

# A légköri aeroszol higroszkópos tulajdonságainak vizsgálata

## Zárójelentés

A légkörben számos kicsiny szilárd és cseppfolyós részecske található lebegő állapotban, amelyek fontos szerepet játszanak számos légköri folyamat szabályozásában és közvetlenül, vagy közvetve befolyásolják egészségünket, mindennapi életünket. Kondenzációs magvakként meghatározzák a felhők szerkezetét, ezen keresztül, a csapadékképződést és a felhők napsugárzás-visszaverő képességét, ún. albedóját. Közvetlenül is hatnak a levegő optikai tulajdonságaira, amelyet a légköri látótávolság változásain keresztül érzékelünk. Mindezek a hatások függenek a részecskék koncentrációjától, nagyság szerinti eloszlásától, formájától és nem utolsósorban kémiai összetételétől.

Az aeroszol részecskék kémiai összetételének vizsgálata alapján ismerjük, hogy a részecskék jelentős része vízben jól oldódó vegyületekből épül föl, pl. ammónium-szulfátot, ammónium-nitrátot, nátrium-kloridot, stb. tartalmaznak (Mészáros, 1999). A vízben oldódó részecskék higroszkóposak, azaz már a vízre vonatkoztatott túltelítettség (100 %-os relatív nedvesség) elérése előtt oldatcseppeket alkotnak. A szilárd-folyékony fázisváltás az illető anyag telített oldatához tartozó egyensúlyi vízgőz-nyomáson következik be. Az aeroszol higroszkópos növekedését alapvetően két tulajdonság, a részecskéket alkotó vegyületek oldhatósága (ún. Raoult-hatás, jellemzése: vízaktivitás) és a részecskék felületi feszültsége (ún. Kelvin-hatás, amely függ a részecskék méretétől is) szabja meg. Adott részecske a részecskére jellemző ún. kritikus túltelítettség – amely a Raoult- és a Kelvin-hatás függvénye – elérésekor elfolyósodik, aktiválódik, azaz ekkor válik oldatcseppé. További vízfelvétellel, azaz a relatív nedvesség növekedésekor, az oldatcsepp egyre hígul és mérete akár kétszer-háromszor is nagyobb lehet, mint a száraz részecskéé volt. E folyamat hatására, a részecskék higroszkópos (nedvszívó) tulajdonságaik miatt olyan jelentős folyamatokat szabályoznak, mint a légkör optikai tulajdonságai és a felhőképződés. A részecskék higroszkópos növekedése miatt a látótávolság csökken és a levegő „párás” válik. A telítettségi érték elérésekor ezek az oldatcseppecskék szolgáltatják a felhőképződésben szerepet játszó ún. kondenzációs magvak nagy részét.

A kutatás során az alábbi területeket vizsgáltuk:

1. Az aeroszol részecskék legfontosabb szerves sósójának, az ammónium-szulfátnak higroszkópos növekedését hogyan befolyásolják a szerves vegyületek. A vízfelvétel vizsgálatában modell-vegyületeket, azaz tiszta ammónium-szulfátot és ammónium-szulfát / szerves vegyület keverékét alkalmaztunk.
2. Méréseket végeztünk különböző nagyságú légköri aeroszol részecskék higroszkópos növekedésének meghatározására. A vizsgálatokat különböző légszennyeződéssel jellemezhető helyeken, nagyvárosi (Budapest), falusi (Tihany) és regionális háttér (vidéki, K-puszt) levegőben végeztük.
3. Összefüggést kerestünk a higroszkópos növekedés és a légköri aeroszol részecskék kémiai összetétele között.
4. Az eredeti célkitűzés mellett, vizsgáltuk a részecskék higroszkópos viselkedésének hatását az aeroszol optikai tulajdonságaira.

A kutatás során elért eredményeink:

1. Az aeroszol részecskék vízfelvételének modellezése.

Közismert, hogy a szerves sósó mellett, a légköri aeroszol részecskék szerves alkotói is befolyásolják a részecskék higroszkópos növekedését. Ugyanakkor, a szerves vegyületek nagy száma és különböző tulajdonsága miatt kevésbé ismert, hogy a szerves

komponensek milyen irányban és mértékben módosítják a részecskék vízfelvételét. E témakör vizsgálatához modellvegyületekkel és légköri aeroszol mintákkal végeztünk kísérleteket.

Az aeroszol részecskék higroszkópos növekedését alapvetően az Raoult-hatás, és a Kelvin-hatás határozza meg. Modellvegyületek segítségével tanulmányoztuk, hogy a szerves modellvegyületek (szerves savak) hogyan alakítják az ismert méretű részecskék felületi feszültségét és vízaktivitását, valamint, hogy a szervesetlen sókból és szerves vegyületekből álló aeroszol részecskék milyen körülmények között aktiválódnak. A kritikus túltelítettség meghatározásához mértük a felületi feszültséget és ozmolalitás mérésekből számítottuk a vízaktivitást. Megállapítottuk, hogy a vizsgált szerves savak megváltoztatják az aeroszol részecskék higroszkópos tulajdonságait. Eredményeink szerint e vegyületek jelentősen csökkentik a képződő cseppek felületi feszültségét, így a Kelvin hatást is, ugyanakkor, kisebb oldhatóságuk és nagyobb molekulatömegük következtében a szerves alkotók abszolút értékben csökkentik a képződő cseppekben a Raoult hatást is. Raoult- és a Kelvin-hatás együttesen azt eredményezi, hogy a részecskék kritikus túltelítettsége a tiszta ammónium-szulfáéhoz hasonló (Kiss et al., 2007, Varga et al., 2007).

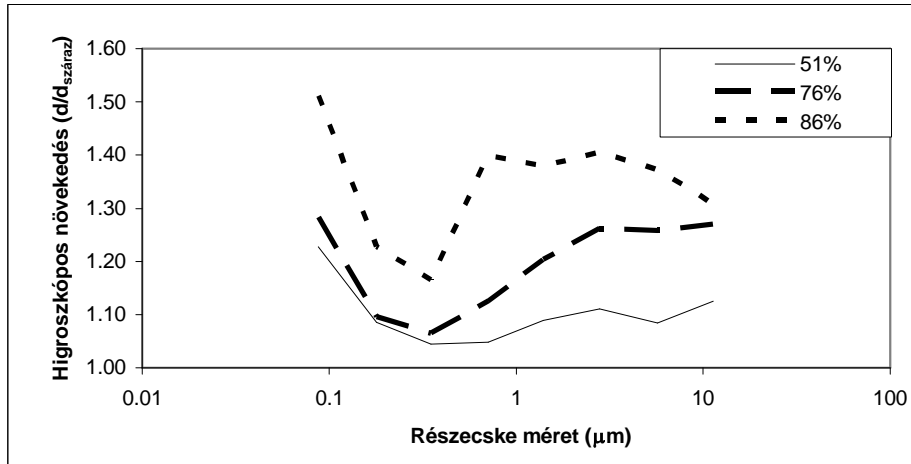
Közvetett módon is vizsgáltuk a szerves összetevők hatását a részecskék higroszkóposságára. Ebben az esetben, felhasználtuk az aeroszol mérésekkel megállapított (a meghatározás leírását lásd később a 2. pontban), tényleges higroszkópos növekedését. E mellett, a részecskék szervesetlen iontartalmának ismeretében meghatároztuk, a részecskék elméleti (feltételezve, hogy részecskéket csak a szervesetlen komponensek építik föl) vízgőzfelvételét az AIM (Aerosol Inorganic Model) modell segítségével (Clegg et al., 1998). A két érték közötti eltérés nagy valószínűséggel az aeroszolban található összes szerves anyag hatásának köszönhető. Eredményeink kimutatták (Imre et al., 2005, 2008), hogy vidéki levegőben a részecskék mért vízkoncentrációja átlagosan 4-5-ször kisebb volt, mint amit a modellszámítás előre jelzett. Továbbá, a relatív nedvesség növekedésével a tényleges és az elméleti értékek közötti különbség növekedett: 51%-os relatív nedvességen (RH) csak kis különbséget, míg 86%-nál nagyobb RH-n az átlagosnál jóval nagyobb eltérést kaptunk. Számításaink szerint, a részecskékben a szerves vegyületek koncentrációjának  $1\mu\text{gC}$  növekedése, a felvett víz mennyiségét  $2-8\mu\text{g}$ -mal csökkenti a levegő relatív nedvességének függvényében.

## 2. A légköri aeroszol részecskék higroszkópos növekedése méretük függvényében.

A részecskék vízfelvételét gravimetriás mérésekkel határozzuk meg. Ehhez szükség van egy mikromérlegre, amelyet a külső környezettől elkülönítve, ún. környezeti kamrában helyezünk el. Ebben a kamrában a megfelelő relatív nedvesség (RH) értékeket telített sóoldatok ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (RH=51%);  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (RH=64%);  $\text{NaCl}$  (RH=76%);  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (RH=80%);  $\text{KCl}$  (RH=86%)), és szilikagél (RH=35%) behelyezésével tartottuk fenn. A légköri, méret szerint osztályozott, aeroszol mintákat ún. 9-fokozatos kisnyomású impaktorral  $62,5\text{nm}$  és  $16\mu\text{m}$  között 8 nagyságintervallumban gyűjtöttük.

Az 1. ábrán a regionális háttérlevegőben (K-pusztán) gyűjtött aeroszol higroszkópos növekedése látható a relatív nedvesség és a részecske méret függvényében. Méréseink szerint, az aeroszol higroszkópos tömegnövekedése függ a részecskék méretétől, amint azt mindhárom mintavételi helyen, Budapesten, Tihanyban és K-pusztán is kimutattuk. Az aeroszol ún. finom ( $d < 1\mu\text{m}$ ) tartományában tapasztaltuk a nagyobb arányú, míg az ún. durva részecskéknél ( $d > 1\mu\text{m}$ ) a kisebb mértékű növekedést. A  $0,1\mu\text{m}$ -nél kisebb részecskék is jelentős mértékben növekednek 80% feletti relatív nedvességen, amelynek a felhőképződésben van nagy jelentősége. A különböző mintavételi helyeken a finom részecskék tartományában a higroszkópos növekedés abszolút értéke a tisztább helyszínektől a szennyezettig folyamatosan csökkent, azaz K-pusztán volt a legnagyobb, míg Budapesten a legkisebb a részecskék növekedése. Ennek minden bizonnyal a kémiai összetétel-különbség

az oka. A durva részecske módusban a részecskék vízfelvételi képessége nem változott jelentősen. Az aeroszol kémiai összetételének vizsgálata azt mutatta, hogy a finom részecskék tartalmazzák a vízoldható összetevők – elsősorban szervesetlen sók (ammónium-szulfát) – legnagyobb részét (Imre et al., 2004, 2008).



1. ábra: Az aeroszol részecskék higroszkópos növekedése méretük és a relatív nedvesség függvényében K-pusztán (Imre et al., 2008).

3. A higroszkópos növekedés és a légköri aeroszol részecskék kémiai összetétele között összefüggés vizsgálata.

Az aeroszol higroszkópos növekedését a részecskéket felépítő anyagok komplex módon befolyásolják, emiatt különböző közelítéseket alkalmaztuk az összetétel és a vízfelvétel közötti kapcsolat vizsgálatára (Imre et al., 2008). Számításainkat a K-pusztán gyűjtött minták elemzésén keresztül mutatjuk be.

- Az aeroszol részecskék higroszkópos növekedésének általános leírására gyakran alkalmazzák az ún. gamma-modellt. (Ezt alkalmazzák számos légköri folyamat, pl. a részecskék éghajlatra gyakorolt hatása, felhőfolyamatokban a részecskék aktiválódása, modellezésekor.) A modell a részecskék növekedését a relatív nedvesség függvényében becsüli, az alábbi empirikus függvény segítségével:

$$G(RH) = 10c \cdot (1 - RH/100) - g$$

Az összefüggésben  $G$  az ún. higroszkópos növekedési tényező,  $RH$  a relatív nedvesség, míg a  $g$  kitevő értéke fejezi ki adott aeroszol higroszkópos növekedési képességét. Minél kisebb  $g$  értéke, annál kisebb mértékű adott aeroszol részecske higroszkópos növekedése.

- A fenti függvénykapcsolatot illesztettük mind az elméleti (lásd 1. pontban, AIM modell), mind a részecskék tényleges higroszkópos növekedését meghatározó adatbázisra (amely tartalmazta az  $RH$  és  $G$  adatpárokat).
- Az elméleti és a mért  $g$ -kitevők közötti különbséget a részecskék szerves széntartalmával hoztuk összefüggésbe. Többszörös lineáris regressziós egyenletet állítottunk föl a mért  $g$ -kitevő ( $g_{\text{mért}}$ ) becslésére, amelyben a független változók az elméleti  $g$ -kitevő ( $g_{\text{elméleti}}$ ) és az aeroszol összes szénkoncentrációja ( $TC$ ) volt.

$$g_{\text{mért}} = m_1 \cdot g_{\text{elméleti}} + m_2 \cdot TC + b$$

Feltételeztük, hogy a részecskék szerves széntartalmának vízfelvételét megfelelően jellemezhető az AIM modellel (Clegg et al., 1998) becsült elméleti vízfelvétellel, valamint ilyen módon a részecskék széntartalmának hatása is becsülhető. Az összefüggésben  $m_1$  és  $m_2$  együtthatók, míg  $b$  értékét úgy értelmeztük, mint a vizsgálatban nem szereplő anyagok hozzájárulását a részecskék higroszkópos növekedéséhez.

A vizsgálatokat a finom ( $d < 1 \mu\text{m}$ ) és a durva ( $d > 1 \mu\text{m}$ ) mérettartományban végeztük el. Statisztikailag szignifikáns (99% valószínűségi szinten) összefüggést mutattunk ki az említett paraméterek között:

$$\text{Finom részecskék: } g_{\text{mért}} = 0,78 * g_{\text{elméleti}} - 0,07 * \text{TC} + 0,01$$

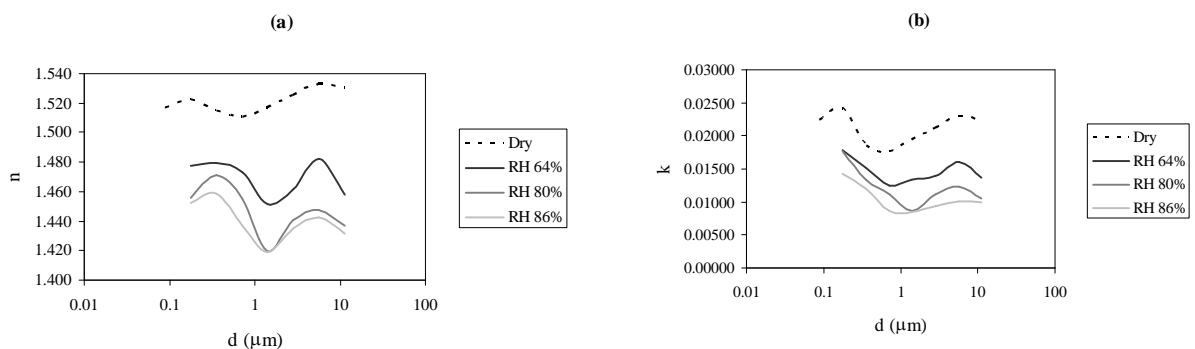
$$\text{Durva részecskék: } g_{\text{mért}} = 0,58 * g_{\text{elméleti}} - 0,12 * \text{TC} + 0,13$$

Az egyenletek szerint, regionális háttérlevegőben a  $g_{\text{mért}}$  és  $g_{\text{elméleti}}$  kitevők között pozitív kapcsolat van, míg a szerves széntartalom negatívan befolyásolja (azaz csökkenti) a részecskék higroszkóposságát. Eredményeink azt is jelzik, hogy az ismeretlen összetevők a finom részecskék esetében nem (<10%), míg a durva módusban jelentősen (>70%) hozzájárulnak a mért higroszkópos növekedéshez.

Különböző szennyezettségi állapotú levegőben gyűjtött részecskék átlagos növekedési tényezőjét összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a városi és a vidéki levegőben az aeroszol részecskék higroszkópos tulajdonságai jelentősen eltérnek egymástól. Megfigyelhető, hogy míg a városi levegőben – a legkisebb nagyságtartománytól eltekintve – a növekedési tényező gyakorlatilag nem változik a részecskemérettel, addig a háttérlevegőben a növekedési tényező méret szerinti változása jelentős. A vidéken gyűjtött részecskék esetében is a legkisebb méretfrakció volt a leginkább higroszkópos, míg a legkevésbé a  $0,18\text{-}0,35 \mu\text{m}$  átlagos méretű részecskék növekedtek. Ugyanakkor, a többi mérettartományban hasonló volt a részecskék higroszkópos növekedése.

#### 4. A higroszkópos viselkedésének hatását az aeroszol optikai tulajdonságaira

A részecskék tényleges vízfelvételének ismerete – a részecskék optikai viselkedésének megváltoztatása miatt – az éghajlati modellszámításokban is nélkülözhetetlen. Emiatt becslést készítettünk a részecskék törésmutatójának, higroszkóposságuk miatt bekövetkező változására (Benkő, 2005, Molnár et al., 2005). A száraz aeroszolra vonatkozó eredményeink azt mutatták, hogy a részecskék méretének függvényében a törésmutató értéke (mind a valós, mind a képzetes része) jelentős mértékben változik, határozott méret szerinti eloszlást mutat (2.a és 2.b ábra). A relatív nedvesség növekedésével a törésmutató valós részének (amely a fény szórásért felelős) értéke csökken, 85% relatív páratartalomnál maximum 4%-kal, ráadásul a törésmutató méreteloszlása is megváltozott. Megállapítottuk, hogy a higroszkópos növekedés hatása az  $1 \mu\text{m}$  körüli részecskéknél a legnagyobb, és a kisebb átmérők felé csökken. A képzetes rész (fényabszorpció) szintén csökken a relatív nedvességtartalommal.



2. ábra: A részecskék higroszkópos növekedésének hatása a törésmutató valós (a rész) és képzetes (b ábra) részére K-pusztán (Benkő et al., 2008)

#### Felhasznált irodalom

- Benkő, D. (2005): A légköri aeroszol komplex törésmutatójának meghatározása a részecskeméret függvényében. Diplomadolgozat, Veszprémi Egyetem, Veszprém.
- Clegg S.L., Brimblecombe P., Wexler A.S. (1998): Thermodynamic modelling of aqueous aerosols containing electrolytes and dissolved organic compounds, *J. Phys. Chem.* 102A, 2155-2171. <http://mae.ucdavis.edu/wexler/aim>
- Imre, K., Molnár, A., (2008): Hygroscopic behavior of Central European background aerosol in summer. *Időjárás* (közlésre elfogadva).
- Imre, K., Molnár, A., Királykuti, I., (2005): Chemical composition and hygroscopic growth of atmospheric aerosol under different environments. European Aerosol Conference 2005. Ghent Belgium, 28 August – 2 September 2005. p.43.
- Imre, K., Molnár, A., Mészáros, E. (2004): Study of the hygroscopic behavior of regional background atmospheric aerosol. *J. Aerosol Science* 35, S865-S866.
- Kiss, Gy., Varga, Zs., Janitsek, Sz. (2007): A légköri aeroszol kémiai összetételének hatása a higroszkóposságra és a légköri kondenzációs folyamatokra. *Meteorológiai Tudományos Napok*, 2007. november 22-23.
- Mészáros, E. (1999): *Fundamentals of Atmospheric Aerosol Chemistry*. Akadémiai Kiadó, Budapest.
- Molnár, A., Benkő, D., Imre, K. (2005): Variation of refractive index of background aerosol due to hygroscopic growth in Central European air. European Aerosol Conference 2005. Ghent Belgium, 28 August – 2 September 2005. p. 124.
- Varga, Zs. Kiss, Gy., Hansson, H.-C. (2007): Modelling the cloud condensation nucleus activity of organic acids on the basis of surface tension and osmolality measurements. European Aerosol Conference 2007, September 9-14, 2007, Salzburg, Austria.