

*Az ultrafinom légekri aeroszol
egészségügyi és környezeti hatásai*

DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

Németh Zoltán

Témavezető: Dr. Salma Imre, egyetemi tanár



Kémia Doktori Iskola

Iskolavezető: Dr. Inzelt György, egyetemi tanár

**Analitikai, kolloid- és környezetkémia,
elektrokémia doktori program**

Programvezető: Dr. Záray Gyula, egyetemi tanár

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Budapest

2015

1. Bevezetés

A légköri ultrafinom aeroszol részecskéket az utóbbi időben fokozott tudományos érdeklődés veszi körül, mely két globális kihívással van összefüggésben. Az egyik tulajdonság a részecskék emberi egészségre gyakorolt többletkockázata, mely egyértelműen összefüggésben van légzőszervi megbetegedésekkel. A másik hatás a Föld klímájával kapcsolatos, ami miatt napjaink intenzíven kutatott tudományterülete az aeroszoltudomány.

Az aeroszol részecskék vizsgálatát korábban jellemzően offline, majd később online műszerekkel végezték, melynek köszönhetően egyre kisebb részecskék váltak megfigyelhetővé egyre nagyobb időbeli felbontással. Emiatt az ultrafinom ($d < 100$ nm) részecskékről kevesebb információ áll rendelkezésre, mint a durva ($d > 2,5$ μm) és finom ($d < 2,5$ μm) részecskékről. Az ultrafinom aeroszol részecskék a legnagyobb számban vannak jelen. Kis mérettel, valamint nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, melynek eredményeként jelentős biológiai aktivitást mutatnak. A részecskék eljutnak a tüdő legmélyebb régióiba is. Ennek következtében a tartózkodási idejük megnő, és a legkisebb, nem oldódó részecskék a sejtfalat átlépve bejuthatnak a vérkeringésbe. Ezzel módosíthatják a véralvadékonyságot és oxidatív stressz kialakulását eredményezhetik, sőt más szervekbe is transzlokálódhatnak.

A légköri aeroszol részecskék közvetlen és közvetett hatásuk révén alakítják a Föld éghajlatát. A részecskék képesek szórni (főleg a szulfáttartalmú részecskék) és elnyelni (például a koromrészecskék) a Nap elektromágneses sugárzását. A fény szórása hűtő, míg elnyelése fűtő hatást jelent az adott térrészben. Ezt nevezzük az aeroszol közvetlen hatásának. Az ultrafinom aeroszol részecskék a légkörben túltelítettség hatására képesek megnőni, és felhőkondenzációs magvakként viselkedni. Az ezekből kialakuló felhők jelentős mértékben visszaszórják a napfényt az űrbe, mely a Föld energiamérlegére döntő hatással van. Ez az aeroszol részecskék közvetett hatása.

Az ultrafinom aeroszol részecskék elsődleges és másodlagos úton is keletkeznek. Az elsődleges keletkezés a nagyhőmérsékletű folyamatokat, például gépjármű-emissziót, égetést, fűtést jelenti. A másodlagos részecskék fő képződési folyamata a légköri nukleáció. A két keletkezési folyamat közötti összefüggések, valamint az egészségügyi és éghajlati hatások jobb megértése miatt szükséges a képződési típusok elkülönítése és vizsgálata.

2. Célkitűzések

Doktori munkám célja volt az aeroszol részecskeszám-koncentráció és méreteloszlás meghatározása a városközeli háttér és belváros mérési környezetben, illetve a légköri nukleáció elemzése városközeli háttér és a belváros kapcsolatán keresztül. Célul tűztem ki az újrészecske-képződés térbeli kiterjedésének meghatározását nukleálódó légtömegek trajektóriáinak vizsgálatával. Terveim között szerepelt az újrészecske-képződés eseményének egyidejűségének és térbeli változékonyságának összehasonlító elemzése városi és kontinentális háttér állomásokon. Feladatomban volt aeroszol részecskék mintagyűjtése és elektronmikroszkópos elemzése. Céлом volt az aeroszol részecskék tüdőbeli kiülepedésének vizsgálata sztochasztikus tüdőmodell segítségével városközeli háttér, belváros, utcakanyon és alagút mérési környezetben regisztrált részecskeszám-méreteloszlások alapján különböző fizikai igénybevétel esetén. Terveim között szerepelt aeroszol részecskék illékonysági és higroszkópos tulajdonságainak vizsgálata.

3. Alkalmazott módszerek

3.1 Kísérleti módszerek

Az elektrosztatikus precipitátor egy függőlegesen elhelyezett, elektromos vezető henger, melyre nagyfeszültség kapcsolható. A henger felületére helyezett szubsztrátra aeroszol részecskék gyűjthetők. A mintagyűjtéshez 3 mm átmérőjű, 200-as szálsűrűségű Formvar csipkével bevont rézhálót alkalmaztam. A nukleációs esemény kezdete és vége között 10 kV negatív módban alkalmazott nagyfeszültség hatására a pozitív töltéssel rendelkező részecskék a hálón megragadtak. Egy szubsztrátot tíz nukleációs esemény során exponáltam. Az expozíciót követően a hálón lévő részecskék elektronmikroszkópos vizsgálatára került sor.

A differenciális mobilitás részecske szeparátor (Differential Mobility Particle Sizer, DMPS) három fő egységből áll: egy neutralizálóból, egy differenciális mozgékonyág analizátorból (Differential Mobility Analyzer, DMA) és egy kondenzációs részecskeszámlálóból (Condensation Particle Counter, CPC). A mérési rendszer 6 és 1000 nm között regisztrálja a részecskeszám-koncentrációt és méreteloszlást kb. 10 perces időfelbontással. Méréseket végeztem a belváros és városközeli háttér mérési helyszíneken két egyéves mérési kampány során, és megállapítottam a teljes és ultrafinom részecskék koncentrációját, azok napi menetét. Megvizsgáltam a részecskék méreteloszlását nukleációs és nemnukleációs napokon. Összehasonlítottam a nukleációs gyakoriságot is.

Az aeroszol részecskék és vízgőz kölcsönhatását a higroszkopicitás-illékonyág tandem differenciális mobilitási analizátorral végeztem (Humidity-Volatility Tandem Differential Mobility Analyzer, HV-TDMA). A műszerrel 20, 50, 75, 110 és 145 nm átmérőjű részecskéket vizsgáltam. Az illékonyági mérések során a részecskék egy 290°C-ra fűtött térrészen haladnak keresztül, ahol az illékony komponensek elpárolognak. A higroszkópos tulajdonság meghatározása során a részecskék $RH=(90\pm 2)\%$ közegen haladnak át, ahol a részecskék eltérő módon megnőnek. A mérési rendszer végül mindkét esetben regisztrálja a részecskeszám-méreteloszlást és koncentrációt. Meghatároztam a részecskék növekedési faktorát. A higroszkópos és illékonyági módban mért méreteloszlásokból a részecskék kémiai összetételére és eredetére, illetve a források dinamikájára következtettem.

3.2 Modellek

A légtömeg-trajektóriák modellezéséhez az on-line futtatási lehetőséget és beágyazott meteorológiai adatok is biztosító HYSPLIT kódot (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) használtam, mely a számítások során egyesíti az Euler-i és Lagrange-i megközelítést. A trajektóriák időben visszszámolt modellezése GDAS meteorológiai adatbázis segítségével 200, 500 és 2300 m érkezési magasságra történt. A légtömegek vertikális mozgásának típusát vertical velocity mode-nak választottam. A futtatás kezdési ideje a részecskék növekedésének vége (t_e időparaméter), és hossza a a nukleáció kezdete és részecskék növekedésének vége közötti időszak (t_e-t_1 óra) volt egész órára kerekítve. A modellezéssel meghatároztam nukleációs napokra a nukleálódó légtömegek útvonalát, érkezési területét és azonosítottam a forrásterületeket.

Az aeroszol részecskék emberi tüdőben való kiülepedését az IDEAL sztochasztikus tüdőmodellel (Inhalation, Deposition and Exhalation of Aerosols in/from the Lung) végeztük. A légzőrendszert számítási okokból extratorakális (ET), tracheobronchiális (TB) és acináris régióra bontottuk. Az extratorakális régióbeli kiülepedés szemi-empirikus egyenlet alapján került meghatározásra. A TB és AC régiókban henger alakúnak feltételezett légút két kisebb átmérőjű légútra aszimmetrikusan válik szét. Az AC régió végül félgömb alakú légzőhólyagocskákban végződik. A légutak morfológiai adatai statisztikai eloszlásokból származnak. A belélegzett részecskék ezen a rendszeren haladnak végig véletlenszerűen Monte Carlo módszer alapján, és ugyanazon az úton haladnak visszafelé kilégzés során. Emiatt nagyszámú részecske útvonalának szimulációja szükséges, mely minden esetben egy új útvonalat jár be. A vizsgált fizikai mennyiség végül az adott számú szimulációban kapott fizikai mennyiség statisztikai átlaga. A használt sztochasztikus tüdőmodellben a részecskék depozícióját kaukázusi, egészséges felnőtt nő alvó, ülő, könnyű és nehéz fizikai igénybevétele során modelleztük. A számítások a városközeli háttérben, belvárosban, utcakanyonban és alagútban mért medián részecskeszám-koncentrációk és méreteloszlások alapján történt.

4. Új tudományos eredmények összefoglalása

1. Meghatároztam Budapest belvárosában és városközeli háttérben a részecskeszám-méreteloszlást a 6–1000 nm átmérőtartományban 10 perces időfelbontással 1–1 éves online (DMPS) folyamatos mérésekkel. Megállapítottam, hogy az eloszlásban váltakozva dominál az Aitken- és akkumulációs módus. A módusok relatív változását emissziós forrásokhoz és légköri folyamatokhoz kapcsoltam. Az éves medián részecskeszám-koncentráció a városközeli háttérben és a belvárosban rendre $3,4 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ és $7,9 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ volt, amelyben az ultrafinom részecskék száma 66% és 77% járulékot képviselt. A teljes és ultrafinom koncentráció nagyobb értéke a belvárosban a gépjármű-emisszióval volt összefüggésben.

2. Megállapítottam, hogy a nukleációs gyakoriság a belvárosban és a városközeli háttérben rendre 28% és 20% volt, és markáns évszakos változékonyságot mutatott. Mindkét helyszínen az újrészecske-képződésnek tavasszal és ősszel maximuma volt, mely a biogén emisszióval kapcsolatos. A gyakoriság jól összemérhető távolabbi, tisztább környezetű helyszíneken kapott értékekkel. A városközeli háttérben nyolc alkalommal többszörös indulású nukleációt is regisztráltam. A nukleáció első és második indulásának keletkezési (első indulás: $J_6=2,1 \pm 1,5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$, második indulás: $J_6=3,7 \pm 1,6 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$) és növekedési (első indulás: $GR=5,1 \pm 1,5 \text{ nm h}^{-1}$, második indulás: $GR=10,1 \pm 1,7 \text{ nm h}^{-1}$) értékei azt mutatták, hogy az első indulás regionális folyamatokhoz, míg a második indulás városi eredethez kapcsolódott.

3. Kidolgoztam egy módszert a nukleáció térbeli kiterjedésének meghatározására a DMPS első mérési csatornájában regisztrált koncentrációértékek alapján. A bevezetett nukleációs időparaméterek és visszaszámolt légtömeg-trajektóriák alapján a belvárosban északnyugat-délkelet, míg a városközeli háttérben északnyugat volt a meghatározó érkezési irány. A 32 esetben azonosított forrásterület többnyire a Kárpát-medencében helyezkedett el, és erdős területeket érintett. A szélsébség és szélirány adatok is különbséget mutattak nukleációs és nemnukleációs időszakok esetén.

4. Összehasonlítottam a nukleációs gyakoriság éves menetét városi (Budapest) és kontinentális háttér (K-pusztá) mérési helyszíneken a 2008–2009 és 2012–2013 két egyéves mérési kampány során. A gyakoriság hasonló eloszlást mutatott, melyet a korrelációanalízis is megerősített. A keletkezési, növekedési sebesség és a nukleáció kezdetének időpontja a két helyszínen eltért. A források és nyelők vizsgálata kimutatta, hogy $0,02 \text{ s}^{-1}$ -nél nagyobb kondenzációs nyelő esetén nem következik be nukleáció. Az újrészecske-képződés egyidejűségének vizsgálata során a τ

időparaméter átlaga a szórással $0,34 \pm 0,25$ volt. Tehát a nukleálódó légtömeg advekcióval nem juthatott egyik helyszínről a másikra, mely a nukleáció nagyobb térbeli skálájú kiterjedését mutatta. Ugyanakkor az újrézecske-képződés helyszínek közötti különbséget lokális elősegítő és elnyomó hatások is befolyásolták.

5. Megvalósítottam az ultrafinom aeroszol részecskék mintagyűjtését elektromos precipitátorral, és frissen nukleálódott részecskéket gyűjtöttem 10 újrézecske-képződés és azt követő növekedés kezdeti szakaszában. A mintákon kevert szulfát/szerves részecskék, kátránygömbök és koromaggregátumok azonosításán túlmenően első alkalommal sikerült nukleálódott részecskék csoportjáról elektronmikroszkópos felvételeket készítenünk. Ezek a részecskék egyesével fordultak elő, nem mutattak aggregálódó struktúrát. Optikai medián átmérőjük 27 nm-nek adódott, mely jó egyezést mutatott a párhuzamosan működtetett online (DMPS) műszer adataiból számolt elektromos mobilitási medián átmérővel. A frissen nukleálódott részecskék intenzív elektronnyaláb hatására illékonyak mutatkoztak.

6. Meghatároztam az aeroszol részecskék légzőszervi kiülepedését különböző városi helyszíneken mért medián méreteloszlások alapján sztochasztikus tüdőmodellel. Az aeroszol részecskék depozíciós frakciója a teljes légzőrendszerben átlagosan 56%, és közel állandó volt fizikai aktivitástól függetlenül. A depozíciós frakció az extratorakális régióban jelentősen (26%–9,4%) változott, míg a tracheobronchiális régióban közel konstans volt fizikai igénybevételtől függően. Az acináris régióban depozíciós frakció jelentősen változott a fizikai aktivitással. A depozíciósebesség nagyobb volt a tüdőben, mint az extratorakális régióban.

7. Meghatároztam az 50, 75, 110 és 145 nm átmérőjű részecskék higroszkópos és illékonyági növekedési tényezőjét. A részecskék higroszkópos növekedése során két módus jelent meg. A kevésbé higroszkópos ($\kappa=0,0$) módus a délelőtti és délutáni órákban volt intenzív, mely a gépjárműforgalomhoz kapcsolódott. Ezek a részecskék inkább hidrofób tulajdonságot mutattak, mely a koromtartalommal volt összefüggésben. A higroszkóposabb ($\kappa=0,2-0,3$) részecskék módusa a részecskék átmérőjével nőtt, és a regionális aeroszol részecskékkel volt összefüggésben.

A disszertáció alapjául szolgáltató publikációk

Salma, I., Fűri, P., **Németh, Z.**, Balásházy, I., Hofmann, W., Farkas, Á.: Lung burden and deposition distribution of inhaled atmospheric urban nanoparticles as the first step in their health risk assessment. *Atmos. Environ.*, 104, 39–49, 2015.

Németh, Z., Salma I.: Source areas and trajectories of nucleating air masses within and near the Carpathian Basin. *Atmos. Chem. Phys.* 14, 8841–8848, 2014.

Salma, I., Borsós, T., **Németh, Z.**, Weidinger, T., Aalto, P., Kulmala, M.: Comparative study of ultrafine atmospheric aerosol within a city. *Atmos. Environ.*, 92, 154–161, 2014.

Németh, Z., Pósfai, M., Nyirő-Kósa, I., Aalto, P., Kulmala, M., Salma, I.: Images and properties of individual nucleated particles, benyújtva.

Salma, I., **Németh, Z.**, Kerminen, V.-M., Aalto, P., Nieminen, T., Weidinger, T., Molnár, Á., Bécsi, Zs., Kulmala, M.: Interactions between urban air and regional atmospheric nucleation in the largest basin in Europe, előkészületben.

Egyéb folyóiratban megjelent publikáció

Salma, I., Borsós T., **Németh, Z.**: Légekri aeroszol részecskék jelentősége és hatásai, *Magyar Kémiai Folyóirat* 118/2–4, 107–114, 2012.

Németh, Z., Salma, I.: Nanorészecskék vándorúton: honnan jönnek és hová tartanak?, *Élet és Tudomány* LXX/6., 178–179, 2015.

Konferencia előadások

X. Magyar Aeroszol Konferencia, előadás: Az ultrafinom aeroszol különböző városi környezetekben, 2011. október 20–21., Galyatető

XIII. Országos Felsőoktatási Környezettudományi Diákkonferencia, 2012. április 6–7., Veszprém

Levegőkörnyezet szekció: I. helyezett

1. Környezetkémiai Szimpózium, előadás: A légköri aeroszol kapcsolata a városi éghajlattal és levegőminőséggel, 2012. október 11–12., Mátraháza

XXXI. Országos Tudományos Diákköri Konferencia, Kémiai és vegyipari szekció, 2013. április 4–6., Eger

Környezeti kémia és környezettechnológia tagozat: 2. helyezett

Magyar Kémikusok Egyesülete különdíj

2. Környezetkémiai Szimpózium, előadás: A budapesti légköri nukleáció forrásterületeinek vizsgálata, 2013. október 10–11., Dobogókő

1st EuCheMS Congress on Green and Sustainable Chemistry, előadás: Atmospheric nucleation in various environments within a city, 2013. október 13–15., Budapest

Budapest Platform for Aerosol Research and Training átadás, előadás: Kutatás: a légköri nukleáció és jelentősége, 2013. október 17., Budapest

3. Környezetkémiai Szimpózium, előadás: Légköri nukleációs események egyidejűségének vizsgálata a Kárpát-medencében, 2014. október 9–10., Lajosmizse

FuturICT konferencia, előadás: A Budapest Aeroszol Kutató és Oktató Platform (BpART) szerepe a levegőkörnyezetünk kutatásában, 2014. október 27., Budapest

XII. Magyar Aeroszol Konferencia, előadás: Légköri nukleációból származó egyedi aeroszol részecskék elektronmikroszkópos elemzése, 2014. március 18–20., Szeged

European Aerosol Conference, előadás: Collection and investigation of individual freshly nucleated particles, 2015. szeptember 6–11., Milánó

Poszterek

Salma, I., Borsós, T., **Németh, Z. Á.**, Aalto, P., Kulmala, M.: Comparative study of ultrafine aerosol particles within a city, European Aerosol Conference, poszter, 2012. szeptember 2–7., Granada

Németh, Z., Salma, I.: Air mass history on 1-year long new particle formation datasets in Budapest, European Aerosol Conference, poszter, 2013. szeptember 1–6., Prága

Németh, Z., Bécsi, Zs., Molnár, Á., Weidinger, T., Aalto, P., Kulmala, M., Salma, I.: Timing and coincidence of atmospheric nucleation events in a region, poszter, 2015. szeptember 6–11., Milánó

Salma, I., **Németh, Z.**, Aalto, P., Kulmala, M.: New particle formation events with double onset in a near-city background of Budapest, poszter, 2015. szeptember 6–11., Milánó

Kiss, G., Hoffer, A., Kallós, A., **Németh, Z.**, Salma, I.: Chemical analysis of $d < 30$ nm particles collected during new particle formation in urban environment, poszter, 2015. szeptember 6–11., Milánó