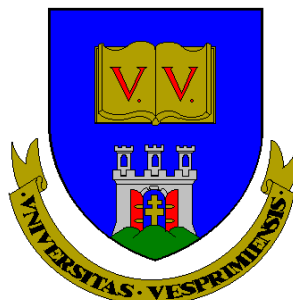


Veszprémi Egyetem
Föld- és Környezettudományi Tanszék



DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

**A FINOM AEROSZOL TÖMEGMÉRLEGÉNEK
MEGHATÁROZÁSA A RÉSZECSKÉK NAGYSÁGÁNAK
FÜGGVÉNYÉBEN**

Készítette:

Temesi Dóra

Környezettudomány Doktori Iskola

Levegőkémia; a légköri aeroszol fizikája és kémiája alprogram

Témavezető:

dr. Molnár Ágnes, *tudományos főmunkatárs*

MTA, Levegőkémia Kutatócsoport

Veszprém, 2004.

**A FINOM AEROSZOL TÖMEGMÉRLEGÉNEK MEGHATÁROZÁSA A
RÉSZECSKÉK NAGYSÁGÁNAK FÜGGVÉNYÉBEN**

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében
a Veszprémi Egyetem Környezettudomány
Doktori Iskolájához tartozóan.

Írta:
Temesi Dóra

Készült a Veszprémi Egyetem Környezettudomány Doktori Iskola,
Levegőkémia; a légköri aeroszol fizikája és kémiája alprogram keretében

Témavezető: dr. Molnár Ágnes

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

(alíírás)

A jelölt a doktori szigorlaton % -ot ért el,

Veszprém,

.....
a Szigorlati Bizottság elnöke

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

(alíírás)

Bíráló neve: igen /nem

(alíírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján.....% - ot ért el

Veszprém,

.....
a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

.....
Az EDT elnöke

KIVONAT

A finom aeroszol tömegmérlegének részecskeméret szerinti meghatározása elengedhetetlen a részecskék légköri hatásainak értelmezéséhez, mivel az aeroszol légköri és környezeti hatásait a részecskék mérete, koncentrációja és kémiai összetétele együttesen határozza meg. A szerző munkája során az aeroszol összetevők méreteloszlásának felhasználásával, a részecskék víztartalmának meghatározásával és az 1,9 szerves anyag/összes szén tömegarány alkalmazásával felállította a finom aeroszol tömegmérlegét nyolc mérettartományban (0,03-1,7 μm) napszak és évszak függvényében vidéki levegőben (regionális háttér).

A kisnyomású impaktorral gyűjtött aeroszol minták analízise zóna kapilláris elektroforézissel – szerves-alkotók meghatározása – és EGA (Evolved Gas Analysis) módszerrel – összes- és vízoldható széntartalom meghatározása – történt.

A szerző tanulmányozta a finom aeroszol alkotók koncentrációjának szezonális és napszakos változását és az egyes mérettartományok közötti megoszlását. Megvizsgálta az alkotók koncentráció arányát a részecskeméret függvényében és tanulmányozta a különböző alkotók lehetséges szerepét az aeroszol közvetlen és közvetett éghajlatmódosító hatásának kialakításában.

ABSTRACT

In this work the seasonal and diurnal variation in the size resolved chemical mass balance of tropospheric fine aerosol particles was studied. In the summer and winter of 2000 and the spring and autumn of 2001 sampling campaigns were performed at the Hungarian background air-pollution monitoring station at K-pusztá. Sampling was carried out by an electrical low pressure impactor (ELPI) in daytime and nighttime. The aerosol samples were chemically analyzed by capillary zone electrophoresis and total organic carbon analyzer. The mass balance was calculated by using the size distribution of different chemical components, by taking into account the liquid water adsorbed by ammonium sulfate and by converting the mass of carbon to the mass of carbon compounds. The possible role of different chemical compounds in defining aerosol properties was also discussed.

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser Arbeit wurde die jahreszeitliche und tägliche Variation des chemischen Massengleichgewichts der troposphärischen feinen Aerosole in verschiedener Teilchengröße untersucht. Die Proben wurden im Sommer und im Winter 2000 und im Frühling und Herbst 2001 an der ungarischen Messstation für Hintergrundluftverschmutzung in K-Pusztá gesammelt. Die Probenahme wurde mit einem elektrischen Niederdruckimpaktor (ELPI) Tag und Nacht ausgeführt. Die Aerosolproben wurden mit Zonenkapillarelektrophorese und mit gesamtorganischem Kohlenstoffanalysator (TOC) analysiert. Das Massengleichgewicht wurde aus der Teilchengrößenverteilung der verschiedenen chemischen Komponenten berechnet unter Berücksichtigung der Wasseraufnahme des Ammoniumsulfats und des Gesamtgewichts der organischen Komponenten das vom gemessenen Kohlenstoffgesamtgewicht abgeleitet wurde. Die mögliche Rolle der verschiedenen chemischen Komponenten für die Bestimmung der Eigenschaften des Aerosols wurde auch diskutiert.

TARTALOMJEGYZÉK

KIVONAT	4
ABSTRACT	5
ZUSAMMENFASSUNG	5
TARTALOMJEGYZÉK	6
1. BEVEZETÉS: A LÉGKÖRI AEROSZOL FIZIKAI ÉS KÉMIAI TULAJDONSÁGAI ÉS KÖRNYEZETI HATÁSAI.....	7
1.1. A léghőri aeroszol fizikai jellemzői	7
1.2. A léghőri aeroszol kémiai összetétele	10
1.3. A léghőri aeroszol hatásai	12
1.4. A léghőri finom aeroszol tömegmérélege	14
1.5. Jelen kutatás célja.....	17
2. MÉRÉSI MÓDSZEREK: MINTAVÉTEL ÉS KÉMIAI ANALÍZIS.....	18
2.1. Mintavétel.....	18
2.2. Kémiai analízis.....	22
3. EREDMÉNYEK ÉS AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE.....	26
3.1. A finom részecskék kémiai összetétele és tömegmérélege.....	26
3.2. A léghőri finom aeroszol alkotóinak méret szerinti eloszlása	32
3.3. A léghőri finom aeroszol tömegmérélegének méret szerinti eloszlása	43
3.4. Kitekintés	47
ÖSSZEFOGLALÁS.....	51
ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK	54
IRODALOMJEGYZÉK.....	56
MELLÉKLET.....	64
KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.....	69

1. BEVEZETÉS: A LÉGKÖRI AEROSZOL FIZIKAI ÉS KÉMIAI TULAJDONSÁGAI ÉS KÖRNYEZETI HATÁSAI

1.1. A légekőri aeroszol fizikai jellemzői

A Föld légköre folyamatos változásokon ment keresztül bolygónk kialakulása óta. A változások napjainkban is tartanak. Az ember megjelenésével a természetes hatásokon túl antropogén hatások is felléptek, melyek napjainkban egyre nagyobb hangsúlyt kapnak a légkör és az éghajlat alakításában. Bolygónk légköre összetett rendszer, melyet gázok és különféle aeroszol részecskék keveréke alkot. Az aeroszol részecskék a légkör tömegének csupán egy milliárdnyi részét képviselik, a légkör állapotának szabályozásában mégis fontos szerepet töltenek be. Az aeroszol légköri folyamatokban betöltött kitüntetett szerepét már több, mint 120 éve felismerték (Aitken, 1880), részletes tanulmányozása azonban csak közel ötven éve folyik.

A légköri aeroszol egy diszperz rendszer, mely levegőből és a benne finoman elosztatott szilárd és cseppfolyós részecskék együttes halmazából áll. Az aeroszol részecskéket méretük szerint két jól elkülönülő csoportba oszthatjuk: finom, illetve durva tartományra. A finom részecskék átmérője nem haladja meg az 1 μm -t, míg a durva aeroszol részecskék ennél nagyobb méretűek (Whitby, 1978). Az aeroszol e két csoportja keletkezésük dinamikájában, összetételükben valamint a légköri folyamatokban betöltött szerepükben is jelentősen eltérnek.

Az aeroszol részecskék természetes vagy antropogén forrásokból direkt emisszióval (elsődleges aeroszol), illetve légkörben végbemenő gázfázisú reakciók termékeként (másodlagos aeroszol) juthatnak a légkörbe (Seinfeld et al., 1998; Mészáros, 1999). A durva aeroszol részecskék esetén az elsődleges részecskeképződés a meghatározó, a finom aeroszol részecskék azonban leggyakrabban gőzök kondenzációjával keletkeznek. A gőzök sok esetben gázfázisú kémiai reakcióval jönnek létre. A finom aeroszol részecskék keletkezésének fontos lépése a kondenzáció, azaz a nukleáció, amelynek során 0,001-0,1 μm nagyságú aeroszol részecskék képződnek. Homogén nukleációkor a folyamatban csak a kondenzálódó gőzök vesznek részt, míg heterogén nukleáció esetén a folyamat már meglévő aeroszol részecskéken történik. A nukleációs módusban lévő aeroszol részecskék Brown mozgásuk következtében a

légkörben egymással egyesülnek, koagulálnak, melynek során nagyobb részecskék (0,1-1 μm) keletkeznek (akkumulációs módus).

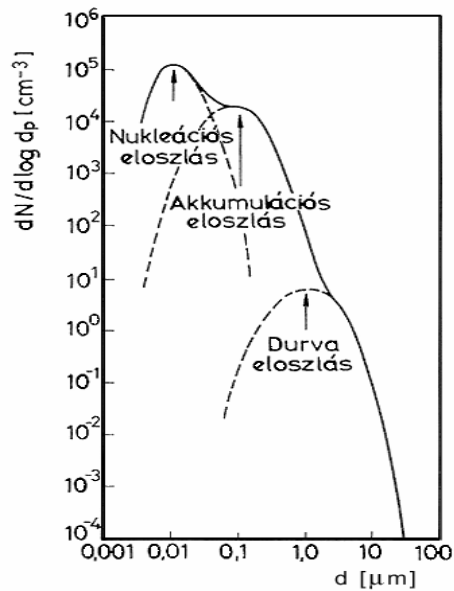
A koaguláció az aeroszol részecskék méretének szabályozásán túl befolyásolja a részecskék kémiai összetételét is. Különböző összetételű részecskék koagulációja belsőleg kevert aeroszol részecskéket eredményez. Ekkor egy részecskén belül többféle alkotó található. Külsőleg kevert aeroszol esetében a különböző részecskék összetétele különböző, de az egyes részecskék csak egyféle alkotót tartalmaznak (Jaenicke, 1978a).

A durva részecskék a felszín aprózódásával (óceáni-, illetve talajeredetű aeroszol) keletkeznek, másféle képződési mechanizmusuk miatt összetételük a finom részecskékétől lényegesen eltér. Míg a durva részecskék általában természetes eredetűek, a finom részecskék elsősorban az emberi tevékenység nyomán kerülnek a levegőbe. Az égési folyamatok (fosszilis tüzelőanyag és biomassza égetés) során finom és durva aeroszol egyaránt képződhet (Ondov et al., 1980).

A légkörben az aeroszol részecskék tartózkodási ideje méretük függvénye (Jaenicke, 1978b). A részecskék ülepedési sebességéből következően természetes körülmények között a légkörben található aeroszol részecskék maximálisan mintegy 10 μm átmérőjűek. Míg a koaguláció jelentős mértékben csökkenti a 0,1 μm -nél kisebb részecskék számát, az 1 μm -nél nagyobb részecskéket az intenzív gravitációs ülepedés távolítja el a légkörből. Maximális troposzféri tartózkodási idővel az akkumulációs részecskék (0,1-1,0 μm) rendelkeznek. Míg a nanorészecskék és a 10 μm -nél nagyobb részecskék csupán másodperceket töltenek a troposzférában, addig az akkumulációs tartományban található részecskék akár 10 napig is a troposzférában maradnak. Ezen részecskék elsősorban nedves ülepedéssel távoznak a légkörből (Jensen et al., 1984).

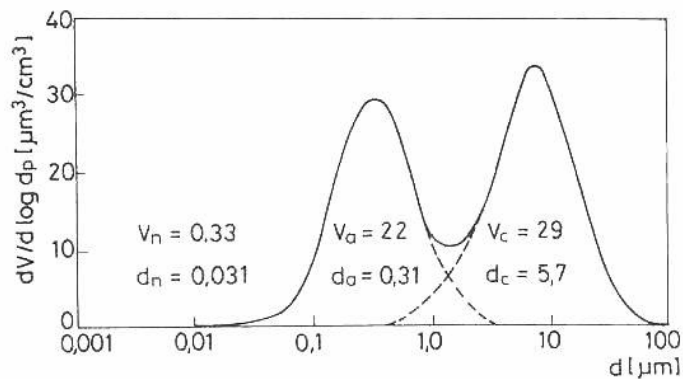
Az aeroszol részecskék nagyság szerinti eloszlását a fent vázolt keletkezési- és dinamikus folyamatok alakítják. Whitby (1978) által végzett légköri vizsgálatok alapján az aeroszol részecskék nagyság szerinti eloszlása három logaritmus-normál eloszlásból tevődik össze (1. ábra). A nukleációs eloszlást a nukleációval keletkező, 0,001-0,1 μm méretű részecskék hozzák létre. A nukleációs tartomány részecskéinek koagulációja során 0,1-1,0 μm nagyságú részecskék keletkeznek, létrehozva az ún. akkumulációs tartományt. Az akkumulációs tartományban a részecskék nagyságát a felületükön bekövetkező gőzkondenzáció tovább növeli. A nukleációs és akkumulációs eloszlást alkotó részecskéket együttesen finom aeroszol részecskéknek nevezzük. A

szárazföld és/vagy óceán felszínének aprózódásával keletkezett 1 μm -nél nagyobb részecskék alkotják a durva tartományt.



1. ábra: A légköri aeroszol részecskék számának nagyság szerinti eloszlása (Whitby, 1978)

Az aeroszol részecskék térfogatának illetve tömegének méreteloszlása kétmódusú, az akkumulációs részecskék mellett a durva részecskék is jelentőssé válnak (2. ábra). A nukleációs részecskék nagy számuk ellenére elhanyagolható tömegűek.



2. ábra: A légköri aeroszol részecskék térfogatának (tömegének) nagyság szerinti eloszlása (Whitby, 1978)

1.2. A légköri aeroszol kémiai összetétele

Az aeroszol fizikai és kémiai tulajdonságait az aeroszol részecskék forrásainak milyensége és intenzitása, a levegőben végbemenő kémiai átalakulások és a meteorológiai tényezők együttesen befolyásolják. Az aeroszol szervetlen és szerves alkotókból épül fel, melyek egyaránt lehetnek hidrofil és hidrofób tulajdonságúak. A durva részecskék legjelentősebb alkotója az óceánok felett elsősorban a nátrium-klorid, a szárazföldek felett a földkérgét alkotó alumínium, szilícium, vas, kalcium, nátrium és titán (Mészáros, 1999).

Az aeroszol légköri hatása elsősorban a finom részecskéknek köszönhető, ezért kémiai összetételük tanulmányozása a levegőkémia fontos területe. Szárazföldi környezetben a finom aeroszol legfontosabb alkotóelemei a szulfát-, nitrát- és ammóniumion, illetve a széntartalmú, elsősorban szerves vegyületek. A vízdoldható aeroszol részecskék kitüntetett szerepet töltenek be a légköri folyamatok szabályozásában, mivel jelentős higroszkopicitásuk miatt befolyásolhatják a levegő optikai tulajdonságait, befolyásolván a látótávolságot és a Föld sugárzási mérlegét.

A finom aeroszol legfontosabb vízdoldható szervetlen alkotója a szulfát, mely gáz-részecske átalakulással a levegőben nyomgázokból képződik. Szárazföldi körülmények között a szulfátionok elsősorban antropogén eredetű kén-dioxidból, óceáni levegőben viszont biogén eredetű dimetil-szulfidból képződnek fotokémiai oxidációval. A légköri aeroszolban található szulfát részecskék elsősorban ammóniához – amely elsősorban szerves anyag bomlása során képződik – kötötten, ammónium-szulfát formájában fordulnak elő (Junge, 1963).

Az aeroszolban található másik jelentős összetevő a nitrát, mely természetes és antropogén forrásból származó nitrogén oxidok oxidációjának terméke. A szulfáthoz hasonlóan a finom aeroszolban túlnyomórészt ammónium-nitrát alakjában található, mely a gázfázisú ammónia és a gázfázisú salétromsav reakciójának terméke. Az ammónium-nitrát illékonyosságának köszönhetően a nitrát koncentrációjában évszakos ingadozás figyelhető meg (Stelson et al., 1979). Télen a nitrát részecske fázisban, míg nyáron elsősorban gázfázisban fordul elő.

A finom aeroszol tömegének jelentős részét széntartalmú vegyületek alkotják, melyek elemi szén (korom) és szerves szén formájában lehetnek jelen. Az elemi szén közvetlen kibocsátással, általában égési folyamatok során kerül a levegőbe. A

természetes erdőtüzeken kívül az elemi szén antropogén forrásból, biomassza- és fosszilis tüzelőanyagok égetéséből származik. A légkörben található elemi szén abszorpciójának köszönhetően hozzájárul a sugárzásátvitel szabályozásához.

A szerves szén a szulfát mellett az egyik legjelentősebb légköri aeroszol alkotó. Teljes tömegének közel 80 %-a a finom aeroszolban található (Cachier et al., 1985). A finom aeroszol tömegének mintegy 10-50%-át képviselheti (Heintzenberg, 1989; Sloane et al., 1991). A szerves vegyületek egyaránt lehetnek elsődleges – a forrásokból közvetlenül kikerülő –, illetve a légkörben képződő másodlagos aeroszol alkotóelemei. A közvetlen források közül a biomassza- és a fosszilis tüzelőanyag égetés emelhető ki, míg a másodlagos részecskék természetes és antropogén eredetű illékony szerves vegyületek gáz-részecske átalakulásának termékei.

A szerves vegyületeket újabban vízoldhatóságuk alapján csoportosítják (Krivácsy et al., 2001a, Krivácsy et al., 2001b). Zappoli és munkatársai (1999), illetve Decesari és munkatársai (2001) által végzett mérések igazolták, hogy kontinentális környezetben a finom aeroszol szerves széntartalmának 38-75 %-a vízben oldható, ezért fontos szerepet tölthetnek be a felhőképződésben (Anttila et al., 2002) és a látótávolság csökkentésében (Mazurek et al., 1997, Day et al., 2001).

A szerves anyag összetételére vonatkozó ismereteink rendkívül hiányosak. Az egyedileg azonosított szerves vegyületek kevesebb, mint 15%-át teszik ki az aeroszol teljes szerves széntartalmának (Rogge et al., 1993). A szerves anyag összetétel ismeretének hiányában koncentrációja az összes szerves szén (TOC) mennyiségéből származtatható. A szerves anyag/TOC tömegarányának pontos értéke azonban így is csak becsülhető. Gray és munkatársai (1986) ezt az értéket 1,2 és 1,4 közé becsülték. Abban az esetben, ha a szerves vegyületek többsége telített és csak néhány oxigéntartalmú csoportot tartalmaz, az 1,2-es tömegarány a megfelelő. A vízoldható szerves vegyületek esetében azonban gyakori a többfunkciós oxigéntartalmú csoportok jelenléte (Saxena et al., 1996), ebben az esetben az 1,4-es tömegarány használata javasolt (Zappoli et al., 1999). Újabb olasz, magyar és német (Zappoli et al., 1999, Havers et al., 1998) kutatások kimutatták, hogy a teljes szén jelentős része hasonló kémiai tulajdonsággal bír, mint a természetes humin- és fulvósavak. Ezen huminszerű anyagok nagy része a finom mérettartományban mutatható ki. Feltételezhető, hogy a TOC lényeges részét vízoldható makromolekulák alkotják, így a szerves anyag/TOC tömegarány értéke lényegesen nagyobbak adódhat. Kiss és munkatársai (2002) igazolták Turpin és munkatársai (2000) feltételezését, miszerint a szerves anyag/TOC

tömegarány ilyen esetben körülbelül 1,9. Meg kell jegyeznünk, hogy ez a tömegarány nem csak huminszerű anyagokra alkalmazható, hanem poláros szerves anyagokra is, mint például mono- és dikarbonsavak (Decesari et al., 2000; Temesi et al., 2000).

1.3. A légköri aeroszol hatásai

A finom aeroszol részecskék fontos szerepet töltenek be a különböző légköri folyamatok szabályozásában (felhő- és csapadékképződés, sugárzás szórása és elnyelése), ezáltal befolyásolják bolygónk klímáját. Az aeroszol részecskék környezetre gyakorolt hatásait méretük, koncentrációjuk és kémiai összetételük határozza meg. Legfontosabb hatásuk optikai tulajdonságukkal függ össze. A részecskék szórják és elnyelik a látható napsugárzást, amely a fény intenzitásának gyengülésével jár. Ezáltal csökkentik a felszín felülről elérő napsugárzást (éghajlati hatások) és befolyásolják azt a távolságot, ameddig a légkörben ellátunk (látótávolság). Továbbá az aeroszol részecskék, mint felhőkondenzációs magvak, meghatározzák a felhők szerkezetét, ezen keresztül a csapadékképződés folyamatait.

Az aeroszol részecskék közvetlenül és közvetve is képesek az éghajlat módosítására. Az éghajlatváltozást az éghajlati kényszerrel jellemezzük, ami egységnyi légoszlopban az energiakészlet külső hatás következtében végbemenő megváltozása.

Az aeroszol közvetlen hatása a részecskék optikai tulajdonságának függvénye. Az aeroszol részecskék kölcsönhatásba lépve a Napból érkező rövidhullámú sugárzással, azt szórják illetve elnyelik, ezáltal befolyásolják a Föld sugárzási mérlegét (Charlson et al., 1991). A sugárzás szórásának eredményeként sugárzásgyengülés következik be, ami negatív éghajlati kényszert eredményez. Ezzel ellentétben az abszorpcióra képes részecskék növelik a troposzféra hőmérsékletét. A közvetlen hatás mértékét a finom, elsősorban a 0,1-1,0 μm -es részecskéken végbemenő szórás határozza meg (Jonas et al., 1995; Molnár et al., 2001). A fényszórás ugyanis abban a mérettartományban jelentős (Mie-féle tartomány), ahol a részecskék mérete összevethető a sugárzás hullámhosszával.

Az aeroszol részecskék mérete mellett az aeroszol összetétele is nagymértékben befolyásolja a részecskék kölcsönhatását a sugárzással (Ten Brink et al., 1997). A szulfát részecskék túlnyomórészt szórják, a szerves vegyületek szórják és abszorbeálják

a napsugárzást. A szerves vegyületek optikai tulajdonságaikból kifolyólag jelentős szerepet töltenek be az aeroszol közvetlen éghajlat módosító hatásának kialakításában (Mazurek et al., 1991, Penner, 1995). A korom részecskéknél leginkább elnyeléssel kell számolni (Rosen et al., 1978).

Az aeroszol sugárzáscsökkentő hatása elsősorban felhőmentes területen érvényesül. A részecskék optikai hatásukat csak nappal képesek érvényesíteni és néhány napos tartózkodási idejük miatt csupán regionális mértékben. Az aeroszol részecskék közvetlen éghajlati kényszerének globális éves átlaga általában $-0,5 \text{ W m}^{-2}$ körül ingadozik (IPCC 1995). Szennyezett területek felett azonban az éghajlati kényszer lokális értéke elérheti akár az -5 W m^{-2} -t is (Charlson et al., 1991).

Az aeroszol részecskék közvetett módon is képesek befolyásolni bolygónk éghajlatát. A részecskék koncentrációjának növekedése a felhőkondenzációs magvak, következésképpen a felhőcseppek számának növekedésével jár, mely növeli a felhők albedóját (Twomey, 1977). A részecskék kondenzációs aktivitását méretük és kémiai összetételük befolyásolja (Hänel, 1976). Minél nagyobb a részecske mérete, illetve vízoldhatósága, annál kisebb túltelítettségre van szükség a kondenzációban aktívvá válásához. A kondenzációs magvak és a felhőcseppek számának összehasonlításából következik, hogy az aktív magvakat finom részecskék alkotják. Termodinamikai számítások igazolták, hogy a finom részecskék jelentős része vízben oldódó anyagokból áll. A vízoldható szerves részecskék mellett a szerves anyag vízoldható hányada is képes felhőkondenzációs magként viselkedni, ezáltal befolyásolva az aeroszol közvetett éghajlati kényszerét.

Az aeroszol részecskék optikai tulajdonsága nem csak az éghajlatra van hatással, hanem jelentősen befolyásolja a látótávolságot is. Részecskementes légkörben akár 330 km távolságra is képesek lennének ellátni. Ennek oka a levegő csekély fényszóró tulajdonsága. A látótávolság az aeroszol kémiai összetételén túl (Horvath, 1992) függ a részecskék méretétől és számától. Az aeroszol részecskék jelentős hányada vízoldható, így a levegő nedvességtartalmának növekedésével növelik méretüket (keresztmetszetüket), következésképpen fényszórási hatékonyságukat.

A fent említettekből is kitűnik, hogy az aeroszol különböző hatásainak kialakításában minden esetben az aeroszol ugyanazon tulajdonságai vesznek részt. Éppúgy nélkülözhetetlen ismernünk a részecskék méreteloszlását és koncentrációját, mint a részecskék kémiai összetételét ahhoz, hogy helytálló becsléseket tehessünk az aeroszol okozta éghajlati kényszerre, illetve meghatározhassuk az aeroszol környezeti

hatását, légköri folyamatokban és különböző elemek biogeokémiai körforgásában betöltött szerepét.

1.4. A légköri finom aeroszol tömegmérlege

A finom aeroszol alkotók különböző légköri folyamatokban betöltött szerepének megértését jelentős mértékben elősegíti, ha a finom tartományban a különböző kémiai összetevők koncentrációját és teljes tömegét meghatározzuk, és felállítjuk a tömegmérleget. Ilyen adatokat Heintzenberg 1989-es összefoglaló munkájában találhatunk, aki az 1986-ig rendelkezésre álló adatok alapján felállította városi és vidéki¹ finom aeroszol tömegmérlegét (1. táblázat). A városi aeroszol esetében az átlagos tömegmérleget európai, japán, kínai és amerikai városokban végezett 21 mérés alapján jellemezte. Az átlagos vidéki aeroszokra vonatkozó tömegmérleget pedig a kontinenseken várostól és ipari forrástól messze fekvő területeken (35 különböző helysín) gyűjtött finom aeroszol összetétele segítségével határozta meg.

	Városi aeroszol	Vidéki aeroszol
Aeroszol teljes tömegkoncentrációja ($\mu\text{g m}^{-3}$)	32	15
SO_4^{2-}	28	37
NO_3^-	6	4
NH_4^+	8	11
Elemi szén	9	5
Szerves szén	31	24
Nem meghatározott	18	19

1. táblázat: Légköri finom aeroszol teljes tömegkoncentrációja és tömegszázalékos összetétele kontinentális környezetben

Városi környezetben a finom aeroszol tömegkoncentrációja kétszerese volt a vidéki finom aeroszolénak. A kémiai összetétel azonban mindkét helyen közel azonos volt. Az össztömeg mintegy 2/3-át a szulfácion és a széntartalmú alkotók tették ki, míg a nitrácion csak 1/20-a volt a teljes tömegnek. Mindkét esetben a széntartalmú anyagnak

¹ közvetlen forrásoktól távoli

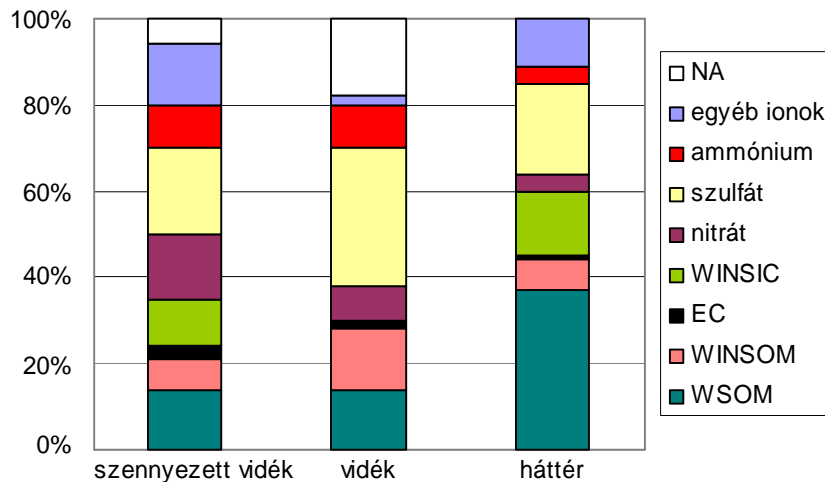
átlagosan 80%-át szerves szén alkotta.

Hasonló tömegmérleget állítottak fel Molnár és munkatársai (1999), amikor közép-európai kontinentális vidéki finom aeroszolt ($2,5 \mu\text{m}$ -nél kisebb részecskék) vizsgálták. A eredmények azt mutatták, hogy a magyarországi regionális aeroszol átlagos összetétele kis mértékben eltér a Heintzenberg által meghatározott „átlagos” vidéki aeroszol összetételétől. A finom aeroszol teljes tömegkoncentrációja közel azonosnak adódott ($21,1 \mu\text{g m}^{-3}$). Az alkotók koncentrációja azonban jelentősen eltért. A szulfát- és nitrátion csupán 19% és 1%-ban járult hozzá az aeroszol teljes tömegéhez. Ezzel szemben a szerves szén mennyisége kétszerese volt a Heintzenberg által meghatározottnak. A szulfátion és a széntartalmú vegyületek együttesen az aeroszol közel 3/4 részét alkották. A szerves szén koncentrációjából 1,5 átváltási tényező alkalmazásával határozták meg a szerves anyag mennyiségét, ami a finom aeroszol 50%-át tette ki. A elemi széntartalom csekély volt (2%). A teljes tömeg 19%-át nem azonosították.

Zappoli és munkatársai (1999) Európa különböző pontjain gyűjtött légköri finom aeroszol ($1,5 \mu\text{m}$ -nél kisebb részecskék) tömegmérlegét határozták meg. Munkájukban a szerves vegyületeket vízdoldhatóságuk alapján csoportosították, ezáltal részletesebb tömegmérleget kaptak (3. ábra). Különböző szennyezetségi szintű levegőből vett finom aeroszol minták szennyezett vidéki (Pó-völgy, Olaszország), vidéki (K-pusztá, Magyarország) és kontinentális háttér (Aspvreten, Svédország) aeroszol jellemzésére adtak lehetőséget. A szennyezettebb területekről a kevésbé szennyezett térségek felé haladva a finom aeroszol tömegkoncentrációja fokozatosan csökken. Míg a Pó völgyében gyűjtött finom aeroszol tömegkoncentrációja $38 \mu\text{g m}^{-3}$, a magyarországi vidéki környezetben $24 \mu\text{g m}^{-3}$ volt, addig a svédországi kontinentális háttéraeroszol tömegkoncentrációja csupán $5,9 \mu\text{g m}^{-3}$ volt.

Mindhárom esetben a finom aeroszol vízdoldható (szerves és szervetlen) hányada jelentős volt (65-75%). A korábbi eredményekhez hasonlóan a fő szervetlen vízdoldható alkotó a szulfát-, a nitrát- és az ammóniumion volt, melyek szennyezett vidéki illetve vidéki környezetben a vízdoldható hányad 62% és 76%-át adták. Ezzel szemben háttér aeroszolban a vízdoldható frakció csupán 1/3-át tették ki. Az aeroszol tömegének 21-43%-át szerves anyag képviselte, melynek koncentrációját az aeroszol vízdoldható- és vízben nem oldódó szerves széntartalmából határozták meg 1,4 és 1,2 átváltási tényezőt alkalmazva. A szerves anyag koncentrációja szennyezett vidéki levegőben $6,2 \mu\text{g m}^{-3}$,

vidéki környezetben $5,0 \mu\text{g m}^{-3}$ és háttéraeroszolban $2,2 \mu\text{g m}^{-3}$ volt. Az antropogén hatással szoros összefüggésben lévő elemi szén koncentrációja lényegesen kisebb volt (közel tizede) a háttéraeroszolban, mint a szennyezett vidéki aeroszolban.



3. ábra: Aeroszol alkotók megoszlása szennyezett vidéki, vidéki és kontinentális háttér aeroszolban, WSOM: vízben oldódó szerves anyag, WINSOM: vízben nem oldódó szerves anyag, EC: elemi szén, WINSIC: vízben nem oldódó szervesetlen szén, NA: nem meghatározott hányad

Az aeroszol széntartalmú vegyületeinek több, mint 75%-át szerves anyag alkotta, aminek több, mint fele vízben oldódott. Szennyezett vidéki illetve vidéki környezetben a vízdoldható szerves anyag 20%-kal járult hozzá az összes vízdoldható hányadhoz. Ezzel szemben a háttér aeroszolban ez az érték jóval nagyobbak mutatkozott (50%). Hasonlóan Molnár és munkatársai által kapott eredményekhez, a finom aeroszol elemi széntartalma mindhárom környezetben csekélynek bizonyult (1-3%).

1.5. Jelen kutatás célja

A finom aeroszol légköri folyamatokban és felhőképződésben betöltött szerepe együttesen függ a részecskék méretétől, koncentrációjától és kémiai összetételétől. A finom aeroszol tömegmérlegének ismerete a részecskeméret függvényében ezért elengedhetetlen ezen folyamatok megértéséhez.

A finom részecskék teljes tartományát tekintve ma már rendelkezünk néhány, a Föld különböző környezetére vonatkozó információval. Az irodalomban azonban kevés munka található (Neusüß et al., 1999, Neusüss et al., 2000, Molnár et al., 2000), amelyben a finom aeroszol tömegmérlegét jóval részletesebb méret szerinti felbontásban határozták meg.

Kutatási munkánk célja a finom aeroszol tömegmérlegének meghatározása nyolc mérettartományban (0,03-1,7 μm), vidéki levegőben (regionális háttér) K-pusztán, az Országos Meteorológiai Szolgálat Háttérlégszennyezettség-mérő Állomásán évszakosan és napszakosan.

Eredményeink hozzájárulhatnak a közép-kelet-európai térség, ezen belül Magyarország fölötti légköri aeroszol éghajlati hatásainak megbecsléséhez, a látótávolság csökkenése okainak felméréséhez, illetve az ezek megszüntetéséhez szükséges környezetvédelmi intézkedések tudományos megalapozásához.

2. MÉRÉSI MÓDSZEREK: MINTAVÉTEL ÉS KÉMIAI ANALÍZIS

2.1. Mintavétel

Disszertációmban részletesen elemzett aeroszol mintákat K-pusztán (46° 58' É, 19° 33' K), az Országos Meteorológiai Szolgálat Háttérlégszennyezettség-mérő Állomásán gyűjtöttük. A mérőállomás az Alföldön található Kecskeméttől 15 km-re északnyugati, Budapesttől 70 km-re délkeleti irányban. A térség átlagos tengerszint feletti magassága 100-200 m közötti. A mérőállomás egy erdei tisztáson, közvetlen szennyező forrásoktól távol helyezkedik el, amelynek következtében az aeroszol minták az ún. regionális, kontinentális háttér levegő jellemzésére adnak módot.

A mintákat 2000 nyarán és telén valamint 2001 tavaszán és őszén gyűjtöttük (2. táblázat). Az aeroszol kémiai összetételének napszakos vizsgálata érdekében napi két mintát vettünk: a nappaliak a napkeltétől napnyugtáig, míg az éjszakaiak napnyugtától napkeltéig tartó időszakra vonatkoznak. A levegőt a felszíntől 10 m magasságban lévő mintavételi csövön keresztül egy 13 fokozattal rendelkező, kisnyomású impaktoron szívtuk át (ELPI: Electrical Low Pressure Impactor, Dekati Ltd), 26,4 l min⁻¹ áramlási sebességgel. Az alumínium fóliára gyűjtött mintákat az elemzésig fagyasztószekrényben tároltuk.

Évszak	Mintavétel ideje	Nappali minták száma	Éjszakai minták száma	Analízis
Nyár	2000. 07. 29. – 2000. 08. 14.	13	13	TC, IO, WSOC
Tél	2001. 01. 31. – 2001. 02. 03.	4	4	TC, IO, WSOC
Tavasz	2001. 04. 02. – 2001. 04. 06.	4	5	TC, IO, WSOC
Ősz	2001. 10. 23.- 2001. 10. 27.	4	4	TC, IO, WSOC

TC: összes szén, IO: szerves ionok, WSOC: vízoldható szén

2. táblázat: Mintavételi körülmények

A mintavételkor alkalmazott impaktor mellett, hogy a 0,03-10,77 µm-es mérettartományban folyamatosan méri a részecskék számának nagyság szerinti eloszlását, lehetőséget ad arra, hogy a fokozatonként összegyűlt aeroszol részecskék kémiai összetételét is meghatározzuk. Az egyes fokozatokhoz tartozó, aerodinamikai

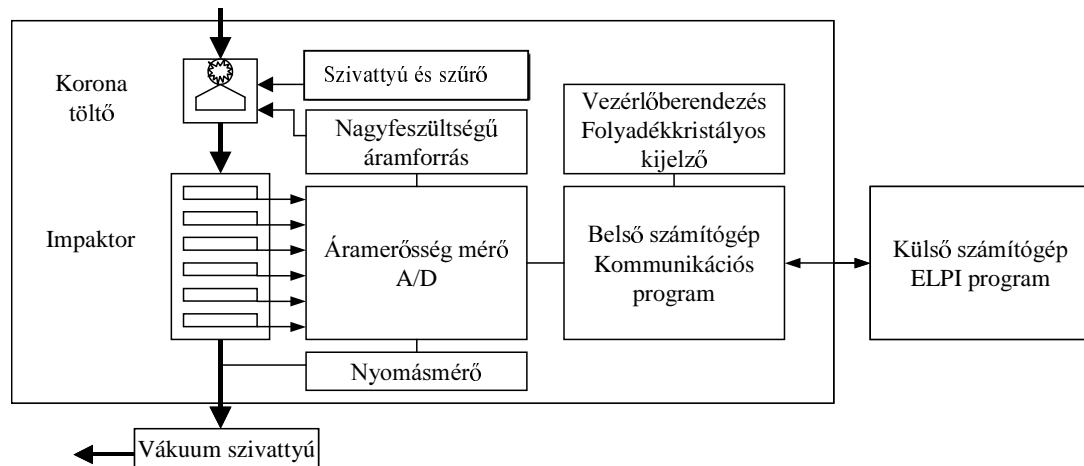
átmérőre vonatkozó ún. alsó vágási értékeket (az egyes fokozatokon felfogott legkisebb részecskék mérete) és geometriai átlag vágási értékeket (adott fokozathoz tartozó geometriai átlagméret) a 3. táblázatban foglaltuk össze. A részecskék aerodinamikai átmérője megadja annak az egységnyi sűrűségű, gömb alakú részecskének a méretét, amelyre a levegőben ugyanolyan közegellenállás hat, mint a tényleges részecskére.

fokozat	Alsó vágási méret (µm)	Geometriai átlagméret (µm)
1	0,03	0,04
2	0,06	0,08
3	0,11	0,14
4	0,18	0,22
5	0,27	0,34
6	0,42	0,53
7	0,68	0,84
8	1,05	1,34
9	1,70	2,10
10	2,60	3,30
11	4,20	5,41
12	6,97	8,66
13	10,77	-

3. táblázat: Az ELPI fokozatain felfogott legkisebb részecskék mérete és a fokozatokhoz tartozó geometriai átlagméretek

Az impaktor (ELPI) működése az aeroszol részecskék feltöltésén, tehetetlenségi osztályozásán és elektromos detektálásán alapul (4. ábra). A mintavevőbe belépő aeroszol részecskék először egypólusú pozitív elektromos mezőn merőleges irányban áramlanak át, amelynek során az impaktorba lépés előtt elektromosan feltöltődnek. Az elektromos mezőt egy dióda típusú korona töltő hozza létre. A töltési zóna után elektromos csapda helyezkedik el, amely eltávolítja az ionokat és a kb. 20 nm-nél kisebb töltött részecskéket. A részecskék ezután kerülnek a 13 fokozatú impaktorba, amely aerodinamikai átmérőjük szerint osztályozza őket. Az impaktor fokozatai egymástól elektromosan szigeteltek. Az egyes fokozatokon összegyűjtött töltött részecskék elektromos áramot hoznak létre, amelyet sokcsatornás áramerősség-mérő megfelelő csatornája regisztrál. Adott csatornán mért áramerősség arányos az adott fokozaton gyűjtött részecskék számával. A mérőberendezésbe beépített számítógép az elektromos jeleket szám szerinti eloszlássá alakítja. A készülék az adatregisztrációt 5 perces

időfelbontással végzi, amely a részecskeszám méreteloszlás időbeli alakulásának nyomon követését teszi lehetővé.



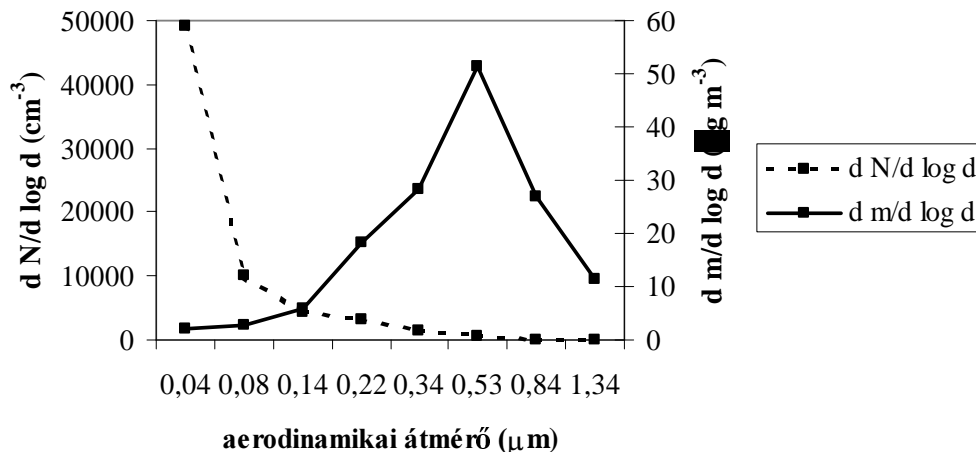
4. ábra: Az ELPI sematikus rajza

Egységnyi sűrűségű, gömb alakú részecskéket feltételezve a részecskeszám méreteloszlása átszámítható felület és tömeg méreteloszlássá (5. ábra). A részecskék sűrűsége eltérhet a feltételezett 1 g cm^{-3} értéktől. Stein és munkatársai (1994) a $0,25 \mu\text{m}$ átmérőjű részecskék átlagos sűrűségét $1,6$ és $1,8 \text{ g cm}^{-3}$ közé becsülték. A részecskék tényleges sűrűségét elméletileg meg lehet határozni a különböző alkotók koncentrációja alapján. A valóságban azonban ez a becslés csak nehezen és jelentős hibával végezhető el. Ennek okai az alábbiakban foglalhatók össze (Temesi et al., 2001).

- Az aeroszol összes tömegének meghatározásakor jelentős bizonytalansággal kell számolni (lásd később).
- Egyazon minta összes alkotóját (elsősorban a nyomanyagok) nem tudjuk meghatározni.
- A fő összetevők közül a széntartalmú, főleg a szerves, alkotók összes tömegének közvetlen mérése nem megoldott. (Csak a szén mennyiségét mérjük, a vegyületekben lévő egyéb atomok/molekula csoportok tömegét nem.)
- A részecskék vizet is tartalmaznak, amelyet közvetlenül nem tudunk mérni. A részecskék vízfelvételét az aeroszol részecskéket alkotó összetevők nedvszívó képességének figyelembe vételével lehet becsülni. Mivel a szerves

vegyületek higroszkópos tulajdonságait kevésbé ismerjük, ezért a becslés bizonytalan.

A felsorolt okok miatt munkánk során az 1 g cm^{-3} részecske sűrűséget alkalmaztuk, amellyel a sűrűséget valószínűleg (maximálisan 30%-kal) alulbecsültük.



5. ábra: Az aeroszol részecskék számának és tömegének méret szerinti eloszlása a nyári éjszakai mintákban

Mint minden aeroszol mintavétel során, az ELPI alkalmazásakor is néhány hibával kell számolnunk (McMurry, 2000). Az első lehetséges hibaforrás, hogy a kisebb méretű és nagyobb mobilitású részecskéket már a koronatöltőben „elveszítjük” (a töltő e részecskék számára hatékony impaktorként működik). Ezt a hibát a szám szerinti koncentrációsámításnál figyelembe kell venni (Marjamäki et al., 2000). Mivel ezek a részecskék nem lépnek be az impaktorba, így a kémiai analízis során meghatározott aeroszol alkotók koncentrációja valamelyest kisebb, mint tényleges légköri koncentrációjuk. A részecskeveszteség a $d < 20 \text{ nm}$ -es mérettartományban jelentős (Marjamäki et al., 2000), azonban az ELPI által gyűjtött mérettartományban (30 nm felett) az elveszett részecskék száma csekély. További hibát eredményezhet, hogy néhány kevésbé illékony („semi-volatile”), elsősorban szerves vegyület a mintavevőben elpárologhat. Turpin és munkatársai (2000) által végzett vizsgálatok azonban kimutatták, hogy e hiba mértéke elhanyagolható. Előfordulhat, hogy a részecskék egy része lesodródik a mintavevő fóliáról. Ez a hibaforrás jelentősen csökkenthető/kiküszöbölhető, ha a mintavevő fóliát valamilyen jól tapadó bevonattal (gélek, olaj, stb.) látjuk el. Kémiai analízis céljából gyűjtött minták esetében azonban csak bevonat nélküli fóliák alkalmazhatók. Ismeretes, hogy a relatív nedvesség

befolyásolja a részecskék lesodródását (Stein et al., 1994, Chang et al., 1999). Az idézett munkák megerősítik azt a feltételezést, amely szerint a relatív nedvességtartalom növekedésével csökken a lesodródó részecskék száma, mivel a relatív nedvességtartalom növekedésével a higroszkópos részecskék egyre több vizet abszorbeálnak, „jól tapadó” oldatcseppeket alkotnak. A mintavétel során további hibát jelenthet az, hogy kis méretű (néhány 10 nm-es), nagy diffúziós együtthatójú részecskék megjelenhetnek az impaktor felső, a durva részecskéket felfogó fokozatain (Marjamäki et al., 2000), következésképpen a készülék a durva részecskék számszerű koncentrációját felülbecsülheti.

A mintavétel idején a különböző meteorológiai adatok (hőmérséklet, relatív nedvességtartalom, rövidhullámú sugárzás, csapadékszint, szélesebesség, szélirány) gyűjtése órás időfelbontásban történt. Az évszakokhoz tartozó átlagos relatív nedvességtartalom és hőmérséklet értékeket a 4. táblázatban foglaltuk össze.

	Relatív nedvességtartalom (%)		Hőmérséklet (°C)	
	nappal	éjszaka	nappal	éjszaka
Tavaszi	46	68	14,4	6,8
Nyári	49	83	26,6	17,3
Őszi	61	85	8,7	4,5
Téli	73	81	0,8	-1,2

4. táblázat: Átlagos relatív nedvességtartalom és hőmérséklet a mintavétel során K-pusztán

2.2. Kémiai analízis

Mintavétel után az impaktor fóliákat egyenként csomagolva, fagyasztva tároltuk. A kémiai analízis előtt a mintákat tartalmazó alumínium fóliákat két részre vágtuk. A fóliák egyik feléből a szerves ionok (NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^-) és a vízoldható szén analízisét végeztük el. A mintákat 1 cm^3 nagy tisztaságú Milli-Q vízben 14 órán át áztattuk. Az oldatokat membránszűrőn (pórusátmérő: $0,22 \mu\text{m}$, Millex®-GV, Millipore) szűrtük át a nem oldódó részecskék eltávolítása céljából. A fóliák másik feléből az aeroszol összes széntartalmát határoztuk meg, mely nem igényelt további előkészítést.

A minták szervesen ion alkotóinak analízisét Waters Quanta 4000 (Waters) zóna kapilláris elektroforézis készülékkel végeztük (Krivácsy and Molnár, 1997). A kapilláris használatának előnye, hogy elektromos ellenállása nagy, ezért minimális hőterhelés mellett nagy elektromos térerősség ($100-500 \text{ V cm}^{-1}$) alkalmazására van lehetőség, amellyel az elválasztás hatékonysága jelentősen növelhető. A kis belső átmérő miatt a kapillárisban lévő elektrolit keveredése gyakorlatilag kizárható, ezért szabad elektrolit mellett is jó elválasztás érhető el. A kapilláris elektroforézis további előnyei közé tartozik, hogy minimális ($5-10 \cdot 10^{-9} \text{ dm}^3$) mintatérfogatot igényel és a detektálás a kapillárisban közvetlen módon megvalósítható.

Az alkalmazott poliimid védőréteggel bevont kvarc kapilláris méretei: belső átmérő $75 \mu\text{m}$, külső átmérő $360 \mu\text{m}$, teljes hossz 58 cm , effektív hossz (a kapilláris hossza a detektorig) 50 cm . A kapilláris mérések előtti kondicionálása anionok esetén $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ nátrium-hidroxiddal, kationok esetén $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ sósavval 20 percig, majd az alkalmazott pufferrel 45 percig történt. Mérések közötti öblítést az alkalmazott pufferrel végeztük 2 percig. A mintavétel hidrosztatikai injektálással valósult meg, melynek során a mintatartót 30 másodpercig 10 cm -es magasságba emelve nyomáskülönbséget idéztünk elő a minta kapillárisba történő bejuttatásához. Mérés során a kapillárisra adott elválasztási feszültség kationok esetén 20 kV , anionok esetén -20 kV volt. Az indirekt UV detektálás hullámhossza az anionok mérése során 254 nm , kationoknál 185 nm volt.

Az anionok meghatározása során alkalmazott puffer összetétele $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ kristályos nátrium-kromát (Fluka) és $2,5 \text{ V/V\%}$ Anion-BT (Waters) volt. A kationos puffer $13,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ hidroxizovajsavat (Fluka), $3,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ koronaétert (Merck-Schuchardt) és $5,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 4-metil-benzil-amint (Fluka) tartalmazott. A kationok és anionok standard oldatait analitikai tisztaságú vegyszerekből készítették. Az oldatokat az analitikai mérőgörbe elkészítéséhez és az analitikai módszer megbízhatóságának vizsgálatára használtuk fel. A standard oldatok és a pufferek elkészítéséhez nagy tisztaságú Milli-Q vizet (Millipore) használtunk.

Az adatgyűjtést és az elektroferogramok kiértékelését MAXIMA szoftver segítségével végeztük. Az alkotók mennyiségét a csúcs alatti területek integrálásával határoztuk meg. A mérések előtt az analitikai rendszer tisztaságáról minden esetben vakminta elemzésével győződünk meg, amely az aeroszol mintákkal azonos módon

kezelt tiszta alumínium fólia volt. Az egyes ionok kimutatási határ értékeit az 5. táblázatban foglaltuk össze.

Alkotók	Kimutatási határ
ammóniumion	0,06 mg dm ⁻³
káliumion	0,07 mg dm ⁻³
kalciumion	0,03 mg dm ⁻³
nátriumion	0,03 mg dm ⁻³
magnéziumion	0,02 mg dm ⁻³
kloridion	0,03 mg dm ⁻³
szulfátion	0,04 mg dm ⁻³
nitrátion	0,09 mg dm ⁻³
szén	0,9 µg

5. táblázat: A vizsgált alkotók kimutatási határ értékei

Az aeroszol minták összes szén és vízoldható szén tartalmának meghatározása EGA (Evolved Gas Analysis) módszerrel történt. A méréseket TOC ASTRO 2100 készülék (Zellweger Analitics) szilárd mintabeviteli egységével végeztük. A készülék a mintában található szénvegyületeket nagy hőmérsékleten (680 °C) réz(I)-oxid katalizátor segítségével szén-dioxiddá oxidálja. A keletkező szén-dioxidot nem diszperzív infravörös detektor méri. A mintában jelenlevő szén mennyiségére az égetés során keletkezett szén-dioxid mennyiségéből következtethetünk.

A széntartalom meghatározásakor a mintát tartalmazó alumínium fólia ismert méretű részét a készülék kvarc csónakjába helyeztük. A vízoldható szén meghatározása során a csónakba kifűtött kvarc szűrőt helyeztünk, melyre ismert térfogatú (0,5 cm³) mintát juttattunk. A mérés kezdetekor a csónak 50 mm-t haladt előre a start helyre, ahol a készülék felvette az alapvonalat. Majd a csónak 2,8 mm s⁻¹ sebességgel végighaladt a készülék kemencéjében (reaktorcső), miközben a minta oxidálódott tiszta oxigénben. A reaktorcső hossza 100 mm, melynek hátsó részében található a réz-oxid katalizátor. A katalizátor optimális működési hőmérséklete 680°C. A csónak a kemencén áthaladva a kemence hátsó, legmagasabb hőmérsékletű részébe jut, ahol 135 másodpercet tartózkodik. A teljes integrálási idő 170 másodperc volt.

A minták széntartalmának meghatározása előtt szénre nézve 1 g dm⁻³-es kálium-hidrogén-ftalát (Fluka) oldattal analitikai mérőgörbét vettünk fel. A szén mennyiségét a csúcs alatti területek integrálásával határoztuk meg. A termogramok értékelését LabCalc nevű program segítségével végeztük. A mérések előtt az analitikai rendszer tisztaságáról minden esetben vakminta elemzésével győződünk meg, amely a mintákkal azonos

módon kezelt tiszta alumínium fólia volt. A szén kimutatási határ értékét az 5. táblázat tartalmazza.

3. EREDMÉNYEK ÉS AZ EREDMÉNYEK ÉRTÉKELÉSE

3.1. A finom részecskék kémiai összetétele és tömegmérlege

Az aeroszol részecskék fizikai és kémiai tulajdonságai, következésképpen környezetre gyakorolt hatásai térben és időben nagymértékben változnak. Ennek oka nem csak az, hogy az év különböző szakaszában a részecskék forrásai eltérő minőségűek és intenzitásúak, hanem az is, hogy a légkör állapota, azaz a meteorológiai körülmények is jelentősen változnak. Az aeroszol hatásainak pontosabb megértéséhez elengedhetetlen a részecskéket alkotó összetevők időbeli változásait vizsgálni.

A K-pusztán évszakosan gyűjtött finom aeroszol átlagos tömegkoncentrációját valamint a vízdoldható szerves ionok (NH_4^+ , K^+ , SO_4^{2-} és NO_3^-), az összes szén (TC) és a vízdoldható szerves szén (WSOC) koncentrációját a 6. táblázatban foglaltuk össze. A táblázatban szereplő értékek a finom aeroszol nyolc mérettartományában mért tömegkoncentrációk összegével egyenlő. Az egyes mérettartományokhoz tartozó koncentráció adatokat a Melléklet tartalmazza.

Koncentráció [$\mu\text{g m}^{-3}$]	Tavasz		Nyár		Ősz		Tél	
	nappal (4)*	éjszaka (5)	nappal (13)	éjszaka (13)	nappal (4)	éjszaka (4)	nappal (4)	éjszaka (4)
aeroszol össztömeg	27,5±8,0	35,0±15,6	21,6± 8,4	29,5±11,6	35,6±5,4	57,3±30,8	21,3±6,8	24,0±4,1
ammóniumion	1,1±0,4	1,3±0,6	2,0±0,8	2,4±1,5	1,0±0,3	1,6±1,0	0,8±0,4	0,9±0,1
káliumion	0,1±0,04	0,2±0,1	0,5±0,7	1,1±1,9	0,2±0,1	0,3±0,3	0,1±0,1	0,1±0,1
szulfácion	2,6±0,7	3,0±1,5	6,2±3,6	6,8±4,8	2,0±0,8	2,7±1,6	1,6±0,6	1,7±0,3
nitrácion	1,2±1,0	1,6±0,8	0,1±0,1	0,3±0,2	1,2±0,2	2,5±1,5	1,2±1,1	1,5±0,5
TC ^a	3,2±1,6	4,7±2,6	2,9±1,0	4,2±1,0	7,0±1,1	10,4±3,2	3,1±0,5	3,1±0,5
WSOC ^a	1,4±0,7	2,0±0,9	2,0±0,5	2,8±1,2	1,5±0,5	2,4±1,2	1,1±0,4	1,3±0,2
kation-anion arány	0,87	0,87	0,95	1,10	1,01	0,97	0,87	0,90
ammónium/szulfát ekvivalens arány	1,14	1,16	0,85	0,94	1,33	1,52	1,34	1,46
WSOC/TC	0,44	0,41	0,68	0,66	0,22	0,23	0,35	0,42

^a: TC és WSOC koncentrációja a szén tömegével kifejezve ($\mu\text{gC m}^{-3}$)

*: zárójelben a minták száma

6. táblázat: A K-pusztán évszakosan gyűjtött finom aeroszol átlagos tömegkoncentrációi és főbb mért összetevőinek koncentrációi valamint a mérések szórása

A finom aeroszol össztömege szezonális változást mutatott, ami az év során eltérő forraserősséget feltételez. A legnagyobb tömegkoncentrációt ősszel mértük, nappal és éjszaka egyaránt. Általánosságban megállapítható, hogy minden évszakban az aeroszol átlagos tömegkoncentrációja éjszaka meghaladta a nappal mért értékeket. Ennek lehetséges oka a keveredési réteg vastagságának napközbeni változásában keresendő. A délutáni óráktól kezdődően a keveredési rétegvastagság fokozatos csökkenésével az aeroszol részecskék talajközeli koncentrációja megnő.

A finom aeroszol fő alkotói közé tartoznak a szervesetlen ionok (ammónium, szulfát, nitrát) és a széntartalmú részecskék. A szulfát-, ammónium-, nitrát- és káliumion a finom aeroszol tömegének körülbelül 40%-át alkották nyáron, ezzel szemben a többi évszakban ez a hányad kisebb volt, 12-18%-ot tett ki. Méréseink alapján a finom aeroszol kalcium-, nátrium-, magnézium- és kloridion tartalma a tömegmérés szempontjából elhanyagolható.

Minden évszakban a szulfácion volt a legnagyobb tömegkoncentrációban megtalálható szervesetlen ion, mely a szervesetlen tömeg – az NH_4^+ , K^+ , SO_4^{2-} és NO_3^- össztömege – 39-70%-át adta. Nyáron az aeroszol tömegének átlagosan 1/4-ét, az év többi részében kevesebb, mint 10%-át tette ki. Nyáron a második legnagyobb tömegkoncentrációjú szervesetlen alkotó az ammóniumion volt, mely az aeroszol tömegének közel 10%-át képviselte. A többi évszakban az ammónium hozzájárulása az aeroszol össztömegéhez 3-4% között változott, évszaktól függetlenül az aeroszol szervesetlen tömegének 21-23%-át alkotta. A többi évszakban azonban a nitrácion koncentráció a nyári értékhez képest több, mint ötszörösére megnőtt, ezáltal a második legjelentősebb vízoldható szervesetlen alkotóvá lépett elő. Míg nyáron a nitrácion a szervesetlen tömeg csupán 1-3%-át tette ki, addig tavasszal a szervesetlen tömeg 1/4-ét, ősszel és télen átlagosan 1/3-át adta. Nyár kivételével az aeroszol össztömegéhez 3-6%-ban járult hozzá.

A szervesetlen ionok koncentrációjában jelentős szezonális változást figyelhettünk meg. Az ammónium- és a szulfácion koncentrációjában a maximum értéket nyáron, a minimum értéket télen tapasztaltuk. A nyári koncentrációk mintegy 2-4-szer nagyobbak voltak a többi évszakban mért értékeknél. A nyári maximum a jelentős fotokémiai aktivitásnak tulajdonítható. Az előző két ionhoz hasonlóan a vízoldható kálium legnagyobb koncentrációját nyáron mértük, ami feltételezhetően biogén forrásból

származott (pl. bioaeroszol részecskék²). Ez a megállapítás azon a tényen alapul, hogy a mintavételi helyet körülvevő növényzet biológiai aktivitása³ nyáron a legnagyobb és a káliumion koncentrációjában megfigyelt szezonális változás a vegetáció változásait tükrözi. Nyáron a káliumion hozzájárulása a szerves tömeghez 6% (nappal) és 10% (éjszaka) volt. A szulfáttól, ammóniumtól és káliumtól eltérően a nitrát koncentrációjában megfigyelhető szezonális ingadozás nyári minimumot és a hideg évszakokban maximumot mutatott. Nyáron a nitrátion átlagos koncentrációja nappal $0,1 \mu\text{g m}^{-3}$, éjszaka $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ volt. A többi évszakban mért koncentráció lényegesen nagyobb volt, nappal 12-szerese, éjszaka 5-8-szorosa a nyári értéknek. A nitrát szezonális koncentrációváltozása elsősorban az ammónium-nitrát illékonyságából következik (Stelson et al., 1979). A nitrát illékonysága miatt, nagyobb hőmérsékleten (nyáron) elsősorban gáz fázisban salétromsav-gőzként fordul elő. Ezzel szemben kisebb hőmérsékleten a nitrát túlnyomórészt aeroszol fázisban található. Az aeroszol nitráttartalmának kialakításában a levegő nedvességtartalma is jelentős szerepet tölt be. Termodinamikai számítások és mérési eredmények azt mutatják, hogy nagyobb nedvességtartalom mellett a folyadék fázis előfordulása sokkal valószínűbb (Harrison et al., 1994). Ebből következően, míg nappal az őszi és téli nitrátkoncentráció közel azonos volt, addig éjszaka az ősszel tapasztalt nagyobb nedvességtartalom miatt, az őszi koncentráció volt a nagyobb.

A napszakos koncentrációváltozás minden szerves ion esetében azonos volt. Évszaktól függetlenül az éjszakai ionkoncentrációk meghaladták a nappali értékeket.

Az ammóniumion és a szulfátion ekvivalensben kifejezett mennyiségét összevetve azt tapasztaltuk, hogy tavasszal, ősszel és télen az ammónium/szulfát arány az egységnyi értéket meghaladta (6. táblázat). Az ammónium túlsúlyban volt a szulfáthoz képest, amiből az következik, hogy az ammónium egy része ammónium-nitrátként volt jelen az aeroszolban. Megvizsgálva az ekvivalens kation-anion arányt (6. táblázat) látható, annak ellenére, hogy nyáron a szulfát az ammóniumhoz képest feleslegben volt, a kation-anion arány értéke 1 körüli. Ez arra enged következtetni, hogy a kálium lényeges szerepet tölt be a finom aeroszol ionmérlegének szabályozásában.

² Bioaeroszol részecskék: elsődleges forrásból származó, biológiai eredetű részecskék (baktériumok, vírusok, pollenek, spórák, növényi és állati „törmelék”).

³ A növényzet anyagcseréje során különböző vegyületek (pl. illékony szerves vegyületek, kálium-klorid) szabadulnak fel.

Ősszel a kation-anion arány szintén megközelítőleg egységnyi értéknek adódott (1,01 nappal, 0,97 éjszaka). Tavasszal és télen az arány 0,9 körüli volt, ami az aeroszol részecskék savas karakterét feltételezi (Kerminen et al., 2001). Mivel tavasszal és télen az ammónium túlsúlyban volt a szulfáthoz képest, a savas jelleg a nitrátióznak tulajdonítható.

A finom aeroszol részecskék TC tartalma minden évszakban jelentős volt. Tavasszal, ősszel és télen napszaktól függetlenül a TC koncentrációja meghaladta a szulfát mennyiségét. A legnagyobb TC koncentrációt ősszel mértük, amely több, mint kétszerese volt a többi évszakban mért értéknek. Ennek lehetséges oka az őszi mezőgazdasági munkákhoz kapcsolódó biomassza (avar és tarló) égetés. Minden évszakban azonos napszakos koncentrációváltozást figyeltünk meg. Tavasszal, nyáron és ősszel a szén koncentrációja éjszaka közel 50%-kal nagyobb volt, mint a nappali értékek. Télen csekély mértékű napszakos koncentrációváltozást tapasztaltunk.

A széntartalmú részecskék hatásainak kialakításában jelentős szerepet töltenek be a vízoldható szerves részecskék. A WSOC koncentrációjának évszakos változása nyári maximumot és téli minimumot mutatott. A nyáron tapasztalt nagyobb koncentráció valószínűleg a jelentős fotokémiai aktivitásnak köszönhető. A WSOC minden évszakban azonos napszakos változást mutatott. Az éjszakai koncentrációk meghaladták a nappal mért értékeket, ami feltehetően a keveredési rétegvastagság napközbeni változásának tulajdonítható.

Az aeroszol széntartalmának vízoldható hányada 22% és 68% között változott. A WSOC legnagyobb mértékben nyáron, a legkisebb mértékben ősszel járult hozzá a szénkoncentrációhoz. Annak ellenére, hogy a szén mennyisége ősszel volt a legnagyobb, csupán 22%-a (nappal) és 23%-a (éjszaka) oldódott vízben. Feltételezéseink szerint az intenzív biológiai kibocsátás és a levegőben lejátszódó fotokémiai reakciók nagyban hozzájárulnak a nagy vízoldható hányad kialakulásához. Ellenben a kis vízoldható rész friss részecske képződést jelezhet, mely közvetlen forrásból (pl. őszi biomassza égetés) származik. A fotokémiai folyamatok lehetséges szerepét alátámasztja az, hogy nyáron a nagy szulfátkoncentráció mellett az aeroszol WSOC tartalma is jelentős volt. A WSOC az összes széntartalom 68%-át jelentette nappal és 66%-át éjszaka. Tavasszal és télen a szerves anyag vízoldható hányada 35-44%-ot tett ki.

Meg kell jegyeznünk, hogy míg nyáron az aeroszol összes vízoldható alkotója (szervetlen ionok és vízoldható szerves anyag) körülbelül 50%-át jelentette a finom

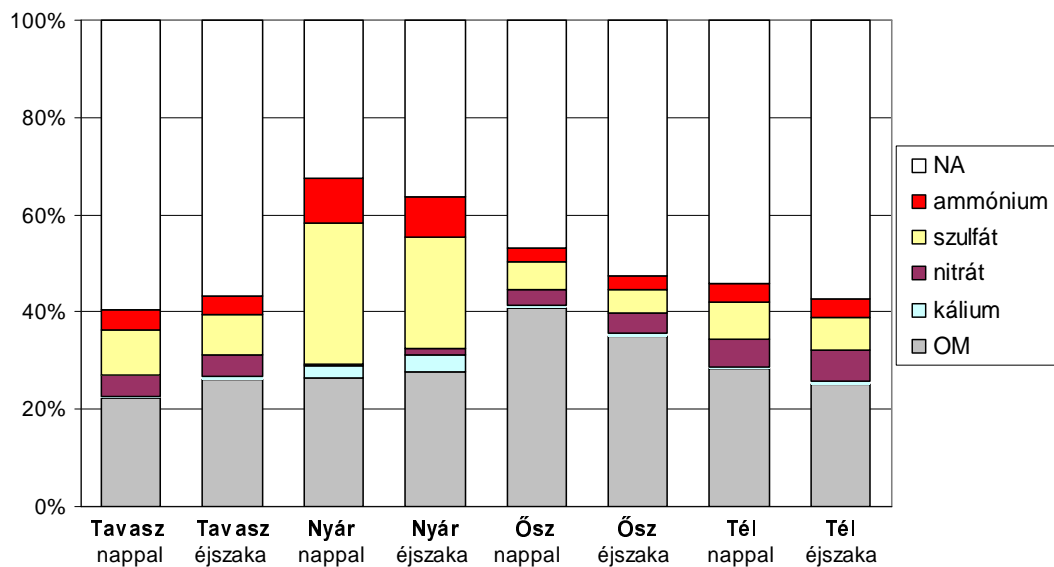
aeroszol össztömegének, addig ez az érték a többi évszakban 25%-nál kevesebb volt. Az adatok alapján feltételezhető, hogy nyáron a részecskék higroszkóposabbak, mint az év többi részében, kiemelkedő szerepet betöltve az aeroszol optikai tulajdonságainak szabályozásában. A higroszkópos részecskék nagy jelentőséggel bírnak a tömegmérleg szempontjából is, hiszen koncentrációjuk függvényében változik az aeroszol részecskék vízfelvétele.

Az aeroszol részecskék tömegkoncentrációja és az alkotók koncentrációja alapján meghatározható az alkotók részaránya, azaz felállítható a finom aeroszol tömegmérlege. Ehhez azonban szükséges ismernünk a szerves anyag koncentrációját, mely az aeroszol széntartalmából származtatható (lásd 1.2. alfejezet). Kiss és munkatársai a K-pusztán gyűjtött finom aeroszolra meghatározták a szerves anyag/WSOC valamint szerves anyag/TOC tömegarányokat egyaránt (Kiss et al., 2002). A finom aeroszol szilárd fázisú extrakciója során elválasztott vízoldható szerves alkotók elemanalízisével meghatározott tömegarány 1,9-nek adódott. A WSOC azon részére, melyet az extrakció során nem sikerült elválasztani, az előző értéknél nagyobb, 2,3-as tömegarányt becsültek. Ezen értékek figyelembevételével a 2,1-es szerves anyag/WSOC tömegarány használatát javasolták. A vízoldhatatlan szerves hányad vizsgálatával (vizes extrakció, szekvenciális extrakció) meghatározták a széntartalmú vegyületek további csoportjaihoz tartozó tömegarányokat. Ezek alapján kiszámították a szerves anyag/TOC tömegarányt, melynek értékét 1,9-2,0 közé becsülték. Ez az érték az irodalomban (Gray et al., 1986, Zappoli et al., 1999) korábban használatos tömegarányok legtöbbjét meghaladja.

A kémiai analízis során meghatározott TC koncentrációkból ($\mu\text{gC m}^{-3}$ egységben), a feltételezhető kémiai jelleg alapján megfelelőnek ítélt 1,9-es szerves anyag/TC tömegarány alkalmazásával kiszámítható a szerves anyag tömegkoncentrációja. Így lehetőség nyílik a finom aeroszol részecskékre vonatkozó tömegmérleg felállítására a 6. táblázat adatainak felhasználásával, melynek eredményeként az 6. ábrán bemutatott átlagos összetételt kaptuk.

Meg kell jegyeznünk, hogy az általunk mért TC koncentráció az aeroszol széntartalmú alkotóinak (elemi szén és szerves szén) együttes mennyiségét jelenti. A minták széntartalmából a kis koncentrációk miatt eljárásunkkal elemi szén- és szerves széntartalmat csak jelentős bizonytalansággal lehet meghatározni. Az elemi szén mennyisége azonban független optikai méréssel is meghatározható. Az aeroszol fényelnyelési együtthatóját mérve, mely közel 100%-ban az elemi szénnek köszönhető,

a tömegabszorpciós együttható ($10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) segítségével az elemi szén tömegkoncentrációja meghatározható. A K-pusztán mért fényelnyelési együttható adatainkat felhasználva az elemi szén koncentrációja $0,3 \mu\text{g m}^{-3}$ -nek adódott. Ez az érték jó egyezést mutat Molnár és munkatársai (1999) k-pusztai adataival, melyek szerint a $2,5 \mu\text{m}$ -nél kisebb aeroszol részecskék elemi szén koncentrációja $0,5 \mu\text{g/m}^3$, mely az aeroszol teljes széntartalmának csupán 6-8%-át teszi ki. Ez a kis elemi szén koncentráció arra enged következtetni, hogy az általunk mért TC tömeg gyakorlatilag szerves alkotónak tekinthető.



6. ábra: A K-pusztán gyűjtött finom aeroszol átlagos tömegszázalékos összetétele a mért aeroszol össztömeg és a detektált alkotók koncentrációjának figyelembevételével.

NA: nem meghatározott, OM: szerves anyag

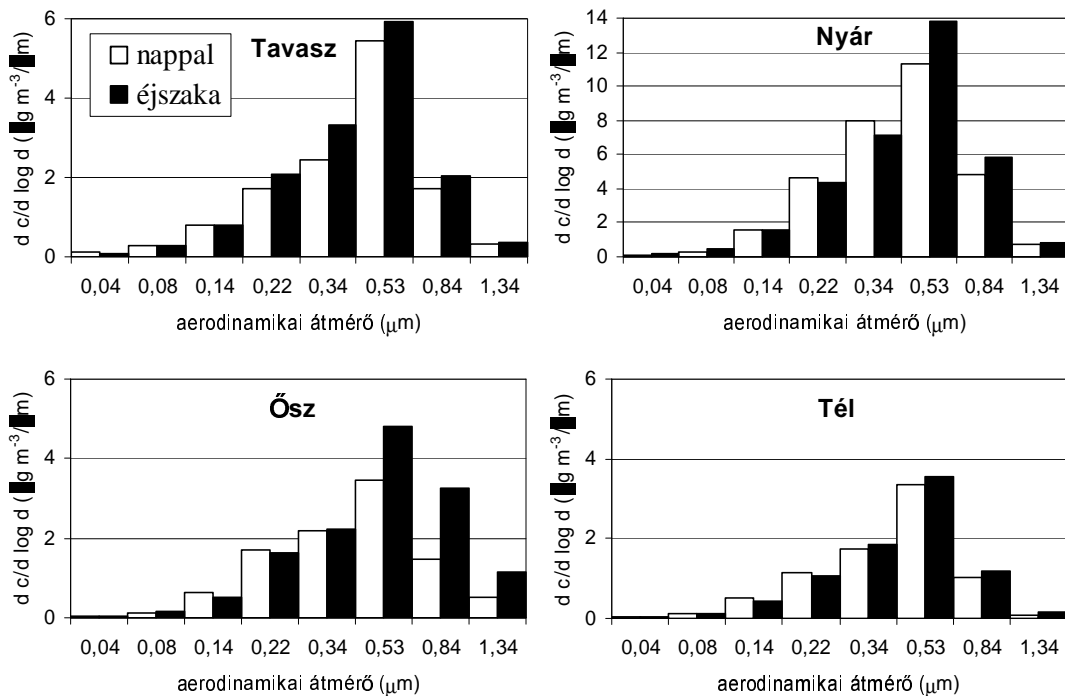
(Az összetevők szórását (6. táblázat) az áttekinthetőség miatt nem ábrázoltuk.)

Az 6. ábrából látszik, a finom aeroszol tömegmérlege szezonális változást mutatott. Az aeroszol tömegének évszaktól függően 40-67%-át sikerült azonosítanunk. A nem meghatározott hányad a víztartalom figyelembevételével jelentősen csökkenhet (Schwartz, 1996). A fennmaradt nem azonosított hányad feltételezéseink szerint vízben oldhatatlan, ásványos eredetű alkotókból áll (Mészáros et al., 1997).

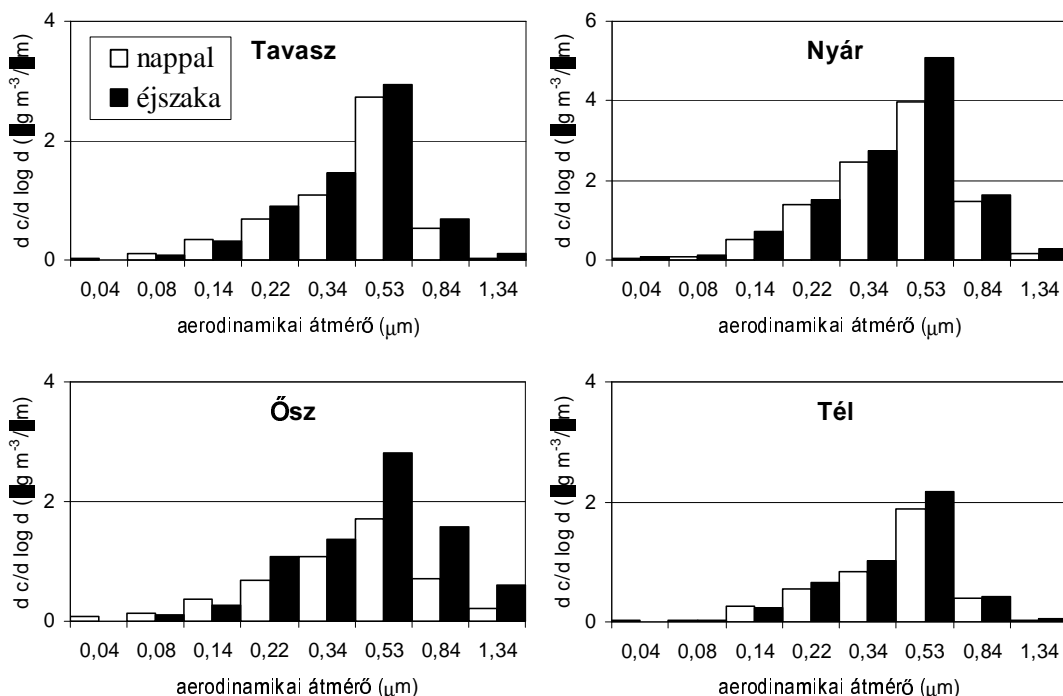
3.2. A légköri finom aeroszol alkotóinak méret szerinti eloszlása

Az aeroszol hatása nemcsak a részecskék koncentrációjától és kémiai összetételétől, hanem a részecskék méretétől is függ. Ezért e jellemzőket (lásd 3.1. alfejezet) nem elég a finom aeroszol egészéről ismerni, hanem a részletesebb méret szerinti eloszlás ismerete is elengedhetetlen.

Mint az a 6. táblázatból is kitűnik, a finom aeroszol fontos szervesetlen alkotói a szulfát és az ammónium. A 7. és 8. ábrán a szulfácion és az ammóniumion méreteloszlása látható évszak és a napszak függvényében. Évszaktól és napszaktól függetlenül a szulfát és az ammónium méreteloszlása hasonló volt. Mindkét ion koncentrációját egymódusú eloszlás jellemezte, melynek maximumát a $0,53 \mu\text{m}$ részecskeméretnél találtuk. A $0,53 \mu\text{m}$ átmérőjű részecskék a finom aeroszol szulfáttartalmának 34-43%-át, ammóniumtartalmának 34-50%-át tették ki.



7. ábra: A szulfácion méret szerinti eloszlása évszak és napszak függvényében (A szulfácion koncentrációjának szórását (lásd Melléklet) az áttekinthetőség miatt nem ábráztuk.)



8. ábra: Az ammóniumion méret szerinti eloszlása évszak és napszak függvényében (Az ammóniumion koncentrációjának szórását (lásd Melléklet) az áttekinthetőség miatt nem ábráztuk.)

Az aeroszol részecskék vízdoldható alkotóinak méret szerinti eloszlása nagymértékben függ a relatív nedvességtartalomtól. Ezen összetevők higroszkópos tulajdonságaiknak köszönhetően a relatív nedvességtartalom növekedésével egyre több vizet abszorbeálnak, ezáltal az aeroszol részecskék mérete növekszik. A szulfát- és az ammóniumion esetében egyaránt megfigyelhettük ezt a jelenséget. Mindkét ion átlagos részecskemérete megváltozott a napszakok közötti relatív nedvességtartalom különbség miatt (7. táblázat). A tömeggel súlyozott átlagos részecske átmérő (MMD) a következő összefüggéssel számítható:

$$MMD = \frac{\sum_{i=1}^8 (c_i \cdot d_i)}{\sum_{i=1}^8 c_i}$$

ahol

c_i : adott fokozathoz tartozó tömegkoncentráció [$\mu\text{g m}^{-3}$]

d_i : adott fokozathoz tartozó geometriai átlagméret [μm]

A szulfát- és ammóniumion méret szerinti eloszlásánál megfigyelhető, hogy éjszaka a megnövekedett nedvességtartalom miatt a méreteloszlás a nappalihoz képest a nagyobb részecskék mérettartományába tolódott el. Ennek eredményeképp a részecskék átlagos mérete megnőtt. A legnagyobb átlagos részecskeméret növekedést ősszel figyelhettük meg, amikor a szulfát esetében 18%-kal, az ammónium esetében 19%-kal nőtt az átlagos részecskeméret. A részecskeméret növekedés oka a napszakok közötti relatív nedvességtartalom- és hőmérsékletkülönbség.

MMD (μm)	Szulfát		Ammónium		Nitrát		Kálium	
	nappal	éjszaka	nappal	éjszaka	nappal	éjszaka	nappal	éjszaka
Tavaszi	0,47	0,47	0,46	0,47	0,53	0,50	0,58	0,52
Nyári	0,48	0,50	0,47	0,48	0,52	0,51	0,42	0,40
Őszi	0,49	0,58	0,47	0,56	0,55	0,52	0,40	0,43
Téli	0,46	0,48	0,45	0,46	0,49	0,47	0,54	0,46

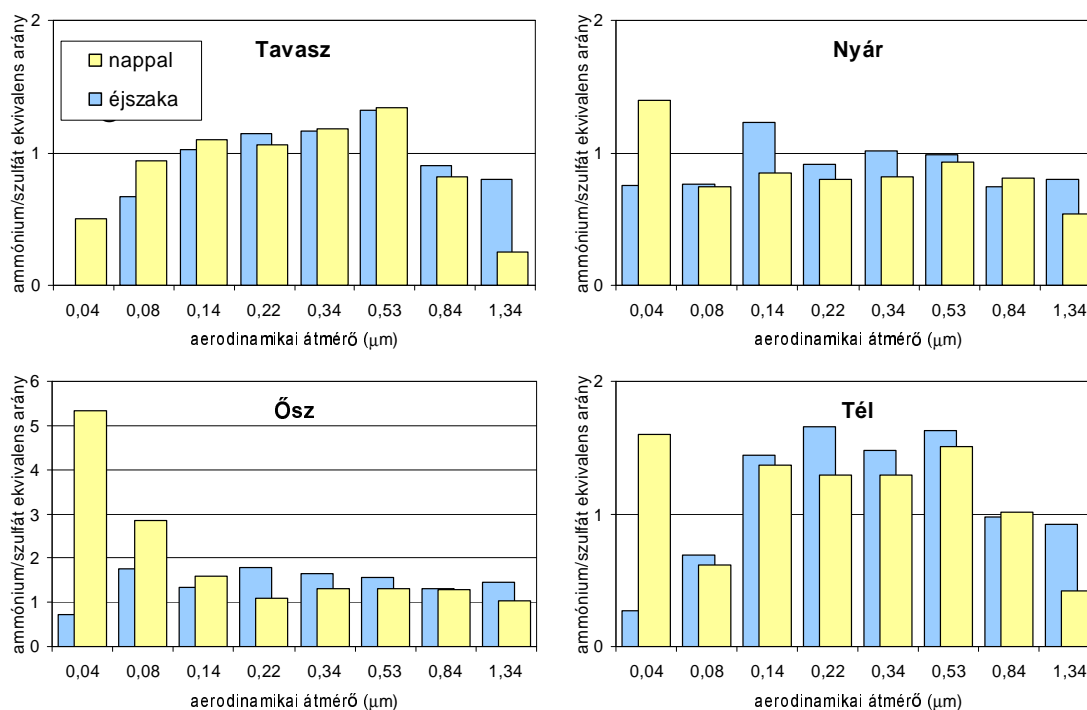
7. táblázat: A vizsgált szervesetlen ionok tömeggel súlyozott átlagos átmérője (MMD) az évszak és a napszak függvényében

Az alkotók méret szerinti eloszlásának jellegéből következtethetünk a részecskék keletkezésének módjára valamint azokra a légköri folyamatokra, melyekben légköri tartózkodásuk során részt vettek. A gázfázisú ún. prekursor vegyületek oxidációja során kis gőznyomású vegyületek keletkeznek, melyek nukleáció útján fázist váltanak. A gázrészecske átalakulással keletkező 0,1 μm -nél kisebb (ultrafinom) aeroszol részecskék nagy koncentrációja friss aeroszol képződést jelez. A mintavétel során ebben a mérettartományban a szulfát- és az ammóniumionok mennyisége csekély volt, azaz az aeroszolnak nem volt állandó utánpótlása, ami ún. „öregedett”⁴ aeroszolra utal. Az aeroszol részecskék légköri tartózkodásuk során különböző légköri folyamatokban vesznek részt, miközben átlagos méretük megnő, összetételük megváltozik. A folyamatot öregedési folyamatnak nevezzük.

Régóta ismert, hogy az ammónium és a szulfát aeroszol fázisban elsősorban ammónium-szulfát vagy ammónium-hidrogén-szulfát formájában fordulnak elő. Összevetve a szulfátion és ammóniumion ekvivalensben kifejezett mennyiségét, az 1:1 arányhoz közeli értéket kapunk (9. ábra, 8. táblázat), mely alátámasztja az ammónium-szulfát jelenlétét a finom aeroszol összes mérettartományában. Némely esetben az

⁴ légköri folyamatokban részt vett

aeroszol kevesebb ammóniumot tartalmazott, mint amennyi szükséges volt a szulfát közömbösítéséhez. Az ammónium-szulfát arány legnagyobb eltérést az egységnyi értéktől a 0,04 μm -es és 1,34 μm -es részecskék esetében tapasztaltuk. Ekkor a szulfát egy része az ammóniumtól eltérő kationokhoz (pl. káliumion) kötődött. A legnagyobb ammónium/szulfát arányokat ősszel figyelhettük meg. Ősszel az ammónium részben ammónium-nitrát formájában volt jelen. Mint korábban említettük, a finom aeroszol nitráttartalma nyáron volt a legkisebb, ősszel a legnagyobb. Korábbi méréseink azt mutatták, hogy nyáron a nitrát a nagyobb részecskékhez kapcsolódik, emiatt nyáron a 10 μm -nél kisebb részecskék esetében a nitrát tömeggel súlyozott átlagos átmérőjét 2 μm -nek találtuk (Temesi et al., 2001). Nem kizárt annak a lehetősége, hogy a nitrát egy része nyáron a gáz fázisú salétromsav és a talaj eredetű durva részecskék (pl. karbonát) kölcsönhatásából képződik (Wolff, 1984). A nitrát a finom aeroszol tartományban elsősorban ammónium-nitrát formájában fordul elő. Illékonyága miatt az ammónium-nitrát koncentrációja nyáron lényegesen kisebb.



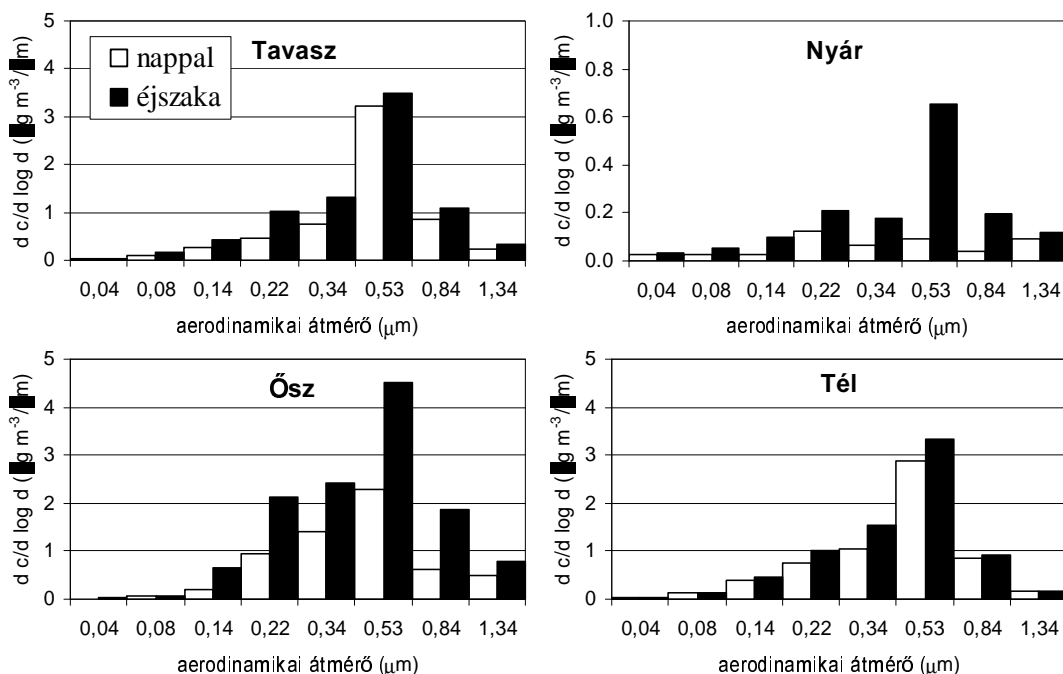
9. ábra: Ammónium/szulfát ekvivalens arány a részecskeméret függvényében

Méret-tartomány (µm)	Tavasz		Nyár		Ősz		Tél	
	nappal	éjszaka	nappal	éjszaka	nappal	éjszaka	nappal	éjszaka
0,03-0,06	0,5 ±0,4	*	1,4 ±0,5	0,8 ±0,3	5,3 ±2,3	0,7 ±0,7	1,6 ±1,2	0,3 ±0,3
0,06-0,11	0,9 ±0,4	0,7 ±0,3	0,7 ±0,2	0,8 ±0,3	2,8 ±1,2	1,8 ±0,8	0,6 ±0,3	0,7 ±0,3
0,11-0,18	1,1 ±0,3	1,0 ±0,2	0,9 ±0,2	1,2 ±0,3	1,6 ±0,3	1,3 ±0,3	1,4 ±0,5	1,4 ±0,2
0,18-0,27	1,1 ±0,3	1,1 ±0,3	0,8 ±0,1	0,9 ±0,2	1,1 ±0,3	1,8 ±0,6	1,3 ±0,4	1,7 ±0,1
0,27-0,42	1,2 ±0,2	1,2 ±0,3	0,8 ±0,1	1,0 ±0,2	1,3 ±0,3	1,6 ±0,6	1,3 ±0,3	1,5 ±0,1
0,42-0,68	1,3 ±0,3	1,3 ±0,3	0,9 ±0,1	1,0 ±0,2	1,3 ±0,3	1,6 ±0,6	1,5 ±0,4	1,6 ±0,2
0,68-1,05	0,8 ±0,2	0,9 ±0,4	0,8 ±0,2	0,7 ±0,2	1,3 ±0,4	1,3 ±0,6	1,0 ±0,4	1,0 ±0,2
1,05-1,70	0,3 ±0,2	0,8 ±0,3	0,5 ±0,2	0,8 ±0,2	1,0 ±0,4	1,4 ±0,5	0,4 ±0,4	0,9 ±0,6

*: Az ammónium koncentrációja kimutatási határ érték alatt

8. táblázat: Ammónium/szulfát ekvivalens arány a részecskeméret függvényében a 75%-os megbízhatósági intervallummal

Az aeroszol nitráttartalmának méret szerinti eloszlását a különböző évszakokban a 10. ábrán mutatjuk be. Tavasszal, ősszel és télen napszaktól függetlenül a nitrátion méret szerinti eloszlása a szulfátionhoz hasonlóan egymódusú volt, 0,53 µm-es maximummal. A 0,42-0,68 µm-es mérettartományban található nitrát a finom aeroszol nitráttartalmának 36-55%-át adta.

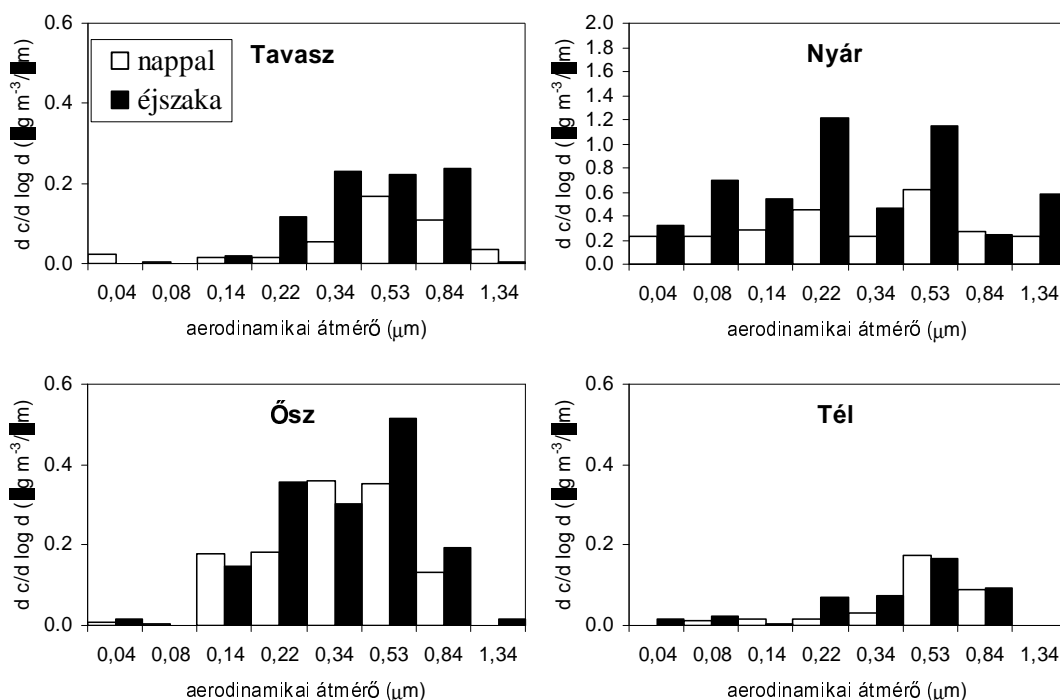


10. ábra: A nitrátion méret szerinti eloszlása évszak és napszak függvényében (A nitrátion koncentrációjának szórását (lásd Melléklet) az áttekinthetőség miatt nem ábráztuk.)

Nyáron a méreteloszlás a többi évszakban tapasztalttól eltért. Nappal a nitrátion tömege a mérettartományok között egyenletesen oszlott el, mely feltételezhetően illékonyaságából fakad. A képződött ammónium-nitrát a nagy hőmérséklet (26,6°C) miatt termikusan elbomlott. Éjszaka csupán a 0,42-0,68 µm-es mérettartomány nitrátkoncentrációja tért el a többi mérettartományhoz tartozó értéktől.

Minden évszakban a nitrát átlagos részecskemérete éjszaka 0,5-5%-kal kisebb volt a nappali méretnél (lásd 7. táblázat). Ennek oka a napszakok közötti hőmérsékletkülönbségben keresendő. Az éjszakai órákban a hőmérséklet csökkenése az aeroszol fázisnak kedvez a gázfázissal szemben, mivel az ammónium-nitrát termikus bomlásának hatékonysága lecsökken.

A kálium előfordulása az aeroszolban természetes forrásokra vagy biomassza égetésre utal (Gaudichet et al., 1995). A szervetlen ionok közül a káliumion esetében figyelhetjük meg a legnagyobb eltéréseket az évszакosan meghatározott méret szerinti eloszlások között (11. ábra).



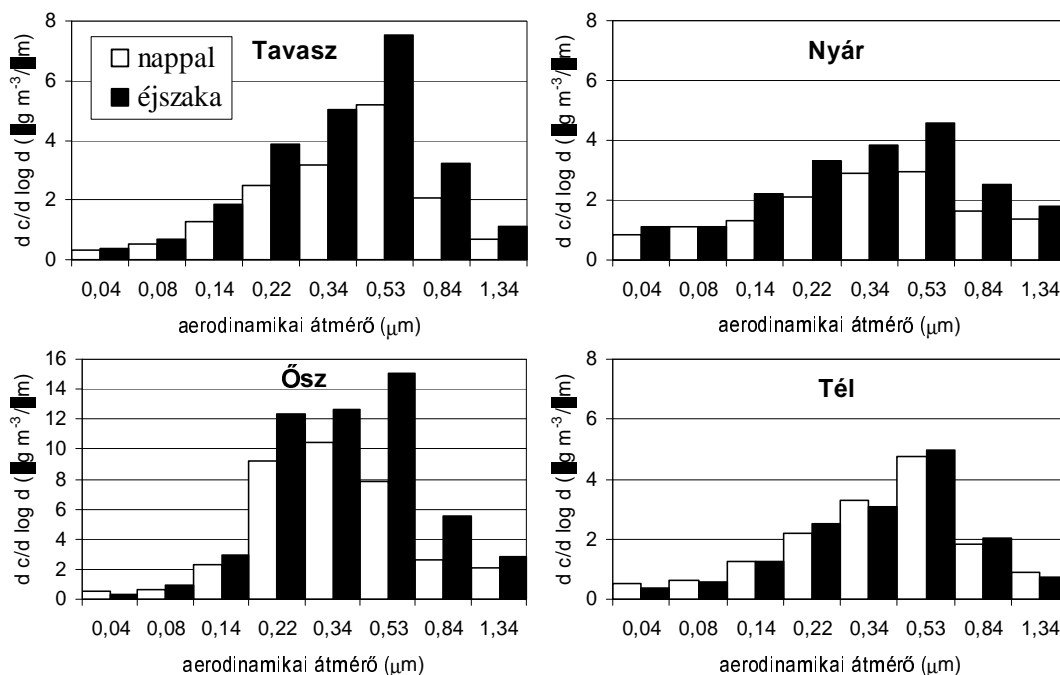
11. ábra: A káliumion méret szerinti eloszlása évszak és napszak függvényében (A káliumion koncentrációjának szórását (lásd Melléklet) az áttekinthetőség miatt nem ábrázoltuk.)

Tavasszal, ősszel és télen a káliumion koncentrációja közel azonos volt ($0,1-0,3 \mu\text{g m}^{-3}$). Ezekben az évszakokban a káliumion a finom aeroszol tömegének kevesebb, mint 1%-át adta. A kis káliumkoncentráció összefüggésben van a vegetációs periódussal, melynek biológiai aktivitása a mintavétel idején kicsi volt. Mindhárom évszakban nappal és éjszaka a káliumion méreteloszlása egymódusú volt. A finom aeroszol káliumtartalmának jelentős hányadát a $0,18-1,05 \mu\text{m}$ mérettartományban találtuk. Ősszel a káliumion tömege a $0,11 \mu\text{m}$ és $1,05 \mu\text{m}$ közötti mérettartományban koncentráldott. Az ennél kisebb és nagyobb méretű részecskék káliumtartalma elhanyagolható volt (nappal 1%-a, éjszaka 2%-a az aeroszol össztömegének). Mindhárom évszakban az ultrafinom mérettartomány káliumtartalma csekély volt, a káliumion össztömegének kevesebb, mint 8%-át adta. A finom aeroszol káliumtartalma nyáron volt a legnagyobb, nappal ($0,5 \mu\text{g m}^{-3}$) és éjszaka ($1,1 \mu\text{g m}^{-3}$) egyaránt. Nyáron a káliumion nappal 2,3%-át, éjszaka 3,7%-át adta az aeroszol tömegének. Ebben az évszakban az ultrafinom részecskék tömege és mennyisége jelentőssé vált, melynek következtében a kálium részecskék átlagos átmérője kicsi volt (lásd 7. táblázat).

A TC méret szerinti eloszlása az év különböző szakaszában eltérő volt (12. ábra) (Temesi et al., 2003). A szén túlnyomó részét az akkumulációs tartományban ($0,1-1 \mu\text{m}$) mértük. Tavasszal és télen a TC koncentrációja napszaktól függetlenül egymódusú eloszlást mutatott, melynek maximuma a $0,42-0,68 \mu\text{m}$ -es mérettartományban volt. A méreteloszlás jellegéből következően a szén nagy része ún. „öregedett” aeroszol formájában volt jelen, mely feltételezhetően szerves aeroszol transzportjából származott. Mindemellet nem volt elhanyagolható az ultrafinom aeroszol szénkoncentrációja, mely új részecske képződés eredménye. Az új részecske képződés nyáron volt a legintenzívebb, amely helyi biogén forrásra utal. Az ultrafinom szén tömegének szezonális változása a mintavételi helyet körülvevő növényzet biológiai aktivitásával volt összhangban.

Nyáron a TC méreteloszlása éjszaka kétmódusúvá vált. A legkisebb részecskéknél jelentkező maximum a tömegmérésben ugyan jelentéktelennek tűnhet, de a részecskék számát tekintve minden bizonnyal jelentős. A kis részecskék nagy száma intenzív szén részecske képződésre utal a mérőállomás környezetében. Az új részecskék feltételezhetően intenzív biológiai forrásból származtak (Gelencsér et al., 2002). Nem kizárt annak a lehetősége, hogy a környező tűlevelű erdő által kibocsátott illékony szerves szénhidrogének oxidációja szerepet játszott a képződési folyamatban. A

legfontosabb túlevelű erdő által kibocsájtott illékony szerves szénhidrogének a gyűrűs szénvázú α - és β -pinén, melyek a légkörbe kerülve az ózon és a hidroxilgyök közreműködésével kémiai reakció útján átalakulnak (Warneck, 1988). A folyamat során keletkező kis gőznyomású szerves vegyületek nukleációval fázist váltanak, növelve az aeroszol szerves anyag tartalmát.



12. ábra: A TC méret szerinti eloszlása évszak és napszak függvényében (A TC koncentrációjának szórását (lásd Melléklet) az áttekinthetőség miatt nem ábráztuk.)

Az ősszel tapasztalt különösen nagy szénkoncentráció nappal és éjszaka egyaránt a többi évszaktól eltérő méreteloszlásban jelent meg. Ősszel a TC közel 80%-a a 0,18-0,68 μm mérettartományban dúsult, ami élesen elkülönült az ennél kisebb és nagyobb mérettartományoktól. A nagy szénkoncentráció valószínűleg az őszre jellemző mezőgazdasági munkákhoz kapcsolódó biomassza égetés eredménye.

A légköri finom aeroszol két domináns alkotója a szulfátion és a szén. Hogy összehasonlíthassuk jelentőségüket a különböző mérettartományokban, kiszámoltuk koncentrációik arányait, melyeket a 9. táblázatban foglaltunk össze.

Mérettartomány (μm)	Tavaszi		Nyári		Őszi		Téli	
	nappal	éjszaka	nappal	éjszaka	nappal	éjszaka	nappal	éjszaka
0,03-0,06	3,1 \pm 0,7	4,5 \pm 1,2	11,0 \pm 2,7	5,0 \pm 1,7	16,0 \pm 5,4	9,4 \pm 5,4	10,1 \pm 3,0	10,4 \pm 3,5
0,06-0,11	2,0 \pm 0,5	2,5 \pm 0,5	3,6 \pm 0,7	2,3 \pm 0,8	5,0 \pm 0,5	6,2 \pm 1,3	4,8 \pm 1,3	4,8 \pm 0,6
0,11-0,18	1,6 \pm 0,3	2,3 \pm 0,4	0,8 \pm 0,1	1,4 \pm 0,3	3,7 \pm 0,6	5,6 \pm 0,9	2,5 \pm 0,4	3,1 \pm 0,3
0,18-0,27	1,5 \pm 0,5	1,8 \pm 0,5	0,4 \pm 0,1	0,8 \pm 0,1	5,4 \pm 0,7	7,7 \pm 1,6	1,9 \pm 0,4	2,4 \pm 0,2
0,27-0,42	1,3 \pm 0,3	1,5 \pm 0,4	0,4 \pm 0,1	0,5 \pm 0,1	4,7 \pm 0,7	5,7 \pm 1,1	1,9 \pm 0,3	1,7 \pm 0,2
0,42-0,68	1,0 \pm 0,2	1,3 \pm 0,3	0,3 \pm 0,1	0,3 \pm 0,1	2,3 \pm 0,4	3,1 \pm 1,0	1,4 \pm 0,3	1,4 \pm 0,1
0,68-1,05	1,2 \pm 0,3	1,6 \pm 0,5	0,3 \pm 0,1	0,4 \pm 0,1	1,8 \pm 0,6	1,7 \pm 0,8	1,8 \pm 0,4	1,7 \pm 0,2
1,05-1,70	2,3 \pm 0,4	3,3 \pm 0,9	1,8 \pm 0,6	2,1 \pm 0,4	4,0 \pm 1,3	2,5 \pm 0,8	9,9 \pm 4,6	5,2 \pm 2,0

9. táblázat: Szén-szulfát arány a részecskeméret függvényében
a 75%-os megbízhatósági intervallummal

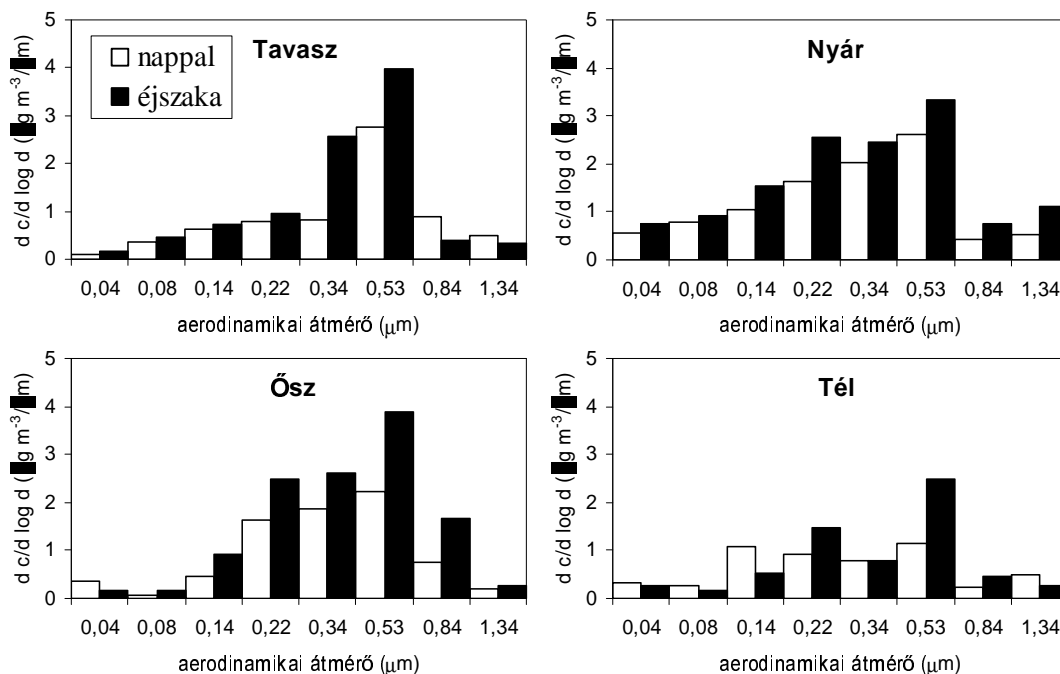
A táblázatból kiderül, hogy tavasszal, ősszel és télen a szén koncentrációja minden mérettartományban meghaladta a szulfátion mennyiségét (szén/szulfát arány >1). Nyáron azonban a 0,18 μm és 1,05 μm közötti mérettartományban a szulfátion jelentősége megnőtt, azaz ebben a tartományban az aeroszol domináns összetevője a szulfátion volt (ammónium-szulfát) és nem a szén. Mivel az aeroszol közvetlen éghajlatmódosító hatását elsősorban a 0,1-1,0 μm -es részecskék (optikailag aktív tartomány) határozzák meg, az éghajlati hatásban nyáron a főszerep valószínűleg az ammónium-szulfáté.

A táblázat adatai azt mutatják, hogy tavasszal, nyáron és télen a 0,42 μm -es részecskemérettől kezdődően a szén-szulfát arány növekszik a részecskeméret csökkenésével. A 0,68 μm részecskeméret felett ismét növekszik az arány. Korábbi méréseink alapján (Temesi et al., 2001) a szén-szulfát arány növekedése tovább folytatódik a durva részecskék tartományában, amely egy másik szénforrást feltételez. Ez valószínűleg a növényzet által kibocsátott elsődleges bioaeroszol, mely elsősorban a durva mérettartományban található. Ősszel a szén-szulfát arány részecskeméret szerinti eloszlása eltér az év többi részében tapasztaltaktól. Ebben az évszakban az értékek lényegesen nagyobbak és a részecskeméret növekedésével a szén-szulfát arány csökkenése nem folyamatos, illetve a legkisebb értéket 0,68 μm -nél találjuk. Ennek oka, hogy míg ősszel a szén nagy mennyiségben képződik (biomassza égetés), addig a szulfátion mennyisége csekély a nyáron tapasztalathoz képest a gyenge fotokémiai aktivitás miatt.

Az adatokból az is kitűnik, hogy az ultrafinom részecskék túlnyomórészt széntartalmú alkotókból állnak. Mivel az aeroszol számszerű koncentrációjának

maximuma a legkisebb részecskék mérettartományában található, a korábbi elgondolással ellentétben a széntartalmú alkotók jelentősebb szerepet tölthetnek be az aeroszol részecskék számának szabályozásában, mint a szulfácion (Twomey, 1971, Wigley, 1989, Mészáros, 1992, Jones et al., 1994).

A kontinentális vidéki aeroszol széntartalmának jelentős részét alkotják a vízzoldható szerves vegyületek, melyeknek méret szerinti eloszlását a 13. ábrán mutatjuk be.



13. ábra: A WSOC méret szerinti eloszlása évszak és napszak függvényében (A WSOC koncentrációjának szórását (lásd Melléklet) az áttekinthetőség miatt nem ábrázoltuk.)

Méréseink alapján a különböző évszakokban tapasztalt WSOC méreteloszlás jelentősen eltért egymástól. Tavasszal és nyáron a WSOC egymódusú eloszlással jellemezhető, azonban a WSOC eloszlása a mérettartományok között nyáron más képet mutatott, mint tavasszal. Mindkét évszagnál éles koncentráció különbséget figyelhettünk meg a 0,53 μm-es és annál nagyobb részecskék között. A WSOC képződése részletesen nem ismert, azonban feltételezhetően – mint már korábban utaltunk rá - a fotokémiai aktivitás és a folyadék fázisban végbemenő kémiai reakciók elősegítik képződését (Decesari et al., 2002). Adataink közvetve alátámasztják ezeket a feltételezéseket. A legnagyobb WSOC koncentrációt nyáron mértük (lásd 6. táblázat), amikor legnagyobb a

napsugárzás erőssége. Ezen alkotók legnagyobb részét az akkumulációs tartományban találtuk, ahol a részecskék a szulfáthoz hasonlóan folyadékfázisú reakciókban vehetnek részt (Hering et al., 1997). Ezzel szemben ősszel és télen a méreteloszlás szabálytalan alakúvá vált. Ennek lehetséges oka ősszel a biomassza égetés, télen pedig a háztartási fa- és széntüzelés a közeli falvakban.

Az ultrafinom mérettartományban a szén jelentős része vízdoldható volt minden évszakban (10. táblázat), ami fontos lehet a felhőképződés szempontjából. Ez különösen nyáron volt hangsúlyos, amikor a 0,1 μm -nél kisebb részecskék esetében a WSOC az összes szén 68%-át (nappal) és 73%-át (éjszaka) alkotta. A WSOC tömegének több, mint 50%-át a 0,18-0,68 μm -es mérettartományban találtuk, amely tavasszal és télen a TC 28-46%-át tette ki. Ezzel szemben nyáron ez a hányad jóval nagyobb volt, nappal a TC 80%-a és éjszaka 71%-a volt vízdoldható. A megnövekedett vízdoldható hányad miatt, a WSOC befolyásolhatja a szerves aeroszol részecskék optikai tulajdonságait. Ősszel a WSOC tömegének több, mint 70%-a a 0,18-0,68 μm -es mérettartományban volt. A nagy WSOC koncentráció azonban a TC tömegének csupán 21%-át (nappal) és 23%-át (éjszaka) adta.

Mérettartomány (μm)	Tavasz		Nyár		Ősz		Tél	
	nappal	éjszaka	nappal	éjszaka	nappal	éjszaka	nappal	éjszaka
0,03-0,06	27 \pm 13	45 \pm 21	63 \pm 11	66 \pm 13	66 \pm 39	43 \pm 19	66 \pm 20	78 \pm 16
0,06-0,11	68 \pm 22	68 \pm 21	72 \pm 9	82 \pm 15	9 \pm 3	18 \pm 7	43 \pm 18	27 \pm 16
0,11-0,18	49 \pm 19	40 \pm 10	81 \pm 11	70 \pm 12	20 \pm 6	31 \pm 10	88 \pm 6	40 \pm 11
0,18-0,27	32 \pm 12	25 \pm 10	78 \pm 10	77 \pm 6	18 \pm 3	20 \pm 4	42 \pm 11	59 \pm 5
0,27-0,42	25 \pm 11	51 \pm 15	70 \pm 8	64 \pm 9	18 \pm 1	21 \pm 5	24 \pm 7	26 \pm 11
0,42-0,68	53 \pm 15	53 \pm 14	89 \pm 10	73 \pm 9	28 \pm 3	26 \pm 7	24 \pm 5	50 \pm 11
0,68-1,05	44 \pm 13	12 \pm 5	26 \pm 7	31 \pm 7	29 \pm 4	30 \pm 11	12 \pm 6	23 \pm 4
1,05-1,70	67 \pm 25	30 \pm 14	37 \pm 13	62 \pm 11	10 \pm 4	10 \pm 3	55 \pm 17	37 \pm 17

10. táblázat: A szén vízdoldható hányada (%) a részecskeméret függvényében a 75%-os megbízhatósági intervallummal

3.3. A légköri finom aeroszol tömegmértékének méret szerinti eloszlása

Az aeroszol kémiai összetételének méret szerinti meghatározása elengedhetetlen a részecskék hatásainak megértéséhez. Az aeroszol részecskék méret szerinti eloszlásából következtethetünk képződésük módjára, forrásainak milyenségére. A tömegmérték méret szerinti meghatározásával további információt szerezhetünk az aeroszol keletkezéséről, történetéről és légköri folyamatokban betöltött szerepéről.

Az ELPI által detektált szám szerinti eloszlásból számított aeroszol tömegkoncentráció adatokat a Melléklet tartalmazza. Ezeket az értékeket összehasonlítva a kémiai analízis során meghatározott alkotók tömegének összegével, megállapítható, hogy az impaktor által számított tömeg az első három fokozat (0,03-0,18 μm) esetében lényegesen kisebb, mint a kémiai analízissel meghatározott alkotók együttes tömege. Akár egy-két nagyságrend eltérés is megfigyelhető. Ennek lehetséges okai a 2.1. alfejezetben felsoroltakban keresendő. Meg kell azonban említeni, hogy az ELPI mérésekkel párhuzamosan alkalmazott nagytérfogatú mintavevővel gyűjtött aeroszol részecskék össztömege összevethető az ELPI által gyűjtött aeroszol számított össztömegével. Az összehasonlítás létjogosultságát alátámasztja, hogy az ultrafinom részecskék tömege a finom aeroszol össztömegének csupán néhány százalékát teszi ki. A jelentős tömegeltérés miatt az első három fokozathoz tartozó tömegkoncentrációt az általunk meghatározott alkotók tömegének összegével becsültük meg. Ezek az adatok feltehetően a valódi koncentrációérték alsó határának felelnek meg.

Az aeroszol részecskék a relatív nedvességtartalom függvényében tartalmazznak vizet. Nagyobb nedvességtartalom mellett a víz fontos alkotója az aeroszoknak, kisebb nedvességtartalomnál azonban az aeroszol részecskék jóval kevesebb vizet képesek abszorbeálni. A relatív nedvességtartalom növekedésével az aeroszol részecskék mindaddig szilárdak maradnak, míg eléri az összetételükre jellemző kritikus relatív nedvességtartalmat, melyen fázist váltanak. A relatív nedvességtartalom újbóli csökkenésekor a fázisváltás a kritikus értéknél kisebb nedvességtartalomnál is bekövetkezhet (hiszterézis).

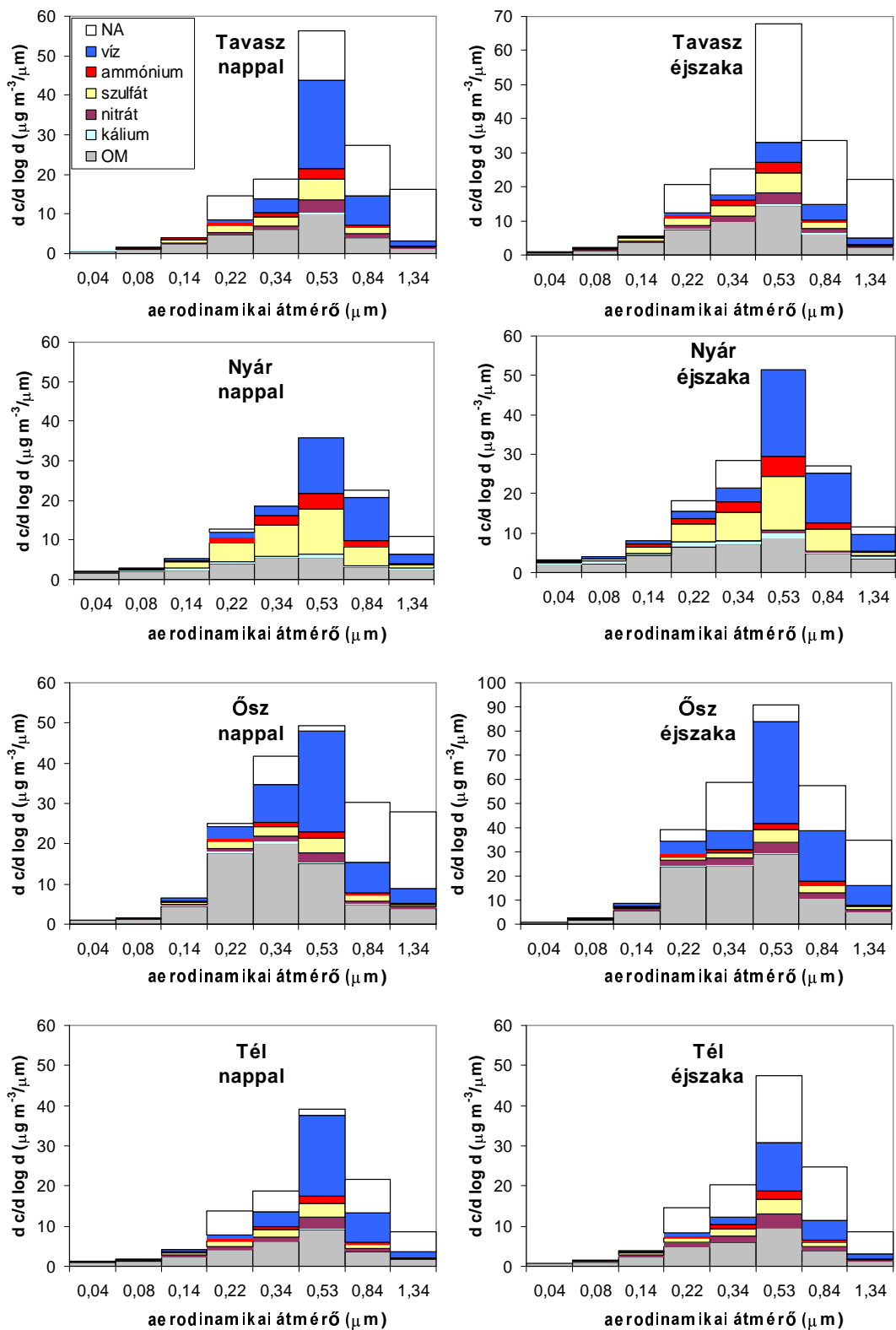
Az aeroszol vízfelvételét a vízzoldható szervetlen alkotók mellett a szerves összetevők is jelentős mértékben befolyásolhatják (Saxena et al., 1995). Vidéki környezetben a szerves anyagok akár 25-40%-kal is növelhetik az aeroszol részecskék

vízfelvételét, (80-88%-os relatív nedvességtartalom mellett). Ezzel szemben városi környezetben hasonló mértékben csökkentik a víz abszorpcióját.

Az aeroszol víztartalma az alkotók különböző relatív nedvességtartalmakhoz tartozó higroszkópos növekedési tényezőiből származtatható. A részecske növekedési tényezője kifejezi, hogy adott nedvességen a részecske mérete/tömege hányszorosa az alacsony nedvességen (30%) mérhető, ún. száraz méretnek/tömegnek. Schwartz (1996) által végzett vizsgálatok az ammónium-szulfát higroszkópos növekedésének vizsgálatára terjedtek ki. Az általa meghatározott részecske-tömegnövekedési tényező átlagértéke 4,9 körüli. Imre (2002) az ELPI mintákkal párhuzamosan gyűjtött aeroszol mintákon vizsgálta az aeroszol részecskék higroszkópos növekedését. Az aeroszol részecskék átmérőjének és tömegének növekedését méretük függvényében- 0,06-16 μm között nyolc mérettartományban - határozta meg különböző relatív nedvességtartalom (30-96%) mellett. Az általa kapott finom aeroszokra vonatkozó 2,1 részecske-tömegnövekedési tényező kisebb, mint az irodalomban található növekedési tényezők.

Az általunk végzett mintavétel környezeti relatív nedvességtartalom mellett történt, mely 34% és 95% között változott. A víz tömeghányadának becslésére az adott részecskemérethez tartozó, különböző relatív nedvességtartalomra meghatározott higroszkópos növekedési tényezőket (Imre, 2002) alkalmaztuk. Ezúton számított vízkoncentrációkat a Melléklet tartalmazza.

Az alkotók méret szerinti eloszlásának ismeretében, a víztartalom figyelembevételével és az 1,9 szerves anyag/TC tömegarány alkalmazásával felállítottuk az aeroszol tömegmérlegét a finom aeroszol nyolc mérettartományában. Az így kapott napszakos és évszakos átlagokat a 14. ábrán foglaltuk össze.



14. ábra: Az évszakosan gyűjtött finom aeroszol tömegmérése a részecskeméret függvényében. c: a részecskék tömegkoncentrációja, NA: nem meghatározott hányad, OM: szerves anyag

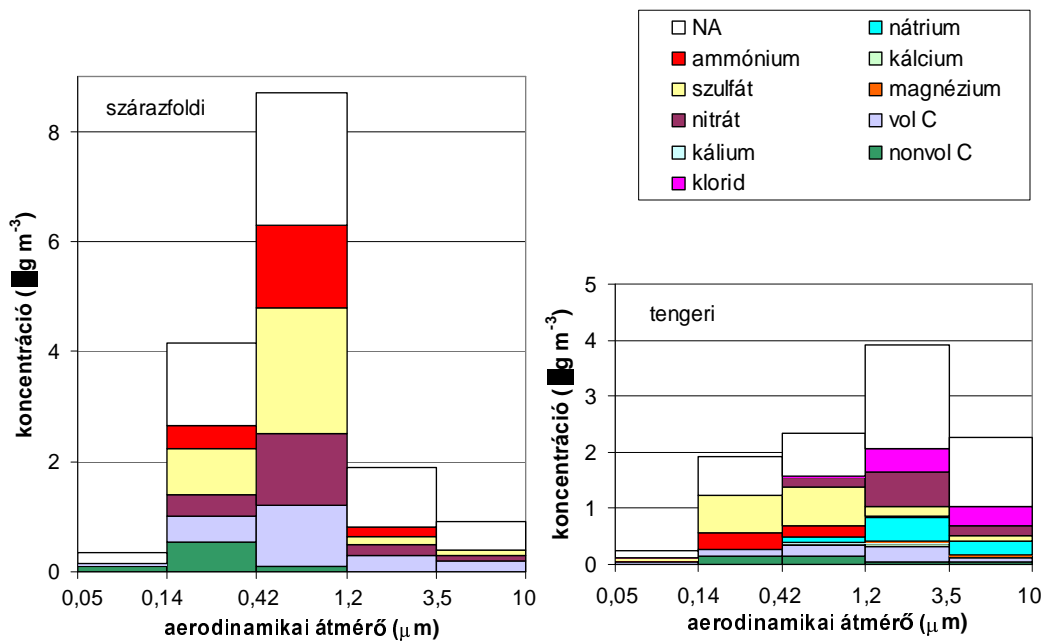
A finom aeroszol teljes tömegének legnagyobb hányadát nyáron (91% nappal, 92% éjszaka), legkisebb részét tavasszal (65% nappal, 51% éjszaka) sikerült azonosítani. A fennmaradt azonosítatlan hányad magyarázatául szolgálhat, hogy vannak egyéb anyagok (pl. pernye részecskék) melyek nem elhanyagolhatóak a finom aeroszol tömegét tekintve. Ezt a feltételezést támasztják alá Mészáros és munkatársai (1997) által végzett mérések, melyben megvizsgálták a fémek méret szerinti eloszlását. Az aeroszol alumínium- és vastartalmának túlnyomó része a durva mérettartományban koncentráldott, ami talajeredetükre utal. Mennyiségük azonban a finom mérettartományban sem volt elhanyagolható, amely az emberi tevékenység hatására utal.

A finom aeroszol teljes tömegének mindössze 1-5%-át tette ki az ultrafinom mérettartomány, mely elsősorban széntartalmú alkotókból állt. A szerves anyag az ultrafinom aeroszol tömegéhez 60-83%-ban járult hozzá. A finom aeroszol részecskék tömegének túlnyomó része a 0,27-1,05 μm mérettartományban volt. Ebben a tartományban a részecskék főleg szulfátiont és széntartalmú vegyületeket tartalmaztak.

A legfőbb finom aeroszol alkotó minden mérettartományban, napszaktól és évszaktól függetlenül, a szerves anyag volt. Ez alól csupán a nyári minták nappali 4-7 fokozata (0,18-1,05 μm) és éjszakai 6-7 fokozata (0,42-1,05 μm) volt a kivétel, ahol a szulfátion képviselte a legnagyobb hányadot (21-43%). Tavasszal nappal és éjszaka egyaránt az ammónium-szulfát volt a fő szerves alkotó. Nyáron a szulfátion mellett a káliumion mennyisége is jelentős volt, és nappal a 0,03-0,06 μm mérettartományban (19%), éjszaka a 0,03-0,11 μm -es mérettartományban (15-24%) elsőszámú szerves összetevővé vált. Ez a jelentős káliumion koncentráció a mintavételi helyhez közeli növényzet kibocsátására utal. Az ennél nagyobb részecskék mérettartományában a szulfátion a többi évszakban tapasztalhatóanál jóval nagyobb hányadot tett ki. Ősszel éjszaka a nitrátion vált elsőszámú szerves alkotóvá a 0,03-0,06 μm és a 0,11-0,42 μm mérettartományokban. A nappali órákban a 0,11 μm -nél kisebb részecskék esetében a legnagyobb tömegkoncentrációjú szerves összetevő az ammóniumion volt. Télen nappal az 1,05 μm -nél kisebb részecskék esetében a szulfátion volt a fő szerves ion, éjszaka a 0,18 μm -nél kisebb részecskék nitráttartalma meghaladta a szulfátion mennyiségét.

3.4. Kitekintés

Az általunk végzett kutatáshoz hasonlóan Neusüß és munkatársai (1999) a finom aeroszol több mérettartományára állítottak fel tömegmérleget. A tömegmérleg méret szerinti meghatározásával eltérő eredetű aeroszol jellemzését végezték el (15. ábra). 1998 nyarán a kontinentális környezetben található mintavételi helyre (Falkenberg) különböző irányból (szárazföld és tenger felől) légrétegek érkeztek, melyeket 5 fokozatú Berner impaktorról mintavételeztek a 0,05-10 μm -es mérettartományban. A finom aeroszol kémiai összetételét három mérettartományban határozták meg (0,05-1,2 μm között).



15. ábra: Szárazföldi és tengeri eredetű aeroszol tömegmérlegének részecskeméret szerinti eloszlása (Neusüß et al., 1999), NA: nem meghatározott, vol C: illékony szén, nonvol C: nem illékony szén

A szárazföld felől érkező 10 μm -nél kisebb aeroszol részecskék tömegének túlnyomó része a finom mérettartományban koncentrálódott (<1,2 μm). Nyári eredményeinkhez hasonlóan az ultrafinom részecskék elsősorban széntartalmú vegyületekből álltak. A 0,14-1,2 μm -es részecskék szervesetlen iontartalma lényegesen meghaladta a széntartalmat. Ellentétben saját megfigyeléseinkkel, a 0,14-1,2 μm közötti

mérettartományban különösen nagy nitrátkoncentrációt detektáltak, mely emberi hatásra utal. Ebből kifolyólag eredményeik nem vethetők teljes mértékben össze méréseinkkel. Az antropogén forrásból származó nitráton, a szulfáthoz és ammóniumhoz hasonlóan egymódusú eloszlást mutatott.

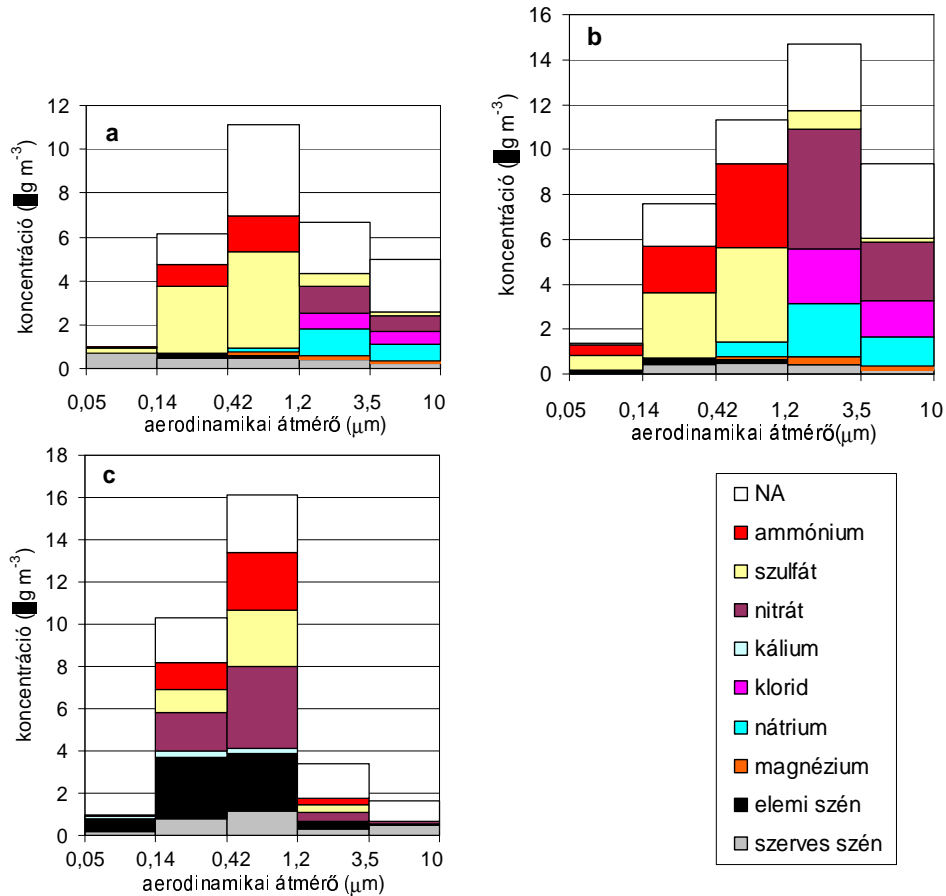
Alkalmuk nyílt tengeri eredetű aeroszol vizsgálatára, melynek tömege a tengeri só részecskék megjelenésével a durva mérettartomány felé tolódott. A tengeri só részecskék irreverzibilis módon megkötötték a nitrátot, ezért a durva részecskék nitráttartalma megnőtt. A kontinentális eredetű aeroszolhoz hasonlóan a finom aeroszol szervesetlen iontartalma meghaladta a széntartalmat.

Berner impaktor (D50%: 0,05, 0,14, 0,42, 1,2, 3,5, 10 μm) alkalmazásával hasonló vizsgálatokat folytattak Portugáliában és Németországban (Neusüss et al., 2000) (16. ábra). A kontinentális eredetű aeroszolt további csoportokba sorolták, attól függően, hogy az aeroszol a szárazföld távolabbi részéről transzport útján érkezett a mintavételi helyre, illetve közvetlenül a mérőállomáshoz közel képződött.

A portugál mérések során, amikor az aeroszol nagy távolságokból (Közép Európából Atlanti óceánon át) érkezett (16.a ábra), a finom aeroszol tömege $18 \mu\text{g m}^{-3}$ volt. A $0,14 \mu\text{m}$ -nél kisebb részecskék $2/3$ részét szerves szén alkotta, a $0,14 \mu\text{m}$ -nél nagyobb részecskék túlnyomórészt szervesetlen alkotókból álltak. A szulfáton, mint az akkumulációs mérettartomány ($0,14\text{-}1,2 \mu\text{m}$) fő alkotója, ammónium-szulfát formájában volt jelen. A finom aeroszol szervesetlen alkotóinak koncentrációja a méret csökkenésével csökkent. Az $1,2 \mu\text{m}$ -nél kisebb részecskék széntartalmát többségében szerves szén tette ki, melynek mennyisége a méret csökkenésével nőtt. A szulfáton koncentrációja egymódusú eloszlást mutatott, $0,42\text{-}1,2 \mu\text{m}$ -es mérettartományhoz tartozó maximummal. Eredményeinkhez hasonlóan a $0,42 \mu\text{m}$ -es részecskemérettől kezdődően a részecskeméret csökkenésével nőtt a szén/szulfát arány. A $0,05\text{-}0,14 \mu\text{m}$ -es mérettartományban a szén koncentrációja mintegy háromszorosa volt a szulfát mennyiségének. A durva mérettartományban ismét növekedett az arány. A durva részecskék klorid-, nátrium- és magnéziumtartalma jelentős volt, mely az óceán hatásának eredménye.

A regionális és nagytávolságú transzportból származó aeroszol együttes hatásaként a finom aeroszol tömege $20 \mu\text{g m}^{-3}$ volt (16.b ábra). Eredményeinkkel ellentétben a finom aeroszol mindhárom mérettartományában a fő alkotók a szulfát- és az ammóniumion volt. Az ammóniumion mennyisége az ammónium-szulfát

sztochiometriai összetételének megfelelő koncentrációt minden esetben meghaladta. Mindkét ion méret szerinti eloszlása egymódusú volt, maximumát a 0,42-1,2 μm -es mérettartományban találták. A széntartalmú vegyületek koncentrációja az általunk mért szénkoncentrációkhoz képest csekély volt. A széntartalmú vegyületek csak néhány százalékban járultak hozzá a finom aeroszol tömegéhez. Az 1,2 μm -nél nagyobb részecskékben mért klorid-, nátrium- és magnéziumkoncentráció jelentős mértékben meghaladta az ennél kisebb méretű részecskékben mért koncentrációkat.



16. ábra: Különböző eredetű aeroszol tömegmérlegének részecskeméret szerinti eloszlása (Neusüss et al., 2000), a: nagy távolságú transzportból származó aeroszol, b: regionális és nagytávolságú transzportból származó aeroszol, c: közeli szennyező forrásokból származó aeroszol, NA: nem meghatározott

A németországi Melpitzben ősszel gyűjtött aeroszol Közép Európából, közeli szennyező forrásokból származott (16.c ábra). A finom aeroszol tömege $27 \mu\text{g m}^{-3}$ volt. A szulfát-, nitrát-, ammóniumion és a széntartalmú vegyületek a finom aeroszol

mindhárom mérettartományában előfordultak. A domináns alkotó minden mérettartományban a széntartalmú anyag volt, mely 2/3 részben elemi szénből állt. A finom aeroszol mindhárom mérettartományában a legfőbb szerves összetevő a nitrátion volt. A 0,14 μm -nél kisebb részecskék fő alkotója az elemi szén volt. Az eredmények alapján, az aeroszol túlnyomórészt antropogén forrásból származott, ezért jellegét tekintve eltér az általunk gyűjtött aeroszoltól (regionális háttér).

ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatási munkánkban az aeroszol tömegmérlegének felállítását tűztük ki célul a finom aeroszol nyolc mérettartományában (0,03-1,7 μm). A finom aeroszol tömegmérlegének részletes vizsgálata segítséget nyújthat az aeroszol részecskék közvetlen és közvetett éghajlatmódosító hatásainak értelmezésében, amelyet együttesen befolyásol a részecskék mérete, koncentrációja és kémiai összetétele.

A disszertációban részletesen elemzett aeroszol minták szezonális és napszakos mintavételezését vidéki levegőben (regionális háttér) végeztük egy 13 fokozattal rendelkező kisnyomású impaktorról (ELPI). A mintavételkor alkalmazott impaktor nemcsak gyűjti a mintákat, melyek kémiai analízisre használhatók, hanem méri a részecskék számának nagyság szerinti eloszlását a 0,03-10,77 μm -es mérettartományban. A minták szerves alkotóinak (NH_4^+ , K^+ , SO_4^{2-} és NO_3^-) analízisét zóna kapilláris elektroforézissel végeztük. Az aeroszol összes szén (TC) és vízoldható szén (WSOC) tartalmának meghatározása EGA (Evolved Gas Analysis) módszerrel történt.

A kémiai analízis alapján megállapítottuk, hogy napszaktól függetlenül tavasszal, ősszel és télen a domináns finom aeroszol alkotó a TC volt. A TC legnagyobb koncentrációját ősszel mértük, mely feltehetően biomassza égetésből származott. A finom aeroszol legfőbb szerves alkotója a szulfátion volt. A szerves ionok koncentrációja szezonális változást mutatott. Az ammónium- és szulfátion koncentrációjában a maximum értéket nyáron, a minimum értéket télen tapasztaltuk. A nyári maximum az intenzív fotokémiai aktivitásnak tulajdonítható. A káliumion legnagyobb koncentrációját nyáron mértük, ami feltehetően biogén forrásból származott. A nitrátion koncentrációja őszi maximumot és nyári minimumot mutatott, mely az ammónium-nitrát illékonyságának köszönhető.

A finom aeroszol széntartalmának vízoldható hányada 22%-68% között változott. A WSOC koncentrációja nyári maximumot és téli minimumot mutatott. Nyáron a nagy koncentráció a jelentős fotokémiai aktivitással hozható összefüggésbe. A szerves és szerves alkotók napszakos koncentráció változása azonos volt, minden esetben az éjszakai koncentráció meghaladta a nappal mért értéket.

Megvizsgáltuk a finom aeroszol összetevőinek részecskeméret szerinti eloszlását. Minden évszakban és napszakban a szulfát- és ammóniumion

tömegkoncentrációja „öregedett” aeroszolra jellemző egymódusú eloszlást mutatott, 0,53 μm részecskeméretre tartozó maximummal. A nitrátion méret szerinti eloszlása a nyári minták kivételével a szulfát- és ammóniumionhoz hasonlóan egymódusú volt, 0,53 μm -es maximummal. Nyáron a nitrátion eloszlása ettől eltért, nappal egyenletesen oszlott el a mérettartományok között, mely illékonyságával hozható összefüggésbe. A káliumion esetében tavasszal, ősszel és télen napszaktól függetlenül a méreteloszlás egymódusú volt. A káliumion túlnyomó része a 0,18-1,05 μm mérettartományban koncentrált. Nyáron a finom aeroszol káliumtartalma a többi évszakban tapasztalttól eltérő eloszlást mutatott. A TC méret szerinti eloszlása az év különböző szakaszaiban különbözött. Tavasszal és télen a szén nagy része „öregedett” aeroszol formájában volt jelen, mely feltételezhetően szerves aeroszol transzportjából származott. Nyáron a TC méreteloszlása éjszaka kétmódusúvá vált. A második csúcs az ultrafinom tartományban jelent meg, mely a mintavételi hely felett végbemenő intenzív szén részecske képződésre utal. Az ősszel tapasztalt nagy szénkoncentráció mindkét napszakban szabálytalan alakú méreteloszlásban jelent meg. A TC túlnyomó része a 0,18-0,68 μm mérettartományban dúsult. A WSOC koncentrációja tavasszal és nyáron egymódusú eloszlást mutatott, ősszel és télen a méreteloszlás alakja ettől eltérő volt.

Tanulmányoztuk a két domináns finom aeroszol alkotó (szén és szulfátion) koncentráció arányát a részecskeméret függvényében. Évszaktól és napszaktól függetlenül az ultrafinom mérettartományban a szén mennyisége meghaladta a szulfátion koncentrációját. Nyár kivételével a szén-szulfát arány egységnyinél nagyobb volt a finom aeroszol összes mérettartományában. Nyáron a 0,18-1,05 μm mérettartományban a szulfátion volt a legfőbb alkotó.

Megvizsgáltuk a széntartalmú részecskék vízdoldható hányadának szezonális és részecske méret szerinti változását. A WSOC legnagyobb mértékben nyáron, a legkisebb mértékben ősszel járult hozzá a szén koncentrációjához. Az ultrafinom szén jelentős része vízdoldható volt minden évszakban és napszakban. Egész évben a WSOC tömegének túlnyomó része a 0,18-0,68 μm -es mérettartományban volt, mely a széntartalom 21% (ősz) - 80% (nyár)-át tette ki.

Felállítottuk az aeroszol tömegmérlegét a finom aeroszol nyolc mérettartományában az alkotók méret szerinti eloszlásának ismeretében, a részecskék víztartalmának figyelembevételével és az 1,9 szerves anyag/TC tömegarány

alkalmazásával. Ennek eredményeképp a finom aeroszol tömegének 92%-51%-át azonosítottuk.

ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Felállítottam az aeroszol tömegmérlegét a finom aeroszol nyolc mérettartományában (0,03-1,7 μm) nap- és évszak függvényében. A tömegmérleg számításakor figyelembe vettem a kémiai analízis során meghatározott alkotók méret szerinti eloszlását, a feltételezhető kémiai jelleg alapján megfelelőnek ítélt 1,9 szerves anyag/szén tömegarányt és a víztartalmat. A víz tömeghányadának becslésére a k-pusztai finom aeroszolra meghatározott, különböző mérettartományokhoz tartozó higroszkópos növekedési tényezőket alkalmaztam.

2. A finom aeroszol kémiai analízisével az aeroszol tömegének legnagyobb hányadát nyáron (91% nappal, 92% éjszaka), legkisebb részét tavasszal (65% nappal, 51% éjszaka) azonosítottam. A finom aeroszol tömegének túlnyomó részét a 0,27-1,05 μm -es mérettartományban találtam, ahol a részecskék főleg szulfátot és széntartalmú vegyületeket tartalmaznak. Megállapítottam, hogy az ultrafinom mérettartomány elsősorban széntartalmú alkotókból áll. Minden mérettartományban, napszaktól és évszaktól függetlenül a legfőbb finom aeroszol összetevő a szerves anyag. Ez alól kivétel nyáron az akkumulációs mérettartomány, ahol a szulfát alkotja a legnagyobb tömeghányadot. Tavasszal az ammónium-szulfát a fő szerves alkotó. Nyáron a szulfátion és a káliumion a domináns szerves összetevő. Ősszel és télen az ammónium-szulfát mellett a nitrátion mennyisége is jelentőssé válik.

3. A kémiai analízis alapján megállapítottam, hogy a legfőbb finom aeroszol alkotók napszaktól és évszaktól függetlenül, a szulfátion és a széntartalmú vegyületek. A szulfátion koncentrációjában a maximum értéket nyáron, a minimum értéket télen tapasztaltam. A nyári maximum az intenzív fotokémiai aktivitásnak tulajdonítható. Minden évszakban és napszakban a szulfátion a hosszabb élettartamú aeroszolra jellemző méreteloszlást mutatott. A szén méret szerinti eloszlása az év különböző szakaszaiban különbözött. A legnagyobb szénkoncentrációt ősszel mértük, mely szabálytalan alakú méreteloszlásban jelent meg, ami feltehetően az őszi jellemző biomassza égetés eredménye. Tavasszal és télen a szén nagy része olyan aeroszol formájában volt, amelyet a részecskék egyesülése már hatékonyan módosított. Nyáron jelentős volt az ultrafinom aeroszol szénkoncentrációja, mely helyi biogén forrásra utal.

4. Megvizsgáltam a két domináns alkotó (szulfátion, szén) koncentrációjának arányát a különböző mérettartományokban. A szén-szulfát arány növekedett a részecskeméret csökkenésével. Évszaktól és napszaktól függetlenül az ultrafinom részecskék túlnyomórészt széntartalmú összetevőkből álltak. Ebből azt a következtetést vontam le, hogy a széntartalmú alkotók jelentős szerepet tölthetnek be az aeroszol légköri hatásának kialakításában. Tavasszal, ősszel és télen a szén koncentrációja minden mérettartományban meghaladta a szulfátion koncentrációját. Nyáron a 0,18 μm és 1,05 μm közötti mérettartományban (optikailag aktív tartomány) az aeroszol domináns összetevője a szulfátion volt. Ennek alapján feltételeztem, hogy az aeroszol közvetlen éghajlatmódosító hatásában nyáron a főszerep valószínűleg az ammónium-szulfáté.

5. Meghatároztam az aeroszol vízoldható szerves széntartalmát (WSOC). A WSOC koncentrációjának évszakai változása nyári maximumot és téli minimumot mutatott. A nyáron tapasztalt nagy koncentráció valószínűleg a jelentős fotokémiai aktivitásnak köszönhető. Tavasszal és nyáron a WSOC egymódusú eloszlással jellemezhető, akkumulációs tartományban található maximummal. Ősszel és télen a méreteloszlás szabálytalan alakúvá vált. Ennek lehetséges oka ősszel a biomassza égetés, télen pedig feltehetően az energiatermelés.

6. Megvizsgáltam a széntartalmú részecskék vízoldható hányadának szezonális változását. A WSOC legnagyobb mértékben nyáron (68% nappal, 66% éjszaka), a legkisebb mértékben ősszel (22% nappal, 23% éjszaka) járult hozzá a szén koncentrációjához. Megállapítottam, hogy a nagy vízoldható hányad hosszabb élettartamú aeroszola, a kis vízoldható rész friss részecske képződésre utalhat. Az ultrafinom szén jelentős része vízoldható volt minden évszakban és napszakban, melynek alapján feltételeztem, hogy fontos tényező lehet a felhőképződés szempontjából. Egész évben a WSOC tömegének túlnyomó hányada a 0,18-0,68 μm -es mérettartományban volt, mely a széntartalom 21%-80%-át tette ki. A nyáron tapasztalt nagy vízoldható hányad (80% nappal, 71% éjszaka) alapján, arra a következtetésre jutottam, hogy a WSOC befolyással lehet a szerves aeroszol részecskék optikai tulajdonságaira.

IRODALOMJEGYZÉK

Aitken, J., (1880) On dusts, fog and clouds, *Trans. Roy. Soc. Edinburgh*, **30**, 337-368

Anttila, T., Kerminen, V.M. and Kulmala, M., (2002) A tool for estimating the contribution of water-soluble organic compounds to the particle mass and condensation growth in the atmosphere, *Atmospheric Environment*, **36**, 5897-5908

Cachier, H., Buat-Ménard, P., Fontugne, M. and Rancher, J., (1985) Source terms and source strengths of the carbonaceous aerosols in the tropics, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **3**, 469-489

Chang, M., Kim, S. and Sioutas, C., (1999) Experimental studies on particle impaction and bounce: effects of substrate design and material, *Atmospheric Environment*, **33**, 2313-2322

Charlson, R.J., Langner, J., Rodhe, H., Loevy, C.B. and Warren, S., (1991) Perturbation of Northern Hemisphere radiative balance by backscattering from anthropogenic sulfate aerosol, *Tellus*, **43A 8**, 152-163

Day, D.E. and Malm, W.C., (2001) Aerosol light scattering measurements as a function of relative humidity: a comparison between measurements made at three different sites, *Atmospheric Environment* **35**, 5169-5176

Decesari, S., Facchini, M.C., Fuzzi, S. and Tagliavini, E., (2000) Characterization of water soluble organic compounds in atmospheric aerosol: a new approach, *Journal of Geophysical Research*, **105**, 1481-1489

Decesari, S., Facchini, M.C., Matta, E., Lettini, F., Mircea, M., Fuzzi, S., Tagliavini, E. and Putaud, J.-P., (2001) Chemical features and seasonal variation of fine aerosol water-soluble organic compounds in the Po Valley, Italy, *Atmospheric Environment*, **35**, 3691-3699

Decesari, S., Facchini, M.C., Matta, E., Mircea, M., Fuzzi, Chughtai, A.R. and Smith, D.M., (2002) Water soluble organic compounds formed by oxidation of soot, *Atmospheric Environment*, **36**, 1827-1832

Gaudichet, A., Echalar, F., Chatenet, B., Quisefit, J.P., Malingre, G., Cachier, H., Buart-Ménard, P., Artaxo, P. and Maenhaut, W., (1995) Trace elements in tropical African Savanna biomass burning aerosols, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **22**, 19-39

Gelencsér, A., Hoffer, A., Krivácsy, Z., Kiss, G., Molnár, A. and Mészáros, E., (2002) On the possible origin of humic matter in fine continental aerosol, *Journal of Geophysical Research*, **107**, D21 art no. 8340

Gray, H.A., Cass, G.R., Huntzicker, J.J., Heyerdahl, E.K. and Rau, J.A., (1986) Characteristics of atmospheric organic and elemental carbon particle concentration in Los Angeles, *Environmental Science and Technology*, **20**, 580-589

Hänel, G., (1976) The properties of atmospheric aerosol particles as functions of the relative humidity at thermodynamic equilibrium with the surrounding moist air, *Advances in Geophysics*, **19**, 74-188

Harrison, R.M. and Msibi, M.I., (1994) Validation of techniques for fast response measurements of HNO₃ and NH₃ and determination of the [NH₃] [HNO₃] concentration product, *Atmospheric Environment*, **28**, 247-255

Havers, N., Burba, P., Lambert, P. and Klockow, D., (1998) Spectroscopic characterization of humic like substances in airborne particulate matter, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **29**, 45-54

Heintzenberg, J., (1989) Fine particles in the global troposphere. A review, *Tellus*, **41B**, 149-160

Hering, S., Eldering, A. and Seinfeld, J.H., (1997) Bimodal character of accumulation mode aerosol mass distribution in southern California, *Atmospheric Environment*, **31**, 1-

Horvath, H., (1992) Effects on visibility, weather and climate, *Atmospheric Acidity. Sources, Consequences and Abatement*, 435-466, Elsevier Applied Science. London and New York

Imre, K., (2002) A légköri aeroszol higroszkópos tulajdonságának vizsgálata, *Diplomadolgozat*, Veszprémi Egyetem

IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change) (1995) *Climate Change*, Cambridge University Press, New York

Jaenicke, R., (1978a) Physical properties of atmospheric particulate sulfur compounds, *Atmospheric Environment*, **12**, 161-169

Jaenicke, R., (1978b) Über die Dynamik atmosphärischer Aitkenteilchen, *Ber. Bunsen-Gesellschaft für phys. Chemie*, **82**, 1198-1202

Jensen, J.B. and Charlson, R.J., (1984) On the efficiency of nucleation scavenging, *Tellus*, **36B**, 367-375

Jonas, P.R., Charlson, R.J. and Rodhe, H., (1995) *Aerosols*, In *Climate Change 1994. Radiative Forcing of Climate Change* (eds.: J.T. Houghton), Cambridge University Press IPCC, Cambridge

Jones, A., Roberts, D.L. and Slingo, A., (1994) A climate model study of indirect radiative forcing by anthropogenic sulphate aerosol, *Nature*, **370**, 450-453

Junge, C., (1963) *Air Chemistry and Radioactivity*, Academic Press, New York

Kerminen, V.-M., Hillamo, R., Teinilä, K., Pakkanen, T., Allegrini, I. and Sparapani, R., (2001) Ion balances of size-resolved tropospheric aerosol samples: implications for the acidity and atmospheric processing of aerosols, *Atmospheric Environment*, **35**, 5255-5265

Kiss, G., Varga, B., Galambos, I. and Ganszky, I., (2002) Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol, *Journal of Geophysical Research*, **107**, D21 art no. 8339

Krivácsy, Z. and Molnár, Á., (1997) Investigation of inorganic ions and organic acids in atmospheric aerosol by capillary electrophoresis, *Journal of Chromatography A*, **781**, 223-231

Krivácsy, Z., Gelencsér, A., Kiss, G., Mészáros, E., Molnár, Á., Hoffer, A., Mészáros, T., Sárvári, Zs., Temesi, D., Varga, B., Baltensperger, U., Nyeki, S. and Weingartner, E., (2001a) Study on the chemical character of water soluble organic compounds in fine atmospheric aerosol at the Jungfraujoch, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **39**, 235-259

Krivácsy, Z., Hoffer, A., Sárvári, Zs., Temesi, D., Baltensperger, U., Nyeki, S., Weingartner, E., Kleefeld, S. and Jennings, S.G., (2001b) Role of organic and black carbon in the chemical composition of atmospheric aerosol at European background sites, *Atmospheric Environment*, **35**, 6231-6244

Marjamäki, M., Keskinen, J., Chen, D.R. and Pui, D.Y.H., (2000) Performance evaluation of the electrical low-pressure impactor, *Journal of Aerosol Science*, **31**, 249-261

Mazurek, M.A., Cass, G.R. and Simoneit, B.R.T., (1991) Biological input to visibility reducing aerosol particles in the remote arid southwestern United States, *Environmental Science & Technology*, **25**, 684-694

Mazurek, M., Masonjones, M.C., Masonjones, H.D., Salmon, L.G., Cass, G.R., Hallock, K.A. and Leach, M., (1997) Visibility reducing organic aerosols in the vicinity of grand canyon national park: properties observed by high-resolution gas chromatography, *Journal of Geophysical Research*, **102**, 3779-3793

McMurry, P.H., (2000) A review of atmospheric aerosol measurements, *Atmospheric Environment*, **34**, 1959-1999

Mészáros, E., (1992) Structure of continental clouds before the industrial era: a mystery to be solved, *Atmospheric Environment*, **26A**, 2469-2470

Mészáros, E., Barcza, T., Gelencsér, A., Hlavay, J., Kiss, G., Krivácsy, Z., Molnár, A. and Polyák, K., (1997) Size distributions of inorganic and organic species in the atmospheric aerosol in Hungary, *Journal of Aerosol Science*, **28**, 1163-1175

Mészáros, E., (1999) *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*, Akadémiai Kiadó, Budapest

Molnár, A., Mészáros, E., Hansson, H.C., Karlsson, H., Gelencsér, A., Kiss, G. and Krivácsy, Z., (1999) The importance of organic and elemental carbon in the fine atmospheric aerosol particles, *Atmospheric Environment*, **33**, 2745-2750

Molnár, A., Mészáros, E., Feczko, T. and Temesi, D., (2000) Mass balance of aerosol particles as a function of their size, *Nucleation and atmospheric aerosols 2000* ed. B. N. Hale, M. Kulmala, American Institute of Physics, AIP Conference Proceedings, **534**, 751-754

Molnár, A. and Mészáros, E., (2001) On the relation between the size and chemical composition of aerosol particles and their optical properties, *Atmospheric Environment*, **35**, 5053-5058

Neusüß, C., Brüeggemann, E., Gnauk, T., Wex, H., Herrmann, H. and Wiedensohler, A., (1999) Chemical composition and mass closure of the size-segregated atmospheric aerosol in Falkenberg during LACE, *Journal of Aerosol Science*, **30**, S913-S914

Neusüss, C., Pelzing, M., Plewka A. and Herrmann, H., (2000) A new analytical approach for size-resolved speciation of organic compounds in atmospheric aerosol particle: Method and first results, *Journal of Geophysical Research*, **105**, 4513-4527

Ondov, J.M. and Biermann, A.-H., (1980) Physical and chemical characterization of aerosol emissions from coal-fired power plant, *Environmental and Climate Impact of*

Coal Utilization, Aerosol Emissions from coal Plants (eds.: J.J. Singh and A. Deepak), 1-17, Academic Press, New York

Penner, J.E., (1995) Carbonaceous aerosols influencing atmospheric radiation: Black and organic carbon, *Aerosol Forcing on Climate* (eds.: R.J. Charlson and J. Heintzenberg), 91-108, John Wiley, New York

Rogge, W.F., Mazurek, M.A., Hildemann, L.M. and Cass, G.R., (1993) Quantification of urban organic aerosols at a molecular level: identification, abundance and seasonal variation, *Atmospheric Environment*, **27A**, 1309-1330

Rosen, H., Hansen, A.D.A., Gundel, L. and Novakov, T., (1978) Identification of the optically absorbing component in urban aerosols, *Appl. Optics* **17(24)**, 3859-3851

Saxena, P., Hildemann, L.M., McMurry, P.H. and Seinfeld, J.H., (1995) Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles, *Journal of Geophysical Research*, **100**, 18755-18770

Saxena, P. and Hildemann, L.M., (1996) Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds, *Journal of Atmospheric Chemistry*, **24**, 57-109

Schwartz, S.E., (1996) The whitehouse effect - shortwave radiative forcing of climate by anthropogenic aerosols: an overview, *Journal of Aerosol Science*, **27**, 359-382

Seinfeld, J.H. and Pandis, S.N., (1998) *Atmospheric Chemistry and Physics*, John Wiley&Sons

Sloane, C.S., Watson, J., Chow, J., Pritchett, L. and Richards, L.W., (1991) Size-segregated fine particle measurements by chemical species and their impact on visibility impairment in Denver, *Atmospheric Environment*, **25A**, 1013-1024

Stein, S.W., Turpin, B.J., Cai, X., Huang P.-F. and McMurry, P.H., (1994) Measurements of relative humidity-dependent bounce and density for atmospheric particles using the DMA-impactor technique, *Atmospheric Environment*, **28**, 1739-1746

Stelson, A.W., Friedlander, S.K. and Seinfeld, J.H., (1979) A note on the equilibrium relationship between ammonia and nitric acid and particulate ammonium nitrate, *Atmospheric Environment*, **13**, 369-371

Temesi, D., Sárvári, Zs. and Krivácsy, Z., (2000) Kis molekulatömegű szerves savak meghatározása légköri aeroszolban kapilláris elektroforézissel, *Magyar Kémiai Folyóirat*, **106**, 38-44

Temesi, D., Molnár, A., Mészáros, E., Feczkó, T., Gelencsér, A., Kiss, G. and Krivácsy, Z., (2001) Size resolved chemical mass balance of aerosol particles over rural Hungary, *Atmospheric Environment*, **35**, 4347-4355

Temesi, D., Molnár, A., Mészáros, E. and Feczkó, T., (2003) Seasonal and diurnal variation in the size distribution of fine carbonaceous particles over rural Hungary, *Atmospheric Environment*, **37**, 139-146

Ten Brink, H.M., Kruisz, C., Kos, G.P.A. and Berner, A., (1997) Composition/size of the light-scattering aerosol in the Netherlands, *Atmospheric Environment*, **31**, 3955-3962

Turpin, B.J., Saxena, P. and Andrews, E., (2000) Measuring and simulating particulate organics in the atmosphere: problems and prospects, *Atmospheric Environment*, **34**, 2983-3013

Twomey, S., (1971) The composition of cloud nuclei, *Journal of Atmospheric Science*, **28**, 377-381

Twomey, S., (1977) The influence of pollution on the short-wave albedo of clouds, *Journal Atmospheric Science*, **34**, 1149-1152

- Warneck, P., (1988) *Chemistry of the Natural Atmosphere*, Academic Press, San Diego
- Whitby, K.T., (1978) The physical characteristics of sulfur aerosols, *Atmospheric Environment*, **12**, 135-159
- Wigley, T.M.L., (1989) Possible climate change due to SO₂-derived cloud condensation nuclei, *Nature*, **339**, 365-367
- Wolff, G.T., (1984) On the nature of nitrate in coarse continental aerosols, *Atmospheric Environment*, **18**, 977-981
- Zappoli, S., Andracchio, A., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Gelencsér, A., Kiss, G., Krivácsy, Z., Molnár, A., Mészáros, E., Hansson, H.-C., Rossman, K. and Zebühr, Y., (1999) Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas in Europe in relation to their water solubility, *Atmospheric Environment*, **33**, 2733-2743

MELLÉKLET

Az évszakosan gyűjtött finom aeroszol átlagos tömegkoncentrációi (ng m^{-3}) és relatív szórásai valamint főbb mért összetevőinek koncentrációi (ng m^{-3}) és relatív szórásai a részecskeméret függvényében

Tavaszi nappal

Méret-tartomány (µm)	tömeg		ammónium		kálium		szulfát		nitrát		TC ^a		WSOC ^a		víz	
	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás
0,03-0,06	150	55	6	11	7	8	32	11	5	9	99	48	27	31	2	3
0,06-0,11	252	103	24	21	1	1	68	30	22	15	136	61	92	68	2	2
0,11-0,18	600	146	70	33	3	4	170	63	56	19	266	95	130	126	36	26
0,18-0,27	2708	1077	126	55	3	4	318	149	88	50	465	310	147	107	127	37
0,27-0,42	3525	1274	201	63	10	8	453	134	139	88	590	374	150	135	602	218
0,42-0,68	11710	3051	567	261	35	20	1130	359	671	690	1086	571	579	315	4600	1712
0,68-1,05	5192	1884	101	59	21	15	330	100	164	145	394	194	172	108	1413	457
1,05-1,70	3367	952	6	13	7	14	64	14	49	26	149	66	100	88	249	88

Tavaszi éjszaka

Méret-tartomány (µm)	tömeg		ammónium		kálium		szulfát		nitrát		TC ^a		WSOC ^a		víz	
	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás
0,03-0,06	166	74	*		*		24	16	9	15	108	45	49	65	25	22
0,06-0,11	364	155	18	23	*		72	26	42	17	178	82	121	100	54	48
0,11-0,18	782	295	65	38	4	6	169	73	88	36	385	147	153	105	70	36
0,18-0,27	3818	1735	167	101	22	16	389	205	189	121	716	462	179	187	141	96
0,27-0,42	4709	2344	269	162	43	22	617	335	244	167	937	559	478	326	271	231
0,42-0,68	14135	6120	613	223	46	25	1235	560	724	343	1569	936	829	437	1253	2499
0,68-1,05	6398	3910	130	127	45	37	386	312	208	141	618	372	76	82	868	1172
1,05-1,70	4662	1438	22	24	1	3	73	47	72	15	238	118	72	94	389	315

^a: TC és WSOC koncentrációja a szén tömegével kifejezve (ngC m⁻³)

*: Kimutatási határ érték alatt

Nyár nappal

Méret-tartomány (µm)	tömeg		ammónium		kálium		szulfát		nitrát		TC ^a		WSOC ^a		víz	
	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás
0,03-0,06	375	132	12	17	70	69	23	28	7	15	253	106	160	131	9	13
0,06-0,11	459	192	22	29	58	94	79	72	7	13	281	105	202	111	12	21
0,11-0,18	842	471	105	90	60	91	329	260	6	8	272	110	220	125	70	76
0,18-0,27	2375	846	260	136	85	188	868	488	23	30	388	141	304	170	216	115
0,27-0,42	3464	1000	455	196	44	54	1480	797	12	18	534	154	376	198	441	170
0,42-0,68	7451	3260	826	348	128	182	2366	1624	19	19	613	259	547	235	2929	1833
0,68-1,05	4297	2252	277	200	52	98	912	846	8	11	312	170	80	103	2091	1670
1,05-1,70	2304	1675	33	41	49	78	163	170	19	17	289	383	107	123	531	533

Nyár éjszaka

Méret-tartomány (µm)	tömeg		ammónium		kálium		szulfát		nitrát		TC ^a		WSOC ^a		víz	
	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás
0,03-0,06	622	323	19	20	95	188	67	117	10	13	332	138	218	198	99	89
0,06-0,11	738	427	35	48	177	291	123	200	14	16	285	129	235	188	104	103
0,11-0,18	1255	808	149	142	114	272	324	315	20	23	466	158	324	274	182	123
0,18-0,27	3396	1785	280	238	225	436	818	676	39	42	620	152	476	171	333	254
0,27-0,42	5287	2146	507	300	86	108	1335	869	33	26	710	202	456	303	674	419
0,42-0,68	10703	4389	1063	671	239	320	2877	2311	136	108	959	393	697	336	4537	4762
0,68-1,05	5142	2725	309	278	46	70	1105	959	37	69	477	197	146	158	2400	2026
1,05-1,70	2404	1307	55	57	121	136	183	177	24	31	379	142	235	203	902	437

^a: TC és WSOC koncentrációja a szén tömegével kifejezve (ngC m⁻³)

*: Kimutatási határ érték alatt

Ősz nappal

Méret-tartomány (µm)	tömeg		ammónium		kálium		szulfát		nitrát		TC ^a		WSOC ^a		víz	
	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás
0,03-0,06	195	100	20	19	2	2	10	6	2	3	160	104	105	148	6	2
0,06-0,11	254	34	34	36	1	2	32	4	19	22	161	41	15	11	7	2
0,11-0,18	912	218	78	24	37	32	131	48	43	15	483	119	98	74	141	33
0,18-0,27	4645	1382	129	96	34	41	314	89	176	87	1706	232	306	121	581	82
0,27-0,42	7748	2078	202	62	67	41	410	163	263	127	1944	176	347	34	1739	236
0,42-0,68	10248	3102	357	134	73	43	723	293	479	115	1637	346	464	69	5194	1092
0,68-1,05	5788	1391	134	60	25	24	277	213	117	23	494	127	141	33	1407	362
1,05-1,70	5829	2590	42	19	*		108	86	104	105	428	143	43	40	759	270

Ősz éjszaka

Méret-tartomány (µm)	tömeg		ammónium		kálium		szulfát		nitrát		TC ^a		WSOC ^a		víz	
	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás
0,03-0,06	206	100	3	6	4	8	11	16	14	19	103	42	44	48	71	35
0,06-0,11	476	120	25	25	*		38	20	13	8	237	39	43	44	163	75
0,11-0,18	1231	447	56	27	31	24	111	39	137	74	617	163	192	146	278	220
0,18-0,27	7228	3288	200	163	66	31	299	135	395	292	2295	693	460	212	956	868
0,27-0,42	10952	5594	257	205	56	47	417	185	452	396	2358	531	488	264	1460	1229
0,42-0,68	18927	11631	586	390	107	70	1002	723	943	454	3138	1461	810	447	8794	7646
0,68-1,05	10980	6827	302	226	37	24	619	551	357	278	1063	789	315	216	3998	4154
1,05-1,70	7291	4460	129	68	3	6	238	179	167	87	584	267	56	40	1736	1203

^a: TC és WSOC koncentrációja a szén tömegével kifejezve (ngC m⁻³)

*: Kimutatási határ érték alatt

Tél nappal

Méret-tartomány (µm)	tömeg		ammónium		kálium		szulfát		nitrát		TC ^a		WSOC ^a		víz	
	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás
0,03-0,06	210	21	9	17	*		15	10	5	7	151	59	99	68	29	34
0,06-0,11	292	68	8	10	3	6	35	24	32	25	167	14	71	77	46	62
0,11-0,18	624	117	54	50	3	5	105	49	80	46	258	14	227	36	124	46
0,18-0,27	2565	919	104	60	3	4	215	106	138	112	407	35	171	116	222	61
0,27-0,42	3510	544	155	69	6	9	320	113	192	135	611	102	146	111	680	108
0,42-0,68	8171	3167	394	191	36	35	699	271	600	561	989	284	241	115	4194	1774
0,68-1,05	4105	1792	74	73	17	25	195	88	161	149	351	123	42	52	1389	646
1,05-1,70	1818	567	3	7	*		19	23	32	26	188	19	104	84	355	63

Tél éjszaka

Méret-tartomány (µm)	tömeg		ammónium		kálium		szulfát		nitrát		TC ^a		WSOC ^a		víz	
	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás	átlag	szórás
0,03-0,06	161	51	1	3	4	8	10	8	11	9	104	37	81	32	30	27
0,06-0,11	280	67	8	10	6	7	31	9	34	13	149	22	40	62	51	42
0,11-0,18	581	71	47	12	1	3	87	20	94	28	266	32	106	73	85	57
0,18-0,27	2734	676	122	15	13	17	196	33	188	58	468	73	275	49	139	122
0,27-0,42	3765	998	191	25	14	14	344	62	284	53	576	141	148	162	344	241
0,42-0,68	9919	1472	451	87	35	17	740	125	697	258	1038	216	515	273	2481	1685
0,68-1,05	4702	932	82	37	18	13	223	59	172	68	387	34	88	42	970	481
1,05-1,70	1809	394	10	14	*		29	28	34	26	152	27	56	65	262	37

^a: TC és WSOC koncentrációja a szén tömegével kifejezve (ngC m⁻³)

*: Kimutatási határ érték alatt

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Első helyen szeretnék köszönetet mondani **Szüleimnek** és **Családomnak** kitartásukért és támogatásukért, ami lehetővé tette számomra, hogy doktori témámon dolgozhassak.

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőmnek, **dr. Molnár Ágnesnek** azt a kimeríthetetlen szakmai és emberi segítséget, melyet dolgozat elkészítéséhez és eddigi tudományos tevékenységem során nyújtott.

Dr. Mészáros Ernőnek azért mondok köszönetet, mert megismertette velem a levegőkémia alapjait és megszerette velem ezt a tudományt.

Köszönöm a **Magyar Tudományos Akadémia, Levegőkémia Kutatócsoportjában** és a **Veszprémi Egyetem, Föld- és Környezettudományi tanszékén dolgozó valamennyi oktatónak, kutatónak, barátaimnak**, hogy közöttük ösztönző és alkotó légkörben dolgozhattam.

Veszprém, 2004. február 01.

Temesi Dóra