai reakcióknak, valamint a gyakoribb – a vizsgált időszakban átlagban minden harmadik napon tapasztalható (lásd 4.3.1 fejezet) – új részecske-képződés hatására a részecskeszám jelentős mértékben megnő.



31. ábra: Az ultrafinom részecskék (N_{6-100}) és a regionális aeroszol ($N_{100-1000}$) koncentrációjának napi változása a városközeli háttérhelyen. A görbék az 1 órás simitást jelölik.

A délig tartó növekedés utáni koncentráció-csökkenés a koaguláció hatására következik be. Az új részecske-képződés során keletkező részecskék jellemzően nem „hőnek ki” az ultrafinom tartományból, a növekedésük leginkább 50–70 nm-ig tart. Ettől függetlenül koaguláció által – ami szintén egyfajta növekedés – elhagyhatják a részecskék ezt a mérettartományt.

Az ultrafinom részecskék profilja jelentősen eltér a többi helyszínen tapasztalttól, alakja egy haranggörbére hasonlít. A regionális aeroszol koncentrációja a nap folyamán gyakorlatilag nem változik. A koncentrációk mindkét mérettartományban jóval kisebbek. Az ultrafinom frakció koncentráció-minimuma és -maximuma is jóval később jelentkezik, mint a többi városi helyszínen (minimum: 4–5 óra helyett 7 óra körül, maximum: 8–9 óra helyett 12–13 óra között). A koncentrációk napi változása, valamint az értékek szórása is jóval kisebb a többi helyszínen tapasztaltnál. A Lágymányoson észlelt szignifikáns késő esti koncentráció-növekedés a háttérhelyen nem volt megfigyelhető.

A két, antropogén hatásnak leginkább kitett helyszínen, az alagútban és az utcakanyokban a koncentráció szórása nem pusztán a mérési kampányok kisebb időtartama miatt van (alagút: körülbelül két hét, utcakanyon: körülbelül két hónap), hanem az antropogén kitettség miatt, ami elsősorban a gépjárműforgalom intenzitásbeli ingadozásaiból, illetve a pontforrások – az egyes járművek – emissziós intenzitásának jelentős eltéréseiből fakad (például egy busz vagy egy robotó).

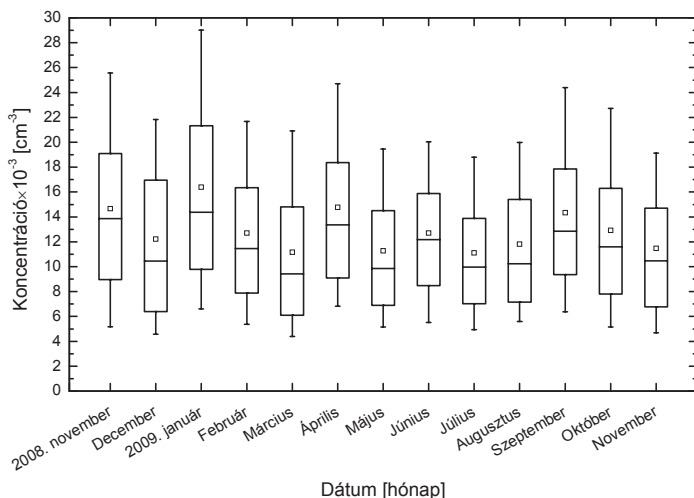
A regionális („öregedett”) aeroszol koncentrációjának kismértékű ingadozása is azt jelzi, hogy nincs jelentős antropogén forrása a részecskéknek ebben a környezetben, vagy pedig állandó jellegű és kis intenzitású. A nukleációt ráadásul kevésbé korlátozza a nyelő, így a jóval intenzívebb biogén emisszióval kombinálva ezen a helyszínen gyakoribbak az újrézecske-képződéses napok (lásd 4.3.1 fejezet). A három városi helyszín profilját együttesen vizsgálva még szembetűnőbbek a különbségek. Az emberi tevékenységből származó légszennyezésnek kitett városi helyszíneken a koncentráció napi változásának alakja nagyon hasonló, csupán a koncentrációszintek térnek el egymástól. A nagyobb koncentrációkon túl annak változása, szórása is jóval intenzívebb, mint a városközei háttér környezetében.

4.1.3 Havi változékonyság

A belvárosi egyéves adatsor elemzésekor azt vizsgáltam meg, hogy hosszabb távon, hónapról hónapra, vagy az évszakok között van-e jelentős eltérés, illetve az eltérésekben van-e tendencia, vagy a változás véletlenszerű. A trendszerű változás várhatóan a meteorológiai viszonyokhoz, a biogén emisszióhoz, vagy a lakosság tevékenységéhez (antropogén forrás) köthető; ez utóbbi – a meteorológiai tényezők mellett – erősen befolyásolja a légszennyező gázok koncentrációját is.

A belvárosi koncentrációk viszonylag kiegyenlítették (lásd 32. ábra), változásukban nem találtam egyértelmű tendenciát sem havi, sem évszakos skálán. Ez a város sajátága, ugyanis az eddig vizsgált városokban a koncentráció évszakos változékonyságot mutatott (például Wehner és Wiedenisohler, 2003). Az eltérés a belvárosi környezet jellegzetességeivel magyarázható, amibe bele tartozik a Duna fölött kialakuló szélcsatorna, illetve az a sajátág, hogy nukleáció hatására majdnem akkora koncentráció alakul ki a tisztább napokon, mint amekkora a szennyezettebb napokon az emissziós források hatására.

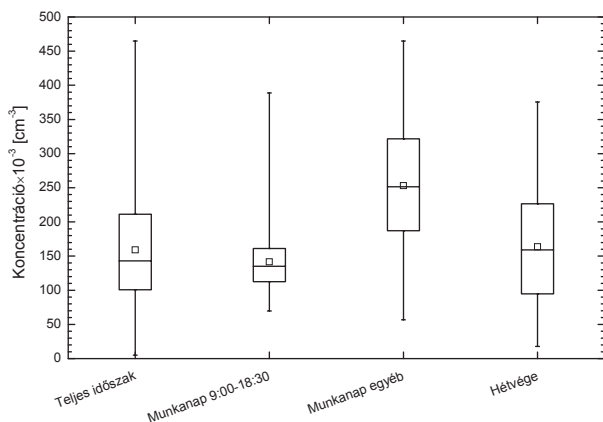
Január elején hőmérsékleti inverzió alakult ki, ráadásul a légmozgás is korlátozott volt. Ennek hatására a koncentráció jelentősen megnőtt, szmog alakult ki Budapesten. A PM_{10} koncentrációja január 7–9. között elérte a tájékoztatási küszöbértéket ($75 \mu g m^{-3}$), melynek kapcsán január 11-én 11 órától a főpolgármester elrendelte az első budapesti szmogriadót. A szmogriadó előtti napon, ami alapján elrendelték a riasztást, az N_{6-1000} részecske-koncentráció átlaga $31 \times 10^3 cm^{-3}$, január 11-én pedig $30 \times 10^3 cm^{-3}$ volt, ami az éves medián 2,6-szorosa, illetve 2,5-szerese. Áprilisban és szeptemberben pedig az átlagosnál jóval gyakrabban volt új részecske-képződés (részletesebben lásd 4.3.1), aminek jelentős koncentráció-növelő hatása van.



32. ábra: A teljes részecskeszám-koncentráció (N_{6-1000}) havi változása a belvárosi környezetben 2008. novemberre és 2009. novemberre között. A doboz alja és teteje a 25. és 75., a karok a 10. és 90. percentilist, a középső vízszintes vonal a mediánt, a négyzetek pedig az átlagokat jelölik.

A közlekedési mikrokoznyezetben három időszakot lehet egymástól elkülöníteni: munkanapokon a körülbelül 8–18 óra közötti (működő szellőztetés), illetve a körülbelül 18–8 óra közötti időszakot (kikapcsolt ventilátor), valamint a hétvégéket. Hétvégén átlagosan kisebb a gépjármű-forgalom (lásd 34. és 28. ábra), a szellőztetés pedig ki van kapcsolva. Ezekre az időszakokra, valamint a teljes mérésre vonatkozó koncentrációk tartományát a 33. ábrán mutatom be. Munkanapokon a szellőztetés nélküli időszakból csak a 6:30–8:30, illetve 19:00–22:00 óra közötti időszakokat prezentálok (az ábrán „Munkanap egyéb” néven), ugyanis a lakosság elsősorban ebben az időintervallumban aktív, illetve ebben az időszakban a gépjármű-forgalom a maximális érték körüli volt, ahogy az a gépjármű forgalom napi változékonyságát bemutató 28. ábrán jól látható.

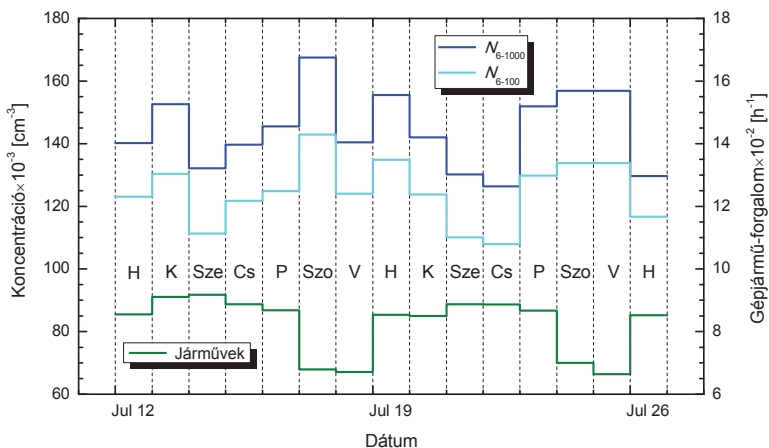
A részecske-koncentráció (33. ábra) összességében $5,1 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ és $465 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ között változott, közel három nagyságrendnyi koncentrációt átölve. A koncentráció napi mediánja $143 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, alsó és felső kvartilise pedig $101 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, illetve $211 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ volt. A medián több, mint 12-szerese a belváros éves medián értékének. Munkanapokon a 6:30–8:30, illetve 19:00–22:00 közötti intervallumra átlagolt időszakban az alsó kvartilis 187×10^3 , a medián 251×10^3 , a felső kvartilis pedig $321 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ volt, tehát a koncentrációk jóval nagyobbak a teljes mérési kampányra vonatkoztatott hasonló statisztikai értékektől.



33. ábra: A teljes részecszeszám-koncentráció (N_{6-1000}) eloszlása a közlekedési mikrokoznyezetben különböző időszakokra. A doboz alja és teteje a 25. és 75. percentilist, a karok a minimum és maximum koncentrációkat, a középső vízszintes vonal a mediánt, a négyzetek pedig az átlagokat jelölik.

Ebben az időszakban fordult elő a legnagyobb koncentráció a kampány során, $465 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ értékkel. Munkanapokon a szellőztetés ideje alatt (9:00–18:30 között) az alsó kvartilis $113 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, a medián $135 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, a felső kvartilis pedig $161 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ volt, a maximális koncentráció pedig $389 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ -nek adódott. A koncentrációk hasonlóak, mint a teljes mérési kampányra vonatkoztatott értékektől. Átlagosan nagyon szűk tartomány, a szellőztetés miatt, ami a koncentrációt körülbelül a felére csökkenti.

Hétvégéken az alsó kvartilis 95×10^3 , a medián 159×10^3 , a felső kvartilis 226×10^3 , a maximális koncentráció pedig $376 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ volt. A kisebb gépjármű-forgalom ellenére a hétvégi koncentrációk nagyobbak voltak, mint munkanapokon a szellőztetés ideje során mért értékek, sőt még a munkanapon tapasztalt medián értékeknél is nagyobbak a hétvégi mediánok, ahogy az a 34. ábrán is jól látszik. Az eltérés – kisebb forgalom ellenére nagyobb koncentrációk – egyértelműen a kikapcsolt szellőztetéssel kapcsolatosak.

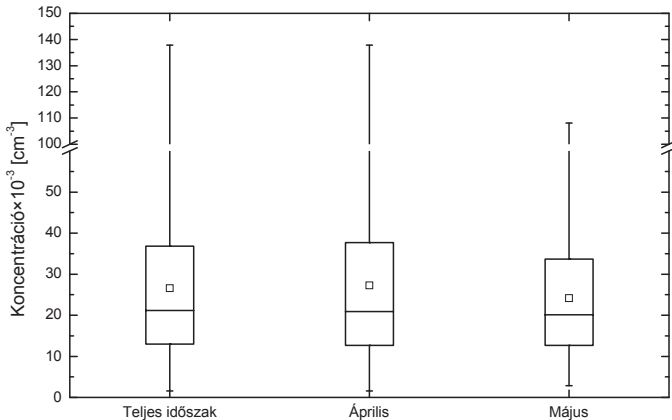


34. ábra: Napi medián részecskekoncentrációk a teljes (N_{6-1000}) és az ultrafinom (N_{6-100}) részecskefrakciókra, valamint a napi átlagos forgalom a közlekedési mikrokörnyezetben 2010. július 12–26. között.

Az utcakanyonban a teljes részecskeszám-koncentráció (N_{6-1000}) havi változása a 35. ábrán látható. A koncentráció maximuma minden hónapban meghaladta a $100 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ -es értéket, ami csak erősen szennyezett környezetekben fordul elő. A koncentrációk és azok szórása is jóval nagyobbak a Lágymányoson tapasztalható értékeknél. Ez összességében azt eredményezi, hogy a napok jelentős részében legalább akkora a részecske-koncentráció

az utcakanyonban, mint amekkora a belvárosban volt 2009 januárjában, a szmogriadó elrendelése során.

A részecskeszám-koncentrációk szempontjából kétféle nap volt az utcakanyonban. Az egyik esetben a koncentrációk lényegében megegyeztek, esetleg valamivel kisebbek voltak, mint a belvárosban korábban tapasztalt értékek, a másikban pedig nagyon nagyok, a belvárosi szmogriadó idején tapasztaltaknál is nagyobbak, a két véglet között lényegében nem volt átmenet. Ennek oka a légmozgás megléte, vagy hiánya. Ha a légmozgás nem hígítja fel és nem szállítja el a szennyezett levegőt, akkor az utcakanyonban a nagy forgalom hatására gyorsan akkumulálódik a szennyeződés, és a koncentráció rövid időn belül extrém értékeket érhet el. Ilyen kedvezőtlen körülmények pedig napokig is fennállhatnak.

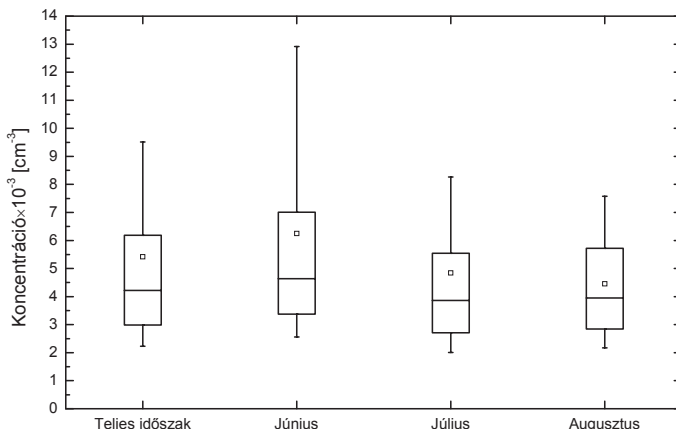


35. ábra: A teljes részecskeszám-koncentráció (N_{6-1000}) eloszlása az utcakanyonban különböző időszakokra. A doboz alja és teteje a 25. és 75. perzentilist, a karok a minimum és maximum koncentrációkat, a középső vízszintes vonal a mediánt, a négyzetek pedig az átlagokat jelölik.

A másik véglethez, a tisztább környezethez szélirány vagy szélsébség változásra van szükség. Az utcakanyonban kétféle szélirány alakulhat ki (Salma *et al.*, 2004). Nagyobb koncentrációk alakulnak ki, ha a szél a város felől fúj. Ha a légmozgás a Duna irányából jön, akkor a koncentráció lényegében megegyezik a Lágymányoson (belvárosi környezet) tapasztalt átlagos értékkel, vagy egy ideig akár még kisebb is lehet attól. Ez többnyire frontátvonulások során, illetve azok után jön létre. A szél mellett a csapadék is

segíti a koncentrációcsökkenést. Ha a szél kisöpri a szennyezett levegőt, akkor a koncentráció rövid időre a városközeli háttérben tapasztalt értékeket is megközelítheti. Ez az állapot azonban nem áll fenn sokáig, legfeljebb néhány óráig.

A városközeli háttérhelyen jellemző koncentrációk statisztikai eloszlását a 36. ábrán mutatom be. A koncentrációk nagyjából a belvárosban tapasztalható értékek harmadának felelnek meg. A koncentráció szórásának abszolútértéke is kisebb a többi helyszínen tapasztalttól, ami jelzi, hogy nincs intenzív forrás a közelben.



36. ábra: A teljes részecskeszám-koncentráció (N_{6-1000}) eloszlása a városközeli háttérhelyen különböző időszakokra. A doboz alja és teteje az alsó és felső kvartilist (a 25. és 75. percentilist), a karok a 10. és 90. percentilist, a középső vízszintes vonal a mediánt, a négyzetek pedig az átlagokat jelölik.

Ennek az az oka, hogy ebben a hónapban egyrészt gyakori, másrészt intenzív az újrézecske-képződés a városközeli háttérhelyen, ami az átlagkoncentrációkon túl a koncentráció szórását is megnövelte. A minimumkoncentrációk minden hónapban mindössze $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ körüliek, ami csak a legtisztább környezetekben fordul elő.

4.2 A részecskék számának méreteloszlása

Az aeroszol részecskék számának méreteloszlása az általunk vizsgált mérettartományban tipikusan két módussal, az Aitken- (csúcsmaximuma 20–90 nm közötti) és az akkumulációs módussal (maximuma 90–1000 nm tartományban található) jellemezhető (Kulmala *et al.*, 2004). Nukleáció esetén átmenetileg egy harmadik módus, a nukleációs módus is megjelenik. A méreteloszlások mérése ezen mérettartományban időnként jelentős zajjal, fluktuációval terhelt, ezért a modális paraméterek bizonytalansága esetenként nagyobb mértékben megnő. Ráadásul a méreteloszlások dinamikus jellege, illetve az átlagolás jelentős csúcshéledéshez vezethet. Ennek következtében az egyedi eloszlásokban elkülönülő Aitken- és akkumulációs módus összeolvad egyetlen széles csúcscsúccsá, amelynek dekonvolúciója időnként elvileg sem igazolható, ezért az átlagos eloszlásokra végül nem végeztük illesztést. Ezen túlmenően a 200 nm-nél történő áramlászváltás, a két mérettartomány (6–200 nm és 200–1000 nm) összeillesztésének tökéletlenségéből is adódik egy művi effektus, ami kisebb vállként jelenik meg a méreteloszlásokban.

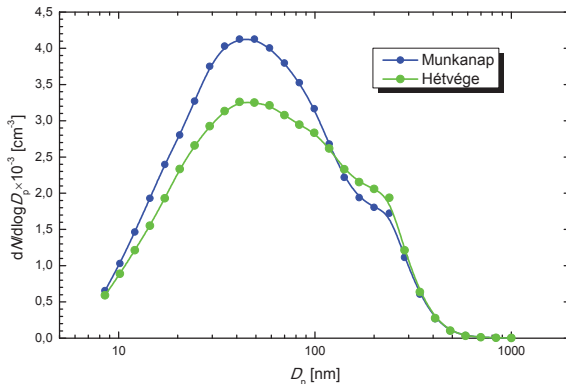
4.2.1 Átlagos méreteloszlások

Ha a méreteloszlásokat különböző paraméterek (időtartam alapján: heti, havi, évszakos eloszlások; munkanapokon, munkaszüneti napokon, vagy nukleációs, illetve nukleációmentes napokon tapasztalt eloszlások) szerinti átlaga alapján vizsgáljuk, akkor az adott paraméter szerint jellemezhetjük a méreteloszlás változását. Meghatároztam a felsorolt paraméterek alapján jellemzett átlagos méreteloszlásokat az egyes helyszínekre, és elvégeztem az eloszlások összehasonlítását. Az átlagos görbék reprezentatívak az adott területre, illetve az adott körülményekre (például nukleációs, illetve nukleációmentes napok), emiatt pedig modellszámítások (például egészségügyi hatások, tüdőbeli kiülepedés) alapjául szolgálhatnak.

Az átlagos méreteloszlásokban megjelennek a fő források (biogén és antropogén emisszió, nukleáció, transzport) és nyelők (kondenzáció, koaguláció), valamint a transzport is. A méreteloszlások dinamikája miatt pedig a – kizárólag a nukleációs napokon megjelenő – nukleációs módus jelenléte csak az egyedi (körülbelül 10 perces időfelbontású) eloszlásokban tapasztalható, a napi átlagos eloszlásokon viszont már nem

jelenik meg. A módus ugyanis nagyon gyorsan változik, folyamatosan az Aitken-módus felé tolódik, majd végül belenő abba. Emiatt már a napi átlagos méreteloszlásokban sem figyelhető meg a nukleációs módus.

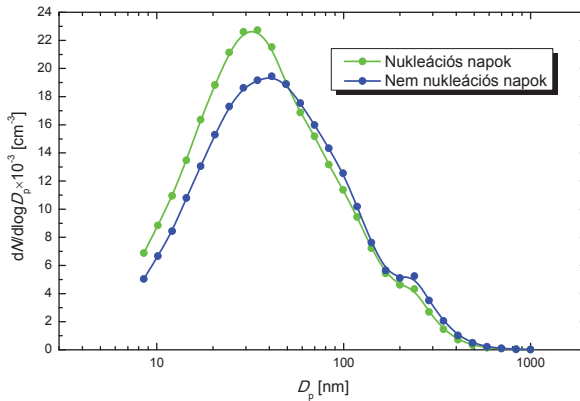
A városközeli háttérhelyen a munkanapok és a munkaszüneti napok közötti területbeli eltérés a 37. ábrán jól kivehető ugyan, de abszolútértékben nem számottevő. Az eloszlás alakja nagyon hasonló mindkét időszakban, melyet egy széles módus alkot. A csúcsmaximum mindkét esetben 50 nm körül található, ami nagyobb a szennyezettebb helyszíneken tapasztalható maximumoknál. A csúcs eltolódása azzal magyarázható, hogy kisebb a gépjárművekhez köthető közvetlen emisszió aránya (mely tipikusan a 20–100 nm mobilitási átmérőtartományban történik, lásd 2.3.1), így az ebben a mérettartományban lévő részecskék jelentős része nukleációval keletkezik, ami a teljes időszakra vonatkoztatva gyengébb forrás, mint a közúti közlekedés, ráadásul a részecskék tovább tudnak növekedni. Munkanapokon a nagyobb emisszióknak köszönhetően a csúcsmaximumhoz tartozó $dN/d\log D_p$ közel 30%-kal nagyobb.



37. ábra: Átlagos méreteloszlások munkanapokon és munkaszüneti napokon a városközeli háttérhelyen.

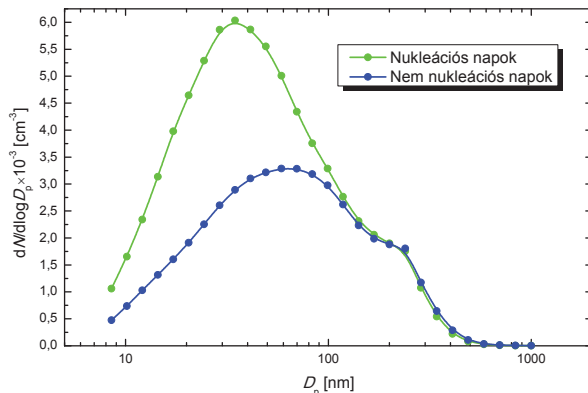
Az utcakanyonban a munkanapokon és a munkaszüneti napokon tapasztalható méreteloszlások nagyon hasonló alakúak, de a koncentrációk között jelentős eltérés van a gépjárművek emissziós tartományában. A 30–40 nm közötti csúcsmaximum körül az eltérés nagyjából 30%, ami 10 nm, illetve 200 nm felé haladva fokozatosan lecsökken;

10 nm alatt, illetve 200 nm felett lényegében megegyezik a két eloszlás. A nukleációs és nukleációmentes napok közötti méreteloszlások esetében is számottevő eltérés van, ebben az esetben azonban nem pusztán koncentrációbeli különbségek vannak. A nukleációs napokon tapasztalt méreteloszlás az utcakanyonban (38. ábra) a kisebb részecske-átmérők irányába tolódott el. A csökkenés körülbelül 5 nm a nukleációmentes napokon tapasztalható 35–40 nm körüli értékhez képest. A normalizált koncentrációk ($dN/d\log D_p$ -k) viszont egyértelműen nagyobbak a nukleációs napokon abban a tartományban, amelyben a nukleáció történik (6–50 nm).



38. ábra: Átlagos méreteloszlások a nukleációs és a nukleációmentes napokon az utcakanyonban.

A csúcsalakot, illetve a koncentráció-arányokat tekintve hasonló a helyzet a városközeli háttérhelyen is (39. ábra), de ott jóval nagyobbak az eltérések. A csúcsmaximum több, mint 80%-kal nagyobb a nukleációs, mint a nukleációmentes napokon, a nukleációmentes napokon tapasztalható 40–60 nm közötti széles maximum pedig körülbelül 30–35 nm-re csökkent. A részecske-koncentráció a 100 nm-nél kisebb mérettartományban nagyobb, míg az annál nagyobb átmérőknél lényegében megegyezik a nukleációmentes napokon tapasztalt értékekkel.



39. ábra: Átlagos méreteloszlások a nukleációs és a nukleációmentes napokon a városközeli háttérhelyen.

A nukleációs és nukleációmentes napok eloszlásai közötti eltérés tehát alapjaiban véve hasonló az utcakanyonban és a városközeli háttérhelyen, a két környezet közötti jelentős különbségek ellenére is. Az eltérések azonban jóval nagyobbak a városközeli háttérhelyen, mivel ott a legfőbb részecskeforrás a nukleáció. A nukleációnak elsősorban a tisztább környezet kedvez, ami egyúttal kisebb meglévő koncentrációkat is jelent. A nukleációs folyamat következtében azonban annyira megnő a koncentráció, hogy az összességében nagyobb lesz, mint a nukleációmentes napokon, sőt a munkanapokon tapasztalható értékeket is meghaladja még az utcakanyonban is.

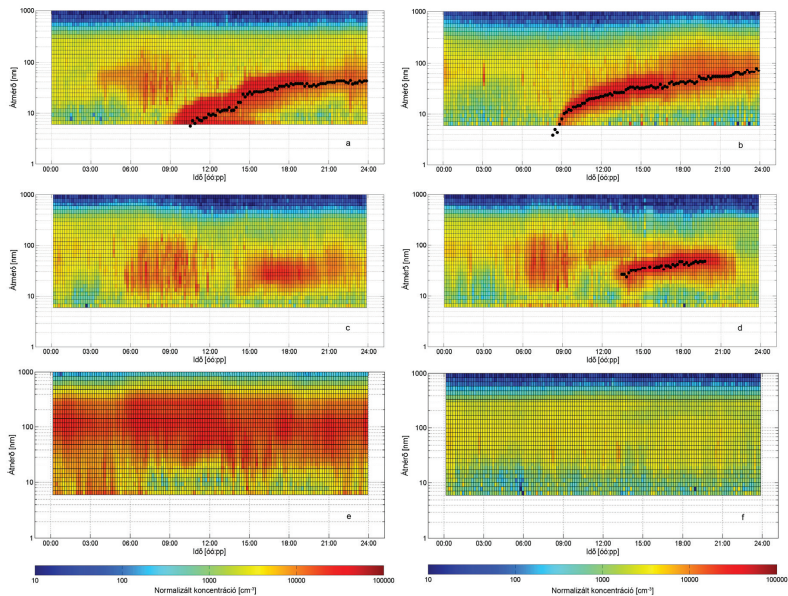
4.2.2 Méreteloszlások napi változása

A belvárosi környezetben a napokat hatféle osztályba soroltam be az újrézecske-képződést és az emissziós forrásokat figyelembe véve. A közlekedéshez köthető emissziós források hatása Budapesten legjobban a délelőtti (körülbelül 6–10 óráig) és a délutáni (körülbelül 16–19 óráig tartó) csúcsforgalom idején figyelhető meg. Ilyenkor gyakran vöröses „szigetek” alakulnak ki a méreteloszlások időbeli változását bemutató kontúrbrákon, amire egy jó példa látható a 40a ábrán. Ebben az esetben a délelőtti folyamán, reggel 6 órától 9 óráig megelőzte ezt egy intenzív emisszió, ami a nagyobb koagulációs nyelő révén nem kedvez az újrézecske-képződésnek. A részecskék keletkezésének tipikusan a tiszta környezet kedvez. Ilyen eset látható a 40b ábrán. Tiszta

környezet akár néhány óra alatt is kialakulhat, ha egy meteorológiai front „kisepri” a városból a szennyezett levegőt. Ez történt 2008. november 7-én, pénteken is, amikor az érkező hidegfront este 18 órától másnap reggel 3 óráig nagyjából a nyolcadára csökkentette a koncentrációt, kedvező feltételeket teremtve az újrézecske-képződésnek. (Az egyéves lágymányosi mérési kampány során ez volt a legelső – és egyben az egyik legszebb – újrézecske-képződés.) Újrézecske-képződés éves szinten a napok negyedében fordult elő, ami világviszonylatban is viszonylag nagy arálynak számít (Kulmala *et al.*, 2004 és a benne lévő hivatkozások). Nukleációmentes napokon a koncentrációt elsősorban a reggeli és a délutáni csúcsgalamb határozza meg, amely emissziója az esetek döntő többségében jól elkülönül egymástól (délelőtti és délutáni vörös „szigetek” formájában), ahogy az a 40c ábrán is látható.

Megfelelő körülmények között – intenzív napsugárzás, nagy VOC koncentráció, viszonylag nagy aeroszol koncentráció – azonban előfordulhat az, hogy a gépjárművek által emittált gázokból, illékony szerves vegyületekből fotokémiai reakciók révén kondenzációképes gőzök keletkeznek, melyek aztán a (tipikusan az Aitken-módban tartományába eső méretű) primer aeroszol részecskékre kondenzálódnak. Ilyen esetben nem nukleációról, hanem fotokémiai növekedésről beszélhetünk, hiszen a részecskénövekedés nem molekuláris szinten kezdődött, hanem a korábban emittált primer részecskéken. Erre a típusra a 40d ábrán mutatok be egy példát. Mivel a fotokémiai növekedés intenzív napsugárzást kíván, ezért többnyire délután szokott előfordulni. Az ilyen esetek azonosításához elengedhetetlen a helyi meteorológiai viszonyok párhuzamos monitorozása.

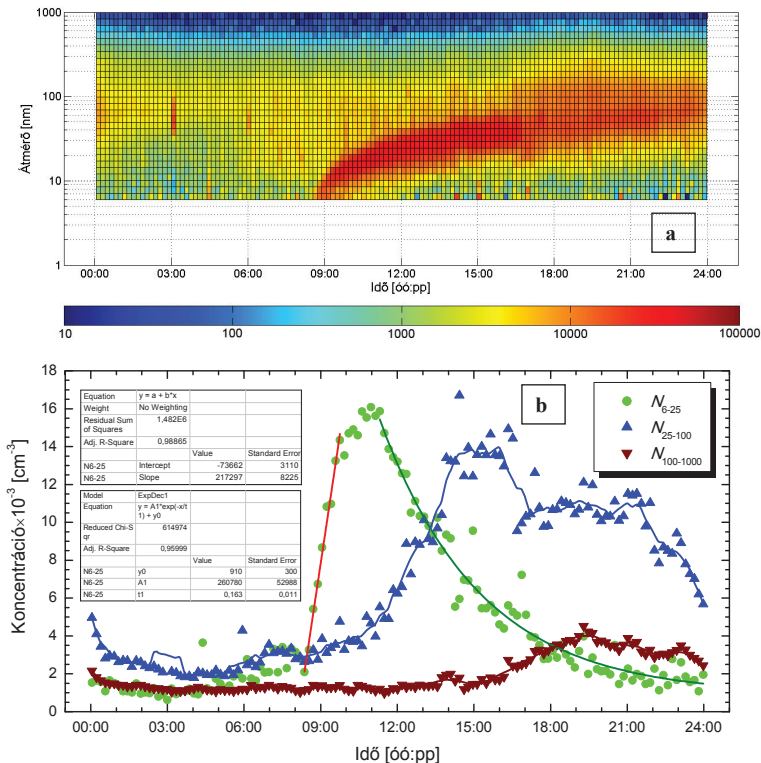
Az utolsó két típus esetében sincs újrézecske-képződés. Ezek közül az első, a 40e ábra a 40c aletének tekinthető, amikor a délelőtti és a délutáni forgalmi maximum nem különül el egymástól, mert a koncentráció folyamatosan nagy. Ez csak nagy légszennyezettségek esetén fordul elő, a koncentráció napi mediánja ilyenkor meghaladja a $20 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ -t. Erős szélben, meteorológiai frontok után, jelentős emissziós források időszakos hiányában az aeroszol koncentráció az egész nap folyamán kicsi maradhat, ahogy az a 40f ábrán látható.



40. ábra: Az osztályozott napok tipikus esetei: újrézecske-képződés intenzív emissziós források jelenlétében (a, 2009. április 28.) és tiszta környezetben (b, 2008. november 8.), elsődleges részecskék emissziója a délelőtti és a délutáni csúcsgalamban idején (c, 2009. február 27.), fotokémiai növekedés kora délután (d, 2009. június 3.), erősen szennyezett nap (e, 2009. január 10. – az első budapesti szmogriadó elrendelése alapjául szolgáló nap), valamint egy viszonylag tiszta, erős emissziós forrásoktól mentes nap (f, 2008. december 7.). Az a, b és d ábrákon a fekete pöttyök az *NMMD* változását mutatják.

4.3 Újrészecske-képződés

Az újrészecske-képződés azonosítása és tulajdonságainak meghatározása a részecskeszám méreteloszlás időváltozásának tanulmányozásával, illetve a meteorológiai paraméterek figyelembevételével valósítható meg. A nukleáció rendkívül látványosan jelenik meg: az alsó mérettartományban, az első néhány csatornában jelentős koncentráció-növekedés következik be, amit a kontúrra színének hirtelen pirossá válása tesz egyértelművé. Erre a 41a ábrán egy szemléletes példa látható.



41. ábra: Az első észlelt nukleáció a belvárosban, 2008. november 8-án (a), valamint az N_{6-25} , N_{25-100} és $N_{100-1000}$ méretfrakció koncentrációváltozása (b). A piros vonallal az N_{6-25} méretfrakció lineáris növekedését jelöltem.

Nukleáció során nem pusztán a nanorészecskék ($D_p < 20$ nm), hanem az egész ultrafinom frakció koncentrációja is jelentősen megnő. A 41b ábrán jól látszik, hogy a bemutatott napon ezen részecskék koncentrációja alig két óra alatt több, mint a hétszeresére növekedett. A környezettől függően azonban még ettől intenzívebb koncentráció-növekedések is előfordulhatnak.

Az új részecske-képződés megindulásához nélkülözhetetlen a kénsav jelenléte a levegőben. A kénsav koncentrációjának megbecslésére a kénsav proxyt használtam. A proxyt jellemző paramétereket a 7. táblázatban foglalom össze. A táblázatból egyértelműen látszik, hogy a SO_2 koncentráció önmagában nem meghatározó a nukleáció szempontjából, hiszen lényegében alig van eltérés a nukleációs és nukleáció nélküli napokon tapasztalható koncentrációk között. A nyarat leszámítva mindegyik évszakban jelentősen nagyobb volt a globálsugárzás a nukleációs, mint a nukleáció nélküli napokon, a kondenzációs nyelő viszont (átlagosan) minden évszakban kisebb volt a nukleációs napokon. A vizsgálat fő paramétere, a H_2SO_4 koncentráció megbecslésére szolgáló proxy minden évszakban nagyobb volt a nukleációs napok esetében. A különbség többnyire nagyon nagy volt: télen közel háromszor akkora volt a proxy a nukleációs, mint a nem nukleációs napokon. Tavasszal a különbség 48%, nyáron viszont már mindössze 32% volt. Ősszel, valamint az egész évre vonatkoztatva pedig gyakorlatilag kétszer akkora volt a kénsav proxy a nukleációs napokon.

7. táblázat: A SO₂ koncentráció, a globálsugárzás, a kondenzációs nyelő (CS) és a gőzfázisban lévő H₂SO₄ proxy mediánja nukleációs és nukleáció nélküli napokra évszakos bontásban és a teljes évre.

Évszak	Osztály	SO ₂ [μg m ⁻³]	Globálsugárzás [W m ⁻²]	CS×10 ³ [s ⁻¹]	Proxy×10 ⁻³ [μg m ⁻⁵ Ws]
Tél	Nukleációs napok	6,7	60	6,8	50
	Nukleáció nélküli napok	8,6	37	18,7	17,8
Tavaszi	Nukleációs napok	6,1	228	12,6	93
	Nukleáció nélküli napok	6,1	182	14,4	63
Nyár	Nukleációs napok	5,8	239	9,4	150
	Nukleáció nélküli napok	5,8	244	13,7	114
Ősz	Nukleációs napok	7,5	183	15,4	90
	Nukleáció nélküli napok	7,1	78	17,5	43
Év	Nukleációs napok	6,6	215	12,3	96
	Nukleáció nélküli napok	6,8	104	15,6	47

Összességében tehát kifejezetten nagy különbség mutatkozott a két típus között. A különbség a melegebb évszakokban – amikor átlagban gyakoribb a nukleáció – kisebb, míg a hidegebb évszakokban, amikor kisebb a részecske-képződés valószínűsége, nagyobb. Érdemes megjegyezni, hogy a proxy nukleációs és nem nukleációs napok közötti eltéréseinek növeléséhez az egyes paraméterek különböző mértékben járultak hozzá az egyes évszakokban, mely a táblázat adataiból jól látszik.

Télen például a nagyobb kénsav koncentrációnak, és nagyobb proxynak kedvező SO₂ koncentráció a nukleációs napokon átlagban 22%-kal kisebb volt, mint a nem nukleációs napokon. A kondenzációs nyelő viszont 64%-kal kisebb, a globálsugárzás pedig 62%-kal nagyobb volt a nukleációs napokon. Külön érdekesség, hogy a nukleáció megindításához is elegendő kénsav proxy télen jelentősen kisebb volt, mint tavasszal és nyáron a nukleáció nélküli napokon, és nagyságrendileg összemérhető volt az őszi, nem nukleációs proxy értékével. Tavasszal a nukleációs napokon a globálsugárzás átlagban 25%-kal volt

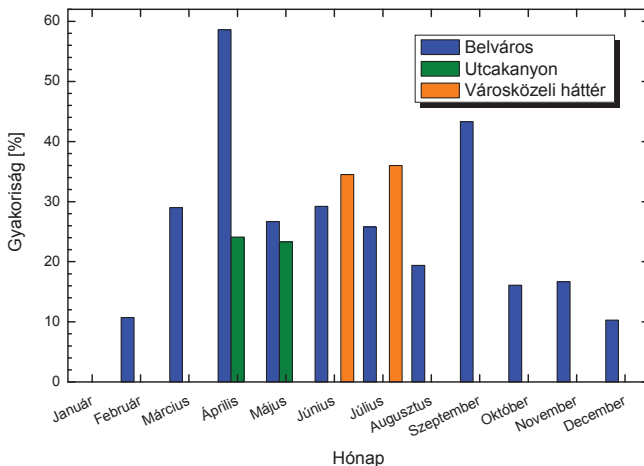
nagyobb, a kondenzációs nyelő pedig 12%-kal kisebb, mint a nukleáció nélküli napokon. Egyik paraméter esetében sem volt igazán jelentős eltérés a két periódus között, így nem lehet önmagában egyikre sem azt mondani, hogy a kénsav proxyt döntő mértékben meghatározná. Az együttes hatásukat figyelembe véve viszont a proxy már 48%-kal nagyobb a nukleációs napokra.

A legkisebb különbségek nyáron adódtak, ekkor a SO₂ koncentráció és a globálgugárgzás is lényegében megegyezett a nukleációs és nem nukleációs napokra. Jelentősebb különbség csak a kondenzációs nyelőben volt, ami 31%-kal kisebb volt a nukleációs napokon, így nyáron elsősorban ez – és lényegében a „háttér aeroszol” méreteloszlása – befolyásolja leginkább a nukleációt. Az őszi átmenetet képez a tél, valamint a tavaszi/nyári időszak között. A SO₂ koncentrációk hasonlóak, és a kondenzációs nyelő is csak 12%-kal kisebb a nukleációs napokon. Mivel azonban a globálsugárgzás jóval nagyobb a nukleációs időszakban, ezért a proxy összességében több, mint a kétszerese a nukleáció nélküli napokon tapasztalható értéknek.

4.3.1 Az újrézecske-képződés gyakorisága

Újrézecske-képződést lényegében a világ minden részén észleltek már nagyon tiszta környezetekben, az Antarktiszon, boreális erdőkben (Hyttiälä, Varriö), mérsékelt égővi, kontinentális, hegyvidéki területeken (Puy de Dôme, Jungfraujoch), tengerpart közelében (Mace Head, Írország), mediterrán és trópusi területeken, szavannán, európai (Helsinki, Párizs, Athén, Marseille, Lipcse), amerikai (Atlanta, Pittsburgh, Toronto) és ázsiai nagy- és megavárosokban (Újdelhi, Peking) is, a planetáris határrétegben és a szabad troposzférában egyaránt (Kulmala *et al.*, 2004 és a benne lévő hivatkozások; Kulmala *et al.*, 2005).

A jelenség intenzitásában és gyakoriságában azonban jelentős eltérések mutatkoztak térben és időben egyaránt. Az újrézecske-képződés gyakorisága az adott hónapra úgy számolható ki, hogy az újrézecske-képződéses napok (1. és 2. osztály együtt) számát elosztjuk a releváns napok számával. Mivel az újrézecske-képződést a legtöbb helyen alapvetően a biogén emisszióval és a globálsugárgzással (fotokémiai reakciók) hozzák összefüggésbe, ezért az újrézecske-képződésnek leggyakrabban tavasszal és ősszel van maximuma (Kulmala *et al.*, 2004). Ilyen hely többek között a finnországi boreális erdőben a SMEAR II állomás, Hyttiälä. Érdeemes megjegyezni, hogy az időjárás változásának függvényében a maximumok – elsősorban tavasszal – 1 hónappal eltolódhatnak. Az újrézecske-képződés gyakoriságát Budapest különböző helyszínein a 42. ábrán mutatom be.



42. ábra: Az újrézecske-képződés gyakorisága Budapest különböző városi környezeteiben.

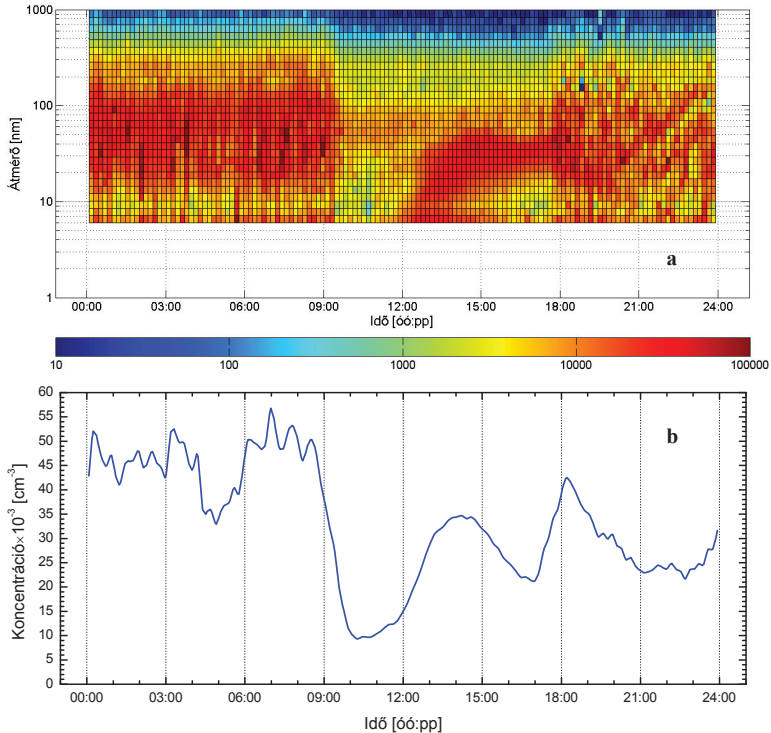
Jól látszik, hogy az újrézecske-képződés gyakoriságában a belvárosban jelentős eltérések vannak az egyes hónapok között. A frekvencia minimuma télen volt tapasztalható, ekkor a napok mindössze 7,3%-ában volt észlelhető újrézecske-képződés; januárban például egyetlen esemény sem fordult elő. A gyakoriság márciustól kezdve jelentős mértékben megnő, amit a globálsugárzás intenzitásának és hosszának növekedése, valamint a biogén emisszió segít elő. Tavasszal volt az újrézecske-képződés gyakoriságának maximuma 44%-kal, a legnagyobb havi gyakoriság pedig áprilisban volt, amikor átlagban kevesebb, mint 2 naponta (a napok körülbelül 59%-ában) észlelhető volt a jelenség. K-pusztán ugyanebben az időszakban a gyakoriság változásának alakja nagyon hasonló a fentebb leírtakhoz (Bécsi *et al.*, 2012a).

Nyárra jelentősen csökkent a frekvencia (átlag 28%-ra), viszont alig változott az évszak során. Ez valószínűleg annak köszönhető, hogy a nukleációt befolyásoló fontosabb paraméterek (globálsugárzás, biogén emisszió, hőmérséklet, relatív nedvesség) változása viszonylag kismértékű volt. Szeptemberre ismét jelentős mértékben megnő az újrézecske-képződés gyakorisága, amely összességében a második legnagyobb havi értéket mutatja az év során. Októberre és novemberre azonban megint nagymértékben csökken a frekvencia, ami elsősorban a globálsugárzás és a biogén emisszió jelentősen csökkenő intenzitásának

köszönhető. Az őszi 29%-os újrézecske-képződési arány lényegében megegyezik a nyári értékkel; elsősorban a szeptemberben tapasztalható frekvencia-maximum határozta meg.

Az utcakanyonban, a Rákóczi úton végzett mérések alapján az erősen szennyezett környezetben – ahogy az várható is volt – az újrézecske-képződés gyakorisága kisebb (ahogy az a 42. ábrán is látható), áprilisban körülbelül a felére csökkent. Ez egyrészt a jóval nagyobb kondenzációs nyelőnek köszönhető, másrészt viszont 2011-ben az időjárás sem kedvezett a nukleációknak; 2011-ben hűvösebb és csapadékosabb volt az április, mint 2009-ben. Májusban viszont már jóval kisebb volt a különbség a két helyszín között, ekkor egyébként az időjárás már jóval kedvezőbb volt. A Rákóczi úton többször fordult elő nukleáció szennyezett levegőben, mint tisztában. Jóval nagyobb volt azonban a gyakorisága olyankor, amikor a szennyezett levegő „kisöprődött” az utcakanyonból, és hosszabb ideig tisztább maradt. Ilyen eset azonban viszonylag ritkán fordult elő. A szélesebbég, illetve a szélirány megváltozásának hatását nagyon jól szemlélteti a 43a ábra. A részecskeszám-koncentráció (43b ábra) másfél óra alatt $50 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ értékről 10×10^3 alá csökken, majd a nukleáció hatására, három órával később már a $34 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ -t is eléri. A szélirány ismételt megváltozása után azonban – ekkor ismét szennyezettebb levegő kerül az utcakanyonba – a koncentráció a $40 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ -t is meghaladja.

A koncentráció nagymértékű és hirtelen csökkenésének köszönhetően jól látszik, ahogy nem sokkal 9 óra után megváltozik a szélirány, és a szennyezett levegő helyére jóval tisztább levegő kerül, amelyben majdnem pont 12 órakor újrézecske-képződés kezdődött. A szélirány azonban 18 óra körül ismét megváltozik, és újra a jóval szennyezettebb városi levegő tölti be az utcakanyont, amelyben – a 43a ábra alapján – nem ment végbe nukleáció. A nukleáció megindulásától (nagyjából 1–1,5 nm-es mobilítási átméretől) több óra is szükséges, amíg a részecskék 6 nm-esre megnőnek (ami a készülékünk alsó detektálási határa). Ez alapján az átlagos szélesebbéget figyelembe véve – pusztán a DMPS-sel történt pontmérés alapján – legalább néhány 10 km-es körben feltételezhető, hogy történt, történik nukleáció (Salma *et al.*, 2011a). A nyelők nagysága miatt azonban az is előfordulhat, hogy nukleáció lejátszódik ugyan, viszont ez a kontúrbrákon már nem jelenik meg, tehát újrézecske-képződés már nem megy végbe.

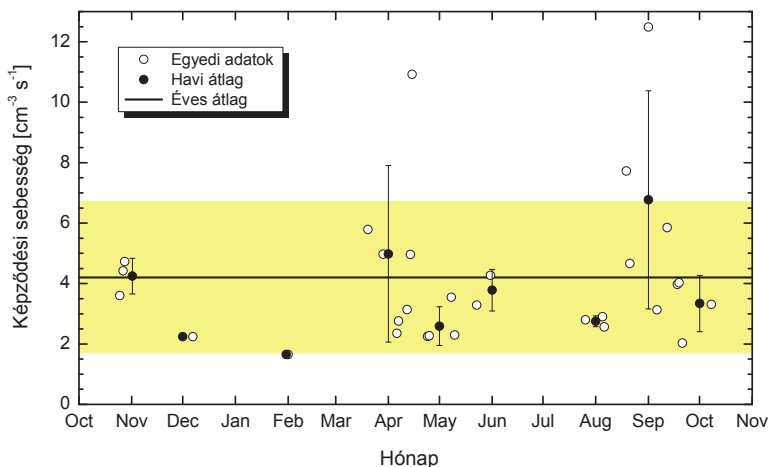


43. ábra: Újrészecske-képződés az utcakanyonban a szélirány megváltozásának hatására 2011. május 7-én, szombaton (a) és a simított részecskeszám-koncentráció (b).

A városközeli háttérhelyen, a KFKI területén gyakrabban volt tapasztalható nukleáció (lásd 42. ábra), mint a belvárosban. Ez minden bizonnyal az intenzívebb biogén emisszió, valamint a jelentősen kisebb aeroszol koncentrációnak köszönhető kisebb koagulációs és kondenzációs nyelő eredménye. A városközeli háttérhelyen igen nagy koncentráció-változások is előfordultak az intenzív nukleációs „burst”-öknek köszönhetően, melyek során a koncentráció rövid idő alatt gyakran a többszörösére nőtt. Ez egyúttal – ahogy a 39. ábrán is látható – jelentős mértékben növelte a háttérhelyen tapasztalható átlagosan jóval kisebb koncentrációt is.

4.3.2 Képződési sebesség

A képződési sebesség (jelen esetben J_6) megadja, hogy az adott körülmények között mennyi részecske keletkezik időegység (s) alatt egységnyi térfogatú (1 cm^3) levegőben. Háttérhelyeken (például Hyttiälä Finnországban, K-pusztá Magyarországon) a nukleációs megelőző $1\text{--}2 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ koncentráció a részecskeképződés után akár $20\text{--}40 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ -re is felmehet (nukleációs „burst”). Tengeri környezetben (Írország, Mace Head) a képződési sebesség a kontinentális környezetben előforduló érték akár 10000-szerese is lehet, és a növekedési sebesség is sokszorosa lehet a többi helyszínen előforduló értéknek (Dal Maso *et al.*, 2002). A belvárosban elvégzett egyéves mérési kampány során a számolt korrigált képződési sebességek eloszlása a 44. ábrán látható.



44. ábra: A 6 nm-es részecskék képződési sebességének (J_6) változása az év során. A sárga sáv a fekete vonallal az éves átlag \pm szórás intervallumot, a fekete pöttyök a hibásávokkal pedig a havi átlag \pm szórás tartományt jelölik.

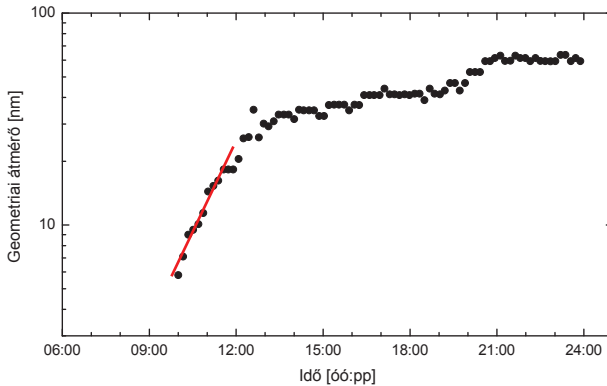
A képződési sebesség értékek $1,65$ és $12,5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ között változtak, az átlagérték a szórással pedig $(4,2 \pm 2,5) \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ volt. Ezek az értékek átlagosnak számítanak a közepesen szennyezett városi területeken, viszont egyértelműen nagyobbak a tiszta környezetekben, háttérhelyeken mért értékektől. Ezekből jóval kisebb értékek tapasztalhatóak tiszta környezetekben (például a finnországi Hyttiäläben vagy az Antarktiszon), szennyezett helyeken viszont (Újdelhi) jelentősen nagyobbak a képződési sebességek (Kulmala *et al.*,

2005), tengerparti környezetben pedig még ettől nagyobb értékek is előfordulnak (Mace Head, Dal Maso *et al.*, 2002). A képződési sebesség erősen függ a részecskemérettől; minél jobban közelíti a részecskeméret a kritikus klaszter méretét, annál nagyobb a képződési sebesség. Emiatt a különböző méretű részecskékhez tartozó képződési és növekedési sebességeket közvetlenül nem célszerű összehasonlítani.

Az ábrán az is jól látszik, hogy a képződési sebességnek nincs egyértelmű évszakos változása. Az egyedi értékek között ugyan jelentős, közel egy nagyságrendnyi eltérés van, és nyáron látszólag nagyobbak az értékek, viszont ha megnézzük a havi átlagokat, akkor az eltérés nem tűnik szignifikánsnak. Feltűnő a képződési sebességek nagyobb fluktuációja áprilisban és szeptemberben. Ebben a két hónapban volt leggyakrabban új részecské-képződés, így az ingadozás valószínűleg inkább a nagy esetszámnak köszönhető. A képződési sebesség havi átlaga csak ebben a két hónapban haladta meg az éves átlagot. Városi környezetben nem meglepő, hogy nincs tendencia a képződési sebességekben, mivel a szennyezettebb levegőnek köszönhetően jóval nagyobb lehet a nukleációhoz elengedhetetlen vegyületek (például a kénsavgőz vagy a VOC-k) koncentrációja, mint tisztább környezetekben, például háttérhelyeken. Míg a háttérhelyeken végbemenő nukleációt a biogén emisszió és a meteorológia döntő mértékben meghatározza, addig városokban a közel állandó antropogén forrás erősség mérsékli a képződési és a növekedési sebességekben megfigyelhető évszakos változást, trendet.

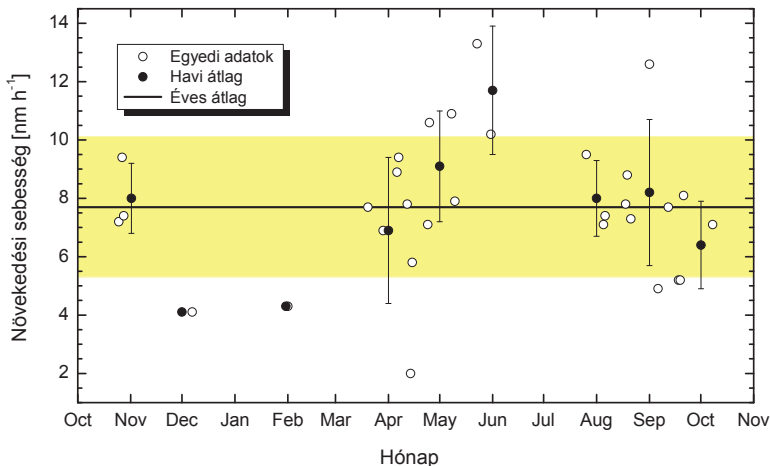
4.3.3 Növekedési sebesség

A növekedési sebességek meghatározása az (51) egyenlet szerint, a mért adatokra illesztett eloszlásfüggvények *NMMD* átmérőjének változása alapján, a 45. ábrán látható módon végeztem. A 6 nm-es részecskék növekedési sebességének értékeit a 46. ábrán mutatom be. Az egyedi növekedési sebességek 2,0 és 13,3 nm h⁻¹ között változtak, (7,7±2,4) nm h⁻¹ átlag±szórás értékkel. Ezek az értékek is átlagosnak számítanak a városi környezetekben. Birminghamben 3–11 nm h⁻¹ (Alam *et al.*, 2003), 2–6 nm h⁻¹ (Kulmala *et al.*, 2004); Marseille-ben 1,1–8,1 nm h⁻¹, Athénben 2,3–11,8 nm h⁻¹, Újdelhiben pedig 11,6–16,0 nm h⁻¹ (Kulmala *et al.*, 2005), 9,3 nm h⁻¹ (2,9–22 nm h⁻¹) Atlantában (Stolzenburg *et al.*, 2005), 5–13 nm h⁻¹ Rochesterben (Jeong *et al.*, 2006), (5,9±4,7) nm h⁻¹ Kelet-St. Louisban (Qian *et al.*, 2007), 18 nm h⁻¹ (6–40 nm h⁻¹) a mexikói Tecamacban (Iida *et al.*, 2008), 2–5 nm h⁻¹ a koreai Gwangjuban (Park *et al.*, 2008), illetve 4,6 nm h⁻¹ (1,8–7,8 nm h⁻¹) az ausztráliai Brisbaneben (Cheung *et al.*, 2011).



45. ábra: A geometriai átmérő változása 2009. május 8-án a belvárosban. A GMD értékeket lognormális függvény illesztésével határoztuk meg.

A lágymányosi értékektől valamivel kisebb átlagértéket mértek K-pusztán: $6,3 \text{ nm h}^{-1}$ -t ($2,2\text{--}24 \text{ nm h}^{-1}$) a 2006. május–június közötti időszakban (Yli-Juuti *et al.*, 2009), valamint $5,2 \text{ nm h}^{-1}$ -t ($1,6\text{--}20 \text{ nm h}^{-1}$) 2008 márciusa és 2009 februárja között (Manninen *et al.*, 2010). A növekedési sebesség átlagos értéke háttérhelyeken, tiszta levegőjű környezetekben kisebb, szennyezettebb területeken pedig nagyobb értékekről számoltak be (Kulmala *et al.*, 2004 és a benne lévő hivatkozások). A növekedési sebességek esetében sincs egyértelmű évszakos változékonyság a belvárosban. A képződési sebességek évszakos változékonyságához hasonlóan itt sincs kellően nagyszámú adatpont az egyértelmű tendencia megállapításához. A bizonytalanság csökkentéséhez többéves folyamatos mérés szükséges.



46. ábra: A 6 nm-es részecskék növekedési sebessége az év során. A sárga sáv az átlag±szórás intervallumot, a fekete vonal pedig az éves átlagot jelöli. A hibásávok a szórás nagyságát szemléltetik a havi átlagértékek esetében.

Az átlagosnál látszólag kisebb értékek télen, nagyobb értékek pedig nyáron voltak tapasztalhatóak. Ez nagy valószínűséggel annak köszönhető, hogy nyáron alapvetően kedvezőbbek az újrézecske-képződés, és ezáltal a részecskénövekedés feltételei is: a téli körülményekhez képest tapasztalható sokkal intenzívebb globálsugárzás és a nagyobb biogén emisszió is kedvez a kondenzációképes gőzök kialakulásának, ami nagyobb növekedési – és valószínűleg nagyobb újrézecske-képződési – sebességet eredményezhet.

4.4 Három közép-európai főváros összehasonlítása

Budapest, Prága és Bécs rendre lakossága 1,7 millió, 1,3 millió és 1,7 millió. Ahogy a 47. ábrán is látszik, mindhárom helyszín Közép-Európában található egy nagyon keskeny sávban, az uralkodó északnyugati széliránnyal majdnem párhuzamosan. Budapest és Bécs között 220 km a távolság, Bécs és Prága között 250 km, míg Budapest és Prága között 440 km. A helyszínek összehasonlítására egyéves adatsorokat használtam (Borsós *et al.*, 2012). Ez Budapesten és Prágában 2008. novemberre és 2009. októberre közötti adatokat, Bécs esetében pedig ugyanerre az időszakra, de egy évvel korábbi eredményeket használtunk. Mivel a bécsi adatok egy évvel korábbiak, ezért teljeskörű összehasonlítást

csak a prágai eredményekkel végeztem, a bécsi adatokat csak a trendek (koncentrációk havi változása, napi menete, az ultrafinom járuléék változása) vizsgálatára használtam.



47. ábra: Budapest, Bécs és Prága elhelyezkedése Közép-Európában.

A Budapesten használt DMPS és a belvárosi helyszín a 3.1.1 és a 3.3.1 fejezetekben részletesen bemutatásra került. A prágai mérőhelyszín ($50^{\circ} 7' 35'' \text{ É}$, $14^{\circ} 23' 5'' \text{ K}$, 277 m átlagos tengerszint feletti magasság) a külvárosban, a belvárostól északnyugatra, Suchbátban, a Cseh Tudományos Akadémia Kémiai Kutatóintézetének (Ústav chemických procesů, ÚCHP) telephelyén található. A helyszíntől néhány 100 m-re egy forgalmas út található. A Prágában regisztrált gépjárművek 88%-a személygépkocsi, 0,40%-a busz. A személyautók 27%-a, míg a buszok 83%-a dízelüzemű. Meghatározó szennyezőanyag források még a lakossági széntüzelés, emellett hőerőművek is találhatóak a közelben (Římnáčová *et al.*, 2011). Bár a helyszín városi háttérhelynek minősül, de a fent említett tényezők, antropogén források miatt az aeroszol koncentráció érzékeny a szélirány változására. A mintavevő cső a talajszinttől 5 m magasságban helyezkedett el. A méreteloszlást 5 perces időfelbontással a 10 nm és 20 μm közötti mobilítási átmérő tartományban egy SMPS (SMPS 3034, TSI, USA) és egy APS (APS 3321, TSI, USA)

adatainak összeillesztésével (Khlystov *et al.*, 2004) határozzák meg. Az összehasonlítás során a 10–1000 nm közötti tartománnyal számoltunk.

A bécsi méréseket a Bécsi Tudományegyetem fizika épületében végezték. A helyszín (48° 13' 18" É, 16° 21' 23" K, 190 m átlagos tengerszint feletti magasság) a belvárosban, a legközelebbi úttól mintegy 100 m-re található. A méreteloszlás mérést egy, a Bécsi Egyetemen készített SMPS-sel végezték a 10–926 nm-es mobilitási átmérő-tartományban, 10 perces időfelbontással. Mivel a készüléket az épület tetejében lévő laborban, a talajszinttől körülbelül 35 m magasságban helyezték el, ráadásul az egyetemi épületek elhelyezkedése miatt a közelben minimális a gépjárműforgalom, ezért ez a helyszín is városi háttérhelynek tekinthető (Hitzenberger *et al.*, 2006). A 2009-es adatok alapján a gépjárművek 73%-a volt személyautó, 0,2%-a pedig busz. A személyautók 55%-a dízelüzemű volt, a buszokról viszont nem állt rendelkezésre ilyen statisztikai adat.

4.4.1 A városok jellemző meteorológiai paraméterei

A három város azonos régióban, egymástól nem messze található. A hasonló földrajzi fekvésnek köszönhetően hasonló éghajlattal rendelkeznek. A helyszínek jellemző meteorológiai paramétereit a 8. táblázatban foglalom össze. Az átlagos hőmérsékletek a földrajzi szélességnek megfelelően alakultak, így Budapest a legmelegebb, Prága pedig a leghidegebb. A globálsugárzás értékei is ezt támasztják alá, illetve a relatív nedvesség is ennek megfelelően alakul. Ez utóbbi paraméter a hőmérséklettel antikorreál, ennek megfelelően a legnagyobb relatív nedvességek Prágára, a legkisebbek pedig Budapestre jellemzőek.

8. táblázat: Különböző meteorológiai paraméterek átlagos értékei a három helyszínen az évszakok során.

Paraméter [egység]	Tél	Tavaszi	Nyár	Ősz
Globálsugárzás [W m^{-2}]				
Budapest	55	262	261	101
Bécs	42	177	225	85
Prága	37	167	174	75
Hőmérséklet [$^{\circ}\text{C}$]				
Budapest	1,6	14	22	13
Bécs	3,2	11	20	11
Prága	-0,3	9,2	19	9,9
Relatív nedvesség [%]				
Budapest	75	52	57	70
Bécs	78	67	68	77
Prága	82	68	69	78
Szélsebesség [m s^{-1}]				
Budapest	3,0	3,2	2,9	2,7
Bécs	3,8	3,6	3,1	3,0
Prága	2,1	2,3	1,4	1,7

A helyszínek között a hőmérsékletekben és a relatív nedvesség értékekben viszonylag kicsi, a napsugárzásban viszont jelentősebb (50% körüli) eltérések is mutatkoztak. A szélsebességben nem volt trend megfigyelhető, mivel azt a domborzati viszonyok jelentősen befolyásolják. Átlagosan Bécsben volt a legnagyobb szélsebesség, ami valószínűleg az Alpok és a Duna közelségének köszönhető.

4.4.2 Léggöri koncentrációk

A három helyszínrre jellemző teljes ($N_{10-1000}$) és ultrafinom (N_{10-100}) aeroszol szám-, valamint a PM_{10} és az ózon tömegkoncentrációk napi átlagának tartományait a 9. táblázatban mutatom be. Az adatokból egyértelműen látszik, hogy a budapesti helyszín a legszennyezettebb, itt tapasztalhatóak a legnagyobb részecske-koncentrációk. A bécsi és a prágai helyszíneken a szám- és a tömegkoncentráció értékek is nagyon hasonlóak voltak. Az adatok kiterjedése Prágában jóval nagyobb, mint a másik két városban. Mint ahogy fentebb írtam, ez annak köszönhető, hogy a mérőhely közelében lévő szennyezőforrások miatt könnyen kialakulhatnak szennyezett epizódok.

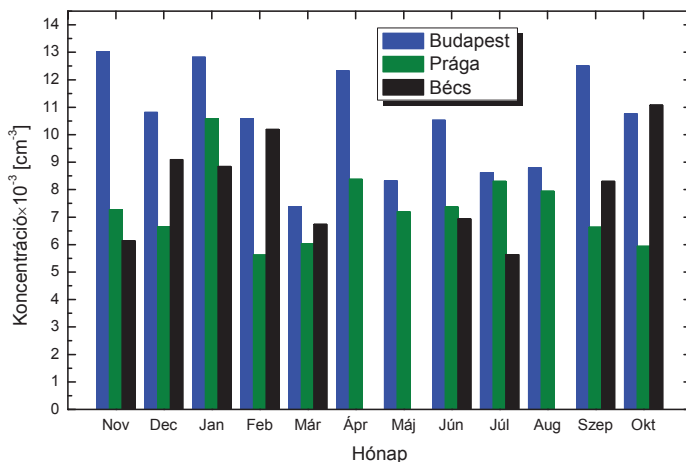
A prágai $N_{10-1000}$ koncentrációkhoz képest a bécsi 10%, míg a budapesti érték 45%-kal nagyobb. Az ultrafinom részecske-koncentrációkra az eltérések rendre -2% és 40% . Ebből is látszik, hogy az ultrafinom részecskék járuléka – mely összefügg az antropogén hatás mértékével – a bécsi helyszínen a legkisebb, átlagosan $(74\pm 9)\%$, ez az érték Budapesten $(80\pm 8)\%$, Prágában pedig $(84\pm 10)\%$. A Bécs esetében tapasztalt kisebb érték minden bizonnyal annak is köszönhető, hogy a mintavétel a talajszintnél jóval magasabban történt. A három helyszínen kapott eredmények jól közelítik az európai városokban tapasztalt 76%-os átlagos járulékot (Putaud *et al.*, 2010).

9. táblázat: A teljes ($N_{10-1000}$), az ultrafinom (N_{10-100}) aeroszol szám-, valamint a PM_{10} és az ózon tömegkoncentráció napi átlagának tartományai a három helyszínen.

		$N_{10-1000}$ [cm^{-3}]	N_{10-100} [cm^{-3}]	PM_{10} [$\mu\text{g m}^{-3}$]	O_3 [$\mu\text{g m}^{-3}$]
Budapest	Minimum	3,0	2,2	8	3
	Medián	10,6	8,4	29	34
	Maximum	28	18,8	148	89
Prága	Minimum	1,6	1,3	4	2
	Medián	7,3	6,0	20	53
	Maximum	48	48	179	111
Bécs	Minimum	1,6	1,2	5	2
	Medián	8,0	5,9	20	53
	Maximum	19,3	14,7	85	114

Az ózon koncentrációja a bécsi és a prágai helyszínen lényegében megegyezett, a budapesti viszont 36%-kal kisebb volt. Ez azért van, mert az O_3 reakcióba lép több más levegőszennyező komponenssel (például NO , VOC -k), ezáltal lecsökken a koncentrációja. Ennek köszönhetően az ózon koncentráció – hosszú távon – fordítottan arányos a légszennyezettség mértékével, így a kisebb budapesti koncentráció valójában nagyobb légszennyezettségre utal.

A teljes részecske-koncentráció mediánjának havi változékonyságát a 47. ábrán mutatom be a három helyszínen. Látható, hogy a lágymányosi értékek jóval nagyobbak a másik két városban tapasztalható értékeknél. Egyik helyszínen sem látható a koncentrációk egyértelmű évszakos változékonysága.

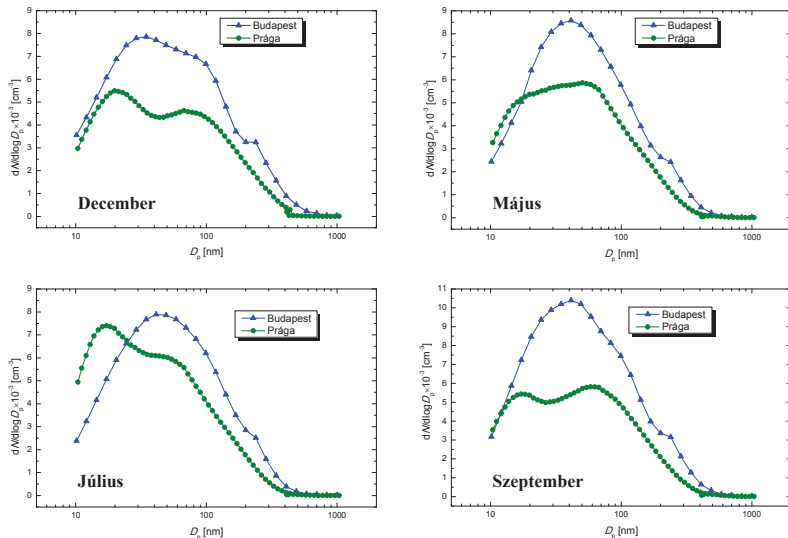


48. ábra: A teljes ($N_{10-1000}$) részecske-koncentráció mediánjának havi változása a három városban.

4.4.3 Átlagos méreteloszlások

A havi átlagos méreteloszlásokat összehasonlítottam a Prága-Suchdolban kapott eredményekkel (Borsós *et al.*, 2012). Az átlagos eloszlásokra évszakonként egy-egy példát a 49. ábrán mutatok be. Látszik, hogy a budapesti eloszlás rendkívül széles, és alig változik az év során. Az összes havi eloszlás egy nagyon széles módus, ami *matematikailag* felbontható Aitken és akkumulációs módusra. Ezek az eloszlások is szélesek (nagy, 1,8–2,0 közötti a geometriai szórásuk), és erősen átfednek egymással, a területük pedig többnyire hasonló. Se a területek nagyságában, se a módusok arányában, se azok *NMMD*-jében nem volt trend megfigyelhető.

A prágai mérések között már jóval nagyobb a változékonyság, és az egyes módusok gyakran szemmel láthatóan is jól megjelennek (például december, február, szeptember), így könnyen felbonthatóak Aitken és akkumulációs módusra. Az Aitken-módusnál a csúcsmaximum 15–20 nm, az akkumulációs módus esetében pedig 60–80 nm körüli.



49. ábra: A budapesti és prágai havi átlagos méreteloszlások.

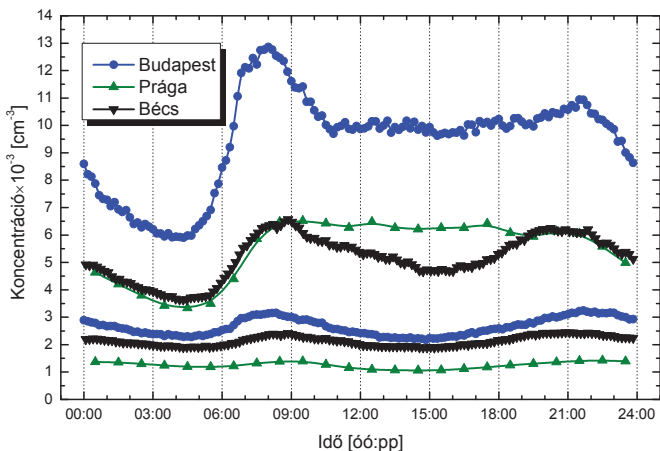
A módusok szemmel is jól látható elkülönülése annak köszönhető, hogy a prágai mérőállomás a városközeleli háttérben található, így viszonylag távol helyezkedik el a nagyobb antropogén szennyező forrásoktól. Emiatt az antropogén tevékenység csúcscsökkentő hatása jóval kevésbé érzékelhető. Mivel a prágai mérőállomás a városi háttérben található, ezért a koncentrációk átlagosan kisebbek, a méreteloszlások pedig a kisebb átmérők felé vannak eltolódva a Budapest belvárosában tapasztalt értékekhez képest.

4.4.4 Az aeroszol koncentrációk napi menete

A koncentrációk napi menete, ahogy az a 50. ábrán is látható, nagyon hasonlít egymáshoz, és alapvetően a közlekedéstől, gépjárműforgalomtól függ. Budapesten jóval nagyobb koncentrációk és nagyobb koncentráció-ingadozások fordulnak elő, ami annak köszönhető, hogy ennél a helyszínnél a legnagyobb a gépjárműforgalom, így a forgalom változékonysága is jobban érzékelhető.

A koncentráció-minimum mindhárom helyszínen hajnali 4 és 5, míg az első koncentráció-maximum reggel 7 és 9 óra között tapasztalható, utóbbi egybeesik a reggeli csúcsgalommal. A koncentráció ezután a budapesti és a prágai helyszínen is jelentősen csökken, Prágában viszont 21 óráig lényegében állandó marad. Ez annak köszönhető, hogy a budapesti és a bécsi mérőállomás a belvárosban található, ahol a gépjárműforgalom – a városlakók életvitelének megfelelően – a reggeli és a délutáni csúcsgalom között jelentősen lecsökken. A prágai helyszín közelében lévő út azonban átmenő forgalmat bonyolít, ami a napszaktól lényegében független, ezért a koncentráció ott napközben alig változik.

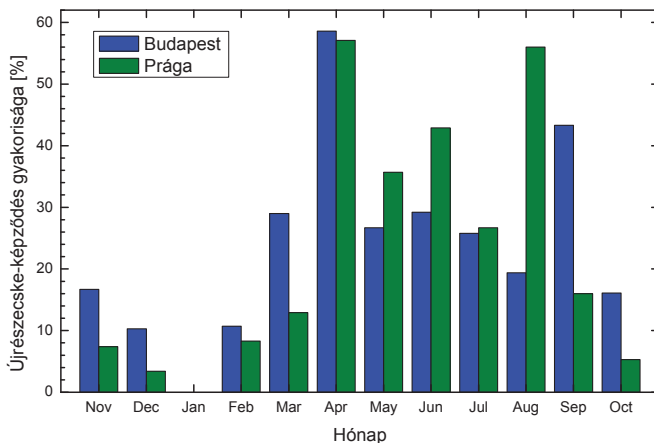
A nagyjából 16 és 18 óra közötti időintervallumban tapasztalható délutáni csúcsgalom csúcsai nem, illetve eltolódva, csak este 20 és 22 óra között jelennek meg. Ez a keveredési határreteg vastagságának napi változásával magyarázható. Napközben nem csak a gépjárműforgalom csökken, hanem emellett a határreteg magassága is nő, ami tovább csökkenti az aeroszol-koncentrációt. Éjszakára azonban a határreteg vékonyabb lesz, aminek hatására a koncentráció eleinte nőni fog, azonban a gépjárműforgalom jelentős csökkenése után újra csökkenni kezd. A csökkenés a hajnali órákig tart.



50. ábra: Az ultrafinom részecskék (N_{10-100} , felül) és a regionális aeroszolt ($N_{100-1000}$, alul) alkotó részecskék koncentráció-változásának napi menete a három városban.

4.4.4 Az újrézecske-képződés tulajdonságainak összehasonlítása Budapesten és Prágában

Az újrézecske-képződés gyakoriságának havi változása az 51. ábrán látható. Mindkét helyszínen gyakran, átlagosan minden negyedik napon (Budapest: 27%, Prága: 23%) tapasztalható újrézecske-képződés. A jelenség gyakorisága azonban az év során jelentősen változott, a trend azonban nagyon hasonló volt a két helyszínen. Legritkábban télen fordul elő (Budapest: 7,3%, Prága: 3,9%), a legnagyobb havi gyakoriság – közel 60% – pedig mindkét helyszínen áprilisban volt. A jelentős eltérések a globálsugárzás és a biogén emisszió változásával magyarázhatóak. Budapesten tavasszal volt az újrézecske-képződés gyakoriságának maximuma 44%-kal, nyáron és ősszel pedig 28%-os és 29%-os érték volt tapasztalható. Prágában nyáron volt a maximum 41%-kal, amit a tavasz követett 34, majd az ősz 10%-kal. A tavaszi hónapokban átlagosan kisebb, a nyári hónapokban viszont átlagosan nagyobb volt az újrézecske-képződés gyakorisága Prágában.



51. ábra: Az újrézecske-képződés havi átlagos gyakorisága Budapesten és Prágában.

Mindkét helyszínen két olyan hónap van, melyekben a gyakoriság jóval nagyobb, mint az év többi részében. Az első maximum – április – megegyezik a két helyszínen, a második csúcsnál azonban egy hónap eltérés tapasztalható: Prágában augusztusban, Budapesten viszont szeptemberben nőtt meg jelentősen az újrézecske-képződés gyakorisága. Emiatt tapasztalható jelentős eltérés az újrézecske-képződés átlagos nyári és őszi gyakoriságában a két helyszín között.

A 10 nm-es részecskék növekedési sebessége Prágában $0,1\text{--}15,0\text{ nm h}^{-1}$ között változott, átlagos értéke pedig $(4,3\pm 2,8)\text{ nm h}^{-1}$ volt. Az átlagos növekedési sebesség jóval kisebb, mint a Budapesten tapasztalt $(7,7\pm 2,4)\text{ nm h}^{-1}$, ugyanakkor szélesebb skálán mozgott, mint a légmányosi értékek ($2,0\text{--}13,3\text{ nm h}^{-1}$). A kisebb növekedési sebesség azt jelenti, hogy a prágai helyszín kevésbé szennyezett (kisebb a kondenzációképes gőzök koncentrációja), az értékek nagyobb szórása, kiterjedése pedig abból adódik, hogy a mérőállomás távolabbi környezetében jelentős szennyező források (lakóházak, erőművek) találhatóak, amelyek megfelelő szélirány esetén szennyezettebb levegőt, és így jóval több kondenzációképes gőzt juttatnak a területre, ami hozzájárul a részecskék gyorsabb növekedéséhez. A 4.3.2 fejezetben tárgyaltak alapján a növekedési sebességek mindkét helyszínen átlagosnak tekinthetők.

4.5 Beltéri környezet

Az Ortvay előadóteremben mért PM_{10} , a teljes (N_{6-1000}) és az ultrafinom (N_{6-100}) részecske-koncentráció, valamint a széndioxid koncentrációjának különböző időszakokra átlagolt statisztikai adatait a 10. táblázatban mutatom be. Az összes vizsgált paraméter esetén a terem nyitvatartási ideje során fordultak elő a legnagyobb koncentrációk. A munkaszüneti napokon tapasztalt értékek viszont jelentősen, közel 50%-kal kisebbek, mint a munkanapokon vagy a terem nyitvatartása idején kapott eredmények. A munkaszüneti napok során kapott medián a PM_{10} tömegkoncentráció esetében mindössze a 46%-a a nyitvatartási órák során mért értékeknek, az N_{6-1000} -nél ez az arány 52%, az N_{6-100} esetében ugyanez 48%, a széndioxidnál pedig 67%.

Az N_{6-1000} aeroszol koncentrációk jelentősen elmaradtak a korábbi kültéri mérések során tapasztalt értékektől. A koncentráció mediánja $3,7 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ -nek adódott, ami mindössze 31%-a a Lágymányosi Telephely $11,8 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ -es éves medián értékének. Az érték összemérhető a városközeli háttérhelyen mért adatokkal, ahol a 10 perces egyedi mérések koncentrációjának mediánja $3,6 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ volt. A PM_{10} tömegkoncentráció mediánja az egyetemtől körülbelül 1,6 km-re lévő Kosztolányi Dezső téri mérőállomáson $22 \mu\text{g m}^{-3}$ volt (OLM, 2012). A beltéri érték itt is kisebb, az eltérés azonban itt kevésbé jelentős; a $15,3 \mu\text{g m}^{-3}$ -es medián körülbelül a 70%-a a Kosztolányi Dezső téri mérőállomáson mért értékek mediánjának, és jelentősen kisebb az $50 \mu\text{g m}^{-3}$ -es 24 órás egészségügyi határértéknél (EU Council Directive, 1999).

A jelentősen lecsökkent koncentrációk azt jelentik, hogy a levegőszűrő berendezés nagy hatékonysággal működik. Ez azt eredményezi, hogy az előadóban tapasztalt koncentrációk még a lakóterekben mért értékeknél is kisebbek, hiszen azokban nincsenek szűrő berendezések, a speciális források révén (például sütés-főzés, fa- vagy gázfűtés, dohányzás, porszívózás, reszuszpenzió) pedig az értékek jóval nagyobbak is lehetnek (Morawska *et al.*, 2003). Mivel az előadóteremben nem volt jelentős forrás a finom és ultrafinom mérettartományban, valamint a szűrés hatékonysága miatt az ultrafinom részecskék aránya ezen a helyszínen volt a legkisebb, mindössze $(69 \pm 7)\%$.

10. táblázat: A PM_{10} tömegkoncentráció, a teljes (N_{6-1000}) és az ultrafinom (N_{6-100}) részecske-koncentráció, valamint a széndioxid koncentrációjának minimum, medián és maximum értékei az Ortvay Rudolf teremben a teljes mérési kampány, a munkanapok, a munkaszüneti napok, valamint a terem nyitvatartási időszakában.

Változó [egység]	Statisztikai paraméter	Összes nap	Munkanap	Munkaszüneti nap	Nyitvatartási időszak
PM_{10} [$\mu\text{g m}^{-3}$]	Minimum	2,6	3,4	2,6	7,1
	Medián	15,3	17,7	11,1	24
	Maximum	101	101	30	101
$N_{6-1000} \times 10^{-3}$ [cm^{-3}]	Minimum	1,4	1,4	1,8	1,6
	Medián	3,7	4,4	3,0	5,8
	Maximum	10,6	10,6	8,3	10,6
$N_{6-100} \times 10^{-3}$ [cm^{-3}]	Minimum	0,81	0,81	1,0	1,1
	Medián	2,6	3,0	2,0	4,2
	Maximum	8,3	8,3	6,3	8,3
CO_2 [ppm]	Minimum	381	390	381	401
	Medián	402	415	392	589
	Maximum	1405	1405	530	1405

Az ultrafinom járulékok különböző környezetekben tapasztalható statisztikai paramétereit a 11. táblázatban foglalom össze. Látható, hogy a legtisztább környezetben a legkisebb az átlag- és a minimumérték, ami az antropogén hatás (a szennyezettség) mértékének függvényében nő, a szórás viszont csökken. Ez azzal magyarázható, hogy tisztább környezet esetében az átlagosan kisebb ultrafinom járulékokat a nagy forrásereőségű újrézecske-képződés nagyobb mértékben meg tudja növelni, mint szennyezettebb környezetekben, ahol a primer részecskék emissziójának köszönhető nagyobb részecske-koncentráció miatt (például a gépjármű-forgalomból adódóan) ez a különbség lecsökken. A környezetek közötti eltérés a járulékok minimumánál jelenik meg a leginkább szembetűnő módon.

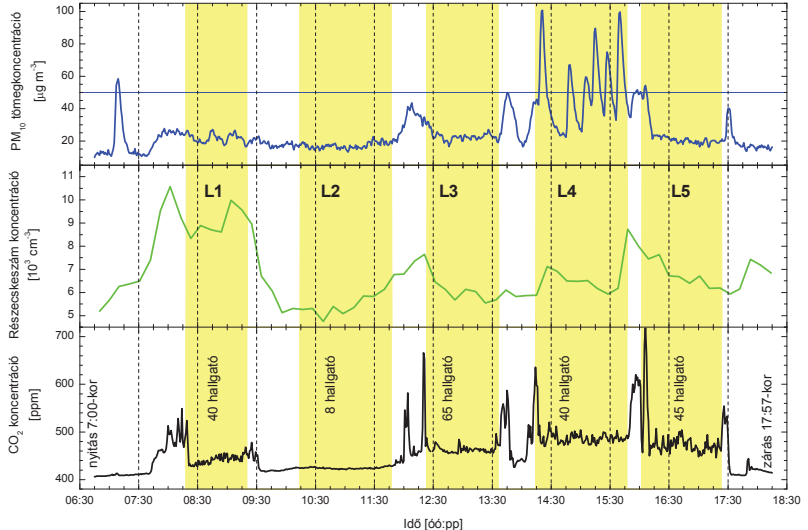
11. táblázat: A százalékos ultrafinom járuléknapi átlagának statisztikai paraméterei a különböző környezetekben. A beltéri mérések esetében az egyedi, 10 perces értékekre vonatkoznak az adatok.

	Beltéri mérések	Városközeli háttér	Belváros	Utcakanyon	Alagút
Minimum	48	56	58	80	84
Medián	69	77	80	85	86
Maximum	86	93	92	95	90
Átlag±szórás	69±7	76±9	79±6	86±3	86±2

A beltéri környezet ebből a sorból kilóg, mivel a terembe nagyrészt szűrt levegő áramlik, másrészt pedig a teremben nincsenek jelentős források az ultrafinom mérettartományban, emellett a légcseré is nagyon gyors, így az ultrafinom járulékn minden statisztikai jellemzője ebben a környezetben a legkisebb. A szűrt levegő viszonylagos állandósága és a források gyengesége miatt pedig a szórás is viszonylag kicsi.

A PM_{10} tömegkoncentráció, az aeroszol szám-koncentráció (N_{6-1000}) és a CO_2 koncentráció változását a hétfői napra (április 12.) az 52. ábrán mutatom be. Jól látszik, hogy az előadások során – a terem ajtajai ilyenkor zárva vannak – a PM_{10} és a CO_2 koncentrációja is alig változik. Kijelenthető tehát, hogy a légkondicionáló és levegőcserélő rendszer zárt ajtókkal nagyon hatékonyan működik. Legnagyobb mérésekben az N_{6-1000} részecskekoncentráció változott, de az ingadozás a kültéri koncentráció változásával magyarázható; az első előadás (L1) előtt és közben, valamint a negyedik előadás (L4) végére kialakuló csúcspont valószínűleg a reggeli és a délutáni csúcspontoknak köszönhető.

Azokban az időszakokban, amikor a tanterem ajtajai nyitva voltak, a PM_{10} , és különösen a CO_2 tekintetében jelentős koncentráció-növekedések fordultak elő. Ezen koncentrációk az ajtók bezárása – az előadások kezdete – után a gyors légcserének köszönhetően gyorsan le is csökkentek. Egyedül a PM_{10} koncentrációban jelentek meg csúcspontok a zárt ajtók mellett, még hozzá a negyedik (L4) előadás során. Ez a forrás pedig a kréta intenzív használata, illetve a tábla száraz törlése volt. Ilyenkor a PM_{10} koncentrációja rövid időszakokra megközelítette a $100 \mu\text{g m}^{-3}$ -es értéket is, ami kétszerese a 24 órás egészségügyi határértéknek.



52. ábra: A PM_{10} tömegkoncentráció, az aeroszol szám-koncentráció (N_{6-1000}) és a CO_2 koncentráció változása az Ortvay Rudolf teremben 2011. április 12-én, hétfőn. Az előadásokat (L1–L5) a sárga sávok jelölik. A PM_{10} grafikonján behúzott kék vonal a 24 órás egészségügyi határértéket ($50 \mu\text{g m}^{-3}$) jelöli. A hallgatói létszám az alsó panelen látható.

Zárt terekben a CO_2 -t gyakran használják a levegőminőség és a megfelelő szellőztetés indikátoraként (Seppänen *et al.*, 1999). A széndioxid koncentrációja a teljes kampány során többnyire a komfortosnak tekintett 1000 ppm alatt maradt, azonban volt olyan időszak, amikor a koncentrációja meghaladta ezt a limitet, és egészen 1400 ppm-ig növekedett (nyitott ajtóknál). Egy nemzetközi irányelv azt javasolja, hogy a beltéri CO_2 koncentráció maximum 600 ppm-el legyen több a kültéri (körülbelül 400 ppm-es) értékeknél (ASHRAE, 2004).

5. Összefoglalás

Az elmúlt két évtizedben az ultrafinom légköri aeroszol ($D_p < 100$ nm) vizsgálata a részecskék éghajlati és egészségügyi hatása miatt a tudományos érdeklődés előterébe került. A részecskék a légkörbe juthatnak közvetlen emisszióval (elsődleges részecskék), valamint kémiai folyamatok révén a levegőben is keletkezhetnek (másodlagos aeroszol). A másodlagos részecskék legfontosabb forrásai közé tartozik a légköri nukleáció, mely során gázfázisú komponensekből kondenzált fázis, részecskék keletkeznek. A mérések eddig elsősorban az éghajlati hatásokra koncentráltak, és elsősorban háttérhelyeken zajlottak. A városi környezetek vizsgálata csak az utóbbi években kezdődött el. Hosszabb távú, legalább néhány hónapos kampányok kevés városban zajlottak vagy zajlanak, különböző városi mikrokörnyezetekből származó adatok pedig lényegében nincsenek. Ezáltal a városi aeroszol tulajdonságainak idő- és térbeli változásairól nagyon kevés információ áll rendelkezésünkre.

A nukleáció és az ultrafinom aeroszol részecskék folyamatainak vizsgálata érdekében méréseket végeztünk Budapest különböző környezeteiben. Célom volt a részecskeszám-koncentráció, -méreteloszlás, valamint az ezeket befolyásoló paraméterek, források és nyelők időbeli és térbeli változásainak vizsgálata. A mérések központi műszere egy elektromos mozgékonyaságon alapuló részecskeméret szeparátor (flow-switching DMPS) volt, melynek segítségével meghatároztam a részecskék koncentrációját a 6–1000 nm közötti elektromos mobilitási átmérő-tartományban. Az eredmények értelmezése során a meteorológiai adatokat (hőmérséklet, napsugárzás, relatív nedvesség, szélsébség és szélirány) és a légszennyező gázok koncentrációját (SO_2 , O_3 , NO_x) is figyelembe vettem. Méréseinket a városközei háttérben (KFKI Telephely, 2 hónap), egy belvárosi környezetben (ELTE Lágymányosi Telephely, 1 év), egy utcakanyonban (ELTE BTK, Rákóczi út 5., 2 hónap), valamint egy közlekedési mikrokörnyezetben (Várhegy-alagút, 2 hét) végeztük. Emellett beltéri méréseket is végeztünk (ELTE TTK, Ortway Rudolf előadóterem, 1 hét). A belvárosi mérés egyéves adatait összehasonlítottam Prága és Bécs eredményeivel.

Új tudományos eredmények

1. Meghatároztam a légköri aeroszol részecskék szám-koncentrációját Budapest különböző környezeteiben. Az ultrafinom (N_{6-100}) részecske-koncentráció napi mediánja a beltéri mérés során, a városközeli háttérhelyen, a belvárosban, az utcakanyonban, valamint a közlekedési mikrokörnyezetben rendre $2,6 \times 10^3$, $3,1 \times 10^3$, $9,3 \times 10^3$, 19×10^3 , $124 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ volt. A 6 és 1000 nm közötti átmérőjű (N_{6-1000}) részecskék koncentrációjának napi mediánja pedig $3,7 \times 10^3$, $4,3 \times 10^3$, $11,8 \times 10^3$, 23×10^3 , $140 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ volt ezeken a helyszíneken. A koncentrációk napi mediánjában a városközeli háttérhely és az utcakanyon között tehát több, mint ötszörös eltérés tapasztalható. A két frakció hányadosaként meghatározott ultrafinom járuléka (N_{6-100}/N_{6-1000}) az antropogén hatás mértékének függvényében kismértékben nőtt, a városközeli háttérhelyen (76±9)%, a belvárosban (79±6)%, az utcakanyonban (86±3)%, a közlekedési mikrokörnyezetben pedig (86±2)% volt. A beltéri mérés esetében az aktív szűrésnek köszönhetően az ultrafinom járuléka jelentősen kisebb volt, mint a kültéri helyszíneken tapasztalt értékek, mindössze (69±7)%-nak adódott.
2. A koncentrációk napi változása az összes városi helyszínen hasonló képet mutatott, és leginkább az antropogén forrásokhoz köthető tevékenységek (elsősorban a gépjármű-forgalom) határozta meg. A koncentráció körülbelül 22 órától hajnali 4–5 óráig csökken, majd elsősorban a gépjárművek közvetlen emissziója miatt nőni kezd, 7 és 8 óra között pedig eléri a maximumát. A belvárosban ezután lecsökken a koncentráció, az utcakanyonban viszont állandósul, és körülbelül este 21 óráig gyakorlatilag változatlan maradt. A belvárosban azonban a délelőtti csúcsforgalom után csökken a koncentráció, a délutáni csúcsforgalom és a keveredési rétegvastagság változásának hatására azonban 21 és 22 óra között egy újabb csúcs alakul ki. A közvetlen emisszióból jelentős szerep jut a háztartásoknak is, ami a fűtési időszakban jobban érzékelhető. A városközeli háttérhelyen a koncentráció-változás jelentősen eltér az előzőektől; csak egyetlen csúcs alakul ki, amely 12 és 13 óra között éri el a maximumát, majd a koncentráció körülbelül reggel 7 óráig folyamatosan csökken. A dél körül kialakuló csúcs az új részecske-képződésnek, a délután kezdődő koncentráció-csökkenés pedig elsősorban a részecskék koagulációjának köszönhető.

3. A havi átlagos méreteloszlások az egész év során csak kismértékben változtak a belvárosban. Az eloszlás egyetlen, nagyon széles csúcsból állt. A csúcs medián átmérőjének változásában nem volt évszakos tendencia. A többi városi helyszínen is hasonló, széles eloszlásokat kaptam, az utcakanyonban a medián átmérő lényegében megegyezett a belvárosra vonatkozó értékkel. A városközeli háttérhelyen a medián átmérő a nagyobb részecskeméret felé tolódott el. Ez azzal magyarázható, hogy az antropogén forrás térbeli korlátozottsága miatt a részecskék nagyobbra tudnak nőni, mint a belvárosban vagy az utcakanyonban. A nukleációs napokra meghatározott átlagos méreteloszlás a kisebb átmérők irányába tolódott, és a koncentrációk is nagyobbak voltak, mint a nukleációmentes napokon. Az eltérés a városközeli háttérhelyen a legjelentősebb/legnagyobb. A munkanapokra és hétvégékre meghatározott méreteloszlásokban kisebb volt a különbség. A hétfégi görbék gyakorlatilag megegyeztek a hétköznapokra meghatározott eloszlásokkal, csak a koncentrációkban volt tapasztalható csökkenés, ami elsősorban a kevésbé intenzív gépjármű-forgalomnak tulajdonítható.
4. A méreteloszlások napi változásának vizsgálatával meghatároztam az újrézecske-képződés gyakoriságát az egyes helyszínekre. Első alkalommal azonosítottam légköri nukleációt Budapesten. Újrészecske-képződés éves szinten a napok 27%-ában fordult elő, legritkábban télen (7,3%), leggyakrabban pedig tavasszal (44%). Nyáron és ősszel hasonló volt a jelenség gyakorisága (28 és 29%). Két hónapban, áprilisban és szeptemberben a jelenség gyakorisága lokális maximumot mutatott 59 és 43%-kal. Ezek a maximumok valószínűleg a megnövekedett biogén emisszióval magyarázhatóak. A városközeli háttérhelyen a belvárosi értékektől gyakrabban (júniusban 35% vs. 29%, júliusban 36% vs. 26%), az utcakanyonban pedig ritkábban (áprilisban 24% vs. 59%, májusban pedig 23% vs. 27%) fordult elő újrézecske-képződés. Az eltérések a forrás és a nyelő nagysága, illetve a meteorológiai paraméterek közötti különbségekkel magyarázhatóak. Az eredmények alapján úgy tűnik, hogy az újrézecske-képződés időnként a város bizonyos részeire korlátozódik.
5. Az újrézecske-képződés sebessége (J_6) 1,65 és 12,5 $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ között változott, az átlagérték a szórással pedig (4,2±2,5) $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ volt. A képződési sebesség nem mutatott évszakos változást. Az egyedi értékek között ugyan jelentős, közel egy nagyságrendnyi eltérés van, és nyáron látszólag nagyobbak az értékek, viszont a havi átlagok alapján az eltérés nem szignifikáns. A részecskék növekedési sebessége 2,0 és 13,3 nm h^{-1} között

változott, $(7,7\pm 2,4)$ nm h⁻¹ átlag±szórás értékkel. Télen az átlagostól kisebb, nyáron pedig többnyire nagyobb értékek fordultak elő. A kiértékelésre alkalmas események korlátozott száma miatt azonban jelenleg nem lehet egyértelmű évszakos trendet megállapítani. Ez valószínűleg a városi környezetnek, a folyamatos antropogén emisszióknak is köszönhető.

6. A részecske-koncentrációk napi menete évszakos változékonyságot is mutat. A görbék nagyon hasonlítanak a 2. tézispontban leírtakra, viszont két csoportba lehet besorolni őket. A hidegebb (ősz, tél) és a melegebb (tavasz, nyár) évszakok között nagyobb hasonlóság tapasztalható az N_{6-100} és $N_{100-1000}$ koncentrációk esetében is. Az eltérések az ultrafinom részecske-koncentrációknál nagyobbak. Az átlagos $N_{100-1000}$ koncentrációk a melegebb évszakokban az egész nap során kisebbek, mint a hidegebb évszakokban, ami azzal magyarázható, hogy a keveredési határréteg a melegebb évszakokban vastagabb, és így jelentősebb a hígulás.
7. Budapest, Prága és Bécs egyéves mérési adatainak összehasonlításából megállapítottam, hogy a legnagyobb aeroszol koncentrációk Budapesten voltak tapasztalhatóak. Prágában a részecske-koncentráció napi mediánja $7,3 \times 10^3$ cm⁻³, Bécsben pedig $8,0 \times 10^3$ cm⁻³ volt. Az ultrafinom járuléék Bécsben kisebb volt, $(74\pm 9)\%$ átlag±szórás értékkel, Prágában viszont a budapestinél nagyobb, $(84\pm 10)\%$ -kal. A részecske-koncentrációk napi menetének alakja hasonló volt a három helyszínen, különbség csak a koncentrációk értékében volt. Az újrézecske-képződés tulajdonságait a budapesti és a prágai helyszínen vonatkozóan hasonlítottam össze. A jelenség gyakoriságának havi változása hasonló volt a két városban. Prágában is két maximum volt azonosítható, áprilisban és augusztusban (57 és 56%), míg Budapesten áprilisban és szeptemberben. Az újrézecske-képződés gyakorisága éves szinten 23% volt Prágában. Legritkábban télen fordult elő, 3,9%-kal, nyáron volt a maximum 41%-kal, amit a tavasz követett 34, majd az ősz 10%-kal. A tavaszi hónapokban Budapesthez képest átlagosan kisebb, a nyári hónapokban viszont átlagosan nagyobb volt az újrézecske-képződés gyakorisága Prágában.
8. A légköri nukleáció gyakorisága függött a meteorológiai paramétereiktől, és ezáltal évszakos változékonyságot is mutatott. A fotokémiai reakciók révén a nukleációt legnagyobb mértékben a globálisugárzás befolyásolta. A folyamatnak kedvező nagyobb

globálisugárzás egyúttal nagyobb hőmérsékletet, illetve kisebb relatív nedvességet eredményezett. Emellett az O_3 koncentráció is egyértelműen, átlagosan 42%-kal nagyobb volt a nukleációs napokon. A kénsav prekursorának számító SO_2 koncentrációjától gyakorlatilag nem függött a nukleáció megindulása, mert valószínűleg mindig elegendő mennyiségben állt rendelkezésre ezekben a környezetekben. A kénsav koncentráció becslésére szolgáló, a globálisugárzást és a kondenzációs nyelőt is tartalmazó H_2SO_4 proxy viszont átlagosan kétszer nagyobb volt a nukleációs napokon. A hidegebb évszakokban nagyobb különbség volt a nukleációs és nukleációmentes napok közötti proxykban (téli és őszi rendre 181% és 109%), míg a melegebb évszakokban jóval kisebb volt az eltérés (tavasszal 48%, nyáron viszont már csak 32%). A nukleációs napokon nagyobb volt a szélesség is.

6. Irodalomjegyzék

6.1 Hivatkozások

- Aalto, P., 2004. Atmospheric ultrafine particle measurements (Academic dissertation). Report series in Aerosol Science 64.
- Alam, A., Shi, J.P., Harrison, R.M., 2003. Observations of new particle formation in urban air. *J. Geophys. Res.* 108, 4093, doi:10.1029/2001JD001417.
- Albrecht, B.A., 1989. Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness. *Science* 245, 1227–1230.
- Allen, M.D., Raabe, O.G., 1982. Re-Evaluation of Millikan Oil Drop Data for the Motion of Small Particles in Air. *J. Aerosol Sci.* 13, 537–547.
- Andreae, M.O., 2001. The dark side of aerosols. *Nature* 409, 671–672.
- Andreae, M.O., 2005. Strong present-day aerosol cooling implies a hot future. *Nature* 435, 1187–1190.
- ASHRAE, ANSI/ASHRAE Standard-55-2004, 2004. Thermal environmental conditions for human occupancy, American Society of Heating, Refrigerating and Air-Conditioning Engineers, Atlanta.
- Ayres, J.G., Borm, P., Cassee, F.R., Castranova, V., Donaldson, K., Ghio, A., Harrison, R.M., Hider, R., Kelly, F., Kooter, I.M., Marano, F., Maynard, R.L., Mudway, I., Nel, A., Sioutas, C., Smith, S., Baeza-Squiban, A., Cho, A., Duggan, S., Froines, J., 2008. Evaluating the Toxicity of Airborne Particulate Matter and Nanoparticles by Measuring Oxidative Stress Potential - A Workshop Report and Consensus Statement. *Inhal. Toxicol.* 20, 75–99.
- Balásházy, I., 2010. Aeroszolok légúti kiülepedésének és a kis dózisok biofizikai hatásainak vizsgálata. MTA doktori értekezés, Budapest.
- Bécsi, Zs., Molnár, Á., Imre, K., Nieminen, T., Hakala, J., Petäjä, T., Kulmala, M., 2012a. New particle formation events in Hungarian background air at K-pusztá, 2008-2011. European Aerosol Conference, Granada, Spain.
- Bécsi, Zs., Tóth, A., Molnár, A., Kiss, G., Nyirő-Kósa, I., Hoffer, A., Imre, K., 2012. A case study on new particle formation at K-pusztá during spring of 2012b. 2nd ACTRIS General Meeting and General Assembly, poster.
- Birmili, W., Heinke, K., Pitz, M., Matuschullat, J., Wiedensohler, A., Cyrys, J., Wichmann, H.-E., Peters, A., 2010. Particle number size distributions in urban air before and after volatilisation. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 4643–4660.
- BKK (Budapesti Közlekedési Központ), 2012. Az új autóbusz üzemeltetési modell: a 7-8. tendercsomag eredményhirdetése. www.bkk.hu/wp-content/uploads/2012/10/eredmenyhirdetes_prezentacio.pdf, letöltés: 2013.03.30.
- Borsós, T., Římnáčová, D., Ždímal, V., Smolík, J., Wagner, Z., Weidinger, T., Burkart, J., Steiner, G., Reischl, G., Hitznerberger, R., Schwarz, J., Salma, I.,

2012. Comparison of particulate number concentrations in three Central European capital cities. *Sci. Tot. Environ.* 433, 418–426.
- Bozó, L., Mészáros, E., Molnár, Á., 2006. *Levegőkörnyezet – Modellezés és megfigyelés, Első kiadás.* Akadémiai Kiadó, Budapest.
- Bozó László, 2011. Az éghajlatváltozás és a természeti erőforrások. *Gazdálkodás* 55, 548–552.
- Carlaw, K.S., Harrison, R.G., Kirkby, J., 2002. Cosmic rays, clouds, and climate. *Science* 298, 1732–1737.
- Charlson, R.J., Langner, J., Rodhe, H., Leovy, C.B., Warren S.G., 1991. Perturbation of the northern hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosols. *Tellus* 43B, 152–163.
- Charron, A., Harrison, R.M., 2003. Primary particle formation from vehicle emissions during exhaust dilution in the roadside atmosphere. *Atmos. Environ.* 37, 4109–4119.
- Chronic Toxicity Summary – Sulfuric Acid, 2001. Determination of Noncancer Chronic Reference Exposure Levels Batch 2B.
- Chung, S.H., Seinfeld, J.H., 2002. Global distribution and climate forcing of carbonaceous aerosols. *J. Geophys. Res.* 107, 4407, doi:10.1029/2001JD001397.
- Curtius, J., 2006. Nucleation of atmospheric aerosol particles. *C.R. Physique* 7, 1027–1045.
- Czitrovszky, A., Nagy, A., Kerekes, A., 2009. Két hullámhosszú négy detektoros aeroszol analízátor hordozható változatának megépítése, kalibrálása és alkalmazási lehetőségei. IX. Magyar Aeroszol Konferencia, 2009. április 27–28., Balatonfüred.
- Czitrovszky, A., 2010. Application of optical methods for micron and sub-micron particle measurements; book chapter, No. 7 in "Aerosols – Science and Technology" Ed. by Agranovski, I., Wiley, 203–241.
- Dall'Osto, M., Querol, X., Alastuey, A., O'Dowd, C., Harrison, R.M., Wenger, J., Gómez-Moreno, F.J., 2013. On the spatial distribution and evolution of ultrafine particles in Barcelona. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 741–759.
- Dal Maso, M., Kulmala, M., Lehtinen, K.E.J., M. Mäkelä, J., Aalto, P., O'Dowd, C.D., 2002. Condensation and coagulation sinks and formation of nucleation mode particles in coastal and boreal forest boundary layers. *J. Geophys. Res.* 107, D19, 8097, doi:10.1029/2001JD001053.
- Dal Maso, M., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P.P., Lehtinen, K.E.J., 2005. Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II. Hyytiälä, Finland. *Boreal Env. Res.* 10, 323–336.
- Dal Maso, M., 2006. Analysis of atmospheric particle formation events (Academic dissertation). Report series in Aerosol Science 85.
- Dal Maso, M., Hyvärinen, A., Komppula, M., Tunved, P., Kerminen, V.-M., Lihavainen, H., Viisanen, Y., Hansson, H.-C., Kulmala, M., 2008. Annual and interannual variation in boreal forest aerosol particle number and volume

- concentration and their connection to particle formation, *Tellus*, B60, 495–508, doi:10.1111/j.1600-0889.2008.00366.x.
- Dickinson, R.E., 1975. Solar variability and the lower atmosphere, *B. Am. Meteor. Soc.* 56, 1240–1248.
- Directive 2009/30/EC of the European Parliament and of The Council, OJ EU L140, 88–113.
- EEA (European Environment Agency), 1999. Criteria for EUROAIRNET, The EEA Air Quality Monitoring and Information Network. Technical Report No. 12, Copenhagen.
- EU Council Directive 1999/30/EC relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air. *Official Journal of the European Communities L 163/41–60* (and 2004/107/EK, L 23/3–16).
- Farkas, Á., Balásházy, I., 2007. Simulation of the effect of local obstructions and blockage on airflow and aerosol deposition in central human airways. *J Aerosol Sci.* 38, 865–884.
- Farkas, L., 1927. Keimbildungsgeschwindigkeit in übersättigten Dämpfen. *Z. Physikal. Chemie* 125, 236–242.
- Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr., J.N., 2000. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere: Theory, Experiments, and Applications*. Academic Press, San Diego, 298–299.
- Flagan, R.C., 1998. History of electrical aerosol measurements. *Aerosol Sci. Technol.* 28, 301–380.
- Fuchs, N.A., 1964. *The Mechanics of Aerosols*. Pergamon, Oxford.
- Fuchs, N.A., Sutugin, A.G., 1971. High-dispersed aerosols. In: Hidy, G.M., Brock, J.R., editors, *Topics in Current Aerosol Research*, volume 2, 1–60. Pergamon, Oxford.
- Hamed, A., 2010. *Studies of new particle formation in the European boundary layer* (Academic dissertation). Report series in Aerosol Science 112.
- Hamed, A., Korhonen, H., Sihto, S.–L., Joutsensaari, J., Järvinen, H., Petäjä, T., Arnold, F., Nieminen, T., Kulmala, M., Smith, J.N., Lehtinen, K.E.J., Laaksonen, A., 2011. The role of relative humidity in continental new particle formation. *J. Geophys. Res.* 116, D03202, doi:10.1029/2010JD014186.
- He, C., Morawska, L., Taplin, L., 2007. Particle Emission Characteristics of Office Printers. *Environ. Sci. Technol.* 41, 6039–6045.
- HEI Review Panel on Ultrafine Particles, 2013. *Understanding the Health Effects of Ambient Ultrafine Particles*. HEI Perspectives 3, 1–108.
- Heitner-Wirguin, C., 1996. Recent advances in perfluorinated ionomer membranes: structure, properties and applications. *Journal of Membrane Science* 120, 1–33, doi:10.1016/0376-7388(96)00155-X
- Hinds, W.C., 1999. *Aerosol Technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*, Second Edition. Wiley, New York.

- Hitzenberger, R., Petzold, A., Bauer, H., Ctyroky, P., Pouresmaeil, P., Laskus, L., Puxbaum, H., 2006. Intercomparison of thermal and optical measurement methods for elemental carbon and black carbon at an urban location. *Environ. Sci. Technol.* 40, 6377–6383.
- Hussein, T., Dal Maso, M., Petäjä, T., Koponen, I., Paatero, P., Aalto, P., Hämeri, K., Kulmala, M., 2005. Evaluation of an automatic algorithm for fitting the particle number size distributions. *Boreal Environ. Res.* 10, 337–355.
- ICRP (International Commission on Radiological Protection), 1994. Human Respiratory Tract Model for Radiological Protection, *Annals of the ICRP* 24, Publication 66, Pergamon Press, Oxford.
- Iida, K., Stolzenburg, M.R., McMurry, P.H., Smith, J.N., 2008. Estimating nanoparticle growth rates from size-dependent charged fractions: Analysis of the new particle formation events in Mexico City. *J. Geophys. Res.* 113, D05207, doi:10.1029/2007JD009260.
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), 2007. *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K.B., Tignor, M., Miller, H.L., Cambridge University Press, Cambridge and New York.
- Jeong, C.-H., Hopke, P.K., Chalupa, D., Utell, M., 2004. Characteristics of nucleation and growth events of ultrafine particles measured in Rochester, NY. *Environ. Sci. Technol.* 38, 1933–1940.
- Jeong, C.-H., Evans, G.J., McGuire, M.L., Chang, R.Y.-W., Abbatt, J.P.D., Zeromskiene, K., Mozurkewich, M., Li, S.-M., Leaitch, W.R., 2010. Particle formation and growth at five rural and urban sites. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 7979–7995.
- Jimenez, J.L., Bahreini, R., Cocker, D.R., Zhuang, H., Varutbangkul, V., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., O'Dowd, C.D., Hoffmann, T., 2003. New particle formation from photooxidation of diiodomethane (CH₂I₂). *J. Geophys. Res.* 108, 4318, doi:10.1029/2002JD002452.
- JRC-EASAC 24847 (European Commission, Joint Research Centre – European Academies Science Advisory Council), *Impact of engineered nanoparticles on health: Considerations for benefit - risk assessment, Reference Report 24847*, Publications Office of the European Union, Luxembourg, (2011)
- Jantunen, M.J., Hänninen, O., Katsouyanni, K., Knöppel, H., Künzli, N., Lebret, E., Maroni, M., Saarela, K., Srám, R., Zmirou, D., 1999. Air pollution exposure in European cities: the "EXPOLIS" study. *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.* 8, 495–518.
- Khlystov, A., Stanier, C., Pandis, S.N., 2004. An Algorithm for Combining Electrical Mobility and Aerodynamic Size Distributions Data when Measuring Ambient Aerosol. *Aerosol Sci. Technol.* 38, 229–238, doi:10.1080/02786820390229543.
- Kirkby, J., Curtius, J., Almeida, J., Dunne, E., Duplissy, J., Ehrhart, S., Franchin, A., Gagné, S., Ickes, L., Kürten, A., Kupc, A., Metzger, A., Riccobono, F., Rondo, L., Schobesberger, S., Tsagkogeorgas, G., Wimmer, D., Amorim, A., Bianchi, F., Breitenlechner, M., David, A., Dommen, J., Downard, A., Ehn, M., Flagan, R. C.,

- Haider, S., Hansel, A., Hauser, D., Jud, W., Junninen, H., Kreissl, F., Kvashin, A., Laaksonen, A., Lehtipalo, K., Lima, J., Lovejoy, E. R., Makhmutov, V., Mathot, S., Mikkilä, J., Minginette, P., Mogo, S., Nieminen, T., Onnela, A., Pereira, P., Petäjä, T., Schnitzhofer, R., Seinfeld, J. H., Sipilä, M., Stozhkov, Y., Stratmann, F., Tomé, A., Vanhanen, J., Viisanen, Y., Vrtala, A., Wagner, P. E., Walther, H., Weingartner, E., Wex, H., Winkler, P. M., Carslaw, K. S., Worsnop, D. R., Baltensperger U., Kulmala, M., 2011. Role of sulphuric acid, ammonia and galactic cosmic rays in atmospheric aerosol nucleation. *Nature* 476, 429–435.
- Knutson E.O., Whitby K.T., 1975. Aerosol classification by electric mobility: Apparatus, theory, and applications. *J. Aerosol Sci.* 6, 443–451.
- Koponen, I.K., 2003. Observations of tropospheric aerosol size distributions (Academic dissertation). Report series in Aerosol Science 63.
- Kreyling, W.G., Semmer, M., Erbe, F., Mayer, P., Takenaka, S., Schulz, H., Oberdörster, G., Ziesenis, A., 2002. Translocation of ultrafine insoluble iridium particles from lung epithelium to extrapulmonary organs is size dependent but very low. *J. Toxicol. Environ. Health A65*, 1513–1530.
- Kreyling, W.G., 2004. Health Effects of Ultrafine Particles. Lecture notes, European Aerosol Conference, Budapest, Hungary, 10 September 2004.
- Kulkarni, P., Baron, P.A., Willeke, K., 2011. *Aerosol Measurement – Principles, Techniques and Applications*, Third Edition. Wiley, New Jersey.
- Kulmala, M., Laaksonen, A., Aalto, P., Vesala, T., Pirjola, L., Kerminen, V.-M., Korhonen, P., Hillamo, R., Virkkula, A., Aurala, M., 1996. Formation, growth and properties of atmospheric aerosol particles and cloud droplets. *Geophysica* 32, 217–233.
- Kulmala, M., Pirjola, L., Mäkelä, J.M., 2000. Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles. *Nature* 404, 66–69.
- Kulmala, M., Dal Maso, M., Mäkelä, J.M., Pirjola, L., Väkevä, M., Aalto, P., Miikkulainen, P., Hämeri, K., O’Dowd, C.D., 2001. On the formation, growth and composition of nucleation mode particles. *Tellus* 53B, 479–490.
- Kulmala, M., 2003. How particles nucleate and grow. *Science* 302, 1000–1001.
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.-M., Birmili, W., McMurry, P.H., 2004. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. *J. Aerosol Sci.* 35, 143–176.
- Kulmala, M., Petäjä, T., Mönkkönen, P., Koponen, I.K., Dal Maso, M., Aalto, P.P., Lehtinen, K.E.J., Kerminen, V.-M., 2005. On the growth of nucleation mode particles: source rates of condensable vapor in polluted and clean environments. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 409–416, doi:10.5194/acp-5-409-2005.
- Kulmala, M., Riipinen, I., Nieminen, T., Hulkkonen, M., Sogacheva, L., Manninen, H.E., Paasonen, P., Petäjä, T., Dal Maso, M., Aalto, P., Viljanen, A., Usoskin, I., Vainio, R., Mirme, S., Mirme, A., Minikin, A., Petzold, A., Hörrak, U., Plaß-Dülmer, C., Birmili, W., Kerminen, V.-M., 2010. Atmospheric data over a solar cycle: no connection between galactic cosmic rays and new particle formation. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 1885–1898.
- Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H.E., Nieminen, T., Petäjä, T., Sipilä, M., Schobesberger, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T.,

- Järvinen, E., Äijälä, M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aalto, P.P., Paasonen, P., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Aalto, J., Hakola, H., Makkonen, U., Ruuskanen, T., Mauldin, R.L.III, Duplissy, J., Vehkamäki, H., Bäck, J., Kortelainen, A., Riipinen, I., Kurtén, T., Johnston, M.V., Smith, J.N., Ehn, M., Mentel, T.F., Lehtinen, K.E.J., Laaksonen, A., Kerminen, V.-M., Worsnop, D.R., 2013. Direct Observations of Atmospheric Aerosol Nucleation. *Science* 339, 943–946, doi:10.1126/science.1227385.
- Laakso, L., Mäkelä, J.M., Pirjola, L., Kulmala, M., 2002. Model studies on ion-induced nucleation in the atmosphere. *J. Geophys. Res. D*, 107, 4427, 10.1029/2002JD.
- Laakso, L., Anttila, T., Lehtinen, K.E.J., Aalto, P.P., Kulmala, M., Hörrak, U., Paatero, J., Hanke, M., Arnold, F., 2004. Kinetic nucleation and ions in boreal forest particle formation events. *Atmos. Chem. Phys.* 4, 2353–2366.
- Lee, S.-H., Reeves, J.M., Wilson, J.C., Hunton, D.E., Viggiano, A.A., Miller, T.M., Ballentin, T.H., Lait, L.M., 2003. Particle formation by ion nucleation in the upper troposphere and lower stratosphere. *Science* 301, 1886–1889.
- Lehtinen, K.E.J., Kulmala, M., 2003. A model for particle formation and growth in the atmosphere with molecular resolution in size. *Atmos. Chem. Phys.* 3, 251–257.
- Lehtinen, K.E.J., Dal Maso, M., Kulmala, M., Kerminen, V.-M., 2007. Estimating nucleation rates from apparent particle formation rates and vice versa: Revised formulation of the Kerminen–Kulmala equation. *J. Aerosol Sci.* 38, 998–994.
- Lehtipalo, K., Sipilä, M., Riipinen, I., Nieminen, T., Kulmala, M., 2009. Analysis of atmospheric neutral and charged molecular clusters in boreal forest using pulse-height CPC. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 4177–4184, doi:10.5194/acp-9-4177-2009.
- Lelieveld, J., Heintzenberg, J., 1992. Sulfate cooling effect on climate through in-cloud oxidation of anthropogenic SO₂. *Science* 258, 117–120.
- Limbach, L.K., Wick, P., Manser, P., Grass, R.N., Bruinink, A., Stark, W.J., 2007. Exposure of Engineered Nanoparticles to Human Lung Epithelial Cells: Influence of Chemical Composition and Catalytic Activity on Oxidative Stress. *Environ. Sci. Technol.* 41, 4158–4163.
- Lohmann, U., Feichter, J., 2005. Indirect aerosol effects: a review. *Atmos. Chem. Phys.* 5, 715–737.
- Lovejoy, E.R., Curtius, J., Froyd, K.D., 2004. Atmospheric ion-induced nucleation of sulfuric acid and water. *J. Geophys. Res.* 109, D08204, doi:10.1029/2003JD004460.
- Manninen, H.E., Nieminen, T., Asmi, E., Gagné, S., Häkkinen, S., Lehtipalo, K., Aalto, P., Vana, M., Mirme, A., Mirme, S., Hörrak, U., Plass-Dülmer, C., Stange, G., Kiss, G., Hoffer, A., Törö, N., Moerman, M., Henzing, B., de Leeuw, G., Brinkenberg, M., Kouvarakis, G.N., Bougiatioti, A., Mihalopoulos, N., O’Dowd, C., Ceburnis, D., Arneth, A., Svenningsson, B., Swietlicki, E., Tarozzi, L., Decesari, S., Facchini, M.C., Birmili, W., Sonntag, A., Wiedensohler, A., Boulon, J., Sellegri, K., Laj, P., Gysel, M., Bukowiecki, N., Weingartner, E., Wehrle, G., Laaksonen, A., Hamed, A., Joutsensaari, J., Petäjä, T., Kerminen, V.-M., Kulmala, M., 2010. EUCAARI ion spectrometer measurements at 12 European

- sites – analysis of new particle formation events. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 7907–7927.
- Marconi, A., Cattani, G., Cusano, M., Ferdinandi, M., Inglessis, M., Viviano, G., Settimo, G., Forastiere, F., 2003. Two year fine and ultrafine particles measurements in Rome, Italy. *Strategies for Clean Air and Health Conference Proceedings*, 35–46.
- Maricq, M.M., Podsiadlik, D.H., Chase, R., 1999. Examination of the size-resolved and transient nature of motor vehicle particle emissions. *Environ. Sci. Technol.* 33, 1618–1626.
- Mauritz, K.A., Moore, R.B., 2004. State of Understanding of Nafion. *Chemical Reviews* 104 (10), 4535–4585, doi:10.1021/cr0207123, PMID: 15669162.
- McMurry, P.H., 2000a. A review of atmospheric aerosol measurements. *Atmos. Environ.* 34, 1959–1999.
- McMurry, P.H., 2000b. The History of Condensation Nucleus Counters. *Aerosol Sci. Technol.* 33, 297–322.
- Merikanto, J., Spracklen, D.V., Mann, G.W., Pickering, S.J., Carslaw, K.S., 2009. Impact of nucleation on global CCN. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 8601–8616.
- Mészáros, E., 1997. *Levegőkémia. Veszprémi Egyetemi Kiadó, Veszprém.*
- Molnár, A., Bécsi, Zs., 2012. Influence of meteorological parameters and air mass history on new particle formation events at K-pusztá, Hungary. *European Aerosol Conference, Granada, Spain.*
- Morawska, L., He, C., Hitchins, J., Mengersen, K., Gilbert, D., 2003. Characteristics of particle number and mass concentrations in residential houses in Brisbane, Australia. *Atmos. Environ.* 37, 4195–4203.
- Morawska, L., Moore, M.R., Ristovski, Z.D., 2004. *Health Impacts of Ultrafine Particles, Australian Department of the Environment and Heritage, Brisbane.*
- Morawska, L., Ristovski, Z., Jayaratne, E.R., Keogh, D.U., Ling, X., 2008. Ambient nano and ultrafine particles from motor vehicles emissions: Characteristics, ambient processing and implications on human exposure. *Atmos. Environ.* 42, 8113–8138.
- Murray, C.J.L., Lopez, A.D., Ezzati, M., 2002. *Global burden of diseases from major risk factors: a comparative risk assessment. Harvard University Press, Cambridge.*
- Napari, I., Noppel, M., Vehkamäki, H., Kulmala, M., 2002. Parametrization of ternary nucleation rates for H₂SO₄-NH₃-H₂O vapors. *J. Geophys. Res.* 107, D19, 4381, doi:10.1029/2002JD002132.
- Novakov, T., Penner, J.E., 1993. Large contribution of organic aerosols to cloud-condensation-nuclei concentrations. *Nature* 365, 823–826.
- Novakov, T., Corrigan, C.E., 1996. Cloud condensation nucleus activity of the organic component of biomass smoke particles. *Geophys. Res. Lett.* 23, 2141–2144.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., Oberdörster, J., 2005. Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. *Environ. Health Perspect.* 113, 823–839.

- O'Dowd, C.D., Hämeri, K., Mäkelä, J., Väkeva, M., Aalto, P., de Leeuw, G., Gerard, J., Becker, E., Hansson, H.-C., Allen, A.G., Harrison, R.M., Berresheim, H., Kleefeld, C., Geever, M., Gerard, J.S., Kulmala, M., 2002. Coastal new particle formation: Environmental conditions and aerosol physicochemical characteristics during nucleation bursts. *J. Geophys. Res.* 107, 8107, doi:10.1029/2000JD000206.
- OKJ, Nemzeti Fejlesztési Minisztérium, Budapest, 2010, Országos Közúti Gépjárműállomány.
- OLM (Országos Légszennyezettségi Mérés Hálózat), Budapest, Magyarország. URL: <http://www.kvvm.hu/olm/index.php>, utolsó letöltés: 2012.12.17.
- Park, K., Park, J.Y., Kwak, J.-H., Cho, G.N., Kim, J.-S., 2008. Seasonal and diurnal variations of ultrafine particle concentration in urban Gwangju, Korea: Observation of ultrafine particle events. *Atmos. Environ.* 42, 788–799.
- Pakkanen, T.A., Kerminen, V.-M., Korhonen, C.H., Hillamo, R.E., Aarnio, P., Koskentalo, T., Maenhaut, W., 2001. Urban and rural ultrafine (PM_{0.1}) particles in the Helsinki area. *Atmos. Environ.* 35, 4593–4607.
- Park, K., Park, J.Y., Kwak, J.-H., Cho, G.N., Kim, J.-S., 2008. Seasonal and diurnal variations of ultrafine particle concentration in urban Gwangju, Korea: Observation of ultrafine particle events. *Atmos. Environ.* 42, 788–799.
- Petäjä, T., Mauldin, R.L.III, Kosciuch, E., McGrath, J., Nieminen, T., Paasonen, P., Boy, M., Adamov, A., Kotiaho, T., Kulmala, M., 2009. Sulfuric acid and OH concentrations in a boreal forest site. *Atmos. Chem. Phys.* 9, 7435–7448.
- Peters, T.M., Leith, D., 2003. Concentration measurement and counting efficiency of the aerodynamic particle sizer 3321. *Aerosol Sci.* 34, 627–634.
- Pierce, J.R., Adams, P.J., 2007. Efficiency of CCN formation from ultrafine particles. *Atmos. Chem. Phys.* 7, 1367–1379.
- Pincus, R., Baker, M., 1994. Precipitation, solar absorption and albedo susceptibility in marine boundary layer clouds. *Nature* 372, 250–252.
- Politis, M., Pilinis, C., Lekkas, T.D., 2008. Ultrafine particles (UFP) and health effects. Dangerous. Like no other PM? Review and analysis. *Global NEST Journal* 10, 439–452.
- Pöschl, U., 2005. Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 7520–7540.
- Preining, O., 1998. The physical nature of very, very small particles and its impact on their behaviour. *J. Aerosol Sci.* 29, 481–495.
- Putaud, J.-P., Van Dingenen, R., Alastuey, A., Bauer, H., Birmili, W., Cyrys, J., Flentje, H., Fuzzi, S., Gehrig, R., Hansson, H. C., Harrison, R. M., Herrmann, H., Hitznerberger, R., Hüglin, C., Jones, A. M., Kasper-Giebl, A., Kiss, G., Kousa, A., Kuhlbusch, T. A. J., Löschau, G., Maenhaut, W., Molnar, A., Moreno, T., Pekkanen, J., Perrino, C., Pitz, M., Puxbaum, H., Querol, X., Rodriguez, S., Salma, I., Schwarz, J., Smolik, J., Schneider, J., Spindler, G., ten Brink, H., Tursic, J., Viana, M., Wiedensohler, A., Raes, F., 2010. A European aerosol phenomenology – 3: Physical and chemical characteristics of particulate matter from 60 rural, urban, and kerbside sites across Europe. *Atmos. Environ.* 44, 1308–1320.

- Qian, S., Sakurai, H., McMurry, P.H., 2007. Characteristics of regional nucleation events in urban East St. Louis. *Atmos. Environ.* 41, 4119–4127.
- Raes, F., Van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.P., Seinfeld, J.H., Adams, P., 2000. Formation and cycling of aerosol in the global troposphere. *Atmos. Environ.* 34, 4215–4240.
- Ramanathan, V., Crutzen, P.J., Kiehl, J.T., Rosenfeld, D., 2001. Aerosols, climate, and hydrological cycles. *Science* 294, 2119–2124.
- Římnáčová, D., Ždímal, V., Schwarz, J., Smolík, J., Římnáč, M., 2011. Atmospheric aerosols in suburb of Prague: the dynamics of particle size distributions. *Atmos. Res.* 20, 539–552.
- Ristovski, Z., Morawska, L., Bofinger, N.D., Hitchins, J., 1998. Submicrometer and supermicrometer particulate emission from spark ignition vehicles. *Environ. Sci. Technol.* 32, 38–45.
- Roberts, G.C., Artaxo, P., Zhou, J., Swietlicki, E., Andreae, M.O., 2002. Sensitivity of CCN spectra on chemical and physical properties of aerosol: a case study from the Amazon Basin. *J. Geophys. Res.* 107, 8070, doi:10.1029/2001JD000583.
- Rodríguez, S., Cuevas, E., 2007. The contributions of “minimum primary emissions” and “new particle formation enhancements” to the particle number concentration in urban air. *J. Aerosol Sci.* 38, 1207–1219.
- Rosenfeld, D., Lohmann, U., Raga, G.B., O'Dowd, C.D., Kulmala, M., Fuzzi, S., Reissel, A., Andreae, M.O., 2008. Flood or Drought: How Do Aerosols Affect Precipitation? *Science* 321, 1309–1313.
- Salma, I., Maenhaut, W., Dubtsov, S., Zemlén-Papp, É., Záráy, Gy., 2000. Impact of phase-out of leaded gasoline on the air quality of Budapest. *Microchem. J.* 67, 127–133.
- Salma, I., Balásházy, I., Winkler-Heil, R., Hofmann, W., Záráy, Gy., 2002a. Effect of particle mass size distribution on the deposition of aerosols in the human respiratory system. *J. Aerosol Sci.* 33, 119–132.
- Salma, I., Balásházy, I., Hofmann, W., Záráy, Gy., 2002b. Effect of physical exertion on the deposition of urban aerosols in the human respiratory system. *J. Aerosol Sci.* 33, 983–997.
- Salma, I., Chi, X., Maenhaut, W., 2004. Elemental and organic carbon in urban canyon and background environments in Budapest, Hungary. *Atmos. Environ.* 38, 27–36.
- Salma, I., Maenhaut, W., 2006. Changes in chemical composition and mass of atmospheric aerosol pollution between 1996 and 2002 in a Central European city. *Environ. Pollut.* 143, 479–488.
- Salma, I., Borsós, T., Weidinger, T., Aalto, P., Hussein, T., Dal Maso, M., Kulmala, M., 2011a. Production, growth and properties of ultrafine atmospheric aerosol particles in an urban environment. *Atmos. Chem. Phys.* 11, 1339–1353.
- Salma, I., Borsós, T., Aalto, P.P., Kulmala, M., 2011b. Time-resolved number concentration and size distribution of aerosol particles in an urban road tunnel. *Boreal Env. Res.* 16, 262–272.

- Salma, I, Dosztály, K., Borsós, T., Söveges, B., Weidinger, T., Kristóf, G., Péter, N., Kertész, Zs., 2013. Physical properties, chemical composition, sources, spatial distribution and sinks of indoor aerosol particles in a university lecture hall, *Atmos. Environ.* 64, 219–228.
- Sameenoi, Y., 2012. Development of methods for assessing oxidative stress caused by atmospheric aerosols (Dissertation). Colorado State University. 1–168.
- Saros M.T., Weber, R.J., Marti, J.J., McMurry, P.H., 1996. Ultrafine Aerosol Measurement Using a Condensation Nucleus Counter with Pulse Height Analysis. *Aerosol Sci. Technol.* 25, 200–213, doi:10.1080/02786829608965391.
- Schulz, H., Harder, V., Ibad-Mulli, A., Khandoga, A., Koenig, W., Krombach, F., Radykewicz, R., Stampfl, A., Thorand, B., Peters, A., 2005. Cardiovascular effects of fine and ultrafine particles. *J. Aerosol Med.* 18, 1–22.
- Schweizer, Ch., Edwards, R.D., Bayer-Oglesby, L., Gauderman, W.J., Ilacqua, V., Jantunen, M.J., Laie ,H.K., Nieuwenhuijsen, M., Künzli, N., 2007. Indoor time-microenvironment-activity patterns in seven regions of Europe. *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 17, 170–181.
- SEC Report 1133, Impact Assessment of the Thematic Strategy on Air Pollution, EU Joint Research Center, Ispra, 2005.
- Seinfeld, J.H., Pandis, S.N., 2006. Atmospheric chemistry and physics – From air pollution to climate change, Second Edition. Wiley, New York.
- Seppänen, O.A., Fisk, W.J., Mendell, M.J., 1999. Association of ventilation rates and CO₂ concentrations with health and other responses in commercial and institutional buildings. *Indoor Air* 9, 226–252.
- Shi, J.P., Harrison, R.M., 1999. Investigation of ultrafine particle formation during diesel exhaust dilution. *Environ. Sci. Technol.* 33, 3730–3736.
- Sipilä, M., Lehtipalo, K., Kulmala, M., Petäjä, T., Junninen, H., Aalto, P.P., Manninen, H.E., Kyrö, E.-M., Asmi, E., Riipinen, I., Curtius, J., Kürten, A., Borrmann, S., O’Dowd, C.D., 2008. Applicability of condensation particle counters to measure atmospheric clusters. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 4049–4060.
- Sipilä, M., Berndt, T., Petäjä, T., Brus, D., Vanhanen, J., Stratmann, F., Patokoski, J., Mauldin III, R. L., Hyvärinen, A.-P., Lihavainen, H., Kulmala, M., 2010. The role of sulfuric acid in atmospheric nucleation. *Science* 327, 1243–1246, doi:10.1126/science.1180315.
- Stevens, B., Boucher, O., 2012. Climate science: The aerosol effect. *Nature* 490, 40–41, doi:10.1038/490040a.
- Stolzenburg, M.R., McMurry, P.H., Sakurai, H., Smith, J.N., Mauldin, R.L.III, Eisele, F.L., Clement, C.F., 2005. Growth rates of freshly nucleated atmospheric particles in Atlanta. *J. Geophys. Res.* 110, D22S05, doi:10.1029/2005JD005935.
- Talukdar, S.S., Swihart, M.T., 2003. An improved data inversion program for obtaining aerosol size distribution from scanning differential mobility analyzer data. *Aerosol Sci. Technol.* 37, 145–161.
- Thurman, R.E., 1977. The Mobility Spectra of Positive Ion Hydrates in a Mixture of Argon and Water Vapor. PhD thesis, University of Missouri-Rolla, Rolla, Missouri.

- TSI, 2012. Aerosol statistics, lognormal distributions and $dN/d\log D_p$. Application Note PR-001, 1–6.
- TSI, 2012. Choosing the right CPC for your application. Application Note CPC-002 Rev. C, 1–6.
- Turóczy, B., Hoffer, A., Tóth, Á., Kováts, N., Ács, A., Ferincz, Á., Kovács, A., Gelencsér, A., 2012. Comparative assessment of ecotoxicity of urban aerosol. *Atmos. Chem. Phys.* 12, 7365–7370.
- Vakkari, V., 2008. Flow-switching differential mobility particle sizer. Flow-switching DMPS manual, 1–42.
- Vakkari, V., Beukes, J.P., Laakso, H., Mabaso, D., Pienaar, J.J., Kulmala, M., Laakso, L., 2013. Long-term observations of aerosol size distributions in semi-clean and polluted savannah in South Africa. *Atmos. Chem. Phys.* 13, 1751–1770, doi:10.5194/acp-13-1751-2013
- Volmer, M., Weber, A., 1925. Nuclei formation in supersaturated states. *Z. Phys. Chem.* 119, 277–301.
- Voutilainen, A., 2001. Statistical inversion methods for reconstruction of aerosol size distributions. Report series in aerosol science, No. 52, University of Helsinki, Helsinki.
- Wählin, P., Palmgren, F., Van Dingenen, R., 2001. Experimental studies of ultrafine particles in streets and the relationship to traffic. *Atmos. Environ.* 35, 63–69.
- Weber, R.J., Stolzenburg, M.R., Pandis, S.N., McMurry, P.H., 1998. Inversion of ultrafine condensation nucleus counter pulse height distributions to obtain nanoparticle (~3–10 nm) size distributions. *J. Aerosol Sci.* 29, 601–615.
- Wenhner, B., Wiedensohler, A., 2003. Long term measurements of submicrometer urban aerosols: statistical analysis for correlations with meteorological conditions and trace gases. *Atmos. Chem. Phys.* 3, 867–879.
- Whitby, K.T., 1978. The physical characteristics of sulfur aerosols. *Atmos. Environ.* 12, 135–159.
- Wiedensohler, A., Lütke-meier, E., Feldpausch, M., Helsenper, C., 1986. Investigation of the bipolar charge distribution at various gas conditions, *J. Aerosol Sci.* 17, 413–416.
- Wiedensohler, A., 1988. An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range (technical note). *J. Aerosol Sci.* 3, 387–389.
- Wild, M., Ohmura, A., Gilgen, H., Rosenfeld, D., 2004. On the consistency of trends in radiation and temperature records and implication for the global hydrological cycle. *J. Geophys. Res.* 31, L11201, doi:10.1029/2003GL019188.
- Winkler, P.M., Steiner, G., Vrtala, A., Vehkamäki, H., Noppel, M., Lehtinen, K.E.J., Reischl, G.P., Wagner, P.E., Kulmala, M., 2008. Heterogeneous nucleation experiments bridging the scale from molecular ion clusters to nanoparticles. *Science* 319, 1374–1377.
- Winklmayr, W., Wang, H-C., John, W., 1990. Adaptation of the Twomey algorithm to the inversion of cascade impactor data. *Aerosol Sci. Technol.* 13, 322–331.

- Yli-Juuti, T., Riipinen, I., Aalto, P.P., Nieminen, T., Maenhaut, W., Janssens, I.A., Claeys, M., Salma, I., Ocskay, R., Hoffer, A., Imre, K., Kulmala, M., 2009. Characteristics of new particle formation events and cluster ions at K-puszta, Hungary. *Boreal Env. Res.* 14, 683–698.
- Yu, F., Turco, R.P., 2000. Ultrafine aerosol formation via ion-mediated nucleation. *Geophys. Res. Lett.* 27, 883–886.
- Yu, F., 2006. From molecular clusters to nanoparticles: second-generation ion-mediated nucleation model. *Atmos. Chem. Phys.* 6, 5193–5211.
- Yu, F., Wang, Z., Luo, G., Turco, R., 2008. Ion-mediated nucleation as an important global source of tropospheric aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* 8, 2537–2554.
- Yu, F., 2010. Ion-mediated nucleation in the atmosphere: Key controlling parameters, implications, and look-up table. *J. Geophys. Res.* 115 D3, 16, doi:10.1029/2009JD012630.
- Yue, D.L., Hu, M., Zhang, R.Y., Wang, Z.B., Zheng, J., Wu, Z.J., Wiedensohler, A., He, L.Y., Huang, X.F., Zhu, T., 2010. The roles of sulfuric acid in new particle formation and growth in the mega-city of Beijing. *Atmos. Chem. Phys.* 10, 4953–4960.
- Zhang, R., 2010. Getting to the Critical Nucleus of Aerosol Formation. *Science* 328, 1366–1367.
- Zhang, R., Khalizov, A., Wang, L., Hu, M., Xu, W., 2012. Nucleation and Growth of Nanoparticles in the Atmosphere. *Chem. Rev.* 2012, 112, 1957–2011, doi:10.1021/cr2001756.

6.2 Saját publikációk

Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

Salma, I., Dosztály, K., Borsós, T., Söveges, B., Weidinger, T., Kristóf, G., Péter, N., Kertész, Zs., 2013. Physical properties, chemical composition, sources, spatial distribution and sinks of indoor aerosol particles in a university lecture hall. Atmos. Environ. 64, 219–228, IF=3,465.

Borsós, T., Římnáčová, D., Ždímal, V., Smolík, J., Wagner, Z., Weidinger, T., Burkart, J., Steiner, G., Reischl, G., Hitzemberger, R., Schwarz, J., Salma, I., 2012. Comparison of particulate number concentrations in three Central European capital cities. Sci. Tot. Environ. 433, 418–426, IF=3,286.

Salma, I., Borsós, T., Aalto, P.P., Kulmala, M., 2011. Time-resolved number concentration and size distribution of aerosol particles in an urban road tunnel. Boreal Env. Res. 16, 262–272, IF=1,803.

Salma, I., Borsós, T., Weidinger, T., Aalto, P., Hussein, T., Dal Maso, M., Kulmala, M., 2011. Production, growth and properties of ultrafine atmospheric aerosol particles in an urban environment. Atmos. Chem. Phys. 11, 1339–1353, IF=5,520.

Az értekezés témakörében megjelent publikációk

Dosztály, K., Borsós, T., Gyöngyösi, Z., Péter, N., Weidinger, T., Kristóf, G., Salma, I., 2013. Krétapor a levegőben – Az aeroszol forrásai, tulajdonságai és nyelői egy egyetemi előadóteremben. Természet Világa 144/6, 277–279.

Salma, I., Borsós, T., Németh, Z., 2012. A légköri aeroszol jelentősége és hatásai. Magyar Kémiai Folyóirat 118/2–4, 107–114.

Borsós, T., Salma, I., 2011. A Várhegy-alagút közepén. Természet Világa 142/6, 257–260.

Borsós, T., Salma, I., 2010. Banángörbe Budapesten. Élet és Tudomány 65/21, 643.

Borsós, T., Salma, I., 2009. Nanorészecskék a levegőben: áldás vagy átok? Élet és Tudomány 64/51–52, 1654–1656.

Konferencia előadások

- Borsós, T., Salma, I., Study of ultrafine aerosol particles in different urban microenvironments. Turbulence, transfer, transport, and transformation: interactions among environmental systems Conference, 2012. május 24–25., Budapest.
- Borsós, T., Salma, I., Aalto, P., Kulmala, M., Új részecskék képződése Budapesten. X. Magyar Aeroszol Konferencia, 2011. október 20–21., Galyatető.
- Borsós, T., Salma, I., Weidinger, T., Aalto, P., Kulmala, M., Ultrafine particles in various urban microenvironments in Budapest. European Aerosol Conference, 2011. szeptember 4–9., Manchester.
- Salma, I., Borsós, T., Weidinger, T., Aalto, P., Dal Maso, M., Kulmala, M., Relationship between new particle formation and pollutant gases in an urban environment. European Aerosol Conference, 2011. szeptember 4–9., Manchester.
- Římnáčová, D., Borsós, T., Ždímal, V., Salma, I., Schwarz, J., Smolík, J., Comparison of ultrafine atmospheric aerosols in Prague and Budapest. Conference of the Czech Aerosol Society, 2009. november 12–13., Čejkovice.
- Borsós, T., Salma, I., Aalto, P., Kulmala, M., Újrészecske-képződés és növekedés Budapesten. IX. Magyar Aeroszol Konferencia, 2009. április 27–28., Balatonfüred.

Posztterek

- Salma, I., Borsós, T., Németh, Z., Aalto, P., Kulmala, M., Comparative study of ultrafine aerosol within a city. European Aerosol Conference, 2012. szeptember 2–7., Granada.
- Borsós, T., Salma, I., Weidinger, T., Aalto, P.P., Hussein, T., Kulmala, M., Ultrafine aerosol in Budapest: results of a 1-year campaign. International Aerosol Conference, 2010. augusztus 29–szeptember 3., Helsinki.
- Borsós, T., Salma, I., Weidinger, T., Aalto, P.P., Hussein, T., Kulmala, M., Ultrafine aerosol and the first observed nucleation burst in Budapest. European Aerosol Conference, 2009. szeptember 6–11., Karlsruhe.
- Borsós, T., Salma, I., Weidinger, T., Aalto, P.P., Hussein, T., Kulmala, M., New particle formation and growth of aerosol particles in an urban environment. 18th International Conference on Nucleation and Atmospheric Aerosols, 2009. augusztus 10–14., Prága.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném a köszönetemet kifejezni mindazoknak, akik segítettek a doktori értekezésem elkészülése során.

Szeretnék köszönetet mondani Dr. Záray Gyula és Dr. Láng Győző tanár uraknak, amiért az Analitikai kémiai tanszéken elkészíthettem az értekezésemet. Köszönettel tartozom Dr. Markku Kulmala-nak és Dr. Pasi Aalto-nak, a Helsinki Egyetem kutatóinak, amiért a rendelkezésünkre bocsátották a DMPS-t és a MATLAB, Dr. Miika Dal Maso-nak pedig a kondenzációs és a koagulációs nyelvű számolásában nyújtott segítségéért. Köszönöm Dr. Weidinger Tamásnak, hogy rendelkezésemre bocsátotta az ELTE Meteorológiai Tanszéke által üzemeltetett meteorológiai mérőállomás értékes adatait.

Köszönettel tartozom a következő személyeknek, amiért lehetővé tették a méréseket a külső helyszíneken: Dr. Balásházy Imrének, a KFKI Sugárvédelmi Kutatócsoport tudományos munkatársának, Dr. Knipf Erzsébetnek, az ELTE Germanisztikai Intézet vezetőjének, valamint Ramotsáné Menyhért Ágnesnek, a BFFH Városüzemeltetési Főosztály munkatársának.

Szeretném megköszönni édesanyámnak, amiért támogatott a doktori képzés éveim alatt. Hálával tartozom Feleségemnek, Borsósné Szabó Mariann Ritának, akitől sok támogatást, lelki erőt kaptam az értekezés írása alatt. Köszönettel tartozom Dr. Raisz Ivánnak, a Miskolci Egyetem docensének is, akinél első műszeres analitikai méréseimet végezhettem gimnazista koromban.

Legfőbb köszönettel témavezetőmnek, Dr. Salma Imrének tartozom, akitől nagyon sokat tanultam doktori éveim alatt. Hálás vagyok a mérhetetlen segítőkészségéért, jóindulatáért és türelméért, valamint az értékes gondolataiért, javaslataiért, amelyekkel hozzájárult a szakmai fejlődésemhez és a doktori munkám elkészüléséhez.

Kivonat

Az elmúlt két évtizedben az ultrafinom légköri aeroszol ($D_p < 100$ nm) vizsgálata a részecskék éghajlati és egészségügyi hatása miatt a tudományos érdeklődés előterébe került. A részecskék a légkörbe juthatnak közvetlen emisszióval (elsődleges részecskék), valamint kémiai folyamatok révén a levegőben is keletkezhetnek (másodlagos aeroszol). A másodlagos részecskék legfontosabb forrásai közé tartozik a légköri nukleáció, mely során gázfázisú komponensekből kondenzált fázis, részecskék keletkeznek.

A nukleáció és az ultrafinom aeroszol részecskék folyamatainak vizsgálata érdekében méréseket végeztünk Budapest különböző környezeteiben. Célom volt a részecskeszám-koncentráció, -méreteloszlás, valamint az ezeket befolyásoló paraméterek, források és nyelők időbeli és térbeli változásainak vizsgálata. A mérések központi műszere egy elektromos mozgékonyaságon alapuló részecskeméret szeparátor (DMPS) volt, melynek segítségével meghatároztam a részecskék koncentrációját a 6–1000 nm közötti elektromos mobilitási átmérő-tartományban. Az eredmények értelmezése során a meteorológiai adatokat (hőmérséklet, napsugárzás, relatív nedvesség, szélsősebesség és szélirány) és a légszennyező gázok koncentrációját (SO_2 , O_3 , NO_x) is figyelembe vettem. Méréseinket a városközeli háttérben (KFKI Telephely, 2 hónap), egy belvárosi környezetben (ELTE Lágymányosi Telephely, 1 év), egy utcakanyonban (ELTE BTK, Rákóczi út 5., 2 hónap), valamint egy közlekedési mikrokörnyezetben (Várhegy-alagút, 2 hét) végeztük. Emellett beltéri méréseket is végeztünk (ELTE TTK, Ortvay Rudolf előadóterem, 1 hét). A lágymányosi eredményeket összehasonlítottam Prága és Bécs egyéves adatsorával.

A részecskeszám-koncentráció erősen függ a helyszíntől, mivel azt a forrásintenzitáson túl – mely az ultrafinom tartományban elsősorban a gépjárműforgalom – leginkább a helyszíni környezete határozza meg. A részecskeszám koncentráció összességében több, mint három nagyságrendet ölelt át, a városközeli háttérben mért körülbelül $0,77 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ -es értéktől a közlekedési mikrokörnyezetben tapasztalt $465 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ -es értékig. A koncentráció mediánja rendre $3,7 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, $4,3 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, $11,8 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, $22 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ és $143 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ volt rendre a beltéri mérés során, a városközeli háttérben, a belvárosban, az utcakanyonban és a közlekedési mikrokörnyezetben. Az értékek beleillenek a közepesen szennyezett nagyvárosokban tapasztalható átlagosan $10\text{--}40 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ intervallumba. A koncentráció napi változása hasonló volt a belvárosi helyszíneken, a városlakók napi tevékenységével, a közlekedéssel volt szoros összefüggésben; a görbe alakjában kisebb, míg a koncentráció-értékekben jelentősebb eltéréseket tapasztaltam. A háttérhely azonban jelentősen eltért a többi helyszíntől. Az ultrafinom részecskék járuléka az összkoncentrációhoz az antropogén hatás mértékétől függően változott, legkisebb átlagosan a városközeli háttérhelyen ($76 \pm 9\%$), legnagyobb pedig a közlekedési mikrokörnyezetben ($86 \pm 2\%$) volt.

Első alkalommal azonosítottam légköri nukleációt Budapesten. Megmutattam, hogy a nukleáció nem ritka jelenség, és a város különböző környezeteiben egyaránt előfordul. A nukleáció a globálsugárzás intenzitásától, a prekursor gázok koncentrációjától és a nyelők nagyságától függött leginkább, és jelentős évszakos változékonyságot tapasztaltam gyakoriságában. A nukleáció előfordulása áprilisban és szeptemberben volt a leggyakoribb, januárban pedig a legritkább. Meghatároztam a 6 nm-es részecskék képződési sebességét, valamint a részecskék növekedési sebességét is. A nukleációs sebesség $1,65\text{--}12,5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ között változott, $(4,2 \pm 2,5) \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ átlag \pm szórás értékkel, míg a növekedési sebesség $2,0\text{--}13,3 \text{ nm h}^{-1}$ közötti volt, $(7,7 \pm 2,4) \text{ nm h}^{-1}$ értékkel. Mindkét paraméter értékei átlagosnak számítanak a közepesen szennyezett városi környezetekben.

Abstract

Ultrafine atmospheric aerosol particles ($D_p < 100$ nm) have received considerable scientific interest in the last two decades due to their climate and health effects. Aerosol particles can be emitted directly into the atmosphere (as primary particles) or can be formed in the air via atmospheric chemical processes (as secondary aerosol). One of the most important sources of secondary particles is atmospheric nucleation, where condensed phase, i.e. particles are formed from gaseous components.

In order to analyse the processes of nucleation and ultrafine aerosol particles, we performed various field measurements in different environments in Budapest. The major objectives of my research work were to determine particle number concentrations, size distributions and the temporal and spatial distributions of some related processes, sources and sinks. The main instrument of the measurements was a differential mobility particle sizer (DMPS), which measured the particle number size distributions in the electric mobility diameter range of 6–1000 nm. Meteorological data (temperature, global radiation, relative humidity, wind speed and wind direction) and pollutant gas concentrations (SO_2 , O_3 , NO_x) were also taken into account. Our measurements were carried out in the near-city background (KFKI site, 2 months), in the city center (Lágymányos campus of the Eötvös University, 1 year), in a street canyon (Eötvös University, 5 Rákóczi street, 2 months) and in a traffic microenvironment (Castle District Tunnel, 2 weeks). In addition, a short indoor campaign (in the Ortway Rudolf lecture hall of the Faculty of Science, Eötvös University, 1 week) was also performed. Measurement results of Lágymányos were compared to the data sets obtained for Prague and Vienna.

Particle number concentration strongly depended on the location within the city, because of spatial differences in sources and sinks – which was primarily vehicular traffic in the ultrafine range –, and because of different environmental character of the locations. Particle number concentrations covered more than three orders of magnitude, ranging from $0,77 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ measured in the near-city background to $465 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ observed in the traffic microenvironment. Median concentrations were $3,7 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, $4,3 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, $11,8 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, $22 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ and $143 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ for the indoor measurement, near-city background, city centre, street canyon, and traffic microenvironment, respectively. These values fit into the interval of $10\text{--}40 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ reported for moderately polluted cities. Diurnal variation of the concentration was basically similar within the city; it was strongly related to the time activity pattern of inhabitants. There was little difference in shapes, while the concentration values differed significantly. The near-city background only significantly differed from the other sites. The contribution of ultrafine particles to the total concentration depended on the anthropogenic impact. On average, it was smallest in the near-city background (76±9%) and largest in the traffic microenvironment (86±2%).

Atmospheric nucleation in Budapest was observed for the first time. I showed that nucleation is not a rare phenomenon, and it occurred in all examined ambient environments. Nucleation depended principally on the intensity of global radiation, precursor gas concentrations and sinks, and significant seasonal and spatial variations were observed in its frequency. The largest frequencies occurred in April and September, while it was the least frequent in January. I determined the formation rate of particles with a diameter of 6 nm as well as the growth rate of particles. Nucleation rate varied in the range of $1,65\text{--}12,5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, with $(4,2 \pm 2,5) \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ average±SD value, while the growth rate was $2,0\text{--}13,3 \text{ nm h}^{-1}$, with $(7,7 \pm 2,4) \text{ nm h}^{-1}$ value. The data are comparable to values for moderately polluted urban environments.