

A LÉ GKÖRI VÍZTARTALOM SZEREPE A PM₁₀ TÖMEGKONCENTRÁCIÓ MEGHATÁROZÁSÁBAN

POSITIVE BIAS CAUSED BY RESIDUAL WATER IN REFERENCE PM₁₀ MEASUREMENTS

Imre Kornélia, Molnár Ágnes

MTA-PE Levegőkémiai Kutatócsoport, 8200 Veszprém, Egyetem út 10., kornelia@almos.uni-pannon.hu

Összefoglalás. A lé gk öri ví ztartal om szerepének vizsgálatát az Országos Meteorológiai Szolgálat Marczell György Főob-szervatóriumának területén található háttér mérőállomáson gyűjtött aeroszol mintákon vizsgáltuk. A mintavétel 2008. november és 2010. március között történt, a vizsgálatok során 132 db téli és 22 db nyári mintát elemeztünk. A PM₁₀ frakció tömegkoncentrációjának meghatározása az akkor érvényben lévő EN12341 szabványban rögzített kondicionálási feltételek (RH=50±5% és t=20±2 °C, 48 óra) mellett egy izolált boxban történt. Kísérleteink során t=20±2 °C és RH<30% körülmények között is végeztünk méréseket. Vizsgálataink során kimutattuk, hogy a szabványban rögzített feltételek nem elegendőek az aeroszol részecskék száraz tömegkoncentrációjának meghatározására. Az aeroszol részecskék ví ztartal ma a szabványban rögzített feltételek mellett 0,05-16,9 µg m⁻³ között változott. A mért ví ztartal om a nyári minták esetében átlagosan 4,2±1,5% (maximum 12,3%), míg a téli minták esetében átlagosan 7,9±0,8%-nyi hibát okoz a tömegkoncentráció meghatározásában. A téli időszakban a hozzájárulás maximum értéke elérte a 33,2%-ot.

Abstract. Dry aerosol mass concentrations (PM₁₀) are determined after conditioning of the filter at t=20±1 °C and RH=50±5% for 48 hours according to the standard protocol EN 12341. The main result of this work is that applying the standard preconditioning step complete removal of adsorbed water cannot be attained. In our experiment aerosol samples collected in Budapest between November 2008 and March 2010 using a gravimetric sampler (Digitel, DHA-80) were studied. Following PM₁₀ mass concentration measurements according to the EN 12341 protocol we repeated the gravimetric aerosol mass measurements in the laboratory using a glove box after in-situ pre-conditioning for 48 h at t=20±1 °C and RH<30%. The mass concentration of adsorbed residual water, defined as the difference between the results of the standard and dry PM₁₀ measurements, varied greatly in the range of 0.05-16.9 µg m⁻³. Expressed relative to the absolute dry PM₁₀ mass concentrations the residual water content in the standard measurement procedure amounted to 4.2±1.5% and 7.9±0.8% in summer and winter, respectively. In winter, relative contributions of adsorbed water as high as 33.2 m/m% was found.

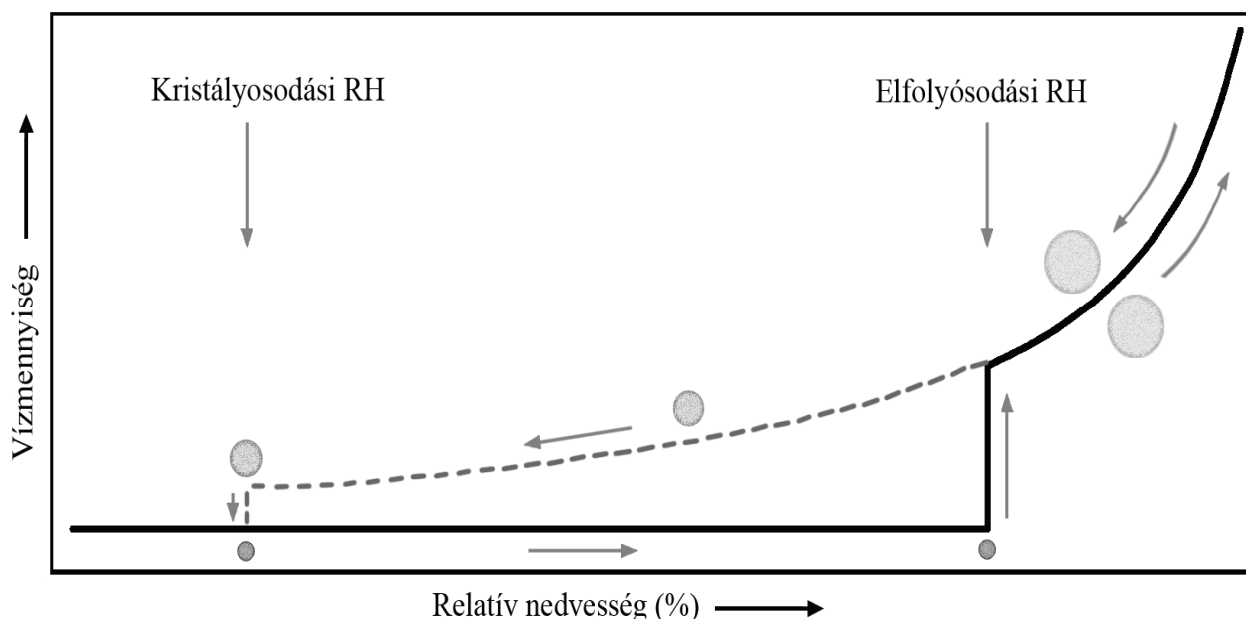
Bevezetés. Az elmúlt évtizedek alatt Magyarországon és a legtöbb európai országban jelentősen csökkent számos légszennyező anyag, pl. a kén-dioxid kibocsátása és koncentrációja. A levegő minőségének általános javulása ellenére azonban, különösen a téli hónapokban fellépő szmoghelyzetek gyakori előfordulása továbbra is súlyos problémákat okoz számos európai nagyvárosban. Ennek oka az, hogy a levegő minősége és az időjárás alakulása szorosan összefügg egymással, kedvezőtlen meteorológiai helyzetek gyakran szmog kialakulását és tartós fennmaradását idézhetik elő. E légszennyeződési epizódok manapság már leginkább a PM₁₀ (10 mikrométernél kisebb aeroszol részecskék) tömegkoncentrációjának jelentős megnövekedésében nyilvánulnak meg, amely közvetlenül és közvetve lényeges hatással van életünkre, egészségünkre. Az egyes részecskék tömegét és ezen keresztül a PM₁₀ koncentrációt természetesen az aeroszol részecskékben előforduló anyagok, vegyületek határozzák meg.

Kevésbé közismert ugyanakkor, hogy a részecskéket alkotó vegyületek jelentős része ún. higroszkópos tulajdonságú, azaz a lé gk örből ví zet képes megkötni. Ezáltal a lé gk örben található ví z fontos, ámde nagyon gyakran figyelmen kívül hagyott alkotója az aeroszol részecskéknek.

A lé gk örben található mintegy 12 900 km³ ví z 90%-a a felszíni vizekből, míg a maradék 10% a növényzetből kerül ki. Elsőre soknak tűnik, de ez a mennyiség a Föld

víz készletének csupán 0,0001%-a (Gleick, 1996). A Föld lé gk örében található ví z nagyon fontos szerepet játszik a lé gk öri folyamatokban. Ví zgő z állapotában széles hullámhossztartományban nyeli el az infravörös sugárzást, ezzel befolyásolva a Föld-lé gk ö r sugárzásegyenlegét. Az aeroszol részecskék és a ví zgő z közötti kapcsolat alapvető levegőkémiai folyamatokban játszik szerepet. Folyékony halmazállapotában az aeroszol részecskék kimosódásában tölt be fontos szerepet, mindemellett reakcióközegként szolgál a többfázisú reakciókhoz is (pl. másodlagos aeroszol képződés). Ví zre vonatkoztatott túltelített rendszerben (relatív nedvesség (RH) ≥100%) az aeroszol részecskék jelentős hányada felhőkondenzációs magként részt vesz a felhőképződési folyamatokban. Ugyanakkor, az aeroszol részecskék már a túltelítettségi állapot elérése előtt (RH<100%) is képesek a lé gk öri ví z felvételére, és jelentős mértékben képesek méretüket, valamint tömegüket megnövelni, ami pl. a látótávolság csökkenésében nyilvánul meg.

A higroszkópos viselkedés. A környező levegő relatív nedvességének növekedése során a részecskék viselkedését két csoportba sorolhatjuk. A legtöbb szerves savakat (pl. oxálsav) tartalmazó részecskék mindaddig szilárdak maradnak, és méretük nem változik, amíg a relatív nedvesség eléri a részecske összetételére jellemző kritikus túltelítési RH (elfolyósodási RH) érté-



1. ábra: Az aeroszol részecskék higroszkópos viselkedése.

ket. Abban a pillanatban, amikor a relatív nedvesség eléri ezt az elfolyósodási relatív nedvességet, akkor az aeroszol részecske tömegében hirtelen, ugrásszerű változás következik be, a részecske szilárd fázisból oldatcseppé alakul (1. ábra). A relatív nedvesség további növekedése az oldatcsepp további növekedését eredményezi.

Más higroszkópos tulajdonságú vegyületek, pl. a szervesetlen savak, nem rendelkeznek a fent említett DRH értékkel, az RH növekedésével méretük folyamatosan növekszik.

1. táblázat: A PM_{10} -re vonatkozó határértékek

	Egészségügyi határérték	Tájékoztatási határérték	Riasztási küszöbérték
	[$\mu\text{g m}^{-3}$]		
PM_{10}	50	75*	100**

* két egymást követő napon

** két egymást követő napon és az OMSZ szerint a következő napon javulás nem várható

Ha az aeroszol részecske már oldatcseppé alakult, akkor a csökkenő relatív nedvesség mellett egy instabil, túltelített állapot jön létre, ennek következtében az újrakristályosodás folyamata nem azonos úton fog bekövetkezni, mint az elfolyósodás. A kristályos szerkezet kialakulása egy jóval alacsonyabb relatív nedvesség értéken (kristályosodási relatív nedvesség) fog bekövetkezni! A csökkenő és a növekvő relatív nedvesség ág csak a kristályosodási RH érték alatt, illetve az elfolyósodási RH érték felett lesz azonos. Ezt a jelenséget nevezzük hiszterézisnek.

Például a légkör egyik leggyakoribb alkotója az ammónium-szulfát 80%-os RH értéken lesz oldatcsepp, de az újrakristályosodása csak 32,7%-on következik be (Onasch et al., 1999). A csökkenő relatív nedvesség ágon az elfolyósodás és a kristályosodás között a cseppek ún. metastabil állapotban vannak. Ilyenkor nemcsak az oldat koncentrációja, hanem a részecskék kémiai összetétele is megváltozhat, pl. az ammónium-szulfát esetében a növekvő RH ágon mindvégig tiszta ammónium-szulfátként fordul elő, a csökkenő ágon azonban, az ammónia mennyiségétől függően a kristályosodás során ammónium-hidrogén-szulfát (NH_4HSO_4) és letovicit ($(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ is keletkezhet (Wang et al., 2008). A különböző forrásokból származó és eltérő kémiai összetételű aeroszol részecskék más-más módon reagálnak a légkör változó relatív nedvességére. Elsősorban a szervesetlen összetevők rendelkeznek jelentős higroszkópos tulajdonsággal, az aeroszol részecskék szerves hányadának higroszkópos viselkedésre gyakorolt hatásáról megoszlik a vélemény. Ezek a komponensek két módon befolyásolhatják a higroszkópos viselkedést: a vízoldhatóak növelik a vízben oldott ionok számát (ezt az ún. Raoult-törvény írja le³), felületaktív vegyületek ugyanakkor csökkentik a felületi feszültséget (amely az ún. Kelvin-hatásban⁴ nyilvánul meg).

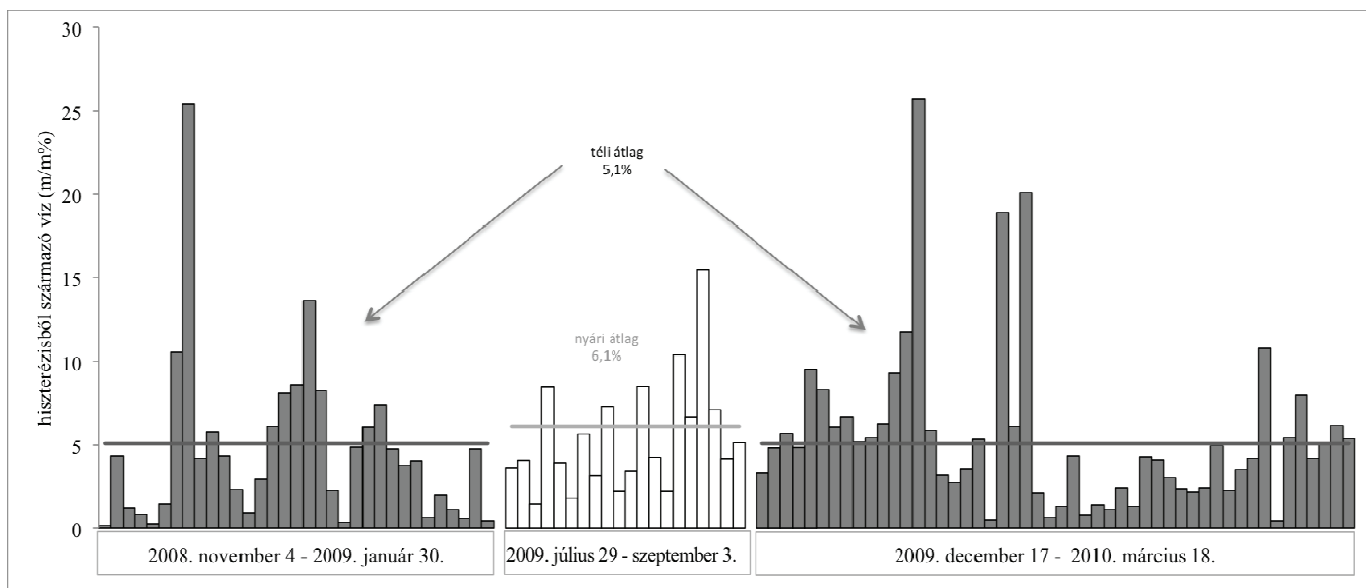
Az aeroszol részecskék tömegkoncentrációjának meghatározásakor gyakran ellentmondás figyelhető meg a kémiai összetételből származtatott (a részecskékben kimutatott alkotók koncentrációjának az összege), illetve a gravimetriás mérések alapján meghatározott tömeg között. Az eltérést a nem azonosított tömeg okozza, amely

³ A Raoult-törvény kimondja, hogy a komponensek gőznyomása arányos a folyadékfázisbeli móltörttel.

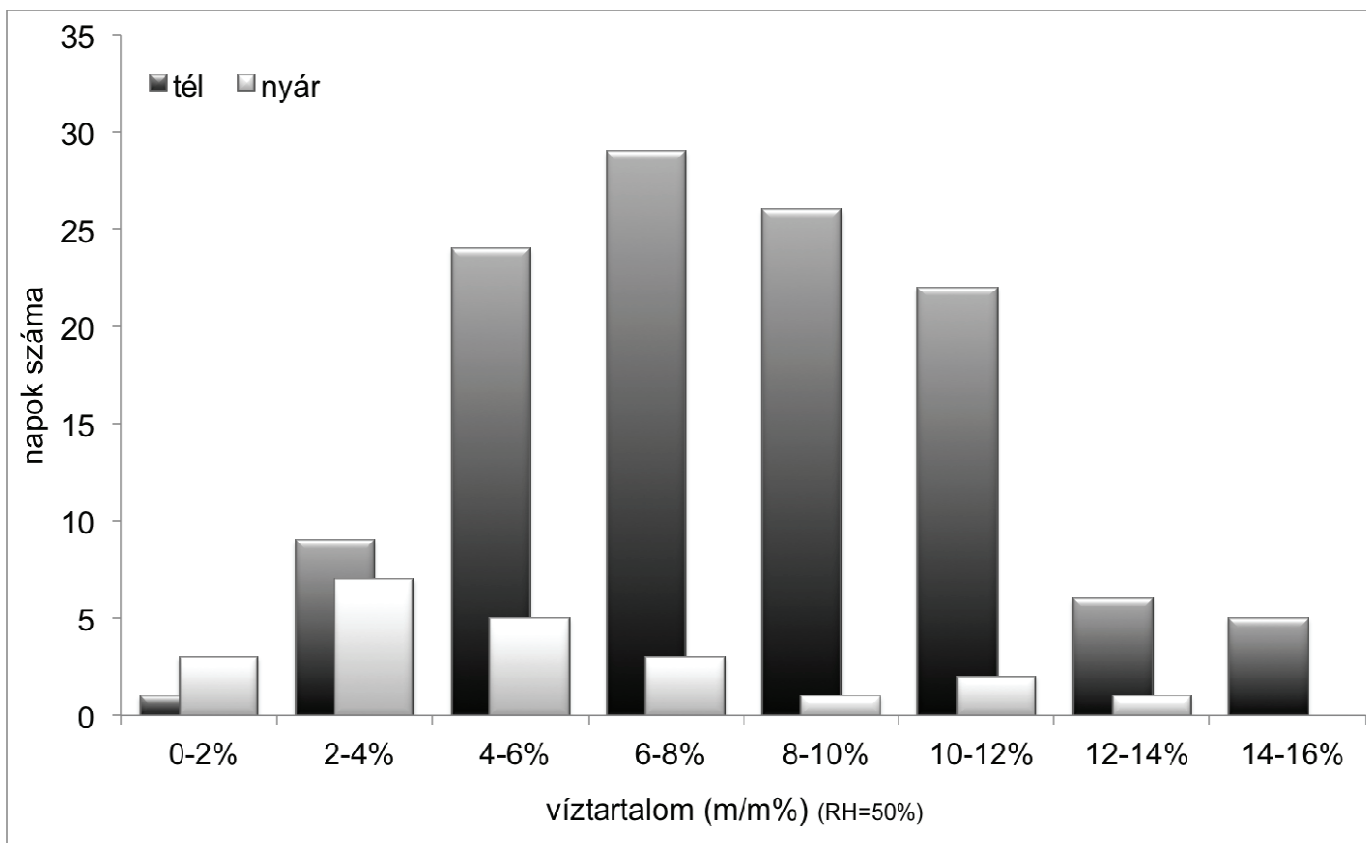
⁴ Kelvin törvénye szerint a domború felület felett nagyobb, homorú felett kisebb az egyensúlyi (telített) gőznyomás, mint a megfelelő sík felület felett levő.

nek jelentős részét a részecskékben megtalálható (pl. a hiszterézis során visszatartott) víz adja. Kajino és munkatársai 2006-ban kimutatták, hogy téli időszakból származó PM_{2.5} (2,5 mikrométernél kisebb aeroszol részecskék) tömegkoncentrációjának mintegy 10%-a víz, és a már

rel történik, melynek referencia módszere a gravimetriás tömegmérés. Magyarországon a jelenleg érvényben lévő PM₁₀ tömegkoncentrációra vonatkozó 24 órás határérték 50 µgm⁻³, az éves határérték 40 µgm⁻³. A 24 órás határérték a naptári év alatt 35-nél többször nem léphető túl.



2. ábra: Az aeroszol minták hiszteréziséből származó víz mennyisége az egyes vizsgált napokon.



3. ábra: Az aeroszol részecskék RH=50%-on meghatározott víztartalmának gyakorisága a téli és nyári időszakban.

említett ammónium-szulfát az 50%-os RH értéken még 30% (m/m) víztartalommal rendelkezik a hiszterézis következtében!

Európában a jelenleg hatályos szabályok értelmében a PM₁₀ tömegkoncentráció meghatározása online módszer-

A gravimetriás tömeg-meghatározás az eddigi szabályozás értelmében (EN 12341), jól definiált körülmények között (RH=50±5% és t=20±2 °C), 48 órás kondicionálás után történik. A 2014-ben kiadott szabványmódosításban (12341:2014) a mérési körülmények t=20±1 °C és

RH=45-50% értékekre változtak. A bevezetőben bemutatott példák alapján azonban megállapítható, hogy még a módosított körülmények sem feltétlen biztosítják, hogy az aeroszol részecskék PM₁₀ hányadának tömegkoncentrációja a valódi száraz tömeget reprezentálja.

Módszer. Vizsgálatainkat az OMSZ Marcell György Főobszervatórium területéről származó városi háttér aeroszol mintákkal végeztük. A mintavétel 2008. november és 2010. március között történt, 132 db téli, valamint 22 darab nyári mintát elemeztünk. A mintákat, kvarcszűrőre (Munktell MG 160, d=150 mm) gyűjtöttük 24 órán keresztül egy Digital DHA-80 típusú nagyterfogató (30 m³h⁻¹) mintavevő segítségével. Mintavétel előtt és után a kvarcszűrőket a szabványnak megfelelően egy izolált kamrában (amelyben az RH állandó értéken tartható) kondicionáltuk majd nagypontosságú mérleggel (Sartorius, BP 211 D) meghatároztuk a tömegüket.

Elsőként a hiszterézis vizsgálatokat végeztük el, amikor is az izolált kamrában RH=50%-ról megnöveltük a RH értéket (>80%) majd 48 óra elteltével megmértük a szűrők tömegét. Ezt követően újra visszacsökkentettük a RH értékét 50%-ra és újabb 48 óra múlva újra mértük a tömeget. Ezáltal meghatároztuk a hiszterézis miatt (80%-ról 50%-ra csökkent RH) bekövetkező tömegváltozást.

Ezt követően az aeroszol részecskék száraz tömegének meghatározásához szükséges méréseket végeztük el. Ehhez az izolált kamrában RH=50%-ról RH<30% alá csökkentettük a relatív nedvesség értékét, majd 48 óra elteltével mértük a bekövetkező tömegcsökkenést.

Eredmények. A vizsgált időszakban a PM₁₀ tömegkoncentrációja a nyári időszakban 17,3-48 µg m⁻³ között változott, átlagosan 27 µg m⁻³-nek adódott. A téli időszakban a PM₁₀ tömegkoncentráció 5,9-166 µg m⁻³ közötti tartományban mozgott, átlagos értéke 47,2 µg m⁻³. A vizsgálat alatt a nyári időszakban a PM₁₀ tömegkoncentrációja nem haladta meg az egészségügyi határértéket sem. Ezzel szemben a téli időszakban 34 napon volt 50 µg m⁻³, 14 napon 75 µg m⁻³, és további 5 napon volt 100 µg m⁻³ felett a PM₁₀ koncentrációja.

A hiszterézis vizsgálatok eredményei alapján megállapítottuk, hogy télen és nyáron az aeroszol minták hiszterézise között jelentős különbség nem figyelhető meg. Mindkét évszakban átlagosan 5,1-6,1% tömegnövekedést okoz a jelenség a részecskék higroszkópos tulajdonságának köszönhetően. Annak ellenére, hogy az aeroszol részecskék hiszterézise széles tartományban változott a vizsgált időszak alatt, szoros összefüggés nem

volt megfigyelhető a hiszterézis mértéke és a környezeti RH között (2. ábra).

Az aeroszol részecskék száraz tömegének meghatározásakor, az RH=50%-ról történő további szárítás hatására (RH<30%) a minták tömegében további csökkenés volt megfigyelhető. Az eredmények a hiszterézis vizsgálatoknál markánsabb évszakos eltérést mutatnak. A 3. ábrán megfigyelhetjük, hogy a téli minták esetében főként a 4-12%-os víztöbblet a jellemző, míg a nyári minták esetében inkább csak 2-6% közötti az aeroszol részecskék víztartalma. A téli időszakra RH=50%-on a víztartalom átlagosan 9,1±0,8%, míg a nyári mintákra ez az érték 5,2±1,5%-nak adódott.

A fenti eredmények figyelembevételével, az általunk meghatározott víztartalommal korrigálva becsülhetjük a téli időszak száraz PM₁₀ tömegkoncentrációját. Ezek alapján a fentiekben említett egészségügyi, tájékoztatási és riasztási határértéket meghaladó napok száma csökkent. A vizsgált 132 nap esetében a napi átlagos PM₁₀ koncentráció 34 helyett 25 napon haladta meg 50 µg m⁻³-t (ez 6,8%-os csökkenés), 14 nap helyett 7 napon 75 µg m⁻³ és 5 nap helyett 2 napon volt 75 és 100 µg m⁻³-nél nagyobb a PM₁₀ koncentrációja (rendre 5,3%-os és 1,5%-os csökkenés). Úgy véljük, hogy a „ténylegesen” száraz (RH<30%-on meghatározott) PM₁₀ tömegkoncentráció figyelembevétele valósabb képet festene a levegőminőség állapotáról (szmoghelyzetek megítéléséről), és fontos szerepe lehetne az Európai Unió környezetvédelmi előírásainak betartásában, teljesítésében is.

Köszönetnyilvánítás. A publikáció a TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0064 számú „Az éghajlatváltozásból eredő időjárás szélsőségek regionális hatásai és a kárnyhítés lehetőségei a következő évtizedekben” című projekt keretében készült. A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg. A kutatómunkát az OTKA K113059 pályázat támogatta.

Irodalom

- Gleick, P. H., 1996: Water resources. In Encyclopedia of Climate and Weather, (ed. Schneider, S. H.) Oxford University Press, New York, vol. 2, 817-823.
- Onasch, T. B., Siefert, R. L., Brooks, S. D., Prenni, A., Murray, B., Wilson, M., and Tolbert, M. A., 1999: Infrared spectroscopic study of the deliquescence and efflorescence of ammonium sulfate aerosol as a function of temperature. *Journal of Geophysical Research* 104, 21317-21326.
- Wang, J., Hoffmann A. A., Park R. J., Jacob D. J. and Martin S. T., 2008: Global distribution of solid and aqueous sulfate aerosols: Effect of the hysteresis of particle phase transitions. *Journal of Geophysical Research* 113, 11206-11225.