

—— Tudományos Diákköri Dolgozat ——

BLUMBERGER ZOLTÁN

A légköri nukleációs esemény térbeli kiterjedése

Témavezetők: Dr. Salma Imre, egyetemi tanár

Németh Zoltán, PhD-hallgató

ELTE Kémiai Intézet



—— Eötvös Loránd Tudományegyetem ——

—— Természettudományi Kar ——

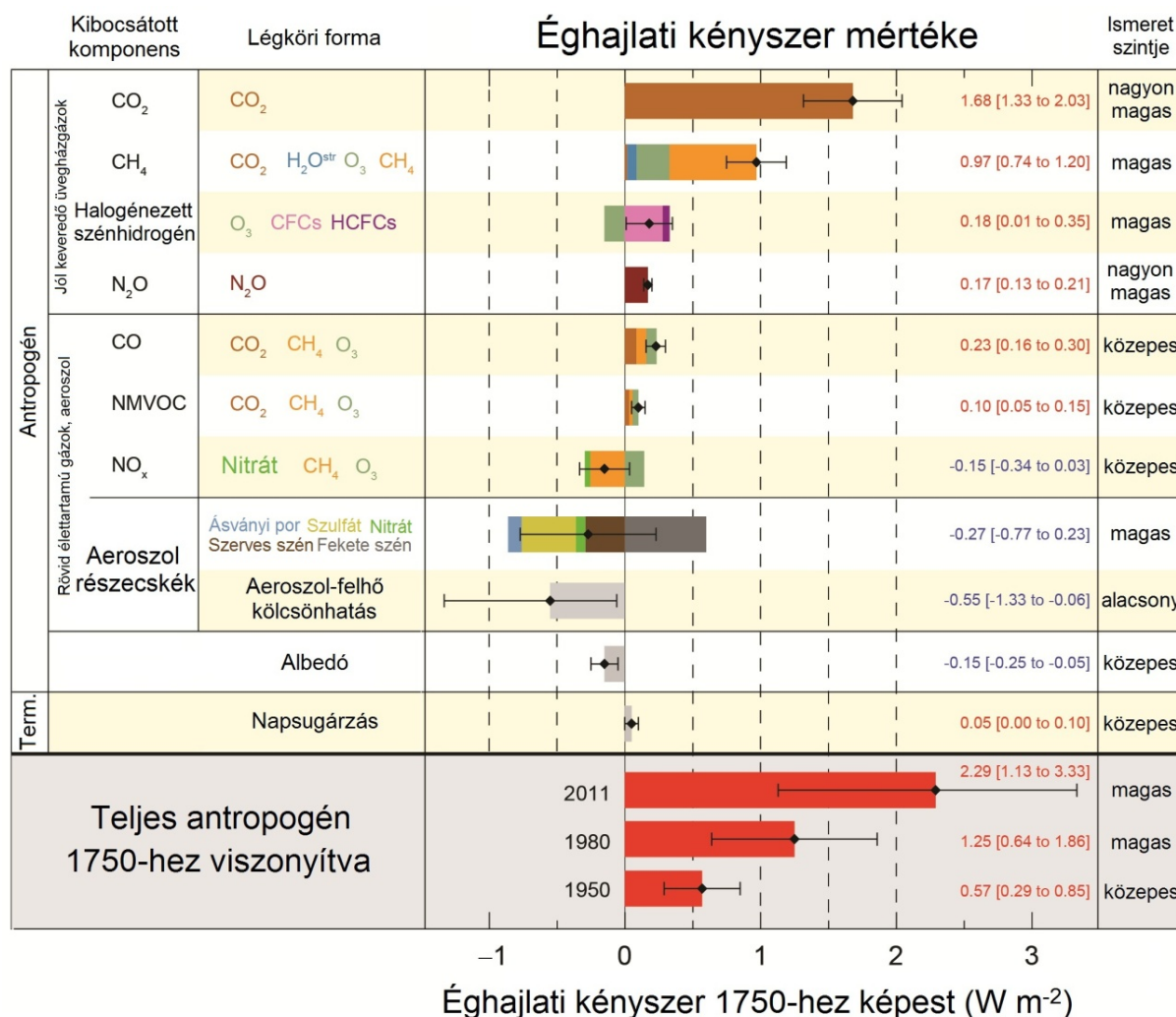
– Budapest, 2014 –

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés és célkitűzések	3
2. Az ultrafinom aeroszol és keletkezése	5
2.1. A részecskék méreteloszlásai	5
2.2. Az ultrafinom részecskék	5
2.3. A légköri nukleáció	6
3. Módszerek	9
3.1. A részecskeszám méreteloszlás meghatározása	9
3.2. Mérési helyszínek és időszakok	10
3.3. Légtömeg terjedési modell	12
3.4. A nukleációs és nem-nukleációs napok osztályozása	12
4. Eredmények és megvitatásuk	13
4.1. Nukleációs gyakoriság	13
4.2. A napok csoportosítása	14
4.3. Légtömeg trajektóriák	14
4.4. Az események egyidejűsége	18
5. Összefoglalás	20
6. Felhasznált irodalom	22
7. Köszönetnyilvánítás	24
8. Függelék	25

1. Bevezetés és célkitűzések

Légköri aeroszol alatt olyan diszperz kolloid rendszert értünk, amelyben folyadék és / vagy szilárd halmazállapotú részecskék diszpergálódnak a levegőben. Az aeroszol részecskék átmérője körülbelül 1 nanométertől 100 mikrométerig terjed. A tartomány alsó határa közelíti a makromolekulák méretét, felső határán pedig már jelentős szerepe van a gravitációs ülepedésnek, így ezen részecskék légköri tartózkodási ideje korlátozza szerepüket. Az aeroszol kutatása éghajlati és egészségügyi szerepük miatt egyre intenzívebb.



1. ábra. Az éghajlati kényszert befolyásoló tényezők. (IPCC, 2013)

Az aeroszol részecskék a Föld energiamérlegét közvetlen, illetve közvetett hatások révén befolyásolják, így éghajlati szerepük jelentős (1. ábra). Közvetlen folyamat a Nap elektromágneses sugárzásának szórása szulfát részecskéken, illetve elnyelése a korom részecskéken. Az előbbi hűtő-, az utóbbi pedig fűtőhatású folyamat. Közvetett hatás alatt az aeroszol részecskéken mint felhőkondenzációs magvakon (CCN, Cloud Condensation Nuclei)

kialakuló felhőképződés szerepét értjük. A felhőkondenzációs magvak legalább fele nukleálódott részecskékből alakul ki, tehát az éghajlat alakításban jelentős szerepet játszik a nukleáció (Merikanto et al., 2009). A folyamatot befolyásolja a részecskék koncentrációja. Ha adott mennyiségű vízgőz több részecskére kondenzálódik, akkor több felhőcsepp alakul ki, melyek összfelülete nagyobb, ezáltal a felhő fehérebb (nagyobb albedójú) lesz. Ezek a folyamatok összességében hűtőhatást jelentenek a Föld felszínére nézve.

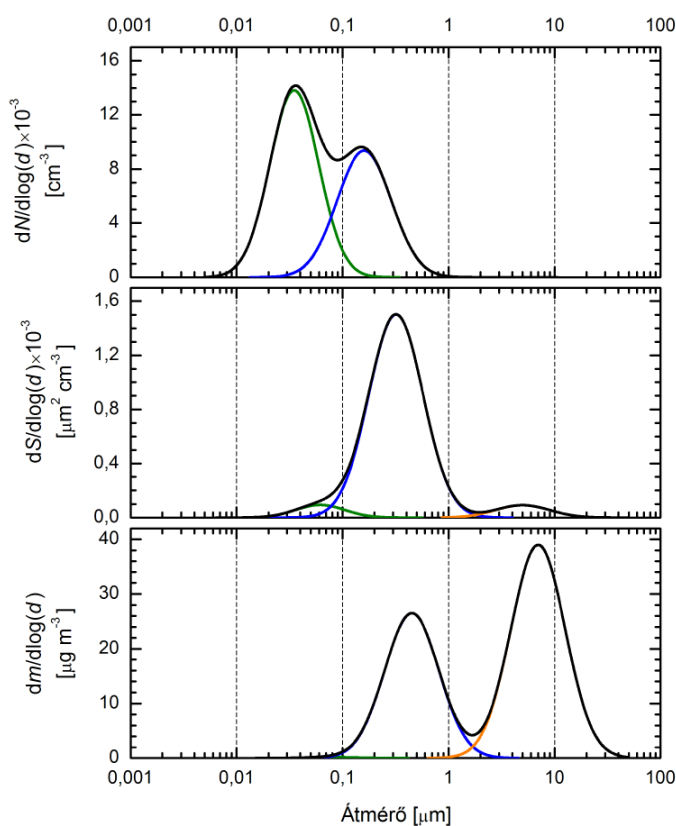
A részecskék az emberi szervezettel elsősorban a légzés során kerülnek kapcsolatba. Légzőszerveink felülete körülbelül 150 m^2 . Hogy mely részecskék juthatnak a szervezetünkbe, abban elsősorban a méretnek van nagy jelentősége (Salma et al., 2002). A légúti megbetegedéseket nem lehet csupán a durva és akkumulációs részecskékkel (melyek tömegjáruléka meghatározó) magyarázni, ugyanis a legkisebb méretű részecskék is állhatnak a betegségek hátterében. Ezen részecskék megléte a szervezetben nem szokatlan, koncentrációjuk hirtelen megnövekedése azonban felkészületlenül éri az immunrendszert, így gyakran gyulladásokat, és akár rákot is okozhatnak (Oberdörster et al., 2005). A legkisebb részecskék véráramba kerülve, így eljuthatnak az agyba, a központi idegrendszerbe de a szívbe is.

A légköri nukleáció kutatása Magyarországon Budapesten (ELTE Kémiai Intézet) és Kecskemét mellett, K-pusztán (Pannon Egyetem / Helsinki Egyetem) folyik néhány éve. A legutóbbi időben felmerült a nukleációs események egyidejűségének a vizsgálata a két helyszín vonatkozásában. Tudományos diákköri munkám során ebbe a kutatásba kapcsolódtam be. Megismertem, hogyan kell a részecskeszám méreteloszlás meghatározni, részt vettem a rendszeres kalibrálásban és az üzemi állapot folyamatos biztosításában. Személyes feladatomból az adatok feldolgozásának előkészítése, a légtömeg visszafelé számolt terjedésének modellezése, és bekapcsolódtam a kiértékelésbe is.

2. Az ultrafinom aeroszol és keletkezése

2.1. A részecskék méreteloszlásai

A részecskéket méreteloszlásuk alapján három módusba sorolhatjuk (2. ábra). A durva módusba a 2,5 μm -nél nagyobb részecskék tartoznak. Ezek teszik ki a tömeg jelentős részét. Az akkumulációs módus maximuma 0,4–0,6 μm -nél található, míg az Aitken-módust az ennél kisebb részecskék alkotják. Ultrafinom mérettartományba pedig a 100 nm átmérő alatti részecskék tartoznak. Az ultrafinom részecskéket darabszámuk alapján lehet minősíteni, mert tömegjárulékuk a durva és akkumulációs részecskékhez viszonyítva elhanyagolható. Ennek a



2. ábra. Az aeroszol részecskék darabszámának, felületének, és tömegének klasszikus méreteloszlásai. (Salma, 2012)

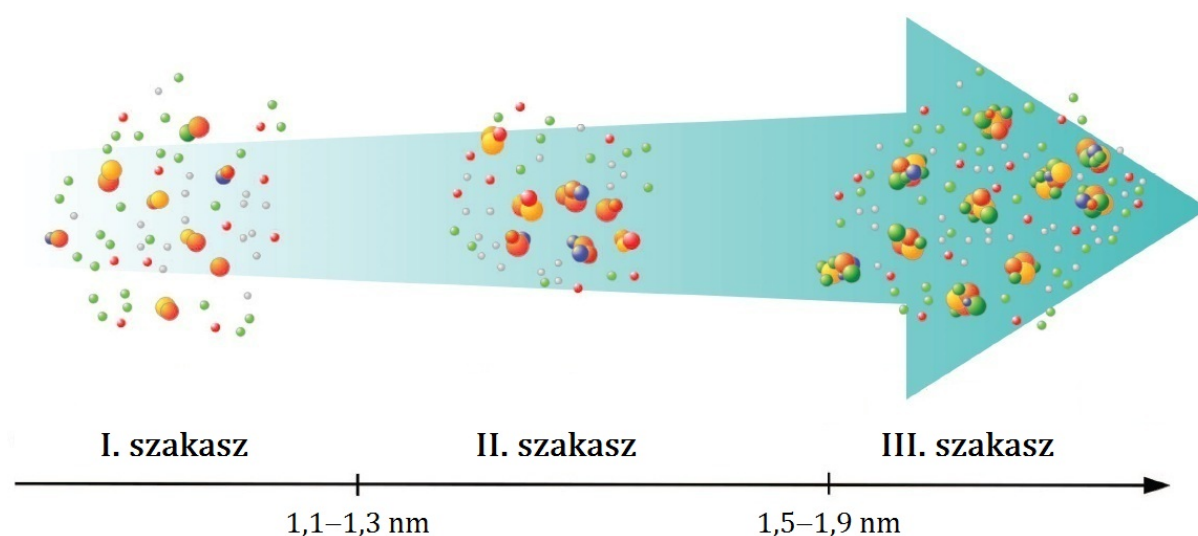
felismerésnek elsősorban egészségügyi, és éghajlati összefüggésekben van jelentős szerepe, ezért nem elegendő csupán a tömeg-koncentráció mérése. Amíg a durva, és akkumulációs módus már jól ismert, addig az ultrafinom részecskék tanulmányozása eddig háttérbe szorult (Fuzzi et al., 2006). A mérés technika fejlődése ma már lehetővé teszi az ultrafinom részecskék tanulmányozását is.

2.2. Az ultrafinom részecskék

A durva módusba tartozó részecskékkel ellentétben az ultrafinom részecskék aprózódással nem keletkezhetnek. Forrásuk a magas hőmérsékletű égés közvetlen emissziója, valamint a légköri nukleáció. Előbbi forrásba sorolhatjuk a fűtést (Qian et al., 2007), a háztartási tüzelést, a hulladékégetést és a közúti gépjárművek emisszióját is (Wählin et al., 2001).

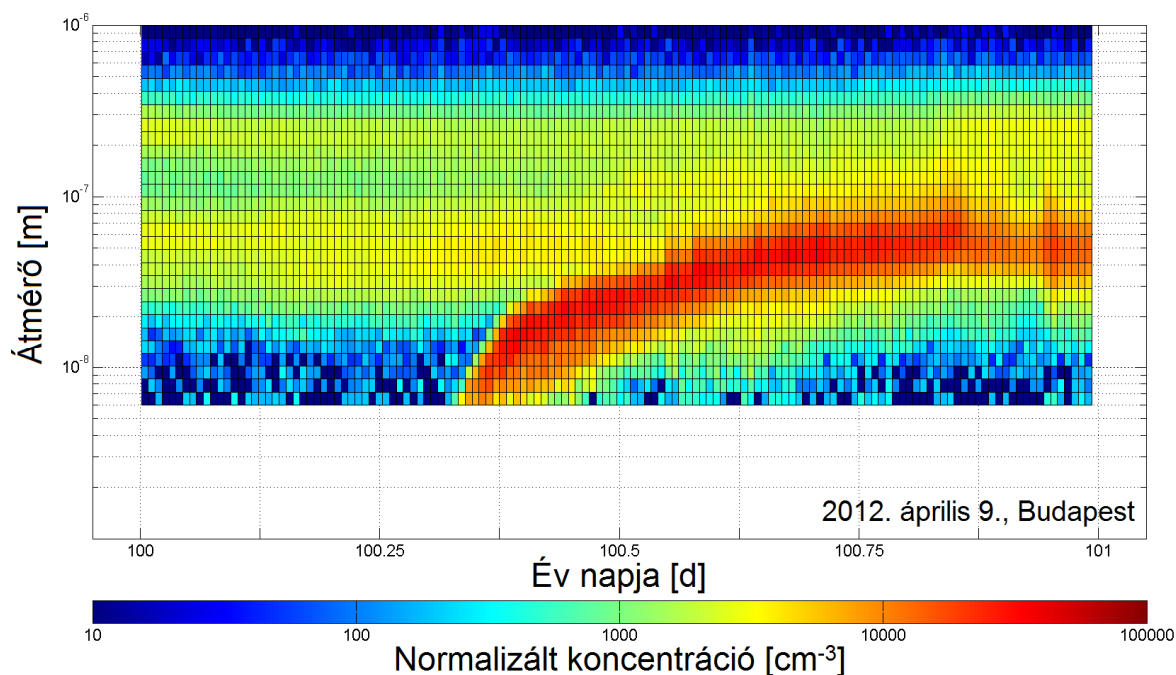
2.3. A légköri nukleáció

Légköri nukleációnak egy olyan elsőrendű fázisátmenetet nevezünk, amely során homogén, légnemű légköri összetevőkből (SO_2 , NH_3 , H_2O , VOC: Volatile Organic Compounds, illékony szerves vegyületek) fotokémiai oxidációval kondenzációra képes gőzök (például H_2SO_4 molekulák) keletkeznek, amelyek gőznyomása lényegesen kisebb a reaktánsokénál. Ha túltelítettség alakul ki, akkor több összetevő együttes homogén nukleációjával diszpergált folyadék vagy szilárd fázis, tehát aeroszol részecskék keletkeznek. Az új részecskék túltelített állapotban, környezetben keletkeznek, ezért szinte mindig tovább növekednek. Ezt nevezzük újrészecske-képződési és növekedési eseménynek.



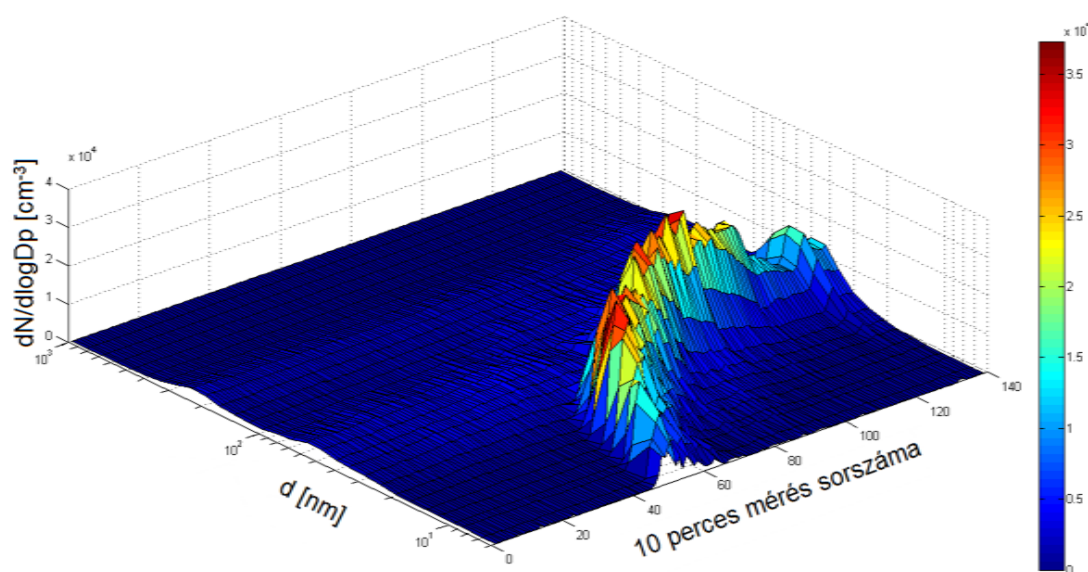
3. ábra. A nukleáció folyamatának fő lépései.

A nukleáció folyamata három fő szakaszra bontható (3. ábra). Az első lépés során a molekulák gázfázisú reakciók során nagyobb klaszterekké állnak össze. A második szakaszban a túltelítettség nő, a szerves vegyületek stabilizálják a kénsav és az aminosav molekulákat. Ez a folyamat 1,5 nm átmérőjű részecskéket eredményez. A harmadik szakaszban a szerves vegyületek dominálnak és aktiválják a növekedést. Ennek következtében gyors (~2 nm/óra) növekedés kezdődik. Ezen folyamat során már 2 nm átmérőjű részecskék is keletkeznek (Kulmala et al., 2013). A lépések összessége egy új kondenzált fázis megjelenéséhez, tehát új aeroszol részecskékhez vezet. A keletkezést elősegíti az elővegyületek nagy koncentrációja, a napsugárzás, és a kedvező meteorológiai helyzet, viszont hátráltatja, ha nagy a rendelkezésre álló felület a kondenzációs folyamat részére, és így a már létrejött aeroszol részecskék is csökkentik a keletkezés mértékét (Kulmala et al., 2004).



4. ábra. Új aeroszol részecskék képződése és növekedése 2012. április 9-én Budapesten.

Egy nukleáció során tehát a részecskék számkoncentrációja megnő. Ennek nyomonkövetésére a részecskék méreteloszlásának időbeli változása szolgál. Kutatásunk során ezt napi alapú, 0:00 és 24:00 óra közötti időintervallumokat tartalmazó egységekben ábrázoltuk. Az átmérőt ábrázoló tengelyen mérésünk paramétereinek okán a 6–1000 nm átmérőtartományt tüntettük fel, a színskála pedig a részecskék koncentrációját szemlélteti. A nukleációs esemény során detektált jellegzetes formát nevezzük banángörbének (4. és 5. ábra).



5. ábra. A méréssorozatok három dimenziós ábrázolása.

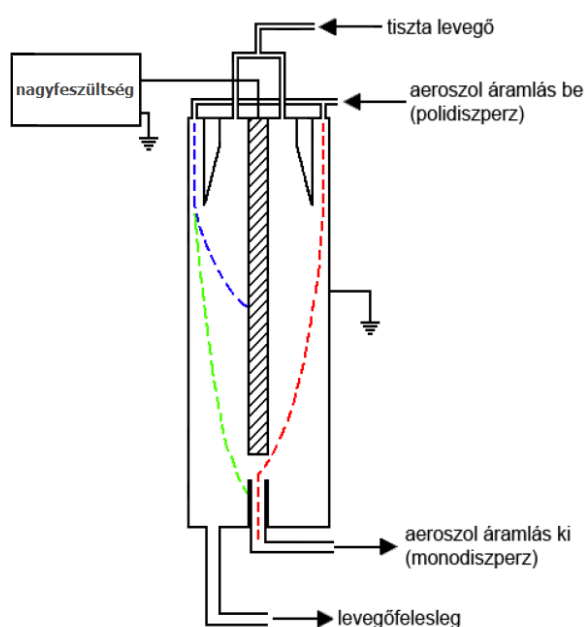
A nukleációk jellemzésére a számkoncentráció (N), a képződési sebesség (J_D), és a növekedési sebesség (GR , Growth Rate) szolgál. A számkoncentráció leírja, hogy hány darab részecske található adott térfogatban [cm^{-3}]. A 6 és 100 nm átmérőjű részecskéket számolva Budapest belvárosában ez akár $123 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ részecskét is jelenthet (Salma et al., 2014). A képződési sebesség megmutatja, hogy mennyi D átmérőjű új részecske jön létre adott időegység alatt adott térfogatban [$\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$]. A nukleációt megelőző 1000–2000 részecske/ cm^3 koncentráció a képződés során átlagos távoli vagy háttér környezetben húszszorosára, tengeri környezetben akár tízezerszeresére is növekedhet (Dal Maso et al., 2002). Budapesten két-háromszorosára növekedik (Salma et al., 2011). A növekedési sebesség az adott átmérőjű részecskék (például $D = 6 \text{ nm}$) jellemző mennyisége [nm/h]. Megmutatja, hogy a részecskék átmérője mennyivel nő adott időegység alatt. Kis részecskéknél ez az érték általában nagyobb, míg a nagy részecskéknél kisebb, hiszen a beépülő egységek már egy nagyobb felületen kondenzálódhatnak, így arányaiban kisebb lesz a növekedés. Egy kontúrgörbén szemlélítve ezeket: a számkoncentráció egy adott - 10 perces - mérés összes részecskéjét, a keletkezési sebesség a két mérés közötti részecskeszám különbséget jelenti, míg a növekedési sebesség pedig két egymást követő mérés részecskeszám-koncentráció maximumainak a deriváltja.

3. Módszerek

3.1. A részecskeszám méreteloszlás meghatározása

A mérések során a részecskék kis mérete miatt (McMurry, 2000) áramlásváltó, elektromos mozgékonyaságon alapuló részecskeméret szeparátort használtunk (DMPS, Differential Mobility Particle Sizer). A DMPS a részecskék méreteloszlását azok elektromos tulajdonságain alapulva határozza meg. A műszer előnye, hogy három nagyságrendet lefedő méréstartományával a 6 nanométertől az 1 mikrométer átmérőjű részecskékig képes detektálni. Egy teljes ciklus körülbelül 10 percig tart. A berendezés három fő részből áll: egy neutralizálóból, egy elektromos mozgékonyaság analizátorból (DMA, Differential Mobility Analyzer), illetve egy kondenzációs részecskeszámlálóból (CPC, Condensation Particle Counter).

A levegő előszeparátor nélkül egy 4 mm belső átmérőjű rézcsövön jut a nafion membrán alapú szárítóba, amely feladata a relatív páratartalom 40% alatt tartása. Ezt követően az eltérő polaritású, és nagyságú töltéssel rendelkező részecskéket egyensúlyi töltéseloszlásra hozzuk. A neutralizálást egy ^{241}Am sugárforrással végzi. Amikor sugárzás éri a levegőt, az abban található molekulák ionizálódnak, ütköznek egymással, így a benne található aeroszol részecskékkal is. Ezen sorozatos ütközések hatására alakul ki az egyensúlyi töltéseloszlás (Wiedensohler,



6. ábra. A DMA vázlatos felépítése.

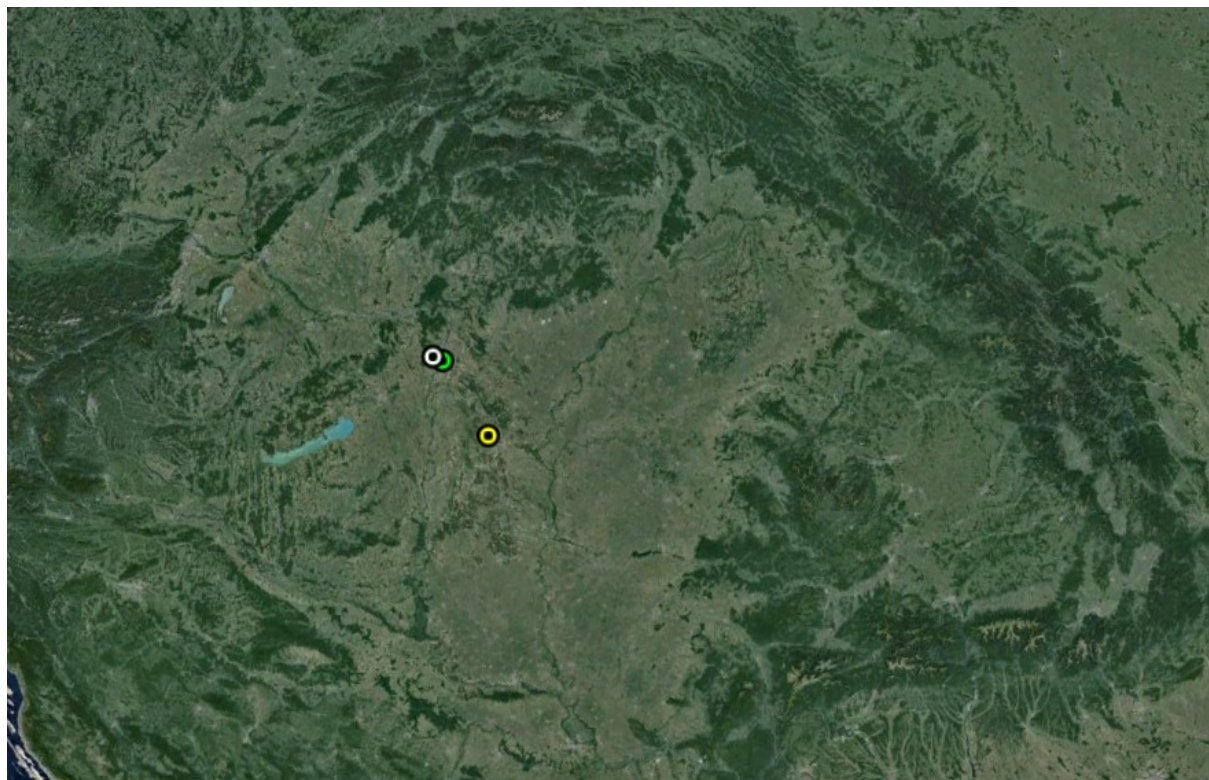
1988). A DMA használatának célja, hogy elektromos mobilitásuk szerint el tudjuk választani az aeroszol részecskéket. Az eszköz egy belső (henger) és egy külső (fém ház) elektródból áll (6. ábra). Ebbe a rendszerbe nagy tisztaságú, száraz levegőt vezetünk. Hasonló elven, de a henger tetején vezetjük be a vizsgált levegőáramot is. Adott elektromos térerősség mellett ekkor a részecskék egy meghatározott elektromos mobilitású része éppen a kilépő rés felé fog mozogni. Így egy monodiszperz részecskeáramhoz jutunk, a feszültség változtatásával 6 és 1000 nm közötti részecskéket szkennelünk. A kutatás során mi egy 28 cm hosszú, Hauke-típusú DMA-t használtunk, amelyben a nagyfeszültséget 30 lépésben 10 V és 10 kV között változtattuk.

Ezt követően a monodiszperz részecskék a CPC-be jutnak. Ez az eszköz szolgál a részecskék számlálására. Itt egy n-butanollal telített, 39 °C-os térbe, majd egy 14 °C-os kondenzertérbe vezetjük őket. A butanol gőz kondenzálódik az aeroszol részecskék felületére, méretük megnő, és így a CPC már képes a megszámlálásukra. A számlálás során lézerfényrel világítjuk meg a lézernyalábhoz képest merőlegesen áramló részecskeáramot, majd fotodetektorral mérjük az átjutó lézerfény intenzitását, és az intenzitásváltozásból következtetünk a koncentrációra.

A K-pusztán működő DMPS a Budapesten működőhöz hasonlóan, 30 csatornán, 5 és 800 nm között mér. A páratartalmat Topas-típusú aeroszol szárítóval 40% alá csökkentik, ^{63}Ni neutralizálóval érik el az egyensúlyi töltéeloszlást, és n-butanollal növesztik a részecskéket. Ezen hasonló működési elv, és hasonló alegységek teszik lehetővé, hogy a K-pusztán és a Budapesten elhelyezett műszerek mért értékei valóban összehasonlíthatóak legyenek (Wiedensohler et al., 2012).

3.2. Mérési helyszínek és időszakok

A méréseket három helyszínen végeztük. Ezeket az 7. ábrán jelöltem:



7. ábra. A mérési helyszínek a Kárpát-medencében. Zöld - ELTE, Lágymányos; fehér - Normafa, MTA-CSFK; sárga - K-pusztá.

A K-pusztán elhelyezett egység az egész vizsgálat időtartama alatt működött, míg a Budapesti egység eltérő időszakokban a Lágymányosi Campuson és a Normafán is mért. Mint az ábrán is látható, földrajzi értelemben a Kárpát-medence egy közel egységes földrajzi környezetet teremt a méréseknek, illetve szerencsés tényező, hogy az uralkodó északnyugati szélirány egybeesik a mérőállomások tengelyével.

A mérési helyszínek részletes jellemzését az *1. táblázatban* foglaltam össze:

1. táblázat. A mérési helyszínek részletes jellemzése.

Jel	Mérés helye	GPS-koordináták	Mérés időtartama	Környezet típusa
	ELTE, Lágymányos	É.sz. 47° 28' 29" K.h. 19° 03' 44"	2008. 11. 03 - 2009. 11. 02	Belvárosi nyílt tér
	Normafa, MTA-CSFK	É.sz. 47° 30' 01" K.h. 18° 57' 46"	2012. 01. 19 - 2013. 01. 18	Városközeli háttér
	K-pusztá	É.sz. 46° 58' 00" K.h. 19° 33' 00"	2008. 11. 03 - 2009. 11. 02 2012. 01. 19 - 2013. 01. 18	Kontinentális háttér

A budapesti mérések azonos műszerrel, két különböző mérőállomáson történtek, amelyek körülbelül 8 kilométerre találhatók egymástól. A piros jelű helyszín az ELTE Lágymányosi Campusának egy 2. emeleti laboratóriuma. Itt volt elhelyezve a DMPS, a mintavételi cső pedig a teraszra volt kivezetve. A fehér jelű mérési pont Normafa mellett található, az MTA Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpontja, ezt tekintettük városközeli háttérkörnyezetnek. A két helyszín a k-pusztai mérésekkel szemben azonosnak tekinthető, mert kutatásunk során regionális léptékű eseményt vizsgáltunk.

K-pusztá egy Kecskeméttől körülbelül 15 kilométerre, északnyugatra található meteorológiai mérőállomás. 1973 óta működik, tagja a Meteorológiai Világszervezet és az EMEP (European Monitoring and Evaluation Program) hálózatának. Az itt található DMPS-t a Pannon Egyetem és a Helsinki Egyetem munkatársai közösen üzemeltetik. K-pusztá egy kontinentális háttérállomás, és Budapesttel egy földrajzi egységben helyezkedik el. Ez teremti meg az összehasonlítás alapját azon túl, hogy az aeroszol részecskék szám szerinti méreteloszlásának mérése itt is több éve történik. Az aeroszol és meteorológiai (szélirány, szélsébség, hőmérséklet, páratartalom, csapadékmennyiség) mérések az egész kutatás alatt, megszakítás nélkül folytak. Ezen adatok feldolgozása az MTA Levegőkémiai Munkacsoport munkatársaival, Dr. Molnár Ágnes vezetésével történtek.

3.3. Légtömeg terjedési modell

Munkánk során egy, az Amerikai Óceán- és Légkörkutató Intézet Légköri Kutatólaboratóriuma (NOAA ARL) által kifejlesztett modellel, a HYSPLIT-tel (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) dolgoztunk. Ennek a modellnek köszönhetően tudtuk kiszámítani, illetve ábrázolni a mérőállomásokra érkező légtömegek pályáját, trajektóriáját. A hasonló modellek általában vagy az Euler- vagy a Lagrange-féle szemléletmódot alkalmazzák. Előbbi egy rögzített koordináta-rendszerhez képest írja le a mozgó légtömeg, szennyeződés pályáját, míg utóbbi már a mozgó koordinátarendszerrel is képes számolni. A HYSPLIT e két számítási módszert ötvözi (Draxler és Hess, 1998). A meteorológiai mezők között eltelt idő minden rácsra azonos, azonban függ a vizsgált terület méretétől. A modell és a beágyazott meteorológiai adatok (horizontális szélkomponensek, hőmérséklet, domborzat, felszínen mért nyomás) ingyenesen érhetők el a NOAA honlapján.

3.4. A nukleációs és nem-nukleációs napok osztályozása

A nukleáció jelenségét sok tényező befolyásolja (hőmérséklet, páratartalom, prekursor vegyületek, környezet), ezért a banángörbék eltérőek lesznek. A klasszifikációt napi alapú kontúrgörbéken végeztük. A napos felbontás oka, hogy a nukleáció tipikusan a 9–15 óra közötti időintervallumban történik. Ahhoz, hogy egy napot nukleációs napnak nevezzünk legalább négy feltételnek kell megfelelnie:

1. új részecskéknek kell megjelenniük a méreteloszlásban,
2. az új részecskéknek a nukleációs módusban ($d < 20$ nm) kell megjelenniük,
3. a folyamatnak óráig kell tartania,
4. a részecskéknek növekedniük kell (Dal Maso et al., 2005).

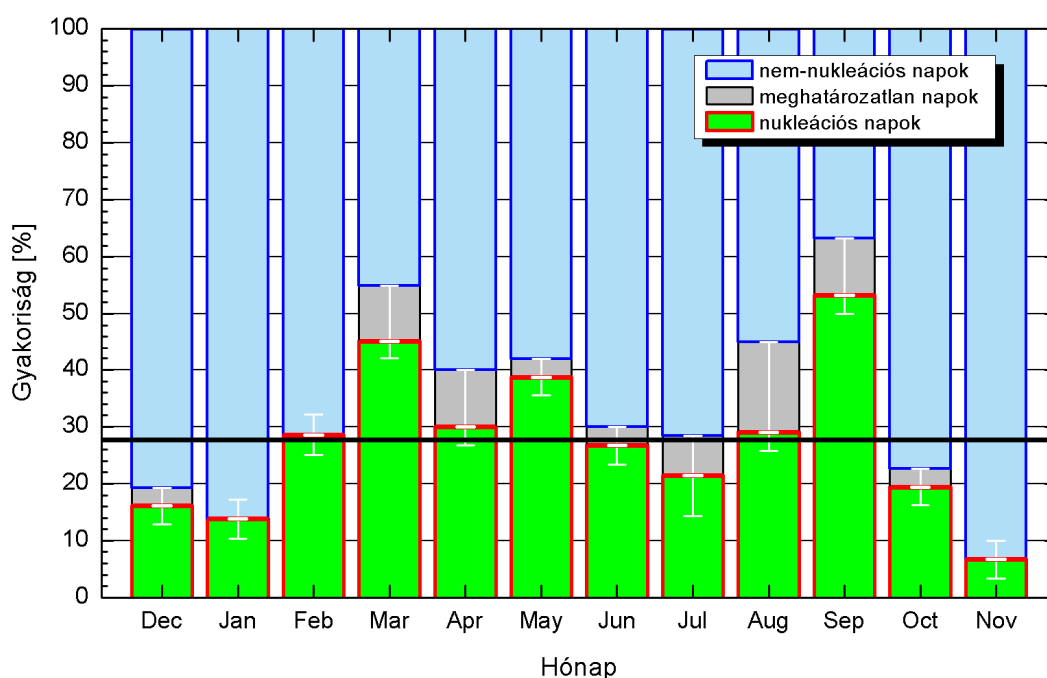
Ezt a négy kritériumot figyelembe véve a következő algoritmus alapján klasszifikáltunk: ha nincs nukleációs esemény, akkor nincs 20 nm alatti módus. Ha van 20 nm-nél kisebb markáns módus, de nincs jelen egy óránál tovább, vagy nem növekedett, akkor meghatározatlan nukleációs eseményről beszéltünk. Ha pedig a 20 nm-nél kisebb módus növekszik, akkor annak egyenletességétől, szakadásaitól függően első és másodosztályú nukleációs eseményről beszéltünk. Az egyes osztályba a zavartalan növekedést mutató nukleáldó részecskék kerültek. A második osztályban lévő kontúrgörbéken a nukleációt követő növekedés nem egyenletes vagy nem zavartalan. Az algoritmus mellett segédparamétereket is figyelembe kell venni, mint például a napsugárzás, relatív páratartalom, szélsébség.

4. Eredmények és megvitatásuk

4.1. Nukleációs gyakoriság

A nukleáció Budapesten helyi idő szerint általában késő délelőtt (átlagosan 10:17-kor) kezdődött, és három óra múlva ért véget (átl. 13:25), a keletkező részecskék növekedésének vége pedig az esti órákra volt tehető (átl. 21:17). K-pusztán ez a folyamat korábban, általában reggel kezdődött (átl. 7:28), a nukleáció a budapestihez hasonlóan három óra múlva ért véget (átl. 10:07, a növekedés pedig estig (átl. 19:28) tartott. Néhány esetben az újonnan keletkezett részecskék növekedése a következő napon is követhető volt. Esetenként a másnap keletkező új részecskék ebbe a módusba nőttek bele, így ilyenkor az újonnan keletkező részecskék növekedésének végét nem lehet egyértelműen meghatározni. Átlagosan minden negyedik nap volt nukleáció, de ezt erős évszakos változékonyság jellemzi.

Budapestről és K-pusztáról egyaránt elmondható, hogy éves viszonylatban szeptemberben és márciusban van leggyakrabban nukleáció (Bécsi et al., 2013). A budapesti nukleációs gyakoriságot a 8. ábrán mutatom be:



8. ábra. Nukleációs gyakoriság Budapesten. (Németh és Salma, 2014)

Az őszi és a tavaszi csúcsok a szunnyadni készülő és kinyíló természetes vegetációval vannak összefüggésben. Ekkor a biomasszából nagy mennyiségű illékony szerves vegyület szabadul fel.

4.2. A napok csoportosítása

A vizsgált napok száma összesen 731 volt. Ezeket a napokat mindkét helyszínen csoportosítottuk nukleáció esetén első és második típusú nukleáció, illetve nem-nukleációs napok szerint. Az esetek egy részében hiányzó adat vagy egyértelműen nem eldönthető csoportosítás okán nem meghatározott kategória is született (2. táblázat).

2. táblázat. A napok csoportosítása nukleációs esemény szerint.

Helyszín	Összes nap	I. típusú nukleáció	II. típusú nukleáció	Nem-nukleációs	Nem meghatározott
Budapest	731 nap	96 nap	83 nap	460 nap	92 nap
K-pusztá		178 nap	47 nap	326 nap	180 nap

A kiértékelés során megvizsgáltuk, hogy hány olyan eset volt, amikor mindkét helyszínen volt nukleáció (I. vagy II. típusú), csak az egyik helyszínen valósult meg, illetve egyik helyszínen sem azonosítottunk (3. táblázat). Mivel II. típusú nukleáció esetén nem lehet meghatározni az újrészecske-növekedés pontos végét, így a trajektória futtatásokat csak az I. osztályú napokra készítettem el. Ezeknek a napoknak a számát tüntettem fel a második sorban. Továbbá nem számítottuk a légtömegek pályáját azokban esetekben, amikor nem, vagy csak bizonytalanul lehetett meghatározni egy nukleációs esemény kezdetét vagy végét.

3. táblázat. A nukleációs események száma az egyidejűség függvényében.

Nukleációs esemény típusa	Mindkét helyszínen	Egy helyszínen:	
		Budapest	K-pusztá
I. vagy II. osztályú	110 nap	31 nap	81 nap
csak I. osztályú (trajektóriák)	64 nap	15 nap	58 nap

Összesen 270 olyan nappár volt, amelyeken egyik helyszínen sem történt nukleációs esemény.

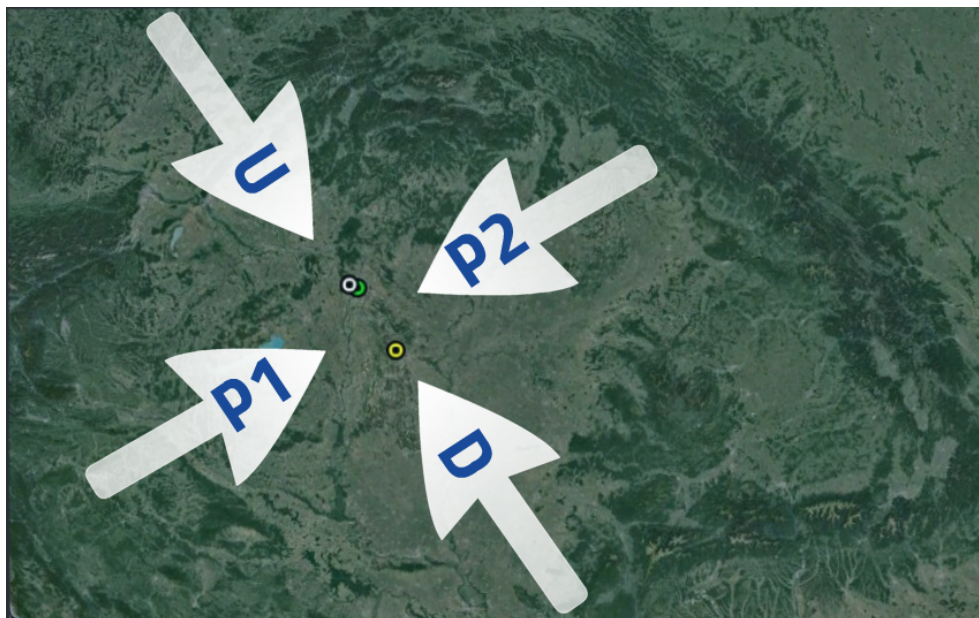
4.3. Légtömeg trajektóriák

A trajektóriákat minden esetben 200, 500, és 2300 méter talajszint feletti érkezési magasságban futtattuk (Kristensson et al., 2014). A futtatások mindig visszszámolt üzemmódban történtek, amellyel azt vizsgáltuk, hogy egy adott pillanatban adott mérőállomás felett található légtömeg adott idővel korábban hol tartózkodott és a mérőállomásig milyen úton érkezett.

Amikor mindkét állomáson történt nukleáció, a futtatás kezdete a nukleációban keletkezett részecskék növekedésének vége (t_{end}). Ettől a pillanattól számoljuk vissza térben és időben a légtömeg útját. A visszaszámolás időtartama megegyezik a nukleáció, és az új részecske-képződés hosszával. Mivel a DMPS a 6–1000 nm átmérőjű részecskéket detektálja ($t_{6\text{nm}}$ időpillanattól), a nukleáció azonban valamivel korábban, már a 2 nm-es átmérőnél elkezdődik, ezért ki kellett számolnunk, hogy a nukleáció mikor is kezdődött valójában ($t_{2\text{nm}}$). Ennek az időpontnak a kiszámítása a 6 nm-en mért növekedési sebesség visszaszámolásával történt 2 nm-ig (Németh és Salma, 2014). Mivel a nukleációk azonos napon, de eltérő időpontban történtek ezért minden napra két trajektóriát készítettünk: egyet a budapesti, egyet pedig a k-pusztai időpontokra, de mindkettőn jelölve mindkét helyszín útvonalait.

Amikor csak az egyik helyszínen történt nukleáció, a trajektória hasonlóan az előbbiekhöz, t_{end} pillanatban indult, és $t_{\text{end}} - t_{2\text{nm}}$ időtartamon át futott. Itt csak arra a helyszínre vonatkozóan számítottunk, ahol a nukleáció bekövetkezett.

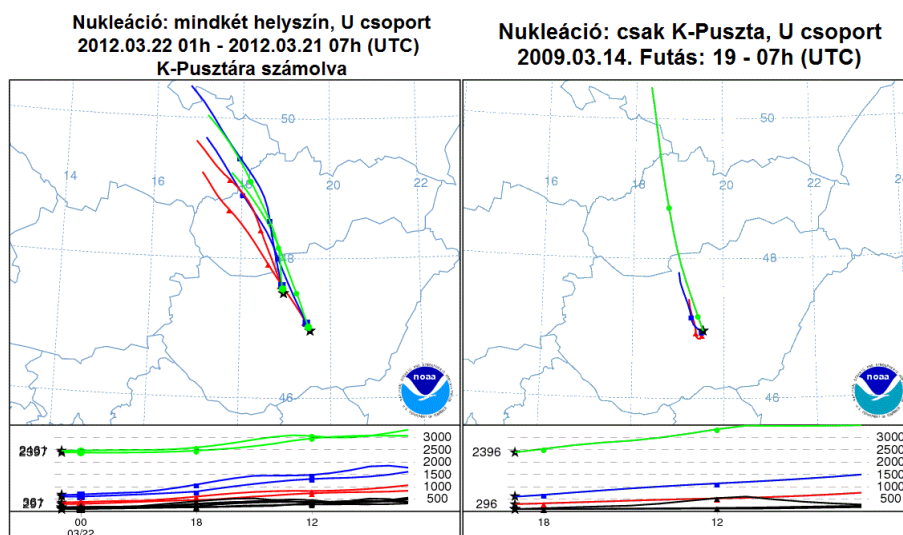
Ha egyik helyszínen sem történt nukleáció, a trajektória helyi idő szerint 15 órakor indult, és 12 órán át futott. Ezzel az intervallummal próbáltuk közelíteni a nukleációs esemény átlagosan feltételezhető időablakát.



9. ábra. A különböző irányú trajektóriák csoportosítási alapja.

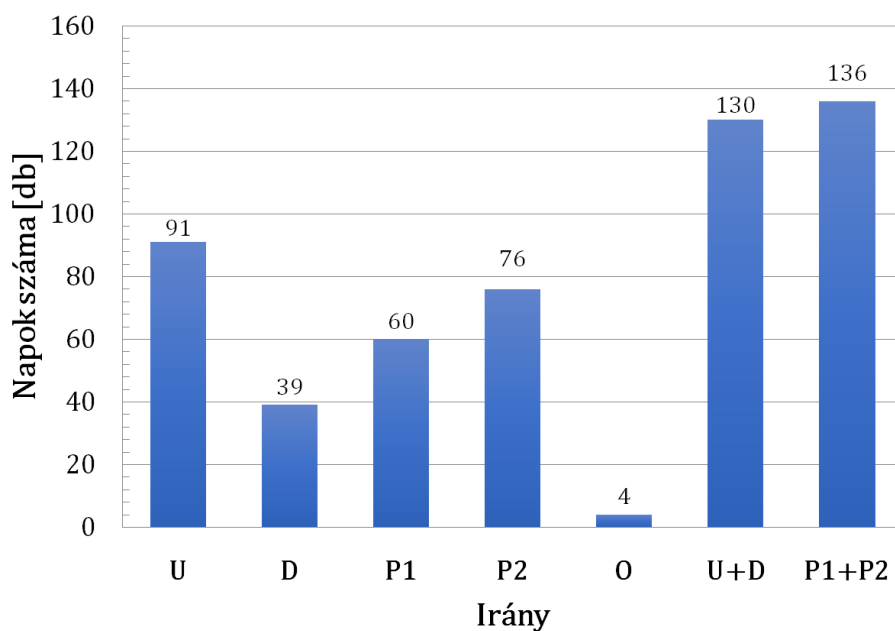
A trajektóriákat ezt követően öt csoportba soroltuk (9. ábra). Az északnyugati irányból érkező trajektóriák U, az északkeletről érkezők P2, a délkeletről érkezők D, a délnyugatról érkezők pedig P1 besorolást kaptak mindkét helyszínre vonatkoztatva (10. ábra).

Ha egy trajektória iránya ezek közül egyik kategóriának sem felelt meg, akkor az O jelet kapta. A mérőállomások tengelyéhez történő viszonyítást azért használtuk, mert ennek segítségével sokkal könnyebben meghatározható, hogy a nukleáció felhőként terjed-e, vagy esetleg forrásoktól és nyelőktől függően egyszerre is képes megjelenni térben igen távol egymástól. A csoportosítás során előfordult, hogy valamely irányhoz képest 5-10°-kal eltérő trajektóriát még az adott irányhoz soroltunk. Ez megengedhető, mert a HYSPLIT órás felbontása ennél nagyobb hibával terhelt.



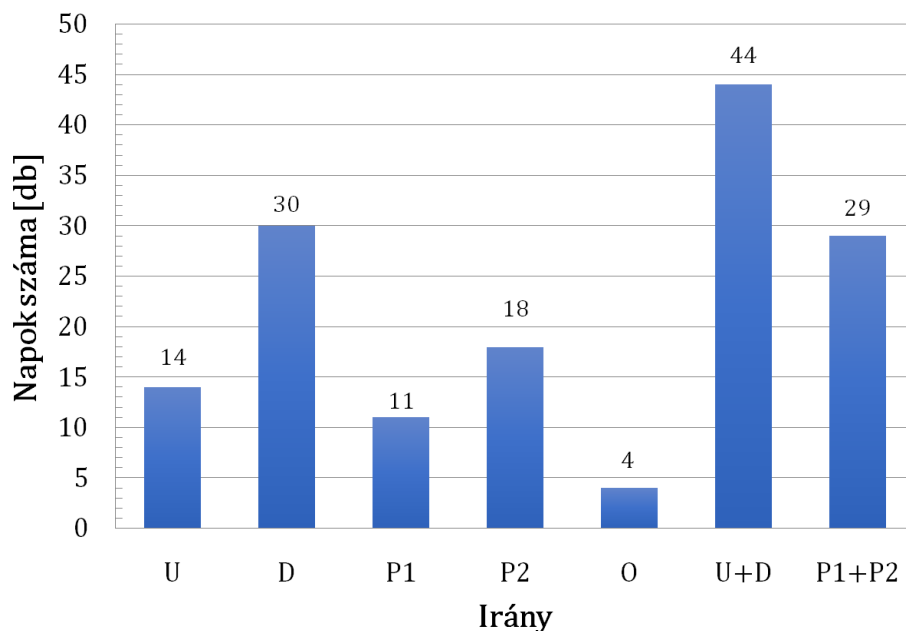
10. ábra. Két U osztályba sorolt nukleációs nap.

A csoportosítás eredményeként az alábbi eloszlásokat kaptuk nukleációs és nem-nukleációs napok esetén:



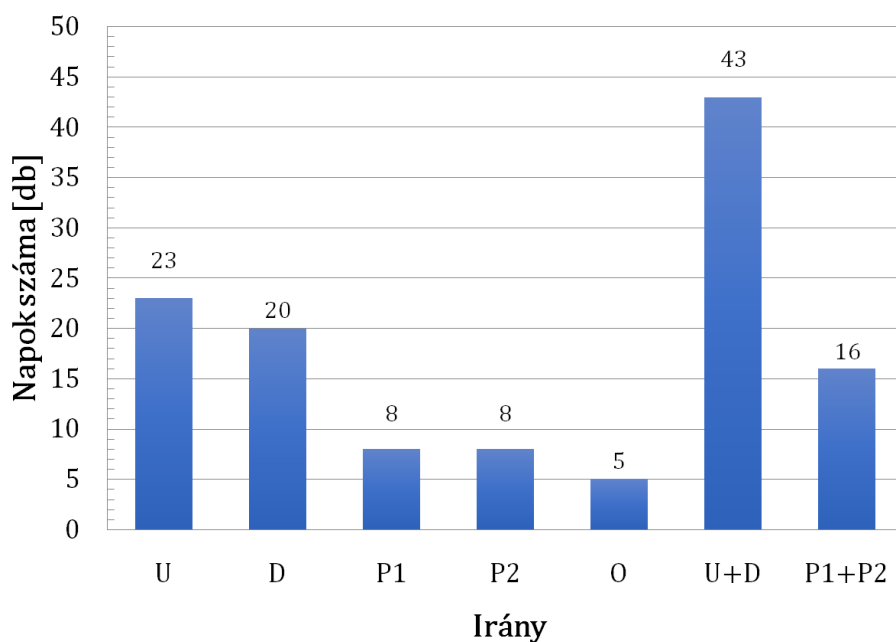
11. ábra. A nem-nukleációs napok csoportosítása.

Mint a 11. ábrán látható, nem-nukleációs napok esetén a mérőállomások tengelyéhez képest közel azonos napon volt párhuzamos (U+D), illetve merőleges (P1+P2) a trajektóriák iránya. Abban az esetben, amikor csak az egyik helyszínen volt nukleáció, a következő eloszlást kaptuk (12. ábra):



12. ábra. Az irányok eloszlása, ha csak egy helyszínen volt nukleáció.

A fenti ábrán az irányok aránya eltolódik a párhuzamos irányokba. Ennek a tendenciának a fokozódása figyelhető meg abban az esetben is, amikor mindkét mérőállomáson nukleáció volt (13. ábra).



13. ábra. Az irányok eloszlása, ha mindkét helyszínen volt nukleáció.

A nukleációs napokon gyakori az északnyugati, valamint délkeleti légtömeg mozgása. Megállapítható tehát, hogy ennek a két széliránynak kiemelkedő jelentősége lehet a nukleáció megjelenésében.

4.4. Az események egyidejűsége

Ha a két helyszínen a nukleáció ugyanazon a napon történik, felmerül a kérdés, hogy nyomon tudjuk-e azokat követni. Amennyiben csak és kizárólag a légtömeg mozgása okozná az időeltérést, és nincsenek lokális hatások, akkor egy budapesti nukleációnak 70 km/h-s szélesebesség, és U irányultság mellett 1 óra alatt kellene K-pusztán megjelennie, és fordítva. A P1 és P2 irányok esetében pedig azonos időpillanatban kellene detektálnunk a nukleáció kezdetét.

A szélesebesség adatok összehasonlító elemzése során megvizsgáltuk a helyszínen mért, szonda által mért, illetve szinoptikus szélesebesség értékeket is. Ezek mindegyikét az alábbi jól ismert összefüggéssel 200 m magasságra emeltük (Touma, J. S., 1977):

$$(Z_1/Z_2)^p = (V_1/V_2)$$

ahol Z_1 a felszíni magasságot, Z_2 a kérdéses magasságot (200 m), V_1 a felszíni szélesebességet, V_2 pedig a kérdéses magasságban levő szélesebességet jelöli. A p egy konstans 0,2 értékkel (Irwin, J., 1978).

Figyelembe véve mindegyik mérés előnyét és hátrányát, a helyszínen mért szélesebesség adatok hordozzák a számunkra releváns információt. Ennek oka, hogy a szonda mérések minden nap csak UTC 00:00-kor történnek, azonban a nukleáció tipikusan 12 óra körül megy végbe. További ok, hogy amíg a helyszíni adatok éppen a mintavevő nyílás melletti mérőkészülék adatai 2 m-en, addig a szondamérések Budapesten, a Gilice téren történtek.

A következő összefüggéssel vizsgáltuk meg, hogy a nukleálódó légtömegek párhuzamos (U és D) irányok esetén elérhetnek-e az egyik mérési helyszínről a másikra:

$$\tau = \frac{\Delta t_{6nm}}{t_{WS}}$$

ahol Δt_{6nm} a két nukleáció számított kezdete között eltelt idő, t_{WS} pedig az az időtartam, amennyi alatt adott szélesebesség átlag mellett a légtömeg elérne az egyik mérőállomásról a másikra. Ennek segítségével meg tudjuk mondani, hogy az adott légtömeg egyáltalán odaérhetett-e az egyik állomásról a másikra. A légtömeg csak abban az esetben érhetett oda ha $\tau \geq 1$. A számítások azonban ennek ellenkezőjét igazolják. Ezt a 4. táblázatban foglaltam össze:

4. táblázat. A τ értékek összesítése.

	Tél	Tavaszi	Nyár	Ősz
Minimum	0.111	0.014	0.105	0.018
Medián	0.372	0.377	0.170	0.346
Maximum	1.683	0.975	0.305	0.890
Átlag	0.589	0.466	0.187	0.343
Szórás	0.615	0.342	0.092	0.264
Eset száma	6 db	18 db	4 db	15 db

Ahogy a 4. táblázatban látható, párhuzamos irányok esetén a nukleáció sokkal korábban elkezdődik az egyik mérési helyszínen, mint ahogy a légmozgással a másik helyszínről odaérhetne. Egy kivétel (maximum) van, azonban aznap extrém nagy volt a szélesebbesség. Turbulens áramlatok pedig nem vezethettek a terjedéshez.

Azokon a napokon, amikor mindkét helyszínen volt nukleáció, és merőleges irányokból (P1 vagy P2) érkezett a légtömeg, feltételezhetnénk, hogy a nukleációnak azonos időpillanatban kell elkezdődnie mindkét mérőállomáson. Ilyen esetből összesen 32 volt, és vizsgálataink kimutatták, hogy ebben az esetben sincs egyértelmű összefüggés. Az esetek felében legkevesebb 3,5 óra telt el a két helyszínen bekövetkező nukleációs események között. A legkisebb érték 2 percnél, a második legkisebb azonban már 19 percnél adódott. A legnagyobb időkülönbség több mint hat óra volt. Ezek alapján kijelenthetjük, ha vannak is kitüntetett irányok nukleációs napok esetén, magát a folyamatot nem lehet elképzelni egy diszkrét közeg mozgásaként.

Mindkét esetben arra a következtetésre jutottunk, hogy a Kárpát-medence térségében elsődlegesen nem a légtömeg mozgása, hanem a prekursor kémiai vegyületek jelenléte vagy meteorológiai jelenségek együttesen határozzák meg az újrészecske-képződést. A nukleáció egy nagyobb területen, lokális hatásoktól függően kezdődhet el.

5. Összefoglalás

A légköri nukleáció során keletkező aeroszol részecskék az elmúlt években a tudományos vizsgálatok eltőterébe kerültek. Ennek magyarázata, hogy ezek a részecskék jelentős mértékben befolyásolhatják a Föld éghajlatát, és egészségügyi többletkockázatot is jelenthetnek. A nukleációs esemény horizontális kiterjedésének meghatározása hozzájárul az aeroszol jelentőségének és hatásainak alaposabb megértéséhez.

A légköri nukleáció azonosítása a részecskeszám méreteloszlás mérésével megvalósítható. A méréseket differenciális mozgékonyság részecske szeparátorral (DMPS) végeztük a 6–1000 nm átmérőtartományban Budapesten 2008. 11. 03. és 2009. 11. 02. között, illetve 2012. 01. 19. és 2013. 01. 18. között folyamatosan jelleggel. A kiértékelésekhez a K-pusztán (Kecskemét mellett) a Pannon Egyetem / Helsinki Egyetem munkatársai által, azonos időszakban mért adatokat is felhasználtuk.

A kiértékelés során a nukleációs esemény meglétének és minőségének függvényében a mérési napokat nem-nukleációs, meghatározhatatlan és nukleációs osztályokba soroltuk egy döntési algoritmus szerint. Ezt követően a nukleációs nappárokat tovább osztályoztuk: mindkét helyszínen történt esemény, csak az egyik helyszínen valósult meg, illetve egyik helyszínen sem azonosítottunk nukleációt.

A légtömeg áramlását a helyszínekre HYSPLIT terjedési modell segítségével határoztuk meg visszszámolt trajektóriák formájában. A trajektóriákat csoportba soroltuk annak függvényében, hogy milyen irányból érkezett a légtömeg a nukleáció időtartama alatt. Ezek az északnyugati (U), és délkeleti (D) irányok, amelyek a mérőállomások tengelyére párhuzamosak, valamint az északkeleti (P2) és délnyugati (P1), amelyek a mérőállomások tengelyére merőlegesek. Azokat a légtömeg pályákat, amelyek ezektől az irányoktól tekergő módon eltértek, egyéb (O) kategóriába soroltuk. Kutatásunk kimutatta, hogy minél jellemzőbb egy adott napparra a nukleációs esemény megléte, annál gyakoribb, hogy a légtömegek az U és a D irányokból érkeztek a mérőállomásokra.

A helyszíneken mért szélesebbesség adatok és nukleációs események kezdetei közötti időkülönbségek alapján megvizsgáltuk a nukleációs események időzítését. A nukleációs napokra vonatkozóan két trajektória típust vizsgáltunk. Az első esetben a légtömeg az egyik mérőállomásról a másik felé mozgott. Számításaink azt mutatják, hogy a nukleáció ebben az esetben sokkal korábban elkezdődik a másik mérési helyszínen, mint ahogy a légtömeg áramlással a másik helyszínről odaérhetne. A másik esetben a mérőállomásokat összekötő egyenesre merőlegesen érkezett a légtömeg. Ebben az esetben túl nagy időbeli eltérés van a

két helyszín között, pedig a légmozgás alapján a nukleációnak azonos időben kellene kezdődniük.

Mindkét esetben arra a következtetésre jutottunk, hogy a Kárpát-medencében a nukleáció elsődlegesen nagyobb területeken alakul ki, és nem a légtömeg áramlásával terjed. A megvalósulást a meteorológiai feltételek kialakulása és a prekursor kémiai vegyületek jelenléte együttesen teszi lehetővé. Az esemény lokális és aktuális bekövetkezését a keveredési réteg dinamikájában kialakuló kis különbségek, a túltelítettség kimerülése, illetve a kioltó kémiai folyamatok véletlenszerűen vagy rendszeresen is befolyásolhatják.

6. Felhasznált irodalom

- Bécsi, Zs., Molnár, Á., Imre, K., Aalto, P. P. 2013: Characteristics of new particle formation events in Hungarian background air at K-pusztá, 2008-2012. – Európai Aeroszol Konferencia 2013, 2013 szeptember 1–6., Prága.
- Dal Maso, M., Kulmala, M., Lehtinen, K. E. J., Mäkelä, J. M., Aalto, P., O'Dowd, C. D. 2002: Condensation and coagulation sinks and formation of nucleation mode particles in coastal and boreal forest boundary layers. – *Journal of Geophysical Research* 107. D19 pp. 8097.
- Dal Maso, M., Kulmala, M., Riipinen, I., Wagner, R., Hussein, T., Aalto, P. P., Lehtinen, K. E. J. 2005: Formation and growth of fresh atmospheric aerosols: eight years of aerosol size distribution data from SMEAR II, Hyytiälä, Finland. – *Boreal Environment Research* 10. pp. 323–336.
- Draxler, R. R., Hess, G. D. 1998: An Overview of the HYSPLIT_4 Modelling System for Trajectories, Dispersion, and Deposition. – *Australian Meteorological Magazine* 47. pp. 295–308.
- Fuzzi, S., Andreae, M. O., Huebert, B. J., Kulmala, M., Bond, T. C., Boy, M., Doherty, S. J., Guenther, A., Kanakidou, M., Kawamura, K., Kerminen, V.-M., Lohmann, U., Russell, L. M., Pöschl, U. 2006: Critical assessment of the current state of scientific knowledge, terminology, and research needs concerning the role of organic aerosols in the atmosphere, climate, and global change. – *Atmospheric Chemistry and Physics* 6. pp. 2017–2038.
- HYSPLIT: http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php (utolsó letöltés dátuma: 2014.11.04.)
- IPCC (Intergovernmental Panel on Climate Change), The Physical Science Basis. Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report. Cambridge University Press, New York, 2013.
- Irwin, J. S. 1978: A theoretical variation of the wind profile power-law exponent as a function of surface roughness and stability (technical note). – *Atmospheric Environment* 13. pp. 191–194.
- Kristensson, A., Johansson, M., Swietlicki, E., Kivekäs, N., Hussein, T., Nieminen, T., Kulmala, M., Dal Maso, M. 2014: NanoMap: Geographical mapping of atmospheric newparticle formation through analysis of particle number size distribution and trajectory data. – *Boreal Environment Research* 19. pp. 329–342.
- Kulmala, M., Kontkanen, J., Junninen, H., Lehtipalo, K., Manninen, H. E., Nieminen, T., Petäjä, T., Sipilä, M., Schobesberger, S., Rantala, P., Franchin, A., Jokinen, T., Järvinen, E., Äijälä, M., Kangasluoma, J., Hakala, J., Aalto, P. P., Paasonen, P., Mikkilä, J., Vanhanen, J., Aalto, J., Hakola, H., Makkonen, U., Ruuskanen, T., Mauldin, R. L., Duplissy, J., Vehkamäki, H., Bäck, J., Kortelainen, A., Riipinen, I., Kurtén, T., Johnston, M. V., Smith, J. N., Ehn, M., Mentel, T. F., Lehtinen, K. E. J., Laaksonen, A., Kerminen, V., Worsnop, D. R. 2013: Direct Observations of Atmospheric Aerosol Nucleation. – *Science* 339. pp. 943–946.
- Kulmala, M., Vehkamäki, H., Petäjä, T., Dal Maso, M., Lauri, A., Kerminen, V.-M., Birmili, W., McMurry, P. H. 2004: Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations. – *Journal of Aerosol Science* 35. pp. 143–176.

- McMurry, P. 2000: A review of atmospheric aerosol measurements. – *Atmospheric Environment* 34. 1959–1999.
- Merikanto, J., Spracklen, D. V., Mann, G. W., Pickering, S. J., Carslaw, K. S. 2009: Impact of nucleation on global CCN. – *Atmospheric Chemistry and Physics* 9. pp. 8601–8616.
- Németh, Z., Salma, I. 2014: Spatial extension of nucleating air masses in the Carpathian Basin. – *Atmospheric Chemistry and Physics* 14. pp. 8841–8848.
- Oberdörster, G., Oberdörster, E., Oberdörster, J. 2005: Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles. – *Environmental Health Perspect* 113. pp. 823–839.
- Qian, S., Sakurai, H., McMurry, P. H. 2007: Characteristics of regional nucleation events in urban East St. Louis. – *Atmospheric Environment* 41. pp. 4119–4127.
- Salma, I. (szerk.), Barkács, K., Bartholy, J., Kiss Keve, T., Pongrácz, R., Reskóné Nagy, M., Salma, I., Sohár, P., Tóth, B. 2012: *Környezetkémia*. – Typotex Kiadó, Budapest pp. 93.
- Salma, I., Balásházy, I., Winkler-Heil, R., Hofmann, W., Záray, Gy. 2002: Effect of particle mass size distribution on the deposition of aerosols in the human respiratory system. – *Journal of Aerosol Science* 33. pp. 119–132.
- Salma, I., Borsós, T., Németh, Z., Weidinger, T., Aalto, T., Kulmala, M. 2014: Comparative study of ultrafine atmospheric aerosol within a city. – *Atmospheric Environment* 92. pp. 154–161.
- Salma, I., Borsós, T., Weidinger, T., Aalto, P., Hussein, T., Dal Maso, M., Kulmala, M. 2011: Production, growth and properties of ultrafine atmospheric aerosol particles in an urban environment. – *Atmospheric Chemistry and Physics* 11. pp. 1339–1353.
- Touma, J. S. 1977: Dependence of the Wind Profile Power Law on Stability for Various Locations. – *Journal of the Air Pollution Control Association* 27:9. pp. 863–866.
- Wählin, P., Palmgren, F., Van Dingenen, R. 2001: Experimental studies of ultrafine particles in streets and the relationship to traffic. – *Atmospheric Environment* 35. pp. 63–69.
- Wiedensohler, A. 1988: An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range (technical note). – *Journal Aerosol Science* 3. pp. 387–389.
- Wiedensohler, A., Birmili, W., Nowak, A., Sonntag, A., Weinhold, K., Merkel, M., Wehner, B., Tuch, T., Pfeifer, S., Fiebig, M., Fjåraa, A. M., Asmi, E., Sellegri, K., Depuy, K., Venzac, H., Villani, P., Laj, P., Aalto, P., Ogren, J. A., Swietlicki, E., Williams, P., Roldin, P., Quincey, P., Hüglin, C., Fierz-Schmidhauser, R., Gysel, M., Weingartner, E., Riccobono, F., Santos, S., Gröning, C., Faloön, K., Beddows, D., Harrison, R., Monahan, C., Jennings, S. G., O'Dowd, C. D., Marinoni, A., Horn, H.-G., Keck, L., Jiang, J., Scheckman, J., McMurry, P. H., Deng, Z., Zhao, C. S., Moerman, M., Henzing, B., de Leeuw, G., Löschau, G., Bastian, S. 2012: Mobility particle size spectrometers: harmonization of technical standards. – *Atmospheric Measurement Techniques* 5. pp. 657–685.

7. Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőimnek, Dr. Salma Imre egyetemi tanárnak, és Németh Zoltán PhD-hallgatónak a fáradhatatlan emberi és szakmai támogatást, amellyel ez a dolgozat elkészülhetett.

A meteorológia adatokat Dr. Weidinger Tamás, egyetemi docens (ELTE Meteorológiai Tanszék) bocsájtotta rendelkezésünkre, és segítette azok kiértékelését. A k-pusztai mérési adatok kiértékelését a Pannon Egyetem - MTA Kutatócsoport munkatársai végezték, és a kísérleti eredmények feldolgozásában is részt vettek.

Köszönöm családomnak, kedvesemnek és barátaimnak szerető támogatásukat.

8. Függelék

Magyarországon két helyszínen, Budapesten és Kecskemét mellett, K-pusztán végeznek a légköri nukleációs eseményre vonatkozó vizsgálatokat. Én a budapesti, az ELTE Kémiai Intézet által folytatott méréssorozatba kapcsolódhattam be. Ennek során megismertem a rácsecskék darabszám-koncentrációját mérő műszer működését, illetve a kutatás kezdete óta részt veszek a rendszeres kalibrációk során, és segítem az üzemi állapot fenntartását.

A kutatás során a nukleáció meglétének, és minőségének függvényében csoportosítottuk a párhuzamos mérési napokat aszerint, hogy mindkét helyszínen, csak az egyik, vagy egyik helyszínen sem történt nukleáció. Személyes feladatomból volt egy HYSPLIT nevű meteorológia modell segítségével az ezeken a napokon történt áramlások, trajektóriák számítása. Ha egy nap mindkét helyszínen történt nukleáció, akkor mindkét helyszínről vonatkozóan (a nukleáció, és az új részecske-növekedés alatt) végeztem visszafelé futtatott modellszámítást. Ha csak az egyik helyszínen történt nukleáció, akkor csak az ottani eseménnyel számoltam, ha pedig egyik helyszínen sem történt nukleáció, akkor 12 órán keresztül futtattam a modellt. Ezt követően segítettem a napok szélirány szerinti csoportosításában, valamint az adatok kiértékelésében.

A modellezésnek, és a csoportosításnak köszönhetően meg tudtuk vizsgálni a mérési napokon a levegő mozgását, így következtetve arra, hogy azok elhaladtak-e a párhuzamos mérőállomás felett. Mivel az ultrafinom aeroszol részecskék mozgása közelíthető a légtömeg mozgásával, ezért ez volt az egyidejűség vizsgálatának is az alapja.