

A légköri aeroszol jelentősége és hatásai

SALMA Imre, ^{a,*} BORSÓS Tibor ^a és NÉMETH Zoltán ^a

^a ELTE Kémiai Intézet, Környezetkémiai és Bioanalitikai Laboratórium, Pázmány stny. 1/A, 1117 Budapest

1. Bevezetés

Az elmúlt 1–2 évtized során megelégnünk a tudományos érdeklődés a légköri aeroszol iránt. Ez annak köszönhető, hogy felismertük és tudatosítottuk az aeroszol részecskék éghajlatváltozásban játszott szerepét, valamint az emberi egészségre kifejtett hatását. A légköri aeroszol jelentőségének és hatásainak tanulmányozásával 1992 óta foglalkozik a kutatócsoportunk Salma Imre vezetésével. Jelen összefoglalóban az elmúlt négy év eredményei közül emelünk ki néhányat, amelyekkel hozzájárultunk a Környezetkémiai és Bioanalitikai Laboratórium sikeres működéséhez.

2. Nanorészecskék a levegőben

Az 1–100 nm mérettartományban lévő aeroszol részecskék találhatóak legnagyobb számban a levegőben. Ezek az ún. ultrafinom részecskék természetes és antropogén úton is keletkeznek. Fő természetes képződési folyamatok a légköri nukleáció. Ez egy elsődrendű fázisátmenet, amikor légnemű légköri összetevők (SO₂, VOC: Volatile Organic Compounds, illékony szerves vegyületek) keverékében fotokémiai oxidációval kisebb egyensúlyi gőznyomású, tehát kondenzációra képes gőzök (például H₂SO₄) keletkeznek, majd további légköri összetevőkkel (H₂O, NH₃, NH₄R, NHR₂, VOC) kölcsönhatásban szilárd és/vagy folyékony fázis megjelenését, vagyis új aeroszol részecskéket eredményeznek. Az ultrafinom részecskék antropogén forrásai elsősorban magashőmérsékletű folyamatokból származó, közvetlen emissziót jelentenek. Legfontosabbak a közúti közlekedés, a háztartási fűtés és tüzelés, valamint a hulladékégetés. Az utóbbi időben a nanotechnológia és termékeinek terjedése szintén járulékat képezhet belső terekben. Nukleációval keletkező részecskék átmérője 2–3 nm körüli, míg az emisszióból származó részecskék általában 20 nm-nél nagyobbak. Elsősorban ammónium-szulfátból és -nitrátból, valamint szerves vegyületekből állnak. Városokban újabb kémiai anyagok, főleg korom és további szerves vegyületek keverednek az említett összetevőkhöz.

2.1. Éghajlati, környezeti és egészségügyi hatások

A légköri aeroszol leginkább a felhőkondenzációs magvakon (CCN, Cloud Condensation Nuclei) keresztül alakítja a Föld éghajlatát. A feláramló levegő lehűl, és a benne található vízgőz túltelítetté válik. A vízgőz aeroszol részecskékre kondenzálódik, és cseppek jönnek létre. A természetben előforduló túltelítettségek (amelyek kisebbek 2–3%-nál) esetén az átmenethez szükség van aeroszol részecskékre. Ha nincsenek jelen aeroszol részecskék (vagy elektromos töltések) a levegőben, akkor a túltelítettség önmagában nem eredményez felhőket. Kondenzációs magvakként

főleg a 100–200 nm átmérőjű részecskék hatásosak, de ezek csaknem fele nukleáció utáni növekedéssel alakul ki. A felhők jelentős mértékben visszaverik a napfényt az űrbe, ami fontos szerepet játszik a Föld energiamérlegében. A Föld légkörében lévő vízgőz teljes mennyisége lényegében állandó, de az ultrafinom aeroszol részecskék száma jelentősen nőhet - például az emberi tevékenység hatására. Ilyenkor az állandó mennyiségű vízgőzből sokkal több felhőcsepp alakul ki, ami azt jelenti, hogy a cseppek mérete kisebb, számuk pedig nagyobb lesz. Az ilyen felhők egyrészt jobban visszaverik a napsugárzást, másrészt az átlagos élettartamuk hosszabb, tehát a fényvisszaverő hatásukat is hosszabb ideig fejtik ki. A kisebb cseppeket tartalmazó felhőkből ráadásul ritkábban hullik csapadék, mert a sok csepp nem tud kellően nagyra nőni a vízpára korlátozott mennyisége miatt ahhoz, hogy távozzon a levegőből. Az aeroszol részecskék tehát egyrészt befolyásolják a víz körforgását, másrészt hűtő hatásúak. Ezzel komolyan ellensúlyozzák az üvegházhatású gázok melegítő hatását, és hozzájárulnak az élehető éghajlat fenntartásához és szabályozásához. Jelenlegi ismereteink az ultrafinom aeroszorról meglehetősen hiányosak, ami az éghajlati modellek egyik legnagyobb bizonytalanságát eredményezi.

Az ultrafinom aeroszol egészségügyi többletkockázatot jelenthet az emberre a nagyobb részecskékkel összehasonlítva. A részecskék légzéssel kerülnek a tüdőbe, ahol kiülepedhetnek. Egnapi belélegzett térfogat egészséges felnőtt esetén tipikusan 20 m³ körüli levegőt jelent, amely 100 milliárd nagyságrendű részecskét tartalmaz városokban, amelynek szerencsére csak kis hányada ülepedik ki a tüdőben. A légzőszervek védekező mechanizmusai (például a falósejtek) nincsenek felkészülve ilyen nagyságrendű idegen anyag hatásos eltávolítására a tüdőből. A legkisebb, néhány nanométer nagyságú részecskék ráadásul átjuthatnak a sejtmembránon is, bekerülhetnek a vérkeringésbe, amely egyrészt elszállítja őket szervezetünk más, érzékeny részeibe (például a központi idegrendszerbe, csontvelőbe), másrészt a részecskék megváltoztathatják a vér bizonyos tulajdonságait, például az alvadékonyságot. Mindezeknek súlyos egészségügyi következményei lehetnek. Az ultrafinom részecskék nagy fajlagos felülettel rendelkeznek, ezáltal a szervezetben katalizátorként viselkedhetnek, és elősegíthetik az oxidatív stressz kialakulását. Az aeroszol részecskék felületén kémiai reakciók játszódhatnak le, és gyökök keletkeznek, melyek képesek a fehérjéket oxidálni, a lipideket peroxidálni, a DNS szerkezetét megváltoztatni. In vivo létrejöhetnek reaktív oxigéntartalmú részecskék, melyek befolyásolhatják a szervezet redoxi folyamatait. Az ultrafinom aeroszol részecskék koncentrációja egyelőre nem szerepel a levegőminőségi mutatók között sem hazánkban, sem a fejlettebb gazdaságú országokban.

* Tel.: +1 372–26–15; e-mail: salma@chem.elte.hu

2.2. Eredmények

A légköri nukleációból és a közvetlen emisszióból származó részecskék kölcsönhatásban vannak egymással. Ez a kapcsolat városokban markánsan jelentkezik. Az összefüggések és a fent említett hatások jobb megértése végett szükséges a képződési típusok elkülönítése, ami a részecskék méreteloszlása időváltozásának tanulmányozásával megvalósítható. A kapcsolódó kutatási projekt fő célkitűzései teljesen új ismereteket érintettek, mert az új részecske-képződésről és az ultrafinom aeroszol tulajdonságairól Budapesten semmilyen információval nem rendelkezünk korábban. Főbb eredményeink ezen a területen a következők:^{2,5,6,9}

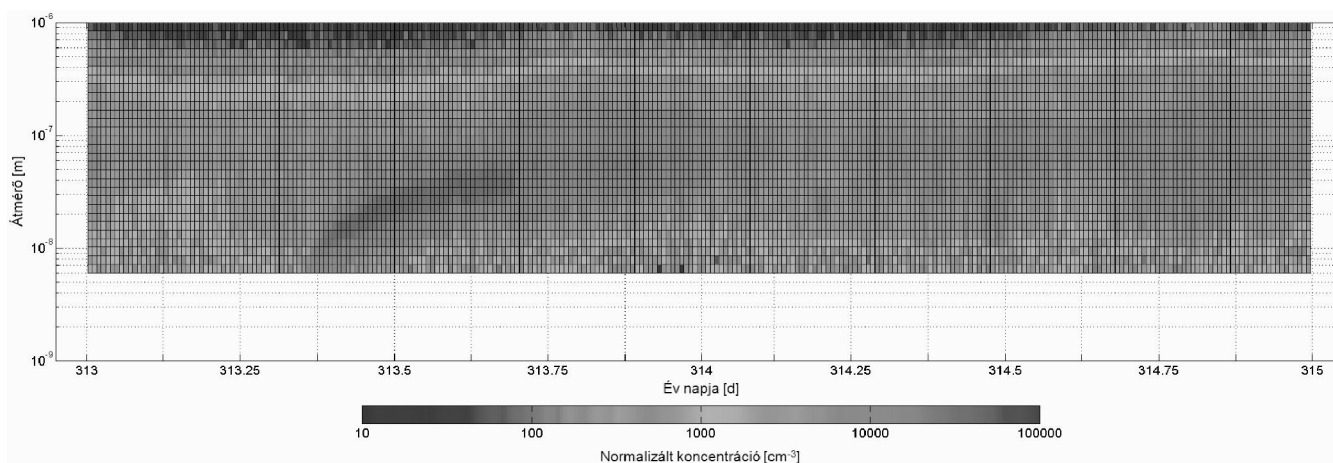
2.2.1.

Meghonosítottuk az ultrafinom aeroszol részecskék mérés technikáját és a kapott adatok kiértékelési módszereit. Az ultrafinom aeroszol részecskék méret szerinti elkülönítése az eddig, általánosan használt aerodinamikai elvek helyett elektrosztatikai elven alapul. Több kísérleti módszert alkalmazunk, amelyek központi részét egy DMPS (Differential Mobility Particle Sizer, azaz elektromos mozgékonyaságon alapuló részecskeméret szeparátor) alkotja. Tudomásunk szerint az egyetlen kutatócsoport vagyunk Magyarországon, amelyik saját mérőrendszerrel képes légköri aeroszol részecskék méreteloszlását kísérletileg meghatározni a 6–100 nm átmérő tartományban.

A beszámolási időszakban a mérőrendszerrel folyamatos terepi méréseket végeztünk Budapest több helyszínén, például belvárosi utcakanyonban (Rákóczi út 5., 2 hónap), nyitott, belvárosi helyszínen (ELTE Lágymányosi Telephely a Duna partján, 1 év 2 hónap), a Várhegy-alagútban (2 hét), városi háttérben (KFKI Telephely, 2 hónap) és további, beltéri mikrokörnyezetekben (előadóterem, tornaterem).

2.2.2.

Első alkalommal azonosítottunk légköri nukleációt Budapesten. A legelső eseményt az 1. ábrán mutatjuk be, amely a nanométer méretű részecskék koncentrációjának időváltozását szemlélteti 2008. november 8-án, szombaton és 9-én, vasárnap. A részecskék számát színekkel ábrázoltuk. November 7-én délután hidegfront vonult át a főváros felett. Ennek hatására a város levegője kitisztult. Az ábrán jól látszik, hogy ez a folyamat szombat hajnalban is tartott. Szombat reggel azonban megnőtt a gépjárműforgalom, és a kibocsátott légszennyező gázok koncentrációja újra növekedett. A szennyező gázok elegyét 8 óra után már erősebb napsütés érte. A napsugárzás hatására kémiai reakciók játszódtak le a levegőben. A reakciók általában kevésbé illékony, tehát kondenzálódó gőzökké alakítják. A gőzök a meglévő aeroszol részecskék felületére kondenzálódnának, azonban a levegőben lévő részecskék koncentrációja abban az időszakban a hidegfront miatt kicsi volt, és így nem állt rendelkezésre elegendően nagy felület a kondenzáció számára. A gőzök koncentrációja a levegőben egyre nőtt.



1. Ábra. A legelső azonosított új részecske-képződés és növekedés (banángörbe) Budapesten 2008. november 8-án, szombaton és 9-én, vasárnap.

Hamarosan kialakultak a nukleáció feltételei. Új és rendkívül kis méretű aeroszol részecskék keletkeztek. A létrejött részecskék tovább nőttek a nap folyamán, mert a gőzök ezután már a nanorészecskékre is kondenzálódtak, illetve a részecskék egymással is ütköztek és összetapadtak (koagulálódtak). A növekedés néhány órától akár több napig is tarthat a légköri koncentrációktól, a kondenzálódó gőzök forrásai és nyelői versengésétől, valamint a helyi meteorológiai viszonyoktól függően.

2.2.3.

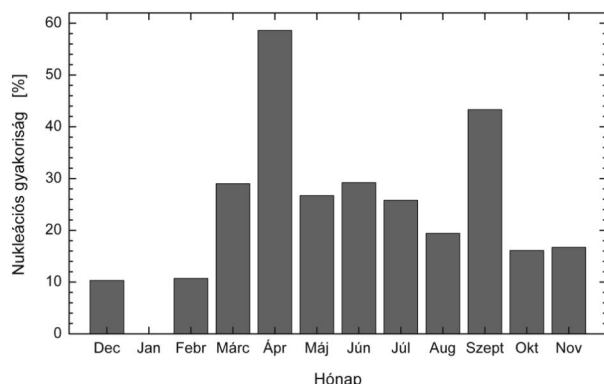
A vizsgálatok kezdete óta többféle típusú banángörbét mértünk, és leírtuk a részecskék fotokémiai növekedésétől való megkülönböztetés fontosságát. Azonosítottunk olyan

eseményt, amikor a Duna felől érkező légáramlat csupán behozta a „nukleáló felhőt” az utcakanyonba, és a szélirány ellentétesre változásával a mért jelenség megszűnt, illetve kialakult olyan helyzet is, amikor az utcakanyon részese volt egy kiterjedt nukleációs jelenségnek. A városi háttérben észleltünk többszörös indulást mutató új részecske-képződést, valamint bizonyítottuk, hogy szennyezett környezetben is lejátszódik nukleáció. Meghatároztunk olyan növekedési görbéket is, amelyek több napig zavartalanul folytatódtak.

2.2.4.

A nukleációt és a részecskék növekedését sikerült jellemeznünk több, mint egy éves, folyamatos mérés

adatainak feldolgozásával. Megállapítottuk, hogy a légköri nukleáció Budapesten nem ritka jelenség; előfordulása a Duna környezetében éves szinten 27%. (Nukleációs gyakoriságnak nevezzük a nukleációs napok arányát a releváns napokhoz viszonyítva.) A nukleációs gyakoriság jelentős évszakos változékonysággal rendelkezik: tavasszal 44%, míg télen 7,3%. A havi átlagos nukleációs gyakoriság eloszlását az ELTE Lágymányosi Telephelyén a 2. ábrán tüntettük fel.



2. Ábra. A havi átlagos nukleációs gyakoriság változása Budapest belvárosában

A nukleációs gyakoriság időváltozása helyi körülményektől függ elsősorban, úgymint a napsugárzás, hőmérséklet, relatív páratartalom, biogén emisszió, szélsőségek, keveredési réteg magassága, illetve az aeroszol részecskék koncentrációja és méreteloszlása. Számításaink azt mutatják, hogy a nukleációs jelenség kialakulását a kondenzációs nyelők (meglévő aeroszol populáció), a biogén emisszió és a napsugárzás határozza meg leginkább. A kondenzációra képes gőzök (H_2SO_4 , H_2O és NH_3), illetve a fő elővegyület (SO_2) koncentrációjának kisebb a hatása. Az új aeroszol részecskék képződése összefüggésbe hozható néhány regionális korlátozó vagy kiváltó (triggerelő) folyamattal is. Korlátozott térbeli kiterjedésű területeken (utcakanyonokban) a mikrometeorológia gyakran játszik közvetítő szerepet.

2.2.5.

Az új részecske-képződés intenzitása $1,65$ és $12,5 \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$ között változik; átlagértéke és szórása $(4,2 \pm 2,5) \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$. A 6 nm átmérőjű aeroszol részecskék növekedési sebessége jelentős: $2,0$ -tól $13,3 \text{ nm h}^{-1}$ értékű; $(7,7 \pm 2,4) \text{ nm h}^{-1}$ átlagértékkel és szórással. Az értékek a nukleáció levegőtisztasági következményeire is rávilágítanak. A „nukleációs felhő” horizontális kiterjedése időnként eléri a főváros lineáris méretét, de gyakran jelentős térbeli különbségek alakulnak ki a városon belül. A nukleációs gyakoriság tehát összevethető, de nem azonos a város különböző környezeteiben. Ilyen részletes és hosszú idejű adatsorból származó jellemzéssel csupán 5–6 nagyváros rendelkezik világszerte.

2.2.6.

Meghatároztuk, hogy a részecskeszám-koncentráció jelentősen eltér a város egyes területein. Városi háttérhelyen az aeroszol részecskék számának napi medián koncentrációja

$4,3 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, a belvárosban $11,8 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, egy belvárosi utcakanyonban $23 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$, míg a Várhegy-alagútban a medián elérte a $143 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ értéket. A legnagyobb mért (10 perces) adat az alagútban $463 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ volt. Az ultrafinom aeroszol részecskék átlagos járuléka a teljes részecskeszámhoz meglehetősen nagy: 80% körüli, és csupán kismértékben, vagyis 79% és 86% között változik a különböző helyszíneken. Ennek az emberi légző szervekben történő kiüledésben van jelentősége. Meghatároztuk a részecskék koncentrációjának átlagos, tipikus napi menetét különböző időszakokban (nukleációs nap, munkanap, hétvége, különböző évszakok), és megállapítottuk ennek relevanciáját a városlakók részecskeszám-expozíciója szempontjából.

2.2.7.

Megállapítottuk, hogy a méreteloszlásokban általában az Aitken-módus és az akkumulációs módus azonosítható, változó, de napi átlagot tekintve közel azonos relatív koncentrációban. A módusokat természetes és antropogén emissziós forrásokhoz kapcsoltuk. Időszakosan megjelenik a nukleációs módus, amely átlagosan 2,7-szeresére növeli a meglévő részecskék koncentrációját. A közúti közlekedésből származó emissziót a helyi meteorológiai viszonyok, illetve a mesterséges szellőztetés jelentősen befolyásolja.

3. A légköri humusszerű anyag

A finom frakciójú aeroszol részecskék (aerodinamikai átmérőjük $d < 2,5 \mu\text{m}$) tömegének 60–80%-át a szerves anyag alkotja. A részecskék az ezret meghaladó számú szerves vegyületet tartalmaznak. Poláris funkció csoportok (különösen a karboxilcsoport) jelenléte miatt számos érintett szerves vegyület vízben jól oldódik (1 g-nál több 100 g vízben). A leggyakrabban előforduló vízoldható szerves vegyületek a kis molekulatömegű dikarbonsavak, míg a legnagyobb tömegjűvel rendelkező csoport a légköri humusszerű anyag (HULIS, Humic-Like Substances). A HULIS egy keverék (amit azért nevezünk így, mert UV-Vis spektrometriai és termoanalitikai tulajdonságai első közelítésben hasonlítanak a talajban és vízi környezetben lévő humuszanyagok tulajdonságaira, például a huminsavra és a fulvósavra). Többféle elmélet is létezik a HULIS keletkezésének a magyarázatára: 1) cellulózból és ligninekből termikus degradációval (biomassza égetés), 2) terpénekből és izoprénből fotokémiai reakciókat követő oligomerizációval, vagy 3) aromás vegyületek légköri kémiai reakcióiból. A légköri aeroszol részecskék szervesanyag-tartalmának kutatását, ezen belül a vízoldható frakció tanulmányozását módszertani és gyakorlati, illetve elvi problémák egyaránt nehezítik.

3.1. Környezeti jelentőség

A HULIS egyik legfontosabb környezeti tulajdonsága a felületi aktivitás, amely megkülönbözteti a többi szerves és szerves aeroszol összetevőtől. Jelentősen módosítja ugyanis a levegő-oldatsepp határfelület tulajdonságát, és ezáltal több transzportfolyamatot (például kondenzációt, párolgást vagy gázok oldódását) és kémiai reakciót befolyásol, végső soron pedig hatást gyakorol az aeroszol populáció vízzel történő aktiválására előidéző kritikus túltelítettségre.

3.2. Eredmények^{3,4,7,11–14}

3.2.1.

Megállapítottuk, hogy a budapesti finom aeroszol szervesszén-tartalmának átlagosan 20%-át, valamint a vízdoldható szerves szénnek átlagosan 62%-át HULIS alkotja. A városi eredetű HULIS kevesebb oxigéntartalmú csoportot és több telítetlen kötést tartalmaz, mint a vidéki aeroszorból, illetve a vízi környezetből izolált HULIS, és a különbség monoton módon nő a minták feltüntetett sorrendjében. A HULIS-ban lévő C átlagosan 35%, 48% és 70%-kal járult hozzá a WSOC mennyiségéhez vidéki, városi és trópusi biomassa égetésből származó aeroszol minták esetében. Meghatároztuk a szerves anyag/szerves szén (OM/OC) tömegkonverziós tényezőt biomassa égetésből származó HULIS esetében (ami a tömegmérleg számításokban elengedhetetlen), és $2,04 \pm 0,06$ átlagértéket kaptunk. Mindebből a keletkezési mechanizmusok közötti, továbbá az elővegyületek emissziós forrása és forrásintenzitása közötti különbségekre következtettünk.

3.2.2.

Meghatároztuk a HULIS látszólagos disszociációs fokának koncentrációfüggését, és a van't Hoff-faktor értékének koncentrációfüggését, amelyek a felhőcseppek képződési folyamatainak, illetve aktiválódásának modellezése szempontjából nagyon fontosak. Koncentrált (HULIS > 5 g L⁻¹) oldatokban a disszociációs fok (és vele együtt a van't Hoff-faktor is) gyengén függ a koncentrációjától, és mintegy 15% értékű. Bizonyítottuk, hogy a HULIS éghajlati hatását befolyásoló felületi aktivitás nagyobb koncentrációkban gyors és igen jelentős (akár 69%-ra is csökkentheti a csepp-levegő fázishatáron a felületi feszültséget), míg közepes koncentrációkban nem érvényesül, mert az egyensúlyi állapot eléréséhez szükséges idő hosszú (több óra), és ez általában nem áll rendelkezésre valós légköri folyamatokban.

3.2.3.

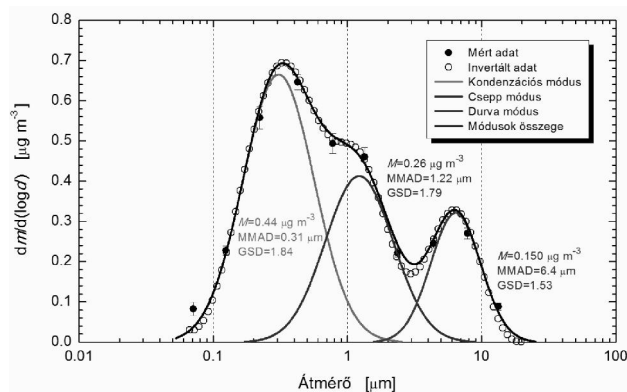
Megvizsgáltuk a légköri humusszerű anyag (HULIS) kiralitásának és keletkezési mechanizmusának kapcsolatát, és megerősítettük a vidéki, városi és trópusi biomassa égetés környezetekben korábban javasolt képződési folyamatokat. Első alkalommal használtunk kiroptikus (ECD és VCD) spektroszkópia módszereket szerves vegyületeket tartalmazó aeroszol részecskék kutatására. Az ECD spektrumokban a városi mintánál gyakorlatilag az alapvonalat mértük; a vidéki mintánál gyenge jelet kaptunk. A biomassa égetésből származó HULIS és a standard fulvósav esetén sem mutatkozott effektus. A VCD spektrumokban a városi és vidéki minták nem mutattak optikai aktivitást, míg a biomassa égetésből származó HULIS spektrumában nagy, negatív sávot kaptunk a karboxilcsoport elnyelésének megfelelő hullámszámnál. Az ECD és VCD spektrumok, valamint az UV és IR abszorbancia spektrumok azt sejtetik, hogy a biomassa égetésből származó HULIS jobban hasonlít a standard fulvósavra, mint a másik két típusú HULIS-ra, ami összefüggésben áll hasonló eredetükkel: a biomassa termikus degradációjával, illetve anaerob biodegradációjával.

3.2.4.

A szubkritikus vízgőz-telítettségi tartományban, nemzetközi együttműködésben végzett kísérleti vizsgálataink alapján a HULIS nem elfolyósodó anyag, amelynek néhány száz 100 nm átmérőjű részecskéi 1,6-szoros méretűre képesek nőni a telítettséghez közeli relatív páratartalomnál. Az eredmények a globális levegőkémiai modellek, illetve felhőképződési modellek bemenő adatát pontosítják.

3.2.5.

Meghatároztuk a HULIS széntartalmának és a WSOC-nek a tömeg méreteloszlását a 0,053–9,9 μm aerodinamikai átmérettartományban. Az előbbi eloszlást a 3. ábrán mutatjuk be.



3. Ábra. A HULIS széntartalmának tömeg méreteloszlása Budapest belvárosában.

Mindkét eloszlásában három módot azonosítottunk. A módusok mértani átlagos aerodinamikai átmérője WSOC esetében 6,4; 1,72 és 0,37 μm, míg a HULIS széntartalom esetében 6,4; 1,22 és 0,31 μm volt. A durva módus mindkét esetben jelentős relatív koncentrációt képviselt, és a szén tömegének 20–30%-át adta. A HULIS esetében azonban közvetett jelek arra utalnak, hogy nem az ismert módon, tehát a környezetben található vízdoldható szerves anyagból keletkezik aprózódással. Az előzetes eredmények igazolása és a felvetés tisztázása további kísérleteket igényel. A méreteloszlásokban az akkumulációs módus dominált közel 80%-os járulékkal. Az akkumulációs módus két almódusra hasadt fel: kondenzációs és a csepp módusra a vízdoldhatóságának köszönhetően. A WSOC esetében a kondenzációs módus a WSOC tömegének 51%-át, míg a csepp módus a tömeg 28%-át képviselte. A HULIS esetében a kondenzációs módus járuléka a HULIS teljes tömegéhez 52%, míg a csepp módus járuléka 32%.

4. Különleges beltéri mikrokörnyezetek

Különleges aeroszol típusok kémiai és fizikai tulajdonságainak és időváltozékonyságának meghatározása, fő forrás eredetük azonosítása és az egészségügyi hatások jobb megismerése érdekében kutatómunkát végeztünk speciális belső terekben, amelyek nagyobb városi populációt vagy kiemelt korosztályt érintenek Budapesten.

4.1. A budapesti metró

A közlekedési mikrokörnyezetekben a levegő szennyezettsége gyakran nagyobb, mint más belvárosi vagy városi háttérhelyeken. Közülük a földalatti közösségi közlekedés (a metró) különleges és kiemelt helyet foglal el zárt jellege, korlátozott szellőzése, sajátos emissziós forrásai és környezeti/meteorológiai viszonyai, valamint az utasok nagy száma miatt. A budapesti metró a világ legelső földalatti vasútjai közé tartozik. A rendszer jelenlegi hossza 33 km, amelynek 84%-a alagútban helyezkedik el. A metróvonalakhoz 39 állomás és 1 csomóponti állomás tartozik. A földalatti vasúton elektromos szerelvények közlekednek 4:30 és mintegy 23:40 óra között. A földalatti vasút a városi közlekedés fontos részét képezi; a közösségi utazások 22%-át bonyolítja, ami munkanapokon körülbelül 1 millió egységutazást jelent. Egy átlagos utazás 8–10 percig tart a metróban. Magyarországon elsőként jellemeztük a budapesti metróban kialakuló aeroszol fizikai tulajdonságait nagy időfelbontással, kémiai összetételét több méretfrakcióban, és meghatároztuk fő forrástípusait, valamint a szerelvényvezetőkre és az utasokra kifejtett egészségügyi hatását az Astoria megállóban. Főbb kutatási eredményeink ezen a területen a következők.^{8,10}

4.1.1.

A metróban gyűjtött, durva frakciójú ($PM_{10-2,0}$), illetve finom frakciójú ($PM_{2,0}$) aeroszol részecskék kémiai összetételét és az összetevők dúsulási tényezőit az 1. és 2. táblázatban foglaltuk össze.

1. Táblázat. Az Astoria megállóban gyűjtött, $PM_{10-2,0}$ mérettartományú aeroszol részecskék kémiai összetétele $ng\ m^{-3}$ egységben, az összetevők felszíni közettséghez viszonyított dúsulási tényezője (Dúsulás 1), illetve a belvárosi aeroszol részecskékhez viszonyított dúsulási tényezője (Dúsulás 2) alumíniumra mint referencia elemre vonatkoztatva.

Aeroszol összetevő	$PM_{10-2,0}$ mérettartomány		
	Koncentráció	Dúsulás 1	Dúsulás 2
Mg	296	2.3	1.2
Al	531	–	–
Si	2.09*	1.2	1.5
S	978	597	3
Cl	305	352	2
K	318	1.9	1.7
Ca	2.57*	11	1.8
Ti	47	1.6	1.3
Cr	35	53	8
Mn	310	49	20
Fe	33.5*	101	32
Ni	29	59	20
Cu	496	1343	15
Zn	118	245	2
Br	13	797	4
Ba	145	51	5
Pb	47	612	6
PM	83.6*	13	4

* Az adatok mértékegysége $\mu g\ m^{-3}$.

Megállapítottuk, hogy a PM_{10} méretfrakcióban az aeroszol tömeg 42%-át Fe alkotja, a korom, Ca és Si tömegjáruléka egyenként 2,5% körüli, a S 1,6%-kal járul hozzá a tömeghez, amelyet a Cu, Al, Mn, K és Mg elemek követnek egyenként mintegy 0,5% körüli tömegkoncentrációkkal. Az aeroszol részecskékben kimutattunk olyan elemeket is mindkét frakcióban, amelyek kis koncentrációban vannak jelen, de egészségügyi hatásuk miatt mégsem hanyagolhatók el: például a Cr és a Ni. Azt tapasztaltuk, hogy a metró állomástérben leginkább a Fe, Mn, Ni, Cu és Cr koncentrációja nagyobb rendre 32-, 20-,

20-, 15- és 8-szoros mértékben, mint a felszíni (külső) levegőben. A korom koncentrációja viszont kisebb volt. Az aeroszol tömegkoncentráció napi menetén két csúcsot azonosítottunk a reggeli és délutáni csúcsgalumnak megfelelően. Ekkor az aeroszol-koncentráció meghaladta a $250\ \mu g\ m^{-3}$ értéket. Az üzemidőre vonatkoztatott átlagérték $155\ \mu g\ m^{-3}$, ami 2,7-szer nagyobb a külső terekre vonatkozó, 24 órás PM_{10} egészségügyi határértéknél.

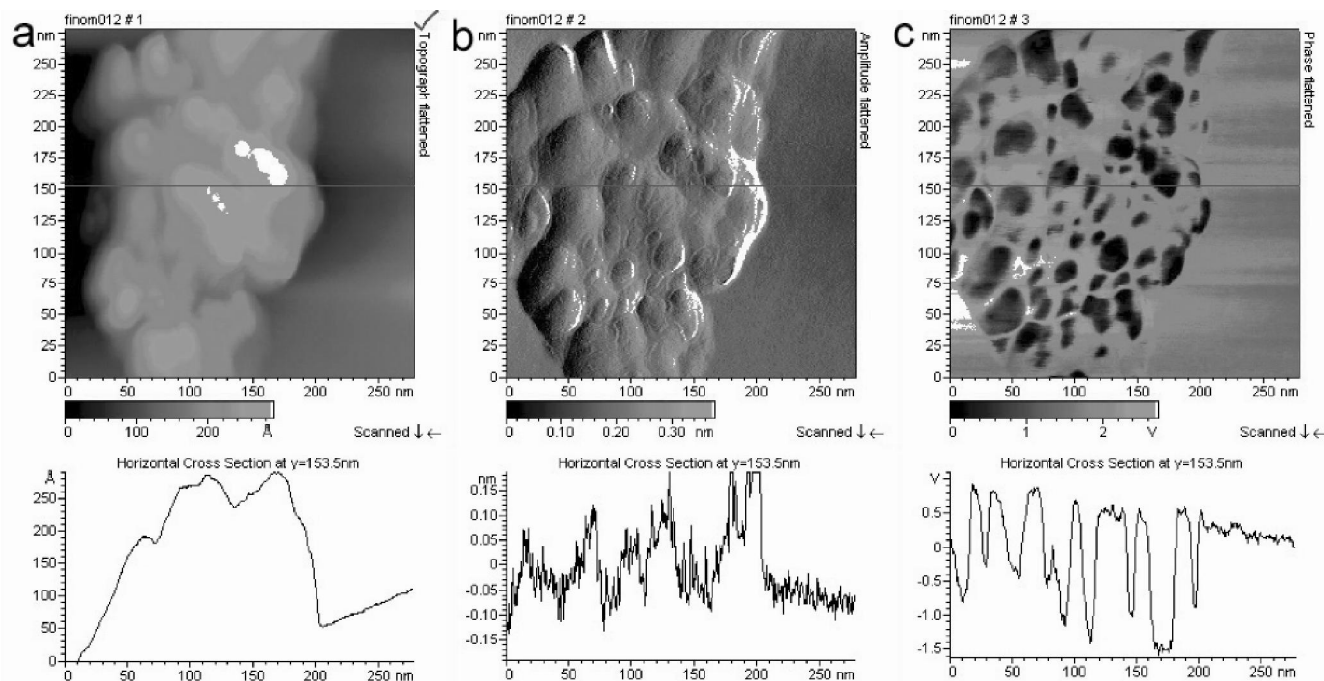
2. Táblázat. Az Astoria megállóban gyűjtött, $PM_{2,0}$ mérettartományú aeroszol részecskék kémiai összetétele $ng\ m^{-3}$ egységben, az összetevők felszíni közettséghez viszonyított dúsulási tényezője (Dúsulás 1), illetve a belvárosi aeroszol részecskékhez viszonyított dúsulási tényezője (Dúsulás 2) alumíniumra mint referencia elemre vonatkoztatva

Aeroszol összetevő	$PM_{2,0}$ mérettartomány		
	Koncentráció	Dúsulás 1	Dúsulás 2
Mg	130	6	–
Al	93	–	–
Si	442	1.4	2
S	828	3027	1.1
Cl	104	722	
K	127	4	1.3
Ca	413	10	2
Ti	25	5	3
Cr	15	136	
Mn	148	143	27
Fe	15.5*	285	43
Ni	8	101	11
Cu	190	3096	11
Zn	50	661	2
Pb	21	1975	2
PM	33.0*	30	1.5

* Az adatok mértékegysége $\mu g\ m^{-3}$.

4.1.2.

Kimutattuk, hogy az állomástérben lévő aeroszol részecskék nagyobbak (30–40 μm átmérőjűek), és nehezebbek a belvárosi aeroszolhoz viszonyítva. A PM_{10} méretfrakciójú aeroszol tömeg 72%-át durva részecskék alkotják, szemben a belvárosi aeroszollal, amelyre vonatkozó érték 59%. Mindez azt jelenti, hogy az állomástérben különös, a külső aeroszol részecskéktől kémiai összetételben és méretben is eltérő részecskékkel van dolgunk. A sajátosságok miatt, ennek az aeroszornak a megszokottól eltérő környezeti és egészségügyi hatásai lehetnek.



4. Ábra. Egy $PM_{2.0}$ méretfrakciójú, vasoxidból álló aeroszol részecskéről mágneses rezgő módban készült atomi erőmikroszkópos felvétel topográfiai képe (a), amplitúdó képe (b) és fázisképe (c). A felvételek alatti ábrák a profilokat mutatják a vízszintes vonal mentén. A topográfiai képen megfigyelhetjük, hogy az adott részecske körülbelül 25 nm vastag, és az alapfelületéből 5–10 nm magasságú göbök állnak ki.

4.1.2.

Kimutattuk, hogy az állomástérben lévő aeroszol részecskék nagyobbak (30–40 μm átmérőjűek), és nehezebbek a belvárosi aeroszolhoz viszonyítva. A PM_{10} méretfrakciójú aeroszol tömeg 72%-át durva részecskék alkotják, szemben a belvárosi aeroszollal, amelyre vonatkozó érték 59%. Mindez azt jelenti, hogy az állomástérben különös, a külső aeroszol részecskéktől kémiai összetételben és méretben is eltérő részecskékkal van dolgunk. A sajátosságok miatt, ennek az aeroszolnak a megszokottól eltérő környezeti és egészségügyi hatásai lehetnek.

4.1.3.

Bizonyítottuk, hogy az említett fémek fő emissziós forrása a metróban található: a vasúti sínek, főképpen pedig az áramszedő acél sín anyagának kopása, a földkéreg és konstrukciós anyagok eróziója és diszperziója. A korom a szellőzés révén kerül a metróba a külső levegővel együtt. Az aeroszol részecskék átmenetifém (Fe, Mn, Ni, Cu és Cr) tartalma 10–30-szoros dúsulással bír a belvárosi, kültéri aeroszolhoz viszonyítva. Ugyanakkor, az átmenetifémek vízoldhatósága kisebb a metróban a belvárossal összehasonlítva. A PM_{10} méretfrakciójú Cr esetében 2%, a belvárosban mért 12%-kal szemben. Mindez eltérő egészségügyi mechanizmust jelez.

4.1.4.

Speciációs analitikai módszerekkel meghatároztuk, hogy a $PM_{2.0}$ méretfrakciójú Cr tömegének 7%-a Cr(VI) formájában van jelen, ami eltér a kültéri körülményektől, ahol Cr(III) fordul elő. A Cr(III) esszenciális tápanyag, míg a Cr(VI) az egyik legveszélyesebb toxikus forma. Hasonlóan, a metróban lévő Fe-tartalmú részecskék döntő részben hematitot (Fe_3O_4)

tartalmaznak, szemben a kültéri aeroszollal, ahol magnetit (Fe_2O_3) található. Méréseink azt mutatják, hogy a metróban lévő aeroszol részecskék nemcsak szögletesebbek, mint a belvárosi részecskék, hanem a $PM_{2.0}$ méretfrakcióban 10 nm tipikus lineáris méretű, rendezetlen orientációjú mikrokristályok aggregátumát tapasztaltuk. Egy ilyen, vasoxidból álló részecske atomi erőmikroszkópos felvételét a 4. ábrán szemléltetjük példaként. Eredményeink alapján azt javasoltuk, hogy az aeroszol egészségügyi hatásai a metróban a specieszekkel (kémiai formákkal) és az aeroszol részecskék felületkémiai tulajdonságaival (pl. a felületen levő átmentifémek redox állapotával) kapcsolatosak.

4.2. Egyetemi előadóterem

Szorgalmas egyetemi hallgatók idejük jelentős részét előadóterekben töltik, ahol a zárt jelleg, fényviszonyok és a specifikus források miatt különleges levegőminőségi helyzetek alakulhatnak ki. Az ELTE Természettudományi Karán az Ortvay Rudolf előadóteremben (120 fős férőhely) végeztünk intenzív aeroszol és mikrometeorológiai méréseket, azzal a céllal, hogy meghatározzuk az aeroszol tömeg és részecskeszám időváltozékonyságát, a részecskék kémiai összetételét, azonosítsuk és minősítsük a főbb forrásokat és nyelőket, valamint megbecsüljük a rövid idejű egészségügyi hatásokat. Az előadóteremre vonatkozó térbeli eloszlásokat és dinamikai tulajdonságokat egy CFD áramlási modell segítségével határoztunk meg. Főbb kutatási eredményeink ezen a területen a következők.¹

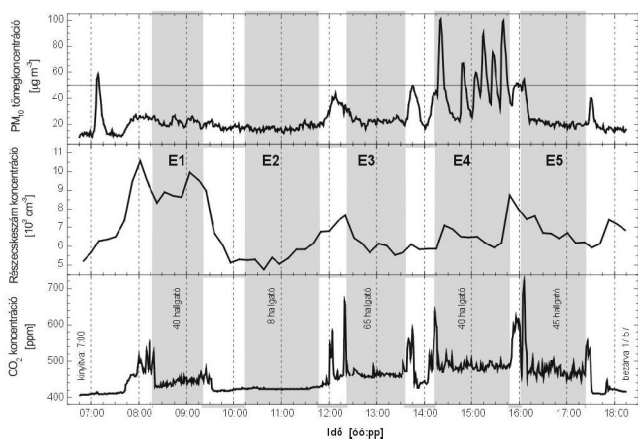
4.2.1.

A PM_{10} méretfrakciójú tömeg és a teljes részecskeszám heti medián koncentrációja az előadóteremben rendre 15,4 $\mu\text{g m}^{-3}$ és $3,7 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ volt. Az értékek jelentősen kisebbek a kültéri koncentrációknál, és a lakásokban

előforduló tipikus értékeknél is. (Érdekesség kedvéért: a napi egészségügyi határérték $50 \mu\text{g m}^{-3}$.) Az ultrafinom részecskék átlagos járuléka a teljes részecskeszámhoz 69%, ami jelentősen kisebb a kültéri értékeknél, és „őregedett” aeroszolra utal. Különböző időszakokban (előadások és szünetek alatt) azonban jelentős koncentráció különbségek voltak megfigyelhetők. Az egyik munkanapon mért koncentrációkat az 5. ábrán mutatjuk be demonstráció céljából.

4.2.2.

A PM_{10} tömeg fő forrása a krétahasználat - különösen a tábla száraz szivaccsal történő törlése -, a hallgatók helyváltoztatása és a takarítás. Közvetlenül a táblatörlés után a tömegkoncentráció rövid időre elérte a $101 \mu\text{g m}^{-3}$ értéket is. A táblatörlés forrásintenzitása 8 és 14 mg min^{-1} közötti, tehát igen jelentős, de a forrás szerencsére csak 1–2 percig aktív. A krétahasználat hatását a részecskék kémiai összetétele (például a Ca és S dúsulása a kültéri aeroszolhoz viszonyítva) is megerősítette. A kréta fő összetevője gipsz. Két típusú, durva részecskét azonosítottunk; az általános beltéri por részecskék tartózkodási ideje a levegőben 35 min körüli, míg a krétapor részecskék kb. 15 min tartózkodási idővel jellemezhetők. Az aeroszol tömegkoncentrációját jelentős térbeli heterogenitás jellemzi, és a krétát intenzív módon használó oktatók expozíciója a legnagyobb. A CO_2 fő forrása az infiltráció (az ajtókon keresztül történő beáramlás) a folyosókról. A szellőztető rendszer képes alacsony koncentrációsíntek biztosítására csukott ajtók esetén.



5. Ábra. A PM_{10} tömeg, a részecskeszám és a CO_2 koncentrációjának napi változása az Ortvay-előadóteremben 2010. április 12-én, hétfőn. A PM_{10} koncentráció napi egészségügyi határértékét kültéri aeroszol esetén vízszintes vonallal jeleztük. A kiemelt mezők az előadásokat jelölik (E1-E5). A hallgatók átlagos létszámát szintén feltüntettük.

5. Összefoglalás

Jelen dolgozat tömör áttekintést ad az ELTE Kémiai Intézet, Környezetkémiai és Bioanalitikai Laboratórium keretében végzett, a légköri aeroszol jelentőségét és hatásait tanulmányozó kutatómunka fontosabb eredményeiről az elmúlt négy évben. A kutatások főbb irányvonalai a következők voltak: 1) a légköri nukleáció és az ultrafinom aeroszol részecskék keletkezése, tulajdonságai

és hatásai Budapest különböző környezeteiben, 2) a légköri humusszerű anyag járuléka, képződési mechanizmusai, felületi aktivitása, méreteloszlása és vízfelvevő képessége, és 3) a beltéri aeroszol tulajdonságainak, forrásainak és nyelőinek vizsgálata különleges mikrokörnyezetekben, úgymint a budapesti metró egyik felújított megállójában és egy egyetemi előadóteremben. Az eredmények részletesebb bemutatása, megvitatása és értelmezése a felsorolt közleményekben található. További információk a www.salma.elte.hu honlapon is elérhetőek.

Köszönetnyilvánítás

A kutatómunka során több elhivatott és szakavatott kollégával dolgoztunk együtt. Közülük Markku Kulmalát (Helsinki Egyetem) és Willy Maenhautot (Genti Egyetem), valamint Weidinger Tamást (ELTE Meteorológiai Tsz.) és Pósfai Mihályt (PE Föld- és Környezettudományi Tsz.) szeretnénk kiemelni. A munkába végzős kémia és környezettudomány alap- és mesterszakos egyetemi hallgatók is bekapcsolódtak. A kutatómunkát az OTKA támogatta a K61193 és K84091 szerződések alapján.

Hivatkozások

- Salma, I.; Dosztály, K.; Borsós, T.; Söveges, B.; Weidinger, T.; Kristóf, G.; Péter, N.; Kertész, Zs. *Atmos. Environ.* **2012**, nyomdában, doi: 10.1016/j.atmosenv.2012.09.070.
- Borsós, T.; Řimnáčová, D.; Ždímal, V.; Wágner, Z.; Weidinger, T.; Smolík, J.; Hitzenberger, R.; Schwarz, J.; Salma, I. *Sci. Total Environ.* **2012**, 433, 418–426.
- Salma, I.; Mészáros, T.; Maenhaut, W. *J. Aerosol Sci.* **2012**, nyomdában, doi: 10.1016/j.jaerosci.2012.06.006.
- Claeys, M.; Vermeylen, R.; Yasmeen, F.; Gómez-González, Y.; Chi, X.; Maenhaut, W.; Mészáros, T.; Salma, I. *Environ. Chem.* **2012**, 9, 273–284.
- Salma, I.; Borsós, T.; Aalto, P.P.; Kulmala, M. *Boreal Environ. Res.* **2011**, 16, 262–272.
- Salma, I.; Borsós, T.; Weidinger, T.; Aalto, P.; Hussein, T.; Dal Maso, M.; Kulmala, M. *Atmos. Chem. Phys.* **2011**, 11, 1339–1353.
- Salma, I.; Mészáros, T.; Maenhaut, W.; Vass, E.; Majer, Zs. *Atmos. Chem. Phys.* **2010**, 10, 1315–1327.
- Salma, I.; Pósfai, M.; Kovács, K.; Kuzmann, E.; Homonnay, Z.; Posta, J. *Atmos. Environ.* **2009**, 43, 3460–3466.
- Yli-Juuti, T.; Riipinen, I.; Aalto, P.P.; Nieminen, T.; Maenhaut, W.; Janssens, I.A.; Claeys, M.; Salma, I.; Ocskay, R.; Hoffer, A.; Imre, K.; Kulmala, M. *Boreal Environ. Res.* **2009**, 14, 683–698.
- Salma, I. *Air pollution in underground railway systems*, in: *Air Quality in Urban Environments*, Harrison, R.M., Hester, R., Eds., p. 65–84, Royal Society of Chemistry Publishing, Cambridge, **2009**.
- Salma, I.; Láng, G.G. *Atmos. Chem. Phys.* **2008**, 8, 5997–6002.
- Salma, I.; Ocskay, R.; Láng, G.G. *Atmos. Chem. Phys.* **2008**, 8, 2243–2254.
- Wex, H.; Stratmann, F.; Hennig, T.; Hartmann, S.; Niedermeier, D.; Nilsson, E.; Ocskay, R.; Rose, D.; Salma, I.; Ziese, M. *Environ. Res. Lett.* **2008**, 3, 10 pp., doi:10.1088/1748-9326/3/3/035004.
- Ziese, M.; Wex, H.; Nilsson, E.; Salma, I.; Ocskay, R.; Hennig, T.; Massling, A.; Stratmann, F. *Atmos. Chem. Phys.* **2008**, 8, 1855–1866.

Importance and effects of atmospheric aerosols

The present article is a brief account on the major results of the atmospheric aerosol research programs at the Eötvös University, Institute of Chemistry, Laboratory of Environmental Chemistry and Bioanalytics achieved during the last four years. The main focus in the studies was given to 1) atmospheric nucleation, generation, properties and effects of ultrafine particles in various urban

environments in Budapest, 2) abundance, formation mechanisms, surface tension, mass size distribution and water uptake properties of atmospheric humic-like substances, 3) indoor aerosols in specific microenvironments such as underground railway and university lecture hall. The results, their discussion and interpretation can be found in English in the literature listed.