

——— Doktori értekezés tézisei ———

BORSÓS TIBOR

Az ultrafinom légekőri 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.

Bevezetés

Az ultrafinom aeroszol részecskék (elektromos mobilitási átmérő, $D_p < 100$ nm) vizsgálata az elmúlt két évtizedben 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 részecskék). A másodlagos aeroszol képződésének egyik legfontosabb forrása a légköri nukleáció, mely során gázfázisú komponensekből kondenzált fázis, részecskék keletkeznek. A nukleáció és az ultrafinom aeroszol vizsgálata eddig elsősorban háttérhelyeken, tiszta környezetekben zajlott, és főképp az éghajlati hatásokra koncentrált. Az egészségügyi hatások és a városi környezetek vizsgálata az utóbbi években kapott nagyobb figyelmet.

Célkitűzések

Doktori munkám fő célja az aeroszol részecskeszám-koncentrációk és -méreteloszlások időbeli és térbeli változásainak tanulmányozása volt. A célkitűzések megvalósítása érdekében méréseket végeztünk Budapest négy, légszennyezettségi és közlekedési szempontból eltérő típusú környezetében: a belvárosban (ELTE Lágymányosi Telephely), egy közlekedési mikrokörnyezetben (Várhegy-alagút), egy utcakanyonban (ELTE Rákóczi úti telephelye), valamint a városközeli háttérhelyen (KFKI Telephely). Emellett beltéri méréseket is végeztünk (ELTE TTK, Ortvy Rudolf előadóterem, 1 hét). A lágymányosi eredményeket összehasonlítottam Prága és Bécs egyéves adatsoraival. 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), és a legfontosabb nyelő folyamatokat. A koncentrációkat és a méreteloszlásokat összehasonlítottam az egyes helyszínekre és 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 a források és a nyelők tulajdonságairól. A méreteloszlásokra

lognormális függvények illesztésével meghatároztam a modális paramétereket (koncentráció, medián átmérő, geometriai szórás), és megvizsgáltam azok változékonyságát is.

Vizsgálati módszerek

A mérések központi módszere egy áramlásváltó, elektromos mozgékonyan alapuló részecskeméret-szeparátor (flow-switching DMPS) volt. A készülékkel az aeroszol részecskéket azok (részecskeméret-függő) elektromos mozgékonyasága alapján választjuk el, a koncentrációjukat pedig egy kondenzációs részecskeszámlálóval (CPC) határozzuk meg, impulzusszámlálással. A rendszerrel a 6–1000 nm közötti átmérettartományban, 30 csatornában végzünk méreteloszlás-mérést. Egy teljes mérési ciklus körülbelül 10 percig tart, így egy nap alatt körülbelül 138–139 spektrumot kapunk. Az aeroszol mérések adatait meteorológiai paraméterekkel (globálsugárzás, hőmérséklet, relatív nedvesség, szélesebbesség, szélirány), illetve az Országos Légszennyezettségi Mérőhálózat (OLM) állomásairól származó légszennyező gázok koncentráció-aadataival (SO_2 , O_3 , NO_x , valamint PM_{10} tömegkoncentráció) is kiegészítettem. A HYSPLIT modell segítségével összehasonlítottam a visszamenőleges trajektóriákat a nukleációs és nukleációmentes időszakokra.

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 átméretű (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 járulék (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 járulék 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 újrézecske-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 hétvégi 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 $(4,2 \pm 2,5) \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 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 $13,3 \text{ nm h}^{-1}$ között változott, $(7,7 \pm 2,4) \text{ nm h}^{-1}$ 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 adatsorainak összehasonlításából megállapítottam, hogy a legnagyobb aeroszol koncentrációk Budapesten voltak tapasztalhatóak. Prágában a részecske-koncentráció napi mediánja $7,3 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, Bécsben pedig $8,0 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ volt. Az ultrafinom járulék Bécsben kisebb volt, $(74 \pm 9)\%$ átlag \pm 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 helyszínre 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 globálsugárzás befolyásolta. A folyamatnak kedvező nagyobb globálsugárzás 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 globálsugárzást és a kondenzációs nyelőt is tartalmazó H_2SO_4 proxy ($[\text{H}_2\text{SO}_4] \propto [\text{SO}_2] \cdot \text{Rad} / \text{CS}$, ahol $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ és $[\text{SO}_2]$ a kénsav és a kéndioxid koncentrációja, Rad a globálsugárzás, CS pedig a kondenzációs nyelő) viszont átlagosan kétszer nagyobb volt a nukleációs napokon. A hidegebb évszakokban nagyobb különbség volt a nukleációs és nukleációmentes napok közötti proxykban (télen és ősszel 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 szélsőesség is.

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., Řimnáčová, 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 egyéb 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.
- Řimnáčová, 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.

Poszterek

- 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.